

用于高效稳定吸附 CO₂ 的胺基功能化 MOF-808 开发及机理

沈 遥^{1,2}, 鲁恒霞², 潘幸迪², 叶杰旭^{1,2}, 赵景开^{1,2}, 张士汉^{1,2}

(1. 浙江工业大学 能源与碳中和科教融合学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:胺基功能化金属有机骨架具有孔隙率高、CO₂ 吸附容量大、抗水性好的优点,被认为是适用于燃煤烟气 CO₂ 捕集的吸附材料,但其表面胺基分子在高温脱附过程易发生团聚,导致吸附速率和吸附容量下降。采用物理浸渍将四乙烯五胺分子 (TEPA) 封装入 MOF-808 的孔道内,开发了一种胺基分子高度分散的胺基功能化吸附材料 TEPA@MOF-808。TEPA@MOF-808 的吸附容量相比 MOF-808 提高了 2.15 倍,吸附速率常数、吸附选择性分别提高了 13% 和 498%,10 次脱附循环后吸附容量仅下降 10.9%,说明基于 TEPA 的胺基功能化策略可显著提高 CO₂ 吸附性能和稳定性。热力学结果显示 TEPA@MOF-808 的等量吸附热仅为 40 kJ/mol,小于普遍认为的化学吸附门槛,¹³C 固体核磁和原位红外表征结果进一步揭示了其以物理吸附为主的吸附机理。

关键词:碳捕集; CO₂ 吸附; 胺基功能化金属有机骨架; 吸附动力学

中图分类号: X701; TQ424.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4772(2024)10-0078-11

Development and mechanism of amine-functionalized MOF-808 for efficient and stable CO₂ adsorption

SHEN Yao^{1,2}, LU Hengxia², PAN Xingdi², YE Jiexu^{1,2}, ZHAO Jingkai^{1,2}, ZHANG Shihan^{1,2}

(1. Science and Education Integration College of Energy and Carbon Neutralization, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The amine-functionalized metal-organic frameworks are regarded as promising adsorbents for capturing CO₂ from coal-fired flue gas due to their high porosity, large CO₂ adsorption capacity, and good water resistance. However, the aggregation of surface amine molecules during high-temperature desorption processes leads to a drop in both adsorption rate and uptake. In this study, a novel amine-functionalized adsorbent was developed by physically encapsulating tetraethylenepentamine molecules into the pores of MOF-808 (TEPA@MOF-808) through a simple impregnation method. Compared to pristine MOF-808, TEPA@MOF-808 exhibited a 2.15-fold increase in CO₂ adsorption uptake, along with enhancements of 13% in adsorption rate constant and 498% in adsorption selectivity. After 10 cycles, its adsorption uptake only decreased by 10.9%. Thermodynamic analysis revealed a low heat of adsorption of 40 kJ/mol, suggesting a physical adsorption mechanism. ¹³C SSNMR and in situ DRIFTS characterization further elucidated the CO₂ physisorption mechanism of TEPA@MOF-808.

Key words: carbon capture; CO₂ adsorption; amine-functionalization; adsorption kinetic

0 引 言

以煤为主的能源结构导致煤炭燃烧成为我国

CO₂ 排放的主要来源,约占全国 CO₂ 总排放的 6 成^[1]。为实现“双碳”目标,降低燃煤烟气 CO₂ 排放尤为重要。二氧化碳捕集利用与封存 (CCUS) 技术是

收稿日期: 2024-04-30; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS24043002

基金项目: 浙江省科技计划资助项目 (2023C03156); 国家自然科学基金资助项目 (U23A20677, 22022610, 52400137); 中国博士后科学基金资助项目 (2024T170805, GZC20232363)

作者简介: 沈 遥 (1994—), 男, 浙江德清人, 助理研究员, 博士。E-mail: yaoshen@zjut.edu.cn

通讯作者: 张士汉 (1983—), 男, 浙江嵊泗人, 教授, 博士。E-mail: shihanzhang@zjut.edu.cn

引用格式: 沈遥, 鲁恒霞, 潘幸迪, 等. 用于高效稳定吸附 CO₂ 的胺基功能化 MOF-808 开发及机理 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 78-88.

SHEN Yao, LU Hengxia, PAN Xingdi, et al. Development and mechanism of amine-functionalized MOF-808 for efficient and stable CO₂ adsorption [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 78-88.



主要的碳中和技术^[2-3], 碳捕集技术主要有吸收^[4-6]、吸附^[7-8]、膜分离^[9-10]等, 是当前化石能源低碳化利用的关键。其中吸附技术具有能耗低、腐蚀弱等优点, 一些具有高比表面积和孔隙率的多孔材料, 如碳材料^[11]、介孔硅^[12]和沸石^[13], 已被广泛用于燃煤烟气 CO₂ 捕集研究。

金属有机骨架 (MOFs) 是一类由无机金属中心与有机配体配位形成的多孔材料, 具有高孔隙率、可设计的二级结构、易于功能化等特点, 较碳材料、沸石分子筛等其他无机多孔材料有更出色的 CO₂ 吸附性能。精细的空间结构赋予了 MOFs 超高的吸附性能, CASKEY 等^[14]发现 Mg-MOF-74 存在大量活泼的开放金属位点, 室温常压下 CO₂ 吸附容量最高可达 8.0 mmol/g。但燃煤烟气中水或其他杂质进入孔道会影响 MOFs 晶格结构, 导致 CO₂ 吸附性能明显下降^[15]。已有研究表明, 向 MOFs 修饰高 CO₂ 亲和力的伯胺或仲胺基团, 如乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺等^[16-17], 不仅可大幅提升 CO₂ 吸附选择性, 还可在高湿条件下的燃煤烟气中进一步提升 CO₂ 吸附性能。然而胺基功能化 MOFs 在高温脱附过程中, 其表界面胺基分子易发生团聚, 导致吸附速率、吸附容量下降等问题。为此开发胺基分子高度分散的胺基功能化 MOFs 材料, 可实现高效稳定的燃煤烟气 CO₂ 捕集。

笔者选择热稳定性、化学稳定性优异的 MOF-808 作为载体^[18-19], 将四乙烯五胺分子 (TEPA) 作为功能化胺基分子, 基于范德华作用封装于 MOF-808 孔道中, 开发出胺基分子高度分散的 TEPA@MOF-808, 并系统考察了其 CO₂ 吸附容量、吸附选择性、吸附动力学与循环利用性, 且利用原位红外和¹³C 固体核磁推测可能的 CO₂ 吸附机理, 为高效稳定 CO₂ 吸附材料的开发提供理论指导。

1 试 验

1.1 试 剂

乙二胺 (99%)、二乙烯三胺 (99%)、三乙烯四胺 (99%) 和四乙烯五胺 (99%)、甲酸 (99%)、无水乙醇 (99.9%)、丙酮 (99.9%) 购于上海 Aladdin Ltd.; 氧氯化锆 (IV) 八水合物 (98%)、乙酸 (99%)、无水甲醇、氯化锆 (98%) 和 N,N'-二甲基甲酰胺 (99.5%) 购于国药公司, 上述药剂均为分析纯。高纯 N₂ (99.999%)、CO₂ (99.999%) 购于杭州今工物资有限公司。所用试剂、气体均未进行二次纯化。

1.2 样品合成

据 JIANG 等^[20-21]报道的方法, 通过八水合氯化

锆、H₃BTC、甲酸和 DMF 合成 MOF-808 载体。将 MOF-808 置于 80 °C 真空烘箱中去除水分, 确保干燥。将 0.4 mmol 选定的有机胺 (0.04 g EDA、0.04 g DETA、0.06 g TETA、0.08 g TEPA) 溶于 20 mL 甲醇中, 室温下搅拌 1 h, 确保充分溶解。将 0.2 g MOF-808 添加到有机胺甲醇溶液中, 并于 40 °C 下搅拌 6 h (封口膜开小口), 直至甲醇蒸发完全, 实现有机胺与 MOF-808 载体充分接触, 完成物理浸渍。得到淡黄色固体后, 利用乙醇洗去表面附着有机胺, 将其与 40 mL 乙醇混合并搅拌 1 h, 然后静置 6 h, 去除上清液。沉积物在 80 °C 鼓风烘箱中干燥, 至胺基功能化 MOF-808 材料完全干燥。所得胺基功能化 MOF-808 材料, 分别标记为 EDA@MOF-808、DETA@MOF-808、TETA@MOF-808 和 TEPA@MOF-808。

为了更好地阐明吸附机理, 本研究还合成了化学吸附对照组 TEPA@MOF-808/chem, 以对比其与 TEPA@MOF-808 在吸附 CO₂ 过程中的原位红外表征结果。具体合成步骤如下: 将 0.2 g MOF-808 载体加入到 20 mL 的 TEPA 甲醇溶液中, 在 40 °C 下搅拌 6 h, 直至甲醇完全蒸发。接着, 在未使用乙醇洗涤以去除表面附着的有机胺的情况下, 将样品在 80 °C 的鼓风烘箱中过夜干燥制得。相比之下, 对照组 TEPA@MOF-808/chem 的制备则省去了与乙醇混合搅拌并静置的步骤, 其他步骤保持一致, 以确保 MOF-808 表面充分暴露 TEPA 分子。

1.3 材料表征

1.3.1 TGA

TGA 表征选用热重分析仪 (TGA/DSC 3⁺, 瑞士 Mettler Toledo)。首先样品在 100 mL/min 的 N₂ 气流下以 10 °C/min 的升温速率加热至 80 °C 去除水氧, 在该温度下稳定 30 min 后, 记录此时质量为初始质量。随后样品再于 N₂ 气氛 (100 mL/min) 下以 10 °C/min 升温速率加热至 800 °C。通过过程失重情况确定组分, 并进行深度处理分析热分解数据, 进而确定胺基分子负载量。

1.3.2 BET

BET 表征选用比表面积分析仪 (ASAP2460, 美国 Micromeritics)。样品在 80 °C 干燥 6 h 后, 在 77 K 下测量其 N₂ 吸附等温线, 获得样品比表面积数据, 进而据非局部密度泛函理论 (Non-Local Density Functional Theory, NLDFT) 确定样品孔径分布和孔容积数据。

1.3.3 SEM

选用扫描电镜 (Sigma 300, 德国 Zeiss) 采集 FE-SEM 图像, 用场发射器作为电子源, 用

Everhart·Thornley 二次电子探测器进行图像采集, 电子加速电压 30 kV, 电子分辨率 1.3 nm@1kV。

1.3.4 XRD

选用 SmartLab 衍射仪采集 XRD 图像, 采用 Cu Ka 辐射 ($\lambda=1.5406 \times 10^{-10}$, 40 kV)。为了避免晶体取向的影响, 样品在测试时进行了接地处理。测试选择的 2θ 范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$, 分辨率为 0.01° 。

1.3.5 固体核磁共振 (SSNMR)

选用 Bruker Avance III 600WB 光谱仪的 3.2 mm 探针进行全固态魔角自旋 (MAS) 核磁共振实验。在实验中, ^{13}C 的 Larmor 频率为 242.8 MHz, MAS 速率为 15 kHz, 并将循环延迟设置为 2 s。使用了 $2.25 \mu\text{s}$ 的 902 脉冲长度, 以累积 16 个瞬态进行实验。在进行 ^{13}C 固体核磁实验之前, 样品需要经过 $^{13}\text{CO}_2$ 预吸附, 这一步骤需要重复操作 3 次。最后, 待样品平衡至少 30 min 后, 将其迅速装入 3.2 mm 转子中进行固体核磁测试。

1.3.6 FTIR

选用 Nicolet iS50 红外光谱仪进行 FTIR 图谱采集。25 °C 下在空气气氛中进行数据收集。将粉末样品研磨后与干燥的溴化钾混合, 压成透明薄片进行 FTIR 数据采集。液体有机胺的 FTIR 数据通过液体池进行数据采集, 采集条件为 4 cm^{-1} 分辨率 (64 次扫描)。

1.3.7 原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (In situ DRIFTS)

使用配备有 MCT/A 检测器的 Nicolet iS50 光谱仪进行操作。在 25 °C 下, 在红外背景下, 以 100 mL/min 的纯 N_2 气氛下进行数据收集。样品置于原位漫反射样品池中, 暴露于 CO_2 体积分数为 10% 的 CO_2/N_2 混合气中。气体流速维持在 100 mL/min, 每分钟采集一次光谱数据。采集条件为 4 cm^{-1} 分辨率 (64 次扫描)。

1.4 吸附性能测试

1.4.1 吸附容量

用 TGA/DSC 3⁺ 进行质量分析以确定 CO_2 吸附容量。在 20 mL/min 连续 N_2 流量下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将实验药品加热至 80°C 并保持 20 mL/min 的连续 N_2 流量 30 min, 以完成对实验药品的预处理。待样品自然冷却至 25°C 后, 记录下此时的实验药品质量为 m_1 (mg), 再以 20 mL/min 的流量通入 CO_2 , 通气时间持续 60 min, 通气结束后记录下此时的实验药品质量为 m_2 (mg)。单位质量固体吸附材料的 CO_2 吸附容量 (q , mmol/g) 计算公式如下。

$$q = \frac{m_2 - m_1}{44m_1} \times 1000 \quad (1)$$

1.4.2 IAST 选择性分析

IAST 选择性分析是指对实验材料在纯气体组分条件下的等温线拟合后, 以此为基础以计算该气体混合物中的不同组分在指定分压下的吸附容量, 进而计算得到该材料吸附选择性的方法。该方法最初由 PRAUSNITZ 等^[22] 提出, ZHANG 等^[23] 在 PRAUSNITZ 等人的研究基础上进一步用双位点 Langmuir-Freundlich 模型来对 CO_2 和 N_2 的纯组分等温线整体进行拟合, 计算公式下。

$$q = \frac{q_{m,C} b_C p^{n_C}}{1 + b_C p^{n_C}} + \frac{q_{m,N} b_N p^{n_N}}{1 + b_N p^{n_N}} \quad (2)$$

式中, p 为材料达到吸附平衡状态时的气体压力大小, kPa; $q_{m,C}$ 和 $q_{m,N}$ 分别为材料达到饱和吸附时 CO_2 和 N_2 的吸附容量, mmol/g; b_C 和 b_N 分别为纯 CO_2 和 N_2 的 Langmuir 等温线参数, kPa^{-1} ; n_C 和 n_N 分别为 CO_2 和 N_2 在实验数值与理想条件下的偏差。

根据 CO_2 和 N_2 纯气体组分条件下的拟合的等温线, 拟合曲线过程中所得的相关具体参数来计算气体的 IAST 吸附选择性, 记为 S , 计算公式下。

$$S = \frac{q_C/q_N}{p_C/p_N} \quad (3)$$

式中, p_C 和 p_N 分别为 CO_2 和 N_2 分压, kPa; q_C 和 q_N 分别为 p_C 和 p_N 分压下, 气相平衡吸附相中的吸附容量, mmol/g。

1.5 吸附热数据分析

由于固体吸附材料表明能量分布不均匀且孔道内吸附的气体分子间会相互作用, 吸附热的数据会随着吸附容量的变化而变化, 因此对吸附热数据的计算需对连续的吸附容量值进行分析。GARY 等^[24] 与 LINBO 等^[25] 依据热失重分析仪中的 DSC 数据结合吸附容量对吸附热数据 (Q_{st} , kJ/mol CO_2) 进行了计算, 计算公式如下。

$$Q_{st} = \frac{E(qM_{\text{CO}_2}/1000 + 1)}{q} \quad (4)$$

式中, E 为吸附材料的吸附焓, J/g; M_{CO_2} 为 CO_2 的摩尔质量, kg/mol。

对固体吸附材料的等量吸附热测量首先将实验药品置于 80°C 真空条件下, 对实验药品进行 2 h 的脱气预处理后, 将其放入比表面积分析仪对实验药品进行等温吸附数据测量, 在 273、298、323 K 下测量材料的 CO_2 吸附等温线, 再根据克劳修斯-克拉佩龙方程^[26-28], 将 $\ln P$ 和 $1/T$ 在不同 CO_2 吸附容量下的数据点进行线性拟合, 拟合后所获得的斜率即可用于确定固体吸附材料的等量吸附热。

1.6 动力学分析

吸附动力学研究可以揭示吸附机理, 研究吸附

材料和吸附质之间的相互作用关系, 探查限速步骤。对固液吸附动力学的研究, 常用的模型有 3 个, 分别是拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Avrami 模型^[29-31]。

拟一级动力学模型主要对应的是由表面扩散控制的吸附过程的研究, 本研究试验条件下一般用以描述 CO₂ 气体分子间以分子之间的范德华作用力为主导的物理吸附过程, 计算公式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

式中, q_e 为吸附平衡时的吸附容量, mmol/g; q_t 为 t 时刻时的吸附容量, mmol/g; k_1 为拟一级动力学模型吸附速率常数, min⁻¹; t 为吸附时间, min。

拟二级动力学模型是基于朗格缪尔吸附等温线方程而建立的假想模型, 该模型一般描述的气固界面吸附过程的主要控速步骤是以化学反应作为关键影响因素的吸附过程, 而此模型中的化学反应一般是指以吸附质与吸附材料间的化学反应, 其计算公式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (6)$$

式中, k_2 为拟二级动力学模型吸附速率常数, g/(mmol · min)。

研究表明拟一级动力学模型与拟二级动力学模型已可以较为准确地对应大多数的多孔吸附材料上发生吸附反应的过程, 并在目前报道的 CO₂ 吸附多孔材料动力学研究中广泛应用, 但这 2 个动力学模型仍然不能完全准确描述所有的吸附材料的动力学特性, 如有大表面与大孔径的气凝胶吸附材料, 比常见的多孔吸附材料的气-固吸附过程涉及更多、更复杂的传质反应, 气凝胶吸附材料的 CO₂ 吸附过程仅仅通过拟一级动力学模型或者是拟二级动力学模型并不能较为准确地对其进行科学解释。基于此实际应用状况, HEYDARI-GORJI 等^[32] 提出了修正的 Avrami 分数动力学模型, 该模型考虑了更多更复杂的气-固吸附途径, 包括且不限于颗粒内扩散、表面扩散、氨基基团之间的相互作用等复杂传质过程:

$$q_t = q_e - \frac{1}{\left[(n-1) \frac{k_{ma}}{m} t^m + q_e^{1-n} \right]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (7)$$

式中, k_{ma} 为修正的 Avrami 速率常数, gⁿ⁻¹ · mmol¹⁻ⁿ/min^m; m 和 n 为修正的 Avrami 指数。

2 结果和讨论

2.1 吸附材料微观形貌与结构特性

图 1 为材料的 TGA 分析示意。MOF-808 的分

解主要发生在 300、550 °C。图 2 显示了 MOF-808 和胺基功能化 MOF-808 材料的 DTG 曲线, 可以看出 MOF-808 材料有 3 个明显的失重峰。随着温度升高, 材料质量开始减少, 150 °C 前的轻微损失主要是由有机溶剂和材料表面吸附的水造成的, 第 2 个失重峰出现在约 300 °C 处, 是由羧基的断裂引起的。第 3 个峰约在 550 °C, 表明 MOFs 材料的骨架已经完全坍塌。有机胺分子的热解温度往往较低, 图 3 为 TEPA 的 TGA 分析示意, TEPA 在 120 °C 开始分解, 在 250 °C 左右彻底分解。因此, 对于胺基功能化 MOF-808 存在的 3 个失重峰, 认为 200 °C 左右的峰是负载在 MOF-808 表面的胺基分子, 在 300 ~ 400 °C 的峰是位于 MOF-808 孔道内的胺基分子热解峰, 同样位于 550 °C 的峰为 MOF-808 框架分解峰。改性后的 MOF-808 不存在羧基的热解峰。

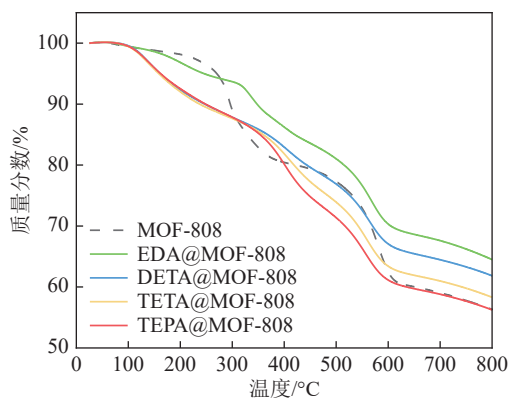


图 1 胺基功能化 MOF-808 的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curves of pristine MOF-808 and polyamine@MOF-808

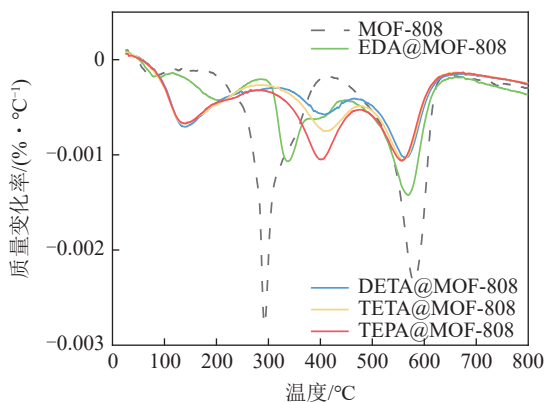


图 2 胺基功能化 MOF-808 的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of pristine MOF-808 and polyamine@MOF-808

而 TEPA@MOF-808 在 300 ~ 400 °C 的失重峰最高, 意味着大部分的胺基分子位于 MOF-808 孔道内, 表明 TEPA@MOF-808 是符合孔内高度分散的胺基功能化 MOFs 结构, 具有较高应用潜力。因此

选择 TEPA@MOF-808 进行后续 CO₂ 吸附研究。

图 4 展示了 MOF-808 纳米颗粒的良好结晶性，其形貌为规则的八面体，尺寸约为 250 nm，与之前报道的一致。在 TEPA@MOF-808 的表面仍保持八面体结构，表面出现轻微褶皱，胺基分子进入 MOF-808 微孔后，可能会改变原本暴露晶面的比例，导致形貌发生细微变化。

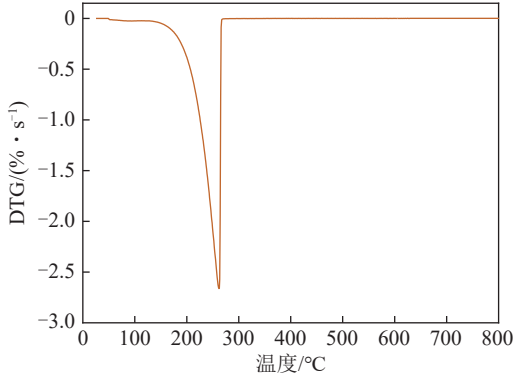
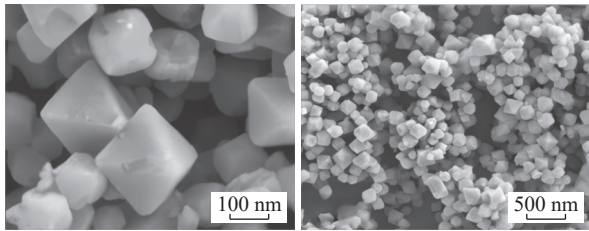
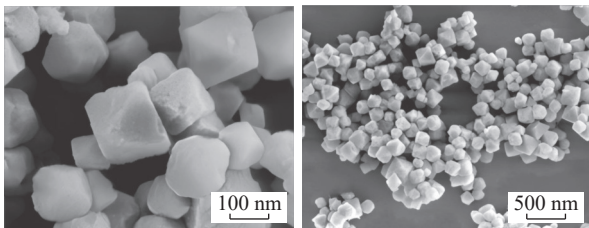


图 3 TEPA 的 DTG 曲线
Fig. 3 DTG curves of TEPA



(a) MOF-808 的 SEM 图像



(b) TEPA@MOF-808 的 SEM 图像

图 4 MOF-808 与 TEPA@MOF-808 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of MOF-808 and TEPA@MOF-808

通过 XRD 研究了 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 材料的结晶度，如图 5 所示。MOF-808 的 XRD 图谱显示，在 $2\theta = 8.36^\circ$ 和 8.74° 处观察到明显的衍射峰，对应晶面 (311) 和 (222)^[32]，这说明 MOF-808 制备成功。当 TEPA 分子负载到载体 MOF-808 上之后，其 XRD 图谱几乎没有变化，这体现了 TEPA@MOF-808 结构的稳定性，同时 TEPA 分子的引入也未对其结构进行破坏。

图 6 (a) 显示的 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的氮气吸附-脱附曲线表现为典型的 I 型吸附等温线，证明 2 种材料都属于微孔材料。图 6 (b) 显示

了这 2 种材料的 NL-DFT 孔径分布曲线，孔径小于 2 nm，再次确认了 2 种材料主要以微孔为主。与 MOF-808 相比，TEPA@MOF-808 两者都降至原料的约 52% (表 1)。TEPA 的一部分进入 MOF-808 的孔隙可能导致孔隙结构和内部空间的变化，而另一部分可能覆盖在表面上，导致比表面积减小。但主要孔径基本保持一致，都在 1.84 nm 左右。

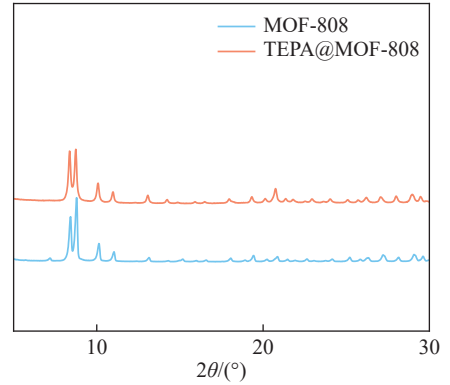
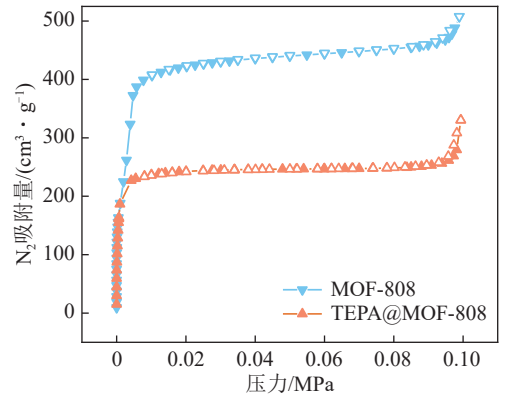
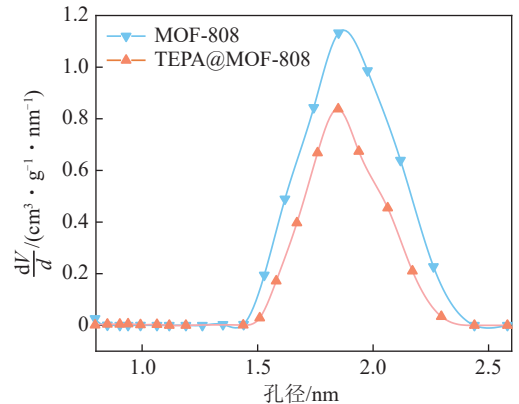


图 5 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 XRD 图像

Fig. 5 XRD patterns of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808



(a) 胺基功能化 MOF-808 的 N₂ 吸附



(b) 胺基功能化 MOF-808 的孔径分布结果

图 6 胺基功能化 MOF-808 的 N₂ 吸附与孔径分布结果

Fig. 6 N₂ adsorption isotherms and pore size distributions of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808

图 7 为 MOF-808 系列材料的红外光谱，其中出

表 1 胺基功能化 MOF-808 的比表面积与孔容积

Table 1 Structure properties of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ · g ⁻¹)
MOF-808	1 778.25	0.64
TEPA@MOF-808	953.98	0.33

现了 2 个典型特征峰。首先, 位于 1 623 cm⁻¹ 处的特征峰归因于去质子化的—COOH 基团和金属 Zr 的相连, 表现为不对称伸缩振动。其次, 位于 1 300 ~ 1 500 cm⁻¹ 处的特征峰则是由于 C—O—C 的对称伸缩振动。这 2 个特征峰在 MOF-808 的红外光谱中具有明显的观察值, 反映了材料的结构特征^[33]。值得注意的是, MOF-808 的 C—O—C 特征峰在 TEPA@MOF-808 都可以看到, 但羧基振动峰会消失。另外, 1 019 cm⁻¹ 出现了代表伯胺、仲胺的 N—H 弯曲振动峰^[34], 这再次表明 TEPA@MOF-808 的制备成功, 说明该种制备复合材料的方法是可行的。

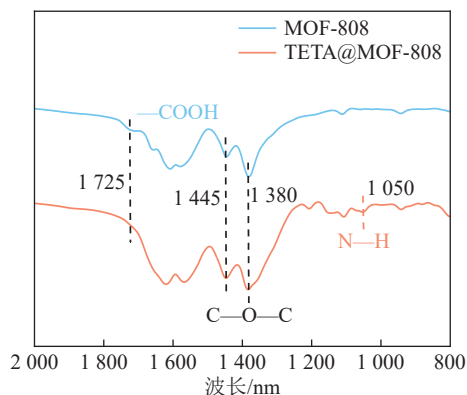
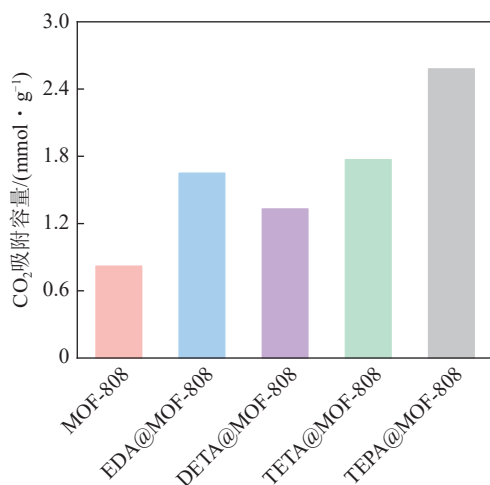


图 7 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 FT-IR 曲线

Fig. 7 FT-IR curves of pristine MOF-808 and polyamine@MOF-808

2.2 CO₂ 吸附性能

利用热重在 25 °C, 0.1 MPa 下测定 MOF-808 以及胺基功能化 MOF-808 的 CO₂ 吸附容量, 如图 8 所示。同构型 MOFs 孔道的化学环境会因孔道中官能团存在而发生改变, 从而影响到材料对小分子气体的吸附能力。胺基功能化 MOF-808 材料的 CO₂ 吸附容量均有所增加, 说明 MOF-808 骨架结构中未参与配位的氨基基团的存在可以提高材料对 CO₂ 吸附能力。其中 TEPA@MOF-808 的 CO₂ 吸附容量达到 2.55 mmol/g, 是原材料的 3.15 倍, 效果得到显著提升。以上实验结果说明孔径匹配的胺基功能化策略有利于提升材料的 CO₂ 吸附能力。

图 8 MOF-808 与胺基功能化 MOF-808 的 CO₂ 吸附容量 (25 °C, 0.1 MPa)Fig. 8 CO₂ uptakes of pristine MOF-808 and amine@MOF-808 (25 °C, 0.1 MPa)

进一步考察 TEPA@MOF-808 吸附容量随压力的变化。图 9 所展现出的是吸附材料 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 在 0、25 和 50 °C 的 CO₂ 吸附等温线。随着温度从 0 °C 上升到 50 °C, 2 种吸附材料的 CO₂ 吸附容量逐渐下降。TEPA@MOF-808 在 25 °C 的最大 CO₂ 吸附容量约为 2.55 mmol/g, 略低于之前由 TGA 测得的结果。这一现象是由于吸附材料的真空脱气过程所引起。TEPA@MOF-808 在低压下对 CO₂ 的吸附明显高于 MOF-808。例如, 在 25 °C 时, MOF-808 在 0.01 MPa 的 CO₂ 吸附容量为 0.2 mmol/g, 而在相同条件下, TEPA@MOF-808 的吸附容量高达 0.8 mmol/g, 是 MOF-808 的 4 倍。

图 10 显示, 2 种材料对 N₂ 的吸附容量相对于 CO₂ 而言都较低, 即使是对 N₂ 具有更高吸附能力的 MOF-808, 在 0.1 MPa、25 °C 时对 N₂ 吸附能力也远低于 CO₂, 为 0.07 mmol/g, 表现出良好的 CO₂/N₂ 分离性能。

目前为止, 理想吸附溶液理论是所提出的模型中最为贴近实际中气体吸附分离过程的模型。在本节中, 通过利用双位点 Langmuir-Freundlich 模型计算 IAST 选择性。这些计算是在烟道气的代表性气体组成下进行的, 烟道气中 CO₂ 与 N₂ 的体积比为 15 : 85。拟合关键参数详见表 2。IAST 选择性结果如图 11 所示, 在 25 °C 和 0.1 MPa 压力下, MOF-808 的 IAST 选择性为 51.06, 而 TEPA@MOF-808 的 IAST 选择性为 305.59, 是 MOF-808 的 5.98 倍, 这进一步证明 MOF-808 孔道中 TEPA 分子有助于 CO₂ 的选择性分离。

吸附材料吸附 CO₂ 的等量吸附热是了解吸附质

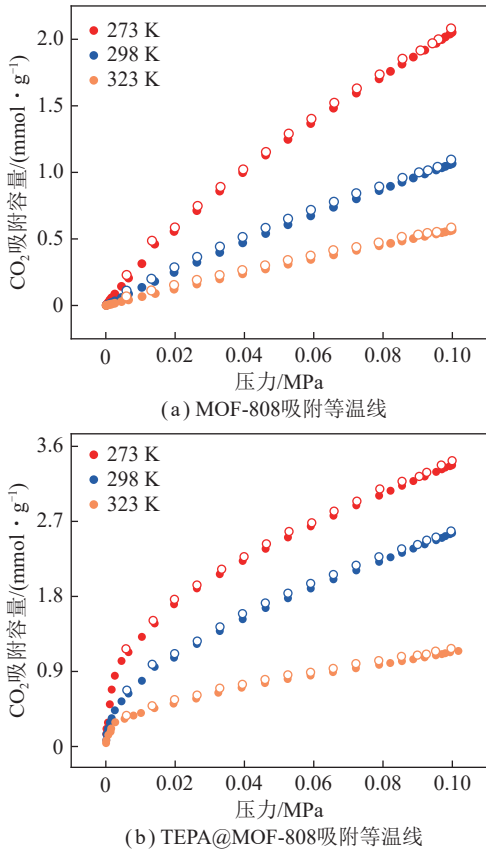


图 9 MOF-808 及 TEPA@MOF-808 的吸附等温线
Fig. 9 Adsorption isotherms of CO₂ of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808

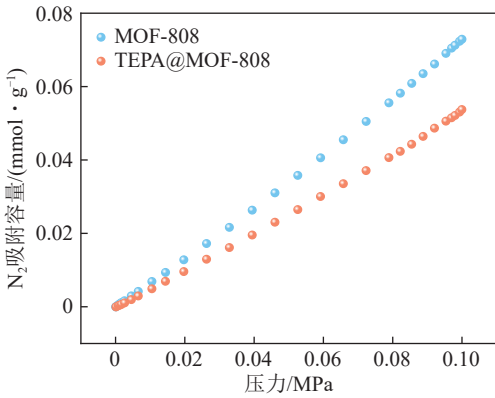


图 10 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 N₂ 吸附等温线 (25 °C)
Fig. 10 N₂ adsorption isotherms of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808 (25 °C)

与吸附材料相互作用强度的基础，结合吸附等温模型所示结果，吸附材料 MOF-808 以及 TEPA@MOF-808 吸附 CO₂ 过程的等量吸附热可以由 Clausius-Clapeyron 方程拟合计算所得。利用吸附材料在 0、25、50 °C 的吸附等温数据计算出在 0 ~ 1.2 mmol/g 多个不同吸附容量下的等量吸附热，结果如图 12 所示。

从图 12 的结果中可知，吸附材料 MOF-808 的等

表 2 双位点 Langmuir-Freundlich 模型中用于拟合 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 纯 CO₂ 及 N₂ 吸附等温数据的参数 (25 °C)

Table 2 Fitting parameters of the Dual-site Langmuir-Freundlich equations for the pure isotherms of CO₂ and N₂ into MOF-808 and TEPA@MOF-808 (25 °C)

项目	MOF-808		TEPA@MOF-808	
	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
R ²	0.999 9	0.998 8	0.999 8	0.999 9
q _{m,C} /(mmol · g ⁻¹)	5.400	2.455	2.384	2.226
q _{m,N} /(mmol · g ⁻¹)	1.778	0.779	1.666	0.003
b _C /kPa ⁻¹	2.513×10 ⁻³	9.627×10 ⁻⁵	0.118 8	1.810 8×10 ⁻⁴
b _N /kPa ⁻¹	4.127×10 ⁻⁶	5.897×10 ⁻⁷	8.698×10 ⁻⁶	4.818 0×10 ⁻⁸
n _C	0.986	1.009	0.493	1.056
n _N	1.082	1.591	0.969	1.473

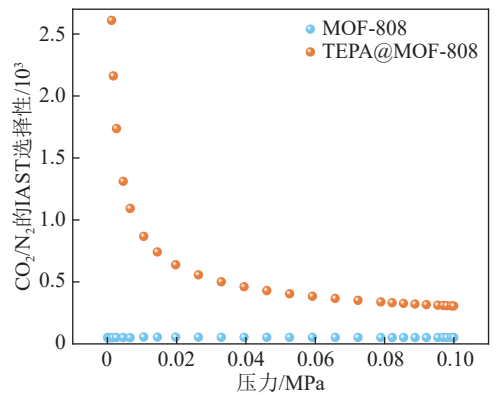


图 11 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 CO₂ IAST 吸附选择性 (25 °C, CO₂ 与 N₂ 的体积比为 15 : 85)
Fig. 11 Calculated CO₂ IAST selectivity of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808

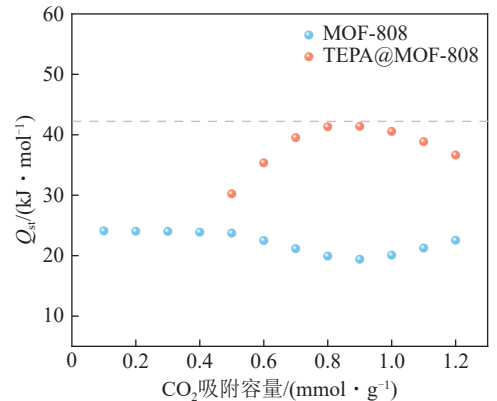


图 12 胺基功能化 MOF-808 的等量吸附热
Fig. 12 Isothermic adsorption heats of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808

量吸附热为 20 kJ/mol，这一数值属于物理吸附热。此外，TEPA@MOF-808 的等量吸附热为 40 kJ/mol，小

于 CLARK 等^[35] 所提出的化学吸附门槛 (42 kJ/mol)。这表明通过物理浸渍法引入的 TEPA 与 MOF-808 载体和 CO₂ 分子之间的相互作用更强, 该结果也突出了 TEPA@MOF-808 具有稳定性强和 CO₂ 吸收容量高的优势。相比 JUN 等^[36] 合成的 TEPA 修饰的 MOF-808 吸附容量仅为 1.32 mmol/g, 吸附热达到 46 kJ/mol, 本研究合成的 TEPA@MOF-808 具有明显优势。

研究和提高吸附材料的循环再生性能在经济层面上是至关重要的, 在工业应用中, 吸附材料不仅需要出色的吸附性能, 同时还需要出色的循环再生性能来保证系统的长时间稳定运行。在本章节中, 应用了 10 个吸附/脱附循环来评估吸附材料的循环再生性能, 吸附条件为 25 °C、20 mL/min 的 CO₂ 气氛; 脱附条件为 80 °C、20 mL/min 的 N₂ 气氛, 通过热重分析仪得到的 10 组循环的 CO₂ 吸附容量。

图 13 表明吸附材料 TEPA@MOF-808 经过 10 次吸附-脱附循环后, CO₂ 的吸附容量仅减少了 10.9%, 说明 TEPA@MOF-808 具备较好的重复利用性, 同时也证明了通过物理浸渍法引入的 TEPA 与 MOF-808 载体之间连接方式的稳定性。吸附动力学结果如图 14 所示, 吸附材料 MOF-808 在 20 min 之内达到了 CO₂ 吸附平衡, 吸附曲线随着时间的推移趋于稳定, 这主要是归因于吸附材料良好的吸附动力学和高利用率的 CO₂ 反应亲和位点^[37]。

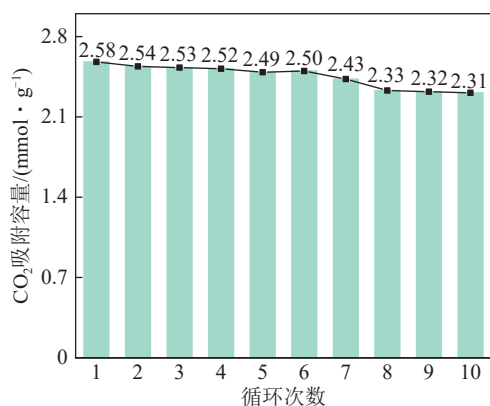


图 13 TEPA@MOF-808 的 10 次循环吸附性能

Fig. 13 10 cycle adsorption capacity of TEPA@MOF-808

通过拟一级和拟二级动力学模型对 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 CO₂ 吸附数据进行拟合, 结果如图 14 和表 3 所示, 对于 MOF-808, 其吸附过程与拟一级和拟二级动力学模型相符, 两者的 R² 值均高达 0.99, 表明拟合效果良好。相比之下, TEPA@MOF-808 的拟一级动力学模型的 R² 值为 0.97, 而拟二级动力学模型的 R² 值则达到了 0.99。这表明 TEPA@MOF-808 的 CO₂ 吸附过程更

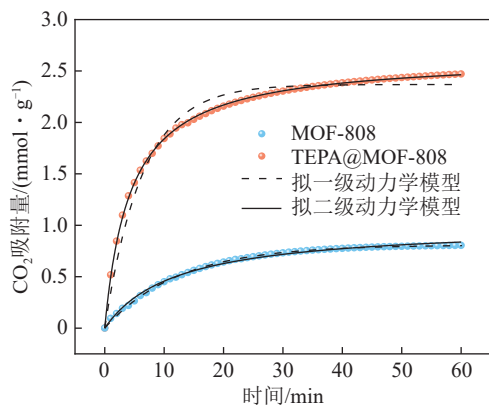


图 14 胺基功能化 MOF-808 的吸附动力学拟合曲线 (25 °C, 0.1 MPa)

Fig. 14 CO₂ adsorption kinetic curves of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808 (25 °C, 0.1 MPa)

符合拟二级动力学模型, 这可能反映了其在吸附过程中的复杂性和动力学特征。虽然改性后的 MOF-808 比表面积以及孔容都有所下降, 但是根据表 3 可知 TEPA@MOF-808 的拟二级吸附速率常数比 MOF-808 高出 12.5%, 表明 TEPA 进入 MOF-808 孔道后能够促使 CO₂ 快速吸附。

表 3 MOF-808 和 TEPA@MOF-808 的 CO₂ 吸附动力学模型参数

Table 3 Kinetics model parameters of pristine MOF-808 and TEPA@MOF-808 for CO₂ adsorption

项目	关键参数	MOF-808	TEPA@MOF-808
Experimental	q_e 实验值/(mmol · g ⁻¹)	0.82	2.58
	k_1 /min ⁻¹	0.08	0.08
Pseudo first-order	q_e 计算值/(mmol · g ⁻¹)	0.81	2.37
	R ²	0.99	0.97
Pseudo second-order	k_2 /(g · (mmol · min) ⁻¹)	0.08	0.09
	q_e 计算值/(mmol · g ⁻¹)	1.00	2.64
	R ²	0.99	0.99

2.3 CO₂ 吸附机理

根据 MAFRA 等^[38] 提出的通过负载¹³C₂ 来提高¹³C 固体核磁信号的方法, 制备了吸附过¹³C₂ 的 TEPA@MOF-808, 记为 CO₂/TEPA@MOF-808。图 15 展示了 TEPA@MOF-808 吸附¹³C₂ 前后的¹³C 固体核磁结果。如图所示, 2 个材料在 128 为 MOF-808 的特征峰, 与文献 [39] 一致。从固体核磁图像中发现, TEPA@MOF-808 吸附¹³C₂ 后, 在 163 和 168 显示出化学吸附的峰, 在 125 处为物理吸附的峰, 并且在单一光谱中, 该物理吸附峰的强度强于

对应化学吸附峰。结合 TEPA@MOF-808 所表现出的等量吸附热 (40 kJ/mol) 及优良的吸脱附循环性能, 初步说明 TEPA@MOF-808 主要以物理吸附为主。

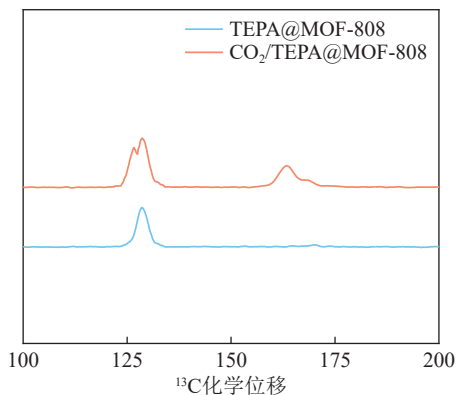


图 15 TEPA@MOF-808 吸附 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ 前后 ^{13}C 固体核磁图谱

Fig. 15 ^{13}C SSNMR spectra of TEPA@MOF-808 for

$^{13}\text{C}\text{O}_2$ adsorption

为了进一步地阐明吸附机理, 本研究针对性合成了化学吸附对照组 TEPA@MOF-808/chem, 并通过原位 DRIFTS 对比其与 TEPA@MOF-808 在吸附 CO_2 过程中的表征结果。如图 16 所示, 随着 CO_2 吸附时间增加, TEPA@MOF-808/chem 上代表伯胺的双峰逐渐消失, 在 5 min 时转化为了单峰。N-H 的拉伸振动峰通常位于 $3\ 300 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$, 伯胺的峰一般在 $3\ 300 \sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$, 且为双峰, 仲胺表现为单峰。以上结果说明 CO_2 与 TEPA@MOF-808/chem 发生了化学反应, 伯胺发生去质子化表现为仲胺的特征。

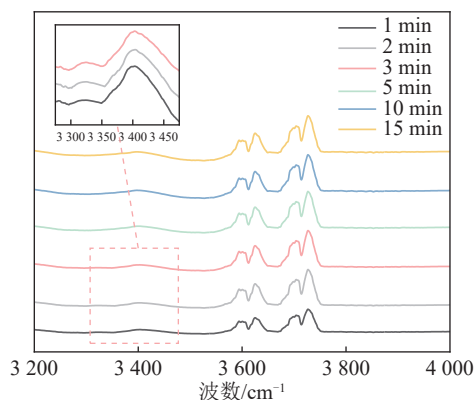


图 16 TEPA@MOF-808/chem 吸附 CO_2 的原位 DRIFTS

Fig. 16 In situ DRIFTS spectra of TEPA@MOF-808/chem for CO_2 adsorption

对比 TEPA@MOF-808 的原位 DRIFTS 图像可发现 (图 17), 在整个吸附过程中, 代表伯胺的双峰一直存在, 说明 TEPA@MOF-808 未与 CO_2 发生化学反应。以上表征结果有力的验证了 TEPA@MOF-

808 的 CO_2 物理吸附机理。在此基础上进一步探讨了物理吸附机理下 TEPA@MOF-808 中 TEPA 分子对于 CO_2 吸附的强化机制。结合前一项工作所报道的结果^[40], 在孔径匹配胺基功能化 MOF 材料吸附 CO_2 的过程中, CO_2 会同时受到孔内胺基分子的静电吸引力和 MOF 骨架对其的范德华力, 从而表现出低于化学吸附门槛的等量吸附热, 以及显著提升的吸附容量和吸附选择性。因此, 认为 TEPA@MOF-808 中 TEPA 分子可通过静电吸引作用和范德华作用共同强化 CO_2 吸附。

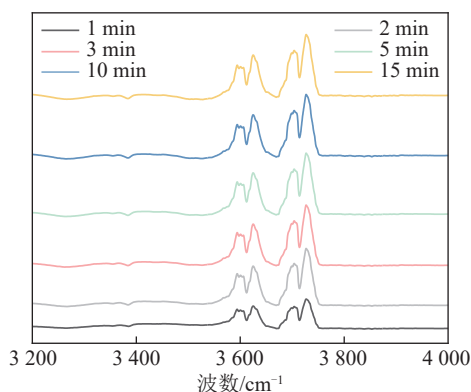


图 17 TEPA@MOF-808 吸附 CO_2 的原位 DRIFTS 图谱

Fig. 17 In situ DRIFTS spectra of TEPA@MOF-808 for CO_2 adsorption

3 结 论

1) 通过物理浸渍法将 TEPA 分子负载到载体 MOF-808 孔道内, 通过 SEM、XRD、 N_2 -TPD、TGA、FT-IR 等表征确认了 TEPA 分子在 MOF-808 孔道中高度分散, 且插入 TEPA 后 MOF-808 微观形貌与晶型结构均并未发生明显改变。

2) 所开发的 TEPA@MOF-808 最大吸附容量为 2.58 mmol/g, 为 MOF-808 的 3.15 倍, IAST 吸附选择性是同条件下 MOF-808 的 5.98 倍。通过动力学模拟发现 TEPA@MOF-808 更符合拟二级动力学, 且吸附速率常数达到原材料的 1.13 倍。在 10 次循环实验后, 吸附材料 TEPA@MOF-808 的吸附容量衰减了大约 10.9%, 循环再生性能较好。

3) TEPA@MOF-808 的等量吸附热仅为 40 kJ/mol, 属于物理吸附的范围。分析 ^{13}C 固体核磁结果发现, $\text{CO}_2/\text{TEPA@MOF-808}$ 在物理吸附的峰明显高于化学吸附峰, 说明 TEPA@MOF-808 主要以物理吸附为主。利用原位 DRIFTS 对吸附机理进行分析可知 TEPA@MOF-808 未与 CO_2 发生化学反应, 说明了孔径匹配的 TEPA@MOF-808 不是传统的化学吸附, 而属于 CO_2 物理吸附。

参考文献 (References):

- [1] 喻树楠, 马奎, 周昶安, 等. 整型大孔 SiO₂ 基固体胺 CO₂ 吸附剂开发及性能研究 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(11): 1-9.
YU Shunan, MA Kui, ZHOU Chang'an, et al. Preparation and properties of monolithic macroporous SiO₂-based solid amine adsorbent for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(11): 1-9.
- [2] 顾永正, 王天堃, 黄艳, 等. 燃煤电厂二氧化碳捕集利用与封存技术及工程应用 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 98-108.
GU Yongzheng, WANG Tiankun, HUANG Yan, et al. Carbon dioxide capture, utilization and storage technology and engineering application for coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4): 98-108.
- [3] ZHANG S H, SHEN Y, ZHENG C H, et al. Recent advances, challenges, and perspectives on carbon capture[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2024, 18(6): 75.
- [4] SHEN Y, GONG Y J, SUN L, et al. Machine learning-driven assessment of relationship between activator properties in phase change solvent and its absorption performance for CO₂ capture[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123092.
- [5] 陆诗建, 贡玉萍, 刘玲, 等. 有机胺 CO₂ 吸收技术研究现状与发展方向 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(9): 44-54.
LU Shijian, GONG Yuping, LIU Ling, et al. Research status and future development direction of CO₂ absorption technology for organic amine[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(9): 44-54.
- [6] YU Y N, SHEN Y, ZHOU X W, et al. Relationship between tertiary amine's physical property and biphasic solvent's CO₂ absorption performance: quantum calculation and experimental demonstration[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131241.
- [7] 李雪飞, 郭昊乾. 甲烷与二氧化碳混合气分离试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(3): 35-39.
LI Xuefei, GUO Haoqian. Experimental study on CH₄ and CO₂ mixture separation[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3): 35-39.
- [8] 丁明月, 刘梦龙, 岳海荣, 等. TEPA/MCM-41 固体胺吸附剂的制备及其 CO₂ 吸附性能研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2533-2537.
DING Mingyue, LIU Menglong, YUE Hairong, et al. Preparation and performance of TEPA/MCM-41 solid amine adsorbents for CO₂ adsorption[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(11): 2533-2537.
- [9] 梁鼎成, 杨录录, 解强, 等. 沸石膜在分离烟气中 CO₂ 的挑战: 沸石与载体间结合力研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(1): 163-172.
LIANG Dingcheng, YANG Lulu, XIE Qiang, et al. Challenge of zeolite membranes in separating CO₂ from flue gas: advances in research on binding forces between zeolite and carriers[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(1): 163-172.
- [10] 孙成珍, 罗东, 白博峰. 二维材料气体分离膜及其应用研究进展 [J]. 科学通报, 2023, 68(1): 53-71.
SUN Chengzhen, LUO Dong, BAI Bofeng. Two-dimensional material membranes for gas separation and their applications[J]. Chinese Science Bulletin, 2023, 68(1): 53-71.
- [11] BENZIGAR M R, TALAPANENI S N, JOSEPH S, et al. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(8): 2680-2721.
- [12] VELTY A, CORMA A. Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(5): 1773-1946.
- [13] ZHOU Y, ZHANG J L, WANG L, et al. Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving[J]. Science, 2021, 373(6552): 315-320.
- [14] CASKEY S R, WONG-FOY A G, MATZGER A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(33): 10870-10871.
- [15] HOU C, LIU Q, WANG P, et al. Porous metal-organic frameworks with high stability and selective sorption for CO₂ over N₂[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 172: 61-66.
- [16] FORSE A C, MILNER P J, LEE J H, et al. Elucidating CO₂ chemisorption in diamine-appended metal-organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(51): 18016-18031.
- [17] KIM E J, SIEGELMAN R L, JIANG H Z H, et al. Cooperative carbon capture and steam regeneration with tetraamine-appended metal-organic frameworks[J]. Science, 2020, 369(6502): 392-396.
- [18] LAM I T Y, CHOI S J, LU D, et al. Functionalized metal-organic frameworks for heavy metal ion removal from water[J]. Nanoscale, 2023, 15(24): 10189-10205.
- [19] PANDER M, GIL-SAN-MILLAN R, DELGADO P, et al. MOF/polymer hybrids through *in situ* free radical polymerization in metal-organic frameworks[J]. Materials Horizons, 2023, 10(4): 1301-1308.
- [20] JIANG J C, GÁNDARA F, ZHANG Y B, et al. Superacidity in sulfated metal-organic framework-808[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(37): 12844-12847.
- [21] PENG Y G, HUANG H L, ZHANG Y X, et al. A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 187.
- [22] MYERS A L, PRAUSNITZ J M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption[J]. AIChE Journal, 1965, 11(1): 121-127.
- [23] ZHANG Z J, XIAN S K, XIA Q B, et al. Enhancement of CO₂ adsorption and CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification[J]. AIChE Journal, 2013, 59(6): 2195-2206.
- [24] GRAY M L, HOFFMAN J S, HREHA D C, et al. Parametric study of solid amine sorbents for the capture of carbon dioxide[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4840-4844.
- [25] ZHU J J, WU L B, BU Z Y, et al. Polyethyleneimine-modified UiO-66-NH₂(Zr) metal-organic frameworks: preparation and enhanced CO₂ selective adsorption[J]. ACS Omega, 2019, 4(2): 3188-3197.
- [26] YANG H J, PENG F, DANG C, et al. Ligand charge separation to

- build highly stable quasi-isomer of MOF-74-Zn[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(25): 9808–9812.
- [27] GUO Y F, TAN C, SUN J, et al. Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122736.
- [28] SERAFIN J, KIELBASA K, MICHALKIEWICZ B. The new tailored nanoporous carbons from the common polypody (*Polypodium vulgare*): the role of textural properties for enhanced CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 131751.
- [29] RU J, WANG X M, WANG F B, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: synthesis, applications and adsorption mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111577.
- [30] SHAN Q W, ZHANG J, WANG Y J, et al. Preparation of ionic liquid-type UiO-66 and its adsorption desulfurization performance[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122945.
- [31] SHEN Y, WANG K, LI L, et al. Facilitating proton-coupled electron transfer for energy-efficient CO₂ desorption by C@ZrO₂ hollow composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153332.
- [32] HEYDARI-GORJI A, SAYARI A. CO₂ capture on polyethyleneimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 72–79.
- [33] ULLAH L, ZHAO G Y, XU Z C, et al. 12-tungstophosphoric acid niched in Zr-based metal-organic framework: a stable and efficient catalyst for Friedel-Crafts acylation[J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61(4): 402–411.
- [34] ZHANG X, ZHANG C, ZHANG D, et al. Study on the carbon capture performance of highly selective PEI@ MOF-808 adsorbent in humid flue gas[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(10): 4330.
- [35] CLARK A. The theory of adsorption and catalysis[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [36] JUN H J, YOO D K, JHUNG S H. Metal-organic framework (MOF-808) functionalized with ethyleneamines: selective adsorbent to capture CO₂ under low pressure[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 58: 101932.
- [37] YUAN M, GAO G, HU X Y, et al. Premodified sepiolite functionalized with triethylenetetramine as an effective and inexpensive adsorbent for CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 6189–6200.
- [38] MAFRA L, ČENDAK T, SCHNEIDER S, et al. Structure of chemisorbed CO₂ species in amine-functionalized mesoporous silicas studied by solid-state NMR and computer modeling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(1): 389–408.
- [39] DONG H, YANG G X, ZHANG X, et al. Folic acid functionalized zirconium-based metal-organic frameworks as drug carriers for active tumor-targeted drug delivery[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24(64): 17148–17154.
- [40] 沈遥. 高效低耗多氨基功能化吸附材料设计及其 CO₂ 捕集机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.