

多孔有机框架结构及其衍生物的 CO₂ 吸附性能研究进展

张雨珂¹, 李翔宇¹, 王建成^{1,2}, 易群³

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原, 030024; 2. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原, 030024; 3. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉, 430205)

摘要: 在应对全球气候变化和减少温室气体排放的紧迫需求下, 开发高效、经济的 CO₂ 捕集技术成为科研工作的重中之重。在此背景下, 金属有机框架 (MOFs) 与共价有机框架 (COFs) 及其衍生物因其独特的物理化学性质而成为研究的热点之一。系统地回顾和分析近年来 MOFs/COFs 等多孔结构的 CO₂ 吸附相关研究进展, 比较探讨了 MOFs、COFs 及其衍生物在 CO₂ 捕集方面的性能优化策略。聚焦于材料的设计与合成、CO₂ 吸附性能评估、吸附机制解析等方面, 全面总结了影响结构吸附性能的关键因素。特别关注了结构的官能团修饰、孔径调控、表面性质改进以及复合材料等策略对 CO₂ 吸附能力的影响, 并探讨了通过试验和理论计算相结合的方式, 揭示吸附剂与吸附质之间的相互作用机制, 提供了分子层面的理解。最后分析了现有研究中存在的问题和挑战, 提出了未来研究的方向和建议。

关键词: CO₂; 吸附; 多孔材料; 金属有机框架; 共价有机框架

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0001-14

Advancements in CO₂ adsorption performance of porous organic framework structures and their derivatives

ZHANG Yuke¹, LI Xiangyu¹, WANG Jiancheng^{1,2}, YI Qun³

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Coal-Based Energy, Taiyuan university and technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan university and technology, Taiyuan 030024, China; 3. School of Chemical Engineering and Pharmaceutical Sciences, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: In response to the urgent need to address global climate change and reduce greenhouse gas emissions, the development of efficient and cost-effective CO₂ capture technologies has become a primary focus of scientific research. In this context, Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Covalent Organic Frameworks (COFs), along with their derivatives, have emerged as prominent areas of study due to their unique physicochemical properties. This paper systematically reviews and analyzes recent advancements in CO₂ adsorption research related to MOFs, COFs, and other porous structures. It compares and explores the performance optimization strategies for CO₂ capture in MOFs, COFs, and their derivatives. The focus is on aspects such as material design and synthesis, CO₂ adsorption performance evaluation, and adsorption mechanism analysis. The key factors influencing structural adsorption performance were comprehensively summarized, with particular emphasis on the impact of structural functionalization, pore size modulation, surface property enhancement, and composite materials on CO₂ adsorption capacity. Additionally, it discusses the combined experimental and theoretical approaches used to reveal the interaction mechanisms between adsorbents and adsorbates, providing molecular-level insights.

收稿日期: 2024-12-13; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.F24121301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22308247); 武汉-基础研究知识创新计划资助项目 (2022020801010354); 山西省基础研究计划青年资助项目 (202203021212199)

作者简介: 张雨珂 (1995—), 女, 山西晋城人, 博士研究生。E-mail: zhangyuke0145@link.tyut.edu.cn

通讯作者: 王建成 (1978—), 男, 河南新乡人, 教授, 博士。E-mail: wangjiancheng@tyut.edu.cn

引用格式: 张雨珂, 李翔宇, 王建成, 等. 多孔有机框架结构及其衍生物的 CO₂ 吸附性能研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 1-14.

ZHANG Yuke, LI Xiangyu, WANG Jiancheng, et al. Advancements in CO₂ adsorption performance of porous organic framework structures and their derivatives [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 1-14.



Finally, the paper addresses existing problems and challenges in current research and proposes directions and recommendations for future studies.

Key words: carbon dioxide; adsorption; porous material; metal organic frameworks; covalent organic framework

0 引言

自工业革命以来,每年从燃料燃烧中产生的二氧化碳(CO₂)排放量呈急剧增加趋势,已达到37.4 Gt^[1](IEA发布数据)。根据全球监测实验室的数据,大气中CO₂的平均体积分数已经达到426.65×10⁻⁶^[2](Daily CO₂),比工业时代前的不到300×10⁻⁶增加了约40%。据预测,要将全球平均气温升幅限制在1.5℃,需要在2030年将CO₂排放量减少45%,而将升温限制在2℃则需到2030年减少25%^[3]。事实证明,大量的CO₂排放改变了碳循环,影响了气候系统^[4],CO₂浓度的增高且难以消耗使得CO₂成为了控排和减排的主要对象^[5]。现代工业生产中通过胺吸收技术可成功捕集CO₂,由于反应的高度可逆性,可有效应用于工程项目。而固体吸附剂可以通过加热或减压的方式进行回收和再利用,作为一种成熟的CO₂捕集技术,其分离效率可达到90%,广泛适用于来自不同燃烧过程源的CO₂排放。与胺溶液吸收相比,基于吸附的CO₂捕集具有热力学优势,主要通过物理吸附(弱范德华力)或化学吸附(强共价键合力)的方式选择性地使CO₂分子可逆吸附到吸附剂表面,来分离回收CO₂。吸附剂通常具有良好的机械和化学稳定性、高吸附量、操作简单以及对其他杂质气体的耐受性。并且吸附过程通常需要较少的再生能量,使CO₂的吸附/解吸循环更加方便和可持续。

在这一背景下,金属有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs)及其衍生物因其独特的物理化学性质,如高孔隙率、可调节的孔径以及优异的化学稳定性,而成为CO₂捕集领域的研究热点之一^[6]。目前,已有大量综述性文章对MOFs和COFs在CO₂吸附方面的研究进行了详细总结。大多集中于材料设计策略,对MOFs/COFs与传统吸附材料(如活性炭、沸石等)在CO₂吸附效率、循环稳定性及经济性等方面的比较,或从材料的合成方法、表征技术角度进行讨论。近年来,得益于MOFs和COFs在CO₂捕集应用中显示出的巨大潜力,相关研究逐年增长,例如,通过精心设计的有机配体和金属节点,可以合成出具有特定功能和优化结构的MOFs^[7],这些材料不仅能够以高效率吸附CO₂,还能在温和条件下实现CO₂的释放和转化,这对于降低碳捕集过程的能耗具有重要意义。此外,通过引

入特定的官能团或通过合成修饰,可以进一步提高MOFs对CO₂的亲力和选择性,从而提升其在实际应用中的性能。与此同时,COFs作为一种新兴的多孔材料,由于其完全由轻元素组成,展现出独特的优势^[8-9]。尽管MOFs和COFs在CO₂捕集领域展现出巨大潜力,但它们在应用中仍面临一系列挑战。

笔者聚焦于框架的孔隙结构调节、功能化基团以及金属中心改性等提高CO₂吸附能力的策略,综述了MOFs和COFs及其衍生物在CO₂捕集领域展现出的机遇。首先分析不同吸附剂对CO₂吸附性能的研究进展,通过深入理解它们的结构-性能关系,以及通过创新的合成策略来优化这些材料的性能,有望开发出下一代高效、可持续的碳捕集技术。其次,分别加以总结后提出对于MOFs/COFs及系列衍生结构对于CO₂吸附过程的展望和面临的挑战。未来的研究应着重于解决这些材料在实际应用中面临的挑战,从而为未来CO₂捕集材料的开发提供更加全面的视角和参考。

1 多孔吸附剂的CO₂吸附原理

固体吸附剂的吸附过程是在CO₂和吸收/吸附剂的表面之间形成化学或物理相互作用(图1)。主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附依赖于范德华力,通常是可逆的,适用于低温和低压条件;化学吸附则涉及化学键的形成,通常是不可逆的,适合于高温和高压环境。这2种吸附机制共同影响着吸附剂的选择和应用。与化学吸附相比,物理吸附在CO₂和吸附剂的化学特性没有任何形式变化的情况下,利用静电相互作用或范德华引力使分子在吸附剂中富集。由于固体CO₂捕集吸附剂使用物理或化学吸附,与使用溶剂的吸收捕集相比,需要更少的能量输入,同时在操作温度范围内提供更大的灵活性并且对环境的影响更小,CO₂捕集能耗可降低至2~1.3 GJ/t^[10],降低了与商业上的液态胺吸收方法有关的再生所需的能耗,运行成本降低至每吨CO₂ 500~150 CNY。

研究表明,固体吸附法具有低成本、热稳定和化学稳定性、耐磨性、低热容量、高CO₂负载能力和高CO₂选择性等特性^[11]。在CO₂捕集过程中,依赖于CO₂和分离材料(固体吸附剂)之间的化学和物理相互作用,以选择性地使CO₂与气体混合物中

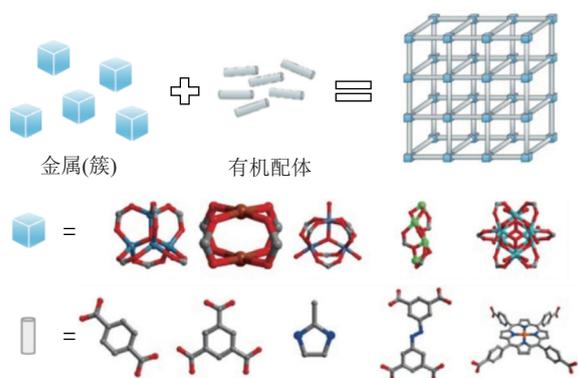


图 1 MOFs 合成结构示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesized structures of MOFs

的其他成分分离。对于多孔材料, 依靠吸附剂和 CO₂ 分子之间的静电作用或者范德华相互作用, 包括 CO₂ 的四极矩和吸附剂表面的离子和极性位点之间的离子-偶极和偶极-偶极相互作用, 通过物理吸附完成。物理吸附剂由于与 CO₂ 分子弱的相互作用, 在低温下容易实现吸附量的提升, 但其缺点是当暴露于水环境时非常不稳定, 并且在较高温度下具有低的 CO₂ 吸附能力 (例如沸石吸附剂)。而通过改性 (比如胺官能团) 的吸附剂涉及化学反应, 利用化学作用将 CO₂ 进行化学固定, 此时吸附剂一般需在 100 °C 以上的温度释放捕集的 CO₂。在这种情况下, 具有高吸附容量、高吸附选择性和可重复使用 (易脱附) 的新型多孔吸附剂的设计和合成对碳减排至关重要。

一系列的碳捕集材料已经被开发并用于 CO₂ 捕集。传统的吸附剂如活性炭和沸石在一定程度上能捕集 CO₂, 但其选择性和吸附容量常常有限。为此, 研究者们逐渐开发金属有机框架 (MOFs) 和共价有机框架 (COFs) 作为新一代吸附剂。由于 MOFs/COFs 具有卓越的性能, 例如孔隙体积大、表面积大、韧性、结构多样性以及环保特性, 在过去的 20 年中, 已经被研究用于 CO₂ 吸附/捕集和分离^[12]。凭借其高度的孔隙度和可调的表面化学性质, 通过物理吸附和化学反应增强了与 CO₂ 的相互作用。COFs 则通过共价键合成的有序结构, 提供了稳定性和较高的热稳定性, 从而提高了其在吸附过程中的表现。它们的 CO₂ 吸附原理主要依赖于物理吸附、化学吸附及二者的结合, 具体机制受到材料的结构、化学组成和孔隙特性等多方面因素的影响。

1.1 MOFs 的 CO₂ 吸附原理

MOFs 是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键结合形成的多孔材料。其 CO₂ 吸附原理主要包括: (1) 物理吸附 (范德华力吸附): CO₂ 分子

在 MOFs 的孔隙中通过弱的吸附力 (如范德华力、氢键作用等) 与金属中心或有机配体发生相互作用, 形成可逆吸附。高的比表面积和丰富的孔隙结构使 CO₂ 分子能够通过范德华力与材料表面作用。在低温和适当压力下, CO₂ 通过物理吸附进入 MOFs 的孔隙, 这种吸附通常是可逆的, 可以通过温度或压力的变化释放 CO₂。(2) 化学吸附: 一方面, MOFs 的金属中心具有可调的化学反应性, 通过与 CO₂ 分子发生配位或氧化还原反应, 能够发生化学吸附反应, 形成配合物或化学键, 从而增强对 CO₂ 的吸附能力。另一方面, 一些具有氨基、羧基等的功能性配体, 能够与 CO₂ 反应形成稳定的化学键, 增加 CO₂ 的吸附量。化学吸附通常比物理吸附具有更高的选择性和稳定性, 但释放 CO₂ 时可能需要较高的温度或特定的条件。(3) 孔隙结构与配位效应: MOFs 的孔隙大小、形状以及金属节点的电子性质都会影响 CO₂ 的吸附性能。较小的孔隙和具有较强亲和力的金属节点可以增强 CO₂ 的吸附。特别是带有较高电负性的金属中心, 能够通过配位作用与 CO₂ 发生更强的相互作用, 增强吸附能力。(4) CO₂ 的选择性吸附: MOFs 在 CO₂ 与其他气体 (如 N₂、CH₄) 的混合物中, 可通过其孔径和表面化学性质的调节选择性地吸附 CO₂, 避免其他气体的干扰。

1.2 COFs 的 CO₂ 吸附原理

COFs 是由有机分子通过共价键连接形成的具有长期稳定性的多孔材料。其 CO₂ 吸附原理与 MOFs 类似, 但由于 COFs 由于没有金属中心, CO₂ 吸附机制略有不同: (1) 物理吸附: COFs 的孔隙结构和比表面积使 CO₂ 分子可以通过范德华力、 π - π 相互作用等方式在 COFs 的孔隙中吸附。由于其有序的二维或三维孔结构, 可以提供稳定的吸附位点。(2) 化学吸附: 虽然 COFs 没有金属中心, 但它们的有机框架可以通过设计含有功能性基团 (如氨基、羧基等) 与 CO₂ 发生化学反应。例如, 胺基团可以与 CO₂ 形成可逆的氨基-CO₂ 配合物, 增加 CO₂ 的吸附量。COFs 中的氮、氧等元素具有较强的亲和力, 可以与 CO₂ 进行化学结合, 尤其是在较高的温度下进行 CO₂ 吸附。(3) 结构设计的影响: COFs 的孔隙率、孔径大小以及框架的稳定性对 CO₂ 的吸附性能具有重要影响。通过调节 COFs 的结构, 可以优化其对 CO₂ 的吸附性能。较小的孔径有助于增强与 CO₂ 分子的相互作用, 而较大的孔径则有助于提高吸附容量。(4) 增强 CO₂ 吸附的修饰策略: 通过后合成修饰 (如引入含氮、含氧功能团) 或表面改性, COFs 的 CO₂ 吸附

性能可以得到进一步增强。比如引入氨基或酰胺等功能团,可以增强 CO₂ 的吸附能力,氨基基团能与 CO₂ 反应形成氨基-CO₂ 配合物,从而提高 CO₂ 吸附量。

1.3 MOFs 和 COFs 衍生物的 CO₂ 吸附

MOFs 衍生物是指通过将 MOFs 转化为金属氧化物或碳材料,形成具有较高导电性和良好热稳定性的吸附材料,能够提升 CO₂ 的吸附和分离能力。MOFs 衍生金属氧化物的常见合成方法包括高温煅烧、热解以及化学气相沉积 (CVD) 等。通过控制温度和时间,可以调节氧化物的晶体结构、颗粒大小和表面性质,从而优化吸附性能。具有较高的热稳定性和化学稳定性,适用于高温、高压等极端条件下的气体吸附。同时,氧化物表面常含有丰富的氧空位或缺陷,这些缺陷位点有助于增强气体分子的吸附能力。COFs 衍生物指通过将 COFs 转化为碳基材料,增强其对 CO₂ 的吸附能力,及其在高温和潮湿环境下的稳定性。MOFs 和 COFs 的衍生物通常是通过将原始框架材料转化为更稳定或功能化的形式来提高其 CO₂ 吸附性能。例如,MOFs 衍生物可以通过热处理、表面修饰或金属氧化物的生成来增强其对 CO₂ 的吸附能力。COFs 的衍生物则可以通过不同的后处理策略来提高其结构稳定性和吸附性能。

MOFs 和 COFs 及其衍生物的 CO₂ 吸附原理主要依赖于物理吸附、化学吸附及二者的结合。进一步优化这些材料的结构和功能化设计,有望提高它们在 CO₂ 捕集和气体分离等实际应用中的性能和效率。为了进一步提升 MOFs 和 COFs 对 CO₂ 的吸附分离效果,可以采取以下措施:优化材料的孔径和比表面积,以增加 CO₂ 的吸附位点;引入特定的功能团,以增强与 CO₂ 的化学相互作用;提升材料的均匀性和稳定性,从而实现更高效的吸附和再生过程。这些改进将使得 MOFs 和 COFs 在 CO₂ 捕集和分离技术中发挥更大的作用,助力可持续发展的目标。

2 MOFs 及系列衍生结构吸附剂

2.1 MOFs 及系列衍生结构的合成

新型杂化多孔材料是由有机配体和含金属簇或金属节点结合形成的 (图 1),因此,具有不同结构和性能的 MOFs 材料不断被开发。通过选择适合的金属离子 (如锌、铜等) 和有机配体 (如苯二酸、咪唑等)、溶剂,调节晶化温度、时间和环境 pH,以促进 MOFs 的结晶,形成框架。MOFs 的共性合成方法主要包括以下几种:**溶剂热合成**:在高温和高压条件下,将金属盐和有机配体溶解在溶剂

中,促进晶体的生长。这种方法常用于合成大尺寸、高质量的 MOFs。**室温合成**:在常温下反应,通常采用较长时间的反应,使得反应更加温和,适合一些热敏性材料。**机械合成**:通过球磨等机械手段将金属离子和有机配体混合,促进反应。这种方法可以减少溶剂的使用,并提高合成效率。**气相沉积**:利用气相化学反应在基底上沉积金属有机框架,适用于薄膜材料的制备。**超声波辅助合成**:通过超声波促进反应,提高材料的结晶度和产率。**水热合成**:在水中合成,适合于溶解度较高的金属盐和配体,有助于获得均匀的晶体。目前,已经通过不同的方法改善 MOFs 对 CO₂ 的吸附能力和选择性,包括选择合适的开放金属位点 (OMS) 优化框架的稳定性、改变有机配体的结构 (如长度、刚性、功能基团等) 来调节孔径和孔隙率、对合成后的 MOFs 进行热处理、化学修饰或溶剂交换改善表面特性和在合成过程中或后期加入功能基团 (如氨基、羧基等),提高特定气体的吸附能力和选择性等^[7,13-14]。

2.2 MOFs 及系列衍生结构的 CO₂ 吸附性能

MOFs 的 CO₂ 吸附性能受多种因素的影响,包括金属中心、配体类型、孔隙结构、孔径大小和表面化学性质等。YAGHI 等^[15] 在 1998 年首次预测了 MOFs 作为 CO₂ 吸附剂的可能性,并观察到其中一种 MOFs (Zn-BDC) 在 195 K 和 101.32 kPa 压力下捕集了 2 mmol/g 的 CO₂。随后,许多科学家开发并观察到了许多用于吸附 CO₂ 的 MOFs (表 1)。YANG 等^[13] 指出,由 Mg²⁺ 位点组成的 Mg-MOFs-74 晶体具有开放的框架,其比表面积为 1 525 m²/g。在大气环境下,超声处理显示了更大的 CO₂ 捕集量,为 7.95 mmol/g。由于 MOFs-74 拥有开放的金属位点 (路易斯酸性位点),CO₂ 与开放的金属位点强烈结合。

作为宿主材料,MOFs 的优势在于能够创造出可调控的主体与客体之间的相互作用。除了开放的金属位点,还可以通过适当地选择有机配体来调整 MOFs 的特性 (孔径大小、表面积、框架拓扑结构和内表面的极性)。MOFs-177 拥有 4 500 m²/g 的表面积,在 3.24 MPa 时显示出高达 33.5 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量^[16-17]。八面体 Zn₄O(-COO)₆ 构建单元,包含单一或双重有机配体,形成了不同的 MOFs,表现出特殊的孔隙率。通过交换更大的 4,4',4''-苯-1,3,5-三基-三 (苯-4,1-iy1) 三苯甲酸酯 (BBC) 配体替换 MOFs-177 中的有机配体 4,4',4''-苯-1,3,5-三基-三苯甲酸酯 (BTB); MOFs-200 获得了比 MOFs-177 更大的表面积,在 5 MPa 和 298 K

表 1 MOFs 及各种基于 MOFs 复合结构的 CO₂ 吸附性能比较Table 1 Comparison of CO₂ adsorption performance of MOFs and various MOFs-based composite structures

材料类型	合成方法	有机配体/功能基团	CO ₂ 吸附容量 (mmol/g)	脱附条件/解吸特性	耐湿性	热稳定性	文献
MOF-74	超声法	对苯二甲酸 (DHTA)	3.67 (101.32 kPa, 303 K)	323 K进行快速解吸	强耐湿性	200℃高温下稳定	[49]
Cu-AFIL-M-SB	一步原位配位 策略	1-氨基乙基-3- 甲基咪唑苯氧基 (AEIM)	5.40 (101.32 kPa, 298 K)	快速解吸, 适用于 循环使用	120℃下可以 完全解吸	320℃时材料才 发生分解, 表面 有高稳定性	[43]
FeTPP@Cu-BTC	一步原位配位 策略	1,3,5-苯三甲酸 (H ₃ BTC)	4.60 (101.32 kPa, 298 K)	快速解吸, 适用于 循环使用	较强耐湿	分解温度为 293℃	[50]
H-Cl/HZ@M	室温下快速合 成方法	1,3,5-苯三甲酸 (H ₃ BTC)	6.00 (101.32 kPa, 293 K)	100℃下可以有效 去除吸附的气体	较强耐湿	分解温度大于 300℃, 具有较好 的热稳定性	[51]
JLU-Lin46	超分子构建块 (SBBs) 策略	含羧基的有机 配体 (如异酞酸)	4.50 (101.32 kPa, 298K)	95℃真空处理, 材料在 250℃以下保 持稳定	良好的耐湿性	250℃以下稳定	[52]
polyILs@MIL-101	原位聚合策略	1-乙烯基-3-乙 基咪唑溴化物 (VEIMBr)	2.80 (101.32 kPa, 273K)	160℃真空处理, 材料在 340℃以下保 持稳定	较强耐湿	340℃下稳定	[53]
Mg-MOF-74	超声化学法	2,5-二羟基对苯 二甲酸 (H ₄ dhtp)	7.95 (101.32 kPa, 298 K)	323 K下可以完全 解吸 CO ₂ , 且在 10 次吸附-解吸循环试 验中表现出良好的稳 定性和可逆性	强耐湿性	50℃下稳定性好	[13]
MIL-101	溶剂热法	对苯二甲酸 (H ₂ BDC)	1.18 (101.32 kPa, 323 K)	323 K (50℃)下 完全解吸快速解吸和 循环使用	强耐湿性	在 323 K下表现 出良好的热稳定性	[54]
F-MOF@AC-1	氨基黏土模板法	吡啶-2,3-二羧酸 (pyrdc)	3.0 (101.32 kPa, 298 K)	温和条件下可以实 现快速解吸	强耐湿性	在试验条件下 良好的热稳定性。	[55]
LiX@ZIF-8	离子交换法和 溶剂热法	2-甲基咪唑	1.73 (101.32 kPa, 298K)	再生温度为 150℃; 50次循环后保持稳定	接触角: LiX@ZIF-8-I 约 50°, 表现出中 等疏水性	150℃下表现出 良好的热稳定性	[46]
PEI@MOF-808	真空浸渍法	1,3,5-均苯三甲 酸 (H ₃ BTC)	1.47 (5% RH, 343 K)	383 K真空再生, 5次循环后吸附容量 仅下降 9.3%	在潮湿条件 下吸附容量显 著提高	在 250℃以下 表现出良好的热 稳定性	[47]
ZIF-8/DES	湿法浸渍法	2-甲基咪唑	3.03 (101.32 kPa, 298 K)	65℃真空再生, 20次循环后吸附容 量保持约 88%	良好的低浓 度吸附性能	在 100℃以下 表现出良好的热 稳定性	[26]

条件下, CO₂ 捕集率为 71%^[18]。FURUKAWA 等^[14]制备了具有 Zn₄O(-COO)₆ 单元的多孔 MOFs。其中, MOFs-210 表现出 3.6 cm³/g 的高孔隙率和 6 240 m²/g 的高比表面积, 而 MOFs-200 为 4 530 m²/g。这种超高的孔隙率主要是通过扩大有机配体来实现的, 并且接近于吸附剂的理论极限。5 MPa 压力下,

MOFs-200 和 MOFs-210 都显示出 54.54 mol/g CO₂ 吸附量, 超过了 MOFs-177 和 MIL-101c (Cr) 多孔吸附剂 (分别为 33.41 mol/g 和 40 mmol/g)^[19]。新型复合吸附剂具易于调整的特性和结构, 可以获得 CO₂ 分子的最佳吸附性能^[20-23]。

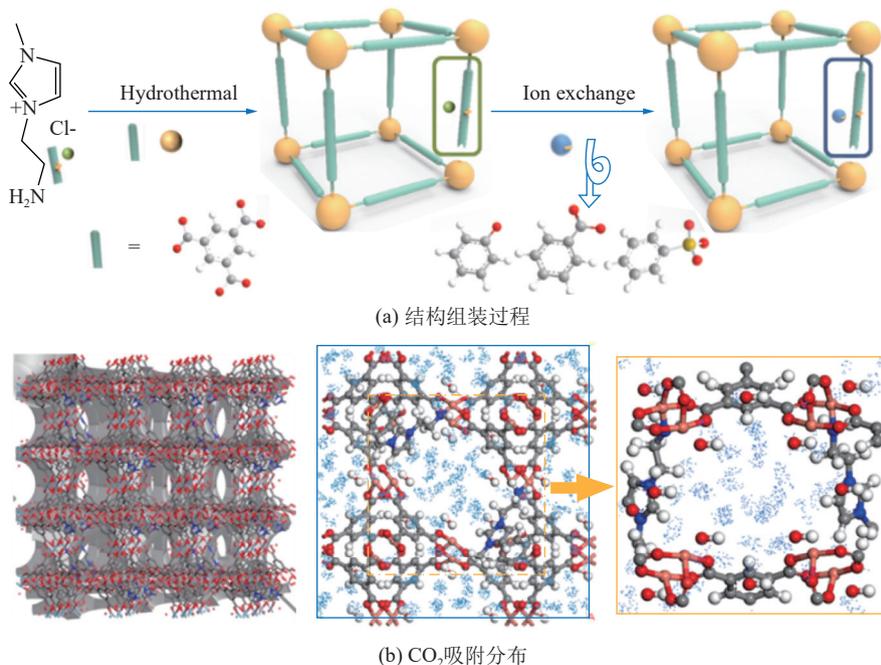
通过改变配体——在框架结构中引入功能基

团, SONG等^[24]使用胺官能化的ILs和2-甲基咪唑的共配体合成了ILs官能化的沸石咪唑酸酯骨架(ZIFs)。由于高表面积和CO₂在ILs中的高溶解度, 合成材料常温常压下对CO₂的吸附能力约为1.04 mmol/g, 而原始ZIFs的吸附能力为0.68 mmol/g。YANG等^[7]报告了由胺基功能化的咪唑类PILs和MOFs通过氨基和金属离子的复合合成的复合材料。MOFs的孔道结构和PILs分子的结合提供了高CO₂扩散率, 复合材料的CO₂吸附能力达到了0.87 mmol/g (25 °C), 远高于25 °C下(CO₂分压为20 kPa)的原始金属有机框架(0.14 mmol/g), 表明功能化PILs与金属有机框架的结合可以成为一种有前途的吸附CO₂的固体吸附剂^[25]。这些研究不仅丰富了MOFs材料的结构和性能, 也为气体吸附和分离技术提供了新的材料选择。此外, 由四乙基氯化铵(TEAC)、四丙基氯化铵(TPAC)和四丁基溴化铵(TBAB)作为氢键受体, 乙醇胺(MEA)作为氢键供体组成的深共晶溶剂(DES)在不改变ZIF-8化学结构和孔径的情况下, 以膜状结构附着在ZIF-8表面, 形成了独特的“核膜”结构。经TPAC&MEA改性后, 吸附能力得到了最明显的提高。在烟气条件(CO₂分压为5和101.32 kPa)的条件下, 二氧化碳吸附容量分别达到1.92和3.03 mmol/g。与原始ZIF-8相比分别提高了71.11和4.00倍^[26]。若将DES分散在MOF-808表面, 在298 K和101.32 kPa条件下, CO₂吸附容量为

4.16 mmol/g。模拟烟气(15% CO₂)条件下吸附容量为2.86 mmol/g, CO₂/N₂选择性为1184^[27]。

同时, 金属有机框架(MOFs)作为宿主材料具有很大的潜力, 将IL作为功能载体引入MOFs, 可实现极性对客体分子的灵活调节作用, 导致增强的吸附焓和多刺激响应特性。此外离子型金属有机框架结构(I-MOFs)是通过在MOFs骨架中引入电荷可以显著提高MOFs的稳定性^[28]。I-MOFs的配体由阳离子和阴离子官能团组成, 导致静电分子表面的场梯度。众多研究表明, 离子液体作为乙醇胺的有效替代, 可在较大温度、压力以及组分范围内实现CO₂大规模捕集^[29]。由于阴阳离子组合范围很广, 导致ILs功能的多样性, 且通过离子交换, 可以导致不同的带电物种进入受限的纳米空间^[30-32]。到目前为止, 有机离子官能团的负载方式主要是包裹在多孔载体的孔内或化学接枝到多孔框架材料的表面^[33]。然而, 在狭窄的微孔环境中, 官能团的负载和接枝占据孔道或吸附位点, 从而阻碍了客体分子的吸附传质过程。

最近, 我们证明了一种可行的方法, 即在构建MOFs的过程中, 使用离子官能团作为第二配体来避免孔道堵塞。在配位过程中(图2a), 离子官能团(以ILs为代表)作为框架的一部分, 可以改善框架的电荷分布和对客体分子的物理亲和力^[34-35]。与传统的多孔固体材料(如沸石和活性炭^[36])相比, MOFs的结构和孔径相对更容易针对特定应用



注: 蓝点为CO₂分布概率密度。

图2 Cu基离子金属有机框架结构及性能^[43]

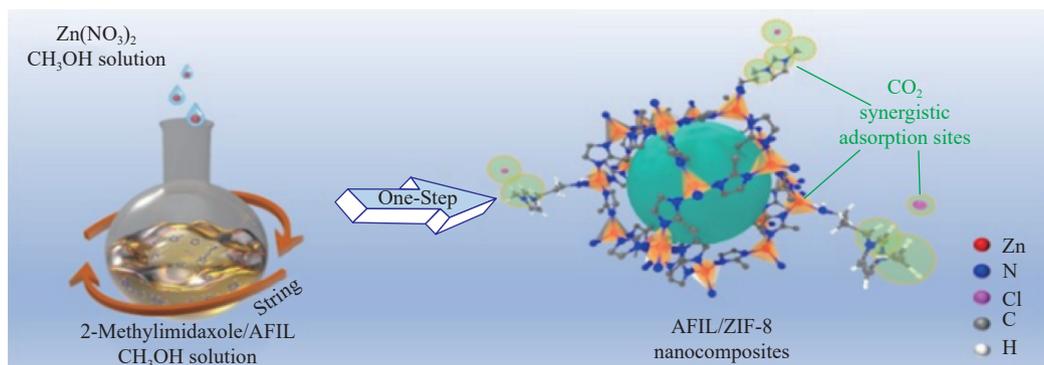
Fig. 2 Structure and performance of Cu-based ionic metal-organic framework structures^[43]

进行调整^[37-39], 适当的极性有利于提高框架与客体分子之间的物理吸附强度^[40], 同时, 孔表面活性中心数量的增加提升吸附容量^[41]。

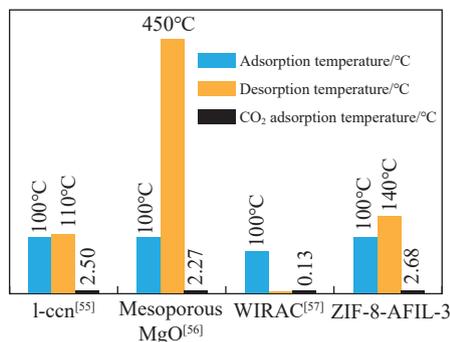
本课题组合理地设计和合成了具有代表性的以铜(II)为金属中心的具有拓扑结构的超微孔 I-MOFs^[42-43], 采用混合配体策略构筑离子型框架, 分别对比了含氧酸盐离子预交换和后交换方式调控 CO₂ 吸附。通过原位超分子组装法获得一系列 I-MOFs (Cu-AFIL-M-x), 孔结构参数与 Cu-BTC 参数基本相同(孔径分布在 0.7 ~ 0.8 nm), 且新型的 I-MOFs 具有热稳定性。通过离子交换引入带负电荷的官能团(苯氧基、苯羧基和苯磺酸基)以提高对 CO₂ 的亲合力, 在常温常压下对 CO₂ 分子表现出优异的吸附性能(最高可达 6.5 mmol/g), 由于 ILs

引入对结构表面的功能化, 增强表面作用力, 缩短作用距离(0.26 nm), 提升 CO₂ 吸附性能^[42]。直接预修饰合成加强了对阴离子排布的调控(图 2b), 多位点协同促进混合气体中 CO₂ 的分离选择性。

结合 AFILs 的 CO₂ 亲和性与框架材料丰富的孔道结构和超高的比表面积, 通过偶联有机官能团, 将 Zn(II) 与 NH₂ 链接形成金属配位键, 相互作用构建 IL/ZIF-8 系列纳米复合材料, 可高效捕集模拟烟气条件下的 CO₂ (在 100 °C 和 0.1 MPa 下达 2.68 mmol/g) (图 3a)^[44]。由于在相对较高的温度下 CO₂ 容易解吸, 导致吸附容量低, 很少有研究关注在排放温度高于 100 °C 的烟气中回收 CO₂。并且通过调控离子液体反离子极性/芳香性, 强化物理吸附力, 平衡 CO₂ 吸附与脱附(图 3b)。



(a) Zn 离子金属有机框架结构组装过程



(b) CO₂ 吸脱附性能对比, 包含吸附温度、脱附温度、吸附容量



(c) CO₂ 在孔结构中的吸附作用位点

图 3 AFIL/ZIF-8 结构的合成及性能^[44-45]

Fig. 3 Synthesis and performance of the AFIL/ZIF-8 structure^[44-45]

通过在合成过程中原位加入大尺寸氨基官能团咪唑配体, 简便地合成了一系列新型氨基官能团 ZIF-8 材料 (ZIF-DIA), 并研究了其对模拟烟气 (15% CO₂) 中 CO₂ 的吸附性能(图 3c)^[45]。随着氨基官能团咪唑配体的引入, 纯 ZIF-8 的规则六面体结构逐渐转变为团簇形态。氨基功能化的 ZIFs 材料具有高比表面积 (712 ~ 941 m²/g)、快速的 CO₂ 吸附速率 (≤80 s), 且在宽温度范围 (35 ~ 110 °C) 下具有高达 6.17 mmol/g 的高 CO₂ 吸

附容量。DFT 计算表明, 配体上的咪唑/芳香环与二氧化碳之间的 π-π 堆叠和氢键在高 CO₂ 吸附速率中起着关键作用。此类材料在低温和高温 (55、110 °C) 条件下循环重复 10 次, 均表现出极佳的稳定性, 因而具有巨大的实际应用潜力。

MOFs 用于捕集 CO₂ 最具挑战性的部分是吸附过程中水分子的存在。电厂烟气中有 5% ~ 10% 的水分子, 大多数结构与水分子具有很高的亲和力, 这将导致框架的扭曲甚至崩溃, 毛细孔道被破坏,

CO₂容量和选择性下降。以具有高二氧化碳吸附能力的 LiX 为核,疏水性能优异的 ZIF-8 为壳。一种具有高二氧化碳吸附能力的核壳纳米材料,可用于高湿度烟气中的二氧化碳捕集。在高湿度烟道气中的疏水性能也得到了改善。气体中的吸附性能。单层 ZIF-8 的 LiX@ZIF-8-I 层吸附剂不仅具有优异的疏水性和二氧化碳吸附容量而且在潮湿烟气中经过 50 次吸附/解吸循环后仍能保持极佳^[46]。YANG 等将 ZIF-8 的疏水性与 PEI 的高二氧化碳吸收量相结合,含碱性位点的聚合物材料也常用来对 MOFs 进行改性,如聚乙烯亚胺、聚苯胺、聚乙烯胺和聚丙烯酰胺,不仅提升了吸附性能还获得了更好的热稳定性。通过比较不同吸附剂的吸附能力,研究发现,含 30%PEI 的 ZIF-8 不仅在干燥条件下对二氧化碳的吸收率最高,达到 1.4 mmol/g 在干燥条件下,ZIF-8 (含 30% PEI) 不仅具有最高的二氧化碳吸收率 (1.4 mmol/g),而且还具有优异的二氧化碳/氮气分离性能。更重要的是吸附剂时,ZIF-8-PEI 30% 的吸附能力提高到了 1.7 mmol/g 相对湿度 (RH) 为 50%^[47]。有机胺中存在的伯胺基和仲胺基尤为重要,它们与 CO₂ 生成氨基甲酸酯,但在水分存在的情况下将发生产物为碳酸氢盐的反应路线强化 CO₂ 吸附^[48]。

水分子对 MOFs 吸附性能的影响也是近年来的研究重点之一,以提升其在实际应用中的效果。1. 通过材料设计提高抗水性。(1) 引入疏水性配体:通过引入具有疏水性的有机配体,可以有效地提高 MOFs 对水的抗性。例如,采用氟化或芳香族含氟化合物作为配体的 MOFs (如 Zn-based 或 Cu-based 的 MOFs) 通常表现出更强的抗水性。这些疏水性配体能够减少水分子的吸附,防止其影响 MOFs 的结构和吸附性能。(2) 调节金属节点的性质:金属中心的选择对 MOFs 的抗水性也至关重要。研究表明,一些金属中心(如镁 (Mg)、铝 (Al) 等)在湿润条件下比其他金属(如铜 (Cu)、锌 (Zn) 等)更加稳定。调整金属节点的电子结构或配位环境,可以增加 MOFs 的耐水性。2. 后处理方法。(1) 表面修饰:通过对 MOFs 进行表面修饰或引入功能团,研究人员能够改善其抗水性。比如,利用氟化、硅化等方法,将疏水性功能团引入 MOFs 的表面,这样可以减少水分子与 MOFs 表面的直接接触,从而增强其抗水性。(2) 后合成改性:通过后合成方法对 MOFs 进行修饰也是一种有效的策略。例如,利用溶剂交换或浸渍法将 MOFs 处理为更具疏水性的材料,从而提高其在潮湿环境下的稳定性。3. 优化孔结构和孔隙率:调

整 MOFs 的孔隙结构和孔径大小有助于减小水分子的吸附能力。例如,通过减少 MOFs 材料中的水合作用位点,或者设计更紧凑的结构,可以有效减少水分子进入孔隙的可能性。研究表明,MOFs 的孔径如果处于合适的范围,可以有效抑制水分子的渗透,增强其吸附性能。4. 耐水性 MOFs 的应用探索。研究发现,某些耐水 MOFs 在潮湿环境下对 CO₂ 的吸附能力并未显著下降,甚至在高湿度下仍能保持较高的吸附容量,拓宽了其在二氧化碳捕集领域的应用范围,尤其在水气与目标气体的共存情况下,依然能够有效分离 CO₂ 等气体。例如:ZIF-8 是一种典型的 MOFs 材料,其结构具有较强的耐水性,尤其在高湿度环境下能够保持较好的稳定性。MIL-101(Cr) 是一种铬基 MOFs,具有非常大的孔隙率和较强的水合作用耐受性。通过优化其金属节点的配位环境和通过表面修饰,研究表明,MIL-101(Cr) 能够在水气环境下保持较好的 CO₂ 吸附能力。尽管 MOFs 在水分存在的情况下会面临一定的稳定性和性能下降问题,但通过材料设计、金属选择、功能团修饰以及后处理方法等多种手段,目前已经取得了显著进展。随着对 MOFs 抗水性的探究逐步深入,未来这些材料有望在湿润环境下的 CO₂ 捕获和气体分离应用中展现更大的潜力。

3 COFs 及系列衍生结构吸附剂

3.1 COFs 及系列衍生结构的合成

共价有机框架 (COFs) 是由有机单体通过共价键连接而成的网状结构,具有可调的孔隙率和高度的结构可控性。因其独特的物理化学性质和可调控的孔隙结构,已成为高效 CO₂ 捕集技术的研究热点。不同于 MOFs 的是,COFs 的结构设计更加多样化^[56],可以通过选择不同的有机构筑单元来精确控制其孔径大小和化学性质,为 CO₂ 的捕集提供了新的途径。COFs 是一种原子均匀排布到孔道当中的具有结晶性的多孔材料 (图 4),可设计的孔径和结构赋予材料很好的 CO₂ 吸附性能^[22]。COFs 的合成方法主要包括:A. 溶液合成法:通过溶剂中的反应物进行自组装反应生成 COFs。该方法操作简单,但受限于溶解度和溶剂的选择。B. 固相合成法:通过固相反应合成 COFs,避免了溶剂的使用,提高了产物的稳定性。C. 模板法:通过模板引导合成 COFs 材料,可以精确调控其孔径和形态。D. 气相合成法:通过气相反应生成 COFs,具有较高的合成效率和可控性。COFs 的孔隙结构通常是周期性的,可以根据具体需求进行调节。孔隙结构

的设计不仅决定了其吸附性能, 还决定了材料的热稳定性、化学稳定性以及可操作性。COFs 的基本结构可分为二维 (2D) 和三维 (3D) 两类, 这两种结构对 CO₂ 的吸附性能有着不同的影响: 二维 COFs 由于其较大的比表面积和孔隙通道, 通常表现出较好的气体吸附性能。三维 COFs 则因其立体结构, 具有更为复杂的孔隙体系, 能够提供更大的吸附容量。COFs 的孔径可通过精确设计单体和合成方法来进行调节, 从而优化 CO₂ 的吸附性能。基于 COFs 材料的合成机理, 材料的链接价键方式的不同, COFs 材料基本可分成 3 种, 包括: 含硼类 COFs、三嗪类 COFs 和亚胺键类 COFs。COFs 的制备通常依赖于强共价键的形成, 这使得它们在许多极端条件下表现出优异的稳定性的。

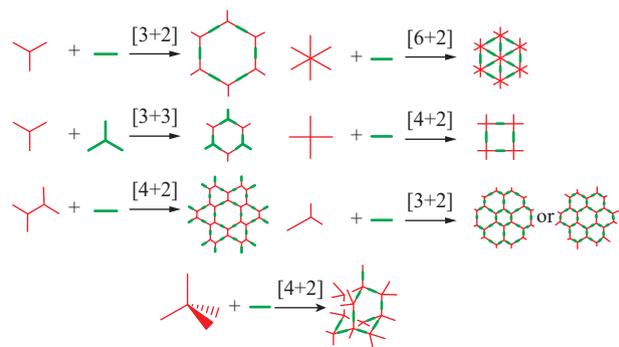


图 4 COFs 结构组装示意

Fig. 4 Schematic of the assembly of COFs

3.2 COFs 及系列衍生结构的 CO₂ 吸附性能

COFs 对 CO₂ 的吸附在比表面积、温度和压力等不同条件下表现出不同的吸附潜力^[55]。近年来, COFs 材料的合成、功能化修饰以及 CO₂ 吸附性能研究取得了显著进展^[57]。在同等条件下, 研究表明低温时 COFs 对 CO₂ 具有更高的吸附能力; COFs 对 CO₂ 的吸附能力在低压 (1 个大气压) 下随着孔径的增加而明显降低, 特别是当孔径大于 1 nm 时, 表明 CO₂ 的吸附容量与孔径有直接关系^[56]。然而, 高压 (5.57 MPa) 时的吸附结果表明, 高比表面积的 COFs (如 COFs-10) 对 CO₂ (22.9 mmol/g) 的吸附能力优于低比表面积的 COFs, 表明比表面积和孔体积在高压下对 COFs 的 CO₂ 容量有显著影响。此外, 由于 COFs 具有化学稳定性, 经功能化后仍能表现出良好的稳定性。JIANG 等^[58]报道了 (HO₂C) 100%-H2P COFs 吸附 CO₂ 后, 在 353 K 真空条件下可有效再生。其在 273 K、0.1 MPa 条件下, 对 CO₂ 的吸附效果 (3.95 mmol/g) 在循环 10 次测试后没有明显下降, 表现出良好的回收性能。ZHANG 等通过席夫碱缩合得到的 3 种富氮 2D COFs (COFs-SDU1、COFs-SDU2 和 COFs-

SDU3), 298 K、4.5 MPa 时, 其 CO₂ 吸附量分别为 16.84、11 和 7.52 mmol/g^[59]。研究表明高 N 含量、高比表面积和合适的孔径是其具有优良 CO₂ 吸附性能的主要原因。黄等^[60]合成了具有稳定结构但性能并不突出的二维 β-酮胺类 COFs-TpPa-SO₃H, 并以此为基础, 利用磺酰化反应制备了一系列功能化 COFs 材料, 在对其进行结构表征的基础上, 研究了功能化 COFs 材料在室温常压下对 CO₂ 的吸附效果。当 PEI 分子量为 300、接枝量为 30% 时, PEI 30%@TpPa-SO₃H 对 CO₂ 的吸附效果最佳, 吸附量为 1.94 mmol/g。成功开发了一种简便、克级且无需色谱的 Superphane 1 合成策略。其具有 12 个仲胺单元和 6 个吡啶基团的独特结构均匀分布在孔周围, 每个 Superphane 1 都带有 12 个反应性仲胺位点, 可捕集多达 12 个 CO₂。根据实际质量比率, Superphane 1 的载量估计约为 6.4 mol/mol, 可用于有效捕集来自超稀气体的 CO₂, 即模拟烟气、呼出气体和干燥空气等^[61]。

此外, 学者们还探究了一系列衍生的多孔聚合物在 CO₂ 吸附过程中的行为。WANG 等借助于用硬模板方法制备的具有中空芯壳结构的微孔聚合物 (HCPs) 微球^[62], 报道了在 273 K 时 CO₂ 的吸收量为 99.0 mg/g, 在 25 °C, 101.32 kPa 压力下为 1.25 mmol/g, 结果表明超微孔 HCPs-5% 在吸附过程中的重要作用。Hou 等人报道了在 273 K 和 101.32 kPa 条件下, 使用不同的高表面积富含多环芳烃的 HCPs 对 CO₂ 进行吸附, 其吸收量为 5.63 mmol/g。RAMEZANIPOUR 等提出了使用苯系 HCPs 吸附 CO₂ 的热力学模型^[63]。对于苯系 HCPs 的工业应用, 在 13.6 h、294 K 和 0.79 MPa 条件下进行合成。近日, LI 等^[64]开发出一系列带电固体吸附剂 (PCS-OH), 实现了空气中 CO₂ 的迅速捕集, 能在相对低温 (90 ~ 100 °C) 下完成脱附。在直接空气捕集测试中, 带电吸附剂在 25 min 之内将空气中的二氧化碳体积分数从 500×10⁻⁶ 降低至大约 25×10⁻⁶。PCS-OH 的吸附热高达 137 kJ/mol, 对二氧化碳表现出极强的亲和力, 也表现出优异的稳定性的, 在连续 11 天测试中吸附性能保持 100%, 14 个月后性能仅仅下降 8%。

本课题组提出了由超分子自组装构筑的框架材料 (如图 6 a) 及一种简便的动态共价功能聚合物的构建方法^[65], 即使用 3,3'-二硫双 (丙酰肼) 和多醛在乙酸乙酯/水界面处自组装成功构建了富含 N 位点的聚合物。通过调节多醛的种类和比例, 可控地形成纳米球和具有海绵状孔隙的空心纳米管。动态共价聚合物的结构可通过组装过程控制, 从而提高

CO₂ 吸附能力, 在 75 °C 的烟气中 CO₂ 的吸附容量达到 1.27 mmol/g。此外, 研究并报告了一种简便的多位点整合策略, 用于捕集低体积分数 (15%) CO₂ (最高可达 1.8 mmol/g)。通过一步集成常用的咪唑离子液体 (IL) 和季铵盐, 制备出了具有酸性/碱性分子 (-NH₂、-COOH)、活性阳离子 (咪唑、季铵) 和亲核反离子 (Br⁻、Cl⁻、OH⁻) 的多孔聚离子液体^[66]。亲核性、碱性和酸性对 CO₂ 的活化至关重要, 通过调节多位点的类型和含量, 可以灵活调节亲核性、碱性和酸性之间的配合。这种多位点聚合体表现出良好的低浓度 CO₂ 亲和性。

同样地, 采用一锅法通过含 N 结构与芳香族 (如 1,4-苯二甲醛) 的亚胺组装, 在室温下可控地实现均聚咪唑鎓 ILs 的异质化和芳香化 (图 5b)^[67], 并且已被证明可以增强咪唑 IL 上 C-2 质子的路易斯酸度, 有利于与 CO₂ 分子的相互作用。同时, 在此基础上, 提出了一种简单的策略, 通过在水/油界面

处使用小分子的水辅助氢键 (H-bonded) 组装, 由界面组装合成了双面膜结构 (一种具有不对称润湿性的 Janus 膜 (图 5c))^[68]。通过 H 位点、构型设计、温度、pH 调节调整水辅助 H 键合, 制造出双疏水、双亲水和疏水-亲水膜, 一步制备具有可调节的不对称润湿性的膜, 有望突破湿度环境下 CO₂ 的高效吸附。这种自下而上的组装方法为膜材料的精确控制及其在更多应用中的使用提供了的途径, 并为自组装纳米材料的个性化定制和开发提供了有效地支撑。

在 COFs 及其衍生聚合物材料的研发和在 CO₂ 捕集和气体分离领域的应用研究方面的研究不仅推动了 COFs 材料科学的发展, 也为解决环境问题和提高能源利用效率提供了新的技术支持。虽然 COFs 材料孔径尺寸一般很大, 不利于气体储存, 但是通过 “Channel-wall” 孔道修饰对材料进行功能化, 通过引入各种基团减少孔径, 增加主配体的相

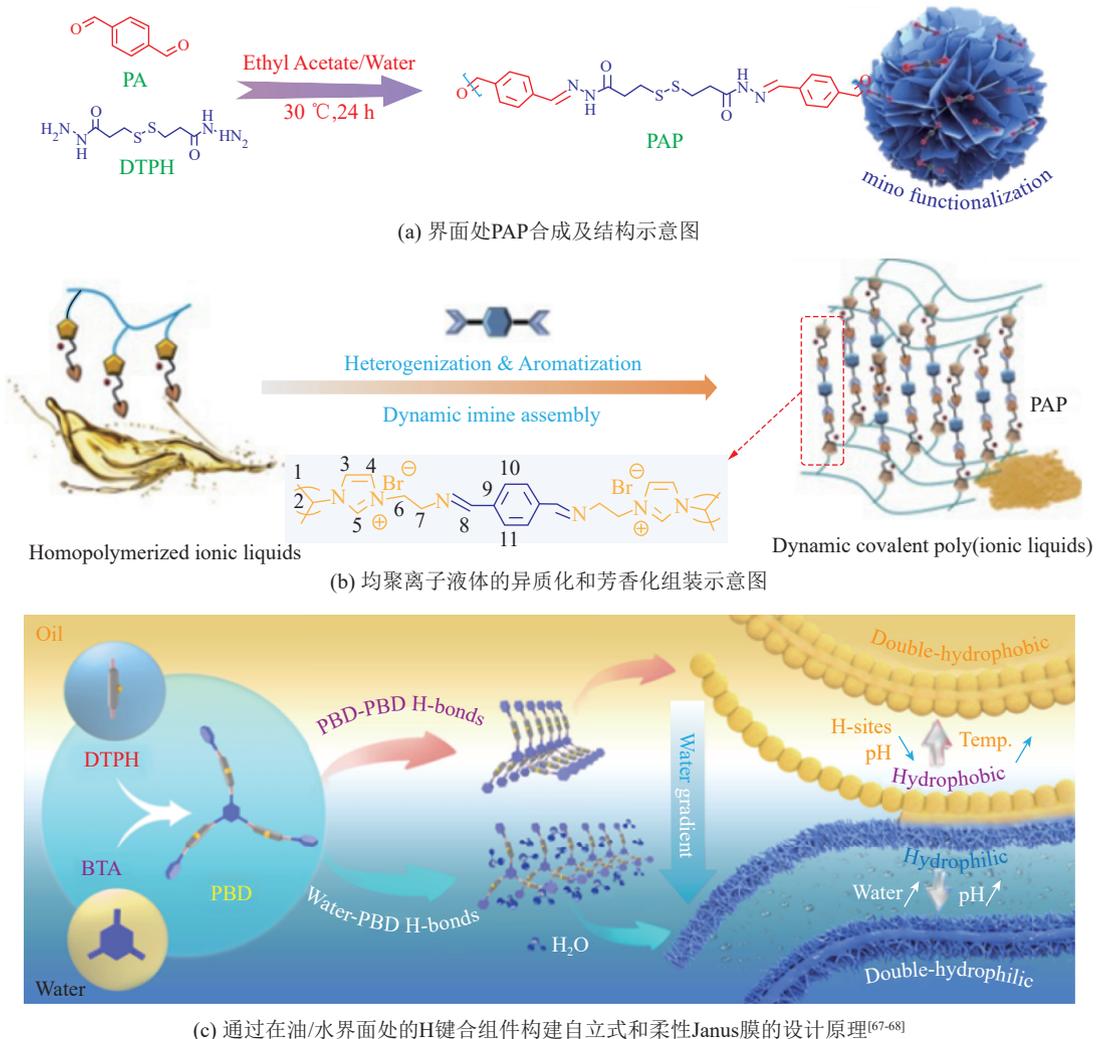


图5 动态共价聚合物的构筑示意

Fig. 5 Construction of dynamic covalent polymers

互作用, 或引入材料孔道中的功能化基团, 有利于与 CO₂ 的相互作用, 增强材料的 CO₂ 吸附分离能力^[69]。在合成 COFs 材料过程中, 研究集中在如何将功能化基团引入到 COFs 骨架中, 实现材料的功能化, 为进一步的性能提升提供可能。目前功能化 COFs 的合成方法主要有 2 种: 一种是采用“从下向上”来构造, 就是在合成 COFs 的单体上引入功

能化基团, 在合成过程中将功能化基团引入到 COFs 骨架中, 这种方法可将功能化基团均匀引入到 COFs 骨架中, 但是在合成过程中, 可能由于单体的刚性和对称性, 难合成 COFs 材料。另一种合成功能化 COFs 的方法是后修饰, 先合成具有可修饰基团的 COFs, 然后通过化学键或者配位键将功能化基团引入到材料的骨架中。

表 2 COFs 及各种基于 COFs 复合结构的 CO₂ 吸附性能比较Table 2 Comparison of CO₂ adsorption performance of COFs and various COFs-based composite structures

材料类型	合成方法	有机配体/功能基团	CO ₂ 吸附容量/ (mmol/g)	脱附条件/解吸特性	耐湿性	热稳定性	文献
[HO2C]100%- H2P-COF	通道壁功能化	含羧基配体 (例如琥珀酸酐)	1.73 (101.32 kPa, 298 K)	在 273 K 和 298 K 下表现出良好的循环性能, 完全再生能力	强耐湿性	良好的热稳定性	[58]
3D-Py-COF	选择性缩聚反应	四氨基苯甲烷 (TAPM)	3.5 (101.32 kPa, 273 K)	良好的循环使用性能	较好的耐湿性	550 °C 出现分解	[70]
COF-JLU2	溶剂热缩聚反应	1,3,5-三甲醛苯酚 (醛基单体)	3.75 (101.32 kPa, 273 K)	良好的循环使用性能	良好的耐湿性	200 °C 以下具有良好的热稳定	[71]
COF-6	自缩聚或共缩聚反应	硼酸类单体 (如 1,4-苯二硼酸)	3.79 (101.32 kPa, 273 K)		较好的耐湿性	高热稳定性	[72]
3D-COFs	后合成修饰法	四(4-甲醛苯基)甲烷	24.55 (101.32 kPa, 273 K)		—	—	[73]
Zn-atz@COF-TD	溶剂热法与后合成修饰相结合	3-氨基-1,2,4-三唑	1.74 (101.32 kPa, 273 K)		良好的耐湿性	较高的热稳定性	[74]
YCOF1	溶剂热法	三嗪和苯并噁唑二胺	1.50 (101.32 kPa, 273 K)	5个循环结构完整稳定	—	—	[75]

4 结语与展望

MOFs 和 COFs 的高比表面积以及可调节的孔隙大小和形态使其能够提供更多的吸附位点, 显著提高了 CO₂ 的吸附容量和效率。通过改变化学基团 (如氨基、羧基、羟基等) 或者金属中心和配体的组合来增强对 CO₂ 的选择性和吸附能力, 这使它们在复杂气体分离中展现出独特优势。

(1) MOFs 和 COFs 通常在常温或中等温度下即可吸附 CO₂, 并且吸附/解吸过程通常能在较低的能量消耗下进行, 具有较低的再生能耗, 相比传统材料如活性炭和分子筛更加节能。

(2) MOFs 和 COFs 表现出对 CO₂ 的高选择性, 特别是在多组分气体混合物中, 能够有效地与其他气体如 N₂、CH₄ 等分离, 使其在 CO₂ 捕集中的应用具有竞争力。尤其是 COFs, 由于其较为简单的有机构造, 通常具有较强的环境适应性, 在一些特殊条件下 (如湿气或较高温度) 具有较好的稳定性。

(3) MOFs 和 COFs 材料在多次吸附-解吸循环中展现出良好的可再生性, 某些 MOFs 在经过多次再生后依然能够保持较高的吸附容量, 表明它们在长期使用中的稳定性较好。

面临的挑战:

(1) 尽管 MOFs 和 COFs 在实验室规模上表现优异, 但其合成工艺通常较为复杂且成本较高。如何将 these 材料从实验室规模转化为工业规模, 降低合成成本, 是一个关键挑战。

(2) 尽管一些 MOFs 和 COFs 在特定条件下表现出较好的稳定性, 但在高温环境中, 许多 MOFs 仍可能发生降解。进一步提高这些材料的热稳定性, 是一个亟待解决的问题。

(3) 尽管 MOFs 和 COFs 的孔隙结构和化学功能性可调, 但如何精确设计孔隙结构和化学基团, 使其能够在特定气体条件下表现出更高的选择性和吸附容量, 需要结合机器学习等数据库的建立。

针对以上问题, 给出如下建议:

(1) 通过探索更简单、高效的合成方法,利用可再生资源、低毒性溶剂,或使用低成本、廉价的金属和有机配体来替代高价材料。

(2) 通过在 MOFs 和 COFs 的表面引入保护层(如硅烷化、氟化处理等),减少其在高温或其他恶劣环境下的降解现象。结合 MOFs 和 COFs 的结构优势,研发具有高循环稳定性的材料。可以通过交联、结构硬化或引入强韧分子网络来增强材料的机械强度和化学稳定性。

(3) 通过模拟计算与试验结合的方法来预测不同气体分子与孔隙结构的相互作用,从而精确控制孔径的大小和分布,提高对 CO₂ 的选择性吸附。通过高效的数据分析、材料设计、性能预测以及优化,加速 MOFs/COFs 在气体吸附、捕集、储存等领域的应用进程。创建 MOFs 数据库和开放平台,为研究人员提供一个共享的资源池,促进跨领域、跨学科的合作与数据共享。

通过从合成工艺、稳定性优化、功能化设计、环境适应性和生命周期评估等方面着手,可以有效克服 MOFs 和 COFs 在 CO₂ 捕集领域中的挑战。这些措施不仅有助于提升材料的性能和经济性,还能够确保其在工业化应用中具备更强的竞争力和环境友好性,为 CO₂ 捕集技术的可持续发展提供有力支持。

参考文献 (References):

- [1] International Energy Agency. Carbon capture, utilisation and storage[EB/OL]. (2022-04-25)[2025-02-02]. <https://www.iea.org/reports/carbon-capture-utilisation-and-storage-2>.
- [2] Global monitoring laboratory. Trends in atmospheric carbon dioxide[EB/OL]. [2025-02-07]. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>.
- [3] Full NDC synthesis report: Some progress, but still a big concern[EB/OL]. (2021-09-17) [2025-02-07]. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/nationally-determined-contributions-ndcs/ndc-synthesis-report/ndc-synthesis-report#Projected-GHG-emission-levels>.
- [4] PISCOPO C G, LOEBBECKE S. Strategies to enhance carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. *ChemPlusChem*, 2020, 85(3): 538–547.
- [5] CIAIS P, SABINE C, BALA G, et al. Carbon and other biogeochemical cycles[C]. 2014.
- [6] MA M C, LU X F, GUO Y, et al. Combination of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs): Recent advances in synthesis and analytical applications of MOF/COF composites[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 157: 116741.
- [7] YANG G Y, YU J L, PENG S W, et al. Poly(ionic liquid)-modified metal organic framework for carbon dioxide adsorption[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 370.
- [8] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [9] ZHANG W W, CHEN L J, DAI S, et al. Reconstructed covalent organic frameworks[J]. *Nature*, 2022, 604(7904): 72–79.
- [10] LIU H Y, FU Z B, HUANG Q S, et al. Experimental investigation on continuous reaction crystallizer for CO₂ capture by phase-change method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143345.
- [11] SOO X Y D, LEE J J C, WU W Y, et al. Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: A comprehensive review[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2024, 81: 102727.
- [12] ZHAO M, YANG Y, GU X S. MOF based CO₂ capture: Adsorption and membrane separation[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110722.
- [13] YANG D A, CHO H Y, KIM J, et al. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6465–6473.
- [14] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2010, 329(5990): 424–428.
- [15] LI H L, EDDAOUDI M, GROU T L, et al. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1, 4-benzenedicarboxylate)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(33): 8571–8572.
- [16] 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.
- [17] WAGH D P, YADAV G D. Selectivity engineering in catalysis by ruthenium nanoparticles supported on heteropolyacid-encapsulated MOF-5: One-pot synthesis of allyl 4-cyclohexanecarboxylate and kinetic modeling[J]. *Emergent Materials*, 2020, 3(6): 965–988.
- [18] 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 of the United States of America*, 2009, 106(49): 20637–20640.
- [19] LLEWELLYN P L, BOURRELLY S, SERRE C, et al. High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7245–7250.
- [20] XU M, CHEN S J, SEO D K, et al. Evaluation and optimization of VPSA processes with nanostructured zeolite NaX for post-combustion CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 693–705.
- [21] LIU Z, ZHANG Z, JIA Z J, et al. New strategy to prepare ultramicroporous carbon by ionic activation for superior CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 290–299.
- [22] ZENG Y F, ZOU R Q, ZHAO Y L. Covalent organic frameworks for CO₂ capture[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2855–2873.
- [23] LI N, CHANG Z, HUANG H L, et al. Specific K⁺ binding sites as CO₂ traps in a porous MOF for enhanced CO₂ selective

- sorption[J]. *Small*, 2019, 15(22): e1900426.
- [24] SONG X Y, YU J L, WEI M, et al. Ionic liquids-functionalized zeolitic imidazolate framework for carbon dioxide adsorption[J]. *Materials*, 2019, 12(15): 2361.
- [25] FUJIE K, KITAGAWA H. Ionic liquid transported into metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 382–390.
- [26] ZHANG D Y, ZHANG C, ZHANG X Q, et al. Efficient Low-Pressure CO₂ capture via ZIF-8 modified by deep eutectic solvents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128359.
- [27] ZHANG X Q, ZHANG D Y, ZHANG C, et al. Enhancing CO₂ solubility for efficient carbon capture via self-assembly deep eutectic solvents on MOF-808[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 358: 130331.
- [28] DUTTA S, MUKHERJEE S, QAZVINI O T, et al. Three-in-one C₂H₂-selectivity-guided adsorptive separation across an isorecticular family of cationic square-lattice MOFs[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(4): e202114132.
- [29] YURDUŞEN A, YÜRÜM Y. A controlled synthesis strategy to enhance the CO₂ adsorption capacity of MIL-88B type MOF crystallites by the crucial role of narrow micropores[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(31): 14058–14072.
- [30] NORDNESS O, BRENNECKE J F. Ion dissociation in ionic liquids and ionic liquid solutions[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(23): 12873–12902.
- [31] ZHANG SJ. COIL-8: Ionic liquids for tomorrow[J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(2): 121.
- [32] GAO S Q, ZHANG P L, WANG Z Z, et al. Ionic liquid functionalized 3D mesoporous FDU-12 for effective SO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 586–593.
- [33] OHS B, KRÖDEL M, WESSLING M. Adsorption of carbon dioxide on solid amine-functionalized sorbents: A dual kinetic model[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 204: 13–20.
- [34] GHANBARI T, ABNISA F, WAN DAUD W M A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 135090.
- [35] DUAN Y Y, QIU M Y, XU S B, et al. Zwitterionic ionic liquids modulating two-dimensional hierarchically porous zeolitic imidazolate framework composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 620: 365–375.
- [36] SONG Q L, JIANG S, HASELL T, et al. Molecular sieves: Porous organic cage thin films and molecular-sieving membranes (adv. mater. 13/2016)[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2652.
- [37] SAI BHARGAVA REDDY M, PONNAMMA D, SADASIVUNI K K, et al. Carbon dioxide adsorption based on porous materials[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(21): 12658–12681.
- [38] GE Y Z, HE T, WANG Z Q, et al. Chemical looping oxidation of CH₄ with 99.5% CO selectivity over V₂O₅-based redox materials using CO₂ for regeneration[J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(1): e16772.
- [39] ANNAMALAI J, MURUGAN P, GANAPATHY D, et al. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications - A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134184.
- [40] MAHAJAN O P, MORISHITA M, WALKER P L. Dynamic adsorption of carbon dioxide on microporous carbons[J]. *Carbon*, 1970, 8(2): 167–179.
- [41] AZMI A A, AZIZ M A A. Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 103022.
- [42] ZHANG Y K, XU H X, WU H N, et al. Controllable construction of ionic frameworks for multi-site synergetic enhancement of CO₂ capture[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 18(1): 4.
- [43] ZHANG Y K, HUANG Y, CHEN S Q, et al. *In-situ* construction of ionic ultramicroporous metal-organic frameworks for high-efficiency CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144580.
- [44] WU H N, LI Q C, ZHANG Y K, et al. One-step supramolecular fabrication of ionic liquid/ZIF-8 nanocomposites for low-energy CO₂ capture from flue gas and conversion[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124175.
- [45] SHI L J, QI K, WU H N, et al. *In-situ* amino-functionalization of zeolitic imidazolate frameworks for high-efficiency capture of low-concentration CO₂ from flue gas[J]. *Fuel*, 2021, 298: 120875.
- [46] YANG F, WU J Y, ZHU X C, et al. Enhanced stability and hydrophobicity of LiX@ZIF-8 composite synthesized environmental friendly for CO₂ capture in highly humid flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128322.
- [47] YANG F, GE T S, ZHU X C, et al. Study on CO₂ capture in humid flue gas using amine-modified ZIF-8[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120535.
- [48] 张鑫琦, 张宸, 张舵咏, 等. 高选择性 PEI@MOF-808 吸附剂在潮湿烟气中的碳捕集性能研究 [J]. *化工学报*, 2023, 74(10): 4330–4342.
- ZHANG Xinqi, ZHANG Chen, ZHANG Duoyong, et al. Study on the carbon capture performance of highly selective PEI@MOF-808 adsorbent in humid flue gas[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(10): 4330–4342.
- [49] XIN C L, HOU S F, YU L, et al. Controlled synthesis of Mg-MOF-74 and its CO₂ adsorption in flue gas[J]. *Coatings*, 2024, 14(4): 383.
- [50] LEI G P, XI G J, LIU Z H, et al. Enhancing selective adsorption of CO₂ through encapsulating FeTPPs into Cu-BTC[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141977.
- [51] FEYZBAR-KHALKHALI-NEJAD F, TAGHAVI KOUZEHKANAN S M, HASSANI E, et al. ZSM-5@MOF-199 core-shell composite adsorbent: Rapid ambient synthesis and CO/CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 292: 119969.
- [52] LIU B, YAO S, LIU X Y, et al. Two analogous polyhedron-based MOFs with high density of lewis basic sites and open metal sites: Significant CO₂ capture and gas selectivity performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 32820–32828.
- [53] DING M L, JIANG H L. Incorporation of Imidazolium-Based

- Poly(ionic liquid)s into a Metal–Organic Framework for CO₂ Capture and Conversion[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 3194–3201.
- [54] KARIMI M, SHIRZAD M, SILVA J A C, et al. Carbon dioxide separation and capture by adsorption: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023: 1–44.
- [55] CHAKRABORTY A, ROY S, ESWARAMOORTHY M, et al. Flexible MOF–aminoclay nanocomposites showing tunable stepwise/gated sorption for C₂H₂, CO₂ and separation for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8423–8430.
- [56] WANG Z F, ZHANG S N, CHEN Y, et al. Covalent organic frameworks for separation applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(3): 708–735.
- [57] ZHANG W H, YANG X B, ZHAI L P, et al. Microporous and stable covalent organic framework for effective gas uptake[J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130657.
- [58] HUANG N, CHEN X, KRISHNA R, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2015, 54(10): 2986–2990.
- [59] ZHANG M, ZHENG R J, MA Y, et al. N-rich covalent organic frameworks with different pore size for high-pressure CO₂ adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285: 70–79.
- [60] 黄欣欣. 共价有机框架材料的设计、合成及 CO₂ 捕集、质子传导性能研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2022.
- [61] LI A M, LIU Y C, LUO K, et al. CO₂ Capture in liquid phase and room-temperature release and concentration using mechanical power[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(12): 2882–2894.
- [62] WANG S Q, SHAO L S, SANG Y F, et al. Hollow hyper-cross-linked polymer microspheres for efficient rhodamine B adsorption and CO₂ capture[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(4): 1662–1670.
- [63] RAMEZANIPOUR PENCHAH H, GHAEMI A, GANADZADEH GILANI H. Benzene-based hyper-cross-linked polymer with enhanced adsorption capacity for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(12): 12578–12586.
- [64] LI H G, ZICK M E, TRISUKHON T, et al. Capturing carbon dioxide from air with charged-sorbents[J]. *Nature*, 2024, 630(8017): 654–659.
- [65] QIU M Y, WU H N, HUANG Y, et al. Controllable construction of amino-functionalized dynamic covalent porous polymers for high-efficiency CO₂ capture from flue gas[J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 5853.
- [66] YI Q, LIU T T, WANG X B, et al. One-step multiple-site integration strategy for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates under atmospheric and cocatalyst/metal/solvent-free conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119620.
- [67] QIU M Y, LI J, WU H N, et al. One-pot non-covalent heterogenization and aromatization of poly(ionic liquids) for metal-/cocatalyst-free and atmospheric CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122125.
- [68] YI Q, QIU M Y, SUN X Y, et al. Water-assisted programmable assembly of flexible and self-standing Janus membranes[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(35): e2305239.
- [69] 赵尚. 共价有机材料的合成、表征及 CO₂ 吸附应用 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [70] LIN G Q, DING H M, YUAN D Q, et al. A pyrene-based, fluorescent three-dimensional covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10): 3302–3305.
- [71] LI Z P, ZHI Y F, FENG X, et al. An azine-linked covalent organic framework: Synthesis, characterization and efficient gas storage[J]. *Chemistry*, 2015, 21(34): 12079–12084.
- [72] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8875–8883.
- [73] YUAN F, YANG Z F, ZHANG X Y, et al. Judicious design functionalized 3D-COF to enhance CO₂ adsorption and separation[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2021, 42(13): 888–896.
- [74] LI G, WANG M, ZHOU W Q, et al. Fabricating MOF@COF core-shell catalyst with remarkable CO₂ adsorption capacity and charge carrier dynamic for efficient CO₂ conversion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 171919.
- [75] LIU Y F, YANG L, SHEN X Y, et al. Phenoxazine-based COFs for CO₂/N₂ separation and organic dye adsorption[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(42): 19672–19678.