科学通报 2021 年 第 66 卷 第 27 期: 3590 ~ 3603
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离中的应用

孙雪娇[1,2], 王晨鹏[1,2], 潘晓阳[2], 柳宇彬[2], 陈孔发[1*], 罗水源[2*]

1. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108;
2. 泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000
* 联系人, E-mail: kongfa.chen@fzu.edu.cn; syluo@qztc.edu.cn

2020-12-28 收稿, 2021-02-04 修回, 2021-02-05 接受, 2021-02-07 网络版发表
国家自然科学基金(21875038, 21606144)和泉州市人才"港湾计划"引进高层次人才团队项目(2017ZT001)资助

摘要 气体的吸附与分离对于减缓温室效应、普及清洁能源以及治理挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)而言都显得尤为重要. 以金属有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)为前驱体制备多孔碳材料不仅克服了某些MOFs材料水稳定性和热稳定性差的缺点, 还有效地保留了MOFs材料比表面积高、孔径可调等优点, 在气体吸附与分离领域具有良好的应用前景. 本文介绍了MOFs基多孔碳材料的研究现状, 重点探究了MOFs基多孔碳材料在气体(二氧化碳、氢气和挥发性有机物)吸附与分离领域的应用情况, 并展望了MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离领域的发展方向, 为将其更好地应用于气体吸附与分离领域提供了有价值的理论参考.

关键词 多孔碳, 金属有机骨架, 吸附, 二氧化碳, 储氢, 挥发性有机物

随着人类社会的发展, 快速增长的能源消耗以及伴随而来的环境污染已经成为全球性的问题[1]. 例如规模使用化石燃料使得大气中的二氧化碳(CO_2)浓度从1980年的668 mg/m^{3}急剧增加到2019年的801 mg/m^3, 全球平均气温上升约1°C, 而二氧化碳的吸附与分离是减轻温室效应的重要手段之一[2]; 氢气(H_2)在很长一段时间以来被视为一种良好的能源载体, 有潜力取代化石燃料, 而氢气的存储对于氢能的利用而言是必不可少的; 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是我国当前区域复合型空气污染的主要贡献者之一, 挥发性有机物的吸附与分离无论是对于污染控制还是人类健康而言都至关重要. 在用于处理这些气体的各种方法中, 吸附法因具有操作简单、成本低、高效节能等优点而备受青睐[3~5]. 在过去的几十年中, 吸附材料的研究从传统的吸附剂(如活性炭、沸石、分子筛等)发展到新兴的金属有机骨架材料, 已取得了显著进展[6]. 近年来, 金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)基多孔碳材料的合成与应用研究已成为国内外研究的新热点, 尤其是将其用于气体吸附领域的研究. 本文回顾了近年来MOFs基多孔碳材料的合成研究, 详细介绍了MOFs基多孔碳材料在CO_2吸附与分离、H_2存储和VOCs吸附与分离领域的应用情况, 并分析了MOFs基多孔碳材料的气体吸附与分离性能的影响因素(如比表面积、孔径和化学掺杂等), 最后展望了MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离领域的发展方向.

1 MOFs基多孔碳材料简介

MOFs是由金属离子与有机配体通过络合作用自组装形成的具有周期性网络结构的多孔材料[7]. 由于金属离子与有机配体的多样性, 使得MOFs材料种类繁多, 主要有网状金属有机骨架材料(isoreticular metal organic

引用格式: 孙雪娇, 王晨鹏, 潘晓阳, 等. MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3590–3603
Sun X J, Wang C P, Pan X Y, et al. MOFs-derived porous carbon materials for gas adsorption and separation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3590–3603, doi: 10.1360/TB-2020-1670

© 2021《中国科学》杂志社

frameworks, IRMOFs)、类沸石咪唑酯骨架材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)、拉瓦希尔骨架材料(materials of Institute Lavoisier frameworks, MILs)、奥斯陆大学骨架材料(University of Oslo, UiO)、多孔配位网络结构材料(porous coordination network, PCN)和柱撑型金属有机骨架材料(coordination pillared-layer, CPL)等. 与传统多孔材料相比, MOFs材料具有高比表面积、孔径可调和化学性质可修饰等特点, 因而在气体吸附、存储方面具有良好的应用前景和发展潜力[8~10]. 如Chae等人[11]通过金属锌离子与1,3,5-三(4-羧基苯基)苯(H_3btb)配位合成了MOF-177, 其Langmuir比表面积高达4500 m^2/g. 随后, 他们也报道了MOF-177对氢气的吸附容量高达7.5wt%(77 K和70 bar, 1 bar=100 kPa)[12]. Yang等人[13]也将MOF-177用于吸附多种有害VOCs气体(如苯、甲苯、丙酮等). Wong-Foy等人[14]成功合成UMCM-150材料, 其BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积为2300 m^2/g, 并在77 K和45 bar条件下对H_2的吸附量可达5.7wt%, 因而UMCM-150材料在储氢方面具有良好的应用前景. 此外, MOFs材料也被广泛应用于气体分离领域, 包括二氧化碳/氮气(CO_2/N_2)分离、二氧化碳/甲烷(CO_2/CH_4)分离、乙烯/乙烷(C_2H_4/C_2H_6)分离、丙烯/丙烷(C_3H_6/C_3H_8)分离、烷烃异构体分离等[15~17]. 然而, 实际工况条件中存在大量水汽, 尤其在我国南方地区常年空气湿度较大(相对湿度60%~90%). 对于一些水稳定性差的MOFs材料(如HKUST、Mg-MOF-74)而言, 当它们处于湿度环境中时, H_2O分子将会与MOFs材料的金属中心配位, 导致MOFs材料原有配位键的断裂和骨架结构破坏, 从而严重影响MOFs材料对其他气体的吸附性能[18]. 而对于一些水热稳定性好的MOFs材料而言, 虽然水蒸气的存在不会使它们的骨架坍塌或改变, 但MOFs材料的不饱和金属位是H_2O分子吸附中心, H_2O分子将会与其他气体分子形成强竞争吸附而导致其他气体的吸附容量急剧下降. 此外, 与传统的活性炭、分子筛相比, 一些MOFs材料热稳定性差, 其热分解温度在200~400°C, 当它们被加热到一定温度时, 材料内部金属离子与配体间的配位键将发生断裂, 骨架结构将发生不可逆转的坍塌[19]. 而这些MOFs材料水稳定性和热稳定性差的缺点限制了其进一步应用.

多孔碳因具有高比表面积、低制备成本和容易再生等特点而得到广泛的应用[20], 而且由于其疏水性特性, 因而可以极大程度地削弱其对水分子的吸附. 为了进一步推进MOFs材料的应用进程, 可利用MOFs材料受热易分解的特点, 将其高温煅烧碳化制备稳定的憎水性多孔碳材料. 以MOFs材料为前驱体制备多孔碳, 不仅过程简单易行, 且不需要模板剂, 这也为多孔碳材料的制备和应用提供了新指引[21]. 近年来, MOFs基多孔碳材料已成为研究的新热点, 并展现出良好的气体吸附性能. 目前, MOFs基多孔碳材料的合成方法主要有直接碳化、外加碳源碳化以及化学活化等[22]. Aijaz等人[23]将MIL-100(Al)直接碳化制备多孔碳材料(图1), 其中800°C碳化的样品(h-C800)不仅保留了原始材料的八面体结构特征, 同时兼具良好的CO_2(4.00 mmol/g, 273 K和1 bar)以及H_2(1.5wt%, 77 K和1 bar)吸附能力. Kukulka等人[24]将MOF-5直接碳化制备多孔碳材料, 相比于原始MOF-5材料, 碳化后的样品其CO_2吸附量有了显著的提高(2.43 mmol/g, 298 K和1 bar), 是原始MOF-5材料的2倍左右. Cheng等人[25]在不同温度下直接碳化核壳结构的Zn/Co双金属ZIF材料, 制得一系列纳米多孔碳材料, 其中725°C碳化的样品具有最高的CO_2吸附容量(3.22 mmol/g, 273 K和1 bar), 并且对CO_2/CH_4和CO_2/N_2混合气体均表现出良好的CO_2吸附选择性. 除了通过直接碳化外, 研究者也尝试通过添加额外碳源制备MOFs基多孔碳材料. Liu等人[26]以MOF-5为模板和前驱体, 将糠醇(FA)蒸汽引入到MOF-5的骨架结构中, 然后在惰性气氛中碳化以合成MOFs基多孔碳材料, 其BET表面积最高可达2872 m^2/g, 并且氢吸附容量是原始MOF-5材料的2倍. 此外, 采用化学活化可以显著提高MOFs基多孔碳材料的表面积和吸附性能, 而KOH是一种有效的化学活化剂[27,28]. 通常, KOH在活化过程中会与碳骨架结构发生一系列反应, 然后释放

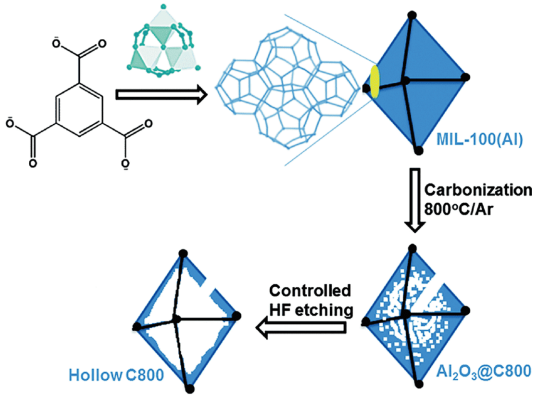


图 1 (网络版彩色)MIL-100(Al)基多孔碳材料的合成示意图[23]
Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the synthesis of MIL-100(Al) derived porous carbon[23]

出一些气体(如H_2O、CO和CO_2), 从而产生新的微孔和中孔. Wang等人[29]向ZIF-70引入聚乙烯亚胺(PEI), 并将其碳化, 再经KOH活化制备多孔碳材料. 与活化前的C-100%-900样品相比, 活化后的C-100%-900-KOH样品比表面积(2108 m^2/g)和孔容(1.09 m^3/g)有了显著的提高, 并展现出良好的CO_2吸附性能(5.46 mmol/g, 273 K和1 bar). Hu等人[30]以MOF-5为前驱体, 以四氯化碳和乙二胺作为外加碳源, 碳化制备MAC多孔碳材料, 然后进一步以KOH为活化剂, 合成了MAC-A多孔碳材料, 其比表面积可达2222 m^2/g, 明显高于其活化前的MAC材料(384 m^2/g). 他们也发现, 经KOH活化后的MAC-A材料的微孔增多, 同时形成了新的中孔(2~4 nm).

2 MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离方面的应用

2.1 CO_2吸附与分离

二氧化碳排放量急剧增加被认为是温室效应日益严重的主要原因之一, 因而迫切需要开发有效的CO_2捕获与存储(CCS)技术, 以控制不断增加的人为CO_2排放[31]. MOFs基多孔碳材料因具有形貌、孔道结构可控等特征, 而被视为是一种理想的CO_2吸附剂, 并受到广泛的关注[22,29]. 表S1列举了一些具有代表性的MOFs基多孔碳材料[32~43], 这些材料表现出较高的CO_2吸附量以及良好的选择性. 同时, 这些MOFs基多孔碳材料的CO_2吸附性能主要受其比表面积、孔径以及氮掺杂等因素的影响.

2.1.1 比表面积的影响

对于MOFs基多孔碳材料而言, 比表面积对其吸附性能有很大的影响. 具有高比表面积的MOFs基多孔碳材料通常展现出良好的CO_2吸附性能[2]. Jayaramulu等人[32]以IRMOF-3为模板, 以蔗糖为额外碳源, 制备出多种NPCs多孔碳材料. 通过改变蔗糖的添加量可以调节NPCs多孔碳材料的孔结构. IRMOF-3孔道内的蔗糖在碳化过程中会形成新微孔, 但由于受IRMOF-3孔容的限制, 过量的蔗糖只能吸附在IRMOF-3外表面, 碳化后更易形成中孔, 因而随着蔗糖用量的增加, NPCs多孔碳材料的比表面积先增加后减小. 其中添加300 mg蔗糖所制备的NPC-300样品具有最高的比表面积(3120 m^2/g)和良好的CO_2吸附性能(14.55 mmol/g, 195 K和1 bar). Sivasankar等人[33]将Zn-MOF置于不同温度下碳化得到一系列多孔碳材料. 他们发现, 随着碳化温度的升高, ZnO被还原为Zn蒸汽而挥发, 材料的比表面积也随之增加. 当碳化温度为900°C时, 原Zn-MOF材料的骨架结构坍塌, 所生成的碳材料NPC_{900}的比表面积下降. 最终, 经800°C碳化制备的NPC_{800}样品的比表面积最高(1192 m^2/g), 同时展现出良好的CO_2吸附能力(4.71 mmol/g, 273 K和1 bar), 其吸附量是其他样品的2~4倍. Li等人[34]将MOF-253置于不同温度下碳化得到MOFCs材料, 并测试了其CO_2吸附性能. 结果发现MOFCs材料的比表面积随着温度的升高呈现出先增加后减小的规律. 与其他碳化样品相比, 经800°C下碳化得到的MOFC-800多孔碳材料具有最大比表面积(1087 m^2/g)和最佳CO_2吸附容量(2.88 mmol/g, 293 K和1 bar). Srinivas等人[35]也曾将不同MOFs材料(MOF-5、MOF-74和MIL-53)于不同温度下直接碳化, 得到一系列具有高比表面积和孔隙率的多级孔结构碳材料(HPCs). 研究发现MOFs的种类对HPCs材料的孔隙结构影响很大. 以低密度、高比表面积的MOF-5为前驱体可以获得高比表面积的HPC5多孔碳材料, 而以高密度、低比表面积的MOF-74为前驱体可以得到具有较高微孔比率的HPC74多孔碳材料. 另外, 他们以微米级MOF-5和毫米级MOF-5为前驱体分别碳化制备出HPC5b1和HPC5b2. 相比之下, HPC5b2样品具有更高的比表面积, 这是因为大颗粒的毫米级MOF-5碳化后在晶体内可以延伸孔道从而留有更多孔隙. 同时随着碳化温度的升高, 这些HPCs样品的比表面积也随着增大, 其CO_2吸附量也随之增加(图2(a)). 另外, 这些HPCs样品的比表面积与CO_2吸附量呈线性相关(图2(b)). 其中, 由MOF-5经1100°C碳化而来的HPC5b2-1100样品的比表面积可达2734 m^2/g, 并在300 K和30 bar条件下其CO_2吸附量高达27.41 mmol/g.

MOFs基多孔碳材料表面积的影响因素主要包括MOFs种类、额外碳源种类和添加量、碳化温度和时间、碳化气氛、活化温度、活化时间、活化剂种类以及活化剂比例等. 例如, 在合适的碳化温度下MOFs基多孔碳材料一般会保留原有MOFs材料的孔结构和形貌, 因此, MOFs材料的表面积、孔径和形貌等, 会直接影响所合成的MOFs基多孔碳材料的孔结构和形貌. 与具有柔性配体的无孔MOFs材料相比, 具有高比表面积和刚性配体的MOFs材料更容易生成高比表面积的多孔碳材料[22]. 值得注意的是, 含Fe的MOFs材料由于高温碳化过程中Fe容易催化石墨化结构形成, 导致多孔

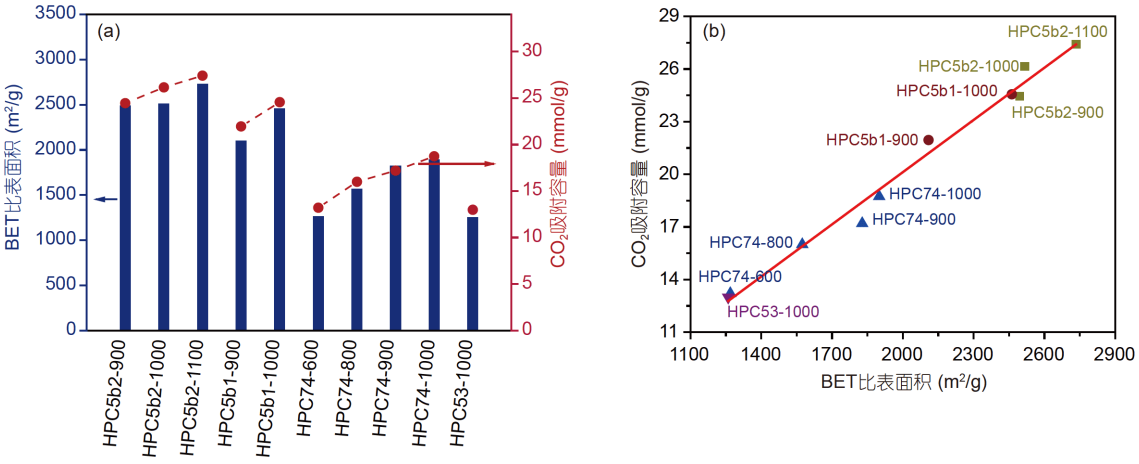


图 2 (网络版彩色)HPCs样品的比表面积和CO_2吸附容量(a)以及HPCs样品的CO_2吸附容量与比表面积的关系图(b)
Figure 2 (Color online) Specific surface areas and CO_2 adsorption capacities of HPCs samples (a) and plot of CO_2 adsorption capacities of HPCs samples as function of specific surface area (b)

结构破坏, 从而易生成具有低表面积的多孔碳材料[35]. 目前用于合成MOFs基多孔碳材料的额外碳源主要有糠醇、乙二醇、丙三醇、葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂和四氯化碳等, 可以通过调节额外碳源的种类以及用量来进一步改善多孔碳材料的孔隙结构. 一般碳化温度越高将越有利于MOFs材料的完全碳化, 能得到更高比表面积的多孔碳材料, 但是碳化温度过高, 一方面会导致MOFs原有孔结构的坍塌, 另一方面容易生成石墨化碳结构, 使得多孔结构破坏, 最终导致多孔碳材料比表面积下降. 不同种类的MOFs材料的最佳碳化温度也有所差别. 而活化条件, 如活化温度、活化时间、活化剂种类以及活化剂比例等, 都将直接影响所合成的多孔碳材料的形貌以及孔结构等. 因此, 通过调节MOFs前驱体和额外碳源的种类及用量, 采用合适的碳化活化工艺条件, 将有望制备出具有高比表面积和良好CO_2吸附性能的MOFs基多孔碳材料.

2.1.2 孔径的影响

吸附剂的孔径尺寸对于气体吸附与分离至关重要[44]. 多孔碳材料孔径对气体分子吸附过程的影响大致可分为以下3种情况: (1) 当孔径小于气体分子时, 则会因空间位阻而不产生吸附现象; (2) 当孔径等于气体分子大小时, 由于相邻孔壁势能场的叠加使得气体分子被牢牢地吸附, 不易于脱附; (3) 当孔径大于气体分子时, 气体分子会在孔道内发生单层或多层吸附, 有时还会发生毛细凝聚现象, 若孔径远超气体分子大小时, 气体分子容易脱附. 因此, 对于CO_2吸附与分离, 多孔碳材料孔径尺寸与CO_2分子尺寸是否相匹配直接决定其CO_2吸附效果. CO_2分子动力学直径为3.3 Å, 当孔径约为CO_2分子动力学直径的两倍时, CO_2吸附性能最优[45,46]. 此外, 多孔碳材料的孔径分布对于CO_2吸附与分离而言同样重要. 微孔可为CO_2提供大量的吸附位点, 增强对CO_2的吸附容量, 介孔和大孔可为CO_2分子进入微孔提供通道. 因此, 微孔、介孔和大孔的比例不仅决定了多孔碳对CO_2的吸附容量, 同时控制着CO_2在多孔碳内的扩散速率. Shi等人[37]将Al-MOF材料碳化制备了N-NPC多孔碳材料, 其BET比表面积为1244 m^2/g, 并含有丰富的微孔和介孔结构. 在低压下(<1 bar), CO_2的吸附量主要由极微孔(<1 nm)决定, 而在中压下(45 bar), CO_2的吸附量主要由微孔和介孔共同决定. N-NPC多孔碳材料在45 bar和313 K下的CO_2吸附量可达10.00 mmol/g. 即使在373 K下, N-NPC多孔碳材料仍然具有较高的CO_2吸附量(7.20 mmol/g). Zhang等人[38]将ZIF-8直接碳化制备了ZIFC多孔碳材料, 同时向ZIF-8引入间苯二酚-脲-甲醛树脂(RUF), 并将其碳化得到ZIFC@RUFC多孔碳材料. ZIFC材料主要含有微孔结构, 而ZIFC@RUFC材料不仅具有丰富的微孔结构, 同时存在大量的介孔(2~4.1 nm). 这些介孔的存在不仅可以提高ZIFC@RUFC材料的比表面积和孔隙率, 还有利于CO_2的传质扩散. ZIFC@RUFC材料在298 K和1 bar下的CO_2吸附量高于ZIFC材料. ZIFC@RUFC材料的CO_2扩散系数为6.77×10^{-11} cm^2/s, 高于ZIFC材料(3.31×10^{-11} cm^2/s), 表明含介孔结构的ZIFC@RUFC材料具有更优的CO_2吸附扩散性能.

孔结构特征, 包括表面积、孔容、孔径等, 都会直

接影响MOFs基多孔碳材料的CO_2吸附性能. 低压下(<1 bar), CO_2的吸附量主要由极微孔(<0.8~1 nm)决定, 而中等压力下, CO_2的吸附量主要由微孔和介孔共同决定. 尽管微孔是影响CO_2吸附的关键因素, 但介孔和大孔也很重要, 因为它们有利于CO_2在多孔碳材料内的扩散. 因此用于CO_2吸附的MOFs基多孔碳材料除了需要具有高比表面积之外, 还需要具有丰富的微孔, 以及分布合理的介孔和大孔.

2.1.3 氮掺杂的影响

杂原子掺杂可以有效改善多孔碳材料的CO_2吸附性能, 如氮掺杂、氧掺杂、硫掺杂和硼掺杂等[45,47,48]. 其中, 氮掺杂已被广泛用于提高MOFs基多孔碳材料的CO_2吸附与分离性能. Pan等人[39]向bio-MOF-1中引入K^+合成K@bio-MOF-1材料, 然后将bio-MOF-1和K@bio-MOF-1分别于不同温度下碳化制备了一系列N掺杂的BM-T和KBM-T多孔碳材料, 随后测试了它们的CO_2吸附量, 并估算了它们的CO_2/N_2分离选择性(图3). 其中经700°C碳化所制备的KBM-700样品中含有大量的含氮基团, 其氮含量为10.2wt%, 将使其拥有众多的碱性吸附位点. KBM-700在298 K和1 bar下对CO_2吸附量可达3.29 mmol/g, 且对CO_2/N_2的吸附选择性高达99. 这主要归因于K^+原位活化作用所产生的丰富的微孔以及CO_2和N官能团之间较强的酸碱相互作用. Gadipelli和Guo[40]将ZIF-8碳化制备含氮官能团的多孔碳材料, 所得的样品中存在众多Zn-N配位, 而经酸洗后, 大量Zn被洗去, 从而在碳骨架中留下高活性的N原子. 其中经700°C碳化和酸洗后的样品CO_2吸附量可达3.51 mmol/g (298 K和1 bar), 是原始ZIF-8材料的5倍左右. Aijaz等人[41]通过在Ar气流中将ZIF-8、糠醇和NH_4OH置于不同温度下一起混合碳化制得5种多孔碳材料(NC-600、NC-700、NC-800、NC-900和NC-1000). 有趣的是, NC-700和NC-1000样品比表面积相差较大, 分别为1022和3268 m^2/g, 然而它们的CO_2吸附量却非常接近, 分别为4.41和4.48 mmol/g(273 K和1 bar). 对比这两种材料的含氮量可发现NC-1000的含氮量仅为0.7wt%, 而NC-700的含氮量高达20.9wt%. 由此可知, 除比表面积

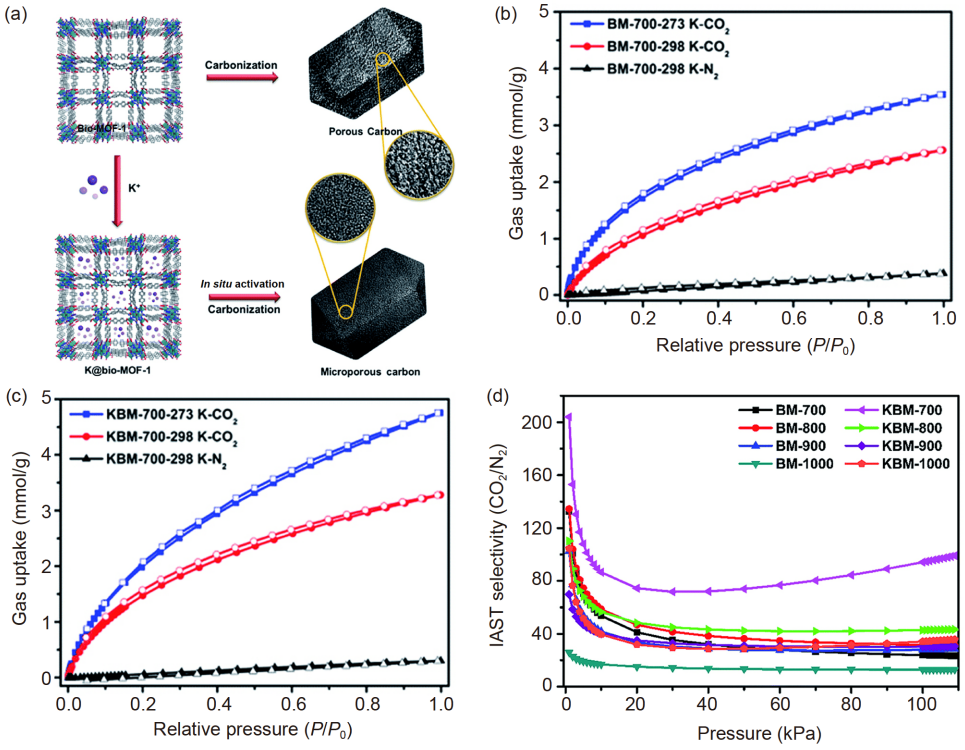


图 3 (网络版彩色)bio-MOF-1和K@bio-MOF-1基多孔碳材料. (a) bio-MOF-1和K@bio-MOF-1基多孔碳材料合成过程示意图; BM-700(b)和KBM-700(c)的CO_2和N_2吸附曲线; (d) BM-700和KBM-700在298 K下对CO_2/N_2的IAST选择性[39]

Figure 3 (Color online) bio-MOF-1 and K@bio-MOF-1 derived porous carbon materials. (a) Schematic illustrations of the preparation of porous carbon materials derived from bio-MOF-1 and K@bio-MOF-1 precursors; CO_2 and N_2 sorption isotherms of BM-700 (b) and KBM-700 (c); (d) IAST predicted selectivity (CO_2/N_2) for BM-700 and KBM-700 at 298 K[39]

外, 多孔碳的N含量也极大地影响其CO_2吸附容量. 此外, NC-700材料在273 K下对CO_2/N_2气体还展现出较高的选择性(59), 这主要是由于材料中富电子石墨结构和高电荷密度的N位点易与可极化酸性CO_2分子间形成局部偶极-四极相互作用.

一般而言, 含氮多孔碳材料表面不仅含有丰富的含氮官能团, 同时会含有一些含氧官能团. 研究者也报道了含氮MOFs基多孔碳材料表面官能团与CO_2分子之间的作用机理. Ma等人[42]曾将MOF-5与尿素(urea)置于不同温度下碳化制备N掺杂多孔碳材料(MUCT), 并采用X射线光电子能谱技术(XPS)对MUCT多孔碳材料表面组成进行分析, 通过对N 1s峰进行分峰拟合得到其氮原子主要存在以下5种形式: 吡啶N(398.6 eV)、吡咯N(399.8 eV)、氨基(400.5 eV)、石墨N(401 eV)和氧化N(402.4 eV). 同时, 他们研究了MUCT多孔碳表面的吡啶基团、吡咯基团、氨基和羟基官能团与CO_2分子之间的相互作用机理. 在这几种官能团中, 吡啶基团与CO_2的结合能最高, 为21.26 kJ/mol. 在吸附过程中, 吡啶基团的氮原子将它的孤对电子贡献给CO_2的碳原子, 从而产生路易斯酸碱相互作用[49]. 而吡咯基团与CO_2具有两种结合方式, 其结合能分别为18.60和10.82 kJ/mol. 氨基与CO_2也有两种结合方式, 其结合能分别为16.45和5.72 kJ/mol. 吡咯基团和氨基官能团与CO_2不仅具有路易斯酸碱作用, 而且具有氢键作用. 另外, 羟基与CO_2的结合能最高为14.88 kJ/mol. CO_2分子与羟基的相互作用存在两种情况: (1) 羟基中的氢原子与CO_2分子的氧原子产生氢键相互作用; (2) 羟基中的氧具有$-0.444e$的部分电荷, 因此具有较高的静电势, 可将电子提供给CO_2分子, 从而形成静电作用. 随后, Ma等人[43]又以ZIF-8为模板, 尿素为外加氮源, 制备了一系列ZIF-8基多孔碳材料. 同时与石墨烯对比, 研究了吡啶N、吡咯N和石墨N三种含氮官能团与CO_2的结合能. 这3种含氮官能团与CO_2的结合能均大于石墨烯, 表明碳材料引入含氮官能团可以增强与CO_2的吸附作用力. 另外, 吡咯N比石墨烯具有最高的吸附结合能, 表明吡咯N与CO_2的氢键作用要强于石墨烯.

总之, MOFs基多孔碳材料对CO_2的吸附性能与其孔结构和表面官能团有关. 高比表面积的MOFs多孔碳材料一般具有良好的CO_2吸附性能. 而MOFs多孔碳材料的孔径特征对CO_2的吸附容量及其扩散速率均有影响. 此外, 通过氮掺杂可使MOFs基多孔碳材料表面官能团与CO_2形成路易斯酸碱相互作用、静电作用以及氢键作用等, 从而有效地提高其CO_2吸附量.

2.2 氢气存储

能源的开发与利用是现代文明社会经济发展的重要因素. 我们生活在化石燃料作为主要能源的时代, 但化石燃料的不可再生性以及燃烧后带来的环境问题成为人类工业发展中挥之不去的阴影[50]. 因此, 寻找替代能源是当今世界最关键的挑战之一. 氢能具有高效环保、热能集中、来源广泛等优点, 有望成为目前碳基燃料的替代品[51,52]. 然而, 氢作为燃料广泛使用还存在诸多挑战, 例如高效的制氢、纯化、存储和运输等[53]. 安全和有效的氢存储是制约氢气实际应用的重要因素, 高效的储氢技术仍然是未来解决能源需求危机的关键. 近年来, 吸附储氢作为一种新型的储氢技术而备受关注, 其关键在于吸附材料. MOFs基多孔碳材料由于其疏水性、良好的热稳定性、机械稳定性、化学惰性和较高的物理吸附能力而广泛用于氢气存储. 一些MOFs基多孔碳材料的氢气吸附量如表S2所示[23,26,54~61].

2.2.1 孔结构的影响

多孔碳材料吸附性能的好坏在一定程度上取决于其孔结构, 包括比表面积、孔容和孔径分布等. 氢气在77 K下主要发生单层吸附, 因此其吸附量与MOFs基多孔碳材料的比表面积息息相关. 图4给出了一些MOFs基多孔碳材料在77 K和1 bar下的H_2吸附容量与比表面积的关系图. 可以看出, 随着MOFs基多孔碳材料比表面积的增加, 其H_2吸附容量也增加. Wang和Yuan[54]将不稳定的$[Zn_3(BTC)_2\cdot(H_2O)_3]_n$直接碳化生成稳定的MOFs基多孔碳, 并考察了碳化温度对其孔结构和吸附性能的影响. 结果发现, 这些多孔碳材料的比表面积和孔容随着碳化温度的升高先增加后减小. 这主要是因为当碳化温度升高, ZnO被还原为Zn蒸汽而挥发, 同时释放出大量CO和CO_2气体, 从而会形成更多的结构缺陷和孔道结构, 然而当碳化温度过高, 则多孔结构容易坍塌. 其中, 经1000°C碳化的C1000样品展现出较高的比表面积(1492 m^2/g)和H_2吸附容量(2.0wt%, 77 K和1 bar). Jiang等人[55]以ZIF-8为前驱体, 以糠醇为碳源, 在800和1000°C下分别碳化, 制备了C800和C1000两种多孔碳材料. C800和C1000的比表面积分别可达2169和3405 m^2/g, 而拥有更高比表面积的C1000样品其H_2吸附量也更高. Wang等人[56]也曾将3种不同的ZIFs材料(ZIF-8、ZIF-68和ZIF-69)置于1000°C高温下直接碳化, 随后经KOH活化制备多孔碳材料. 他们发现, 前驱

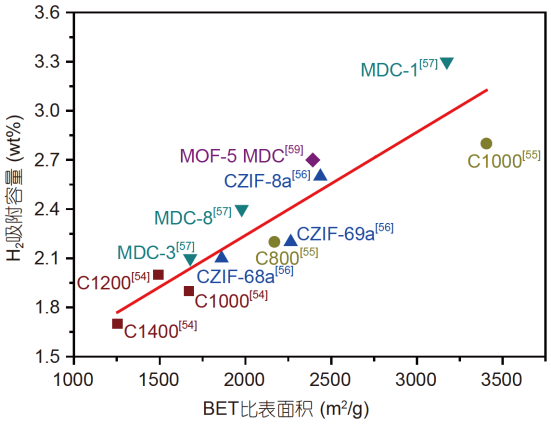


图 4 (网络版彩色)MOFs基多孔碳材料在77 K和1 bar下的H_2吸附容量与比表面积的关系图

Figure 4 (Color online) Plot of H_2 uptakes at 77 K and 1 bar of MOFs-derived porous carbon materials as a function of specific surface area

体ZIFs中含有芳香环结构更有利于石墨化多孔碳的形成, 同时经KOH活化后的3种多孔碳材料具有较高的孔隙率. 其中, 由ZIF-8碳化并活化制备的CZIF8a样品表现出最佳的H_2吸附效果(2.6wt%, 77 K和1 bar), 这与其高比表面积(2437 m^2/g)有关.

此外, 多孔碳材料的氢气吸附量与其微孔的大小和孔容有很大关系, 孔径在1 nm以下的微孔对氢气的吸附效果最佳, 而孔径在20 nm以上的介/大孔对氢气的存储而言影响不大[62,63]. Yang等人[57]将3种MOFs材料(IRMOF-1、IRMOF-3和IRMOF-8)碳化制备高孔隙率的多孔碳材料. 对比3种多孔碳材料发现, 经IRMOF-1碳化而来的MDC-1拥有最佳的表面积(3174 m^2/g)和微孔孔容(1.01 cm^3/g), 其中极微孔(<0.8 nm)的孔容可达0.63 cm^3/g. 众多的微孔为H_2吸附提供大量的吸附位点, 使得MDC-1样品能够在低压下迅速吸附, 最终这种材料的H_2吸附量可达3.3wt%(77 K和1 bar). Almasoudi和Mokaya[58]通过浸渍将糠醇引入到ZIF-8的骨架结构中, 经不同温度碳化制得BF-T材料. BF-T材料的比表面积为933~1131 m^2/g, 微孔孔隙率为90%~95%. 随后他们将BF-T材料在700°C下采用KOH活化制备了ACBF-T材料. 活化后的ACBF-T材料不仅保留了原BF-T材料中15 Å以下的微孔结构, 而且新生成了15~25 Å的孔结构. 与BF-T材料相比, ACBF-T材料的总孔容增加了30%~240%, 微孔比表面积增加了23%~190%, 微孔孔容增加了24%~183%. KOH活化使得样品微孔表面积和微孔孔容增加, 进而导致样品的氢吸附能力从2.6wt%~3.1wt%增长至3.9wt%~6.2wt%, 增幅在25%~140%. 其中, 经900°C碳化并活化的ACBF-900样品其比表面积高达3188 m^2/g, 储氢量为6.2wt%(77 K和20 bar). Segakweng等人[59]将MOF-5和Cr-MOF分别热解制备多孔碳材料. Cr-MOF经碳化后其比表面积和微孔孔容均明显降低, 且H_2吸附量也急剧下降. 而MOF-5经碳化后展现出良好的结构特性, 其BET表面积从原来的835增加至2393 m^2/g, 微孔孔容从0.24增加到0.34 cm^3/g, 且H_2吸附量从1.9wt%增加到2.7wt%. 因此, 众多的微孔结构对MOFs基多孔碳材料的氢气吸附性能具有促进作用.

2.2.2 化学掺杂的影响

作为氢的吸附剂, 有效的化学掺杂可以提高其氢吸附能力. Aijaz等人[60]向MIL-100(Al)中引入离子液体1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氰胺盐(EMIM DCN)或1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氰胺盐(EMIM TCB), 并将其碳化制备N掺杂或BN掺杂多孔碳材料(图5). 与直接碳化的多孔碳C800相比, N掺杂多孔碳NC-800和BN掺杂多孔碳BNC-800-2具有更低的比表面积, 但却表现出相近的H_2吸附量(1.7wt%~1.8wt%, 77 K和1 bar). 为了分析B/N掺杂对氢气吸附性能的影响, 他们比较了各样品单位比表面积的H_2吸附量, 结果发现NC-800和BNC-800单位比表面积的H_2吸附量均高于C800, 尤其是BNC-800-1和BNC-800-2样品. 因此通过B/N掺杂后可以有效地提高MOFs基多孔碳材料与H_2的吸附作用力. Szczęśniak等人[61]将ZIF-8前驱体直接碳化后得到CZIF-8多孔碳材料, 然后引入铂掺杂的氧化石墨烯(Pt-GO), 最终制备出Pt-GO/CZIF-8复合材料. 当吸附温度为77 K时, 没有发生氢溢流现象, 而CZIF-8材料的比表面积(1170 m^2/g)高于Pt-GO/CZIF-8材料(860~1010 m^2/g), 因此CZIF-8材料的H_2吸附量(2.0wt%)大于Pt-GO/CZIF-8材料(1.5wt%). 而当吸附温度为298 K时, 发生了氢溢流现象, 尽管Pt-GO/CZIF-8材料具有更低的比表面积, 但却展现了更强的H_2吸附性能. 其中Pt3-GO/CZIF-8(Pt含量为5.2wt%)在298 K和1 bar条件下的H_2吸附量是CZIF-8材料的3.4倍. 因此, 比表面积不是衡量吸附剂H_2吸附效果的唯一标准, 通过化学掺杂可以有效地提高MOFs基多孔碳材料对H_2的吸附性能.

总而言之, 氢气在MOFs基多孔碳材料上的良好吸附效果有赖于材料的比表面积、孔容和孔径分布等, 同时, 有效的化学掺杂也可以显著提高MOFs基多孔碳材料对氢气的吸附性能, 然而目前关于采用金属掺杂或杂原子掺杂等方法改性MOFs基多孔碳材料并将其

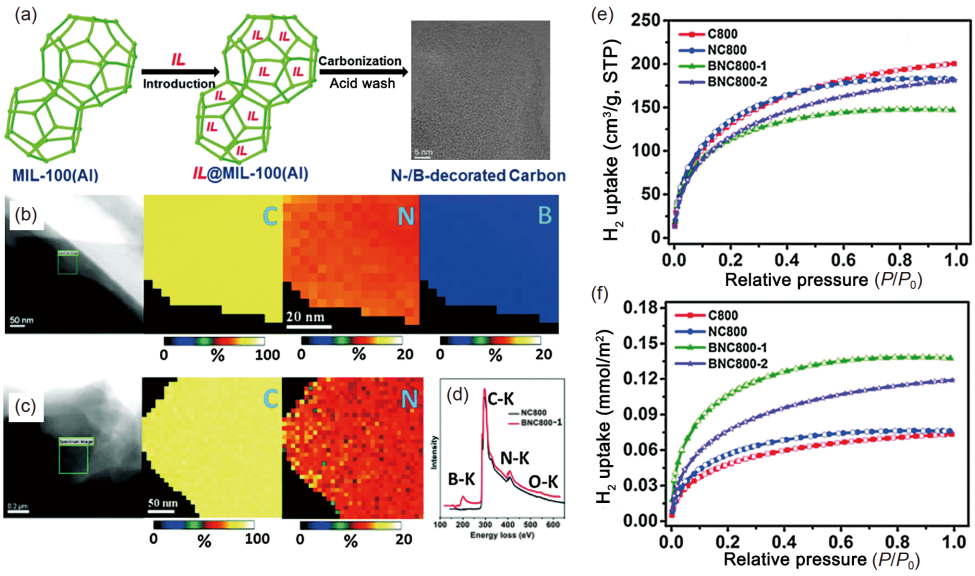


图 5 (网络版彩色)N和BN掺杂多孔碳材料. (a) N和BN掺杂纳米多孔碳材料合成过程示意图; BNC-800-1(b)和NC800(c)的TEM图和相对应C、N、B的电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, FELS)分布图以及这些元素的EELS谱图(d); 基于质量(e)和比表面积(f)的氢气吸附容量[60]

Figure 5 (Color online) N and BN doped porous carbon materials. (a) Schematic illustration of the synthetic procedure for N and BN doped nanoporous carbons; TEM images and corresponding EELS mappings for C, N and B elements of BNC-800-1(b), NC800 (c) and their EELS elemental spectra (d); H_2 uptake based on unit mass (e) and unit surface area (f)[60]

应用于储氢的研究很少, 值得特别关注以及进一步探索.

2.3 VOCs吸附与分离

VOCs是挥发性有机化合物的英文简称, 通常是指在大气压(101.325 kPa)下沸点低于250°C的有机化合物[64]. 大多数VOCs对环境而言是有害的, 在紫外光激发下, 一些VOCs气体将会与大气中的氮氧化物发生光化学反应, 形成光化学烟雾[65,66]. 此外, VOCs在室温下易挥发, 室内空气中高浓度的VOCs将会引起急性中毒, 对人类健康和生态环境构成了严重威胁, 因而, VOCs的治理势在必行.

目前, 国内外VOCs净化回收技术主要有吸收法、冷凝法、膜分离法和吸附法等[67~69]. 其中, 吸附法由于其经济有效等特点被广泛地应用于工业中VOCs的污染治理, 其关键在于吸附剂的选取. 理想的VOCs吸附剂应具有以下几个特点: (1) 高吸附能力; (2) 快速扩散; (3) 高疏水性, 以克服与水蒸气的竞争性吸附; (4) 易于再生; (5) 良好的热稳定性和水热稳定性, 以确保可以吸附循环利用; (6) 对多组分混合气体具有优良的选择性[70].

近年来, 将多孔碳材料运用于VOCs吸附已取得了良好的效果. 一般而言, VOCs的吸附性能不仅受吸附剂影响(例如表面官能团的含量、比表面积、孔容和孔径分布等), 同时与VOCs分子的性质有关(例如分子质量、分子动力学直径、沸点、极性和饱和蒸汽压等)[71]. Hu等人[72]曾将铝基多孔配位聚合物(Al-PCP)直接碳化制备纳米多孔碳材料, 其中经800°C碳化后的PCP-800样品具有超高比表面积5500 m^2/g. 并通过QCM(石英晶体微天平)技术检测了这些材料对VOCs分子的响应能力, 结果表明, 这种材料对苯具有良好的响应能力, 且与活性炭相比, PCP-800的苯蒸汽吸附量高出4倍左右. 此外, 他们发现, PCP-800对苯蒸汽的吸附容量比环己烷和正己烷蒸汽高出3倍左右. 这主要是因为PCP-800材料中的sp^2杂化碳可以与苯分子形成π-π相互作用. Torad等人[73]曾将不同粒径的ZIF-8直接碳化制备不同颗粒尺寸的MOFs基多孔碳材料(图6), 并研究这些材料对甲苯的吸附性能. 结果表明, 尽管大颗粒尺寸碳化样品的比表面积(1610 m^2/g)大于小颗粒尺寸碳化样品(1160 m^2/g), 但通过QCM检测发现小颗粒尺寸碳化样品的甲苯吸附量(5.2 mmol/g)却高于大颗粒尺寸碳化样品(4.2 mmol/g). 但遗憾的是, 对其原因作者未给出相应的分析.

此外, 多孔碳材料具有高度疏水性, 其表面主要是

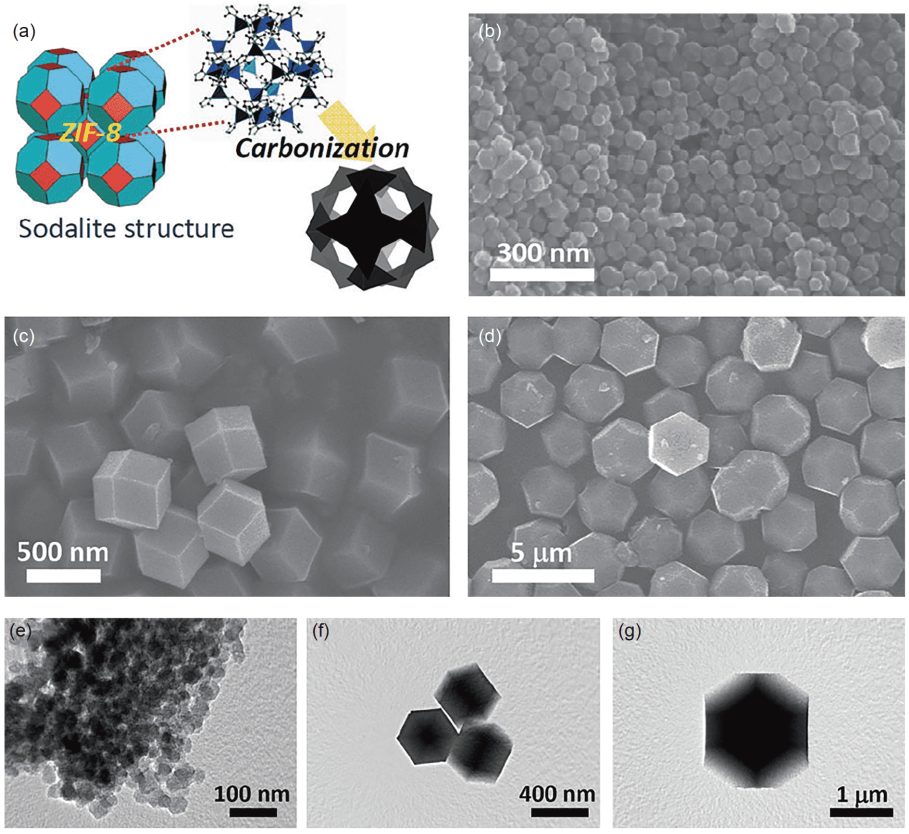


图 6 (网络版彩色)ZIF-8基多孔碳材料. (a) 直接碳化ZIF-8晶体合成纳米多孔碳材料示意图; 小颗粒(b)、中等颗粒(c)和大颗粒(d)尺寸ZIF-8晶体的扫描电子显微镜(SEM)图; 小颗粒(e)、中等颗粒(f)和大颗粒(g)尺寸纳米多孔碳材料的透射电子显微镜(TEM)图[73]

Figure 6 (Color online) ZIF-8-derived porous carbon materials. (a) Illustration of synthesis of nanoporous carbons by direct carbonization of ZIF-8 crystals; SEM images of small-sized (b), middle-sized (c) and large-sized (d) ZIF-8 crystals; TEM images of small-sized (e), middle-sized (f) and large-sized (g) nanoporous carbon particles[73]

非极性的, 非极性分子可与多孔碳材料形成疏水相互作用[1], 使得非极性VOCs分子很容易吸附到多孔碳材料上, 而极性水分子则相反. 因此, MOFs基多孔碳材料也可以应用于VOCs/H_2O吸附与分离. Sun等人[74]曾将MOF-5与葡萄糖/蔗糖一起混合碳化、活化制备了一系列具有多级孔结构的碳材料. 所制备的MOF-5基多孔碳材料的水接触角可达131.1°, 而且在相对湿度50%以下水吸附量很低, 表现出较好的憎水性. MOF-5基多孔碳材料的疏水性表面与非极性正己烷分子间的吸附作用比原始亲水性MOF-5强, 更有利于正己烷的吸附, 其正己烷吸附量可达10.0 mmol/g, 是原始MOF-5材料的3.4倍. Wang等人[75]以MOF-199为前驱体, 以葡萄糖为额外碳源, 将其碳化活化制得一系列高孔隙率的多孔碳材料. 在低相对压力下主要发生单层吸附, MOF-199基多孔碳材料对苯吸附量急剧上升, 这与它们丰富的微孔结构有关. 而随着压力的增加, 会发生多层吸附或孔填充, 苯吸附量缓慢增加. MOF-199基多孔碳材料在低压($0.1P/P_0$)下的苯吸附量与其比表面积呈线性相关, 而在高压($0.85P/P_0$)下的苯吸附量与其孔容呈线性相关. 重要的是, 这种材料对C_6H_6/H_2O蒸汽展现出良好的选择性, 可达16.3. 这主要是由于苯与多孔碳表面可以形成强的π-π相互作用, 再加上碳材料本身的疏水性, 这将会极大程度地削弱水蒸气的竞争性吸附[76,77]. 此外, 苯的动力学直径(5.3~5.9 Å)大于水的动力学直径(2.6 Å), 而分子动力学直径越大, 被吸附物分子与吸附剂孔壁之间的作用力越强[78,79]. 因此, 苯分子与MOF-199基多孔碳材料表面的相互作用力要高于水分子. 然而目前关于MOFs基多孔碳材料在VOCs吸附与分离方面的研究还较少.

3 结论与展望

综上所述, 随着科学技术的进步以及绿色能源理

念的普及, MOFs基多孔碳材料被广泛地应用于各种有害气体的去除和能源存储. MOFs基多孔碳材料的制备方法主要有直接碳化、外加碳源碳化以及化学活化等. MOFs基多孔碳材料对气体吸附与分离性能的影响因素主要包括孔结构和表面官能团等. 高比表面积、发达的孔隙结构、合理的孔径分布以及有效的化学掺杂可以增强MOFs基多孔碳材料对气体的吸附能力. 其中, 氮掺杂已被广泛用于提高MOFs基多孔碳材料的CO_2吸附与分离性能, 然而并非所用的含氮官能团均有利于CO_2的吸附, 因此结合理论计算, 选择性引入有效的含氮官能团是MOFs基多孔碳材料应用于CO_2吸附与分离所面临的一大挑战. 同时, 目前关于金属掺杂、杂原子掺杂等方法改性MOFs基多孔碳材料以提高其H_2吸附性能的研究鲜有报道, 值得特别关注以及进一步探索. 此外, 关于VOCs的吸附与分离性能还与VOCs分子的性质, 如动力学直径、极性等因素有关, 但目前关于MOFs基多孔碳材料在VOCs吸附与分离方面的研究也较少.

MOFs基多孔碳材料的合成及其在气体吸附与分离方面的应用仍然面临着诸多挑战. (1) MOFs种类、额外碳源种类和添加量、额外氮源种类和添加量、碳化温度和时间、碳化气氛、活化剂种类、活化温度和时间、活化剂比例、化学掺杂等因素, 都会直接影响MOFs基多孔碳材料的孔结构、形貌和表面化学性质等. 因而有必要通过多种原位表征手段, 如X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、X射线吸收光谱(XAS)、SEM、TEM等, 研究这些MOFs基多孔碳材料的碳化活化机理, 以调控其孔结构和表面化学性质. (2) MOFs基多孔碳材料对各气体的吸附机制、多组分竞争吸附机理以及环境温度、湿度等因素对其吸附性能的影响研究还较少. 因此需要结合理论计算, 研究MOFs基多孔碳材料的表面活性吸附位点及其与气体分子之间的相互作用力, 掌握MOFs基多孔碳材料对各气体的吸附作用机理. (3) MOFs基多孔碳材料在化学活化过程中会产生环境污染. 目前, 关于活化过程中热解气体回收以及废弃物处理的报道较少. 此外, 亟须开发低腐蚀或无腐蚀性的活化剂来取代高腐蚀的活化剂(如KOH). 如含Zn^{2+}的MOFs中Zn^{2+}具有原位活化作用, 同时也可以向MOFs中引入K^+, 从而在碳化的同时进行K^+原位活化. (4) 亟须开发新的MOFs基多孔碳材料合成方法, 使其达到大规模生产. 目前, MOFs基多孔碳材料的产量较低. 虽然可以通过添加其他碳源的方式来提高MOFs基多孔碳材料的产量, 但其形貌、孔结构和表面化学性质会受到影响.

总之, MOFs基多孔碳材料既兼顾了MOFs材料和多孔碳材料的优点, 又具有其自身的独特性, 在气体吸附与分离领域有着广泛的应用. 相关研究不仅拓展了MOFs材料的应用范围, 而且推动了气体吸附与分离领域的发展. 我们相信MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离领域的应用将会取得更大突破.

参考文献

1 Zhang X, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. J Hazard Mater, 2017, 338: 102–123
2 Ding M, Flaig R W, Jiang H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. Chem Soc Rev, 2019, 48: 2783–2828
3 Oschatz M, Antonietti M. A search for selectivity to enable CO_2 capture with porous adsorbents. Energy Environ Sci, 2018, 11: 57–70
4 Xu F, Yu Y, Yan J, et al. Ultrafast room temperature synthesis of GrO@HKUST-1 composites with high CO_2 adsorption capacity and CO_2/N_2 adsorption selectivity. Chem Eng J, 2016, 303: 231–237
5 Siegelman R L, McDonald T M, Gonzalez M I, et al. Controlling cooperative CO_2 adsorption in diamine-appended Mg_2 (dobpdc) metal-organic frameworks. J Am Chem Soc, 2017, 139: 10526–10538
6 Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations. Chem Rev, 2011, 112: 869−932
7 Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science, 2013, 341: 1230444
8 Adil K, Belmabkhout Y, Pillai R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3402–3430
9 Liang Y, Yu C, Ju J, et al. Polymer-supported ultra-thin two-dimensional ZIF-L membranes through *in-situ* interface exfoliation for gas separation. Sci Bull, 2020, 65: 1788–1791
10 Jayaramulu K, Geyer F, Schneemann A, et al. Hydrophobic metal-organic frameworks. Adv Mater, 2019, 31: 1900820
11 Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. Nature, 2004, 427: 523–527

12 Furukawa H, Miller M A, Yaghi O M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. J Mater Chem, 2007, 17: 3197–3204

13 Yang K, Xue F, Sun Q, et al. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. J Environ Chem Eng, 2013, 1: 713–718

14 Wong-Foy A G, Lebel O, Matzger A J. Porous crystal derived from a tricarboxylate linker with two distinct binding motifs. J Am Chem Soc, 2007, 129: 15740–15741

15 Herm Z R, Bloch E D, Long J R. Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks. Chem Mater, 2013, 26: 323–338

16 Singh G, Lee J, Karakoti A, et al. Emerging trends in porous materials for CO_2 capture and conversion. Chem Soc Rev, 2020, 49: 4360–4404

17 Yang L, Qian S, Wang X, et al. Energy-efficient separation alternatives: Metal-organic frameworks and membranes for hydrocarbon separation. Chem Soc Rev, 2020, 49: 5359–5406

18 Burtch N C, Jasuja H, Walton K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. Chem Rev, 2014, 114: 10575–10612

19 Feng L, Wang K Y, Day G S, et al. Destruction of metal-organic frameworks: Positive and negative aspects of stability and lability. Chem Rev, 2020, 120: 13087–13133

20 Zhang X, Li W, Lu A. Designed porous carbon materials for efficient CO_2 adsorption and separation. New Carbon Mater, 2015, 30: 481–501

21 Zhou Q, Wu Y E. Research progress on prepartion of MOF-derived porous carbon materials through pyrolysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2246–2263 [周奇, 吴宇恩. 热解法制备MOF衍生多孔碳材料研究进展. 科学通报, 2018, 63: 2246–2263]

22 Wang J, Wang Y, Hu H, et al. From metal-organic frameworks to porous carbon materials: Recent progress and prospects from energy and environmental perspectives. Nanoscale, 2020, 12: 4238–4268

23 Aijaz A, Sun J K, Pachfule P, et al. From a metal-organic framework to hierarchical high surface-area hollow octahedral carbon cages. Chem Commun, 2015, 51: 13945–13948

24 Kukulka W, Cendrowski K, Michalkiewicz B, et al. MOF-5 derived carbon as material for CO_2 absorption. RSC Adv, 2019, 9: 18527–18537

25 Cheng J, Liu N, Wang Y, et al. Nitrogen-doped microporous carbon material decorated with metal nanoparticles derived from solid Zn/Co zeolitic imidazolate framework with high selectivity for CO_2 separation. Fuel, 2020, 265: 116972

26 Liu B, Shioyama H, Akita T, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5390–5391

27 Wang H, Gao Q, Hu J. High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon. J Am Chem Soc, 2009, 131: 7016–7022

28 Bhadra B N, Vinu A, Serre C, et al. MOF-derived carbonaceous materials enriched with nitrogen: Preparation and applications in adsorption and catalysis. Mater Today, 2019, 25: 88–111

29 Wang J, Lin Y, Yue Q, et al. N-rich porous carbon with high CO_2 capture capacity derived from polyamine-incorporated metal-organic framework materials. RSC Adv, 2016, 6: 53017–53024

30 Hu J, Wang H, Gao Q, et al. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors. Carbon, 2010, 48: 3599–3606

31 Dimitriou I, García-Gutiérrez P, Elder R H, et al. Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: Process and economic analysis. Energy Environ Sci, 2015, 8: 1775–1789

32 Jayaramulu K, Datta K K R, Shiva K, et al. Controlled synthesis of tunable nanoporous carbons for gas storage and supercapacitor application. Microporous Mesoporous Mater, 2015, 206: 127–135

33 Sivasankar K, Pal S, Thiruppathi M, et al. Carbonization and preparation of nitrogen-doped porous carbon materials from Zn-MOF and its applications. Materials, 2020, 13: 264

34 Li L, Wang Y, Gu X, et al. Increasing the CO_2/N_2 selectivity with a higher surface density of pyridinic lewis basic sites in porous carbon derived from a pyridyl-ligand-based metal-organic framework. Chem Asian J, 2016, 11: 1913–1920

35 Srinivas G, Krungleviciute V, Guo Z X, et al. Exceptional CO_2 capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume. Energy Environ Sci, 2014, 7: 335–342

36 Salehi S, Anbia M. Highly efficient CO_2 capture with a metal-organic framework-derived porous carbon impregnated with polyethyleneimine. Appl Organometal Chem, 2018, 32: e4390

37 Shi X, Gong J, Kierzek K, et al. Multifunctional nitrogen-doped nanoporous carbons derived from metal-organic frameworks for efficient CO_2 storage and high-performance lithium-ion batteries. New J Chem, 2019, 43: 10405–10412

38 Zhang Z, Sun N, Wei W, et al. Facilely controlled synthesis of a core-shell structured MOF composite and its derived N-doped hierarchical porous carbon for CO_2 adsorption. RSC Adv, 2018, 8: 21460–21471

39 Pan Y, Zhao Y, Mu S, et al. Cation exchanged MOF-derived nitrogen-doped porous carbons for CO_2 capture and supercapacitor electrode materials. J Mater Chem A, 2017, 5: 9544–9552

40 Gadipelli S, Guo Z X. Tuning of ZIF-derived carbon with high activity, nitrogen functionality, and yield—A case for superior CO_2 capture.

ChemSusChem, 2015, 8: 2123–2132
41 Aijaz A, Fujiwara N, Xu Q. From metal-organic framework to nitrogen-decorated nanoporous carbons: High CO_2 uptake and efficient catalytic oxygen reduction. J Am Chem Soc, 2014, 136: 6790–6793
42 Ma X, Li L, Chen R, et al. Heteroatom-doped nanoporous carbon derived from MOF-5 for CO_2 capture. Appl Surf Sci, 2018, 435: 494–502
43 Ma X, Li L, Chen R, et al. Highly nitrogen-doped porous carbon derived from zeolitic imidazolate framework-8 for CO_2 capture. Chem Asian J, 2018, 13: 2069–2076
44 Presser V, McDonough J, Yeon S H, et al. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3059–3066
45 Saha D, Kienbaum M J. Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO_2 adsorption: A critical review. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 287: 29–55
46 Liu Y, Wilcox J. Molecular simulation studies of CO_2 adsorption by carbon model compounds for carbon capture and sequestration applications. Environ Sci Technol, 2012, 47: 95−101
47 Perovic M, Qin Q, Oschatz M. From molecular precursors to nanoparticles-tailoring the adsorption properties of porous carbon materials by controlled chemical functionalization. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1908371
48 Wang H, Shao Y, Mei S, et al. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials. Chem Rev, 2020, 120: 9363–9419
49 Lim G, Lee K B, Ham H C. Effect of N-containing functional groups on CO_2 adsorption of carbonaceous materials: A density functional theory approach. J Phys Chem C, 2016, 120: 8087−8095
50 Zhang X, Lin R B, Wang J, et al. Optimization of the pore structures of MOFs for record high hydrogen volumetric working capacity. Adv Mater, 2020, 32: 1907995
51 Wang D, Shen Y, Chen Y, et al. Microwave-assistant preparation of N/S Co-doped hierarchical porous carbons for hydrogen adsorption. Chem Eng J, 2019, 367: 260–268
52 Tian M, Lennox M J, O'Malley A J, et al. Effect of pore geometry on ultra-densified hydrogen in microporous carbons. Carbon, 2021, 173: 968–979
53 Niermann M, Drünert S, Kaltschmitt M, et al. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs)—Techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain. Energy Environ Sci, 2019, 12: 290–307
54 Wang W, Yuan D. Mesoporous carbon originated from non-permanent porous MOFs for gas storage and CO_2/CH_4 separation. Sci Rep, 2015, 4: 5711
55 Jiang H L, Liu B, Lan Y Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: Toward a Very high surface area and hydrogen uptake. J Am Chem Soc, 2011, 133: 11854–11857
56 Wang Q, Xia W, Guo W, et al. Functional zeolitic-imidazolate-framework-templated porous carbon materials for CO_2 capture and enhanced capacitors. Chem Asian J, 2013, 8: 1879–1885
57 Yang S J, Kim T, Im J H, et al. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity. Chem Mater, 2011, 24: 464−470
58 Almasoudi A, Mokaya R. Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework. J Mater Chem, 2012, 22: 146–152
59 Segakweng T, Musyoka N M, Ren J, et al. Comparison of MOF-5- and Cr-MOF-derived carbons for hydrogen storage application. Res Chem Intermed, 2016, 42: 4951–4961
60 Aijaz A, Akita T, Yang H, et al. From ionic-liquid@metal-organic framework composites to heteroatom-decorated large-surface area carbons: Superior CO_2 and H_2 uptake. Chem Commun, 2014, 50: 6498
61 Szczęśniak B, Choma J, Jaroniec M. Tailoring surface and structural properties of composite materials by coupling Pt-decorated graphene oxide and ZIF-8-derived carbon. Appl Surf Sci, 2018, 459: 760–766
62 Felderhoff M, Weidenthaler C, von Helmolt R, et al. Hydrogen storage: The remaining scientific and technological challenges. Phys Chem Chem Phys, 2007, 9: 2643–2653
63 Gogotsi Y, Dash R K, Yushin G, et al. Tailoring of nanoscale porosity in carbide-derived carbons for hydrogen storage. J Am Chem Soc, 2005, 127: 16006–16007
64 He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources. Chem Rev, 2019, 119: 4471–4568
65 Tobaldi D M, Dvoranová D, Lajaunie L, et al. Graphene-TiO_2 hybrids for photocatalytic aided removal of VOCs and nitrogen oxides from outdoor environment. Chem Eng J, 2021, 405: 126651
66 Sun X, Lv D, Chen Y, et al. Enhanced adsorption performance of aromatics on a novel chromium-based MIL-101@graphite oxide composite. Energy Fuels, 2017, 31: 13985–13990

67 Zhao Z, Li X, Huang S, et al. Adsorption and diffusion of benzene on chromium-based metal organic framework MIL-101 synthesized by microwave irradiation. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 2254–2261
68 Davarpanah M, Hashisho Z, Phillips J H, et al. Modeling VOC adsorption in a multistage countercurrent fluidized bed adsorber. Chem Eng J, 2020, 394: 124963
69 Zhao Z, Li X, Li Z. Adsorption equilibrium and kinetics of p-xylene on chromium-based metal organic framework MIL-101. Chem Eng J, 2011, 173: 150–157
70 Yang C, Miao G, Pi Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. Chem Eng J, 2019, 370: 1128–1153
71 Zhu L, Shen D, Luo K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. J Hazard Mater, 2020, 389: 122102
72 Hu M, Reboul J, Furukawa S, et al. Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon. J Am Chem Soc, 2012, 134: 2864–2867
73 Torad N L, Hu M, Kamachi Y, et al. Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals. Chem Commun, 2013, 49: 2521–2523
74 Sun X, Wu T, Yan Z, et al. Novel MOF-5 derived porous carbons as excellent adsorption materials for *n*-hexane. J Solid State Chem, 2019, 271: 354–360
75 Wang C, Yin H, Tian P, et al. Remarkable adsorption performance of MOF-199 derived porous carbons for benzene vapor. Environ Res, 2020, 184: 109323
76 Wang X, Ma C, Xiao J, et al. Benzene/toluene/water vapor adsorption and selectivity of novel C-PDA adsorbents with high uptakes of benzene and toluene. Chem Eng J, 2018, 335: 970–978
77 Zhu M, Tong Z, Zhao Z, et al. A microporous graphitized biocarbon with high adsorption capacity toward benzene volatile organic compounds (VOCs) from humid air at ultralow pressures. Ind Eng Chem Res, 2016, 55: 3765–3774
78 Sun X, Li Y, Xi H, et al. Adsorption performance of a MIL-101(Cr)/graphite oxide composite for a series of *n*-alkanes. RSC Adv, 2014, 4: 56216–56223
79 Zhu M, 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. Chem Eng J, 2017, 313: 1122–1131

补充材料

表S1 代表性的MOFs基多孔碳材料对CO_2的吸附性能
表S2 MOFs基多孔碳材料在77 K下对氢气的吸附容量

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离中的应用”

MOFs-derived porous carbon materials for gas adsorption and separation

Xuejiao Sun[1,2], Chenpeng Wang[1,2], Xiaoyang Pan[2], Yubin Liu[2], Kongfa Chen[1*] & Shuiyuan Luo[2*]

[1] *College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;*
[2] *School of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China*
* Corresponding authors, E-mail: kongfa.chen@fzu.edu.cn; syluo@qztc.edu.cn

The adsorption and separation of gases are important for mitigating the greenhouse effect, popularizing clean energy and treating volatile organic compounds (VOCs). Metal organic frameworks (MOFs) have been attracted broad attention due to their high specific surface area, adjustable pore structure and surface functionality. MOFs have been widely applied in gas adsorption and separation. The drawbacks of some MOFs are the high humidity sensitivity and poor thermal stability that hinder their industrial applications. Porous carbon materials possess high specific surface area, exceptional chemical and thermal stabilities. Porous carbon materials derived from MOFs as precursors not only overcome the shortcomings of some MOFs with poor water and thermal stabilities, but also retain the advantages of MOFs materials effectively. MOFs-derived porous carbon materials have good application prospects in gas adsorption and separation.

This paper introduces the research status of MOFs-derived porous carbon materials, and focuses on their applications in the field of gas adsorption and separation. Synthesis methods for MOFs-derived porous carbon materials mainly include direct carbonization, carbonization with additional precursor and chemical activation. Specific surface area, pore size and surface functional groups of MOFs-derived porous carbon materials have great impact on their adsorption and separation performances for gases (carbon dioxide, hydrogen and volatile organic compounds). In general, MOFs-derived porous carbon materials with high surface area could exhibit excellent adsorption performance for CO_2. And the pore size characteristics of MOFs-derived porous carbon materials play important roles in the adsorption capacity and diffusion rate of CO_2. Nitrogen doping can improve CO_2 adsorption capacities owing to Lewis acid-base interaction, electrostatic interaction and hydrogen bonding between the surface functional groups of MOFs-derived porous carbon materials and CO_2. Furthermore, H_2 storage is primarily determined by the narrow micropore, and chemical doping can effectively promote H_2 storage of MOFs-derived porous carbon materials. In addition, VOCs adsorption is associated with the physiochemical characters of adsorbents (e.g., specific surface area, pore size, pore volume, surface chemical functional groups), properties of adsorbates (e.g., molecular weight, molecular structure, polarity, and boiling point) as well as the adsorption conditions (e.g., temperature and humidity).

However, the researches on MOFs-derived porous carbon materials in gas adsorption and separation still face many challenges. (1) The pore structure, morphology and surface chemical properties of MOFs-derived porous carbon materials are directly affected by various factors, such as types of MOFs, types and amounts of additional carbon sources or additional nitrogen sources, carbonization temperature, time and atmosphere, types and ratios of activators, activation temperature and time, chemical doping and so on. (2) There are rare studies on the adsorption mechanism of MOF-derived porous carbon materials for various gases, the multi-component competitive adsorption mechanism, and the influence of environmental factors (such as environmental temperature and humidity) on the adsorption performance. (3) Environmental pollution will be caused during the chemical activation process of MOFs-derived porous carbon materials. At present, there are few reports on the recovery of pyrolysis gases and dispose of the generated waste during the activation process. (4) There is an urgent need to develop new synthetic methods for MOFs-derived porous carbon materials to achieve large-scale production. In a word, the related researches of MOFs-derived porous carbon materials can not only expand the application range of MOFs materials, but also promote the development of gas adsorption and separation. We believe that the application of MOFs-derived porous carbon materials in the field of gas adsorption and separation will make great breakthrough in the future.

porous carbon, metal organic frameworks, adsorption, carbon dioxide, hydrogen storage, volatile organic compounds

doi: 10.1360/TB-2020-1670