

金属有机框架吸附存储与分离 CH₄、CO₂ 研究进展

李 昭^{1,2} 田 林² 顾博翰² 蒋自展² 武建军^{1*}

(1.中国矿业大学国家煤加工与洁净化工程技术中心,徐州 221116;

2.徐州工程学院化学化工学院,徐州 221018)

摘 要 煤炭在全球能源中占有相当大的比例,并将长期是世界主要的一次性能源之一。煤炭开采过程中产生的瓦斯气体和燃烧过程中产生的 CO₂ 气体,不仅对人身安全构成威胁也对环境造成极大的破坏,违背了可持续发展战略的理念,因此煤炭的高效清洁利用成为目前亟需解决的问题。金属有机框架是近年来发展起来的一类具有一定孔径尺寸和表面积的有机-无机杂化材料,由于结构的特殊性,决定了其在气体吸附存储与分离方面有着巨大的应用潜力。从金属有机框架的结构特点出发,综述了近年来其在甲烷、CO₂ 吸附分离方面的研究进展。

关键词 金属有机框架,甲烷,二氧化碳,吸附分离

Research progress of metal-organic frameworks for CH₄ and CO₂ adsorption and separation

Li Zhao^{1,2} Tian Lin² Gu Bohan² Jiang Zizhan² Wu Jianjun¹

(1.China University of Mining,National Coal Processing and Clean Technology Engineering Center,Xuzhou 221116;2.School of Chemical Engineering and Chemical Engineering,Xuzhou Institute,Xuzhou 221018)

Abstract Coal occupies a considerable proportion in global energy and will be one of the world's most important primary energy for a long time.However,the hazardous and pollutant gas generated in the process of coal mining and usage not only posed a threat to personal safety but also been contrary to the will of sustainable development strategy.As a result,the efficient use of coal has become an important and urgent problem to be solved.(MOFs) is a newly developed organic-inorganic hybrid material with certain pore size and surface area.The special structure of MOFs is decisive to its great application potential in gas separation and storage.Based on the structural characteristics of MOFs,the progress of MOFs in the adsorption and separation for CH₄,CO₂ was reviewed.

Key words metal organic frameworks,CH₄,CO₂,adsorption and separation

煤炭开采过程中产生的煤层气含有大量瓦斯气体,瓦斯既是一种危险源,也是仅次于 CO₂ 的温室效应气体,同时也是一种不可多得的洁净能源^[1]。瓦斯气体的主要成分是甲烷(CH₄),CH₄ 是一种高效清洁的气体能源,若能有效地吸附存储分离该气体,无论对能源开发、环境保护还是煤矿安全都是有利的^[2]。煤炭在燃烧过程中产生了大量的 CO₂,而 CO₂ 是造成温室效应的主要气体,同时也是一种重要的工业原料,所以有效地吸附存储 CO₂ 是解决煤炭使用过程中产生的污染、实现煤炭高效清洁利用

的重要手段^[3]。金属有机框架(MOFs)兴起于 20 世纪 90 年代末,是一类具有较大比表面积和固定孔径尺寸的多孔杂化材料。2003 年 Yaghi 研究组报道了一种具有储氢能力的 MOF-5 材料^[4],自此该类材料作为气体存储和分离材料而被广泛研究。MOFs 作为一种新型吸附材料在 CH₄ 存储、CO₂ 捕获和分离领域具有极其优异的性能,并表现出巨大的应用潜能。笔者从 MOFs 的结构特点出发,综述了近年来其在吸附存储与分离 CH₄、CO₂ 方面的研究进展,为继续开发新型 MOFs 材料提供帮助。

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0600401-02);国家自然科学基金青年项目(21703194);徐州工程学院青年培育项目(XKY2017114)

作者简介:李昭(1985-),女,博士,主要从事吸附材料研究。

联系人:武建军(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事煤炭的高效清洁利用研究。

1 MOFs 材料吸附存储与分离 CH₄ 的研究进展

氢气(H₂)是最早使用 MOFs 材料储存的气体,由于 H₂ 与 MOFs 骨架之间作用力微弱,因此吸附存储往往被限制在低温范围内。与 H₂ 相比,CH₄ 分子与 MOFs 之间存在较强的作用力,这就可能在常温下实现高储量。Chen 等^[5]对 12 种具有相同拓扑结构的孔材料 IRMOFs 进行了 CH₄ 吸附性能研究。研究表明,在 298K、3.65MPa 条件下,IRMOF-6 对 CH₄ 的存储量可达 177V_{甲烷}(STP)/V_{吸附剂}(STP 为标准状态,温度 = 273.15K,压力 = 101.325kPa),超过了以往任何一种多孔材料。此后,大量 MOFs 材料被用来研究 CH₄ 存储。MOF-74 系列是其中最具代表性的存储材料,在 298K、3.65MPa 条件下,Ni-MOF-74 对 CH₄ 的吸附量达到 200 V_{甲烷}(STP)/V_{吸附剂}^[6],PCN-14 的吸附量达到 235 V_{甲烷}(STP)/V_{吸附剂}^[7],也是目前报道的同等条件下 CH₄ 吸附量最大的 MOF 材料。

MOFs 材料的比表面积、晶体密度、孔容、孔隙度及吸附剂与吸附分子之间的相互作用等因素都影响 CH₄ 的吸附量。上述各影响因素的作用并不协调一致,在特定的条件下,总是有一个主要因素起决定作用。Peng 等^[8]发现,在 298K、6.5MPa 条件下,CH₄ 的总吸附量与比表面积关系密切,符合如下经验公式: $C_{(total)} = 0.07958 \times BET + 127.1$ ($C_{(total)}$ 为 CH₄ 的总吸附量,cm³/g; BET 为比表面积,m²/g)。

He 等^[9]发现,在 298K、3.5MPa 条件下,超额吸附量与孔体积密切相关,符合如下经验公式: $C_{(excess)} = -126.7V_p^2 + 381.6V_p - 12.6$ ($C_{(excess)}$ 为超额吸附量,cm³/g; V_p 为孔体积,cm³/g)。Li 等^[10]采用分子模拟法研究发现:在低压区域,单组分 CH₄ 的吸附量与吸附热之间有一定的关系;常温、中等压力时,通过增加材料的比表面积,可以提高 MOFs 材料的 CH₄ 吸附量;在压力较高时,材料孔内分子密集,堆积效应占主导地位。因此,在高压吸附时,应该着重考虑材料的比表面积和孔容。

MOFs 材料的可设计性主要体现在有机配体的多样性和剪裁性方面。用于构筑 MOFs 材料的有机配体往往含有 O、N 等给电子原子,具体可以分为中性吡啶类配体、非中性羧酸类配体,利用羧酸配体和吡啶配体构筑具有“柱支撑-层状结构”的 MOFs 材料是现阶段研究的另一热点。这类材料框架结构

高度灵活,多羧酸和金属中心形成二维层状结构,吡啶类配体则作为层与层之间的支撑柱,通过对吡啶类配体进行功能化修饰可实现孔径尺寸的调节和框架的功能化。Razavi 等^[11]分别使用 3 个双吡啶基间隔配体作为调节层间距离的支柱间距器,与羧酸配体反应合成了 3 种 MOFs,即 TMU-5、TMU-34、TMU-34(-2H)。由于引入间隔配体窄化了 MOFs 孔径,其中 TMU-5 孔径尺寸为 0.38nm×0.56nm,与 CH₄ 分子的大小(0.38nm)尤为匹配,同时框架中因含有甲基,进一步加强了 CH₄ 与框架之间的色散力,因此 TMU-5 在 3 种 MOFs 材料中 CH₄ 的吸附量最大,达到 2.54%(wt,质量分数,下同)。这种通过对吡啶类配体的功能化修饰来实现孔径尺寸调节和框架功能化的方法是提高 CH₄ 吸附存储的有效手段。Spanopoulos 等^[12]利用八羧酸有机配体、采用超分子构建层(SBL)方法功能化修饰金属配位聚合物 HKUST-1 晶体,合成了具有理想平台四角柱型结构的 MOFs 材料——Cu-tbo-MOF-5。研究表明,这种柱支撑层状结构的 MOFs 比 HKUST-1 性质更稳定且具有更多的 CH₄ 吸附位点,在 298K、0.5~8.5MPa 变压条件下,CH₄ 吸附量达 0.217g/g,明显高于 HKUST-1(0.162g/g)和 MOF-519(0.172g/g)对 CH₄ 的吸附量。由于八羧酸有机配体的使用拉大了孔径尺寸,因此有利于提高 CH₄ 的吸附量;另一方面,通过在八羧酸有机配体中间的苯环上引入 2 个甲基官能团,增强了 CH₄ 分子与框架之间的相互作用力,这也有利于 CH₄ 的吸附。

除了有机配体的选择外,开放金属位点在 CH₄ 吸附过程中扮演着重要角色。开放金属位点主要通过去除框架中与金属离子配位的水分子而得到,因此 MOFs 样品的活化对 CH₄ 吸附量影响很大。Peng 等^[8]通过调节溶剂的反应条件合成了高质量 HKUST-1 晶体,采用温和的超临界 CO₂ 干燥技术进行活化,使 HKUST-1 对 CH₄ 的体积吸附量远超目前报道的其他材料。Wu 等^[6]通过中子衍射实验证明,CH₄ 分子通过库伦作用力首先吸附在开放金属位点 site I 上,占据次要位点 site II 的 CH₄ 分子通过范德华力与 site I 和框架上的 CH₄ 分子相互作用,因此,开放金属位点对 CH₄ 的吸附量有重要的影响。

虽然高密度的开放金属位点可在较低压力范围内实现较高的 CH₄ 吸附量,但是开放的金属位点会使 MOF 材料对水蒸汽更加敏感,且在低压下使 CH₄ 的解吸附更困难,因此有必要寻求其他的改进

方法,如改变孔径尺寸,使目标气体分子与 MOFs 孔洞相匹配,以达到高效选择性吸附的目的。Wang 等^[13]合成了无金属开放位点的 NJU-Bai30 和 NJU-Bai31 配体,孔径尺寸分别为 0.7nm 和 1.1nm,非常接近活性炭材料。在 298K、3.5MPa 条件下,2 种配体对 CH₄ 的吸附量分别为 155,127cm³(STP)/cm³;在 6.5MPa 条件下,CH₄ 吸附量可分别达到 186,158cm³(STP)/cm³。在无开放金属位点的 MOF 材料中,这是迄今为止报道的最高 CH₄ 吸附量。

与 NJU-Bai30 相比,NJU-Bai31 配体中引入了氨基,然而 CH₄ 吸附结果显示,含氮基团的引入并没有增加 CH₄ 的吸附量,相反地,氨基的存在缩小了框架材料的有效孔体积,从而使 CH₄ 吸附量下降。这也说明在此类 MOFs 材料中,孔径是影响 CH₄ 吸附的主要因素,而氨基功能基团的引入可能会降低 CH₄ 吸附量。

2 MOFs 材料吸附存储与分离 CO₂ 的研究进展

天然气中含有一定量的 CO₂ 和少量水蒸汽,CO₂ 不仅会腐蚀运输管道,还会降低天然气的燃烧值,CO₂ 捕获和分离是解决这一难题行之有效的手段。单组分 CO₂ 的吸附量主要受 MOFs 比表面积、表面官能团及微观框架结构的影响。MOF-177 的比表面积为 4500m²/g,孔径为 1.09~1.18nm,在 298K、0.35MPa 条件下 CO₂ 的吸附量为 33.5mmol/g,明显高于其他多孔材料^[14]。Farha 等^[15]介绍的 NU-110 是目前报道的比表面积最大的 MOF,比表面积达到 7140m²/g。金属开放位点作为路易斯酸点具有强的 CO₂ 捕获能力。Britt 等^[16]发现具有高密度不饱和金属位点的 Mg-MOF-74,在 298K、0.35MPa 条件下对 CO₂ 的吸附量高达 10.4mmol/g,单晶 X 射线衍射和中子衍射实验证实 CO₂ 与 Mg-MOF-74 中的开放金属位点直接相互作用^[17]。为了证明金属中心在 CO₂ 吸附过程中所起的重要作用,Xiang 等^[18]合成了不同金属中心的 MMOF-74(M=Ni、Co、Zn、Mg 和 Mn),其中 Mg-MOF-74 对 CO₂ 的吸附量最大,在 295K、0.1MPa 条件下 Co-MOF-74 对乙炔的吸附量高达 230cm³(STP)/cm³。虽然 Zn-MOF-74 的结构与 Mg-MOF-74 极为相似,但是通过“界限实验”发现,Zn-MOF-74 的 CO₂ 吸收量仅仅是 Mg-MOF-74 的 4%,结果表明金属中心是影响 CO₂ 吸附的重要因

素。Dietzel 等^[19]发现,影响 CO₂ 吸附量的主要因素是开放金属位点与 CO₂ 分子之间的静电作用,其中 Mg²⁺ 与 CO₂ 之间的作用力最强;开放的 Co²⁺ 金属位点在吸附乙炔的过程中起主导作用,Co²⁺ 与乙炔分子的结合能最大。

大多数 MOFs 材料对水的稳定性较差,特别是在燃烧后捕获和分离 CO₂ 时,常常因废气中含有水蒸汽而使吸附材料活性降低。Al-Janabi 等^[20]介绍了一种用甘氨酸掺杂合成的 MOFs 材料——Gly-CuBTC(BTC 为 1,3,5-三羧基苯)。由于甘氨酸分子能够使开放金属位点饱和,从而降低水与 MOFs 的亲合力,通过 CuBTC 与 Gly-CuBTC 进行比较发现,在各种条件下掺杂甘氨酸的 Gly-CuBTC 都能表现出更好的稳定性和更强的 CO₂ 吸附能力。

MOFs 材料中若只引入一种功能修饰位点,则对提高 CO₂ 吸附容量和吸附选择性的作用非常有限。探索具有多功能修饰位点的 MOFs 是科研人员努力的方向。采用双配体构筑 MOFs 材料是实现多功能修饰位点的有效手段。Li 等^[21]使用混合 2 种具有相似尺寸和对称性的配体与钴、镍配位,合成了 2 种同构金属有机框架材料 JLU-Liu37 和 JLU-Liu38,这 2 种 MOFs 具有新颖的拓扑双核结构。气体吸附实验表明:这两种 MOFs 具有相近的比表面积,说明不同的金属节点不影响材料的孔隙度;在 273K、0.1MPa 条件下对 CO₂ 的吸附量分别为 75.5,92.6cm³/g。这种高吸附量归因于双配体形成的 MOFs 骨架间与 CO₂ 之间具有强的范德华力。Xu 等^[22]采用 3,5-吡啶二羧酸作为有机配体,合成了一种含有开放金属位点和路易斯碱性位的双功能修饰位点的 MOFs 材料——UTSA-50。在 0.1MPa、273K 条件下,UTSA-50 对 CO₂ 的吸附量达 100.1cm³/g,目前只有极少数的 MOFs 材料在同样条件下 CO₂ 吸附量能超过 100cm³/g。

实际情况是,要从混合组分中捕获 CO₂,必须考虑其他组分的竞争吸附,其中 N₂ 就是一种大量存在的气体。混合组分中气体的动力学直径、电荷分布、压力、温度等都是影响 CO₂ 吸附量和分离比的重要因素。研究发现,在 MOFs 吸附过程中,静电对四极矩分子起着至关重要的作用。CO₂ 的四极矩比 N₂ 分子的大(CO₂ 为 13.4×10^{-40} ,N₂ 为 4.7×10^{-40}),因此 CO₂ 更容易被 MOFs 中的官能团极化,与框架之间产生更强的相互作用,这有利于实现 CO₂/N₂ 的选择性分离。Deng 等^[23]在有机配体对苯二甲酸的基础上,分别引入硝基、丙烯氧基和

苯氧基 3 种官能团,采用混合生长方式得到同时具有 3 种官能团修饰的 MTV-MOF-5-EHI 材料。 CO_2 吸附研究表明,在 298K、0.11MPa 条件下, CO_2 吸附量达 7.7%,明显高于 MOF-5 在同等条件下的 CO_2 吸附量(4.6%)。结果表明,极性官能团的引入,可提高 CO_2 在低压下的吸附量。Robinson 等^[24]报道了一种双烷基氨修饰的 MOFs 化合物——IRMOF-74-III(CH_2NH_2)₂。实验研究表明,在 298K、0.35MPa 条件下,IRMOF-74-III-(CH_2NH_2)₂ 与之前报道的 IRMOF-74-III- CH_2NH_2 对 CO_2 吸附量相似,但在低压条件下吸附量为单胺 MOF 的 2.33 倍,烷基胺能够选择性地与 CO_2 反应形成 C—N 键,烷基胺数量的增加增强了 CO_2 与骨架的相互作用,从而产生很好的低压吸收和较强的选择性。这一研究说明通过使用功能修饰增加极性官能团的数量也有助于提高 CO_2 的吸附量。

3 结语

当今社会迫切需要开发一种对环境无害、成本低、效益好的吸附剂,MOFs 材料以其丰富的结构类型、超大的比表面积和优异的吸附、解吸附性能被认为是未来吸附领域的最佳选择。现阶段对 MOFs 的研究,无论是单分子气体吸附分离还是多组分气体吸附选择性,都已经成为引人瞩目的研究热点,但到目前为止还有许多问题急需解决,例如如何在高存储容量的同时提高 MOFs 工作压力范围内的释放量;MOFs 在实际工作条件下气体分离和存储能力的研究尚不明确;MOFs 在室温、动态条件下对多组分混合气体的吸附分离能力尚待完善。但是作为一种最具发展潜力的多孔吸附材料,实现定向设计并合成出具有更高吸附性能的 MOFs 材料用于能源气体和 CO_2 气体的吸附与分离,将在一定程度上解决日益严重的能源危机和环境问题。

参考文献

- [1] Mao F. Underground coal gasification (UCG): a new trend of supply-side economics of fossil fuels[J]. Nat Gas Ind B, 2016, 3(4): 312.
- [2] Koustuv R, Siddhartha S, Goutam D. Reforming and cracking of CH_4 over Al_2O_3 supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts[J]. Fuel Pro Tec, 2017, 156: 195.
- [3] Matteo G, Ennio M, Giampaolo M. CO_2 capture in integrated gasification combined cycle with SEWGS-Part A: thermodynamic performances[J]. Fuel, 2013, 105(14): 206.
- [4] Rosi N L, Juergen E, Mohamed E, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. Science, 2003, 300(5622): 1127-1129.
- [5] Chen B L, Ockwig N W, Millward A R, et al. High H_2 adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. Ang Chem Int Edi, 2005, 44(30): 4745-4749.
- [6] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M2(dhtp): the important role of open metal sites[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(13): 4995-5000.
- [7] Ma S, Sun D, Simmons J M, et al. Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake[J]. J Am Chem Soc, 2007, 130(3): 1012-1016.
- [8] Peng Y, Krungleviciute V, Eryazici I, et al. Methane storage in metal-organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(32): 11887-11894.
- [9] He Y, Zhou W, Yildirim T, et al. A series of metal-organic frameworks with high methane uptake and an empirical equation for predicting methane storage capacity[J]. Ener & Env Sci, 2013, 6(9): 2735-2744.
- [10] Li Q Z, Ruan M L, Lin B Q. Molecular simulation study of metal organic frameworks for methane capture from low-concentration coal mine methane Gas[J]. J Por Mat, 2016, 23(1): 107-122.
- [11] Razavi S A, Masoomi M Y, Islamoglu T, et al. Improvement of methane-framework interaction by controlling Pore size and functionality of pillared MOFs[J]. Inor Chem, 2017, 56(5): 2581.
- [12] Spanopoulos I, Tsangarakis C, Klontzas E, et al. Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced CH_4 storage[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(5): 1568.
- [13] Wang Q, Song X, Zhang M, et al. Two new (3,6)-connected MOFs with eea topology and high CH_4 uptake cryst[J]. Cry Gro Des, 2016, 16(11): 6156.
- [14] Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [15] Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36): 15016-15021.
- [16] Britt D, Furukawa H, Wang B, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2009, 106: 20637-20640.
- [17] Queen W L, Brown C M, Britt D K, et al. Site-specific CO_2 adsorption and zero thermal expansion in an anisotropic pore network[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(50): 24915-24919.

(下转第 59 页)