

UiO-66 系列材料在 CO₂ 吸附存储与分离中的应用研究进展

李 昭^{1,2} 顾博翰² 蒋自展² 张一昕¹ 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 金属有机框架(MOFs)是一种由金属离子或金属簇和有机配体自组装形成的三维多孔材料。由于大部分 MOFs 材料的物理化学稳定性较差,极大地限制了其在气体吸附与分离中的应用。UiO-66 系列材料具有出色的水热稳定性和化学稳定性,是目前报道的 MOFs 材料中稳定性最好的材料之一。介绍了 UiO-66 系列材料用于吸附与分离 CO₂ 所取得的突破性进展以及材料的改性方法,指出了该材料在结构优化和性能研究方面存在的问题,展望了 UiO-66 系列材料在能源和环境中的应用前景。

关键词 金属有机框架,UiO-66 系列,CO₂,吸附,分离

Research progress of UiO-66 series for CO₂ adsorption and separation

Li Zhao^{1,2} Gu Bohan² Jiang Zizhan² Zhang Yixin¹ Wu Jianjun¹

(1.China University of Mining,National Coal Processing and Clean Technology Engineering

Center,Xuzhou 221116;2.College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xuzhou University of Technology,Xuzhou 221018)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of porous crystalline materials self-assembled from metal ions/clusters with organic linkers, mostly arranged in a crystallized three dimensional manner. But there is a crucial weakness which hinders the practical application of MOFs in absorption and separation, namely, the low stability. UiO-66 has remarkable hydrothermal stability and highly resistant to many solvents. Development and characteristics of UiO-66 series and its structure-active relationship, breakthrough progress of UiO-66 series in CO₂ adsorption and separation were introduced. And the application of UiO-66 series in energy and environment was prospected.

Key words metal organic frameworks, UiO-66 series, CO₂, adsorption, separation

空气污染因人类活动和工业发展日益严重,几乎所有的工业都要依靠化石原料及其衍生物,这直接导致大气中 CO₂, NO_x, CH₄, SO₂ 等气体含量剧增^[1]。CO₂ 是对气候变化影响最大的一种温室气体,主要来自化石燃料的排放,其中燃煤电厂 CO₂ 排放量占 CO₂ 总排放量的 1/3。因此,减少燃煤电厂 CO₂ 排放是碳减排主要策略之一^[2-3]。目前电力行业控制 CO₂ 排放的主要手段是 CO₂ 捕集、利用与封存技术,是指通过碳捕捉技术,将工业和有关能源产业所产生的 CO₂ 进行分离提纯,继而投入到新的生产过程中,使 CO₂ 循环使用或通过碳储存手

段,将其运输并封存到海底或地下等大气隔绝的地方^[4]。因此,该技术的核心是开发高效吸附分离 CO₂ 的新材料。目前用于吸附分离 CO₂ 的材料主要有氨基溶液、含氨基官能团的固体材料、沸石分子筛、活性炭、金属有机框架(MOFs)等。氨基吸附材料吸附量低、再生耗能高;沸石分子筛和活性炭吸附选择性较差并且易受温度和水的影响。MOFs 是近年来新兴的一种多孔材料,由于具有较大比表面积和超高孔隙率,被认为是目前最有应用潜力的气体存储与分离材料。MOFs 因孔道结构和尺寸具有可调控性,可达到设计合成拥有特定选择性和较高吸

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(51704292);徐州工程学院青年项目(XKY2017219)

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,主要从事洁净能源利用研究。

附能力的晶体材料的目的,以此来适应多种情况下的气体吸附与分离。由于大多数 MOFs 的物理化学稳定性不佳,限制了其在气体吸附领域的应用。2008 年 Cavka 等^[5]首次报道了一种以 Zr 为金属中心,对苯二甲酸为有机配体的高稳定性材料 UiO-66,其出众的水热稳定性和化学稳定性引起学者的广泛关注。从 UiO-66 系列材料的发展着手,探讨了材料的结构特点与材料吸附 CO₂ 性能之间的关系,介绍了该系列材料在吸附与分离 CO₂ 方面所取得的突破性进展,为设计合成具有较好分离存储 CO₂ 能力的新型 MOFs 材料提供理论依据。

1 UiO-66 系列材料的发展

2008 年 Cavka 等^[5]首次报道了一种以金属锆为无机配体,1,4-对苯二甲酸(H₂BDC)为有机配体的刚性金属有机骨架材料,并将其命名为 UiO-66。UiO-66 是由正八面体 Zr₆O₄(OH)₄ 金属簇与 H₂BDC 络合而成,其结构中含有正八面体和正四面体 2 种孔笼,且两类孔笼通过三角形的孔窗相互连通^[6]。UiO-66 具有出色的水热稳定性和化学稳定性,晶体结构可在 500℃ 条件下保持稳定,其骨架结构可承受 1.0MPa 机械压力,并且还具有很强的耐酸性和一定的耐碱性^[7]。由于 UiO-66 的超级稳定性,在吸附分离和多相催化领域被广泛研究。

UiO-66 系列材料的稳定性在于,其晶体结构以 Zr₆O₄(OH)₄ 为二次结构基本单元与 12 个 H₂BDC 配位形成最密立方堆积结构,再加上 Zr—O 间存在较强的作用力,因此 Zr-MOFs 材料具有优异的稳定性,这就为 UiO-66 在气体吸附方面的应用奠定了基础。研究发现,UiO-66 对 CO₂ 具有一定的吸附性能,但与工业吸附剂(如沸石 13X)相比,其吸附量有待提高,而 UiO-66 系列材料良好的稳定性是进行后修饰改性的基础。

在构筑金属有机骨架的过程中,有机配体起着关键性作用,通过使用特定功能基团的配体,如 H₂BDC-X 代替原来的 H₂BDC,可以极大地控制引入 MOFs 功能基团的种类和数量,同时不会对骨架造成破坏,从而制备出拓扑结构相同而功能各异的框架材料。Gomes 等^[8]采用 2-氨基对苯二甲酸(H₂BDC-NH₂)代替 H₂BDC 合成了与 UiO-66 具有相同晶体类型和拓扑结构的 UiO-66-NH₂,使得 UiO-66-NH₂ 对 N₂ 的吸附作用明显提高。Biswas 等^[9]利用相同的方法合成了带有一SO₃,—COOH

及—I 基团的 UiO-66-X。Huang 等^[10]制备出带有一(CH₃)₂ 功能基团修饰的 UiO-66,大幅度提高了 CO₂ 的吸附选择能力。Nickerl 等^[11]采用混合配体合成了 UiO-66(dhtz),用于检测空气中的 NO_x。Saleem 等^[12]在 UiO-66-NH₂ 基础上通过分步合成方法对氨基进行进一步修饰,得到一系列含有硫脲基团的 UiO-66,所得产物对金属离子具有超强的吸附能力。另外,通过增加有机配体的长度或使用不同基团修饰有机配体制备出一系列不同功能的 Zr-MOFs,进一步拓展了 UiO-66 系列材料的应用领域。

UiO-66 实际结构中存在配位缺陷^[13],其比表面积一般在 600~1600m²/g 范围内。配体缺陷程度越大,配体缺陷位就越多,则可能拥有越发达的多孔性,比表面积就越大。比表面积越大,气体的吸附量才有可能越大。在 UiO-66 的合成中加入调节剂可以有效控制反应速率和晶体的形貌,从而调控材料的比表面积。常用的调节剂可分成两类:第一类为羧酸类调节剂,将甲酸、乙酸、苯甲酸等添加到反应体系中,通过控制调节剂的添加量,可成功调控 UiO-66 晶体尺寸和形貌;第二类调节剂为不含羧基基团类,如盐酸、氢氟酸、氨水等。羧酸类调节剂的作用机理^[14]可解释为:羧酸基团与 H₂BDC 之间产生配位竞争,这种竞争打破了配体与金属簇团之间原有的配位平衡,从而使 UiO-66 的成核受到抑制,速率下降,已成核的小晶粒可生长为较大的晶粒。另外,羧酸类调节剂还会参与到 Zr₆O₄(OH)₄ 的配位中,形成一些以调节剂基团为配位终端的 Zr 中心,通过加热使羧酸基团分解,从而出现更多的配位缺陷位,增加晶体的多孔性和晶体的比表面积。

Ren 等^[15]通过改变甲酸的加入量,得到晶体尺寸在 1~3μm 的正八面体 UiO-66 晶体。Schaate 等^[16]通过控制苯甲酸的用量,实现了 UiO-66 晶体从 80nm 到 200nm 的转变;使用乙酸为调节剂时,随着乙酸用量的增加(相对于 ZrCl₄ 的 0~30 倍化学计量),UiO-66 的 Langmuir 比表面积从 700m²/g 增大到 1400m²/g。Marshall 等^[17]尝试用各种氨基酸作为调节剂,发现 L-脯氨酸能够起到很好的调节作用。Katz 等^[18]用盐酸代替冰醋酸合成的 UiO-66 不仅具有良好的重现性,而且还能实现更大规模的合成,同时具有更大的比表面积。Vermoortele 等^[19]采用三氟甲磺酸作为调节剂,提高了 UiO-66 中路易斯酸性位点的催化活性。Han 等^[20]使用

40%的氢氟酸作为调节剂,实现了 UiO-66 晶体尺寸从 150nm 到 7 μ m 以及形貌从立方体到十四面体的有效调控。Abid 等^[21]通过控制氨水的加入量,得到 17.1~63.2nm 的微晶 UiO-66。

相比于其他吸附材料,UiO-66 系列材料的比表面积较大,但是比表面积大并不是高吸附量的唯一标准。材料骨架的孔隙空间利用率往往决定了气体吸附容量的大小。近年来,为了提高 MOFs 材料的孔隙利用率,一些复合材料得到广泛研究。UiO-66 与氧化石墨(GO)^[22-23]、金属^[24]、活性炭^[25]、石墨烯^[26]、碳纳米管^[27]等掺杂,不仅保持了原材料的水热稳定性,还可以提高骨架与气体分子的相互作用力,以及微孔的比率和气体的吸附选择性。

2 UiO-66 系列材料在 CO₂ 吸附与分离中的应用

2.1 单组分 CO₂ 的吸附

由于 UiO-66 系列材料具有出色的水热稳定性、较大的比表面积、发达的微孔结构等特点,在气体吸附方面有巨大的应用潜能。UiO-66 在 CO₂ 吸附方面表现出一定的吸附性能,在 293K、0.1MPa 条件下,CO₂ 的吸附量约为 70cm³/g^[28],与工业吸附剂沸石 13X 相比,UiO-66 对 CO₂ 的吸附量并无提升。因此,近年来研究者通过结构修饰不断改进 UiO-66,以期提高其对 CO₂ 的吸附性能。大量实验数据表明,MOFs 材料在单组分 CO₂ 吸附量方面主要受比表面积和官能团的影响较大。Huang 等^[10]研究了带有一(CH₃)₂、—NH₂、—NO₂、—Br 功能基团的 UiO-66-X 对 CO₂ 吸附性能的影响。结果显示,在室温、0.1MPa 条件下,—(CH₃)₂、—NH₂、—NO₂ 基团的引入可以不同程度地提升 CO₂ 的吸附性能,尤以 UiO-66-(CH₃)₂ 吸附能力最强,比 UiO-66 提高了 33%,并且通过简单的室温抽真空,可实现对 CO₂ 完全可逆吸/脱附。通过计算 CO₂ 的等量吸附热(Q_{st}),发现 UiO-66-(CH₃)₂ 的 Q_{st} 值最高,达 41kJ/mol,说明—(CH₃)₂ 基团的引入增强了 CO₂ 与骨架之间的相互作用,这也是其吸附性能最佳的主要原因。

Biawas 等^[9]采用原位合成方法合成了带有一SO₃H、—COOH、—I 功能基团的 UiO-66-X,在 306K、2.5MPa 条件下,对单组分 CO₂ 的吸附能力表现为 UiO-66-COOH(6.4mmol/g) > UiO-66-SO₃H(5.6mmol/g) = UiO-66-H(5.6mmol/g) >

UiO-66-I(5.1mmol/g)。N₂ 吸附实验表明,与 UiO-66 相比,官能团化的 UiO-66-X 比表面积缩小。这说明在高压条件下影响 CO₂ 吸附量的主要因素是官能团的极性,极性官能团对 CO₂ 产生更强的诱导效应,增强 CO₂ 与骨架的作用力,从而提高了 CO₂ 的吸附量。

UiO-66 材料对 CO₂ 的吸附作用主要由骨架结构中的微孔主导^[29],因此可以通过缩小框架孔径使其更接近 CO₂ 的动力学分子直径(0.33nm),从而提高 CO₂ 的等量吸附热,使吸附表面之间传递更多的有效势能来增加吸附能力。近年来,除了通过选择不同的有机配体调节孔结构和孔表面的物理化学性质外,还将金属离子与 UiO-66 掺杂制备出多种金属离子共存的材料。该类材料中增多的金属位点使骨架中的链状结构被取代,从而缩小了孔体积;另一方面金属离子的增多提高了金属骨架静电势梯度,增强了吸附气体与骨架的相互作用。Lau 等^[30]通过后合成交换的方法合成了 Zr-Ti 双金属 UiO-66(Ti),使 UiO-66 中的八面体孔笼的孔径缩小了 0.1nm,四面体孔笼孔径保持不变,在相同条件下 CO₂ 的吸附性能与 UiO-66 相比提高了 81%。Hu 等^[31]利用同是第 IV 组元素的 Hf 代替 Zr 制备出 UiO-66(Hf),经过修饰合成出带有一NH₂、—COOH、—F、—OH 功能基团的 UiO-66(Hf)-X,其中 UiO-66(Hf)-(OH)₂ 孔径尺寸(0.4nm)最接近 CO₂,在 298K、0.015MPa 和 0.1MPa 条件下,CO₂ 的吸附量可达 1.81,4.06mmol/g,远高于相同条件下 UiO-66(Zr)的吸附量。UiO-66(Hf)-X 具有高吸附量的原因在于 Hf 作为金属节点形成的 MOFs 晶体密度更大,孔径接近 CO₂ 的动力学分子尺寸;另一方面,含 Hf 的次级建构单元中 μ_3 -OH 官能团作为 Brønsted 酸性位点,进一步增强了与 CO₂ 的亲合力。

2.2 多组分中 CO₂ 的吸附和分离

要从混合气体中捕获 CO₂,必须考虑到其他气体的竞争吸附,电厂烟道气是 CO₂ 的最主要排放源^[32],烟道气中 CO₂ 占 10%~15%,N₂ 占 70%~80%,因此捕获烟道气中的 CO₂ 也可以转化为 CO₂ 和 N₂ 的分离问题。吸附选择性主要基于 2 种基本原理:一种是基于孔径大小筛分的选择性,这种分离适合于动力学分子半径差别比较大的组分,如 CO₂/H₂。N₂ 的分子动力学直径为 0.364nm,与 CO₂(0.33nm)相差不大,不易选择基于尺寸筛分的

方法;另一种是基于吸附作用力大小的筛分。CO₂ 的四极矩及可极化度都大于 N₂, 因此, CO₂ 更容易与亲核物质发生反应, 从而增强 CO₂ 与骨架之间的相互作用, 实现 CO₂/N₂ 的分离。

不同金属离子和气体分子键合能不同, 因此金属离子的掺杂或者离子交换可以提高 MOFs 材料对特定气体的吸附容量和吸附选择性。引入金属离子的方法有 2 种: 一是化学还原; 二是离子交换。Hu 等^[33] 使用电离的方法在 UiO-66 (Zr)-(COOH)₂ 框架中引入强 CO₂ 吸附位点, 即通过碱溶液 MOH (M=Li⁺, Na⁺, K⁺) 与 MOF 表面孤立的羧基发生中和反应, 可得到比普通阳离子交换反应更快的动力学反应速率和更高价态的阳离子。气体穿透实验表明, UiO-66 (Zr)-(COONa)₂ 在 V(CO₂)/V(N₂) 为 15:75 条件下, 分离选择性为 99.6, 是目前相同条件下 CO₂/N₂ 吸附选择性的最高值。

由于气体分子极性不同, 因此与功能基团的作用力就不同, 利用这种性质可以设计对特定气体具有选择性吸收的材料。Yang 等^[34] 合成了一种与 UiO-66 具有相同拓扑结构、表面含有孤立羧基的 UiO-66(Zr)-(COOH)₂, 通过理论计算得到 CO₂/N₂ 吸附选择性可达 56。Zana 等^[35] 利用溶剂热方法通过选择不同的有机配体合成了 UiO-66-NO₂-N [N=—NH₂, —(OH)₂, —(COOH)₂]。结果表明, 官能团化材料比表面积均有所缩小, 但是在低压条件下, CO₂ 的吸附量均高于 UiO-66, 其中用氯仿活化的 UiO-66-NO₂-NH₂ 对 CO₂/N₂ 吸附选择性达 64.77。Yang 等^[36-37] 的研究表明, 由于 UiO-66-NH₂ 中存在氨基, 因此其 CO₂ 吸附量比 UiO-66 有所提高, 且提高了燃煤烟气的 CO₂/N₂ 选择性。Molavi 等^[38] 以 UiO-66-NH₂ 为母体, 使用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)进行修饰改良, 得到 GMA-UiO-66。结果表明, 用 GMA 处理后, MOFs 的孔径缩小, 但其晶体结构、形态和热稳定性并未发生改变, 由于框架中同时引入了羟基、酯等多个极性官能团, 吸附位点增多, 因此 CO₂ 的吸附量比母体增加了 36%, CO₂/N₂ 吸附选择性也大幅提高。以上研究表明, 在 MOFs 骨架中引入极性官能团, 如 —NH₂、—COOH、—SO₃H 等, 可以提高 CO₂ 的吸附选择性。

UiO-66 骨架孔道由正八面体孔笼和正四面体孔笼组成, 孔开四壁, 没有孔壁阻隔, 孔隙空间没有

完全被利用。为了提高孔隙利用率, 在 UiO-66 中掺入一些层状材料形成的复合材料可以有效调节孔结构和孔径, 使孔径与 CO₂ 气体分子直径相匹配, 减少了自由体积的浪费, 增强了气体分子与孔壁之间的作用力。Cao 等^[39] 采用水热合成法制备了 UiO-66/GO 复合材料, 并研究了 GO 添加量对复合材料晶形、表面形貌和孔隙结构的影响。吸附实验表明: 在 298K、0.1MPa 条件下, UiO-66/GO-5 的 CO₂ 吸附容量为 3.37mmol/g, 比母体 UiO-66 的吸附量(2.27mmol/g)提高 48%; 在 298K、1.4MPa 条件下, UiO-66/GO-5 的 CO₂ 吸附容量为 10.85 mmol/g, 该吸附量比大多数 UiO-66 系列 MOFs 材料的吸附量高。

近年来, 将 MOFs 材料制备成膜材料成为研究的热点。UiO-66 天然的水热稳定性、结构的可调控性为制备高质量多孔 MOFs 薄膜提供了可能。由于单一的 MOFs 膜制备困难且用于制膜的 MOFs 种类较少, 一些研究者将 MOFs 粉末分散到其他有机物中来获得具有较好气体分离性能的混合载体膜。混合载体膜结合了有机物的成型性能和 MOFs 的扩散性能, 大幅度提高了气体分子在有机物中的溶解扩散能力, 提高了单一有机膜的气体吸附分离能力。对于致密、均匀的聚合物膜以及无定形的玻璃态或橡胶态的聚合物膜而言, 往往存在着 trade-off 现象, 即气体组分在膜材料中渗透性的提高往往伴随着气体组分选择性的下降, 这就使得该类膜材料对于气体分离的分离性能存在上限(称为 Robeson 上限)。Shen 等^[40] 将 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 纳米晶体嵌入聚醚嵌段酰胺(PEBA)聚合物中制备了混合基质膜。这种基于 UiO-66 的混合基质膜具有优异的结构稳定性和良好的气体分离性能。在 CO₂/N₂ 选择性实验中, UiO-66-NH₂-PEBA 混合基质膜 CO₂ 渗透能力达 130Barrer [1Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²·s·cmHg], CO₂/N₂ 的分离选择性为 72, 超越了聚合物膜的 Robeson 上限, 即获得了同时兼具高渗透性和高选择性的 CO₂/N₂ 分离膜材料, 有望应用于 CO₂ 捕获中。

Castarlenas 等^[41] 利用化学氧化法得到表面含有羧酸的 GO, 在水热条件下 GO 中的羧基与 UiO-66 的金属中心配位形成 UiO-66-GO 杂化材料, 将此杂化物填入到聚酰亚胺(PI)聚合物中, 形成混合基质膜。由于 MOFs 连接体的有机特性, 与传统无机填料相比, UiO-66-GO 与 PI 聚合物具有更强的

相互作用,同时 UiO-66 中纳米颗粒的存在进一步加强了填料-聚合物的相互作用并保留了 UiO-66 的结晶性质。实验结果表明,UiO-66-GO 填料具有优异的 CO_2/CH_4 分离性能。Maíra 等^[42]将 UiO-66(Zr)和 MIL-101(Cr)分散在聚氨酯膜中,制备了 MOFs 薄膜。研究发现,这种 MOFs 膜能够高效吸附分离 CO_2/N_2 气体,相比于成膜前拥有更好的气体吸附分离性能。

3 结语与展望

为提高 CO_2 吸附性能,可从 3 个方面着手对 UiO-66 材料进行改性:一是改变有机配体的选择,如有机配体分子链的长短可以直接调节孔径的大小,有机配体官能团的修饰可调节孔结构和孔表面基团极性,不同类型的有机配体可调节 MOFs 的网络拓扑结构;二是增加金属位点,常采用金属离子掺杂(如电离、化学还原)或离子交换的方法,增强气体与吸附材料的作用,从而提高 MOFs 对特定气体的吸附容量和吸附选择性;三是提高 MOFs 孔隙空间利用率,通常将 MOFs 材料与碳纳米管、GO、石墨烯、活性炭、金属等掺杂形成复合材料,该方法一方面有效调节了孔结构和孔径,另一方面层状材料的含氧基团与金属中心配位,使其片层附于 UiO-66 微晶边缘,在晶体结构中形成孔壁,增强了气体分子与孔壁的作用力,可进一步提高复合材料的吸附容量。

有关 UiO-66 系列材料结构优化以及性能开发的研究尽管取得一些成绩,但是目前还处于起步阶段,仍然有许多问题尚未解决。例如动态条件下, CO_2 的吸附能力尚不明确;在室温和低压条件下, CO_2 的工作容量有待提高;过程简单、能够使用大规模合成的方法仍需进一步开发;MOFs 膜的后功能化修饰研究还很少,能够制备成连续密堆积且能够应用于气体分离的膜材料仍面临很大挑战。但作为一种最具发展前景的分离存储 CO_2 的新型材料,UiO-66 系列材料展示出了优异的气体分离性能,有望在未来能源和环境中发挥重要作用。

参考文献

[1] Wolsky A M, Daniels E J, Jody B J. CO_2 capture from the flue gas of conventional fossil-fuel-fired power plants[J]. Prog, 1994, 13(3): 214-219.
[2] 国丽荣.燃煤电厂烟气二氧化碳吸附实验及热质传递性能研

究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.

- [3] 张新军.烟气 CO_2 捕集新技术及传质特性研究[D].山东:青岛科技大学,2014.
[4] 郭日生,彭斯震.碳捕集、利用与封存技术进展与展望[M].北京:科学出版社,2012.
[5] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(42): 13850-13851.
[6] Decoste J B, Peterson G W, Jasuja H, et al. Stability and degradation mechanisms of metal-organic frameworks containing the $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ secondary building unit[J]. J Mater Chem, 2013, 1(18): 5642-5650.
[7] Piscopo G, Polyzoidis A, Schwarzer M. Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications[J]. Micropor Mesopor Mater, 2011, 23(7): 1700-1718.
[8] Gomes S C, Luz I, Llabres I X FX, et al. Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[J]. Chem Eur J, 2010, 16(36): 11133-11138.
[9] Biswas S, Zhang J, Li Z B, et al. Enhanced selectivity of CO_2 over CH_4 in sulphonate-, carboxylate- and iodo functionalized UiO-66 frameworks[J]. Dalton Trans, 2013, 42(13): 4730-4737.
[10] Huang Y T, Qin W P, Li Z, et al. Enhanced stability and CO_2 affinity of a UiO-66 type metal-organic framework decorated with dimethyl groups[J]. Alton Trans, 2012, 41(31): 9283-9285.
[11] Nickerl G, Senkovska I, Kaskel S. Tetrazine functionalized zirconium MOF as an optical sensor for oxidizing gases[J]. Chem Commun, 2015, 51(12): 2280-2282.
[12] Saleem H, Rafique U, Davies R P. Micropor investigations on post-synthetically modified UiO-66- NH_2 for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Mesopor Mater, 2016, 221: 238-244.
[13] Valenzano L, Civalleri B, Chavan S. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory[J]. Chem Mater, 2011, 23(7): 1700-1718.
[14] 韩易潼, 刘民, 李克艳. 高稳定性金属有机框架 UiO-66 的合成与应用[J]. 应用化学, 2016, 33(4): 367-378.
[15] Ren J W, Langmi H W, North B C. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(2): 890-895.
[16] Schaate A, Roy P, Godt A, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: from nano to single crystals

- [J].Chem Eur J,2011,17(24):6643-6651.
- [17] Marshall R J, Hobday C L, Murphie C F, et al. Amino acids as highly efficient modulators for single crystals of zirconium and hafnium metal-organic frameworks[J].J Mater Chem A, 2016,4(18):6955-6963.
- [18] Katz M J, Brown Z J, Colon Y J. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J].Chem Commun, 2013, 49(82):9449-9451.
- [19] Vermoortele F, Bueken B, Bars L G, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr)[J].J Am Chem Soc, 2013,135(31):11465-11468.
- [20] Han Y T, Liu M, Li K Y, et al. Facile synthesis of morphology- and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: The role of hydrofluoric acid in crystallization[J].Cryst Eng Comm, 2015,17(33):6434-6440.
- [21] Abid H R, Ang H M, Wang Shaobin. Effects of ammonium hydroxide on the structure and gas adsorption of nanosized Zr-MOFs(UiO-66)[J].Nanoscale, 2012,4(10):3089-3094.
- [22] Petit C, Bandoz T J. MOF-graphite oxide composites: Combining the uniqueness of grapheme layers and metal-organic frameworks[J].Adv Mater, 2009,21(46):4753-4757.
- [23] Bandoz T J, Petit C. MOF/Graphite oxide hybrid materials: Exploring the new concept of adsorbents and catalysts[J].Adsorption, 2010,17(1):5-16.
- [24] Meilikhov M, Yussenko K, Esken D, et al. Metals @ MOFs-loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions [J].Eur J of Inorg Chem, 2010,24:3701-3714.
- [25] Rallapalli P B S, Raj M C, Patil D V, et al. Activated carbon@ MIL-101(Cr): A potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage[J].Int J Energy Res, 2013, 37(7):746-753.
- [26] Yang S J, Choi J K, Cho J H, et al. Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite[J].Chem Mater, 2009,21(9):1893-1897.
- [27] Prasanth K P, Rallapalli P, Raj M C, et al. Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-110 composite metal-organic framework[J].Int J of Hydrogen Energy, 2011,36(13):7594-7601.
- [28] Hu Z G, Zhang K, Zhang M, et al. A combinatorial approach towards water-stable metal-organic frameworks for highly efficient carbon dioxide separation[J].Chem Sus Chem, 2014,7(10):2791-2795.
- [29] Policicchio A, Zhao Y X, Zhong Q, et al. Cu-BTC/aminated graphite oxide composites as high-efficiency CO₂ capture media[J].Appl Mater Int, 2014,6(1):101-108.
- [30] Lau C H, Babarao R, Hill M R. A route to drastic increase of CO₂ uptake in Zr metal organic framework UiO-66[J].Chem Commun, 2013,49(35):3634-3636.
- [31] Hu Z G, Anjaiah N, Peng Yongwu, et al. Modulated hydrothermal synthesis of UiO-66(Hf)-type metal-organic frameworks for optimal carbon dioxide separation[J].Inorg Chem, 2016,55(3):1134-1141.
- [32] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. Trends in global CO₂ emissions, 2014 Report[R/OL][2014]http://www.pbl.nl/en/publications/2014/trends-in-global-CO₂-emissions-2014-report, 2014.
- [33] Hu Z G, Khurana M, Seah Y H, et al. Ionized Zr-MOFs for highly efficient post-combustion CO₂ capture[J].Chem Eng Sci, 2015,124(1):61-69.
- [34] Yang Q Y, Vaesen S, Ragon F, et al. A water stable metal-organic framework with optimal features for CO₂ capture[J].Angew Chem Int Ed, 2013,52(39):10316-10320.
- [35] Zana H R, Hussein R A, Sun H Q, et al. Bifunctionalized metal organic frameworks, UiO-66-NO₂-N (N = —NH₂, —(OH)₂, —(COOH)₂), for enhanced adsorption and selectivity of CO₂ and N₂[J].J Chem Eng, 2015,60(7):2152-2161.
- [36] Yang Q, Wiersum A D, Llewellyn P L, et al. Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration [J].Chem Comm, 2011,47(34):9603-9605.
- [37] Yang Q, Wiersum A D, Jobic H, et al. Understanding the thermodynamic and kinetic behavior of the CO₂/CH₄ gas mixture within the porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr): A joint experimental and modeling approach[J].J Phy Chem C, 2011,115(28):13768-13774.
- [38] Molavi H, Eskandari A, Shojaei A, et al. Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr)[J].Elsevier Inc, 2018,257(43):193-201.
- [39] Cao Y, Zhao Y X, Lv Z J, et al. Preparation and enhanced CO₂ adsorption capacity of UIO-66/grapheme oxide composites [J].J Ind Eng Chem, 2015,27:102-107.
- [40] Shen Jie, Liu Gongping, Huang Kang, et al. UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation[J].J Membr Sci, 2016,513(45):155-165.
- [41] Castarlenas S, Téllez C, Coronas J. Gas separation with mixed matrix membranes obtained from MOF UiO-66-graphite oxide hybrids[J].J Membr Sci, 2017,526:205-211.
- [42] Máira Andrade Rodrigues, Jéssica de Souza Ribeiro b, Elisângela de Souza Costa, et al. Nanostructured membranes containing UiO-66(Zr) and MIL-101(Cr) for O₂/N₂ and CO₂/N₂ separation[J].Sep Purif Technol, 2018,192:491-500.

收稿日期:2018-03-27

修稿日期:2018-07-20