

锆基金属有机骨架材料的合成及其对 CO₂/N₂ 的吸附与分离性能研究

牛照栋¹ 张德华^{1*} 孟凡凡² 庙荣荣¹ 陈秋玲¹ 宁 平¹ 谷俊杰¹ 关清卿¹

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500;2.云南北控水务有限公司,昆明 650500)

摘 要 采用氯化锆(ZrCl₄)和对苯二甲酸(H₂BDC),通过冰乙酸和盐酸改良的溶剂热法合成锆基金属有机骨架材料(Zr-MOFs),可作为理想的二氧化碳(CO₂)捕集与分离材料。研究表明:在 25℃,吸附压力 0.1MPa 条件下,Zr-MOFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附量分别为 1.47mmol/g 和 0.089mmol/g,并且在 CO₂/N₂ 体系中对 CO₂ 有较高的分离性能。

关键词 金属有机骨架,CO₂,吸附与分离

Synthesis of Zr-based metal organic frameworks and its CO₂/N₂ capture and separation

Niu Zhaodong¹ Zhang Dehua¹ Meng Fanfan² Miao Rongrong¹ Chen Qiuling¹
Ning Ping¹ Gu Junjie¹ Guan Qingqing¹

(1.Faculty of Environmental Science and Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500;2.Yunnan Beikong Water Co.,Ltd.,Kunming 650500)

Abstract The zirconium (Zr)-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs), which was hydrothermal synthesized used zirconium chloride (ZrCl₄) and 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC), modified by acetic acid and hydrochloric acid solvent, which could be used for carbon dioxide (CO₂) capture and separation as a suitable candidate material. The results showed that the adsorption capacity of Zr-MOFs was 1.47mmol/g and 0.089mmol/g on CO₂ and N₂, respectively, under the condition of 25℃ and 0.1MPa, which had good adsorption property for CO₂.

Key words metal organic frameworks, CO₂, capture and separation

二氧化碳(CO₂)是温室气体的主要组成部分,在全球气候变暖中扮演着重要的角色。然而,CO₂作为一种重要的碳资源在全球工业领域中有着重要的作用^[1-2]。因此,开发高效的 CO₂ 捕集与封存技术(CCS),不仅可以缓解全球气候变暖趋势,而且可以为工业生产提供大量的碳资源。CCS 技术主要有以下 3 种形式:燃烧前捕集、燃烧后捕集和氧化-燃料燃烧^[3]。常用的吸附剂材料包括:沸石分子筛、活性炭、氨基液体、醇胺类(MEA)和金属有机骨架材料(MOFs)^[4-5]。传统的氨基液体吸附剂材料主要是基于自身的氨基与 CO₂ 发生化学吸附,这类材料相比沸石分子筛和活性炭等多孔固体吸附剂具有使用成本较高、再生困难等缺点^[6-8],而沸石分子筛

和活性炭在 CO₂ 选择性分离上的局限性制约了其进一步的发展。

MOFs 是一种由有机配体(大多为芳香族或咪唑类)与金属离子(或簇)桥联而成的具有空间拓扑结构的多孔晶体材料^[9]。近年来,由于 MOFs 具有高的有效比表面积、较大的孔隙率和可调的孔结构等特点在气体吸附与分离、传感器、药物运输和催化等领域^[10-14]受到了科研人员的广泛关注。

锆基金属有机骨架材料(Zr-MOFs)是以锆(Zr)为金属中心,对苯二甲酸(H₂BDC)为有机配体通过自组装而形成的一种高稳定性的 MOFs 材料^[15-18]。Cavka 等^[6]采用溶剂热法首次合成 Zr-MOFs,研究发现其具有高的稳定性,可在约 500℃

基金项目:国家自然科学基金(21307049);云南省高端科技人才引进项目(2010CH110)

作者简介:牛照栋(1991-),男,硕士,主要研究方向为新型多孔材料对气体的吸附和分离。

联系人:张德华,博士,副教授。

条件下保持完整的晶体结构。本研究采用改良的溶剂热法制备了 Zr-MOFs, 并对其结构、性能进行了表征, 探讨其对 CO_2/N_2 吸附与分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化锆 (ZrCl_4 , 98%)、 H_2BDC (99%)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%)、盐酸 (HCl , 36%)、冰乙酸 (AA, 99.5%), 均为分析纯, 阿拉丁化学试剂有限公司。

超声震荡仪 (SK2200HP 型), 上海科导超声仪器有限公司; 聚四氟乙烯内衬高压釜 (KH-50 型), 上海凌科实业发展有限公司; 数显电热恒温干燥箱 (101-1S 型), 上海昕仪仪器仪表有限公司; X-射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型), 德国布鲁克公司; 傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR, NEXUS 670 型), 美国尼高力仪器公司; 比表面积及孔径分析仪 (Tri Star 3020 型)、物理吸附仪 (ASAP 2020 型), 美国麦克公司; 热重分析仪 (TG209 型), 德国耐驰公司; 扫描电子显微镜 (SEM, XL-30 型), PHILIPS 公司。

1.2 样品的制备

Zr-MOFs 的制备主要参照参考文献 [19-20], 本研究进行了轻微的调整, 具体操作如下: 称取 ZrCl_4 (0.340g, 1.459mmol) 和 H_2BDC (0.726g, 4.377mmol) 溶解在 DMF (30mL)、AA (24mL) 和 HCl (2.5mL) 混合溶剂中, 采用超声震荡仪 (SK2200HP 型, 上海科导超声仪器有限公司) 超声处理 30min, 使其完全溶解, 将所得均相溶液放入聚四氟乙烯内衬高压釜 (KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司) 中, 采用数显电热恒温干燥箱 (101-1S 型, 上海昕仪仪器仪表有限公司) 120℃ 恒温晶化 3h, 经冷却、洗涤和干燥后, 即制得 Zr-MOFs。

1.3 样品的测试

采用 X-射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司) 对样品进行测试, 铜靶, 波长 $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。采用傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR, NEXUS 670 型, 美国尼高力仪器公司) 对样品进行测试。采用比表面积及孔径分析仪 (Tri Star 3020 型, 美国麦克公司) 对样品的比表面积和孔径进行测试。采用热重分析仪 (TG209 型, 德国耐驰公司) 对样品的热性能进行测试。采用扫描电子显微镜 (SEM, XL-30 型, PHILIPS 公司) 对样品的形貌进行测试, 加速电压为 20kV。采用物理吸附仪 (ASAP 2020 型, 美国麦克公司) 对样品进

行吸附 CO_2 和 N_2 的测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Zr-MOFs 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 合成的 Zr-MOFs 主要的衍射峰为 $2\theta = 7.4^\circ$ (111) 和 8.6° (200), 与标准谱图一致, 表明成功合成了 Zr-MOFs。

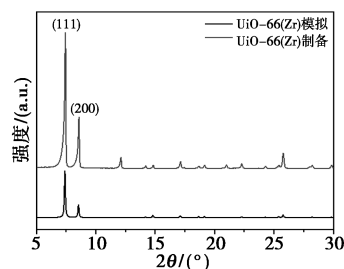


图 1 Zr-MOFs 的 XRD 谱图

2.2 FT-TR 分析

Zr-MOFs 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出, 在 3405cm^{-1} 处的特征峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 可能是由于 Zr-MOFs 吸收了空气的水分子, 残留在其内部的孔道中; 在 1577cm^{-1} 和 1397cm^{-1} 发现 2 个强烈的特征峰, 它们分别为配体中羧基的不对称和对称拉伸振动 [6]。

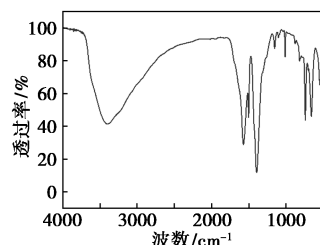


图 2 Zr-MOFs 的 FT-IR 谱图

2.3 热性能分析

Zr-MOFs 的热失重曲线见图 3。从图可以看出, Zr-MOFs 随着温度的升高共有 3 个失重阶段: 第一个失重阶段温度约 100°C , 主要是由于材料所吸附的气体或水分子溢出引起的; 第二个失重阶段温度

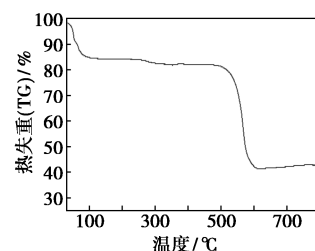


图 3 Zr-MOFs 的热失重曲线图

为 200~320℃, 主要是因为孔道内的 DMF 分子的分解; 第三个失重阶段温度约 500℃, 主要是由于骨架材料在高温条件下分解引起的; 随着温度持续上升, Zr-MOFs 完全分解生成 ZrO₂, 结果表明利用这种方法制备的 Zr-MOFs 具有较高的热稳定性^[21]。

2.4 SEM 分析

Zr-MOFs 的 SEM 图见图 4。从图可以看出, Zr-MOFs 晶体形貌完整, 且与 Cavka 等^[6]报道的结果类似, 即拥有相对规则的立方体结构。

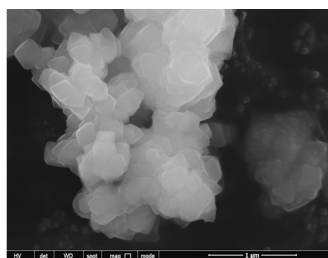


图 4 Zr-MOFs 的 SEM 图

2.5 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附性能分析

在 25℃ 条件下, Zr-MOFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附性能曲线见图 5。从图可以看出, Zr-MOFs 对 CO₂ 的吸附量随着吸附压力的增加而呈逐渐增大态势, 当吸附压力为 0.1MPa 条件下, Zr-MOFs 对 CO₂ 的吸附量最高达到 1.47mmol/g, 表明在合成过程中通过冰乙酸及盐酸改性对 Zr-MOFs 吸附 CO₂ 的性能有一定的提高; 在同等条件下 Zr-MOFs 对 N₂ 的吸附量为 0.089mmol/g, 远远不及对 CO₂ 的吸附量。这可能是由于 Zr-MOFs 结构中存在的饱和和金属位点和有机基团(主要为羟基), 可以与 CO₂ 通过较强的静电力作用, 而对于 N₂ 则作用相对不明显, 所以 Zr-MOFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附性能有很大的差别。

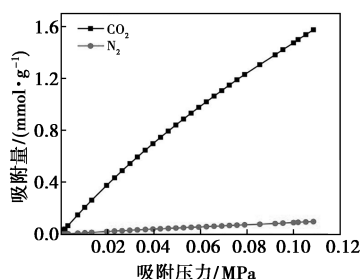


图 5 Zr-MOFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附性能曲线图

3 结论

以 ZrCl₄ 和 H₂BDC 为原料, 通过冰乙酸与盐酸改性的溶剂热法成功制得 Zr-MOFs, 并研究其对

CO₂ 和 N₂ 的吸附效果。研究结果显示, 在 25℃, 吸附压力 0.1MPa 条件下, Zr-MOFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附量分别为 1.47mmol/g 和 0.089mmol/g, 在相同的吸附条件下, Zr-MOFs 对 CO₂ 的吸附量远远大于 N₂, 具有较好的吸附性能。

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] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2011, 112(2): 724-781.
- [3] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [4] Lau C H, Babarao R, Hill M R. A route to drastic increase of CO₂ uptake in Zr metal organic framework UiO-66[J]. Chemical Communications, 2013, 49(35): 3634-3636.
- [5] Danon A, Stair P C, Weitz E. FT-IR study of CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15: elucidation of adsorbed species[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(23): 11540-11549.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Katz M J, Brown Z J, Colón Y J, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J]. Chemical Communications, 2013, 49(82): 9449-9451.
- [10] Kong X, Deng H, Yan F, et al. Mapping of functional groups in metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6148): 882-885.
- [11] 李贵贤, 张小莉, 李红伟, 等. MOFs 材料吸附存储与分离 CO₂ 的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 10-12.
- [12] Xu G, Yao J, Wang K, et al. Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 385: 187-193.
- [13] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(15): 5262-5284.

(下转第 129 页)