

新型金属有机框架材料对二氧化碳捕获的研究进展

徐志平 朱刚^{通讯作者}

西南林业大学，云南昆明，650224；

摘要：随着全球气候变化问题的日益严峻，二氧化碳（CO₂）捕获技术在减缓温室气体排放和应对气候变化方面的重要性日益突出。金属有机框架（MOFs）因其超高的比表面积、可调节的孔隙结构及优异的化学性质，成为了CO₂捕获研究的热点。本文主要综述了常规MOFs在CO₂吸附中的应用进展，重点探讨了MOFs的基本结构、吸附机制及其在物理吸附和化学吸附中的表现。通过对典型MOF材料的讨论，本文总结了MOFs在CO₂吸附过程中的优势和局限性，并分析了其吸附容量、选择性等性能特点。尽管MOFs在CO₂吸附中展现出优异的性能，但其大规模应用仍面临经济性、稳定性和工业化生产等挑战。最后，本文展望了常规MOFs在CO₂捕获中的未来发展方向，特别是在性能优化和实际应用方面的潜力，为相关研究提供了参考。

关键词：金属有机框架；CO₂捕获；物理吸附；化学吸附

DOI： 10.69979/3041-0673.24.10.009

引言

随着全球气候变化问题日益严峻，二氧化碳（CO₂）作为温室气体的主要成分之一，其过度排放已被认定为全球变暖的首要驱动因素。应对气候变化、降低大气CO₂浓度是缓解全球变暖的重要手段，二氧化碳捕获与封存（CCUS）技术的研发成为当前环境科学和能源技术领域研究重点。然而，现有的CO₂捕获方法，如胺吸收、膜分离和低温分离等技术，在实际应用中普遍面临高能耗、操作复杂以及成本高昂等问题，这限制了其大规模推广。因此，迫切需要开发一种高效、经济且环保的CO₂捕获技术，以应对日益严峻的气候挑战。

近年来，金属有机框架（MOFs）因其独特的结构特性——超高比表面积、可调节的孔隙结构以及丰富的表面化学功能，成为CO₂捕获领域的研究新宠^[1]。MOFs由金属离子或金属簇与有机配体通过配位作用形成三维结构，其超高的比表面积和高度可调的孔隙性使得它们在气体吸附、分离及储存方面展现了优异的性能，尤其是在CO₂捕获中，MOFs相较于传统吸附剂如活性炭、沸石等具有更高的吸附容量、更好的选择性和更强的操作灵活性^[2]。然而，MOFs的大规模应用仍面临一些显著的挑战。首先，MOFs的稳定性和耐用性在长期的操作过程中可能受到湿度、温度等环境因素的影响，进而导致其吸附性能的降低。其次，MOFs的合成通常需要复杂的化学过程，导致其生产成本较高，限制了大规模生产的可行性。此外，尽管MOFs在CO₂吸附方面表现出优异的性能，其多次吸附-脱附过程中的重复使用性和长期

稳定性仍是亟待解决的关键问题。为应对这些挑战，近年来研究人员通过金属节点和配体的功能化设计、复合材料的开发以及新型MOFs的合成方法等多种手段，致力于提升MOFs的性能和应用潜力。通过对金属节点的调节、表面官能团的引入、孔隙结构的优化等策略，已有大量研究表明，MOFs的CO₂吸附能力可以进一步提高，甚至在高温、湿度等不利条件下保持较好的性能。

尽管已有的研究成果为MOFs在CO₂捕获领域的应用提供了积极前景，但仍需进一步解决其稳定性、经济性和可持续性问题，以推动MOFs材料的实际应用。为此，本综述将详细回顾和分析当前在CO₂捕获技术中广泛应用的MOF材料，如HKUST-1、UIO-66、ZIF-8和Mg-MOF-74等。通过对这些MOFs的结构、性能及其在CO₂捕获中的具体应用进行详细探讨，我们希望为MOFs材料在CO₂捕获技术中的进一步研究和应用提供理论支持。此外，本文还将探讨MOFs性能提升的具体策略，如金属节点和配体的改性、复合材料的开发等，并分析MOFs在工业化应用中面临的挑战及未来发展方向。

1 MOFs的基本结构与特点

金属有机框架是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键相互作用所形成的三维结构材料。这些材料因其独特的结构特性，如超高比表面积、可调节的孔隙结构和良好的化学功能化能力，成为近年来材料科学与环境科学领域的重要研究对象。MOFs不仅在气体储存与分离、催化反应、药物释放等方面展现了广阔的应用前景，而且因其出色的可调性与设计性，尤其在CO

2. 捕获领域的潜力引起了广泛关注。

MOFs的基本结构由金属节点和有机配体两部分组成。金属节点通常是过渡金属(如铜、锌、铝、铁等)或其他金属(如稀土金属、镁等),通过配位键与有机配体连接,形成一个高度有序的三维网络结构。有机配体一般含有多个配位点,通常带有特定的功能基团(如羧酸、胺基等),与金属离子通过配位键结合。MOFs的孔隙结构由金属离子的连接方式和有机配体的排列决定,孔隙的大小、形状以及分布可通过选择不同的金属和配体进行调控。这种结构的可调性使得MOFs在多种应用中表现出卓越的性能。

1.1 MOFs 的优势与特点

MOFs在气体吸附和分离方面展现出显著的优势,主要体现在以下几个方面:首先,MOFs具有极高的比表面积,由于其结构中包含大量孔隙,这使得它们能够吸附更多的气体分子,尤其在CO₂捕获领域表现出卓越的吸附性能。其次,MOFs的孔隙结构不仅具有高度的有序性,还具备可调性,这使其能够在不同条件下提供优异的气体吸附容量,孔隙度的优化设计对于提升CO₂的吸附能力至关重要。最后,MOFs能够通过表面修饰引入不同的官能团,如氨基、羧基等,以增强与目标气体(如CO₂)的相互作用力,从而提高其吸附性能,并且在不同温度和湿度条件下保持较好的稳定性。

HKUST-1、UiO-66、ZIF-8和Mg-MOF-74是五种常见的金属有机框架(MOF)材料,各自在CO₂捕获中展现独特优势。HKUST-1具有高比表面积(1600-2000 m²/g)和适中的孔隙结构,适合低温CO₂吸附;UiO-66则因其优异的热稳定性和化学稳定性,能高效捕获CO₂;ZIF-8在潮湿环境下表现出强劲的CO₂吸附能力,且比表面积较大(1200-1800 m²/g);Mg-MOF-74通过强配位作用,在低温下保持高效CO₂吸附。它们的设计优化使其在气体吸附与分离中具有巨大潜力。

1.2 典型 MOFs 在 CO₂ 捕获中的应用

为了提升金属有机框架(MOFs)在CO₂捕获中的性能,研究者提出了多种改性的策略。首先,通过选择不同的金属节点(如Cu、Mg、Al、Zn等)和配体(如BDC、BTC等),可以调节MOFs的孔隙结构、比表面积以及与CO₂的相互作用。其次,将MOFs与其他材料(如活性炭、二氧化硅、聚合物等)复合,有助于提高其稳定性和吸附容量。此外,在MOFs表面引入氨基、羧基等功能团,可以优化其吸附性能,增强选择性和稳定性。在

实际应用中,MOFs的循环稳定性和热稳定性至关重要,尤其是一些MOFs(如HKUST-1和Mg-MOF-74)在多次吸附-解吸循环中可能出现吸附容量下降。湿气也是影响MOFs性能的关键因素,水分可能导致其结构膨胀和吸附能力下降。为解决这些问题,研究者正通过优化金属节点和制备复合材料,开发更加稳定和耐用的MOF材料,以提高其在CO₂捕获中的长期效能和稳定性。

HKUST-1是由铜金属节点(Cu²⁺)和苯三甲酸(BTC)配体组成,其结构具有大孔径(约8-10 Å)和正八面体形状,如图1(a)所示。HKUST-1在低温条件下表现出较高的CO₂吸附容量(约2-3 mmol/g,图1c),并且能够通过铜金属节点与CO₂分子形成配位作用,显著增强吸附性能。然而,HKUST-1的热稳定性较差,在高温和长时间循环吸附过程中可能导致结构破坏,限制了其在工业化应用中的广泛使用。为克服这一缺点,Zhang等报道了通过在木海绵(WS)上进行高碘酸钠醛基介导的氧化,并原位生长HKUST-1,成功合成了HKUST-1@DWS复合物作为物理吸附剂。该复合材料表现出优异的性能,其比表面积为443 m²/g,微孔体积为0.19 cm³/g,CO₂吸附量为2.34 mmol/g,显示出良好的CO₂捕获能力。

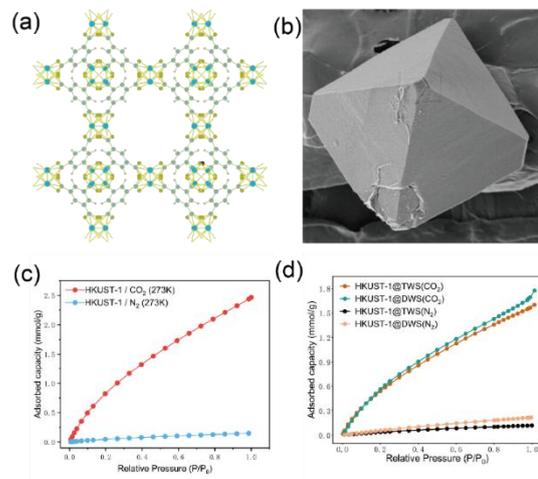


图1 (a) HKUST-1 结构图、(b) HKUST-1 的 SEM 形貌、(c) HKUST-1 在 273K 下的 CO₂ 和 N₂ 吸附等温线、(d)

HKUST-1@DWS 和 TWS 的 CO₂ 和 N₂ 吸附等温线^[3]

UiO-66由铝金属节点和对苯二甲酸(BDC)配体组成,孔径大约为6-8 Å(图2a),具有非常稳定的结构(图2b)。UiO-66的CO₂吸附容量(约1.87 mmol/g)与其他MOF(如HKUST-1)相比含量较低,此外UiO-66易受湿气影响,水分可能干扰金属节点与CO₂之间的配位作用,且在湿气环境下吸附性能会有所下降。Shang等^[4]使用溶胶-凝胶法了介孔UiO-66-NH₂气凝胶,

并通过调整金属盐与有机配体之间的比例来调整复合材料的氨基含量,使得 UiO-66-NH₂ 气凝胶的吸附量提升至 2.13 mmol/g,此外还具有显著的 CO₂ 对 N₂ 和 CH₄ 的选择性以及良好的再生稳定性。还具有显著的 CO₂ 对 N₂ 和 CH₄ 的选择性以及良好的再生稳定性。

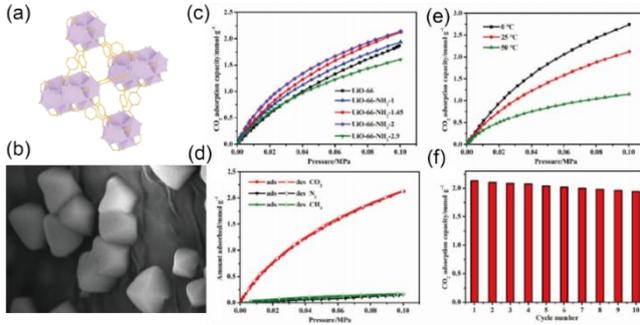


图 2 (a) UiO-66 结构图、(b) UiO-66 的 SEM 形貌、(c) UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 在 273K 下的 CO₂ 吸附等温线、(d) UiO-66-NH₂ 的 CO₂、N₂ 和 CH₄ 吸附等温线、(e) UiO-66-NH₂ 在不同温度下的二氧化碳吸附等温线和 (f) 循环二氧化碳吸附容量^[4]

ZIF-8 是一种由锌金属节点 (Zn²⁺) 和 2-甲基咪唑配体组成的 MOF, 具有较小的孔径 (约 3.4 Å, 图 3 a)。由于其小孔径, ZIF-8 表现出较强的 CO₂ 选择性 (其吸附容量约为 0.85 mmol/g), 尤其在 CO₂ /N₂ 分离中具有优势。Yang 等^[5] 利用聚乙烯亚胺 (PEI) 对 ZIF-8 进行胺化改性处理, 结果表明, ZIF-8 在 30 wt. % 时, PEI 不仅在干燥条件下显示出最高的 CO₂ 吸收率 (1.4 mmol/g), 而且还显示出优异的 CO₂/N₂ 分离性能。并且在相对湿度为 50% 的湿烟气中, ZIF-8-PEI-30% 的吸附容量提高到 1.7 mmol/g, 是一种很有前途的湿烟气吸附剂。

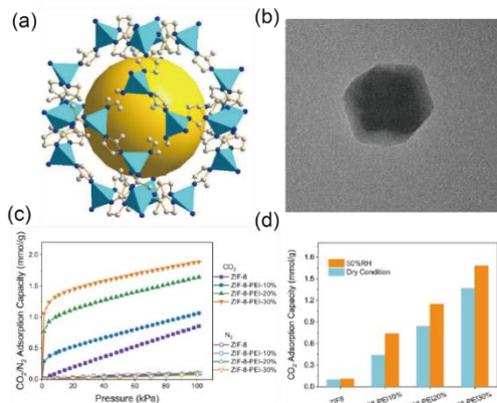


图 3 (a) ZIF-8 结构图、(b) ZIF-8 的 SEM 形貌、(c) ZIF-8 和 ZIF-8-PEI_x 在 298K 下的 CO₂/N₂ 吸附等温线、(d) ZIF-8-PEI_x 在干燥和 50% 湿度下的 CO₂ 吸附能力^[5]

Mg-MOF-74 由镁金属节点和 2, 5, 二羟基对苯二甲酸配体组成, 具有较开放的金属中心 (图 4 a)。Mg-MOF-74 具有较高的 CO₂ 吸附容量 (常温下可达 4-5 mmol/g), 并且镁金属中心能够与 CO₂ 分子形成强配位作用。Mg-MOF-74 的热稳定性较差, 在高温条件下可能导致吸附性能下降。An 等^[6] 利用 Cl⁻ 的弱配位可能干扰金属中心与有机配体的正常配位过程, 导致缺陷的产生, 以此来形成富含缺陷的 MOF。采用 MgCl₂ · 6H₂O 取代传统 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附量由 7.1 mmol/g 提升至 7.8 mmol/g, 并且通过理想吸附溶液理论 (IAST) 预测 CO₂/N₂ (50: 50) 的吸附选择性, MgCl₂-MOF-74 在 273 K 和 100 kPa 下的 CO₂/N₂ 比为 940 远高于 Mg(NO₃)₂-MOF-74 的 40, 也就是 MgCl₂-MOF-74 具有更高的选择分离性能。

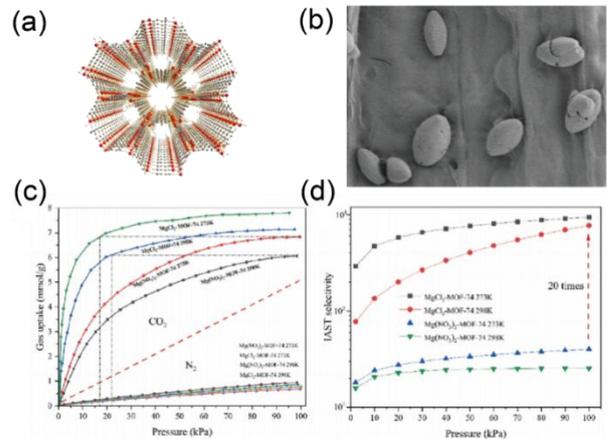


图 4 (a) Mg-MOF-74 结构图、(b) Mg-MOF-74 的 SEM 形貌、(c) Mg(NO₃)₂-MOF-74 和 MgCl₂-MOF-74 的 CO₂/N₂ 吸附等温线、(d) Mg-MOF-74 的 CO₂/N₂ 吸附选择性^[6]

2 结论与展望

尽管 HKUST-1、UiO-66、ZIF-8 和 Mg-MOF-74 等典型 MOFs 在 CO₂ 捕获中展现了显著的优势, 具有高比表面积、可调节的孔隙结构和丰富的金属位点, 使其在 CO₂ 吸附方面表现出优异的性能, 但在实际应用中仍面临一些挑战。首先, MOFs 的合成成本较高, 尤其是在大规模生产时, 如何降低成本并提高生产效率是亟待解决的问题。其次, MOFs 在实际应用中的稳定性, 特别是热稳定性和湿气稳定性, 仍然是限制其工业化应用的瓶颈。因此, 未来的研究应着重于提高 MOFs 的稳定性、经济性和可持续性, 探索 MOFs 的多功能化、高效化, 并与其他材料复合, 以推动其在 CO₂ 捕获技术中的广泛应用。这将为实现 CO₂ 捕获的工业化应用和环境治理提供重

要机遇。

参考文献

- [1] 杨孟蕊, 谢雨欣, 朱敦如, 化学稳定金属有机框架的合成策略, 化学进展 35 (2023) 683,
[2] 肖娟定, 李丹丹, 江海龙, 金属有机框架材料在光催化中的应用, 中国科学: 化学 48 (2018) 1058-1075,
[3] X. Zhang, Z. Xu, K. Li, et al., Porous Cu-BTC Metal-Organic Frameworks Anchored on Dialdehyde Wood Sponge as Material for CO₂ Capture and Separation, ACS Applied Nano Materials (2024).
[4] M. Shang, J. Zhang, J. Sun, et al., Amine-f

unctionalized mesoporous UiO-66 aerogel for CO₂ adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering 54 (2023) 36-43.

- [5] F. Yang, T. Ge, X. Zhu, et al., Study on CO₂ capture in humid flue gas using amine-modified ZIF-8, Separation and Purification Technology 287 (2022) 120535.

[6] H. An, W. Tian, X. Lu, et al., Boosting the CO₂ adsorption performance by defect-rich hierarchical porous Mg-MOF-74, Chemical Engineering Journal 469 (2023) 144052.

云南省教育厅科研基金项目编号: 2023 J 0695

云南省农业联合专项面上项目编号: 202301BD070001-243