

锂参与合成 MOF-5 用于 CO₂/CH₄ 混合气体分离

Somboon Chaemchuen¹ 周 奎^{1,2} 姚 宸^{1,2} 罗志雄³ Francis Verpoort^{*,1,2,3}

(¹ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(² 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(³ 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 武汉 430070)

摘要: 利用溶剂热法合成了不同锂含量的 MOF-5 ($x\text{Li-MOF-5}$, $x=0, 1, 3, 5$)。在 MOF-5 结晶过程中, 锂离子被合并入其骨架结构中。实验表明, 合并入骨架的锂能够改变 MOF-5 的结构和表面化学性质。不同的 $x\text{Li-MOF-5}$ 能够不同程度降低骨架相互穿插的程度从而导致其吸附分离能力的大幅改变。其中, 3Li-MOF-5 具有最高的二氧化碳捕获能力 ($5.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 对 40% CO₂/60% CH₄ 混合气体具有最优吸附选择性。

关键词: MOF-5; CO₂/CH₄ 分离; 锂掺入; 穿插结构

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0509-05

DOI: 10.11862/CJIC.2015.078

Lithium Incorporating Simultaneous with MOF-5 Synthesis for CO₂/CH₄ Mixed-Gas Separation

Somboon Chaemchuen¹ ZHOU Kui^{1,2} YAO Chen^{1,2} LUO Zhi-xiong³ Francis Verpoort^{*,1,2,3}

(¹State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(³School of Chemistry-Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Variance lithium content MOF-5 ($x\text{Li-MOF-5}$, $x=0, 1, 3, 5$) were prepared by using solvothermal method. Lithium cation can be incorporated with MOF-5 during its crystallization process. The experiment demonstrated that lithium incorporation have significantly led different structure and surface chemistry in MOF-5. Different $x\text{Li-MOF-5}$ can reduce framework interpenetration level dissimilarly and lead material with substantially different adsorption separation properties. The 3Li-MOF-5 shows the highest CO₂ capacity ($5.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) and the best selectivity on 40% CO₂/60% CH₄ mixed gas.

Key words: MOF-5; CO₂/CH₄ separation; lithium incorporation; interpenetration structure

0 引言

多孔金属有机骨架材料 (Metal -Organic Frameworks, MOFs) 正逐渐成为化学领域和材料科学领域里发展最快的研究课题之一, 不仅是因 MOFs

具有丰富有趣的拓扑学结构, 而且具有作为与结构应用相关的功能材料的潜力。由于 MOFs 具有极高比表面积, MOFs 在吸附材料领域受到广泛关注, 其主要应用于气体 (如氢气, 二氧化碳等) 储存和混合气体 (如二氧化碳/氮气, 氧气/氮气, 二氧化碳/甲烷

收稿日期: 2014-09-22。收修改稿日期: 2014-12-25。

国家自然科学基金 (No.41140051) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Francis@whut.edu.cn

等混合气体)分离^[1-2]。沼气(其主要成分为甲烷和二氧化碳)是一种理想的环境友好型的可再生能源。为了提高其燃烧效率,需要“升级”沼气(分离出其中的二氧化碳,提高其甲烷浓度),这是沼气应用的难点问题,而 MOFs 材料有望解决这一问题。

要分离混合气体,就要求材料对混合组分的气体具有不同的亲和度。对 MOFs 材料的修饰或功能化能够不同程度的影响不同客体分子与 MOFs 材料之间的相互作用。因此,合适的修饰或功能化能改变 MOFs 骨架结构^[3],影响 MOFs 催化性能^[4],提高 MOFs 吸附选择性等^[5]。在 MOFs 的几何学结构,孔径和静电作用共同作用下,改变材料对混合气体的分离效率^[6]。计算机模拟和实验性研究表明碱金属或碱土金属离子能改变 MOFs 材料的孔径,提供期

望获得的表面化学性质^[7],这是由于金属离子分散到 MOFs 的孔道中,改变了 MOFs 内部的静电场结构。半径较小的金属离子既能够有效的保留孔道空间,又能有效提高该位点电势,增强与客体分子的静电作用,因此在此类研究中,电荷/半径比最大的锂离子最为受关注。在已知的改性研究中,研究者通常都是采用“后合成法”(post-synthesis method)将锂离子掺入到 MOFs 中,研究对其储氢性能的影响。迄今还没有报道过锂离子参与 MOFs 结晶过程的文章。本文通过合成并表征 $x\text{Li-MOF-5}$ ($x=0, 1, 3, 5$, 表示合成时加入的锂盐与锌盐的摩尔百分比),研究锂离子对 MOF-5 结构和性能的影响。值得一提的是,MOFs 材料中普遍存在骨架“穿插”现象(或称“穿插”现象)^[8](图 1)。

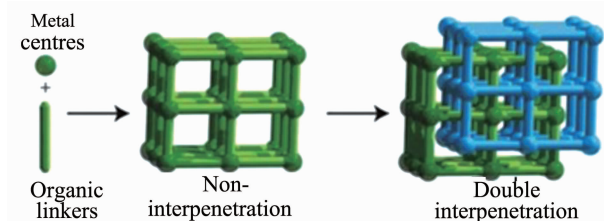


图 1 MOF 材料合成中的非穿插结构和双重穿插结构

Fig.1 Non-interpenetration and double interpenetration structure in MOF synthesis

以 MOF-5 为例,普遍认为其形成原因是在 MOF-5 的初级骨架形成后,由于部分的未反应的锌离子进入初级骨架的孔穴中,这些锌离子有几率与配体配位并在三维空间形成骨架结构,也就是“穿插”。“穿插”结构会降低空隙空间的可利用性,往往导致材料比表面积下降,但是同时,“穿插”产生了防止骨架塌陷的排斥力,从而可以显著提高框架的稳定性。本文将会讨论锂离子在参与 MOF-5 合成反应时对 MOF-5 结构穿插的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 沪试);对苯二甲酸(H_2BDC , 99%, Aladdin);硝酸锂(LiNO_3 , 99%, Aladdin); N,N' -二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%, Aladdin)。DMF 在使用前利用活化分子筛除水。

实验采用 X-射线衍射仪(德国 Bruker D8 Advance, 铜靶, 管流 40 mA, 管压 40 kV, 步宽 0.02° , 扫描速度 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$),傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker VERTEX)和比表面积及孔隙分析仪(美国

Micromeritics ASAP2020),同步热分析仪(德国耐驰 STA449F3, 升温速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气保护),等离子发射光谱仪(美国 PerkinElmer Optima4300DV)对样品进行表征。每次取 60~100 mg 样品进行气体吸附等温线测量。用于测试的 CO_2 , CH_4 和 N_2 气体的纯度大于 99.999%。测试前,样品在 150°C 真空条件下脱气 3 h (预处理)。微孔比表面积选取相对压强 $0.02 < P/P_0 < 0.2$ 之间的数据,由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Langmuir 法计算得出。

1.2 实验过程

0Li-MOF-5 合成:将 0.440 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol) 和 0.184 g H_2BDC (1.12 mmol) 溶于 DMF (10 mL) 和水 (180 μL) 组成的混合溶液中。待反应物混合均匀后,转移到特氟龙反应釜中,在 120°C 下反应 48 h。得到的晶体用 DMF 洗涤并在 150°C 下干燥 12 h,记作 0Li-MOF-5。

$x\text{Li-MOF-5}$ 合成:以 1Li-MOF-5 为例,将 0.440 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol) 和 0.184 g H_2BDC (1.12 mmol) 溶于 DMF (10 mL) 和水 (180 μL) 组成的混合溶液中,然后在混合溶液中加入 0.015 mmol LiNO_3 (即

Zn(NO₃)₂·6H₂O 物质的量的 1%)。待反应物混合均匀后,转移到特氟龙反应釜中,在 120 ℃下反应 48 h。得到的晶体用 DMF 洗涤并在 150 ℃下干燥 12 h。3Li-MOF-5 以及 5Li-MOF-5 的合成方法与之相似,只需依次改变 LiNO₃ 的加入量(用量分别为 0.045 和 0.075 mmol,即 Zn(NO₃)₂·6H₂O 物质的量的 3% 和 5%)。由于 MOF-5 材料极易水解导致骨架坍塌,因此所得产品存储在无水环境中。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

如图 1 所示, x Li-MOF-5 材料 XRD 图谱中有高强度尖锐衍射峰,表明样品结晶度很高,并且衍射峰位置与模拟的 MOF-5 的 XRD 图谱峰完全匹配^[8-9],说明晶体相为 MOF-5。同时,我们注意到谱峰强度有所变化,较为明显的是 9.7°和 6.8°衍射峰相对强度(记作 R_1),13.8°和 6.8°衍射峰强度(记作 R_2)(表 1)。

Hafizovic 等^[8]和 Chen 等^[9]研究发现 MOF-5 中 R_1 值和 R_2 值与 MOF-5 骨架结构的“穿插”度相关:残留在 MOF-5 骨架中的含锌化合物(氧化锌等)和溶剂分子使得 R_1 值增加,较低的 R_1 值意味着 MOF-5 结构中没有杂质(含锌化合物或溶剂分子)残留,较高的 R_2 值表明结构穿插程度较高。 x Li-MOF-5 的 R_1 值和 R_2 值随着锂离子的增加而减少,说明 MOF-5 结构中残留的杂质减少,并且结构穿插度降低,利于提高 MOF-5 的比表面积。在 MOF-5 晶体生长过程中首先形成初始骨架,而锂离子能进入到初始骨架的孔穴中,从而降低了锌离子进入初始骨架的几率,减少了含锌杂质的残留;初始骨架中锌离子或含锌团簇的减少也防止了“穿插”结构的形成。总之,结果表明锂离子的掺入可以减少在 MOF-5 晶体生长过程中含锌化合物的残留,一定程度上抑制“穿插”结构的形成,提高其比表面积。

表 1 x Li-MOF-5 的孔性质、结构穿插性、气体吸附选择性

Table 1 Porosity, structural interpenetration and adsorption selectivity for x Li-MOF-5

Samples	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)		H-K method		Ratio of interpenetrate structure		Gas Adsorption / (mmol·g ⁻¹) ^a		SCO ₂ /CH ₄ ^b
	BET	Langmuir	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore width / nm	R_1	R_2	CO ₂	CH ₄	
0Li	792	788	0.308	1.414	0.84	0.95	4.65	1.51	3.79
1Li	901	884	0.351	0.933	0.42	0.93	4.78	1.29	4.04
3Li	1 046	1 055	0.405	1.033	0.23	0.92	5.47	1.46	4.34
5Li	1 060	1 065	0.413	0.93	0.22	0.67	4.67	1.62	3.53

^a Gas adsorption measured at 0 ℃ and pressure up to 106 kPa

^b Selectivity on binary mixture gas composited with 40% CO₂ and 60% CH₄ at 106 kPa

2.2 傅里叶红外光谱分析

将样品置于烘箱中 150 ℃下干燥 12 h 以除去孔隙中的溶剂和杂质分子。 x Li-MOF-5 的傅里叶红外光谱图如图 2 所示。一方面,MOF-5 的红外光谱中 3 200~3 100 cm⁻¹ 之间吸收峰对应 O-H 伸缩振动,伴随着锂离子加入量的增加 x Li-MOF-5 在 3 200~3 100 cm⁻¹ 之间的吸收峰逐渐减小至消失,因此锂离子可能与羧基形成单齿配位;另一方面,在 1 600 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应双齿桥式配位羧基的伸缩振动,随着锂的增加,与羧基桥式配位的金属由最初单一的锌离子逐渐转变成与锌离子和锂离子共同配位,因而峰形有所变化,由此推断,锂离子还可能以双齿桥式配位形式存在。因此,我们推测锂离子

以几种不同配位形式存在于 x Li-MOF-5 结构中,其配位形式大致有几种(图 4)。

2.3 金属含量分析(等离子发射光谱)

1Li-MOF-5,3Li-MOF-5,5Li-MOF-5 中锌离子浓度依次分别为 29.41wt%,30.22wt%,29.71wt%;锂离子浓度依次分别为:0.005wt%,0.013wt%,0.012wt%。由于不同样品中 DMF 溶剂分子或表面吸附的水分子不同,因此锂离子/锌离子浓度比值更能说明样品中锂离子相对含量,依次分别为:1.7×10⁻⁴,4.3×10⁻⁴,4.0×10⁻⁴。3Li-MOF-5 中的锂离子含量最高。

2.4 热重分析

样品的热重分析结果如图 5 所示,20~90 ℃的热损失是由吸附在样品表面的水分子解吸附引起

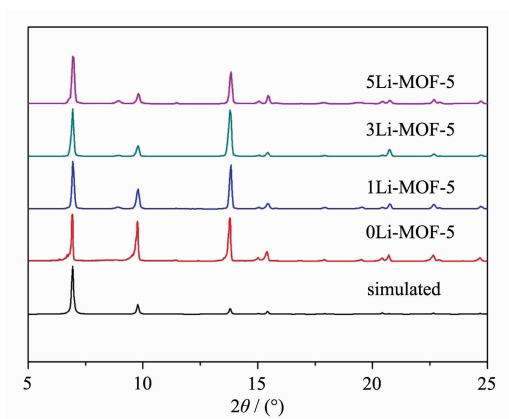


图 2 MOF-5 的模拟 PXRD 和脱除溶剂后 $x\text{Li-MOF-5}$ 系列的 PXRD 图

Fig.2 PXRD patterns for simulated MOF-5 and $x\text{Li-MOF-5}$ series after solvent removal

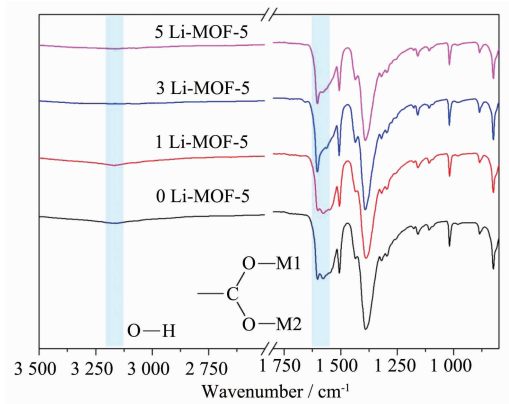


图 3 $x\text{Li-MOF-5}$ 系列傅里叶红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra for $x\text{Li-MOF-5}$ series

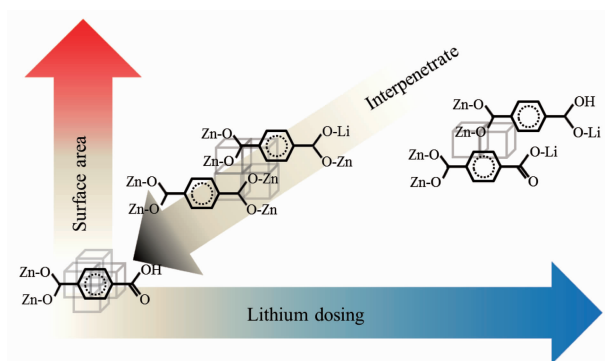


图 4 $x\text{Li-MOF-5}$ 系列中对苯二甲酸的多种配位方式

Fig.4 Versatile BDC ligand coordination modes in $x\text{Li-MOF-5}$ series

的, 100~300 °C 的热损失是由 MOF-5 结构中的 DMF 溶剂分子解吸附引起的, 365 °C 附近有很陡的热损失是样品骨架结构开始坍塌分解成 ZnO。对于不同的 $x\text{Li-MOF-5}$, 由于溶剂和水分不同, 在 20~300 °C 区间的热损失也不同(约 10%~14%)。365~600 °C 之间的热损失来自于配体 BDC 的分解, 依次分别为: 36.70%, 35.55%, 37.12%, 36.33%; 600 °C 时残留的重量主要来自于 ZnO, 依次分别为: 51.55%, 46.40%, 50.55%, 48.71%。因此, 各样品中 Zn/BDC 相对含量可由 ZnO/BDC 重量之比来定义, 依次分别为: 1.40, 1.31, 1.36, 1.34。可见, 0Li-MOF-5 中 Zn 含量最高, 锂加入后 MOF-5 的 Zn 含量相对减小。结合 XRD 分析结果, 推测这是由于锂参与 MOF-5 合成时, 结构孔洞中含锌杂质的含量降低所致。此外, 所有样品的分解温度都在 365 °C 左右, 由此可见, 锂的

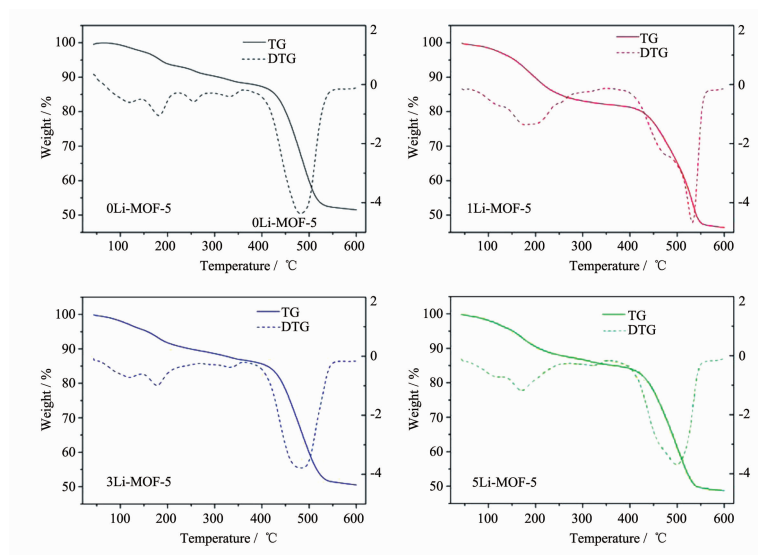


图 5 $x\text{Li-MOF-5}$ 系列热重分析曲线

Fig.5 TGA for $x\text{Li-MOF-5}$ series

掺入对 MOF-5 的热稳定性影响不大。

2.5 气体吸附性能

x Li-MOF-5 系列的氮气等温吸附线如图 6 所示,所有的等温线都表明在低压时有大量气体吸附,说明材料为微孔材料。并且随着 x 的增加, x Li-MOF-5 材料的氮气吸附量都有较明显上升。但是,5Li-MOF-5 相对于 3Li-MOF-5 氮气吸附量增加不明显。在较高的相对压力下($P/P_0 > 0.8$),我们可以观察到等温线出现了吸附滞后环,是材料中的介孔或大孔吸附形成的^[9-10]。这是由 MOF-5 材料中的含锌化合物小颗粒堆积形成的孔。 x Li-MOF-5 的微孔性质总结列于表 1 中。

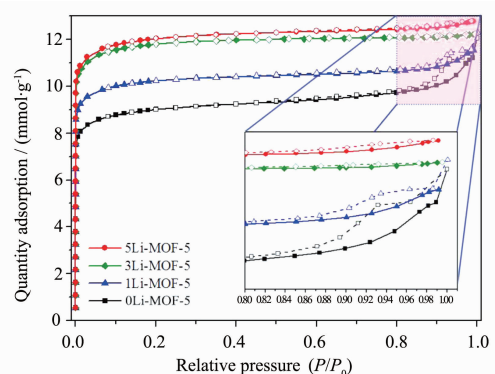


图 6 x Li-MOF-5 系列氮气等温吸附线

Fig.6 N₂ isotherm for x Li-MOF-5 series

此外,表 1 还描述了 0 °C, 106 kPa 压强下的 CO₂ 和 CH₄ 单组分气体的吸附量。利用这些数据,并结合理想吸附溶液理论 (Ideal Adsorbed Solution Theory)^[11-12]来模拟计算 CO₂/CH₄ 吸附选择性。计算结果见表 1。

x Li-MOF-5 对 CO₂/CH₄ 吸附选择性随着锂离子的增加而先增后减,在本组实验中 3% 锂离子是最优加入量。再结合之前关于“后合成”(post-synthesis) 锂离子改性 MOFs 材料的研究结果^[13-15],我们可以推测:(1) 锂离子的掺入提高了吸附过程中的电-四极矩作用和电诱导偶极矩作用,提高吸附剂(MOF-5)对 CO₂ 的亲水性,而对 CH₄ 影响则不明显,归因于 CH₄ 的四极矩为 0。(2) 若锂离子含量过高,会导致锂离子在 MOF-5 主体材料中分散不均匀形成堆积,从而相互排斥,减弱了对客体分子(吸附质)的影响。(3) 本文前面已经讨论了锂离子对 MOF-5 结构穿插的影响,锂离子可以有效降低结构穿插度,使得 MOF-5 材料具有较高比表面积。上述三方面共同作用,对气体的吸附造成影响。MOF-5 的合成中加入适量的锂离子,

可以提高其 CO₂ 吸附量和 CO₂/CH₄ 吸附选择性。

3 结 论

合成了一系列 x Li-MOF-5 材料,对其结构和吸附性能进行了表征。傅里叶红外光谱结果揭示了锂离子与对苯二甲酸以单齿配位或双齿桥式配位形式存在于 MOF-5 的结构中。PXRD 图谱中相对峰强度比 R_1 和 R_2 表明了锂离子参与 MOF-5 的结晶过程中,可以有效减少 MOF-5 结构中的杂质(含锌化合物等)并降低结构“穿插”度,提高其比表面积。此外,锂离子还能影响 MOF-5 对 CO₂ 吸附量和 CO₂/CH₄ 吸附选择性,在 0 °C, 106 kPa 压强下,计算得出 3Li-MOF-5 对 40% CO₂ 和 60% CH₄ 混合组分的吸附选择性最好。锂离子参与合成 MOF-5,为 MOFs 改性提供了一种新思路,在 MOFs 应用尤其是气体分离吸附应用方面有着巨大潜力。

参考文献:

- [1] Li J R, Ma Y, McCarthy M C, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**(15):1791-1823
- [2] Chaemchuen S, Kabir N A, Zhou K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(24):9304-9332
- [3] LI Song (李 崧), DENG Lin-Xing (邓 临新), HE Jun-Jie (何俊杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(10):2401-2407
- [4] ZHANG Yi (张毅), YANG Xian-Gui (杨先贵), WANG Qin-Yin (王庆印), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2014**,**35**(3):613-618
- [5] Vaidhyanathan R, Iremonger S S, Shimizu G K, et al. *Science*, **2010**,**330**(6004): 650-653
- [6] Yang Q, Zhong C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(36):17776-17783
- [7] Park H J, Suh M P. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(28):3400-3402
- [8] Hafizovic J, Bjørger M, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(12):3612-3620
- [9] Chen B, Wang X, Zhang Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(18):3758-3767
- [10] Hidrobo A, Retuert J, Araya P. *J. Chil. Chem. Soc.*, **2003**,**48**(3):37-40
- [11] Babarao R, Hu Z, Jiang J, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**(2):659-666
- [12] Wu J, Zhou L, Sun Y, et al. *AIChE J.*, **2007**,**53**(5):1178-1191
- [13] Kubo M, Hagi H, Shimojima A, et al. *Chem. Asian J.*, **2013**,**8**(11):2801
- [14] Mulfort K L, Farha O K, Stern C L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(11):3866-3868
- [15] Xiang Z, Hu Z, Yang W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(1):946-950