

参赛队员姓名： 姚博文、马瑞南

中学： 北京师范大学附属实验中学

省份： 北京

国家/地区： 中国

指导教师姓名： 李波

论文题目： 快速制备多级孔 MOFs 材料用于
CO₂/CH₄ 分离研究

本参赛团队声明所提交的论文是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。尽本团队所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。若有不实之处，本人愿意承担一切相关责任。

参赛队员： 马瑞南 姚博文 指导老师： 李波

2020年9月15日

论文题目：快速制备多级孔 MOFs 材料用于 CO₂/CH₄ 分离研究

作者：姚博文、马瑞南

论文摘要：

CO₂ 的吸收和分离一直以来是一个重要的研究课题，尤其是 CO₂ 与各种燃料气体的分离在工业生产中尤为重要。在本研究中，利用金属有机框架 (MOFs) 材料高的比表面积、稳定性和可设计性对 CO₂/CH₄ 混合气体中的 CO₂ 进行吸附和分离。由于单一的 MOFs 材料只有微孔结构，限制了气体分子的扩散速度，使得分离效率较低。因此，我们采用多级孔 MOFs (HP-MOFs) 材料进行分离提纯。而现有的制备多级孔 MOFs 的方法费时费力，我们创造性地提出了加热诱导自组装 (HISA) 方法，使得材料的制备过程由传统的 40 小时左右缩短为十分钟之内，大大削减了制备 HP-MOFs 材料的时间。在制备过程中，我们通过扫描电镜 (SEM) 观察在反微乳液体系中加入不同的水量，不同的碳酸氢钠催化剂量，以及不同温度下所制得的多级孔 MOFs 材料的形貌，确定出制备材料的最优参数，并根据这些参数用 HISA 方法制备了 HP-MOFs 材料。通过透射电镜观察到多级孔的形貌；通过 X 射线衍射图谱，确定得到的产物为 Cu-MOFs 晶体；通过氮气吸附脱附曲线测试，确定样品的结构为微孔-介孔-大孔。最后经过气体吸附测试，验证出制备的 MOFs 材料可以高效快速地分离 CH₄、CO₂ 气体，并揭示了其制备机理。该研究不仅从理论上确定了制备多级孔 MOFs 材料的新方法，同时也为将来的工业化生产进一步提供了理论依据。

关键词：金属有机框架结构，多级孔材料，CO₂ 分离，表面活性剂，自组装，快速制备

Title: Facile Preparation of Hierarchically Porous MOFs

Material for CO₂/CH₄ Separation

Abstract:

The absorption and separation of CO₂ has always been an important research topic, especially in the separation of CO₂ from various gaseous fuels in industrial production. In this study, we used the high specific surface area, high stability and high designability of metal organic framework (MOFs) materials to separate CO₂ from CO₂/CH₄ mixture. As a single MOFs material has only microporous structure, the diffusion velocity of gas molecules is limited, resulting in low separation efficiency. Therefore, hierarchically porous MOFs (HP-MOFs) material was used for separation and purification. However, the existing method of preparing HP-MOFs is time-consuming and laborious, so we creatively proposed the method of heat-induced self-assembly (HISA), which reduced the material preparation process from the traditional 40 hours to less than 10 minutes, greatly reducing the preparation time of HP-MOFs material. During the preparation process, we observed the morphology of the hierarchically porous MOFs prepared by adding different amounts of water, different amounts of sodium bicarbonate catalyst, and different temperatures to the inverse microemulsion system by scanning electron microscopy (SEM). The optimal parameters for the preparation of materials were obtained, and HP-MOFs were prepared by HISA method according to these parameters. By using transmission electron microscope, we observed the morphology of hierarchical pores. By X-ray diffraction phase analysis (XRD), the Cu-MOFs crystal was determined. Through nitrogen adsorption test, we determined that the hierarchically porous structure with microporous, mesoporous and macroporous was obtained. After gas adsorption test, we confirmed that the MOFs material can efficiently and rapidly separate CH₄ and CO₂ gases, and the preparation mechanism is revealed. This research not only theoretically determines a new method for preparing hierarchically porous MOFs, but also provides a theoretical basis for future industrial production.

key words: Metal organic framework structure, Hierarchically porous material, CO₂ separation, Surfactant, Self-assembly, Facile preparation

2020 S.-T. Yau High School Science Award

目录

1.	引言	7
1.1.	研究背景	7
1.2.	现有 CO ₂ 分离方法	7
1.2.1.	溶剂吸收法	8
1.2.2.	深冷分离法	8
1.2.3.	吸附分离法	8
1.2.4.	新型材料吸附分离法	8
1.3.	本研究采用的 HP-MOFs 制备方法	9
2.	实验部分	9
2.1.	实验试剂	9
2.2.	实验所用主要仪器	10
2.3.	多级孔 Cu-MOFs 的制备	11
2.4.	表征方法	12
2.4.1.	透射电镜测试	12
2.4.2.	扫描电镜测试	12
2.4.3.	氮气吸附-脱附测试	12
2.4.4.	X 射线衍射测试	12
2.5.	气体选择性吸附(CO ₂ /CH ₄)	12
3.	结果与讨论	12
3.1.	确定制备 Cu-MOFs 的最优参数	13
3.2.	对 Cu-MOFs 形貌表征分析	15
3.3.	对多级孔 Cu-MOFs 材料性质表征	15
3.4.	对 Cu-MOFs 材料结构的表征	15
3.5.	采用 Cu-MOFs 材料对混合气体进行选择性吸附测试	17
3.6.	机理分析	17
3.7.	后续 MOFs 材料优化的建议	18
4.	参考文献	18

1. 引言

1.1. 研究背景

工业革命以来，社会工业水平大大提升，石油、煤炭、天然气等化石燃料的消耗量急剧增加，引起了大气中温室气体浓度的迅速上升。伴随而来的海平面上升、冰川消融、土地荒漠化等问题，严重破坏了生态平衡，影响甚至危害到人类的生存和发展。即使在提倡新能源的今天，中国超过 85% 的能源依然依靠化石燃料来供给^[1]。其中，最广为人知的温室气体 CO_2 的增长最为显著。大气中 CO_2 浓度的不断增加，会造成平均温度升高，摧毁地球生态系统。同时，海平面上升也会严重威胁人类的生存。因此，温室气体 CO_2 的排放和收集受到了各国科学家广泛关注，已经成为全球亟待解决的重大科学问题。。除此之外，燃料中含有 CO_2 会导致其热值降低。所以， CO_2 分离捕集对天然气、沼气、页岩气等清洁燃料的分离提纯也有着非常重要的意义。同时，工业回收的 CO_2 可作为宝贵的碳资源，在生产尿素、甲醇等重要化工产品意义重大。

天然气作为高质量的工业原料，主要由多种有机碳氢化合物， CO_2 ， H_2O 等成分组成。在发电、发热、生成高品质的化工原料等方面具有广泛的应用。沼气作为天然气的原料，由我们需要的 CH_4 和无用的 CO_2 ， H_2O 组成。由于 CO_2 是生产天然气过程中的主要杂质，因此分离二氧化碳在工业过程中是尤为重要。

1.2. 现有 CO_2 分离方法

在分子结构方面上，尽管 CH_4 为四面体结构，而 CO_2 为线性结构，但是 CH_4 和 CO_2 都是非极性分子。因此，使用极性相溶性来分离它们是不太可能的。熔点方面， CH_4 的熔点为 $-182.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，而 CO_2 的熔点为 $-56.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于熔点差异很大，冷冻分离可以作为分离的解决方案。但是由于冷冻分离过程能耗高，成本效益低，使得该方法不是很经济。在物体性质方面， CH_4 为中性气体， CO_2 是呈酸性的气体，能被氢氧化钠等碱性溶液充分吸收中和，向碱液中注入 CH_4/CO_2 可以有效地将从混合气体中分离出来。然而，这也不是一个有效的解决方案，因为碱液会造成严重的环境污染，处理废液成本高。

目前的 CO_2 分离方法主要有以下几种：

1.2.1. 溶剂吸收法

一种较为常用的 CO₂ 分离方法^[2]。本方法是通过吸附剂与气体的相互作用而达到分离的目的，根据相互作用的不同而分为物理吸收、化学吸收以及物理化学吸收三种。物理吸收是指利用改变操作温度和操作压力来分离 CO₂，过程中符合亨利定律。这种方法可以回收溶剂，但 CO₂ 脱除率并不高。化学吸收，是将 CO₂ 与化学溶剂（如碱性溶液）发生化学反应，形成中间化合物。化学吸收的分离效果好，较常用于工业燃烧后的 CO₂ 的分离和捕集的情况。物理化学吸收，是结合以上两种方法，用于混合物理吸收剂和化学吸收剂后的溶液脱除 CO₂。特点是吸收速率快，脱除效率高。但是由于生产成本较高，再生力不强，腐蚀性强，该方法受到限制。

1.2.2. 深冷分离法

利用空气冷却后，气体沸点的不同的特点分离 CO₂ 的方法。主要利用的是气体的沸点的差异来实现。可生产液态，高纯 CO₂，但工艺复杂，能耗较大，分离效果不理想，故应用有限。

1.2.3. 吸附分离法

使用分子筛、沸石、活性炭等多孔固体吸附剂分离捕集 CO₂^[3]，分为物理和化学吸附两种方法。物理吸附是利用改变温度和压力，实现吸附-解吸的可逆循环。其无腐蚀性，但吸附量有限，能耗高。化学吸附分离效率高，吸附量大，将氨基引入吸附材料，但仍停留在实验室阶段。

1.2.4. 新型材料吸附分离法

金属有机框架材料(MOFs)是当今研究最为广泛的一种吸附分离 CO₂ 的材料，它是由金属无机离子和有机配体自组装形成的微孔材料，具有比表面积大和稳定性好等特点^[4]。MOFs 材料具有设计性强的特点，经过设计合成，可以精确调控其孔结构和尺寸。最近他们在气体分离存储领域中的杰出表现使得这类新型材料受到极大关注。由于微孔会限制小分子的扩散，阻止大的分子进入 MOFs 孔道中的活性金属中心，MOFs 的应用被极大地限制。因此，多级孔 MOFs (HP-MOFs) 的设计和制备引起了人们极大兴趣。在 HP-MOFs 中，由于微孔、介孔和大孔的共存，使得该材料在对 CO₂ 选择性吸附过程中的效率大大增加。这是因为材料中的微孔，增大了接触的比表面积，可以大大增加吸附 CO₂ 的量。

介孔和大孔的存在则使得气体分子在吸附剂中的运动速度大大增加，加快了吸附速度，使得 HP-MOFs 材料吸附分离 CO₂ 的效率大大增强。

1.3. 本研究采用的 HP-MOFs 制备方法

目前制备 HP-MOFs 通常使用介孔二氧化硅纳米材料作为硬模板或三嵌段共聚物双亲分子作为软模板进行合成。然而，硬模板存在许多缺陷，由于其制备工艺复杂，生产成本高，使其难以工业化。使用三嵌段共聚物为软模板制备多级孔 MOFs 主要有两种方法：第一种是水热法^[5]，需要在 100 °C 水温下持续加热 48 h，因此十分耗时耗能；第二种是室温下有机溶剂蒸发诱导自组装(EISA)^{[6][7]}，这是一种较水热法更为快速而简单的方法，只需等待有机溶剂蒸发就可以得到想要的结构，被大量科学家认可和接受。但缺陷是在室温下蒸发有机溶剂形成凝胶需要 8 h，再利用烘箱干燥形成固体粉末又需要 24 h。这个过程耗时费力，不适合大规模工业生产。因此，寻找一种快速制备多层多孔 MOFs 制备工艺的方法是一个亟待解决的关键问题。

本研究中，我们使用了一种反微乳液自组装方法来制备 HP-MOFs 材料。利用反微乳液体系中的加热蒸发诱导自组装方法 (HISA) 快速制备有序的 HP-MOFs 材料。选用 MMA 作为溶剂，与 F127、水和乙醇一起形成反微乳液。与传统的 EISA 方法不同，本方法通过加热反微乳液体系，快速蒸发溶剂，得到固体聚合物。因此，HISA 方法能够快速、高效、低成本地制备 HP-MOFs 材料。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

实验试剂包括甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、三嵌段共聚物 EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (F127)、水合醋酸铜、1,3,5-均苯三甲酸、无水乙醇、碳酸氢钠溶液(5.6 g/l)。生产厂家和纯度示于下表：

药品名称	纯度	生产厂家
CO ₂	>99.95%	北京分析仪器厂
CH ₄	>99.95%	北京分析仪器厂

一水醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	分析纯	阿拉丁
1,3,5-均苯三甲酸(H_3BTC)	-	阿拉丁
MMA	分析纯	J&K Chemical.
F127	-	Sigma-Aldrich
无水乙醇	99.98%	北京化工厂
碳酸氢钠	分析纯	北京化工厂

2.2. 实验所用主要仪器





图1. 实验中所用主要设备 (a) 烘箱 (b) 索式提取器

2.3. 多级孔 Cu-MOFs 的制备

首先，在 8 ml MMA 中加入 0.8 g F127，形成透明的溶液。然后，将 0.5 ml 乙醇滴入上述溶液中，再滴入 0.2 ml 水搅拌，直至形成稳定的反微乳液。接下来，体系中溶解 0.5989 g 一水醋酸铜，同时加入 0.3502 g 均苯三甲酸充分搅拌至完全溶解。然后滴加 0.02 ml 碳酸氢钠溶液充分搅拌。后处理将根据不同的方法采

用不同的工艺。对于 HISA 法，将上述溶液加热至 120 °C，使 MMA 溶剂完全蒸发(约 7 min)，得到最终产物。将收集到的蓝色沉淀物用蒸馏水和乙醇分别洗涤三次，然后放置在 80 °C 下真空箱中干燥 5 小时后取出。为了除去表面活性剂，通过在乙醇-HCl(120: 3.6, v%) 溶液中应用索氏提取装置回流处理多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品 24 小时。最后，将合成后的产物在 80 °C 下真空干燥 12 小时。

2.4. 表征方法

2.4.1. 透射电镜测试

在乙醇中超声分散样品，用滴管滴取液体于铜网（负载碳膜）上，自然干燥后进行观察。由 JEOL JEM2100F 透射电子显微镜得到透射电镜(TEM)图像，加速电压为 80 kV。

2.4.2. 扫描电镜测试

将所得到的样品粉末涂在导电胶上，用 HITACHI CU8010 扫描电子显微镜来研究样品的形态和结构。

2.4.3. 氮气吸附-脱附测试

将样品在 110 °C 下经 10 小时脱气后，使用 Quantachrome Belsorp-Max 系统在 -196 °C 下进行测试。分析等温线的吸附分支，使用 BJH 模型计算孔径分布。

2.4.4. X 射线衍射测试

使用 Rigaku Model D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪进行测试。Cu 靶 $K\alpha$ 射线，扫描范围为 $2\theta=5-50^\circ$ ，扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.5. 气体选择性吸附(CO_2/CH_4)

利用 TriStar II 3020 装置进行测试，得到 Cu-MOFs 材料在温度 273.2 K 下，不同压力时的 CO_2 和 CH_4 的吸附曲线。

3. 结果与讨论

采用 HISA 法合成多级孔 Cu-MOFs 的过程如图 2 所示。首先，将作为表面活性剂的 F127 溶解到 MMA 溶剂中，得到无色透明溶液。随后加入水和乙醇，观察到溶液短时间内变浑浊，经搅拌后又变回清澈溶液，从而形成 F127/MMA/ H_2O 的“油包水”反微乳液体系。接着，加入醋酸铜和均苯三甲酸

充分溶解后，滴加碳酸氢钠溶液作为催化剂加速合成过程。溶液充分搅拌，混合均匀。最后将溶液加热至 120 °C，使得 MMA 有机溶剂蒸发，此过程持续 7-8 分钟，蒸发完毕后得到产物蓝色结晶体。将该蓝色结晶体多次经过索式提取器回流处理除去 F127 模板剂，利用烘箱干燥后得到最终产物。

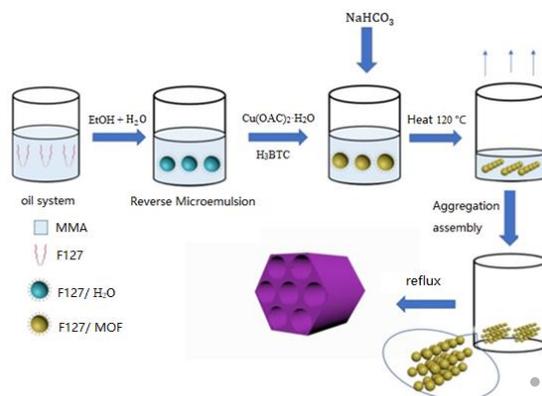


图 2. 在反微乳液中通过 HISA 方法制备多级孔 Cu-MOFs 材料的示意图

3.1. 确定制备 Cu-MOFs 的最优参数

为了获得多级孔 Cu-MOFs 材料制备的最优参数，我们通过改变各种参数值，再利用 SEM 技术表征了所制备的多级孔 Cu-MOFs (HP-MOFs $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$) 来进行判断。

图 3 中我们通过改变制备过程中加入反微乳液体系中水的含量，获得了一系列相关表征。图 3(a)是含水量为 0.10 ml 条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品，可见材料孔洞分布较不均匀，数量较少，以 100 nm 左右的大孔为主。图 3 (b) 是含水量为 0.20 ml 条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品，孔洞分布均匀，大孔、介孔、微孔等不同孔洞结构交错分布，数量多。图 3 (c) 是含水量为 0.25 ml 条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品，可见孔洞分布较少，孔径较小，以 30-50 nm 为主，不同孔径分布结构不均匀，孔的数量较少。

综上，可见图 3 (b) 中所制备的材料均一性最好，孔洞最为均匀规则，因此我们选择加入反微乳液体系中水含量为 0.20 ml。

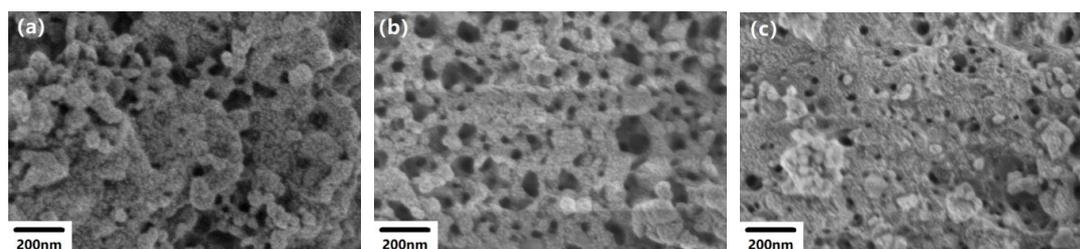


图 3. 反微乳液体系中制备的多级孔 MOFs 材料的 SEM 图像，其含水量为 (a) 0.10, (b)

0.20, (c) 0.25 ml

图 4 是我们通过改变制备过程中加入催化剂碳酸氢钠的量, 获得的一系列相关表征。图 4 (a) 是加入 0.01 ml 浓度为 5.6 g/l 的碳酸氢钠溶液条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品, 可见各种不同直径的孔结构分布较为不均匀且不规则。图 4 (b) 是加入 0.02 ml 碳酸氢钠条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品, 孔结构分布均匀且规则, 数量很大。图 4 (c) 是加入 0.03 ml 碳酸氢钠条件下制备成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品, 分布较为均匀且规则, 孔结构数量很多, 但是总体质量比图 4 (b) 稍差。

综上, 可见图 4 (b) 中所制备材料均一性最好, 孔洞分布最为均匀规则, 因此我们选择在制备过程中加入碳酸氢钠的含量是 0.02 ml。

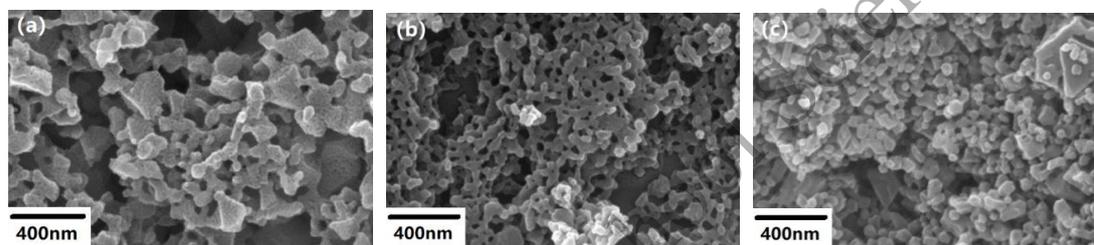


图 4. 以加入碳酸钠溶液为催化剂的量 (a) 0.01, (b) 0.02, (c) 0.03 ml 在 F127/MMA/ H_2O 反微乳液中制备多级孔 MOFs 材料的 SEM 图像

图 5 是我们通过改变蒸发 MMA 溶剂时的温度而获得的一系列表征。图 5(a) 是在 100 °C 下制备的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品, 从 SEM 图像中可以看出孔洞分布不均匀, 且没有明显规则的结构。图 5 (b) 是在 120 °C 下制备得到的多级孔样品, 从图中可以看出, 有明显的网状结构, 孔径分布均匀, 结构规则。图 5 (c) 是在 140 °C 下制备得到的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品, 从图像中可以看出具有规则的网状结构, 但是没有图 5 (b) 所示结构清晰明显。

综上, 可见图 5 (b) 中所制备材料均一性最好, 孔洞分布和结构最为均匀规则, 因此我们在蒸发 MMA 溶剂时选用的温度是 120 °C。

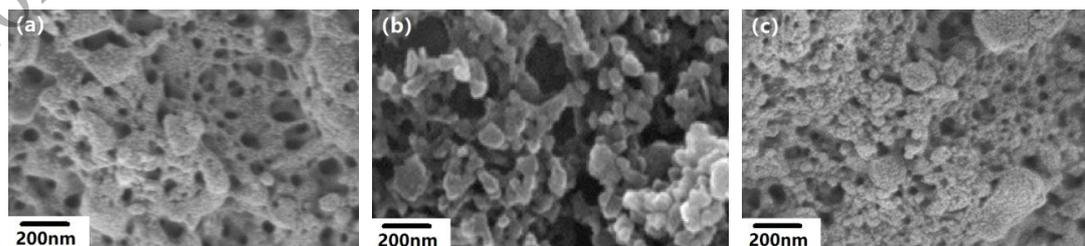


图 5. HISA 法合成的多级孔 MOFs 样品在 (a) 100 °C, (b) 120 °C, (c) 140 °C 加热温度下的 SEM 图像

3.2. 对 Cu-MOFs 形貌表征分析

综上所述, 如图 3 到 5 所示, HISA 法合成的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品中, 选取最优参数为含水量 0.20 ml, 选取 0.02 ml 的碳酸氢钠溶液为催化剂, 蒸发温度为 120 °C。在该条件下所制备的材料使用 SEM 和 TEM 进行的形貌表征如下图 6 所示。

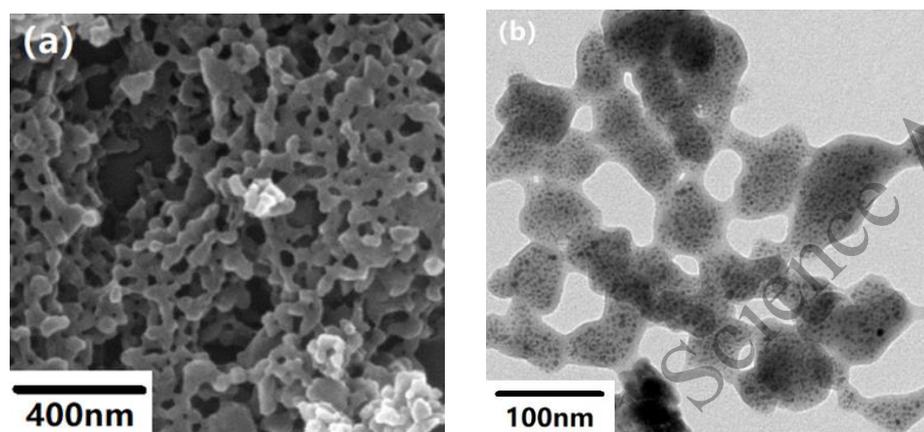


图 6. 最佳参数下多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品的 (a) SEM 和 (b) TEM 表征

3.3. 对多级孔 Cu-MOFs 材料性质表征

我们测定样品的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱来确定其晶体结构。如图 7 所示, 多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品在 2θ 多处显示出 X 射线粉末衍射峰。在 6.7° , 9.5° , 11.6° , 13.4° , 14.6° , 16.4° , 17.5° 和 19.0° 分别对应 200, 220, 222, 400, 331, 442, 333 和 440 的衍射, 与 HKUST-1 标准图谱一致。这充分说明制备的样品与 Cu-MOFs 材料的晶体结构特征一致, 证明制备出的样品为 Cu-MOFs 材料。

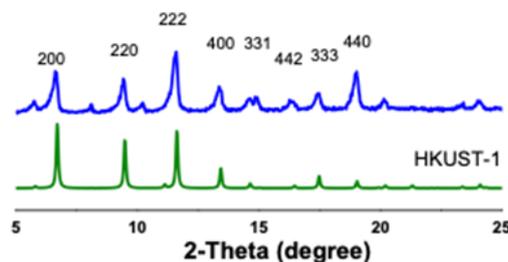


图 7. 制备的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品及原始 HKUST-1 样品 XRD 图谱的对比

3.4. 对 Cu-MOFs 材料结构的表征

为了获得我们所制备的多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品结构, 我们使用了等温

氮气吸附脱附曲线进行了表征。通过图 8 (a)，我们可以得出等温状况不同压力下的吸附脱附曲线，根据 IUPAC 分类并通过观察吸附脱附曲线形状我们可以看出这个是I和IV型曲线的组合，因此说明该材料具微孔和介孔结构并存^{[8] [9] [10]}。通过图 8 (b)，我们可以得出不同孔径分布的数量多少，波峰代表这一孔径的孔结构分布较多，较为集中，而波谷代表分布数量较少。此图充分证明所制备的样品具有微孔、介孔和大孔三种孔结构的分布。通过图 8 (c)，我们可以看到一个针对微孔在结构中分布数量的曲线，相当于图 8 在 0-4 nm 处曲线的一个放大版。可见在约 0.5 nm 处微孔结构数量较为集中。

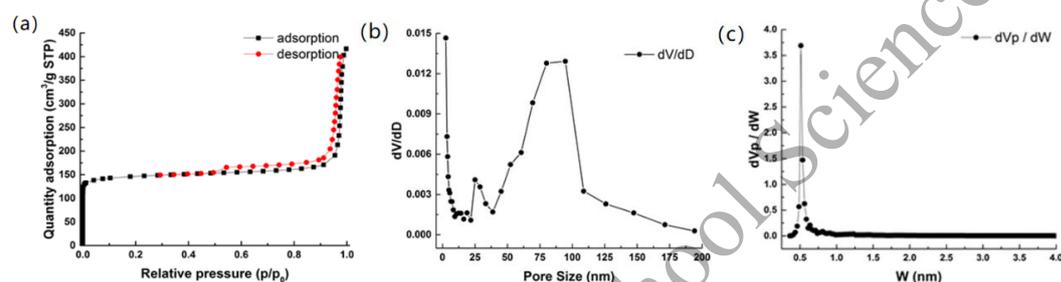


图 8. (a) 多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品氮气吸附脱附曲线；(b) 多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品不同孔径数量分布；(c) 多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品微孔数量分布

表 1 是我们通过氮气吸附脱附测试获得的样品孔结构数据。如表 1，得到的样品的比表面积为 $669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，同时测得通过精确测量分析，最终我们得出了三种孔径分布最多的直径：微孔尺寸集中在为 0.51 nm ；介孔的尺寸集中在 25 nm ；大孔尺寸集中在 70 nm 。

表 1. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 样品孔结构数据

SSA($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)			Pore volume($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)			D_{micro}	D_{meso}	D_{macro}
$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	$S_{\text{micro}}^{\text{b}}$	$S_{\text{ext}}^{\text{b}}$	$V_{\text{total}}^{\text{c}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{d}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{d}}$	(nm)	(nm)	(nm)
669	603	48	0.5876	0.2455	0.2788	0.51	25	70

^a使用BET方法计算的比表面积 (S_{BET})。 ^b使用 t -plot方法计算的特定微孔面积 (S_{micro})。 ^c在相对压力 (P/P_0) 为0.97下测定的总孔体积 (V_{total})。 ^d使用BJH模型计算微孔体积 (V_{micro}) 和介孔体积 (V_{meso})。

3.5. 采用 Cu-MOFs 材料对 CO₂/CH₄ 气体进行选择吸附测试

CO₂ 在全球变暖和燃料热值降低问题上扮演的重要作用，使其在提升天然气等燃料的纯度工业生产过程中与 CH₄ 的分离十分重要，多级孔 Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ 便因对 CO₂ 的优良吸附选择性，而在 CO₂/CH₄ 分离中起到理想效果。测量结果如图 9 所示，随着压力的增加，样品对 CO₂、CH₄ 两种气体吸附量均上升，但对于 CH₄ 吸附曲线的吸附量和吸附速率明显不及对 CO₂ 吸附曲线的吸附量和吸附速率。这充分说明：所制备的多级孔 MOF 样品能够有效快速地分离 CO₂、CH₄ 两种气体。

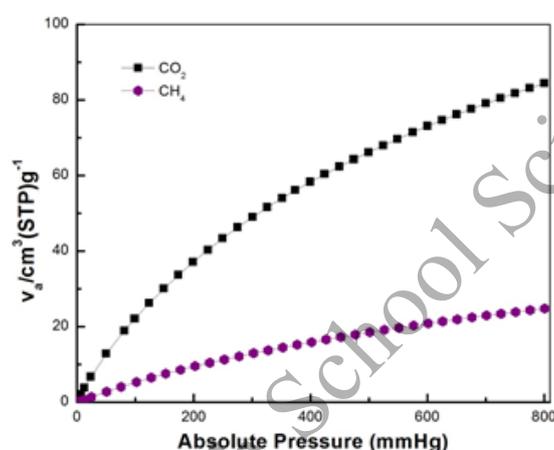


图 9. 多级孔 Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ 样品的 CO₂ 和 CH₄ 吸附曲线

3.6. 机理分析

为了深入了解 Cu-MOFs 的溶液体系和前驱体如何形成自组装，制备形成多级孔 Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ 材料的机理如图 10 所示。首先是将表面活性剂 F127 加入 MMA（甲基丙烯酸甲酯）溶剂中形成反微乳液体系，随后加入乙醇和水，其中乙醇的作用是促进水在 MMA/F127 体系中的溶解，有利于形成“油包水”的反微乳液体系，使得 F127 自发形成一个“溶胀”的反胶束。前驱体和反微乳液中的软模板分子 F127 形成的胶束之间具有很强的吸引力，这在自组装的过程中是非常重要的。因此下一步加入醋酸铜和均苯三甲酸，醋酸铜用于提供 Cu²⁺ 金属离子，起到连接作用；均苯三甲酸提供了去质子化有机框架结构^{[11] [12]}。在反应自组装形成 Cu-MOFs 的过程中，体系中加入碳酸氢钠作为催化剂加速反应进行。碳酸氢钠电离出带负电的碳酸氢根离子可以附着在胶束表面，形成负的水合电子层^{[12] [13]}。带正电的铜离子一面会连接碳酸氢根离子的水合电子层，另一面

会连接去质子化的 BTC^{3-} 以形成有序的多级孔 MOFs 材料。最后通过索式提取将 F127 模板剂除去，得到多级孔 MOFs 材料。

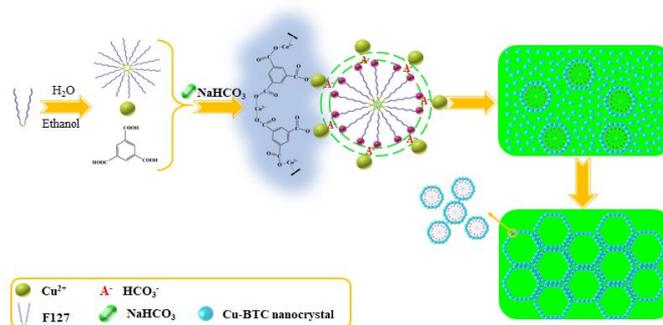


图 10. 采用 HISA 方法制备多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 机理示意图

3.7. 后续 MOFs 材料优化的建议

由于疫情原因，我们未能进行大量有关多级孔 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 更深入的实验。因此，在上述研究的基础上，我们建议后续系统地针对 CO_2 和 CH_4 分子的大小做一些不同孔径的多级孔 Cu-MOFs 材料用于选择性吸附性能测试，优化 MOFs 材料的孔径尺寸，得到吸附效果最优的孔径搭配 MOFs 结构，有效捕获 CO_2 。

4. 参考文献

- [1] 阿迪里麦提·萨力木. 能源结构的发展现状及其改善方法的探究[J], 化学工程与装备, 2016,03,162-164.
- [2] Bhowan A. S., Freeman B. C. Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies[J]. Environmental Science & Technology. 2011, 45, 8624.
- [3] Leung D. Y. C, Caramanna G., Maroto-Valer M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2014, 39, 426.
- [4] 郝兰霞, 张国杰, 贾永, 屈江文, 苏爱廷. 固体多孔材料对 CO_2 吸附性能研究进展[J], 现代化工, 2016,07,29-34.
- [5] Huang, Y.; Cai, H.; Feng, D.; Gu, D.; Deng, Y.; Tu, B.; Wang, H.; Webley, P. A.; Zhao, D. One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities. Chem Commun 2008, 23, 2641-2643.

- [6] Zhao, T.; Ren, Y.; Yang, J.; Wang, L.; Jiang, W.; Elzatahry, A. A.; Alghamdi, A.; Deng, Y.; Zhao, D.; Luo, W. Hierarchical ordered macro/mesoporous titania with a highly interconnected porous structure for efficient photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4 (42), 16446-16453.
- [7] Li, W.; Liu, J.; Zhao, D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nat Rev Mater* 2016, 1 (6), 16023.
- [8] Wei, J.; Liang, Y.; Zhang, X.; Simon, G. P.; Zhao, D.; Zhang, J.; Jiang, S.; Wang, H. Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres and Fe-N/carbon nanospheres as efficient oxygen reduction electrocatalysts. *Nanoscale* 2015, 7 (14), 6247-6254.
- [9] Cheng Wang, Xinwei Liu, Wei Li, Xin Huang, Sen Luan, Xiaojian Hou, Mengnan Zhang, Qian Wang. CO₂ mediated fabrication of hierarchically porous metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 277, 154-162.
- [10] Xiaojian Hou, Xin Huang, Shuang Li, Wei Li, Sen Luan, Wenxiu Li, Zanwu Guo, Qian Wang. General Synthesis Approach for hierarchically porous Materials via Reverse Microemulsion System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 13845-13855.
- [11] Sun LB, Li JR, Park J, Zhou HC. Cooperative template-directed assembly of mesoporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 126-129.
- [12] Ma TY, Li H, Deng QF, Liu L, Ren TZ, Yuan ZY. Ordered mesoporous metal-organic frameworks consisting of metal disulfonates. *Chem. Mater.* 2012, 24, 2253-2255.
- [13] Pham MH, Vuong GT, Fontaine FG, Do T-O. A route to bimodal micro-mesoporous metal-organic frameworks nanocrystals. *Cryst. Growth. Des.* 2011, 12, 1008-1013.