

# 多级孔 MOFs 材料的制备及吸附应用研究

李莹\*, 孙晓英, 胡绪尧, 张红星, 闫柯乐, 邹兵, 肖安山

(中石化青岛安全工程研究院, 化学品安全控制国家重点实验室, 山东青岛 266071)

**摘要:** 简单介绍了 MOFs 材料的吸附性能, 引出了多级孔 MOFs 材料的制备方法及其吸附性能。最后, 对多级孔 MOFs 材料作为吸附材料的应用前景进行了展望。

**关键词:** MOFs 材料; VOCs; 吸附材料; 多级孔; 吸附性能

**中图分类号:** O6-1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)04-0033-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.008

## Preparation and adsorptive application of hierarchical-pore metal-organic frameworks

LI Ying\*, SUN Xiao-ying, HU Xu-yao, ZHANG Hong-xing, YAN Ke-le, ZOU Bing, XIAO An-shan

(Research Institute of Safety Engineering, SINOPEC, State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** The adsorption property of metal-organic frameworks (MOFs) materials is briefly introduced. The preparation methods and adsorption properties of hierarchical-pore MOFs materials are discussed. Finally, the application of hierarchical-pore MOFs materials as adsorption materials is prospected as well.

**Key words:** MOFs materials; VOCs; adsorptive materials; hierarchical-pore; adsorption property

近年来,随着经济和社会的发展,环境污染日益严重,并成为当今社会关注的热点问题。在众多导致环境污染的污染物中,挥发性有机物 VOCs (volatile organic compounds) 是其中重要的一类污染物。VOCs 包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、醛类、酮类和氯化烃类等<sup>[1]</sup>。大多数 VOCs 具有毒性,长期接触会损害人体神经中枢和免疫系统,危害人体健康;甚至有些 VOCs 具有强致癌性,严重威胁生命健康<sup>[2-5]</sup>。同时,VOCs 能与环境中的氮氧化物在光作用下发生光化学反应形成光化学烟雾,导致动物呼吸困难和植物枯萎<sup>[6]</sup>。由于 VOCs 极大地破坏生态环境和危害着人类健康,如何有效治理环境中的 VOCs 已引起人们的极大关注并成为研究热点。吸附技术是处理中、低浓度 VOCs 的有效技术之一,吸附材料是整个吸附技术的核心,吸附材料的性能在吸附过程中非常关键。多孔材料由于具有巨大的比表面积和孔容,是最常用的脱除 VOCs 的吸附剂。

金属有机骨架材料(MOFs)是一种新型的多孔骨架材料,是由金属离子与有机配体自组装形成的三维网络骨架晶体材料<sup>[7]</sup>。MOFs 材料作为一种新型的功能性吸附材料,与传统活性炭、沸石材料相比,具有很多优势。巨大的比表面积、高孔隙率可以

使其具有很高的吸附容量<sup>[8]</sup>;可调的孔尺寸、多样的骨架结构可以进行选择性吸附<sup>[9]</sup>;可修饰的官能团孔表面、不饱和金属配位点可以增加与气体分子的亲和力<sup>[10]</sup>;强稳定性可以使其进行多次吸附,仍保持骨架结构的完整性<sup>[11]</sup>。MOFs 材料主要有 IRMOFs、MILs、ZIFs、PCN、UiO 等几大系列,按着孔径大小可以分为微孔、介孔和大孔 MOFs 材料。不同系列、不同孔径的 MOFs 材料对气体的吸附能力不同。

## 1 常规 MOFs 材料对 VOCs 吸附性能

### 1.1 微孔 MOFs 材料对 VOCs 的吸附性能

微孔 MOFs 材料是指孔径小于 2 nm 的 MOFs 材料。例如美国 Yaghi 教授课题组合成的 MOF-5 (又称 IRMOF-1),是由金属锌离子与对苯二甲酸配体自组装形成的立方体骨架 MOF 材料,如图 1(a)所示。MOF-5 孔隙结构均匀规整且比表面积巨大,其比表面积为 3 917 m<sup>2</sup>/g,远超过其他常规吸附剂(如活性炭、分子筛等),孔径约 8.6 Å<sup>[12]</sup>。该课题组考察了 MOF-5 材料对 VOCs 的吸附性能<sup>[13]</sup>。在 295 K 条件下,MOF-5 对 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 的饱和吸附容量分别为 1 211、1 367、

收稿日期:2016-08-03

基金项目:中国石化安全工程研究院青年创新项目(YQ-13)

作者简介:李莹(1988-),女,博士,工程师,主要从事挥发性有机物(VOCs)吸附材料及安全功能材料的研究,通讯联系人,0532-83786441,liy-ing.chemistry@outlook.com。

1 472、802、703 mg/g, VOCs 吸附量是传统吸附材料(如活性炭、分子筛等)的 4~10 倍,表现出非常好的吸附性能。另外,该吸附过程是可逆的,脱附时不存在滞后现象。

MOF-177 是 Yaghi 课题组<sup>[14]</sup>采用锌离子和 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯配体合成的另一种微孔 MOF 材料[图 1(b)],其 Langmuir 比表面积为 4 500 m<sup>2</sup>/g,孔径 1.08 nm。浙江大学杨坤教授课题组<sup>[15]</sup>考察了 MOF-177 材料对苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯)和苯乙烯等苯系物 VOCs 的吸附性能,其饱和吸附量分别为 953、401、345、610、562、286、498 mg/g。研究发现,MOF-177 材料吸附容量与苯系物的分子横截面积呈负线性关系,说明苯系物 VOCs 在 MOF-177 材料上的吸附是采取孔填充的机理。

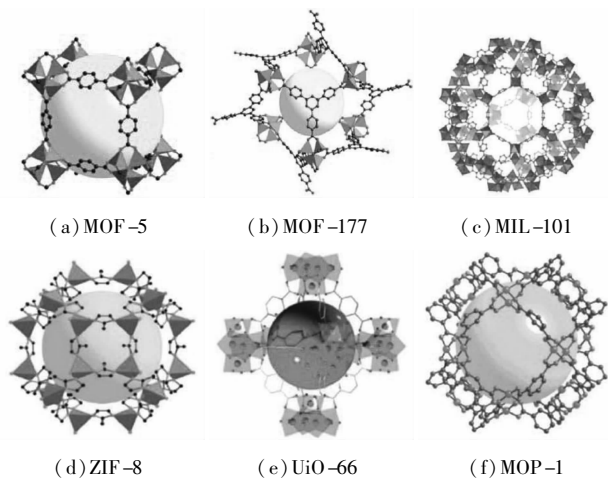


图 1 常见 MOFs 材料晶体结构

Yaghi 教授课题组还分别考察了 IRMOFs、MOF-5、IRMOF-3、MOF-74、MOF-177、MOF-199 和 IRMOF-626 种 MOFs 材料分别对四氢噻吩、苯、二氯甲烷和环氧乙烷等环境有害 VOCs 进行了吸附性能的研究,并将其与 BPL 活性炭进行比较<sup>[16]</sup>。研究发现,具有空金属位点(MOF-74 和 MOF-199)和氨基基团(IRMOF-3)的 MOF 材料在吸附有毒气体过程中发挥重要作用,3 种 MOF 材料的动态吸附量是 BPL 活性炭的近 60 倍,其中,MOF-74 和 MOF-199 材料对 VOCs 的吸附量均高出 BPL 活性炭 1 个数量级。

此外,微孔 MOFs 材料还包括 ZIFs 和 UiOs 系列等,这 2 种系列的 MOFs 材料比表面积相对较小,如 ZIF-8 材料的 Langmuir 比表面积为 1 810 m<sup>2</sup>/g<sup>[17]</sup>,UiO-66 的 Langmuir 比表面积为 1 204 m<sup>2</sup>/g<sup>[18]</sup>。另外,ZIFs 和 UiOs 系列骨架结构中具有狭窄的笼口通

道,限制了分子进入孔隙的速率,进而影响了其吸附能力。

## 1.2 介孔 MOFs 材料对 VOCs 的吸附性能

介孔 MOFs 材料是指孔径在 2~50 nm 的 MOFs 材料,如法国 Férey 课题组合成的 MIL-101<sup>[19]</sup>。它是由 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 与对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)自组装合成的同时具有介孔和微孔结构的八面体 MOFs 材料[图 1(c)],其比表面积高达 5 900 m<sup>2</sup>/g,介孔孔径处于 2.9~3.4 nm。该课题组测得该 MIL-101 材料在 303 K 条件下对苯的吸附量为 1 303 mg/g<sup>[20]</sup>,远超过微孔 MOF-5 和 MOF-177 材料对苯的吸附能力,而文献中报道的活性炭(沥青基活性炭)吸附材料对苯的最高吸附量为 967 mg/g<sup>[21]</sup>。同时,测定了 MIL-101 材料和活性炭对苯蒸气完全吸附所用的时间分别为 253、500 s。可以看出,MIL-101 材料能够快速、大容量地吸附苯蒸气。因此,MIL-101 材料可以用于吸附治理环境中、低浓度的苯系物 VOCs。

浙江大学杨坤教授课题组<sup>[22]</sup>也考察了 MIL-101 材料对苯系物气体的吸附性能,并研究了分子尺寸和形状对吸附能力的影响。研究发现,MIL-101 材料对苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的饱和吸附量分别为 1 290、1 107、1 104、727、757、1 067 mg/g。可以看出,MIL-101 材料对苯系物分子的吸附能力与分子横截面积呈负线性关系(即孔填充机理):位阻小的苯系物分子(苯、甲苯、乙苯及对二甲苯)以尺寸最小截面方向进入材料孔隙;位阻大的苯系物分子(间二甲苯和邻二甲苯)由于 2 个甲基位阻的影响以尺寸最大截面方向进入材料孔隙,如图 2 所示。

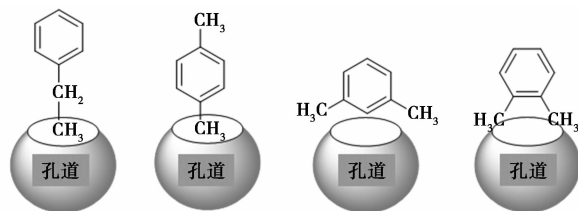


图 2 苯系物分子进入 MIL-101 孔的示意图

通过研究 MIL-101 材料对苯系物的吸附性能发现,MIL-101 对苯系物的吸附量明显大于 MOF-5 和 MOF-177 的吸附量。一方面是由于 MIL-101 材料比表面积较大,可以容纳更多的苯系物分子;另一方面是因为 MIL-101 材料中具有介孔孔道,利于苯系物分子在孔道内的扩散与吸附。因此,具有介孔结构的 MOFs 材料相对于微孔材料更有利于苯系物

大分子的传质与吸附。目前,科学家们还通过原位合成或后处理技术制备同时具有微孔、介孔和大孔结构的多级孔 MOFs 材料,来提高对气体的吸附能力。

## 2 多级孔 MOFs 材料的制备及吸附性能

近年来通过化学家们的持续创新,大量的 MOFs 材料被合成并应用于气体吸附领域。对于结构规整的微孔 MOFs 材料,由于具有巨大的比表面积和孔容,与传统吸附材料(活性炭、分子筛等)相比在 VOCs 吸附方面具有很大优势。但是,其微孔孔道限制了分子气体的传质速率,进而影响其吸附容量。对于含有介孔结构的 MOFs 材料(例如 MIL-101),其对 VOCs 的吸附能力比微孔 MOFs 材料(如 MOF-5 和 MOF-177)好,其介孔结构在吸附过程中起了重要作用。

为了提高 MOFs 材料对气体的吸附能力,科学家们除了采用长链有机配体合成具有介孔结构的 MOFs 材料外<sup>[23-24]</sup>,还采用对 MOFs 材料表面进行官能团修饰的方法来提高主体结构与客户分子之间的亲和力<sup>[25-29]</sup>,即通过控制官能团和不饱和金属配位点来调节客体吸附质在主体结构上的相互作用。但是,合成长链有机配体不仅增加了合成难度,还提高了合成成本。另外,通过引入官能团或空的金属位点增加材料对气体的吸附能力,使主体结构与客户分子之间产生很强的化学作用力,对于客体分子的脱附是不利的。

美国 Peterson 教授课题组<sup>[30]</sup>采用等离子体技术,使四氟甲烷( $\text{CF}_4$ )和六氟乙烷( $\text{C}_2\text{F}_6$ )等全氟烷烃产生的氟自由基与微孔 MOFs 材料 UiO-66 和 UiO-66- $\text{NH}_2$  中 Zr-O 键相互作用,打开局部 Zr-O 键形成含有介孔/大孔结构的多级孔 UiO-66 和 UiO-66- $\text{NH}_2$  材料(图 3),提高了气体分子在孔道内的传质速率,吸附能力也相应得到提升。该方法可以用于处理微孔 MOFs 材料制备一系列多级孔 MOFs 材料。

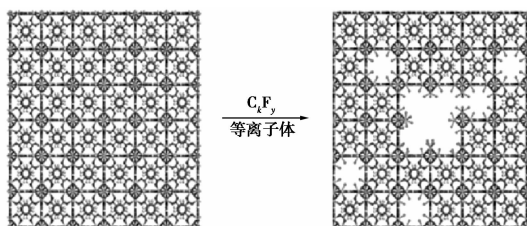


图 3 等离子制备多级孔 UiO-66 示意图

北京化工大学仲崇立教授课题组<sup>[31]</sup>在合成目标 MOFs 材料的反应液中加入可被酸解的金属有机组装碎片(MOA),以不稳定的 MOAs 作为模板,稳定的 MOF 作为母体来构建多级孔 H-MOFs 材料。对酸敏感的 MOA 模板可在合成 MOA@H-MOF 后进行酸解去除,形成具有 MOA 模板尺寸的多级孔 MOFs 材料(图 4),其介孔尺寸大小可通过改变 MOA 模板的大小调节。此方法合成的多级孔 MOFs 材料具有丰富的多孔特性和潜在的气体(尤其是大分子)吸附应用。

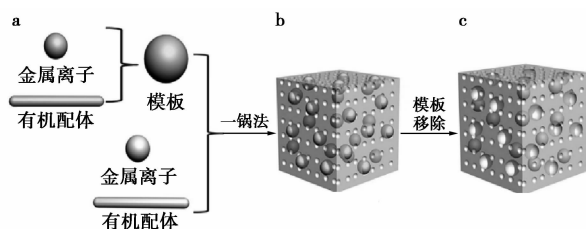


图 4 酸解法合成多级孔 MOFs 材料示意图

此外,Yaghi 教授课题组<sup>[32]</sup>在合成 MOF-5 的反应液中加入一定比例的 4-十二烷氧基苯甲酸,原位合成具有介孔/大孔结构的 MOF-5。当加入 50% 的 4-十二烷氧基苯甲酸时,形成的介孔/大孔分布于整个 spng-MOF-5 材料;当加入 30% 的 4-十二烷氧基苯甲酸时,在晶体生长初期优先生长介孔/大孔晶体,随后被微孔晶体壳包裹,形成石榴状 pmg-MOF-5 材料(图 5)。由于 pmg-MOF-5 的介孔/大孔分级结构只在晶体核心部分,外层被微孔晶体包围,具有很高的气体储存能力,并且可以进行可逆的吸附/脱附循环。该课题组对 pmg-MOF-5 材料的气体吸附过程进行了研究,采用原位测试手段检测

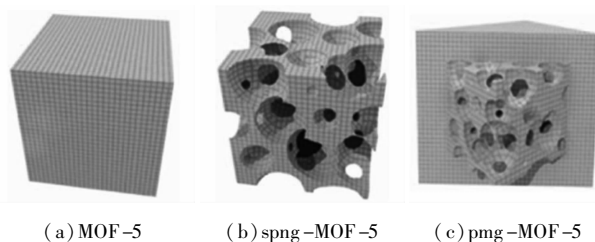


图 5 MOF-5、pmg-MOF-5 和 spng-MOF-5 结构示意图

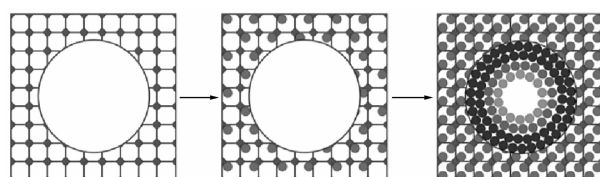


图 6 多级孔 pmg-MOF-5 材料吸附机理示意图

到目标分子首先占据 pmg-MOF-5 材料中介孔/大孔周围的微孔,然后以很快的动力学进入到大大孔空间里,即采取“自隔离储存”的机理(图 6)<sup>[33]</sup>。这种石榴状 pmg-MOF-5 材料相对于原始 MOF-5 材料,其吸附能力大幅度提高。

### 3 展望

多级孔 MOFs 材料同时含有微孔、介孔、大孔结构,与常规微孔 MOFs 材料相比在气体吸附能力方面具有很大提高。然而对于多级孔 MOFs 材料的研究仍处于起步阶段,关于 VOCs 在多级孔 MOFs 材料结构中的吸附行为、相互作用、吸附机理方面的理论研究很少,利用多级孔 MOFs 材料吸附治理 VOCs 的文献报道也很少。因此,开发更多新型的多级孔 MOFs 材料,考察其对环境有毒有害气体的吸附性能,将其用于吸附治理环境中 VOCs 是一项非常有意义的课题。

### 参考文献

- [1] World Health Organization. Indoor air quality: Organic pollutants [R]. Copenhagen: WHO, 1989.
- [2] Wolkoff P, Wilkins C K, Clausen P A, *et al.* Organic compounds in office environments-sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry[J]. *Indoor Air*, 2006, 16(1): 7-19.
- [3] Bernstein J A, Alexis N, Bacchus H, *et al.* The health effects of non-industrial indoor air pollution[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, 121(3): 585-591.
- [4] Geiger H, Becker K H, Wiesen P. Effect of gasoline formulation on the formation of photosmog: A box model study[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, 53(4): 425-433.
- [5] Cometto-Muniz J E, Cain W S, Abraham M H. Detection of single and mixed VOCs by smell and by sensory irritation[J]. *Indoor Air*, 2004, 14(8): 108-117.
- [6] Pouli A E, Hatzinikolaou D G, Piperi C, *et al.* The cytotoxic effect of volatile organic compounds of the gas phase of cigarette smoke on lung epithelial cells[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2003, 34(3): 345-355.
- [7] Seoane B, Castellanos S, Dikhtiarenko A, *et al.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307(2): 147-187.
- [8] Cho H S, Deng H, Miyasaka K, *et al.* Extra adsorption and adsorbate superlattice formation in metal-organic frameworks [J]. *Nature*, 2015, 527: 503-507.
- [9] Li J R, Yu J, Lu W, *et al.* Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO<sub>2</sub> selective adsorption[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1538-1546.
- [10] Yang S, Ramirez-Cuesta A J, Newby R, *et al.* Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework [J]. *Nature Communications*, 2015, 7: 121-129.
- [11] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 960-964.
- [12] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1995, 378: 703-706.
- [13] Li H, Eddaoud M, O'Keeffe M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402: 276-279.
- [14] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, *et al.* A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427: 523-527.
- [15] Yang K, Xue F, Sun Q, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4): 713-718.
- [16] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(33): 11623-11627.
- [17] Park K S, Ni Z, Cote A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [18] Wang S, Morris W, Liu Y C, *et al.* Surface-specific functionalization of nanoscale metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(49): 14738-14742.
- [19] Férey G, Draznieks C M, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [20] Jhung S H, Lee J H, Yoon J W, *et al.* Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 121-124.
- [21] Qiao W M, Li L C, Zhao Q E. Preparation of a pitch-based activated carbon with a high specific surface area [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(16): 4447-4453.
- [22] Yang K, Sun Q, Xue F, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 124-131.
- [23] Zhang Y, Furukawa H, Ko N, *et al.* Introduction of functionality, selection of topology, and enhancement of gas adsorption in multivariate metal-organic framework-177 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2641-2650.
- [24] Chen T, Popov I, Chuang Y, *et al.* A mesoporous metal-organic framework based on a shape-persistent macrocycle [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 6340-6342.
- [25] Glover T G, Peterson G W, Schindler B J, *et al.* MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2): 163-170.
- [26] Xiang S, Zhou W, Gallegos J M, *et al.* Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2009, 131(34): 12415-12419.

性组分进行配位,较易脱除。而硫醚类和二硫化物类硫化物则具有相对较弱的反应活性和极性,特别是二硫化物,其性质较为稳定,常规的脱硫方法不易对其进行彻底脱除,而加氢脱硫又不可避免会造成碳四烃中烯烃的损失,造成宝贵资源的浪费。目前,针对碳四烃的脱硫方法,主要有吸附脱硫、精馏脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫法等。

## 2 碳四烃脱硫方法

### 2.1 吸附脱硫法

吸附脱硫由于简单、方便、快速的特点受到人们的普遍关注。吸附脱硫技术在燃料油脱硫中运用较好,具有易于操作、能耗低等优点,被认为是进行深度脱硫较有竞争力的方法。吸附脱硫所用吸附剂主要有分子筛、活性炭、氧化铝、金属氧化物等。

Kim 等<sup>[7]</sup>利用浸渍 CuCl 和 PdCl<sub>2</sub> 的活性炭对 FCC 原料碳四进行脱硫,将 FCC 碳四烃硫含量由 13.0 μg/g 降到 1.0 μg/g 以下。研究表明,金属卤化物的含量会影响吸附剂的结构特性和吸附性能,在低浓度范围内,吸附剂的脱硫能力随着金属卤化物浓度的增加而提高,尽管比表面积和孔容的降低使吸附量减少,但由于硫化物和金属卤化物的化学作用,总的吸附量增加了。当金属卤化物质量分数高于 10.0% 时,其对吸附剂结构特性的负面影响开始高于正面影响,虽然金属卤化物含量增加,但硫吸附容量减少了。因此在脱硫过程中,需要选择合适的金属卤化物浓度。但该方法所用 Pd 为贵金属,成本过高。他们还考察了离子交换改性后的 β 分子筛对碳四烃中二甲基二硫化物(DMDS)的脱除性能,所用金属离子包括 Ag(I)、Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)及 Cu(I)。TPD 结果表明,DMDS 与不同金属离子的吸附强度由大到小为 Ag(I) > Cu(II) >

Cu(I) > Ni(II) ≈ Fe(III),但吸附硫容由大到小为 Cu(I) > Ag(I) > Ni(II) > Cu(II) > Fe(III)。Cu(I)和 Ag(I)改性后的 β 分子筛是具有较好应用前景的吸附剂<sup>[8]</sup>。Lv 等<sup>[9]</sup>分别将 Ag<sub>2</sub>O、CuO、CeO<sub>2</sub>、NiO、ZnO 负载于 NaY 分子筛,分别考察了其对于二甲基二硫醚的脱除性能。其中 Ag<sub>2</sub>O/NaY 具有最佳的脱硫性能和吸附选择性,主要归因于硫化物中硫原子与 Ag(I)之间较强 S-Ag(I)键的形成,硫-金属键的形成极大地减弱了烯烃的竞争吸附,显著提高了吸附剂的吸附容量和选择性。王雪香等<sup>[10]</sup>以硝酸盐为活性组分,采用离子交换法分别对 13X、REUSY、SSY 分子筛进行处理,制备了脱硫吸附剂,并采用工业侧线试验评价了所制备脱硫吸附剂对碳四烃的脱硫性能。结果显示,Cu/SSY 脱硫吸附剂的脱硫性能优于其他 2 种脱硫吸附剂。

Song 等<sup>[11]</sup>对 MCM-41 介孔分子筛进行有机-无机修饰,通过负载法引入 CuO 活性组分,或嫁接有机硅烷后,利用其配位作用引入 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 活性组分,考察了所制备脱硫吸附剂对碳四烃中典型硫化物(叔丁硫醇、甲硫醚、二甲基二硫化物)的脱除性能。3 种硫化物中,叔丁硫醇较易脱除,其不仅容易与金属活性组分形成硫-金属键,而且可发生反应,形成硫醇盐,反应式如式(1)和式(2)所示。而甲硫醚和二甲基二硫化物相对较难脱除,主要原因是后两者的极性和反应活性较弱,不利于硫-金属键的形成。由于具有较高的独立分散性,Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对于叔丁硫醇具有较高的脱除效率,而对于甲硫醚和二甲基二硫化物的脱除,CuO 具有更好的脱除效果。改性后 MCM-41 分子筛对碳四烃中硫化物的脱除机理如图 1 所示。除了对介孔分子筛进行表面修饰,还采用原位合成法将 Cu 引入 MCM-41 分子筛,并与负载法改性后的分子筛进行了对比,结果表

ganic Chemistry, 2013, 52(2):855-862.

(上接第 36 页)

[27] Xiang S, Zhou W, Zhang Z, *et al.* Open metal sites within isostructural metal-organic frameworks for differential recognition of acetylene and extraordinarily high acetylene storage capacity at room temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(27):4615-4618.

[28] Xiang S, Zhang Z, Zhao C, *et al.* Rationally tuned micropores within enantiopure metal-organic frameworks for highly selective separation of acetylene and ethylene[J]. *Nature Communication*, 2011, 2: 204-211.

[29] Spanopoulos I, Xydias P, Malliakas C D, *et al.* A straight forward route for the development of metal-organic frameworks functionalized with aromatic -OH groups: Synthesis, characterization, and gas (N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) sorption properties[J]. *Inor-*

[30] DeCoste J B, Rossin J A, Peterson G W. Hierarchical pore development by plasma etching of Zr-based metal-organic frameworks[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(50):18029-18032.

[31] Huang H, Li J R, Wang K, *et al.* An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8847-8855.

[32] Choi K M, Jeon H J, Kang J K, *et al.* Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31):11920-11923.

[33] Park J H, Choi K M, Jeon H J, *et al.* In-situ observation for growth of hierarchical metal-organic frameworks and their self-sequestering mechanism for gas storage[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:12045-12053. ■