

# Ni-MOF的合成、表征及其CO<sub>2</sub>吸附性能

林小英<sup>1</sup>, 苏婷<sup>1</sup>, 钟琴华<sup>1</sup>, 林松焯<sup>2</sup>, 刘亚敏<sup>1</sup>, 史荣会<sup>1</sup>

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;

2. 福州大学 环境与资源学院, 福建 福州 350116)

**摘要:**以硝酸镍为金属离子源、对苯二甲酸为配体, N, N-二甲基甲酰胺为溶剂, 采用溶剂热法合成了金属-有机骨架 Ni-MOF, 采用 X 射线粉末衍射、N<sub>2</sub> 吸附/脱附、扫描电镜、红外光谱和热重分析等方法对样品进行表征, 考察了反应时间对样品结构及吸附性能的影响, 测试了样品的 CO<sub>2</sub> 的吸附性能。结果表明, 150 °C 反应 4 h 后得到 Ni-MOF 球形晶体, 延长反应时间对 Ni-MOF 的结构及性能没有明显影响。样品的 BET 面积为 1 200~1 221 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为 1.95 nm, 在常压 27 °C 时, 对 CO<sub>2</sub> 的吸附量为 17.9%, 经 10 次吸附/脱附循环实验后, 吸附量稳定在 16.5%~17.9%, 是一个良好的吸附材料。

**关键词:**溶剂热法; Ni-MOF; 反应时间; CO<sub>2</sub> 吸附性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)04-0346-05

## Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> adsorption properties of Ni-MOF

LIN Xiaoying<sup>1</sup>, SU Ting<sup>1</sup>, ZHONG Qinhu<sup>1</sup>, LIN Songye<sup>2</sup>, LIU Yamin<sup>1</sup>, SHI Ronghui<sup>1</sup>

(1. School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. School of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

**Abstract:** Ni-MOF was successfully synthesized by the solvothermal method, with nickel nitrate as the metal ion source, terephthalic acid as the ligand and n-dimethyl formamide as the solvent. Such methods as powder X-ray diffraction (PXRD), N<sub>2</sub> absorption/desorption, scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA) were adopted to characterize synthesized Ni-MOF, investigate the effects of reaction time on its crystal structure and test its CO<sub>2</sub> absorption property. Experimental results show that tiny crystals of Ni-MOF with spherical morphology were produced after reaction at 150 °C for four hours; prolonging the reaction time had no significant effects on the structure and properties of Ni-MOF. The sample has a BET surface area of 1 212 m<sup>2</sup>/g and an average aperture of 1.95 nm. CO<sub>2</sub> adsorption studies show that this material could absorb 17.9% of CO<sub>2</sub> at 27 °C and atmospheric pressure. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity stabilized at 16.5%~17.9% after ten cycles of absorption/desorption experiments, which prove that it is a very good adsorbent.

**Keywords:** solvothermal synthesis; Ni-MOF; reaction time; CO<sub>2</sub> adsorption properties

随着经济的快速发展,工业排放的 CO<sub>2</sub> 越来越多。根据国际二氧化碳信息分析中心 (<http://cdiac.esd.ornl.gov/GCP/>) 数据可知,截止

到 2015 年 7 月,大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度达到 0.782 mg/L,比 2014 年 7 月的 0.777 mg/L 增加了 0.005 mg/L,未来还将加速上升,造成全球气温每年以

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2017J01673)

第一作者简介: 林小英(1974-),女,福建上杭人,教授,博士,研究方向:污染控制与资源再生利用。

+0.68 °C 的速率上升,海平面以(2.99±0.4) mm 的速度增加,对人类的生存和发展造成巨大的危害。在《京都议定书》中列出的温室气体中,CO<sub>2</sub> 占温室气体排放总量的 82%,温室效应占总效应的 64%,成为最主要的温室气体。因此,CO<sub>2</sub> 的消减和控制成为控制温室效应的重点内容之一<sup>[1]</sup>。人为排放的 CO<sub>2</sub> 主要由化石燃料燃烧产生,从燃煤烟气中捕集分离 CO<sub>2</sub> 是主要的控制技术。目前,常用的控制技术主要有吸收法、生物法、膜分离法、吸附法等,其中,通过吸附剂捕集和分离 CO<sub>2</sub> 是一种经济和相对成熟的方法<sup>[2]</sup>。金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是近年来兴起的一类多孔材料,它具有比表面积高、孔隙率可调,吸附容量大等特点,是一种极有前景的气体捕集分离和存储材料<sup>[3-7]</sup>。由于 Ni 具有开放的金属点位,以 Ni 为金属中心的 MOF 材料,与气体具有很好的结合效果,使 Ni-MOF 材料对气体的吸附效果比许多金属-有机骨架材料的吸附效果好<sup>[8-9]</sup>。本研究以硝酸镍为金属离子源、1,4-对苯二甲酸为有机配体,N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,采用溶剂热法合成 Ni-MOF 晶体,并对结构性能进行表征,测定 Ni-MOF 的 CO<sub>2</sub> 的吸附性能,探讨 Ni-MOF 作为 CO<sub>2</sub> 吸附材料的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR,国药集团),N,N-二甲基甲酰胺(≥99%,国药集团),对苯二甲酸(>99%,阿拉丁),四氟硼酸(>40%,国药集团),二氯甲烷(≥99.5%,国药集团),甲醇(≥99.5%,国药集团)

### 1.2 合成方法

将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(1.14 g, 3.92 mmol),对苯二甲酸(0.44 g, 2.63 mmol),加入到 40 mL N,N-二甲基甲酰胺中,超声 30 min 后,滴加少量四氟硼酸,转入带四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 150 °C 下反应一定时间,自然冷却到室温,抽滤后得到绿色粉状样品。

### 1.3 活化方法

用 N,N-二甲基甲酰胺淋洗样品数次,转入到二氯甲烷溶液中,每 12 h 换溶液 1 次,3 d 后离心,倾去上清液,然后加入一定量的甲醇,每 12 h 换溶液 1 次,3 d 后超声振荡后抽滤,将样品置于

150 °C 真空干燥 4 h 得到活化后样品。

### 1.4 表征

采用 X 射线粉末衍射仪(BSA-124S-CW, Panalytical 公司)分析晶体结构,扫描电镜(Tecnai G2F20 S-TWIN 200 kV, FEI 公司)测试表面形貌,傅里叶红外光谱仪(SP 2000, 美国)分析晶体表面官能团。比表面积与孔径分析仪(ASAP-2020, Micromeritics)测定样品的比表面积和结构参数,常压综合分析仪(STA409PG, NETZSCH)测定热稳定性。

### 1.5 CO<sub>2</sub> 吸附性能

称取 15 mg 活化后样品于坩埚中,在氮气(50 cm<sup>3</sup>/min)保护下,以 10 K/min 的速度升温至 423 K,恒温 60 min,去除样品表面的水分、CO<sub>2</sub> 等客体分子,然后冷却至目标温度后通入 CO<sub>2</sub>(50 cm<sup>3</sup>/min)进行吸附试验,结束后重复脱附/吸附操作,测试循环吸附性能。采用比表面积与孔径分析仪(ASAP-2020, Micromeritics)测定 CO<sub>2</sub> 吸附等温线,称取 100 mg 样品,在 473 K 脱气 10 h,然后转到分析站进行吸附分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

图 1 为样品的 PXRD 谱图,由图 1 可知,在 8.2°、12.8°、17.0° 3 个位置出现了明显的衍射峰,与文献[10]报道的结构相似。表明实验合成的样品的结晶度较好。

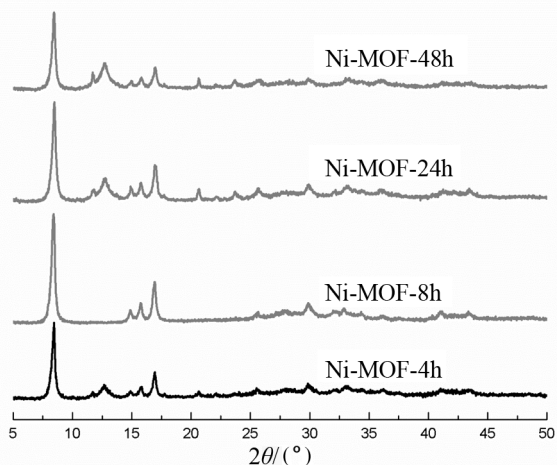


图 1 样品的 PXRD 图

Fig.1 PXRD patterns of samples

样品的红外谱图如图 2 所示。由图 2 可知,在 753,852,1 387~1 600  $\text{cm}^{-1}$  范围内存在两个强烈的红外吸收峰。根据文献[11-12]报道,羧基官能团中 C—O 振动主要位于这个区域。其中位于 1 585  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 COO 不对称伸缩振动引起,而 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处峰属于 COO 对称伸缩振动。因此可以推断对苯二甲酸上的羧基上的 C=O 键未发生断裂,羧基可能是采取了桥式单氧单齿型配位模式。在指纹区存在的吸收峰,主要由于对苯二甲酸盐面外振动引起。其中位于 735  $\text{cm}^{-1}$  特征吸收峰可能是样品四面体 Ni—O 的伸缩振动引起的,823  $\text{cm}^{-1}$  特征吸收峰主要是由于 C-H 面外弯曲振动引起<sup>[13]</sup>。在 3 500~3 582  $\text{cm}^{-1}$  波段处,有明显吸收峰产生,表明样品中可能含有大量配位水或结晶水。Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h 峰的强度比 Ni-MOF-4h、Ni-MOF-8h 弱,这可能是样品吸附溶剂分子导致的。

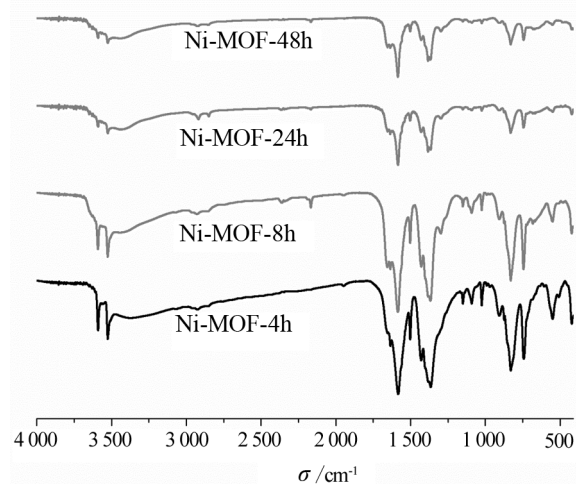


图 2 样品的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of samples

样品的扫描电镜如图 3 所示,由图 3 可知,不同时间合成的晶体形貌大致相同,均为球体结构,大小不等,表面粗糙,在放大 1 万倍下观察,表面为薄片积聚成球体结构,晶体颗粒相对完整,部分晶粒可能由于真空干燥出现裂缝。

样品的热失重曲线如图 4 所示,由图 4 可知,30~280  $^{\circ}\text{C}$  为第 1 个失重平台,主要失去样品中残存的溶剂及水、 $\text{CO}_2$  等客体分子,失重率分别约 10% (Ni-MOF-4h)、13% (Ni-MOF-8h)、19% (Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h);280~316  $^{\circ}\text{C}$  为第 2 个失

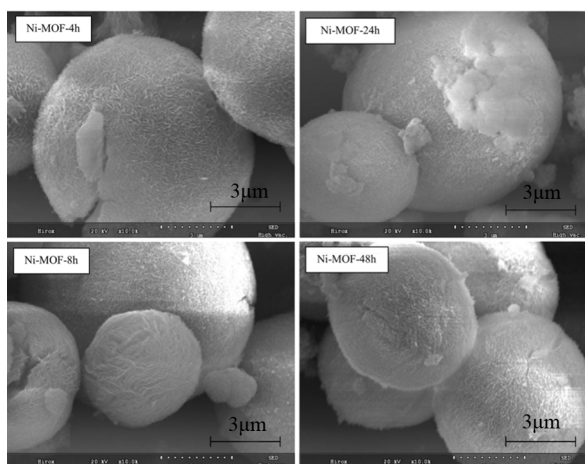


图 3 样品的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of samples

重平台,主要源于骨架中的配位水、—OH 及骨架的氧化分解。Ni-MOF-4h、Ni-MOF-8h 在此温度段平稳下降,失重率低于 Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h, Ni-MOF-4h 的热失重率最低, Ni-MOF-8h 次之, Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h 的相同。这可能由于样品吸附的溶剂分子在此温度段下脱附,反应时间越长,吸附越多,失重率越大,在 24 h 时达到吸附平衡,因而 Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h 失重率基本相同。这与红外图谱中 Ni-MOF-24h、Ni-MOF-48h 峰的强度较弱相对应。在 316~430  $^{\circ}\text{C}$ , 出现第 3 个明显的失重平台,主要由于样品氧化分解为 Ni 的氧化物。

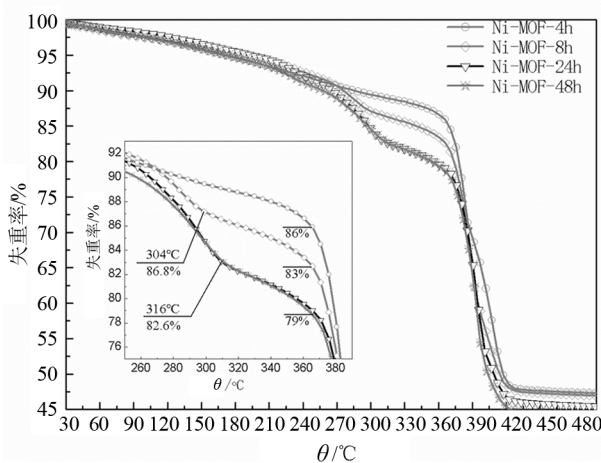


图 4 TGA curves of samples

Fig.4 样品的热失重曲线

样品的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线如图 5 所示, 结构参数如表 1。由图 5 可知, 4 个样品的 N<sub>2</sub> 的吸附/脱附曲线形状相似, 均为 I 型曲线, 低压下 ( $P/P_0 = 0 \sim 0.30$ ) N<sub>2</sub> 吸附量增加迅速, 吸附曲线与脱附曲线基本重合, 表明样品中有大量微孔存在,  $P/P_0 = 0.9 \sim 1.0$  时, 曲线出现小范围上升, 表明样品有大孔的存在。表 1 为样品的结构参数。由表 1 可知, 样品的 BET 面积在 1 200 ~ 1 221 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径 1.95 nm, 表明反应时间对 Ni-MOF 的比表面积和结构参数影响不大, 因而在 150 °C 反应 4 h 是合适的。

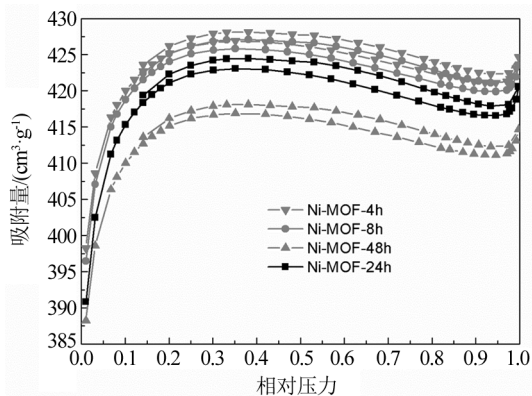


图 5 Ni-MOFs 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线

Fig.5 N<sub>2</sub> absorption/desorption isotherm of Ni-MOFs

表 1 Ni-MOFs 的结构参数

Tab.1 Structural parameters of Ni-MOFs

结构参数	BET 面积/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Langmuir 面积/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	微孔体积/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
Ni-MOF-4h	1 214	1 789	0.552	1.95
Ni-MOF-8h	1 200	1 773	0.549	1.96
Ni-MOF-24h	1 207	1 774	0.558	1.96
Ni-MOF-48h	1 221	1 809	0.550	1.93

## 2.2 静态吸附性能

Ni-MOF-24h 的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线如图 6 所示。从图 6 可知, 常压, 300, 303, 306 K 时, 样品对 CO<sub>2</sub> 的吸附量分别为 17.95% (4.08 mmol/g)、13.53% (3.08 mmol/g)、10.50% (2.87 mmol/g), 比改性后活性炭的吸附量 7.56%<sup>[9]</sup>、分子筛 1.01 mmol/g 的吸附量要高出许多。随着温度升高, 样品对 CO<sub>2</sub>

的吸附量逐渐降低。从图 6 还可知, 随时间延长, 对 CO<sub>2</sub> 的吸附量逐渐增加, 增加速率逐渐减慢。27 °C 时, 第 1 个 30 min 的增加率为 9.01%, 在第 2 个 30 min 的增加率减小为 3.86%, 而后依次为 2.85%、2.24%。这可能是温度的升高使 CO<sub>2</sub> 的物理吸附量降低, 因此吸附量随温度升高而下降。

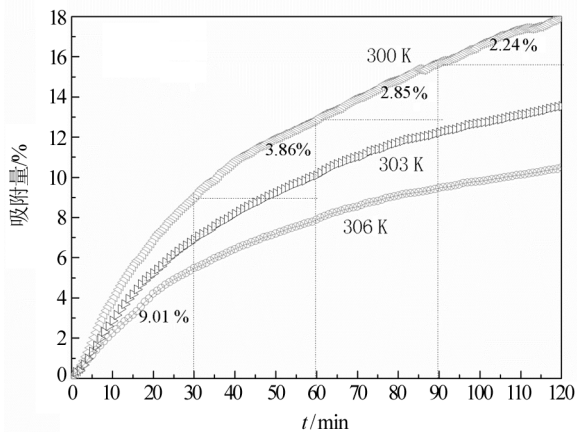


图 6 CO<sub>2</sub> 吸附曲线

Fig.6 CO<sub>2</sub> adsorption curves

## 2.3 循环吸附性能

实际应用中, 良好的吸附剂不仅要有较高的吸附量, 还要有良好的循环吸附稳定性。常压 27 °C 时, 对 Ni-MOF-24h 进行 10 次吸附/脱附循环试验, 考察吸附稳定性, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 经 10 次循环实验后, Ni-MOF-24h 对 CO<sub>2</sub> 的 2 h 吸附量稳定在 16.5% ~ 17.9%, 具有良好的循环吸附稳定性。

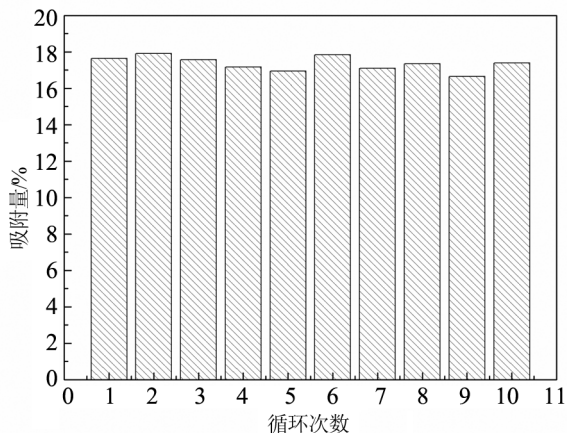


图 7 Ni-MOF-24h 的循环吸附性能

Fig.7 Cyclic CO<sub>2</sub> adsorption of Ni-MOF-24h

### 3 结论

采用溶剂热法合成了 Ni-MOF 晶体, BET 表面积为  $1\ 200 \sim 1\ 221\ \text{m}^2/\text{g}$ , 孔径为  $1.93 \sim 1.96\ \text{nm}$ 。Ni-MOF 在  $260\ \text{℃}$  以内可保持结构的热稳定性, 在

常压  $27\ \text{℃}$  时, 对  $\text{CO}_2$  吸附量达到  $17.9\%$ , 经 10 次循环吸附/脱附实验后, 吸附量稳定在  $16.5\% \sim 17.9\%$  之间, 表现出良好的循环吸附稳定性, 是一种良好的吸附剂。

### 参考文献:

- [1] WEBLEY P A. Adsorption technology for  $\text{CO}_2$  separation and capture: a perspective[J]. Adsorption, 2014, 20(2/3): 225-231.
- [2] LIU J, THALLAPALLY P K, MCGRAIL B P, et al. Progress in adsorption-based  $\text{CO}_2$  capture by metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(6): 2308-2322.
- [3] WU X, BAO Z, YUAN B, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M=Ni, Mg) for gas separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 180(9): 114-122.
- [4] HUANG Sisi, XIA Qibin, LI Zhong, et al. Stabilities and applications of magnetorheological fluids [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(6): 961-964, 968.
- [5] EDDAOUDI M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. Science, 2002, 295(5554): 469-472.
- [6] LIU J, WANG Y, BENIN A I, et al.  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  adsorption equilibrium and rates on metal organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC[J]. Langmuir, 2010, 26(17): 14301-14307.
- [7] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [8] DIETZEL PASCAL D C, PANELLA Barbara, HIRSCHER Michael, et al. Hydrogen adsorption in a Nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework [J]. Chemical Communications, 2006, 1(9): 959-961.
- [9] BRITT D, FURUKAWA H, WANG B, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(49): 20637-20640.
- [10] ZHANG F, JIANG D, ZHANG X. Porous NiO materials prepared by solid-state thermolysis of a Ni-MOF crystal for lithium-ion battery anode[J]. Nano-Structures & Nano-Objects, 2016, 5: 1-6.
- [11] WANG N, MUNDSTOCK A, LIU Y, et al. Amine-modified Mg-MOF-74/CPO-27-Mg membrane with enhanced  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  separation[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 124: 27-36.
- [12] CAGLAYAN B S, AKSOYLU A E.  $\text{CO}_2$  adsorption on chemically modified activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 252-253(10): 19-28.
- [13] ZHANG Yi, YANG Xiangui, WANG Qingyin, et al. Synthesis of Nitro-modified MOF-5 and its application on catalyzing the thermal decomposition of carbamates[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(3): 613-618.
- [14] SHI Jingjin, LIU Yamin, CHEN Jie, et al. Dynamic performance of  $\text{CO}_2$  adsorption with amine-modified SBA-16[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(11): 3023-3029.

(特约编辑:黄家瑜)