Scientific Journal of Frontier Chemical Development
December 2013, Volume 3, Issue 4, PP.63-76

Application of Metal Organic Frameworks in Carbon Dioxide Capture and Separation

Hui Liu [1], Xiangfang Peng [1], Heping Zeng [2,#]

1. National engineering research center for new polymer formed equipment of south China University of technology, Guangzhou, 510640

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology and Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province, Guangzhou, 510640

#Email: hpzeng@scut.edu.cn

Abstract

The environmental problem caused by excess carbon dioxide emissions has received great attention. The metal organic framework compounds as a new porous materials which self-assembled with inorganic vertices (metal ions or clusters) and organic struts can be used in carbon dioxide capture and separation due to their have advantage of the degree of orderliness, the high surface, diversity structures, tunable structures and modification porous. In this paper, the research progress of metal organic frameworks in application of carbon dioxide capture and separation in recent years are reviewed. Several methods for improving carbon dioxide capture and separation capability are systematically summarized. The methods mainly including design and synthesis MOFs with the high specific surface area, pore volume and suitable pore size, design and synthesis MOFs with the open unsaturated sites, design and synthesis flexible MOFs, design and synthesis MOFs modified with organic functional groups, post-synthesis modification of MOFs. The disadvantage of MOFs (including low effectively, high cost, low stability, harsh conditions and high energy consumption) in carbon dioxide capture and separation application also are pointed out. In addition, future developments of MOFs in photocatalytic or electrocatalytic reduction of carbon dioxide are prospected.

Keywords: Metal Organic Frameworks; Carbon Dioxide; Capture; Separation; Selectively Absorption

金属有机框架化合物在二氧化碳捕获及分离中的应用*

刘辉 [1]，彭响方 [1]，曾和平 [2,#]

1. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心，广州 510640

2. 华南理工大学化学与化工学院，广东省燃料电池技术重点实验室，广州 510640

摘　要：工业化进程中过量二氧化碳排放引起的环境问题已受到高度的重视，金属有机框架化合物（MOFs）是由金属离子或簇与有机桥连配体自组装而成的一种新型多孔材料，由于它具有高度的有序性、较高的比表面积、结构的多样性和可调性及孔洞的可修饰性等众多优点，在二氧化碳捕获及分离应用中具有潜在的应用价值。本文综述了近几年来 MOFs 在二氧化碳捕获及吸附分离中的一些研究进展，总结了如孔洞性质、暴露的不饱和配位点、功能基团修饰、后合成修饰等几种有利于提高 MOFs 二氧化碳捕获及分离性能的方法，并指出了 MOFs 在二氧化碳捕获及分离应用中的不足，对 MOFs 在光催化和电催化还原二氧化碳应用方面进行了展望。

关键词：金属有机框架；二氧化碳；捕获；分离；选择性吸附

*中国博士后科学基金（2012M510198）和国家自然科学基金（No.21071054、No.51073061 及 No.21174044）资助。

引言

近几十年来，随着全球工业化的高速发展，温室效应导致的环境问题日益突出，已严重威胁着人类的生存和发展。而温室效应的主要原因是现代工业社会过多燃烧煤炭、石油和天然气等燃料后产生的大量二氧化碳气体造成的。因此深入开展研究如何有效减少向大气中排放二氧化碳的技术和方法，在人类处理温室效应问题方面具有重要的理论意义和实用价值。目前，减小二氧化碳排放的方法主要有吸附分离、膜分离、蒸馏及化学吸附等技术，而在这些技术当中，利用多孔材料吸附二氧化碳被认为是最为有效和经济的一种技术方法。

多孔金属有机框架化合物是近年发展起来的一种新型多孔材料，主要是由金属离子或金属簇与含氮或氧有机配体通过自组装而成的具有周期网络结构的配位聚合物[1-5]。金属有机框架化合物作为一种捕获与分离二氧化碳的新型多孔材料，与传统无机沸石或碳基材料相比具有以下几个优点。首先，由于金属有机框架化合物是一种晶相化合物，因此该类化合物结构具有高度的有序性，内部孔洞结构也具有一定的规律性。二是金属有机框架化合物具有较高的比表面积及孔洞体积，目前有很多报道的金属有机框架化合物的 BET 比表面积已超过 4000m^2g^{-1}，如表 1 所列举的几个金属有机框架化合物，它们的比表面已远远超过了沸石或碳基材料的最大值；三，金属有机框架化合物的结构具有多样性和可设计性，可通过设计配位金属（主要为配位数）和有机配体（长短、角度等）的种类或金属与配体之间的配位方式来调控金属有机框架化合物的结构；四，可以通过对有机配体进行功能基团修饰，从而对孔洞内表面进行功能化修饰，以达到调控其对二氧化碳的吸附能力[6-13]。金属有机框架化合物的这些优点可以弥补传统多孔材料的不足，但是还未在工业上进行大规模的应用，还存在成本高、效率低、应用条件苛刻等众多问题。因此，如何提高金属有机框架化合物的二氧化碳捕获和吸附分离性能已成为二氧化碳捕获和分离应用的关键问题。本文着重综述了目前报道的有利于提高多孔金属有机框架化合物的二氧化碳捕获及吸附分离性能的几种方法，并对 MOFs 的应用前景进行了展望。

1　设计合成具有高比表面积或孔洞体积及合适孔径的金属有机框架化合物

多孔金属有机框架化合物较大的比表面积及孔洞体积是其高气体吸附能力的必要条件，目前报道的具有高二氧化碳吸附性能的金属有机框架化合物都是具有很高的比表面积及孔洞体积。如表 1 中的几种金属有机框架化合物，它们都具有很高的比表面积（超过 4000m^2g^{-1}）和孔洞体积(大于 1.6cm^3g^{-1})，尤其是 MOF-210[14] 和 NU-100[15]的 BET 比表面积已超过 6000m^2g^{-1} 了。由于这些金属有机框架化合物具有的高比表面积和孔洞体积，使它们都具有很高的二氧化碳捕获能力。

表 1 几种金属有机框架化合物的孔洞性质及二氧化碳吸附能力

Table 1 The pore property and carbon dioxide adsorption capacity of metal organic frameworks

		MOF-177[16]	MOF-200[14]	MOF-210[14]	NU-100[15]	PCN-66[17]	PCN-68[17]
比表面积 ($m^2\ g^{-1}$)	BET	4500	4530	6240	6143	4000	5109
	Langmuir	5340	10400	10400		4600	6033
孔洞体积($cm^3\ g^{-1}$)		1.89	3.59	3.6	2.82	1.63	2.13
298k,饱和压力下 CO_2 最大吸附量($mg\ g^{-1}$)		1474	2400	2400	2315	1157.2	1337.6

此外，金属有机框架的二氧化碳吸附性能也受孔洞尺寸的影响，孔洞尺寸不宜过大也不宜太小。MOF 的孔洞尺寸应与二氧化碳分子的动力学分子尺寸相匹配。目前，有很多可以有效调控金属有机框架化合物的孔洞尺寸的方法报道，如通过改变有机配体中参与配位的配位点位置可以调控金属有机框架化合物的孔洞尺寸，Bai, J. F.等[18]人就报道了通过改变有机配体联苯吡啶二羧酸的氮配位点位置来调控金属有机框架化合物的孔洞尺寸，以达到提高框架化合物的二氧化碳或选择性二氧化碳吸附性能。他们以金属有机框架化合物 SYSU 为平台，通过改变 SYSU 的有机配体吡啶环氮原子的位置（由对位调到间位）合成另一结构类似的金属有机框架化合物 NJU-Bai7，如图 1 所示。该化合物与 SYSU 相比，虽然比表面积和孔洞体积并没有太大变

化，但由于氮原子配位位置发生变化使得 NJU-Bai7 的孔洞尺寸明显变小，且结构改变后孔洞内表面金属离子的增多，导致 NJU-Bai7 具有更高的二氧化碳吸附等量热和选择性二氧化碳吸附能力。在 273K、1atm 下，NJU-Bai7 与二氧化碳之间的吸附等量热为 40.5kJ mol^{-1}，CO2/N2 和 CO2/CH4 吸附比分别为 97.1 和 14.1。而 SYSU 与二氧化碳之间二氧化碳吸附等量热只有 28.2kJ mol-1，其 CO2/N2 和 CO2/CH4 吸附比则分别为 25.5 和 4.7。



图 1 SYSU（上）与 NJU-Bai7（下）的配体结构和框架结构

也有许多研究报道表明可以通过控制合理的穿插结构来调控金属有机框架化合物的孔洞尺寸和稳定性，从而进一步地提高金属有机框架化合物的气体吸附能力[19-23]。一般而言，金属有机框架化合物的穿插程度越高，其孔洞尺寸越小、稳定性越高、对客体分子的吸附力就越大，但有时穿插结构也会减小金属有机框架化合物的表面积和孔洞体积，这对于金属有机框架化合物的气体吸附是不利的。

如 Suh, M. P.等[24]人通过简单改变有机配体的 C-C 键之间连接方式（双键或单键）合成了两种金属有机框架化合物 SNU-70 和 SNU-71，两种化合物结构完全相同，但是它们的穿插程度不一样，SNU-70 是非穿插结构，SNU-71 为二重穿插结构。研究表明非穿插结构的 SNU-70 的比表面积和孔洞尺寸分别为 5290m^2g^{-1} 和 9.0×9.0$Å^2$，而二重穿插的 SNU-71 只有 1770m^2g^{-1} 和 2.5×2.5$Å^2$。比表面积和孔洞尺寸进一步影响了金属有机框架化合物对二氧化碳的吸附。由于非穿插结构的 SNU-70 比二重穿插的 SNU-71 具有更高的比表面积和更大的孔洞尺寸，因此 SNU-70 具有更高的二氧化碳气体吸附能力。

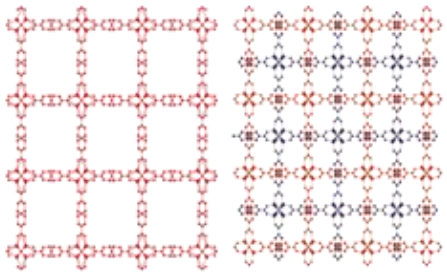


图 2 非穿插结构的 SNU-70（左）和二重穿插结构的 SNU-71（右）的示意图

另外，还有一种将孔洞进行分区的方法也可以有效提高金属有机框架的选择性二氧化碳吸附能力，主要是通过有机分子对孔洞进行修饰，使孔洞变为相互连通的几个部分，使其内部结构更加粗糙。如 Weng, L. H.等[25]人就报道了利用该方法来提高化合物对二氧化碳选择性吸附的方法。他们以哌啶(PIP)代替三乙胺作为结构导向剂合成了一种金属有机框架化合物 HPIP@ZnPC-2，该化合物结构当中的孔洞被 PIP 分子分为相互连通几个部分，与未有 PIP 分子的等结构化合物 ZnPC-2 的选择性 CO_2/N_2 吸附比 9:1 相比，HPIP@ZnPC-2 高达 94:1。

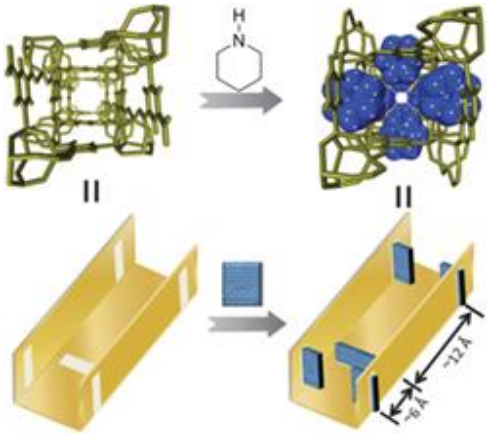


图 3 ZnPC-2 和 HPIP@ZnPC-2 的孔洞分区示意图

Navarro, J. A. R.等[26]人也以吡啶类化合物取代金属有机框架化合物 HKUST-1 中配位溶剂分子，由于 4-吡啶甲基胺和 3-吡啶甲基胺的分子尺寸比溶剂分子更大，因此孔洞就更加粗糙，以达到了孔洞的空间分区的目的，加上氨基基团的引入，使修饰后的 HKUST-1 与二氧化碳分子之间的结合力得到了有效的提高。但是 4-吡啶甲基胺和 3-吡啶甲基胺的引入也减小了孔洞体积，因此只能在低压下能够有效提高 HKUST-1 对二氧化碳的吸附能力。

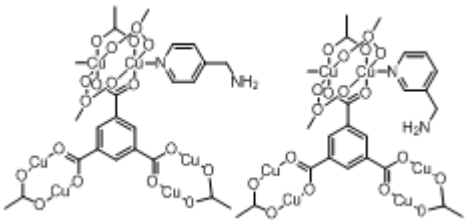


图 4 4-吡啶甲基胺和 3-吡啶甲基胺功能基团修饰 HKUST-1 示意图

2 设计合成具有暴露的不饱和节点的金属有机框架化合物

很多金属有机框架化合物在合成当中，金属除了和有机配体中的羧酸氧及吡啶氮配位外，还可能与一些溶剂小分子配位，如水、乙醇、甲醇及 DMF 等。当金属有机框架化合物除去这些分子后，金属就会出现暴露的不饱和节点，而这些暴露的不饱和金属节点与二氧化碳分子之间具有较强的结合力，因此可以利用此性能来提高金属有机框架对二氧化碳的吸附能力。

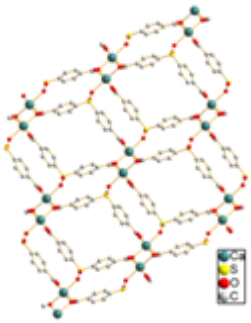


图 5 Ca(SDB)的晶体结构图

如 Parise, J. B.等[27]人合成报道的一种金属有机框架化合物[Ca(SDB)]•H^2O (SDB = 4,4'-磺酰基苯甲酸), 由于在加热除溶剂分子后金属钙上具有暴露的不饱和节点，该化合物与二氧化碳分子之间的热焓达到 31 kJ/mol，在 273K、1atm 下能够吸附 5.75 wt%的二氧化碳气体，同时选择性 CO_2/N_2 吸附比超过 45:1。

Blom, R.等[28]人合成报道了一种具有暴露的不饱和金属节点的金属有机框架化合物(CPO-27-Ni)，该化合物在真空加热的条件，孔洞中溶剂分子和参与配位的两水分子均可被去除，每个 Ni 去除去两个配位水分子

后可产生暴露的不饱和节点。在 0.1atm 及 303k 下，去溶剂分子后的该化合物能够吸附 11 wt%的二氧化碳气体。此外，他们还通过 X-射线和红外技术测试直接证明了化合物中金属 Ni 与二氧化碳分子之间具有很强的结合力。

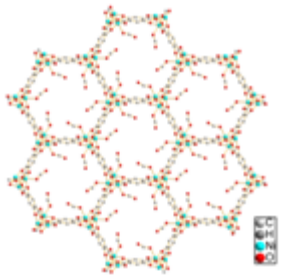


图 6 CPO-27-Ni 晶体结构图

除了不饱和金属具有暴露的不饱和节点外，许多有机基团也具有不饱和节点。如路易斯碱吡啶、三唑、四唑氮原子及氨基等基团，这些基团在合成金属有机框架化合物中可能没有与金属配位，但与有机小分子形成氢键，通过加热去除有机小分子后，这些原子或基团便具有了不饱和性，它们与二氧化碳分子之间具有很强的结合力，因此引入这些原子或基团也可以有效提高金属有机框架化合物的二氧化碳吸附能力。

如 Zhou, H. C.等[29]人就报道合成了一种沸石状的锌四唑框架化合物[Zn(btz)]•DMF•0.5H_2O]，由于该框架化合物的配体为四唑化合物，有以下几个优点：一是芳香性四唑环的电子与二氧化碳分子的碳原子之间具有相互作用力，二是四唑环的未配位的氮原子与二氧化碳分子的碳原子之间具有较强作用力，三是四唑环的 C-H 与二氧化碳分子的氧原子之间具有相互作用力。这三个优点使得[Zn(btz)]•DMF•0.5H_2O]具有较高的二氧化碳吸附及选择性 CO_2/CH_4 吸附性能，在 273K、1bar 条件下，它能够吸附 35.6wt%的二氧化碳，同时对 CO_2/CH_4 混合气体的吸附比达到 21:1。

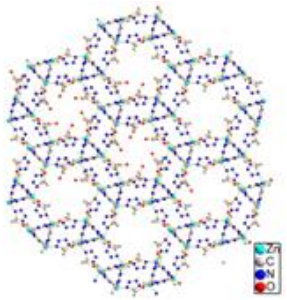


图 7 [Zn(btz)]•DMF•0.5H_2O]的晶体结构图

Zhang, J. P.等[30]人以双三唑化合物合成了一种金属有机框架化合物 MAF-23，在化合物结构中，每一个三唑环只有两个氮原子参与与金属配位，剩下未配位的氮原子则可作为客体分子的螯合点，它与二氧化碳分子之间具有很高的吸附热焓。在常温常压下，该化合物可吸附 11.0 wt %的二氧化碳，高于类似比表面积及孔洞体积的金属有机框架材料。同时该化合物也具有较高的选择性二氧化碳吸附性能，在 273K 和 298K 温度下，选择性 CO_2/N_2 吸附比分别高达 163:1 和 107:1。

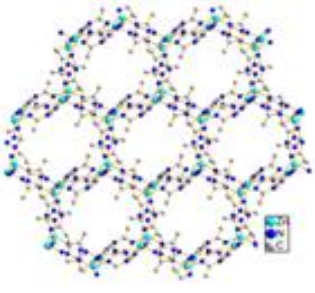


图 8 MAF-23 的晶体结构图

Li, J 等[31]人则报道了将暴露的不饱和金属节点和路易斯碱节点同时引入到 rht-型 MOF 当中，与其它类似的 rht-型结构或高比表面积的 MOF 相比，该 MOF 虽然比表面积和孔洞体积较小，但是具有更高的二氧化碳和选择性二氧化碳吸附能力。

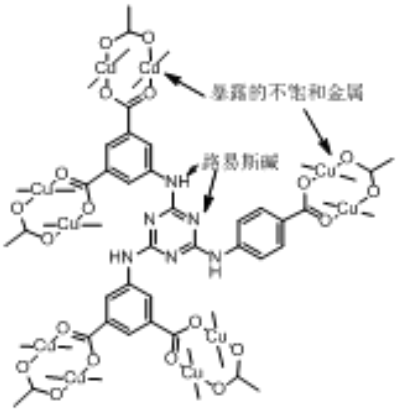


图 9 暴露的不饱和金属节点和路易斯碱节点功能化金属有机框架化合物示意图

3 设计柔性金属有机框架化合物

柔性金属有机框架化合物也称可呼吸性金属有机框架化合物，是指当金属有机框架化合物孔洞中的客体分子去除以后，框架化合物的结构发生变形，孔洞尺寸和体积也随之发生变化，而当客体分子重新进入框架化合物的孔洞后，框架化合物又可恢复到原来的结构。这种特点使它们在客体分子吸附时具有阈值，即压力较小时，由于框架化合物的孔洞很小，几乎不吸附客体分子，当压力达到一定时，框架化合物的孔洞一下变大，客体分子吸附量快速增大。由于柔性 MOFs 在吸附不同的客体分子时具有不同的阈值，因此可以广泛地应用于选择性吸附与分离二氧化碳分子[32, 33]。

如 Suh, M. P.等[34]人合成报道了一种柔性金属有机框架化合物 SNU-M10，在室温常压下，虽然该化合物的二氧化碳吸附能力一般，但是具有很高的选择性吸附二氧化碳性能(CO_2/N_2、H_2、CH_4)，尤其是 CO_2/N_2 选择性吸附率在常压达到 24:1，而在 0.61atm 下则高达 98:1。

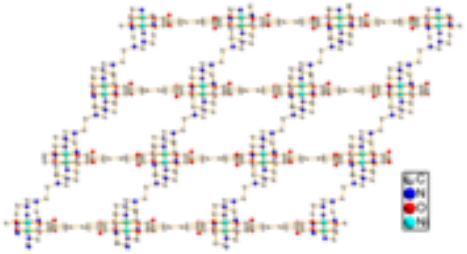


图 10 SNU-M10 的晶体结构图

他们[35]还以柔性有机配体 1,4-二（3-羧酸苯基）苯二醚为原料合成了一种柔性框架化合物 SNU-110，该化合物在 195 K、1bar 下，选择性 CO2/N2/H2/CH4 吸附比例分别是 35:1、61:1 和 15:1。

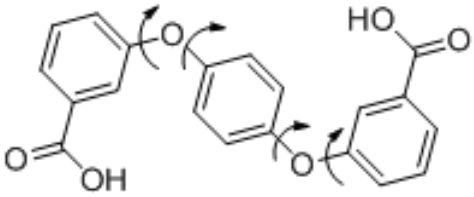


图 11 柔性有机配体 1,4-二（3-羧酸苯基）苯二醚分子结构图

Kitagawa, S.等[36]人合成报道了一种柔性多孔金属有机框架化合物 CID-3，该化合物由于具有柔性的特点，对 N_2，O_2 及 CO_2 三种混合气体具有很高的选择性二氧化碳吸附性能，在常温、3Mpa 下，三种气体吸附透过

曲线比为 CO_2:O_2:N_2 = 1: 21: 78。

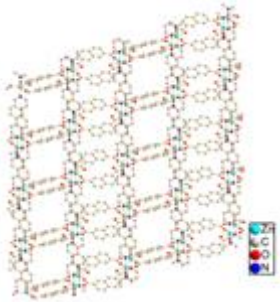


图 12 CID-3 的晶体结构图

Zhang, J. A.等[37]人报道了一种具有双重柔性构筑单元的金属有机框架化合物[$In_2(OH)_2(obb)_2$]•2DMF（obb=4,4’-苯甲酸醚），该化合物与 MIL-53 为等结构，[$In_2(OH)_2(obb)_2$]•2DMF 具有类似的 MIL-53 柔性无机框架结构，同时有机配体 obb 也具有柔性。由于具有双重柔性单元，该化合物表现出很高的选择性 CO_2/N_2 吸附性能，在 273K，1atm 下，该化合物可吸附 77.2mg g^{-1} 的二氧化碳，而几乎不吸附氮气(1.2mg g^{-1})。在标准状态下，选择性 CO2/N2 吸附比高达 64:1。

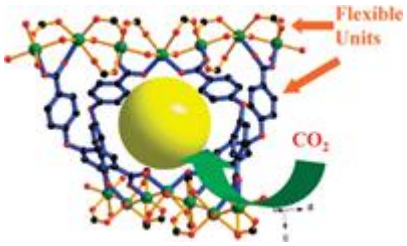


图 13 双柔性有机框架化合物[$In_2(OH)_2(obb)_2$]示意图

4 有机功能基团修饰金属有机框架化合物

通过功能基团修饰后的有机配体与金属反应可合成得到有机功能基团修饰的金属有机框架化合物。有机基团的引入可以有效地改变金属有机框架化合物的孔洞性质，如孔洞的亲/疏水性、极性、酸碱性、水或热稳定性及孔洞尺寸，而这些孔洞性质的改变可以进一步影响金属有机框架化合物对二氧化碳的吸附能力。常见的有机功能基团有氨基、亚胺基、羟基、酰胺基团、芳香环基及甲基等。

氨基基团是一种常见的修饰金属有机框架化合物的有机功能基团，由于氨基基团是路易斯碱，氮原子含有孤对电子，与二氧化碳分子之间具有较强的亲和力，引入氨基可以有效提高框架化合物的二氧化碳吸附性能。而 Shimizu, G. K. H.等[38]人就从单晶衍射数据直接证明了氨基基团与二氧化碳分子间具有很高的色散力和静电作用力。

Kapteijn, F.等[39]人报道合成了氨基功能基团修饰的金属有机框架化合物 Amino-MIL-53(Al)，研究发现该化合物由于氨基功能基团的引入，比等结构的 MIL-53(Al)化合物具有更高的二氧化碳/甲烷混合气体分离性能，在常温常压下，他们将该化合物作为填充柱的固定相对二氧化碳/甲烷混合气体进行分离研究，在保留时间 100s 内，Amino-MIL-53(Al)能够吸附大量的二氧化碳，而几乎不吸附甲烷。

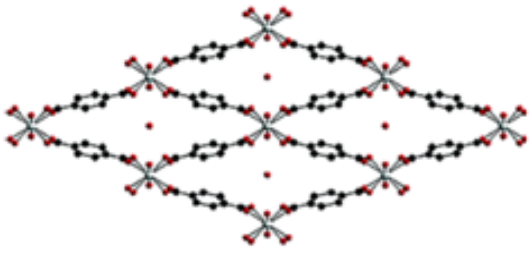


图 14 MIL-53(Al)的晶体结构图

Shimizu, G. K. H.等[40]人以 3-氨基-1,2,4-三唑化合物为配体也合成一种具有氨基基团修饰孔洞的金属有机框架化合物 $Zn_2(C_2O_4)(C_2N_4H_3)_2$，该化合物由于氨基的存在，在 273 K、低压 1.2 bar 下，二氧化碳吸附量为 4.35mmol g^{-1}，对二氧化碳的等量吸附热高达 40.8kJ mol^{-1}，但在相同条件下，该化合物几乎不吸附 N_2、Ar 及 H_2 等气体。

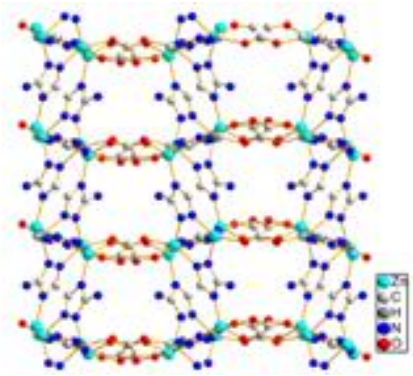


图 15 $Zn_2(C_2O_4)(C_2N_4H_3)_2$ 的晶体结构图

Rosi, N. L.等[41]人报道了以腺嘌呤和金属钴为原料合成了一种金属有机框架化合物 bio-MOF-11，由于该化合物结构中含有路易斯碱氨基、嘧啶基团及狭窄的孔洞尺寸，使其具有较高的二氧化碳吸附及选择性吸附性能，在常压、273 K 及 298 K 下，bio-MOF-11 的选择性 CO2/N2 吸附比例分别达到 81:1 和 75:1，其选择性吸附二氧化碳气体在 MOFs 材料中处于较高水平。

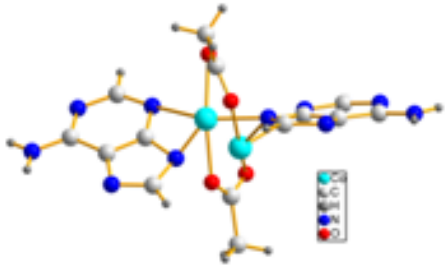


图 16 bio-MOF-11 的次级构筑单元

Jiang, J. W.等[42]人则通过分子模拟对 bio-MOF-11 的 CO_2/N_2 和 CO_2/H_2 选择性吸附行为进行了进一步研究，研究发现化合物对 CO_2、N_2、H_2 的吸附模拟数据与实验数据相吻合，由于多种路易斯碱节点和纳米孔洞尺寸，使其具有很高的选择性二氧化碳吸附能力，并且 CO_2/H_2 的选择性吸附能力随着压力的增加先增强而后减小，而 CO_2/N_2 的选择性吸附能力随着压力的增加逐渐增强到一定值。

Zhang, J.等[43]人以两种氨基功能化的有机配体合成了一种富含氨基基团的金属有机框架化合物 Zn(ad)(ain)•(DMF)(ain=2-氨基异烟酸,ad=腺嘌呤)，由于化合物中的氨基基团与二氧化碳分子具有很高的结合力，该化合物与等结构的金属有机框架化合物 TIF-A1 相比具有更高的二氧化碳及选择性二氧化碳吸附性能。

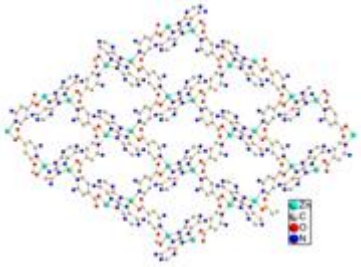


图 17 Zn(ad)(ain)的晶体结构图

Blom, R.等[44]人设计了三种具有氨基基团的不同结构的 MOFs (USO-1-Al-A, USO-2-Ni-A, USO-3-In-A)，并对它们的二氧化碳吸附性能进行了研究，与没有氨基基团的等结构母体化合物(USO-1-Al, USO-2-Ni,

USO-3-In)相比，氨基基团修饰的 MOFs 明显具有更高的二氧化碳吸附能力。

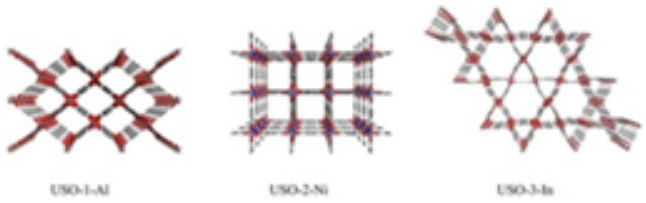


图 18 USO-1-Al, USO-2-Ni 及 USO-3-In 的结构图

酰胺基团作为路易斯碱有机功能基团修饰金属有机框架化合物也可以有效提高二氧化碳吸附能力。如 Zaworotko, M. J.等[45]人合成报道了一种含有酰胺基团的 rht-型金属有机框架化合物 $M_{24}(TPBTM^{6-})_8$。该化合物与 PCN-61 相比，两者结构相同，只是以酰胺基团取代了后者的炔烃基团，由于酰胺基团的存在，该化合物对二氧化碳的吸附能力比 PCN-61 要高。在室温和 20bar 下，该化合物能够吸附 17 倍于自身重量的二氧化碳，而相同条件下 PCN-61 只能够吸附 14 倍于自身重量的二氧化碳，同时该化合物的选择性 CO^2/N^2 吸附也要高于 PCN-61。

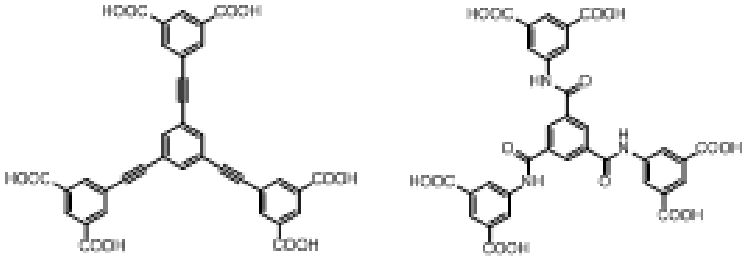


图 19 PCN-61（左）和 $M_{24}(TPBTM^{6-})_8$（右）的有机配体结构图

Li, S. H.等[46]人也报道了具有酰胺基团的 agw-型金属有机框架化合物 NJU-Bai3，由于该化合物含有高密度的酰胺基团，使其具有很强的二氧化碳及选择性二氧化碳吸附能力，在 273K、1bar 下，二氧化碳吸附量高达 6.21mmol g^{-1}，在高压下也能达到 19.0mmol g^{-1}，而对 N_2 和 CH_4 的吸附则只有 3.96mmol g^{-1} 和 6.9mmol g^{-1}。

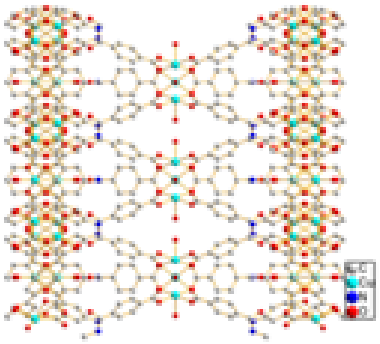


图 20 NJU-Bai3 的晶体结构图

相比较氨基、羟基及酰胺等活性有机功能基团修饰金属有机框架化合物的广泛研究，甲基基团作为一种惰性基团修饰金属有机框架化合物却很少有报道。实际上，甲基基团的供电性可以使芳香环的电子云密度增大，从而加强芳香环与二氧化碳分子之间的作用力，另外甲基上的氢原子可以与二氧化碳分子形成氢键，从而可以进一步稳定芳香环与二氧化碳分子之间的结合[47, 48]。

我们课题组[48]就设计合成了两种甲基功能基团修饰的金属有机框架化合物 $Zn(BDC)(2,2'\text{-}DMBPY)_{0.5}\bullet(DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$1 和 $Zn(NDC)(2,2'\text{-}DMBPY)_{0.5}\bullet(DMF)_2$ 2。化合物 1 和 2 分别与它们的母体化合物 $Zn(BDC)(BPY)_{0.5}\bullet(DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ 3 和 $Zn(NDC)(BPY)_{0.5}\bullet(DMF)_2$ 4 进行研究比较，研究发现甲基功能基团可以一方面有效提高化合物对二氧化碳的等量吸附热，进而提高化合物的二氧化碳吸附性能；

另一方面减小了化合物的比表面积及孔洞体积，进而降低了化合物的二氧化碳吸附能力，而这两方面的影响因素是同时存在且相互竞争的，化合物的二氧化碳吸附能力需综合这两方面的因素。

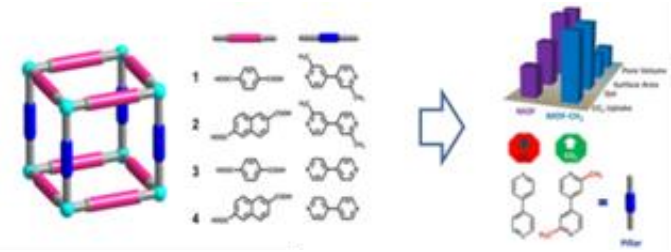


图 21 甲基基团修饰的金属有机框架化合物结构及性能示意图

5 后合成修饰

后合成修饰是指金属有机框架化合物合成之后利用功能基团（有机基团或金属离子）与框架化合物中的活性基团反应，从而将功能基团引入到化合物当中。这种方法与有机配体的前合成修饰相比具有以下几个的优点，一是避免了因有机配体过大而不易合成框架化合物的缺点。二是避免了功能基团在高温高压下反应（易被氧化或分解），后合成修饰反应只需在普通条件就可以。三是后合成修饰不会改变金属有机框架化合物的拓扑结构。因此该方法也逐渐成为一种能够提高金属有机框架化合物二氧化碳吸附性能的方法[49-53]。

如 Zaworotko, M. J.等[54]人报道了一种通过后合成修饰金属有机框架化合物的方法来提高 MOF 的选择性二氧化碳吸附性能。他们以含有卟吩结构的分子作为模板剂，二苯基-3,4',5-三苯甲酸为有机羧酸配体合成了金属有机框架化合物 porph@MOM-11。由于该分子孔道中的卟吩分子具有阴阳离子结合点的特性，因此可以利用此性质引入更多的金属盐到 porph@MOM-11 当中。由于金属盐修饰后的 porph@MOM-11 具有更小的孔洞直径及更多的金属盐，这增强了框架化合物与二氧化碳分子之间的诱导偶极作用，使得修饰后 porph@MOM-11 对二氧化碳具有更高的等量吸附热，从而进一步提高对 CO_2/CH_4 混合物气体的二氧化碳选择性吸附。

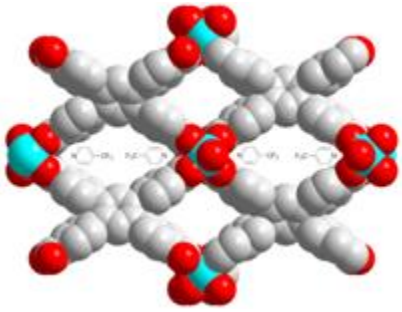


图 22 三氟甲烷-吡啶基团后合成修饰[$Zn_2(1)(DMF)_2$]n 示意图

Snurr, R. Q.等[55]人报道了将三氟甲烷-吡啶基团取代金属有机框架化合物[$Zn_2(1)(DMF)_2$]n 中的溶剂分子 DMF 合成得到金属有机框架化合物[$Zn_2(1)(py\text{-}CF_3)_2$]n，由于三氟甲烷-吡啶为极性基团，增加了金属有机框架化合物的孔洞与二氧化碳分子之间的结合力，因此三氟甲烷-吡啶基团修饰后的化合物具有更高的选择性 CO_2/N_2 吸附。

Snurr, R. Q.等[56]人利用化学还原及离子交换两种方法将锂离子引入到金属有机框架化合物中孔洞中，他们发现两种方法都能有效地提高框架化合物对 CO_2/CH_4 的选择性吸附。在化学还原方法中，锂离子的引入不仅可以使互相连接的框架的处于更有利的位置，而且也减小了孔洞的体积，从而提高了选择性 CO_2/CH_4 吸附性能。而对于非穿插结构的金属有机框架化合物，用离子交换方法将锂离子引入到孔洞中，由于锂离子与二氧化碳分子间具有很强的结合力，因此也可以有效提高框架化合物的选择性 CO_2/CH_4 吸附。

6 二氧化碳催化还原

利用金属有机框架化合物来捕获封端二氧化碳的技术虽然可以在一定范围解决日益增长的二氧化碳排放问题，但是还无法满足二氧化碳资源的充分利用。近年来，利用催化剂在光电作用下将二氧化碳还原成可利用的碳氢/碳水化合物的研究已成为热点，而金属有机框架化合物由于具有较高的二氧化碳吸附能力、光电催化活性中心及较高的比表面积和孔洞体积，有望成为这类催化剂或这类催化剂的载体。

如 Carreon, M. A.等[57]人就研究表明了 ZIF-8 和氨基功能化 ZIF-8-f 对于 CO_2 与环氧氯丙烷环氧加成生成氯丙烯碳酸盐的反应具有很高的催化活性，这主要是因为 ZIF-8 具有路易斯酸节点和较高的 CO_2 吸附能力。两种催化剂都能够在低于 70℃的温度下还具有较高的环氧转化率和中度的选择性催化性能。同时，由于 ZIF-8-f 中的氨基基团的引入增加了二氧化碳的吸附性能，使其拥有更高的环氧转化率。但是由于其孔洞易被反应生成的有机分子堵塞，其重复利用率不高。

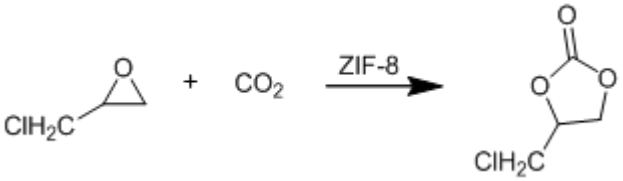


图 23 ZIF-8 催化 CO_2 环氧加成生成氯丙烯碳酸盐的反应

Kulandainathan, M. A.等[58]人报道了金属有机框架化合物 $Cu_3(BTC)_2$ 可作为一种二氧化碳还原的电催化剂，他们将该化合物制备成膜后放入含有饱和二氧化碳分子、四叔丁基胺及四氟硼酸的 DMF 溶剂中，以循环伏安法对其进行了电化学研究，研究发现该催化剂在电的作用下能够有效地将二氧化碳还原成草酸。

也有将光代替热能或电能进行二氧化碳催化还原的，如 Li, Z. H.等[59]人合成报道了一种含有金属钛离子和氨基基团的金属有机框架化合物，该化合物由于含有光催化活性钛离子及良好二氧化碳吸附能力使其能够在可见光照射下将吸附的二氧化碳分子催化还原成甲酸。

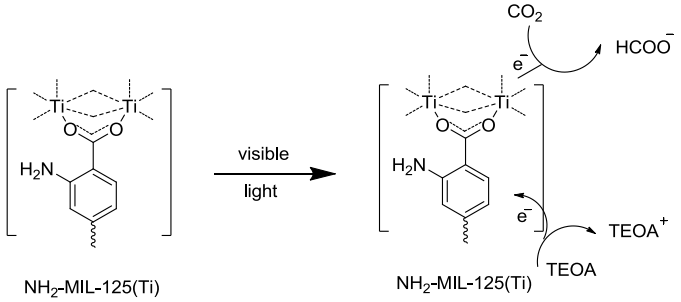


图 24 NH_2-MIL-125(Ti)光催化二氧化碳分子还原成甲酸反应

7 展望

金属有机框架化合物最为一种新型二氧化碳吸附剂，由于拥有高表面积、大孔洞体积、结构的可设计性及可修饰性等众多优点，非常有望取代无机沸石类或碳基类等众多传统多孔材料。尽管对金属有机框架化合物的二氧化碳捕获及选择性吸附分离研究已受到广泛重视，同时也取得了重大的进展，但是金属有机框架化合物在工业上广泛应用还有许多问题需要解决。如常温常压下金属有机框架化合物对二氧化碳的吸附率低、高成本、水稳定性和热稳定性较差、应用条件苛刻及捕获与分离二氧化碳会造成巨大的能源消耗等缺点。金属有机框架化合物必须克服这些不足才能实现其应用价值，因此金属有机框架化合物将会朝以下几个方向发展，一，设计合成比表面积、孔洞体积大及稳定性好的金属有机框架化合物。二是可将多种可提高二氧化碳捕获性能的方法同时应用到一种 MOF 上，使 MOF 可以满足各个方面的应用。三是为了充分利用二氧化碳资源，实现碳资源的可循环利用，设计一类能够利用光或电等能量将吸附的二氧化碳催化还原成烷烃类等有机物的金属有机框架化合物。

REFERENCES

[1] 鲁振达; 姚景; 林建国等, 由 5-磺基水杨酸组装的镧系金属有机骨架配合物的合成及结构 [J]. 无机化学学报 2008, 24(8): 1335-1342.

[2] 陶兆林; 覃玲; 郑和根, 4,4′-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯及樟脑酸构筑的二维镉配合物的合成、晶体结构及荧光性质 [J]. 无机化学学报 2012, 28(10): 2109-2113.

[3] Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L., et al., Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks [J]. Acc. Chem. Res. 2001, 34(4): 319-330.

[4] Farha, O. K.; Hupp, J. T., Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials [J]. Acc. Chem. Res. 2010, 43(8): 1166-1175.

[5] Zhang, X. T.; Fan, L. M.; Sun, Z., et al., Syntheses, Structures, and Properties of a Series of Multidimensional Metal-Organic Polymers Based on 3,3',5,5'-Biphenyltetracarboxylic Acid and N-Donor Ancillary Ligands [J]. Cryst. Growth Des. 2013, 13(2): 792-803.

[6] 付艳艳; 严秀平, 金属-有机骨架复合材料[J]. 化学进展(Progress in Chemistry) 2013, 25(Z1): 221-232.

[7] 贾超; 原鲜霞; 马紫峰, 金属有机骨架化合物(MOFs)作为储氢材料的研究进展 [J]. 化学进展(Progress in Chemistry) 2009, 21(9): 1954-1962.

[8] 穆翠枝; 徐峰; 雷威, 功能金属-有机骨架材料的应用 [J]. 化学进展(Progress in Chemistry) 2007, 19(09): 1345-1356.

[9] 魏文英; 方键; 孔海宁等, 金属有机骨架材料的合成及应用 [J]. 化学进展(Progress in Chemistry) 2005, 17(06): 164-169.

[10] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A., et al., Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks [J]. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2011, 112(2): 724-781.

[11] Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites [J]. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2012, 112(2): 933-969.

[12] Yan, Q. J.; Lin, Y. C.; Wu, P. Y., et al., Designed Synthesis of Functionalized Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Preferential CO2 Capture [J]. Chempluschem 2013, 78(1): 86-91.

[13] Xu, H.; He, Y. B.; Zhang, Z. J., et al., A microporous metal-organic framework with both open metal and Lewis basic pyridyl sites for highly selective C2H2/CH4 and C2H2/CO2 gas separation at room temperature [J]. J Mater Chem A 2013, 1(1): 77-81.

[14] Kim, J.; Furukawa, H.; Ko, N., et al., Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks [J]. Science 2010, 329(5990): 424-428.

[15] Farha, O. K.; Yazaydin, A. O.; Eryazici, I., et al., De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities [J]. Nature Chem. 2010, 2(11): 944-948.

[16] Yaghi, O. M.; Millward, A. R., Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature [J]. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127(51): 17998-17999.

[17] Yuan, D. Q.; Zhao, D.; Sun, D. F., et al., An Isoreticular Series of Metal-Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49(31): 5357-5361.

[18] Du, L. T.; Lu, Z. Y.; Zheng, K. Y., et al., Fine-Tuning Pore Size by Shifting Coordination Sites of Ligands and Surface Polarization of Metal-Organic Frameworks To Sharply Enhance the Selectivity for CO2 [J]. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135(2): 562-565.

[19] Liu, B.; Yang, Q.; Xue, C., et al., Enhanced adsorption selectivity of hydrogen/methane mixtures in metal-organic frameworks with interpenetration: A molecular simulation study [J]. J. Phys. Chem. C 2008, 112(26): 9854-9860.

[20] Cheon, Y. E.; Park, J.; Suh, M. P., Selective gas adsorption in a magnesium-based metal-organic framework [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2009, (36): 5436-5438.

[21] Kim, J.; Yang, S. T.; Choi, S. B., et al., Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO2 adsorption [J]. J. Mater. Chem. 2011, 21(9): 3070-3076.

[22] 刘蓓; 唐李兴; 廉源会等, 互穿结构及混合配体对金属-有机骨架材料分离性能的影响 [J]. 化学学报 2013, 71(6): 920-928.

[23] 刘宏文; 卢文贯, 一个由咪唑衍生物构筑的二重穿插的锌配位聚合物的合成、结构及荧光性质 [J]. 无机化学学报 2011,

27(11): 2205-2210.

[24] Prasad, T. K.; Suh, M. P., Control of Interpenetration and Gas-Sorption Properties of Metal-Organic Frameworks by a Simple Change in Ligand Design [J]. Chem-Eur J 2012, 18(28): 8673-8680.

[25] Ling, Y.; Deng, M. L.; Chen, Z. X., et al., Enhancing CO2 adsorption of a Zn-phosphonocarboxylate framework by pore space partitions [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2013, 49(1): 78-80.

[26] Montoro, C.; Garcia, E.; Calero, S., et al., Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO2 capture [J]. J. Mater. Chem. 2012, 22(20): 10155-10158.

[27] Banerjee, D.; Zhang, Z. J.; Plonka, A. M., et al., A Calcium Coordination Framework Having Permanent Porosity and High CO2/N2 Selectivity [J]. Cryst. Growth Des. 2012, 12(5): 2162-2165.

[28] Dietzel, P. D. C.; Johnsen, R. E.; Fjellvag, H., et al., Adsorption properties and structure of CO2 adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni-2(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2008, (41): 5125-5127.

[29] Cui, P.; Ma, Y. G.; Li, H. H., et al., Multipoint Interactions Enhanced CO2 Uptake: A Zeolite-like Zinc-Tetrazole Framework with 24-Nuclear Zinc Cages [J]. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134(46): 18892-18895.

[30] Liao, P. Q.; Zhou, D. D.; Zhu, A. X., et al., Strong and Dynamic CO2 Sorption in a Flexible Porous Framework Possessing Guest Chelating Claws [J]. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134(42): 17380-17383.

[31] Li, B.; Zhang, Z.; Li, Y., et al., Enhanced Binding Affinity, Remarkable Selectivity, and High Capacity of CO2 by Dual Functionalization of a rht-Type Metal-Organic Framework [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51(6): 1412-1415.

[32] 王三跃; 阳庆元; 仲崇立, 柔性金属-有机骨架材料中甲醇吸附和扩散的分子模拟[J]. 化学学报 2006, 64(17): 1775-1779.

[33] Zhou, J. L.; Wang, Y. Y.; Qin, L., et al., Syntheses, characterizations and properties of five new metal-organic complexes based on flexible ligand 4,4 '-(phenylazanediyl)dibenzoic acid [J]. CrystEngComm 2013, 15(3): 616-627.

[34] Choi, H. S.; Suh, M. P., Highly Selective CO2 Capture in Flexible 3D Coordination Polymer Networks [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48(37): 6865-6869.

[35] Hong, D. H.; Suh, M. P., Selective CO2 adsorption in a metal-organic framework constructed from an organic ligand with flexible joints [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2012, 48(73): 9168-9170.

[36] Nakagawa, K.; Tanaka, D.; Horike, S., et al., Enhanced selectivity of CO2 from a ternary gas mixture in an interdigitated porous framework [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2010, 46(24): 4258-4260.

[37] Tan, Y. X.; Wang, F.; Kang, Y., et al., Dynamic microporous indium(III)-4,4 '-oxybis(benzoate) framework with high selectivity for the adsorption of CO2 over N2[J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2011, 47(2): 770-772.

[38] Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H., et al., Direct Observation and Quantification of CO2 Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid [J]. Science 2010, 330(6004): 650-653.

[39] Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V., et al., An Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for CO2 and CH4 [J]. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(18): 6326-6327.

[40] Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Dawson, K. W., et al., An amine-functionalized metal organic framework for preferential CO2 adsorption at low pressures [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2009, (35): 5230-5232.

[41] An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L., High and Selective CO2 Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores [J]. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132(1): 38-39.

[42] Chen, Y. F.; Jiang, J. W., A Bio-Metal-Organic Framework for Highly Selective CO2 Capture: A Molecular Simulation Study [J]. Chemsuschem 2010, 3(8): 982-988.

[43] Yang, E.; Li, H. Y.; Wang, F., et al., Enhancing CO2 adsorption enthalpy and selectivity via amino functionalization of a tetrahedral framework material [J]. CrystEngComm 2013, 15(4): 658-661.

[44] Arstad, B.; Fjellvag, H.; Kongshaug, K. O., et al., Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide [J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society 2008, 14(6): 755-762.

[45] Zheng, B. S.; Bai, J. F.; Duan, J. G., et al., Enhanced CO2 Binding Affinity of a High-Uptake rht-Type Metal-Organic Framework Decorated with Acylamide Groups [J]. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133(4): 748-751.

[46] Duan, J. G.; Yang, Z.; Bai, J. F., et al., Highly selective CO2 capture of an agw-type metal-organic framework with inserted amides: experimental and theoretical studies [J]. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2012, 48(25): 3058-3060.

[47] Liu, H.; Zhao, Y.; Zhang, Z., et al., Ligand Functionalization and Its Effect on CO2 Adsorption in Microporous Metal–Organic Frameworks [J]. Chemistry – An Asian Journal 2013, 8(4): 778-785.

[48] Liu, H.; Zhao, Y. G.; Zhang, Z. J., et al., The Effect of Methyl Functionalization on Microporous Metal-Organic Frameworks' Capacity and Binding Energy for Carbon Dioxide Adsorption [J]. Adv. Funct. Mater. 2011, 21(24): 4754-4762.

[49] 张秀芳; 安晓辉; 刘大欢等, 离子交换对 usf-ZMOF 二氧化碳吸附能力影响的研究 [J]. 化学学报 2011, 69(1): 84-88.

[50] Park, H. J.; Suh, M. P., Enhanced isosteric heat, selectivity, and uptake capacity of CO2 adsorption in a metal-organic framework by impregnated metal ions [J]. Chemical Science 2013, 4(2): 685-690.

[51] Noro, S.; Hijikata, Y.; Inukai, M., et al., Highly Selective CO2 Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF6- Anions [J]. Inorg. Chem. 2013, 52(1): 280-285.

[52] Ma, H. P.; Ren, H.; Zou, X. Q., et al., Novel lithium-loaded porous aromatic framework for efficient CO2 and H2 uptake [J]. J Mater Chem A 2013, 1(3): 752-758.

[53] Zhao, Y. F.; Liu, X.; Yao, K. X., et al., Superior Capture of CO2 Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon [J]. Chem. Mater. 2012, 24(24): 4725-4734.

[54] Zhang, Z. J.; Gao, W. Y.; Wojtas, L., et al., Post-Synthetic Modification of Porphyrin-Encapsulating Metal-Organic Materials by Cooperative Addition of Inorganic Salts to Enhance CO2/CH4 Selectivity [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51(37): 9330-9334.

[55] Bae, Y. S.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., et al., Enhancement of CO2/N2 selectivity in a metal-organic framework by cavity modification [J]. J. Mater. Chem. 2009, 19(15): 2131-2134.

[56] Bae, Y. S.; Hauser, B. G.; Farha, O. K., et al., Enhancement of CO2/CH4 selectivity in metal-organic frameworks containing lithium cations [J]. Microporous Mesoporous Mater. 2011, 141(1-3): 231-235.

[57] Miralda, C. M.; Macias, E. E.; Zhu, M. Q., et al., Zeolitic Imidazole Framework-8 Catalysts in the Conversion of CO2 to Chloropropene Carbonate [J]. Acs Catal 2012, 2(1): 180-183.

[58] Kumar, R. S.; Kumar, S. S.; Kulandainathan, M. A., Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst [J]. Electrochem. Commun. 2012, 25: 70-73.

[59] Fu, Y. H.; Sun, D. R.; Chen, Y. J., et al., An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO2 Reduction [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51(14): 3364-3367.

【作者简介】



刘辉（1983），男，汉，博士后，研究方向为金属有机框架。

Email: iamliuhui@live.cn



曾和平（1955），男，汉，教授，博士生导师，研究方向：金属有机框架。

Email: hpzeng@scut.edu.cn