



# TEPA改性Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>复合气凝胶制备及其捕集CO<sub>2</sub>特性研究

周刚 杨思奥 王凯丽 董晓素 柳茹林 孙彪 徐翠翠

## 引用本文：

周刚, 杨思奥, 王凯丽, 等. TEPA改性Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>复合气凝胶制备及其捕集CO<sub>2</sub>特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(7): 235-247.

ZHOU Gang, YANG Siao, WANG Kaili. TEPA modification Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> preparation of composite aerogel and its CO<sub>2</sub> capture characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(7): 235-247.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1044>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 球形颗粒Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸附CO<sub>2</sub>反应动力学研究

Reaction kinetics study on CO<sub>2</sub> adsorption of spherical Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> particles

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 145-151 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4e4839e8-7b7e-4aaa-8af6-a78422361e27>

#### 改性褐煤吸附酸性矿山废水中Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的试验研究

Experimental study on adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in acid mine wastewater by modified lignite

煤炭科学技术. 2022, 50(3): 301-307 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a9f3d277-dd57-4216-9310-910c73370981>

#### 富马酸铝微球吸附剂制备及其CO<sub>2</sub>吸附特性

Preparation of aluminum fumarate microsphere (mAlFu) adsorbent and its CO<sub>2</sub> adsorption characteristic

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 152-158 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/1ed201bc-c05d-4d8f-b879-bbc1081c418d>

#### 水分对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>在煤中竞争吸附特性影响研究

Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> in coal

煤炭科学技术. 2024, 52(4): 243-254 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1999>

#### 金属有机骨架材料（MOFs）CO<sub>2</sub>捕集和转化研究进展

Research progress of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in CO<sub>2</sub> capture and transformation

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 117-135 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/690d46c6-925f-49d0-92cc-181ab721c0a9>

#### 煤岩超临界CO<sub>2</sub>吸附机理及表征模型研究进展

Mechanism and characterization model of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on coals:a review

煤炭科学技术. 2020, 48(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8eab49c4-5919-4e11-8a38-1a9457b54856>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

## 碳中和科学与工程



周刚, 杨思奥, 王凯丽, 等. TEPA改性Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>复合气凝胶制备及其捕集CO<sub>2</sub>特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(7): 235-247.

ZHOU Gang, YANG Siao, WANG Kaili, et al. TEPA modification Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> preparation of composite aerogel and its CO<sub>2</sub> capture characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(7): 235-247.

移动扫码阅读

# TEPA改性Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>复合气凝胶制备及其捕集CO<sub>2</sub>特性研究

周刚<sup>1,2</sup>, 杨思奥<sup>1,2</sup>, 王凯丽<sup>1,2</sup>, 董晓素<sup>1,2</sup>, 柳茹林<sup>1,2</sup>, 孙彪<sup>1,2</sup>, 徐翠翠<sup>1,2</sup>

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学

矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 在“碳达峰、碳中和”这一国家重大战略背景下, CO<sub>2</sub>捕集已经成为当前重大科技发展方向。固体吸附剂吸附法在CO<sub>2</sub>的捕集过程中应用广泛, 其中SiO<sub>2</sub>气凝胶具有成本低、合成方法灵活、分离效率高、表面易修饰等优点。然而, SiO<sub>2</sub>气凝胶材料也存在CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸附选择性低, CO<sub>2</sub>吸附容量有待继续提高等缺陷。为解决上述问题, 制备了一种Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>复合气凝胶CO<sub>2</sub>吸附材料。首先, 利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)和氮气吸脱附测试对材料表面化学和孔隙结构进行了系统表征。然后, 通过二氧化碳吸附测试对其CO<sub>2</sub>吸附量、选择性吸附、循环吸附进行了研究。最后, 采用理论与试验研究结合的方法, 对吸附剂的CO<sub>2</sub>吸附动力学进行了研究。结果表明: Cu-BTC与SiO<sub>2</sub>气凝胶具有结构协同作用, 与Cu-BTC复合后的SiO<sub>2</sub>气凝胶不会改变材料的Si-O-Si骨架结构, 同时可以保持Cu-BTC的晶体结构不受到损坏。复合材料具有726.431 m<sup>2</sup>/g的高比表面积, 570.781 m<sup>2</sup>/g的微孔比表面积和0.184 cm<sup>3</sup>/g的高微孔体积。负载四乙烯五胺(TEPA)后CO<sub>2</sub>吸附量高达3.20 mmol/g, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性吸附系数为40.8, 循环10次CO<sub>2</sub>吸附循环, 吸附容量仅下降14%, 提高了SiO<sub>2</sub>气凝胶材料的CO<sub>2</sub>吸附容量和吸附选择性。Avrami分数动力学模型对吸附试验结果拟合相关系数为0.99, 且Avrami指数n<sub>A</sub>为1.9表明吸附剂对CO<sub>2</sub>的吸附是非均质的多层次吸附, 既有物理吸附又有化学吸附, 且以物理吸附为主。利用具有丰富微孔结构的金属有机骨架材料Cu-BTC与SiO<sub>2</sub>气凝胶进行复合, 使复合材料具有分级微/介孔结构, 通过增强分子间作用力(范德华力)来增强材料对CO<sub>2</sub>的物理吸附; 使用TEPA对材料进行浸渍改性, 利用有机胺和酸性气体之间的酸碱相互作用来增强材料对CO<sub>2</sub>的化学吸附。

**关键词:** SiO<sub>2</sub>气凝胶; Cu-BTC; CO<sub>2</sub>吸附; 吸附动力学; 碳中和

**中图分类号:** TQ424      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2024)07-0235-13

## TEPA modification Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> preparation of composite aerogel and its CO<sub>2</sub> capture characteristics

ZHOU Gang<sup>1,2</sup>, YANG Siao<sup>1,2</sup>, WANG Kaili<sup>1,2</sup>, DONG Xiaosu<sup>1,2</sup>, LIU Rulin<sup>1,2</sup>, SUN Biao<sup>1,2</sup>, XU Cuicui<sup>1,2</sup>

(1. College of Safety and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Under the dual strategic background of “carbon peaking and carbon neutrality”, CO<sub>2</sub> capture has become an important task at present. Solid adsorbent adsorption is widely used in CO<sub>2</sub> capture process, among which SiO<sub>2</sub> aerogel has the advantages of low cost, flex-

收稿日期: 2023-07-18      责任编辑: 黄小雨      DOI: 10.12438/cst.2023-1044

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(52274215); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021QE237)

作者简介: 周刚(1979—), 男, 安徽阜阳人, 教授, 博士。E-mail: zhougang@sdust.edu.cn

通讯作者: 徐翠翠(1988—), 女, 山东烟台人, 副教授, 博士。E-mail: skd995979@sdust.edu.cn

ible synthesis method, high separation efficiency, easy surface modification, etc. However,  $\text{SiO}_2$  aerogel materials also have some defects, such as low  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  adsorption selectivity and  $\text{CO}_2$  adsorption capacity to be further improved. To address the above issues, this article has prepared a Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$  Composite aerogel  $\text{CO}_2$  adsorption material. Firstly, the surface chemistry and pore structure were systematically characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and nitrogen adsorption and desorption tests. Then, the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity, selective adsorption, and cyclic adsorption were studied through carbon dioxide adsorption testing. Finally, a combination of theoretical and experimental research was used to study the  $\text{CO}_2$  adsorption kinetics of the adsorbent. The results show that the  $\text{SiO}_2$  aerogel compounded with Cu BTC has a high specific surface area of  $726.431 \text{ m}^2/\text{g}$ , a specific surface area of  $570.781 \text{ m}^2/\text{g}$ , and a high microporous volume of  $0.184 \text{ cm}^3/\text{g}$ . After loading tetraethylenepentamine(TEPA), the adsorption capacity of  $\text{CO}_2$  is up to  $2.95 \text{ mmol/g}$ , and the selective adsorption is 40.8, after 10 cycles of  $\text{CO}_2$  adsorption, the adsorption capacity decreased slightly. Therefore, TEPA-modified Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$  composite aerogels can significantly improve the  $\text{CO}_2$  adsorption performance of  $\text{SiO}_2$  aerogels. The metal organic framework material Cu BTC with rich micropore structure is compounded with  $\text{SiO}_2$  aerogel, and is prepared by the sol gel method Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$  Composite aerogel to make the composite have hierarchical micro/mesoporous structure and enhance the physical adsorption of  $\text{CO}_2$  by enhancing the intermolecular force (van der Waals force); The material is impregnated with TEPA, and the chemical adsorption of  $\text{CO}_2$  is enhanced by acid-base interaction between organic amine and acid gas.

**Key words:**  $\text{SiO}_2$  aerogel; Cu-BTC;  $\text{CO}_2$  adsorption; adsorption kinetics; carbon neutralization

## 0 引言

在全球经济和工业化快速发展的环境下,能源需求量与日俱增<sup>[1]</sup>。尽管新型能源在近十年得到了不同程度的发展创新,但据《BP世界能源统计年鉴(2022版)》相关数据显示,2021年传统化石能源的消费占比在世界能源消费组成中占到八成以上,由此可见,化石能源仍是能源消费结构中的主要组成。国际能源署(IEA)发布《2022年全球二氧化碳排放报告》中指出,2022年全球二氧化碳排放量达到368亿t,大气中的 $\text{CO}_2$ 浓度已高达 $418.45 \times 10^{-6}$ <sup>[2]</sup>。相关数据表明,按照目前经济发展形势下, $\text{CO}_2$ 的排放量不断提高,到21世纪中叶全球环境温度必将提高 $2\sim4\text{ }^\circ\text{C}$ ,全球生态环境及自然灾害将带来巨大的威胁和严峻的挑战<sup>[3-5]</sup>。中国的 $\text{CO}_2$ 排放量在2022年为121亿t, $\text{CO}_2$ 年排放量连续多年高居世界第一<sup>[6]</sup>。在此背景下,中国政府正式向外界宣布“双碳”政策,即2030年实现“碳达峰”和2060年完成“碳中和”。因此,制定可靠有效的碳减排措施势在必行。

$\text{CO}_2$ 的捕获与地质埋存是 $\text{CO}_2$ 减排的主要手段<sup>[7]</sup>,其中,吸附材料是实现 $\text{CO}_2$ 捕集的关键。 $\text{SiO}_2$ 气凝胶因其比表面积大、孔径可调、表面易修饰和改性、结构规则有序等优势<sup>[8-9]</sup>,是一种很有潜力的吸附材料。然而,目前 $\text{SiO}_2$ 气凝胶还存在一些问题,如 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 吸附选择性低,未改性的气凝胶 $\text{CO}_2$ 吸附容量小,循环使用性能较差等<sup>[10-12]</sup>。为解决上述问题,研究者们提出了多种优化改性策略,例如:构建复合材料、引入金属位点、引入官能团等<sup>[13-15]</sup>。金属有机骨架(MOFs)材料是理想的复合材料,其具有大的微孔体积,并且种类多样、结构可调,常用于气体

分离和储存<sup>[16]</sup>。BORRÁS<sup>[17]</sup>将MOF材料HKUST-1、UiO-66以及ZIF-8与炭气凝胶复合,结果表明,通过溶胶-凝胶法将MOF材料直接加入到气凝胶前驱体溶液中可以成功制备出孔隙结构丰富的MOFs复合碳凝胶。ZEYNEP等<sup>[18]</sup>通过直接混合、溶胶凝胶法和 $\text{CO}_2$ 超临界干燥等方法制备了负载Cu-BTC的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶复合材料,结果表明,随着Cu-BTC含量的增加,复合气凝胶的比表面积增大,平均孔径减小。HUANG等<sup>[19]</sup>将MOF材料负载在纤维素气凝胶上,复合气凝胶比表面积明显增加,微孔比例增大,这主要是由于复合材料既保留了气凝胶的介孔网络结构,又对微孔材料具有良好的分散性。JIANG等<sup>[20]</sup>将ZIF-8与气凝胶材料复合,大大提高了气凝胶材料的 $\text{CO}_2$ 吸收能力,原因是气凝胶的介孔有利于 $\text{CO}_2$ 分子的传质和扩散,而ZIF-8的微孔有利于气体分离和催化,二者协同作用,增强了材料的 $\text{CO}_2$ 吸收能力。上述研究都是将MOFs材料和气凝胶材料复合,其中Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$ 气凝胶,比表面积高达 $1025\sim1138 \text{ m}^2/\text{g}$ 适用于气体吸附和分离,但其吸附原理为物理吸附,吸附选择性不高,且吸附不牢固容易脱附。而负载含有碱性基团的有机胺<sup>[21]</sup>可以使吸附材料对 $\text{CO}_2$ 在物理吸附的基础上增强化学吸附,提高材料对二氧化碳的吸附选择性和吸附效率。

本文通过溶剂热法制备出金属有机骨架材料Cu-BTC,并利用原位合成方法将Cu-BTC和 $\text{SiO}_2$ 气凝胶复合,制备一种同时保持微孔和介孔的新型复合材料,提高 $\text{SiO}_2$ 气凝胶对 $\text{CO}_2$ 的物理吸附,提高吸附效率。然后,通过浸渍法使复合气凝胶表面负载TEPA,利用碱性表面位点和酸性 $\text{CO}_2$ 之间的反应,增强材料对 $\text{CO}_2$ 的化学吸附,提高 $\text{CO}_2$ 吸附的选择

性,同时也使两者作用更加强烈,稳定结合。接着,利用准一阶、准二阶和 Avrami 分数阶模型拟合吸附数据,研究吸附速率和吸附机理。与其他同类材料对比,本次工作设计出的材料表现出优秀的 CO<sub>2</sub> 吸附容量和选择性。同样的,材料也具有良好的可重复使用性。因此,本研究为设计具有先进气体吸附性能的分级多孔结构胺改性 MOF 基材料提供了一条新途径。

## 1 试验方案

### 1.1 试验试剂

三水硝酸铜(99%,天津光复),1,3,5-苯三甲酸

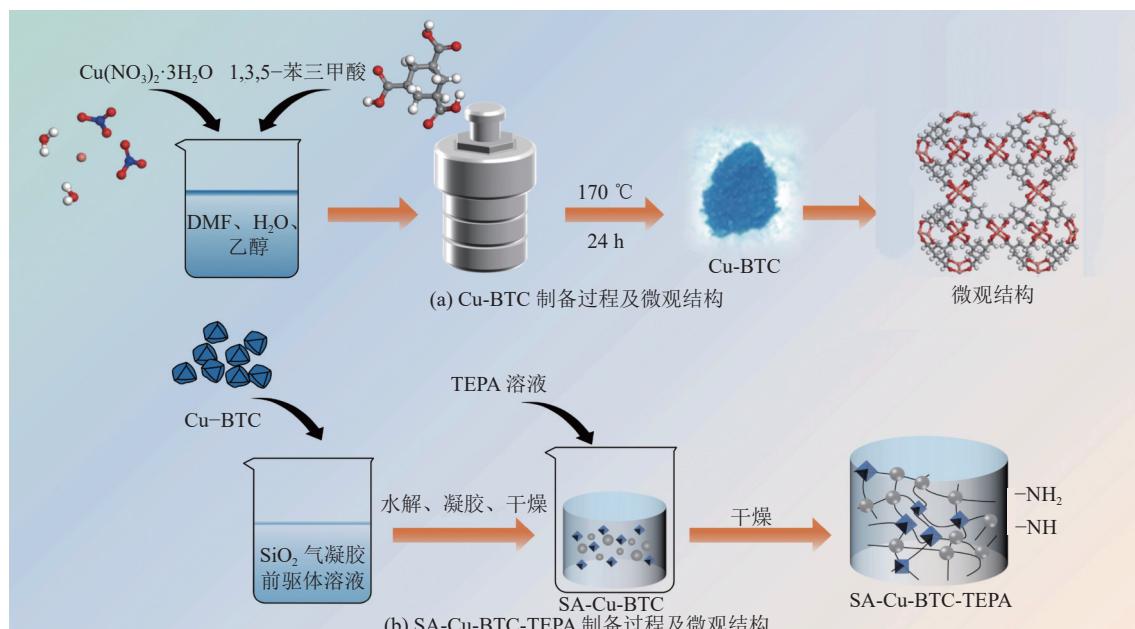


图 1 TEPA 改性 Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备

Fig.1 TEPA modification Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> preparation diagram of composite aerogel

2) 制备 Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 (SA-Cu-BTC)。通过改进用于制备纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的标准 2 步溶胶-凝胶程序,制备了 Cu-BTC 与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的复合材料。首先,将 TEOS、去离子水、无水乙醇按照物质的量之比为 1:4:5 混合搅拌均匀,向混合物中添加一定量的 Cu-BTC( $\omega$ (Cu-BTC)=0.24)。随后,加入盐酸溶液以将 pH 值调节至 4.0,置于 50 °C 中水解 12 h。然后,添加氨水溶液作为缩合催化剂,以加速缩合反应,从而在中性条件下形成凝胶。凝胶后老化 24 h。将凝胶置于纯乙醇中 3 d 进行溶剂交换步骤,为了去除孔隙中残留的所有杂质和水。最后进行干燥处理得到 Cu-BTC 复合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (SA-Cu-BTC)。

3) 制备 TEPA 改性 Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

(98%,麦克林),N,N-二甲基甲酰胺(99.8%,天津北联),乙醇(99.8%,成都科隆),甲醇(99.9%,天津光复),正硅酸乙酯(98%,科密欧),氨水,四乙烯五胺(98%,麦克林)均为分析纯。

### 1.2 样品制备

1) 制备 Cu-BTC。制备流程如图 1a 所示。首先溶剂热法制备 Cu-BTC。2 g 三水硝酸铜和 1 g 1,3,5-苯三甲酸溶解于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺中,再加入 20 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇,装于反应釜内衬中,于 100 °C 的烘箱内反应 24 h,过滤洗涤干燥后得 Cu-BTC 粉末。

(SA-Cu-BTC-TEPA),如图 1b 所示。在 SA-Cu-BTC 的胺功能化之前,需在真空条件下 120 °C 加热激活持续 12 h。将 200 mg 活化的 SA-Cu-BTC 添加到含有 22 mg 四乙烯五胺的 20 mL 甲醇溶液中,并在室温下搅拌 3 h,然后在 120 °C 下干燥 12 h。在这些步骤之后,用乙醇洗涤所得产物以去除未反应的四乙烯五胺,并最终在 120 °C 下干燥 12 h,得到四乙烯五胺改性的 Cu-BTC@SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 (SA-Cu-BTC-TEPA)。

### 1.3 结构表征

使用 X 射线衍射仪(XRD)检测产物的衍射峰和结晶。扫描角为 5°~90°,扫描速率为 4 (°)/min。利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet380, Thermal Fisher Scientific)在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 的波数范围内进行,以识别重要的化学键。采用扫描电子显微镜

(SEM)对所制备的气凝胶在加速度电压为15 kV、放大倍数为3万~6万倍时进行了形貌观察。通过N<sub>2</sub>的物理吸附表征制备的材料的比表面积和孔结构。平均孔径和比表面积以及微孔面积由比表面积分析仪(Micromeritics ASAP 2020)测定。在测量之前,在110 ℃下对样品进行8 h的初步脱气,以去除孔隙中残留的任何杂质或溶剂。使用Barret-Joyner-Halenda(BJH)模型测定样品的孔径分布,Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型用来计算样品的比表面积,使用t-Plot图法获得微孔体积和微孔面积。

#### 1.4 性能测试

##### 1.4.1 气体等温吸附试验

采用ASAP2460吸附分析仪测试样品的CO<sub>2</sub>等温吸附曲线。在进行吸附分析之前,样品在N<sub>2</sub>条件下170 ℃下脱气5 h,目的是吹扫样品内的水分和灰尘并且使样品在空气中吸附的CO<sub>2</sub>及其他杂质气体解吸,使样品达到纯净状态。准备完毕后,将样品管进行测试温度的恒温水浴,同时在常温常压条件下进行吸附测试试验。ASAP2460吸附分析仪可测得材料的气体吸附等温线和气体吸附量。其中,为保证数据可靠性,所有样品的吸附容量均为3次测试取平均值的结果。

##### 1.4.2 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择吸附性能

气凝胶材料的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性可以用理想吸附溶液理论(IAST)计算:

$$S_{1/2} = \frac{x_1 y_2}{y_1 x_2} \quad (1)$$

式中:x<sub>1</sub>、x<sub>2</sub>为吸附相的摩尔分数;y<sub>1</sub>、y<sub>2</sub>为气相的摩尔分数。

##### 1.4.3 化学吸附结合能

利用Materials Studio中的DMol 3模块,使用密度泛函理论(DFT)计算TEPA分子与CO<sub>2</sub>分子作用的能量变化,采用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)参数化的广义梯度近似(GGA)相关泛函和双数值加(DNP)极化基集,面空间轨道全局截止值应用0.35 nm。

TEPA分子与CO<sub>2</sub>分子之间作用的平均结合能( $E_{\text{ads}}$ )定义为

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_a + nE_b - E_{ab}}{n} \quad (2)$$

其中, $E_a$ 、 $E_b$ 、 $E_{ab}$ 分别是TEPA分子、CO<sub>2</sub>分子和TEPA与CO<sub>2</sub>吸附复合物的总能量; $n$ 为CO<sub>2</sub>分子数。

##### 1.4.4 循环特性

使用ChemiSorb2720型化学吸附仪对材料进行

多次反复CO<sub>2</sub>程序升温脱附。首先样品进行吸附处理,吸附饱和之后,进行升温脱附试验。脱附目标温度为250 ℃,升温速率为10 ℃/min,脱附所通入气体为纯氦气(He),记录TPD信号数据,反复10次。

#### 1.5 吸附动力学

为进一步揭示气凝胶材料对CO<sub>2</sub>的吸附性能,选用不同的吸附动力学模型对试验结果进行分析,选择适合于描述CO<sub>2</sub>在气凝胶类吸附剂上吸附过程的模型,进行吸附动力学研究。

模型选择为准一阶、准二阶和Avrami分数阶动力学模型。准一阶模型表达式<sup>[22]</sup>:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

式中: $q_t$ 为每单位质量吸附剂在时间 $t$ 的吸附容量,g/g; $q_e$ 为平衡时每单位质量吸附剂的吸附容量,g/g; $t$ 为吸附时间,min; $k_1$ 为准一阶速率常数,min<sup>-1</sup>。

准二阶模型表达式<sup>[23]</sup>:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

其中 $k_2$ 为准二阶速率常数,g·mmol<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>。

Avrami分数阶模型表达式<sup>[24]</sup>为:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_A t)^{n_A}] \quad (5)$$

式中, $k_A$ 为Avrami动力学速率常数,min<sup>-1</sup>; $n_A$ 为Avrami指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 物相分析

图2为Cu-BTC、复合材料SA-Cu-BTC和改性材料SA-Cu-BTC-TEPA的XRD光谱,在2θ=6.7°、9.5°、11.6°、13.4°、16.5°、17.4°和19.0°处出现了一系列尖锐衍射峰,这些特征峰分别对应于Cu-BTC的(200)、(220)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面<sup>[25]</sup>,可以推测出Cu-BTC样品结晶良好。同时,复合材料中也存在纯晶Cu-BTC的特征峰且峰值强度类似,表明即使在合成过程中将Cu-BTC添加到二氧化硅气凝胶的前驱体溶液中,Cu-BTC仍可以在气凝胶中保持结晶。这一结果说明,选择Cu-BTC作为复合材料可以成功制备出均匀的Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>气凝胶复合材料。同样的,在图中可以看到SA-Cu-BTC和SA-Cu-BTC-TEPA样品拥有大致相同的衍射峰情况,只是改性材料的特征峰强度略微下降。这说明复合材料经适量胺改性后,仍能较好地保持原有的晶体结构,同时也说明了TEPA改性复合材料成功。

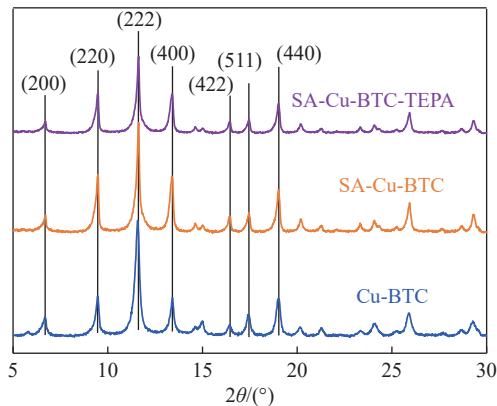


图 2 Cu-BTC、SA-Cu-BTC 和 SA-Cu-BTC-TEPA 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD plots of Cu-BTC, SA-Cu-BTC and SA-Cu-BTC-TEPA samples

### 2.1.2 微观形貌分析

图 3a 为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 SEM 谱图, 由图 3a 可知, SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有疏松多孔的网络结构, 球状的粒子相互连接形成粒子团簇, 团簇组成的骨架较为疏松。图 3b 为 Cu-BTC 的 SEM 图像, 样品粒子呈标准的正八面体结构, 表面光滑, 符合传统 Cu-BTC 形貌<sup>[26-27]</sup>。图 3c 为 SA-Cu-BTC 的 SEM 图像。SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 Cu-BTC 复合之后, SiO<sub>2</sub> 气凝胶通过物理作用与 Cu-BTC 结合, 使 Cu-BTC 表面变得粗糙, Cu-BTC 仍保持其正八面体结构。图 3d 为 SA-Cu-BTC-TEPA 的 SEM 图像, 可以看到改性材料的骨架结构进一步的粗糙化、缺陷化, 这是因为 TEPA 分子有效地负载在复合材料表面和内部孔道结构中, 但又因为负载了适量的 TEPA 使其维持着近似正八面体的微观形貌, 证明其基本的框架结构未发生改变, 这与 XRD 分析结果一致。

### 2.1.3 孔结构分析

图 4 为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶、Cu-BTC 和 SA-Cu-BTC 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图。图 4a 为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 根据 IUPAC 吸附等温线分类<sup>[28]</sup>, 其表现为 IV 型等温线<sup>[29]</sup>, 在较低分压下, N<sub>2</sub> 吸附量少,  $P/P_0 > 0.82$  后吸附量迅速上升, 是典型的介孔材料的物理吸附曲线。在  $P/P_0 = 0.68$  处开始发生毛细凝聚现象, 存在 H<sub>3</sub> 型回滞环, 表明其孔隙是由粒子堆积形成的狭缝孔, 孔结构比较均匀简单<sup>[30]</sup>。图 4b 是 Cu-BTC 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸曲线, 其 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线也属于 IV 型吸附等温线。但与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶不同的是, Cu-BTC 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸曲线在  $P/P_0 < 0.02$  时, 饱和氮吸附量迅速上升, 表明样品中的微孔被 N<sub>2</sub> 迅速填充, 形成单分子层;  $P/P_0$  为 0.02 ~ 0.9 时, 开始多分子层吸附;  $P/P_0 > 0.9$  后,

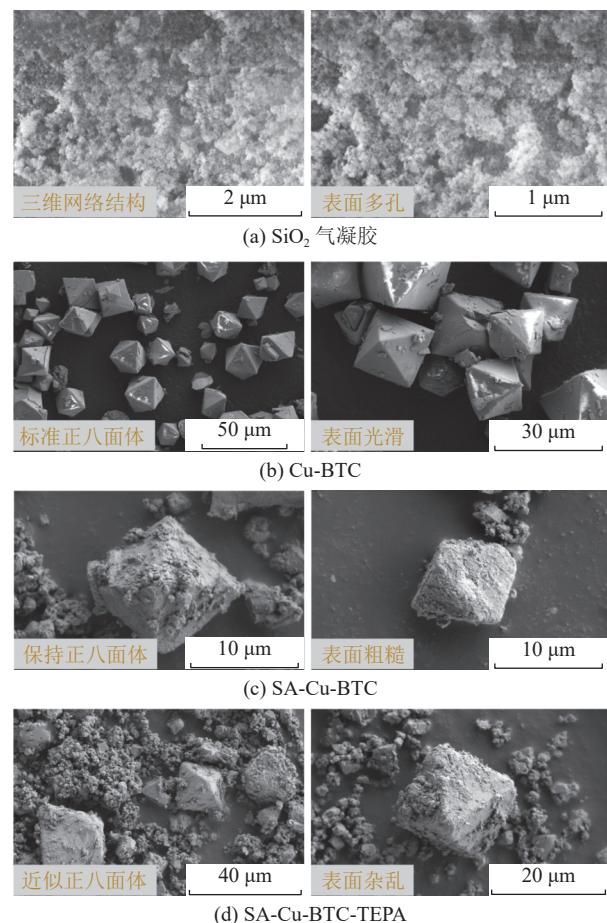


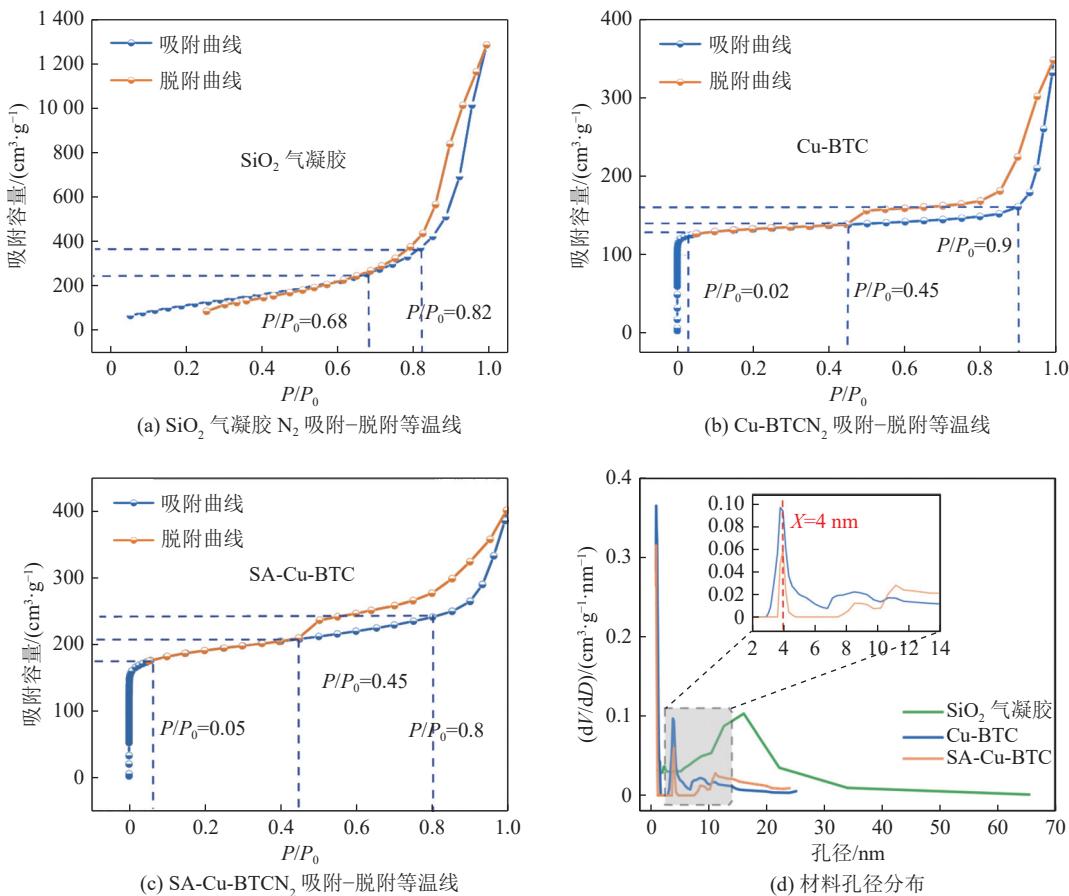
图 3 材料的 SEM 谱图

Fig.3 SEM Spectra of Materials

曲线出现毛细凝聚现象, 表明 Cu-BTC 孔结构存在介孔。SA-Cu-BTC 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线(图 4c)与 Cu-BTC 类似, 说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 Cu-BTC 复合过程中 Cu-BTC 仍保持其微孔孔隙结构, 且复合材料回滞环面积更大, 证明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 Cu-BTC 的结构协同效应, 能使复合材料拥有分级多孔的孔结构。图 4d 为材料的孔径分布图, SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径主要分布于 10 ~ 23 nm, Cu-BTC 与 SA-Cu-BTC 孔径分布峰值位于 4 nm。

图 5 为 SA-Cu-BTC-TEPA 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图。根据改性材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 可以看到, 在分压较低时, 材料中的小孔被迅速填充, 所以曲线前段 N<sub>2</sub> 分子吸附量急剧增加; 在小孔填满后( $P/P_0$  约为 0.035), 曲线呈现平衡态; 在  $P/P_0 > 0.39$  之后的曲线存在滞后现象, 表明发生了毛细凝聚过程, 这说明在改性材料结构中既有微孔又有小孔, 与改性材料的孔径分布图结果一致。

表 1 为样品孔隙结构参数。SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 Cu-BTC 复合之后, 复合材料 SA-Cu-BTC 的比表面积从 470.101 m<sup>2</sup>/g 增加到 726.431 m<sup>2</sup>/g, 其中微孔比表

图4 不同材料的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及孔径分布Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption desorption isotherm and pore size distribution of different materials

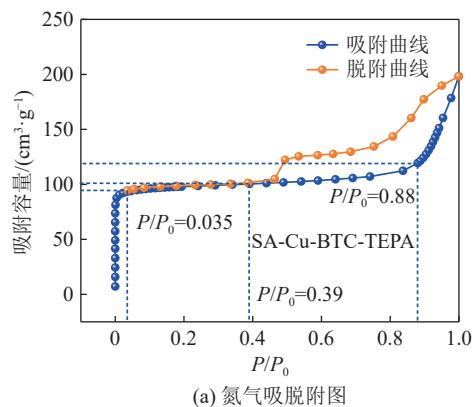
面积从0增加到570.781 m<sup>2</sup>/g,平均孔径从12.951 nm降低到3.418 nm。SA-Cu-BTC的大微孔体积和小孔径,使其具有更大的CO<sub>2</sub>吸附优势。比表面积的增加可以提供更大的接触面积,以确保更大的吸附能力,而介孔的存在可以增强传质过程,可以将CO<sub>2</sub>快速的输送到微孔的界面。但是经TEPA浸渍改性后的SA-Cu-BTC-TEPA材料不仅BET表面积和平均孔径变小,微孔表面积和微孔体积也相对于复合材料有了不同程度的缩减。这是因为在改性过程中,TEPA分子进入复合材料孔道结构中,使其孔结构发生堵塞,表面更无序化。

#### 2.1.4 红外分析

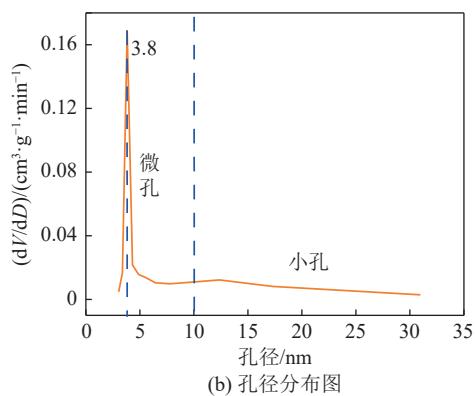
图6为SiO<sub>2</sub>气凝胶、Cu-BTC、SA-Cu-BTC和SA-Cu-BTC-TEPA的FT-IR光谱,通过FT-IR图谱可以进一步确定材料的结构。分析图谱可知, SiO<sub>2</sub>气凝胶在960 cm<sup>-1</sup>存在Si—OH的弯曲伸缩振动峰<sup>[31]</sup>,在458 cm<sup>-1</sup>和1091 cm<sup>-1</sup>处存在Si—O—Si键的对称伸缩振动及反对称伸缩振动峰值,在800 cm<sup>-1</sup>处存在O—Si—O键的弯曲振动峰,说明SiO<sub>2</sub>气凝胶的存在着Si—O—Si网络结构<sup>[32]</sup>。Cu-BTC在波数

为3430 cm<sup>-1</sup>处的峰值代表—OH,这是由有机配体中的—OH孔道中吸附的甲醇及水分子振动引起的。1708 cm<sup>-1</sup>处出现的峰与C—O组合谱带相对应,1644 cm<sup>-1</sup>归属于羧酸根(—COO—)的不对称拉伸振动峰<sup>[33]</sup>,同时,在波数为1374 cm<sup>-1</sup>和1447 cm<sup>-1</sup>处有属于羧酸根(—COO—)的对称拉伸振动峰,这些峰的出现与有机配体中羧酸根有关。在760 cm<sup>-1</sup>和728 cm<sup>-1</sup>处出现的峰归属于苯环中C—C键的面外弯曲振动峰<sup>[34]</sup>,与有机配体中的苯环有关。1573 cm<sup>-1</sup>处的谱带归属于与Cu位点相配位的化学吸附水的伸缩振动峰。489 cm<sup>-1</sup>归属于与Cu和O配位键的伸缩振动峰。

复合材料SA-Cu-BTC在489 cm<sup>-1</sup>有Cu和O配位键的伸缩振动峰,1644 cm<sup>-1</sup>处出现羧酸根(—COO—)的不对称拉伸振动峰,1374 cm<sup>-1</sup>和1447 cm<sup>-1</sup>处有属于羧酸根(—COO—)的对称拉伸振动峰,这些峰的出现表明Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>气凝胶的成功复合。使用TEPA表面修饰的Cu-BTC复合SiO<sub>2</sub>气凝胶在1101~1203 cm<sup>-1</sup>处有C—N的伸缩振动峰,表明TEPA成功负载与Cu-BTC复合SiO<sub>2</sub>



(a) 氮气吸脱附图



(b) 孔径分布图

图 5 改性材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布Fig.5 N<sub>2</sub> adsorption desorption isotherm and pore size distribution of modified material

表 1 不同样品的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of different samples

样品	BET 表面积/微孔表面积/ t-Plot 微孔体积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	t-Plot 微孔体积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
SiO <sub>2</sub> 气凝胶	470.101	0	12.951
Cu-BTC	529.961	478.458	4.075
SA-Cu-BTC	726.431	570.781	3.418
SA-Cu-BTC-TEPA	392.801	363.750	3.121

气凝胶上, 同时, 479 cm<sup>-1</sup> 及 1115 cm<sup>-1</sup> 处的尖锐吸收峰没有明显变化, 说明后修饰处理不会改变材料的 Si—O—Si 骨架结构。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 吸附性能

### 2.2.1 吸附等温线与吸附容量

图 7 所有样品的吸附容量均为 3 次测试取平均值的结果, 图 7a 为各材料样品的 CO<sub>2</sub> 等温吸附曲线, 可以看出, 所有的样品材料在 25 °C 条件下的吸附量都随着压力的增大而增加, 吸附曲线呈现上升的趋势。其中 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 CO<sub>2</sub> 吸附量随压力变化不明显, 吸附量一直很小, 原因是纯硅气凝胶为介孔材料, 孔径较大, 对 CO<sub>2</sub> 类小直径分子气体没有很强的捕集能力。Cu-BTC 与 SA-Cu-BTC 材料的 CO<sub>2</sub> 等温吸附曲线形状相似, 都是随着压力增大, 吸附量与压

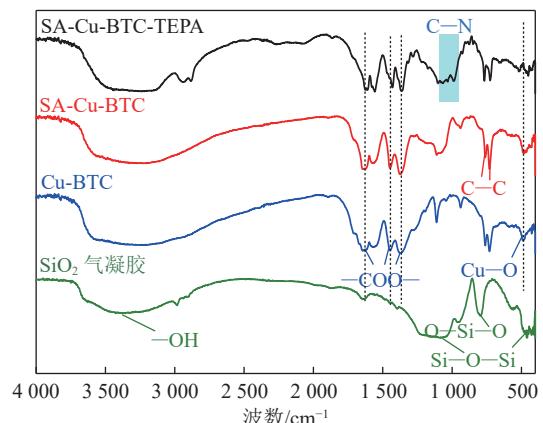
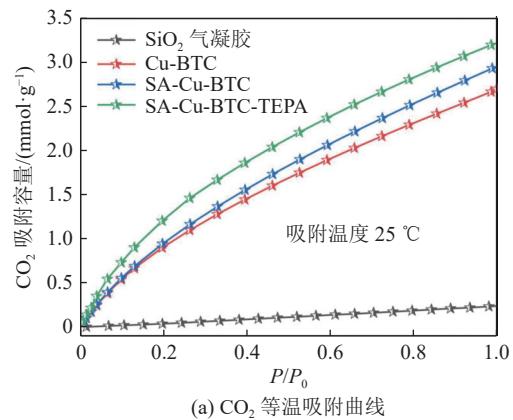
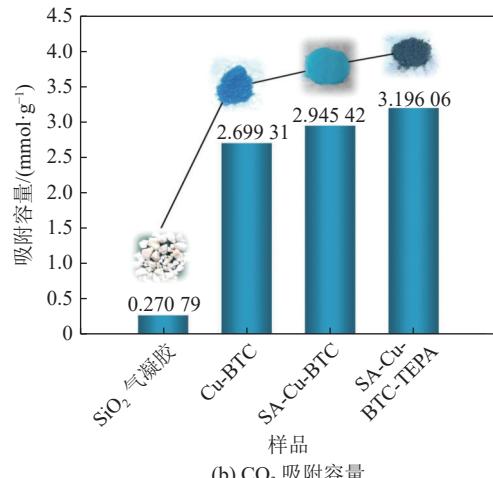


图 6 材料红外光谱图

Fig.6 Infrared spectrum of materials

(a) CO<sub>2</sub> 等温吸附曲线图 7 材料 CO<sub>2</sub> 吸附等温线与吸附容量Fig.7 CO<sub>2</sub> adsorption isotherm and adsorption capacity diagram of materials

力之间基本呈线性关系, 这是因为样品 Cu-BTC、SA-Cu-BTC 微孔体积更大, 更有利于 CO<sub>2</sub> 气体分子扩散到孔洞内部进行物理吸附。负载 TEPA 后的 SA-Cu-BTC 对 CO<sub>2</sub> 的吸附等温线与 Cu-BTC、SA-Cu-BTC 形状不同, 在相对压力较小时, 等温吸附曲线斜率较大, 吸附量迅速增加, 说明样品与 CO<sub>2</sub> 发生了化学吸

附, TEPA 含有的氨基与  $\text{CO}_2$  发生化学反应。随着压力增加, 等温吸附曲线斜率逐渐变小, 吸附速率变慢, 表明这一阶段物理吸附占主导地位。

图 7b 显示了各样品在常温常压条件下的  $\text{CO}_2$  吸附容量。 $\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{CO}_2$  吸附容量为 0.27 mmol/g, 吸附量最少, 但是  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有较大的孔径和高比表面积, 可以作为一种载体与其他材料复合, 可以有效提高其气体吸附性能。Cu-BTC 对  $\text{CO}_2$  的吸附容量有 2.70 mmol/g, 不仅因为 Cu-BTC 具有较高的微孔比表面积和孔体积, 而且 Cu-BTC 存在不饱和金属位点<sup>[35]</sup>, 增强了  $\text{CO}_2$  和吸附剂之间的相互作用。SA-Cu-BTC 的  $\text{CO}_2$  吸附容量为 2.95 mmol/g, 高于纯硅气凝胶和 Cu-BTC,  $\text{SiO}_2$  气凝胶与 Cu-BTC 复合同时保留了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的介孔结构和 Cu-BTC 的大量微孔, 说明这 2 种材料的复合产生了协同效应, 从而增强了对  $\text{CO}_2$  的亲和力。SA-Cu-BTC-TEPA 具有最高的  $\text{CO}_2$  吸附容量为 3.20 mmol/g, 表明 TEPA 的负载增加了 SA-Cu-BTC 的  $\text{CO}_2$  的化学吸附。

SA-Cu-BTC-TEPA 对  $\text{CO}_2$  的吸附是物理吸附与化学吸附相互作用的过程。Cu-BTC 具有立方扭曲硼砂拓扑结构, 其表面具有金属离子的不饱和位点, 因此 Cu-BTC 对  $\text{CO}_2$  有两种吸附方式, 一种是开放的金属位点通过静电力吸附  $\text{CO}_2$  分子, 另一种是其丰富的微孔结构通过范德华力吸附  $\text{CO}_2$  分子。 $\text{SiO}_2$  气凝胶是具有大比表面积的介孔材料, 其较大的孔径对于  $\text{CO}_2$  分子来说更容易接近, 可以更快地进行传质过程。将 Cu-BTC 与  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合, 两者产生了协同效应, 复合材料 SA-Cu-BTC 是一种分级微/介孔材料, 既有  $\text{SiO}_2$  气凝胶的介孔又保留了 Cu-BTC 的大量微孔。在对  $\text{CO}_2$  的吸附过程中, SA-Cu-BTC 中的介孔可以将  $\text{CO}_2$  分子快速输送到 Cu-BTC 表面进行吸附, Cu-BTC 的微孔与  $\text{CO}_2$  分子之间产生了良好的相互作用, 从而增强了材料的  $\text{CO}_2$  吸附能力, 如图 8a 所示。对复合材料 SA-Cu-BTC 通过浸渍 TEPA 进行化学改性, TEPA 的存在可以提供碱性位点, 并与  $\text{CO}_2$  分子进行化学反应, 为材料吸附提供化学吸附力, 如图 8b 所示。

## 2.2.2 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 吸附选择性

除了  $\text{CO}_2$  吸附容量外,  $\text{CO}_2$  对  $\text{N}_2$  的选择性吸附是用于评估  $\text{CO}_2$  吸附性能的重要标准。采用理想吸附溶液理论 (IAST) 分析样品 SA-Cu-BTC-TEPA 对  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的气体吸附选择性。首先分别用 DSLF 模型拟合 25 °C 下  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  在材料上的吸附等温线, 随

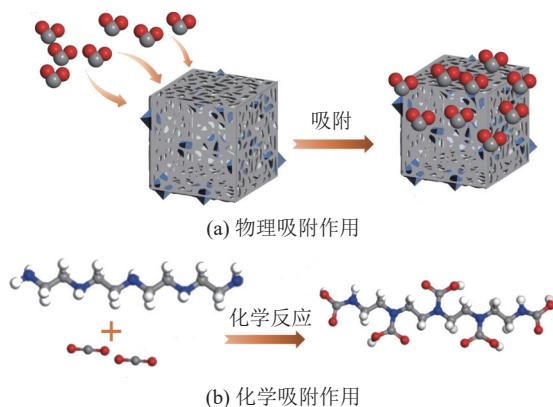
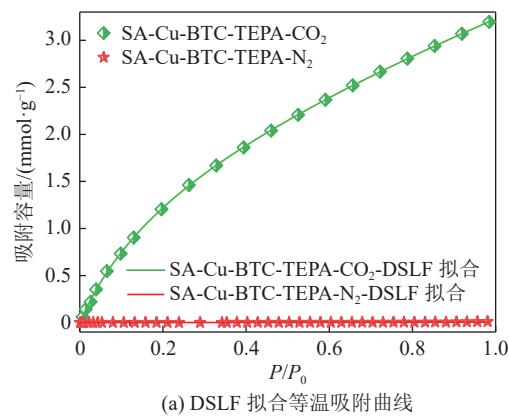


图 8 TEPA 改性 Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$  复合气凝胶  $\text{CO}_2$  吸附反应原理

Fig.8 TEPA modification Cu-BTC@ $\text{SiO}_2$   $\text{CO}_2$  adsorption reaction principle of composite aerogel

后选择  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  体积比 15 : 85 混合气体比例利用 1.3.3 节中式(2)来计算选择性。

图 9a 列出了样品 SA-Cu-BTC-TEPA 对  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的 DSLF 拟合曲线, 表 2 列出了上述拟合曲线的拟合参数。据表 2 可知, 所有拟合的相关系数均达到 0.9 以上, 表明 SA-Cu-BTC-TEPA 对于  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的吸附曲线符合 DSLF 模型。图 9b 列出了样品 SA-



(a) DSLF 拟合等温吸附曲线

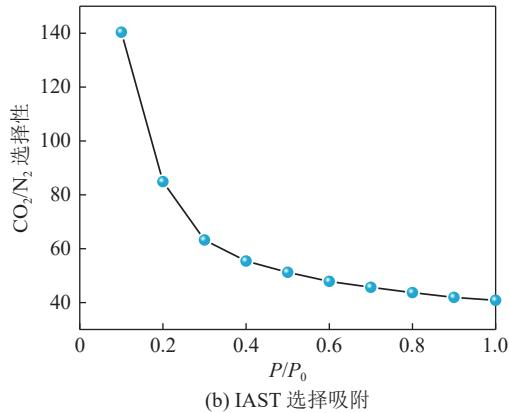


图 9 SA-Cu-BTC-TEPA 的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性吸附

Fig.9  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selective adsorption diagram of SA-Cu-BTC-TEPA

Cu-BTC-TEPA 对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的 IAST 选择性的计算结果。由图 9b 可以看出, SA-Cu-BTC-TEPA 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> IAST 选择性范围为 140.4~40.8, 25 °C 常压条件下的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> IAST 选择性为 40.8。

表 2 DSLF 拟合参数  
Table 2 DSLF fitting parameters

样品	吸附质	$q_{m,1}$	$b_1$	$q_{m,2}$	$b_2$	$R^2$
SA-Cu-BTC-TEPA	CO <sub>2</sub>	1.69	0.27	0.59	7.21	0.999 99
	N <sub>2</sub>	0.57	0.008	-0.001	-8.34	0.948 66

### 2.2.3 化学吸附结合能分析

改性材料拥有良好的吸附容量和吸附选择性是因为其既具备多孔介质的物理吸附作用力, 又因为负载 TEPA 分子对 CO<sub>2</sub> 引入酸碱相互作用的化学吸附作用力。对于胺改性材料, 含胺基团一般分为 3 种, 即伯胺 (—NH<sub>2</sub>), 仲胺 (—NH—) 和叔胺 (基团无氢原子), 伯胺 (—NH<sub>2</sub>) 和仲胺 (—NH—) 可以直接在干燥条件下与 CO<sub>2</sub> 生成氨基甲酸盐, 而叔胺 (基团无氢原子) 在干燥条件下并不发生反应, 只有借助空气中水分子的作用才能与 CO<sub>2</sub> 反应为碳酸氢盐。TEPA 含有 2 个伯胺和 3 个仲胺, 在接触到 CO<sub>2</sub> 分子时可直接发生强烈的化学反应, 因此 TEPA 对于 CO<sub>2</sub> 吸附是一种优秀的胺改剂。其具体的反应式过程如图 10a 所示。

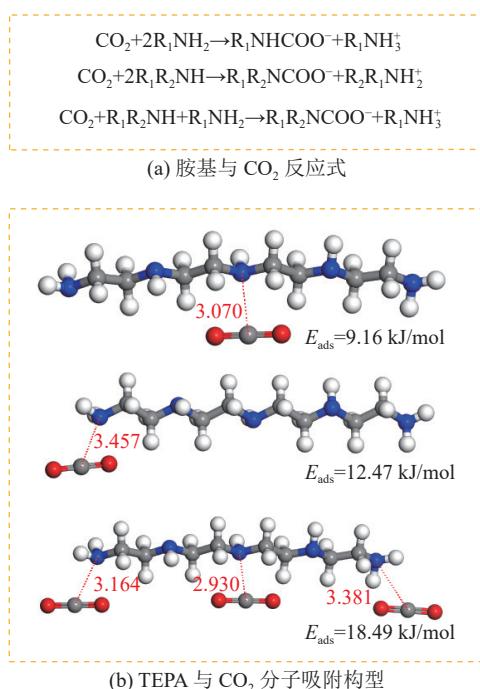


图 10 TEPA 与 CO<sub>2</sub> 分子的作用机理

Fig.10 Interaction mechanism between TEPA and CO<sub>2</sub>

图 10b 为 TEPA 分子吸附单个或多个 CO<sub>2</sub> 分子经优化后的吸附构型, 并计算了两者相互作用的结合能变化。结合能就是几个粒子从自由状态结合成为一个复合粒子时所释放的能量。结合能的数值越大, 证明分子结构就越稳定。所以, 从图中可知, 伯胺对于 CO<sub>2</sub> 分子作用之后的结合构型比仲胺基团更稳定; 同时, 在减少碱性吸附空位的情况下 TEPA 与 CO<sub>2</sub> 分子结合会变得更稳定。

### 2.2.4 循环吸附性能

吸附-解吸循环是了解吸附剂吸附稳定性的主要研究。图 11 为材料 SA-Cu-BTC-TEPA 循环 10 次吸附-脱附试验的试验结果。由试验结果可知, 随着循环次数的增加, SA-Cu-BTC-TAPA 的脱附量基本上保持不变, 循环 10 次后吸附容量为 2.8 mmol/g, 表明在循环期间仅有少量材料分解或损失。对吸附容量数值-循环次数进行拟合, 其符合线性公式:

$$y = 3.25 - 0.186x \quad (6)$$

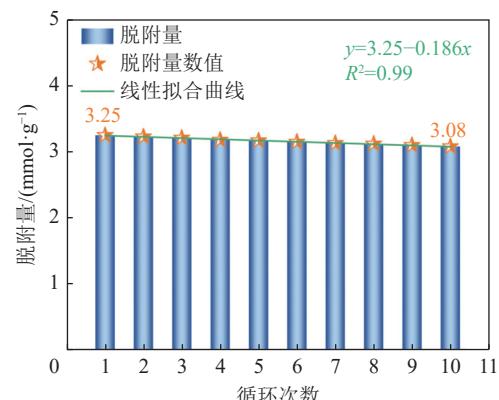


图 11 循环吸附-脱附试验结果  
Fig.11 Cyclic adsorption desorption experimental results

证明 TEPA 改性 SA-Cu-BTC 复合材料的耐久性, Cu-BTC 与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶共同形成 SA-BTC, 增强了 MOFs 的稳定性, 两者协同作用使得材料有着稳定循环可再生的能力。其中, 吸附容量降低的主要原因可能在于 TEPA 挥发使得材料表面化学位点减少, 从而影响吸附效果。同时, 根据大量吸附剂循环试验数据证明<sup>[36-41]</sup>, 随着吸附解吸次数的增加, 材料的孔结构会受到一定影响, 其比表面积和孔体积都会下降, 这也导致了吸附容量的降低。

表 3 为其他多孔材料在胺负载条件下对 CO<sub>2</sub> 的吸附情况。与分子筛、金属有机骨架等多孔材料 CO<sub>2</sub> 吸附容量相比, 可以看出本次工作设计出的胺改性 MOF 基复合材料确实具有理想的 CO<sub>2</sub> 吸附容量。同时, 与其他材料在再生循环中处理条件相比, 本论文工作采用了较高的能耗, 这从侧面证明了 TEPA

改性 SA-Cu-BTC 复合材料对  $\text{CO}_2$  有较强的作用力, 具有吸附稳定性。一般来说, 在吸附过程中存在的作用力分为 2 种: 物理吸附作用力和化学吸附作用力。对于物理吸附作用力而言, 高比表面积、高孔容的小孔材料会拥有更好的吸附能力, 所以随着材料负载物的增加使得比表面积、孔容减小也使得物理吸附能力减弱; 引入胺基可以使改性材料与  $\text{CO}_2$  发生酸碱反应, 从而产生化学吸附作用力。其中, 物理吸附是通过材料孔道的毛细作用力进行吸附, 化学吸附是利用化学反应以化学键的形式将  $\text{CO}_2$  固定下来, 所以化学反应的作用力要比物理吸附强得多。

因此, SA-Cu-BTC-TEPA 对于  $\text{CO}_2$  的吸附情况与吸附过程中的物理吸附和化学吸附的作用力所占比重有关, 在两者呈负相关的趋势下, 在某点上可以获得最好的吸附结果。即: 负载量增加前期, 化学吸附作用增加, 占据主导地位, 吸附量也在增加; 后期, 物理吸附作用不断减弱, 其影响占据主导地位, 加之材料孔道堵塞严重, TEPA 无法与  $\text{CO}_2$  分子充分接触产生足够的化学吸附作用力, 吸附量开始减小。根据 SA-Cu-BTC 复合材料的孔径大小, 本文选择了 11% 质量比的胺负载量, 保证了其处于化学吸附作用力占据主导优势的区间内。

表 3 其他多孔材料对  $\text{CO}_2$  的吸附情况  
Table 3 Adsorption of  $\text{CO}_2$  by other porous materials

原材料	负载情况						参考文献
	负载物	负载量/%	最优负载量/%	负载孔径/nm	温度/%	$\text{CO}_2$ 吸附容量	
SBA-15	TETA	20, 30, 40, 50	30	11.090	100	0.97 mmol/g	[37]
多孔 $\text{SiO}_2$	TEPA	100	—	3.280	75	3.14 mmol/g	[38]
MIL-101	PEHA	22.8, 45.6, 68.4	45.6	—	100	58.99 mg/g	[39]
$\text{SiO}_2$ 气凝胶	APTES	50	—	12.380	—	52.4 $\text{cm}^3/\text{g}$	[40]
SBA-15@MIL-101	TEPA	30, 50, 70	50	7.751	150	2.02 mmol/g	[41]
SA-Cu-BTC	TEPA	11	—	3.418	250	3.19 mmol/g	本文

### 2.3 基于吸附动力学的吸附机理分析

为了进一步分析材料对  $\text{CO}_2$  的吸附过程, 采用准一阶、准二阶和 Avrami 分数阶动力学模型分析样品材料的吸附结果, 用于描述吸附剂的吸附动力学性能。一般而言, 准一级模型一般适用于描述吸附剂在较低表面覆盖率下的物理吸附, 且不考虑化学键的作用, 而准二阶模型主要用于描述化学吸附。Avrami 分数阶动力学模型多被用来描述反应过程中随机成核, 核后续生长等过程, 可用于解释吸附剂表面的复杂吸附机制。Avrami 指数  $n_A$  在理论上与成核机理、生长方式等因素相关, 是一个数值为 1~4 的整数, 但在实际应用过程因各种外界因素  $n_A$  不一定是整数。

图 12 为吸附试验及吸附动力学模型拟合, 表 4 为模型计算参数。可以看出, 准一阶动力学模型对于  $\text{SiO}_2$  气凝胶、Cu-BTC 和 SA-Cu-BTC 三条吸附曲线的拟合度较高, 说明这 3 种材料对  $\text{CO}_2$  的吸附都是以物理吸附为主。而 SA-Cu-BTC-TEPA 的吸附试验结果 Avrami 分数阶动力学模型的决定系数  $R^2$  相对较高, 为 0.99, 其次为准一阶动力学模型, 为 0.97, 说明 SA-Cu-BTC-TEPA 对  $\text{CO}_2$  的吸附既受到表面扩散的控制发生物理吸附, 又受到气固界面上化学

反应的控制进行化学吸附, 材料对  $\text{CO}_2$  的吸附是一个复杂的物理和化学相互作用的过程, 且以物理吸附为主。从 Avrami 分数阶模型得到的动力学参数可以看出, 其 Avrami 指数  $n_A=1.9$ , 是 1 与 2 之间的非整数。根据 Avrami 分数动力学模型理论, 当  $n=1$  时结晶为异相成核的一维生长, 当  $n=2$  时结晶为均相成核的一维生长。也就是说, SA-Cu-BTC-TEPA 对  $\text{CO}_2$  的吸附不是仅发生在吸附剂表面的单层吸附, 而是非均质的多层吸附, 在吸附剂的不同区域, 对  $\text{CO}_2$  吸附的概率不同。

对比材料结构表征和吸附性能试验结果, 结合吸附动力学模型分析, 发现材料的吸附能力是基于其表面的物理和化学性质, 表现为吸附剂和吸附质之间的相互作用力, 也就是物理和化学吸附作用力。一般而言, 材料的吸附性能受比表面积、负载基团和孔隙结构影响。根据材料物相、形貌和孔结构分析, 证明复合材料同样具有稳定的骨架结构和优秀且适合气体吸附的孔道特征。红外分析表示 TEPA 改性复合材料成功, 众所周知, 适量的胺改性不会过度改变材料的结构, 且会在增加酸性气体化学吸附作用力的基础上使得材料的微孔体积进一步增加<sup>[41]</sup>, 所

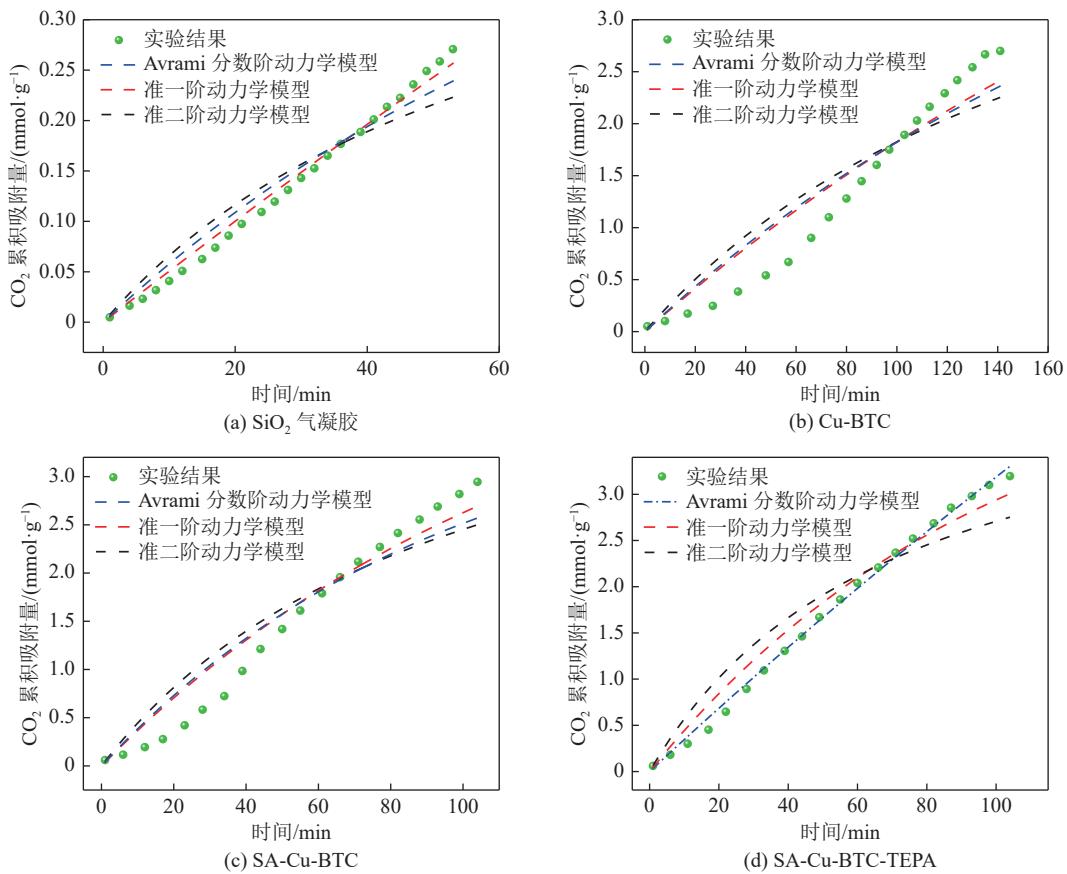


图 12 试验结果及动力学模型计算结果

Fig.12 Experimental results and dynamic model calculation results

表 4 吸附动力学模型计算参数

Table 4 Calculation parameters of adsorption kinetics model

样品	吸附量/ (mmol·g⁻¹)	$R^2$			$k_2$			$q_e$			$n_A$
		准一阶	准二阶	Avrami	准一阶	准二阶	Avrami	准一阶	准二阶	Avrami	
SiO <sub>2</sub> 气凝胶	0.27	0.99	0.92	0.96	0.002	0.03	0.01	2.55	0.5	0.5	1
Cu-BTC	2.70	0.92	0.86	0.91	0.003	0.001	0.005	6.50	5.28	5.00	1.2
SA-Cu-BTC	2.95	0.95	0.90	0.93	0.008	0.002	0.007	4.77	4.94	3.90	1.5
SA-Cu-BTC-TEPA	3.20	0.97	0.91	0.99	0.01	0.003	0.001	4.65	4.65	5.14	1.9

以 SA-Cu-BTC-TEPA 表现出良好的吸附试验结果和模拟结果。

### 3 结 论

1) Cu-BTC 与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶两者复合产生协同效应, 复合材料 SA-Cu-BTC 具有 726.431 m<sup>2</sup>/g 的高比表面积和 570.781 m<sup>2</sup>/g 的微孔比表面积, 平均孔径为 3.418 nm, 具有丰富的介孔及微孔的分级孔复合结构, 解决了常见多孔介质吸附 CO<sub>2</sub> 传质阻力的问题, 提高了材料的吸附容量。

2) 使用 TEPA 对 SA-Cu-BTC 进行浸渍改性得到改性材料 SA-Cu-BTC-TEPA, 利用有机胺与 CO<sub>2</sub>

之间的酸碱相互作用引入化学吸附作用力, 其在常温常压条件下的 CO<sub>2</sub> 吸附量可达 3.20 mmol/g, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性系数高达 40.8, 经过 10 次 CO<sub>2</sub> 吸附循环后, 吸附容量仅下降 14%, 吸附性能得到进一步提升。

3) TEPA 中伯胺与仲胺基团与单 CO<sub>2</sub> 分子相互作用时的结合能分别为 9.16 kJ/mol 和 12.47 kJ/mol, 两者反应都会生成氨基甲酸盐, 但其中伯胺与 CO<sub>2</sub> 分子的结合构型更加稳定, 在进一步减少碱性吸附空位存在时两者的平均结合能增加至 18.49 kJ/mol, 达到更稳定的吸附构型。

4) SA-Cu-BTC-TAPA 的吸附试验结果与 Av-

rami 分数阶动力学模型拟合相关系数为 0.99, 证明其对  $\text{CO}_2$  的吸附是一个复杂的物理和化学相互作用的过程, 且以物理吸附为主。Avrami 指数  $n_A=1.9$ , 说明吸附过程不是发生在吸附剂表面的单层吸附, 而是非均质的多层吸附。

#### 参考文献(References):

- [ 1 ] HAJIYEV N, ABDIMOMYNOVA A, TRUKHAN D. Global and local aspects of world energy consumption: forecast and risks[J]. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Energy*, 2023, 176(4): 197–214.
- [ 2 ] ZHAO J, JIANG Q Z, DONG X C, et al. How does industrial structure adjustment reduce  $\text{CO}_2$  emissions? Spatial and mediation effects analysis for China[J]. *Energy Economics*, 2022, 105: 105704.
- [ 3 ] YU J N, TANG Y M, CHAU K Y, et al. Role of solar-based renewable energy in mitigating  $\text{CO}_2$  emissions: evidence from quantile-on-quantile estimation[J]. *Renewable Energy*, 2022, 182: 216–226.
- [ 4 ] KHEZRI M, HESHMATI A, KHODAEI M. Environmental implications of economic complexity and its role in determining how renewable energies affect  $\text{CO}_2$  emissions[J]. *Applied Energy*, 2022, 306: 117948.
- [ 5 ] TOMPKINS E L, AMUNDSEN H. Perceptions of the effectiveness of the United Nations Framework Convention on Climate Change in advancing national action on climate change[J]. *Environmental Science & Policy*, 2008, 11(1): 1–13.
- [ 6 ] 王科, 李思阳. 中国碳市场回顾与展望(2022)[J]. 北京理工大学学报(社会科学版), 2022, 24(2): 33–42.
- WANG Ke, LI Siyang. China's carbon market: reviews and prospects(2022)[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition)*, 2022, 24(2): 33–42.
- [ 7 ] JIANG K, ASHWORTH P, ZHANG S Y, et al. China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: a critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109601.
- [ 8 ] ATWOLI L, BAQUI A H, BENFIELD T, et al. Call for emergency action to limit global temperature increases, restore biodiversity, and protect health[J]. *The Western Journal of Emergency Medicine*, 2021, 385(12): 1134–1137.
- [ 9 ] 关蕴奇, 姜勇刚, 冯军宗, 等. 无机纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 429–434.
- GUAN Yunqi, JIANG Yonggang, FENG Junzong, et al. Research progress on inorganic fiber reinforced silica aerogel insulation composites[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(S1): 429–434.
- [ 10 ] 李明明, 王坤杰, 张晓虎. 纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 19–21.
- LI Mingming, WANG Kunjie, ZHANG Xiaohu. Research progress on fiber reinforced silica aerogel composites[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(3): 19–21.
- [ 11 ] ZHANG Z, FEI Z F, ZHAO S, et al. Enhanced  $\text{CO}_2$  adsorption property of amine *in situ* hybrid  $\text{SiO}_2$  aerogels by the incorporation of micropores[J]. *Materials Letters*, 2023, 337: 133942.
- [ 12 ] 吴婷婷. 聚酰亚胺复合气凝胶的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022; 4–6.
- WU Tingting. Fabrication and properties of polyimide composite aerogels[D]. Shanghai: Donghua University, 2022; 4–6.
- [ 13 ] MU Y Q, WANG T, ZHANG M, et al.  $\text{CO}_2$  high-temperature sorbent (Al, Fe, Ti)  $\text{CO}_2$ -doped  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  from fly ash-derived  $\text{SiO}_2$  aerogel: *in situ* synthesis, enhanced capture ability and long cycle stability[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 239: 107533.
- [ 14 ] LINNEEN N N, PFEFFER R, LIN Y S.  $\text{CO}_2$  adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 190–197.
- [ 15 ] LEE H, OH J, KOO J Y, et al. Hierarchical metal-organic aerogel as a highly selective and sustainable  $\text{CO}_2$  adsorbent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(41): 46682–46694.
- [ 16 ] 霍晓文, 于守武, 肖淑娟, 等. 金属有机框架材料在吸附分离领域的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(7): 10–20.
- HUO Xiaowen, YU Shouwu, XIAO Shujuan, et al. Research progress of metal-organic framework materials in adsorption separation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(7): 10–20.
- [ 17 ] BORRÁS A, ROSADO A, FRAILE J, et al. Meso/microporous MOF@graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical  $\text{CO}_2$  technology[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 335: 111825.
- [ 18 ] SHALYGIN A S, NUZHIN A L, BUKHTIYAROVA G A, et al. Preparation of HKUST-1@silica aerogel composite for continuous flow catalysis[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84(3): 446–452.
- [ 19 ] HUANG C, CAI B, ZHANG L H, et al. Preparation of iron-based metal-organic framework @cellulose aerogel by *in situ* growth method and its application to dye adsorption[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 297: 122030.
- [ 20 ] JIANG M, LI H Z, ZHOU L J, et al. Hierarchically porous graphene/ZIF-8 hybrid aerogel: preparation,  $\text{CO}_2$  uptake capacity, and mechanical property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 827–834.
- [ 21 ] LIU T, ZHANG X B, GU A P, et al. In-situ grown bilayer MOF from robust wood aerogel with aligned microchannel arrays toward selective extraction of uranium from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134346.
- [ 22 ] YE X L, SUN H J, GAO S, et al. Kinetic model of organics degradation of reverse osmosis concentrate by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  processing[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 170: 052044.
- [ 23 ] MOUSSOUT H, AHLAFI H, AAZZA M, et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models[J]. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2018, 4(2): 244–254.
- [ 24 ] QIN C, JIANG Y D, ZUO S Y, et al. Investigation of adsorption kinetics of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on shale exposure to supercritical  $\text{CO}_2$ [J]. *Energy*, 2021, 236: 121410.
- [ 25 ] 王逸飞. 二氧化硅气凝胶负载过渡金属氧化物催化分解氧化亚

- 氮的研究 [D]. 北京: 北京石油化工学院, 2023: 38–40.
- WANG Yifei. Catalytic decomposition of nitrous oxide by transition metal oxides supported on silica aerogel[D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2023: 38–40.
- [26] 杨宝拴. Cu-BTC 及其改性前驱体衍生铜基氧化物催化剂低温 NH<sub>3</sub>-SCR 性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022: 28–37.
- YANG Baoshuan. Investigation on low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance of copper-based oxide catalyst derived from Cu-BTC and its modified precursor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022: 28–37.
- [27] ZHANG H, LIU J L, ZHU S Z. Preparation and characterization of alumina-coated hollow quartz fiber reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogel composite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)* 2022, 37(3): 324–330.
- [28] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376–384.
- HE Yusheng, LI Zhong, XI Hongxia, et al. Research progress of gas-solid adsorption isotherms[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(4): 376–384.
- [29] BUTTERSACK C. Modeling of type IV and V sigmoidal adsorption isotherms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(10): 5614–5626.
- [30] 杨晨, 温月丽, 王斌, 等. 前驱体结构及 Cu 含量对 CuFe 基催化剂 CO<sub>2</sub> 加氢制 C<sub>2+</sub> 醇性能的影响 [J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2022, 47(4): 32–40.
- YANG Chen, WEN Yueli, WANG Bin, et al. Effect of precursor structure and Cu content on performance of CuFe-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2+</sub> alcohol[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2022, 47(4): 32–40.
- [31] 李叶, 殷喜平, 朱玉霞, 等. 催化裂化催化剂比表面积的测定 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(6): 1053–1060.
- LI Ye, YIN Xiping, ZHU Yuxia, et al. Test method for specific surface area of FCC catalyst[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2017, 33(6): 1053–1060.
- [32] DOURBASH A, MOTAHLARI S, OMRANPOUR H. Effect of water content on properties of one-step catalyzed silica aerogels via ambient pressure drying[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 405: 135–140.
- [33] 付菁菁, 何春霞, 陈永生, 等. 纳米纤维素增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶力学性能与微观结构 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2593–2599.
- FU Jingjing, HE Chunxia, CHEN Yongsheng, et al. Mechanical properties and microstructure of SiO<sub>2</sub> aerogel reinforced with celulose nanofibrils[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2593–2599.
- [34] TODARO M, ALESSI A, SCIORTINO L, et al. Investigation by Raman spectroscopy of the decomposition process of HKUST-1 upon exposure to air[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 2016: 8074297.
- [35] 王凤康. Cu-BTC 为前驱体制备催化剂及其对甲苯的催化氧化研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019: 18–34.
- WANG Fengkang. Study on preparation of catalyst by Cu-BTC as precursor and its catalytic oxidation of toluene[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019: 18–34.
- [36] 乔春珍, 王宝利, 肖云汉. 钙基 CO<sub>2</sub> 吸收剂循环活性衰减原因初探 [J]. *化工学报*, 2010, 61(3): 720–724.
- QIAO Chunzhen, WANG Baoli, XIAO Yunhan. Activity decline of Ca-based CO<sub>2</sub> absorbent in repetitive calcination-carbonation[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(3): 720–724.
- [37] 魏建文, 和凯凯, 孟令硕, 等. TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4447–4452.
- WEI Jianwen, HE Kaikai, MENG Lingshuo, et al. Effects of TEPA/TETA-modified SBA-15 on CO<sub>2</sub> adsorption properties[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(9): 4447–4452.
- [38] 杨小强, 丁玉栋, 李晓强, 等. 四乙烯五胺改性多孔二氧化硅制备及 CO<sub>2</sub> 吸附性能 [J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3511–3517.
- YANG Xiaoqiang, DING Yudong, LI Xiaoqiang, et al. Preparation of TEPA-functionalized porous silica nanoparticles and its CO<sub>2</sub> adsorption ability[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(9): 3511–3517.
- [39] 王晓光, 刘岱, 陈绍云, 等. 五乙烯六胺改性金属有机骨架材料 MIL-101(Cr) 对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(4): 484–490.
- WANG Xiaoguang, LIU Dai, CHEN Shaoyun, et al. Performance of pentaethylenhexamine modified MIL-101(Cr) metal-organic framework in CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(4): 484–490.
- [40] CUI S, YU S W, LIN B L, et al. Preparation of amine-modified SiO<sub>2</sub> aerogel from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(2): 455–461.
- [41] ZHOU G, YANG S A, TIAN Y C, et al. Adsorption application of tetraethylenepentamine (TEPA) modified SBA-15@MIL-101(Cr) in carbon capture and storage (CCS) [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 344: 112232.