

UiO-66 系列材料的制备及其 吸附分离 CO₂/CO 性能研究

黄 兴^{1,2} 钟瑞琴²

(1.内江师范学院,内江 641100;2.中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

摘 要 在对苯二甲酸(H₂BDC)苯环上引入不同的取代基,通过与氯化锆(ZrCl₄)和冰乙酸在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中进行溶剂热反应合成 UiO-66 系列金属有机骨架材料,测试材料对合成气中 CO₂,CO 的吸附性能。结果表明 UiO-66-NH₂ 对 CO₂ 吸附量最高,为 100.14cm³/g,对 CO 吸附量为 17.69cm³/g,在 CO₂/CO 体系中对 CO₂ 有较高的分离性能。

关键词 金属有机骨架材料,二氧化碳,吸附与分离

中图分类号 TE09

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0221-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.050

Study on preparation of UiO-66 series MOF and its gas adsorption and separation in CO₂/CO

Huang Xing^{1,2} Zhong Ruiqin²

(1.Neijiang Normal University,Neijiang 641100;

2.China University of Petroleum,State Key Laboratory of Heavy Oil,Beijing 102249)

Abstract UiO-66 series metal-organic frameworks(MOF) were synthesized with zirconium chloride (ZrCl₄) and 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC) which different functional groups were employed in hydrothermal condition modified by acetic acid in dimethyl formamide (DMF) solution.The CO₂ and CO sorption was tested which indicated that the highest uptake of CO₂ belonged to UiO-66-NH₂ which the corresponding value was 100.14cm³/g,otherwise the uptake of CO was 17.69cm³/g,which had good adsorption property for CO₂.

Key words metal-organic frameworks,CO₂,adsorption and separation

由天然气、重油或煤等天然能源制取的以 H₂ 和 CO 为主要组分的合成气是生产化工产品和液体燃料的一种原料气,在化学工业中占有极重要的地位^[1-2]。合成气中混杂了大量 CO₂,不仅会增加能源消耗,降低催化剂活性,并且 CO₂ 作为温室效应的主要成分,大量从烟道排出会加重环境污染^[3]。传统的分离材料如氨醇类溶液相比于沸石分子筛、活性炭等新型固体材料,使用成本高,回收再生的能耗高^[4-6],但沸石分子筛和活性炭材料分离效果较差,因此开发低成本、低能耗、高分离性能的材料迫在眉睫。

近年来,新型金属有机骨架材料引起科研人员关注^[7-8]。金属有机骨架材料主要由无机金属团簇与有机多齿配体通过配位键杂化形成三维立体网络结构,近年来在气体存储^[9-11]、吸附分离^[12-15]、催化

应用^[16-18]、荧光^[19-20]、传感^[21]、质子传导^[22-24]、电传导^[25-26]等方面得到广泛研究。

UiO-66 系列材料是以 Zr 的正八面体[Zr₆O₄(OH)₄]与 12 个对苯二甲酸(H₂BDC-X,其中 X 是 H 原子被取代后的基团)有机配体相连,形成一种在酸性环境中较稳定的金属有机骨架材料^[27]。本研究通过引入被不同基团取代的 H₂BDC 配体,合成出 UiO-66、UiO-66-NH₂、UiO-66-Cl₂、UiO-66-Br₂、UiO-66-ClBr 五种金属有机骨架材料,对材料的结构、性能进行系统表征,探讨了材料对合成气中 CO₂ 和 CO 的吸附分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化锆(ZrCl₄,纯度 98%)、乙酸(纯度

99.5%)、 H_2BDC (纯度 99%)、2-氨基对苯二甲酸 ($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$, 纯度 99%)、2,5-二氯对苯二甲酸 ($\text{H}_2\text{BDC-Cl}_2$, 纯度 99%)、2,5-二溴对苯二甲酸 ($\text{H}_2\text{BDC-Br}_2$, 纯度 99%)、2-氯-5-溴对苯二甲酸 ($\text{H}_2\text{BDC-ClBr}$, 纯度 99%)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度 99%)、无水乙醇 (纯度 99.5%), 均为市售产品, 经纯化处理后直接使用。

X 射线衍射仪 (XRD, D max/2400 X 型), 日本 Rigaku 公司; 热重分析仪 (TG, Q600SDT TGA-DTA-DSC 型), 美国 TA 公司; 气体吸附分析仪 (AUTOSORB IQ 型), 美国康塔公司; 恒温循环水槽 (SHB-III 型), 郑州长城科工贸易公司。

1.2 UiO-66 系列材料的制备

UiO-66 系列材料的制备见参考文献[28], 合成反应均在 100mL 带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行。

取 ZrCl_4 0.343mmol、 H_2BDC 0.343mmol、乙酸和 20mL DMF 加入到 100mL 烧杯中, 搅拌均匀至溶液成透明澄清, 将液体转入 100mL 聚四氟乙烯内衬中, 密封放入高压反应釜, 放入 120℃ 烘箱中加热 24h, 自然冷却后取出, 过滤, 得到白色粉末状物质 (其中 UiO-66- NH_2 为黄色粉末状), 用 10mL DMF 浸泡滤出物, 搅拌 5h 后滤出, 再用 10mL 无水乙醇浸泡滤出的产物 5h, 在浸泡的同时进行搅拌, 再次滤出后置于空气中晾干, 得到产物。将产物放入真空干燥箱于 150℃ 保持 12h, 得到 UiO-66 样品。

UiO-66- NH_2 、UiO-66- Cl_2 、UiO-66- Br_2 、UiO-66- ClBr 所对应的配体量为 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ (0.062g, 0.343mmol), $\text{H}_2\text{BDC-Cl}_2$ (0.081g, 0.343mmol)、 $\text{H}_2\text{BDC-Br}_2$ (0.111g, 0.343mmol)、 $\text{H}_2\text{BDC-ClBr}$ (0.0958g, 0.343mmol), ZrCl_4 、乙酸和 DMF 的量相同。需要注意的是, 在合成 UiO-66- NH_2 时需加 H_2O (0.025mL, 1.372mmol), 其余样品的合成方法同 UiO-66。

UiO-66 系列样品的活化条件为在 150℃ 真空干燥箱中保持 12h, 活化完成后进行后续实验。

1.3 分析与测试

采用 X 射线衍射仪对样品进行测试, 测试条件为: 管电压 40kV、管电流 100mA、Cu $\text{K}\alpha$ 射线、辐射波长 $\lambda=0.15406\text{nm}$ 。采用热重分析仪对样品进行热稳定性能测试, 测试条件为: 氮气气氛, 流量为 100mL/min, 升温速率为 10℃/min。采用气体吸附分析仪对样品进行比表面积和孔径测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

UiO-66 系列材料的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 5 种材料在衍射角 $2\theta=7^\circ, 12^\circ, 25^\circ$ 附近出现的特征峰都与 UiO-66 模拟样品的特征峰十分吻合, 表明合成的样品具有很高的纯度, 在功能化之后并没有影响其骨架结构, 表现出材料骨架结构的一致性。

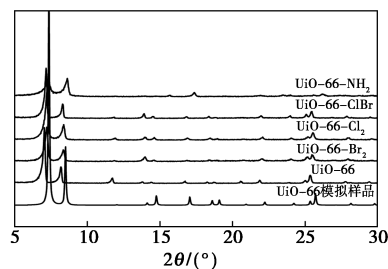


图 1 UiO-66 系列材料的 XRD 谱图

2.2 TG 分析

图 2 为 UiO-66 系列材料的 TG 曲线图。由图可以看出, UiO-66 系列材料均在 550℃ 左右开始分解, 材料质量分数急剧减小, 温度超过 600℃ 以后基本分解完毕。从 TG 曲线看 UiO-66 系列材料的失重大致分 3 个阶段: 第一阶段热分解温度范围在 23~100℃, 材料质量分数有轻微的减小, 主要由孔道内游离的乙醇分子挥发造成; 第二阶段热分解温度在 100~250℃, 主要是孔道内游离的 DMF 分子被分解; 第三阶段热分解温度超过 500℃ 后, 材料的骨架开始坍塌, 直到最后完全分解^[29]。5 种材料中, UiO-66- NH_2 的曲线规律性不如其他材料, 没有特别明显的梯度, 原因可能是具有氨基取代基的材料化学稳定性发生改变, 随着温度的升高, 氨基容易脱离骨架造成骨架的坍塌。

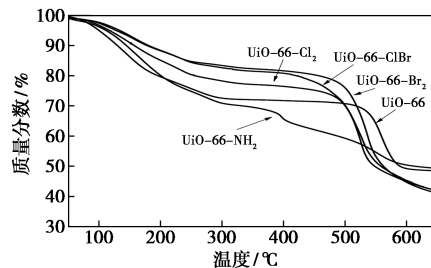


图 2 UiO-66 系列材料的 TG 曲线图

2.3 比表面积分析

温度为 77K 时, UiO-66 系列材料的 N_2 等温吸附曲线图见图 3。由图可知, 所有材料的 N_2 等温吸

附曲线均表现出典型的 I 型曲线。UiO-66、UiO-66-NH₂、UiO-66-Cl₂、UiO-66-Br₂、UiO-66-ClBr 的比表面积分别为 1301.5 cm²/g、1730.5 cm²/g、472 cm²/g、346 cm²/g、586.4 cm²/g, 其中被氨基取代的 UiO-66-NH₂ 比表面积最大, 被 2 个溴原子取代的 UiO-66-Br₂ 比表面积最小。

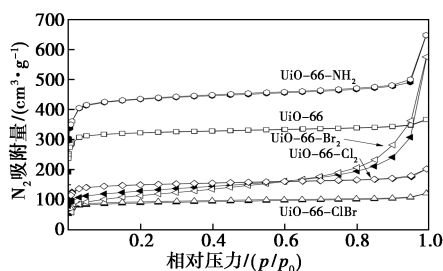


图3 温度 77K 时 UiO-66 系列材料的 N₂ 等温吸附曲线图

2.4 CO₂、CO 吸附性能研究

在温度 273K、压力 0.1MPa 条件下,UiO-66 系列材料的 CO₂ 等温吸附曲线图见图 4。由图可以看出:UiO-66-NH₂ 对 CO₂ 的吸附量最大,为 100.14 cm³/g;对 CO₂ 吸附量最低的是 UiO-66-Br₂,吸附量为 39.5 cm³/g;UiO-66、UiO-66-Cl₂、UiO-66-ClBr 的 CO₂ 吸附量为 85.7 cm³/g、59.01 cm³/g、62.23 cm³/g。功能基团中,氨基作为一种路易斯碱对 CO₂ 这种酸性气体的作用力有一定的加强,且氨基中的氮原子可以提供额外的电子,与 CO₂ 气体形成较强的静电作用,这是 UiO-66-NH₂ 的 CO₂ 吸附量高于其他 4 种材料的原因。而未修饰的 UiO-66 的吸附量与之前文献报道的十分吻合^[30]。用卤素原子修饰的 UiO-66 系列材料的 CO₂ 吸附量相对偏低,原因可能是卤代原子较大,在气体吸附过程中存在位阻效应,使得相应的 CO₂ 吸附量减少。

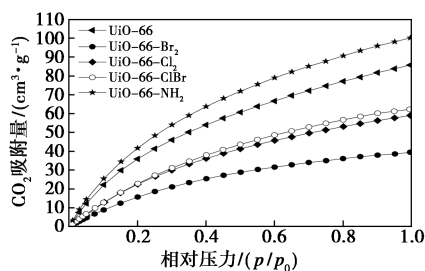


图4 温度 273K、压力 0.1MPa 条件下 UiO-66 系列材料的 CO₂ 等温吸附曲线图

在温度 273K、压力 0.1MPa 条件下,UiO-66 系列材料的 CO 等温吸附曲线图见图 5。由图可知:

与 CO₂ 吸附量相比,5 种材料对 CO 的吸附量较低;UiO-66-NH₂ 对 CO 吸附量最大,达到 17.69 cm³/g。合成气中 CO₂、CO 的动力学分子直径分别为 0.33 nm、0.376 nm,而未修饰的 UiO-66 空腔直径为 0.8 nm,窗口直径为 0.6 nm,比上述 2 种气体的动力学分子直径大很多,这表明材料孔道的差异不是影响气体吸附量的原因;且由于 2 种气体的可极化差异也很大,其中 CO₂ > CO,因此可以增强金属有机骨架材料对 CO₂ 的吸附能力,从而表现出材料对 CO₂ 的吸附量远远高于 CO。由于制备的 5 种材料被不同的官能基团功能化,因此材料空腔内的化学环境存在一定的差异,使得材料对不同气体的作用力不同,最终影响了材料对气体的吸附量,这就为 CO₂ 的捕集和分离提供了可能。

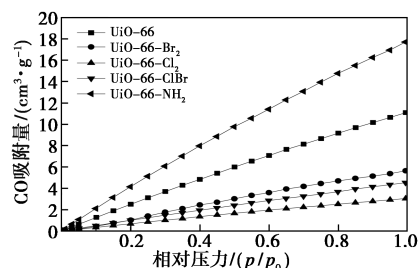


图5 温度 273K、压力 0.1MPa 条件下 UiO-66 系列材料的 CO 等温吸附曲线图

3 结论

在 UiO-66 系列材料中,氨基基团作为路易斯碱增加了材料对显酸性的 CO₂ 气体的吸附。在温度 273K、压力 0.1MPa 条件下,UiO-66-NH₂ 表现出最高的 CO₂ 吸附量,吸附量达到 100.14 cm³/g,而卤素基团对 CO₂ 的吸附量相对较低。研究表明,通过对配体功能化,调节配体的化学性质是提高 CO₂ 吸附量的有效方法,这对于提高材料对 CO₂ 的吸附能力具有重要的指导作用。

参考文献

- [1] Sanz-Pérez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO₂ from ambient air[J]. Chemical Reviews, 2016, 116 (19): 11840-11876.
- [2] U.S. Department of Energy. Materials for separation technologies: report of energy and emission reduction opportunities [R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 2005.
- [3] Sato H, Kosaka W, Matsuda R, et al. Self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous crystal[J]. Science, 2014, 343

- (6167);167-170.
- [4] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42):13850-13851.
- [5] 牛照栋, 关清卿, 陈秋玲, 等. 膦酸类金属-有机骨架材料对 CO₂ 的吸附性能研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(5):1782-1790.
- [6] 张伊, 顾奕奕, 陈云琳, 等. 掺杂金属离子对 MOF-5 吸附甲烷分子的影响[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2):93-96.
- [7] Kitagawa S, Kitaura R, Noro. Functional porous coordination polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(8):2334-2375.
- [8] Wu Chuande, Hu Aiguo, Zhang Lin. A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(12):8940-8941.
- [9] He Yabing, Zhou Wei, Qian Guodong, et al. Methane storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:5657-5678.
- [10] Suh M P, Park H J, Thazhe K P, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112:782-835.
- [11] Murray L J, Dincă M, Long J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38:1294-1314.
- [12] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38:1477-1504.
- [13] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112:869-932.
- [14] Lin B, Wang H, Chen B. Microporous metal-organic frameworks for gas separation[J]. *Chem Asian J*, 2014, 9(6):1474-1498.
- [15] Adil K, Belmabkhout Y, Renjith S P, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: insights into the structure/separation relationship[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46:3402-3430.
- [16] Zhu Q L, Xia W, Tomoki Akita, et al. Metal-organic framework-derived honeycomb-like open porous nanostructures as precious-metal-free catalysts for highly efficient oxygen electroreduction[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28:6391-6398.
- [17] Zhang T, Lin W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:5982-5993.
- [18] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:5750-5865.
- [19] Gu Zhigang, Zhan Caihong, Bu Xianhui, et al. Chiral chemistry of metal-camphorate frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45:3122-3144.
- [20] Cui Yuanjing, Yue Yanfeng, Qian G, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112:1126-1162.
- [21] Lauren Kreno E, Kirsty Leong, Omar Farha, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112:1105-1125.
- [22] Horike S, Umeyama D, Kitagawa S. Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and metal-organic frameworks[J]. *Accounts Chemical Research*, 2013, 46:2376-2384.
- [23] Ramaswamy P, Wong N E, Shimizu George K H, et al. MOFs as proton conductors-challenges and opportunities[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:5913-5932.
- [24] Yoon M, Suh K, Natarajan S, et al. Proton conduction in metal-organic frameworks and related modularly built porous solids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52:2688-2700.
- [25] Sun L, Campbell M G, Dincă M. Electrically conductive porous metal-organic frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55:3566-3579.
- [26] Stavila V, Talin A A, Allendorf M D, et al. MOF-based electronic and photo-electronic devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:5994-6010.
- [27] Kalidindi S B, Nayak S, Briggs M E, et al. Chemical and structural stability of zirconium-based metal-organic frameworks with large three-dimensional pores by linker engineering[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 54(1):221-226.
- [28] Shyam Biswas, Pascal Van Der Voort. A general strategy for the synthesis of functionalized UiO-66 frameworks; characterization, stability and CO₂ adsorption properties[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 12:2154-2160.
- [29] He Y F, Seaton N A. Heats of adsorption and adsorption heterogeneity for methane, ethane, and carbon dioxide in MCM-41[J]. *Langmuir*, 2006, 22(3):1150-1155.
- [30] Liu D, Lu K, Poon C, et al. Metal-organic frameworks as sensory materials and imaging agents[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(4):1916-1924.

收稿日期:2019-03-01

修回日期:2020-03-26