

Mg-MOF-74的合成温度优化及其冶金煤气的碳捕集性能研究

梁永儒^{1,2}, 商伟竟^{1,2}, 赵鸣烁^{1,2}, 郭静怡^{1,2}, 刘霏申^{1,2}, 郑晨璐³, 张子硕³, 安海飞^{2*}, 王佳^{1*}

1. 石家庄学院地理科学与环境学院, 河北 石家庄 050035

2. 石家庄学院碳中和研究中心, 河北 石家庄 050035

3. 石家庄学院化工学院 / 生物医药学院, 河北 石家庄 050035

DOI:10.61369/ERA.2025100008

摘 要 : 本研究针对冶金煤气碳捕集环境, 采用水热法合成 Mg-MOF-74, 通过梯度实验系统探究了晶化温度 (95–155℃) 对其结构特性及气体吸附性能的影响。结果表明, 125℃为最佳晶化温度, 此时材料对冶金煤气主成分 CO₂、CO 和 N₂ 的吸附容量分别为 8.5 mmol/g、6.8 mmol/g 和 0.6 mmol/g (273 K, 1 bar)。尽管 Mg-MOF-74 对 CO₂ 和 CO 表现出较高的吸附容量, 但其 CO₂/CO 吸附选择性较低, 难以满足工业分离需求。这一发现为后续材料改性, 如开放金属位点调控或功能化修饰提供了明确方向, 同时也是实现冶金煤气梯级分离技术必须解决的关键问题。

关 键 词 : Mg-MOF-74; 晶化温度; 碳捕集; 冶金煤气

Optimisation of Synthesis Temperature for Mg-MOF-74 and Study on Its Carbon Capture Performance in Metallurgical Gas

Liang Yongru^{1,2}, Shang Weijing^{1,2}, Zhao Mingshuo^{1,2}, Guo Jingyi^{1,2}, Liu Peishen^{1,2}, Zheng Chenlu³, Zhang Zishuo³, An Haifei^{2*}, Wang Jia^{1*}

1. School of Geography Science and Environment, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, Hebei 050035

2. Carbon Neutrality Research Centre, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, Hebei 050035

3. School of Chemical Engineering/School of Biomedical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, Hebei 050035

Abstract : This study focused on the carbon capture environment of metallurgical gas and used the hydrothermal method to synthesise Mg-MOF-74. Through a gradient experimental system, the effects of crystallisation temperature (95–155℃) on its structural characteristics and gas adsorption performance were investigated. The results indicate that 125℃ is the optimal crystallisation temperature, at which the material exhibits adsorption capacities of 8.5 mmol/g, 6.8 mmol/g, and 0.6 mmol/g for the main components of metallurgical gas (CO₂, CO, and N₂) at 273 K and 1 bar. Although Mg-MOF-74 exhibits high adsorption capacities for CO₂ and CO, its CO₂/CO adsorption selectivity is low, making it unsuitable for industrial separation requirements. This finding provides a clear direction for subsequent material modification, such as regulating open metal sites or functionalising modifications, and is also a key issue that must be addressed to achieve metallurgical gas cascade separation technology.

Keywords : Mg-MOF-74; crystallisation temperature; carbon capture; metallurgical gas

引言

Mg-MOF-74^[1,2] 是一种经典的金属有机框架材料 (MOF), 由镁离子 (Mg²⁺) 与有机配体 2,5-二羟基对苯二甲酸通过配位键自组装形成。其独特的结构和高比表面积使其在气体吸附、储存和分离等领域具有重要应用价值^[3]。合成条件对 Mg-MOF-74 的结构、结晶

基金项目:

河北省污染源智能监控技术创新中心 (SJ2023098);

河北省应用技术大学研究会研究项目 (JY2025212);

2024 年度石家庄市社科专家培养项目 (2024zjpy40);

2025 年度石家庄市社科专家培养项目 (2025zjpy164, 2025zjpy173);

石家庄学院博士科研启动基金项目 (25BS016)。

通讯作者: 安海飞, 邮箱: 2412007@sjzc.edu.cn

共同通讯作者: 王佳, 邮箱: wangjia5745@sina.com

度、孔隙率和性能具有显著影响,尤其是合成晶化温度显著影响。本论文以水热法制备 Mg-MOF-74,通过梯度实验研究晶化温度合成条件对 Mg-MOF-74 吸附性能的影响,确定其最佳制备条件。同时,讨论本体材料 Mg-MOF-74 在冶金煤气工况下碳捕集的优缺点,以明确改进方向。

一、实验方案

(一) 实验化学试剂、气体及设备

本实验所用的药品为六水合硝酸镁、2,5-二羟基对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、无水甲醇、无水乙醇和去离子水,其中去离子水为石家庄学院实验室自制,其余为国药集团化学试剂有限公司购买,均无进一步提纯。

(二) 实验方法

优化 Mg-MOF-74 合成工艺,确定其最佳合成条件。首先通过查阅文献明确其水热法合成工艺^[4,5],然后确定合成工艺关键步骤,通过单因素变量法研究合成工艺对材料最终吸附性能的影响。

(1) Mg-MOF-74 水热法制备工艺

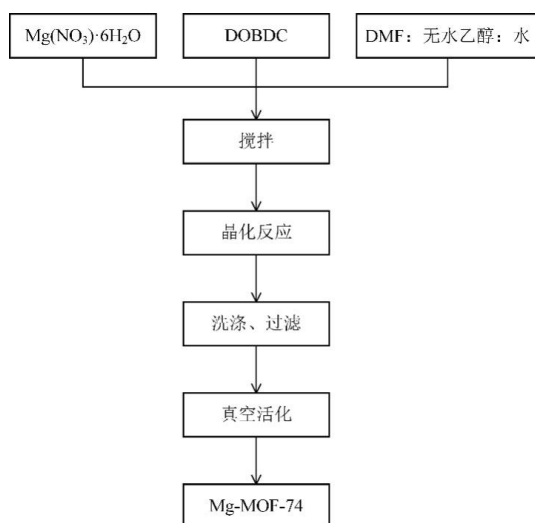


图1 Mg-MOF-74 制备技术路线图

Mg-MOF-74 材料水热合成方法如图1所示,主要由配料、晶化、洗涤和活化四部步组成。合成原料除了六水合硝酸镁和有机配体2,5-二羟基对苯二甲酸(摩尔比为3.3:1)外,还需N,N-二甲基甲酰胺、乙醇和去离子水组成的混合溶剂(体积比为15:1:1)。将原料和溶剂充分混合溶解放入反应釜在设计温度及自生压力下保持一段时间,合成初始 Mg-MOF-74 晶体。洗涤过程是用低沸点溶剂替换残留在初始晶体中的溶剂残留物^[6],一般是将初始 Mg-MOF-74 晶体置于洗涤溶剂中,每12小时换一次溶液持续三天。活化过程是在一定温度下的真空环境中将晶体中的残留物继续进一步清除,最后得到浅黄色多孔材料 Mg-MOF-74,将活性材料在真空下储存以备待用。

(2) 合成条件优化实验

如何优化反应条件,以期合成理想结构和性能的化合物,是

研究重点。在 Mg-MOF-74 合成工艺中,晶化温度显著影响 Mg-MOF-74 晶体结构,设置温度梯度(95℃、110℃、125℃、140℃、155℃)实验研究晶化温度对 Mg-MOF-74 吸附性能的影响。

二、实验结果

(一) 晶化温度对 Mg-MOF-74 的影响

晶化时间在一定程度上决定了晶体的生长过程,而晶化温度更直接的决定了金属离子是否能与有机配体发生配位反应^[7,8]。图2为不同晶化温度下 Mg-MOF-74 的 PXRD 图谱,其中由于 95℃ 时没有得到晶体产物,所以在图中没有显示。反应温度对金属有机骨架 MOF 的形成和结构有显著影响,直接影响反应热力学中的反应能量势垒,以及反应动力学中的反应速率。对于 Mg-MOF-74 的制备,95℃ 合成条件下提供的能量显然不足以克服反应能垒形成晶体产物。在晶化温度为 110℃、125℃ 和 140℃ 时,样品 PXRD 特征峰与文献报道的 Mg-MOF-74 的单晶衍射模拟特征峰(CCDC1863524^[9])保持一致,在 6.84°、11.86° 均出现了明显的衍射峰,分别对应晶体的(2-10)和(300)晶面,且 PXRD 图谱的杂峰很少,证明材料有完好的晶体结构,其中 125℃ 时特征峰强度最高。当晶化温度为 155℃ 时, PXRD 图谱在 10° 左右出现杂峰,可能是由于温度过高使溶剂的性质会发生一定程度的改变,晶体反应环境发生变化,配位形成其它杂质产物。所以,适宜的晶化反应温度对 Mg-MOF-74 的制备非常重要。

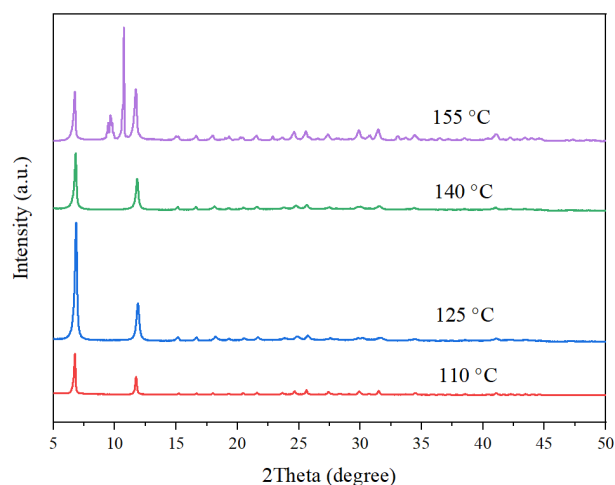


图2 不同晶化温度下 Mg-MOF-74 的 PXRD 图谱

图3为液氮温度下的 N₂ 吸附等温线,由此数据可计算得到各个样品的比表面积数值,见表1。110℃、125℃ 和 140℃ 时样品比表面积都保持较高水准,其中 125℃ 时最高,为 1021 m²/g,但当 155℃ 时样品比表面积急剧下降,同样由 CO₂ 吸附等温线上(图

4) 可以看到, 晶化温度 125 °C 时, CO₂ (273 K, 1 bar) 吸附容量最高, 达 5.3 mmol/g。因此, 综合 PXRD、比表面积及 CO₂ 吸附性能结果, 可以确定 Mg-MOF-74 的最佳晶化温度为 125 °C。

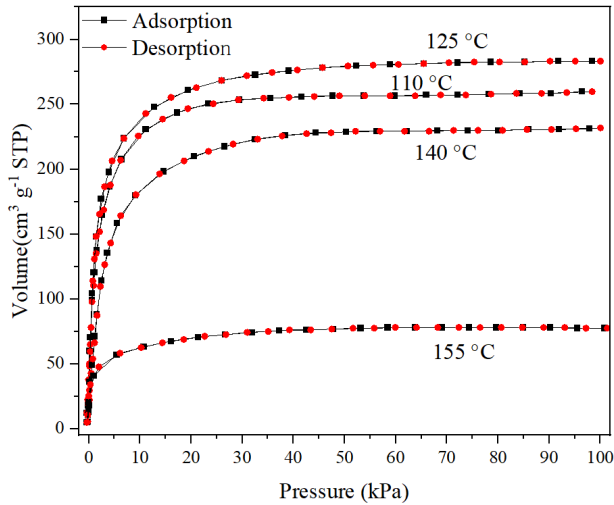


图3 不同晶化温度下 Mg-MOF-74 在 77 K 时的 N₂ 吸附等温线

表 1 不同晶化温度下 Mg-MOF-74 的比表面积

晶化温度/°C	110	125	140	155
BET 比表面积 m ² /g	944	1021	886	270

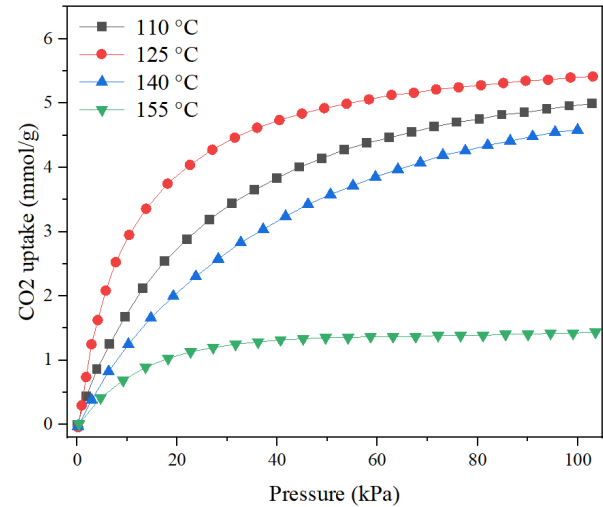


图4 不同晶化温度下 Mg-MOF-74 在 273 K 时的 CO₂ 吸附等温线

(二) 最佳条件下的样品表征

通过单因素变量法研究了 Mg-MOF-74 制备工艺对晶体结构和吸附性能的影响, 确定了最佳晶化温度, 结合参考文献制定整体制备工艺。参数如下: 晶化时间 24 h, 晶化温度 125 °C, 金属源与有机配体摩尔比为 3.3: 1, 反应物浓度为 0.04 mol/L, 甲醇溶液洗涤, 活化温度 200 °C。最佳工艺条件下材料的综合性能如下。

1. 官能团分析

图5是最佳条件下制备的 Mg-MOF-74 的傅里叶红外光谱图, 除了少量杂峰外, 包含有机配体 (DOBDC) 的全部官能团吸收峰, 以及有机配体与金属镁离子配位形成的 Mg-O 键吸收峰, 说明制备条件下晶体结构完整良好。其中 585 cm⁻¹ 和 490 cm⁻¹ 处峰值为 Mg-O 键吸收峰。892 cm⁻¹ 和 823 cm⁻¹ 吸收峰为有机配体苯环上的 C-H 伸缩振动峰, 苯环 C=C 双键吸收峰在 1425 cm⁻¹

处。配体 C=O 键吸收峰对应于 1580 cm⁻¹ 处, 但由于共轭效应产生微小移动, 1214 cm⁻¹ 处则为配体 C-O 键吸收峰。由于样品测试过程不可避免吸附水蒸气, 其中 3428 cm⁻¹ 对应水的 O-H 键伸缩振动峰。另外可能由于溶剂分子的残留, 检索出 C-N 键的吸收峰 (1123 cm⁻¹), 但强度很低, 说明样品活化较为彻底。具体 FTIR 光谱特征峰的归属在表 2 中列出。

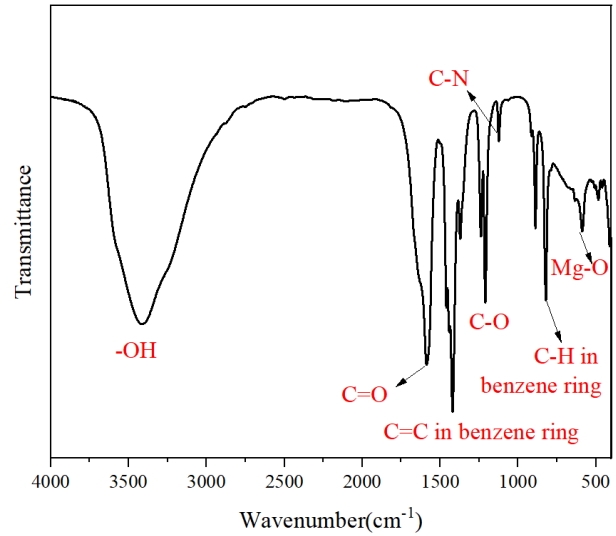


图5 Mg-MOF-74 的红外图谱

表 2 FT-IR 峰的位置 (cm⁻¹) 和归属

归属	-OH	C=O	C=C	C-O	C-N	C-H	Mg-O
位置 (cm ⁻¹)	3428	1580	1425	1214	1123	892 823	585 490

2. 最佳条件样品对冶金煤气主成分的吸附性能分析

冶金煤气主要是以 CO₂、CO 和 N₂ 为主的混合气体。吸附剂不仅要有较高的吸附容量, 还需具备较高的分离选择性, 才能应用于真实环境, 综合评判 Mg-MOF-74 在冶金煤气中碳捕集的应用潜力及改进方向。

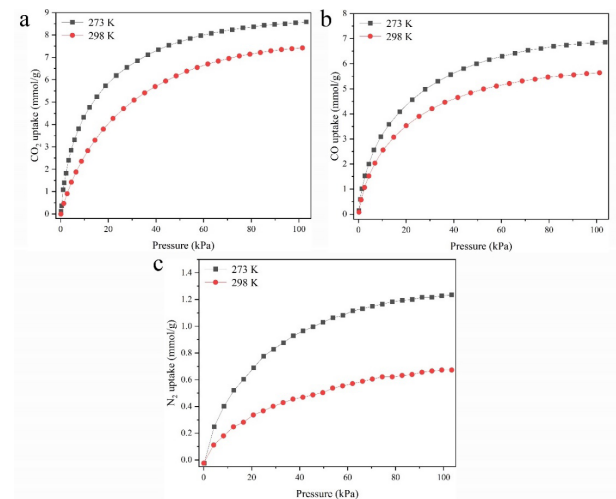


图6 Mg-MOF-74 在不同温度下对 (a) CO₂、(b) CO 和 (c) N₂ 吸附等温线

图6为 Mg-MOF-74 在 273K、298K 时对 CO₂、CO 和 N₂ 的吸附等温线。由于吸附过程是放热反应, 所以较低的温度有利于吸附容量的提高, 从图中可以看到, 在 273K 时气体的单体吸附容量都高于 298K 时的吸附容量。Mg-MOF-74 对 CO₂、CO 和 N₂

的吸附容量分别为 8.5 mmol/g、6.8 mmol/g 和 0.6 mmol/g。对 CO₂和 CO 的吸附容量较高，这是因为 CO₂和 CO 的四级矩较大 ($43 \cdot 10^{-27} \text{esu}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $15 \cdot 10^{-27} \text{esu}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，而 Mg-MOF-74 有又大量极性表面基团，产生了较强的结合能。一般认为吸附剂的最佳吸附热在 35 ~ 50 kJ/mol 较为合适，吸附热过低对应较低的吸附容量，吸附热过高则会影响脱附能耗。因此从实际应用的角度来说，Mg-MOF-74 样品吸附热一般在 40 kJ/mol，具有合适的吸附热，符合工况高吸附量低能耗的要求。但发现 Mg-MOF-74 对 CO₂和 CO 的吸附容量都较高，可预测其分离性能较差，为之后的研究工作指明了方向。

三、结论

本论文以水热反应合成 Mg-MOF-74，通过梯度实验探究了晶化温度条件对 Mg-MOF-74 晶体结构和吸附性能的影响，并确定了最佳合成条件，使其更加适合冶金煤气工况下的碳捕集；探究了 Mg-MOF-74 材料在冶金煤气环境中碳捕集的应用潜力，Mg-MOF-74 对 CO₂和 CO 的吸附容量较高 (8.5 mmol/g 和 6.8 mmol/g)，有利于高效吸附，但预测其 CO₂/CO 吸附选择性较低，不满足一般工业分离的要求，为后续改进提供了明确研究方向，也是实现冶金煤气梯级分离必须予以解决的关键问题。

参考文献

[1] 白皓, 刘奕杰, 安海飞, 等. 缺陷多级孔 Mg-MOF-74 的制备与 CO₂ 吸附性能 [J]. 工业加热, 2025, 54 (05): 1-5+15.

[2] 唐磊, 王振菲, 李聪利, 等. Co-MOF-74 和 Mg-MOF-74 的 CO 工作吸附容量及操作条件 [J]. 化工学报, 2025, 76 (05): 2279-2293.

[3] 李婕, 刘佳祥, 陶文铨, 等. 分子模拟研究 Mg-MOF-74 吸附工业废气中的 CS₂ [J]. 工程热物理学报, 2024, 45 (12): 3777-3782.

[4] 安海飞. 用于冶金煤气 CO₂ 捕集的吸附材料制备与分离性能研究 [D]. 北京科技大学, 2024. DOI:10.26945/d.cnki.gbjku.2024.000234.

[5] 纪茜, 刘伟, 肖天铸, 等. 镁合金表面 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层的制备及性能 [J]. 电镀与精饰, 2023, 45 (11): 32-39.

[6] 凌洁, 周安宁, 王文珍, 等. Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2023, 38 (12): 1379-1388.

[7] 宋修铎, 蔡哲, 李晓云, 等. Mg-MOF-74 在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能研究 [J]. 无机盐工业, 2022, 54 (02): 111-116. DOI:10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0326.

[8] 杨家佳, 丁玉栋, 廖强, 等. 合成前氨基改性 Mg-MOF-74 吸附分离 CO₂ 性能研究 [J]. 工程热物理学报, 2019, 40 (02): 435-441.

[9] HENKELIS S E, VORNHOLT S M, CORDES D B, et al. A single crystal study of CPO-27 and UTSA-74 for nitric oxide storage and release[J]. Crystengcomm, 2019, 21(12): 1857-1861.