

# Ni-MOF-74 制备及其对 CO 的吸附性能

郭沛然, 胡石林

(中国原子能科学研究院 特种材料工程部, 北京 102413)

**摘要:**通过水热合成法制备了 Ni-MOF-74 材料,采用全自动表面积吸附仪、PXRD、扫描电子显微镜、同步热分析仪对材料的孔隙结构、晶体形貌和热稳定性进行了表征,并采用静态吸附法测定了 CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上的吸附等温线;采用挤压成型方法制备了 Ni-MOF-74 成型材料,并研究了挤压成型后 Ni-MOF-74 晶体结构和微孔结构的变化及对 CO 的吸附性能的影响。结果表明,制得的 Ni-MOF-74 材料比表面积达 1 212.61 m<sup>2</sup>/g,其孔径主要集中在 0.8~1.0 nm 之间,对 CO 的吸附量远高于相同条件下对 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的吸附量,具有良好的热稳定性;Ni-MOF-74 对 CO 的吸附作用力明显高于对 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的;挤压成型后 Ni-MOF-74 的完整晶体数量明显减少,且部分微孔结构遭到破坏,成型后对 CO 的吸附性能明显下降。

**关键词:**Ni-MOF-74;挤压成型;CO

**中图分类号:**O647.33;O647.32

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-6931(2020)04-0583-08

**doi:**10.7538/yzk.2019.youxian.0528

## Preparation of Ni-MOF-74 and Its Adsorption Property for CO

GUO Peiran, HU Shilin

(Department of Special Materials, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Ni-MOF-74 materials were prepared by hydrothermal synthesis. The pore structure, crystal morphology and thermal stability of the materials were characterized by full automatic surface area adsorbent apparatus, PXRD, scanning electron microscopy and synchronous thermal analyzer. The adsorption isotherms of CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Ni-MOF-74 were determined by static adsorption method. The molding material of Ni-MOF-74 was prepared, and the changes of crystal structure and micro structure and the adsorption property for CO were studied. The results show that the specific surface area of the prepared Ni-MOF-74 material is as high as 1 212.61 m<sup>2</sup>/g, the pore size is mainly between 0.8-1.0 nm, the adsorption capacity of CO is much higher than that of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> under the same conditions, and it has good thermal stability. The adsorption force of CO by Ni-MOF-74 is significantly higher than that of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The number of complete crystals of Ni-MOF-74 in extrusion samples decreases significantly, and some of the microporous structures are destroyed, and the adsorption prop-

erties of CO decrease significantly after extrusion.

**Key words:** Ni-MOF-74; extrusion molding; CO

MOF-74 是一种具有开放式、高密度不饱和和金属位点的金属有机骨架(MOFs)材料,是由 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等金属离子与2,5-二羟基对苯二甲酸配位得到的一维孔道的三维网状骨架材料。Ni-MOF-74材料是一种 $\mu\text{m}$ 级的粉末颗粒,工业应用中为减小压降和防止孔道堵塞,需将粉末做成成型体。

Ni-MOF-74的制备方法有微波法<sup>[1]</sup>和采用四氢呋喃(THF)+ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2]</sup>或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)+ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>为溶剂的水热合成法。由于水热合成法制备的MOF-74材料易纯化、孔道开放性好、比表面积较高,因此,本文拟采用该方法合成Ni-MOF-74材料,测试Ni-MOF-74材料对CO、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 等4种气体的吸附等温曲线,并考察挤压成型方法对Ni-MOF-74晶体结构和微孔结构的影响以及对CO吸附性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

2,5-二羟基对苯二甲酸,分析纯( $\geq 98.0\%$ ),上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃、层析用中性氧化铝(100~200目),分析纯( $\geq 99.0\%$ ),国药集团化学试剂有限公司;四水合醋酸镍,分析纯( $\geq 98.0\%$ ),天津市风船化学试剂科技有限公司;CO、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ,99.99%,长沙日臻气体有限公司;一水合柠檬酸,分析纯( $\geq 99.0\%$ ),西陇化工股份有限公司。

S-4800N系列扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;D8 ADVANCE型X射线衍射仪(PXRD),德国Bruker公司;TriStar II 3020高性能多通道全自动比表面积及孔隙度分析仪、ASAP 2460多站扩展式比表面积与孔隙度分析仪,美国麦克默瑞提克公司;BXH-130S精密程式烘箱,上海博讯实业有限公司;STA449F5同步热分析仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。

### 1.2 Ni-MOF-74的合成

采用水热法<sup>[2]</sup>合成Ni-MOF-74,在程序温控及纯化部分进行了优化,具体合成步骤如下。

1) 在350 mL去离子水中加入13.06 g四水合醋酸镍,在350 mL四氢呋喃中加入5.22 g 2,5-二羟基对苯二甲酸,同时搅拌溶解。将它们混合于1 L的聚四氟乙烯内衬中,密封在反应釜中。

2) 将反应釜放在鼓风干燥箱中,并设置温控程序:以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ ,在该温度下保持72 h,再以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至室温。

3) 从反应釜中取出内衬,倒出上层清液,用去离子水离心洗涤3次,然后用无水乙醇浸泡2 d,每12 h更换一次溶剂。最后进行抽滤,并用无水乙醇进行洗涤。

4) 将产品过滤和干燥后,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥8 h,得到黄绿色的晶体粉末,此即为Ni-MOF-74。

### 1.3 Ni-MOF-74成型材料的制备

工业上有成熟的挤压成型工艺,但MOFs材料在成型过程中易造成晶体结构破损以及微孔结构坍塌,因此需选用合适的黏结剂和酸溶液。本文所用成型方法如下:1)称取一定量的Ni-MOF-74和氧化铝,使用球磨机混合均匀;2)加入质量分数为2%柠檬酸水溶液,充分混捏后进行挤压成型,挤成长约0.5 cm、直径2 mm的圆柱体;3)挤压成型的产物先在室温下干燥5 h,再于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥8 h后,得到成型试样。

### 1.4 表征

采用SEM分析材料的晶体形貌;采用多站扩展式比表面积与孔隙度分析仪测定材料对CO、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 4种气体的吸附等温线;采用高性能多通道全自动比表面积及孔隙度分析仪测试材料的孔隙结构,预处理条件为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空活化8 h。使用同步热分析仪对材料进行热重分析表征,测试条件为:空气为保护气、流速 $20\text{ mL}/\text{min}$ 、升温范围 $35\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用衍射仪对材料进行PXRD表征,测试条件:管电压40 kV、管电流40 mA、铜靶 $K_\alpha$ ( $\lambda=0.154\ 32\text{ nm}$ )、石墨为单色器、扫描区间 $5^\circ\sim 50^\circ$ 、扫描步长 $0.02^\circ/\text{步}$ 、扫描速度 $17.7\text{ s}/\text{步}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni-MOF-74 的 PXRD 谱与孔隙结构

所合成的 Ni-MOF-74 的 PXRD 谱示于图 1。从图 1 可看出,两个不同的衍射峰分别出现在  $6.8^\circ$  和  $11.8^\circ$ ,这与文献[4-5]报道的 Ni-MOF-74 特征峰相一致,说明本文通过水热法成功制备了具有完整晶体结构的 Ni-MOF-74。

Ni-MOF-74 的孔结构参数列于表 1。从表 1 可见,本文所制备的 Ni-MOF-74 的 BET 比表面积可达  $1\,212.61\text{ m}^2/\text{g}$ ,采用 t-plot 模型计算的微孔孔容为  $0.472\text{ cm}^3/\text{g}$ ,与文献结果接近。

采用 DFT 方法计算 Ni-MOF-74 的孔径分布,结果示于图 2。由图 2 可知, Ni-MOF-74 的

孔径集中在  $0.8\sim 1.0\text{ nm}$ 。

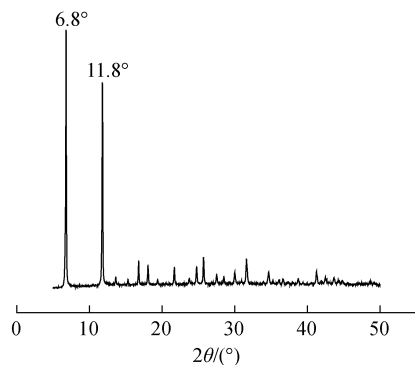


图 1 Ni-MOF-74 的 PXRD 谱

Fig. 1 PXRD spectrum of Ni-MOF-74

表 1 Ni-MOF-74 的孔结构参数

Table 1 Parameter of pore structure of Ni-MOF-74

样品	BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	H-K 平均孔径/nm	来源
Ni-MOF-74	1 212.61	0.528	0.472	0.941	本文
Ni-MOF-74	639.00	0.320	0.317		文献[4]
Ni-MOF-74	1 200.00		0.47		文献[5]

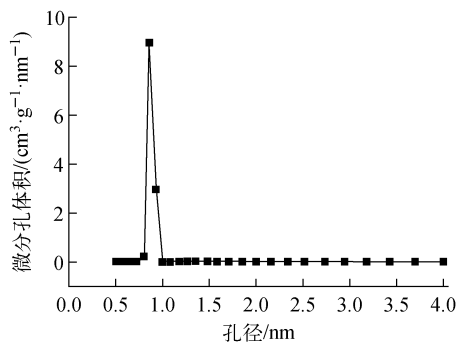


图 2 Ni-MOF-74 的 DFT 孔径分布曲线

Fig. 2 DFT pore size distribution curve of Ni-MOF-74

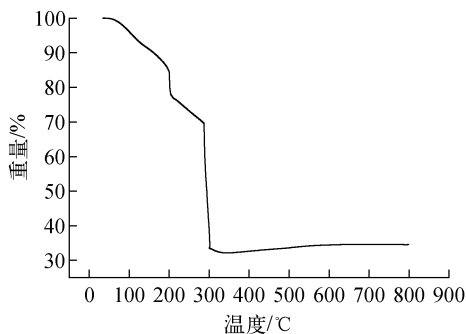


图 3 Ni-MOF-74 的热重曲线

Fig. 3 TG curve of Ni-MOF-74

### 2.2 Ni-MOF-74 的热重分析

Ni-MOF-74 的热重曲线示于图 3。根据图 3 可知, Ni-MOF-74 在整个加热过程中有 3 个失重阶段。首先,自  $35^\circ\text{C}$  开始其外部结晶水逐渐流失;然后,自  $200^\circ\text{C}$  开始,其孔道内的配位水分子逐渐流失;最后,从  $300^\circ\text{C}$  开始,其结构完全坍塌。

### 2.3 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 在 Ni-MOF-74 上的吸附等温线

在  $298\text{ K}$  下, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附等温线示于图 4。从图 4 可见,

在  $0\sim 60\text{ kPa}$  压力下, Ni-MOF-74 对 4 种气体的吸附量从大到小依次为:  $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ,而在  $60\sim 100\text{ kPa}$  压力下, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  的吸附量大于  $\text{CO}$ 。在  $298\text{ K}$ 、 $100\text{ kPa}$  时, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}$  的吸附量达  $5.50\text{ mmol/g}$ ,但在同一条件下对  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附量分别只有  $0.49\text{ mmol/g}$  和  $1.05\text{ mmol/g}$ 。可见, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}$  的吸附量显著高于对  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的。这主要是由于:首先, Ni-MOF-74 具有高密度的不饱和镍金属位点,相比于其他金属,其与  $\text{CO}$  形成的化学键更短<sup>[6]</sup>,且能与  $\text{CO}$  产

生  $\sigma-\pi$  强配位;其次,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  分子的电子云相对稳定, 很难与 Ni-MOF-74 发生配位。因此, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}/\text{N}_2$  以及  $\text{CO}/\text{CH}_4$  很可能有很高的吸附选择性。

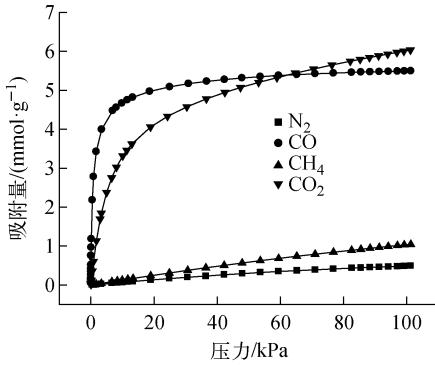


图4 298 K下 Ni-MOF-74 对  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  on Ni-MOF-74 at 298 K

此外,从图4还可看出, Ni-MOF-74 不仅对  $\text{CO}$  有较高的吸附能力,对  $\text{CO}_2$  也有较高的吸附能力。在 298 K、100 kPa 下, Ni-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  的吸附量达 6.03 mmol/g, 高于相同条件下对  $\text{CO}$  的吸附量。其主要原因如下: 1) Ni-MOF-74 存在高密度的不饱和镍金属位点, 而  $\text{CO}_2$  的氧原子也可与镍发生强配位作用; 2)  $\text{CO}_2$  分子的四极矩很强, 而 Ni-MOF-74 有

大量的羧基和羟基, 它们对四极矩气体分子的静电作用力很强<sup>[7-9]</sup>。

## 2.4 Ni-MOF-74 对二元混合气体吸附选择性的理论计算

采用理想吸附溶液理论 (IAST) 模型计算不同压力下 Ni-MOF-74 对  $\text{CO}/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}/\text{CH}_4$  及  $\text{CO}/\text{CO}_2$  3 种混合气体的吸附选择性。

IAST 吸附选择性的计算很大程度上依赖于单组分气体吸附模型的模拟。本文选用 Dual Site Langmuir (DSL)、Langmuir Freundlich (LF) 和 Dual site Langmuir Freundlich (DSLFL) 方程进行模拟, 这 3 个方程的表达式如下。

$$\text{DSL}: Q = \frac{q_1 b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{q_2 b_2 p}{1 + b_2 p} \quad (1)$$

$$\text{LF}: Q = \frac{q b p^c}{1 + b p^c} \quad (2)$$

$$\text{DSLFL}: Q = \frac{q_1 b_1 p^c}{1 + b_1 p^c} + \frac{q_2 b_2 p^t}{1 + b_2 p^t} \quad (3)$$

其中:  $Q$  为吸附选择性;  $p$  为气体平衡压力, kPa;  $q_1$  和  $q_2$  分别为吸附点 1 和 2 的饱和吸附量, mmol/g;  $b_1$  和  $b_2$  为相关系数;  $c$  和  $t$  为偏离理想表面的值。

以 DSL、LF 和 DSLFL 方程为模型, 得到了  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  在 Ni-MOF-74 上的拟合参数, 如表 2~4 所列。由表 2~4 可见, 其回归系数  $R^2$  均大于 0.999, 说明拟合方程能准确描述 Ni-MOF-74 对  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附。

表 2 DSL 方程对 Ni-MOF-74 的  $\text{CO}$  吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameter of DSL equation for adsorption isotherm of  $\text{CO}$  on Ni-MOF-74

温度/K	$q_1/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_1$	$q_2/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_2$	$R^2$
298	4.646	2.142	1.318	0.163	0.999 8

表 3 LF 方程对 Ni-MOF-74 的  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  吸附等温线的拟合参数

Table 3 Fitting parameter of LF equation for adsorption isotherm of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  on Ni-MOF-74

温度/K	气体	$q/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b$	$c$	$R^2$
298	$\text{N}_2$	4.482	0.002	1.077	0.999 9
	$\text{CH}_4$	4.633	0.004	1.087	0.999 9

表 4 DSLFL 方程对 Ni-MOF-74 的  $\text{CO}_2$  吸附等温线的拟合参数

Table 4 Fitting parameter of DSLFL equation for adsorption isotherm of  $\text{CO}_2$  on Ni-MOF-74

温度/K	$q_1/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_1$	$c$	$q_2/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_2$	$t$	$R^2$
298	29.773	0.009	0.606	3.856	0.170	1.148	0.999 9

IAST 模型预测的 Ni-MOF-74 对 CO/N<sub>2</sub>、CO/CH<sub>4</sub> 和 CO/CO<sub>2</sub> 的吸附选择性示于图 5。从图 5a、b 可见,在 0~100 kPa 压力下, Ni-MOF-74 对 CO/N<sub>2</sub> 和 CO/CH<sub>4</sub> 混合气体的吸附选择性均随压力的增加而逐渐增加,其对 CO/N<sub>2</sub> 的吸附选择性均大于 820,对 CO/CH<sub>4</sub> 的吸附选择性均大于 390。这主要是因为 Ni-

MOF-74 对 CO 的吸附量随分压的增加而急剧增加,而对 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的吸附量仅随分压的增加而略有增加(图 4)。

由图 5c 可见, Ni-MOF-74 对 CO/CO<sub>2</sub> 混合气体的吸附选择性随压力的增加而逐渐减小,其值在 3~10 之间,说明 Ni-MOF-74 会优先吸附混合气体中的 CO。

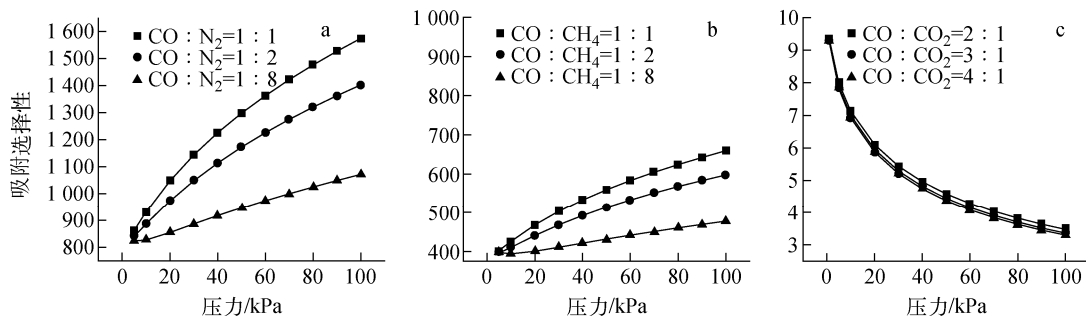


图 5 Ni-MOF-74 对 CO/N<sub>2</sub>、CO/CH<sub>4</sub> 和 CO/CO<sub>2</sub> 吸附选择性的 IAST 模型计算结果

Fig. 5 Calculation results of adsorption selectivity of CO/N<sub>2</sub>, CO/CH<sub>4</sub> and CO/CO<sub>2</sub> on Ni-MOF-74 by IAST model

此外,从图 5 还可见,混合气体的组成也会影响 Ni-MOF-74 的吸附选择性, Ni-MOF-74 的 CO 吸附选择性随 CO/N<sub>2</sub> 和 CO/CH<sub>4</sub> 摩尔比的增大而增大、随 CO/CO<sub>2</sub> 摩尔比的减小而略有增大。这是因为 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在 Ni-MOF-74 上都是物理吸附,作用机理相同,而 CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上是化学吸附。

在给定的气体总压下,利用 IAST 模型计算 Ni-MOF-74 的吸附选择性时,还可计算出单一气体组分相对应的分压  $p_1$  及  $p_2$ ,进而可通过气体吸附等温线的拟合方程分别计算出 2 种气体组分的平衡吸附量,再根据 2 种气体组分的平衡吸附量与混合气体的总吸附量之间的关系,计算出混合气体的总吸附量。将混合气体的总吸附量分别乘以 2 种气体组分在吸附相中的摩尔分数,即可得到 Ni-MOF-74 对单一组分的吸附等温线。利用 IAST 模型计算的 Ni-MOF-74 对 CO/CO<sub>2</sub> (CO 与 CO<sub>2</sub> 摩尔比为 2:1) 的吸附等温线示于图 6。对比图 4、6 可知, Ni-MOF-74 在 CO/CO<sub>2</sub> 混合气体吸附体系中,对单组分的吸附等温线均低于相应单组分吸附体系中的吸附等温线。由于 Ni-MOF-74 对 CO 的化学吸附作用力强于其对 CO<sub>2</sub> 的,因

此 CO 会优先吸附在 Ni-MOF-74 表面。这也导致了 Ni-MOF-74 对混合气体中 CO<sub>2</sub> 的吸附能力大幅降低,其在 298 K、100 kPa 时的吸附量仍低于 1 mmol/g。

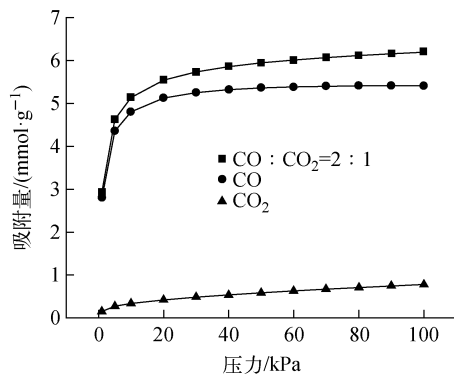


图 6 IAST 模型计算的 Ni-MOF-74 在 298 K 下对 CO/CO<sub>2</sub> 的吸附等温线  
Fig. 6 Adsorption isotherms of CO/CO<sub>2</sub> on Ni-MOF-74 at 298 K by IAST model

## 2.5 CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上的等量吸附热

温度为 273、298、308 K 时 CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上的吸附等温线示于图 7。

根据图 7 可计算出相应的平衡吸附量下各气体组分的分压,再通过 Clausius-Clapeyron 方程,采用取 3 点拟合直线的方法计算斜率,即可得到 Ni-MOF-74 对各气体组分的等量吸附热,结果示于图 8。由图 8 可见,CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上的等量吸附热分别为 43.87~55.86、29.70~34.33、34.58~36.91、37.87~42.78 kJ/mol。对比分析发现,它们的等量吸附热均随吸附量的增大而增大,这表明吸附质分子之间存在正向的相互作用,其大小关系为 CO>CO<sub>2</sub>>CH<sub>4</sub>>N<sub>2</sub>。鉴于等量吸附热的大小直接反映了吸附剂与吸附质之间作用力的强弱,可认为 Ni-MOF-74 对 CO 的吸附作用力明显高于对 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的。

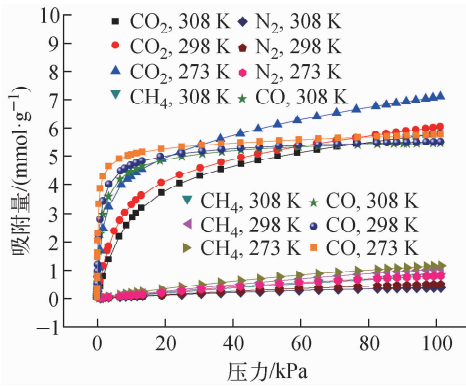


图 7 CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 不同温度下的吸附等温线  
Fig. 7 Adsorption isotherms of CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Ni-MOF-74 at different temperatures

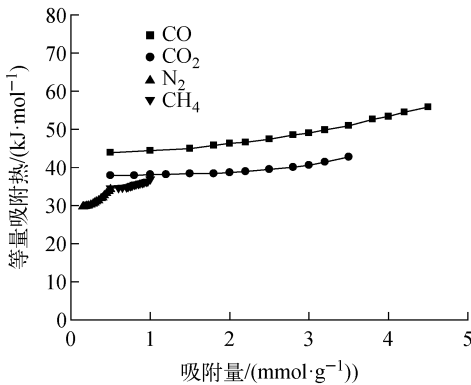


图 8 Ni-MOF-74 对 CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的等量吸附热

Fig. 8 Isosteric heat of CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Ni-MOF-74

## 2.6 Ni-MOF-74 成型材料的 PXRD 谱

Ni-MOF-74 成型材料和 Ni-MOF-74 原始材料的 PXRD 谱示于图 9。从图 9 可见,挤压成型的 Ni-MOF-74 试样的特征峰出现在 6.8° 和 11.8°,与 Ni-MOF-74 原始材料的特征峰位相一致,但峰强度大幅降低。这表明 Ni-MOF-74 成型后部分晶体结构遭到了破坏。

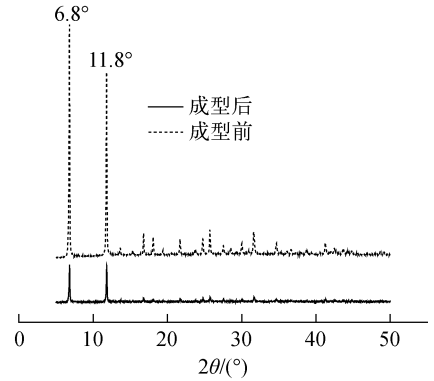


图 9 Ni-MOF-74 成型前后的 PXRD 谱  
Fig. 9 PXRD spectrum of Ni-MOF-74 before and after molding

## 2.7 Ni-MOF-74 成型材料的 SEM 分析

成型前后 Ni-MOF-74 的 SEM 图像示于图 10。从图 10 可见,Ni-MOF-74 原始材料的晶体大小在 1~3 μm 之间,其形貌不规则,并未呈现特定的几何形态。事实上,晶体颗粒的大小主要是成核速率和结晶速率相互影响的结果<sup>[10]</sup>。本文所制备的 Ni-MOF-74 材料晶体较大的原因可能是 Ni-MOF-74 的结晶速率大于其成核速率。另外,对比图 10a、b 可知,Ni-MOF-74 经过成型后,大量晶体结构遭到了破坏,这与 PXRD 表征结果一致。

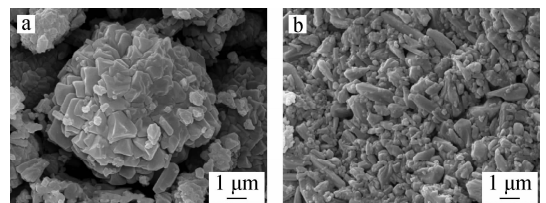


图 10 Ni-MOF-74 成型前后的 SEM 图像  
Fig. 10 SEM image of Ni-MOF-74 before and after molding

## 2.8 Ni-MOF-74 成型材料的孔隙分析

250 °C 真空活化条件下,成型后 Ni-MOF-74 材料的 BET 比表面积为 730.50 m<sup>2</sup>/g,总孔容为 0.381 cm<sup>3</sup>/g,微孔孔容为 0.293 cm<sup>3</sup>/g。与成型前(表 1)相比,成型后的 Ni-MOF-74 材料的比表面积、总孔容和微孔孔容都有所下降,表明挤压成型方法对 Ni-MOF-74 材料的微孔结构有较大幅度的改变,甚至是破坏。Ni-MOF-74 材料成型前后的 DFT 孔径分布示于图 11。由图 11 可知,成型处理后,微孔孔径的分布峰强度有所降低,但仍保持了微孔材料的结构特征。成型后的 Ni-MOF-74 材料的孔径分布曲线在 1~10 nm 间出现了不平稳的波动现象,且 1 nm 之前的微孔孔径分布峰强度明显低于 Ni-MOF-74 原始材料,表明在挤压成型过程中由于采用了较大的扭曲作用力, Ni-MOF-74 的晶体结构遭到破坏严重,部分坍塌的微晶结构相互堆砌,造成孔径分布曲线出现不平稳的波动。

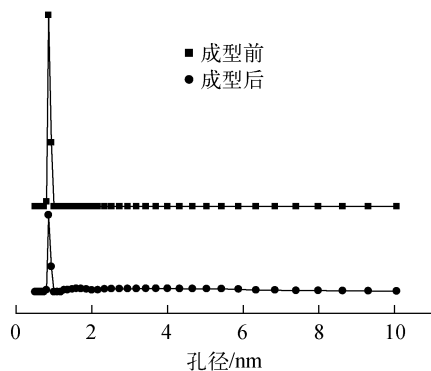


图 11 成型前后 Ni-MOF-74 材料的 DFT 孔径分布  
Fig. 11 DFT pore size distribution of Ni-MOF-74 before and after molding

## 2.9 成型前后 Ni-MOF-74 对 CO 的吸附

为纯化 CO 气体,重点测试了成型前后 Ni-MOF-74 材料对 CO 的吸附性能。成型前后 Ni-MOF-74 材料的 CO 吸附等温线示于图 12。由图 12 可知,随着压力的升高,成型前后的 Ni-MOF-74 材料对 CO 的吸附量均呈增加的趋势;在 298 K、100 kPa 时,成型前后的 Ni-MOF-74 材料对 CO 的吸附量分别达 123 cm<sup>3</sup>/g、87 cm<sup>3</sup>/g。在一定的吸附条件下,对 CO 吸附量的高低与 Ni-

MOF-74 材料所含的完整晶体数量以及晶体的微孔结构有关<sup>[11-13]</sup>,PXRD 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征结果说明,挤压成型方法得到的成形体中, Ni-MOF-74 材料的晶体结构和微孔结构均有一定程度的改变甚至是破损,因此成型后 Ni-MOF-74 材料对 CO 的吸附量大幅降低。

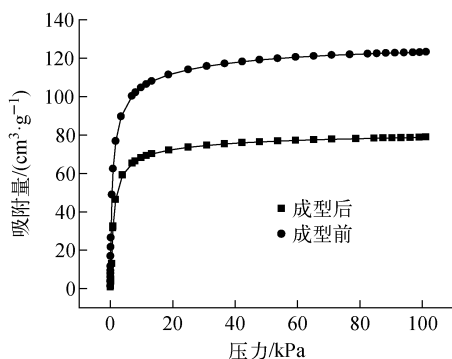


图 12 成型前后 Ni-MOF-74 材料的 CO 吸附等温线  
Fig. 12 CO adsorption isotherms of Ni-MOF-74 before and after molding

## 3 结论

1) 采用水热法合成了 Ni-MOF-74 材料,制得的 Ni-MOF-74 材料比表面积高达 1 212.61 m<sup>2</sup>/g,其孔径主要分布在 0.8~1.0 nm 之间。在 298 K、100 kPa 下, Ni-MOF-74 对 CO 的吸附量为 5.50 mmol/g,远高于相同条件下对 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的吸附量。在空气氛围下, Ni-MOF-74 材料具有较好的热稳定性,在 300 °C 后才开始分解。

2) Ni-MOF-74 对 CO/N<sub>2</sub> 和 CO/CH<sub>4</sub> 的吸附选择性随压力的增加而增加,对 CO/N<sub>2</sub> 的吸附选择性均大于 820,对 CO/CH<sub>4</sub> 的吸附选择性均大于 390;对 CO/CO<sub>2</sub> 的吸附选择性随压力的增加而减小,在 3~10 之间,并会优先吸附混合气体中的 CO。

3) CO、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 在 Ni-MOF-74 上的等量吸附热分别为 43.87~55.86、29.70~34.33、34.58~36.91、37.87~42.78 kJ/mol,等量吸附热大小关系为 CO>CO<sub>2</sub>>CH<sub>4</sub>>N<sub>2</sub>。

4) 挤压成型制得的 Ni-MOF-74 的完整晶体数量明显减少,且部分微孔结构遭到了破坏,其对 CO 的吸附性能明显下降,今后需寻找更合适的成型方式。

## 参考文献:

- [1] ALBUQUERQUE G H, FITZMORRIS R C, AHMADI M, et al. Gas-liquid segmented flow microwave-assisted synthesis of MOF-74 (Ni) under moderate pressures[J]. *Crystengcomm*, 2015, 17(29): 5505510
- [2] CHEN D L, SHANG H, ZHU W D, et al. Transient breakthroughs of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mixtures in fixed beds packed with Ni-MOF-74[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 124: 109-117
- [3] TAN K, ZULUAGA S, GONG Q H, et al. Competitive coadsorption of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni): The role of hydrogen bonding[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 2 203-2 217.
- [4] LIU J, WANG Y, BENIN A I, et al. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC[J]. *Langmuir*, 2010, 26(17): 14 301-14 307.
- [5] VITILLO J G, REGLI L, CHAVAN S, et al. Role of exposed metal sites in hydrogen storage in MOFs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8 386-8 396.
- [6] BLOCH E D, HUDSON M R, MASON J A, et al. Reversible CO binding enables tunable CO/H<sub>2</sub> and CO/N<sub>2</sub> separations in metal-organic frameworks with exposed divalent metal cations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30): 107510761.
- [7] CHOWDHURY P, MEKALA S, DREISBACH F, et al. Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 152: 246-252.
- [8] XU X L, ZHAO X X, SUN L B, et al. Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H beta and Na-exchanged beta-zeolite [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17 (4): 391-396.
- [9] PETIT C, BURRESS J, BANDOSZ T J. The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 563-572.
- [10] WU Xiaofei, BAO Zongbi, YUAN Bin, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 180: 114-122.
- [11] LIN K S, ADHIKARI A K, KU C N, et al. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13 865-13 871.
- [12] UZUN A, KESKIN S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption[J]. *Prog Surf Sci*, 2014, 89(1): 56-79.
- [13] PETERSON G W, DECOSTE J B, GLOVER T G, et al. Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties of the metal-organic frameworks Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> and UiO-66[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 179 (13): 48-53.