

文章编号:1000-2367(2023)02-0091-11

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.02.011

苯/水在不同 MOFs 结构材料上的竞争吸附性能研究

潘婷婷,刘芳,王建成,鲍卫仁,胡江亮,王兵

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室;煤科学与技术教育部重点实验室,太原 030024)

摘要:通过溶剂热法合成了 4 种不同骨架性质的金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs) MIL-101, MIL-Z1, A520 和 Zr-Fuma, 表征了其物化性质和结构, 结合静态吸附、动态吸附测试研究了苯、水在 MOFs 上的吸附行为。结果表明, MIL-101 的高比表面积是其具有最高苯饱和吸附量的关键因素; 根据理想吸附溶液理论(Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST), 具有配位饱和结构、弱极性的 MIL-101, MIL-Z1, A520 对苯/水表现出良好的竞争吸附选择性, 其中超微孔 A520 的选择性高达 12.7, 具有最佳低浓度苯的捕获能力; 动力学拟合显示苯吸附主要符合准一级动力学, 为物理吸附, 水的吸附符合准二级动力学, 以化学吸附为主, 但缺陷位的存在使得 Zr-Fuma 对苯吸附以化学吸附为主; 苯和水对 MOFs 再生能力的影响不同, 水对再生性的影响更大。

关键词: MOFs; 苯吸附; 水吸附; 吸附机制

中图分类号: X511; TQ424

文献标志码: A

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是形成 PM_{2.5}, O₃ 的重要前驱物, 对生态环境和人体健康会产生严重危害^[1-3]。随着环境保护要求的不断提高, VOCs 已成为协同治理大气污染的关键污染物之一^[4]。苯系物是一类典型的 VOCs, 其来源广泛、毒性大, 臭氧生成潜势贡献度高, 是环境治理领域的重要研究热点之一。在各种 VOCs 治理方法中, 吸附法因经济高效且易与其他技术耦合形成组合工艺而成为最有效的方法之一, 其核心为吸附剂的开发。目前主流商用吸附剂为活性炭和分子筛, 活性炭具有较好的广谱适用性, 但吸附量低, 易燃, 存在安全隐患; 沸石分子筛阻燃性好, 但适用性较差, 且调控能力有限。MOFs 作为一种新型多孔材料, 具有比表面积大、吸附量高、性质易调控、孔隙度高等优势, 在 VOCs 的应用分离方面展现出良好的应用前景。VOCs 在 MOFs 上有多种吸附机制, 主要包括开放的金属位、 π -络合效应、静电作用、酸碱作用、 π - π 堆叠、氢键及范德华作用等^[5-6], 这些吸附作用与 MOFs 的骨架性质(配体、金属节点、孔尺寸、配位饱和度和官能团等)密切相关。通常调控 MOFs 性质的手段有配体和金属的选择、后修饰、异质物担载、不饱和位构建、金属节点取代等。对比各种手段的优缺点, 发现针对吸附质特点, 选择合适的配体和金属是最简单有效的一种方法。另外, MOFs 在应用于 VOCs 吸附治理时, 无处不在的水分子会进攻 MOFs 的配位节点, 与 VOCs 分子形成竞争吸附, 进而导致 MOFs 的吸附性能下降。因此高吸附量、高选择性的吸附剂的开发仍具有一定的挑战性。基于此, 本文针对苯吸附的特点, 采用不同极性的芳香类配体, 通过调变其金属节点的性质, 制备了 4 种不同骨架性质的 MOFs。其中, MIL-101 和 MIL-Z1 采用了相同的金属(铬), 配体分别为对苯二甲酸和 1,4-萘二甲酸, Zr-Fuma 和 A520 则选用相同的配体反丁烯二酸, 金属分别为锆和铝。通过对不同 MOFs 物化性质及苯、水吸附性能进行评价分析, 结合动力学拟合和苯/水吸附选择性计算, 得到了不同 MOFs 对苯、水的吸附性能及苯/水吸附选择性的一般规律, 深入探究了不同 MOFs 的吸附机制, 为 MOFs 的性能考察及筛选提供一定的思路。

收稿日期:2022-06-09; **修回日期:**2022-06-18.

基金项目:国家自然科学基金(22206148); 山西省应用基础研究计划重点自然基金项目(201901D111003(ZD)); 山西省重点研发计划社会发展项目(201903D311005).

作者简介:潘婷婷(1998-), 女, 安徽六安人, 太原理工大学硕士研究生, 研究方向为气体吸附与分离, E-mail: ptt2649220600@163.com.

通信作者:胡江亮, E-mail: hujiangliang@tyut.edu.cn.

1 实验

1.1 MOFs 制备

MOFs 的合成过程在文献[7-10]的基础上进行了一定的改进,具体如下:

MIL-101 的合成步骤:将 5 mmol 九水合硝酸铬和 5 mmol 对苯二甲酸加入到 25 mL 0.05 mmol/L 的乙酸钠溶液中,搅拌均匀后程序升温至 190 °C,反应 16 h,抽滤、乙醇洗涤,100 °C 干燥 12 h,加入 60 mL 无水乙醇,100 °C 继续反应 20 h,抽滤、洗涤,100 °C 干燥 12 h,得到 MIL-101.

MIL-Z1 的合成步骤:将 5 mmol 的九水合硝酸铬、5 mmol 的 1,4-萘二甲酸、2.5 mmol 冰醋酸、2.5 mmol 氢氟酸和 45 mL 去离子水混合,后续步骤同上,得到 MIL-Z1.

A520 的合成步骤:将 7.8 mmol 反丁烯二酸、5.4 mmol 铝酸钠溶于 50 mL 的去离子水中,90 °C 反应 30 min,抽滤、洗涤,30 °C 干燥 12 h,得到 A520.

Zr-Fuma 的合成步骤:将 5.15 mmol 氯化锆和 15.5 mmol 反丁烯二酸溶于 50 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶液中(体积比为 1:1),搅拌均匀后滴加 2 mL 甲酸,继续搅拌 10 min,程序升温至 120 °C,反应 24 h,抽滤、洗涤,乙醇浸泡 24 h 后抽滤,100 °C 干燥 12 h,得到 Zr-Fuma.

所有样品在测试前需放入真空烘箱,150 °C 真空活化 12 h.

1.2 吸附测试

1.2.1 静态吸附性能测试

采用贝士德 3H-2000PW 多站重量法蒸汽吸附分析仪测量样品对苯和水的静态吸附容量.该吸附仪的吸附质仅为单一组分,通过微量天平称量吸附剂在各分压下吸附前后的质量来测定材料的吸附量,从而得到材料的吸附等温线.相对压强 P/P_0 高于 0.9 时,吸附质可能会在吸附剂和盛装样品的吊篮上发生冷凝,影响测试精度,因此饱和吸附量取 $P/P_0=0.9$ 时的数据.

1.2.2 动态吸附性能测试

吸附剂的动态吸附性能测试在实验室自制的固定床吸附设备中进行.将样品压片粉碎过筛(40~60 目),压片所用压强为 4 MPa,然后将筛选过的颗粒装填到内径为 4 mm 的不锈钢管内,150 °C, N_2 吹扫 3 h 活化,冷却至 25 °C 后,切换至流量为 70 mL/min 的苯和 N_2 原料气(测试时苯浓度均调至 8.93 mmol/m³)进行吸附测试.出口苯浓度采用气相色谱检测,间隔一定时间记录一次得到吸附穿透曲线.

2 结果与讨论

2.1 MOFs 表征

图 1(a)为实验合成 MOFs 的 XRD 谱图,与文献[7-10]对比后发现在合成材料的 XRD 谱图中均出现了各 MOFs 的主要特征衍射峰,且与文献中 MOFs 的 XRD 谱图一致,说明成功制备了 4 种具有良好晶态结构的 MOFs 材料.

图 1(b)为 MOFs 的红外谱图,在 MIL-101 的红外谱图中,1 404 cm⁻¹处对应于对称 O—C—O 振动峰,说明 MIL-101 骨架内存在二羧酸盐,600~1 600 cm⁻¹之间的谱带为苯环的峰,1 508 cm⁻¹处的峰为对苯二甲酸中苯环的 C=C 的拉伸振动峰,1 160,1 017,884 和 750 cm⁻¹处对应芳环中 C—H 的变形振动峰^[11]. MIL-Z1 的红外谱图与 MIL-101 具有一定的差别,O—C—O 的峰在 1,4-萘二甲酸中出现在 1 415 cm⁻¹处,1 460 cm⁻¹处为 C—H 的弯曲振动峰,783 cm⁻¹处对应 C—H 平面外振动峰^[12]. A520 的红外谱图中,3 440 cm⁻¹处的峰为自由水的—OH 拉伸振动峰或样品中—OH 官能团的特征峰,1 607 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹处为富马酸中羧基的对称和不对称拉伸振动峰,位于 480~1 200 cm⁻¹范围内的多个谱带则为八面体中 Al—O 振动的显著特征峰^[13]. Zr-Fuma 的红外谱图中,1 300~1 600 cm⁻¹为羧基官能团的特征谱带,494 cm⁻¹处为 Zr—O 的拉伸振动峰^[14].

图 1(c,d)分别为 MOFs 的 N_2 吸脱附等温线以及由 DFT 理论计算得到的孔径分布,表 1 为材料的比表面积和孔体积.由图 1(c)可知,4 种 MOFs 在低压下对 N_2 的吸附量迅速增加,证实了 MOFs 结构中微孔的

存在,这有利于与吸附质产生强相互作用;当相对压强达到 0.8 以上,吸附量又迅速增加,说明结构中存在由纳米颗粒堆积形成的新孔隙,引起吸附量再次增加.对比 4 种 MOFs 材料,MIL-101 的比表面积和孔体积最大,可达 $2\,993\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.52\text{ cm}^3/\text{g}$.

热稳定性是金属有机骨架材料作为吸附剂应用的一个重要因素,因此对所制备的 MOFs 进行了热重分析.样品的热失重曲线和失重速率曲线如图 1(e,f)所示,4 种 MOFs 都存在由于溶剂分子的脱除和骨架坍塌造成的失重,但 MIL-101,Zr-Fuma 在骨架坍塌之前出现了新的失重阶段($\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$),MIL-101 是由于吸附的溶剂分子从骨架结构中脱除造成的失重,而 Zr-Fuma 则是由于孔道中的甲酸和 *N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-Dimethylformamide,DMF)的脱除造成的失重.对比发现,4 种 MOFs 的初始分解温度依次为 $\sim 285\text{ }^\circ\text{C}$ (Zr-Fuma) $<$ $\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$ (MIL-Z1) $<$ $\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ (MIL-101) $<$ $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ (A520),热解中心温度依次为 $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ (Zr-Fuma) $<$ $\sim 415\text{ }^\circ\text{C}$ (MIL-Z1) $<$ $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ (MIL-101) $=$ $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ (A520),此时失重速率曲线出现了最大失重峰.综上可知,4 种 MOFs 的热稳定性均高于 $280\text{ }^\circ\text{C}$,具有良好的热稳定性.

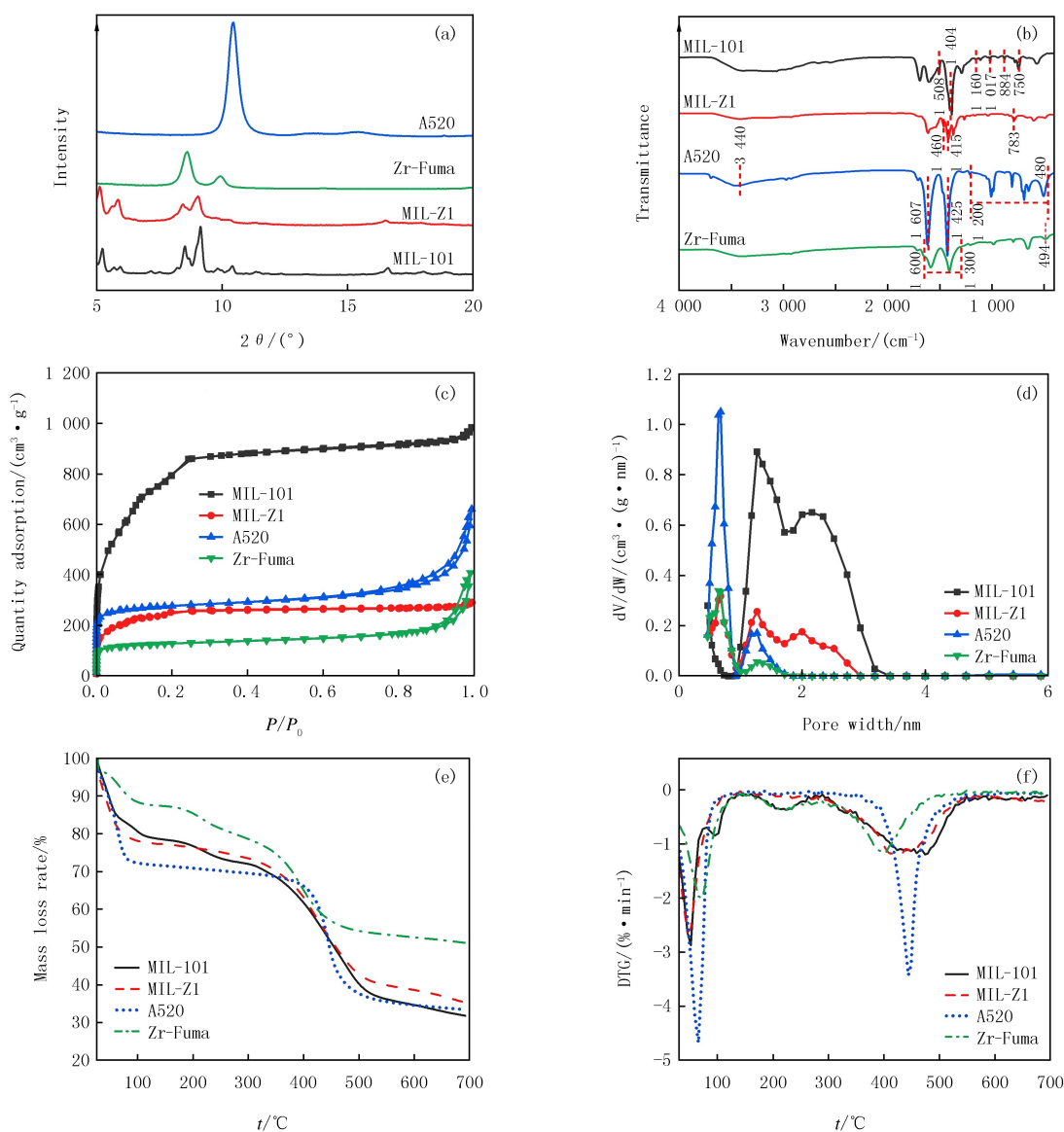


图1 MOFs的XRD谱图(a),FT-IR谱图(b), N_2 吸附等温线(c),DFT孔径分布图(d),热失重曲线(e)和失重速率曲线(f)

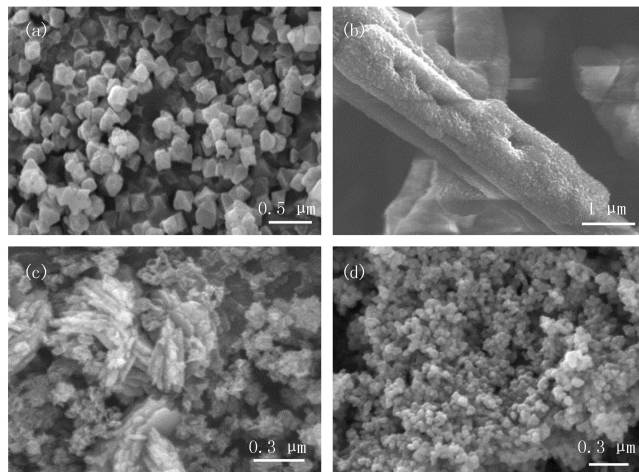
Fig.1 XRD spectra(a),FT-IR spectra(b), N_2 adsorption and desorption isotherms(c),pore size distributions by using DFT model(d),TG curves(e) and DTG curves(f) of MOFs

表 1 MOFs 的比表面积及孔体积

Tab. 1 Surface area and pore volume of MOFs

样品	BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Langmuir 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MIL-101	2 993	2 577	1.52	1.18
MIL-Z1	925	893	0.45	0.36
A520	1 070	1 143	1.02	0.34
Zr-Fuma	486	520	0.63	0.14

图 2 为 4 种 MOFs 的 SEM 图像。MIL-101(图 2(a))的形貌主要为八面体结构,颗粒粒径分布基本均匀,约为 250~350 nm。MIL-Z1(图 2(b))则是棒状结构,部分颗粒中含有缺陷,和文献[8]制备的 MIL-Z1 有一定的区别,原因可能是晶化温度低,导致晶体在成核过程中发生了聚集。A520 的形貌分布(图 2(c))分为两种,一种为小颗粒发生了团聚,另一种为薄的纳米片堆积而成,薄片的厚度范围为 10~28 nm。这种片状结构有利于 MOFs 具有更多裸露的吸附位点,可增加与吸附质分子的有效接触。Zr-Fuma(图 2(d))的晶体形貌为八面体并且形态致密,但是晶体存在一定的缺陷,粒径不到 100 nm。



(a)MIL-101; (b)MIL-Z1; (c)A520; (d)Zr-Fuma.

图2 MOFs的SEM图

Fig. 2 SEM images of MOFs

2.2 静态吸附性能

图 3(a,b)分别为 4 种 MOFs 的苯和水吸附等温线。MOFs 的苯、水饱和和吸附量及其单位比表面积吸附量(饱和吸附量与 BET 比表面积的比值)如表 2 所示。为了明确 MOFs 在吸附过程中的吸附情况,将 MOFs 的部分分压下的吸附量与其饱和吸附量进行对比,得到了各个分压点的吸附量占比,如表 3 所示。由图 3(a)可知,在低压情况下,4 种 MOFs 对苯的吸附量均达到较高水平,结合表 3 可以看出,中低压下 MOFs 对苯的吸附量变化较小,表明结构中存在的微孔对苯产生的强相互作用能够实现 MOFs 对苯的高效快速吸附。对比几种 MOFs 的苯饱和吸附量,可以发现 MIL-101 的苯饱和吸附量最大,静态吸附性能最优,低压下的吸附量与饱和吸附量的比值可达 0.85 以上,吸附很快达到平衡。结合其骨架性质特点,认为 MIL-101 具有最大饱和吸附量和较快吸附速率可归因于以下 3 点。(1) MIL-101 比表面积大、孔隙率高。MIL-101 具有近 3 000 m^2/g 的比表面积,能够为吸附过程提供更多的场所,增加吸附剂与吸附质分子之间相互作用的概率,从而使较多的苯分子进入孔道内,同时其孔隙率高,苯分子进入孔道后继续填充,苯分子的吸附从微孔吸附转为了多层吸附,而大的孔隙结构使 MIL-101 能够容纳更多的苯分子;(2) π 络合作用。MIL-101 的金属不饱和位及芳香类配体,能够与苯分子形成金属- π 以及 π - π 络合相互作用,从而高效快速地吸附苯分子;(3) 苯分子之间存在 π - π 堆叠作用。MIL-101 的孔径大于苯分子的动力学直径,能够允许更多的苯分子进入到孔道内,苯分子间存在的 π - π 相互作用促使了苯分子之间发生堆叠,从而促进对苯的吸附^[15]。

由图 3(b)可知,MIL-101, MIL-Z1, A520 对水的吸附等温线与苯的吸附等温线呈现不同的形状,表明对苯和水的吸附行为不同。如表 3 所示, MIL-101, MIL-Z1 和 A520 在低压下的吸附量与饱和吸附量的比值均较小,表明在低压下对水的亲和力较弱,无法对水进行一个高效的吸附;当压力上升至中高压条件下,3 种 MOFs 的水吸附量急剧增大,且具有明显的拐点,吸附等温线呈“S”型;Zr-Fuma 在中低压条件下的水吸附量没有较大的变化,对水的单位比表面积吸附量高于其他 MOFs,表明对水的吸附作用较强。这 4 种 MOFs 表现出不同的水吸附性能,归因于 MOFs 的配体极性、孔径、开放金属位点的不同^[16-18]。具体原因如下:

(1)配体极性.MIL-101 的配体为苯环,MIL-Z1 配体为萘环,萘环与苯环相比,极性更小,而 A520 与 Zr-Fuma 的配体为不饱和烯烃.几种配体极性由小到大依次为不饱和烯烃、苯环、萘环;极性小,与水的相互作用力弱,由此降低了 MOFs 对水的吸附性能.(2)缺陷位点.Zr-Fuma 对水的亲和力较强的原因可能是在合成过程中产生了较多的缺陷位点,对水具有强吸附作用,同时具有的笼状结构使得水分子能够在笼中通过分子间氢键作用形成团簇,因此表现出较强的水吸附性能^[10].(3)金属团簇.Zr-Fuma 的金属团簇为 $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C)_{12}$,其末端具有的羟基能够通过氢键作用吸引水分子,吸附作用较强^[19].

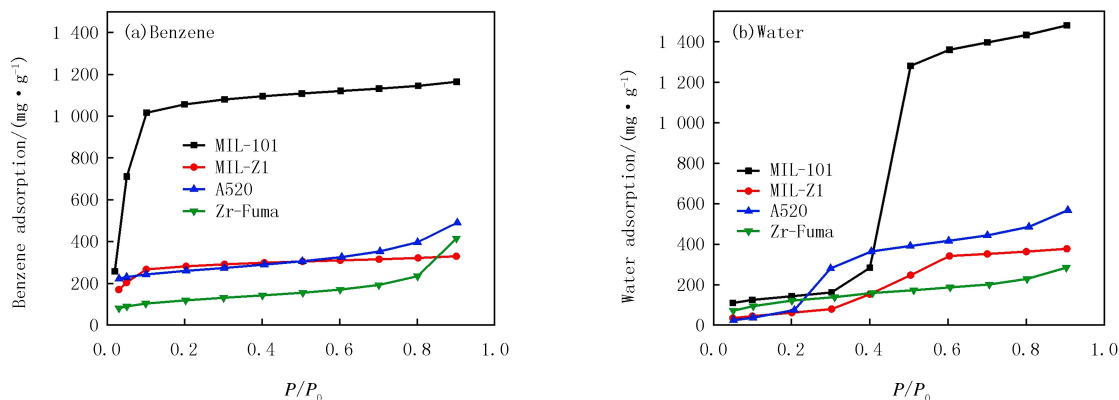


图3 25 °C下MOFs的吸附等温线
Fig.3 Adsorption isotherms of MOFs at 25 °C

表 2 MOFs 的饱和吸附量及其单位比表面积吸附量

Tab. 2 Adsorption capacity of MOFs and their adsorption capacity per unit specific surface area

样品	饱和吸附量/(mg · g ⁻¹)		单位比表面积吸附量/(mg · m ⁻²)	
	苯	水	苯	水
MIL-101	1 165.14	1 292.67	0.389 3	0.431 9
MIL-Z1	330.04	377.57	0.356 8	0.408 2
A520	490.97	568.23	0.458 9	0.531 1
Zr-Fuma	415.45	284.85	0.854 8	0.586 1

表 3 MOFs 在不同 P₀/P₁ 下对苯和水的吸附量与饱和吸附量的比值

Tab. 3 Ratio of the adsorption of benzene and water by MOFs at different P₀/P₁ to the adsorption capacity

样品	P ₀ /P ₁ =0.1		P ₀ /P ₁ =0.2		P ₀ /P ₁ =0.4		P ₀ /P ₁ =0.8	
	苯	水	苯	水	苯	水	苯	水
MIL-101	0.873 0	0.064 8	0.907 2	0.083 1	0.940 4	0.398 7	0.983 2	0.969 6
MIL-Z1	0.810 2	0.119 1	0.855 2	0.164 8	0.906 1	0.406 8	0.976 5	0.963 6
A520	0.495 5	0.065 5	0.530 5	0.132 4	0.591 0	0.641 3	0.809 2	0.855 2
Zr-Fuma	0.250 2	0.332 4	0.287 4	0.428 0	0.344 5	0.559 9	0.565 3	0.803 4

2.3 苯/水吸附选择性计算

通过 IAST 模型预测了吸附剂对苯/水的吸附选择性,苯和水的物质的量之比为 1 : 1,其中二元体系的

吸附选择性可定义如下^[20]: $S_{\text{吸附}, \frac{1}{2}} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)\left(\frac{y_2}{y_1}\right)$, 式中, y_1 和 x_1 分别表示气相和吸附相中组分 1 的摩尔分数, y_2 和 x_2 分别表示气相和吸附相中组分 2 的摩尔分数.

首先,采用 Dual-Site Langmuir-Freundlich(DSLF)模型^[21]对 4 种 MOFs 进行拟合,模型具体如下: $Q =$

$$Q_{m1} \frac{b_1 P^{\frac{1}{n_1}}}{1 + b_1 P^{\frac{1}{n_1}}} + Q_{m2} \frac{b_2 P^{\frac{1}{n_2}}}{1 + b_2 P^{\frac{1}{n_2}}}, Q_{m1} \text{ 是吸附位点 1 的饱和吸附量 (mg/g), } Q_{m2} \text{ 是吸附位点 2 的饱和容}$$

量(mg/g), b_1 是吸附位点 1 的亲系数(1/kPa), b_2 是吸附位点 2 的亲系数(1/kPa), n_1 和 n_2 是与理想均匀表面的偏差. 拟合结果如表 4 所示, 可以发现 DSLF 模型具有很好的拟合效果($R^2 > 0.99$).

表 4 苯和水在 MOFs 上吸附等温线上的 DSLF 方程拟合参数

Tab. 4 DSLF equation fitting parameters for adsorption isotherms of benzene and water on MOFs

吸附质	参数	MIL-101	MIL-Z1	A520	Zr-Fuma	吸附质	参数	MIL-101	MIL-Z1	A520	Zr-Fuma
水	Q_{m1}	1 032.282 8	335.144 0	364.593 8	161.903 1	苯	Q_{m1}	1 077.383 2	230.662 5	305.540 6	320.230 1
	b_1	0.010 9	0.140 6	0.540 0	3.331 9		b_1	4.638 0	3.150 3	3.601 4	0.449 0
	$1/n_1$	15.616 1	5.574 1	1.513 4	0.799 3		$1/n_1$	2.099 6	0.455 0	0.315 0	0.292 8
	Q_{m2}	319.732 1	42.015 0	203.278 2	120.166 6		Q_{m2}	52.845 0	99.898 7	185.949 6	130.794 4
	b_2	0.652 9	99.999 7	79.923 3	0.174 2		b_2	1.541 3	2.608 0	0.003 7	0.000 4
	$1/n_2$	0.541 3	1.422 5	61.242 6	2.226 4		$1/n_2$	$1.470 2 \times 10^{-15}$	2.883 4	2.381 4	3.211 2
	R^2	0.999 6	0.994 6	0.999 1	0.999 5		R^2	0.996 9	0.993 2	0.999 5	0.999 8

通过 IAST 模型计算不同压强下 MOFs 对苯/水的吸附选择性, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, Zr-Fuma 对苯/水的吸附选择性在不同压强下均较低, A520 的吸附选择性在压强较低时较好, 高达 12.7, 但随着压强的增大, 其苯/水吸附选择性急剧下降; MIL-101 与 MIL-Z1 的选择性随着压强的增大呈现先增加后减小的趋势, 原因在于两种 MOFs 对水的吸附等温线呈现“S”型, 有明显的拐点, 低压下对水的亲和力较弱, 而对苯的吸附量在低压下急剧增加, 苯和水的吸附行为的差异导致了苯/水吸附选择性出现了上述趋势, 两者的苯/水吸附选择性最高分别可达 7.1 和 4.6. 相比于其他 MOFs, MIL-101 的吸附选择性较好, 更易在一定压强下实现对苯的选择性吸附.

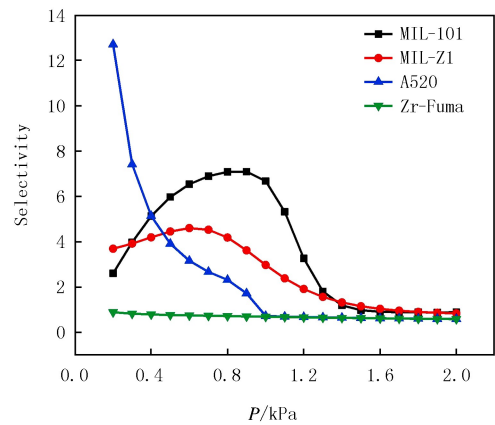


图4 IAST模型预测4种MOFs对苯和水的选择性
Fig.4 IAST model predicts the selectivity of four MOFs for benzene and water

结合上述分析, 4 种 MOFs 的吸附行为可归结如下: Zr-Fuma 对苯和水的单位面积饱和吸附量均高于其他 3 种 MOFs, 对苯、水均具有较强的相互作用, 因此苯/水吸附选择性差; MIL-101 对苯和水的单位面积饱和吸附量较小, 但其饱和吸附量远高于其他 MOFs, 同时对苯的吸附可以很快实现平衡, 对水的吸附等温线则呈现“S”型, 苯和水的吸附行为差异大, 苯静态吸附循环性能优异, 苯/水吸附选择性较好; A520 对水的单位面积饱和吸附量仅次于 Zr-Fuma, 同时苯、水饱和吸附量仅次于 MIL-101, 但苯/水吸附选择性随压强的增大有明显的下降; MIL-Z1 对苯、水的单位饱和吸附量最低, 对苯和水的吸附行为与 MIL-101 类似. 初步认为 4 种 MOFs 的吸附机制不同导致了它们的吸附行为有很大差异.

2.4 MOFs 的动态吸附性能

为了进一步探究 4 种 MOFs 的吸附行为, 进行了动态吸附实验, 考察 MOFs 对低浓度苯的捕获能力. 图 5(a, b) 分别为 4 种 MOFs 在 RH=0% 和 RH=50% 时对苯的动态穿透曲线, 可以发现不同相对湿度下 MOFs 的吸附性能有很大的区别. 由表 5 可知, RH=0% 时, A520 的穿透时间最长, 对苯的捕获能力最强, 这与 MOFs 孔径及金属节点有关. 微孔材料对 VOCs 具有很强的吸附能力, 而超微孔(尺寸 < 0.7 nm) 结构是低浓度下 VOCs 吸附的重要因素^[22]. 比较 4 种 MOFs 的孔径大小: 0.64 nm (Zr-Fuma) < 0.68 nm (A520) = 0.68 nm (MIL-Z1) < 1.26 nm (MIL-101), 可以发现 Zr-Fuma, MIL-Z1, A520 的微孔直径与苯分子较为接近. 虽然 Zr-Fuma 的孔径分布与 A520 类似, 配体相同, 但与 A520 相比, Zr-Fuma 对苯的捕获能力较差. 比较结构发现, A520 的孔径为 0.68 nm, 略大于 Zr-Fuma, 对苯分子具有较强的吸附作用的同时也更有利于苯分子的进入; A520 的比表面积和孔体积更大, 能够容纳更多的苯分子, 其片层结构也增大了与吸附质分子的有效接触, 因此 A520 对低浓度苯具有较强的捕获能力. MIL-Z1 的动态吸附性能优于 MIL-101, 比较孔径发现,

MIL-Z1 与 MIL-101 相比,具有更小尺寸的微孔结构,同时萘环会对苯分子产生更强的作用力,这更有利于对苯的捕获。

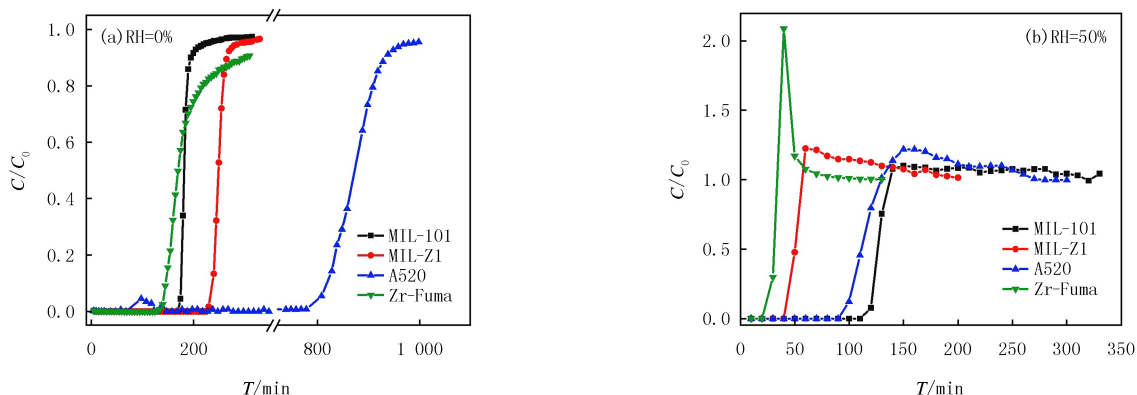


图5 不同相对湿度下MOFs的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of MOFs at different relative humidity

当 $RH = 50\%$ 时, MOFs 的吸附性能都有所下降,水的存在极大影响了 MOFs 的苯吸附性能,其中 A520 的穿透时间下降最为明显,而 MIL-101 与其他 MOFs 相比穿透时间下降程度较小,所受影响远远小于其他 3 种 MOFs,这验证了 IAST 预测苯/水选择性吸附结果.性能下降原因主要如下:A520 的金属团簇与 Zr-Fuma 类似,除金属位点能吸附水分子外,末端具有的羟基也会与水分子产生一定的相互作用,进一步吸附水分子,因此两者在含湿条件下的穿透性能下降明显.MIL-Z1 的动态吸附性能也发生了较大的变化,这可能是由于合成过程中配体与金属配位不完全,产生较多的缺陷位,更容易吸附水分子,导致其动态吸附性能受水的影响较大,穿透时间明显下降。

2.5 MOFs 吸附行为研究

吸附动力学是研究吸附剂吸附行为的重要途径.吸附动力学模型可以对吸附过程和机理进行数学描述,用准一级和准二级动力学能够描述物理吸附和复杂的物理化学吸附.准一级动力学模型^[23]: $q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$. 准二级动力学模型^[24]: $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$, 式中, k_1 (1/min) 和 k_2 (g/(mg · min)) 为吸附速率常数, q_e 和 q_t 分别表示在吸附平衡和反应时间 t (min) 的吸附量。

对 4 种 MOFs 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $P/P_0 = 0.1$ 条件下苯的静态吸附过程进行吸附动力学拟合,结果如图 6 及表 6 所示.可以发现 MIL-101, MIL-Z1, A520 在该测试条件下的吸附行为均符合准一级动力学,拟合度可达 0.9 以上,说明 MOFs 的吸附过程为物理吸附,而 Zr-Fuma 在吸附过程中,化学吸附占速率控制步骤的主导地位,吸附行为较为复杂.对比动力学参数,吸附行为符合准一级动力学的 MOFs 中, A520 对苯吸附的动力学速率常数最大,具有较高的苯吸附效率,在 $RH = 0\%$ 条件下动态吸附实验中也表现出了较好的性能。

此外,对 4 种 MOFs 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $P/P_0 = 0.05$ 条件下水的吸附过程进行动力学拟合.由图 7 与表 7 可知, 4 种 MOFs 对水的吸附过程均符合准二级动力学,拟合度均高于 0.9,表明在吸附过程中主要为化学吸附.可见与苯相比,水与 MOFs 骨架性质的相互作用更强,这主要归因于 MOFs 金属节点与水分子之间的配位及水分子之间的氢键作用.对比动力学参数大小,可以发现 MIL-Z1, A520, Zr-Fuma 的参数均大于 MIL-101. MIL-101 与水的相互作用与其他 4 种 MOFs 相比更小,在含湿条件下对苯的吸附性能受水的影响更小,这也间接说明 4 种 MOFs 在含湿条件下动态吸附和静态吸附循环实验中会表现出截然不同的结果。

表 5 不同相对湿度下 MOFs 的穿透时间

Tab. 5 Breakthrough time of MOFs at different relative humidity

样品	穿透时间/min	
	RH=0%	RH=50%
MIL-101	175	115
MIL-Z1	230	45
A520	785	95
Zr-Fuma	130	25

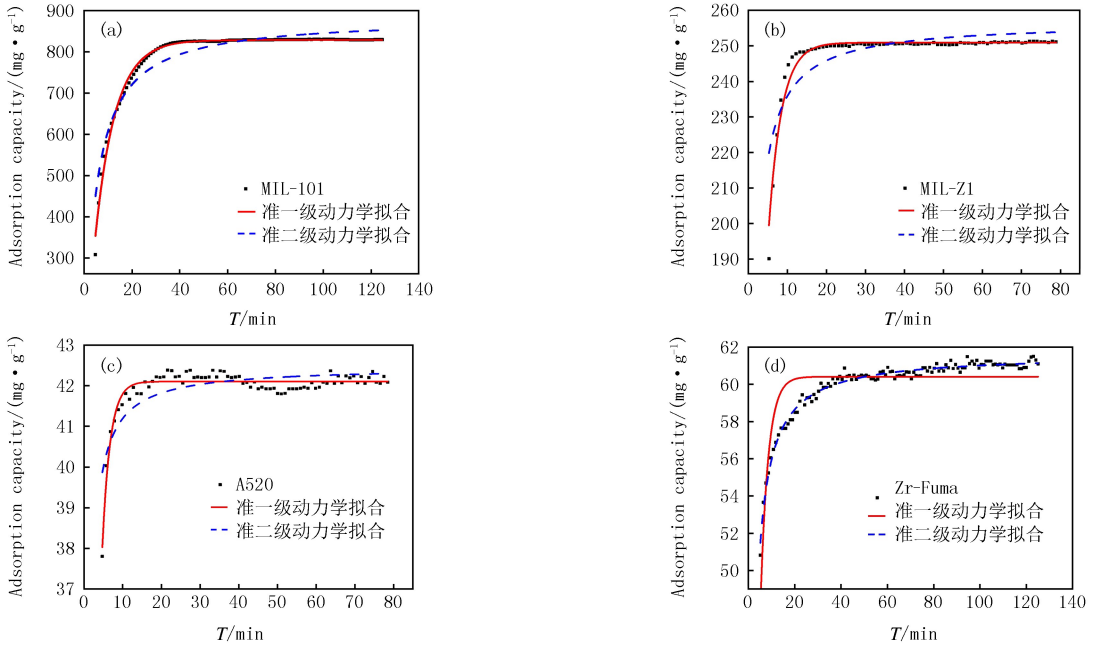


图6 MOFs的苯吸附动力学拟合(25 °C, $P/P_0=0.1$)

Fig.6 Kinetic fitting of benzene adsorption in MOFs(25 °C, $P/P_0=0.1$)

表 6 MOFs 对苯的吸附动力学拟合参数

Tab. 6 Adsorption kinetics fitting parameters of benzene on MOFs

样品	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(\min^{-1})$	R^2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot (mg \cdot \min)^{-1})$	R^2
MIL-101	828.69	0.119 0	0.991 4	883.43	$2.511 1 \times 10^{-4}$	0.917 0
MIL-Z1	250.94	0.301 9	0.963 7	256.70	0.004 4	0.786 1
A520	42.10	0.491 8	0.919 2	42.46	0.076 3	0.633 0
Zr-Fuma	60.41	0.305 3	0.712 0	61.92	0.015 9	0.981 2

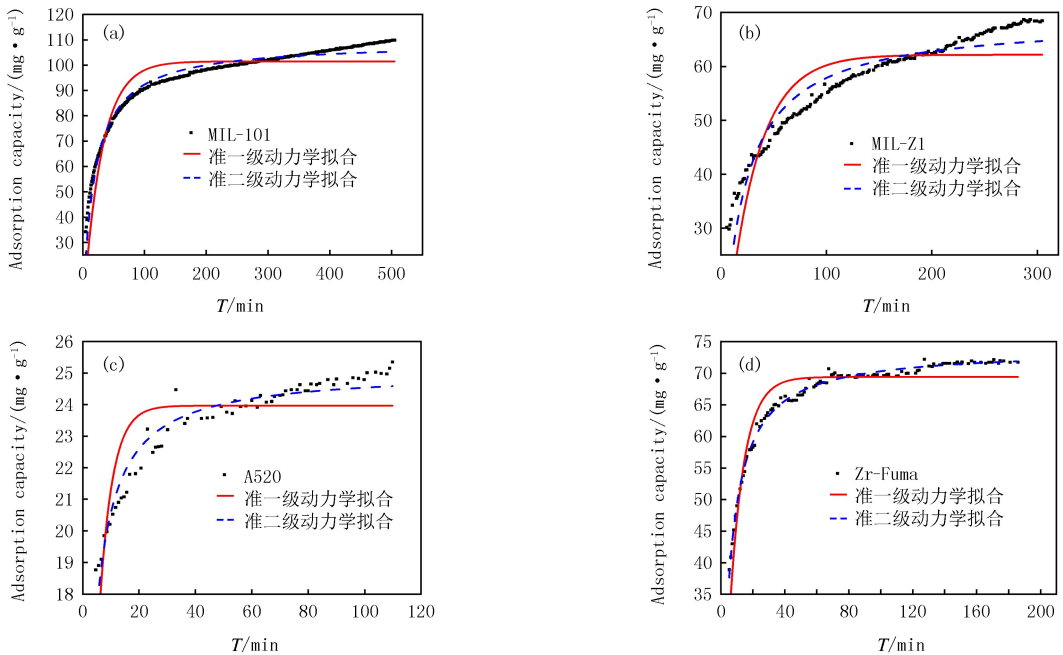


图7 MOFs的水吸附动力学拟合

Fig.7 Kinetic fitting of water adsorption in MOFs

表 7 MOFs 对水的吸附动力学拟合参数

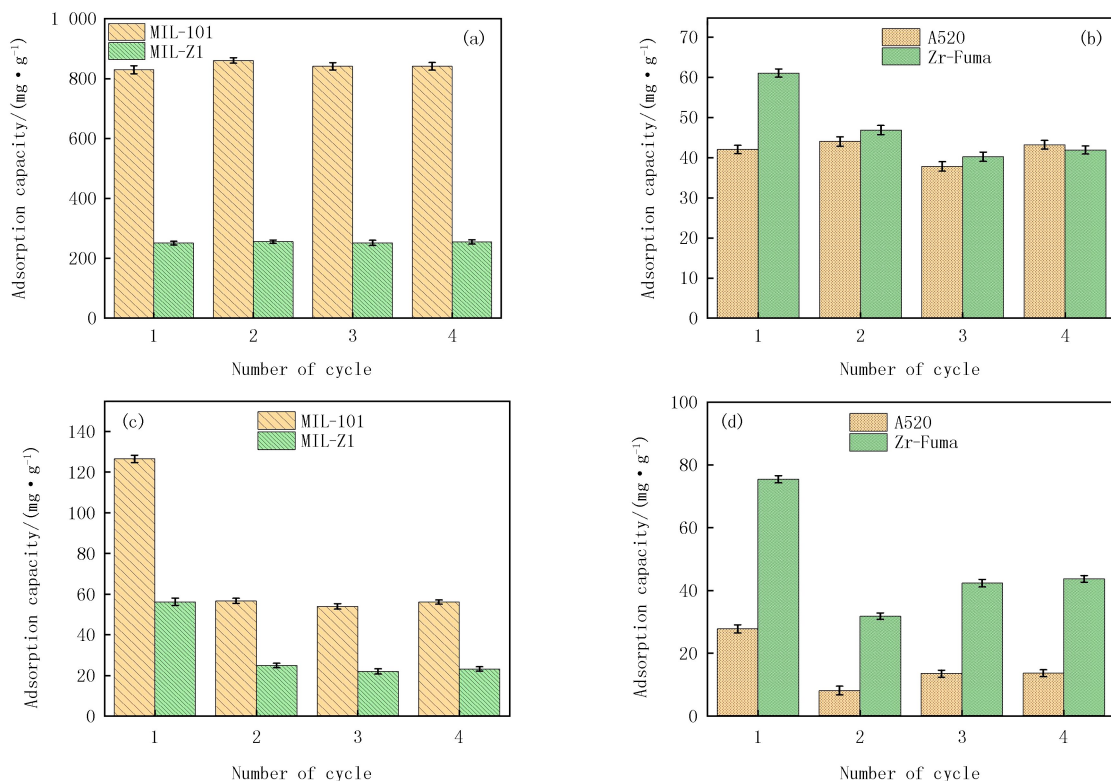
Tab. 7 Adsorption kinetics fitting parameters of water on MOFs

样品	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
MIL-101	101.50	0.033 7	0.846 1	109.13	5.03×10^{-4}	0.974 3
MIL-Z1	62.18	0.034 6	0.714 6	68.71	7.77×10^{-4}	0.900 3
A520	23.97	0.218 6	0.656 3	25.08	0.018 2	0.936 1
Zr-Fuma	69.42	0.112 8	0.901 9	73.83	0.002 7	0.993 5

2.6 MOFs 的静态吸附循环性能

对 4 种 MOFs 进行了苯的静态吸附循环实验,考察 MOFs 的循环性能.测试时设置吸附点 $P/P_0=0.1$,脱附点 $P/P_0=0.03$ 为一个循环,结束后立即进行下一次吸附和脱附实验,共进行 4 次循环.由图 8(a, b)可知, MIL-101, MIL-Z1 和 A520 在 4 次循环中吸附量基本一致,而 Zr-Fuma 的 4 次吸附量差别较大,表明除 Zr-Fuma 之外, MIL-101, MIL-Z1 和 A520 均具有良好的苯静态吸附循环性能.

对 MOFs 进行了水的静态吸附循环实验,测试时设置吸附点 $P/P_0=0.2$,脱附点 $P/P_0=0.05$ 为一个循环,结束后立即进行下一次吸附和脱附实验,共进行 4 次.由图 8(c, d)可知, 4 种 MOFs 在吸附水且经过常温真空处理后的吸附能力都有一定程度的下降,说明水和 MOFs 之间的相互作用力与苯相比更强,常温真空处理并不能实现 MOFs 良好的再生,水对 MOFs 再生性能的影响远大于苯. MIL-101 在水吸附循环之后,吸附量虽有明显的下降但其吸附性能较为稳定,优于其他 MOFs.这也证实了含湿条件下 MOFs 的动态吸附性能虽有明显下降,但 MIL-101 的吸附性能所受影响最小.



(a, b) Benzene; (c, d) Water.

图8 25 °C下MOFs的静态吸附循环性能

Fig.8 Adsorption cycling performance of MOFs at 25 °C

上述研究表明,不同骨架性质的 4 种 MOFs 对苯和水的吸附机制不同,其吸附性能也具有较大的差异. MIL-101 对苯的吸附作用主要归于其大的比表面积和孔体积,吸附的分子可以很好地进入骨架中,同时苯分

子发生堆叠,吸附量进一步提高,因此其吸附量远高于其他的 MOFs; MIL-Z1 因其所具有的配体为萘环,同时具有超微孔结构,与苯的相互作用有一定的增强; A520 因具有合适的孔径,其所具备的超微孔结构能够实现低浓度苯的高效捕获; Zr-Fuma 对苯和水的吸附是其金属位点与吸附质分子之间产生的相互作用,该作用力较强,因此对苯吸附的同时也更容易受水的影响,苯/水吸附选择性较差。

3 结 论

本文将 4 种 MOFs 材料的骨架性质与吸附性能进行关联,主要结论如下: MIL-101 具有高的比表面积和孔体积,这使其对苯有较高的饱和吸附量;而 MIL-Z1 的配体为极性更小的萘环,增强了与苯的相互作用,因此其对苯的动态捕获能力优于前者; A520 的超微孔结构是其具有对低浓度苯高效捕获能力的主要因素; Zr-Fuma 对低压下苯的静态吸附量和动态捕获能力均弱于上述 3 种 MOFs,归因于其比表面积小,同时其缺陷位与吸附质分子之间的相互作用力较强,对苯吸附的同时也容易受水的影响,所以苯/水吸附选择性较低。总之,4 种 MOFs 的饱和吸附量与比表面积和孔体积正相关,而极性、配位状况和孔尺寸是影响动态捕获能力及苯/水吸附选择性的关键。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Y H. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6203-6218.
- [2] 赵梓舒,左欣,赵丹,等. VOCs 末端治理技术进展及在燃煤电站烟气净化的应用思考[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2): 54-66.
ZHAO Z S, ZUO X, ZHAO D, et al. Progress of VOCs terminal treatment technology and some points on its application in purification of flue gas from coal-fired power plant[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(2): 54-66.
- [3] 张坤锋,赵少延,孙兴滨,等. 海拉尔河及傍河地下水饮用水源中挥发性有机物的污染特征与风险[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(5): 74-82.
ZHANG K F, ZHAO S Y, SUN X B, et al. Pollution characteristics and risks of volatile organic compounds in drinking water sources of Hailar River and nearby rivers groundwater[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2021, 49(5): 74-82.
- [4] 司雷霆,王浩,李瑞云,等. 我国 VOCs 污染治理政策及现状分析[J]. *环境与发展*, 2019, 31(8): 71-72.
SI L T, WANG H, LI R Y, et al. Analysis of VOCs pollution control policy and current situation in China[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(8): 71-72.
- [5] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks(MOFs): a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245: 444-456.
- [6] YANG C T. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128-1153.
- [7] 郭金涛,陈勇,荆钰,等. 以醋酸盐为矿化剂合成金属有机骨架 MIL-101[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(4): 668-672.
GUO J T, CHEN Y, JING Y, et al. Synthesis of metal organic framework MIL-101 with acetate as mineralization agent[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(4): 668-672.
- [8] ZHU M P, HU P, TONG Z, et al. Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1122-1131.
- [9] ALVAREZ E, GUILLOU N, MARTINEAU C, et al. The structure of the aluminum fumarate metal-organic framework A520[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(12): 3664-3668.
- [10] FURUKAWA H, GÁNDARA F, ZHANG Y B, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4369-4381.
- [11] LIU Q, NING L Q, ZHENG S D, et al. Adsorption of carbon dioxide by MIL-101(Cr): regeneration conditions and influence of flue gas contaminants[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2916.
- [12] SRIVASTAVA A, SINGH V B. Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of naphthalene and its cation[J]. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2007, 45: 714-720.
- [13] LIU Q W, DING Y, LIAO Q, et al. Fast synthesis of Al fumarate metal-organic framework as a novel tetraethylenepentamine support for efficient CO₂ capture[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123645.
- [14] GANESH M, HEMALATHA P, PENG M M, et al. Zr-fumarate MOF a novel CO₂-adsorbing material: synthesis and characterization[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, 14(6): 1605-1612.
- [15] TRENS P, BELARBI H, SHEPHERD C, et al. Coadsorption of n-hexane and benzene vapors onto the chromium terephthalate-based por-

- ous material MIL-101(Cr) an experimental and computational study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(49): 25824-25831.
- [16] MA NTEP T J M, REINSCH H, MOLL B, et al. Realizing the potential of acetylenedicarboxylate by functionalization to halofumarate in ZrIV metal-organic frameworks[J]. *Chemistry*, 2018, 24(53): 14048-14053.
- [17] CMARIK G E, KIM M, COHEN S M, et al. Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization[J]. *Langmuir*, 2012, 28(44): 15606-15613.
- [18] GHOSH P, COLÓN Y J, SNURR R Q. Water adsorption in UiO-66; the importance of defects[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(77): 11329-11331.
- [19] YUAN S, ZOU L F, QIN J S, et al. Construction of hierarchically porous metal-organic frameworks through linker labilization[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15356.
- [20] ZHAO Z X. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks(HKUST-1)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 79-89.
- [21] LI J, KAN L, LI J, et al. Quest for zeolite-like supramolecular assemblies: self-assembly of metal-organic squares via directed hydrogen bonding[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(44): 19659-19662.
- [22] LI X Q, ZHANG L, YANG Z, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds(VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.
- [23] HO Y S. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2): 115-124.
- [24] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.

Study on competitive adsorption properties of benzene/water on different MOFs

Pan Tingting, Liu Fang, Wang Jiancheng, Bao Weiren, Hu Jiangliang, Wang Bing

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization; Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Four Metal-Organic Frameworks(MOFs), including MIL-101, MIL-Z1, A520 and Zr-Fuma, with different structure features were prepared by solvothermal method. The physicochemical properties were analyzed and the adsorption behaviors of benzene and water on MOFs were studied using static and dynamic adsorption tests. The high specific surface area of MIL-101 was the key factor for its highest benzene adsorption capacity; according to Ideal Adsorbed Solution Theory(IAST), MIL-101, MIL-Z1 and A520 with ligand-saturated structure and weak polarity showed good benzene/water adsorption selectivity, among which the ultra-microporous A520 was up to 12.7, exhibited the best ability to capture benzene at low concentration. The adsorption process of benzene was mainly consistent with pseudo-first-order kinetic, which represented physical adsorption, while water adsorption was chemisorption, following pseudo-second-order kinetic. Especially, the benzene adsorption overall was chemical process due to defects in Zr-Fuma. The impact of benzene and water on regeneration of MOFs was different, and water affected more.

Keywords: MOFs; benzene adsorption; water adsorption; adsorption mechanisms

[责任编辑 赵晓华 陈留院]