



刘丰盛,董昊,王涛,等.金属有机骨架材料(MOFs)CO₂捕集和转化研究进展[J].煤炭科学技术,2022,50(6):117-135.
LIU Fengsheng, DONG Hao, WANG Tao, et al. Research progress of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in CO₂ capture and transformation[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(6): 117-135.

移动扫码阅读

金属有机骨架材料(MOFs)CO₂捕集和转化研究进展

刘丰盛¹,董昊¹,王涛¹,黄炜²

(1.浙江大学能源清洁利用国家重点实验室,浙江杭州 310027;2.浙江省经济信息中心,浙江杭州 310027)

摘要:社会和工业现代化的进步,CO₂及其他温室气体的排放日益增加,导致温室效应严重、自然灾害频发。为了减少碳排放,大力发展碳捕集、利用与封存技术(CCUS)势在必行。目前,常用的CO₂捕集方法包括吸附分离法、化学吸收法、膜分离法、CO₂直接转化等。其中,开发高效、稳定的吸附剂与催化材料是各种捕集技术优化的关键。详细综述了金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)在CO₂捕集和转化中的应用,分析了目前研究的最新进展,揭示了应用过程存在的问题和解决方法。其中双金属MOFs较单金属具有更多的金属缺陷位及L酸含量,在CO₂吸附分离和催化反应中表现出良好的优势。功能化修饰法可以针对不同CO₂捕集技术的需求进行对应改性,拥有较高的成功率,尤其是后功能化法,因其改性方法简单、结构维持较好被广泛应用于CO₂捕集的各种方法中。前功能化法是最理想的MOFs改性方法,尤其是配体功能化,可以从结构上改变MOFs对CO₂的亲水性,但其结构的维持是目前研究的一大难点。MOFs纳米流体吸收剂的制备可有效增加吸收剂内部的传热传质,改善传统纳米颗粒的团聚现象,有利于稳定悬浮液的形成,增加了CO₂吸收量,但吸收剂的黏性控制是目前研究的壁垒。另外,作为膜分离法中的填充材料,MOFs因其良好的相容性及丰富的表面官能团,可以有效地提高膜的选择性,同时本身对CO₂的高吸附可以提高膜的CO₂容量,但MOFs膜的机械性能及循环稳定性还需进一步优化。虽然目前MOFs应用于CO₂捕集技术的研究很多,但利用MOFs的CO₂捕获系统和经济学分析的文献有限,本研究从MOFs的制备成本、CO₂捕集成本和再生成本出发,试图揭示MOFs的化学性质与CO₂捕获的过程经济性关系。

关键词:金属有机骨架材料;CO₂捕集;吸附剂;吸收剂;CO₂催化

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2022)06-0117-19

Research progress of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in CO₂ capture and transformation

LIU Fengsheng¹, DONG Hao¹, WANG Tao¹, HUANG Wei²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Zhejiang Economic Information Center, Hangzhou 310027, China)

Abstract: With the progress of social and industrial modernization, the emission of carbon dioxide (CO₂) and other greenhouse gases is increasing, resulting in serious greenhouse effect and frequent natural disasters. In order to reduce carbon emissions, it is imperative to develop carbon capture, utilization and storage technology (CCUS). At present, the commonly CO₂ capture methods and transformation methods include chemical absorption method, adsorption separation method, membrane separation method, and CO₂ catalytic reaction, etc. Among them, the development of efficient and stable adsorption and catalytic materials is the key to the optimization of various capture

收稿日期:2022-01-01 责任编辑:黄小雨 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2021-1379

基金项目:浙江省自然科学基金杰青资助项目(LR19E060002);国家自然科学基金资助项目(51676169);浙江省属基本科研业务费专项资金资助项目(2021XZZX012)

作者简介:刘丰盛(1995—),男,山东临沂人,博士。E-mail:12127104@zju.edu.cn

通讯作者:黄炜(1981—),女,浙江宁波人,高级工程师,硕士。E-mail:7032465@qq.com

technologies. In this paper, the application of metal-organic frameworks (MOFs) in CO₂ capture and conversion is reviewed in detail, the latest progress of current research is analyzed, and the problems and solutions in the application process are revealed. Compared with single metal MOFs, bimetallic MOFs have better metal defect sites and L acid content, showing good advantages in CO₂ adsorption separation and catalytic reaction. The functional modification method can be modified according to the needs of different CO₂ capture technologies, and has a high success rate, especially the post-functionalization method, which is widely used in CO₂ capture due to its simple modification method and good structure maintenance. Pre-functionalization is the most ideal modification method for MOFs, especially ligand functionalization, which can essentially change the affinity of MOFs to CO₂. However, the maintenance of MOFs structure is a major difficulty in current research. The preparation of MOFs nanofluid absorbent can effectively increase the heat and mass transfer inside the absorbent, improve the agglomeration of traditional nanoparticles, facilitate the formation of stable suspension, and increase the amount of CO₂ adsorption. But the viscosity control of absorbent is the barrier of current research. In addition, as a filling material in membrane separation method, MOFs can effectively improve the selectivity of membrane due to its good compatibility and abundant surface functional groups. At the same time, the high CO₂ adsorption of MOFs can improve the CO₂ capacity of the membrane, but the mechanical properties and cyclic stability of MOFs membrane need to be further optimized. Although there are many studies on CO₂ capture technology by MOFs, the literature on CO₂ capture system and economic analysis is limited. Starting from the preparation cost, CO₂ capture cost and regeneration cost of MOFs, this study attempts to reveal the relationship between the chemical properties of MOFs and the process economy of CO₂ capture.

Key words: Metal-Organic Frameworks; CO₂ capture; adsorption; absorption; catalytic of CO₂

0 引言

在经济快速发展、贸易全球化、人口持续增加的今天,温室效应严峻,导致各种自然灾害频发如冰川融化、海平面上升、频繁的极端天气和臭氧枯竭等^[1]。据世界气象组织(World Meteorological Organization, WMO)统计,近50年来我国是自然灾害肆虐最严重的国家之一,面临严峻且复杂的形势和挑战。其中,在温室气体总辐射力的贡献者中,二氧化碳(CO₂)约占70%,是引起温室效应的主要原因,而甲烷(CH₄)和一氧化二氮(N₂O)仅为30%^[1-2]。据目前最新报告,大气中CO₂浓度已超过410×10⁻⁶,比社会工业化前的CO₂浓度高出70%,预计到2050年,CO₂浓度将超过550×10⁻⁶^[3]。在“双碳”目标的激励下,大力发展碳捕集、利用与封存技术(Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS)势在必行。

CO₂的产生原因繁多,其主要通过化石燃料的燃烧等多种化学过程释放,尤其是我国以煤炭为主的能源结构,CO₂随各种大型燃煤电厂烟气释放,增加了空气中CO₂浓度,导致温室效应产生^[5]。为了减少碳排放,需要在电厂烟气释放前进行CO₂捕集处理,捕集方法主要有化学吸收法^[6]、吸附分离法^[7]、膜分离法^[8]、CO₂直接转化等。4种捕集方法的本质皆为对吸附剂与催化剂的创新与处理。因此,开发高效、稳定的吸附材料与催化剂材料是目前CO₂捕集技术前进的关键。

本研究重点介绍了金属有机骨架(MOFs)在CO₂捕获、分离和催化转化的研究进展。详细分析了MOFs在吸附分离法、化学吸收法、膜分离法、CO₂

直接转化等方法中CO₂捕集原理及最新进展。针对各种CO₂捕集方法,阐述了MOFs应用的技术挑战,分析了可能存在的解决方法及未来的发展方向。此外,将MOFs的工程应用与CO₂捕获过程的经济性相联系,分析了MOFs大范围应用的可能性,同时也为CCUS技术的改进提供参考。

1 MOFs结构与分类

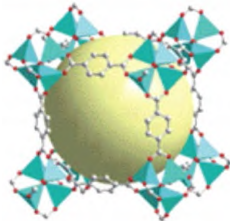
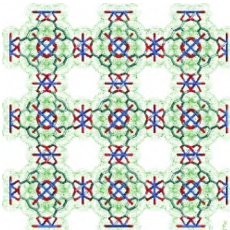
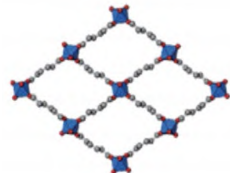
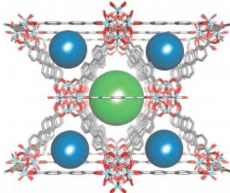
金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是将金属离子与有机配体通过自组装的方式形成的具有拓扑结构的多孔材料^[9-10]。作为一种新兴多孔材料,与传统的配位聚合物相比,具有大表面积、结构组成多变、高孔隙率和孔隙体积的优势,被认为是CO₂吸附的潜在材料^[11-12]。根据配体以及金属离子成键方式的不同,MOFs具有多种孔型和孔径,并获得指定的比表面积和孔隙率。一般情况下中孔和大孔结构适用于催化应用,而微孔结构提供的强作用效果适用于吸附及气体储存。其中,微孔越多,材料的比表面积较大,有利于表面官能团暴露与改性,增加了活性位点与气体的接触^[13]。另外,由于微孔结构特性使其气体密度远高于同压力下气相主体密度,因此存储同样气量时,存储压力可以减少近10倍。

MOFs根据其有机配体的不同及结构的变化可以分成7种类型(表1),包括Isorecticular Metal Organic Framework(IRMOF)、Hong Kong University of Science and Technology(HKUST)、University of Oslo(UiO)、Materials of Institut Lavoisier(MIL)、Coordination Pillared-Layer Framework(CPL)、Leolitic

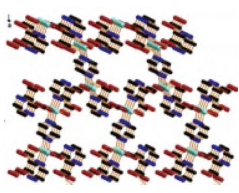
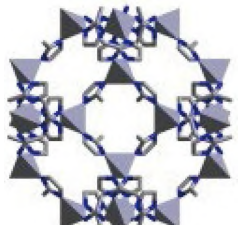
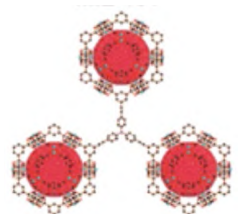
Imidazolate Framework (ZIF)、Porous Coordination Network(PCN)。IRMOF 是一种由无机基团(Zn_4O)和芳香羧酸配体自组装形成的微孔八面体晶体骨架^[13]。1999年,YAGHI等^[13]首次报道了利用硝酸锌和1,4-苯二甲酸合成高比表面积的IRMOF-1,开创了IRMOF研究的先河。至今,IRMOF的制备方法已经趋于完善,包括水热法、微波辐射、超声辐射等^[14]。HKUST-1($Cu-BTC$)是由 $Cu_2(H_2O)_2$ 与1,3,5-均苯三甲酸聚合而成面心立方晶体,其中包含一个由大的方形孔洞组成的三维交叉系统^[15]。该结构提高了孔道内里化学功能化的可能性,促进了吸附剂改性领域的应用。MIL系列材料是由三价金属与芳香羧酸合成的正八面体结构骨架,拥有比表面积高、活化方式简单、热稳定性能好等特点^[16-17]。UiO系列是以高度稳定的 $[Zr_6O_4(OH)_4]$

与对苯二甲酸(H_2BDC)相连,形成包含八面体为中心的孔笼和8个四面体孔笼的三维微孔结构^[18-19]。CAVKA等^[18]首次采用 $ZrCl_4$ 和 H_2BDC 合成了高度稳定的UiO-66。CPL由6个 Cu^{2+} 和N骨架组成,其中4个 Cu^{2+} 用于连接二维平面结构,其他2个 Cu^{2+} 处于平面间的配位中^[20]。KITAGAWA等^[20]首先合成了CPL-1,并证明了高效分离 C_2H_4/C_2H_6 混合物的特性。ZIF是由Zn或Co与咪唑类配体自组装形成的类沸石MOFs^[21]。因为其表面积大、合成方便、热稳定性能好等特点引起了人们的广泛关注^[21-22]。PCN系列是由Abrahams首次合成,其有机配体是卟啉及其修饰物。由于卟啉配体的功能结构易于构建和修饰,PCN的结构性能(比表面积、孔径、稳定性等)得到优化,被广泛吸附、储气、催化等领域^[23-26]。

表1 基于有机配体的MOFs分类
Table 1 Classification of MOFs based on organic ligands

MOFs 系列	有机配体种类	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm	几何结构图	直观形态
IRMOF	芳香羧酸	550~3 800	1~3		立方 ^[13] 、棒状 ^[14]
HKUST	芳香羧酸	692~1 600	0.7~35		八面体 ^[15]
MIL	芳香羧酸	368~2 000	2~5		八面体 ^[16-17]
UiO	芳香羧酸	1 100~1 600	1~2		八面体 ^[18-19]

续表

MOFs 系列	有机配体种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	几何结构图	直观形态
CPL	氮杂环	300~600	0.5~1.0		片状 ^[20]
ZIF	氮杂环	20~1 500	0.5~1.0		十二面体 ^[21-22]
PCN	卟啉	1 500~4 000	1~3		棒状 ^[23] 、八面体 ^[17-24]

2 吸附分离法中 MOFs 的应用

MOFs 作为一种高比表面积、孔隙率的有机骨架,可以直接对 CO_2 造成有效的物理吸附。孔隙中的 CO_2 依靠范德华力或氢键被固定在 MOFs 孔笼内,基本状态呈现液态或者半液态,当温度升高或者压力降低时,凝结的 CO_2 会被重新释放,这个过程便是 CO_2 的解析。目前常用的 CO_2 吸附技术包括变温吸附(TSA)、变压吸附(PSA)、真空吸附(VSA)或者它们之间的组合吸附方式。MOFs 作为高效吸附剂填充于吸附塔中可以有效提高 CO_2 吸附量。BEN-MANSOUR^[27] 和利用数值模拟的方式将 Mg-MOF-74 成功应用于 TSA 过程分离 CO_2/N_2 混合物,通过 4 步循环方式(吸附、冲洗、加热和冷却)将 CO_2 成功分离。据文献所述,MOFs 吸附分为 2 类,包括直接吸附与功能化吸附。直接吸附多依靠物理吸附,在低 CO_2 分压时吸附容量较差,功能化吸附多同时存在物理与化学吸附,吸附容量与动力学都有明显的提高。

2.1 MOFs 直接吸附

2.1.1 单金属 MOFs 吸附

由于硅胶,分子筛等传统吸附剂吸附容量及吸附速率的限制,单金属 MOFs 吸附剂首次进入人们的视野。由于 MOFs 种类繁多,且结构差异明显,对

CO_2 的选择性吸附能力也不同,人们开始致力于筛选具有高 CO_2 吸附能力的 MOFs(表 2)。在研究初期,大部分研究者认为越高比表面积的 MOFs 对 CO_2 吸附量越高,因此 MOFs 的调控合成方向为提高比表面积和孔隙率。ADHIKARI^[28] 合成了高比表面积 MOF-74-Ni 和 MOF-74-Co,并对其 CO_2 吸附量进行了探究,结果表明,在吸附温度为 298 K,吸附压力为 110 kPa 条件下,MOF-74-Ni 和 MOF-74-Co 的吸附量分别为 4.06 和 3.67 mmol/g,而当吸附压力提高至 3 200 kPa 时,MOF-74-Ni 和 MOF-74-Co 的吸附量提高为 11.06 和 10.28 mmol/g,远远超过传统吸附剂的吸附量。这不只是由于 MOFs-74 本身的高孔隙率的结果,其中 Ni、Co 的存在提供了有效的 L 酸位点。赵娟霞等^[29] 利用纳米颗粒 ZrO_2 成功合成 MOF-801、MOF-804、MOF-808、UiO-66、UiO-66-NH₂ 等多种 MOFs 并进行 CO_2 吸脱附试验,其吸附量分别为 4.11、0.79、2.22、1.56、2.74 mmol/g,吸附量最佳为 MOF-801。然而值得注意的是,MOF-801 的比表面积却不是最高的,最高比表面积的 MOFs 为 MOF-808($1\ 783.92\ \text{m}^2/\text{g}$),MOF-801 的比表面积仅为 $953.1\ \text{m}^2/\text{g}$,比表面积的差值接近 2 倍,吸附量却正相反,吸附数据见表 2。这有力证明了 CO_2 的吸附量不仅与比表面积或孔隙率有关,还由其结构中的金属源位点及 MOFs 的表面官能团决

定。另外,MOFs在重复吸附脱附过程中吸附剂的稳定性也是筛选MOFs吸附剂的重要因素。因此,

在提高比表面积与孔隙率基础上合成功能性高稳定MOFs吸附材料势在必行。

表2 目前单金属MOFs吸附剂参数

Table 2 Current parameters on single metal MOFs adsorption

MOFs	有机配体	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔隙容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	吸附压力/ kPa	吸附温度/ K	CO ₂ 吸附量/ (mmol·g ⁻¹)
MOF-74-Ni	芳香羧酸	1 418.0	0.860	110	298	4.06 ^[28]
MOF-74-Co	芳香羧酸	1 404.0	0.820	110	298	3.67 ^[28]
MOF-801	富马酸	953.1	0.786	100	298	4.11 ^[29]
MOF-804	芳香羧酸	176.0	0.438	100	298	0.79 ^[29]
MOF-808	芳香羧酸	1 783.9	0.756	100	298	2.22 ^[29]
UiO-66	芳香羧酸	731.4	0.101	100	298	1.56 ^[29]
HKUST-1	芳香羧酸	1 270.0	0.710	30 000	308	17.50 ^[30]
MIL-53 (Cr)	芳香羧酸	1 500.0	—	2 500	304	10.00 ^[31]
MIL-53 (Al)	芳香羧酸	1 500.0	—	3 000	304	10.40 ^[31]
MOF-200	芳香羧酸	4 530.0	3.590	5 000	298	54.5 ^[32]
MOF-205	芳香羧酸	4 460.0	2.160	5 000	298	38.10 ^[32]
MOF-210	芳香羧酸	6 240.0	3.600	5 000	298	54.50 ^[32]

2.1.2 双金属MOFs吸附

不同系列的MOFs结构与理化性质差异较大,尤其是不同的金属源会影响MOFs骨架生长及缺陷位点的生成。为了提高MOFs骨架稳定性与孔隙率、调节骨架呼吸作用、增加气体吸附量与选择性,研究者们提出了双金属MOFs^[33]。双金属MOFs的合成与单金属类似,在成核过程中,一个配体分子与2种不同的金属离子同时连接,共同生长,形成稳定的固相双金属MOFs,而不是2个不同金属MOFs的混合物^[34]。最近的研究显示(表3),常用的双金属

MOFs合成方法包括水热法、溶剂热法、包覆法、金属转移法等。

LI等^[35]首次采用溶剂热法合成Ni、Zn双金属MOF-5,掺杂前后的SEM图像如图1所示,掺杂前后晶体结构保持完整,说明Ni、Zn两种金属均参与了成核过程。通过氮气吸脱附表明MOF-5(Zn)与MOF-5(Ni/Zn)的比表面积分别为1 153与2 854 m²/g,孔隙体积分别为0.518与1.111 cm³/g,提高量为1倍以上,为其气体吸附能力的提升奠定了基础^[35]。CUI等^[36]在室温和碱性条件下成功合成Ni、

表3 目前双金属MOFs吸附剂参数

Table 3 Current parameters on bimetallic MOFs adsorbents

MOFs	有机配体	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔隙容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	吸附压力/ kPa	吸附温度/ K	CO ₂ 吸附量/ (mmol·g ⁻¹)
MOF-5(Ni/Zn)	芳香羧酸	2 854	1.111	—	—	— ^[35]
Ni Co-ITHD	芳香羧酸	5 380	2.17	110	298	63.4 ^[37]
Ni Zn-ITHD	芳香羧酸	4 500	1.85	—	—	— ^[37]
MIL-101(Cr/Mg)	芳香羧酸	3 274	1.61	1	298	3.28 ^[38]
MOF-5(Co/Zn)	芳香羧酸	—	—	1 000	273	14.7 ^[39]
Li-HKUST-1	芳香羧酸	985.8	0.46	1 800	298	7.89 ^[40]
Na-HKUST-1	芳香羧酸	1 006.3	0.45	1 800	298	8.11 ^[40]
K-HKUST-1	芳香羧酸	1 188.6	0.52	1 800	298	8.64 ^[40]

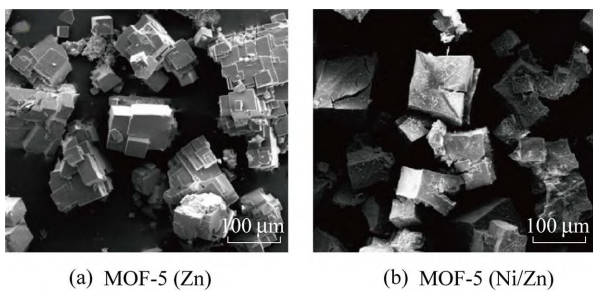


图1 MOF-5(Zn)与MOF-5(Ni/Zn)的SEM图^[35]
Fig.1 SEM images of MOF-5(Zn)and MOF-5(Ni/Zn)^[35]

Co 双金属 MOFs,其合成方法如图 2 所示,并对其气体吸附行为进行了研究。结果表明,双金属 MOFs 的比表面积为 $468.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外在 273 和 298 K 下测量了对 CO_2 的吸附能力。其中 $P/P_0 = 0.99$ 时,最大 CO_2 吸附量分别为 1.4 与 0.9 mmol/g ^[36]。SONG^[37] 采用常规溶剂热法合成一系列不同金属比例的 Ni Co-ITHD、Ni Zn-ITHD 骨架,通过调节金属离子的比例探究其结构与 CO_2 吸附性能的变化。结果表明,在 Ni Co-ITHD 中,即使是少量的掺杂 Ni(II) 也可以高效增强骨架稳定性与比表面积。然而,对于 Ni Zn-ITHD,需要掺杂超过临界值 (0.2 mol) 的 Ni(II) 来增强骨架稳定性,甚至掺杂量超过 0.6 mol 时也不会导致孔隙率大幅提高^[37]。

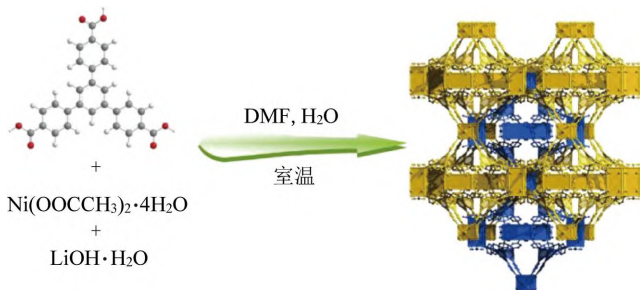


图2 Ni、Co 双金属 MOFs 的合成示意^[36]

Fig.2 Synthesis diagram of Ni and Co bimetallic MOFs^[36]

2.2 功能化 MOFs 吸附

随着 MOFs 在 CO_2 吸附领域的发展,更多的技术要求被提出,如 CO_2 吸附容量、吸附速率、吸附选择性、吸附焓变等。尤其是实现吸附剂和 CO_2 之间更强的结合作用与更低的再生能耗成为目前研究的重点。为了满足这些要求,功能化 MOFs 技术即利用 MOFs 表面官能团特性嫁接亲 CO_2 基团,增加 CO_2 的化学吸附至关重要。功能化 MOFs 技术主要包括 2 种类型:前功能化与后功能化。

2.2.1 前功能化 MOFs 的吸附

前功能化顾名思义是对 MOFs 合成原料及合成工艺进行功能化改性处理的过程,其本质为新型功

能性 MOFs 的制备。由于成核过程保持一致,因此前功能化方法修饰后表面官能团嫁接牢固,吸附剂稳定性高,但是由于活性物质与 MOFs 共同生长,很容易改变 MOFs 骨架的生长方向,致使 MOFs 结构发生改变,因此如何维持 MOFs 生长是目前研究的重点。前功能化根据其功能化过程可分为 2 类:直接修饰与配体功能化修饰。

1) 直接修饰。直接修饰法是在 MOFs 合成过程中添加带有目标性官能团等活性位点的物质,使其与 MOFs 骨架共同生长,期望活性位点能够嫁接到 MOFs 配体中或者包覆于 MOFs 骨架中,达到增强 CO_2 吸附能力的目的。AN 等^[41] 通过阳离子交换法在 MOFs 合成过程中分别用二甲胺(DMA)、四甲基铵(TMA)、四乙基铵(TEA)和四丁基铵(TBA)溶液替代原本溶剂,使 MOFs 在铵基溶液中生长,成功将铵基引入到孔隙中,合成高效 MOFs 吸附剂,吸附结果见表 4。其中,DMA 改性后比表面积最大为 $1680 \text{ m}^2/\text{g}$,TBA 改性后比表面积最小仅为 $830 \text{ m}^2/\text{g}$,表明改性时的铵基链越长,对 MOFs 本身结构影响越大,成核过程越困难^[41]。然而值得注意的是,虽然 DMA-MOF-1 的比表面积最大,但是通过 CO_2 的吸附实验研究表明其 CO_2 吸附量仅为 1.25 mmol/g ,是 4 种改性吸附剂中最小的,这也侧面证明了 CO_2 的吸附是由 MOFs 的比表面积和表面官能团共同决定,在某种程度上表面官能团起决定作用^[41]。除了制备时引入亲 CO_2 基团(胺基等),对金属源的改性也是目前研究方向之一,因为金属氧化物的比表面积和在配体溶液中的溶解是影响 MOFs 结构的关键因素。MASERATI 等^[42] 先将金属源前体配置成无配体的胶体金属氧化物纳米晶体,然后直接用于 MOFs 合成。通过金属源预先处理可以使 MOF 在不到 1 min 的时间内形成,且稳定性和 CO_2 吸附量明显提高^[42]。另外,有些研究中在 MOFs 合成过程中加入介孔、微孔活性炭材料或者其他 MOFs 材料作为 MOFs 成核中心,由于活性炭本身的多孔性,可有效改善 MOFs 结构,增加 CO_2 吸附。LIU 等^[43] 在合成 Cu-BTC 的过程中分别加入有序介孔非活性炭(OMC)、有序介孔活性炭(AC)和含氮微孔碳(NC)成功制备高 CO_2 吸附能力的 MOFs,吸附剂结果见表 4。其中 NC 添加后的 Cu-BTC 比表面积和 CO_2 吸附量最高分别为 $1364 \text{ m}^2/\text{g}$ 与 8.24 mmol/g ,这是由于 N 元素的存在提高了 MOFs 骨架对 CO_2 的亲合力^[43]。由于 OMC 与 AC 为介孔孔径,Cu-BTC 的生长在其孔道内发生,有效增加了改性 MOFs 的微孔数量,提高了 CO_2 吸附量。

表4 直接修饰法制备 MOFs 吸附剂参数

Table 4 Parameters of MOFs adsorbent prepared by direct modification method

MOFs	改性试剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔隙容积/ (cm ³ · g ⁻¹)	吸附压力/ kPa	吸附温度/ K	CO ₂ 吸附量/ (mmol · g ⁻¹)
DMA-MOF-1	DMA	1 680	0.75	100	273	1.25 ^[41]
TMA-MOF-1	TMA	1 460	0.65	1	273	1.63 ^[41]
TEA-MOF-1	TEA	1 220	0.55	100	273	1.66 ^[41]
TBA-MOF-1	TBA	830	0.37	100	273	1.36 ^[41]
OMC-Cu-BTC	OMC	1 288	0.63	100	298	7.95 ^[43]
AC-Cu-BTC	AC	1 368	0.66	100	298	8.03 ^[43]
NC-Cu-BTC	NC	1 364	0.65	100	298	8.24 ^[43]

2) 配体功能化修饰。因为前功能化的本质是嫁接活性位点,因此理论上如果合成 MOFs 前配体携带目标基团,合成 MOFs 后,基团会仍然连接在配体上,达到引入目标基团的目的,这便是前功能化的另一种形式:配体功能化修饰。目前已经研究多种配体用于改性 MOFs 吸附性能,其具体结构如图 3 所示。根据配体连接的官能团种类,可将配体分为胺基类、氮化物、羧化物、羟基类、亚胺类等。其中,碱性胺基功能化 MOFs 提高 CO₂ 吸附能力、选择性与稳定性是目前研究的热点方向。MCDONALD 等^[25]在 MOFs 配体分子上嫁接胺基得到高效稳定的胺基 MOFs 吸附剂,在 CO₂ 吸附实验中得到了 2.05 mmol/g 的高 CO₂ 吸附量。同时经过 10 次变温再生循环后吸附量基本不变,吸附剂结构基本保持稳定。CHEN 等^[44]采用 4,4-(4,4-双吡啶-2,6-二烷基)二苯甲酸(bpydbH₂)与 3,5-二胺-1,2,4-三唑(Hdatz)成功合成具有氨基功能化和吡啶功能化的新型 MOFs,在 273 K 和 100 kPa 时,具有良好的 CO₂ 吸附性能,容量为 3.60 mmol/g,远高于改性之前。另外由于 MOFs 结构中存在较强的自由氨基基团和吡啶相互作用,同时吡啶原子比 N₂ 和 CH₄ 分子对 CO₂ 更有吸引力,因此改性后的 MOFs 在 N₂、CH₄ 和 CO₂ 的混合气中对 CO₂ 存在更高的选择性^[44]。LI 等^[45]将大小和对称性相似的 2 种酸碱配体结合(酸性配体双苯基-4,4-二羧酸(H₂bpdC)和碱基配体 2,4,5-(4-吡啶)咪唑(Htpim))制备 Co、Ni 双金属骨架 JLU-Liu37 与 JLU-Liu38,其 BET 比表面积分别为 1 795 和 1 784 m²/g。CO₂ 吸附试验结果表明,JLU-Liu37 在吸附压力 0.1 MPa 时,吸附温度 273 和 298 K 时的 CO₂ 吸附量分别为 3.37 和 1.55 mmol/g(表 5)^[45]。而同样的吸附条件下,JLU-Liu38 的吸附量为 4.13 mmol/g,超过 JLU-Liu37 的 23%,表明 Ni 元素的存在提高了 MOFs 的亲

碳性^[45]。

由于配体功能化修饰后配体结构和理化性质(溶解度、黏度、流动性等)会发生变化,严重影响了金属源与配体位点的接触,甚至 MOFs 的成核,这也是配体功能化后能否形成 MOFs 的关键。因此,配体功能化的选择不是随意的,为保证 MOFs 成功合成,功能化过程要结合 MOFs 本身金属源与溶剂种类的影响。Abid 等^[46]采用共溶剂法将甲醇(M)、乙醇(E)、甲醇/乙酸(MA)和乙醇/乙酸(EA)作为二甲基甲酰胺(D)的调节剂合成氨基-MIL-53(AI),研究了共溶剂对氨基-MIL-53(AI)理化性质和 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明氨基-MIL-53、氨基-MIL-53-DE、氨基-MIL-53-DEA、氨基-MIL-53-DM 和氨基-MIL-53-DMA 的表面积分别为 400、356、321、348 和 632 m²/g,CO₂ 的吸附量分别为 2.14、2.99、2.41、3.17 和 3.35 mmol/g(吸附压力为 100 kPa,吸附温度为 273 K)^[46]。其中甲醇与乙酸共同存在时,可以有效减少配体表面桥连羟基,有利于 MOFs 结构的生成和 CO₂ 的吸附。其他配体功能化修饰法改性 MOFs 及其吸附性能的研究可见表 5。

2.2.2 后功能化 MOFs 的吸附

后功能化的改性思想恰与前功能化相反,本质是先将 MOFs 骨架制备出来,进行真空干燥等处理后,采用目标基团溶液浸渍或者共同煅烧等方法嫁接官能团。此种方法是在 MOFs 孔道中改性与修饰,因为 MOFs 孔径较小,多为微孔,而增加 CO₂ 吸附的胺类多为大分子,容易导致 MOFs 孔道堵塞,因此在维持 MOFs 本身比表面积与孔道结构不变基础上负载活性基团是目前研究的难点。另外,煅烧法、强酸浸渍、刻蚀法等方法的本质是打开 MOFs 孔笼结构,进一步通过浸渍等方法负载活性基团,最后重新成核。此方法成功率较高,但要严格控制孔笼结构打开过程,否则很容易导致 MOFs 结构坍塌。

表5 配体功能化修饰法制备 MOFs 吸附剂参数

Table 5 Parameters of MOFs adsorbent prepared by ligand functionalization modification method

MOFs	配体种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附压力/ kPa	吸附温度/ K	CO ₂ 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
Zn ₄ (bpydb) ₃ (datz) ₂ (H ₂ O)	bpydbH ₂ 、Hdatz	41.5	100	273	3.60 ^[44]
JLU-Liu37	H ₂ bpdc、Htpim	1 795	100	273	3.37 ^[45]
JLU-Liu38	H ₂ bpdc、Htpim	1 784	100	273	4.13 ^[45]
氨基-MIL-53(Al)	H ₂ BDC-NH ₂	400	100	273	2.14 ^[46]
UiO-66-NO ₂ -NH ₂	H ₂ BDC-NO ₂ H ₂ BDC-NH ₂	868	100	298	3.90 ^[47]
MIL-101(Cr)-SO ₃ H-TAEA	H ₂ BDC、TAEA	—	1 500	313	2.27 ^[48]

LEE 等^[26]将小分子胺(乙二胺)负载到 MOFs 结构中,增加 CO₂吸附量,结果表明,小分子胺的存在没有对 MOFs 孔道造成影响,即在 MOFs 物理吸附的基础上增加了胺基的化学吸附,其吸附量达到 2.83 mmol/g,5 次变温再生循环后容量衰减仅为

8%。FU 等^[49]采用超声浸渍的方法将聚乙烯亚胺(PEI)负载到 UiO-66 载体上,制备高效 CO₂吸附剂,其 CO₂吸附量为 3.13 mmol/g,较 UiO-66 吸附量提高了 1.5 倍(表 6)。

表6 后功能化修饰法制备 MOFs 吸附剂的参数

Table 6 Parameters of MOFs adsorbent prepared by post-functionalization modification

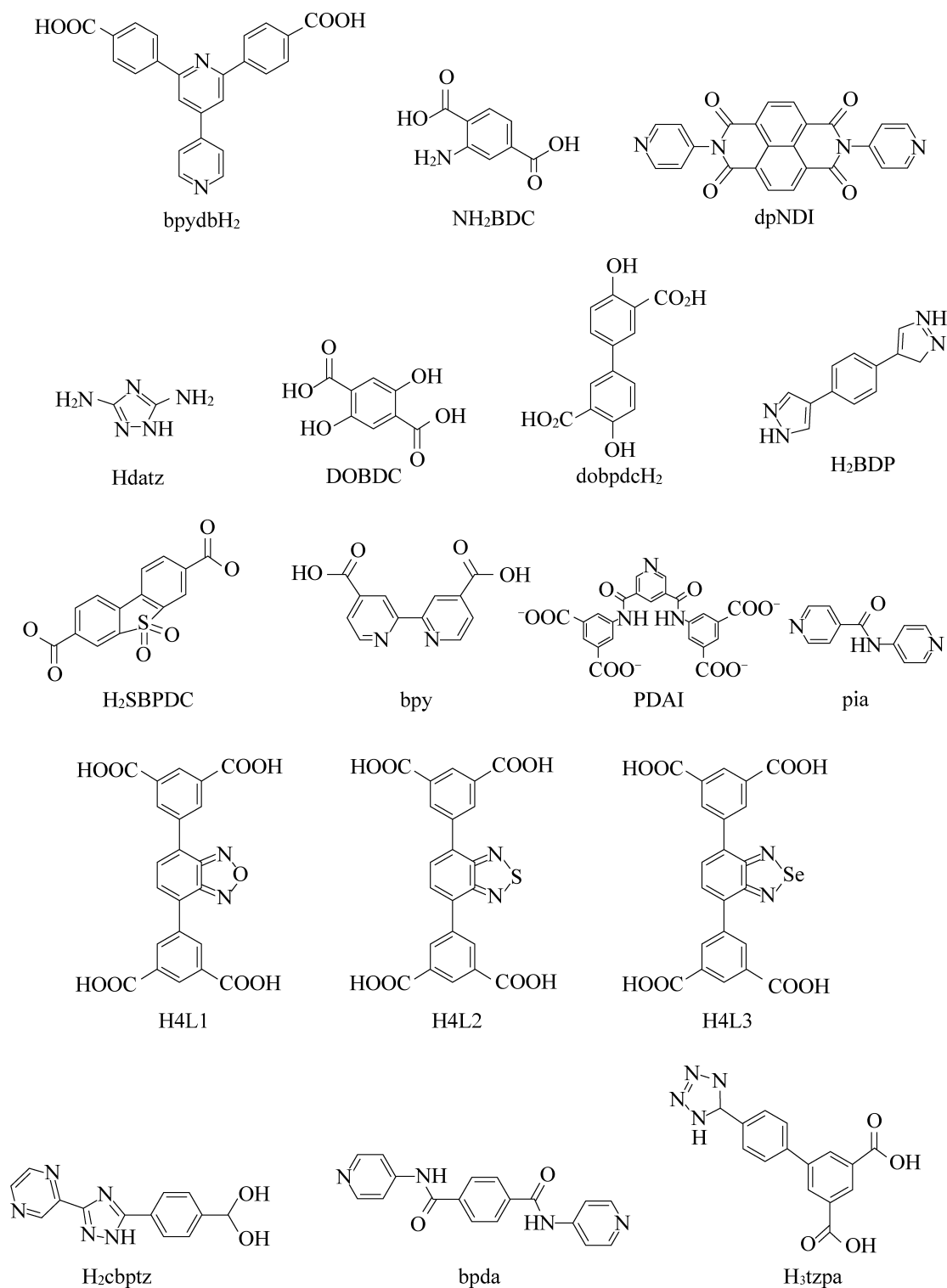
MOFs	改性试剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附压力/ kPa	吸附温度/ K	CO ₂ 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
UiO-66/PEI	PEI	376	—	298	3.13 ^[49]
[Zn ₅ Cl ₄ (bbta) ₃]	TBAOH	1 024	100	300	5.13 ^[50]
[Zn ₅ Cl ₄ (btdd) ₃]	TBAOH	2 613	100	300	2.82 ^[50]
Gly-Cu-BTC	甘氨酸	1 225	100	298	3.25 ^[51]

另外,UiO-66 本身的比表面积为 1 250 m^2/g , PEI 改性后比表面积下降为 376 m^2/g ,下降了 70%,表明 PEI 的存在对 UiO-66 的孔道造成了一定程度的堵塞。但是从 CO₂吸附量来看,改性后吸附量明显提高,证明减少的 CO₂量(物理吸附)远远少于胺基化学吸附增加的量。这也侧面的证明浸渍法后功能化是一把双刃剑,找到 CO₂吸附量的平衡点是目前关键性的技术难题。CAI 等^[50]采用氢氧化四正丁基铵(TBAOH)为活化剂,通过直接浸渍活化与碳酸氢钠碱洗后浸渍活化两种改性过程对 [Zn₅Cl₄(bbta)₃]与 [Zn₅Cl₄(btdd)₃]进行修饰,如图 4 所示(图 4 所示方法 A 中,1 [Zn₅Cl₄(bbta)₃]、2 [Zn₅Cl₄(btdd)₃]、2-NiCl[Zn_{2.35}Ni_{2.65}Cl₄(btdd)₃]为 3 种 MOFs 材料,材料 1 [Zn₅Cl₄(bbta)₃]通过方法 A 合成 1a-OH;材料 2 [Zn₅Cl₄(btdd)₃]通过方法 A 合成 2a-OH,材料 2-NiCl[Zn_{2.35}Ni_{2.65}Cl₄(btdd)₃]通过方法 A 合成 2a-NiOH。方法 B 中材料单元结构通式同方法 A),制备了高吸附性能 Zn 基 MOFs 吸附

剂。通过热摆动吸附-解吸(TSAD)测试,在 300 K 的吸附温度下,改性后 [Zn₅Cl₄(bbta)₃]与 [Zn₅Cl₄(btdd)₃]的 CO₂吸附量分别为 5.13 与 2.82 mmol/g。AL-JANABI 等^[51]将 Cu-BTC 加入到甘氨酸的乙醇溶液中,并在 50 °C 下搅拌 24 h,经乙醇洗涤、120 °C 真空激活等过程合成了一种高水热稳定性和 CO₂选择性的 MOFs (Gly-Cu-BTC)。经表征实验,Gly-Cu-BTC 的 BET 比表面积为 1 225 m^2/g ,CO₂吸附量为 2.82 mmol/g。另外,研究结果表明,在 Cu-BTC 结构中,甘氨酸的存在能够减少金属配位缺陷,从而降低 Cu-BTC 对水分子的亲和力,增强与 CO₂分子的相互作用。

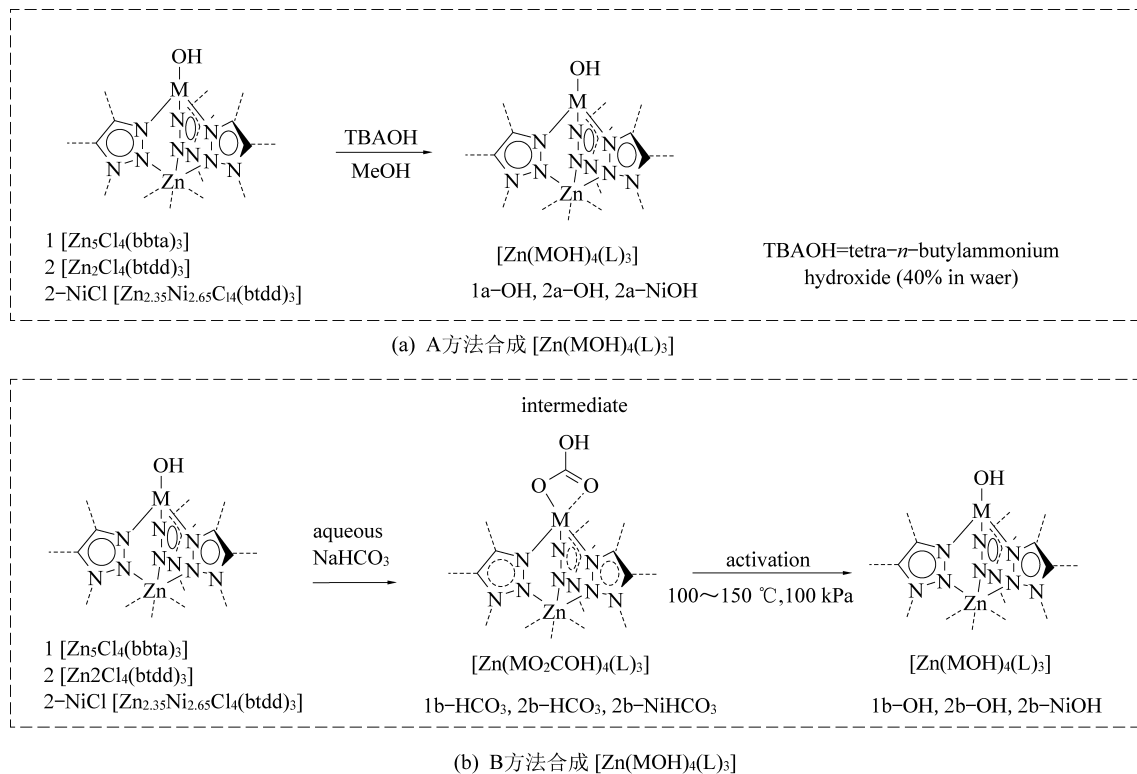
3 化学吸收法中 MOFs 的应用

BOTTOMS 等首次提出化学吸收法,其工作原理较吸附分离法不同,分为吸收系统和再生系统 2 部分,吸收系统中吸收剂溶液在吸收塔中与 CO₂反应产生吸收剂富液,再生系统中吸收剂富液在再生塔

图3 有机配体的结构示意图^[41]Fig.3 Schematic diagram of structure of organicligands^[41]

中脱气再生。其关键性技术在于如何提高吸收塔中CO₂的吸收量与降低能耗。CO₂的吸收量决定性因素在于吸收剂,目前传统的吸收剂的种类包括常规有机胺吸收剂、氨水吸收剂、氨基酸盐类、碳酸钾、多元胺等,但CO₂吸收容量、速率等制约因素使他们不

能满足于目前的研究。因此研究者们提出新型吸收剂包括混合胺吸收剂、两相吸收剂、少水/无水吸收剂、离子液体吸收剂、纳米流体吸收剂等。其中纳米流体吸收剂的制备是将纳米颗粒作为添加剂均匀分散到吸收剂中或者直接将纳米颗粒制成第三类多孔

图4 $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{bbta})_3]$ 与 $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{btdd})_3]$ 的改性过程^[50]Fig.4 Modification process of $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{bbta})_3]$ and $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{btdd})_3]$ ^[50]

液体吸收剂的方法,可有效增加吸收剂内部的传热传质,增加 CO_2 吸收量。目前使用纳米流体捕获 CO_2 已被认为是能够减少 CO_2 排放的有前途方法之一。降低再生塔能耗则可以通过改性吸收剂或吸收剂富液的再生催化等方法。

3.1 纳米流体吸收剂制备

纳米流体吸收剂的吸收原理包括3部分:①气泡破碎机理,由于纳米颗粒的存在,可以有效减少吸收过程中气泡的团聚,增加吸收剂溶液中的扰动,进而增加吸收剂中的传热传质;②传输机理,由于吸收剂为液态, CO_2 为气态,吸收过程 CO_2 需要突破气液界面的屏障,纳米颗粒可以承担运输作用,不间断将 CO_2 从气相运输到液相;③边界层机理,按照传热学分析,吸收过程的传质阻力主要集中在气相、液相边界层处,纳米颗粒的存在可以有效破坏边界层,降低边界层厚度,增加传热传质效果^[52]。然而,对于直接分散型纳米颗粒,由于吸收剂内部范德华力与双电子层排斥力等,吸收剂中的纳米颗粒易发生团聚与沉淀,这大幅影响了纳米颗粒的在吸收剂中的功能化。因此,对于纳米颗粒的选择至关重要。为了形成稳定的悬浮液,所选纳米颗粒团聚性要低,同时和吸收剂中成分应无化学反应。

传统纳米颗粒(氧化铝、树脂、活性炭等)由于

其比表面积低、粒径大、分散性差等对吸收量的提高有限,因此引入高比表面积、孔隙率的 MOFs 制备纳米流体成为必然的选择。另外,基于 MOFs 表面丰富的官能团数量,可有效提高 MOFs 对胺类物质的亲和性,有利于胺类溶液的分散。JABERI 等^[53]首先采用香烟过滤器制备多孔性活性炭,然后利用前功能化法在 ZIF-67 的制备过程中添加活性炭得到高吸附能力的 MOFs,最后利用两步超声法将其均匀分散到 30% 单乙醇胺(MEA)水溶液中制备 CC/ZIF-67 型纳米流体。结果表明,在 CC/ZIF-67 添加量为 0.06 g/L,吸收剂液体流量为 0.40 L/min, CO_2 气体流量为 3.00 m^3/h , CO_2 初始浓度为 $4\ 500 \times 10^{-6}$ 的条件下,最大 CO_2 捕获比例为 98.02%,其高效、稳定的吸附性能有望成为传统吸收剂的有效替代^[53]。

与将 MOFs 直接分散到吸收剂中制备纳米流体的方法不同,以 MOFs 材料为固体框架材料的第三类多孔液体吸收剂是将 MOFs 材料直接液化处理,该方法能够获得永久孔隙度和流动性,可有效提高吸收剂吸附量、速率及吸收剂内部传热传质。为了制造 MOF 基多孔液体,降低其熔点和防止官能团或客体分子堵塞孔隙是 2 个关键问题。到目前为止,MOF 基多孔液体制备方法包括:高温处理、离子液

体分散、电离法等。ZOU 等^[54]采用表面电离法成功制备咪唑功能化的 MOF 液体吸收剂(Im-UiO-PL)并将其应用于 CO₂的吸附。结果表明在吸附温度为 298 K 的条件下,吸附量达到 5.93 mmol/g,超过了目前报道的大部分 MOFs 吸收剂。然而,由于大多数 MOF 在高温下分解,这会导致周期性孔隙特性的丧失,同时在吸收过程离子液体分散性较差,进而影响 CO₂的吸附。因此,有必要开发新的技术来制造具有拥有丰富的化学性质及内在功能的多孔 MOF 液体。

3.2 吸收剂富液催化

传统吸收剂如碳酸钾、三级胺、氨基酸等 CO₂吸收-解析速率慢,需要提高温度增加 CO₂解析速率,加快解析过程,但这增加了再生过程的能耗。为了降低能耗,研究者们提出了利用催化剂加快吸收剂富液解析的方法,常用的催化剂包括:弱酸(硼酸),胺类(单乙醇胺),氨基酸(甘氨酸),金属氧化物(CuO、Fe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃等),碳基颗粒(氧化石墨烯),MOFs 等^[55]。其催化原理主要为 2 方面:
① 催化剂本身的吸附能力与特性可以影响吸收剂解析速率。其中,胺类和氨基酸等虽然 CO₂吸附容量不高,但是吸收-解析速率较快,可有效带动吸收剂富液的解析。纳米粒子则是依靠在溶液中的布朗运动,分解气泡增加传热传质,降低传质阻力。
② 化学催化反应。吸收剂富液的化学催化主要的活性位点为 Lewis 酸(L 酸)与 Brønsted 酸(B 酸),其催化单乙醇胺(MEA)富液原理如图 5 所示。L 酸为接受电子对的一类物质总称,其接受电子对的能力为 L 酸的酸强,多为金属不饱和位点,又称金属酸。L 酸会和富液中的 MEAH⁺反应得到 H₃O⁺,H₃O⁺可以促进氨基甲酸盐分解为 CO₂。B 酸为提供质子的一类物质的总称,其提供质子的能力为 B 酸的酸强,如硫酸、盐酸等。在吸收剂富液中 B 酸提供的质子会被氨基甲酸盐直接获取,反应释放 CO₂。一般意义上,选择具有高物理吸附能力的吸附进行化学改性,负载 L 酸或 B 酸制备固体酸催化剂用于吸收剂富液催化可以同时满足上述 2 种促进机理,是目前研究的重点。

MOFs 表面官能团丰富,对其酸改性较为容易,同时在 MOFs 的合成过程中,金属离子在与有机配体配位的同时也会与溶剂分子配位如 H₂O、甲醇、乙醇、DMF 等。在加热活化等条件下小分子溶剂会从有机骨架中分离出来,形成缺陷位,进而增加内部 L 酸性位。因此,基于 MOFs 制备高效稳定的固体酸用于吸收剂富液催化具有较高的研究价值^[55]。

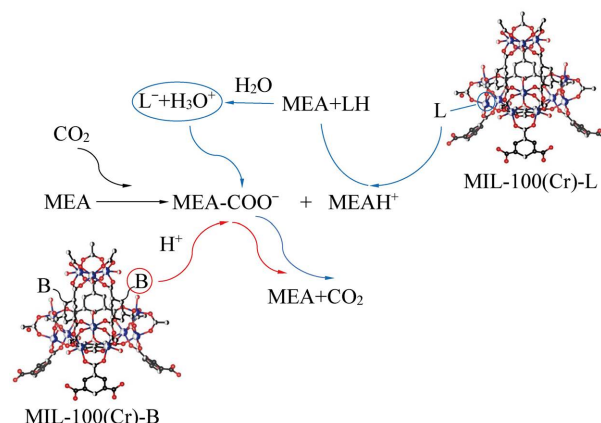


图 5 L 酸与 B 酸催化吸收剂富液的原理

Fig.5 Principle of catalytic absorption rich liquid of L and B acid

4 膜分离法中 MOFs 的应用

膜分离法是利用 CO₂等气体对膜基质的透过性完成 CO₂选择吸收,因此高效稳定吸收膜的制备是此种技术的重点。在气体分离膜的设计中,混合基质膜(MMMs)因其聚合物的低成本、高加工性和机械性能,同时克服了纯聚合物固有的渗透选择性问题,成为目前吸附膜研究的热点。目前 MMMs 的种类包括有机物聚合膜、分子筛聚合膜、高分子材料聚合膜、MOFs 聚合膜等。MMMs 的关键性技术通常在于填充物材料的性质,需要在 CO₂选择性和渗透性之间进行耦合,提高吸附性能。目前常用的微孔填充料包括沸石、分子筛、多孔树脂等,由于极低的传质屏障和理想的分子单元厚度,已被用作新一代分离膜的载体或功能填料,具有较高的气体分离效率。WANG 等^[8]以多孔树脂为添加剂,采用水热法成功制备树脂类 CO₂吸附膜,其比表面积为 2 m²/g,CO₂吸附容量为 0.75 mmol/g,饱和度与官能团利用率均在 90%以上。

然而,尽管使用常规微孔材料使复合聚合物膜的分离和传输性能有所改善,但仍然存在技术挑战,因为填料通常与聚合物基体没有良好的界面相容性,CO₂与这些填料之间的相互作用相对较弱,降低了空气对 CO₂的吸附与选择性。因此,寻找高比表面积、表面官能团丰富、与 CO₂存在较强相互作用的优质填料是吸附膜技术发展要求。基于目前的要求,MOFs 因其良好的相容性及特定的表面官能团,可以有效地提高吸收膜的选择性,同时本身对 CO₂的高吸附可以提高吸收膜的 CO₂容量,成为更加优质的填料,常见的 MOFs 类 CO₂吸收膜见表 7。

表7 MOFs类CO₂吸收膜的合成及其吸收性能Table 7 Synthesis and absorption properties of MOFs CO₂ absorbing membrane

填料 MOFs	填充量/ %	共聚物	渗透率/ (10 ⁻³ μm ²)	CO ₂ 选择性/%	吸收温度/ K	吸收压力/ kPa
UiO-66	10	聚醚嵌段酰胺 (PEBA)	130	72	298	300 ^[56]
NH ₂ -MIL-53(Al)	25	聚酰亚胺 (6FDA-DAM)	1 053	—	298	200 ^[57]
MIL-96(Al)	25	聚酰亚胺 (6FDA-DAM)	1 029.6	—	298	200 ^[57]
ZIF-94	25	聚酰亚胺 (6FDA-DAM)	1 107.6	—	298	200 ^[57]
MIL-96(Al)	25	聚酯类聚合物 (Pebax)	55	—	298	200 ^[57]
ZIF-94	25	聚酯类聚合物 (Pebax)	58.52	—	298	200 ^[57]

SHEN 等^[56]选用高稳定性的 Zr 基骨架 UiO-66 做填充剂成功制备 CO₂选择性吸收膜。研究结果表明,随着 UiO-66 负载的增加,CO₂渗透率和 CO₂选择性(CO₂与 N₂混合气)选择性同时增加,但当 UiO-66 负载过量时,UiO-66 颗粒会出现团聚现象,此时 CO₂的渗透性虽然还在增强,但 CO₂选择性却降低。另外,值得注意的是,除了填料颗粒本身的性质,CO₂气流的进气压力与流速等也是影响吸收膜 CO₂选择性与渗透性重要因素。理论上,进气压力越大,渗透性就越大,但是相应的选择性就降低,因此合理地控制吸收实验过程至关重要。

5 CO₂直接转化

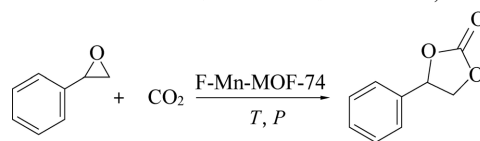
MOFs 材料因为其丰富的表面官能团及对 CO₂良好的亲水性,被认为是 CO₂催化转化反应的有效催化剂,如 CO₂环加成反应、光催化反应、电化学催化反应等。一般在催化剂的制备过程中对 MOFs 的处理有 2 种方式:① 利用外加的碱性源或酸性源对 MOFs 材料改性,负载碱性或者酸性基团,提高催化性能。② 则是不通过外源化学改性,通过改变 MOFs 内部的缺陷位点,提高内部 L 酸位点含量,进一步提高催化性能。基于 MOFs 的合成原理,改变 MOFs 内部的缺陷位点的方法主要有 2 种:① 改变 MOFs 金属位点种类或者制备双金属 MOFs,由于金属位点的变化,成核时和配体的连接形式也会发生改变,此时金属缺陷容易产生;② 通过煅烧,轰击等方式在不破坏 MOFs 本身结构的基础上分解连接配体,由于配体消失,原先的金属便会失去配位点,形成配位缺陷。

5.1 环加成反应

环加成反应的化学机理为环氧化物与 CO₂在催化剂的作用下生成环状碳酸盐的过程。不仅能够有效消耗 CO₂,同时产生的环状碳酸盐也广泛应用于工业生产,环加成反应是环状碳酸盐生产的主要反应。

MOFs 具有较好的稳定性和广泛分布的 L 酸性位点,在催化环加成反应中具有显著的催化活性,成为目前研究的热点。

FENG 等^[58]使用竞争配位法将腺嘌呤(Ad)作为碱源和竞争配体,参与 MOFs 生长过程,成功制备碱性功能化的球形 F-Mn-MOF-74 多相催化剂。以氧化苯乙烯和 CO₂的环加成反应为探针,四丁基溴化铵为共同催化剂,探究了 F-Mn-MOF-74 的催化性能,其反应方程式如图 6 所示,图 6 中 T 为一定温度; P 为一定压力。结果表明,在反应温度为 100 °C,反应压力为 1 000 kPa 的条件下,环状碳酸酯的产率高达 99%,重复实验结果表明经过 7 次循环反应后,环状碳酸酯的产率仍为 99%,证明 F-Mn-MOF-74 具有较高的稳定性。XIANG 等^[59]通过高能氩等离子体轰击 UiO-66,分解 UiO-66 结构中的部分连接体,留下不饱和金属位点,成功制备高 L 酸含量的 MOFs 催化剂。通过改变等离子体轰击时间来调整 UiO-66 的缺陷量,并分析了轰击时间对催化活性的影响,结果表示轰击时间为 30 min 时,环状碳酸酯的产率高达 97%,比处理前的 UiO-66 高出 43%。TRAN 等^[60]通过改变金属原位点成功制备了一系列高 L 酸含量的催化剂 M-MOF-184($M=Mg,Co,Ni,Zn$)并分析了 MOFs 金属源对催化活性的影响。结果表明在 CO₂压力为 10 kPa,反应温度为 353 K,反应时间为 6 h 的条件下 Zn-MOF-184 的催化性能最高,环状碳酸酯的产率达到 96%,证明 Zn 的存在有利于 MOFs 对 CO₂的亲水性。同时 Ni-MOF-184 的催化活性仅为 21%,说明其结

图6 环氧化物与 CO₂环加成反应^[58]Fig.6 Cycloaddition reaction of epoxides with CO₂^[58]

构中L酸的含量较少。

5.2 光催化反应

光催化反应一般指在光的作用下光催化剂催化光化学反应的过程,例如碳水化合物生成、光合作用等。其中光催化剂(光触媒)是研究光催化反应的重点,优质的光催化剂应该具有较强的电子吸收能力(氧化性),这使其有效促进光催化反应的进行。另外,作为一种催化剂,其比表面积不应太低,这会影响到气体与催化剂表面的接触,影响催化效率。目前研究较为广泛的光催化剂包括金属氧化物、半导体材料、MOFs材料等。研究表明,MOFs结构中的有机配体可以有利于本身集光性,同时金属源位点可以作为光催化的活性位点,用于促进CO₂的光催化反应进程。其中有机配体主要通过配体内部配位键、金属与配体之间的电荷转移等完成对光的吸收。MOFs的多孔结构、光敏感性、催化位点的可调性使其成为CO₂转化的理想光催化剂^[63]。

提高光催化剂的稳定性、选择性、转化效率等,MANGAL等^[64]采用溶剂热法成功合成了铜基MOFs(Cu₃BTC₂)然后在溶剂热条件下通过钛(IV)异丙醇水解得到具有高效集光、高CO₂吸附/活化、光催化剂TiO₂@Cu₃BTC₂。在将CO₂转化为甲醇的催化实验中,TiO₂@Cu₃BTC₂的催化活性与甲醇的产量比TiO₂纳米颗粒更高,CO₂的选择性更强。DENG等^[65]利用MOF-253成功制备了双功能化MOFs光催化剂(MOF-253-Ru(dcbpy)₂),其CO₂的还原反应主要由Ru与MOFs内部金属中心共同作

用,这为MOFs光催化剂的制备提供了一种新的方法。另外,随着光照时间的增加,MOF-253-Ru(dcbpy)₂的光催化反应效率进一步提高,在5d时CO与HCOOH的产率分别达到80与640 μmol/g。另外,为了解决MOFs微孔中CO₂和产物传质缓慢以及催化活性位点在MOFs结构内部不易暴露等问题,CHEN等^[66]研究了一种负载等离子体的金属卟啉型MOFs纳米片光催化剂。由于催化剂结构片状分布催化活性位点基本暴露,诱导了更快的电荷跃迁和传质速率,为MOFs光催化剂的制备提供了另一种有效方法^[66]。

5.3 电化学催化反应

电化学催化是在电场作用下控制电极上的电子转移,而不改变电极与溶液本身的化学反应,其本质是通过表面吸附性能对反应物中间态粒子的能量造成影响,进而改变反应进行的活化能。其中电催化剂是影响电化学催化效率的重要因素,理论上良好的电催化剂应该具有以下特性:①电催化活性高,能够有效保障电催化速率,同时即使过电位较低时,也能保证较低的能耗;②稳定、耐腐蚀,因为电化学催化反应的特殊性,电催化剂必须具有较强的机械强度,这样才能保证催化剂的使用寿命;③良好的电催化选择性,因为电催化反应是由主反应和较多副反应组成,电催化剂需保证主反应的有效进行,同时抑制副反应的发生;④良好的电子导电性,能有效保证电极在高电流密度下的工作。因此选择有效的电催化剂是研究电化学催化的重中之重。

表8 MOFs在催化环加成反应中的应用研究参数

Table 8 Application of MOFs in catalytic cycloaddition reaction

催化剂	共催化剂	反应温度/ K	反应压力/ MPa	反应时间/ h	环状碳酸酯产率/ %
F-Mn-MOF-74		373	1	6	99 ^[58]
UiO-66(30)		333	1.2	10	97 ^[59]
Mg-MOF-184		353	0.1	6	72 ^[60]
Co-MOF-184		353	0.1	6	72 ^[60]
Ni-MOF-184		353	0.1	6	21 ^[60]
Zn-MOF-184		353	0.1	6	96 ^[60]
MOF-5	四丁基溴化铵	323	1.2	6	40 ^[61]
MOF-5-OH		323	1.2	6	68 ^[61]
MOF-5-NH ₂		323	1.2	6	80 ^[61]
MOF-5-mix		323	1.2	6	98 ^[61]
Cu-BTC		333	1.2	8	78 ^[62]
UiO-66		333	1.2	8	67 ^[62]
UiO-66/Cu-BTC		333	1.2	8	91 ^[62]

MOFs 因其较高的比表面积、均匀分散的活性位点、金属源位点可调等特征成为制备高活性、选择性和稳定性电化学催化剂的良好选择。SENTHIL 等^[68]采用溶剂热法制备 Cu 基金属有机骨架 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) 并将其直接应用于 CO_2 的电催化还原反应中。结果表明 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的催化活性较低,其法拉第效率为 51%,且反应过电势较高。因此为了提高催化效率,需要对 MOFs 功能化,如前文所述,配体的功能化是改性 MOFs 的有效方法。在电化学催化领域,掺杂供电子配体可在 MOFs 结构稳定的基础上有效提高电催化效率。DOU 等^[69]采用配体功能化法成功制备电化学催化剂 ZIF-A-LD,经催化反应得到法拉第效率为 75%,同时在 ZIF-A-LD 制备过程中加入

碳黑,得到催化剂 ZIF-A-LD/CB,其催化效率为 90.57%,两种催化剂催化效率都超过配体功能化改性前 ZIF-8 的催化效率 50%。另外,碳黑的加入增加了电催化剂的导电性,有利于催化反应的进行。金属源位点的变化是 MOFs 改性的另一种方式,其中双金属或多金属 MOFs 的制备在电催化领域可以有效改变 MOFs 导电性能与电容量,有利于催化反应的进行。WANG 等^[70]成功制备 Co(II) 和 Zn(III) 双金属 MOFs(ZIF67-Co/Zn),并进行氮掺杂碳化改性,得到一系列氮掺杂双金属碳基 MOFs 催化剂。同时通过分析催化剂内部 N 配位数,揭示了其 CO_2 电还原催化性能。结果表明基于 Co- N_2 联合催化,CO 的法拉第效率最高达 94%。

表 9 MOFs 在光催化反应中的应用研究

Table 9 Applied research parameters of MOFs in photocatalytic reaction

催化剂	产物	反应时间	反应压力/kPa	CO 催化效率/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	HCOOH 催化效率/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
MOF-253-Ru(dcbpy) ₂	CO、HCOOH	1 d	101.3	80	640 ^[65]
MOF-253-Ru(dcbpy) ₂	CO、HCOOH	3 d	101.3	210	2 130 ^[65]
MOF-253-Ru(dcbpy) ₂	CO、HCOOH	5 d	101.3	1 130	5 280 ^[65]
Au/PPF-3	HCOOH	—	—	—	42.2 ^[66]
UiO-68-NH ₂	CO	6 h	80	13.12 ^[67]	—
UiO-68-F	CO	6 h	80	12.75 ^[67]	—
UiO-68-CH ₃	CO	6 h	80	65.53 ^[67]	—
UiO-68-OCH ₃	CO	6 h	80	118.12 ^[67]	—

表 10 MOFs 在 CO_2 电催化反应中的应用研究参数Table 10 Applied research parameters of MOFs in CO_2 electrocatalytic reaction

催化剂	改性方法	产物	法拉第效率/%
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	直接催化	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	51 ^[68]
ZIF-8	配体功能化	CO	50 ^[69]
ZIF-A-LD	配体功能化	CO	75 ^[69]
ZIF-A-LD/CB	配体功能化	CO	90.57 ^[69]
ZIF67-Co/Zn	双金属 MOFs	CO	94 ^[70]

6 基于 MOFs 捕获 CO_2 的经济性分析

对于 MOFs 材料 CO_2 捕获的经济性分析,目前普遍认为成本分析包括 MOFs 的制备成本、 CO_2 的捕集成本和再生成本等(图 7)。

首先,MOFs 的制备成本较高,尤其合成 MOFs 的原料选用约占 MOFs 生产总成本的 50% 以上,且远高于传统的吸附剂,如沸石和活性炭等。为了减少制备成本,研究者们提出 2 种实验方案,包括

Bio-MOFs 制备与溶剂控制。由于 MOFs 制备原料中配体的成本约占总成本的 50% 以上,因此用相对低成本纤维素、氨基酸、腺嘌呤等自然界中广泛存在的生物分子替代原始配体合成 Bio-MOFs,可以有效地降低了 MOFs 的制备成本^[71]。另外,制备过程中由于溶液配制、洗涤等步骤的存在,溶剂的消耗是巨大的。DESENTIS 等^[72]从选取了 4 种 MOF 从制备原料、工艺流程等方面进行了详细的技术经济分析,希望系统揭示 MOFs 的生产总成本中各部分的占

比,并找到优化改善方法降低生产成本。结果表明合成 MOFs 所用溶剂成本为 35~75 \$/kg,对生产总成本有重大影响^[71]。

其次,CO₂的捕集成本主要由捕集性能和设备投资与运行成本组成。由于捕集方法的差异,捕集性能决定性因素也不同,对于吸附分离法而言,吸附剂 CO₂容量、吸附速率、吸附剂稳定性、CO₂的选择性、吸附焓、水分含量等至关重要。DANACI 等^[73]对 22 种 MOFs 进行了工艺经济学分析,结果表明控制 MOFs 基吸附剂的与 CO₂的选择性可有效控制 CO₂的吸附和解吸成本,为工业应用提供可能。除上述影响因素外,化学吸收法中吸收剂的黏性、团聚程度、腐蚀性等也是影响捕集性能的重要因素。对于 MOFs 催化反应,良好的催化性能和稳定性对 CO₂的产量至关重要。另外,设备投资与运行成本是 CO₂捕获必要性成本,并不限于 MOFs 捕获 CO₂,基于针对性捕获方法,成本相差较大。SINHA 等^[74]成功制备胺基 MOFs 吸附剂,并对其生产成本、CO₂的吸附和解吸成本进行分析,结果表明输送空气的风机投资与运行成本在 CO₂的吸附和解吸总成本中占绝对主导,其中吸附剂的总捕集成本为 63~200 \$/t(CO₂)。另外,针对 CO₂烟气捕集而言,其经济分析也受到吸附剂系统床配置的影响。目前 CO₂捕

集的系统包括固定床、流化床和移动床等。其中流化床接触器因其较小的扩散阻力、均匀的温度性吸附剂及因颗粒的剧烈搅拌而具有出色的气固接触、成为整体动力学及经济学更优的一种系统。TARKA 等^[75]以胺功能化 SBA-15 吸附剂为实验主体,通过设计参数、捕集再生性能、工厂设备等多方面分析了固定床、流化床和新型径向流动固定床的经济性。结果表明流化床接触器成功将 CO₂捕集的电力成本降低了 8%~9%,但是由于吸附剂的磨损率显著增加,从而增加了吸附剂更换的成本。

最后,再生成本的降低与吸附剂热熔、再生设备工艺、热量来源、设备投资与运行成本等多种因素有关。尤其是 MOFs 吸附剂,其脱附效率与 CO₂吸附方式息息相关,由范德华力固定的 CO₂脱附过程较为容易,由化学键或氢键结合的 CO₂脱附则需要较高的热量和特定的溶液环境等。化学吸收法中高热熔的胺类水溶液吸收剂要想完成再生过程就需要外界提供大量的热量使其达到 CO₂的解吸温度,这大幅增加了再生成本。因此,降低热熔值可有效降低再生能耗,减少经济损失^[34]。如前文所言,MOFs 作为一种固体骨架材料,与传统吸收剂混合形成纳米流体吸收剂,可有效提高传热传质,加快解析过程,减少再生性能。

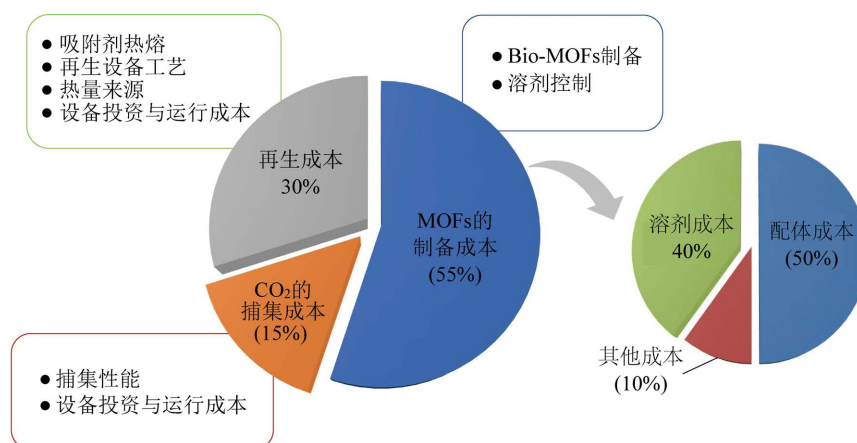


图7 MOFs 材料用于 CO₂捕获的成本组成及影响因素

Fig.7 Cost composition and influencing factors of MOFs materials for CO₂ capture

7 结 语

1) 吸附分离法中 MOFs 的应用方式包括直接吸附与功能化吸附。直接吸附基于范德华力完成对 CO₂的固定,其吸附容量由比表面积与金属源位点的数量与种类有关,其中双金属 MOFs 的 CO₂选择性与稳定性都有明显的提高,尤其是 Ni、Co、Zn 元素的添加。功能化吸附包括前功能化与后功能化。

前功能化法表面官能团嫁接牢固,吸附剂稳定性高,但容易影响 MOFs 骨架的生长,因此如何维持 MOFs 生长是目前研究的重点。后功能化本质是打开 MOFs 结构负载后重新成核的过程,优点是成功率较高,但是极易造成结构的堵塞和坍塌,因此在维持结构不变的前提下负载活性物质是目前研究的难点方向。

2) 化学吸收法中 MOFs 的应用方式有 2 种:

① MOFs 纳米流体吸收剂,可有效增加吸收剂内部的传热传质,增加 CO₂ 吸收量。同时可有效改善传统纳米颗粒的团聚现象,有利于形成稳定的悬浮液。但吸收剂的黏性控制是目前研究的壁垒。② 吸收剂富液催化,其本质是 MOFs 催化剂中 L 酸或 B 酸参与了 CO₂ 解析反应,因此如何控制 MOFs 内部 L 酸或 B 酸的含量与分布是目前研究的重点。

3) 作为膜分离法中的填充材料,MOFs 因其良好的相容性及特定的表面官能团,可以有效地提高吸收膜的选择性,同时本身对 CO₂ 的高吸附可以提高吸收膜的 CO₂ 容量,成为更加优质的填料。但为了优化 MOFs 膜的机械性能及循环稳定性能,在 MOFs 添加量和共聚物的选择上需要慎之又慎。

4) CO₂ 直接转化主要包括 CO₂ 环加成反应、光催化反应、电化学催化反应等。催化环加成反应通常对 MOFs 的 L 与 B 酸位点含量有特殊的要求。光催化反应则要求 MOFs 结构中的有机配体需要具有较强的集光性,同时金属源位点是作为光催化的活性位点,用于促进光催化反应进程。电催化反应则着重于研究 MOFs 的电催化活性、导电性。另外由于碳优良的导电性能,对 MOFs 的碳化处理或者碳的添加是可以作为下一步研究的方向。

最后基于 MOFs 的制备成本、CO₂ 的捕集成本和再生成本等分析了 MOFs 材料 CO₂ 捕获的经济性及降低成本的措施,为 MOFs 捕集 CO₂ 的工业应用提供参考。相信在突破经济性与吸附容量的限制后,MOFs 类 CO₂ 捕集材料会被工业广泛应用。

参考文献 (References):

- [1] KAZEMI S, SAFARIFARD V. Carbon dioxide capture in MOFs: the effect of ligand functionalization [J]. *Polyhedron*, 2018, 154: 236-251.
- [2] YOUNAS M, REZAKAZEMI M, DAUD M, *et al.* Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO₂ capture using metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 80, 100849.
- [3] ZULYS A, YULIA F, MUHADZIB N, *et al.* Biological Metal-Organic Frameworks (Bio-MOFs) for CO₂ Capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(1): 37-51.
- [4] 宋 鹏, 张慧敏, 毛显强. 面向碳达峰目标的重庆市碳减排路径研究[J/OL]. *中国环境科学*, 2021: 1-16.
SONG Peng, ZHANG Huimin, MAO Xianqiang. Research on Chongqing's carbon emission reduction path towards the goal of carbon peak[J/OL]. *China Environmental Science*, 2021: 1-16.
- [5] LI J-R, MA Y, MCCARTHY MC, *et al.* Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255: 1791-1823.
- [6] 张卫东, 张栋, 田克忠. 碳捕集与封存技术的现状与未来[J]. *中外能源*, 2009, 14(11): 7-14.
ZHANG Weidong, ZHANG Dong, TIAN Kezhong. Carbon Capture and Sequestration Technology [J]. *Sino-Global Energy*, 2009, 14(11): 7-14.
- [7] VESELOVSKAYA J V, DEREVSCHIKOV V S, KARDASH T Y, *et al.* Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 332-340.
- [8] WANG T, LACKNER K S, WRIGHT A. Moisture Swing Sorbent for Carbon Dioxide Capture from Ambient Air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6670-6675.
- [9] QASEM N AA, BEN-MANSOUR R, HABIB M A. An efficient CO₂ adsorptive storage using MOF-5 and MOF-177 [J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 317-326.
- [10] LI Y, YE W, CUI Y, *et al.* A metal-organic frameworks@ carbon nanotubes based electrochemical sensor for highly sensitive and selective determination of ascorbic acid [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1209: 127986.
- [11] ALHUMAIMESS M S. Metal-organic frameworks and their catalytic applications [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24: 461-473.
- [12] XU C, FANG R, LUQUE R, *et al.* Functional metal-organic frameworks for catalytic applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 388: 268-292.
- [13] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402 (6759): 276-279.
- [14] MONTES-ANDRES H, ORCAJO G, MARTOS C, *et al.* Co/Ni mixed-metal expanded IRMOF-74 series and their hydrogen adsorption properties [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(33): 18205-18213.
- [15] CHUI SS Y, LO S M F, CHARMANT J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]n [J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148.
- [16] ZHANG Y, ZHOU J, CHEN J, *et al.* Rapid degradation of tetracycline hydrochloride by heterogeneous photocatalysis coupling persulfate oxidation with MIL-53(Fe) under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122315.
- [17] XIANG Z, CAO D, LAN J, *et al.* Multiscale simulation and modeling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(10): 1469-1487.
- [18] 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.
- [19] THUR R, VAN VELTHOVEN N, SLOOTMAEKERS S, *et al.* Bi-

- pyridine-based UiO-67 as novel filler in mixed-matrix membranes for CO₂-selective gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 78-87.
- [20] KONDO M, OKUBO T, ASAMI A, *et al.* Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties: [Cu₂(pzdc)₂(L)]_n (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38: 140-143.
- [21] DAHNUM D, SEO B, CHEONG S H, *et al.* Formation of defect site on ZIF-7 and its effect on the methoxycarbonylation of aniline with dimethyl carbonate [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 380: 297-306.
- [22] XIANG W, SUN Z, WU Y, *et al.* Enhanced cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin over zeolitic imidazolate frameworks with mixed linkers under solventless and co-catalyst-free condition [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 337-343.
- [23] SARKER M, SHIN S, JEONG J H, *et al.* Mesoporous metal-organic framework PCN-222(Fe): Promising adsorbent for removal of big anionic and cationic dyes from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 252-259.
- [24] MA S, SUN D, AMBROGIO M, *et al.* Framework-catenation isomerism in metal-organic frameworks and its impact on hydrogen uptake [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(7): 1858-1859.
- [25] MCDONALD T M, LEE W R, MASON J A, *et al.* Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the α -Arylamine-Appended Metal-Organic Framework mmen-Mg₂(dobpc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(16): 7056-7065.
- [26] LEE W R, HWANG S Y, RYU D W, *et al.* Diamine-functionalized metal-organic framework: exceptionally high CO₂ capacities from ambient air and flue gas, ultrafast CO₂ uptake rate, and adsorption mechanism [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 744-751.
- [27] BEN-MANSOUR R, QASEM N A. An efficient temperature swing adsorption (TSA) process for separating CO₂ from CO₂/N₂ mixture using Mg-MOF-74 [J]. *Energy Convers Manag*, 2018, 156: 10-24.
- [28] ADHIKARI AK, LIN K. Improving CO₂ adsorption capacities and CO₂/N₂ separation efficiencies of MOF-74 (Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1348-1360.
- [29] 赵娟霞. ZrO₂及Zr基MOFs材料CO₂吸附性能研究[D].呼和浩特:内蒙古大学, 2021.
- ZHAO Juanxia. Study on CO₂ adsorption performance of ZrO₂ and Zr-based MOFs [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [30] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [31] BOURRELLY S, LLEWELLYN P L, SERRE C, *et al.* Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(39): 13519-13521.
- [32] HIROYASU F, NAKEUN K, BOK G Y, *et al.* Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2010, 329(5990): 424-428.
- [33] CHEN L Y, WANG H F, LI C, *et al.* Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives [J]. *Chemical Science* 2020, 11(21): 5369-5403.
- [34] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A, *et al.* Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 724-781.
- [35] LI H, SHI W, ZHAO K, *et al.* Enhanced Hydrostability in Ni-Doped MOF-5 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(17): 9200-9207.
- [36] CUI P, LI J-J, DONG J, *et al.* Modulating CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Metal-Ion Doping [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(10): 6135-6141.
- [37] SONG X, OH M, LAH M S. Hybrid Bimetallic Metal-Organic Frameworks: Modulation of the Framework Stability and Ultralarge CO₂ Uptake Capacity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(19): 10869-10876.
- [38] ZHOU Z Y, MEI L, MA C, *et al.* A novel bimetallic MIL-101 (Cr, Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 147: 109-117.
- [39] BOTAS J A, CALLEJA G, SANCHEZ-SANCHEZ M, *et al.* Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties [J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5300-5303.
- [40] CAO Y, ZHAO Y X, SONG F J, *et al.* Alkali metal cation doping of metal-organic framework for enhancing carbon dioxide adsorption capacity [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, 23(4): 468-474.
- [41] AN J, ROSI N L. Tuning MOF CO₂ Adsorption Properties via Cation Exchange [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(16): 5578-5579.
- [42] MASERATI L, MECKLER S M, LI C, *et al.* Minute-MOFs: Ultrafast Synthesis of M₂(dobpc) Metal-Organic Frameworks from Divalent Metal Oxide Colloidal Nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1581-1588.
- [43] LIU YY, GHIMIRE P, JARONIEC M. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal-organic framework (MOP) and porous carbon composites as efficient carbon dioxide adsorbents [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2019, 535: 122-132.
- [44] CHEN D M, XU N, QIU X H, *et al.* Functionalization of metal-organic framework via mixed-ligand strategy for selective CO₂ sorption at ambient conditions [J]. *Crystal Growth & Design*,

- 2015, 15(2):961-965.
- [45] LI J, LUO X, ZHAO N, *et al.* Two Finite Binuclear $[M_2(\mu_2-OH)(COO)_2]$ ($M=Co, Ni$) based highly porous metal-organic frameworks with high performance for gas sorption and separation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(7):4141-4147.
- [46] ABID H R, RADA Z H, DUAN X, *et al.* Enhanced CO_2 Adsorption and Selectivity of CO_2/N_2 on Amino-MIL-53(Al) Synthesized by Polar Co-solvents [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4):4502-4510.
- [47] RADA Z H, ABID H R, SUN H, *et al.* Bifunctionalized Metal Organic Frameworks, UiO-66- NO_2-N ($N=-NH_2, -(OH)_2, -(COOH)_2$), for Enhanced Adsorption and Selectivity of CO_2 and N_2 [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(7):2152-2161.
- [48] LI H, WANG K C, FENG D W, *et al.* Incorporation of alkylamine into metal-organic frameworks through a bronsted acid-base reaction for CO_2 Capture [J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(19):2832-2840.
- [49] Fu Q, DING J, WANG W, *et al.* Carbon Dioxide adsorption over amine-functionalized MOFs [J]. *Energy Procedia*, 2017, 142:2152-2157.
- [50] CAI ZZ, BIEN C E, LIU Q, *et al.* Insights into CO_2 Adsorption in M-OH Functionalized MOFs [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(10):4257-4264.
- [51] AL-JANABI N, DENG H R, BORGES J, *et al.* A Facile post-synthetic modification method to improve hydrothermal stability and CO_2 selectivity of cubtc metal-organic framework [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(29):7941-7949.
- [52] 于伟. 纳米颗粒强化的二氧化碳吸收剂及新型再生工艺研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019.
- YU Wei. Post-combustion CO_2 Capture using liquid nano-absorbents and novel solvent regeneration process[D]. Zhejiang University, 2019.
- [53] JABERI H, MOSLEH S, DASHTIAN K. Development of cigarette carbonaceous hydrochar/ZIF-67-based fluids for CO_2 capture from a gas stream in a packed column; mass-transfer performance evaluation [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6):7295-7306.
- [54] ZOU Y-H, HUANG Y-B, SI D-H, *et al.* Porous metal-organic framework liquids for enhanced CO_2 adsorption and catalytic conversion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(38):20915-20920.
- [55] ALIVAND M S, MAZAHERI O, WU Y, *et al.* Catalytic solvent regeneration for energy-efficient CO_2 capture [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(51):18755-18788.
- [56] SHEN J, LIU G, HUANG K, *et al.* UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO_2 separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513:155-165.
- [57] SABETGHADAM A, LIU X, BENZAQUI M, *et al.* Influence of Filler Pore Structure and Polymer on the Performance of MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for CO_2 Capture [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2018, 24:7949-7956.
- [58] FENG C, QIAO SS, GUO Y, *et al.* Adenine-assisted synthesis of functionalized F-Mn-MOF-74 as an efficient catalyst with enhanced catalytic activity for the cycloaddition of carbon dioxide [J]. *Colloids And Surfaces A-physicochemical And Engineering Aspects*, 2020, 597.
- [59] XIANG W L, REN J, CHEN S, *et al.* The metal-organic framework UiO-66 with missing-linker defects: A highly active catalyst for carbon dioxide cycloaddition [J]. *Applied Energy*, 2020, 277115560.
- [60] TRAN Y B N, NGUYEN P T K, LUONG Q T, *et al.* Series of M-MOF-184 ($M=Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Fe$) Metal-Organic Frameworks for Catalysis Cycloaddition of CO_2 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(22):16747-16759.
- [61] KURISINGAL J F, RACHURI Y, GU Y, *et al.* Multi-variate metal organic framework as efficient catalyst for the cycloaddition of CO_2 and epoxides in a gasliquid-solid reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386:121700.
- [62] KURISINGAL J F, RACHURI Y, GU Y, *et al.* Binary metal-organic frameworks: Catalysts for the efficient solvent-free CO_2 fixation reaction via cyclic carbonates synthesis [J]. *Applied Catalysis A-general*, 2019, 571:1-11.
- [63] ZHANG T, LIN W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2014, 43:5982-5993.
- [64] MANGAL S, PRIYA S S, LYDIA N L, *et al.* Synthesis and characterization of metal organic framework-based photocatalyst and membrane for carbon dioxide conversion [J]. *Materials Today-proceedings*, 2018, 5:16378-16389.
- [65] DENG X Y, QIN Y H, HAO M M, *et al.* MOF-253-Supported Ru complex for photocatalytic CO_2 reduction by coupling with semidehydrogenation of 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisoquinoline (THIQ) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58:16574-16580.
- [66] CHEN L, WANG Y, YU F, *et al.* A simple strategy for engineering heterostructures of Au nanoparticle-loaded metal-organic framework nanosheets to achieve plasmon-enhanced photocatalytic CO_2 conversion under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7:11355-61.
- [67] WEI Y P, LIU Y, GUO F, *et al.* Different functional group modified zirconium frameworks for the photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48:8221-8226.
- [68] Senthil Kumar R, Senthil Kumar S, Anbu Kulandainathan M. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 25:70-73.
- [69] DOU S, SONG J, XI S, *et al.* Boosting electrochemical CO_2 reduction on metal-organic frameworks via ligand doping [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(38):20915-20920.

- wandte Chemie—international Edition, 2019, 58:4041–4045.
- [70] WANG X Q, CHEN Z, ZHAO X Y, *et al.* Regulation of coordination number over single co sites; triggering the efficient electroreduction of CO₂ [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2018, 57(7):1944–1948.
- [71] 贾春梅. Bio-MOFs 的绿色合成、结构表征及羧酸类 MOFs 的合成[D]. 海口:海南大学, 2014.
- JIA Chunmei. The green synthesis, structure characterization of Bio-MOFs, as well as the synthesis of carboxylate MOFs [D]. Haikou: Hainan university, 2014.
- [72] DESANTIS D, MASON JA, JAMES BD, *et al.* Technoeconomic analysis of metal-organic frameworks for hydrogen and natural gas storage [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31:2024–2532.
- [73] DANACI D, BUI M, MAC DOWELL N, *et al.* Exploring the limits of adsorptionbased CO₂ capture using MOFs with PVSA – from molecular design to process economics [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2020, 5:212–231.
- [74] SINHA A, DARUNTE L A, JONES C W, *et al.* Systems design and economic analysis of direct air capture of CO₂ through temperature vacuum swing adsorption using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(3):750–764.
- [75] TARKA T J, CIFERNO J P, GRAY M L, *et al.* CO₂ capture systems using amine enhanced solid sorbents[C]//Proceedings of Fifth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration. Alexandria, 2006:144–151.