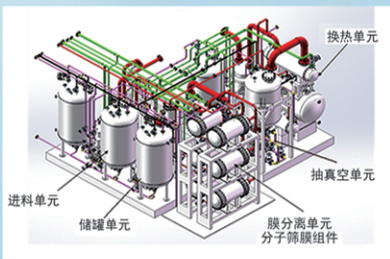




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

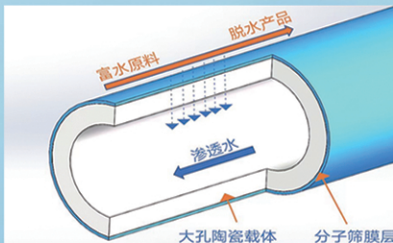


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

综述

金属有机框架材料吸附 CO₂ 研究进展

马文皓¹, 马悦², 吴明鸥³, 周明宇⁴, 王治红^{1*}

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油西南油气田川西北气矿, 四川 江油 621700; 3. 中国石油西南油气田天然气研究院, 四川 成都 610213; 4. 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610095)

摘要: 为有效应对全球气候变暖, 减缓温室气体排放, 实现中国提出的“双碳”目标, 寻找有效的 CO₂ 吸附技术具有重大的现实意义。金属有机框架 (MOFs) 作为一种具有高度可调性和优异孔隙结构的新型吸附材料, 在 CO₂ 捕集和分离方面展现出卓越的性能, 具有巨大的应用潜能, 其独特、稳定的三维空间结构和高度不饱和的活性吸附位点, 特别适用于低温环境中吸附 CO₂。该文综述了近 10 年来 MOFs 在 CO₂ 吸附领域应用的研究进展, 首先介绍了 MOFs 吸附材料的常见类型和制备方法, 然后详细探讨了影响 MOFs 材料吸附性能的因素及改性手段, 最后提出了优化水热合成法、构建核-壳结构复合 MOFs、引入非极性基团有机配体来提高水稳定性能、与多孔固体材料复合进行改性等 MOFs 在 CO₂ 吸附领域的研究方向。

关键词: 金属有机框架; CO₂ 捕集技术; 吸附容量; 复合改性; 吸附选择性

中图分类号: TE991.1; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0012-15

Research progress on metal-organic frameworks for CO₂ adsorption

MA Wenhao¹, MA Yue², WU Ming'ou³, ZHOU Mingyu⁴, WANG Zhihong^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Northwest Sichuan Gas Field, PetroChina Southwest Oil and Gasfield Company, Jiangyou 621700, Sichuan, China; 3. Natural Gas Research Institute of PetroChina Southwest Oil and Gasfield Company, Chengdu 610213, Sichuan, China; 4. Southwest Branch of China Petroleum Engineering and Construction Corporation, Chengdu 610095, Sichuan, China)

Abstract: In order to effectively address global warming, slow down greenhouse gas emissions, and achieve China's "dual carbon" goal, searching effective CO₂ adsorption technologies is of significant importance. Metal-organic frameworks (MOFs), as a new type of adsorbent material with highly tunable and excellent porous structures, shows excellent performance in CO₂ capture and separation, with great application potential. Its unique and stable three-dimensional spatial structure and highly unsaturated active adsorption site are especially suitable for CO₂ adsorption in low temperature environment. Herein, the research progress on the application of MOFs in the field of CO₂ adsorption in recent 10 years was reviewed. The common types and synthesis methods of MOFs adsorbent materials were introduced, with the influencing factors on the adsorption properties of MOFs and the modification methods discussed in detail. Finally, the research directions of MOFs in the field of CO₂ adsorption were proposed, such as optimization on preparation conditions of hydrothermal synthesis, construction of composite MOFs with core-shell structures, enhancement of water resistance by introducing organic ligands with non-polar groups and the composite modification of MOFs with porous solid materials.

Key words: metal-organic frameworks; CO₂ capture technology; adsorption capacity; composite modification; adsorption selectivity

收稿日期: 2024-01-16; 定用日期: 2024-02-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240065

作者简介: 马文皓 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: m997289280@163.com. 联系人: 王治红 (1974—), 男, 教授, E-mail: wzhsupu@swpu.edu.cn.

温室气体的大量排放是导致全球气候持续变暖的最大“元凶”^[1], 控制和减少主要的温室气体之一的 CO₂ 向大气中的排放量至关重要。CO₂ 捕集、利用与封存^[2] (CCUS) 技术是减少 CO₂ 排放最有效的技术手段之一^[3-4], 该技术的广泛应用是实现全球减少碳排放、延缓全球变暖趋势的重要途径和关键手段。中国政府提出, 争取在 2030 年之前实现“碳达峰”(CO₂ 排放量达到峰值), 力争在 2060 年之前实现“碳中和”目标。无论是在中国还是全世界范围内, CCUS 技术都将拥有广阔的发展前景。

近几十年来, 用于捕集 CO₂ 的固体吸附材料越来越受到研究人员的青睐, 如沸石^[5]、分子筛^[6]、层状双金属氢氧化物^[7]、活性炭^[8]、固体胺材料^[9]等。固体吸附材料具有极广的工作温度范围, 从室温到 900 °C 都能保持良好的吸附性能^[10]。除此之外, 固体吸附材料还具有对设备零腐蚀的优点^[11], 相较于化学吸收法中活性胺对管道、容器壁的腐蚀, 固体吸附材料能大幅节省设备维护成本, 并且提升运行过程中的安全性。最后, 固体吸附材料还具有制备成本低廉、循环流程产生的废弃物少的优点^[12], 使用后的材料易于处理, 是一种对环境危害程度低的绿色 CO₂ 捕集材料。金属有机框架 (MOFs) 材料由于具有极高的比表面积和易调整的结构, 从众多固体吸附材料中脱颖而出, 被广泛应用于气体吸附、传感器以及分离纯化等领域 (图 1)。MOFs 是由有机配体和金属离子或金属簇通过自组装相互连接形成, 具有周期性排布的二维或三维网络结构的晶态多孔材料^[13]。因为有机配体和金属离子的多样性, 所以制备的 MOFs 材料也是千变万化, 它们的结构、比表面积、孔径和官能团都可调整。1999 年, LI 等报道了一种具备气体捕集能力的多孔材料, 命名为 MOF-5^[14], 此后, MOFs 材料作为理想的气体存储和分离材料而被广泛关注。尤其是在新兴的 CCUS 领域, MOFs 作为新型吸附材料在 CO₂ 捕集和分离方面展现出卓越的性能, 具有巨大的应用潜能, 特别是用于低温环境中捕集 CO₂ 气体, 其独特、稳定的三维空间结构和高度不饱和的活性吸附位点 (包括极性官能团、开放金属位点等), 即使在低温条件下也能通过物理吸附和化学吸收的双效过程高效地捕集 CO₂。与市场上常见的低温吸附剂、物理吸附剂相比, MOFs 的低温吸附性能毫不逊色, 主要是由于其较高的热稳定性和化学稳定性, 即使在复杂的应用场景中也能发挥卓越的吸附性能^[15]。

本文将从 MOFs 材料的分类出发, 对 MOFs 吸附剂的制备方法、性能影响因素以及改性手段等方

面进行综述, 以期为后续开发适用于 CCUS 技术的新型 MOFs 吸附材料提供参考和思路。

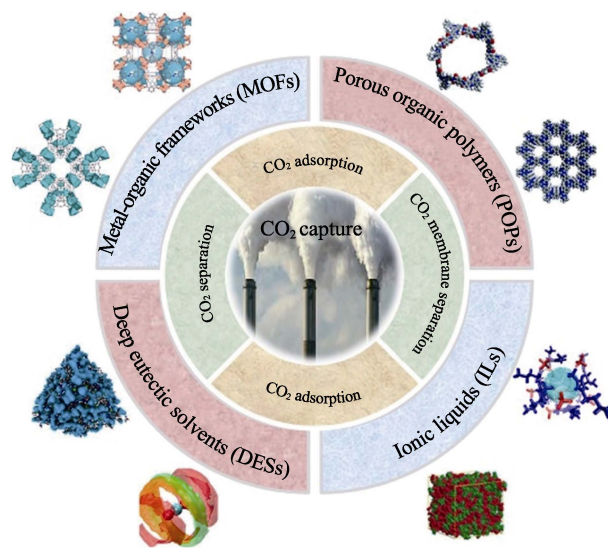


图 1 CO₂ 捕集剂的种类与应用^[16]

Fig. 1 Types and applications of CO₂ sorbents^[16]

1 用于 CO₂ 吸附的 MOFs 材料

MOFs 是由金属中心、孔隙空间和有机配体三者组合而成的多孔配位聚合物^[17]。通过改变不同金属中心与有机配体形成的配位键, 可以获得孔隙尺寸、表面功能和化学性质各异的 MOFs。当前在 CCUS 技术中应用最广泛的 MOFs 主要有 ZIFs、UiO 和 HKUST-1, 各自的特点如表 1 所示。

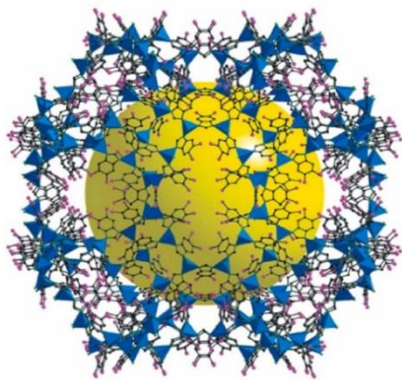
表 1 3 种常用于 CO₂ 吸附的 MOFs

Table 1 Three common types of MOFs adsorbent materials

种类	组成	优点
ZIFs	含氮有机配体和二价金属阳离子	较高的孔隙率, 优良的热稳定性和化学稳定性
UiO	Zr ⁴⁺ 和二元羧酸配体	丰富的开放金属位点, 超高的比表面积和 CO ₂ 吸附容量
HKUST-1	Cu ²⁺ 和均苯三甲酸	优良的化学稳定性和机械稳定性

1.1 ZIFs

ZIFs 是由含氮有机配体 (2-甲基咪唑) 和二价金属阳离子 M (M 为 Zn²⁺、Co²⁺、Cd²⁺) 以四面体配位自组装而成的一系列三维多孔材料, 图 2 展示了 ZIFs 的典型晶体结构^[18]。由于配位形成的 M—N—N—M 键的二级结构与沸石中的 Si—O—Si 键的拓扑结构相似^[19-20], 因而被称为沸石基咪唑酯框架。ZIFs 材料充分结合了 MOFs 的特殊孔隙结构和沸石的优良热稳定性, 近年作为 CO₂ 吸附剂受到了大量研究者的青睐。

图 2 ZIFs 晶体结构示意图^[18]Fig. 2 Schematic diagram of crystal structure of ZIFs^[18]

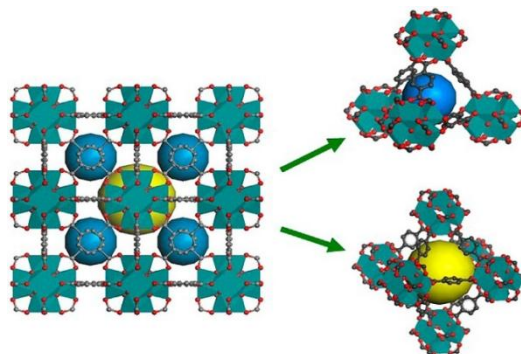
MOHAMMADI 等^[21]使用质量分数 10% 和 15% 的三乙烯四胺 (TETA) 分别浸渍 ZIF-8, 从实验和理论的角度研究了 TETA 的添加量对 ZIF-8 吸附 CO₂ 的影响。当测试压力 < 0.25 MPa 时, 浸渍 TETA 的 ZIF-8 样品的 CO₂ 吸附容量略高于起始样品, 这归因于 CO₂ 分子与 TETA 中氨基的化学反应; 当测试压力 > 0.25 MPa 后, 物理吸附逐渐占据主导地位, 由于起始样品的表面和内部孔道未被聚合物大分子堵塞, 因此保持了较高的比表面积和孔体积, 进而表现出更高的 CO₂ 吸附能力。HAMMI 等^[22]将含氧化钴的壳聚糖 (Chitosan) 微球浸入 2-甲基咪唑的溶液中, 原位生长制备了 ZIF-67/chitosan 复合微球。与 ZIF-67 相比, 复合微球拥有更大的比表面积 (1200 m²/g)。此外, $n(\text{Co}) : n(\text{Chitosan 中}-\text{NH}_2) = 2 : 1$ 制备的 ZIF-67/chitosan_{2:1} 复合微球在 273 K 时的 CO₂ 吸附容量为 1.23 mmol/g, 略高于 ZIF-67 在相同条件下的 CO₂ 吸附容量 (1.21 mmol/g)。为了降低 ZIFs 吸附材料的制备成本, CHOI 等^[23]采用静电纺丝技术制备了由廉价易得的聚丙烯腈 (PAN) 纤维毡包覆的 ZIF-8 吸附剂 (PAN/ZIF-8), 可用于高效率、低成本地捕集 CO₂。SEM、XRD 和 FTIR 结果证实, PAN 的纤维结构上存在大量均匀分散的 ZIF-8 结构单元, PAN/ZIF-8 的最大 CO₂ 吸附容量可达 0.55 mmol/g, 几乎可以媲美由昂贵原料 (如 2-甲基咪唑^[24]) 合成的 ZIF-8 吸附剂。

ZIFs 材料具有较高且易调控的比表面积和孔体积, 水稳定性也十分出色, 已被广泛应用于 CO₂ 捕集研究领域。然而, 近年来 ZIFs 材料被证实, 在经历多次吸附-脱附循环过程后可能出现结构坍塌或失活现象, 因此, 如何进一步改善其循环稳定性将会是未来研究的热点。

1.2 UiO

UiO 系列 MOFs 是由 Zr⁴⁺ 和二元羧酸配体构成的三维多孔骨架, 该系列中最常见的 UiO-66 是由

Zr⁴⁺ 与对苯二甲酸 (BDC) 配位合成的, 其晶体结构如图 3 所示^[25]。

图 3 UiO-66 的结构示意图^[25]Fig. 3 Structural schematic diagram of UiO-66^[25]

UiO-66 的每个 Zr 金属中心都通过 12 个 BDC 连接体与相邻的 12 个金属中心相连, 由此得到了不同尺寸四面体笼和八面体笼的孔道体系, 这种独特的结构赋予 UiO-66 良好的机械稳定性和热稳定性。除此以外, 随着 Zr⁴⁺ 与羧酸配体之间 Zr—O 键的形成, 对 CO₂ 分子的亲和性也进一步提高, 极大扩展了 UiO-66 作为 CO₂ 吸附剂在 CCUS 技术中的应用前景。

LI 等^[26]采用氯化胆碱制备了深共晶溶剂 (DES) 用来提高 UiO-66 在低压下的 CO₂ 吸附能力。以对苯二甲酸和 1,2,4-苯三羧酸为混合配体, 将大量的游离羧基引入到 UiO-66 的表面以及孔隙, 与 DES 结构中丰富的氨基化学接枝, 使 DES 高度分散在 UiO-66 的表面和内部孔道中, 得到了 DES@UiO-66-COOH。由于 CO₂ 倾向与 DES 中的氨基反应形成氨基甲酸盐, 故增大了 DES@UiO-66-COOH 吸附剂的 CO₂ 吸附容量。CAO 等^[27]制备了 UiO-66 和氧化石墨烯 (GO) 复合吸附剂 (UiO-66/GO), 在 298 K、0.1 MPa 条件下测试其性能, 结果表明, UiO-66/GO 的比表面积高于 UiO-66, CO₂ 最大吸附容量为 3.37 mmol/g, 比 UiO-66 高 48%。吸附/解吸循环实验表明, UiO-66/GO 的循环稳定性较好, 循环 6 次后的 CO₂ 吸附容量没有发生明显下降。LE 等^[28]以 4-氨基苯甲酸作为金属有机框架合成过程中的缺陷诱导剂, 与 ZrCl₄ 和对苯二甲酸一步合成了带有氨基的结构缺陷化 UiO-66。质量分数 5%~10% 的 4-氨基苯甲酸能够引起适量的配体缺失, 从而产生结构空穴, 使材料的比表面积和孔体积进一步增大; 但若进一步增加 4-氨基苯甲酸的添加量, 则会严重降低 UiO-66 的孔隙率, 导致吸附性能的降低。因此, 控制缺陷诱导剂的添加量是提升 UiO-66 吸附剂性能的关键。LI 等^[29]通过加入 Cu²⁺ 和月桂醇, 制备了一种介孔 UiO-66 吸附材料, 调节 Cu²⁺

与 Zr⁴⁺ 的比例可以有效地控制 UiO-66 的孔径在介孔范围内 (2~50 nm)。考虑到 Cu²⁺ 和月桂醇具有不稳定性, 将二者从介孔 UiO-66 的结构中去除, 由此产生丰富的缺陷位点, 再将不同质量的聚乙烯亚胺 (PEI) 加载到缺陷和介孔中, 增强其 CO₂ 的吸附能力。在 298 K 时, 50PEI@meso-UiO-66-0.2Cu (50 代表 PEI 的掺入量为 50 mg, 0.2 代表 Cu²⁺ 物质的量占总金属离子物质的量的 20%) 吸附 CO₂ 的容量最高, 与 UiO-66 相比, 在 0.015 MPa 时提高了 279.0%; 在 0.05 MPa 时提高了 84.6%; 在 0.10 MPa 时提高了 34.0%, 展现出优异的低压环境 CO₂ 吸附能力。

作为目前最为热门的 MOFs 之一, UiO 系列材料凭借其卓越的吸附容量与选择性而被大量应用于碳捕集研究领域。但 UiO 系列材料较高的制备成本也限制了其发展前景。因此, 降低 UiO 的制备成本 (如选用更廉价易得的有机配体、调整溶剂配比来减少溶剂消耗等) 是提升其应用潜力的关键。

1.3 HKUST-1

HKUST-1 也被称作 CuBTC, 是通过均苯三甲酸 (BTC) 与 Cu²⁺ 配位连接而构成的三维多孔 MOFs。HKUST-1 有 3 种不同大小的孔隙尺寸, 最小的孔隙直径为 0.34 nm, 其次为 0.50 nm (侧方位孔隙), 最大的孔隙直径达 0.90 nm^[30] (图 4)。HKUST-1 同时还具有高比表面积 (600~1600 m²/g)、超大的孔体积 (约 0.7 cm³/g) 以及出色的水热稳定性等优点^[31], 是适用于 CCUS 技术高效捕集 CO₂ 的理想吸附材料。

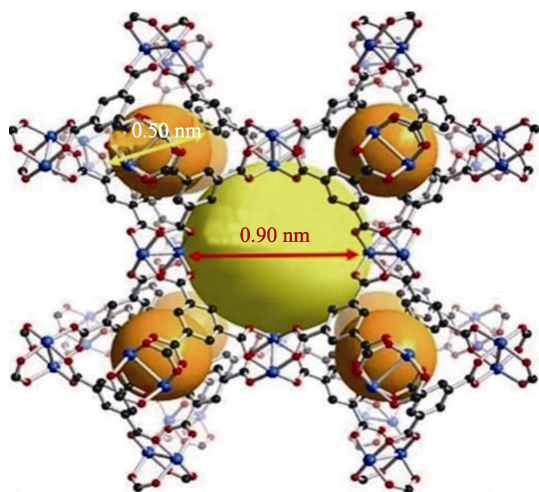


图 4 HKUST-1 的结构示意图^[30]

Fig. 4 Structural schematic diagram of HKUST-1^[30]

WANG 等^[32]为了开发具有杰出的 CO₂ 捕获能力的 MOFs 材料, 在室温下快速合成了 HKUST-1@pyr (pyr 代表吡咯) 复合吸附剂。吡咯环的存在导致 MOFs 的内表面上产生了更多的微孔和超微孔, 改善了起始材料 HKUST-1 的比表面积、孔体积和 CO₂

吸附容量。结果表明, HKUST-1@pyr_{0.3} (0.3 代表 pyr 摩尔分数为 30%) 在 298 K、100 kPa 条件下的 CO₂ 吸附容量可达 3.19 mmol/g。XU 等^[33]报道了一种在室温下超快速反应合成的 GO 与 HKUST-1 的复合吸附材料 GO@HKUST-1, 其比表面积和孔体积均优于 HKUST-1, 在 0.1 MPa、273 K 的条件下, CO₂ 最高吸附容量达 9.02 mmol/g, 比 HKUST-1 (6.85 mmol/g) 高约 32%。GO@HKUST-1 的 CO₂/N₂ 吸附选择性系数为 186, 是 HKUST-1 的 1.8 倍。PARK 等^[34]以埃洛石纳米管 (HNT) 为载体, 将 HKUST-1 的前驱体溶液装入管中, 使 HKUST-1 晶体在有限的空间内沿一维方向生长, 最终通过水热合成法在 HNT 上合成了纳米级 HNT/HKUST-1。然后, 分别用硫酸和氨基基团对 HNT/HKUST-1 的内表面和外表面进行改性, 借助硫酸蚀刻工艺扩展 HNT 的内部空间结构, 有利于 HKUST-1 更高效地负载; 将氨基接枝到 HNT 的管外表面上, 可促进与 CO₂ 分子的化学键合, 在一定程度上增加了 CO₂ 的吸附容量。

HKUST-1 中 Cu²⁺ 与羧基氧原子之间的特殊配位方式产生大量的不饱和和吸附位点, 使其展现出卓越的 CO₂ 吸附性能, 是迄今为止极少数获得规模化生产的 MOFs 之一。然而, HKUST-1 的有机配体是价格高昂的均苯三甲酸, 因此其制备成本较高。

综上所述, 虽然绝大多数 MOFs 都具有很高的比表面积和孔道空间体积, 水热稳定性与化学稳定性良好, 但在实际的应用过程中, 频繁的循环吸附-脱附工艺使 MOFs 的吸附能力下降。MOHAMMADI 等^[21]测试了由 TETA 改性后的 *n*TETA/ZIF-8 (*n* 代表 TETA 的摩尔分数, %) 的吸附-脱附循环稳定性, 吸附条件为 303 K、0.03 MPa 的环境中, 脱附条件为 383 K 的真空环境中, 持续时间设置为 2 h。结果表明, 10TETA/ZIF-8 的 CO₂ 吸附容量在第 1、2 和 3 次循环后分别比前 1 次下降了 1.8%、2.9% 和 3.5%; 15TETA/ZIF-8 的 CO₂ 吸附容量在第 1、2 和 3 次循环后分别比前 1 次下降了 2.4%、3.9% 和 4.8%。MOFs 虽然拥有极高的 CO₂ 吸附容量与 CO₂/N₂ 吸附选择性, 是理想的固体碳捕集材料, 但是高昂的制备成本和冗长的合成耗时一直限制其商业化的进展。

2 MOFs 的制备方法

为响应国家“双碳”战略目标, 推动 CCUS 技术蓬勃发展, 努力使低碳甚至“零碳”工业成为可能, 可以采用不同的制备方法来合成性能更出色的新型 MOFs 吸附材料。现有的 MOFs 制备方法主要包括水热/溶剂热法、微波辅助合成法和机械化学合成法。3 种方法的优缺点对比见表 2。

表 2 MOFs 合成方法的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of MOFs' synthesis methods

合成方法	优点	缺点	参考文献
水热/溶剂热法	步骤简单、成本较低、产物的分散性好	制备时间过长、能耗较大、产率较低	[33]
微波辅助合成法	制备时间短、副产物少、无污染	设备成本过高	[34]
机械化学合成法	操作简单、能耗较低	研磨可能破坏部分结构	[35]

2.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法作为最常见的制备 MOFs 的方法, 由于其原理和步骤简单而受到青睐。简单来说, 水热/溶剂热法就是将金属盐和有机配体溶解在有机溶剂(或水)中, 得到均匀分散的混合物(图 5a), 然后将混合物转移到密封的容器里, 在烘箱中密封并在较高的温度和压力下重新结晶, 通常需要持续 12~24 h^[35]。通过水热/溶剂热法制得的 MOFs 产品纯度相对较高, 晶体形状均匀并且成本较低^[36]。SASIKALA 等^[37]采用水热法成功合成了以生物材料 D-组氨酸为有机配体的三维结构 MOF (DHTZn)。XRD 结果显示, DHTZn 具有非中心对称的四面体晶体结构, BET 比表面积达到了 875 m²/g, 晶体的热稳定性更是高达 300 °C, 证明水热法在 DHTZn 晶体合成过程中非但不会破坏结构完整性, 还能提高框架结构的延展程度和热稳定性。在 273 K 时, DHTZn 对 CO₂ 的吸附容量 (462 cm³/g) 远大于对 N₂ 的吸附容量 (230 cm³/g), 可作为一种 CO₂ 气体的选择性吸附剂。但是, 水热/溶剂热法同样也存在合成周期过长、反应条件苛刻以及产率低等缺点^[38]。因此, 将该合成法与其他新兴合成方法相结合, 是一种有前景的创新策略。

2.2 微波辅助合成法

微波辅助合成技术已被广泛应用于 MOFs 的快速合成。该法需要先将金属盐和有机配体在有机溶剂中超声溶解并混合均匀, 然后置于微波设备中, 在 303~373 K 下微波加热溶液 4~240 min (图 5b)。微波辅助合成法可以在极短的时间内制备出与常规水热/溶剂热法完全相同的高质量纳米 MOFs 晶体, 并且易于控制晶体的形貌。KEVAT 等^[39]分别采用微流控法、超声法和微波辅助法合成 MOF-808, 以探究不同合成方法对 MOF-808 晶体结构的影响。SEM 结果显示, 微流控法和超声法合成的 MOF-808 晶体都出现了不同程度的团聚现象, 而使用微波辅助法合成的晶体中未发现该现象。TGA 测试则证实, 微波辅助合成法合成的 MOF-808 具有最高的热稳定性, 其框架在 600 °C 时发生解构。微波辅助合成法

可以更充分地分散并混合金属盐、有机配体和有机溶剂, 形成均匀且稳定的框架结构, 大大缩短制备时间。但微波辅助法设备成本费用高, 需要结合材料性能的需要与实验室的制备条件来选择。

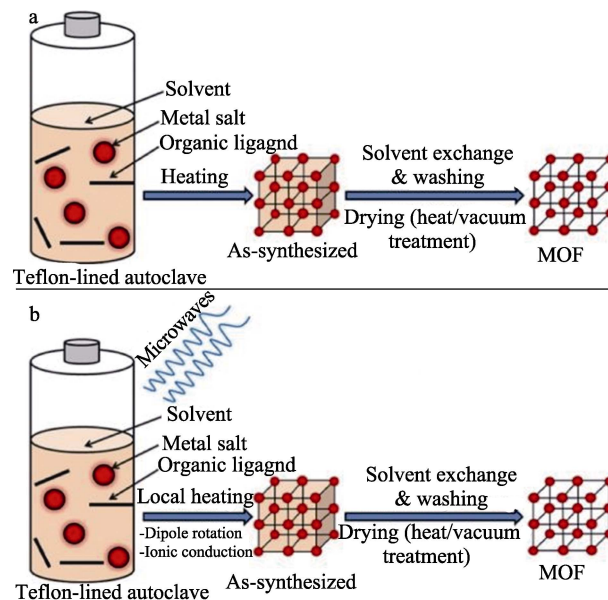


图 5 水热/溶剂热法制备 MOFs 示意图 (a); 微波辅助合成法制备 MOFs 示意图 (b)^[35]

Fig. 5 Schematic diagrams of preparation of MOFs by hydrothermal/solvothermal method (a) and microwave-assisted method (b)^[35]

2.3 机械化学合成法

MOFs 材料的机械化学合成法常用于少溶剂、无溶剂或无有毒有害溶剂的固态有机反应, 是通过机械研磨的方式使金属盐与有机配体均匀混合, 产生配位键并形成配合物, 有效加速金属有机框架中孔结构的形成^[40-41], 主要分为净研磨、液体辅助研磨和离子液体辅助研磨。机械化学合成法可以很好地避免溶剂挥发带来的一系列环境污染问题, 而且大幅降低了制备成本。ZHANG 等^[42]以电石渣为原料, 采用机械化学球磨法制备了钙基 MOFs [Ca(C₄O₄)(H₂O)] (UTSA-280)。在制备过程中, 考察了水含量和球磨频率对于合成的吸附剂吸附 CO₂ 性能的影响。随着水含量和球磨频率的增加, 通过机械化学球磨法合成的 UTSA-280 吸附剂对 CO₂ 的吸附容量先增大后减小。当水含量为 300 mmol、球磨频率为 15 Hz 时, 合成的 UTSA-280 的结晶度最佳, 在 298 K 时的最大 CO₂ 吸附容量可达 2.89 mmol/g, 优于水热法和微波辅助合成法制备的 UTSA-280 的吸附容量。由此可见, 球磨法能最大化地研细材料颗粒, 更小的粒度具备更大的比表面积, 同时也产生了额外的表面吸附位点。机械化学合成法是一种能避免溶剂大量消耗并且无需高温的绿色合成方

法, 但该法若使用不当, 可能对 MOFs 晶体的框架结构完整性造成损伤。

3 影响 MOFs 吸附性能的因素

MOFs 材料在碳捕集技术中所处的应用场景通常比较复杂, 有别于实验室中理想的干燥室温环境,

其 CO₂ 吸附性能往往受到多方面因素的影响和限制。影响 MOFs 吸附性能的因素分为外因和内因, 其中外因包括温度、压强以及水的影响; 内因则是与官能团和孔隙结构相关。

表 3 列举了部分典型的 MOFs 吸附剂在一定测试条件下的 CO₂ 吸附容量和 CO₂/N₂ 吸附选择性系数。

表 3 典型 MOFs 吸附剂的性能参数与测试条件
Table 3 Performance parameters and testing conditions of typical MOFs adsorbents

MOFs	CO ₂ 吸附容量/(mmol/g)	CO ₂ /N ₂ 选择性系数	测试条件	参考文献
MOF-808	1.42	40	298 K、0.1 MPa	[43]
MOF-808-EDTA	1.40	48	298 K、0.1 MPa	
MOF-808-EDTA-ED	0.60	19	298 K、0.1 MPa	
Al-PMOF	2.73	55	273 K、0.1 MPa	[44]
Al-PMOF(Fe)	2.44	62	273 K、0.1 MPa	
Al-PMOF(Co)	3.32	87	273 K、0.1 MPa	
Al-PMOF(Ni)	2.86	70	273 K、0.1 MPa	
PAN/UTSA-16(Co)-2nd ^①	4.00	113	298 K、0.1 MPa	[45]
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd	3.60	128	298 K、0.1 MPa	
MIL-100(Fe)	2.60	49	298 K、0.1 MPa	[46]
MIL-100(Fe,Al)#2 ^②	3.27	76.5	298 K、0.1 MPa	

注: EDTA 为乙二胺四乙酸; ED 为乙二胺; PMOF 为卟啉金属有机框架; ①由静电纺丝二次生长得到的产物; ②Al³⁺在总金属离子中的摩尔分数为 20%。

3.1 温度

MOFs 吸附 CO₂ 是一个放热的过程, 升高温度不仅会使吸附平衡逆向移动, 导致 MOFs 的吸附容量下降, 同时还可能引起配位键的热降解, 破坏 MOFs 有序排列的晶体结构, 使之失去吸附能力。此外, 温度升高, CO₂ 分子的热运动加剧, 吸附容量会进一步下降。在低温下, CO₂ 分子的活跃度较低, 在 MOFs 的孔道中的扩散困难, 有部分气体分子无法进入孔道, 所以低温下的吸附容量也会受到一定程度的影响。因此, MOFs 的 CO₂ 吸附容量并不是随着温度的变化而线性变化的, 确定最佳温度范围有利于提高 MOFs 的吸附性能, 从而筛选出更适合工业大规模应用的吸附剂材料。

GAIKWAD 等^[47]采用湿浸渍法将 PEI、TETA 和二乙烯三胺 (DETA) 分别加载到 MOF-177 上进行氨基功能化改性。不同于绝大多数 MOFs 材料呈现出 CO₂ 吸附容量随温度升高而下降的特性, 当温度从 298 K 上升到 328 K 时, MOF-177-TETA-20% (20% 为 TETA 质量占体系总质量的百分数) 的 CO₂ 吸附容量从 3.8 mmol/g 增加到 4.6 mmol/g, 这是因为, 温度升高提高了氨基与 CO₂ 分子的反应活性, 促进了化学吸收过程。为充分利用 UTSA-16(Co)和 UTSA-16(Zn)具有的较高的 CO₂ 吸附容量和吸附选择性, GAIKWAD 等^[45]结合微波辅助合成法与静电纺丝技术, 将 MOFs 和 PAN 制备成 PAN/MOFs 纤维毡。结果表明, PAN/UTSA-16(Co)-2nd 和 PAN/UTSA-16(Zn)-

2nd 的吸附能力 (包括 CO₂ 吸附容量与 CO₂/N₂ 吸附选择性) 随温度的升高而下降 (图 6)。它们在 298 K、0.1 MPa 条件下的 CO₂ 饱和吸附容量分别高达 4.0 和 3.6 mmol/g, CO₂/N₂ 吸附选择性分别为 113 和 128。

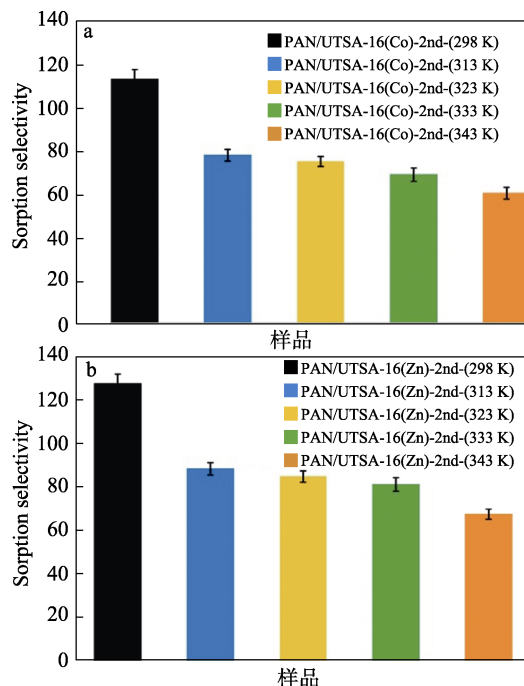


图 6 PAN/UTSA-16(Co)-2nd (a) 和 PAN/UTSA-16(Zn)-2nd (b) 在不同温度下的 CO₂/N₂ 选择性^[45]
Fig. 6 CO₂/N₂ selectivity of PAN/UTSA-16(Co)-2nd (a) and PAN/UTSA-16(Zn)-2nd (b) at different temperatures^[45]

3.2 压力

MOFs 作为一种多孔固体吸附剂, 其气体吸附性能受压力的影响大。从微观层面上讲, 吸附过程就是气体分子碰撞固体表面时被其捕获的过程。在常压下, 吸附剂表面上的吸附位点并未被 CO_2 分子充分占据; 而当环境压力逐渐增大时, CO_2 分子运动加剧, 与吸附剂表面之间的碰撞几率和碰撞速率也增大, 有效地增强了 CO_2 分子在吸附剂表面上的吸附和扩散过程, 促进了 CO_2 与 MOFs 结构中活性吸附位点的结合。对此, 增强 MOFs 在低压下的吸附性能受到广泛关注, 研究者希望在工业实际应用中大幅降低其工作能耗。

JUN 等^[48]将 DETA 和 TETA 作为氨基功能化改性剂, 负载到 MOF-808 的表面上。MOF-808 上的 μ -OH 键可以通过酸碱反应与氨基结合, 从而实现氨基功能化改性。改性后的 MOF-808-TEPA(2.0) (2.0 代表 TEPA 的添加量为 2.0 mmol) 在 10 kPa 下的 CO_2 吸附容量约为 MOF-808 的 2.5 倍, 是一种理想的低压吸附剂。为了提高 MIL-101(Cr) 在低压环境中吸附 CO_2 的能力, YOO 等^[49]利用瓶中造船法在 MIL-101(Cr) 中合成聚苯胺 (PANI), 得到改性的 PANI@MIL-101(Cr)。PANI@MIL-101(Cr) 比表面积和孔径减小, 但吸附 CO_2 的能力显著增强: 在 0.015 MPa 和 0.10 MPa 的低压下, PANI@MIL-101(Cr) 的 CO_2 吸附容量分别为 1.7 和 3.9 mmol/g。SHIN 等^[50]采用瓶中造船法制备了负载聚乙烯胺 (PVAm) 的氨基功能化改性吸附剂 PVAm@MIL-101, 用于捕集 CO_2 气体。如图 7 所示, 在 25 kPa 时, PVAm(0.8)@MIL-101 (0.8 代表负载的聚乙烯胺的体积占 MIL-101 总孔体积的 80%) 的 CO_2 吸附容量为 1.5 mmol/g, 在所有样品中吸附性能最高。

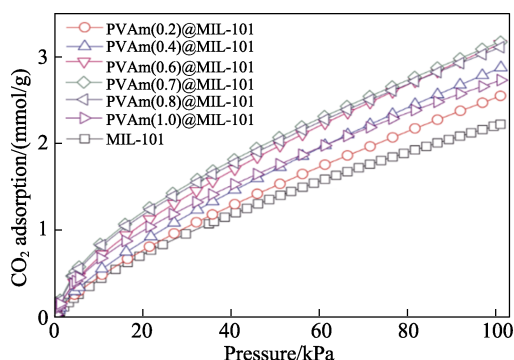


图 7 不同 PVAm 负载量的 PVAm@MIL-101 的 CO_2 吸附容量随压力的变化曲线^[50]

Fig. 7 Curves of CO_2 adsorption capacity of PVAm@MIL-101 with different PVAm loadings as a function of pressure^[50]

3.3 水环境

水蒸气是工业烟气成分之一, 当 MOFs 材料吸

附烟气中的 CO_2 气体时, 部分水蒸气也不可避免地被 MOFs 所吸附, 水与 CO_2 气体之间产生了较强的吸附竞争。构成 MOFs 框架结构的有机配体中带有大量的极性亲水基团, 如羧基、羟基和氨基, 因此烟气中的水很容易占据 MOFs 的表面和孔道空间, 挤占原本属于 CO_2 的吸附空间, 严重降低其吸附效率; 另一方面, 因为金属中心与有机配体之间的配位键较弱, 在水存在的环境下易发生水解, 造成 MOFs 的框架坍塌、拆解, 从而丧失吸附 CO_2 的能力。为了削弱水的负面影响同时提高 MOFs 的水稳定性, GEBREMARIAM 等^[51]在 MIL-101(Cr) 中掺杂 GO 粉末, 制备了 MIL-101(Cr)@GO 复合微珠。在 298 K、0.1 MPa 条件下, 掺杂了质量分数为 6% 的 GO 粉末的复合微珠 CO_2 最大吸附容量为 2.08 mmol/g, 相比于 MIL-101(Cr) 提高了 55%。将复合微珠暴露于空气中 1 年后, 其 CO_2 吸附能力保持不变, 说明了 MIL-101(Cr)@GO 复合微珠的水稳定性良好。LOUGHRAN 等^[52]报道了一种高水稳定性和低合成成本的 MOF (MIL-120), 用于湿烟气中选择性吸附 CO_2 。MIL-120 含有大量微孔, 孔与孔之间由羟基桥联的 Al^{3+} 连接, 对 CO_2 具有极强的亲和力。MIL-120 在干、湿烟气中的 CO_2 吸附容量分别为 1.215 和 1.118 mmol/g, 水分对于吸附剂性能的影响微弱。ZIFs 具有极小孔径, 不允许水分子存在, 并且缺乏极性基团, 故表现出较强的疏水性。基于 ZIFs 材料的疏水特性, WAN 等^[53]合成了一种 MOF@MOF 的核-壳型复合材料, 该材料以 Mg-MOF-74 为内核, 以高度疏水的 ZIF-8 为外壳, 能显著提高复合材料的表面疏水性, 有效阻止水渗透到 Mg-MOF-74 中(图 8)。与单一的 Mg-MOF-74 相比, Mg-MOF-74@ZIF-8 复合吸附剂在潮湿环境中吸附 CO_2 的能力大幅增强, 经历 5 次吸附-解吸循环后, 其 CO_2 吸附容量稳定在 1.76 mmol/g。VARGHESE 等^[54]通过原位生长法开发了一种基于 HKUST-1 和紫外线照射氧化石墨烯 (UV-GO) 的复合材料, 命名为 HKUST-1@tUV-GO (t 为紫外线照射的时间, h)。经过 10 h 紫外线照射处理的 HKUST-1@10UV-GO 的 CO_2 吸附容量在潮湿环境中没有受到任何负面影响, 反而增加了 3.2%, 这是由于紫外线照射增强了复合材料的表面疏水性, 抑制了水的竞争性吸附效应。SEOK 等^[55]将防水材料苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 与 MOF 混合制备了 MOF@SBS 复合吸附剂。SBS 为 MOF 结构中引入了大量的疏水性基团 (如苯基和碳碳双键), 增强了水稳定性, 有效避免了金属离子与有机配体之间形成的弱配位键被侵入的水分子水解的可能。MOF@SBS 复合吸附剂被置于潮湿环境中长达 1 周后, 其吸附容量未

发生明显变化。

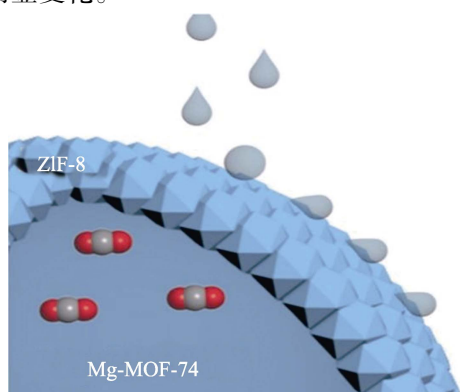


图 8 高度疏水 Mg-MOF-74@ZIF-8 核-壳型复合吸附剂结构示意图^[53]

Fig. 8 Schematic diagram of synthesis of highly hydrophobic Mg-MOF-74@ZIF-8 core-shell composite adsorbent^[53]

3.4 官能团

官能团可以有效调控 MOFs 的比表面积和孔隙尺寸, 引入不同类型的官能团会对 MOFs 的结构造成不同影响。官能团自身的化学性质也可以改善 MOFs 材料对 CO₂ 气体的选择性吸附能力, 尤其是含有碱性官能团的 MOFs 对于 CO₂ 具有更高的亲和力, 进而提高吸附容量和吸附选择性; 此外, 引入官能团还可以增大 MOFs 的极性以创造更多的吸附位点来提高 CO₂ 的吸附容量。但是, 引入过量的官能团, MOFs 的吸附容量不仅不能提高, 反而会因为孔隙空间被官能团占据而降低。因此, 筛选适合的官能团并严格控制用量, 是改善 MOFs 吸附性能的关键。

LIU 等^[56]利用多种官能团(—CF₃、—NO₂、—OH、—OSO₃ 和—NH₂) 取代有机配体苯环上的 H 原子, 制成一系列新的 MOFs, 依次将它们命名为 UPC-CF₃、UPC-NO₂、UPC-OH、UPC-OSO₃ 以及 UPC-NH₂。官能团的引入增加了 UPC-MOFs 的极性, 显著增强了吸附 CO₂ 的能力。在 298 K、0.1 MPa 条件下, UPC-NO₂、UPC-OH、UPC-OSO₃ 的 CO₂ 吸附容量分别从基础 UPC 材料的 2.75 mmol/g 提升至 5.83、3.56 和 5.91 mmol/g。QIN 等^[57]凭借吡啶类有机配体的平面延展特性, 成功制备了二维 Co-MOF, 其二维的平面结构上分布着大量的吡啶基团, 吡啶环上的 N 原子可以与 CO₂ 发生化学反应, 使 Co-MOF 具有极高的 CO₂ 亲和力。YAN 等^[58]采用杂化和官能团功能化相结合的方法合成了两种二维 Co-MOFs, 分别命名为[Co(5-MIA)(bpy)]·H₂O 与[Co(5-EIA)(bpy)]·H₂O (bpy 为联吡啶, 5-MIA 为 5-甲氧基间苯二甲酸, 5-EIA 为 5-乙氧基间苯二甲酸)。二者的平面结构相同, 但由甲氧基功能化的[Co(5-MIA)(bpy)]·H₂O 拥有更高的比表面积、孔体积及热稳定性。通过缩小的孔径和甲氧基官能团的

协同效应,[Co(5-MIA)(bpy)]·H₂O 展现出卓越的 CO₂ 吸附性能, 在 298 K、0.1 MPa 时, 饱和吸附容量可达 40 cm³/g。PARK 等^[43]为了开发一种高效的 CO₂ 吸附剂, 先后使用 EDTA 和 ED 对 MOF-808 进行官能团功能化改性。经 EDTA 改性的 MOF-808-EDTA 的 CO₂/N₂ 吸附选择性略优于 MOF-808, 但加入 ED 进一步改性后制备的 MOF-808-EDTA-ED, 其 CO₂ 吸附容量和 CO₂/N₂ 吸附选择性都远低于 MOF-808。这是因为, ED 与 MOF-808-EDTA 孔隙中的羧基通过酰胺化反应生成了酰胺基团, 酰胺基团大量富集, 最终形成了酰胺环, 严重堵塞了孔道, 占据了原本开放的金属位点。

3.5 孔隙结构

MOFs 具有高度可调控的孔隙结构, 这一特点使它从众多固体吸附材料中脱颖而出。孔隙结构在 MOFs 材料吸附 CO₂ 气体的过程中起决定性的作用^[59]。可以根据设计的金属离子与有机配体的类型和排列方式来对产物的孔道进行针对性的调控, 从而实现 MOFs 吸附性能的调控, 这是因为, 孔隙结构决定了 MOFs 的比表面积, 较大的比表面积会提供更多的吸附位点, 从而增强与 CO₂ 分子之间的亲和力; 孔体积的大小直接影响着 MOFs 的饱和吸附容量, 孔体积越大, 能容纳的气体分子数越多; 孔径尺寸也会影响 MOFs 的选择性吸附能力, 较小的孔径可能会限制大分子的进入, 促进对小分子 CO₂ 的选择性吸附。因此, 在设计与合成 MOFs 吸附材料时, 研究人员需要充分考虑孔隙结构的影响, 制定合适的调控策略, 才能实现对 CO₂ 的高效吸附。

JALALI 等^[60]运用原位生长法, 将 Y 型沸石加入到 UiO-66 合成溶液中, 制备了核-壳结构纳米尺寸的 UiO-66/Y 型沸石复合吸附材料。与 UiO-66 相比, 随着 Y 型沸石的加入, 在 Y 型沸石与 UiO-66 界面处产生了大量超微孔, 纳米级尺寸 UiO-66/Y 型沸石的孔隙率有所增大, 其比表面积(1900 m²/g)、孔体积(0.99 cm³/g)都有所增加, 为 CO₂ 的扩散与吸附提供了更大的空间。HONG 等^[61]比较了 MIL-101(Cr)与 13X 沸石的孔隙特性, 以此来探究孔隙参数对吸附剂性能的影响。对比结果显示, MIL-101(Cr)拥有更大的孔体积和比表面积, 分别是 13X 沸石的 2.5 和 12.4 倍, 表明 MIL-101(Cr)有更大的 CO₂ 储集空间及更多的活性吸附位点。AMESIMEKU 等^[62]结合微波辅助合成与超声法, 合成了改性 Ce 金属基 Ce-UiO-66 吸附材料, 其孔隙结构中同时具有微孔和介孔, 大量的微孔和介孔相互连接所形成的通道促进了 CO₂ 分子的扩散, 在 273 K、0.1 MPa 条件下 Ce-UiO-66 的 CO₂ 吸附容

量达到 2.53 mmol/g。POUREBRAHIMI 等^[63]探究了由溶剂热法制备的 MIL-53(Al)、MIL-53(Al)/GNP (GNP 为 GO 纳米板)复合吸附剂的吸附性能。负载质量分数为 5% GNP 的 MIL-53(Al)/GNP 在 298 K、4 MPa 的高压条件下,对 CO₂ 的吸附容量比 MIL-53(Al)增加了 35%。通过深入探究吸附增强的机理发现,GNP 的加入增大了 MIL-53(Al)的比表面积和微孔体积,对孔隙结构及其形貌起到了很好的调控作用。MA 等^[64]研究了溶剂的极性对 Mg-MOF-74 的孔隙结构的具体影响,研究发现,反应溶剂的极性可很好地调节金属离子与有机配体之间的配位作用,从而调控 MOF 晶体的形貌与尺寸(图 9)。以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)

和甲醇作为混合溶剂制备的 DMF/Me-MOF 拥有高达 7.38 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量。AN 等^[65]以 MgCl₂·6H₂O 为金属盐,制备了分层多孔的蜂巢状 MOF 材料(MgCl₂-MOF-74)。研究发现,Cl⁻的弱配位作用会干扰金属离子与有机配体之间的正常配位过程,导致有机配体缺失并形成缺陷,从而产生大量的介孔。由于配体的缺失与介孔的出现,大量的活性金属位点暴露,提高了 MgCl₂-MOF-74 的 CO₂ 吸附性能,并且增强了 CO₂ 分子在孔隙之间的扩散和吸附。与采用 Mg(NO₃)₂·6H₂O 作为金属盐所制备的 Mg(NO₃)₂-MOF-74 相比,MgCl₂-MOF-74 的 CO₂ 吸附容量提高了 15%,CO₂/N₂ 吸附选择性提高了 20 倍。

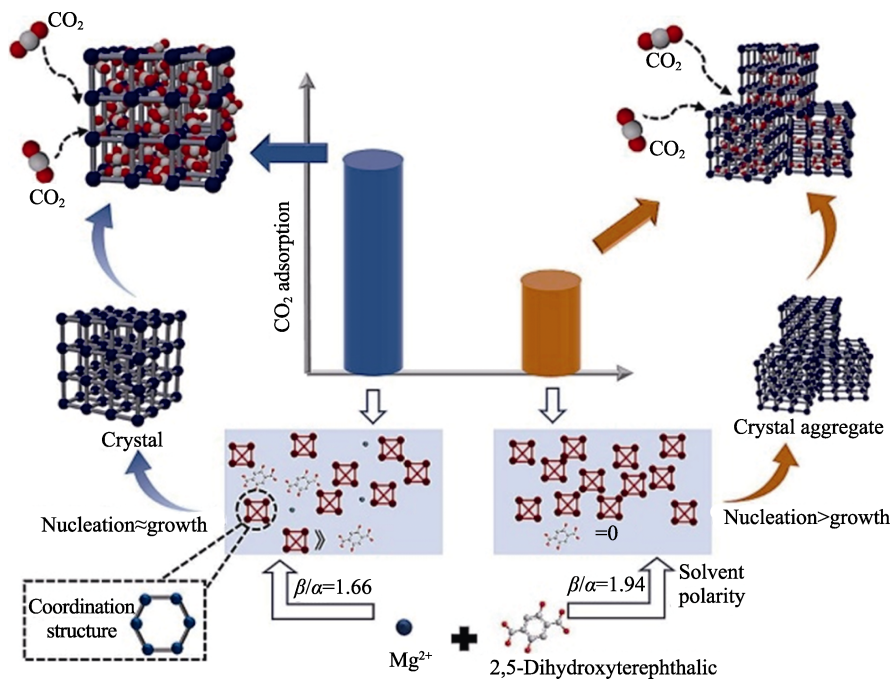


图 9 通过改变溶剂极性 (β/α) 制备的 Mg-MOF-74 结构及其 CO₂ 吸附机理^[64]

Fig. 9 Structure and adsorption mechanism of Mg-MOF-74 prepared by changing solvent polarity (β/α)^[64]

4 MOFs 吸附材料的改性

4.1 引入官能团

引入官能团是 MOFs 的改性手段中最常见和有效的方法之一。一般是通过在 MOFs 结构中引入具有特定功能的有机官能团或带有特定官能团的化合物来改善 MOFs 的表面性质和吸附性能,这些官能团主要包括羧基、氨基、羟基和酰胺基等。引入合适的官能团,不仅可以有效地提高 MOFs 的水热稳定性,还能增加其对 CO₂ 分子的亲和力,从而改善其 CO₂ 吸附容量与选择性吸附能力。

为增强高度多孔的 MIL-101 材料对 CO₂ 的吸附能力,YOO 等^[66]将聚甲基丙烯酸酰胺(PM)单体在 MIL-101 的微孔中聚合得到 PM@MOF,然后用氢化

铝锂试剂还原,最终得到吸附剂 RPM24@MOF (24 代表聚甲基丙烯酸酰胺的添加量为 24 mmol)。与 MIL-101 相比,RPM24@MOF 无论是在 CO₂ 吸附容量还是在 CO₂/N₂ 吸附选择性上都表现更好,证明了将酰胺基团作为改性官能团引入 MOF 材料中是一条改善吸附性能的有效途径。SINGO 等^[67]选用富含氨基与羟基官能团且环境友好的 Chitosan 浸渍 sod-ZMOF (sod 为方钠石,ZMOF 为类沸石金属有机框架),制备了绿色环保的 sod-ZMOF-chitosan 吸附剂。引入 Chitosan 后,sod-ZMOF-chitosan 的比表面积和孔体积均有所减小,这是由于 Chitosan 大分子占据了大量的孔道空间而导致的正常现象,但在 298 K、0.1 MPa 条件下,sod-ZMOF-chitosan 的 CO₂ 吸附容量高达 978 mg/g,比相同条件下的 sod-ZMOF

高 30%。CHANG 等^[68]以 BDC-SO₃Na 和 BDC-NH₂ 为混合有机配体, 通过同时引入—SO₃⁻与—NH₃⁺, 成功构建了两性 MOF 吸附剂 UiO-66-SO₃-NH₃⁺。继续添加离子液体, 使 UiO-66-SO₃-NH₃⁺中的正电荷和负电荷分别与离子液体中的阴离子和阳离子发生相互作用, 既避免了吸附剂的孔道空间被两性离子阻塞, 又促进了开放金属位点的充分暴露。在 298 K、0.1 MPa 条件下, UiO-66-SO₃-NH₃⁺的 CO₂ 吸附容量为 39.6 cm³/g, 相较 UiO-66 的 CO₂ 吸附容量 (26.8 cm³/g), 增加约为 48%。HUANG 等^[69]使用氨基硅烷功能化改性 MIL-125(Ti), 开发了极具应用潜力的室温环境吸附材料 P-MIL-125(Ti)。尽管 MIL-125(Ti)结构中缺乏开放的金属位点, 但可以利用 μ—OH 键接枝氨基硅烷修饰其表面特性。与改性前的 MIL-125(Ti)

相比, 氨基硅烷引入的氨基基团与 CO₂ 通过化学反应生成氨基甲酸盐, 明显改善了 SAP-MIL-125(Ti) {SAP 为 3-[2-(2-氨基-乙胺)乙胺]丙基三甲氧基硅烷} 的 CO₂ 吸附性能。在 273 K 和 0.1 MPa 条件下, 其 CO₂ 的吸附容量为 5.12 mmol/g。由于 PEI 与金属离子之间的强配位作用, 金属离子极易被吸引到 PEI 分子上, AHN 等^[70]利用这一特点, 将事先用湿浸渍法制备的 PEI/SBA-15 (SBA-15 为介孔二氧化硅) 作为 HKUST-1 的外延生长载体, 在其表面合成了具有分层堆叠结构的 HLF-1、HLF-2 以及 HLF-3 (分别对应 PEI 的负载质量分数为 20%、40%、60%), 其结构示意图如图 10 所示。其中, HLF-2 在 298 K、0.1 MPa 条件下的 CO₂ 吸附容量为 4.2 mmol/g, 较 HKUST-1 提高了 29%。

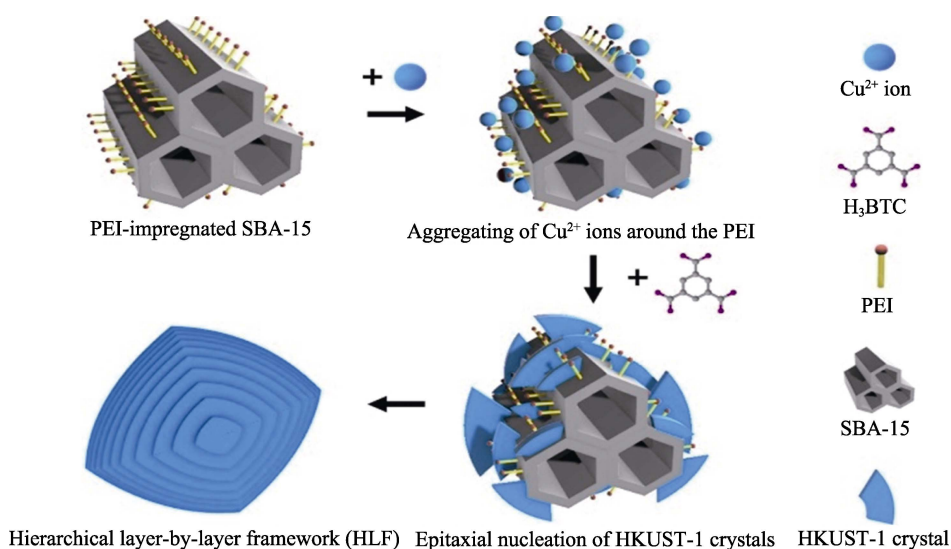


图 10 引入氨基官能团的分层堆叠 HLF 吸附剂的框架结构示意图^[70]

Fig. 10 Structural schematic diagram of layered stacked HLF adsorbent with amino functional group introduced^[70]

需要注意的是, 引入官能团对 MOFs 改性存在不可忽视的弊端, 如氨基接枝可能会引入额外的吸附位点, 导致 MOFs 对一些杂质分子产生吸附, 从而降低了选择性。此外, 氨基接枝会严重减少 MOFs 的孔隙体积, 大幅降低物理吸附容量。

4.2 金属掺杂

金属掺杂是指向 MOFs 结构中引入不同类型的金属离子, 以改变其电子结构和表面性质, 从而改善其吸附性能和选择性。金属掺杂可以通过替换 MOFs 结构中原有的金属离子或者掺杂进新的金属离子来实现, 不同类型的金属离子可以在 MOFs 材料中形成不同的配位环境。过渡金属离子的引入可提高 MOFs 的吸附活性, 增强对 CO₂ 分子的选择性吸附; 贵金属离子的引入则能改善 MOFs 材料的水热稳定性。

CUI 等^[71]采用碱金属 Li、Na 和 K 对 Mg/DOBDC-MOF (DOBDC 为 2,5-二羟基对苯二甲酸) 进行掺

杂改性, 制备了一系列吸附材料 $n\text{Li/Na/K-Mg/DOBDC-MOF}$ (n 代表碱金属离子的掺杂量, mmol)。对材料进行表征后发现, 经碱金属离子改性后, MOFs 材料仍然保持完整的晶体结构, 比表面积大幅增加。 $n\text{Li/Na/K-Mg/DOBDC-MOF}$ 的 CO₂ 吸附容量随着碱金属离子掺杂量的增加而降低, 其中吸附效果最佳的 0.5K-Mg/DOBDC-MOF 在 0.2 MPa 下的 CO₂ 吸附容量为 14.93 mmol/g, 为初始 Mg/DOBDC-MOF 的 3.44 倍, 表明碱金属掺杂是一种高效的 MOFs 改性手段。CHEN 等^[72]通过微波辅助合成法合成了 Ni-MOF-74, 并掺杂 Co 部分代替作为金属中心的 Ni, 最终得到了一系列双金属 MOFs 吸附剂, 将它们命名为 Ni_xCo_y-MOF-74。其中, Ni、Co 质量比为 1:1 的 Ni₁Co₁-MOF-74 被证实具有最高的微孔比表面积和丰富的开放金属位点, 在 273、298 K 下的 CO₂ 吸附容量分别为 8.30、6.68 mmol/g。

SHANG 等^[44]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为金属盐、卟啉基有机化合物为配位体, 合成了卟啉基金属有机框架 Al-PMOF (图 11)。由于 Al-PMOF 的结构中存在大量未被占据的开放金属位点, 可以将过渡金属 M ($M=\text{Co}$ 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 Ni) 嵌入 Al-PMOF 的空缺位点上, 很大程度上提高了 CO_2 的吸附容量和吸附选择性。在 273 K、0.1 MPa 条件下, Al-PMOF(Co) 展现出最高的 CO_2 吸附容量 (3.32 mmol/g), 其 CO_2/N_2 以及 CO_2/CH_4 吸附选择性系数也分别达 87 和 20, 均高于掺杂改性前的 Al-PMOF 材料。通过引入水蒸气

测试吸附材料的水稳定性发现, Al-PMOF 与 Al-PMOF(Co) 的 CO_2 吸附容量都呈现小幅度的下降 (分别为 5.5% 和 1.4%), 表现出良好的耐水性, 在潮湿环境中具有较好的应用前景。

金属掺杂可以通过在 MOFs 结构中引入额外的开放金属位点来提高 CO_2 的吸附容量, 但这些开放金属位点对水分子的吸附亲和力也很强, 可能发生竞争吸附; 贵金属离子或稀有金属离子可能有更好的改性效果, 但会增加改性成本。这些方面需要研究者重视。

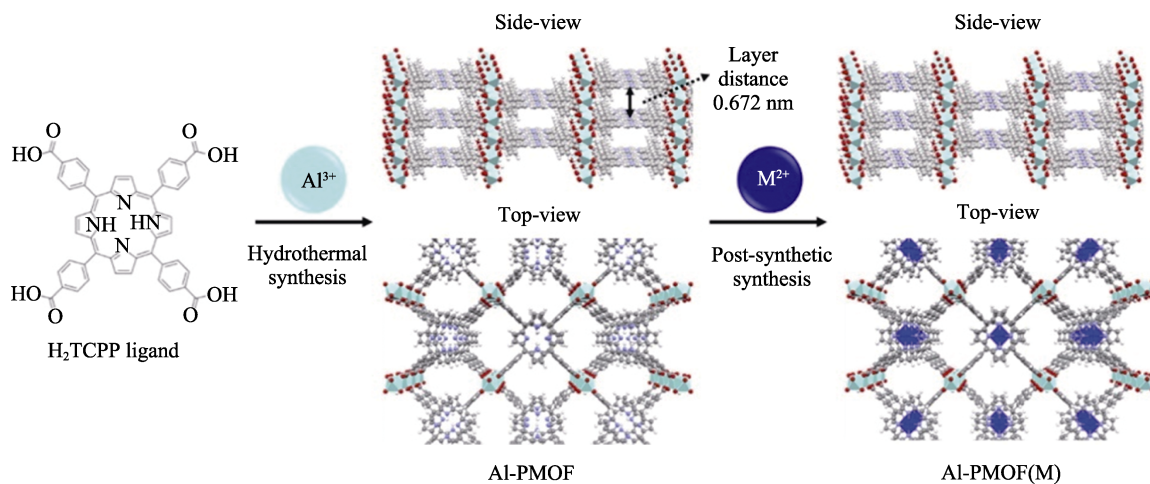


图 11 具有丰富开放金属位点的二元金属 Al-PMOF(M) 的结构示意图^[44]

Fig. 11 Structural schematic diagram of binary metal Al-PMOF(M) with abundant open metal sites^[44]

4.3 与多孔固体材料复合

MOFs 材料具有高度可调节的孔隙结构和超大的比表面积, 能够提供大量吸附位点, 然而其水热稳定性以及机械稳定性相对较差, 通常无法满足实际应用的需求。多孔固体材料有着良好的水热稳定性、机械稳定性以及化学稳定性, 但是吸附能力较弱。因此, 将 MOFs 与多孔固体材料制备成复合材

料, 可以扬长避短。通过将 MOFs 嵌入到多孔固体材料的孔隙结构中, 可以很好地增强复合材料的吸附性能和稳定性, 实现对 CO_2 的高吸附容量、高吸附选择性。

SHANG 等^[73]通过混合溶剂法, 在非高温高压的温和条件下获得了 CuBTC 与 GO 的复合吸附剂 CuBTC@GO (图 12)。

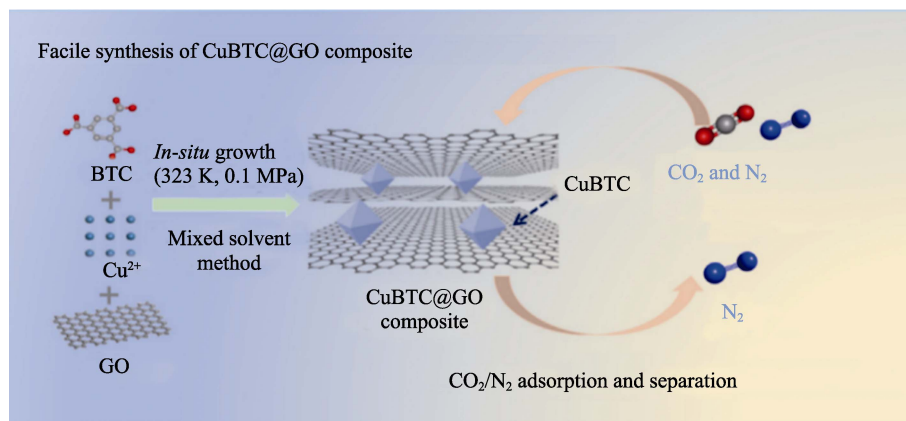


图 12 CuBTC@GO 复合吸附剂的结构与气体吸附机理示意图^[73]

Fig. 12 Schematic diagram of structure and gas adsorption mechanism of CuBTC@GO composite adsorbent^[73]

CuBTC@GO 具有超高的比表面积、孔体积和孔隙率, 在 273 K、0.1 MPa 下的 CO_2 吸附容量为 8.9 mmol/g。

此外, CuBTC@GO 的等量吸附热 (Q_{st}) 也明显低于纯 CuBTC 材料, 表明其再生所需的能耗明显较低。WIBOWO 等^[74]以硝酸铜为金属盐, 均苯三甲酸 (H₃BTC) 为有机配位体, 利用电解法制备了 [Cu₃(BTC)₂]MOF。[Cu₃(BTC)₂]MOF 被掺入到聚丙烯衣康酸酯 (PPIA) 涂层中, 获得了高效吸附 CO₂ 气体的 PPIA-MOF 型涂层吸附剂。WANG 等^[75]利用 C=N 共价键的连接作用, 将共价有机框架 (COFs) 包覆在 Zr-MOFs 的表面, 制备了核-壳结构的复合吸附剂 MOFs@COFs。结果显示, COFs 的包覆不仅增强了 MOFs@COFs 的耐水性和热稳定性, 还在 COFs 和 Zr-MOFs 之间的界面层中产生了大量新的微孔, 促进了 CO₂ 分子在孔隙间的扩散。M@COF-SF (M 代表 MOF, SF 代表半柔性骨架) 样品的比表面积为 1301 m²/g、孔体积为 0.94 m³/g, 273 K、0.1 MPa 条件下, CO₂ 吸附容量为 170 mg/g。

4.4 结构缺陷调控

近年来, 缺陷工程作为一种新兴的材料制备策略受到越来越多的关注。在 MOFs 的制备过程中, 同样可以应用缺陷工程来简易地调控其表面形貌、比表面积与孔体积, 进而增强 MOFs 的 CO₂ 吸附性能。简单来说, MOFs 的缺陷工程就是用具有不对称官能团结构的有机配体与金属中心发生非对称性配位, 最终合成的框架中由于部分有机配体的官能团缺失导致金属中心暴露, 形成开放金属位点, 从而在 MOFs 的框架结构中产生丰富的缺陷位点^[74], 有效增强 CO₂ 吸附性能。

WARIBAM 等^[76]通过微波辅助合成法, 将塑料废渣中提取出的 BDC 与 Zr 金属团簇合成了 UiO-66, 其比表面积为 1200 m²/g, 孔体积为 0.57 cm³/g。在 BDC 与 Zr 金属团簇形成配位键的同时, 塑料废渣中的杂质有机物, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 中的羧基氧原子也会与 Zr⁴⁺ 发生竞争配位, 导致 UiO-66 的金属有机框架结构内产生更多的缺陷位点, 进一步提高其吸附容量。测试结果表明, UiO-66(1Zr : 1PET) (Zr 与 PET 的质量比为 1 : 1) 拥有最高的 CO₂ 吸附容量, 在 298 K、0.1 MPa 条件下达到了 2.06 mmol/g, 与纯 BDC 制备的 UiO-66 吸附剂性能相当。可见结构缺陷 MOF 在降低碳捕集吸附剂的合成成本以及回收不可降解废料方面具有可观的应用前景。FENG 等^[77]使用软酸 (路易斯酸) 来洗涤二元金属 MOFs 吸附剂 (Zn, Zr)-UiO-66, 利用路易斯酸能与 Zn²⁺ 形成络合物的原理, 通过将 Zn²⁺ 以金属团簇的形式从原本的结构中去除, 从而产生了大量的缺陷位点, 改善材料的表面性能。由于只发生金属团簇的缺失而没有发生有机配体的缺失, 因此大

量的羧基基团也从配位键中游离出来, 增强了材料的极性, 提高了其对 CO₂ 的亲合力。缺失 Zn²⁺ 的 (Zr)-UiO-66 吸附剂在 273 K、0.1 MPa 时的最大 CO₂ 吸附容量为 3.58 mmol/g。

4.5 多元金属配位

为了进一步改善 MOFs 吸附剂的吸附性能, 可使用两种或两种以上的金属盐来形成多元金属配位中心, 充分结合不同金属离子的气体吸附特性, 提高 CO₂ 的亲合力; 此外, 多元 MOFs 的次级构筑单元 (SBU) 中的次级金属离子可以与主金属离子发生协同效应, HE 等^[78]提出, 多元金属 MOFs 的孔体积与比表面积都和次级金属的原子半径呈正相关性, 一定量的次级金属离子非但不会破坏 MOFs 的晶体结构, 还可增大其比表面积和孔体积, 从而产生额外的 CO₂ 吸附空间。近年来的研究也证实, 具有可调成分和结构的多元金属 MOFs 吸附剂比传统的单金属 MOFs 在 CO₂ 气体吸附领域拥有更大的优越性。

KAUR 等^[79]在室温搅拌下合成了一系列含有不同 Co²⁺ 与 Zn²⁺ 物质的量比的二元金属 Co/Zn 基沸石咪唑盐框架 (CoZn-ZIF-8)。PXRD 与 SEM 结果表明, CoZn-ZIF-8 的晶体结构相比于纯 Zn-ZIF-8 未观察到明显的结构损伤或改变, 表明 Co²⁺ 在没有影响材料的原始结构下成功地掺入框架之中。一定量 Co²⁺ 的掺入大幅增加了二元金属 CoZn-ZIF-8 的比表面积与孔体积。吸附效果最佳的 Co₇₅Zn₂₅-ZIF-8 (75 和 25 分别代表 Co²⁺ 和 Zn²⁺ 在混合体系中的摩尔分数为 75% 和 25%) 拥有最大的比表面积 (1571 m²/g) 和孔体积 (0.7750 cm³/g), 分别比初始单金属 Zn-ZIF-8 提高了约 30% 和 23%, CO₂ 饱和吸附容量提高了约 16%。ZHOU 等^[80]在使用溶剂热法合成 MIL-101(Cr) 的过程中加入一定量的镁盐, 合成了二元金属有机框架 MIL-101(Cr, Mg)。PXRD 结果显示, MIL-101(Cr, Mg) 在相对湿度为 90% 的空气中暴露 30 d 后, 其晶体结构保持不变, 展现出良好的水稳定性。在 298 K、0.1 MPa 条件下, MIL-101(Cr, Mg) 的 CO₂ 吸附容量可达 3.28 mmol/g, 比最初的 MIL-101(Cr) 材料提高了近 40%。此外, MIL-101(Cr, Mg) 的 CO₂/N₂ 吸附选择性也因为 Mg²⁺ 的协同作用而显著增强。LE 等^[46]通过“一锅法”水热合成了二元金属 MOF [MIL-100(Fe, Al)], 通过 EDS 分析, 证实了 Al 均匀分布在 MIL-100(Fe, Al) 表面上, FTIR 和 XPS 结果证明了 Al³⁺ 和有机配体中的 -COOH 之间形成了 Al—O 键, 代表 Al³⁺ 成功掺杂到二元金属有机框架之中。此外, 进一步的研究发现, 将一定量的 Al³⁺ 加入 MIL-100(Fe) 中, 有助于改善微孔体积,

增强 CO₂ 的吸附性能 (图 13)。随着 Al³⁺ 摩尔分数的提高, MIL-100(Fe, Al) 晶体的结晶度和颗粒尺寸都明显下降, 可见 Fe、Al 物质的量比的优化是增强二元金属 MOF 吸附性能的关键。在制备的所有样品中, MIL-100(Fe, Al)#2 表现出最强的 CO₂ 吸附能力, 在 298 K、0.1 MPa 条件下, 其 CO₂ 饱和吸附容量达到 3.27 mmol/g, IAST (理想吸附溶液理论) CO₂/N₂ 吸附选择性系数为 76.5。

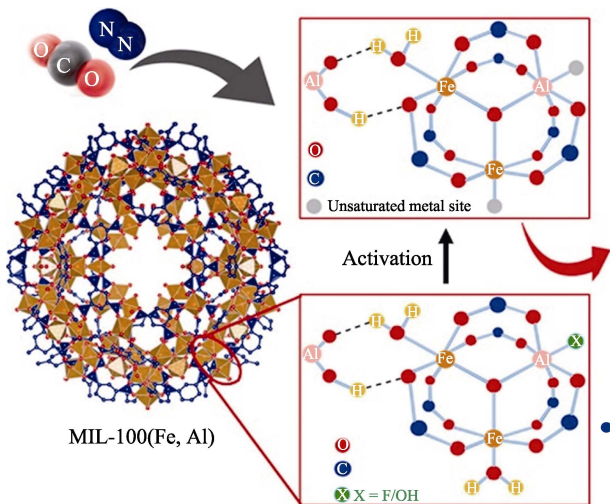


图 13 MIL-100(Fe, Al) 的二元金属 MOF 结构及其 CO₂/N₂ 吸附机理示意图^[46]

Fig. 13 Schematic diagram of bimetallic MOF structure and CO₂/N₂ adsorption mechanism of MIL-100(Fe, Al)^[46]

5 结束语与展望

在世界各国共同应对全球变暖这一重大气候危机的时代背景下, 用于选择性吸附 CO₂ 气体的 MOFs 材料的相关研究取得了长足的进展。本文结合近 10 年来在 MOFs 吸附 CO₂ 气体领域的研究进展, 从 MOFs 的常见类型、主要合成方法、影响吸附性能的因素、改性手段以及最新应用等方面进行了综述。MOFs 在 CO₂ 吸附领域发展的挑战和机遇并存, 需要重点关注如下几个方面:

(1) MOFs 的合成方面, 虽然微波辅助合成法和机械化学合成法能大幅缩短反应时间并降低溶剂消耗量, 但两者所需设备较为昂贵, 不能满足大规模生产需要。所以, 目前 MOFs 的合成仍然是以水热法和溶剂热法为主, 通过缩短合成时间、筛选高效、可循环利用的溶剂来优化水热法和溶剂热法的合成工艺, 尤其是不使用溶剂的水热法是未来研究的重点。

(2) MOFs 普遍存在水稳定性较差的问题, 金属—氧键的水解和水分子与 CO₂ 分子之间的竞争性

吸附, 都会降低 MOFs 材料对 CO₂ 的吸附容量。因此, 未来的研究方向应聚焦于两个方面: 利用外壳由疏水的沸石或 GO 构成的核-壳型 MOFs 复合材料避免水解反应的发生; 利用含有非极性基团 (如烷基、苯基) 的有机配位剂合成较高疏水性的 MOFs, 削弱水与 CO₂ 在 MOFs 孔道中的竞争性吸附, 提高 CO₂ 吸附容量。

(3) 对 MOFs 进行改性, 可提高其吸附性能与稳定性, 满足不同环境中的运用条件, 具有重要的研究价值。然而, 近年来对 MOFs 改性的研究主要停留在氨基接枝、金属掺杂等方面, 存在许多弊端, 限制了 MOFs 吸附性能的进一步提升。因此, 未来的改性研究方向应更多地聚焦于 MOFs 结合多孔固体材料的复合改性策略, 如将 MOFs 与纳米碳材料、多孔聚合物等进行复合, 充分结合各种材料的自身优势, 进一步提高 MOFs 复合材料的 CO₂ 吸附性能。

参考文献:

- [1] MIAO Y A, LU H X, CUI S Z, *et al.* CO₂ emissions change in Tianjin: The driving factors and the role of CCS[J]. *Applied Energy*, 2024, 353: 122122.
- [2] XU Y H, LIU B S, CHEN Y. Public perceived risks and benefits of carbon capture, utilization, and storage (CCUS): Scale development and validation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 347: 119109.
- [3] ZHOU X F (周显峰), DU L J (杜丽婧), WAN W W (万伟伟). Carbon capture, utilization and storage (CCUS)[J]. *International Project Contracting & Labour Service (国际工程与劳务)*, 2023, 7: 67-70.
- [4] SUN B, FAN B Y, WU C, *et al.* Exploring incentive mechanisms for the CCUS project in China's coal-fired power plants: An option-game approach[J]. *Energy*, 2024, 288: 129694.
- [5] HAN L, WANG X D, WU B Q, *et al.* In-situ synthesis of zeolite X in foam geopolymer as a CO₂ adsorbent[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372: 133591.
- [6] LIU Q H, FANG Y P, MIAO C H, *et al.* Preparation of ZSM-5 molecular sieve modified by kaolin and its CO₂ adsorption performance investigation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 360: 112678.
- [7] SANTAMARÍA L, KORILI S A, GIL A. Metal-Al layered double hydroxides synthesized from aluminum slags as efficient CO₂ adsorbents at pre- and post-combustion temperature[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110936.
- [8] GUO Y F, ZHAO C W, LI C H, *et al.* Application of PEI-K₂CO₃/AC for capturing CO₂ from flue gas after combustion[J]. *Applied Energy*, 2014, 129: 17-24.
- [9] ZHU H, LI S M, ZHANG J F, *et al.* A highly effective and low-cost sepiolite-based solid amine adsorbent for CO₂ capture in post-combustion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122627.
- [10] CHEN C, XU H F, JIANG Q B, *et al.* Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents[J]. *Energy*, 2021, 214: 119093.
- [11] JIANG T (江涛), WEI X J (魏小娟), WANG S P (王胜平), *et al.* Research progress on solid sorbents for CO₂ capture[J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2022, 28(1): 42-57.
- [12] HASAN H F, AL-SUDANI F T, ALBAYATI T M, *et al.* Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO₂

- capture[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 975-988.
- [13] 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.
- [14] LI H L, 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.
- [15] MU J Q (慕佳琪), FANG Z H (方震华), ZHU H B (朱弘宝), *et al.* Research progress on solid adsorption materials for CO₂ capture in flue gas[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1857-1866, 1958.
- [16] ZHANG K Q, WANG R. A critical review on new and efficient adsorbents for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149495.
- [17] MOHAN B, VIRENDER, KADIYAN R, *et al.* Carbon dioxide capturing activities of porous metal-organic frameworks (MOFs)[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 366: 112932.
- [18] CHEN B L, YANG Z X, ZHU Y Q, *et al.* Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 16811-16831.
- [19] WANG S Y, LUO L Y, WU A P, *et al.* Recent advances in tailoring zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their derived materials based on hard template strategy for multifunctional applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 498: 215464.
- [20] CHAFIQ M, CHAOUKI A, AL-MOUBARAKI A H. Recent progress in ZIF nanocomposite materials for wastewater pollutant in aqueous solution: A mini-review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 184: 1017-1033.
- [21] MOHAMMADI A, NAKHAEI P A. Triethylenetetramine-impregnated ZIF-8 nanoparticles for CO₂ adsorption[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 69: 102424.
- [22] HAMMI N, COUZON N, LOISEAU T, *et al.* Hierarchically porous ZIF-67/chitosan beads with high surface area and strengthened mechanical properties: Application to CO₂ storage[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100394.
- [23] CHOI C, KADAM R L, GAIKWAD S, *et al.* Metal organic frameworks immobilized polyacrylonitrile fiber mats with polyethyleneimine impregnation for CO₂ capture[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 296: 110006.
- [24] BAGHERI S M S, GHARIBI H, ZHIANI M. Development of a new method for synthesis, controlling the particle size and morphology of ZIF and considering its effect on the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 986: 174103.
- [25] ADEGOKE K A, AKPOMIE K G, OKEKE E S, *et al.* UiO-66-based metal-organic frameworks for CO₂ catalytic conversion, adsorption and separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125456.
- [26] LI Z, SUN W Z, CHEN C, *et al.* Deep eutectic solvents appended to UiO-66 type metal organic frameworks: Preserved open metal sites and extra adsorption sites for CO₂ capture[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 770-778.
- [27] CAO Y, ZHAO Y X, LYU Z J, *et al.* Preparation and enhanced CO₂ adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 102-107.
- [28] LE V N, VO T K, YOO K S, *et al.* Enhanced CO₂ adsorption performance on amino-defective UiO-66 with 4-amino benzoic acid as the defective linker[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119079.
- [29] LI Z, CHEN H F, CHEN C, *et al.* High dispersion of polyethyleneimine within mesoporous UiO-66s through pore size engineering for selective CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121962.
- [30] ZHENG X K, YU H, GAN W L, *et al.* Intercalation of HKUST-1: A strategy for conferring GOM with accurate size-sieving, self-cleaning, and antibacterial multi-functionalities[J]. *Desalination*, 2024, 572: 117123.
- [31] AL-JANABI N, HILL P, TORRENTE-MURCIANO L, *et al.* Mapping the Cu-BTC metal-organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO₂ adsorption from flue gases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 669-677.
- [32] WANG X Y, ZHANG Z, HUANG W Q, *et al.* Preparation of highly water stable HKUST-1@Pyr composites for excellent CO₂ capture capability and efficient separation of CO₂/N₂[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 156: 111252.
- [33] XU F, YU Y, YAN J, *et al.* Ultrafast room temperature synthesis of GrO@HKUST-1 composites with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ adsorption selectivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 231-237.
- [34] PARK S J, RYU J J, CHO H Y. Halloysite nanotubes loaded with HKUST-1 for CO₂ adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129750.
- [35] QU X N, PAN G X, ZHENG L N, *et al.* 3D cobalt(II)-based MOF: Synthesis, structure, thermal decomposition behavior and magnetic property[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 305: 122702.
- [36] OZYILMAZ E, CAGLAR O. Rapid mechanochemical production of biocomposites by encapsulating enzymes to zinc based-two metal organic frameworks (ZIF-8 and Zn-MOF-74) for enantioselective hydrolysis reaction of racemic Naproxen methyl ester[J]. *Process Biochemistry*, 2023, 134: 276-285.
- [37] SASIKALA V, VIGNESH S, KALYANA SUNDAR J, *et al.* Construction of three-dimensional polymeric d-histidine based metal-organic framework (MOF) for selective sorption of CO₂ and copper ion sensing applications[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 790: 139331.
- [38] XU Y, LU X X, LUO Y H, *et al.* Syntheses, crystal structures and luminescent properties of Cu(II)/Zn(II) coordination polymers based on bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene position isomers and 5-nitroisophthalic acid[J]. *Polyhedron*, 2015, 100: 251-256.
- [39] KEVAT S, LAD V N. Green synthesis of zirconium-based MOF-808 by utilizing sustainable synthesis approaches[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2023, 999: 122832.
- [40] IKREDEEGH R R, TAHIR M. A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO₂ reduction to solar fuels[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 43: 101381.
- [41] KHOSROSHAHI N, BAKHTIAN M, SAFARIFARD V. Mechanochemical synthesis of ferrite/MOF nanocomposite: Efficient photocatalyst for the removal of meropenem and hexavalent chromium from water[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 431: 114033.
- [42] ZHANG Y Q, ZHANG D, LEI P W, *et al.* Synthesis of Ca-based metal-organic frameworks from carbide slag for CO₂ adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 335: 126247.
- [43] PARK J M, YOO D K, JHUNG S H. Selective CO₂ adsorption over functionalized Zr-based metal organic framework under atmospheric or lower pressure: Contribution of functional groups to adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126254.
- [44] SHANG S S, YANG C, SUN M Z, *et al.* CO₂ capture from wet flue gas using transition metal inserted porphyrin-based metal-organic frameworks as efficient adsorbents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301: 122058.
- [45] GAIKWAD R, GAIKWAD S, KIM Y, *et al.* Electrospun fiber mats with multistep seeded growth of UTSA-16 metal organic frameworks by microwave reaction with excellent CO₂ capture performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111233.
- [46] LE V N, NGUYEN V C, NGUYEN H T, *et al.* Facile synthesis of bimetallic MIL-100(Fe, Al) for enhancing CO₂ adsorption performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 360: 112716.
- [47] GAIKWAD S, KIM Y, GAIKWAD R, *et al.* Enhanced CO₂ capture

- capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105523.
- [48] JUN H J, YOO D K, JHUNG S H. Metal-organic framework (MOF-808) functionalized with ethyleneamines: Selective adsorbent to capture CO₂ under low pressure[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 58: 101932.
- [49] YOO D K, KHAN N A, JHUNG S H. Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): Promising adsorbent for CO₂ capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 319-325.
- [50] SHIN S, YOO D K, BAE Y S, *et al.* Polyvinylamine-loaded metal-organic framework MIL-101 for effective and selective CO₂ adsorption under atmospheric or lower pressure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123429.
- [51] GEBREMARIAM S K, VARGHESE A M, REDDY K S K, *et al.* Polymer-aided microstructuring of moisture-stable GO-hybridized MOFs for carbon dioxide capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145286.
- [52] LOUGHRAN R P, HURLEY T, GLADYSIAK A, *et al.* CO₂ capture from wet flue gas using a water-stable and cost-effective metal-organic framework[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(7): 101470.
- [53] WAN Y J, KONG D K, XIONG F, *et al.* Enhancing hydrophobicity via core-shell metal organic frameworks for high-humidity flue gas CO₂ capture[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 61: 82-89.
- [54] VARGHESE A M, REDDY K S K, BHORIA N, *et al.* Enhancing effect of UV activation of graphene oxide on carbon capture performance of metal-organic framework/graphene oxide hybrid adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129677.
- [55] SEOK C Y, PARK S, WON K D, *et al.* Moisture-tolerant diamine-appended metal-organic framework composites for effective indoor CO₂ capture through facile spray coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133856.
- [56] LIU S S, WANG M, WEI S, *et al.* Enhanced CO₂ capture in partially interpenetrated MOFs: Synergistic effects from functional group, pore size, and steric-hindrance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 1361-1370.
- [57] QIN L, LI Y, LIANG F L, *et al.* A microporous 2D cobalt-based MOF with pyridyl sites and open metal sites for selective adsorption of CO₂[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 341: 112098.
- [58] YAN P, CHEN Z S, LI X, *et al.* Tuning the CO₂ selective adsorption performance in MOFs by incorporating functional groups on the isophthalate skeleton[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 330: 124461.
- [59] GEDIKOGLU N, OSTOLAZA-PARAISO J, GRANGE E, *et al.* Isoreticularity in a gallate-based metal-organic framework: Impact of the extension of the ligand on the porosity, stability and adsorption of CO₂[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 367: 112968.
- [60] JALALI A, AHMADPOUR A, GHAHRAMANINEZHAD M, *et al.* Hierarchical nanocomposites derived from UiO-66 framework and zeolite for enhanced CO₂ adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111294.
- [61] HONG W Y, PERERA S P, BURROWS A D. Comparison of MIL-101(Cr) metal-organic framework and 13X zeolite monoliths for CO₂ capture[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110525.
- [62] AMESIMEKU J, ZHAO Y C, LI K, *et al.* Rapid synthesis of hierarchical cerium-based metal organic frameworks for carbon dioxide adsorption and selectivity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 359: 112658.
- [63] POUREBRAHIMI S, KAZEMEINI M, BABAKHANI E G, *et al.* Removal of the CO₂ from flue gas utilizing hybrid composite adsorbent MIL-53(Al)/GNP metal-organic framework[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218: 144-152.
- [64] MA M D, ZHOU A N, HONG T, *et al.* Tailored porous structure and CO₂ adsorption capacity of Mg-MOF-74 via solvent polarity regulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146845.
- [65] AN H F, TIAN W J, LU X, *et al.* Boosting the CO₂ adsorption performance by defect-rich hierarchical porous Mg-MOF-74[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 144052.
- [66] YOO D K, YOON T U, BAE Y S, *et al.* Metal-organic framework MIL-101 loaded with polymethacrylamide with or without further reduction: Effective and selective CO₂ adsorption with amino or amide functionality[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122496.
- [67] SINGO M C, MOLEPO X C, OLUWASINA O O, *et al.* Chitosan-impregnated sod-metal organic frameworks (sod-ZMOF) for CO₂ capture: Synthesis and performance evaluation[C]//13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT), 2016: 2429-2440.
- [68] CHANG Y J, WANG L, JIANG Z F, *et al.* Zwitterionic metal-organic framework with highly dispersed ionic liquid for enhancing CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124828.
- [69] HUANG Z, YING L R, GONG F C, *et al.* Aminosilane-functionalized Ti-based metal-organic framework for efficient and selective CO₂ adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109739.
- [70] AHN H, KIM S, XU R H, *et al.* Structural modified metal-organic frameworks by hierarchical layer-by-layer method for efficient CO₂ capture enhancement[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 77: 102603.
- [71] CUI S M, GU Y H, SHAO Y J, *et al.* Experimental research of alkali metals modified Mg/DOBDC metal organic framework as high capacity CO₂ adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125471.
- [72] CHEN C W, KOSARI M, JING M Z, *et al.* Microwave-assisted synthesis of bimetallic NiCo-MOF-74 with enhanced open metal site for efficient CO₂ capture[J]. *Environmental Functional Materials*, 2022, 1(3): 253-266.
- [73] SHANG S S, TAO Z Y, YANG C, *et al.* Facile synthesis of CuBTC and its graphene oxide composites as efficient adsorbents for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124666.
- [74] WIBOWO A H, LESTARI W W, TETEKI F J, *et al.* A preliminary study of functional coating material of polypropylene itaconate incorporated with Cu₃(BTC)₂ MOF as CO₂ adsorbent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 537-542.
- [75] WANG J J, WANG L Z, ZHANG D, *et al.* Bifunctional core-shell Zr-MOFs@COFs hybrids for CO₂ capture and photocatalytic oxidative amine coupling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 281: 119171.
- [76] WARIBAM P, RAJEENDRE T, OPAPRAKASIT P, *et al.* Upcycling plastic waste: Rapid aqueous depolymerization of PET and simultaneous growth of highly defective UiO-66 metal-organic framework with enhanced CO₂ capture via one-pot synthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145349.
- [77] FENG X, JENA H S, KRISHNARAJ C, *et al.* Creation of exclusive artificial cluster defects by selective metal removal in the (Zn, Zr) mixed-metal UiO-66[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(51): 21511-21518.
- [78] HE X, CHEN D R, WANG W N. Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122825.
- [79] KAUR G, RAI R K, TYAGI D, *et al.* Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO₂ and H₂ uptakes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(39): 14932-14938.
- [80] 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.