

共价有机骨架材料的 CO₂ 捕获性能研究

刘秀英¹ 孟令广² 于景新¹ 李晓东¹

(1.河南工业大学理学院,郑州 450000;2.河南省肿瘤医院医疗装备部,郑州 450008)

摘 要 共价有机骨架材料(COFs)作为一类新型的纳米多孔晶体材料,由于具有表面积大、结构多样性、永久孔隙率高和热稳定性高等优点,在 CO₂ 捕获性能方面表现出优异的应用前景。简要介绍了 COFs 的合成及表征方法、描述 CO₂ 捕获性能的物理量。综述了几类 COFs 对 CO₂ 捕获性能的研究进展,如含硼类、三嗪类和亚胺类 COFs,并对它们的捕获性能进行了比较和总结,指出其优点和局限性。最后对未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词 共价有机骨架,多孔材料,CO₂ 捕获,温室效应

Study on carbon dioxide capture of covalent organic frameworks

Liu Xiuying¹ Meng Lingguang² Yu Jingxin¹ Li Xiaodong¹

(1.College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000;

2.Department of Medical Equipment, Henan Cancer Hospital, Zhengzhou 450008)

Abstract The increase of carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere has caused a series of environmental problems in recent years. Carbon capture and sequestration (CCS) has been proposed to alleviate its concentration. Covalent organic frameworks (COFs) possess many fascinating features, such as large surface area, structural diversity, high permanent porosity, high thermal stability and so on, which enables COFs potential and important applications in CO₂ capture from the mixed gases. The synthesis and characterization of COFs, physical quantities describing CO₂ capture performance and theoretical methods for studying CO₂ performance were briefly introduced. Research progresses of several kinds of COFs on CO₂ capture were reviewed in detail, including boron-based, triazine-based and imine-based COFs. Their CO₂ capture performances were compared, the advantages and limitations were summarized. Finally, a perspective in the field of COFs for CO₂ capture was pointed out.

Key words covalent organic frameworks, porous material, CO₂ capture, greenhouse effect

大气中温室气体浓度的增加是导致全球变暖的重要原因,并引起了一系列的环境问题,比如,极地冰盖融化、海平面上升和各种极端气候等^[1]。温室气体的主要成分是 CO₂,因此限制大气中 CO₂ 的浓度是控制全球气候变化的迫切需要。碳捕获和封存(CCS)是有效减缓这种困境的技术和策略,其中能够以低廉、高效和可持续方式捕获 CO₂ 一直是 CCS 追求的目标。目前捕获 CO₂ 的方法主要有化学吸附、低温蒸馏、膜分离和多孔材料吸附等^[2]。在化学吸附中,主要使用醇胺溶液对烟道气中的 CO₂ 进行吸附捕获,该方法已经被商业化使用,它可以大规模和高选择性地去除发电厂烟道气中的 CO₂。但是,醇胺溶液对设备的腐蚀、捕获过程能耗大和再生过程中的不稳定性是其应用的主要瓶颈^[3]。低温蒸馏

由于工艺复杂、能耗高和分离效果差等缺点大大限制了其应用^[4]。膜分离捕获的 CO₂ 浓度较低,且分离有效性不高^[2]。基于多孔固体材料的变压吸附或变温吸附法被认为是能够高效捕获 CO₂ 的方法之一^[5],目前科研工作者已经对大量多孔材料^[6-9][包括活性炭、沸石、金属有机骨架(MOFs)和共价有机骨架(COFs)等]在混合气体中对 CO₂ 的分离性能进行了研究,评估了对 CO₂ 捕获性能的可行性,并提出了提高 CO₂ 捕获能力的途径。

COFs 是一类新型的纳米多孔晶体材料,由于具有结构多样性、永久孔隙率高、热稳定性高和低密度等优点^[10-13],在 CO₂ 捕获性能领域掀起了研究热潮,并取得了丰硕成果。笔者首先介绍了 COFs 的合成和表征方法及描述 CO₂ 捕获性能的指标。然

基金项目:国家自然科学基金(11304079、11404094 和 11504088);国家留学基金(201508410255);河南省高等学校青年骨干教师基金(HNQG001316);河南工业大学青年骨干教师基金(2014YWQQ21)

作者简介:刘秀英(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为多孔纳米材料界面吸附热/动力学性能研究。

后综述了几类 COFs 在该领域的研究进展,并指出了其优势和局限性。最后对未来的研究方向进行了展望。

1 COFs 中 CO₂ 捕获性能的研究方法

1.1 COFs 的合成与表征

Yaghi 研究小组^[10]使用溶剂热合成法首次成功制备出 COFs,之后人们又探索了其他合成方法。目前用于 COFs 合成的方法主要有:溶剂热合成、离子热合成、微波合成和室温合成等^[14]。当 COFs 合成后,其孔道内和表面会存在一些未反应的有机配体、金属盐离子和溶剂分子等杂质,必须对其进行活化以去除这些杂质。COFs 的活化方法主要包括溶剂交换活化、高温煅烧活化、超临界 CO₂ 活化和超声活化等^[14]。活化过程对 COFs 的结构表征及其应用具有非常重要的影响。然后通过扫描电镜和透射电镜观察样品的形貌和微观结构,通过 X 射线光电谱进行元素分析,通过 N₂ 吸附/脱附实验获得样品的比表面积和孔径分布。

1.2 描述 CO₂ 捕获性能的指标

吸附容量、选择性和等量吸附热是评估多孔材料对 CO₂ 捕获性能重要的热力学参数。通过重量法或容量法可获得一定温度下吸附量随压力的变化关系,即吸附等温线,由此便可获得特定温度和压力下的吸附容量;通过对每个设定压力点进行即时分析,还可以进一步获得体系的动力学性质^[15]。

理想吸附溶液理论 (IAST) 可以准确预测 COFs 对两种混合气体的吸附选择性。具体方法是:由于烟道气的主要成分为 CO₂ 和 N₂,因此以获得的 CO₂ 和 N₂ 两种气体的吸附等温线数据为基础,将双点 Langmuir 模型和 IAST 理论结合起来,便可得到 COFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附选择性,从而了解 COFs 对 CO₂ 和 N₂ 的吸附分离性能。首先利用双点 Langmuir 模型对实验数据进行拟合[式(1)]:

$$q = q_A + q_B = \frac{q_{\text{sat},A} b_A p}{1 + b_A p} + \frac{q_{\text{sat},B} b_B p}{1 + b_B p} \quad (1)$$

式中,A 和 B 为两个独立的吸附点; q_i 和 $q_{\text{sat},i}$ 分别为吸附气体 i 的吸附量和饱和吸附量,mmol/g; b_i 为双位点 Langmuir 参数,Pa⁻¹。然后根据式(2)计算对 CO₂ 和 N₂ 两种混合气体的吸附选择性:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (2)$$

式中, P_i 为吸附气体 i 在混合气体中的分压,Pa; q_i 为单一气体 i 的吸附等温线中压力为 p_i 时对应的吸附量,mmol/g。

吸附热为吸附过程中产生的热量,可以反映吸附剂与吸附质之间相互作用的强弱,可通过 Clausius-Clapeyron 方程[式(3)]计算。

$$Q_{\text{st}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q \quad (3)$$

式中, Q_{st} 为等量吸附热,J/mol; R 为气体常数,8.31J/(mol·K); T 为温度,K; p 为压强,Pa。

根据多个温度下测得的吸附等温线计算等量吸附热随覆盖度(吸附量)的关系。

2 COFs 中 CO₂ 捕获性能方面的研究进展

2.1 含硼类 COFs

含硼类 COFs 是 Yaghi 研究小组^[10]于 2005 年成功合成的第一类 COFs。它是利用在加热后的有机合成中形成可逆的 B—O 键,有机结构单元通过一步法缩聚反应或共缩聚反应形成六元环或五元环 (B₃O₃ 和 C₂O₂B 环) 而合成的。Yaghi 等^[13]于 2009 年首次对以上 COFs 的 CO₂ 吸附性能进行了研究。研究表明,低压下 CO₂ 的吸附量主要取决于 COFs 的孔直径,而高压下取决于表面积和孔体积。Kahveci 等^[16]合成了具有 2D 中孔结构的三联丁烯衍生共价有机骨架(TDCOF-5),分别获得了其在 273 和 298K 下的 CO₂ 吸附等温线。结果表明,TDCOF-5 在 273K 和 1bar 下对 CO₂ 的吸附量为 47cm³/g,在 CO₂ 低覆盖度时的吸附热为 21.8kJ/mol。

人们广泛使用形成可逆的 B—O 键来合成 COFs,但 B—O 键的可逆性在潮湿环境中不稳定,从而大大限制了其实际应用。基于 B 能取代沸石酸性位中的 Al 这个常识,Du 等^[17]通过引入质子酸和 Lewis 碱缺陷位成功将 Si—O 键和 N 插入到二维共价有机骨架材料 COF-1 [(C₃H₂BO)₆(C₉H₁₂)₁]中以稳定含硼类 COFs。由此合成的类 COF-1 材料 APTES-COF-1 [(NC₃H₈SiO_{1.5})₁₆₁(C₃H₂BO)₆₆₁(C₉H₁₂)_{0.7}]在空气中表现出良好的稳定性,能稳定存在 4 个月。与 COF-1 类似,200℃ 以上热处理后,APTES-COF-1 也经历了不可逆的相变:由 AB 相变为 AA 相。APTES-COF-1 对 CO₂ 的吸附等温线表明,尽管其表面积比 COF-1 小,但在各种温度下都表现出与 COF-1 几乎相同的吸附能力。

以上含硼类 COFs 具有结晶度好、密度低、表面积大、热稳定性高和结构多样性等优点,但低压下相对低的 CO₂ 吸附容量和潮湿空气或水中的不稳定

性大大阻碍了其实际应用。经过合成处理后将特定官能团引入到含硼类 COFs 中可以提高它们的水稳定性^[18]。

2.2 三嗪类 COFs

第二类是三嗪类 COFs,它是由 Thomas 等^[19]于 2008 年首次使用离子热合成法制备而成的。将对苯二腈单体在 400℃ 反应,熔融 ZnCl₂ 作为反应溶剂和路易斯酸催化剂,成功合成出第一个具有 2D 结构的三嗪类 COFs(CTF-1),表面积为 1000m²/g。由于全氟烃不仅比其他相应的碳氢化合物具有更好的疏水性和憎油性,对 CO₂ 也显示出很强的亲和力,所以 Zhao 等^[20]于 2013 年利用四氟对苯二腈作为单体研究了全氟三嗪类 COFs(FCFT-1)的 CO₂ 捕获行为。FCFT-1 中氟的引入具有多个优点:(1)富氮骨架有利于 CO₂ 的吸附,而电负性高的氟则可以提高与 CO₂ 的静电相互作用;(2)氟基将微孔尺寸降低到 0.5nm 以下,有利于 CO₂ 的吸收和 CO₂/N₂ 的分离;(3)C—F 键的疏水性增强了吸附剂的耐水性;(4)中等吸附热使其易再生。通过对 FCTF-1 和 FCTF-1-600 的 CO₂ 吸附性能研究表明:二者均为 I 型吸附等温线和具有 0.46nm 的超微孔。在 273K 和 1bar 条件下的 CO₂ 吸附量顺序为 FCTF-1-600(124cm³/g) > FCTF-1(105cm³/g) > CTF-1-600(86cm³/g) > CTF-1(55cm³/g)。FCTF-1 在低覆盖度时表现出最高的吸附热,表明对 CO₂ 具有中度的亲和力。使用 IAST 理论基于 298K 和 1bar 条件下的单组分吸附等温线获得了 CO₂/N₂(10:90,体积比,下同)的选择性,依次为 31(FCTF-1) > 20(CTF-1) > 19(FCTF-1-600) > 13(CTF-1-600)。在 298K 和 1bar 下进行了 CO₂/N₂(10:90)混合气体的动态吸附柱实验,由此而得的 CO₂/N₂ 选择性为 152(FCTF-1-600) > 77(FCTF-1) > 21(CTF-1-600) > 18(CTF-1)。另外,他们也进行了 FCTF-1 在饱和水蒸汽中的穿透实验,获得了其在 298K 和 1bar 下对 CO₂/N₂(10:90)混合气体的选择性。结果发现,与干燥气体的分离相比,CO₂ 的吸附量仅减少了 12%,此时 CO₂/N₂ 的选择性为 66。再结合 FCTF-1 的再生性研究,可以推断 FCTF-1 在重复再生的连续性穿透实验中具有恒定的吸附能力和 CO₂/N₂ 选择性。

与含硼类 COFs 相比,尽管三嗪类 COFs 结晶度较差、结构完整性较差和孔隙度较小,但其具有优异的热稳定性和化学稳定性,所以三嗪类 COFs 具有高 CO₂ 容量、高选择性和理想的等量吸附热等优

点,即使水蒸汽存在也可在再生实验中保持高的 CO₂ 捕获性能,从而使它们成为理想的 CO₂ 捕获载体。

2.3 亚胺类 COFs

2009 年,Yaghi 研究组^[21]在乙酸溶液中通过乙醛和胺的脱水反应成功合成了第一个亚胺类 COFs(COF-300),它具有 5 重互穿结构的 3D 类金刚石结构。根据—C=N—键形成不同的共价键,目前共有两大类亚胺类 COFs:通过乙醛和胺的共缩聚反应形成“Schiff”类 COFs 和通过乙醛和胍类的共缩聚反应形成“hydrazine”类 COFs。2012 年,Kandambeth 等^[22]首次研究了亚胺类 COFs 对 CO₂ 的吸附行为。直到最近,穿透实验被用来评估亚胺类 COFs 在动态吸附条件下对 CO₂/N₂ 的分离能力^[23]。

Kandambeth 等^[22]报道了 2 种化学性质稳定的 2D COFs(TpPa-1 和 TpPa-2),它们是由 1,3,5-三甲酰基间苯三酚(TP)分别与 p-苯二胺(Pa-1)和 2,5-二甲基对苯二胺(Pa-2)通过可逆和不可逆路径合成的。TpPa-1 和 TpPa-2 在 77K 下的 N₂ 吸附等温线均为可逆的 I 型等温线,对应的表面积和孔体积分别为 535m²/g 和 1.25nm、339m²/g 和 1.35nm。TpPa-1 和 TpPa-2 在 273K 和 1bar 下对 CO₂ 的吸附量分别为 78 和 64cm³/g。使用 TP 和不同的二胺结构单元,如对二氨基联苯(BD),可以合成其他的亚胺类 COFs。比如,通过室温无溶剂化学机械研磨法成功合成了 TpBD COFs,它虽然只表现出一定的结晶度,但在沸水、酸和碱中具有很好的稳定性^[24],在 273K 和 1bar 下对 CO₂ 的吸附量为 43cm³/g。Chandra 等^[25]使用相似的结构单元和不同的官能团又合成了一系列 COFs。结果表明,它们在 273K 和 1bar 下 CO₂ 吸附量顺序为 TpPa-1 > TpPa-NO₂ > TpPa-2 > TpBD-(NO₂)₂ > TpBD > TpBDMe₂ > TpPa-F₄ > TpBD-(OMe)₂。

为了提高 2D COFs 的化学稳定性和结晶度,人们提出了一个新的策略,在—C=N—中心附近引入—OH 官能团,因此分子内可以产生 O—H…N=C 氢键作用以保护 COFs 的内部^[26]。与分子间不存在氢键的甲氧基取代的 DmaTph 相比,如此制备的 DhaTph 显示出更好的结晶度、化学稳定性和更高的孔隙率。DhaTph 和 DmaTph 都呈现出具有 H3 磁滞现象的可逆 IV 型等温线,其表面积分别为 1305 和 431m²/g。前者之所以表现出大的表面积是因为由于分子内较强的 O—H…N=C 氢键作用导致提高的结晶度引起的。在 273K 和 1bar 条件

下, DhaTph 和 DmaTph 的 CO_2 吸附量分别为 65 和 $37\text{cm}^3/\text{g}$ 。

亚胺类 COFs 已经被广泛应用于 CO_2 的捕获性能研究中, 与三嗪类 COFs 相比, 它具有更好的结晶度和结构完整性, 有利于精确调整孔径尺寸。与含硼类 COFs 相比, 它在大多数有机溶剂中是稳定的, 且对水不敏感, 这有利于对其进行合成后官能化处理。尤其是一些亚胺类 COFs 表现出非常好的水稳定性和化学稳定性, 有利于其再生和耐湿性。此外, 亚胺类 COFs 对 CO_2 的捕获性能还具有高选择性、大工作容量和中等吸附热等优点, 使其成为在 CO_2 捕获应用中最有潜力的材料之一。

3 结语与展望

通过对比不同种类 COFs 对 CO_2 的捕获性能发现, 尽管含硼类 COFs 具有较大的表面积、较高的孔体积和较好的结构完整性, 但亚胺类和三嗪类 COFs 具有大的 CO_2 吸附容量、高的 CO_2/N_2 选择性, 合适的吸附热。如果再考虑到水稳定性和化学稳定性的话, 可以推断, 亚胺类和三嗪类 COFs 在 CO_2 捕获应用中前景更加广阔。

尽管 COFs 在 CO_2 的捕获领域中显示出较好的应用前景, 但目前合成出的 COFs 种类还比较有限, 性能研究也处于起步阶段, 所以要实现工业化应用, 仍然存在一些问题需要深入研究。以下几个方面将是今后的研究热点: (1) 探索新的合成方法, 因为目前只有很少的缩聚反应可用于 COFs 合成, 寻找能够形成稳定的共价键以提高 COFs 稳定性的合成方法将是未来的研究方向之一; (2) 进一步优化 COFs 的合成条件, 扩大它们在 CO_2 捕获中的工业应用; (3) 开拓 COFs 的穿透实验, 评估水和酸性气体对 CO_2 捕获性能的影响; (4) 进一步研究 COFs 对混合气体中 CO_2 的分离性能, 尤其是 CO_2/H_2 和 CO_2/CH_4 分离, 因为理论研究结果已表明, COFs 在 CO_2/H_2 和 CO_2/CH_4 的分离性能与目前常用的分子筛和 MOFs 材料相当; (5) 研究 COFs 对 CO_2 捕获性能的吸附动力学, 因为大多数 COFs 表现出物理吸附而不是化学吸附, 动力学性能可以由 CO_2 扩散速率控制。

参考文献

[1] Hartmann D L, Klein Tank A M G, Rusticucci M, et al. Climate change 2013: the physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of the interg-

- overnmental panel on climate change [M]. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2013, 159-161.
- [2] 吕坤, 林震川, 韦煦, 等. 多孔材料应用于二氧化碳捕获的理论模型与模拟方法[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2015, 29(12): 108-113.
- [3] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO_2 capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 1652-1654.
- [4] 徐凯. 回收烟气中二氧化碳技术研究[J]. 化工设计, 2009, 19(2): 11-13.
- [5] Férey G, Serre C, Devic T, et al. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(2): 550-562.
- [6] Meek S T, Greathouse J A, Allendorf M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. Adv Mater, 2011, 23(2): 249-267.
- [7] Jiang J, Babarao R, Hu Z. Molecular simulations for energy, environmental and pharmaceutical applications of nanoporous materials: from zeolites, metal-organic frameworks to protein crystals[J]. Chem Soc Rev, 2011, 42(2): 3599-3612.
- [8] Lin L C, Berger A H, Martin R L, et al. In silico screening of carbon-capture materials[J]. Nature Mater, 2012, 11(11): 633-641.
- [9] Wilmer C E, Farha O K, Bae Y S, et al. Structure-property relationships of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(12): 9849-9856.
- [10] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [11] Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(2): 548-568.
- [12] Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(18): 6010-6022.
- [13] Furukawa H, Yaghi O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(25): 8875-8883.
- [14] 仲崇立, 刘大欢, 杨庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 17-20.
- [15] 马晓玉. 多孔碳材料的设计制备与吸附性能[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
- [16] Kahveci Z, Islamoglu T, Shar G A, et al. Targeted synthesis of a mesoporous triptycene-derived covalent organic framework [J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(8): 1524-1527.
- [17] Du Y, Calabro D, Wooler B, et al. One step facile synthesis of amine-functionalized COF-1 with enhanced hydrostability[J]. Chem Mater, 2015, 27(5): 1445-1447.
- [18] Brucks S D, Bunck D N, Dichtel W R. Functionalization of 3D covalent organic frameworks using monofunctional boronic acids[J]. Polymer, 2014, 55(1): 330-334.
- [19] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. Angew Chem Int Edit, 2008, 47(18): 3450-3453.

(下转第 242 页)