MIL-101(Cr)/GO 复合吸附剂的 O₂/N₂ 分离性能研究

刘洋^{a,b} 夏潇潇^{a,b} 谭媛元^{a,b} 李松^{*,a,b}

(^a 华中科技大学能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室 武汉 430074)

(^b 华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院 武汉 430074)

摘要 变压吸附(PSA)制取 O₂ 的核心是吸附剂。近年来,金属有机骨架(MOFs)被认为是一种具有广阔应用前景的新型吸附剂。通过水热法制备了 MIL-101(Cr)/氧化石墨烯(GO)。结果表明, MIL-101(Cr)/GO-15 具有更高的比表面积(3486 m²·g⁻¹)和更大的孔体积(2.39 cm³·g⁻¹),因此也表现出更高的 O₂ 吸附量(0.54 mmol·g⁻¹)。进一步根据理想吸附溶液理论(IAST)预测了其在 O₂/N₂ 体积比为 1:4 混合气体中的 O₂/N₂ 选择性为 1.2,相比 MIL-101(Cr)提高了 17.65%。同时, MIL-101(Cr)/GO-15 的循环利用性能更佳,经过三次 O₂ 吸附脱附循环后,依然拥有高达 80%的 O₂ 吸附量,具有较好的循环再生性能。

关键词 O₂/N₂ 分离; 金属有机骨架; MIL-101(Cr)/GO; 循环再生性能

O₂/N₂ Separation Performance of MIL-101(Cr)/Graphene Oxide

Liu, Yang^{a,b} Xia, Xiaoxiao^{a,b} Tan, Yuanyuan^{a,b} Li, Song^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(^b China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The pressure-swing adsorption (PSA) technology is the promising approach for O₂/N₂ separation because of its low cost and facile manipulation, in which adsorbents dominate the separation performance. In recent years, metal-organic frameworks (MOFs) have been recognized as the most potential adsorbents in gas adsorption and separation due to their ultrahigh surface area. In this work, MIL-101(Cr) with different weight percentages of graphene oxide (5%, 15% and 35%) was prepared by growing MIL-101(Cr) on pre-synthesized GO materials. The final product was activated under vacuum at 180 °C for 12 h. Structure characterization of different MIL-101(Cr)/GO composites revealed that MIL-101(Cr)/GO-15 with 15% GO additive exhibited the highest specific surface area (3486 m²·g⁻¹) and pore volume (2.39 cm³·g⁻¹) compared with pristine MIL-101(Cr) and the composites with 5% and 35% GO additives. The high surface area and pore volume are beneficial for the O₂ uptake of MIL-101(Cr)/GO-15. Compared with the O₂ uptake of MIL-101(Cr)/GO-5 (0.35 mmol·g⁻¹) and MIL-101(Cr)/GO-35 (0.31 mmol·g⁻¹), MIL-101(Cr)/GO-15 exhibited the highest uptake of 0.54 mmol·g⁻¹. Further pore size distribution analysis demonstrated that the enhanced O₂ uptake of MIL-101(Cr)/GO-15 can be ascribed to its increased fraction of mesopores. On the other hand, O₂/N₂ selectivity of different MIL-101(Cr)/GO composites was also calculated according to ideal adsorbed solution theory (IAST), from which it was found that MIL-101(Cr)/GO-15 displayed the highest O₂/N₂ selectivity (1.2) in a binary gas mixture with the volume fraction of O₂/N₂=1/4. Compared with pristine MIL-101, O₂/N₂ selectivity of MIL-101(Cr)/GO-15 was increased by 17.65%. Recyclability is one of the most important criteria to evaluate the gas adsorption performance of adsorbents. Therefore, the recyclability of MIL-101(Cr)/GO-15 was tested by measuring the O₂ adsorption and desorption isotherms for three cycles. It was revealed that 80% of O₂ uptake of MIL-101(Cr)/GO-15 was remained after three adsorption/desorption cycles, implicating the outstanding recyclability of MIL-101(Cr)/GO-15.

Keywords O₂/N₂ separation; metal-organic framework; MIL-101(Cr)/GO; recyclability

1 引言

氧气(O₂)是一种重要的工业原料,可以用于医疗、航天、军事和化工等领域^[1-4]。空气中含有 78%的氮气(N₂)和 21%的 O₂。因此,从空气中分离出 O₂(氮氧分离)

是获得 O₂ 的有效途径之一。目前,制取 O₂ 的方法中研究较多的是变压吸附(PSA)法。与低温精馏法相比,变压吸附法具有设备简单、成本较低、维护简便以及灵活性等优点^[5]。变压吸附法制得的 O₂ 纯度约为 95%,基本满足工业领域对氧气纯度的需求^[6]。变压吸附法的核

* E-mail: songli@hust.edu.cn

Received December 26, 2019; published February 21, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51672097) and the Double First-class Research Funding of China-EU Institute for Clean and Renewable Energy (No. ICARE-RP-2018-HYDRO-001).

项目受国家自然科学基金面上项目(No. 51672097)和中欧清洁与可再生能源学院双一流研究生教学平台培育基金(No. ICARE-RP-2018-HYDRO-001)资助。

心是吸附剂, 吸附剂的性能关乎 O_2 的分离效率. 传统的吸附剂有沸石和碳分子筛^[7], 但是其 O_2 吸附量和选择性较低. 随着研究的深入, 开发具有更高吸附量和选择性的新型吸附剂势在必行.

金属有机骨架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是由金属离子或团簇和有机配体自组装而成的一种长程有序的晶态多孔材料, 具有种类多、功能性强、孔隙率和比表面积大、晶体密度小以及孔尺寸可调控性强等优点, 在气体的吸附分离领域具有十分广阔的应用前景^[8-14]. 早期用于氮氧分离的两种金属有机骨架材料 MOF-177^[15] 和 UMCM-1^[16], 在 298 K、100 kPa 下呈现出较高的 O_2/N_2 选择性. 但两者的 O_2 吸附量均较低, 分别为 0.18 和 0.23 $mmol \cdot g^{-1}$. 研究者还发现开放金属位点可以提供更多的 O_2 吸附位点, 因此具有开放金属位点的 MOFs 具有更高的 O_2 吸附量^[17,18]. 实验中得到的具有 Co 和 Cr 开放金属位点的 Co(bppb)-bdc 和 $Cr_3(BTC)_2$ 在 298 K、100 kPa 下的 O_2 吸附量分别为 0.89 和 0.73 $mmol \cdot g^{-1}$, 较 MOF-177 和 UMCM-1 有明显提高. 理论计算也证实了开放金属位点有利于 O_2 吸附的结论. Verma 等^[10] 通过密度泛函理论研究了 O_2 和 N_2 与 $Fe_2(dobdc)$ 中 Fe 开放金属位点间的相互作用, 发现 O_2 和 $Fe_2(dobdc)$ 的结合强度远大于 N_2 . Parkes 等^[19] 也采用相同的计算方法发现具有过渡金属开放金属位点的 MOFs 具有更高的氧结合能. 然而, 具有开放金属位点的 MOFs 往往稳定性较差, 不利于工业应用.

MOFs 与其他功能材料复合是一种提高 MOFs 的 O_2 吸附性能的新方法. 研究发现直接将 Fe 离子引入 Cu-BTC 中得到的 Fe/Cu-BTC 复合材料较 Cu-BTC 在 298 K、100 kPa 下的 O_2 吸附量从 0.31 提高到了 0.37 $mmol \cdot g^{-1}$ ^[20]. 除此之外, 二茂铁也能提高 MOFs 的 O_2 吸附量. Zhang 等^[4] 将二茂铁与 MIL-101(Cr) 混合, 发现该复合材料在 298 K、100 kPa 下的 O_2 吸附量高达 2.02 $mmol \cdot g^{-1}$. 这是因为二茂铁可以通过 π 供体与缺电子的苯环相互作用, 在 MIL-101(Cr) 的孔隙内转化为可接近的、具有氧化还原活性的 Fe(II), 因此提高了 MIL-101(Cr) 的 O_2 吸附量. 尽管 Fe 离子和二茂铁负载能提高 MOFs 的 O_2 吸附量, 然而, 由于 Fe 离子和二茂铁与 O_2 相互作用过强导致 O_2 分子难以脱附, 因此 MOFs 的循环利用性差.

Herrera-Rodriguez 等^[21] 采用第一性原理研究了石墨烯/氮化镓复合材料表面的氧气吸附行为, 发现当氧原子占据石墨烯表面的环氧位置时, 更有利于氧气的吸附. 基于这一发现, 结合近年来 MOF/碳基复合材料的广泛关注^[22,23], MOF/石墨烯复合材料有望表现出良好的 O_2 吸附循环性能. 但是, 受石墨烯容易堆叠和 MOFs 难以附着的影响, MOF/石墨烯复合材料往往较 MOFs 表面积更低^[24], 不利于 O_2 吸附. 用氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)代替石墨烯制备得到的 MOF/GO 复合材料可以解决这一问题. GO 与石墨烯类似, 具有稳定二维

结构^[25]. 一方面, 用 Hummers 方法得到的 GO 悬浮液能使 GO 均匀地分散开, 提高了材料的分散性; 另一方面, 与石墨烯相比, GO 表面含有丰富的羰基、羧基、羟基以及环氧基等含氧官能团^[26-30], 提供了与 MOFs 相结合的配位点, 有利于 MOFs 的附着. 因此, MOF/GO 复合材料有望提高 O_2 吸附性能.

本工作选取了具有超高比表面积和孔体积的 MIL-101(Cr), 采用水热法合成了具有不同 GO 含量的 MIL-101(Cr)/GO 复合材料, 探究了该复合材料的 O_2/N_2 分离性能. 结果表明, MIL-101(Cr)/GO-15 在 298 K、100 kPa 的 O_2 吸附量为 0.54 $mmol \cdot g^{-1}$, 比 MIL-101(Cr) (0.46 $mmol \cdot g^{-1}$) 提高了 17.39%, 选择性也从初始的 1.02 增加到 1.20, 提高了 17.65%. 同时, 该复合材料具有良好的循环再生性能.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

利用粉末 X 射线衍射(PXRD)技术对所制备的复合材料进行了表征(图 1). 从图 1 可以看出实验合成的 MIL-101(Cr) 以及 MIL-101(Cr)/GO 与 MIL-101(Cr) 的理论 PXRD 谱图上主要特征峰的位置基本一致. 表明 MIL-101(Cr)/GO 复合材料保留了母体 MIL-101(Cr) 的晶体特征. 随着 GO 含量的增加, 峰的强度逐渐变弱, 表明过量的 GO 可能会影响 MIL-101(Cr) 晶体的生长^[31,32], 结晶度也随之降低. 更为明显的是, 由于复合材料中 GO 的分散度较好^[33], 因此 MIL-101(Cr)/GO 复合材料中均未观察到 $2\theta=11.4^\circ$ 处 GO 的特征峰.

图 1 MIL-101(Cr)、GO 以及 MIL-101(Cr)/GO 的 PXRD 谱图

Figure 1 Powder X-ray diffraction spectra (PXRD) of MIL-101(Cr), GO and MIL-101(Cr)/GO

图 2 为 GO、MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)/GO-15 的 SEM 谱图. 从图 2a 可以知道 GO 为无定形片层状结构, 且有许多褶皱. 图 2b 为 MIL-101(Cr) 的 SEM 谱图, 可以看到呈八面体的晶体. 在 MIL-101(Cr)/GO-15 的 SEM 谱图(图 2c)中可以发现片状无定形结构表面存在许多八面体的 MIL-101(Cr), 放大后更为明显(图 2d). 结合 GO 的

无定形片状结构,可以推断在 GO 的表面上附着了许多 MIL-101(Cr)晶体,这与 Liu 等^[33]所报道的结果是一致的。

图 2 (a) GO 的 SEM 谱图、(b) MIL-101(Cr)的 SEM 谱图和(c, d) MIL-101(Cr)/GO-15 在不同放大倍数下的 SEM 谱图

Figure 2 Scanning electron microscopy (SEM) image of (a) GO and (b) MIL-101(Cr), and (c, d) scanning electron microscopy (SEM) image of MIL-101(Cr)/GO-15 at different scales

图 S1 为 MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)/GO 以及 GO 在 77 K 的 N_2 吸附/脱附等温线。在低压区,等温线大幅上升,在 MOF 表面形成薄层,微孔被 N_2 分子填充。之后,由于表面发生多层吸附,等温吸附线慢慢平缓。随着压力的持续升高,毛细管冷凝现象的出现使得吸附曲线在高压区变得陡峭。吸附等温线的变化说明 MIL-101(Cr)及其复合材料中存在微孔和介孔^[34]。图 3 是根据骤冷固体密度函数理论(QSDFT)计算出来的 MIL-101(Cr)及 MIL-101(Cr)/GO 的孔径分布,均包含三种主要的孔径: 1.19, 1.76 和 3.20 nm。材料的结构参数如表 1 所示。可以看出,与 MIL-101(Cr)相比, MIL-101(Cr)/GO 的介孔孔容均增大。这可能是由于 GO 的含氧官能团与 MIL-101(Cr)不饱和金属位点之间的相互作用,在氧化石墨烯层与 MIL-101(Cr)晶体之间产生了新的孔隙^[35-37]。从孔径分布中可以发现 MIL-101(Cr)/GO 在 4~6 nm 之间出现了新的介孔,并且从图 2c 和 2d 也可以观察到在 GO 表面结合了许多 MIL-101(Cr)晶体。新介孔形成的同时会降低微孔孔容。因此,可以发现 GO 含量过少(5%)或过多(35%)都会降低材料的微孔孔容。而 MIL-101(Cr)/GO-15 (15% GO 添加剂)的微孔孔容几乎保持不变,这与孔径分布中 1.19 和 1.76 nm 处的微分孔容的大小是对应的。由于 MIL-101(Cr)/GO-5 与 MIL-101(Cr)/GO-35 微孔孔容的下降,造成两种材料比表面积的下降。而 MIL-101(Cr)/GO-15 的微孔孔容几乎保持不变,同时新出现的介孔增大了其比表面积。

图 3 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)/GO 的孔径分布(QSDFT)

Figure 3 Pore size distribution of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)/GO (QSDFT)

表 1 MIL-101(Cr)、GO 以及 MIL-101(Cr)/GO 的比表面积、总孔容、微孔孔容和介孔孔容

Table 1 Surface area, total pore volume, micropore and mesopore volume of MIL-101(Cr), GO and MIL-101(Cr)/GO

Sample	$A_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
		V_{total}	V_{meso}	V_{micro}
MIL-101(Cr)	3358	2.09	0.98	1.11
MIL-101(Cr)/GO-5	3291	1.99	1.00	0.99
MIL-101(Cr)/GO-15	3486	2.39	1.29	1.10
MIL-101(Cr)/GO-35	3010	2.48	1.60	0.88
GO	43	—	—	—

2.2 O_2 吸附性能

MIL-101(Cr)、GO 以及 MIL-101(Cr)/GO 在 298 K、0~100 kPa 之间的 O_2 吸附等温线如图 4 所示。可以观察到随着压力的上升, O_2 吸附量均呈现上升的趋势。100 kPa 时 GO 的 O_2 吸附量为 $0.30 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, 表明 GO 本身就可以吸附 O_2 。然而, 复合材料中只有 MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2 吸附量明显提高。100 kPa 时, MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2 吸附量为 $0.54 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, 较 MIL-101(Cr) ($0.46 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$) 提高了 17.39%。这是由于 MIL-101(Cr)/

图 4 MIL-101(Cr)、GO 以及 MIL-101(Cr)/GO 在 298 K、0~100 kPa 的 O_2 吸附等温线

Figure 4 O_2 adsorption isotherms of MIL-101(Cr), GO and MIL-101(Cr)/GO at 298 K, 0~100 kPa

GO-15 的微孔孔容几乎保持不变, 微孔更有利于小分子的吸附, 增加的比表面积提供了更多的 O_2 吸附位点, 同时增加的介孔孔容也有利于 O_2 分子的快速扩散与传输^[38]. 而微孔孔容和比表面积均下降的 MIL-101(Cr)/GO-5 与 MIL-101(Cr)/GO-35 提供的 O_2 吸附位点较少, 导致 O_2 吸附量与 MIL-101(Cr) 相比均降低.

以上所有材料中, MIL-101(Cr)/GO-15 具有最高的 O_2 吸附量. 其在 298 K、0~100 kPa 时 O_2 和 N_2 单组分的吸附等温线如图 5 所示. 可以观察到随着压力的增大, 曲线均呈现上升的趋势, 且 100 kPa 时 O_2 和 N_2 的吸附量达到最大, 分别为 0.54 和 0.44 $mmol \cdot g^{-1}$. MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2 吸附量明显高于 N_2 吸附量. 其余材料在 298 K、0~100 kPa 时 O_2 和 N_2 吸附等温线如图 S2 所示, 变化趋势和 MIL-101(Cr)/GO-15 一致. 表 2 列出了 MIL-101(Cr) 以及 MIL-101(Cr)/GO 在 298 K、100 kPa 的 O_2 和 N_2 吸附量, 发现 GO 的引入对 MIL-101(Cr) 的 N_2 吸附量的变化不大.

图 5 MIL-101(Cr)/GO-15 在 298 K、0~100 kPa 的 O_2 和 N_2 吸附等温线

Figure 5 O_2 and N_2 adsorption isotherms of MIL-101(Cr)/GO-15 at 298 K, 0~100 kPa

表 2 MIL-101(Cr) 以及 MIL-101(Cr)/GO 的 O_2 和 N_2 吸附量^a

Table 2 O_2 and N_2 adsorption capacities of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)/GO

Sample	Uptake/($mmol \cdot g^{-1}$)	
	O_2	N_2
MIL-101(Cr)	0.46	0.44
MIL-101(Cr)/GO-5	0.35	0.48
MIL-101(Cr)/GO-15	0.54	0.44
MIL-101(Cr)/GO-35	0.31	0.42

^a uptakes at 298 K and 100 kPa.

2.3 IAST 计算选择性

理想吸附溶液理论 (IAST) 是由 Myers 和 Prausnitz^[39] 在 1965 年开发的一种用于在相同温度下从单组分吸附等温线中预测多组分吸附等温线的方法. 首先测定了 298 K、0~100 kPa 时 O_2 和 N_2 的单组分吸附等温线, 再采用 Henry 模型 (Eq. 1) 对单组分吸附等温线进行拟合.

$$n_i^0(P) = K_H P \quad (1)$$

其中, K_H 为亨利系数, P 为压力, $n_i^0(P)$ 为纯组分 i 的吸附等温线方程. 再由 IAST 理论预测了 O_2/N_2 体积比为 1:4 的二元混合气体在 298 K、0~100 kPa 的吸附曲线. 最后, 通过 Eq. 2 计算选择性:

$$S = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (2)$$

其中, x_i 、 x_j 分别代表组分 i 、 j 在吸附相中的摩尔分数, y_i 、 y_j 分别代表组分 i 、 j 在气相中的摩尔分数.

计算得到的 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)/GO 复合材料的选择性如图 6 所示. 可以观察到 100 kPa 时 O_2/N_2 选择性由高到低依次为 MIL-101(Cr)/GO-15 (1.20)、MIL-101(Cr) (1.02)、MIL-101(Cr)/GO-5 (0.74) 以及 MIL-101(Cr)/GO-35 (0.73). 其中, MIL-101(Cr) 的 O_2/N_2 选择性在 1 附近. 而 MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2/N_2 选择性比 MIL-101(Cr) 提高了 17.65%, 这得益于 15% GO 掺杂量提高了 MIL-101(Cr)/GO-15 的介孔孔容和比表面积, 进而提高了其 O_2 吸附量. MIL-101(Cr)/GO-5 以及 MIL-101(Cr)/GO-35 的 O_2 吸附量较 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)/GO-15 降低, 导致其 O_2/N_2 选择性小于 1. 综上, MIL-101(Cr)/GO-15 既具有较高的 O_2 吸附量 (0.54 $mmol \cdot g^{-1}$), 又具有较高的 O_2/N_2 选择性 (1.20), 在 MIL-101(Cr) 及 MIL-101(Cr)/GO 复合材料中表现出最好的 O_2/N_2 分离效果.

图 6 MIL-101(Cr) 以及 MIL-101(Cr)/GO 在 O_2/N_2 体积比为 1:4 时的 IAST 选择性

Figure 6 IAST selectivity of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)/GO at O_2/N_2 volume ratio of 1:4

2.4 循环再生性能

循环再生性是评价吸附剂性能优劣的一项关键指标. 因此, 本工作探究了 MIL-101(Cr)/GO-15 的循环再生性能, 并对其 O_2 吸附量做了归一化处理. 结果发现 120 °C 真空预处理 24 h 后的 MIL-101(Cr)/GO-15 在 298 K、0~100 kPa 条件下, 每次 O_2 吸附完成后均可以将吸附的 O_2 脱附, 开始下一轮的 O_2 吸脱附循环. MIL-101(Cr)/GO-15 第二次循环的 O_2 吸附量仅比第一次循环减少 5.0%. 第三次循环中, MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2 吸附量较第一次循环仅下降了 20.0% (图 7), 即三次循环后

MIL-101(Cr)/GO-15 仍具有 80.0% 的初次 O_2 吸附量. 而 Zhang 等^[4]报道的 MIL-101(Cr)/二茂铁复合材料在三次循环后的 O_2 吸附量为 79.8%, 并且 MIL-101(Cr)/二茂铁每次吸附后都需要在 150 °C 条件下加热处理 1 h 后再进行下一次循环. Southon 等^[17]报道的 Co(bppb)-bdc 在 0.5 kPa 时 O_2 已经达到吸附饱和, 且由于化学吸附, 在低压区(0.5 kPa 以下)的 O_2 难以脱附. Murray 等^[18]报道的 $Cr_3(BTC)_2$ 虽然在三次循环后具有 82.7% 的 O_2 吸附量, 但是需要在 50 °C 下真空加热处理 48 h 后才能实现解吸附. 综合比较, MIL-101(Cr)/GO-15 表现出良好的循环再生性能.

图7 MIL-101(Cr)/GO-15 在 298 K、100 kPa 的 3 次 O_2 吸附量对比
Figure 7 Comparison of three O_2 adsorption capacities of MIL-101(Cr)/GO-15 at 298 K and 100 kPa

3 结论

选取了具有极高比表面积和孔体积的 MIL-101(Cr), 通过水热法成功制备了不同 GO 含量的 MIL-101(Cr)/GO 复合材料, 并探究了 MIL-101(Cr) 及 MIL-101(Cr)/GO 复合材料的 O_2 吸附性能和 O_2/N_2 分离性能. 其中, MIL-101(Cr)/GO-15 的 O_2 吸附量和 O_2/N_2 选择性最高, 分别为 $0.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.20, 相比 MIL-101(Cr) 分别提高了 17.39% 和 17.65%. 这可能与适量 GO 的引入所造成 MIL-101(Cr)/GO-15 比表面积和介孔孔容的增加有关. 此外, MIL-101(Cr)/GO-15 在吸附 O_2 后不需要额外地加热处理就能将吸附的 O_2 脱附, 且在三次循环后 O_2 吸附量仅较第一次循环下降 20%, 具有良好的循环再生性能.

4 实验部分

4.1 试剂

九水合硝酸铬($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%)、对苯二甲酸(H_2BDC , 99%)、硝酸钠($NaNO_3$, 99%)和石墨粉(325 目)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯度)、冰醋酸(CH_3COOH , 分析纯度)、双氧水(30%, 分析纯度)、无水乙醇(分析纯度)、高锰酸

钾($KMnO_4$, 分析纯度)、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)和浓盐酸(HCl , 37%)购自上海国药集团化学试剂有限公司. 以上试剂在使用前均未做任何处理.

4.2 材料制备

4.2.1 GO 的制备

参照 Hummers^[40]方法并稍做改动. 首先, 将装有 23 mL 浓硫酸的烧杯置于冰浴中冷却到 4 °C 以下. 之后, 将 1 g 石墨粉和 0.5 g 硝酸钠放入烧杯中, 冷却 1 h 后缓慢加入 3 g 高锰酸钾, 控制温度不超过 10 °C, 反应 2 h. 反应结束后将烧杯转移至 38 °C 的恒温水浴锅反应 30 min, 同时保持搅拌. 随后向上述所得混合溶液中缓慢加入 80 mL 去离子水, 搅拌的同时保持混合液温度在 95 °C 左右. 30 min 后加入 60 mL 去离子水终止反应, 然后加入 15 mL 双氧水(体积分数为 30%). 反应 15 min 后再加入 40 mL 盐酸溶液(体积分数为 10%). 低速离心洗涤以去除过量酸和副产品, 将洗涤后呈中性的氧化石墨分散于水中, 超声 40 min, 然后在 2500 r/min 的转速下离心 30 min, 上层液即 GO 悬浊液.

4.2.2 MIL-101(Cr)的制备

参照文献[41], 将 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (4.0 g, 10 mmol) 和 H_2BDC (1.66 g, 10 mmol) 加入装有 50 mL 去离子水的烧杯中得到混合物. 随后加入 0.58 mL 冰醋酸并将混合液在室温下超声 30 min. 然后, 将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬中, 密封反应釜并在 220 °C 下反应 8 h. 反应结束后, 待其自然冷却至室温, 可以得到绿色的固体, 并依次用去离子水、DMF 和乙醇各洗涤三次(每次 30 mL). 最终, 将所得到的绿色固体置于 180 °C 的真空干燥箱中 12 h, 即可得到活化后的 MIL-101(Cr).

4.2.3 MIL-101(Cr)/GO 的制备

将 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (4.0 g, 10 mmol)、 H_2BDC (1.66 g, 10 mmol) 以及 GO 同时加入到装有 50 mL 去离子水的烧杯中. 随后加入 0.58 mL 冰醋酸并将混合液在室温下超声 30 min. 然后, 将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬中, 密封反应釜并在 220 °C 下反应 8 h. 反应结束后, 待其自然冷却至室温, 可以得到绿色的固体, 并依次用去离子水、DMF 和乙醇各洗涤三次($30 \text{ mL} \times 3$). 最终, 将所得到的绿色固体置于 180 °C 的真空干燥箱中 12 h, 即可得到活化后的 MIL-101(Cr)/GO. GO 添加量分别为 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 质量的 5%、15% 以及 35%. 复合材料命名为 MIL-101(Cr)/GO- x , $x\%$ 代表 GO 的不同含量.

4.3 材料表征

粉末 X 射线衍射分析(PXRD)所用仪器为荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪. 采用 $Cu \text{ } \alpha$ 射线, 工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 2^\circ \sim 15^\circ$. 环境扫描电子显微镜分析(ESEM)所用仪器为荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜. 测试的加速电压为 20 kV, 样品在测试

前做喷金处理。场发射扫描电子显微镜分析(FSEM)所用仪器为荷兰FEI公司生产的Sirion 200型场发射扫描电子显微镜。测试的加速电压为5 kV,所有样品在测试前做喷碳处理。气体吸附分析所用仪器为美国康塔仪器公司生产的Autosorb iQ2型全自动气体吸附仪。样品质量为50~100 mg,所有样品测试前需在120 °C下真空预处理24 h。测试气体为N₂,在77 K下测得吸附/脱附等温线。采用Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算比表面积,计算时选取的相对压力范围为0.05~0.30。采用t-plot方法计算微孔容积。采用骤冷固体密度函数理论(QSDFT)方法分析孔径分布。

4.4 O₂和N₂吸附实验

利用全自动气体吸附仪(美国康塔仪器公司, Autosorb iQ2)测定298 K时O₂和N₂吸附等温线。测试压力范围为0~100 kPa。样品质量为50~100 mg,所有样品测定前均在120 °C条件下真空预处理24 h。

4.5 循环性能测试方法

利用全自动气体吸附仪(美国康塔仪器公司, Autosorb iQ2)连续测定三次298 K时O₂吸附脱附等温线,每次O₂吸附结束后等其脱附完成即可开始下一轮的O₂吸附脱附循环。测试压力范围为0~100 kPa。样品质量为50~100 mg,样品测定前在120 °C条件下真空预处理24 h。

致谢

感谢华中科技大学分析测试中心为本工作粉末X射线衍射和扫描电子显微镜测试所提供的支持。

References

- Townsend, J.; Braunschweig, N. M.; Vogiatzis, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 3315.
- Gulcay, E.; Erucar, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 3225.
- Demir, H.; Stoneburner, S. J.; Jeong, W. S.; Ray, D.; Zhang, X.; Farha, O. K.; Cramer, C. J.; Siepmann, J. I.; Gagliardi, L. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12935.
- Zhang, W.; Banerjee, D.; Liu, J.; Schaefer, H. T.; Crum, J. V.; Fernandez, C. A.; Kukkadapu, R. K.; Nie, Z.; Nune, S. K.; Motkuri, R. K.; Chapman, K. W.; Engelhard, M. H.; Hayes, J. C.; Silvers, K. L.; Krishna, R.; McGrail, B. P.; Liu, J.; Thallapally, P. K. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3572.
- Zanota, M. L.; Heymans, N.; Gilles, F.; Su, B. L.; Frere, M.; De Weireld, G. J. *Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 448.
- Hejazi, S. A. H.; Rajendran, A.; Sawada, J. A.; Kuznicki, S. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5993.
- Bian, S. J. *Liming Chem. Ind.* **1993**, *2*, 14. (边守军, 黎明化工, **1993**, *2*, 14.)
- McIntyre, S. M.; Shan, B.; Wang, R.; Zhong, C. W.; Liu, J.; Mu, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 9240.
- Tan, K.; Zuluaga, S.; Gong, Q.; Gao, Y.; Nijem, N.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2203.
- Verma, P.; Maurice, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28499.
- Wang, Y.; Yang, J. F.; Li, Z. J.; Zhang, Z. M.; Li, J. P.; Yang, Q. Y.; Zhong, C. L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 33432.
- Bian, L.; Li, W.; Wei, Z. Z.; Liu, X. W.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 304. (卞磊, 李炜, 魏振振, 刘晓威, 李松, 化学学报, **2018**, *76*, 304.)
- Liu, Z. L.; Li, W.; Liu, H.; Zhuang, X. D.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 324. (刘治鲁, 李炜, 刘昊, 庄旭东, 李松, 化学学报, **2019**, *77*, 324.)
- Yang, W. Y.; Liang, H.; Qiao, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 786. (杨文远, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2018**, *76*, 786.)
- Li, Y. W.; Yang, R. T. *Langmuir* **2007**, *23*, 12942.
- Mu, B.; Schoenecker, P. M.; Walton, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6467.
- Southon, P. D.; Price, D. J.; Nielsen, P. K.; McKenzie, C. J.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10885.
- Murray, L. J.; Dinca, M.; Yano, J.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856.
- Parkes, M. V.; Sava Gallis, D. F.; Greathouse, J. A.; Nenoff, T. M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6556.
- Sava Gallis, D. F.; Parkes, M. V.; Greathouse, J. A.; Zhang, X. Y.; Nenoff, T. M. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2022.
- Herrera-Rodríguez, F.; Martínez-Aguilar, E.; Guerrero-Sánchez, J.; Rodríguez, J. A.; Moreno-Armenta, M. G. *Surf. Sci.* **2019**, *690*, 121481.
- Yan, J.; Yu, Y.; Xiao, J.; Li, Y. W.; Li, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11768.
- Petit, C.; Levasseur, B.; Mendoza, B.; Bandoz, T. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *154*, 107.
- Liu, P.; Yan, C. X.; Ling, Z. C.; Zhu, E. F.; Shi, Q. N. *Mater. Rep.* **2016**, *30*, 39. (刘朋, 闫翠霞, 凌自成, 朱恩福, 史庆南, 材料导报, **2016**, *30*, 39.)
- Jiang, M.; Li, H. Z.; Zhou, L. J.; Xing, R. F.; Zhang, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 827.
- Su, H.; Du, Y.; Zhang, J. C.; Peng, P. P.; Li, S. H.; Chen, P. W.; Gozin, M.; Pang, S. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 32829.
- Pokhrel, J. W.; Bhorla, N.; Anastasiou, S.; Tsoufis, T.; Gournis, D.; Romanos, G.; Karanikolos, G. N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *267*, 54.
- Fu, D. Y.; Li, H. W.; Zhang, X. M.; Han, G. Y.; Zhou, H. H.; Chang, Y. Z. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *179*, 167.
- Zhou, H.; Zhang, J.; Zhang, J.; Yan, X. F.; Shen, X. P.; Yuan, A. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 12276.
- Zhou, H.; Liu, X. P.; Zhang, J.; Yan, X. F.; Liu, Y. J.; Yuan, A. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2161.
- Sun, X. J.; Xia, Q. B.; Zhao, Z. X.; Li, Y. W.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2014**, *239*, 228.
- Elsayed, E.; Wang, H. Y.; Anderson, P. A.; Al-Dadah, R.; Mahmoud, S.; Navarro, H.; Ding, Y. L.; Bowen, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *244*, 182.
- Liu, X. Q.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Liu, Y. J.; Yuan, A. H. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2564.
- Pourreza, A.; Askari, S.; Rashidi, A.; Fakhraie, S.; Kooti, M.; Alavi-jeh, M. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *71*, 311.
- Zheng, Y.; Chu, F. C.; Zhang, B.; Yan, J.; Chen, Y. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *263*, 73.
- Zhou, X.; Huang, W. Y.; Liu, J.; Wang, H. H.; Li, Z. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *167*, 99.
- Yan, J.; Yu, Y.; Ma, C.; Xiao, J.; Xia, Q. B.; Li, Y. W.; Li, Z. *Appl. Therm. Eng.* **2015**, *84*, 120.
- Petit, C.; Bandoz, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 149.
- Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1965**, *11*, 121.
- Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- Rallapalli, P. B. S.; Raj, M. C.; Senthilkumar, S.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C. *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2016**, *35*, 462.

(Zhao, C.)