

# 金属有机框架材料 MIL-53(Fe) 低温脱除 COS 和 CS<sub>2</sub>

郭清霞<sup>1</sup>, 李凯<sup>1</sup>, 马懿星<sup>1</sup>, 孙鑫<sup>1\*</sup>, 宋辛<sup>1</sup>, 王驰<sup>2</sup>, 宁平<sup>1</sup>, 王飞<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

**摘要:** 采用水热合成法制备了金属有机框架材料 MIL-53(Fe), 并通过 X 射线衍射、扫描电镜和热重分析验证其结构特征。利用固定床实验装置和气相色谱测定 MIL-53(Fe) 在温度相对较低(60℃)的条件下对 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除情况, 并探讨了 MIL-53(Fe) 不同水热合成温度对 COS 和 CS<sub>2</sub> 脱除效果的影响。结果表明, 水热合成温度为 150℃ 时脱除效果最好, COS 脱除效率最高为 92.64%, CS<sub>2</sub> 脱除效率最高为 100%; BET 结果表明, 水热合成温度过高或过低都会影响材料的热稳定性和有机框架的形成, 造成比表面积和总孔容下降, 从而影响脱硫效率。

**关键词:** 金属有机框架; MIL-53; 脱除; COS; CS<sub>2</sub>

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0107-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.023

## Removal of COS and CS<sub>2</sub> by MIL-53 (Fe) metal-organic framework material at low temperature

GUO Qing-xia<sup>1</sup>, LI Kai<sup>1</sup>, MA Yi-xing<sup>1</sup>, SUN Xin<sup>1\*</sup>, SONG Xin<sup>1</sup>, WANG Chi<sup>2</sup>,  
NING Ping<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** As a new type of porous crystalline material, metal-organic framework (MOF) has attracted great interest as a promising candidate for sustainable energy and environmental restoration. MIL-53 (Fe), a kind of MOF material, is prepared by hydrothermal synthesis, and its structural characteristics are verified by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and thermal gravimetric analyzer (TG). A fixed-bed experimental device and a gas chromatography are used to determine the removal of COS and CS<sub>2</sub> by MIL-53 (Fe) at a relatively low temperature of 60°C. Moreover, the effects of different hydrothermal synthesis temperatures for MIL-53 (Fe) on the removal of COS and CS<sub>2</sub> are also researched. Results show that MIL-53 (Fe) synthesized at a hydrothermal synthesis temperature of 150°C has the best removal effect against COS and CS<sub>2</sub>. Over which, the highest removal efficiency of COS can reach 92.64%, and that of CS<sub>2</sub> can reach 100%. BET result shows that over-high or over-low hydrothermal synthesis temperature can affect the thermal stability of the material and the formation of organic framework, resulting in a decrease in specific surface area and total pore volume, which influences the desulfurization efficiency.

**Key words:** metal-organic framework; MIL-53; removal; COS and CS<sub>2</sub>

羰基硫(COS)和二硫化碳(CS<sub>2</sub>)广泛存在于黄磷尾气、天然气、克劳斯尾气和焦炉气中<sup>[1-3]</sup>, 具有可燃性和剧毒性, 是工业废气中的常见成分。磷化工是云南省的重要支柱产业之一, 黄磷生产过程中伴随着大量富含 CO 的混合气体。CO 是碳一化工的重要原材料, 但是黄磷尾气中的 COS 和 CS<sub>2</sub> 不仅会腐蚀管道, 还会在工业生产过程中造成催化剂中毒, 影响催化剂的使用寿命<sup>[4]</sup>, 因此脱除 COS 和 CS<sub>2</sub>

势在必行。目前脱除 COS 和 CS<sub>2</sub> 的主要方法包括催化水解法、吸附法、氧化转化法和加氢转化法等<sup>[5-8]</sup>。其中催化水解法因其具有较高的催化选择性、较低的操作温度和温和的反应条件<sup>[9-10]</sup>, 被广泛应用于 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除。

目前应用于脱硫的材料都是一些比表面积较大的多孔材料, 如常见的活性炭、金属氧化物、分子筛、黏土等, 逐渐发展到金属有机框架材料(MOFs)<sup>[11]</sup>。

收稿日期: 2020-02-02; 修回日期: 2020-07-27

基金项目: 国家自然科学基金(51708266)

作者简介: 郭清霞(1993-), 女, 硕士生, 研究方向为催化材料的制备及其在脱硫中的应用, 1007046398@qq.com; 孙鑫(1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为大气污染控制和固体废物处理与处置, 通讯联系人, sunxin\_kmust@163.com。

MILs 系列是 MOFs 材料的一个重要分支, Férey<sup>[12]</sup> 最先开始研究 MILs 系列材料, 成功合成了第一批 MILs 材料。最近几年, MILs 材料因其具有多孔性、巨大的比表面积、结构稳定性高和不饱和金属配位点等优势, 尤其是具有呼吸效应(即材料在吸附过程中孔道会出现缩小或变大的现象)<sup>[13]</sup>, 逐渐成为 MOFs 材料中的研究热点。MILs 材料的这些特点使其对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等纯组分具有一定的吸附能力<sup>[14-15]</sup>, 还可以通过呼吸效应提升 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、甲苯/二甲苯等体系的吸附选择性<sup>[16-17]</sup>。迄今为止, MIL-53 对 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除研究鲜见报道。秦立波等<sup>[18]</sup>的研究表明, MOFs 材料脱硫的影响因素主要有: 适宜的框架结构; 适宜的孔道结构; 开放的金属活性位点; 后修饰一些具有 Lewis 酸性的官能团。因此本文选择 MIL-53(Fe) 作为脱除 COS 和 CS<sub>2</sub> 的新材料, 旨在拓展 MIL-53(Fe) 的应用范围, 同时寻求新型、有效的脱硫材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、无水乙醇, 天津市致远化学试剂有限公司; 对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC), 上海麦克林生化科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 广东光华科技股份有限公司。以上药品均为分析纯。

ZNCL-DL140 磁力搅拌器, 上海众越仪器设备有限公司; KH-250 水热合成反应釜, 巩义予华仪器总厂; DHG-90A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海索普仪器有限公司; DZF6210B 真空干燥箱, 绍兴市苏珀仪器有限公司; NOVA2000e 型比表面积分析仪, 美国康塔仪器公司; TGA-2 型热重分析仪(TGA), 梅特勒公司; D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪(XRD); Tecnai G2 TF30 型场发射透射电子显微镜(SEM); FULL-9790 II 气相色谱。

### 1.2 MIL-53(Fe) 的制备

准确称取 8.656 0 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 5.312 0 g H<sub>2</sub>BDC 缓慢加入到 160 mL DMF 溶液中, 室温搅拌 10 min 后, 将混合物转移至容量为 200 mL 的内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 分别于 110、130、150、170℃ 下反应 6 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 产品于 6 000 r/min 离心 6 min 除去溶剂, 然后用无水乙醇洗涤 6 次, 每次用 80 mL 无水乙醇洗涤 5 min, 然后在 60℃ 下真空干燥 24 h 以除去未反应的 DMF 溶剂, 最后得到橙红色粉末 MIL-53(Fe)。

### 1.3 表征

采用比表面积分析仪对 MIL-53(Fe) 进行 BET 测试。测试温度为 77 K。在测试之前, 样品先在 423.15 K 下预处理 10 h。比表面积、介孔数据和微孔数据分别使用 BET、BJH、HK 方法进行计算得出。

通过 XRD 分析晶相结构, Cu-K<sub>α</sub> 射线(λ = 0.154 06 nm), 工作电压 36 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围为 10~90°, 扫描速度为 5°/min。

采用热重分析仪进行 TG 测试, 测试温度从 100℃ 到 400℃, 升温速率为 10℃/min, 仪器的灵敏度为 0.001 mg, 精密度为 ±1%, 热差分析的范围为 ±1~1 000 μV。

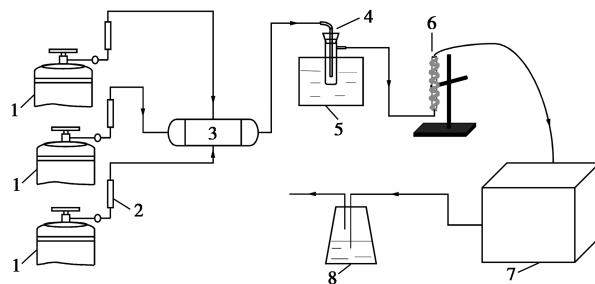
采用 SEM 对 MIL-53(Fe) 形貌进行表征。取少量 MIL-53(Fe) 粉末粘在镀铜的电极片上进行观察, 放大倍数最大可达 20 万倍。

### 1.4 脱除实验

在一个处于常压的固定床玻璃反应器中对 COS 和 CS<sub>2</sub> 脱除效果进行测评。实验装置如图 1 所示。使用校准质量流量计控制总流速, 稳定状态下, 将含有 400 mg/L COS 和 30 mg/L CS<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 气体引入反应器中。在所有测试中, 使用 0.2 g MIL-53(Fe) 并且总流速固定在 60 mL/min。再通过低温恒温槽控制水饱和器的温度和进气中的相对湿度(RH), 低温恒温槽的温度设定为 8℃, 则相应的 RH 为 49%。反应空速(GHSV)为 7 000 h<sup>-1</sup>, 反应温度为 60℃。反应器进出口的 COS 和 CS<sub>2</sub> 浓度用气相色谱进行检测。COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除率通过式(1)计算。

$$(\text{COS}/\text{CS}_2) \text{ 去除率}(\%) = [(\text{COS}/\text{CS}_2)_{\text{inlet}} - (\text{COS}/\text{CS}_2)_{\text{outlet}}] / (\text{COS}/\text{CS}_2)_{\text{inlet}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: (COS/CS<sub>2</sub>)<sub>inlet</sub> 和 (COS/CS<sub>2</sub>)<sub>outlet</sub> 分别为进出口 COS 和 CS<sub>2</sub> 的浓度, mg/m<sup>3</sup>。



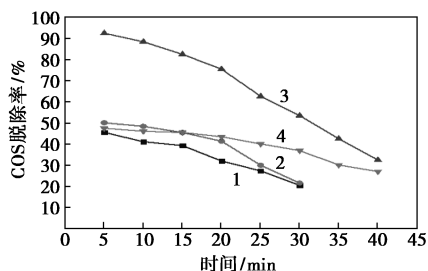
1—钢瓶气; 2—质量流量计; 3—气体混合罐; 4—水饱和器;  
5—低温恒温槽; 6—缠有伴热带的固定床反应器;  
7—气相色谱分析仪; 8—尾气吸收瓶

图 1 实验装置图

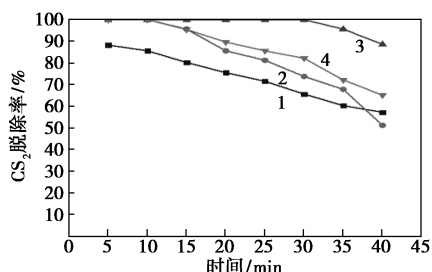
## 2 结果与讨论

### 2.1 MIL-53(Fe)对COS和CS<sub>2</sub>气体的脱除

不同水热合成温度合成的 MIL-53(Fe)对 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除效果如图 2 所示。随着时间的延长, COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除率都逐步降低,当水热合成温度为 150℃ 时两种气体的同时脱除效果最好。对 COS 而言,温度为 150℃ 时,脱除效率最高为 92.64%,而其他温度的脱除效率都在 50% 左右,当时间为 40 min 时,基本达到饱和;对 CS<sub>2</sub> 而言,温度为 130、150 和 170℃ 时,脱除效率可以达到 100%,150℃ 时可以维持 30 min,130 和 170℃ 时可以维持 10 min,而温度为 110℃ 时,CS<sub>2</sub> 最高脱除效率为 88.29%,当时间为 40 min 时,110、130 和 170℃ 的脱除效率都降到了 70% 以下,而 150℃ 的脱除率仅降到 88.65%。



(a)



(b)

1—110℃; 2—130℃; 3—150℃; 4—170℃

图 2 MIL-53(Fe)对COS和CS<sub>2</sub>的脱除效果

综上所述,不同合成温度合成的 MIL-53(Fe)对 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除效率均不高,而且维持最好脱除效率的时间也不长,其原因可能是气流中含有的水分子改变了 MIL-53(Fe)的孔结构<sup>[19]</sup>,从而降低了对 COS 和 CS<sub>2</sub> 的脱除效率。客体水分子吸附在 MIL-53 骨架的有机配体上并在骨架内部产生应力作用,一旦这个应力超过了临界值,骨架就会产生呼吸效应,但这种变化是可逆的,不会造成结构的坍塌<sup>[20-23]</sup>。

### 2.2 MIL-53(Fe)材料的表征

为了了解 MIL-53(Fe)的结构特征,采用 TG/

DTA、XRD 和 SEM 对水热合成温度为 150℃ 时的 MIL-53(Fe)进行表征,结果如图 3 和图 4 所示。

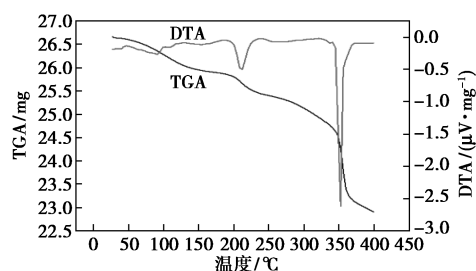


图 3 MIL-53(Fe)的TG/DTA图

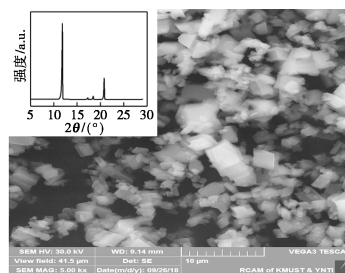


图 4 MIL-53(Fe)的XRD和SEM图

由图 3 可知,在升温过程中出现了两个质量下降阶段:180~230℃ 阶段, MIL-53(Fe)开始发生热重损失,这可能是由于材料表面的结晶水蒸发和吸附在骨架中的水分子脱附所致;340~380℃ 阶段,质量下降和热量变化的峰比较明显,说明骨架在 340℃ 左右开始坍塌。随着温度升高到 400℃,DTA 曲线基本不再发生变化,此时材料失重率为 13.21%,表明用水热法合成的 MIL-53(Fe)在室温下热稳定性良好。

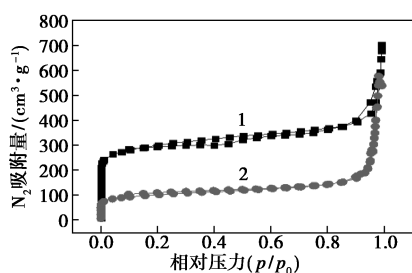
由图 4 可知,在  $2\theta$  为 11.6°、17.4°、18.3°、21.9° 的位置均出现了与 MIL-53(Fe)基本一致的特征衍射峰,所合成的 MIL-53(Fe)和参考文献的衍射峰一一对应,且无其他干扰峰出现,说明合成样品的晶型为 MIL-53(Fe)<sup>[24]</sup>,且纯度较高。SEM 结果显示 MIL-53(Fe)为块状,分散度较好,不发生团聚现象,而且形态一致,大小较为均一,颗粒粒径在 2~5 μm。

多数情况下,材料发达的孔隙结构对污染物的脱除有积极影响<sup>[25]</sup>。为了进一步探究水热合成温度对 MIL-53(Fe)材料孔径的影响,对水热合成温度 110 和 150℃ 的样品进行 BET 表征,结果如表 1 和图 5 所示。由表 1 和图 5 可以看出,水热合成温度对 MIL-53(Fe)材料孔径的影响很明显。不同温度下的 MIL-53(Fe)材料内部全为微孔,大部分孔径小于 1 nm,平均孔径均在 0.5 nm 左右,但随着水

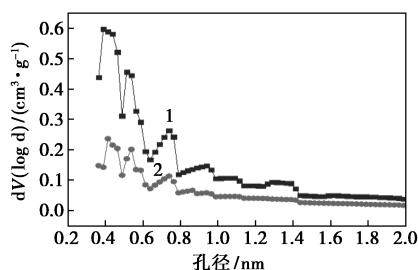
热合成温度的降低,材料的比表面积和总孔容呈现急剧减小的趋势,而且 110℃ 时的  $N_2$  吸附能力明显比 150℃ 时弱。结合之前的实验结果, MIL-53(Fe) 的脱硫能力受比表面积的影响很大,比表面积和总孔容越大,脱除效果越好。

表 1 不同合成温度下 MIL-53(Fe) 的 BET 结果

温度/℃	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/nm	总孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
110	868.03	0.5169	0.4956
150	1818.50	0.5324	1.0694



(a)  $N_2$  吸脱附等温线



(b) 孔径分布图

1—150℃; 2—110℃

图 5 不同合成温度下 MIL-53(Fe) 的  $N_2$  吸脱附等温线和孔径分布图

水热合成法是制备 MOFs 材料最常用的方法<sup>[26]</sup>。在材料制备过程中,水热合成温度将直接影响 MOFs 材料的热稳定性,从而影响材料的比表面积和孔结构<sup>[27]</sup>。Wang 等<sup>[28]</sup>研究发现, MOFs 材料热稳定性低的主要原因是材料合成过程中,由于金属与有机配体间形成的配位键的键能小于共价键和金属键,同时具有高通透性结构的框架不足以稳定地支撑其自身的质量,再移除框架中大量游离溶剂分子后,这些具有高度开放结构的框架会发生明显的扭转和变形,从而失去部分结晶性,有些甚至坍塌,严重破坏 MOFs 材料的晶体结构,成为无固定结构的粉末。因此可以猜测,水热合成温度分别为 110、130 和 170℃ 时合成的 MIL-53(Fe) 脱硫效率低于 150℃ 时合成的 MIL-53(Fe) 的原因可能是,温度过低或过高影响了合成材料的热稳定性,导致部

分骨架坍塌,从而影响了脱硫效率。

### 3 结论

通过水热合成法分别在不同温度下合成了 MIL-53(Fe),并研究了它们对 COS 和  $CS_2$  的同时脱除效率。结果表明,在 COS 和  $CS_2$  浓度分别为 400 和 30 mg/L、相对湿度为 49%、反应温度为 60℃ 的条件下,水热合成温度为 150℃ 时的 MIL-53(Fe) 对 COS 和  $CS_2$  的同时脱除效果最好, COS 脱除率最高可达 92.64%,  $CS_2$  脱除率最高可达 100% 且维持时间为 30 min。110 和 150℃ 材料的 BET 结果表明,水热合成温度过低或过高都会影响材料的热稳定性和有机框架的形成,造成比表面积和总孔容的下降,从而影响脱硫效率。

### 参考文献

- [1] Li K, Song X, Ning P, *et al.* Energy utilization of yellow phosphorus tail gas: Simultaneous catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide at low temperature [J]. *Energy Technology*, 2015, 3 (2): 136–144.
- [2] Abián M, Cebrían M, Ángela M, *et al.*  $CS_2$  and COS conversion under different combustion conditions [J]. *Combustion & Flame*, 2015, 162 (5): 2119–2127.
- [3] 余春,上官炬,梁丽彤,等.  $TiO_2$  和  $V_2O_5$  改性  $Al_2O_3$  催化剂催化有机硫化物水解的性能 [J]. *石油化工*, 2009, 38 (4): 384–388.
- [4] 吴文艳. 二硫化碳在  $HNO_3$  改性活性炭上吸附性能研究 [J]. *轻工科技*, 2016, 32 (1): 47–48.
- [5] 肖志斌,张益群,马建新,等. 硫化稀土氧化物上羰基硫水解反应的研究 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, 42 (3): 372–375.
- [6] 樊惠玲,刘生昕,孙婷,等. 氧化铁脱硫剂的织构及其对脱硫性能的影响 [J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41 (1): 102–107.
- [7] 林建英,郭汉贤,谢克昌. 羰基硫水解催化剂的失活行为研究 [J]. *宁夏大学学报(自然版)*, 2001, 22 (2): 192–194.
- [8] Xiao Y, Wang S, Wu D, *et al.* Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon [J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, 59 (3): 326–332.
- [9] 陈杰,李春虎,赵伟,等. 羰基硫水解转化脱除技术及面临的挑战 [J]. *现代化工*, 2005, 25 (s1): 293–295.
- [10] Ning P, Yu L L, Yi H H, *et al.* Effect of Fe/Cu/Ce loading on the coal-based activated carbons for hydrolysis of carbonyl sulfide [J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28 (2): 205–210.
- [11] 靳洁. MOFs 复合物吸附脱硫研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2017.
- [12] Férey G. Hybrid porous solids: Past, present, future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37 (1): 191–214.
- [13] Cho S H, Ma B, Nguyen S B T, *et al.* A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation [J]. *Cheminform*, 2006, 37 (24): 2563–2565.

(下转第 116 页)

- [20] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(40): 10974–10976.
- [21] Tao Y, Kanoh H, Hanzawa Y, *et al.* Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(1–3): 75–80.
- [22] Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, *et al.* Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65(1): 59–75.
- [23] Kustova M, Egeblad K, Zhu K, *et al.* Versatile route to zeolite single crystals with controlled mesoporosity: In situ sugar decomposition for templating of hierarchical zeolites [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(12): 2915–2917.
- [24] Wang W, Li G, Li W, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 by caramel templating [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(12): 3529–3531.
- [25] Holland B T, Abrams L, Stein A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(17): 4308–4309.
- [26] Liu Y, Zhang W, Liu Z, *et al.* Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser-hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15375–15381.
- [27] Mei C, Wen P, Liu Z, *et al.* Selective production of propylene from methanol; Mesoporosity development in high silica HZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 243–249.
- [28] Zuo Y, Zhang T, Liu M, *et al.* Meso/microporous titanium silicalite with controllable pore diameter for cyclohexene epoxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 57(2). DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03719.
- [29] Choi M, Cho H S, Srivastava R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 718–723.
- [30] Na K, Jo C, Kim J, *et al.* MFI titanasilicate nanosheets with single-unit-cell thickness as an oxidation catalyst using peroxides [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(8): 901–907.
- [31] Choi M, Srivastava R, Ryoo R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks [J]. *Chemical Communications*, 2006, 42: 4380–4382.
- [32] Xiao F S, Wang L Y, Yin C Y. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(19): 3090–3093.
- [33] Ding Y, Ke Q, Liu T, *et al.* An ultra-low-cost route to mesostructured TS-1 zeolite for efficient catalytic conversion of bulk molecules [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(36): 13903–13909.
- [34] Wang L, Zhang Z, Yin C, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131(1–3): 58–67.
- [35] Meng X, Nawaz F, Xiao F S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties [J]. *Nano Today*, 2009, 4(4): 292–301. ■
- .....
- (上接第 110 页)
- [14] Finsy V, Kirschhock C E, Vedts G, *et al.* Framework breathing in the vapour-phase adsorption and separation of xylene isomers with the metal-organic framework MIL-53 [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 15(31): 7724–7731.
- [15] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen [J]. *Aiche Journal*, 2010, 47(7): 1676–1682.
- [16] Hamon L, Llewellyn P L, Devic T, *et al.* Co-adsorption and separation of  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(47): 17490–17499.
- [17] Duan L, Dong X, Wu Y, *et al.* Adsorption and diffusion properties of xylene isomers and ethylbenzene in metal-organic framework MIL-53(Al) [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2013, 20(2): 431–440.
- [18] 秦立波, 王晓霞, 申靖翔. 金属-有机框架材料国内外吸附脱碳研究进展 [J]. *石化技术*, 2019, 26(3): 115–116.
- [19] 王铭扬. 柔性金属有机骨架材料对氯代气体吸附的性质研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [20] Yildirim W Z T. Lattice dynamics of metal-organic frameworks (MOFs): Neutron inelastic scattering and first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(18): 3840–3845.
- [21] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, *et al.* Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenedicarboxylate})_3$  (MOF-5) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(46): 14176–14177.
- [22] Neimark A V, Coudert F X, Boutin A, *et al.* Stress-based model for the breathing of metal-organic frameworks [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 445–449.
- [23] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, *et al.* Flexible metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6062–6096.
- [24] 程贺飞. 高比表面 MOFs 催化剂的制备及其催化性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [25] Ai L, Li L, Zhang C, *et al.* MIL-53(Fe): A metal-organic framework with intrinsic peroxidase-like catalytic activity for colorimetric biosensing [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(45): 15105–15108.
- [26] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 1110–1115.
- [27] 王胜, 马志伟, 杜雪岩, 等. 合成温度对 MOF-5 材料热稳定性的影响 [J]. *兰州理工大学学报*, 2018, 44(4): 21–25.
- [28] Wang P F, Xiao-Shuo W U, Wei B, *et al.* Syntheses, crystal structures, thermal stabilities of nickel(II) coordination polymers constructed from the substitutional benzenedicarboxylic acid and auxiliary N-donor ligands [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(7): 1511–1517. ■