

Mg-MOF-74 对 CO_2/CH_4 吸附分离的分子动力学模拟 及气体吸附性能研究

解祎^{1,2}, 张晶^{1*}, 孙金强¹, 刘晓婵¹, 伊希斌¹, 孙永兴²

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 新材料研究所 山东省特种含硅新材料重点实验室, 山东 济南 250014;

2. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 天然气是一种环保型能源并且可被广泛用做化工原料,但是其中的 CO_2 会严重影响天然气的热值与输送性能,因此对天然气中的 CO_2 进行有效脱除尤为重要。选用 Mg-MOF-74 作为吸附剂,采用分子动力学模拟计算方法分析 Mg-MOF-74 对 CO_2/CH_4 吸附分离性能的影响。模拟计算结果显示,在一定的温度、压强条件下, CO_2 比 CH_4 更容易与 Mg-MOF-74 的金属位点相结合, Mg-MOF-74 对 CO_2 气体的相互作用力更强,从而证明 Mg-MOF-74 对 CO_2 的吸附能力也更好。为验证模拟结果的准确性,制备了 Mg-MOF-74 并测试了其 CO_2/CH_4 吸附性能,实验结果与模拟结果一致,证明 Mg-MOF-74 对 CO_2 有很高的选择性。

关键词: 金属有机骨架; 气体吸附分离; 分子动力学模拟; 模拟计算; 材料化学

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1002-4026(2023)03-0123-12

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Molecular dynamics simulation and gas adsorption properties of CO_2/CH_4 adsorbed using Mg-MOF-74

XIE Yi^{1,2}, ZHANG Jing^{1*}, SUN Jinqiang¹, LIU Xiaochan¹, YI Xibin¹, SUN Yongxing²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Special Silicon-containing Material, Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China; 2. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Natural gas is an environmentally friendly energy source that can be used in various chemical raw materials. However, the presence of CO_2 in natural gas has a significant impact on the heat value and transportation performance of natural gas. Therefore, effective CO_2 removal from natural gas is critical. In this study, Mg-MOF-74 was selected as an

收稿日期: 2023-02-16

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2021ME124)

作者简介: 解祎(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为气体吸附。E-mail: xy17874236987@163.com

* 通信作者, 张晶, 女, 副研究员, 研究方向为新型能源材料。Tel: 0531-82605448, E-mail: zhangjing@sdas.org

adsorbent and its effect on CO_2/CH_4 adsorption and separation performance was investigated using a molecular dynamics simulation method. Based on the simulation results, at certain pressure and temperature settings, CO_2 is more likely to bind to the metal sites of Mg-MOF-74 than CH_4 . Moreover, Mg-MOF-74 exhibits a stronger interaction force with CO_2 gas, indicating a higher capacity for CO_2 adsorption. To verify the accuracy of the simulation results, Mg-MOF-74 was prepared and its CO_2/CH_4 adsorption performance was tested. The experiment results is consistent with the simulation, that proved Mg-MOF-74 is more attractive to CO_2 .

Key words : metal-organic frameworks; gas adsorption and desorption; molecular dynamics simulation; simulation; materials chemistry

低碳已成为能源发展的主流趋势,我国已将清洁能源作为可持续发展的重点^[1]。与其他各种传统化石燃料相比较,天然气是一种相对安全、清洁并且可以有效利用的燃料能源,其主要成分为 CH_4 ,在燃烧过程中只排放出少量的 CO_2 气体和其他污染物^[2]。然而在天然气中存在着大量的气藏,这些气藏会严重威胁到天然气管道储存运输的安全性和加工的效率,特别是其中含有的 CO_2 ,会严重影响到天然气的热值和输送性能,堵塞和腐蚀天然气存储设备及运输管道,而且 CO_2 的腐蚀程度会受压力、温度等诸多因素影响,所以必须对 CO_2 进行良好的脱除^[3]。

常规脱除天然气中 CO_2 气体的方法主要包括吸收法、吸附法以及膜分离法,吸附剂的选取是吸附脱碳技术的关键所在。目前,用于吸附分离 CO_2/CH_4 混合气体的吸附剂主要有活性炭、沸石分子筛、金属氧化物和金属有机骨架材料(MOFs)等^[4]。与沸石分子筛、金属氧化物、活性炭等传统多孔材料相比,MOFs 材料具有可调结构和可修改功能等独特优势,具有巨大的气体存储和分离应用潜力^[5]。MOFs 的发展始于 20 世纪 90 年代,科学家 Bernard 等^[6]对金属有机骨架材料的发展起了重要的推动作用。Kamonthip 等^[7]报道了 Cu-BTC (又称 MOF-199 或 HKUST-1) MOF 材料,为金属有机骨架材料的进一步发展奠定了基础。MOFs 是一种高度结晶的三维纳米多孔晶体材料,其中有机连接体连接了 MOFs 中的无机金属节点。因此 MOFs 材料被广泛应用于气体吸附等研究。例如 Gao 等^[8]应用一锅法成功合成了双金属 Zn/Mg-MOF-74,合成的 MOFs 具有较大的表面积($667.6 \text{ cm}^2/\text{g}$)以及优异的 CO_2 吸附容量(-25°C , 0.1 MPa 时为 $128.3 \text{ cm}^3/\text{g}$),为 CO_2 吸附提供了一种新的思路。Rowell 等^[9]和 Wong-Foy 等^[10]通过实验证明了原型为 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btr})$ 的 MOF-177 在 -196°C , 7 MPa 的条件下具有 7.5% 的氢气最高吸附量,而在 -196°C , 0.1 MPa 的条件下氢气的吸附量为 1.4%。Mg-MOF-74 具有蜂窝状网状拓扑结构,具有金属六配位,其中一个为溶剂或水分子与金属中心离子形成的配位,经甲醇置换暴露出金属活性位点,所以孔道内布满了高密度的 Mg^{2+} 吸附位点。因此, Mg-MOF-74 是极好的气体吸附剂材料。

常规的实验方法需要大量的筛选工作,占用大量的人力物力,成本昂贵,采用实验和模拟相结合的方法可以使得到的实验结果更加准确,例如汤洋^[11]采用基于密度泛函理论(DFT)第一性原理计算方法对 Co-MOF-74 及其改性材料的结构进行了模拟计算,研究发现, CO_2 气体主要被吸附在 Co-MOF-74 结构中的 Co 原子附近。所得出的模拟结果与实验数据呈现良好吻合,说明可用计算方法来探究一些材料性能,王毅等^[12]通过实验和计算模拟研究铈基系列的金属有机骨架 UiO-66、NU-1000、MOF-801 和 MOF-808 的结构特征、稳定性和 NH_3 吸附性能,结果表明, UiO-66、NU-1000 和 MOF-808 在纯 NH_3 环境下的稳定性较好,并且显示出高吸附量且可循环的氨吸附性能(13.04 、 6.38 、 9.65 mmol/g),而 UiO-66 和 MOF-808 的结构非常稳定,无论在干燥 NH_3 环境及含水 NH_3 环境下均能胜任而应用于 NH_3 吸附和储存。相比于实验室的重复劳动,分子模拟技术不但能节省时间、节约成本,更能模拟一些实验室条件下所达不到的极端条件,为实验取得进一步突破提供一定理论依据。

本文选用 Mg-MOF-74 作为吸附剂,利用分子模拟方法探究 Mg-MOF-74 在一定条件下对 CO_2/CH_4 吸附性能的研究,并通过气体吸附实验来验证模拟得到的结果。

1 仪器与材料

实验试剂及仪器设备如表 1 与表 2 所示,所有的实验原料均未进一步的加工处理。

表 1 实验试剂

Table 1 Experimental reagents

药品名称	化学式	级别	生产厂家
六水合硝酸镁	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
2,5-二羟基对苯二甲酸	DHTA	AR	阿拉丁试剂有限公司
N, N-二甲基甲酰胺	DMF	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	≥99.7%	国药集团化学试剂有限公司
蒸馏水	H ₂ O		实验室自制

表 2 主要实验仪器型号

Table 2 Experimental models and testing equipments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	AR1040/C	北京赛多利斯仪器股份有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZ-2BC II	天津市泰斯特仪器有限公司
高速离心机	HC-3018	安徽中科中佳科学仪器有限公司
多功能超纯水机	Unique-R10	厦门锐思捷科学仪器有限公司
磁力搅拌器	HJ-6A	巩义市瑞力仪器设备有限公司

2 实验方法

2.1 分子动力学模拟

2.1.1 模拟软件

本文采用了开源软件 LAMMPS 对 CO₂/CH₄混合气体在 Mg-MOF-74 材料中的吸附过程进行分子动力学 (MD)模拟。在模拟运行过程中,首先将整个系统的能量最小化,以获得更好的分子构型。模拟采用等温等压(NVT)系综。在这个集合中,整个模拟过程中分子总数、系统体积和温度保持恒定,系统温度和压力通过 Nose-Hoover 恒温器和恒压器来控制。运动方程的计算采用速度 Verlet 算法,计算过程中保持恒压 0.5 MPa、温度 25 ℃,CO₂/CH₄混合气体总分子数为 500 个,其中 CO₂与 CH₄气体分子组成个数之比为 1:4,模拟运行时长为 3 ns。前一部分时长用来使系统达到平衡状态,后一部分时长模拟进行数据采集和统计分析。通过对温度、压力、能量等参数的校核,可以保证系统的平衡状态。

2.1.2 模型的建立和优化

首先从剑桥晶体结构数据库中下载 Mg-MOF-74.cif 文件,使用 Materials Studio (MS)软件将其打开,并对其进行修改调整得到 Mg-MOF-74 模型,如图 1(a)所示。之后使用 VASP 软件对其进行结构优化,使其结构能够更加稳定,选用的力场类型为 Dreiding,采用电荷平衡算法,静电相互作用选择 Ewald 加和方法进行计算,范德瓦耳斯力选用 Atom based 方法进行计算,达到每个离子上的力小于 0.01 eV/Å,能量收敛阈值达到 10⁻⁶ eV 时停止。优化之后模型如图 1(b)所示,Mg-MOF-74 模型的空间结构呈现出一维六方孔道。晶胞参数为 a=6.77 Å,b=c=25.78 Å,α=120°,β=γ=90°。使用 VASP(Vienna Ab-initio simulation package)软件对模型结构进行优化后,也得到了各原子的电荷参数。选取可以代表整个晶胞结构的簇模型,如图 1(c)所示,簇模型中包含了 6 个无机单元和1 个有机配体,原子和无机配体相互连接,可以有效地表示 Mg-MOF-74,模型的结构特征。各原子电荷计算结果列于表 3。

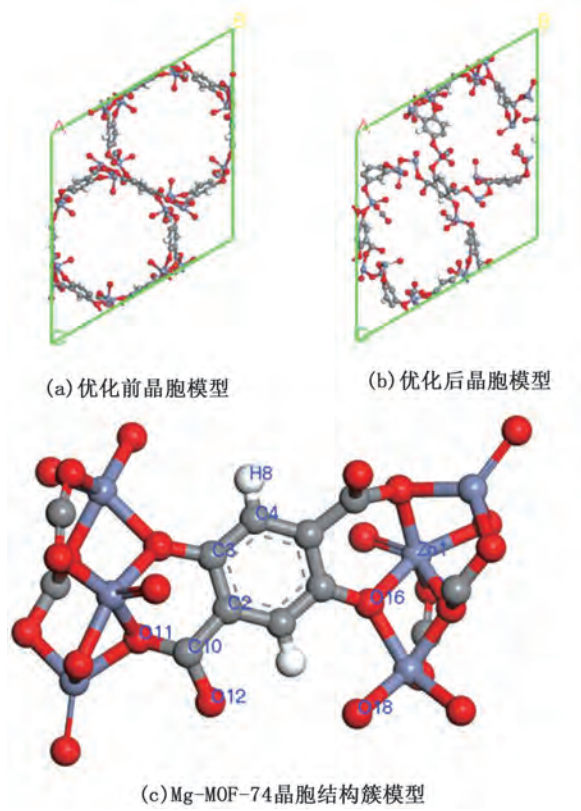


图 1 Mg-MOF-74 的优化前后晶胞模型及各晶胞结构的簇模型

Fig.1 Cell model of Mg-MOF-74 before and after optimization and cluster model of each cell structure

表 3 Mg-MOF-74 各个原子计算后所带电荷

Table 3 Calculated charge of each Mg-MOF-74 atom

原子名称	Mg1	C2	C3	C4	C10
材料电荷(e)	1.135 651	-0.033 264	0.169 131	-0.223 640	0.332 640
原子名称	O11	O12	O16	O18	H8
材料电荷(e)	-0.618 171	-0.497 569	-0.554 811	-0.768 444	0.256 000

使用 MS 软件中的 Materials Visualizer 模块构建 CO₂和 CH₄气体分子模型,并使用该软件中的 Forcite 模块对其模型进行结构优化,将计算任务设为几何优化,其中算法采用精确计算法,精度控制为 Medium,采用 Dreiding 力场,电荷采用电荷平衡算法,精度为 Medium,静电相互作用和范德瓦耳斯力均采用 Atom based 方法,采用 Cubic spline 截断,截断距离为 12.5 Å。CO₂和 CH₄气体优化后的分子模型参数见表 4~5。

表 4 CO₂分子模型参数

Table 4 Parameters for CO₂ molecular model

C 电荷(e)	O 电荷(e)	C=O 键长/Å	O=C=O 键角/(°)
0.750 668	-0.375 326	1.152 00	179.961

表 5 CH₄分子模型参数

Table 5 Parameters for CH₄ molecular model

C 电荷(e)	H 电荷(e)	C—H 键长/Å	H—C—H 键角/(°)
-0.107 061	0.026 765	1.090 00	109.471

2.1.3 力场及模拟过程

力场的合理选择对 MD 模拟结果的可靠性将产生很大的影响。本文利用 CVFF 力场模拟 MOF-74 材料有机孔壁和 CO₂/CH₄混合气体,更可靠地模拟分子的热力学性质。总势能可以表示为:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{dihedrals}} + E_{\text{nonbonded}}, \quad (1)$$

式中, E_{total} 为总势能,单位为 kcal/mol (1 cal=4.184 J),包括键能 E_{bonds} 、键角能 E_{angles} 和二面角能 $E_{\text{dihedrals}}$,以及范德瓦耳斯力和静电相互作用的非键能 $E_{\text{nonbonded}}$ 。本文采用 Lennard-Jones 势能函数模型来描述高于三个键距的分子间相互作用和原子间相互作用。因此,式(1)右边项中的每个势能,可表示为:

$$E_{\text{bonds}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_0)^2, \quad (2)$$

$$E_{\text{angles}} = \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2, \quad (3)$$

$$E_{\text{dihedrals}} = \frac{c_1}{2} [1 + \cos(\varphi)] + \frac{c_2}{2} [1 + \cos(2\varphi)] + \frac{c_3}{2} [1 + \cos(3\varphi)] + \frac{c_4}{2} [1 + \cos(4\varphi)] E_{\text{nonbonded}}$$

$$= \sum_{i>j} \left\{ 4 \varepsilon_{ij} f_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\}, r < r_{\text{cut}}, \quad (4)$$

式中, K_r 为键的伸缩常数, r_0 为平衡键长, r 是两个键合原子之间的距离, K_{θ} 为角弯曲系数, θ_0 为平衡角, θ 为键角, c_i ($i=1,2,3,4$) 为二面体系数, φ 为二面角, r_{ij} 为粒子 i 和 j 之间的距离, ε_{ij} 为势阱的深度, σ_{ij} 为粒子与粒子之间势能为 0 时的距离, f_{ij} 为计算键合原子相互作用的权重系数, q_i 和 q_j 分别为 i 原子和 j 原子的电荷, r_{cut} 为截止半径^[13]。

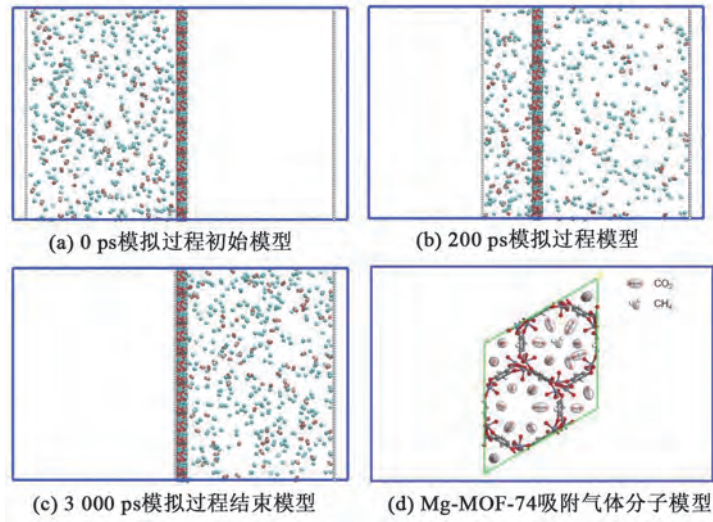


图 2 模拟过程模型及 Mg-MOF-74 吸附气体分子模型

Fig.2 Simulation and Mg-MOF-74 adsorption gas molecular model

图 2(a) 表示 0 ps 时模型最初的状态, CO₂/CH₄ 混合气体位于左侧 He 板与 Mg-MOF-74 之间;图 2(b) 表示 200 ps 时吸附过程,在压力作用下左侧 He 板缓慢推动 CO₂/CH₄ 混合气体,通过中间 Mg-MOF-74 向右侧运动,在移动过程中部分 CO₂/CH₄ 混合气体被 Mg-MOF-74 所吸附;图 2(c) 表示 3 000 ps 时吸附过程,此时混合气体完全运动至 Mg-MOF-74 与右侧 He 板之间。

图 2(a) 中间部分为 Mg-MOF-74,是由无数个 Mg-MOF-74 晶胞构成,如图 2(d) 所示, Mg-MOF-74 呈六边形蜂窝状规则排列。图 2(d) 中蓝色球状粒子为 CO₂ 气体分子,红色球状粒子为 CH₄ 气体分子。在模拟过程中,通量 J 与渗透率 S 存在以下关系:

$$J = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{dN}{d\tau} = A_g \cdot \Delta P \cdot S, \quad (5)$$

$$\Delta P = \frac{N_{\text{总}} - N_a - 2N}{N_{\text{总}}} \times P_0, \quad (6)$$

$$PV = nRT, \quad (7)$$

$$N = \left(\frac{N_{\text{总}} - N_A}{2} \right) \left(1 - e^{-\frac{2N_A \cdot A_g \cdot P_0}{N_{\text{总}}} \cdot S \cdot \tau} \right), \quad (8)$$

$$y = a(1 - e^{-bx}), \quad (9)$$

$$S = \frac{b}{ak}, \quad (10)$$

式(5)中, N_A 为阿伏伽德罗常数, N 为穿过 Mg-MOF-74 的气体分子数, τ 为时间, A_g 为 Mg-MOF-74 的面积, ΔP 为压强差。式(6)中, $N_{\text{总}}$ 为盒子内气体分子总个数, N_a 为吸附在 Mg-MOF-74 表面上的气体分子个数, 其值取自平衡时间内的平均值, P_0 为气体的初始压强。由于理想气体状态方程如式(7)所示, 由式(5)、(6)联立可得式(8), 可以看出式(8)拟合公式为式(9), 渗透率为式(10)。

2.2 Mg-MOF-74 的合成及表征

2.2.1 Mg-MOF-74 的合成

按摩尔比 3.34:1 称取 2.778 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.334 g 的 2,5-二羟基-对苯二甲酸(DHTA)粉末, 倒入 67.5 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、4.5 mL 的乙醇以及 4.5 mL 水组成的混合溶液中, 超声条件下至完全溶解, 达到均相。随后转移到以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中, 将反应釜放置在 100 °C 的恒温的烘箱中, 持续加热 24 h。达到所需水热反应时间后, 待反应釜冷却到室温后将其取出; 使用无水乙醇替换反应溶剂, 约每 12 h/次, 两天内共计替换 4 次, 以除去材料孔道内溶剂客体分子 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇和水, 然后取出样品, 将样品在 85 °C 下进行真空干燥, 最后, 将收集到的样品密封保存。

2.2.2 Mg-MOF-74 的结构表征

通过扫描电子显微镜(Zeiss Supra 55, 德国)检查表面形态特征。通过 X 射线衍射技术(Bruker D8 Advance, Germany)和 CuK_α 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 在 $4^\circ \sim 85^\circ$ 的 2θ 范围内阐明了晶体结构。通过傅里叶变换红外(Nicolet iS5, 美国)光谱在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内进行。通过 BET 表面分析仪(Micromeritics ASAP 2020 仪器, 美国)收集 N_2 吸附-脱附等温线, 以获得比表面积和孔径分布, 分别通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算。热重分析(TGA NETZSCH TG 209F3 设备, 德国)在 N_2 流下从 $25 \sim 875 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行。

2.2.3 Mg-MOF-74 的气体吸附实验

CO_2 吸附测量是在 Micromeritics ASAP 2020 分析仪上进行的。采用自动高压气体吸附仪(BSD-PH, 中国)进行了 CH_4 吸附量的测定。所有吸附物(CO_2 和 CH_4 气体)均为 99.999% 的超高纯度。在 $0 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 的压力范围内, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时测量了 CO_2 吸附等温线。在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 的压力范围内测量 CH_4 的吸附等温线。在测量之前, 样品在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空下预处理 12 h, 以去除吸附的水分和有害气体。

3 结果与分析

3.1 模拟结果分析

图 3 为在温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压强为 0.5 MPa 下 CO_2/CH_4 混合气体与 Mg-MOF-74 之间相互作用随时间变化示意图, 其中纵坐标的绝对值表示它们之间相互作用力的大小。由图 3 可以看出, 在 0.5 MPa 下, 随着时间增加, 气体与 Mg-MOF-74 之间相互作用力先逐渐增大, 后逐渐减小, 呈起伏波动状态, 直至趋于稳定。在同一时间、同一压强下, CO_2 与 Mg-MOF-74 孔内壁之间的相互作用力明显大于 CH_4 与 Mg-MOF-74 孔内壁之间的相互作用力, 这是由于 CO_2 气体分子的极性比 CH_4 气体分子的极性强, 与 CH_4 分子相比较, CO_2 分子具有更大的极化率和四极矩^[14], 导致 CO_2 分子与 Mg-MOF-74 骨架产生更强的范德瓦耳斯力、静电相互作用力以及 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 键相互作用力, 此时 CO_2 更易在 Mg-MOF-74 表面孔壁上极化并吸附在骨架内部, Mg-MOF-74 材料内部存在的饱和金属位点对 CO_2 分子产生更强的相互作用力。说明 Mg-MOF-74 孔道内暴露的活性位点

将优先吸附 CO₂ 气体分子。

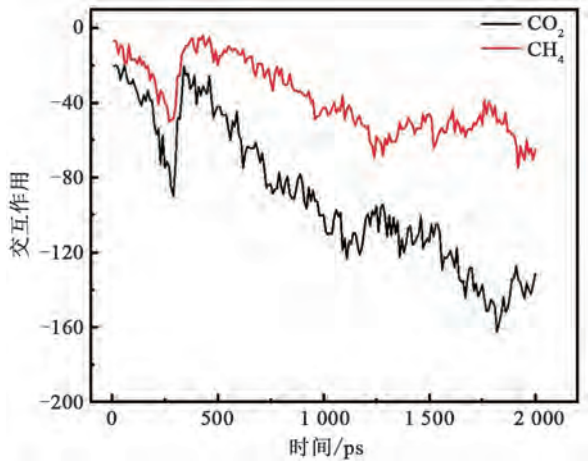


图 3 CO₂/CH₄混合气体与 Mg-MOF-74 相互作用程度

Fig.3 Interaction between CO₂/CH₄ gas mixture and Mg-MOF-74 thin films

图 4 显示了在温度为 25 ℃,压强为 0.5 MPa 下模拟过程完成后的相对浓度分布,由图可知,图中灰色部分为 Mg-MOF-74,两侧蓝色虚线为 He 板。在恒定温度压强的条件下,由于 He 板缓慢推动气体分子向右边移动,在 Mg-MOF-74 中,CO₂ 的浓度远远高于 CH₄ 的浓度,说明 Mg-MOF-74 对 CO₂ 有着更强的吸附能力,Mg-MOF-74对 CO₂的作用力要强于对 CH₄的作用力。

气体分子的自扩散系数是表征气体运动传输的重要参数,可以用 MSD 和 Einstein 的关系来评估。

$$D = \frac{1}{2d N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} [r_i(t) - r_i(0)]^2,$$

(11)

式(11)中, N_a 为体系中分子的个数, $r_i(t)$ 为分子 i 在 t 时刻的位移, $[r_i(t) - r_i(0)]^2$ 为模拟分子的均方根位移, d 为维数^[15]。本节计算三维扩散系数,即取 d 的值为 3。因此,可以通过模拟得到气体分子的 MSD 图,并计算出相应的自扩散系数。

图 5 为温度 25 ℃时,0.5 MPa 下 CO₂/CH₄混合气体的均方根位移随时间变化示意图,其中曲线斜率为自扩散系数,代表扩散速率。

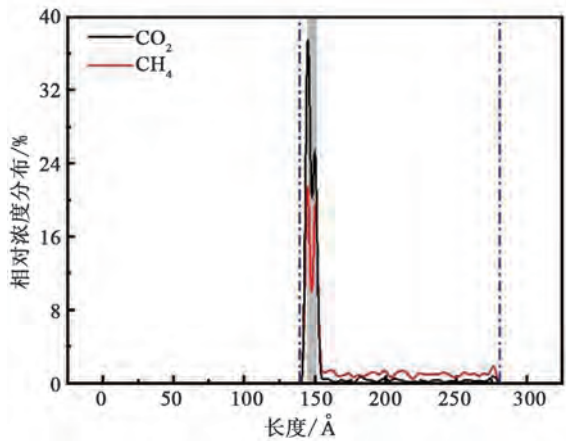


图 4 模拟过程完成后相对浓度分布

Fig.4 Relative concentration distribution after simulation

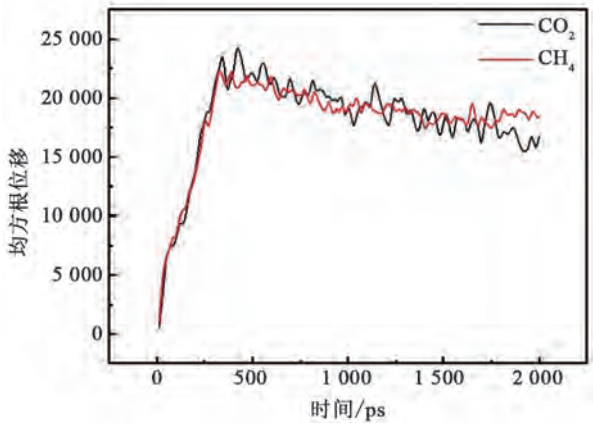


图 5 均方根位移曲线

Fig.5 Mean square displacement curve

从图 5 中可以看出,同一压强下,随着时间增加,气体均方根位移先迅速增大,扩散速率较大,说明此时气体分子在 MOF-74 中的扩散运动较剧烈,动能较大;之后气体均方根位移逐渐趋于稳定,扩散速率几乎为 0,说

明此时气体分子的扩散减弱,动能减小。这是由于早期气体分子之间的碰撞频率较低,分子扩散自由度较大,后期由于部分气体分子被吸附到 MOF-74 中,导致真空中气体分子之间碰撞频率增加,分子的扩散自由度降低,从而抑制了气体分子的扩散。

3.2 材料表征

图 6 是 Mg-MOF-74 在 10 000 倍下观察到的形貌,由扫描电子显微镜 (SEM) 观察到的图像可知,实验得到的 Mg-MOF-74 的晶体尺寸为 4~10 μm ,通过观察可知,Mg-MOF-74 的形貌有两种,一种为两头尖,中间为棒状,类似于六棱柱的结构;另一种结构更为纤小,如针状细小而尖。形貌上出现没有完全统一的原因可能为在制备的过程中在反应釜中结晶的初始时间不同,一些晶核在反应釜内壁上提前结晶,相比于后结晶的晶核,有更长的生长时间,形成更大的晶体,导致最终得到的 Mg-MOF-74 形貌没有完全统一。

图 7 为 Mg-MOF-74 材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。由图明显看出,制备出晶体结构完整,纯相的 Mg-MOF-74 晶体,且几乎没有杂峰。Mg-MOF-74 晶体的特征峰强度明显 ($2\theta = 6.787^\circ$ 、 11.799° 和 18.066°),而高角度的峰强度几乎无变化。合成的 Mg-MOF-74 晶体在 $2\theta = 6.9^\circ$ 和 11.9° 处出现明显的衍射峰,说明晶体结晶度高,此衍射峰分别对应 (110) 和 (300) 晶面,与文献 [16] 中的 XRD 图谱一致。说明合成样品是 Mg-MOF-74。

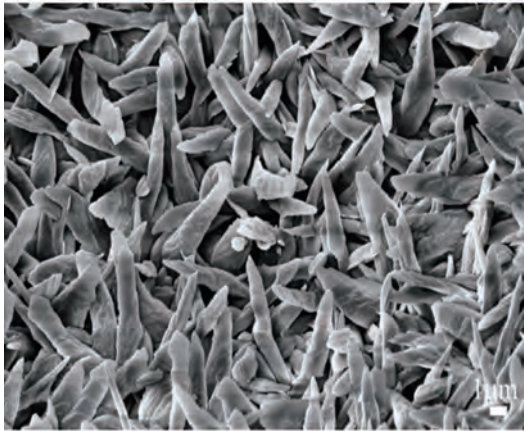


图 6 Mg-MOF-74 的 SEM 图像($\times 10\,000$)
Fig.6 SEM image of Mg-MOF-74

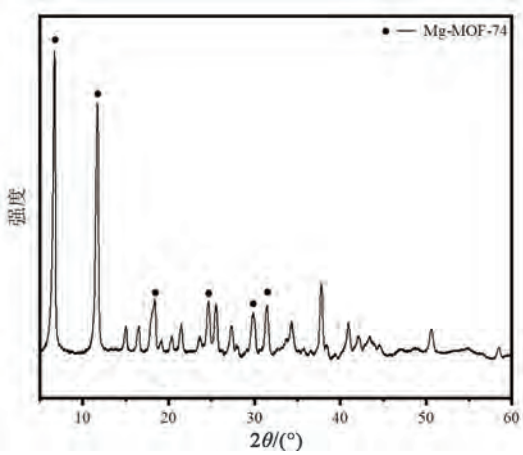


图 7 Mg-MOF-74 的 X 射线衍射图
Fig.7 X-ray diffraction of Mg-MOF-74

图 8 是制备的 Mg-MOF-74 晶体的红外谱图。谱图上有几个明显的吸收峰,其中 $3\,384\text{ cm}^{-1}$ 为不饱和 C—H 伸缩振动峰,即有机桥 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 中苯环上 C—H 键; $1\,585\text{ cm}^{-1}$ 为有机桥 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 内羧基 C=O 峰,由于共轭效应影响向高波数区域移动; $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 为芳环内 C=C 双键峰; $1\,210\text{ cm}^{-1}$ 处峰为 C—N 键,但键强度相对低一些; $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 峰为芳环 C—H 键面外弯曲振动吸收峰。红外光谱图中并未发现饱和 C—H 键 ($2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$) 和水的 O—H 伸缩振动键 ($3\,200\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$),说明实验制备的产物状况良好,而且后处理后只残留较少部分的客体分子,后处理情况较好。

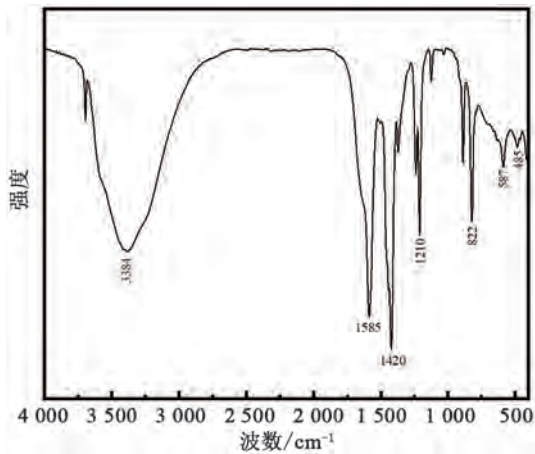
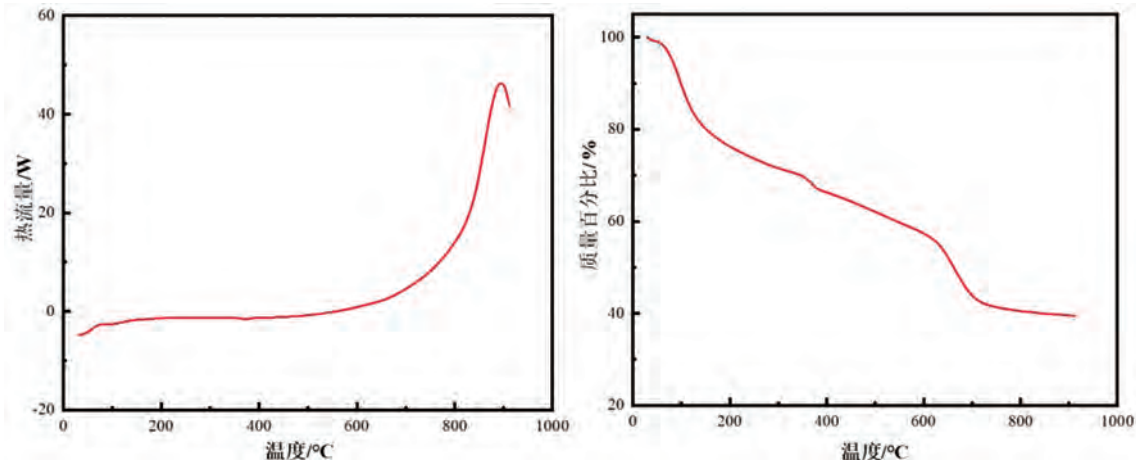


图 8 Mg-MOF-74 晶体的红外谱图

Fig.8 Infrared spectrum of Mg-MOF-74 crystal

图 9 为 100 ℃ 真空干燥条件下所制备 Mg-MOF-74 晶体的差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析 (TGA) 曲线。测试速度为 10 ℃/min, 温度范围为 25~875 ℃, 氮气保护。由 TGA 曲线可知, Mg-MOF-74 的热失重过程主要分两个阶段。热失重第一阶段, 即 323~998 ℃, 样品缓慢失重, 从 4.93 mg 降至 4.21 mg, 失重率约为 14.45%, 此阶段为溶剂客体分子挥发。从 400 ℃ 开始, 样品出现明显失重现象, 从 4.21 mg 降至最后的 1.94 mg, 失重率约为 60.502%, 此阶段为孔道坍塌, 样品裂解阶段。从图像及数据可知, Mg-MOF-74 具有良好的热稳定性。



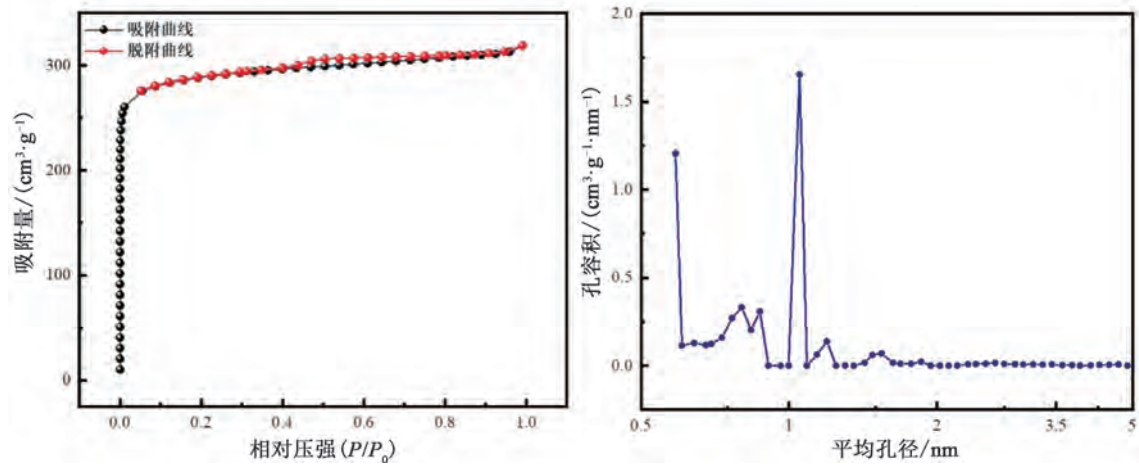
(a) Mg-MOF-74 差示扫描量热法曲线

(b) Mg-MOF-74 热重分析曲线

图 9 Mg-MOF-74 晶体的热失重曲线

Fig.9 Thermogravimetric curves of Mg-MOF-74 crystal

图 10(a) 是 Mg-MOF-74 材料的 N₂ 吸/脱附曲线及孔径分布图。由图 10(a) 可知, 在相对压力 $P/P_0 \leq 0.05$ 处, 吸附量迅速增加, $P/P_0 \geq 0.05$ 吸附量呈缓慢增加的趋势, 为典型的 I 型等温线。N₂ 吸附等温线和脱附等温完全可逆, 证实其结构具有稳定的孔隙。由图 10(b) 的孔径分布图并结合结构参数表可知, 该材料孔径在主要分布在 2 nm 以下, 说明 Mg-MOF-74 是微孔材料。将 BET 模型应用于 $0.03 \leq P/P_0 \leq 0.05$, 得到的 BET 比表面积 1 338 m²/g。



(a) Mg-MOF-74 的 N_2 吸附-脱附等温线

(b) Mg-MOF-74 的孔径分布图

图 10 Mg-MOF-74 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig.10 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of Mg-MOF-74

表 6 为实验制备的 Mg-MOF-74 晶体的孔结构参数,实验测试所得 Mg-MOF-74 材料的 BET 吸附比表面积约为 $882\text{ m}^2/\text{g}$ 左右,朗格谬尔(Langmuir)比表面积约为 $1\,338\text{ m}^2/\text{g}$ 。

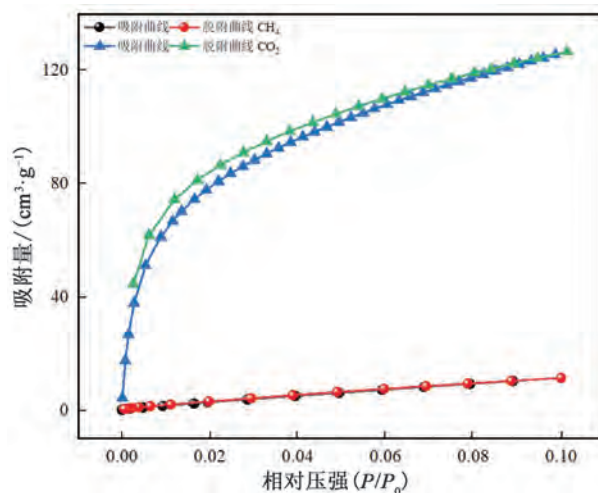
表 6 Mg-MOF-74 的孔结构参数

Table 6 Pore structure parameters of Mg-MOF-74

样品名称	BET 吸附比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Langmuir 吸附比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Mg-MOF-74	882.048 4	1 338	0.482 783	0.085 996	0.085 996

3.3 材料的气体吸附性能

图 11 是 Mg-MOF-74 对 CH_4 和 CO_2 的吸脱附曲线,吸附初期 Mg-MOF-74 快速吸附气体,是因为吸附开始时,Mg-MOF-74 中存在大量活性位点能够快速吸附 CO_2 分子,随着吸附位点减少,吸附减慢,后期基本达到饱和。Mg-MOF-74 吸附 CO_2 是物理吸附,材料与吸附质分子依靠范德瓦耳斯力和静电相互作用结合,吸附剂与分子间作用力较弱,温度升高吸附质发生脱附。这可能是由于压力越大气体动能越大,越不易被 Mg-MOF-74 中的孔道所束缚,更有利于气体吸附。 CO_2 吸附是常温下的物理吸附过程,主要依靠两种方式进行吸附。一种是开放金属位点通过静电力吸附 CO_2 分子,而另一种是微孔结构通过范德瓦耳斯力吸附 CO_2 分子。吸附过程如下:Mg-MOF-74 由于存在中孔/大孔通道,可以充当高速通道,将 CO_2 组分快速输送到 Mg-MOF-74 进行吸附,同时 Mg-MOF-74 微孔和 CO_2 分子之间产生了良好的相互作用,从而提高了 CO_2 吸附能力。相比于 CH_4 气体,在相同条件下,Mg-MOF-74 对 CO_2 的亲合力更大,除此之外, CO_2 的高极化率和四极矩也使其与吸附剂的相互作用强于 CH_4 ,因此 CO_2 的吸附优于 CH_4 。此外,与 CO_2 分子(0.33 nm)相比, CH_4 的动力学直径较大(分别为 0.365 和 0.380 nm),这可能会进一步阻碍 CH_4 向 Mg-MOF-74 的扩散。所有这些因素导致 Mg-MOF-74 对 CO_2 的选择性高于 CH_4 ,这对实际应用非常有利。总的来说,Mg-MOF-74 是一种很有前途的 CO_2 吸附材料。

图 11 Mg-MOF-74 对 CH₄ 和 CO₂ 的吸脱附曲线Fig.11 Absorption-desorption curves of Mg-MOF-74 for CH₄ and CO₂

通过模拟得到的结论为,在 0.5 MPa、25 °C 的条件时混合气体相对浓度主要集中在 Mg-MOF-74 内部,其中 CH₄ 气体的峰值浓度约达 22 cm³/g,CO₂ 气体的峰值浓度约达 38 cm³/g,约为 CH₄ 气体峰值浓度的 1.5 倍。而实验证明 Mg-MOF-74 在 25 °C、0~0.1 MPa 的压强下,其对 CO₂ 的吸附选择性要远远高于对 CH₄。实验的结果比模拟得到的结果要更好,其原因是模拟只考虑到了分子间作用力即范德瓦耳斯力,而且模拟中为 CO₂ 和 CH₄ 的混合气体,同样也能表明 Mg-MOF-74 有较好的 CO₂ 和 CH₄ 的吸附分离能力。

4 结论

利用分子动力学模拟,我们得出了在 0.5 MPa、25 °C 的条件下,Mg-MOF-74 对 CO₂ 有很好的吸附能力,而且对 CO₂ 的吸附能力约是 CH₄ 的 1.5 倍。通过水热法制备 Mg-MOF-74 具有很高的比表面积及良好的 CO₂/CH₄ 分离性能。实验结果进一步验证了分子动力学的模拟结果。综上所述,利用 Mg-MOF-74 作为 CO₂ 的吸附剂具有很大的应用潜力,这为 Mg-MOF-74 吸附剂在 CO₂ 气体分离及 CO₂ 吸附的应用领域提供了一种新的研究思路,该材料也可用于其他领域,如储能材料、光催化、医学等领域,有较大的发展空间。

参考文献:

- [1]朱敏. MOF-74 在天然气净化脱 CO₂ 中的分子模拟与实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- [2]刘梅,戴涛涛. 我国天然气资源现状与发展前景初探[J]. 石化技术, 2020, 27(9): 52-53.
- [3]姜德金. 天然气脱除 CO₂ 方法的比较[J]. 化学工程与装备, 2022(2): 49-50. DOI: 10.19566/j.cnki.cn35-1285/tq.2022.02.023.
- [4]刘增欣,王依军,郝春莲,等. Zn/Cu 单晶转换 MOF 材料的 CO₂/CH₄ 分离性能研究[J]. 化工学报, 2021, 72(S1): 546-553. DOI: 10.11949/0438-1157.20200287.
- [5]CHEN M, WANG Z W. A microporous calcium-based MOF for separation of CH₄ from C₂ hydrocarbons and CO₂[J]. Polyhedron, 2021, 208: 115438. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115438.
- [6]BERNARD F H, RICHARD R, DAMIAN A S. Ein unendlich ausgedehntes 3D-Netzwerk mit α -Polonium-artiger Struktur aus einem Liganden mit sechs Imidazolresten und oktaedrisch koordinierten Metallionen[J]. Angewandte Chemie, 1997, 24(109): 2861-2863. DOI: 10.1002/ange.19971092408.

- [7] KAMONTHIP S, KANJANA M, PENWISA P, et al. Preparation of Cu-BTC/PVA Fibers with Antibacterial Applications[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19: 1373-1378. DOI: 10.1007/s12221-018-8072-8.
- [8] GAO Z Y, LIANG L, ZHANG X, et al. Facile one-pot synthesis of Zn/Mg-MOF-74 with unsaturated coordination metal centers for efficient CO₂ adsorption and conversion to cyclic carbonates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 61334-61345. DOI: 10.1021/acsami.1c20878.
- [9] ROWSELL J L C, MILLWARD A R, PARK K S, et al. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(18): 5666-5667. DOI: 10.1021/ja049408c.
- [10] WONG-FOY A G, MATZGER A J, YAGHI O M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3494-3495. DOI: 10.1021/ja058213h.
- [11] 汤洋. Co-MOF-74 的合成及其 CO₂ 气体吸附分离的模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [12] 王毅, 熊启钊, 陈杨, 等. 钴基金属有机骨架材料用于氨吸附性能的研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(4): 1772-1780. DOI: 10.11949/0438-1157.20220021.
- [13] DONG X H, XU W J, LIU R J, et al. Insights into adsorption and diffusion behavior of shale oil in slit nanopores: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 359: 119322. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119322.
- [14] 张雨珂, 刘倩, 段媛媛, 等. 基于 MOFs 材料的低碳烃(C₁~C₃)分离研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(8): 4288-4302. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-2037.
- [15] 白鹤鹤, 彭章娥, 黄栩淳, 等. 基于蒙特卡洛方法的苯在沸石中的吸附特性模拟研究[J]. *应用技术学报*, 2022, 22(1): 56-60.
- [16] KISHOR R, GHOSH A K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 882-890. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.039.