



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202207117 中图分类号 X511 文献标识码 A

兰馨, 高生军, 樊佳铜, 等. 氨修饰 NiMg-MOF-74 材料共吸附硫硝碳效能及其机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 142-155. [LAN Xin, GAO Shengjun, FAN Jiatong, et al. Co-adsorption efficiency and mechanism of ammonium modified NiMg-MOF-74 material[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 142-155.]

## 氨修饰 NiMg-MOF-74 材料共吸附硫硝碳效能及其机理

兰馨, 高生军, 樊佳铜, 赵玲✉

内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特 010021

**摘要** 为实现烟气中硫硝碳的共吸附, 采用热溶剂法制备了以不同比例  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为中心离子, 2,5-二羟基对苯二甲酸为配体的双金属有机框架材料  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}$ -MOF-74, 再通过氨水浸渍得到不同浓度氨改性的共吸附硫硝碳性能最优的  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}$ -MOF-74, 以实现氨基基团的功能化修饰, 并利用原位红外光谱记录了吸附剂上 3 种气体的吸附物种状态及变化, 结合 TPD 探究了其共吸附机理, 最后考察了  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  对上述材料吸附过程稳定性的影响。效率测试发现, 改性后的  $0.2\text{NH}_3@ \text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}$ -MOF-74 吸附剂对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  共吸附的饱和吸附量为  $0.851$ 、 $2.130$  和  $0.187 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为改性前的 1.8、6.3 和 4.7 倍。结果表明, 氨基的修饰使吸附剂拥有更多表面碱性基团, 从而能吸附活化酸性气体, 并提高材料对氧气和水蒸气的耐受性。本研究可为一体化烟气净化材料的开发及应用提供参考。

**关键词** 双金属 MOF-74; 氨修饰; 共吸附硫硝碳; 吸附机理

烟气中  $\text{SO}_2$  气体污染物是形成酸雨的重要前驱体物质,  $\text{NO}$  的排放则会引发光化学烟雾, 燃料不完全燃烧导致的  $\text{CO}_x$  浓度不断上升进而引发的温室效应等大气污染问题受到越来越多的关注<sup>[1-3]</sup>。目前, 许多污染控制技术用于解决单独的污染物去除问题, 而污染物一体化去除的吸附技术因节省大量成本和操作简便等优点而得以快速发展, 而开发针对多气体污染同时去除的功能材料便尤为重要。

吸附技术由于其方便、高效及可同时去除污染物硫硝碳等优点, 已成为一体化烟气净化技术首选。吸附技术即利用吸附剂(如活性炭、沸石分子筛、活性氧化铝等)吸附有害成分, 达到消除污染的目的。吸附剂应具有丰富的孔结构、较大的比表面积、良好的化学性质和热稳定性等较好的吸附性能<sup>[4]</sup>。金属有机骨架材料(metal-organic framework, MOF), 也称为配位聚合物, 是一类由金属离子/簇作为次级构造单元, 与有机配体自组装而成的网络结构多孔材料。相比于其他传统多孔材料(分子筛、活性炭、硅胶等), MOF 具有更高的孔隙率、较大的比表面积、高度可调控的孔尺寸和暴露的活性位点等, 因而在气体吸附领域显示出巨大的潜力<sup>[5-7]</sup>。在各种 MOF 材料中, M-MOF-74 系列( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )表现为一维六方孔道的骨架材料, 具有相同的晶体结

收稿日期: 2022-07-14; 录用日期: 2022-11-01

基金项目: 内蒙古自治区研究生科研创新项目(11200-12110201, 11200-121024); 国家自然科学基金资助项目(21567018, 21866022)

第一作者: 兰馨(1998—), 女, 硕士研究生, lanxin246242@163.com; ✉通信作者: 赵玲(1981—), 女, 博士, 教授, nmzhl@hotmail.com

构和不同的不饱和配位金属中心, 其独特的无限次级结构基元使得材料的单一晶格对异金属有更强的包容性, 为探索开放金属位在气体吸附中的作用提供了理想的多金属共混体系<sup>[8]</sup>。

目前, 双金属 MOF-74 较单金属材料具有更优异的吸附性能。孔乾乾<sup>[9]</sup>制备的两种材料 MgNi-MOF-74 和 CoNi-MOF-74 相较于单金属 Ni-MOF-74 有明显更高的氢气吸附量, 在 77 K、100 kPa 下最高的氢气吸附量(质量分数)为 2.12%, 比单金属材料的吸附量提升了 25%。孙豪<sup>[10]</sup>采用热溶剂法制备的 CoFe-MOF-74 对二氧化碳的最高吸附量为 65.51 mL·g<sup>-1</sup>, 比单金属 Co-MOF-74 的吸附量提升了近 28.1%。孔道内丰富的不饱和金属位点使得 MOF-74 在气体脱除方面有突出表现, 然而现有研究中关于多组分共吸附的研究仍较少。另外, 由于 MOF-74 对水分子和氧气的吸附能力同样较强, 会导致与反应气体的竞争吸附而发生吸附效果下降的现象<sup>[11]</sup>。

基于此, 本研究采用热溶剂法成功制备了双金属 NiMg-MOF-74 吸附剂, 并研究其共吸附硫硝碳的性能, 后通过氨水浸渍材料进一步提高其吸附容量及材料稳定性, 并利用 TPD 结合傅里叶原位红外光谱技术探究 NiMg-MOF-74 共吸附硫硝碳机理, 以期揭示氨改性后性能提高的机制。本研究可为一体化烟气净化材料的开发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

1) 实验试剂。硝酸镁、硝酸镍、2,5-二羟基对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、氨水, 均为分析纯。

2) 实验仪器及其测定项目。利用 X 射线衍射仪 (BRUKER D8 ADVANCE) 确定材料的成分和晶相结构, 具体条件为 Cu K $\alpha$  辐射在电压为 40 kV 和 100 mA 下检测样品; 使用 FT-IR 光谱仪 (VERTEX) 明晰材料表面官能团并确定其物质组成, 光谱扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>; 使用 ICP-OES (PerkinElmer 7300DV) 进行材料中离子的定量分析; 使用 SEM (JSM-7500F) 得到材料的形貌信息; 利用 BET (ASAP 2020 型) 比表面仪得到材料的比表面积、孔径分布等相关的骨架结构信息; 使用 TPD (CHEMBET) 获得材料对目标气体的脱附曲线, 采用全自动化学吸附仪进行 SO<sub>2</sub>/NO 程序吸脱附分析, 脱附前将样品 (100 mg) 在 N<sub>2</sub> 气氛中预处理 30 min, 预处理温度为 200 °C。

### 1.2 材料合成方法

采用溶剂热法, 按照一定的摩尔比称取 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 以及 0.167 g 的 2,5-二羟基对苯二甲酸。具体 MOF-74 材料的组成见表 1。将以上药品溶解在 N,N-二甲基甲酰胺 (67.5 mL)、乙醇 (4.5 mL) 和水 (4.5 mL) 的混合溶剂中, 超声处理 30 min 使其充分溶解。将所得混合溶液移入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置于 125 °C 烘箱中恒温反应 28 h。将混合物冷却后进行离心操作, 并用 DMF 洗涤 3 次, 所得固体用甲醇浸泡置换 3 d, 每 12 h 更换 1 次甲醇。样品在 65 °C 的烘箱中恒温干燥 6 h, 冷却后进行研磨。最后将样品置于真空管式炉中, 升温至 250 °C 后恒温活化 12 h 以得到双金属 Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>-MOF-74。其中,  $x$  代表合成液中 Ni<sup>2+</sup> 占金属离子总量的摩尔分数。根据材料中镍镁金属的实际比例将合成样品分别记为 Ni<sub>0.36</sub>Mg<sub>0.64</sub>-MOF-74、Ni<sub>0.68</sub>Mg<sub>0.32</sub>-MOF-74 和 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74。

取上述未经活化的 NiMg-MOF-74 材料置于锥形瓶中, 分别用浓度为 0.2、0.6、1 mol·L<sup>-1</sup> 的氨水溶液浸泡, 之后将锥形瓶置于恒温振荡器中室温下震荡 24 h, 转速为 160 r·min<sup>-1</sup>。将溶液离心后用甲醇浸泡置换, 后续处置与双金属 NiMg-MOF-74 样品相同。将浓度为 0.2、

表 1 不同类型的 MOF-74 材料的组成  
Table 1 Composition of different types of MOF-74 materials

样品名称	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	DOBDC
Ni <sub>0.36</sub> Mg <sub>0.64</sub> -MOF-74	0.51	0.19	0.167
Ni <sub>0.68</sub> Mg <sub>0.32</sub> -MOF-74	0.35	0.39	0.167
Ni <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> -MOF-74	0.17	0.59	0.167

0.6 和  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氨水改性制得的  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  分别标记为  $0.2\text{NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$ 、 $0.6\text{NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  和  $1\text{NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$ 。

### 1.3 吸附剂吸附性能测试

采用动态吸附法测试吸附剂的吸附性能, 流程如图 1 所示。利用质量流量计控制气体 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$  等) 各配比组分的浓度, 按照要求的体积浓度比在混合罐内混合均匀后, 将其通入固定床反应器, 净化后的气体经过碱液处理达标后再排入空气。反应器为石英圆管, 外直径 10 mm, 内直径为 7 mm, 长为 450 mm。将 0.3 g 吸附剂置于反应器中, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时的高纯度氩气气氛中预处理 30 min, 以此来去除吸附剂中的水分及杂质, 冷却至目标温度后进行共吸附反应。通入混合气体总流量为  $170 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的体积百分数分别为 0.05%、0.05% 和 0.04%。用烟气分析仪测定净化后的出口气体样品浓度。用吸附剂吸附效率  $\eta$  和吸附量  $q$  表示吸附剂脱除效率, 计算方法见式 (1) 和 (2)。

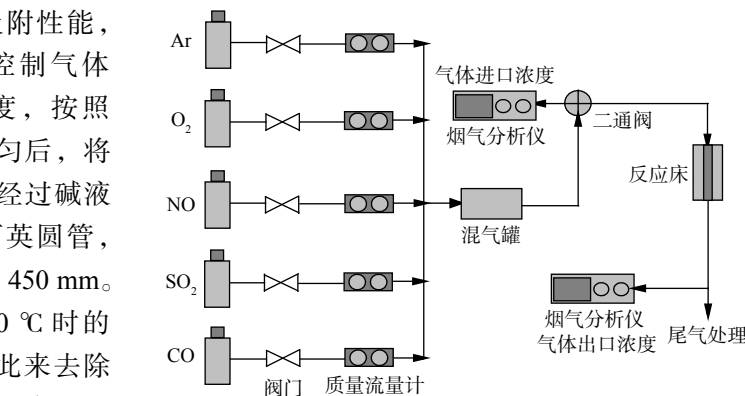


图 1 动态吸附实验流程图

Fig. 1 Flow chart of dynamic adsorption experiment

$$\eta = \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $c_{\text{in}}$  为气体进口体积百分数, %;  $c_{\text{out}}$  为气体出口体积百分数, %。

$$q = \frac{Q \int_0^t (c_{\text{in}} - c_{\text{out}}) dt}{m \times 22.4} \quad (2)$$

式中:  $c_{\text{in}}$  为气体进口体积百分数, %;  $c_{\text{out}}$  为  $t$  时刻气体出口体积百分数, %;  $q$  为吸附量,  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q$  为气体流量,  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $m$  为吸附剂用量, g。

## 2 吸附剂性能测试及表征结果

### 2.1 电感耦合等离子体质谱 (ICP) 测试

采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-AES) 测试双金属 MOF-74 中 Ni 和 Mg 的实际含量, 结果见表 2。吸附剂中的 Ni 和 Mg 实际比例与理论比例有一定偏差, 镍的实际占比始终大于其理论占比, 而金属镁的情况却相反。该结果与 GUO 等<sup>[12]</sup> 的研究结果一致, 这表明镍镁双金属在合成 MOF-74 材料时,  $\text{Ni}^{2+}$  比  $\text{Mg}^{2+}$  更容易与有机配体发生配位, 导致  $\text{Mg}^{2+}$  反应不完全, 最终以金属盐的形式残留在合成液体中<sup>[13]</sup>。

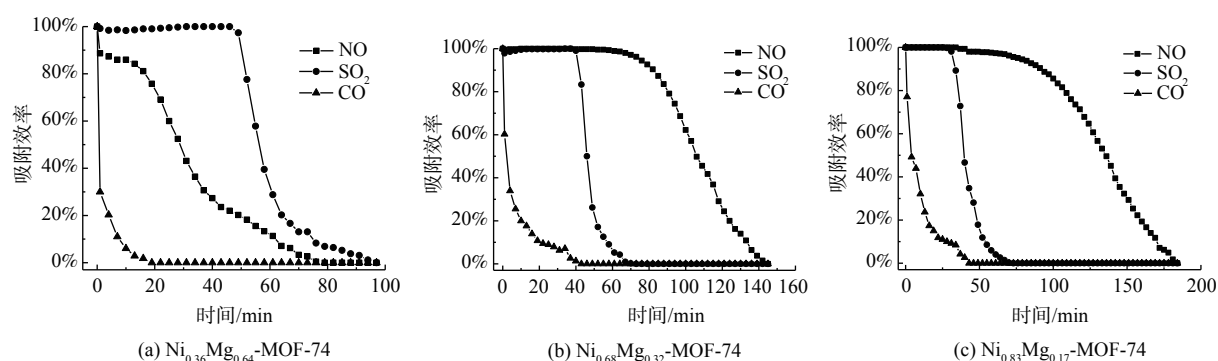
### 2.2 吸附剂吸附效果

实际排放的燃煤烟气经除尘装置, 或与其他热能利用装置联用, 出口气体温度为  $95\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ , 故在模拟硫硝碳脱除的实验中选定  $100\text{ }^\circ\text{C}$  为反应温度。在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下, 吸附剂双金属 MOF-74 对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的共吸附效率见图 2。3 种材料对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的共吸附情况各不相同。其中,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  在  $\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$  吸附剂上的吸附饱和时间顺序为  $\text{SO}_2 > \text{NO} > \text{CO}$  (图 2(a)), 对于  $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  和  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$ ,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  3 种气体在吸附剂上的吸附饱和时间

表 2 NiMg-MOF-74 材料的 ICP-AES 测试结果

Table 2 ICP-AES test results of Ni/Mg-MOF-74 material

样品名称	进料中镍镁摩尔比	最终样品中镍镁摩尔比
$\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$	0.75:0.25	0.64:0.36
$\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$	0.5:0.5	0.32:0.68
$\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$	0.25:0.75	0.17:0.83

图 2 在 100 °C 下，双金属 NiMg-MOF-74 共吸附 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 效率Fig. 2 Co-adsorption efficiency of SO<sub>2</sub>, NO and CO by bimetallic NiMg-MOF-74 at 100 °C

为  $\text{NO} > \text{SO}_2 \gg \text{CO}$ 。图 2 (b) 和 (c) 表明  $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  和  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  对 NO 的吸附效果较为突出，NO 达到吸附饱和所需时间分别为 142 min 和 180 min。3 种双金属 MOF-74 吸附剂对 NO 的饱和吸附量大小顺序为  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  ( $0.339 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  ( $1.200 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$  ( $1.447 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )，而对 SO<sub>2</sub> 的饱和吸附量大小顺序为  $\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$  ( $0.616 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  ( $0.491 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  ( $0.465 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )。导致这种现象的主要原因是饱和吸附位点 (Mg—O 和 Ni—O) 对 SO<sub>2</sub> 和 NO 的亲合力不同。所有吸附剂对 CO 的脱除效率都较差，其饱和吸附量的大小顺序为  $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  ( $0.055 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  ( $0.040 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $>$   $\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$  ( $0.029 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )。这可能是由于 CO 与 MOF-74 上的不饱和金属位点亲和力较弱，在与 SO<sub>2</sub> 和 NO 竞争吸附时处于劣势。

氨水溶液的浓度大小不仅会影响改性后吸附剂的晶体结构和物理化学性质，而且会影响吸附速率及吸附效果，故确定氨水的适宜浓度为改性过程的关键<sup>[14]</sup>。当氨水浓度过高时，不但起不到改良吸附剂的效果<sup>[15]</sup>，反而会降低其对气体污染物的吸附能力。本研究选择的氨水浓度为 0.2、0.6 和 1 mol·L<sup>-1</sup>。在其他条件不变的情况下，对双金属 MOF 中吸附硫硝碳综合效果最好的  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  吸附剂进行改性，并在 100 °C 下进行共吸附 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 性能的测试，结果见图 3。

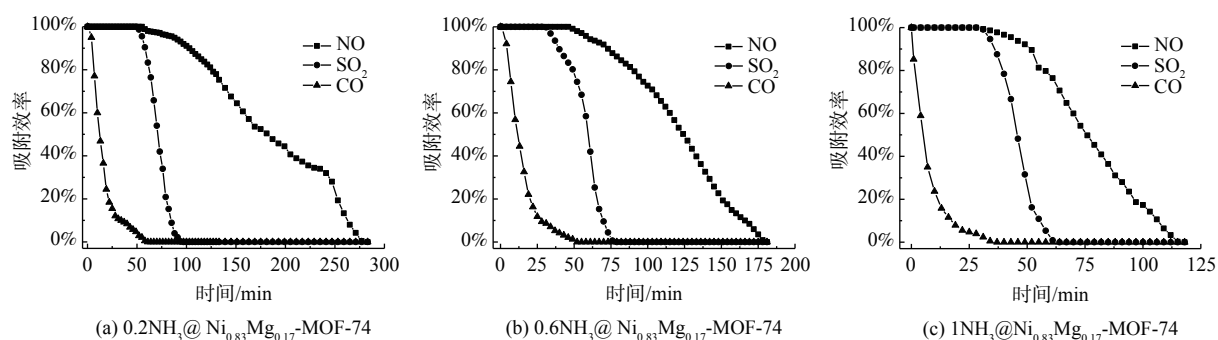


图 3 氨水浓度对吸附剂性能的影响

Fig. 3 Co-adsorption efficiency of SO<sub>2</sub>, NO and CO by adsorbents modified with different ammonia concentrations

当氨水浓度为 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 时，对混合气体中 NO 的吸附饱和时间为 275 min，比改性前增加了 95 min；对混合气体中的 SO<sub>2</sub> 的吸附饱和时间为 100 min，比改性之前增加了 25 min；对混合气体中的 CO，改性后的吸附饱和时间增加了 15 min。改性后的 0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 吸附剂对 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 共吸附的饱和吸附量为 0.851、2.13 和 0.187 mmol·g<sup>-1</sup>，分别为改性前的 1.8 倍、6.3 倍和 4.7 倍。这表明氨水的引入极大地提高了材料对硫硝碳气体地吸附容量及饱和吸附时间，

推测为氨基改性给吸附剂提供了更多碱性基团,从而能吸附更多的酸性气体硫磺。当氨水浓度提升至  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,改性后的材料与  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  的共吸附效率相差无几,并未达到提升吸附效果的目的。这可能是由于氨基引入虽改变了吸附位点的酸碱性,但同时也占据了一些不饱和和金属位点和孔道,因此,吸附剂的吸附效果并未得到提升<sup>[16]</sup>。而当氨水浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,共吸附  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的吸附饱和时间减少,可能由于氨水浓度过大,导致原材料的比表面积和孔容减小,从而对气体的吸附效率下降。综上所述,氨水浓度为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下改性得到的  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  吸附剂吸附性能最佳。

### 2.3 XRD 测试结果

对制备的系列 MOF-74 吸附剂进行 XRD 表征测试,结果如图 4 所示。在  $2\theta$  为  $6.8^\circ$  和  $11.9^\circ$  处 2 个明显的特征峰,这与文献 [12] 报道的 MOF-74 标准 XRD 图谱一致。这说明本研究已成功制备出双金属 NiMg-MOF-74 材料。此外,随着材料中 Ni 含量的增加, NiMg-MOF-74 吸附剂在  $2\theta=6.8^\circ$  处的衍射峰逐渐向高角度方向移动。这是由于随着离子半径较小的  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.069 \text{ nm}$ ) 引入到离子半径较大的  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.072 \text{ nm}$ ) 中,导致晶格收缩。另外,氨改性后吸附剂的 XRD 图谱与改性前一致,都在  $2\theta$  为  $6.8^\circ$  和  $11.9^\circ$  处有 2 个明显的特征峰。这说明引入  $\text{NH}_3$  并未改变样品的晶体结构,改性后材料仍保留良好的晶体结构。

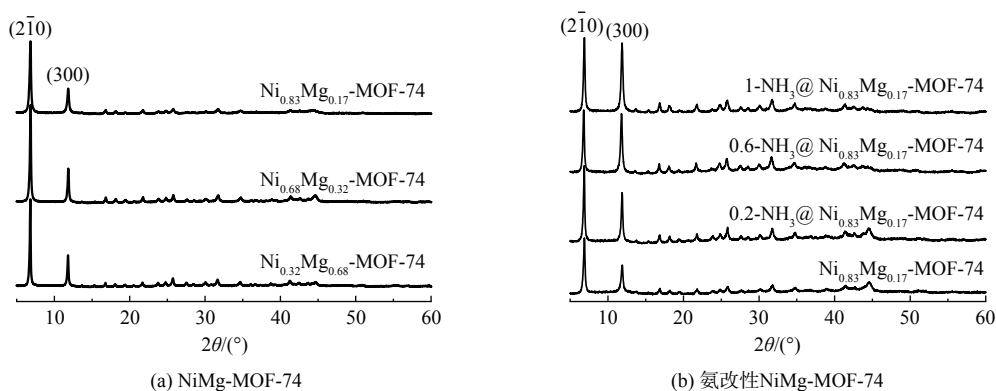
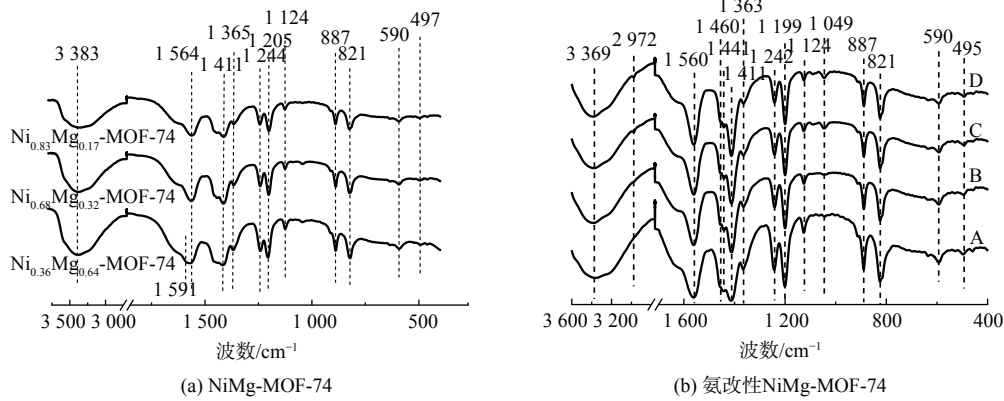


图 4 吸附剂 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of adsorbents

### 2.4 FTIR 测试结果

双金属 MOF-74 吸附剂的 FTIR 测试结果如图 5 所示。在所有双金属 MOF-74 吸附剂的 FTIR 光谱中,  $3383 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱带归属于羟基  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动,这是由于多孔材料中吸收了大量的水分子。在  $1564 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 DOBDC 中的  $\text{C}=\text{O}$  键,此波数要低于正常  $\text{C}=\text{O}$  键的波数范围。这是由于金属 Ni 的含量达到一定程度时,双金属 MOF-74 中的  $\text{C}=\text{O}$  基团与  $\text{C}=\text{C}$  键产生共轭效应。 $1411 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为芳香环  $\text{C}=\text{C}$  双键峰,这亦证明了产物分子中有机配体的存在<sup>[17]</sup>;另外,在  $1365 \text{ cm}^{-1}$  处为芳香环的骨架振动峰;而  $1244 \text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰是由于酚盐基团  $\text{C}-\text{O}$  带的拉伸振动; $1201 \text{ cm}^{-1}$  为芳香环的  $\text{C}-\text{H}$  单键的伸缩振动峰; $1124 \text{ cm}^{-1}$  为芳香环上的  $\text{C}-\text{N}$  单键的伸缩振动峰,化学键强度很低; $891 \text{ cm}^{-1}$  和  $821 \text{ cm}^{-1}$  两个峰为苯环面外弯曲振动与环弯曲振动峰; $594 \text{ cm}^{-1}$  和  $497 \text{ cm}^{-1}$  处 2 个吸收峰对应 NiMg-MOF-74 材料中  $\text{Mg}-\text{O}$  键和  $\text{Ni}-\text{O}$  的拉伸振动<sup>[18-20]</sup>,不同比例的双金属 NiMg-MOF-74 间官能团并无明显变化。在氨改性后吸附剂的红外衍射光谱在  $1460 \text{ cm}^{-1}$  处出现的新衍射峰,归属于  $\text{NH}_3^+$  的对称变角振动。这说明氨基被成功引入 MOF-74 骨架中,并且与  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  发生了化学链接。同时,改性后的其余特征峰与改性前



注：(b)中A为Ni<sub>0.36</sub>Mg<sub>0.64</sub>-MOF-74；B为0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74；C为0.6NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74；D为1NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74。

图 5 吸附剂 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of adsorbents

Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 基本一致，特征峰吻合良好，这表明氨基引入未对原样品的官能团造成影响。

### 2.5 BET 测试结果

所有 MOF-74 样品的氮气吸附-脱附等温线如图 6 所示。在低压区域，N<sub>2</sub> 的吸附量急剧上升，随着相对压力的增加，N<sub>2</sub> 吸附量的增加趋势趋于平缓，符合 Langmuir I 型吸附等温线。这说明双金属 MOF-74 是微孔材料。值得注意的是，在相对压力较高的区域，曲线出现了较小回滞环。这说明吸附剂中也存在部分介孔。由孔径分布曲线 (图 6 (b)) 可知，NiMg-MOF-74 的孔径主要集中在 0.4~1.0 nm。

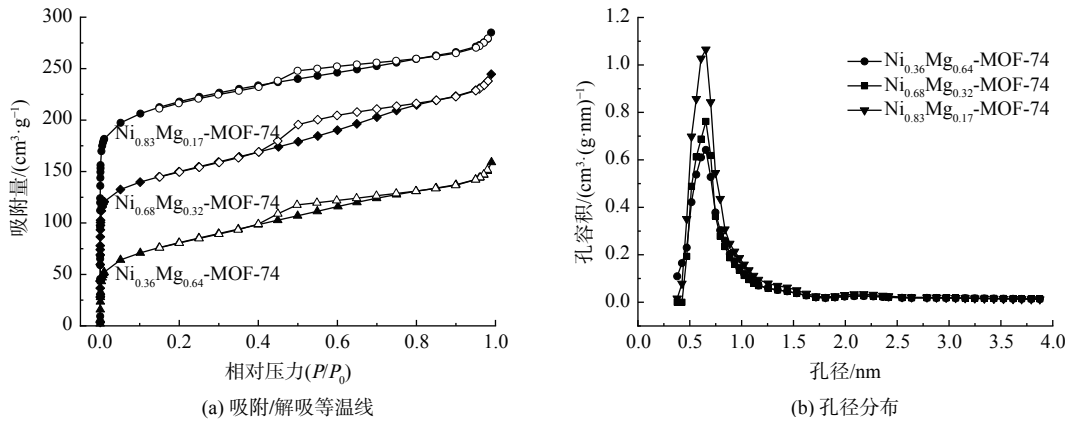


图 6 吸附剂的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of adsorbent

表 3 列出了 NiMg-MOF-74 系列吸附剂的比表面积、微孔比表面积和孔容等参数结果。Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 的比表面积和孔容性能优异，这与其共吸附硫硝碳性能较好的表现一致。

表 3 双金属 NiMg-MOF-74 的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of bimetallic NiMg-MOF-74

样品名称	BET 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Ni <sub>0.36</sub> Mg <sub>0.64</sub> -MOF-74	734.7	545.071	0.421	0.284
Ni <sub>0.68</sub> Mg <sub>0.32</sub> -MOF-74	795.788	589.459	0.433	0.268
Ni <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> -MOF-74	1 006.579	872.313	0.511	0.388

## 2.6 SEM 测试结果

所有双金属 NiMg-MOF-74 的微观形貌几乎一致。以  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  为例 (图 7), 样品呈现梭形结构团聚形成的花簇形晶粒微米针状, 与文献 [21] 报道一致。这表明合成样品具备 MOF-74 所特有的形貌特征。

## 2.7 TPD 测试结果

为研究双金属 MOF-74 表面的碱性位和对  $\text{SO}_2$  的吸附能力, 采用  $\text{SO}_2$  程序升温脱附的方法对双金属  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-MOF-74}$  ( $x=0.36, 0.68, 0.83$ ) 吸附剂进行测试, 结果如图 8 所示。图 8 表明, 3 种双金属材料对  $\text{SO}_2$  的吸附性能有所差异, 不过 3 种样品都在较低的温度范围内仅有 1 个脱附峰, 故可推测双金属  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-MOF-74}$

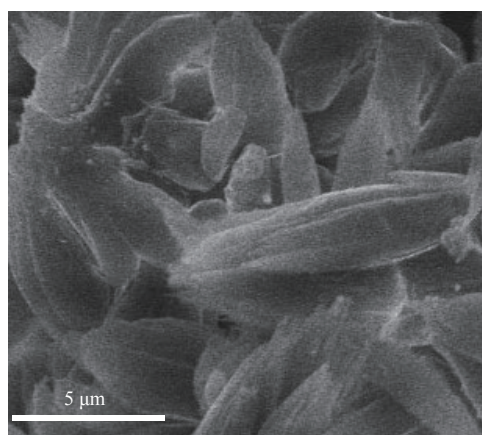


图 7 双金属  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  的 SEM 谱图  
Fig. 7 SEM Spectrum of Bimetal  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$

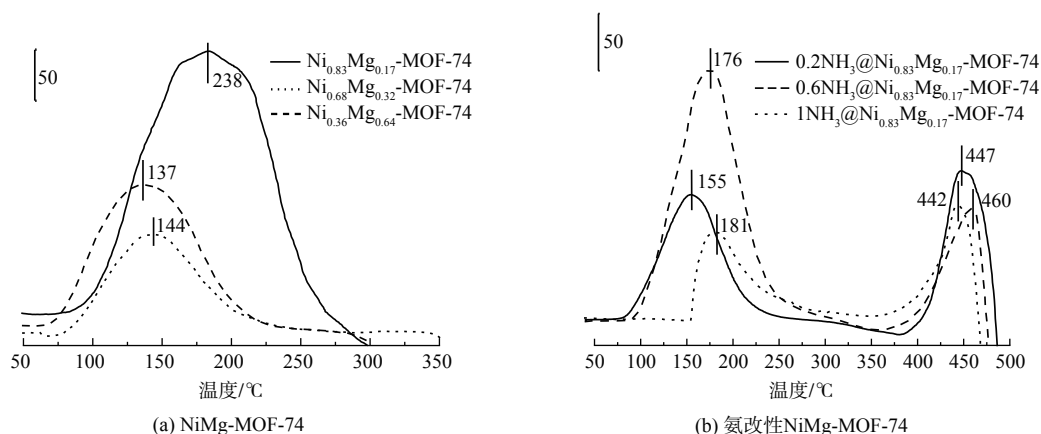


图 8 吸附剂  $\text{SO}_2$ -TPD 图谱

Fig. 8  $\text{SO}_2$ -TPD spectra of adsorbents

( $x=0.36, 0.68, 0.83$ ) 在较低温度下的  $\text{SO}_2$  吸附物种较为单一 [22]。另外 3 种样品的  $\text{SO}_2$  脱附温度顺序为  $T(\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}) > T(\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}) > T(\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74})$ 。其中,  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  的脱附峰在  $238^\circ\text{C}$  左右, 明显高于其他 2 种样品 ( $\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$  为  $144^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$  为  $137^\circ\text{C}$ ), 且由表 4 中  $\text{SO}_2$  脱附量 (根据曲线积分面积统计的结果) 数据可知,  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  的  $\text{SO}_2$  脱附量也比其他 2 种样品的  $\text{SO}_2$  脱附量大许多。这说明  $\text{SO}_2$  在  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  上的吸附物种与数量与另外 2 种吸附剂有所区别, 其对  $\text{SO}_2$  的吸附稳定性更好 [23]。另外, 还观察到氨改性后的 MOF-74 吸附剂上都有 2 个  $\text{SO}_2$  脱附峰, 在低温范围内  $\text{SO}_2$  的脱附峰归属于吸附态  $\text{SO}_2$  的解析, 亦发现其脱附温度随着氨水浓度的升高而升高

表 4  $\text{NiMg-MOF-74}$  及其氨改性材料的  $\text{SO}_2$ -TPD/ $\text{NO-TPD}$  中  $\text{SO}_2/\text{NO}$  脱附量

Table 4 Desorption of  $\text{SO}_2/\text{NO}$  in  $\text{SO}_2$ -TPD/ $\text{NO-TPD}$  of  $\text{NiMg-MOF-74}$  and its ammonia modified materials

样品名称	$\text{SO}_2$ -TPD中 $\text{SO}_2$ 脱附量	$\text{NO-TPD}$ 中 $\text{NO}$ 脱附量
$\text{Ni}_{0.36}\text{Mg}_{0.64}\text{-MOF-74}$	12 482	85
$\text{Ni}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{-MOF-74}$	7 531	420
$\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$	28 660	847
$0.2\text{-NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$	15 553	255
$0.6\text{-NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$	22 434	362
$1\text{-NH}_3@\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$	9 049	490

( $T_{0.2} < T_{0.6} < T_1$ )。其中, 0.6-NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 样品的脱附峰面积明显大于其他 2 种样品。这说明 0.6-NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 对 SO<sub>2</sub> 的吸附能力较强。在高温范围内, SO<sub>2</sub> 的脱附峰归属于化学吸附物质(硫酸盐或亚硫酸盐)的解析, 脱附温度几乎都在 450 °C 左右。以上情况表明, SO<sub>2</sub> 和氨改性后 MOF-74 吸附剂之间的附着力比改性前更强。这是由于氨水使吸附剂的吸附位点酸碱性发生变化, 更偏向于碱性, 有利于对酸性气体 SO<sub>2</sub> 的吸附。

考察了双金属 Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>-MOF-74 ( $x=0.36$ 、 $0.68$ 、 $0.83$ ) 对 NO 的吸附能力, 测试结果如图 9 所示。图 9 表明 Ni<sub>0.36</sub>Mg<sub>0.64</sub>-MOF-74 样品只有 1 个脱附峰在 239 °C, 而另外 2 个样品都有 2 个脱附峰。Ni<sub>0.68</sub>Mg<sub>0.32</sub>-MOF-74 的低温脱附峰在 217 °C 左右, 高温脱附峰在 280 °C 左右。Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 的低温脱附在 261 °C 左右, 高温脱附峰在 332 °C 左右。通常将 NO 的低温脱附峰归属于 NO 的物理吸附, 高温脱附峰归属于 NO 与吸附位点紧密结合的化学解吸<sup>[18, 24]</sup>。值得注意的是, 由表 4 的 NO 吸附量对比结果来说, Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 的脱附峰面积明显大于另外 2 种样品, 这表明在 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 表面的吸附物质的数量最大, 对 NO 的吸附能力也是最强的。分析其原因, 可能是由于 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 吸附剂中拥有更多 Ni—O 键的吸附位点。改性后的 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 吸附剂在 290 °C 左右有 NO 脱附峰, 并且 NO 脱附温度随着氨水浓度的升高而升高 ( $T_{0.2} < T_{0.6} < T_1$ ), 相比于改性前, 改性后的样品只有 1 个脱附峰, 但脱附温度有一定的提升, 说明 NO 和氨改性后 MOF-74 之间的作用力比改性前的更强。

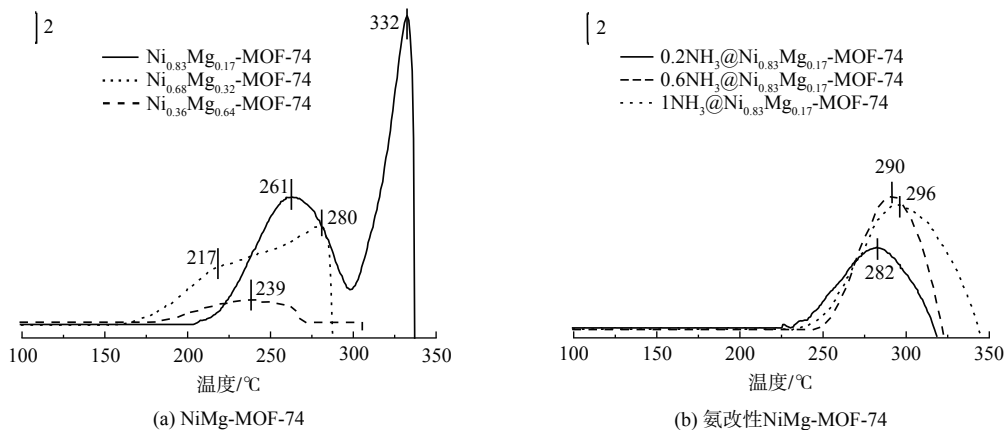


图 9 吸附剂 NO-TPD 图谱

Fig. 9 NO-TPD spectra of adsorbents

## 2.8 原位红外光谱测试

对于共吸附效果良好的 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 及 0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74, 通过原位红外实验记录了 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 吸附物种在吸附剂表面的变化情况。

首先进行了 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 及 0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 吸附 NO 的原位红外光谱实验。对于 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 吸附 NO (图 10(a)), 出现了吸附态 NO (1 903、1 841 cm<sup>-1</sup>)、双齿硝酸盐 (1 172、1 141 cm<sup>-1</sup>)、螯合双齿硝酸盐 (1 031 cm<sup>-1</sup>) 及 M-NO<sub>2</sub> 硝基化合物 (1 712 cm<sup>-1</sup>)。当吸附温度为 100 °C 时, 出现了新的特征峰, 1 805 cm<sup>-1</sup> 的谱带归属于亚硝酰 (NO) 物种, 1 124 cm<sup>-1</sup> 归属于亚硝基物种, 1 041 cm<sup>-1</sup> 归属于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中 -NO<sub>2</sub> 的对称拉伸振动<sup>[25-26]</sup>。随着温度的进一步升高, 还发现位于 1 712 cm<sup>-1</sup> 的谱带明显加强, 这可能是由 NO 氧化产生, Ar 气吹扫后产生的硝酸盐物种并未消失。以上情况表明, NO 吸附到 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 上会发生化学转化, 形成了较多中间体 (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等)。氨改性的 0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 (图 10(b)) 除上述物种峰外在 1 600 和 1 628 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[27]</sup> 出现新的双齿硝酸盐特征峰, 且硝酸盐物种峰有偏移现象, 对应其更好的气体活化效果。根据上



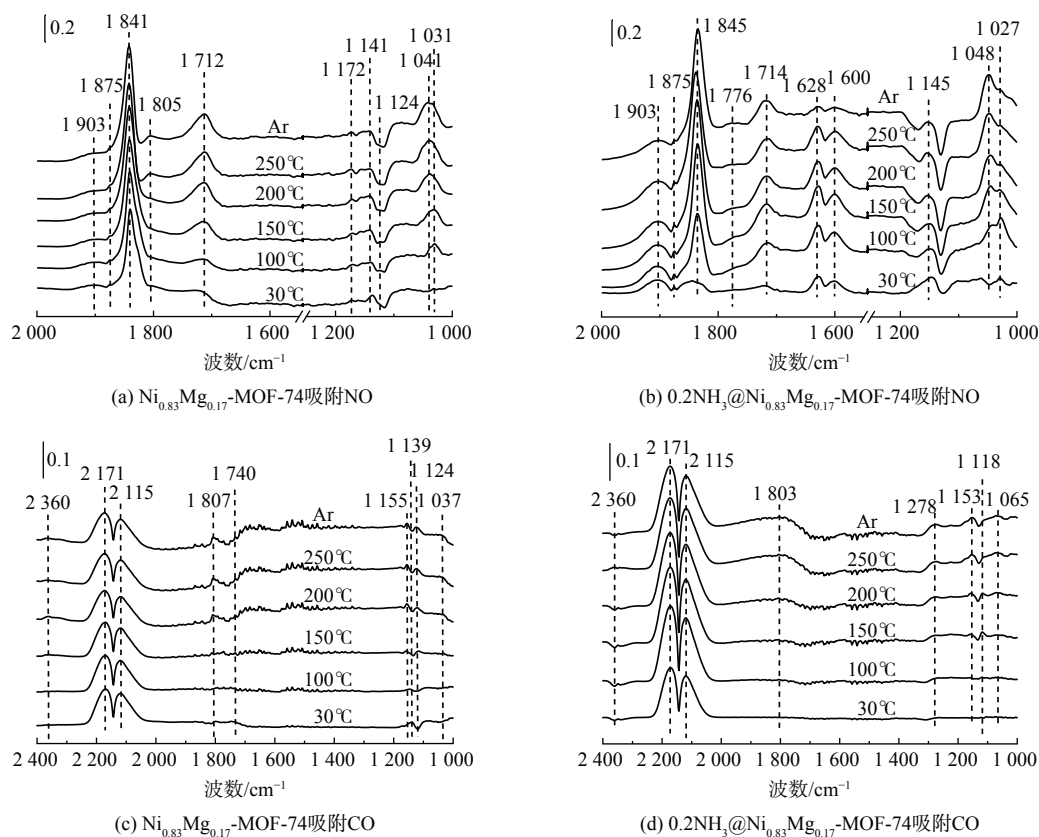
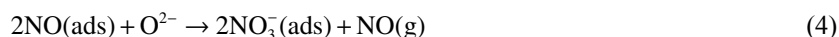


图 10 30~250 °C 范围内吸附剂吸附 NO 和 CO 的原位红外谱图

Fig. 10 In situ infrared spectra of No and Co adsorbed by adsorbents in the range of 30-250 °C

述结果可推测处 NO 在吸附剂上发生的反应如式 (3)~(5) 所示。



对 CO 的吸附结果 (图 10 (c)) 表明。当吸附剂暴露于 30 °C 的 CO 气氛时, 出现了位于 2 171  $\text{cm}^{-1}$  和 2 115  $\text{cm}^{-1}$  处的气相 CO 的 P 支和 R 支, 碳酸盐物种出现在 1 807、1 740、1 139  $\text{cm}^{-1}$ 。当温度升高时, 2 360、1 155、1 124 和 1 037  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的谱带, 2 360  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_2$  的特征峰, 1 155  $\text{cm}^{-1}$  归因于羰基的伸缩振动, 1 124  $\text{cm}^{-1}$  和 1 037  $\text{cm}^{-1}$  处归因于单齿碳酸盐<sup>[28]</sup>。同时, 位于 1 139  $\text{cm}^{-1}$  处的双齿碳酸盐随温度的升高而消失, 并且  $\text{CO}_2$  的特征峰并未出现增强迹象, 其他碳酸盐的特征峰强度也较小。上述情况表明, CO 在  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  表面吸附效果差, 且很难发生化学转化, 主要以物理吸附为主。图 10 (d) 为氨改性后吸附剂吸附 CO 的原位红外图谱, 在 1 278  $\text{cm}^{-1}$  出现了 1 个新的双配位基碳酸盐物种, 并且吸附剂上有关气态 CO 的吸收峰较大, 且在 2 360  $\text{cm}^{-1}$  处观察到 CO 活化后产生的较明显  $\text{CO}_2$  特征峰。CO 在吸附剂上发生反应如式 (6)~(7) 所示。



图 11 (a) 为  $\text{Ni}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{-MOF-74}$  暴露于  $\text{SO}_2$  气氛中的红外光谱。在 30 °C 时, 一些  $\text{SO}_2$  吸附物种迅速出现, 包括硫酸盐 (1 373, 1 141  $\text{cm}^{-1}$ ) 亚硫酸盐 (1 072、1 006、981  $\text{cm}^{-1}$ ) 及吸附态  $\text{SO}_2$  (1 346  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{SO}_2$  的物理吸附 (1 161  $\text{cm}^{-1}$ )。随着温度的提升, 1 373 和 1 346  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰减小,

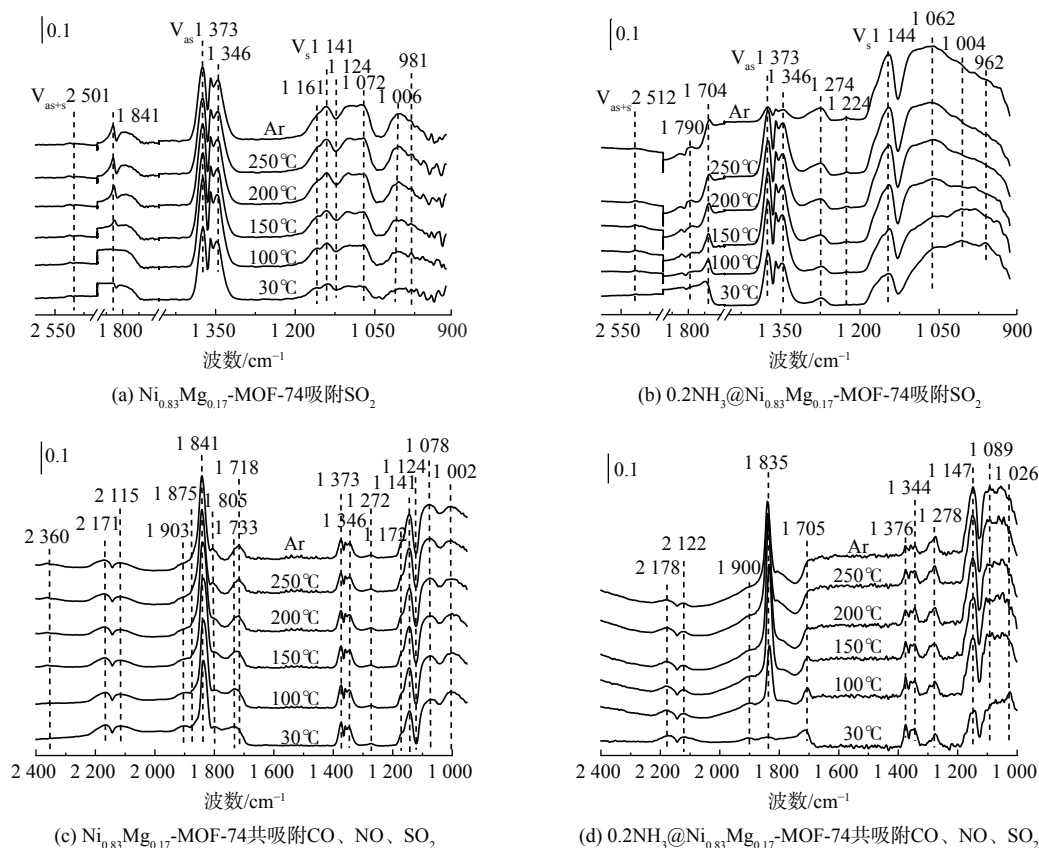


图 11 30~250 °C 范围内吸附剂吸附 SO<sub>2</sub> 和 CO、NO、SO<sub>2</sub> 共吸附的原位红外谱图

Fig. 11 In situ infrared spectra of SO<sub>2</sub> adsorbed by adsorbents and CO, NO, SO<sub>2</sub> co-adsorption in the range of 30~250 °C

而 1 141 和 1 006 cm<sup>-1</sup> 的特征峰增强, 这说明位于 1 373 和 1 346 cm<sup>-1</sup> 的 SO<sub>2</sub> 物种在温度升高时脱附或转化<sup>[29]</sup>。氨改性后的吸附剂 (图 11(b)) 在 1 144 cm<sup>-1</sup> 硫酸盐及 1 062、1 004 和 962 cm<sup>-1</sup> 亚硫酸盐物种生成量有较大提高, 推测吸附容量的提高对应于吸附后转化的硫酸盐及亚硫酸盐物种的增多。SO<sub>2</sub> 在吸附剂上反应如式 (8)~(10) 所示。

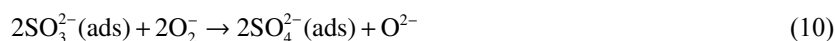


图 11 (c) 表示在不同温度下, SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 同时在 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 表面吸附物种的变化情况。当吸附剂 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 暴露于 30 °C 的 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 的混合气体中, 硫酸盐 (1 373、1 141 cm<sup>-1</sup>)、亚硫酸盐 (1 078、1 002 cm<sup>-1</sup>)、吸附态 SO<sub>2</sub> (1 346 cm<sup>-1</sup>)、双齿硝酸盐 (1 172、1 141 cm<sup>-1</sup>)、NO<sub>2</sub> 物种 (1 733 cm<sup>-1</sup>)、亚硝基物质 (1 805 cm<sup>-1</sup>)、吸附态的 NO (1 841 cm<sup>-1</sup>), 以及气态 CO (2 171 和 2 115 cm<sup>-1</sup>) 的 P 和 R 分支都可被检测到。氨改性 Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 在共吸附 SO<sub>2</sub>、NO 和 CO 时吸附物种变化不明显 (图 11 (d)), 1 278、1 147、1 089 和 1 026 cm<sup>-1</sup> 处吸附 NO 及 SO<sub>2</sub> 生成硝酸盐及硫酸盐物种增多, 对应其吸附性能的提高。综上所述, 氨改性 NiMgMOF-74 材料从吸附物种的角度来说与未改性吸附剂相比没有明显变化, 只发生了吸附强度的提高, 氨改性为材料带来了更多碱性位, 对于吸附酸性气体硫硝碳能提供更多吸附位点, 从而提高材料吸附容量。

### 3 吸附剂的稳定性分析

#### 3.1 氧气对 $0.2\text{NH}_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$ 共吸附 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{CO}$ 性能的影响

测试了在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 含有  $1\% \text{O}_2$  的条件下,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  在  $Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$  吸附剂上的共吸附效果, 结果如图 12 (a) 所示。氧气的加入对  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  的净化效果都有不同程度提升, 尤其是对于混合气体中的  $\text{SO}_2$ , 吸附饱和时间高达  $290\text{ min}$ 。相比于无氧条件下,  $\text{SO}_2$  的吸附饱和时间增加了  $190\text{ min}$ , 饱和吸附量为  $2.26\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为无氧条件下的  $2.7$  倍。对于混合气体中的  $\text{CO}$ , 加入氧气后饱和吸附量为  $0.24\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是无氧条件下  $\text{CO}$  饱和吸附量的  $1.3$  倍。然而, 对于混合气体中的  $\text{NO}$ , 加入氧气后达到吸附饱和所需时间为  $142\text{ min}$ , 饱和吸附量为  $1.32\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相比于无氧条件下吸附饱和时间缩短了  $133\text{ min}$ , 饱和吸附量减少了  $0.8\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这说明氧气对  $\text{NO}$  的吸附产生了抑制。以上情况说明, 氧气有利于  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  的吸附, 这主要是由于氧气的加入提供和补充了吸附剂表面的吸附氧物种 ( $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^-$ ),  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}$  由于氧气的作用而占据了更多吸附剂表面的吸附氧物种和吸附位点<sup>[30]</sup>, 从而使  $\text{NO}$  的吸附效率下降。

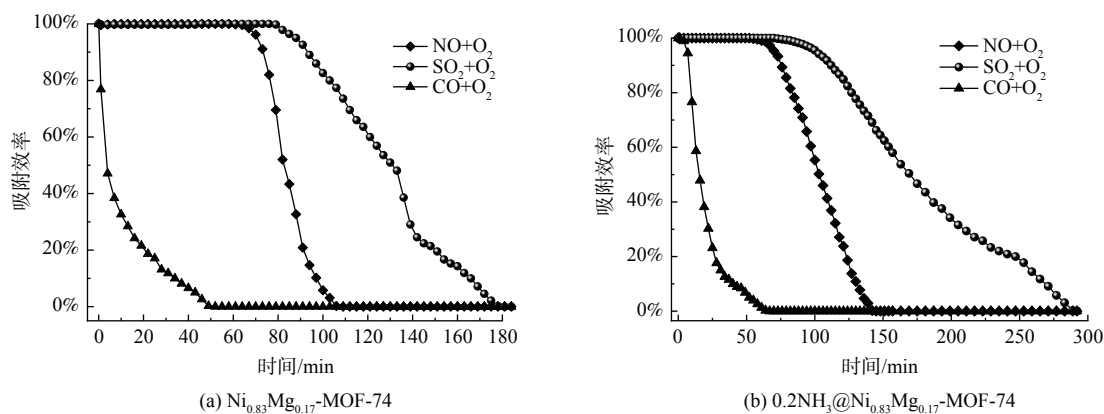


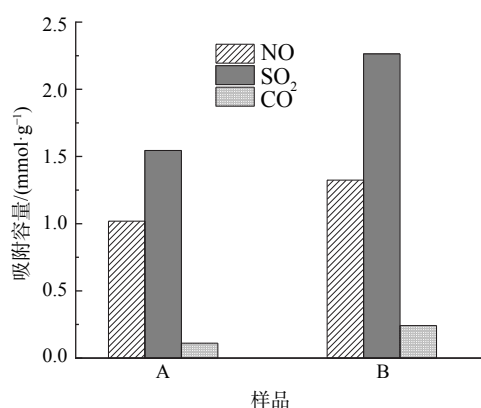
图 12 吸附剂在  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\% \text{O}_2$  条件下对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  共吸附效果

Fig. 12 Co-adsorption effect of adsorbent for  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{CO}$  at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1\% \text{O}_2$

在相同条件下, 氨改性后共吸附  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  时, 吸附剂的吸附饱和时间分别增加了  $110$ 、 $36$  和  $15\text{ min}$  (图 12 (b))。饱和吸附量分别是改性前的  $1.3$ 、 $1.5$  和  $2.2$  倍 (图 13)。另一方面, 吸附剂中氨基的引入促进了  $\text{SO}_2+\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$  系统中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的共吸附。

#### 3.2 水蒸气对 $0.2\text{NH}_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$ 吸附 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{CO}$ 性能的影响

考察了水蒸气对  $0.2\text{NH}_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$  同时吸附  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的影响, 将  $5\% \text{H}_2\text{O}$  引入共吸附系统中,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  共吸附结果如图 14 所示。水蒸气对混合气体中  $\text{NO}$  的吸附产生了严重的抑制作用, 吸附饱和时间仅为  $100\text{ min}$ , 饱和吸附量为  $0.87\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与未通入水蒸气相比吸附饱和时间缩短了  $175\text{ min}$ , 饱和吸附量降低了  $59\%$ 。然而, 对于混合气体中的



注: A为  $Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$ ; B为  $0.2\text{NH}_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}\text{-MOF-74}$ 。

图 13 有氧条件下对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  共吸附的吸附量  
Fig. 13 Adsorption capacity of co-adsorption of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{CO}$  under  $\text{O}_2$

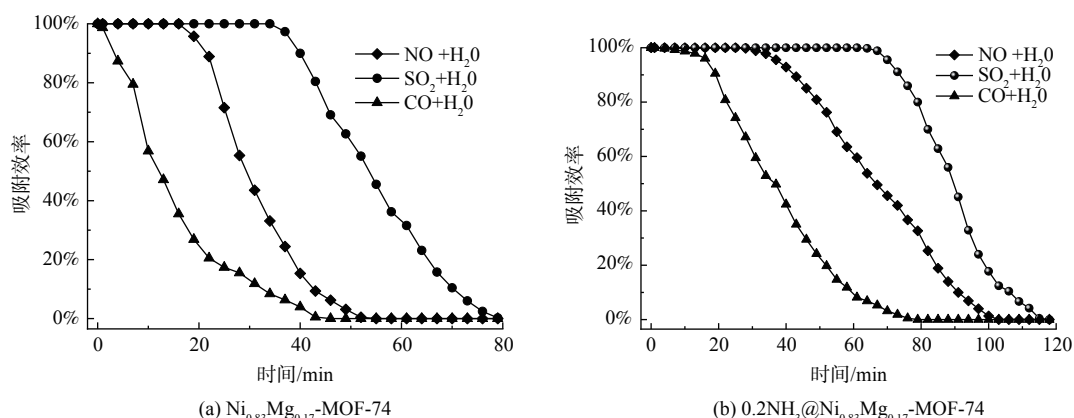


图 14 吸附剂在 100 °C、5% $H_2O$  条件下对  $SO_2$ 、NO 和 CO 共吸附效率

Fig. 14 Co-adsorption efficiency of adsorbent for  $SO_2$ , NO and CO at 100 °C and 5%  $H_2O$

$SO_2$  和 CO, 通入水蒸气后吸附饱和时间分别为 120 min 和 80 min, 与未通入水蒸气时相比分别增加了 20 min 和 25 min, 饱和吸附量分别提高了 35% 和 129%。水蒸气促进了  $SO_2$  和 CO 的吸附, 推测其原因可能是水蒸气的引入, 使  $SO_2$  和 CO 与  $H_2O$  反应生成硫酸盐、亚硫酸盐及碳酸盐, 物种的转化使其提高了  $SO_2$  和 CO 的吸附效率。

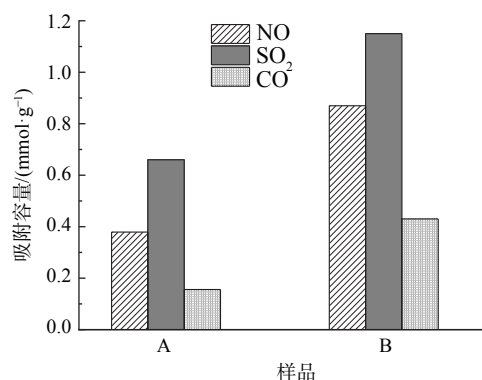
改性后  $Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74 在 5%  $H_2O$ 、100 °C 的条件下共吸附  $SO_2$ 、NO 和 CO 的吸附饱和时间分别为 80、52 和 43 min, 饱和吸附量分别为 0.66、0.38 和 0.16  $mmol \cdot g^{-1}$  (图 15), 分别为改性前共吸附  $SO_2$ 、NO 和 CO 时饱和吸附量的 2.13、1.74 和 2.75 倍。引入氨基改变了吸附剂的亲水性, 有利于  $SO_2$ 、NO 和 CO 与水的化学作用, 提高了水存在条件下吸附剂的吸附性能<sup>[31]</sup>。

#### 4 结论

1) 在不同比例双金属 MOF-74 中,  $Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74 表现出较为突出的硫硝碳共吸附性能,  $SO_2$  和 NO 在  $Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74 表面表现活跃, 发生较多的化学吸附, 对 CO 则以物理吸附为主。

2)  $O_2$  和  $H_2O$  引入共吸附系统中会促进  $SO_2$  和 CO 的吸附, 但同时占据较多吸附位点而抑制 NO 的吸附。引入氨基修饰后的  $0.2NH_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74 对  $SO_2$ 、NO 和 CO 共吸附的饱和吸附量分别提升至 0.851、2.13 和 0.187  $mmol \cdot g^{-1}$ , 分别为改性前的 1.8、6.3 和 4.7 倍。

3) 结合 TPD 及原位红外光谱发现氨基基团修饰的吸附剂表面碱性增加, 能够吸附和活化更多的酸性气体, 以提高吸附剂的吸附容量并延长吸附饱和时间, 且在氨基修饰的  $0.2NH_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74 上引入  $O_2/H_2O$  会促进  $SO_2$ 、NO 和 CO 的共吸附作用。



注: A为 $Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74; B为 $0.2NH_3@Ni_{0.83}Mg_{0.17}$ -MOF-74。

图 15 水蒸气条件下对  $SO_2$ 、NO 和 CO 共吸附的吸附量

Fig. 15 Adsorption capacity of co-adsorption of  $SO_2$ , NO and CO under  $H_2O$

## 参考文献

- [1] AL-NADDAF Q, LAWSON S, ROWNAGHI A A, et al. Analysis of dynamic CO<sub>2</sub> capture over 13X zeolite monoliths in the presence of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and humidity[J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(9): e16297.
- [2] HE H, WANG Y, FU W, et al. Study on the CO-SCR anti-sulfur and denitration performance of V-doped OMS-2 catalysts[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(23): 33120-33126.
- [3] JIANG H, WANG Q, WANG H, et al. Temperature effect on the morphology and catalytic performance of Co-MOF-74 in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR process[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 80: 24-27.
- [4] ADHIKARI A K, LIN K-S. Improving CO<sub>2</sub> adsorption capacities and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation efficiencies of MOF-74(Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1348-1360.
- [5] SUN H, REN D, KONG R, et al. Tuning 1-hexene/n-hexane adsorption on MOF-74 via constructing Co-Mg bimetallic frameworks[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 151-160.
- [6] XU G, ZUO Y, HUANG B. Metal-organic framework-74-Ni/carbon nanotube composite as sulfur host for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 830-831: 43-49.
- [7] CAMPBELL J, TOKAY B. Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimise film synthesis on alumina substrates[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 251: 190-199.
- [8] 李志华, 刘鸿, 宋凌勇, 等. 双金属功能化的MOF-74合成及气体吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(2): 237-242.
- [9] 孔乾乾. Ni-MOF-74的制备、改性及其氢气吸附性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [10] 孙豪. 金属有机骨架材料MOF-74的制备及其苯与CO<sub>2</sub>吸附性能研究 [D]. 桂林: 广西师范大学, 2020.
- [11] 林俭锋, 苏叶, 肖静, 等. Mg-MOF-74的氨改性及其吸附CO<sub>2</sub>和水蒸气性能[J]. *功能材料*, 2014, 45(9): 9038-9042.
- [12] GUO S, QI X, ZHOU H, et al. A bimetallic-MOF catalyst for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction from simulated flue gas to value-added formate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(23): 11712-11718.
- [13] 安晓银. NH<sub>3</sub>-MIL-125与M-MOF-74材料的制备、改性及吸附性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [14] 李生璐. Mg-MOF-74的合成、改性及其CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O吸附性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [15] 陈健. 金属—有机骨架MOF-74系列吸附捕集低浓度二氧化碳的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [16] 孙增智, 薛程, 宋莉芳, 等. 金属有机骨架化合物的二氧化碳吸附性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(3): 541-549.
- [17] 马孜豪, 竺柏康, 欧浩. 氮化硼纳米片改性Mg-MOF-74的制备及其水稳定性研究[J]. *浙江海洋大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(4): 346-351.
- [18] ZURRER T, WONG K, HORLYCK J, et al. Mixed-metal MOF-74 templated catalysts for efficient carbon dioxide capture and methanation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(9): 2007624.
- [19] LI T, JIN Z. Unique ternary Ni-MOF-74/Ni<sub>2</sub>P/MoS<sub>x</sub> composite for efficient photocatalytic hydrogen production: Role of Ni<sub>2</sub>P for accelerating separation of photogenerated carriers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 385-397.
- [20] TAN K, ZULUAGA S, GONG Q, et al. Water reaction mechanism in metal organic frameworks with coordinatively unsaturated metal ions: MOF-74[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(23): 6886-6895.
- [21] 任丹妮. MOF-74的合成、改性及其吸附分离烯烃/烷烃性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [22] LUO L, GUO Y, ZHU T, et al. Adsorption species distribution and multicomponent adsorption mechanism of SO<sub>2</sub>, NO, and CO<sub>2</sub> on commercial adsorbents[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(10): 11026-11033.
- [23] WU J, JIN S, WEI X, et al. Enhanced sulfur resistance of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR: Synergistic effect of surface acidity and oxidation ability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128712.
- [24] KANG R, HE J, BIN F, et al. Alkali metal-resistant mechanism for selective catalytic reduction of nitric oxide over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/HWO catalysts[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121445.
- [25] TAN K, ZULUAGA S, WANG H, et al. Interaction of acid gases SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with coordinatively unsaturated metal organic frameworks: M-MOF-74 (M = Zn, Mg, Ni, Co)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(10): 4227-4235.
- [26] LIU W, GAO Z, SUN M, et al. One-pot synthesis of Cr<sub>n</sub>Mn<sub>p</sub>CeTiO<sub>x</sub> mixed oxides as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts with enhanced low-temperature catalytic activity and sulfur resistance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 251: 117450.
- [27] ZHANG Y, ZHAO L, KANG M, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> and alkali metal resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131873.
- [28] CHEN L, LI J, GE M. DRIFT Study on Cerium-Tungsten/Titanium catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 9590-9596.
- [29] LIAN Z, LIU F, SHAN W, et al. Improvement of Nb doping on SO<sub>2</sub> Resistance of VO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(14): 7803-7809.

- [30] 李正杰. 金属—有机骨架材料气相分离性能的分子模拟研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [31] 杨家佳, 丁玉栋, 廖强, 等. 合成前氨基改性Mg-MOF-74吸附分离CO<sub>2</sub>性能研究[J]. 工程热物理学报, 2019, 40(2): 435-441.

(责任编辑: 靳炜)

## Co-adsorption efficiency and mechanism of ammonium modified NiMg-MOF-74 material

LAN Xin, GAO Shengjun, FAN Jiatong, ZHAO Ling\*

College of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

\*Corresponding author, E-mail: nmzhl@hotmail.com

**Abstract** In order to realize the co-adsorption of sulfur, nitrate and carbon in flue gas, a series of bimetallic organic framework material Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>-MOF-74 with different proportions of Ni<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> as central ions and 2,5-dihydroxyterephthalic acid as ligand were prepared by hot solvent method. On this basis, Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-aMOF-74 with the best co-adsorption performance of SO<sub>2</sub>, NO and CO was modified with different concentrations of ammonia to realize the functional modification of amino groups. The adsorption species and changes of three gases on the adsorbent were recorded by in-situ infrared spectroscopy, and the co-adsorption mechanism was explored by TPD. Finally, the effects of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the stability of the adsorption process of the above materials were investigated. The results showed that the saturated adsorption capacity of modified 0.2NH<sub>3</sub>@Ni<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>-MOF-74 adsorbent for co-adsorption of SO<sub>2</sub>, NO and CO was 0.851, 2.130 and 0.187 mmol·g<sup>-1</sup>, which was 1.8, 6.3 and 4.7 times of that before modification. The results showed that the modification of amino groups made the adsorbent have more surface alkalinity to adsorb activated acid gases, and improved the resistance of materials to oxygen and water vapor.

**Keywords** bimetallic MOF-74; Ammonia modification; co-adsorption of sulfur, nitrate and carbon; adsorption mechanism