

双金属 MOF-74 的合成及其气体吸附分离性能研究

安晓银 鲁金明* 刘毅 杨建华 张艳 张雯

(大连理工大学化工与环境生命学部,大连 116024)

摘 要 采用溶剂热法合成了同时含 Co、Ni 的双金属 MOF-74 材料,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、N₂ 物理吸附仪、电感耦合等离子体发射光谱仪等表征手段分析了材料的形貌、结构及性质,并对其在室温、0~100kPa 条件下的 CO₂ 吸附性能及 CO₂/N₂ 分离性能进行了研究。结果表明,双金属 MOF-74 保持了 MOF-74 的晶型结构,但晶体尺寸有所减小。气体吸附分离测试结果表明: Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂ 的吸附量最大,达到 4.77mmol/g,较单金属 Co-MOF-74 提高了 13.30%左右; Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂/N₂ 的理想分离系数为 25,较 Co-MOF-74 提高了 66.67%左右。经过 4 次循环实验 Ni₂₅Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量仍为 4.75mmol/g,表现出优异的再生性能。

关键词 金属有机骨架材料, CO₂ 吸附, 双金属化, CO₂/N₂ 分离

Synthesis of bimetallic MOF-74 and its gas adsorption and separation properties

An Xiaoyin Lu Jinming Liu Yi Yang Jianhua Zhang Yan Zhang Wen

(Faculty of Chemical, Environment and Biological Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Bimetallic MOF-74 materials containing both Co and Ni were synthesized by solvothermal method. The structure, morphology and adsorption properties were characterized by XRD, SEM, N₂ gas adsorption and ICP-AES. Meanwhile, the CO₂ adsorption and CO₂/N₂ separation performances of the materials at room temperature and 0~100kPa were studied. The result showed that bimetallic MOF-74 materials retained the same crystal structure as the single metal MOF-74, but the morphology changed and the crystal size decreased. Results of CO₂ adsorption test showed that the bimetallic material Ni₂₅Co-MOF-74 exhibited the largest CO₂ adsorption capacity of 4.77mmol/g, which was 13.30% higher than that of Co-MOF-74, and the ideal separation factor for CO₂/N₂ reached 25, which was 66.67% higher than that of Co-MOF-74. The CO₂ adsorption capacity of Ni₂₅Co-MOF-74 after four cycles remained 4.75mmol/g, therefore implying excellent regeneration performance.

Key words metal-organic frameworks material, CO₂ adsorption, bimetalization, CO₂/N₂ separation

近年来,随着化石燃料的大量消耗,大气中 CO₂ 的含量逐年增加^[1]。基于节能减排的环保要求,新型 CO₂ 捕集、存储和利用技术的研究开发迫在眉睫。目前常用的 CO₂ 捕获技术主要包括吸附法^[2]、膜分离法^[3]、低温分离法^[4]、电化学分离法^[5]、吸附法^[6]等,其中吸附法因温度、压力适用范围广被认为是最可行的技术之一^[7]。尽管沸石、活性炭等传统固体吸附剂已被广泛应用于吸附过程,但依然存在吸附量较低、选择性较差等缺点^[8]。作为一种

新型多孔材料,金属有机骨架材料(MOFs)是由金属离子和有机配体自组装而成的杂化材料,因具有气体吸附量较大、孔径结构可调等优势^[9],被认为是捕集 CO₂ 的理想材料。MOFs 结构中一般仅含有一种金属,为增加 MOFs 结构的丰富性及性能的多样性,多金属中心的 MOFs 得到广泛研究^[10-11]。李志华等^[12]通过一步合成法得到金属比例可调的双金属材料 MnCo-MOF-74,发现双金属材料 Mn_{0.78}Co_{1.22}-MOF-74 的比表面积较单金属材料 MOF-74 提

基金项目:中央高校基本科研业务费专项项目(DUT15ZD(G)03),(DUT16RC(3)103)

作者简介:安晓银(1995-),女,硕士研究生,主要从事金属有机骨架材料制备及其气体吸附性能研究。

联系人:鲁金明(1972-),男,副教授,主要从事新型 CO₂ 捕集及催化转化技术研究工作。

高约 10%, 并且 O_2 吸附性能也提高 10% 左右。Gurpreet 等^[13] 在室温条件下合成了双金属材料 ZnCo-ZIF-8, 该材料具有与 ZIF-8 相同的结构和孔道, 并且 ZnCo-ZIF-8 的 CO_2 和 H_2 吸附性能比 Zn-ZIF-8 分别提高了 30% 和 23%。Jiao 等^[14] 通过溶剂热法合成了双金属材料 MgCo-MOF-74 和 Mg-Ni-MOF-74, 发现在 Mg-MOF-74 中掺入摩尔分数 16% 的 Ni 元素后, MgNi-MOF-74 表现出更优异的水稳定性。

众多 MOFs 材料中, M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni, Zn, Mn, Fe) 由于性能独特而被广泛研究^[15-17]。M-MOF-74 由二价金属离子和有机配体 2,5-二羟基对苯二甲酸(DOBDC)自组装而成, 拥有三维蜂窝状空间结构和 1.1~1.2nm 的一维六方孔道, 同时孔道内拥有大量的开放金属位点, 因此其对 CO_2 的吸附量很大^[18-19]。在 M-MOF-74 系列材料中, 虽然不同金属拥有不同的配位方式, 但 MOF-74 具有独特的无限次级结构^[20], 这使得其对于不同的金属更具容错性, 因此成为研究多金属中心 MOFs 材料的理想对象^[21]。

基于此, 本研究通过溶剂热法制备了同时含有 Co、Ni 的双金属 MOF-74 材料——NiXCo-MOF-74, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等对合成的双金属材料进行了表征, 并研究了材料的 CO_2 吸附性能及 CO_2/N_2 分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 六水合硝酸镍 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; DOBDC (纯度 $\geq 99\%$), 阿拉丁试剂公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水甲醇(纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇(纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 去离子水(纯度 $\geq 99.9\%$), 实验室自制; CO_2 (纯度 $\geq 99.9\%$), 大连特种气体有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, Smartlab 型), 日本 Rigaku 公司; 扫描电子显微镜(SEM, QUANTA450 型), 美国 FEI 公司; 热重分析仪(TG, SDTQ600 型), 美国 TA 公司; N_2 物理吸附仪(ASAP2020 型), 美国麦克公司; 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, Optima 2000 型), 美国 Perkin Elmer 公

司; X 射线能量色散谱仪(EDS, QUANTA450 型), 美国 FEI 公司。

1.2 双金属材料 NiXCo-MOF-74 的制备过程

MOF-74 的合成方法见参考文献^[22], 实验过程中进行了适当调整。

单金属材料 Co-MOF-74 的制备: 按照配比分别称量 0.7209g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.1485g DOBDC, 溶于 60mL DMF、无水乙醇及去离子水的混合体系(三者体积比为 1:1:1)中, 将混合液超声一段时间至反应物完全溶解, 得到均一的棕红色合成液。将合成液转移至含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于 100℃ 烘箱中晶化 24h。晶化完成后, 自然冷却至室温, 将产物收集到离心管中离心 1 次, 再用 DMF 洗涤 3 次, 以除去未完全反应的反应物, 之后再用无水甲醇浸渍 4d 以置换出 DMF, 每 12h 更换一次溶剂, 浸渍完成后放入 100℃ 鼓风烘箱干燥 12h, 最后将干燥的产物置于管式炉中, 于 150℃ 真空活化 12h, 以释放金属位点上的溶剂分子, 得到的棕红色固体即为目标产物 Co-MOF-74。

双金属材料 NiXCo-MOF-74 的合成: 保持金属离子总物质量不变, 以 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 作为镍源, 改变其与 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在合成液中的比例, 采用上述方法合成出同时含有 Co、Ni 的双金属材料 NiXCo-MOF-74, 其中 X 代表合成液中 Ni^{2+} 占金属离子总量的摩尔分数。根据 Ni^{2+} 掺杂量(摩尔分数, 下同), 合成的样品分别记作 Ni12.5Co-MOF-74、Ni25Co-MOF-74、Ni37.5Co-MOF-74、Ni50Co-MOF-74、Ni75Co-MOF-74、Ni100Co-MOF-74。不同类型 MOF-74 材料的组成见表 1。

表 1 不同类型 MOF-74 材料的组成

样品	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /g	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /g	DOBDC/g	DMF/mL	乙醇/mL	去离子水/mL
Co-MOF-74	0.7209	0	0.1485	20	20	20
Ni12.5Co-MOF-74	0.6308	0.0900	0.1485	20	20	20
Ni25Co-MOF-74	0.5406	0.1800	0.1485	20	20	20
Ni37.5Co-MOF-74	0.4506	0.2701	0.1485	20	20	20
Ni50Co-MOF-74	0.3606	0.3600	0.1485	20	20	20
Ni75Co-MOF-74	0.1800	0.5403	0.1485	20	20	20
Ni100Co-MOF-74	0	0.7203	0.1485	20	20	20

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 测试条件: $CuK\alpha$ (波长 $\lambda = 0.154nm$) 射线, 电压 40kV, 电流 100mA, 测试范围 5~50°, 扫描速度 8(°)/min,

步长 0.02° ; 采用扫描电子显微镜分析样品形貌, 扫描电压 3.0 kV , 工作距离 10 mm , 测试前对样品进行喷金处理; 采用热重分析仪对样品进行热稳定性测试, 测试条件: 氮气气氛, 流速 50 mL/min , 从室温程序升温至 600°C , 升温速度 10°C/min ; 采用 N_2 物理吸附仪表征样品孔结构; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析样品中元素分布情况。

1.4 CO_2 吸附性能测定

使用高真空电子天平测试系统对样品进行 CO_2 吸附性能测试。测试过程主要包括吸附剂真空热脱附、气体吹扫及吸附实验 3 个步骤。称量一定量的样品置于系统样品室, 在一定真空度下对样品进行热脱附, 以除去样品孔道中的溶剂分子等杂质; 热脱附完成后, 用待测气体吹扫吸附测试系统, 以减小系统中其他残余气体对吸附结果的影响; 吸附实验过程中, 通过改变系统内压力, 测定样品在室温、 $0\sim 100\text{ kPa}$ 压力范围内的吸附等温线及 100 kPa 时的吸附量。

通过平衡重量法计算样品对目标气体的吸附量。吸附量计算方法见式(1):

$$C = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000}{m_0 \times 44} \quad (1)$$

式中, C 为样品的吸附量, mmol/g ; m_1 为样品在特定压力下的平衡吸附量, mg ; m_0 为样品的初始质量, mg 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Co-MOF-74 及 NiXCo-MOF-74 样品的 XRD 谱图。由图可知, 双金属 NiXCo-MOF-74 具有与单金属 Co-MOF-74 相同的衍射峰数量及出峰位置, 说明 Ni^{2+} 的引入并未改变材料的晶体结构, NiXCo-MOF-74 依然拥有 MOF-74 的特征结构。其中, Ni^{2+} 掺杂量为 25% (摩尔分数, 下同) 的 $\text{Ni}_{25}\text{Co-MOF-74}$ 的 XRD 衍射峰强度最大, 说明样品结晶情况最好。

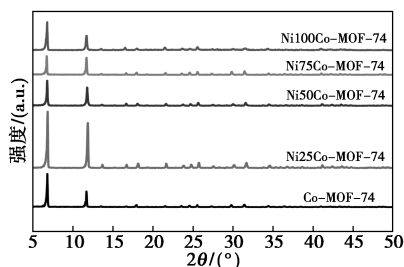


图 1 Co-MOF-74 及 NiXCo-MOF-74 样品的 XRD 谱图

在 Ni^{2+} 掺杂量为 12.5% 、 25% 、 37.5% 、 50% 条件下, 考查了 Ni^{2+} 的引入对材料晶体结构的影响。 Ni^{2+} 掺杂量不同的 NiXCo-MOF-74 样品的 XRD 谱图见图 2。由图可以看出: $\text{Ni}_{25}\text{Co-MOF-74}$ 的 XRD 特征峰强度依然最大, 说明当 Ni^{2+} 掺杂量为 25% 时, 材料的结晶情况最好, 更有利于形成双金属 MOF-74 晶体。这可能是因为 Ni^{2+} 的离子半径 (69 pm , $1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$) 小于 Co^{2+} (74.5 pm) 的离子半径, Ni^{2+} 进入 MOF-74 骨架时不会造成材料骨架扩张受力不均, 从而避免了晶体产生缺陷, 且 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的相对原子质量相近 (分别为 58.9 g/mol 和 58.7 g/mol) 以及 MOF-74 具有独特的无限次级结构使得 MOF-74 结构对于 2 种不同的金属有更强的容错性, 同时 Ni^{2+} 较 Co^{2+} 具有更强的稳定性, 因此适量 Ni^{2+} 的掺入能够改善材料的结晶情况; 而对于双金属 NiXCo-MOF-74 而言, 随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加, 样品的 XRD 特征峰强度逐渐减弱, 这表明 Ni^{2+} 的掺杂量存在一个临界值即 25% , 当掺杂量超过该值时, 会影响样品的晶型结构。

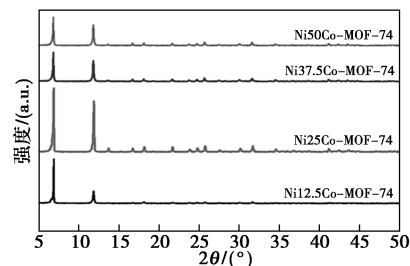


图 2 Ni^{2+} 掺杂量不同的 NiXCo-MOF-74 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 3 为 Co-MOF-74 及 $\text{Ni}_{25}\text{Co-MOF-74}$ 的 SEM 图。由图可知, 单金属 Co-MOF-74 为细长的棒状晶体, 而双金属 $\text{Ni}_{25}\text{Co-MOF-74}$ 呈纺锤状, 且尺寸有所减小。这可能是由于 Ni^{2+} 的掺入使得材料由较小晶粒聚集成尺寸较大晶体的过程放缓, 金属中心对 MOFs 材料的生长过程有重要影响, 双金属中心的存在会改变晶体生长过程, 从而引起晶体形貌

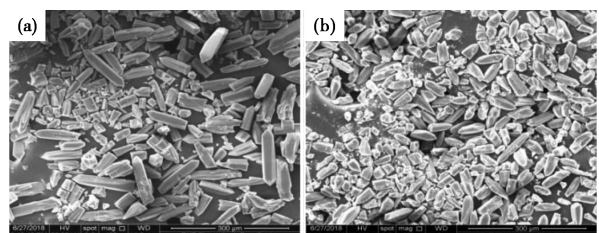


图 3 Co-MOF-74 (a) 及 $\text{Ni}_{25}\text{Co-MOF-74}$ (b) 的 SEM 图

尺寸的微小变化^[23], MOF-74 材料的生长也遵循这一规律。

2.3 EDS 分析

为了确定 Ni₂₅Co-MOF-74 晶体中金属元素的分布情况, 对其进行了 EDS 分析, 结果见图 4。从元素分布的映射图可以看出, Co、Ni 这 2 种元素均匀分散在 Ni₂₅Co-MOF-74 晶体中, 未观察到元素在某一区域局部集中的情况, 说明 Ni₂₅Co-MOF-74 的合成并非 Co-MOF-74 和 Ni-MOF-74 之间简单的物理混合, Co、Ni 能够均匀地组装在 MOF-74 的结构单元上, 形成与单金属 MOF-74 同构的双金属 MOF-74 结构。

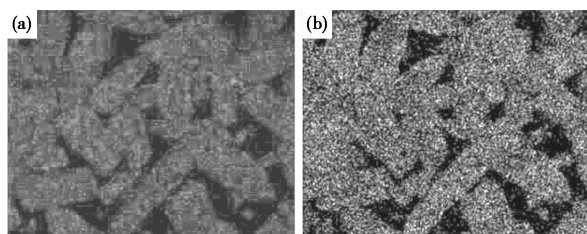


图 4 Ni₂₅Co-MOF-74 中金属元素的 EDS 映射图
[(a)Co 元素; (b)Ni 元素]

2.4 ICP-AES 分析

为确定双金属材料 NiXCo-MOF-74 中金属元素 Co、Ni 的含量, 对样品进行 ICP-AES 测试, 结果见表 2。从表可知, 样品中确实同时存在 Co、Ni 金属元素, 但 2 种金属元素在产物中的比例与合成液中的投料比有所差异, 固体产物中 Ni 的实际掺杂量总是小于合成液中 Ni 的掺杂量, 这一结果与文献已报道的合成混合金属或混合配体 MOFs 材料测试结果一致^[24-25]。这是因为不同金属离子与同一配体的配位模式存在差异, 在该合成条件下, Ni²⁺ 与配体的配位反应速率小于 Co²⁺ 与配体的配位反应速率, 因此部分 Ni²⁺ 只能以金属盐的形式存在于有机溶剂中。

表 2 NiXCo-MOF-74 样品 ICP-AES 测定结果

样品	投料比 [n(Co):n(Ni)]	MOF 中 2 种 元素之比 [n(Co):n(Ni)]	Ni 实际 掺杂量/ %
Ni _{12.5} Co-MOF-74	7:1	7.933:1	11.194
Ni ₂₅ Co-MOF-74	3:1	3.538:1	22.040
Ni _{37.5} Co-MOF-74	1.67:1	2.097:1	32.289
Ni ₅₀ Co-MOF-74	1:1	1.349:1	42.564
Ni ₇₅ Co-MOF-74	1:3	0.471:1	67.991

2.5 比表面积及孔结构分析

图 5 为 Co-MOF-74 及 Ni₂₅Co-MOF-74 的 N₂ 吸附-脱附等温线图。由图可知: Co-MOF-74 和 Ni₂₅Co-MOF-74 的 N₂ 吸附-脱附曲线基本一致, 吸附曲线为典型的 I 型吸附等温线, 表明材料骨架中引入 Ni²⁺ 后, 材料结构并未发生大的改变, 材料孔型仍以微孔为主。

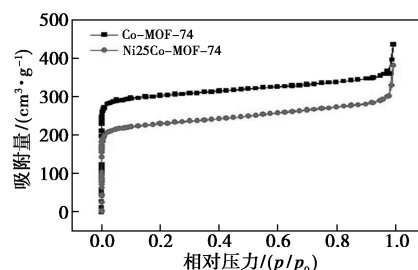


图 5 Co-MOF-74 及 Ni₂₅Co-MOF-74 的 N₂ 吸附-脱附等温线图

Co-MOF-74 和 Ni₂₅Co-MOF-74 的孔结构参数见表 3。由表可知, 将 Ni²⁺ 引入骨架并未导致材料的比表面积及孔体积大幅下降, 表明掺杂 Ni²⁺ 后 Ni₂₅Co-MOF-74 仍具有良好的孔结构。

表 3 Co-MOF-74 和 Ni₂₅Co-MOF-74 的孔结构参数

样品	比表面积/ (m²·g⁻¹)	孔体积/ (cm³·g⁻¹)	微孔体积/ (cm³·g⁻¹)
Co-MOF-74	1168	0.56	0.48
Ni ₂₅ Co-MOF-74	1066	0.54	0.43

2.6 气体吸附分离性能研究

在室温、0~100kPa 条件下, 考察了 Co-MOF-74 及 NiXCo-MOF-74 样品对 CO₂ 的吸附性能, 吸附等温线图见图 6。

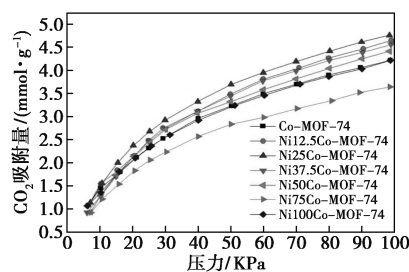


图 6 Co-MOF-74 及 NiXCo-MOF-74 样品对 CO₂ 的吸附等温线图

从图 6 可以看出: 与单金属材料 Co-MOF-74 相比, 双金属材料 Ni_{12.5}Co-MOF-74、Ni₂₅Co-MOF-74、Ni_{37.5}Co-MOF-74 及 Ni₅₀Co-MOF-74 对 CO₂ 的吸附能力均有不同程度的提高, 其中

Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂ 的吸附量最大,达到 4.77mmol/g,比 Co-MOF-74 的吸附量提高约 13.30%;但 N₂ 吸附-脱附测试结果显示 Ni₂₅Co-MOF-74 的比表面积及孔体积均小于 Co-MOF-74,这说明在低压条件(0~100kPa)下 CO₂ 的主要吸附位点是材料孔道内大量的不饱和金属位点,而材料的孔结构参数及比表面积对吸附性能影响不大^[26-27]。当材料骨架中的不饱和金属中心 Co²⁺ 被 Ni²⁺ 部分取代时会产生混合金属位点,可提高对 CO₂ 的吸附强度,且 Ni²⁺ 为不饱和位点,因此吸附效果更强。但当 Ni²⁺ 掺杂量增至 75%时,Ni₇₅Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量明显小于 Co-MOF-74,说明掺杂过量的金属离子会影响材料的结晶情况,进而使材料吸附量明显下降。

为考察对 CO₂/N₂ 吸附选择性的影响,在室温、0~100kPa 条件下,对 Co-MOF-74 及 Ni₂₅Co-MOF-74 进行 CO₂、N₂ 吸附性能研究,吸附等温线图见图 7。从图可以看出,Co-MOF-74 对 CO₂ 及 N₂ 的吸附量分别为 4.22mmol/g、0.27mmol/g,而 Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂ 及 N₂ 的吸附量分别为 4.77mmol/g、0.19mmol/g,CO₂ 与 N₂ 的理想分离系数从 15 提高至 25,分离性能提高了约 66.67%。这是因为低压条件下 MOF-74 的 CO₂ 吸附性能主要取决于孔道内的不饱和金属位点,这些位点都是拥有很高电荷密度的吸附位,而 CO₂ 的四极矩($13.4 \times 10^{-40} \text{Cm}^2$,字母 C 表示库仑)远大于 N₂ 的四极矩($4.7 \times 10^{-40} \text{Cm}^2$),且 CO₂ 的可极化度为 26.3×10^{-25} ,N₂ 的可极化度仅为 17.6×10^{-25} 。将 Ni²⁺ 引入 Co-MOF-74 骨架时,一方面会产生混合不饱和金属位点^[28],另一方面过渡金属中 Ni²⁺ 周围电荷密度最高,而 Co²⁺ 具有最高极化率,且 Ni²⁺ 的掺杂增强了材料结构的稳定性,这也有利于 CO₂ 的吸附,上述原因使得双金属材料 NiXCo-MOF-74 对 CO₂ 的亲合力强于对 N₂ 的亲合力,所以 Ni₂₅Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量比 Co-MOF-74 提高了约 13.3%,而对 N₂ 的吸附量则下降了约 29%,表明其对 CO₂/N₂ 的分离性能提高。

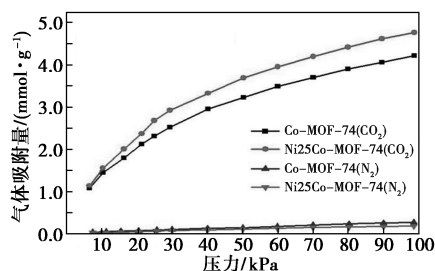


图7 Co-MOF-74 及 Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂、N₂ 的吸附等温线图

2.7 再生性能研究

吸附剂的再生能力对其实际应用会产生重要影响。对吸附和分离性能最优的 Ni₂₅Co-MOF-74 进行循环实验,循环 4 次后 Ni₂₅Co-MOF-74 吸附 CO₂ 的再生性能见图 8。由图可知,首次循环实验时 Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂ 的吸附量为 4.77mmol/g,第 2 次循环实验时 CO₂ 吸附量为 4.73mmol/g,第 3 次循环实验时 CO₂ 吸附量为 4.76mmol/g,第 4 次循环实验时 CO₂ 吸附量为 4.75mmol/g。在吸附-脱附过程中,Ni₂₅Co-MOF-74 对 CO₂ 的吸附量没有明显降低,说明 Ni₂₅Co-MOF-74 在 CO₂ 吸附-脱附过程中能够保持较高的稳定性,即材料具有优异的再生性能,有利于其在 CO₂ 捕集领域的应用。

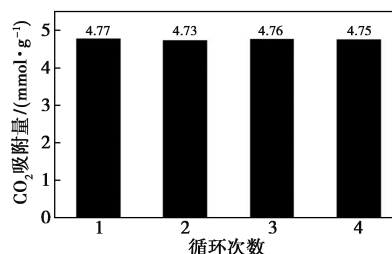


图8 循环 4 次后 Ni₂₅Co-MOF-74 吸附 CO₂ 的再生性能

3 结论

(1)采用溶剂热法成功合成了双金属材料 NiXCo-MOF-74。双金属材料 NiXCo-MOF-74 与单金属材料 Co-MOF-74 具有相同的晶型结构,晶体由棒状逐渐变化为纺锤状,晶体尺寸有所减小。

(2)EDS 分析表明,Co、Ni 这 2 种金属元素能够均匀分散在双金属 NiXCo-MOF-74 晶体中。ICP-AES 测试表明,Co、Ni 金属元素能够同时组装在 MOF-74 的无机单元中形成双金属材料 NiXCo-MOF-74,但固体材料中 Ni 的含量小于合成液中 Ni 的掺杂量,这是因为 Ni²⁺ 与配体的配位反应速率小于 Co²⁺。

(3)CO₂ 吸附性能及 CO₂/N₂ 分离性能测试结果表明,Ni₂₅Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量最大,可达 4.77mmol/g,比 Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量提高约 13.3%,且其对 CO₂/N₂ 的理想分离系数由 15 增至 25,分离性能比 Co-MOF-74 提高约 66.67%,说明在 0~100kPa 条件下 CO₂ 的主要吸附位点是材料孔道内大量的不饱和金属位点,而材料的孔结构参数及比表面积对吸附性能影响不大。

(4) 经过 4 次循环后, Ni₂₅Co-MOF-74 的 CO₂ 吸附量仍可达 4.75 mmol/g, 说明该材料再生性能优异, 为 MOFs 材料在气体吸附分离中的应用提供了新的途径。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Zhao B, Su Y, Tao W, et al. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: a state-of-the-art review [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 9: 355-371.
- [3] Shekhah O, Liu J, Fischer R A, et al. MOF thin films: existing and future applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, (40): 1081-1106.
- [4] Yousef A M, El-Maghlany W M, Eldrainy Y A, et al. New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO₂ capture [J]. *Energy*, 2018, 156: 328-351.
- [5] Tong J, Zhang L, Han M, et al. Electrochemical separation of CO₂ from a simulated flue gas with high-temperature ceramic-carbonate membrane: new observations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 477: 1-6.
- [6] Nie Lijuan, Mu Yuanyuan, Jin Junsu, et al. Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26: 2303-2317.
- [7] Zhang Zhijuan, Zhao Yonggang, Gong Qihan. MOFs for CO₂ capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity [J]. *Chem Comm*, 2013, 44(49): 653-661.
- [8] Zhang Zhangjing, Yao Zizhu, Xiang Shengchang, et al. Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation [J]. *Energy & Environment Science*, 2014, 5(7): 2868-2899.
- [9] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 16(43): 5415-5418.
- [10] Burrows A D. Mixed-component metal-organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 11(13): 3623-3642.
- [11] Yang X, Xu Q. Bimetallic metal-organic frameworks for gas storage and separation [J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 1450-1455.
- [12] 李志华, 刘鸿, 宋凌勇, 等. 双金属功能化的 MOF-74 合成及气体吸附性能 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(2): 237-242.
- [13] Gurpreet Kaur, Rohit K Rai, Tyagi D. Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO₂ and H₂ uptakes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 39(4): 14932-14938.
- [14] Jiao Y, Morelock C R, Burtch N C, et al. Tuning the kinetic water stability and adsorption interactions of Mg-MOF-74 by partial substitution with Co or Ni [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(49): 12408-12414.
- [15] Yu D, Yazaydin A O, Lane J R, et al. A combined experimental and quantum chemical study of CO₂ adsorption in the metal-organic framework CPO-27 with different metals [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(9): 3544.
- [16] Easun T L, Moreau F, Yan Y, et al. Structural and dynamic studies of substrate binding in porous metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(1): 239-274.
- [17] 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.
- [18] Zhang Y, Lucier B E G, Huang Y. Deducing CO₂ motion, adsorption locations and binding strengths in a flexible metal-organic framework without open metal sites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 12(18): 8327-8341.
- [19] Wendy Queen L, Hudson M R, Bloch E D. Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal-organic frameworks M₂(dobdc) (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [J]. *Chemical Science*, 2014, 5(5): 4569-4581.
- [20] Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(5): 1504-1518.
- [21] Wang L J, Deng H, Furukawa H, et al. Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(12): 5881-5883.
- [22] Chen S, Xue M, Qiu S. Rational design and synthesis of Ni_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 5(3): 20145-20152.
- [23] Liu J, Zheng J, Barpaga D, et al. A tunable bimetallic MOF-74 for adsorption chiller applications [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 2018(7): 885-889.
- [24] Villajos J A, Orcajo G, Martos C, et al. Co/Ni mixed-metal sited MOF-74 material as hydrogen adsorbent [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(15): 5346-5352.
- [25] Liu J, Thallapally P K, McGrail B P, et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(6): 2308-2322.
- [26] Yazaydin A O, Snurr R Q, Park T, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(51): 18198-18199.
- [27] Botas J A, Calleja G, Orcajo M G. Cobalt doping of the MOF-5 framework and its effect on gas-adsorption properties [J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5300-5303.
- [28] Orcajo G, Villajos J A, Martos C, et al. Influence of chemical composition of the open bimetallic sites of MOF-74 on H₂ adsorption [J]. *Adsorption*, 2015, 21(8): 589-595.

收稿日期: 2018-11-28

修稿日期: 2019-12-16