

# 基于不同粒径 ZIF-8 多孔液体的 二氧化碳捕集性能

王焕君<sup>1,2</sup>, 靳 归<sup>3</sup>, 李 野<sup>1,2</sup>, 张珂新<sup>1,2</sup>, 张庆文<sup>4</sup>,  
邢 侠<sup>4</sup>, 王 娟<sup>3</sup>, 郭东方<sup>1,2\*</sup>

[1. 高效灵活煤电及碳捕集利用封存全国重点实验室, 北京 102209; 2. 二氧化碳捕集与处理北京市重点实验室(中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司), 北京 102209; 3. 西安建筑科技大学 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 陕西 西安 710055; 4. 华能上海石洞口发电有限责任公司, 上海 200942]

**摘要:** 通过粒径调控策略制备了基于不同粒径 ZIF-8 的多孔液体 (PLs), 并用于 CO<sub>2</sub> 的捕集。考察了 ZIF-8 粒径对多孔液体捕集 CO<sub>2</sub> 的吸附容量、吸附速率、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性及循环稳定性的影响, 并对不同粒径多孔液体的 CO<sub>2</sub> 吸附动力学进行研究。结果表明, 多孔液体中具有永久的孔隙结构, 不同多孔液体均具有优异的流动性。3 种不同粒径的多孔液体室温下放置 60 d 或 4500 r/min 下离心 5 min 后均未出现聚集、沉积现象, 表明不同粒径多孔液体均具有较好的稳定性。由不同粒径 ZIF-8 合成的多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程包括物理吸附和化学吸附。其中, ZIF-8 粒径为 43 nm 的多孔液体 ZIF-8-PLs(43)对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附容量最大, 为 63.0 mg/g; ZIF-8-PLs(145)展现了较快的 CO<sub>2</sub> 吸附速率, 准二级动力学常数为  $1.91 \times 10^{-3}$  g/(mg·min); ZIF-8-PLs(1400)具有最高的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性, 是 ZIF-8-PLs(43)的 4.7 倍; 3 种多孔液体经过 4 次再生后均具有较好的循环稳定性。

**关键词:** 多孔液体; 二氧化碳捕集; 金属有机骨架; 吸附动力学; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性; 功能材料

**中图分类号:** TQ630; X701; O645.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 03-0572-12

## Carbon dioxide capture performance of porous liquids based on ZIF-8 with different particle sizes

WANG Huanjun<sup>1,2</sup>, JIN Gui<sup>3</sup>, LI Ye<sup>1,2</sup>, ZHANG Kexin<sup>1,2</sup>, ZHANG Qingwen<sup>4</sup>,  
XING Xia<sup>4</sup>, WANG Juan<sup>3</sup>, GUO Dongfang<sup>1,2\*</sup>

[1. National Key Laboratory of High-Efficiency Flexible Coal Power Generation and Carbon Capture Utilization and Storage, Beijing 102209, China; 2. Beijing Key Laboratory of CO<sub>2</sub> Capture and Treatment (China Huaneng Group Clean Energy Technology Research Institute Co., Ltd.), Beijing 102209, China; 3. Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 4. Huaneng Shanghai Shidongkou Power Generation Co., Ltd., Shanghai 200942, China]

**Abstract:** Porous liquids (PLs) based on ZIF-8 with different particle sizes for CO<sub>2</sub> capture were prepared through particle size control strategy. The effects of ZIF-8 particle sizes on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity, adsorption rate, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and cycling stability of PLs were then investigated, followed by analysis on their CO<sub>2</sub> adsorption kinetics. The results showed that all the PLs obtained had permanent pore structure and excellent fluidity. Three porous liquids with different particle sizes showed no aggregation and deposition after being placed at room temperature for 60 d or centrifuged at 4500 r/min for 5 min, indicating excellent stability of these three PLs. Meanwhile, the CO<sub>2</sub> adsorption process involved both physical and chemical adsorptions. ZIF-8-PLs(43) with ZIF-8 particle size of 43 nm demonstrated the largest saturation

收稿日期: 2022-07-29; 定用日期: 2022-09-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220711

基金项目: 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司院基金项目(TY-21-CER103); 中国华能集团科技项目(HNKJ20-H58, HNKJ21-H18, HNKJ21-H67)

作者简介: 王焕君(1992—), 女, 博士, E-mail: hj\_wang2@qny.chng.com.cn。联系人: 郭东方(1985—), 男, 教授级高级工程师, E-mail: df\_guo@qny.chng.com.cn。

adsorption capacity of 63.0 mg/g for CO<sub>2</sub>, while ZIF-8-PLs(145) exhibited a faster CO<sub>2</sub> adsorption rate with a pseudo-second order kinetic constant of  $1.91 \times 10^{-3}$  g/(mg·min), and ZIF-8-PLs(1400) showed the highest CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, which was 4.7 times as much as that of ZIF-8-PLs(43). All three PLs remained stable after being recycled 4 times.

**Key words:** porous liquids; carbon dioxide capture; metal-organic frameworks; absorption kinetics; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity; functional materials

全球气候变化是人类可持续发展的最大威胁, 应对气候变化是关乎生存发展权的非传统国家安全问题。应对气候变化以控制 CO<sub>2</sub> 排放为主要目标<sup>[1]</sup>。习近平总书记在第七十五届联合国大会一般性辩论上向世界作出了庄重承诺, CO<sub>2</sub> 排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现“碳中和”。CO<sub>2</sub> 捕集、利用与封存 (CCUS) 技术是一种具有大规模 CO<sub>2</sub> 减排潜力的新技术, 是化石能源实现净零排放的唯一技术选择。

燃煤电厂烟气是 CO<sub>2</sub> 的集中稳定排放源, 约占 CO<sub>2</sub> 排放总量的 50%。目前, 化学吸收法是应用于燃煤电厂最成熟并有望实现大规模商业化应用的 CO<sub>2</sub> 捕集分离技术。在该技术中, 液态吸收剂 (如醇胺吸收剂) 在碳捕集过程中易实现连续化操作, 且技术日益成熟, 但依然存在运行成本高和能耗高等问题。相比于化学吸收法, 固体吸附法在捕集成本方面具有明显的优势, 且固体吸附剂本身也具有很多优良的特性, 包括较高的比表面积、对 CO<sub>2</sub> 具有强吸附力、吸附剂再生能耗低和潮湿环境下具有较高的物理化学稳定性等。但目前工业应用中, 固体吸附剂通常存在机械疲劳、物理老化或塑化、连续化操作难等问题<sup>[2-6]</sup>。因此, 开发适用于工业应用的新型捕集材料成为降低 CO<sub>2</sub> 捕集成本的关键, 对降低再生能耗具有重要意义。

2007 年, O'REILLY 等<sup>[7]</sup>首次提出了多孔液体的概念, 多孔液体 (PLs) 是一种具有永久性孔隙结构且呈现宏观流动状态的新型液体材料, 其将多孔固体的有序规整孔道和液体的流动性等诸多优点相结合, 在气体捕集与分离领域表现出巨大的应用潜力<sup>[8-9]</sup>。多孔液体通常是将多孔固体材料分散在合适的位阻溶剂中形成多孔性流体相, 这意味着多孔固体材料的选择对多孔液体的气体捕集性能至关重要<sup>[10-12]</sup>。金属有机骨架材料 (MOFs) 是金属离子与有机配体相互络合形成的一种多孔材料, 其骨架结构规整、孔道均一可调且具有较大的比表面积, 在气体储存与分离、催化等领域具有广阔应用前景。作为 MOFs 家族中的一个子类, 沸石咪唑框架材料 (ZIFs) 由于具有稳定的微孔结构, 且组成骨架的有机配体具有可修饰性, 被广泛认为是组成多孔液体的最佳主体单元之一<sup>[13-15]</sup>。2014 年, 中国石油大学 (北京)

的刘蓓课题组<sup>[16]</sup>首次提出了 MOF 基多孔液体, 开发出兼具固、液特性的新型多孔液体 ZIF-8/乙二醇, 在 0.1 MPa 时 CO<sub>2</sub> 吸收容量可达 1.25 mol/L (每升多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 的物质的量, 下同), 吸附焓仅为 29 kJ/mol, 并实现了 CO<sub>2</sub> 吸收/解吸过程的连续化操作。此外, 该多孔液体能在常温常压下有效地脱除混合气体中的 CO<sub>2</sub>, 对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的吸附选择性分别为 951、394 和 144。邢华斌课题组<sup>[17]</sup>首先以 1,8-二氮双环[5.4.0]十一烷-7-烯 (DBU) 和聚乙二醇 (PEG) 以及二(三氟甲磺酰)亚胺锂 (LiNTf<sub>2</sub>) 为主要原料制备了 [DBU-PEG][NTf<sub>2</sub>] 离子液体, 然后将 ZIF-8 直接分散到离子液体中成功构筑了第三类多孔液体, 结合分子模拟、正电子湮没寿命谱 (PALS) 表征和 CO<sub>2</sub> 吸附实验, 证明了在多孔液体中 ZIF-8 固有的微孔结构得到了保留, 该多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量是纯离子液体 [DBUPEG][NTf<sub>2</sub>] 的 4.7 倍。李沛沛课题组<sup>[18]</sup>利用胺功能化后的 ZIF-8A 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 合成了多孔液体, 其对丙烷的吸附量远高于对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附量, 在气体选择性吸附领域具有较大的应用潜力。郑亚萍课题组<sup>[19]</sup>利用改性后 ZIF-8 和支链型聚乙烯胺 (BPEI) 通过静电斥力策略合成了具有较低熔融温度和黏度的多孔液体 ZIF-8-g-BPEI-*n* (*n* 代表多孔液体中 ZIF-8 的负载量), 由于永久孔隙的存在, ZIF-8-g-BPEI-30 对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量是纯 BPEI 的 6.5 倍。

如何在保持流动性的同时尽可能提高多孔液体的空腔比例或空腔利用率, 是提高多孔液体碳捕集性能的关键。目前, 关于固体材料粒径对多孔液体捕集 CO<sub>2</sub> 性能的影响, 鲜见系统研究。基于此, 本文利用粒径调控策略制备了不同粒径的 ZIF-8 固体材料, 进而探究了不同粒径 ZIF-8 对多孔液体稳定性、流动性以及碳捕集性能的影响, 为高性能碳捕集吸收剂的研发奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

2-甲基咪唑 (2-MIm, 质量分数为 95%)、甲醇 (CH<sub>3</sub>OH, 质量分数为 99%)、无水乙醇

( $C_2H_5OH$ , 质量分数为 95%)、乙二醇 (EG, 质量分数为 99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氨水 ( $NH_3 \cdot H_2O$ , 分析纯) 和六水合硝酸锌 [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 分析纯], 国药集团化学试剂有限公司;  $CO_2$  (体积分数  $\geq 99.99\%$ ) 和  $N_2$  (体积分数  $\geq 99.99\%$ ), 北京市华元气体化工有限公司。

### 1.2 不同粒径 ZIF-8 的制备

粒径 43 nm ZIF-8 的合成: 通过分离成核-生长法合成 ZIF-8(43)<sup>[20]</sup>, 此法可对 MOFs 粒径进行有效调控。先将 5.578 g (18.75 mmol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  溶于 150 mL 甲醇, 超声 10 min 后形成金属盐甲醇溶液; 然后将 6.160 g (75 mmol) 2-甲基咪唑溶于 150 mL 甲醇, 超声 10 min 形成 2-甲基咪唑甲醇溶液; 先取 4 mL 金属盐甲醇溶液加入 2-甲基咪唑甲醇溶液中, 超声 10 min 后再加入剩余金属盐甲醇溶液, 超声 10 min 后置于 35 °C 恒温箱中静置 12 h; 以 8000 r/min 离心上述混合溶液, 用甲醇充分洗涤, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 后得到约 0.9 g 白色粉末 ZIF-8(43)。

粒径 145 nm ZIF-8 的合成: 根据之前 LAN 等<sup>[20]</sup>的报道, 先将 5.578 g (18.75 mmol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  溶于 150 mL 甲醇, 超声 10 min 后形成金属盐甲醇溶液; 然后将 6.160 g (75 mmol) 2-甲基咪唑溶于 150 mL 甲醇, 超声 10 min 形成 2-甲基咪唑甲醇溶液; 将金属盐甲醇溶液快速倒入 2-甲基咪唑甲醇溶液, 超声 10 min 后置于 35 °C 恒温箱中静置 12 h; 以 8000 r/min 离心上述混合溶液, 用甲醇充分洗涤, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 后得到约 1.5 g 白色粉末 ZIF-8(145)。

粒径 1400 nm ZIF-8 的合成: 利用氨水辅助法合成 ZIF-8(1400)<sup>[21]</sup>。先将 0.594 g (2 mmol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  加入到 10.5 mL 去离子水中; 然后将 0.328 g (4 mmol) 2-甲基咪唑溶解在氨水 (64 mmol) 中; 将两种溶液分别超声 5 min, 然后以  $n(Zn^{2+}) : n(2-甲基咪唑) : n(NH_3 \cdot H_2O) : n(H_2O) = 1 : 2 : 32 : 372$  的比例混合, 将上述混合溶液进一步超声处理 10 min 后, 以转速 8000 r/min 离心收集样品, 并用去离子水洗涤直到上清液的 pH 为 7。然后用无水乙醇洗涤 3 次以去除粉末中的水分, 最后在 90 °C 下干燥 24 h, 得到白色粉末 ZIF-8(1400) 约 2.3 g。

### 1.3 多孔液体的制备

以 ZIF-8(145) 质量分数为 15% 的多孔液体 ZIF-8-PLs(145) 的制备为例。将适量的 ZIF-8(145) 放入 150 °C 真空干燥箱活化 24 h, 取出活化后的 ZIF-8(145) 直接分散在 2-甲基咪唑和乙二醇的混合液中, 其中  $m(ZIF-8) : m(2-甲基咪唑) : m(乙二醇) = 15 : 34 : 51$ , 超声 1~2 h 以使样品混合均匀, 将制备好的样

品以 450 r/min 搅拌 12 h 后备用。上述基于 ZIF-8(145) 合成的多孔液体, 记为 ZIF-8-PLs(145)。同样地, 基于粒径 ZIF-8(43) 和 ZIF-8(1400) 制备的多孔液体, 分别称为 ZIF-8-PLs(43) 和 ZIF-8-PLs(1400)。ZIF-8-PLs(5%~20%) 代表不同 ZIF-8(145) 质量分数 (5%、10%、15%、20%) 多孔液体。

### 1.4 表征与性能测试

利用 Ultima-IV-185 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学株式会社) 分析 ZIF-8 材料的晶体结构及物相信息, 放射源为  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), 扫描范围为 5°~60°, 扫描步长为 0.02 (°)/min, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA。

利用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, 日本电子株式会社) 表征 ZIF-8 材料的形貌和粒径。HRTEM 样品的制备过程为: 将少量 ZIF-8 材料置于甲醇中, 超声分散 30 min; 用毛细玻璃管取适量上层悬浮液滴加到铜网碳膜上, 在室温下, 过夜干燥后上机观察。利用软件 Nano measure 对不同区域的样品进行粒径统计, 通过统计 100 个以上的 ZIF-8 颗粒, 得到 ZIF-8 材料的粒径分布情况。

利用 JSM-7401F 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社) 表征 ZIF-8 材料的微观形貌。操作条件为: 扫描模式为低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流为 20  $\mu A$ , 电子加速电压为 5.0 kV。SEM 样品的制备过程为: 在 SEM 专用样品台上粘贴适当尺寸的导电胶, 用牙签蘸取少量样品并涂抹在导电胶的适当位置, 然后用洗耳球吹掉多余的样品; 最后对样品进行喷金处理, 以提高样品的导电性。

利用 ASAP 2460 型氮气物理吸附仪 (BET, 美国麦克仪器公司) 分析 ZIF-8 材料的比表面积及孔道结构等。样品测试前, 在室温下进行脱气处理 10 h, 在 77 K 下得到  $N_2$  吸附-脱附曲线。利用 BET 方法计算材料的比表面积, 利用 BJH 方法计算材料的孔径和孔体积。

利用 TGA/DSC/1600HT 热分析仪 (TGA, 瑞士梅特勒-托利多公司) 测试 ZIF-8 材料的质量保留率随温度变化情况, 进而分析 ZIF-8 材料的热稳定性。TGA 测试过程: 称取适量 ZIF-8 材料装入热重分析专用池中; 在流速为 50 mL/min 的  $N_2$  氛围中, 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升至 900 °C, 在升温的同时采集相关数据。

利用 NDJ-8S 型黏度仪 (上海绩泰电子科技有限公司) 测定了多孔液体在不同温度下的黏度, 具体操作步骤如下: 将制备好的多孔液体 (约 30 mL) 置于直径  $\geq 70$  mm, 高度  $\geq 125$  mm 的烧杯或直筒形容器中, 利用恒温水浴槽控制多孔液体的温度 (精

度为 $\pm 0.1$  °C), 随后测量多孔液体黏度随温度变化情况, 每个温度 1 min 内读取 3 次数值, 取平均值。

### 1.5 CO<sub>2</sub> 吸附/解吸实验

采用称重法进行 CO<sub>2</sub> 吸附/解吸实验<sup>[22-23]</sup>, 进而考察不同多孔液体的碳捕集性能。具体步骤为: 将一定量的多孔液体 (约 2 g) 加入吸收瓶中, 然后将吸收瓶浸没在恒定温度 (20 °C) 水浴环境中 10 min, 待其达到吸收所需温度后, 利用减压阀将 0.1 MPa CO<sub>2</sub> 以 30 mL/min 的流速以鼓泡的形式通入多孔液体。利用精确度为 $\pm 0.0001$  g 电子天平实时记录 CO<sub>2</sub> 的捕获量, 直至天平示数变化小于 0.005 g 时, 即可认为多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 达到平衡。并根据下式计算多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量:

$$q_t = \frac{(m_t - m_0) \times 1000}{m_{\text{样品}}} \quad (1)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量, mg/g;  $m_t$  为  $t$  时刻吸收瓶以及样品的质量之和, g;  $m_0$  为初始吸收瓶以及样品的质量之和, g;  $m_{\text{样品}}$  为吸收瓶内多孔液体的质量, g。

CO<sub>2</sub> 吸附实验结束后对多孔液体进行解吸处理, 再进行 CO<sub>2</sub> 吸附实验, 此为 1 个循环。在解吸过程中, 采用惰性气体吹扫的方式解吸 CO<sub>2</sub>, 并且将解吸时间控制在 1 h。利用上述性能评价装置进行了连续 4 次吸附/解吸循环实验, 从而验证了不同多孔液体的循环稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZIFs 材料的结构表征

利用 SEM 和 HRTEM 分析不同粒径 ZIF-8 的微观形貌和粒径分布, 结果如图 1 所示。

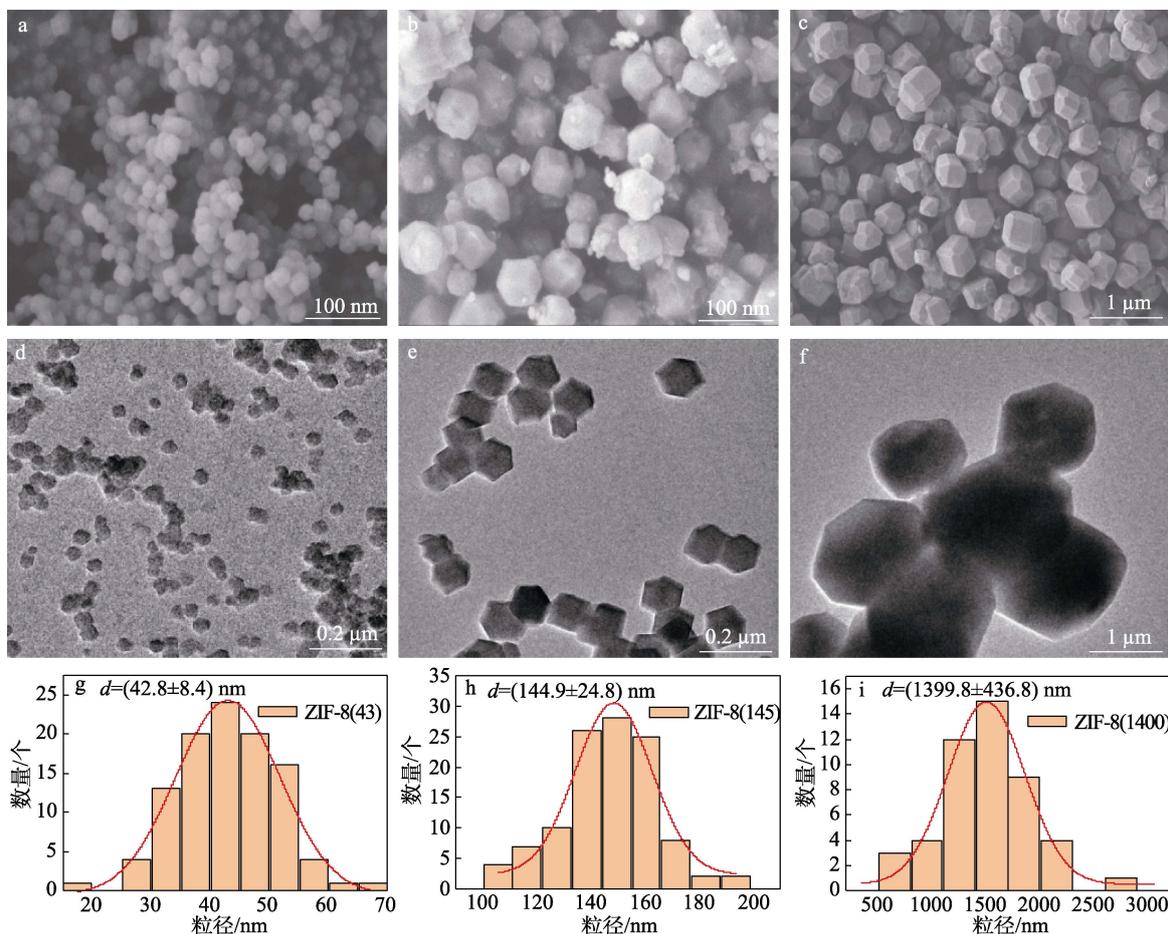


图1 ZIF-8(43) (a)、ZIF-8(145) (b) 和 ZIF-8(1400) (c) 的 SEM 图; ZIF-8(43) (d)、ZIF-8(145) (e) 和 ZIF-8(1400) (f) 的 HRTEM 图及其对应的粒径分布 (g)、(h)、(i)

Fig. 1 SEM images of ZIF-8(43) (a), ZIF-8(145) (b) and ZIF-8(1400) (c); HRTEM images of ZIF-8(43) (d), ZIF-8(145) (e) and ZIF-8(1400) (f) and their corresponding particle size distribution (g), (h), (i)

从图 1a~c 可以看出, 3 种不同粒径的 ZIF-8 均具有 ZIF 材料典型的菱形十二面体结构, 说明成功制备了 ZIF-8 材料, 这为不同多孔液体的成功制备提供了必要前提。对不同粒径 ZIF-8 多孔材料的

HRTEM 图 (图 1d~f) 进行粒径统计, 结果见图 1g~i。可见, 三者均呈现出相对集中的粒径分布, 3 种 ZIF-8 材料的平均粒径分别为 43、145 和 1400 nm (取整数), 故将不同粒径的多孔纳米材料 ZIF-8 分别命

名为 ZIF-8(43)、ZIF-8(145)、ZIF-8(1400)。

不同粒径 ZIF-8 纳米颗粒的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可见, 3 种 ZIF 材料均在  $2\theta=7.2^\circ$ 、 $10.3^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $14.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $18.1^\circ$  处出现了特征峰, 分别对应 ZIF-8 的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(022)晶面特征峰, 与文献报道一致<sup>[19,24]</sup>, 说明 ZIF-8(43)、ZIF-8(145)和 ZIF-8(1400)多孔纳米材料的晶体结构保留完整。此外, 上述 ZIFs 材料的特征峰比较尖锐, 说明不同粒径的 ZIF-8 纳米颗粒具有较高的结晶度, 无其他杂质。

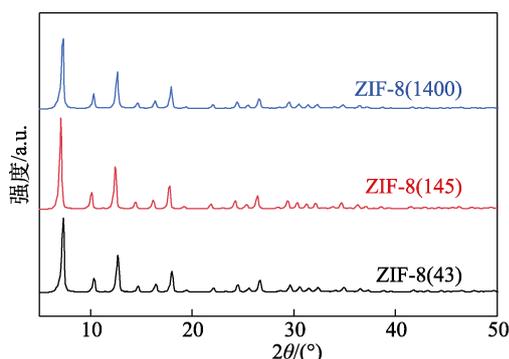


图 2 不同粒径 ZIF-8 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of ZIF-8 with different particle sizes

利用物理吸附分析不同粒径 ZIF-8 的比表面积和孔道结构, 结果如图 3 和表 1 所示。不同粒径 ZIF-8 的氮气吸附-脱附曲线 (图 3a) 表明, 其为典型的 I 型等温线。由于微孔的存在, 在较低  $p/p_0$  处可以观察到吸附量迅速增加<sup>[25]</sup>。根据 BET 理论公式计算了不同粒径 ZIF-8 的比表面积, 并根据 BJH 模型计算了孔体积和孔径<sup>[26]</sup>。由表 1 可见, 随着 ZIF-8 粒径的不断增大, 比表面积逐渐减小, ZIF-8(43)、ZIF-8(145)和 ZIF-8(1400)比表面积分别为 1740、1713、1235  $m^2/g$ ; ZIF-8(43)和 ZIF-8(145)的孔体积比较接近, ZIF-8(1400)的孔体积较小, 为 0.42  $cm^3/g$ ; 如图 3b 所示, 不同粒径 ZIF-8 的孔径分布比较接近, 这表明 3 种不同粒径的 ZIF-8 多孔纳米材料具有类似的孔道结构。

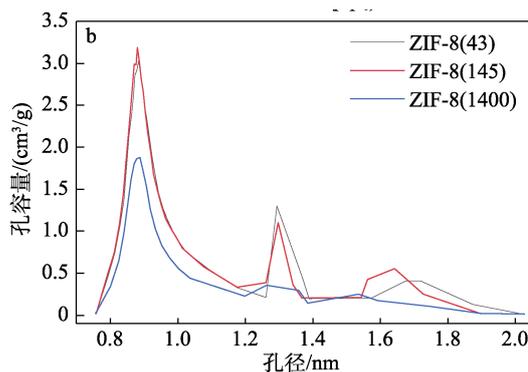
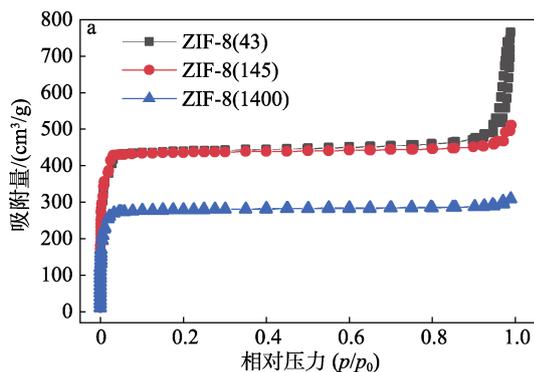


图 3 不同粒径 ZIF-8 的  $N_2$  吸附-脱附曲线 (a) 以及孔径分布 (b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution (b) of ZIF-8 with different sizes

表 1 不同粒径 ZIF-8 的比表面积、孔体积和孔径  
Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of ZIF-8 with different particle sizes

样品	比表面积/ $(m^2/g)$	孔体积/ $(cm^3/g)$	孔径/nm
ZIF-8(43)	1740	0.66	0.96
ZIF-8(145)	1713	0.67	0.96
ZIF-8(1400)	1235	0.42	0.94

为了考察不同粒径 ZIF-8 固体材料的热稳定性, 在  $N_2$  环境下以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率进行了热重分析, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, ZIF-8(43)、ZIF-8(145)和 ZIF-8(1400) 3 种材料在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  内基本稳定, 且没有明显的质量损失。ZIF-8(1400)在  $260\text{ }^\circ\text{C}$  开始出现微量的失重现象, 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  内失重率仅为 7.4%; ZIF-8(43)和 ZIF-8(145)在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  内的失重率分别为 5.3%和 4.6%, 说明三者均有良好的热稳定性。当温度高于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  后, 随着温度的进一步升高, ZIF-8 框架结构会发生分解, 失重现象比较严重, 这与之前的研究结果相类似<sup>[27]</sup>。由于碳捕集的操作温度在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 从 TGA 数据可知, 在该温度范围内, ZIFs 材料具有较高的稳定性, 这为 ZIF-8 基多孔液体具有良好的热稳定性奠定了坚实的基础。

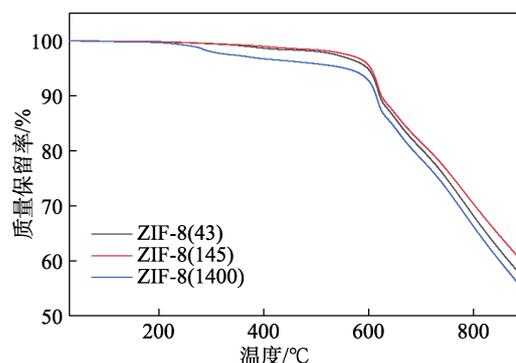


图 4 不同粒径 ZIF-8 的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of ZIF-8 with different sizes

## 2.2 多孔液体的结构表征

### 2.2.1 多孔液体的永久孔隙结构

多孔液体将多孔固体的有序规整孔道和液体的流动性等诸多优点相结合, 在气体捕集与分离领域表现出巨大的应用潜力。但是, 第三类多孔液体的成功合成面临着众多挑战, 例如: 位阻溶剂分子易占据多孔固体材料的孔道、多孔固体材料塌陷、多孔固体材料在位阻溶剂中易产生聚集沉淀等<sup>[19,28]</sup>。ZIF-8 是一种具有较高的热稳定性和化学稳定性的微孔材料, 具有六元环孔窗口结构<sup>[29-30]</sup>。基于 ZIF-8 成功合成多孔液体的关键是防止溶剂分子进入 ZIF-8 孔道<sup>[17]</sup>, 即溶剂分子的尺寸应该大于 ZIF-8 的孔结构。本文考察的位阻溶剂为乙二醇, 其动力学直径为 0.45 nm<sup>[16]</sup>, 大于 ZIF-8 的孔尺寸 0.34 nm<sup>[31]</sup>, 这为多孔液体的成功合成提供了理论基础。

不同粒径 ZIF-8 基多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 容量随时间变化曲线如图 5a 所示。

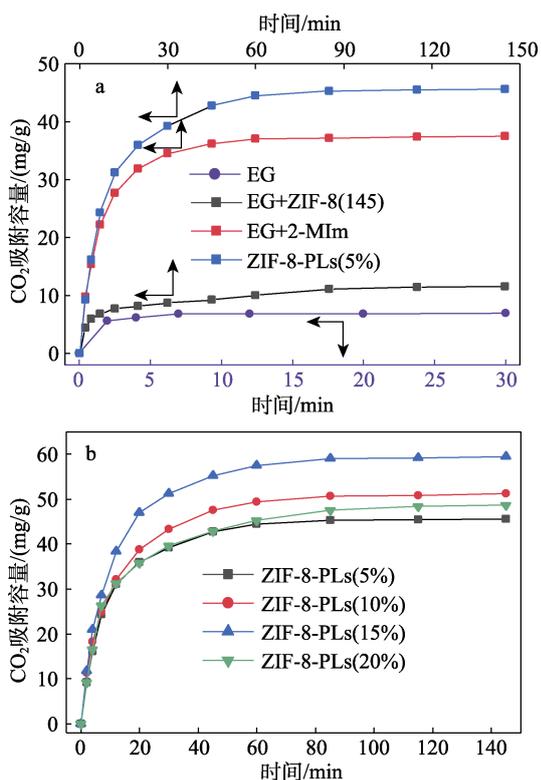


图 5 不同组分多孔液体对 CO<sub>2</sub> 吸附曲线 (a); 不同 ZIF-8(145)质量分数多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 曲线 (b) (20 °C, 0.1 MPa)

Fig. 5 CO<sub>2</sub> adsorption curves of different component porous liquids (a); CO<sub>2</sub> adsorption curves of porous liquids with different mass fractions of ZIF-8(145) (b) (20 °C, 0.1 MPa)

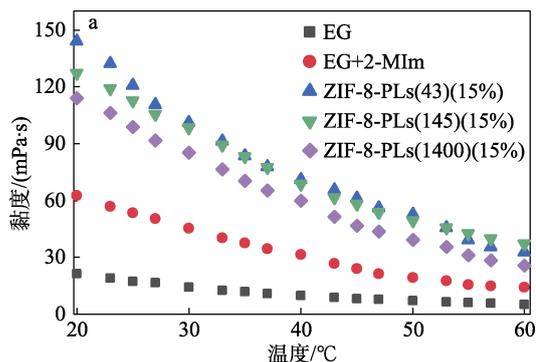
由图 5a 可见, 在 20 °C, 0.1 MPa 时, 吸收剂仅为乙二醇时, CO<sub>2</sub> 的吸附容量仅为 7 mg/g; 向乙二醇中加入质量分数 5% 的 ZIF-8(145)后, 吸收

剂吸附容量略有提升 (11.5 mg/g); 向乙二醇中加入 2-甲基咪唑 (乙二醇和 2-甲基咪唑的质量比为 51 : 34), CO<sub>2</sub> 吸附容量增加至 37.4 mg/g, 原因为 2-甲基咪唑提高了 CO<sub>2</sub> 溶解度, 这与刘蓓课题组<sup>[16]</sup>的报道相一致。在此基础上, 利用乙二醇、ZIF-8(145) 和 2-甲基咪唑合成了 ZIF-8-PLs(5%), 其 CO<sub>2</sub> 吸附容量为 45.5 mg/g。

为了进一步证明多孔液体中存在永久孔隙, 在 20 °C, 0.1 MPa 下, 测定了不同 ZIF-8(145)质量分数的多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附曲线, 结果如图 5b 所示。当 ZIF-8(145)的质量分数为 5% 和 10% 时, ZIF-8-PLs 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别为 45.5 和 51.2 mg/g; 当 ZIF-8(145)质量分数进一步提高到 15% 时, 多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量增加至 59.4 mg/g。以上结果表明, 当多孔液体中 ZIF-8 的质量分数在 5%~15% 范围时, 多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量随 ZIF-8 质量分数增加而不断增加, 这表明位阻溶剂乙二醇并未占据 ZIF-8 的孔道, ZIF-8 的永久孔隙结构得到保留。但是, 随着 ZIF-8 质量分数进一步增加至 20%, 多孔液体的 CO<sub>2</sub> 吸附容量降低至 48.7 mg/g。原因为, 随着 ZIF-8 质量分数的提高, 多孔液体的黏度不断增加 (图 6b), 当黏度增大到一定值时会对多孔液体的气液传质效率产生影响, 进而降低了多孔液体的碳捕集能力。综上所述, 在合成 MOF 基多孔液体碳捕集吸收剂时, 选择合适的固液比至关重要, 本文多孔液体中 ZIF-8 的最优质量分数为 15%。后续性能测定未特别说明的, ZIF-8 的质量分数均为 15%。

### 2.2.2 多孔液体的流动性

多孔液体除了具有多孔固体的有序规整孔道结构外, 还具有液体的流动性, 因此, 有利于在管道流动介质体系中应用。但是, 多孔液体作为一种新型的液体吸附剂, 仍面临着高黏度的问题。本文通过粒径调控策略, 考察了 ZIF-8 粒径对多孔液体流变性能的影响。图 6a 为不同粒径 ZIF-8 多孔液体的黏度随温度的变化曲线, 可以看出, 随着温度的升高, 不同粒径 ZIF-8 多孔液体的黏度均降低。



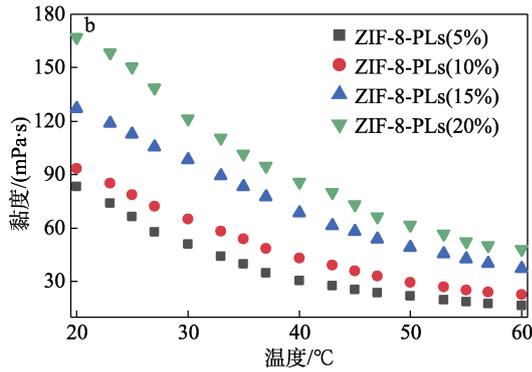


图 6 不同粒径 ZIF-8 多孔液体的黏度随温度变化曲线(a); 不同 ZIF-8(145)质量分数 (5%、10%、15%、20%) 多孔液体的黏度随温度变化曲线 (b)

Fig. 6 Viscosity variation curves of ZIF-8 porous liquids with different ZIF-8 sizes with temperature (a); Viscosity variation curves of ZIF-8 porous liquids with different ZIF-8 mass fractions (5%, 10%, 15%, 20%) with temperature (b)

25 °C时在相同 ZIF-8 质量分数下, 随着 ZIF-8 粒径的减小, ZIF-8-PLs 的黏度逐渐增加, 不同粒径 ZIF-8 多孔液体的黏度大小顺序为 ZIF-8-PLs(1400)<ZIF-8-PLs(145)<ZIF-8-PLs(43)。在相同 ZIF-8 质量分数下, 随着 ZIF-8 粒径减小, ZIF-8 粒子浓度增加, ZIF-8 和位阻溶剂乙二醇之间的表面相互作用就会增强, 因而 ZIF-8-PLs 的黏度增加<sup>[19]</sup>。综上, 固体材料粒径调控是一种调控多孔液体黏度的有效策略。此外, 从图 6b 可以看出, ZIF-8-PLs 的黏度随着固体材料质量分数的增加而不断增加, 在相同温度下, ZIF-8 质量分数对 ZIF-8-PLs 黏度的影响规律为 ZIF-8-PLs(5%)<ZIF-8-PLs(10%)<ZIF-8-PLs(15%)<ZIF-8-PLs(20%)。

表 2 为文献报道与本文制备的多孔液体的黏度数据对比。

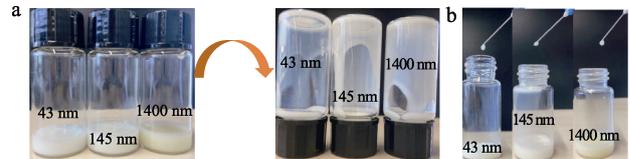
表 2 不同多孔液体的黏度对比

Table 2 Viscosity comparison of different porous liquids

多孔液体	温度/°C	黏度/(mPa·s)	参考文献
ZIF-8-g-BPEI-10	25	1700	[19]
HCS-PILs-PEGS	50	8900	[26]
PLs1(1000)-5%、PLs2(1000)-5%	25	49~59	[27]
ZIF-67-PLs-2	25	543.4	[31]
PL1、PL4、PL5	25	8000~12000	[35]
ZIF-8-PL-1	25	133.4	[18]
UiO-66-liquild-M2070	25	4600000	[33]
ZIF-8-PLs(43、145、1400)(15%)	25	98~121	本文

注: BPEI 为支链型聚乙烯亚胺; HCS-PILs-PEGS 为空心碳球 (HCS) 和离子液体 [聚 1-(4-乙烯基苯基)甲基-3-丁基咪唑氯化物] 以及聚乙二醇 (PEGS) 制备的多孔液体; PLs1(1000)-5% 和 PLs2(1000)-5% 为胺功能化的 ZIF-8@BPEI 和 ZIF-8-g-BPEI 分别与 PDMS 制备的多孔液体; PL1 为 UiO-66(185)@xPDMS 和 PDMS ( $M_n = 4000$ ) 按质量比 1 : 1 的均匀混合物; PL4 和 PL5 分别为 UiO-66(185)@xPDMS 和 UiO-66(484)@xPDMS 按质量比 1 : 2 与 PDMS 的均匀混合物。

与文献报道中的大多数多孔液体相比, ZIF-8-PLs 的黏度均处于较低水平, 低黏度多孔液体 ZIF-67-PLs-2<sup>[32]</sup>在 25 °C 时的黏度为 543.4 mPa·s, 而本文 ZIF-8-PLs(15%) 在 25 °C 时的黏度范围仅为 98~121 mPa·s。为了进一步探究不同粒径 ZIF-8 多孔液体的流动性, 将装有不同 ZIF-8-PLs(15%) 的玻璃容器旋转 180°, 多孔液体均迅速流向瓶盖处, 如图 7a 所示。此外, 在室温下用 5 mL 注射器朝向玻璃容器, 液滴均迅速滑落, 如图 7b 所示。综上, 基于不同粒径 ZIF-8 合成的多孔液体均具有良好的流动性。



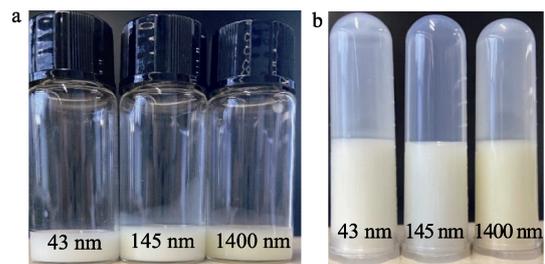
a—玻璃容器旋转 180°; b—注射器挤压多孔液体

图 7 ZIF-8-PLs 流动性照片

Fig. 7 Images of ZIF-8-PLs mobility

### 2.2.3 多孔液体的稳定性

多孔液体的稳定性是判定其能否在碳捕集领域大规模应用的主要性能指标之一。图 8 为 ZIF-8-PLs(15%) 稳定性照片。如图 8 所示, 将不同多孔液体在室温下放置 60 d 后, 均未出现聚集或沉积现象; 室温下, 以 4500 r/min 离心多孔液体 5 min, 三者也均未出现明显的固-液分离现象。由此可见, ZIF-8-PLs 具有较好的稳定性。



a—多孔液体室温静置 60 d 后; b—室温下, 以 4500 r/min 离心多孔液体 5 min

图 8 ZIF-8-PLs 稳定性照片

Fig. 8 Images of ZIF-8-PLs stability

## 2.3 多孔液体的碳捕集性能

### 2.3.1 捕集容量

为了探究 ZIF-8 粒径对多孔液体碳捕集性能的影响, 利用粒径调控策略制备了 3 种不同粒径的 ZIF-8 合成多孔液体, 并考察了这些多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 结果如图 9 所示。由图 9 可见, 在相同 ZIF-8 质量分数 (15%) 下, ZIF-8-PLs(43) 和 ZIF-8-PLs(145) 吸附平衡时间均为 135 min, ZIF-8-PLs(1400) 吸附平衡

时间为 210 min, 且随着 ZIF-8 粒径的减小, ZIF-8-PLs 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量逐渐提高, 其中 ZIF-8-PLs(43) 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量最高, 为 63.0 mg/g; ZIF-8-PLs(1400) 和 ZIF-8-PLs(145) 的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别为 52.6 和 59.4 mg/g。主要原因为, 随着 ZIF-8 粒径的减小, 其比表面积增大, 活性位点增多, 且 CO<sub>2</sub> 的内扩散阻力也会随着 ZIF-8 粒径的减小而减小, 从而有利于提高 CO<sub>2</sub> 的捕集容量。此外, 本研究中 ZIF-8-PLs 与文献报道的多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力对比如表 3 所示。从表 3 可以看出, ZIF-8-PLs 在常压下具有较高的 CO<sub>2</sub> 吸附容量, 有利于降低捕集成本。综上, 粒径调控策略可以提高多孔液体的碳捕集容量。

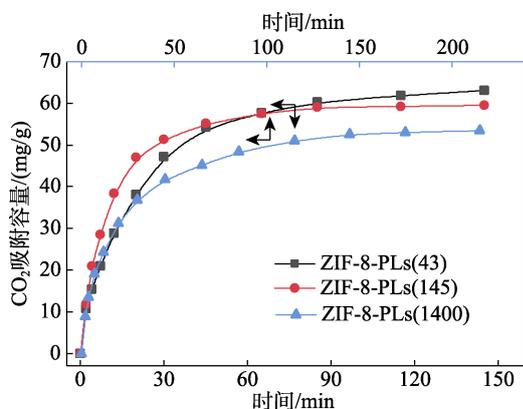


图9 不同粒径 ZIF-8 多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附曲线(20 °C, 0.1 MPa)

Fig. 9 CO<sub>2</sub> adsorption curves of ZIF-8-PLs with different ZIF-8 particle sizes (20 °C, 0.1 MPa)

表3 ZIFs 基多孔液体 CO<sub>2</sub> 捕集性能对比

Table 3 Comparison of CO<sub>2</sub> adsorption capacities of ZIFs-based porous liquids

多孔液体	吸附容量/ (mg/g)	测试条件	参考 文献
ZIF-8/[DBU-PEG][NTf <sub>2</sub> ]	68.64	1.0 MPa, 25 °C	[17]
ZIF-8 PL-4	8.50	0.1 MPa, 25 °C	[18]
ZIF-8-g-BPEI-30	103.36	1.0 MPa, 25 °C	[19]
PLs1(14000)-15.5%	6.09	0.1 MPa, 25 °C	[27]
PLs1(1000)-5%	2.54		
PLs2(1000)-5%	2.10		
ZIF-8/[P <sub>6,6,6,14</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	15.32	0.5 MPa, 30 °C	[34]
ZIF-8/[P <sub>6,6,6,14</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	4.38	0.5 MPa, 30 °C	[35]
ZIF-8/[P <sub>4,4,4,4</sub> ][Lev]	0.92		
ZIF-8-PLs(43)	63.0	0.1 MPa, 20 °C	本文
ZIF-8-PLs(145)	59.4		
ZIF-8-PLs(1400)	52.6		

注: [P<sub>6,6,6,14</sub>][NTf<sub>2</sub>] 为三己基十四烷基磷双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺盐; [P<sub>4,4,4,4</sub>][Lev] 为乙酰丙酸丁基磷。

### 2.3.2 捕集速率

吸附主要分为物理吸附和化学吸附, 其中, 物理吸附是指通过氢键、范德华力、静电力和疏水相

互作用将目标吸附质附着到吸附剂上的一种吸附形式, 这些相互作用通常是可逆的, 取决于压力和温度<sup>[36]</sup>。在化学吸附中, 电子在吸附质和吸附剂表面发生明显转移, 分子通过氢键、共价键和离子键等化学键自发吸附到吸附剂表面, 化学吸附通常是不可逆的。一般选择合适的模型, 通过实验数据拟合来确定吸附动力学参数。其中, 准一级和准二级动力学模型是应用比较广泛的模型<sup>[37-39]</sup>, 其公式分别如式(2)和(3)所示:

准一级动力学模型方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学模型方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻 CO<sub>2</sub> 吸附容量, mg/g;  $q_e$  为 CO<sub>2</sub> 饱和吸附容量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学常数, 1/min;  $k_2$  为准二级动力学常数, g/(mg·min)。

对不同 ZIF-8-PLs(15%) 的碳捕集动力学进行了拟合, 结果如图 10 和表 4 所示。

不同粒径 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率有着显著差异, ZIF-8-PLs(145) 在 60 min 时对 CO<sub>2</sub> 吸附趋于饱和, 而 ZIF-8-PLs(1400) 在 150 min 时对 CO<sub>2</sub> 吸附才接近饱和, ZIF-8-PLs(43) 的吸附速率则处于两者之间。表 4 汇总了不同 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的两种吸附动力学模型拟合结果。利用准二级动力学模型拟合实验数据得到的相关系数高于准一级动力学模型, 说明准二级动力学模型能更好地描述了不同 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程, 即 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附, 这与 SHENG 等<sup>[40]</sup> 利用聚醚胺通过硅烷偶联剂连接到纳米颗粒(大孔二氧化硅纳米颗粒和中空二氧化硅纳米颗粒)合成的 I 型多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 行为一致。由准二级动力学模型拟合得到的数据为: ZIF-8-PLs(43)、ZIF-8-PLs(145) 和 ZIF-8-PLs(1400) 的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附容量分别为 69.85、64.30 和 57.06 mg/g; ZIF-8-PLs(43)、ZIF-8-PLs(145) 和 ZIF-8-PLs(1400) 吸附 CO<sub>2</sub> 的准二级动力学常数大小顺序为 ZIF-8-PLs(1400) < ZIF-8-PLs(43) < ZIF-8-PLs(145), 其中, ZIF-8-PLs(43) 的准二级动力学常数为  $1.91 \times 10^{-3}$  g/(mg·min)。ZIF-8-PLs(1400) 的内扩散阻力较大, 其对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率较低; 此外, 黏度会影响气液传质效率, 在 20 °C 时, ZIF-8-PLs(145) 的黏度低于 ZIF-8-PLs(43), 所以 ZIF-8-PLs(145) 对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率高于 ZIF-8-PLs(43)。

### 2.3.3 温度影响

利用 ZIF-8-PLs(145) 研究了温度对多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 的影响, 结果见图 11。在较低温度下, 吸附过程主要受动力学控制, CO<sub>2</sub> 分子在接近活性位点

时需要克服一定的扩散阻力<sup>[41]</sup>。因此,随着温度的升高,多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率加快, ZIF-8-PLs(145)吸附 CO<sub>2</sub> 接近饱和的时间缩短。但是,由

于受热力学限制, ZIF-8-PLs(145)对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附容量降低,这也证明了多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程为放热反应<sup>[4]</sup>。

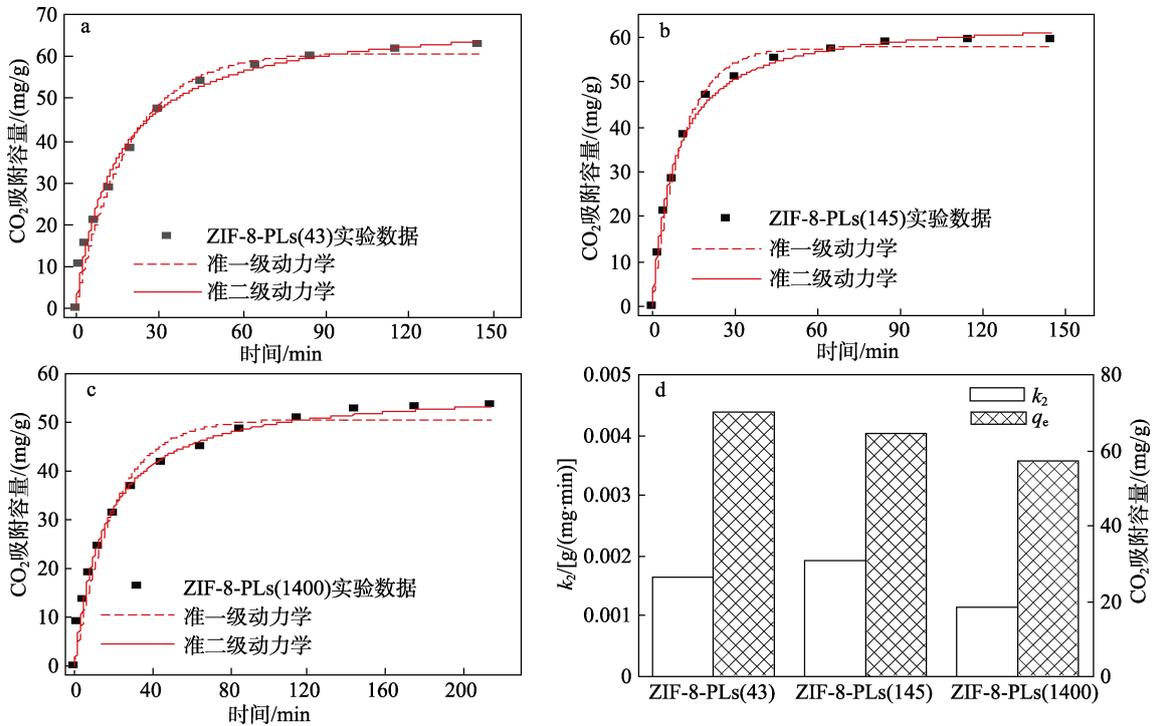


图 10 ZIF-8-PLs(43)动力学拟合曲线 (a); ZIF-8-PLs(145)动力学拟合曲线 (b); ZIF-8-PLs(1400)动力学拟合曲线 (c); 不同多孔液体准二级动力学拟合结果 (d)  
 Fig. 10 Kinetic fitting curves of ZIF-8-PLs (43) (a), ZIF-8-PLs (145) (b) and ZIF-8-PLs (1400) (c); Pseudo-second order kinetic fitting results of different porous liquids (d)

表 4 不同 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的吸附动力学模型拟合参数  
 Table 4 Fitting parameters of kinetic model for CO<sub>2</sub> adsorption by different ZIF-8-PLs

样品	准一级动力学			准二级动力学		
	q <sub>e</sub> /(mg/g)	k <sub>1</sub> /(1/min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> /(mg/g)	k <sub>2</sub> /[10 <sup>-3</sup> g/(mg·min)]	R <sup>2</sup>
ZIF-8-PLS(43)	60.95	0.05324	0.99042	69.85	1.64	0.99432
ZIF-8-PLS(145)	57.67	0.09383	0.99254	64.30	1.91	0.99828
ZIF-8-PLS(1400)	50.60	0.05037	0.97266	57.06	1.14	0.99593

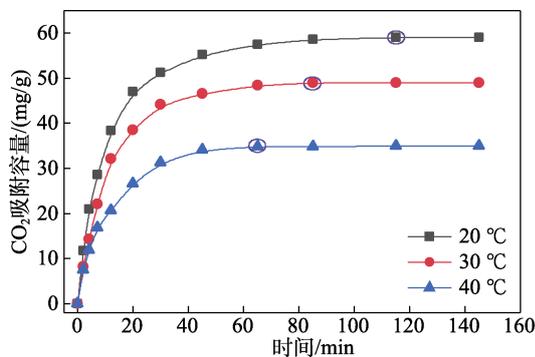


图 11 ZIF-8-PLs(145)在 20、30、40 °C 下的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线 (图中紫色圆为 CO<sub>2</sub> 吸附容量接近饱和时刻)  
 Fig. 11 CO<sub>2</sub> adsorption curves of ZIF-8-PLs(145) at 20, 30 and 40 °C (The purple circles in the graph are the moments when the CO<sub>2</sub> adsorption capacity is close to saturation)

### 2.3.4 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性

燃煤电厂烟气中含有大量的 N<sub>2</sub>, 多孔液体的

CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性也影响其工业应用的潜力。利用多孔液体对不同气体在相同压力下的吸收容量比来评估 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性 [公式 (4)<sup>[42]</sup>], 结果如图 12 所示。

$$S = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{N_2}} \quad (4)$$

式中: S 为多孔液体的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性系数; Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> 为 0.1 MPa 时多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量, mg/g; Q<sub>N<sub>2</sub></sub> 为 0.1 MPa 时多孔液体对 N<sub>2</sub> 的吸附容量, mg/g。

从图 12 可以看出, 在 3 种不同 ZIF-8-PLs 中, ZIF-8-PLs(43)对 N<sub>2</sub> 的吸附容量最大, 为 1.98 mg/g; 随着 ZIF-8 粒径的增大, ZIF-8-PLs 对 N<sub>2</sub> 吸附容量逐渐降低。原因为, ZIF-8 粒径增大, 固体材料的内扩散阻力增大, 从而导致对 N<sub>2</sub> 的吸附容量降低。结合不同 ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub> 的吸附容量数据, 计算得到 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性。从图 12 可以看出, 不同 ZIF-8-PLs

均具有较高的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性, ZIF-8-PLs(43)、ZIF-8-PLs(145)和 ZIF-8-PLs(1400)的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性系数分别为 32、120 和 151。随着 ZIF-8 粒径的增大, ZIF-8-PLs 对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性也增大, 其中, ZIF-8-PLs(1400)的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性是 ZIF-8-PLs(43)的 4.7 倍。N<sub>2</sub> 的动力学直径大于 CO<sub>2</sub>, 且随着 ZIF-8 粒径的增大, ZIF-8 孔径逐渐减小, 内扩散阻力逐渐增大, 使得 ZIF-8-PLs(1400)对 N<sub>2</sub> 的吸附容量仅为 0.34 mg/g, 约为 ZIF-8-PLs(43)的 17.2%, 因此, ZIF-8-PLs(1400)的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体选择性较高。综上, ZIF-8-PLs 具有优异的气体分离特性, 在工业中具有较大的应用潜力。

2.3.5 循环稳定性

循环稳定性是碳捕集吸收剂的重要评价指标之一。在室温下考察了不同粒径 ZIF-8-PLs(15%) 在 CO<sub>2</sub> 吸收实验中的循环稳定性, 实验过程中通

过惰性气体吹扫来再生 ZIF-8-PLs, 结果如图 13a 所示。

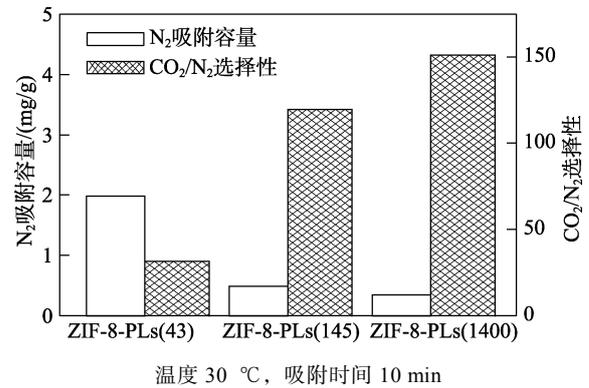


图 12 不同 ZIF-8-PLs 的 N<sub>2</sub> 吸附容量及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性  
Fig. 12 N<sub>2</sub> adsorption capacity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of different ZIF-8-PLs

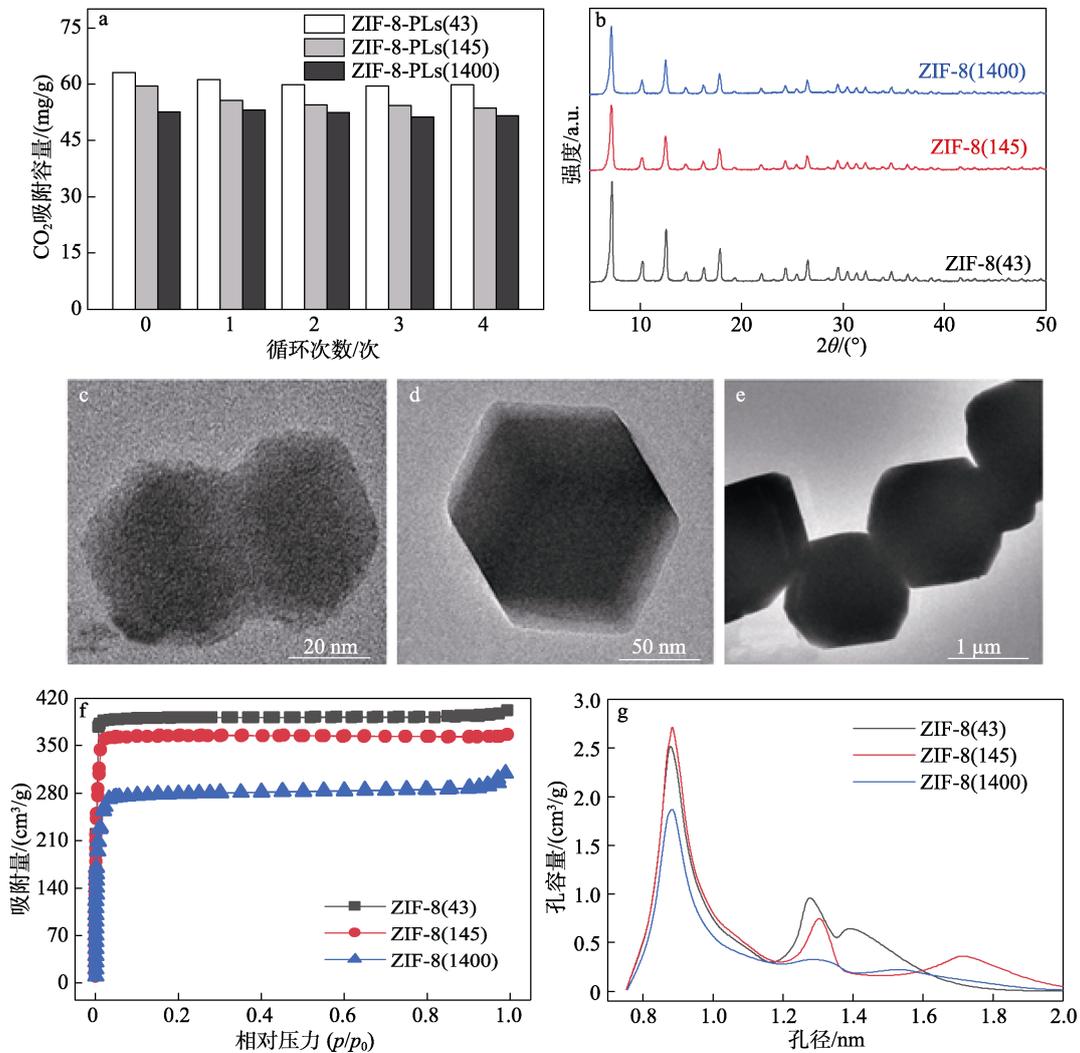


图 13 不同粒径 ZIF-8-PLs 吸附 CO<sub>2</sub> 循环性能 (a)、循环 4 次后不同粒径 ZIF-8 的 XRD 谱图 (b)、HRTEM 图 (c~e)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (f) 及孔径分布 (g)  
Fig. 13 CO<sub>2</sub> adsorption cycle performance of ZIF-8-PLs with different particle sizes (a), XRD patterns (b), HRTEM images (c~e), N<sub>2</sub> adsorption and desorption curves (f) and pore size distribution (g) of ZIF-8 with different particle sizes after 4 cycles

从图 13a 可以看出, 经过 4 次循环后, 3 种 ZIF-8-PLs 均表现出较好的循环稳定性。其中, ZIF-8-PLs(1400)的循环稳定性最好, CO<sub>2</sub> 吸附容量仅降低 2%; ZIF-8-PLs(43)和 ZIF-8-PLs(145)的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别降低了 5%和 10%。经 5 次吸附-解吸循环后, 从多孔液体中分离出 ZIF-8 纳米颗粒(将多孔离子液体以 8000 r/min 离心, 用甲醇充分洗涤, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h)后进行相关表征。不同粒径 ZIF-8 纳米颗粒的晶体结构、微观形貌、N<sub>2</sub> 吸/脱附曲线以及孔径分布图分别如图 13b、c~e、f、g 所示。表 5 为不同粒径 ZIF-8 经 4 次循环后的比表面积、孔体积和孔径。图 13 中 XRD 谱图显示, 不同粒径的 ZIF-8 纳米颗粒均具有较高的结晶度, 且无新的衍射峰出现; HRTEM 结果显示, 多孔材料依然保持完整的菱形十二面体结构; 从 N<sub>2</sub> 吸/脱附曲线、孔径分布图及表 5 可以看出, 经过多次循环使用后, 由于 ZIF-8(43)和 ZIF-8(145)的稳定性稍弱, 比表面积、孔体积及孔径稍有下降, 而 ZIF-8(1400)的孔体积和孔径与循环使用前基本保持一致, 比表面积略微减小, 再次证明了 ZIF-8-PLs(1400)具有较好的循环稳定性。

表 5 不同粒径 ZIF-8 经 4 次循环后的比表面积、孔体积和孔径

Table 5 Specific surface area, pore volume and pore size of ZIF-8 with different particle sizes after 4 cycles

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔体积/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
ZIF-8(43)	1632	0.56	0.95
ZIF-8(145)	1614	0.60	0.95
ZIF-8(1400)	1185	0.42	0.94

### 3 结论

采用粒径调控策略分别制备了 ZIF-8(43)、ZIF-8(145)和 ZIF-8(1400), 并利用上述不同粒径的 ZIF-8 成功合成了多孔液体 ZIF-8-PLs, 进而探究了 ZIF-8 粒径对多孔液体流动性、稳定性、碳捕集性能的影响。结果表明, 基于不同粒径 ZIF-8 合成的多孔液体均具有永久孔隙结构、较好的流动性和稳定性。在相同 ZIF-8 质量分数下, ZIF-8-PLs(43)对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附容量最大, 这与 ZIF-8(43)具有较高的比表面积和较小的内扩散阻力有关。动力学结果表明, 利用不同粒径 ZIF-8 合成的多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 过程包括物理吸附和化学吸附两种方式, ZIF-8-PLs(145)对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率最快。热力学实验表明, 多孔液体吸附 CO<sub>2</sub> 过程为放热反应。在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性方面, ZIF-8-PLs(1400)展现了优异的气体选择性, 其对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性是 ZIF-8-PLs(43)的 4.7 倍。循

环稳定性实验表明, 经过 5 次吸附-解吸循环后, 不同 ZIF-8-PLs 均具有良好的再生性能。综上, 利用粒径调控策略能够有效地调控 MOF 基多孔液体的流动性、稳定性、CO<sub>2</sub> 捕集能力以及气体选择性等。本文的 MOF 基多孔液体粒径调控策略, 对于多孔液体的研究具有重要意义, 不仅可以为基于 ZIF-8 固体材料制备高性能多孔液体吸附剂提供理论指导, 还可为利用其他多孔材料(ZIF-67、ZSM-5、UiO-66 等)制备多孔液体提供借鉴意义。

### 参考文献:

- [1] LI L, ZHAO N, WEI W, *et al.* A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences[J]. *Fuel*, 2013, 108: 112-130.
- [2] XIAN S, XU F, MA C, *et al.* Vapor-enhanced CO<sub>2</sub> adsorption mechanism of composite PEI@ZIF-8 modified by polyethyleneimine for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 363-369.
- [3] POKHREL J, BHORIA N, ANASTASIOU S, *et al.* CO<sub>2</sub> adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 267: 53-67.
- [4] AMMENDOLA P, RAGANATI F, CHIRONE R, *et al.* Fixed bed adsorption as affected by thermodynamics and kinetics: Yellow tuff for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 446-458.
- [5] HE S, CHEN L, CUI J, *et al.* General way to construct micro- and mesoporous metal-organic framework-based porous liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(50): 19708-19714.
- [6] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Post-combustion carbon dioxide capture technology development and application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [7] O'REILLY N, GIRI N, JAMES S L. Porous liquids[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(11): 3020-3025.
- [8] ZOU Y H, HUANG Y B, SI D H, *et al.* Porous metal-organic framework liquids for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(38): 20915-20920.
- [9] LI P, CHEN H, SCHOTT J A, *et al.* Porous liquid zeolites: Hydrogen bonding-stabilized H-ZSM-5 in branched ionic liquids[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1515-1519.
- [10] KEARSEY R J, ALSTON B M, BRIGGS M E, *et al.* Accelerated robotic discovery of type II porous liquids[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(41): 9454-9465.
- [11] GIRI N, DEL PÓPOLO M G, MELAUGH G, *et al.* Liquids with permanent porosity[J]. *Nature*, 2015, 527(7577): 216-220.
- [12] GIRI N, DAVIDSON C E, MELAUGH G, *et al.* Alkylated organic cages: From porous crystals to neat liquids[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(6): 2153-2157.
- [13] ABRAHA Y W, TSAI C W, NIEMANTSVERDRIET J W H, *et al.* Optimized CO<sub>2</sub> capture of the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 modified by solvent-assisted ligand exchange[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(34): 21850-21860.
- [14] CHO K Y, AN H, DO X H, *et al.* Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO<sub>2</sub>-selective adsorbents and beyond[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 18912-18919.
- [15] TSAI C W, NIEMANTSVERDRIET J W, LANGNER E H G. Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption in nano-ZIF-8 modified by solvent assisted ligand exchange[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 262: 98-105.
- [16] LIU H, LIU B, LIN L C, *et al.* A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5147.
- [17] SHAN W D, FULVIO P F, KONG L Y, *et al.* New class of type III porous liquids: A promising platform for rational adjustment of gas sorption behavior[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(1): 32-36.
- [18] WU Y W, WANG D C, LI P P, *et al.* Zeolitic imidazolate frameworks based porous liquids for promising fluid selective gas sorbents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117522.
- [19] LI X Q, WANG D C, NING H L, *et al.* An electrostatic repulsion strategy construct ZIFs based liquids with permanent porosity for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119305.

- [20] LAN X, HUANG N, WANG J, *et al.* A general and facile strategy for precisely controlling the crystal size of monodispersed metal-organic frameworks *via* separating the nucleation and growth[J]. Chem Commun (Camb), 2018, 54(6): 584-587.
- [21] LUAN T B, CHIN H Y, CHANG B K, *et al.* Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface area[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 277: 149-153.
- [22] ZHANG N, HUANG Z, ZHANG H, *et al.* Highly efficient and reversible CO<sub>2</sub> capture by task-specific deep eutectic solvents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(29): 13321-13329.
- [23] YAN H, ZHAO L, BAI Y, *et al.* Superbase ionic liquid-based deep eutectic solvents for improving CO<sub>2</sub> absorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(6): 2523-2530.
- [24] PHILIP F A, HENNI A. Enhancement of post-combustion CO<sub>2</sub> capture capacity by incorporation of task-specific ionic liquid into ZIF-8[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 330: 111580.
- [25] WANG D, XIN Y, LI X, *et al.* Transforming metal-organic frameworks into porous liquids *via* a covalent linkage strategy for CO<sub>2</sub> capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 2600-2609.
- [26] SU F, LI X, WANG Y, *et al.* Constructing hollow carbon sphere liquid with permanent porosity *via* electrostatic modification of polyionic liquids for CO<sub>2</sub> gas adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119410.
- [27] LI X, YAO D, WANG D, *et al.* Amino-functionalized ZIFs-based porous liquids with low viscosity for efficient low-pressure CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132296.
- [28] ZHANG J, CHAI S H, QIAO Z A, *et al.* Porous liquids: A promising class of media for gas separation[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(3): 946-950.
- [29] BANERJEE R, PHAN A, WANG B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939-943.
- [30] HUANG X C, LIN Y Y, ZHANG J P, *et al.* Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc (II) imidazolates with unusual zeolitic topologies[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(10): 1557-1559.
- [31] LIU S J, LIU J D, HOU X D, *et al.* Porous liquid: A stable ZIF-8 colloid in ionic liquid with permanent porosity[J]. Langmuir, 2018, 34: 3654-3660.
- [32] LI X, WANG D, HE Z, *et al.* Zeolitic imidazolate frameworks-based porous liquids with low viscosity for CO<sub>2</sub> and toluene uptakes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129239.
- [33] WANG D, XIN Y, LI X, *et al.* A universal approach to turn UiO-66 into type I porous liquids *via* post-synthetic modification with corona-canopy species for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 127625.
- [34] AVILA J, ČERVINKA C, DUGAS P Y, *et al.* Porous ionic liquids: Structure, stability, and gas absorption mechanisms[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(9): 2001982.
- [35] AVILA J, LEPRE L F, SANTINI C C, *et al.* High-performance porous ionic liquids for low-pressure CO<sub>2</sub> capture[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(23): 12986-12992.
- [36] FIRDAUS R M, DESFORGES A, RAHMAN MOHAMED A, *et al.* Progress in adsorption capacity of nanomaterials for carbon dioxide capture: A comparative study[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 328: 129553.
- [37] ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ N, GIL M, RUBIERA F, *et al.* Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 249-257.
- [38] LOGANATHAN S, TIKMANI M, EDUBILLI S, *et al.* CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256: 1-8.
- [39] SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1/2): 182-190.
- [40] SHENG L, LEI J, CHEN Z, *et al.* Solvent-free porous liquids for CO<sub>2</sub> capture based on silica nanoparticles with different core structures[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 634: 128016.
- [41] CHEN H, DONG S, ZHANG Y, *et al.* Robust structure regulation of copolymer as novel efficient amine support to prepare high-efficiency CO<sub>2</sub> capture solid sorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131577.
- [42] LIN Y, KONG C, ZHANG Q, *et al.* Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1601296.

(上接 571 页)

- [15] VADILLO J, LARRAZA I, CALVO-CORREAS T, *et al.* Role of *in situ* added cellulose nanocrystals as rheological modulator of novel waterborne polyurethane urea for 3D-printing technology[J]. Cellulose, 2021, 28(8): 4729-4744.
- [16] HONARKAR H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(4): 507-516.
- [17] YOUSEFI N, SUN X Y, LIN X Y, *et al.* Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Advanced Materials, 2014, 26(31): 5480-5487.
- [18] NAM K H, CHAE K H, CHOI J H, *et al.* Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129242.
- [19] WEI X L (魏晓林), ZHOU J H (周建辉), LI H Y (李宏岩), *et al.* Influence of surface characteristics of carbon black on combustion performance of modified double base propellant[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2021, 49(6): 98-102.
- [20] WANG Y G (王延刚), TAN H S (谭洪生), LI L P (李丽平). Effect of modified carbon black on resistance and temperature characteristic of multiphase polyolefin/carbon black conductive composites[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2012, 40(12): 97-101.
- [21] ZHOU X J (周晓军), LI Q Y (李秋影), WU C F (吴驰飞). Preparation of sodium polystyrene sulfonate grafted carbon black by ultrasonic-induced free radical polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, 39(4): 366-370.
- [22] HAN Z (韩真), LIU L Y (刘莲英), YANG W T (杨万泰). Study of surface oxidation of carbon black and its water dispersion[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science) (北京化工大学学报: 自然科学版), 2010, 37(1): 78-84.
- [23] CAO J N (曹劲楠). Preparation and application of modified carbon black/rubber nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [24] YIN Y (尹媛), ZHANG B (张斌), HAN J (韩建), *et al.* Effect of modified carbon black on the conductivity of waterborne polyurethane coated films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(6): 1049-1054.
- [25] ZHENG L (郑玲), DENG X (邓鑫), JIAO X L (焦晓岚), *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane/graphene flexible conductive composites[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2022, 50(5): 27-32.
- [26] RAJAGOPAL C, SATYAM M. Studies on electrical-conductivity of insulator-conductor composites[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(11): 5536-5542.
- [27] SHENG P, SIEHEL E K, GITTLEMAN J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon polyvinylchloride composites[J]. Physical Review Letters, 1978, 40(18): 1197-1200.
- [28] DONG H M (董慧民), QIAN H H (钱黄海), CHENG L J (程丽君), *et al.* Research progress in graphene/rubber conducting nanocomposites [J]. Journal of Materials Engineering (材料工程), 2017, 45(3): 17-27.
- [29] CHEN S G (陈仕国). Preparation and vapor sensing properties of carbon black/waterborne polyurethane conductive composites[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University (中山大学), 2005.
- [30] SHI G Y (史国玉). Preparation and piezoresistive properties of graphene/silicone rubber composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2018.
- [31] CHEN J H (陈剑华), LEI D H (雷德华), YE Z S (叶祖山), *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane conductive coatings[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2021, 49(9): 60-63, 110.
- [32] WANG F F (王芳芳). Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes/waterborne polyurethane anticorrosive conductive coating[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2020.
- [33] LIU L X, SHEN Z G, ZHANG X J, *et al.* Highly conductive graphene/carbon black screen printing inks for flexible electronics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 12-21.