

ZIF-8@亚胺核壳材料构建及其高效分离沼气中 CO₂ 性能研究

何 苗, 孙德贇, 徐洪雪, 易 群, 马 倩*, 史利娟*

(武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430205)

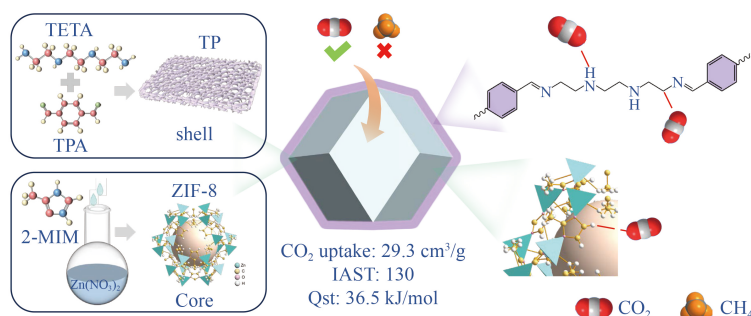
摘 要: 构建高性能吸附剂分离沼气中的 CO₂ 是提升沼气利用经济效率的重要途径。针对当前吸附法中胺固载多孔材料存在的气体分离选择性较低、脱附能耗高的问题, 本工作通过动态亚胺组装将对苯二甲醛和三乙烯四胺组装形成大尺寸超分子亚胺聚合物, 进而负载于一种沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 外表面, 构建了 ZIF-8@TP-X 核壳金属有机框架复合材料。研究发现, TP 在 ZIF-8 外表面形成了厚度为 10 nm 的完整包覆层, 且未堵塞 ZIF-8

孔道。亚胺壳层提供大量的 CO₂ 氢键吸附位点, 耦合 ZIF-8 良好的孔隙率和大比表面积, 使得 CO₂ 吸附容量达 29.3 cm³/g, 明显高于 ZIF-8 的 15.3 cm³/g; CO₂/CH₄ 分离选择性达到 130, 约为 ZIF-8 的 45 倍。TP 中亚胺键上 N 原子相较于有机胺基中 N 原子的电子云密度更低, 使得该材料具有较低的 CO₂ 吸附热 (36.5 kJ/mol)。该材料展现出优异的循环稳定性, 具有较高的应用潜力。

关键词: ZIF-8; 亚胺; 核-壳结构; CO₂ 吸附; CO₂/CH₄ 分离

中图分类号: O647.3

文献标识码: A



Construction of ZIF-8@imine core-shell material and its performance in efficient separation of CO₂ from biogas

HE Miao, SUN Deyun, XU Hongxue, YI Qun, MA Qian*, SHI Lijuan*

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: The design and development of high-performance adsorbent materials capable of selectively separating CO₂ from biogas are of paramount importance for improving the overall economic viability and sustainability of biogas utilization as a renewable energy source. However, conventional amine-functionalized porous materials for CO₂ capture suffer from inherent drawbacks, such as low gas separation selectivity and high regeneration energy requirements, which limit their large-scale industrial applications. To overcome these challenges, dynamic imine assembly was used to assemble *p*-phenylenedialdehyde and triethylenetetramine into large-sized supramolecular imine polymers network that cannot enter the pores of MOFs. Then, these networks can be uniformly deposited on the outer surface of zeolite imidazolate framework (ZIF-8) through a simple impregnation method, ensuring uniform coating formation while maintaining the inherent porosity of the underlying MOF structure. Finally, a core-shell metal-organic framework (MOF) composite, designated as ZIF-8@TP-X was constructed. The innovative approach enables the precise functionalization of MOFs with an imine-based shell, significantly improving CO₂ adsorption performance while maintaining excellent structural stability. The material was characterized in terms of morphology and structure, including scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier

Received: 2025-02-12; Revised: 2025-03-11

* Corresponding author. Tel: 18834148304, E-mail: mm1171228@163.com, shilijuanwit@sina.com.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (22272125, 22478309), the Key Research and Development Project of Hainan Province (ZDYF2024GXJS005), Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2022SX-TD015) and Wuhan Science and Technology Bureau Natural Science Foundation Project-Exploration Plan (Chenguang Plan) Project (2024040801020325)

国家自然科学基金 (22272125, 22478309), 海南省重点研发计划 (ZDYF2024GXJS005), 山西-浙大先进材料与化工学院 (2022SX-TD015) 和武汉市科技局自然科学基金 (2024040801020325) 资助

transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and nitrogen adsorption-desorption analysis, which confirmed the successful formation of a uniform and continuous TP coating layer on the ZIF-8 surface, with a thickness of approximately 10 nm. Notably, this imine-based shell did not compromise the intrinsic porosity of the MOF core, as evidenced by the preservation of its high surface area and well-defined microporous structure. This well-orchestrated core-shell interaction led to a significantly enhanced CO₂ adsorption capacity of 29.3 cm³/g, nearly doubling that of pristine ZIF-8 (15.3 cm³/g). Furthermore, the CO₂/CH₄ separation selectivity reached 130, representing an extraordinary 45-fold enhancement compared to unmodified ZIF-8. The introduction of the imine-functionalized outer shell is equivalent to the incorporation of a high density of CO₂-specific hydrogen-bonding adsorption sites, thereby enhancing CO₂ selectivity and adsorption capacity. Meanwhile, the ZIF-8 core retained its exceptional porosity and large specific surface area, ensuring a synergistic balance between adsorption selectivity and material stability. This drastic improvement highlights the potential of imine-functionalized MOFs as highly efficient adsorbents for biogas upgrading and methane purification. Compared to conventional organic amine groups, the nitrogen atoms in the imine bonds of TP have a lower electron cloud density, which results in a reduced CO₂ adsorption enthalpy of 36.5 kJ/mol. The lower adsorption enthalpy effectively decreases the energy required for CO₂ desorption and enhances the material's reusability in cyclic adsorption-desorption processes. The cyclic test results demonstrated that the material retained excellent stability after five adsorption-desorption cycles, with virtually no capacity degradation. This exceptional durability further validates the material's strong potential for large-scale biogas purification and industrial CO₂ capture, laying a solid foundation for the development of next-generation sustainable gas separation materials.

Key words: ZIF-8; imine; core-shell structure; CO₂ adsorption; CO₂/CH₄ separation

沼气以 CH₄ 为主要成分,被认为是比汽油和柴油等液体石油衍生燃料更清洁的能源,可用于驱动车辆以及产生热量和电力^[1-2]。然而,沼气中 CO₂ 的存在会降低其热值,使沼气在相同燃烧条件下释放的能量更少,降低了能源的利用效率并且提高了成本^[3-4]。除此之外,CO₂ 的存在也会腐蚀将这些气体从生产地输送到最终使用地的管道系统。因此,分离沼气中的 CO₂ 是促进其高效低成本利用的重要路径^[5]。

目前,从沼气中分离 CO₂ 最常用的方法是液胺吸收法^[6]。然而,液胺吸收剂易挥发,对设备管路造成腐蚀,且再生能耗较高、工艺复杂^[7]。相比之下,吸附法因其环境友好、易于再生,成为了极具发展潜力的气体分离方法^[8]。近年来,金属有机框架^[9-11]、沸石^[12]、炭材料^[13]等多种固体多孔吸附材料相继被用于 CO₂/CH₄ 分离。然而,CO₂ (3.3 Å) 和 CH₄ (3.8 Å) 具有相近的动力学直径,并且都为非极性分子,采用常规的多孔材料难以实现良好的分离效果。

将有机胺固载于多孔材料,利用胺与 CO₂ 形成强化学键^[14],提高 CO₂/CH₄ 的分离选择性,是一种有望提高其气体分离选择性的方法^[15-16]。然而,有机胺与 CO₂ 之间的化学键合作用造成解吸能耗较高 (2.8 MJ/kg CO₂)^[17-18]。此外,当前大多采用浸渍法将有机胺固载在多孔材料上,由于有机胺的分子尺寸较小,有机胺易进入多孔材料孔道阻碍

传质,导致 CO₂ 吸附容量降低^[19]。因此,设计开发 CO₂ 吸附容量高、CO₂/CH₄ 分离选择性强、脱附能耗低的吸附剂,是当前吸附法发展与应用的关键。

为了解决这一问题,本工作提出通过希夫碱反应将胺基转变成反应活性相对较低的亚胺基团,利用亚胺与 CO₂ 形成氢键作用高效捕集 CO₂,同时由于氢键作用是一种较弱的非共价作用,相对于传统胺类材料更易脱附。在此基础上,针对传统浸渍法固载过程中小分子胺进入孔道的问题,利用希夫碱反应将小分子有机胺与对苯二甲醛反应扩展为大尺寸的超分子亚胺聚合物,确保其尺寸无法进入多孔材料发生孔堵塞,从而将其作为“外壳”组装在多孔材料“核”外表面形成核壳型吸附剂。研究表明,通过三乙烯四胺与对苯二甲醛反应生成的希夫碱聚合物负载于 ZIF-8 外表面,构筑形成 ZIF-8@TP-X 核壳型复合材料,该材料有效保持了 ZIF-8 的高比表面积和完整的孔隙率。并且,充分发挥了亚胺聚合物对 CO₂ 的亲力和 ZIF-8 的高吸附能力,具有极高的 CO₂/CH₄ 选择性以及较低的脱附能耗。重要的是,采用该方法不仅可以避免吸收 CO₂ 过程中胺挥发对设备造成的腐蚀,还可以节约成本,并且该材料的稳定性较好,循环几次后的性能依旧保持良好,在沼气中 CO₂/CH₄ 的分离领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验试剂

三乙烯四胺 (99%) 和 2-甲基咪唑 (99%) 购自 Adamas 试剂公司。六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)、无水甲醇和对苯二甲醛 (TPA, 99%) 购自国药化学试剂有限公司。二氧化碳 (99.999%) 和甲烷 (99.999%) 均购自武汉双龙和贸易有限公司。

1.2 ZIF-8@TP 复合材料的制备

1.2.1 聚合物 TP 的制备

将三乙烯四胺 (TETA) (0.06 mmol, 0.12 g) 和对苯二甲醛 (TPA) (0.06 mmol, 0.08 g) 溶解在 4 mL 无水甲醇中, 在 50 °C 下搅拌 72 h, 得到聚合物溶液, 记为 TP-1。将 TETA 与 TPA 增加至 0.12 mmol 与 0.18 mmol, 溶解于无水甲醇中进行上述反应, 生成的聚合物溶液分别记为 TP-2、TP-3。

1.2.2 ZIF-8 的制备

ZIF-8 的制备参考 Wu 等^[20]的合成方法, 将 3.0 g (10 mmol) 六水合硝酸锌和 6.6 g (80 mmol) 2-甲基咪唑分别溶解在 140 mL 的无水甲醇中, 将 2-甲基咪唑的甲醇溶液逐滴加入到六水合硝酸锌的甲醇溶液中, 混合物在 298 K 下连续磁力搅拌 24 h 后离心, 将固体用 30 mL 甲醇洗涤三次后在 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到 ZIF-8。

1.2.3 ZIF-8@TP 的组装

为了合成 ZIF-8@TP-X 复合材料, 将 ZIF-8 在 120 °C 的真空干燥箱中活化 12 h, 以去除水、未反应的溶剂分子和杂质。然后将活化的 ZIF-8(0.2 g) 加入到上述 TP 亚胺聚合物溶液中。溶液在 60 °C 下加热, TP 中的无水甲醇通过磁力搅拌完全蒸发。将得到的 ZIF-8@TP-X 固体材料在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h, 获得微孔 ZIF-8@TP-X 核壳复合材料。

1.3 ZIF-8@TP 复合材料的表征

傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱采用 Bruker INVENIO S 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试, 400–4000 cm^{-1} 扫描。测试前, 复合材料需在 80 °C 真空条件下干燥 12 h, 样品和溴化钾按质量比 1:100 的比例压片。晶体结构分析 (PXRD) 使用 Rigaku 公司的 Ultima IV X 射线衍射仪 ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) 进行测试, 工作功率为 30 kV, 10 mA, 2°–40°扫描, 扫描速率为 4(°)/min。比表面积和孔径分布曲线采用 Micromeritics 物理吸附分析仪 (ASAP 2460) 进行测试, 材料在测试前预先 120 °C

真空脱气 10 h 以去除水、未反应的溶剂分子和杂质。利用 77 K 条件下的 N₂ 吸附数据, 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算材料的比表面积, 采用非密度泛函理论 (NLDFT) 计算孔径分布。材料的形貌采用蔡司 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。亚胺聚合物层的厚度采用 JEM-2100 透射电镜 (TEM) 进行观察, 电子加速能量为 200 kV。复合材料的热稳定性采用 TA SDT650 分析仪进行热重 (TGA) 和微分热重 (DTG) 分析, 在氮气气氛下, 温度从室温升至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.4 气体吸附分离性能和吸附热评价

在 298 K 下采用 Micromeritics 物理吸附分析仪 (ASAP 2460) 测量 0–101 kPa 的 CO₂ 和 CH₄ 的吸附曲线。使用公式 (1) 所示的理想吸附溶液理论 (IAST) 预测 298 K 时 CO₂/CH₄ (50:50, volume ratio) 的选择性^[21]。等量吸附热利用 Clausius-Clapeyron 方程, 分析不同温度下的气体吸附等温线获得^[22]。

$$s = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (1)$$

式中: s 是组分 1 相对于组分 2 的选择性, q_1 和 q_2 是组分 1 和 2 在吸附相中的摩尔分数, p_1 和 p_2 分别是组分 1 和 2 在气相中的摩尔分数。

穿透曲线采用自动穿透分析仪 (Hidden Isochema) 进行测试, 先用 He 气体以 20 mL/min 的流量在 101 kPa 下吹扫填充柱 1 h。然后将 CO₂/CH₄ (50:50, volume ratio) 混合气体在 101 kPa 和 25 °C 引入填充柱, 流量为 2 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8@TP 复合材料的表征

通过 FT-IR 对 TETA、TPA 和 TP 进行了结构分析表征, 如图 1(a) 所示, 1690 cm^{-1} 位置处为 TPA 羰基 C=O 键的伸缩振动峰, 而在 TP 的红外谱图中, 该位置的峰明显消失, 并且在 1640 cm^{-1} 处出现新的 C=N 键的伸缩振动峰, 证明了 TPA 和 TETA 成功发生希夫碱反应, 生成亚胺聚合物。ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的谱图中 1580 cm^{-1} 处的峰值对应 ZIF-8 咪唑环中 C=N 键的拉伸振动峰, 1145 cm^{-1} 对应 ZIF-8 中 C–N 键的特征峰, 由此可以证明 ZIF-8 的成功合成^[23]。此外, 1641 cm^{-1} 的位置代表了 ZIF-8@TP-X 中亚胺聚合物 TP 中的 C=N 的伸缩振动峰。因此, 红外光谱的结果证明 ZIF-

8@TP-X 在保留 ZIF-8 结构的前提下成功引入了 TP 结构。复合材料的 X 射线衍射 (PXRD) 谱图显示了复合材料的晶体结构,从图 1(b) 可以看出, ZIF-8 的特征峰与文献中报道的谱图一致^[24],表明

合成了 ZIF-8。通过 ZIF-8 与 ZIF-8@TP-X 的 PXRD 谱图进行对比可以发现谱图一致,表明了 ZIF-8@TP-X 继承了原始 ZIF-8 的晶体结构。

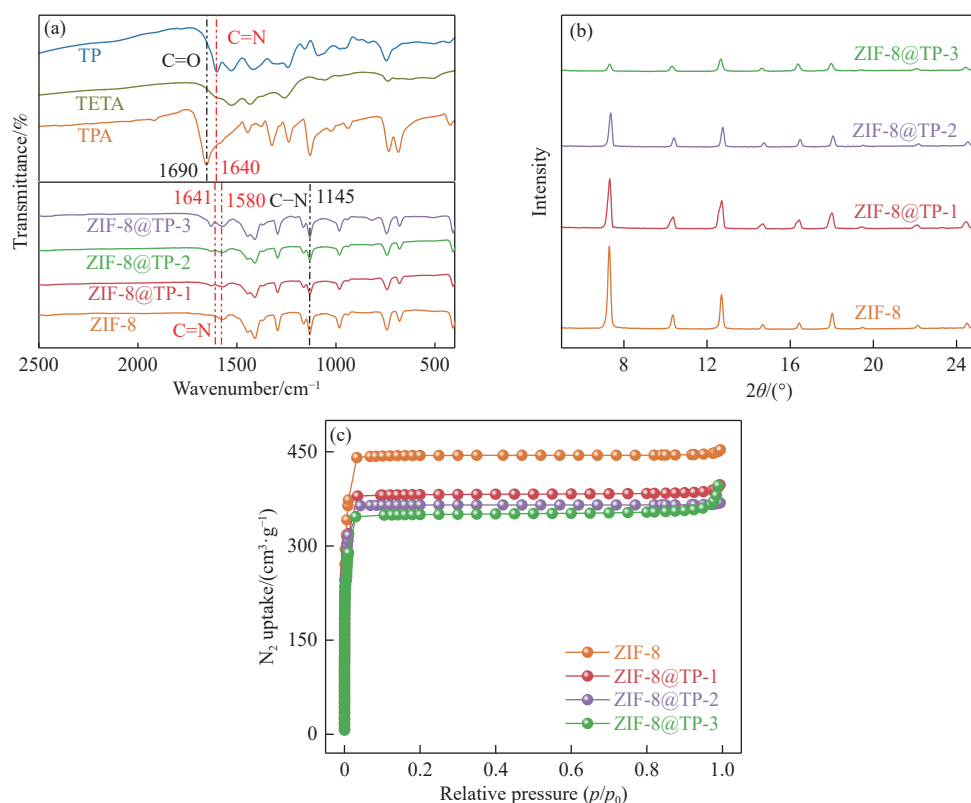


图 1 (a) TPA、TETA 和 TP 以及 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的红外光谱谱图、(b) ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的 PXRD 谱图、(c) N₂ 吸附-脱附等温曲线及孔径分布

Figure 1 (a) Infrared spectra of TPA, TETA and TP, ZIF-8 and ZIF-8@TP-X; (b) PXRD spectra of ZIF-8 and ZIF-8@TP-X; (c) N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution

为了验证核壳材料的形成,对原始 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 核壳材料进行比表面积和孔径分布测试。如图 1(c) 所示,原始 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 材料均表现出微孔材料特有的 I 型 N₂ 吸附等温线。随着 TP 的负载, ZIF-8@TP-2 的比表面积从 1398 m²/g (ZIF-8) 下降至 997 m²/g。非局域密度泛函理论 (NLDFT) 计算出的 ZIF-8@TP-X 的孔径分布 (PSD) 与 ZIF-8 的孔径分布一致,表明 TP 并未造成孔隙堵塞,而是负载在了 ZIF-8 的外表面形成核壳材料。

为了探究引入 TP 后对 ZIF-8 的形貌影响,对两者进行了 SEM 表征,由图 2(a) 和 2(b) 所示,引入 TP 后, ZIF-8@TP-2 依旧具有良好的晶体形貌,且与原始 ZIF-8 差别甚小。通过分析负载 TP 前后材料的 EDS 能谱可以看出材料各种元素均匀的分

散在各个部位,表明 TP 均匀负载在 ZIF-8 表面。为了进一步验证 TP 的成功负载,对 ZIF-8@TP-2 和原 ZIF-8 进行了透射电镜分析,由图 2(c) 和 2(d) 可以看出,在 ZIF-8 外表面负载了一层约为 10 nm 的包覆层,证明了核壳结构的形成。

为了表征复合材料的热稳定性,对 ZIF-8@TP-X 进行了 TGA 和 DTG 分析。如图 3(a) 所示, ZIF-8@TP-X 的 TGA 曲线表明,核壳材料 ZIF-8@TP-X 在 200 °C 之前的失重是由于材料孔道中的溶剂和水分的流失导致的,200–350 °C 的失重是由于 ZIF-8@TP-X 表面固定的 TP 亚胺聚合物分解导致的。当材料被加热到 600 °C 时,材料的骨架发生坍塌。ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 在 288 °C 之前均保持稳定,表明 ZIF-8 被 TP 负载后的热稳定性并未受其影响。

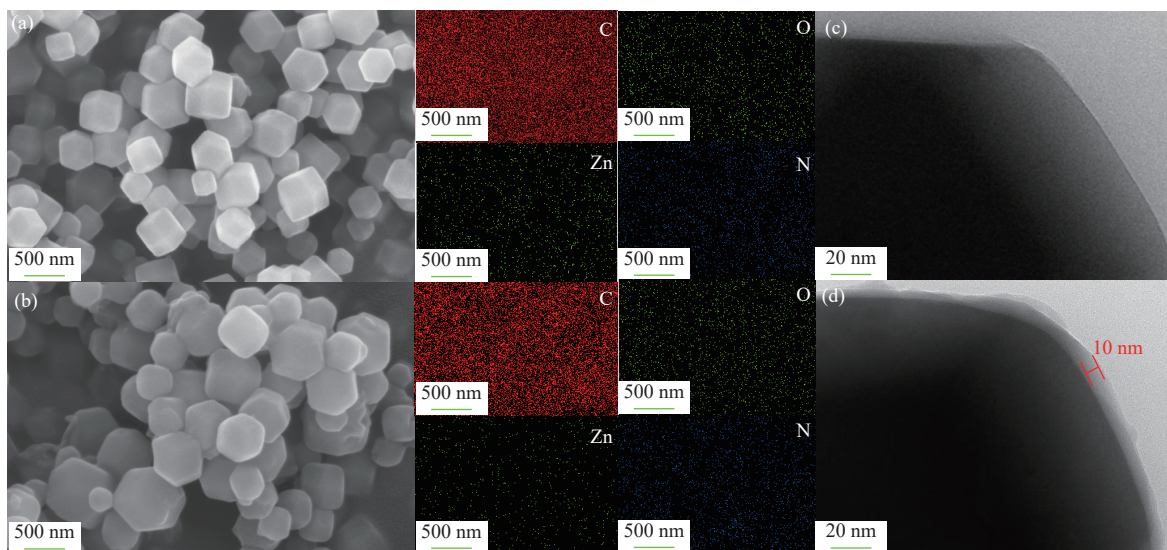


图 2 (a) ZIF-8 和 (b) ZIF-8@TP-2 的 SEM 图像和 EDS 谱图、(c) ZIF-8 和 (d) ZIF-8@TP-2 的 TEM 图像
Figure 2 (a) SEM images and EDS mapping of ZIF-8 and (b) ZIF-8@TP-2; TEM images of (c) ZIF-8 and (d) ZIF-8@TP-2

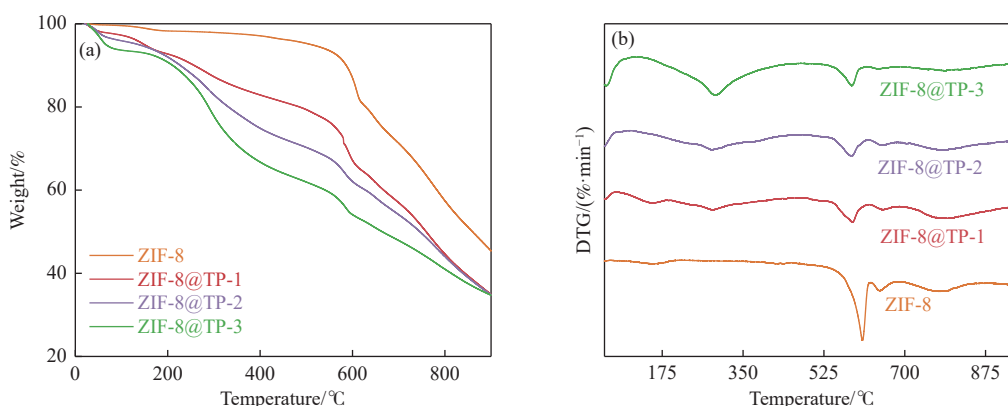


图 3 (a) ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的 TGA 曲线; (b) ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的 DTG 曲线
Figure 3 (a) TGA curves of ZIF-8 and ZIF-8@TP-X; (b) DTG curves of ZIF-8 and ZIF-8@TP-X

2.2 ZIF-8@TP 复合材料吸附分离性能

图 4(a) 为 298 K, 1 bar 条件下 CO₂ 和 CH₄ 的吸附等温线, 原始 ZIF-8 在 1 bar 下的 CO₂ 吸附容量为 15.3 cm³/g, 负载 TP 之后, 由于 TP 上存在大量可用于吸附 CO₂ 的氢键位点, 显著的提高了 CO₂ 的吸附容量, ZIF-8@TP-1~TP-2 的吸附容量分别增加到 22.2、29.3 cm³/g, ZIF-8@TP-2 的吸附容量约为原始 ZIF-8 的 1.9 倍。然而, 随着 TP 负载的不断增多, 材料的比表面积和孔体积明显降低, 导致对 CO₂ 的吸附容量下降, ZIF-8@TP-3 的吸附容量约为 25.87 cm³/g。并且, 复合材料对 CH₄ 的吸附量不断降低, 基本达到不吸附的状态。

此外, 进一步对 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的吸附

热 Q_{st} 进行了计算, 如图 4(b) 所示为 273 K 下 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的 CO₂ 和 CH₄ 吸附曲线, 通过不同温度下材料的等温吸附数据, 而得出材料的 Q_{st} 数值。如图 4(c) 所示, ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的 CH₄ 吸附热 (10.52、18.01 kJ/mol) 低于 CO₂ 吸附热 (17.61、36.5 kJ/mol), 并且 ZIF-8@TP-2 的 CO₂ 吸附热高于原始 ZIF-8 的 CO₂ 吸附热, 原因是 CO₂ 与亚胺聚合物 TP 的相互作用导致 ZIF-8@TP-2 对 CO₂ 的吸附热提高。此外, ZIF-8@TP-2 的吸附热明显低于其他胺基功能化的吸附材料, 如 Mg₂(dobpdc) (85 kJ/mol), M-808(TEPA) (46 kJ/mol) 和 HLF-3 (48 kJ/mol)^[25-27] 等, 在实际应用中具有一定的优势。

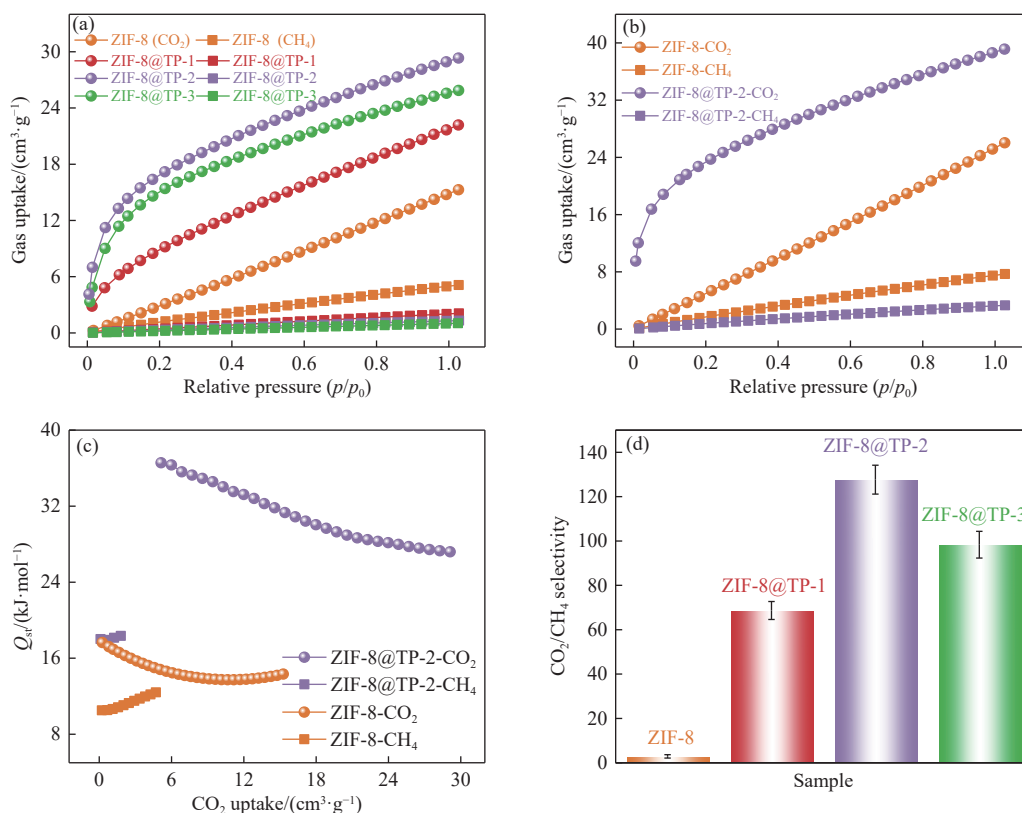


图4 (a) 298 K下 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 的 CO₂ 和 CH₄ 吸附曲线; (b) 273 K 下 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的 CO₂ 和 CH₄ 吸附曲线; (c) ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的 Q_{st} 曲线; (d) 材料的 CO₂/CH₄ (50:50, volume ratio) 选择性

Figure 4 (a) CO₂ and CH₄ adsorption curves of ZIF-8 and ZIF-8@TP-X at 298 K; (b) CO₂ and CH₄ adsorption curves of ZIF-8 and ZIF-8@TP-2 at 273 K; (c) Q_{st} curves of ZIF-8 and ZIF-8@TP-2; (d) CO₂/CH₄ (50:50, volume ratio) selectivity of the material

此外,采用理想吸附溶液理论 (IAST) 对 ZIF-8 和 ZIF-8@TP-X 进行了气体分离性能评价。298 K 下,计算了 CO₂/CH₄ 二元混合物的选择性,并采用 DSLF 模型对二元混合物的单组份等温线进行了拟合。如图 4(d) 所示,CO₂/CH₄=50:50 (volume ratio) 时,随着 TP 的负载,选择性先上升后下降。ZIF-8 和 ZIF-8@TP-2 的选择性分别为 2.9 和 130,TP 的引入使其提高了约 45 倍。材料的选择性高于如表 1 所示的目前文献中所报道的大部分材料^[28-35]。

为了探究 ZIF-8@TP-X 核壳材料的稳定性,通过 CO₂ 吸附-脱附循环对材料的循环稳定性进行了测试以及对吸附前后的 ZIF-8@TP-2 进行了 FT-IR 和 XRD 表征。如图 5(a) 所示为 ZIF-8@TP-2 的吸附-脱附循环等温线,吸附在 298 K 下进行,脱附在 393 K 真空下进行,五次循环后的吸附容量保持一致。而且,如图 5(b) 和 5(c) 所示,循环后材料的红外谱图与 XRD 谱图与循环前基本一致,表明循环后材料的晶体结构未发生明显变化,材料具有良好的吸附稳定性和可循环性。

表 1 ZIF-8@TP-2 与文献中 CO₂/CH₄ 选择性对比

Table 1 Comparison of CO₂/CH₄ selectivity between ZIF-8@TP-2 and literature

Sample	IAST selectivity
ZIF-8	2.5 ^[28]
In-MOF	5.8 ^[29]
Cu-HIN	10.22 ^[30]
FJU-44a	16 ^[31]
B-MOF-205	22.8 ^[32]
SNNU-16	26.2 ^[33]
Uio-66	41.7 ^[34]
CPM-20	45 ^[35]
ZIF-8@TP-2	130 (this work)

为了进一步探索 ZIF-8@TP-2 在 CO₂/CH₄ 混合气体中的二氧化碳捕获性能,对材料进行了动态穿透试验。如图 5(d) 所示,CH₄ 在约 4 min/g 内较快洗脱,而 CO₂ 在 29 min/g 时检测到,时间间隔为 25 min/g,表明材料具有良好的 CO₂/CH₄ 选择性。此外,如图 5(e) 所示,还对不同比例混合气体进行

了动态穿透实验, CO_2 的保留时间均明显长于 CH_4 。脱附过程采用 20 mL/min He 吹扫, 材料在较低的温度下进行脱附 (80 $^{\circ}\text{C}$), 并且气体纯度可以达到 99% 以上。图 5(f) 的动态穿透循环实验也证

明了该材料的循环稳定性。动态突破结果表明, 该材料在实际动态吸附过程中可以有效实现沼气中 CO_2/CH_4 的选择性分离。

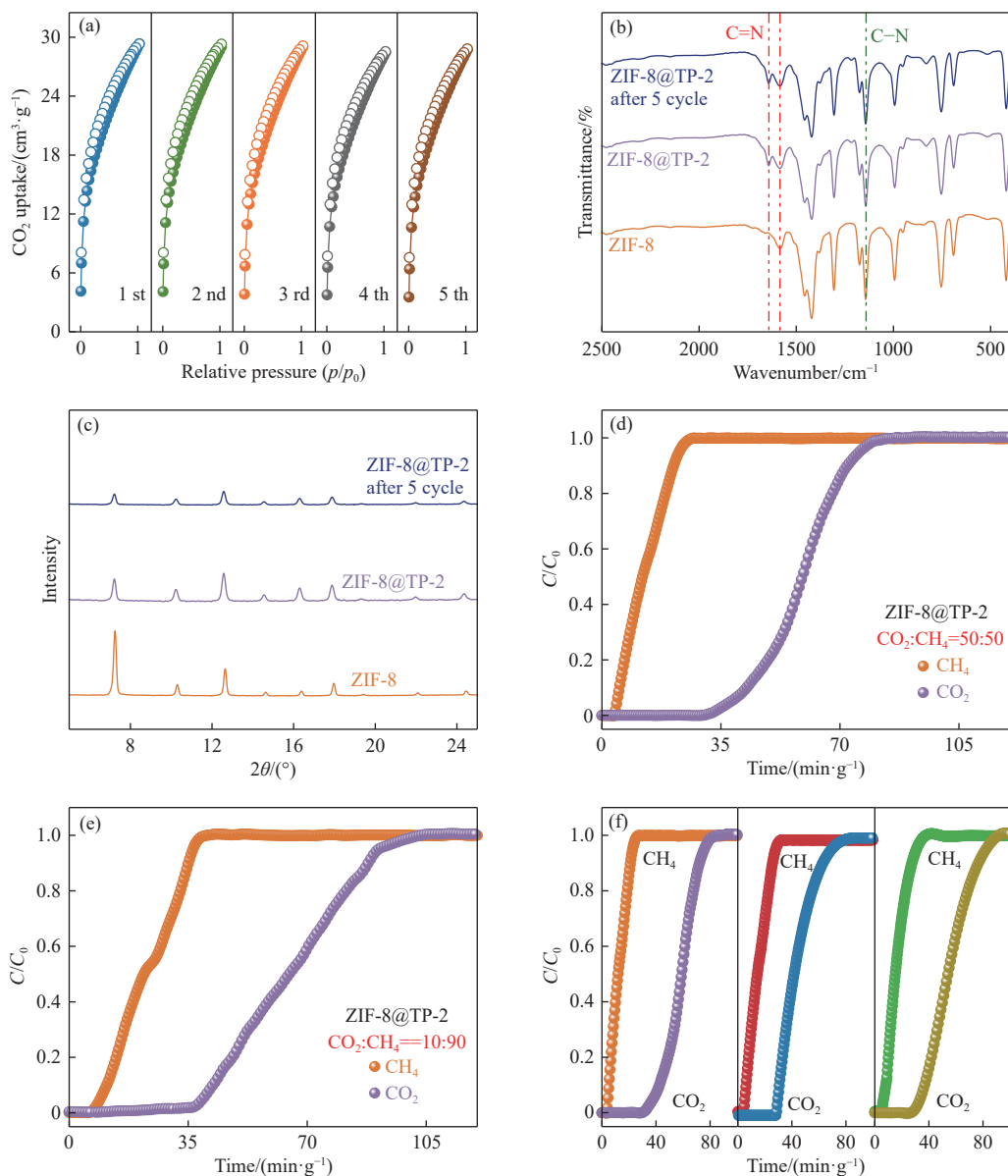


图 5 (a) ZIF-8@TP-2 的 CO_2 吸附循环稳定性曲线; (b) 循环后材料的红外谱图和 (c) XRD 谱图; (d) ZIF-8@TP-2 的 CO_2/CH_4 (50:50, volume ratio) 和 (e) CO_2/CH_4 (10:90, volume ratio) 动态穿透曲线; (f) ZIF-8@TP-2 的 CO_2/CH_4 (50:50, volume ratio) 动态突破循环曲线

Figure 5 (a) CO_2 adsorption cycle stability curve of ZIF-8@TP-2; (b) Infrared spectrum and (c) XRD spectrum of the material after cycling; (d) CO_2/CH_4 (50:50, volume ratio) and (e) CO_2/CH_4 (10:90, volume ratio) dynamic breakthrough curves of ZIF-8@TP-2; (f) CO_2/CH_4 (50:50, volume ratio) dynamic breakthrough cycle curve of ZIF-8@TP-2

3 结 论

本工作通过简单的动态亚胺组装和浸渍法在 ZIF-8 外包覆了亚胺聚合物壳层, 保持 ZIF-8“核”的高比表面积和完整孔隙率的同时, 在“壳”层中引入了大量的 CO_2 吸附位点。得益于亚胺聚合物

TP 中亚胺键对 CO_2 的氢键作用和 ZIF-8 的大型 CO_2 存储平台之间的共同作用, 该材料表现出高于纯 ZIF-8 的 CO_2 吸附容量 (15.3 cm^3/g 提高到 29.3 cm^3/g)、高 CO_2/CH_4 选择性 (2.9 提高到 130) 和低吸附热 (36.5 kJ/mol)。在经历了五次吸附-脱附

循环过程后, 依旧表现出 $28.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的吸附容量, 了一种新方法。
具有优异的稳定性, 为混合气体的有效分离提出

参考文献

- [1] WU B, ZHANG X P, SHANG D W, et al. Energetic-environmental-economic assessment of the biogas system with three utilization pathways: Combined heat and power, biomethane and fuel cell[J]. *Bioresour Technol*, 2016, **214**: 722–728.
- [2] ACHINAS S, ACHINAS V, EUVERINK G J W. A technological overview of biogas production from biowaste[J]. *Engineering*, 2017, **3**(3): 299–307.
- [3] ZHANG Y K, HUANG Y, CHEN S Q, et al. In-situ construction of ionic ultramicroporous metal-organic frameworks for high-efficiency CO_2/CH_4 separation[J]. *Chem Eng J*, 2023, **471**: 144580.
- [4] JUSTIN A, ESPÍN J, POUJIN M J, et al. Post-synthetic covalent grafting of amines to NH_2 -MOF for post-combustion carbon capture[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, **34**(7): 2307430.
- [5] WAMBA H N, DALAKOTI S, SINGH N, et al. Facile aqueous medium synthesis of highly stable Zr-MOFs with promising CO_2/CH_4 adsorption selectivity for natural gas and biogas upgradation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, **62**(46): 19773–19783.
- [6] BAE Y S, SNURR R Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(49): 11586–11596.
- [7] BEN MANSOUR R, HABIB M A, BAMIDELE O E, et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations-A review[J]. *Appl Energy*, 2016, **161**: 225–255.
- [8] LI J R, KUPPLER R J, ZHOU H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1477–1504.
- [9] CHANG Y J, WANG L, JIANG Z F, et al. Zwitterionic metal-organic framework with highly dispersed ionic liquid for enhancing CO_2 capture[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, **326**: 124828.
- [10] PHILIP F A, HENNI A. Incorporation of amino acid-functionalized ionic liquids into highly porous MOF-177 to improve the post-combustion CO_2 capture capacity[J]. *Molecules*, 2023, **28**(20): 7185.
- [11] AHLEN M, CHEUNG O, XU C. Low-concentration CO_2 capture using metal-organic frameworks-current status and future perspectives[J]. *Dalton Trans*, 2023, **52**(7): 1841–1856.
- [12] WANG B Y, CHEN H W, WANG S J, et al. Synthesis of customized zeolite X with outstanding CO_2 selectivity over CH_4 and N_2 using facile activated spent fluid catalytic cracking catalysts[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, **354**: 128713.
- [13] YANG C L, ZHAO T X, PAN H Y, et al. Facile preparation of N-doped porous carbon from chitosan and NaNH_2 for CO_2 adsorption and conversion[J]. *Chem Eng J*, 2021, **432**: 134347.
- [14] LIU M, ASGARI M, BERGMANN K, et al. Coassembling mesoporous zeolitic imidazolate frameworks by directed reticular chemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, **146**(45): 31295–31306.
- [15] ZHAO Q Z, SUN Y C, ZHANG J F, et al. Mixed matrix membranes incorporating amino-functionalized ZIF-8- NH_2 in a carboxylic polyimide for molecularly selective gas separation[J]. *J Membrane Sci*, 2024, **693**: 122326.
- [16] LIANG Y, XIE G F, LIU K K, et al. Mechanochemical "Cage-on-MOF" strategy for enhancing gas adsorption and separation through aperture matching[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, e202416884.
- [17] AWADALLAH-F A, HILLMAN F, AL-MUHTASEB S A, et al. Adsorption of carbon dioxide, methane, and nitrogen gases onto ZIF compounds with zinc, cobalt, and zinc/cobalt metal centers[J]. *J Nanomater*, 2019, **2019**: 6130152.
- [18] MOHAMMADI A, POUR A N. Triethylenetetramine-impregnated ZIF-8 nanoparticles for CO_2 adsorption[J]. *J CO₂ Util*, 2023, **69**: 102424.
- [19] ZHANG Z J, LI P W, ZHAO T, et al. Enhanced CO_2 adsorption and selectivity of CO_2/N_2 on amine@ZIF-8 materials[J]. *Adsorpt Sci Technol*, 2022, **2022**: 3207986.
- [20] WU H N, LI Q C, ZHANG Y K, et al. One-step supramolecular fabrication of ionic liquid/ZIF-8 nanocomposites for low-energy CO_2 capture from flue gas and conversion[J]. *Fuel*, 2022, **322**: 124175.
- [21] XIANG S C, HE Y B, ZHANG Z J, et al. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions[J]. *Nat Commun*, 2012, **3**: 954.
- [22] DU Z Y, NIE X H, DENG S, et al. Comparative analysis of calculation method of adsorption isosteric heat: Case study of CO_2 capture using MOFs[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, **298**: 110053.
- [23] ZHOU Y, ZHOU L, ZHANG X H, et al. Preparation of zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, **225**: 488–493.
- [24] SCHEJN A, BALAN L, FALK V, et al. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations[J]. *CrystEngComm*, 2014, **16**(21): 4493–4500.
- [25] CHOE J H, KIM H, YUN H, et al. Boc protection for diamine-appended MOF adsorbents to enhance CO_2 recyclability under realistic humid conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **146**(1): 646–659.
- [26] JUN H J, YOO D K, JHUNG S H. Metal-organic framework (MOF-808) functionalized with ethyleneamines: Selective adsorbent to capture CO_2 under low pressure[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **58**: 101932.
- [27] AHN H, KIM S, XU R, et al. Structural modified metal-organic frameworks by hierarchical layer-by-layer method for efficient CO_2 capture enhancement[J]. *J CO₂ Util*, 2023, **77**: 102603.
- [28] ZEESHAN M, KESKIN S, UZUN, A. Enhancing CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation performances of ZIF-8 by post-synthesis modification with

- BMIM SCN[J]. *Polyhedron*, 2018, **155**: 485–492.
- [29] LIANG F, LIANG J, GAO D, et al. Two In-MOFs with gas adsorption and separation capability based on different pyridinyl carboxylate linkers[J]. *CrystEngComm*, 2024, **26**(7): 1032–1038.
- [30] JIANG J J, WANG Y, WANG D S, et al. Synthesis, structures of 2D coordination layers metal-organic frameworks with highly selective CO₂ uptake[J]. *Chin J Chem*, 2021, **39**(10): 2789–2794.
- [31] YE Y X, ZHANG H, CHEN L J, et al. Metal-organic framework with rich accessible nitrogen sites for highly efficient CO₂ capture and separation[J]. *Inorg Chem*, 2019, **58**(12): 7754–7759.
- [32] XU G, MENG Z S, LIU Y Z, et al. Porous MOF-205 with multiple modifications for efficiently storing hydrogen and methane as well as separating carbon dioxide from hydrogen and methane[J]. *Int J Energy Res*, 2019, **43**(13): 7517–7528.
- [33] LI H P, DOU Z D, WANG Y, et al. Tuning the pore surface of an ultramicroporous framework for enhanced methane and acetylene purification Performance[J]. *Inorg Chem*, 2020, **59**(22): 16725–16736.
- [34] HU P, WANG H, XIONG C, et al. Probing the node chemistry of a metal organic framework to achieve ultrahigh hydrophobicity and highly efficient CO₂/CH₄ separation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, **9**(47): 15897–15907.
- [35] WU B H, ZHOU X, LIU L, et al. A low cost and energy consumption Ultra-microporous CPM-20(Co) for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation[J]. *J Organomet Chem*, 2024, **1003**: 122922.

作者简介:



何苗(2001), 女, 硕士研究生, 研究方向为 CO₂ 的捕集与分离, hemiao0817@163.com。



史利娟(1986), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO₂ 捕获与热/电转化、离子液体基超分子组装材料, shilijuanwit@sina.com。



马倩(1996), 女, 博士, 博士后, 研究方向为碳一分子转化, mm1171228@163.com。