

引用本文: 闫鹏, 陈美倩, 陈志胜, 林敏丽, 吴焕新, 温晓彤, 丘文杰. 氯功能化微孔二氧化碳吸附材料的分离性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 399-407.

Citation: YAN Peng, CHEN Mei-qian, CHEN Zhi-sheng, LIN Min-li, WU Huan-xin, WEN Xiao-tong, QIU Wen-Jie. Study on the Separation Performance of Chlorine-Functionalized Microporous CO₂ Adsorbent [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 399-407.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)05-0399-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025050399

氯功能化微孔二氧化碳吸附材料的分离性能研究*

闫鹏¹, 陈美倩¹, 陈志胜^{1**}, 林敏丽², 吴焕新², 温晓彤², 丘文杰¹

(¹肇庆学院环境与化学工程学院, 肇庆 526061; ²肇庆学院食品与制药工程学院, 肇庆 526061)

摘要: 以5-氯间苯二甲酸和4,4'-联吡啶为混合配体, 分别与硝酸钴和硝酸镍反应, 制备了2种微孔吸附材料(分别记为材料1和材料2)。利用XRD、XPS、TG、FTIR、气体吸附等技术对其进行表征分析。XRD、FTIR和TG结果显示, 材料1具有出色的潮湿稳定性和热稳定性。孔径分析表明, 2种材料均为微孔材料, 且最可几孔径均为0.35 nm。吸附性能结果表明, 材料1对CO₂的吸附能力显著高于C₂H₂、CH₄、CO和N₂。材料1具有的微小孔道以及功能化基团(-Cl和吡啶氢), 使其对动力学直径较小的CO₂(0.33 nm)表现出良好的吸附亲和力, 在室温、100 kPa条件下, 其对CO₂/N₂、CO₂/CH₄、CO₂/CO、CO₂/C₂H₂的吸附选择性分别为18865、141.94、27.17和1.77。材料1对CO₂具有中等的吸附热, 活化、再生容易, 稳定性及重复使用性能优异, 是一种具有良好应用前景的CO₂选择性吸附材料。

关键词: 微孔吸附材料, 5-氯间苯二甲酸, 4,4'-联吡啶, 二氧化碳, 选择性吸附

中图分类号: O641.4 **文献标志码:** A

1 前言

在人类工业化发展过程中, 大量化石能源被开采和利用, 导致原本封存在地壳中的碳物质被释放到大气环境中, 打破了自然界的碳循环和碳平衡。CO₂等温室气体的大量排放, 导致了冰川融化、极端天气频发等严重环境问题, 给人类社会的可持续发展带来了严峻挑战, 因此控制CO₂排放已成为一项迫切需求^[1]。当前, CO₂排放主要来源于化石能源利用过程, 如发电、热力供应及其他工业生产。对该过程中产生的CO₂进行捕获利用与储存, 是降低温室气体排放的有效途径之一^[2]。化石能源利用过程产生的往往是CO₂与其他气体的混合物, 需要借助低温精馏、吸收、吸附、膜分离等气体分离

技术实现CO₂的分离与捕集。其中, 物理吸附法是利用多孔固体吸附材料对CO₂与其他气体分子吸附作用力的差异, 实现对CO₂的选择性捕集。该方法具有吸附容量大、选择性高、能耗低、绿色环保等优势, 已被广泛应用于CO₂的分离与捕集领域^[3,4]。

固体吸附剂是吸附分离的关键因素之一。迄今为止, 研究人员已开发出活性炭、分子筛、金属有机框架(MOFs)和多孔有机聚合物等CO₂吸附材料^[5-8]。针对混合气体中CO₂的分离, 考虑到其分子大小、极性等特点, 具有适当孔径的微孔材料较为适合用于其吸附分离。在众多CO₂吸附材料中, MOFs由于其结构、孔径、表面功能基团等方面具有优异的可设计性, 已成为一类极具发展潜力的吸附材料^[9-12]。MOFs

* 收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 广东省大学生创新创业训练项目(项目号S202310580067).

作者简介: 闫鹏(1981—), 男, 博士, 主要从事金属有机功能材料研究.

**通信作者: 陈志胜, E-mail: 190354050@qq.com.

是以金属离子或金属簇为节点,通过配位键和有机配体连接形成的具有各种维度的无机-有机复合材料。金属离子和有机配体种类繁多,且配位模式多变,赋予了其丰富的结构多样性。结合易修饰的表面功能化基团,MOFs在各种吸附分离过程中表现突出^[13]。

在MOFs的合成中,多元羧酸、含氮杂环化合物等有机物是常用的连接配体。其中,以间苯二甲酸及其衍生物为配体构建的MOFs具有良好的结构柔韧性,并展现出优异的吸附、催化和磁性能等^[14-16]。对CO₂的选择性吸附而言,除调节孔道尺寸外,往往还需在孔道表面引入氨基、羟基、氟等功能化基团^[17-19],二者协同作用,才能更高效地实现CO₂吸附分离。近年来,Qazvini等^[20,21]报道了MUF系列MOFs材料:以间苯二甲酸和乙酸钴构建的MUF-15具有出色的稳定性和优异的C₂H₆/C₂H₄分离性能;在间苯二甲酸配体中引入甲基、硝基、羟基、氟、溴功能化基团,所构建的MUF-15-X系列材料与MUF-15具有相同或相近的拓扑结构,但其中仅有MUF-15-CH₃具有良好的稳定性,其他材料的稳定性不佳。Cl原子电负性较强,作为功能化基团引入材料中,可以有效调节材料表面的静电势,提升材料对特定分子的吸附作用力。例如,Ntep等^[22]利用原位盐酸化反应制备的MIL-53-Fum-Cl,提高了CO₂/CH₄的选择性;Wee等^[23]在咪唑配体中引入2个Cl原子,制备了一种新型ZIF材料,与ZIF-8相比,其孔道表面的Cl基团增强了对CO₂的吸附作用力;Li等^[24]利用3-氨基-1,2,4-三唑和四氯对苯二甲酸合成了Zn(atz)(BDC-Cl₄)_{0.5},实现了CO₂/C₂H₂的高选择性分离。Wu等^[25]利用后合成修饰策略,在NbU-7结构中的三核铜离子簇节点上引入Cl原子,提升了C₂H₂的吸附容量并改善了C₂H₂/CO₂分离性能;Yu等^[26]利用1',8'-二氯化[9,9':10',9''-三蒽]-10,10''-二甲酸配体合成的MFM-68-Cl₂,增强了对苯的吸附能力。

在前人研究的基础上,本研究选用5-氯间苯二甲酸和4,4'-联吡啶作为混合配体,以硝酸钴或硝酸镍为金属源,合成了2种微孔吸附材料。钴配合物具有良好的水汽稳定性和热稳定性,其结构中的氯功能位点和吡啶氢增强了材料对CO₂的吸附作用,使材料在CO₂/C₂H₂等混合气体中展示出良好的CO₂吸附选择性。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器: X射线粉末衍射仪(D8 Advance),德国布鲁克; X射线光电子能谱仪(K-Alpha),美国赛默飞世尔科技; 热重分析仪(DTG-60H),日本岛津; 红外光谱仪(IR Trace 100),日本岛津; 物理吸附仪(Autosorb iQ),美国康塔。

试剂: 5-氯间苯二甲酸(阿达玛斯,分析纯98%); 4,4'-联吡啶(梯希爱上海化成工业发展有限公司,分析纯98%); 六水合硝酸钴(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯99%); 六水合硝酸镍(嘉兴思诚化工有限公司,分析纯99%)等。

2.2 材料的合成

在水热反应釜中加入去离子水和乙醇混合溶剂(各6 mL),按照摩尔比2:1:2,分别加入5-氯间苯二甲酸(以0.3 mmol为基准)、4,4'-联吡啶和六水合硝酸钴(或六水合硝酸镍),搅拌均匀。将反应釜于130 °C下反应3 d,然后缓慢降温至室温(1 d),由于产物为细小不规则晶体,未能测得其单晶结构。反应产物经过滤、洗涤、干燥后,得到粉末样品:以硝酸钴为原料时,产物为橙红色(材料1);以硝酸镍为原料时,产物为淡绿色(材料2)。

2.3 材料的表征

X射线粉末衍射(XRD)分析在室温下进行,扫描角度2θ范围为5°~50°,步长为0.02°。X射线光电子能谱(XPS)分析使用Al靶,步长为0.05 eV。热重分析在N₂氛围下进行,升温速率为10 °C·min⁻¹。红外光谱分析采用溴化钾压片法,波数范围为400~4000 cm⁻¹。利用273 K下的CO₂吸附实验,借助BET、NLDFT等模型对材料的比表面积和孔径分布进行分析。

2.4 吸附性能测试

测试前,吸附材料需经真空加热活化处理:材料1和材料2分别在140 °C和120 °C下真空脱气6 h。实验中使用的CO₂、C₂H₂、CH₄、CO和N₂均为高纯气体(99.99%),各气体等温线分别在273 K和298 K、0~100 kPa的条件下测定。

3 结果与讨论

3.1 材料的表征分析

3.1.1 XRD分析

材料1和材料2的XRD图谱见图1。二者的

衍射峰位置基本一致, 表明改变金属种类没有对材料的结构产生显著影响, 二者具有相似的结构。与材料1相比, 材料2的部分衍射峰向高角度发生了轻微偏移, 特征峰的相对强度也有所变化, 并且个别衍射峰出现一定程度的宽化, 这可能与多晶材料中的晶粒取向不均匀、晶粒尺寸差异有关。利用 $2\theta \approx 9.1^\circ$ 处的衍射峰数据和Scherrer公式, 计算得到材料1和材料2的晶粒尺寸分别为62.6 nm和30.9 nm, 材料1的晶粒尺寸明显大于材料2, 这与显微镜观察结果一致。

作为实用的气体吸附材料, 在使用过程中

难免接触空气等潮湿环境, 因此材料的稳定性至关重要。为考察材料1的结构稳定性, 将其暴露于大气环境中, 每隔一段时间对其进行XRD分析。如图1所示, 即使放置在空气中60 d, 材料1的XRD图仍与新合成样品一致, 表明材料1具有优异的结构稳定性, 空气中的水汽对其没有影响。另外, 为考察活化处理和吸附实验对其结构的影响, 对经历多次吸附实验(CO_2 、 C_2H_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2 等吸附)的材料1(记为1a)进行了XRD分析。由图1结果可知, 活化处理及多次吸附实验没有改变材料1的结构, 进一步证明了其出色的结构稳定性。后续对放置于空气中60 d后的材料进行红外光谱及 CO_2 吸附性能测试的结果, 也进一步验证了材料1的结构与性能稳定性。

3.1.2 XPS分析

材料1和材料2的XPS图谱见图2。由图2(a)可知, 样品表面含有有机配体中的C、O、N、Cl元素及金属Co或Ni元素, 各元素含量见表1。由图2(b)可知, 材料1的C 1s谱中结合能为284.8、285.72、286.52和288.24 eV的峰分别对应有有机配体中的C—C、C—N、C—O和C=O键。由图2(c)可知, 材料1的O 1s谱中结合能为

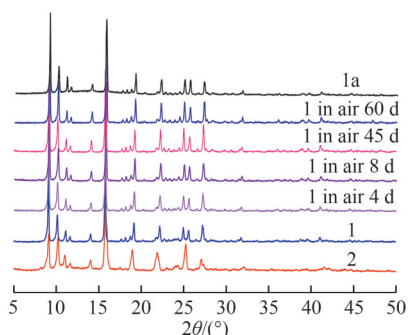


图1 材料的XRD图谱.

Figure 1 XRD patterns of the materials.

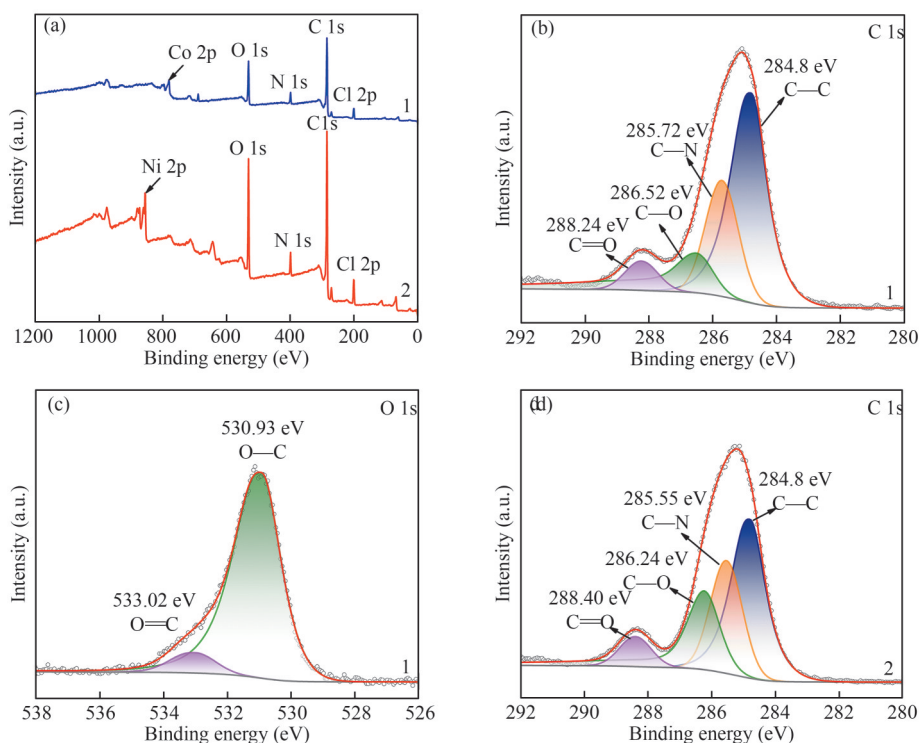


图2 材料的XPS图谱: (a) 材料1和材料2的全谱图; (b) 材料1的C 1s图谱; (c) 材料1的O 1s图谱; (d) 材料2的C 1s图谱.

Figure 2 XPS spectrum of the materials: (a) Full XPS spectra of material 1 and material 2; (b) C 1s spectra of material 1; (c) O 1s spectra of material 1; (d) C 1s spectra of material 2.

530.93、533.02 eV的峰分别对应羧酸配体中的O—C和O=C键。材料2的C 1s谱(图2(d))中,各种C的结合能与材料1类似。

表1 材料的表面元素组成。

Table 1 Surface element composition of the materials.

样品	表面元素摩尔分数 (%)				
	C	O	N	Cl	Co/Ni
材料1	70.5	16.16	6.06	3.53	3.75
材料2	66.14	19.18	5.29	4.06	5.33

3.1.3 热重分析

材料1和材料2的热重分析结果见图3。从室温升至140 °C,材料1样品的失重率约为3.71%,这主要与溶剂分子损失有关;在140~420 °C范围内,样品质量基本保持不变,可见材料1具有良好的耐热性能;此后随着温度继续升高,样品质量快速减少,这与其晶体结构分解有关。由微分热重(DTG)分析结果(见图3)可知,材料1在446.4 °C和458.9 °C时失重速率最快。从室温升至380 °C,材料2样品几乎没有质量损失,表明其所含溶剂分子很少;当温度超过410 °C后,其质量开始快速下降,晶体结构遭到破坏,整体表现出良好的热稳定性。材料1和材料2在相同反应条件下合成,但二者的晶粒尺寸存在明显差异。相同反应时间内,材料1的晶体生长较快,所得晶粒较大,部分溶剂分子进入结构,因此热重分析时,这些溶剂分子随温度升高而流失,表现出一定的失重;材料2的晶体生长较慢,所得晶粒较小,溶剂分子进入结构的概率降低,因此热重分析中几乎没有出现溶剂分子损失。相比之下,材料1具有略好的热稳定性。

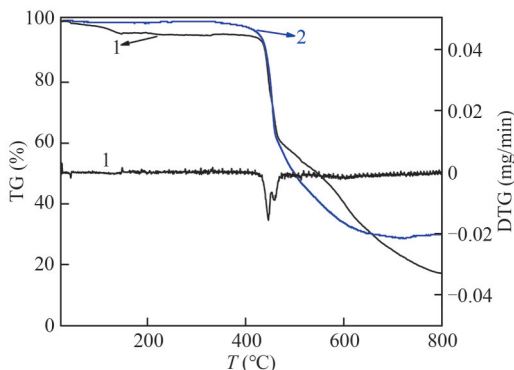


图3 材料1和材料2的TG曲线。

Figure 3 Thermogravimetric curves for material 1 and material 2.

3.1.4 红外分析

材料1和材料2的红外光谱图见图4。对于材料1,1607 cm^{-1} 处的吸收峰为羧酸配体中C=O的伸缩振动,由于O与金属形成配位键,C=O键的双键性减弱,其吸收峰与一般羧酸羰基相比向低波数移动;1551 cm^{-1} 和1389 cm^{-1} 处的吸收峰分别为COO⁻的不对称和对称伸缩振动;816 cm^{-1} 和723 cm^{-1} 处的吸收峰为羧酸配体苯环C—H的面外摇摆振动;3067 cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶环=C—H和苯环=C—H的伸展振动;1578 cm^{-1} 和1489 cm^{-1} 处的吸收峰分别为吡啶环C=C和C=N的伸展振动;1221 cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶环C—H的变形振动。材料1在空气中放置60 d后,其红外光谱图几乎没有变化,进一步表明空气中的水汽对其结构没有影响,材料的稳定性良好,与XRD结果一致。此外,由于材料2与材料1使用相同的有机配体,因此其红外特征峰与材料1基本一致,这表明二者具有相似的结构。

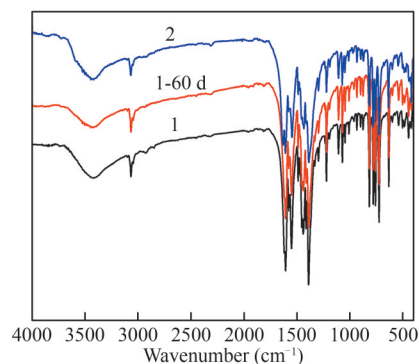


图4 材料的红外光谱。

Figure 4 IR spectra of the materials.

3.1.5 孔结构分析

由于低温氮气吸附实验难以准确获得材料的比表面积和孔径分布,利用273 K下的CO₂吸附实验数据对材料1和材料2进行了分析,结果如图5所示。由图5可知,材料1的孔径主要集中在0.35 nm和0.46 nm等处,最可几孔径为0.35 nm,属于超微孔材料;材料1在空气中放置60 d后,其孔径分布与新合成样品基本一致。材料2的孔径分布集中在0.35 nm和0.44 nm等处,也属于微孔材料,但其0.35 nm孔径的占比明显低于材料1。显然,0.35 nm的极窄微孔道有利于CO₂分子(动力学直径为0.33 nm)扩散进入,

同时能够限制较大分子(如 CH_4 、 N_2 等)进入,从而实现选择性吸附分离。从后续的吸附性能结果可知,材料1的 CO_2 吸附能力高于材料2,这可能与其孔径分布特征有关。此外,利用 CO_2 吸附数据和BET公式^[27],计算得到材料1和材料2的比表面积分别为 $231.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $199.77 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,尽管使用硝酸钴和硝酸镍可获得具有相似结构的材料,但二者在孔径分布、比表面积方面存在差异,材料1具有更优的孔结构。

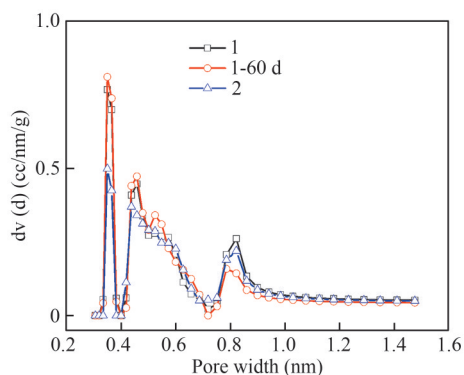


图5 吸附材料的孔径分布曲线。

Figure 5 Pore size distribution curves of the adsorbents.

3.2 材料的气体吸附性能

在273 K、100 kPa条件下,材料1的 CO_2 吸附量为 $51.51 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,材料2的吸附量为 $44.31 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$;相同条件下,二者对 C_2H_2 的吸附量分别为 $34.83 \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $41.73 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,材料1对 CO_2 具有更好的选择性吸附能力,这与其孔道结构特征有关。为进一步探究材料1对 CO_2 的选择性吸附能力,对其进行了 CO_2 、 C_2H_2 、 CO 、 CH_4 和 N_2 的吸附测试,结果见图6。

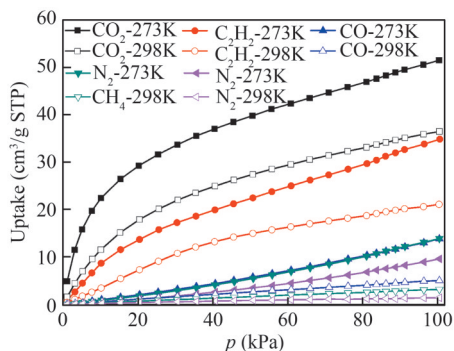


图6 材料1对 CO_2 、 C_2H_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2 的吸附性能。

Figure 6 CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , CO and N_2 adsorption isotherms of material 1.

由图6可知,无论在273 K还是298 K下,材料1对 CO_2 的吸附量均显著高于 C_2H_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2 ,这与其较小的孔道能够有效限制较大的 N_2 、 CH_4 、 CO 等分子进入有关。此外, C_2H_2 和 CO_2 的动力学直径相同,仅依靠孔径筛分难以实现二者分离,因此二者的吸附分离极具挑战性。材料1对 CO_2 表现出更高的吸附能力,可能还与其表面的氯功能化基团有关。

在298 K下,材料1对 CO_2 的吸附量达到 $36.46 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,与ZIF-8($35.39 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[28]、TETA@UIO-66($34.72 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[29]、ZIF-8@GO-8%($34.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[30]、 $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\cdot(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ ($32.93 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[31]等材料相当,高于Zn-MOF($27.6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[32]、 $[\text{Zn}_2(\text{oFBPDC})_2(\text{dabco})]$ ($19.80 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[33]、UPC-72($18.59 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[34]、MOF-808($18.13 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[35]、Cu-MOF($16.58 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[36]、 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{In}(\text{SBA})_2]$ ($11.6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)^[37]等材料。此外,工业中 CO_2 捕集的吸收操作常采用30%单乙醇胺溶液作为吸收剂,其吸收容量为2.1%~5.5%^[33]。与其相比,材料1的吸附容量(6.68%)足以用于 CO_2 的吸附分离。

气体吸附等温线的形状与变化趋势能够反映吸附剂与吸附质之间相互作用的强弱。为进一步分析材料1与各气体分子之间的吸附作用,利用Langmuir-Freundlich模型对298 K下的吸附等温线进行非线性拟合,所得参数见表2。由表2可知,材料1对 CO_2 的亲系数 k 远大于其他气体,表明其对 CO_2 具有较强的吸附亲和力,因而表现出较高的 CO_2 吸附量。

表2 298 K下各气体等温线的Langmuir-Freundlich拟合参数。

Table 2 The fitting parameters of Langmuir-Freundlich for the isotherms of various gases at 298 K.

参数	CO_2	C_2H_2	CO	CH_4	N_2
q_m	60.0508	66.0274	46.9337	14.4614	2.5801
k	0.03546	0.0129	9.0849×10^{-4}	0.00127	0.00263
n	0.8107	0.9362	1.0550	1.1608	1.2880
R^2	0.9989	0.9979	0.9994	0.9992	0.9966

3.3 材料1的 CO_2 吸附选择性

由以上气体吸附结果可知,材料1对 CO_2 具有较强的吸附能力。为进一步分析其对 CO_2 的选择性吸附能力,采用理想吸附溶液理论计算了

298 K、0~100 kPa 条件下二元混合气体的吸附选择性。工业烟道气中 CO_2/N_2 体积比约为 15 : 85, 在此条件下, 材料 1 对 CO_2/N_2 的选择性随压力的增大呈现上升趋势, 最高达 18865, 优于 100 kPa 下的 TETA@UIO-66(80.5)^[29]、MOF-808(51.06)^[35]、TEPA@MOF-808 (305.59)^[35]、 $[\text{Zn}_2(\text{oFBPDC})_2(\text{dabco})]$ (7.6)^[33] 等材料, 表明材料 1 对烟道气中的 CO_2 具有出色的吸附选择性。

另外, 材料 1 对 CO_2/CH_4 、 CO_2/CO 二元混合气体中的 CO_2 也表现出优异的吸附选择性, 见图 7。在 100 kPa 时, 材料 1 的 CO_2/CH_4 选择性为 141.9, 优于多种 MOFs 材料, 如 PEI/UiO-66(33)^[38]、MOF-801 (Ce) (13.28)^[39]、Zn-MOF (7.9)^[32]、 $[\text{Zn}_2(\text{oFBPDC})_2(\text{dabco})]$ (4.9)^[33]、UPC-72 (4.7)^[34] 等, 显示出在非常规天然气中高效分离 CO_2 和 CH_4 的应用潜力。在 100 kPa 时, 材料 1 的 CO_2/CO 选择性为 27.2, 与 ZJU-198 (20.5)^[40]、HCP@MAO (Fe) (20.6)^[41] 等性能优越的多孔材料相当, 并优于 Parylene C (15)、PLA (16)、DOCDA-MDA (18.4) 等^[42], 这表明材料 1 具有从费托合成工艺气中去除 CO_2 以实现精制 CO 的潜力^[40]。

对于 CO_2 和 C_2H_2 , 由于二者的动力学直径相同, 实现其吸附分离极其困难, 且多数 MOFs 材料对 C_2H_2 表现出优先的吸附选择性。在实际应用中, 为实现从 C_2H_2 粗产品中高效去除 CO_2 获得高纯度 C_2H_2 的目标, 优先吸附 CO_2 的材料更具价值。材料 1 具有较小的孔径及氯功能化基团, 在二者协同作用下, 表现出对 CO_2 的优先吸附, 在 298 K 下其 CO_2 选择性为 1.8~3.3, 与 Zn(atz)(BDC-Cl₄)_{0.5} (2.4, 285 K)^[24] 相当。综上所述, 材料 1 是一种性能良好的 CO_2 选择性吸附材料。

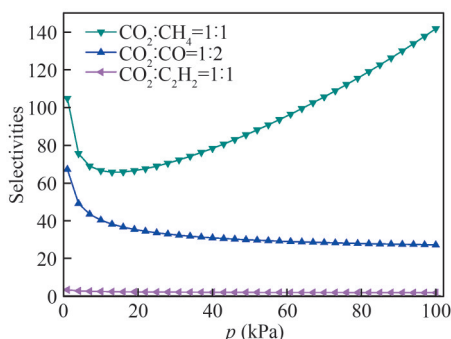


图 7 298K 下材料 1 对二元混合气体中 CO_2 的吸附选择性。

Figure 7 IAST-predicted selectivities for the binary gas mixtures on material 1 at 298 K.

3.4 材料 1 对各种气体的等量吸附热

材料 1 对 CO_2 和 C_2H_2 的等量吸附热见图 8。其中, CO_2 的吸附热较 C_2H_2 略高, 证实其对 CO_2 具有较强的吸附作用力。此外, 材料 1 对 CO_2 的等量吸附热范围为 26.6~33.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 属于物理吸附, 并且吸附热大小中等, 表明材料比较容易再生, 该结论在后续的再生性能测试中得到证实。

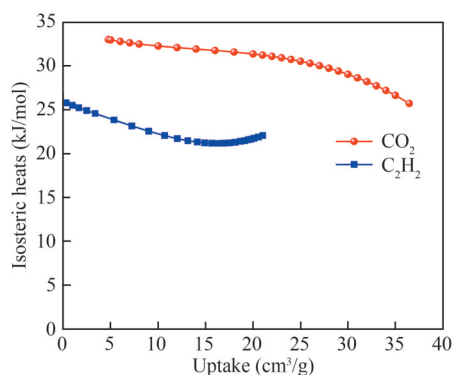


图 8 材料 1 对 CO_2 和 C_2H_2 的等量吸附热。

Figure 8 Isosteric heats of CO_2 and C_2H_2 on material 1.

3.5 材料 1 对 CO_2 的吸附作用机制

为探究材料 1 对 CO_2 分子的吸附作用机制, 构建了 4 个片段模型, 并基于 DFT 理论计算了其 与 CO_2 分子的结合能。根据图 9(a) 可知, 结构中电负性的一 Cl 与 CO_2 分子中正电性的 C 会产生静电相互作用; 由图 9(b) 可知, CO_2 分子与 2 个 Cl 作用时, 其结合能会进一步增加; 由图 9(c) 可以看出, CO_2 分子与 Cl 越接近, 这种静电相互作用越强。由此可得材料 1 结构中的电负性较大的 Cl 发挥了对 CO_2 分子的吸附作用。此外, 由图 9(b) 和 9(d) 对比可知, 联吡啶结构中的 H 和 CO_2 分子中的 O 形成氢键时, 也会增强材料对 CO_2 的吸附作用。因此, 材料 1 结构中存在的功能化基团一 Cl 及吡啶氢等位点, 共同使其对 CO_2 具有较好的吸附能力。

3.6 材料 1 的稳定性和重复使用性能

为考察材料 1 的稳定性和重复使用性能, 对空气中放置 60 d 的样品进行了 273 K 下的 CO_2 吸附实验, 结果如图 10 所示。由吸附结果可知, 材料 1 的稳定性优异, 空气中的水汽不会影响其结构与吸附性能, 与前述 XRD、FTIR 结果一致。另外, 经过 5 轮吸附-脱附循环测试, 其吸附性能没有下降, 表明其再生及重复使用性能良好。

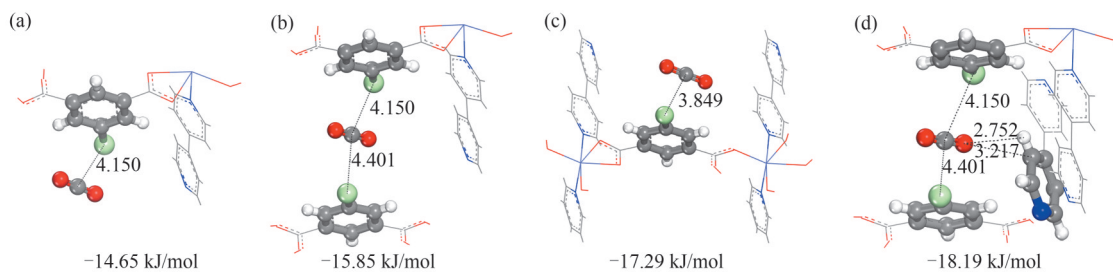


图9 CO₂在材料1中的可能构型和结合能: (a) 构型1; (b) 构型2; (c) 构型3; (d) 构型4.

Figure 9 Possible configurations and binding energies of CO₂ on material 1: (a) configuration 1; (b) configuration 2; (c) configuration 3; (d) configuration 4.

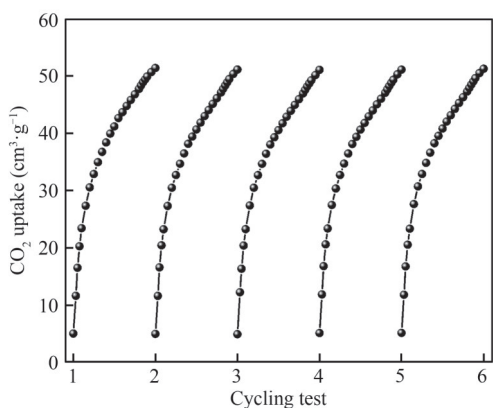


图10 材料1的重复使用性能.

Figure 10 The reusability of material 1.

4 结论

本研究合成了2种微孔吸附材料, 其中材料1表现出较高的CO₂吸附能力及选择性。作为气体吸附材料, 材料1的结构及吸附性能具有优异的水汽稳定性。材料1具有小孔径(0.35 nm)、功能化基团(-Cl和吡啶氢), 二者协同作用使其对动力学直径较小的CO₂表现出良好的吸附亲和力, 在CO₂/N₂、CO₂/CH₄、CO₂/CO、CO₂/C₂H₂等二元混合气体中显示出良好的吸附选择性。此外, 材料1容易活化、再生, 重复使用性能出色, 是一种性能良好的CO₂选择性吸附材料。

参考文献

- 1 周爱国, 郑家乐, 杨川箬, 等. 直接空气二氧化碳捕集技术工业化进展[J]. 化工进展, 2024, 43(6): 2928-2939.
- 2 王晓琼, 陈水挾. 二氧化碳捕获材料的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2023, 39(5): 381-408.
- 3 Maniarasu R, Rathore S K, Murugan S. A review on materials and processes for carbon dioxide separation and capture[J]. *Energy & Environment*, 2023, 34(1): 3-57.
- 4 Karimi M, Shirzad M, Silva J A C, et al. Carbon dioxide separation and capture by adsorption: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21: 2041-2084.
- 5 罗琳, 赵子雄, 申熠, 等. 一锅法木质素氨基硫共掺杂活性炭的制备及其超级电容器和CO₂吸附性能研究[J]. 功能材料, 2024, 55(9): 9094-9101.
- 6 李阳, 娄飞健, 隋鑫, 等. 氨基功能化气相二氧化硅材料的制备及其吸附二氧化碳性能研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(2): 38-43.
- 7 刘天祥, 李蓉, 李晶莹, 等. 胺功能化沸石吸附剂载体的结构性质对CO₂吸附性能的影响[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2840-2850.
- 8 Li Q, Qiu C, An F, et al. Effective separation of acetylene from carbon dioxide via commensurate adsorption in a microporous metal-organic framework[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124557.
- 9 Li J H, Gan Y W, Chen J X, et al. Reverse separation of carbon dioxide and acetylene in two isostructural copper pyridine-carboxylate frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(30): e202400823.
- 10 Zeng J, Fu Y, Wu Y, et al. Absolute CO₂/xenon separation in ultramicropore MOF for anesthetic gases regeneration [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(42): e202310235.
- 11 Yang S Q, Krishna R, Chen H, et al. Immobilization of the polar group into an ultramicroporous metal-organic framework enabling benchmark inverse selective CO₂/C₂H₂ separation with record C₂H₂ production[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(25): 13901-13911.

- 12 Kazemi A, Pordsari M A, Tamtaji M, et al. Unveiling the power of defect engineering in MOF-808 to enhance efficient carbon dioxide adsorption and separation by harnessing the potential of DFT analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 494: 153049.
- 13 Wang T, Lin E, Peng Y L, et al. Rational design and synthesis of ultramicroporous metal-organic frameworks for gas separation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 423: 213485.
- 14 McCormick L J, Morris S A, Slawin A M Z, et al. Coordination polymers of 5-alkoxy isophthalic acids[J]. *Crystal Growth & Design*, **2016**, 16(10): 5771-5780.
- 15 Qazvini O T, Telfer S G. A robust metal-organic framework for post-combustion carbon dioxide capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**, 8(24): 12028-12034.
- 16 Chen Y, Tu S, Fu P, et al. A cobalt-based metal-organic framework for efficient separation of propene from propane via electrostatic effect[J]. *AIChE Journal*, **2022**, 68(8): e17730.
- 17 Qazvini O T, Telfer S G. MUF-16: A robust metal-organic framework for pre-and post-combustion carbon dioxide capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13(10): 12141-12148.
- 18 Deng M, Yang F, Yang P, et al. A series of metal-organic frameworks built of triazolate-trinuclear and paddlewheel units: Solid-solution framework approach for optimizing CO₂ adsorption and separation[J]. *Crystal Growth & Design*, **2015**, 15(12): 5794-5801.
- 19 Belmabkhout Y, Bhatt P M, Adil K, et al. Natural gas upgrading using a fluorinated MOF with tuned H₂S and CO₂ adsorption selectivity[J]. *Nature Energy*, **2018**, 3(12): 1059-1066.
- 20 Qazvini O T, Babarao R, Shi Z L, et al. A robust ethane-trapping metal-organic framework with a high capacity for ethylene purification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141(12): 5014-5020.
- 21 Qazvini O T, Macreadie L K, Telfer S G. Effect of ligand functionalization on the separation of small hydrocarbons and CO₂ by a series of MUF-15 analogues[J]. *Chemistry of Materials*, **2020**, 32(15): 6744-6752.
- 22 Ntep T J M M, Wu W, Breitzke H, et al. Halogen functionalization of aluminium fumarate metal-organic framework via in situ hydrochlorination of acetylenedicarboxylic acid[J]. *Australian Journal of Chemistry*, **2019**, 72(10): 835-841.
- 23 Wee L H, Vandenbrande S, Rogge S M J, et al. Chlorination of a zeolitic-imidazolate framework tunes packing and van der Waals interaction of carbon dioxide for optimized adsorptive separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143(13): 4962-4968.
- 24 Li X Y, Song Y, Zhang C X, et al. Inverse CO₂/C₂H₂ separation in a pillared-layer framework featuring a chlorine-modified channel by quadrupole-moment sieving[J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 279: 119608.
- 25 Wu J, Wang Y, Xue J P, et al. Stepwise synthesis of Cl-decorated trinuclear-Cu cluster-based frameworks for C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/CO₂ separation[J]. *Inorganic Chemistry*, **2023**, 62(49): 19997-20004.
- 26 Han Y, Brooks D, He M, et al. Enhanced benzene adsorption in chloro-functionalized metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2024**, 146(41): 28080-28087.
- 27 Kim K C, Yoon T U, Bae Y S. Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 224: 294-301.
- 28 王明媚, 董季玲, 钟晨晨, 等. 氨基功能化双金属ZIF的合成及其CO₂吸附性能研究[J]. *功能材料*, **2024**, 55(12): 12104-12111.
- 29 沈遥, 鲁恒霞, 杨雄威, 等. 孔径匹配的胺基功能化金属有机骨架捕集烟气CO₂[J]. *科学通报*, **2024**, 70(14): 2095-2103.
- 30 王胜, 徐文涛, 崔佳铭, 等. ZIF-8@GO复合材料的合成及其对CO₂吸附性能[J]. *兰州理工大学学报*, **2024**, 50(5): 17-22.
- 31 Chong M W S, Argent S P, Moreau F, et al. A coordination network featuring two distinct copper (II) coordination environments for highly selective acetylene adsorption[J]. *Chemistry-A European Journal*, **2022**, 28 (52): e202201188.
- 32 Yang H Y, Li Y Z, Shi W J, et al. A new layer-stacked porous framework showing sorption selectivity for CO₂ and luminescence[J]. *Dalton Transactions*, **2017**, 46(35): 11722-11727.
- 33 Cheplakova A M, Kovalenko K A, Samsonenko D G, et al. Metal-organic frameworks based on octafluorobiphenyl-4, 4'-dicarboxylate: Synthesis, crystal structure, and surface functionality[J]. *Dalton*

- Transactions*, **2018**, 47(10): 3283-3297.
- 34 Jiang C, Wang X, Lu K, et al. From layered structure to 8-fold interpenetrated MOF with enhanced selective adsorption of C₂H₂/CH₄ and CO₂/CH₄[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, **2022**, 307: 122881.
- 35 沈遥, 鲁恒霞, 潘幸迪, 等. 用于高效稳定吸附 CO₂ 的胺基功能化 MOF-808 开发及机理[J]. *洁净煤技术*, **2024**, 30(10): 77-87.
- 36 Cui H, Xie Y, Ye Y, et al. An ultramicroporous metal-organic framework with record high selectivity for inverse CO₂/C₂H₂ separation[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94(11): 2698-2701.
- 37 Li Y H, Wang S L, Su Y C, et al. Microporous 2D indium metal-organic frameworks for selective CO₂ capture and their application in the catalytic CO₂-cycloaddition of epoxides[J]. *Dalton Transactions*, **2018**, 47(28): 9474-9481.
- 38 Cui Y, Cui X, Yang G, et al. High CO₂ adsorption of ultra-small Zr-MOF nanocrystals synthesized by modulation method boosts the CO₂/CH₄ separation performance of mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 689: 122174.
- 39 Li C N, Wang S M, Tao Z P, et al. Green synthesis of MOF-801 (Zr/Ce/Hf) for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation [J]. *Inorganic Chemistry*, **2023**, 62(20): 7853-7860.
- 40 Chen S, Lin S, Zhang L. Efficient CO₂/CO separation through channel confinements in an amino-coordinated metal-organic framework[J]. *Materials Letters*, **2022**, 327: 133064.
- 41 Wang C, Chen X, Yao S, et al. Hyper-crosslinked resins modified by ferrocene for CO₂/CO and CO₂/CH₄ Separation[J]. *Energy & Fuels*, **2023**, 37(23): 18919-18927.
- 42 Checchetto R, De Angelis M G, Minelli M. Exploring the membrane-based separation of CO₂/CO mixtures for CO₂ capture and utilisation processes: Challenges and opportunities[J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 346: 127401.

Research paper

Study on the Separation Performance of Chlorine-Functionalized Microporous CO₂ Adsorbent

YAN Peng¹, CHEN Mei-qian¹, CHEN Zhi-sheng^{1*}, LIN Min-li², WU Huan-xin²,

WEN Xiao-tong², QIU Wen-Jie¹

¹*School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;*

²*School of Food and Pharmaceutical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)*

Abstract Two microporous adsorbents were prepared by the reaction of mixed ligands (5-chloroisophthalic acid and 4,4'-bipyridine) with cobalt nitrate (or nickel nitrate). The materials were characterized by XRD, XPS, TG, FTIR and gas adsorption. The material 1 has excellent moisture stability and thermal stability according to the XRD, FTIR, and TG results. The analysis of pore size showed that both material 1 and material 2 are microporous materials with the most probable pore size of 0.35 nm. The adsorption performance showed that the adsorption capacity of material 1 for CO₂ was significantly higher than that of C₂H₂, CH₄, CO and N₂. material 1 has a small pore and functional groups (—Cl and pyridine-H), which makes it show a good adsorption affinity for CO₂ with smaller kinetic diameter (0.33 nm). At room temperature and 100 kPa, the CO₂ adsorption selectivity of CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CO₂/CO and CO₂/C₂H₂ were 18865, 141.94, 27.17 and 1.77, respectively. The material 1 has moderate adsorption heat for carbon dioxide, easy activation and regeneration, excellent stability and reusability, so it is a good selective adsorbent for carbon dioxide.

Keywords Microporous adsorbent, 5-chlorine isophthalic acid, 4,4'-bipyridine, Carbon dioxide, Preferential adsorption

* Corresponding author: CHEN Zhi-sheng, E-mail: 190354050@qq.com.