

金属有机框架复合酚醛树脂基整体式亲水炭应用于空气水捕集

唐宋元, 王永胜, 原亚飞, 巴雅琪, 王立秋, 郝广平*, 陆安慧*
(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁省低碳资源高值化利用重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 针对全球水资源短缺的问题, 空气水捕集被认为是潜在的解决方案。吸附法空气水捕集技术具有装置结构简单、能量效率高、适用范围广等优点, 受到广泛关注, 其关键在于高性能多孔吸附剂的开发。多孔炭材料具有孔结构丰富、制备成本低等优点。但是常见炭材料的表面疏水, 对于低浓度水汽吸附效果不显著。基于此, 本文采用局部亲水强化的策略, 通过在酚醛树脂交联骨架中穿插引入可衍生为极性位点的金属有机框架炭前驱体, 制备了具有强亲水性的整体式多孔炭。进一步将其应用于“三明治”式空气水捕集装置, 在 40–80% 相对湿度环境中, 吸附剂的水汽捕集量可达约 20 wt%。这一调控策略也为制备整体式亲水炭材料应用于其他领域提供了新思路。

关键词: 多孔炭; 表面亲水改性; 金属有机框架; 空气水捕集

文章编号: 1007-8827(2021)00-0001-08

中图分类号: TQ028.2

文献标识码: A

1 前言

联合国政府间气候变化专门委员会报告指出, 由于缺乏河流、湖泊和地下水等水源, 全世界有 32 亿人处于缺水状态, 亟需寻找可利用的水资源解决这一全球性的问题^[1]。空气水捕集是解决水资源短缺问题的一种有效策略。目前, 最先进的空气水捕集材料已经证明了在超高相对湿度 (RH=100%) 下, 采用雾滴收集法和冷凝结露法从空气中直接收集液态水的可能性^[2]。然而, 雾滴收集法需要持续的 100% 相对湿度的空气, 冷凝结露法在低相对湿度的环境中能耗较高, 这对装置所处的地理位置和时间要求苛刻, 因此, 现有的水捕集技术仅限于高相对湿度和温度区域^[3]。

以多孔材料为基础的吸附法水汽捕集技术, 在干旱、低相对湿度的气候下, 具有比雾气捕集更高的产率和比冷凝结露更高的热效率^[4]。吸附式空气集水系统可以分为每天运行单次循环的被动再生型^[5] 和利用主动辅助系统加热每日运行多次循环的主动再生型^[6]。每日单次循环的被动再生型装置的吸附剂可以通过太阳能加热再生, 并在环境温度下发生冷凝, 因此装置结构简单能耗也较低, 其关键在于构建具有较高吸附

量、较低的脱附温度以及良好的水热稳定性的高性能吸附剂^[7]。先前的研究表明, 使用晶态材料如金属有机框架 (MOFs)、沸石等作为吸附剂具有较高的水蒸汽捕集效率, 空气水捕集装置可以在相对湿度在 10%–40% 的干旱环境中捕集水汽, 借助太阳光照在较低的温度 (65 °C) 下发生解吸^[8]。然而, 由于强化学作用、孔道限制等因素, 这类晶态材料大多存在光热转换率低或吸附剂再生困难等问题。此外, MOFs 大多水稳定性较差, 在高湿度下难以长期稳定使用。

多孔炭材料由于具有良好的导热性、孔结构和表面化学可控以及良好的水热稳定性, 被广泛应用于吸附、分离、催化、储能等领域^[9–14]。酚醛树脂是一种常见的炭前驱体, 因其衍生的炭材料具有丰富且易于调控的孔道结构、良好的机械强度、便于大批量制备的合成方法以及相对低廉的价格等优势, 被广泛用于炭材料的制备^[15]。近年来, 研究者通过合理设计和精确控制表面化学、孔隙结构等方法实现^[16–17] 对酚醛树脂衍生炭材料亲水性的加强, 但此类炭材料经过增强后的亲水性仍不佳, 不利于对极性分子的亲和而限制了其应用^[18]。前期研究表明, Cu^{2+} 与 4,4'-联吡啶配位聚合物衍生炭材料具有 7.6 Å 的极微孔和大量

收稿日期:

通讯作者: 郝广平, 博士, 教授. E-mail: guangpinghao@dlut.edu.cn;

陆安慧, 博士, 教授. E-mail: anhui@dlut.edu.cn

作者简介: 唐宋元, 硕士研究生. E-mail: tsy141@mail.dlut.cn

O、N 掺杂的孔壁, 在 25 °C、相对湿度为 20% 的条件下, 水蒸汽吸附量可达 9.82 mmol·g⁻¹[19]。然而, 该材料产率低、原料较为昂贵且产品为粉末状需要后续的成型步骤, 限制该亲水炭材料的进一步应用。

因此, 在本研究中, 我们提出了一种亲水强化的策略, 选用具有高度交联网络结构的酚醛树脂作为基底材料, 通过在骨架中原位生长可生成亲水位点的前驱体, 实现亲水整体式炭材料的制备。在 25 °C、相对湿度 40% 的条件下, 代表性样品的水蒸汽吸附量可达 7.3 mmol·g⁻¹; 应用于太阳能驱动的吸附式空气水捕集装置, 一个集水循环中吸附剂的水汽捕集量达到 190 g·kg⁻¹, 这为后续构建高性能空气水捕集炭质吸附剂提供新的思路。

2 实验

2.1 材料制备

间苯二酚、无水碳酸钠、二水合氯化铜、37% 甲醛水溶液、浓硝酸, 购自国药试剂有限公司; 4,4'-联吡啶, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有药品均未经纯化处理, 直接使用。

将间苯二酚、碳酸钠溶于去离子水中, 加入 37% 甲醛水溶液, 65 °C 下搅拌 2 h 使间苯二酚与甲醛预交联。随后, 将 4,4'-联吡啶溶于少量乙醇中, 二水合氯化铜溶于少量去离子水中, 依次加入上述间苯二酚和甲醛的预聚溶液中, 搅拌均匀, 随后密封条件下 90 °C 老化 12 h, 形成红棕色聚合物, 命名为 CuBR1。合成过程中 Cu²⁺、4,4'-

联吡啶、间苯二酚、甲醛、Na₂CO₃ 的摩尔比为 1 : 1.5 : 6 : 12 : 0.012, 间苯二酚在溶液中的浓度为 0.5 mol·L⁻¹。将得到的聚合物在 50 °C 干燥 24 h 后, 在 Ar 气氛下热解, 以 3 °C·min⁻¹ 升温至 700 °C 并停留 2h, 再经 4 mol·L⁻¹ HNO₃ 酸洗, 干燥后得到最终样品。进一步, 改变热解温度为 500 °C、900 °C, 扩大二水合氯化铜和 4,4'-联吡啶的加入量使 Cu²⁺、4,4'-联吡啶、间苯二酚的摩尔比为 2 : 3 : 6 和 4 : 6 : 6, 考察了热解温度和 MOF 在聚合物中所占的不同摩尔比对最终炭材料的亲水性的影响, 样品命名为 CuBRx-y, 其中 x 为加入的 Cu²⁺ 摩尔量的比例系数, y 为热解温度, 后缀 AW 表示经过酸洗。作为对照, 在聚合物合成过程中, 不加入二水合氯化铜和 4,4'-联吡啶, 样品命名为 Rx-y; 不加入二水合氯化铜, 样品命名为 BRx-y。合成过程原理示意图 (图 1a) 与炭前驱体和炭材料的实物图 (图 1b) 如下。

2.2 表征方法

采用日立高新技术公司 SU8200 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征微观形貌, 采用 Micromeritics 公司 Tristar3000 型物理吸附分析仪测量 77 K 时氮气吸附等温线, 采用 Quantachrome 公司 Autosorb-iQMP 型物理吸附分析仪测量 273 K 二氧化碳吸附等温线, 采用 Quantachrome 公司 Vstar 4 Turbo 蒸汽吸附分析仪测量 298 K 时水蒸汽吸附等温线, 采用 PANalytical 公司 X'Pert3 Powder 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 采用 Thermo Fisher 公司 Nicolet-6700 红外光谱仪进行样品表

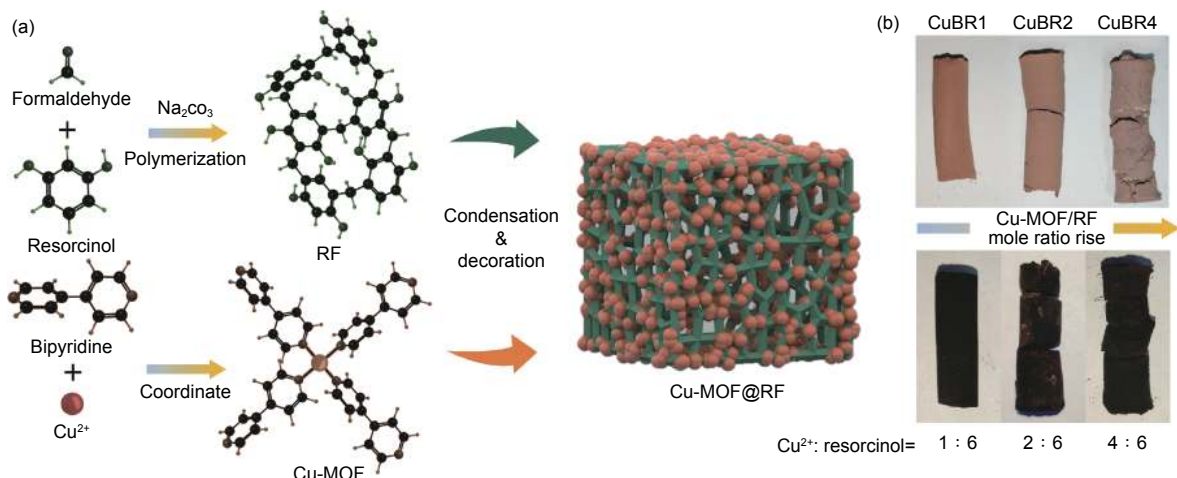


图 1 亲水炭材料的制备: (a) 制备示意图, (b) 前驱体和炭材料实物图

Fig. 1 Fabrication of hydrophilic carbons: (a) Synthesis scheme, (b) Digital photos of carbon precursors and products.

面官能团分析。

2.3 性能测试

将材料充分研磨后, 取粒径 < 200 目的样品 50 mg, 置于样品瓶中, 加入约 15 mL 去离子水, 超声 10 min。静置, 观察颗粒沉降分层情况。通过沉降速度对比其亲水性能差异。

以饱和盐溶液法模拟水蒸汽吸附流程, 采用自行搭建的“三明治”型空气水捕集装置完成脱附、收集, 测试材料的空气水捕集性能。在密封的环境中, 放置不同的饱和盐溶液, 模拟特定湿度的环境, 材料在其中放置一夜模拟吸附流程。该空气水捕集装置的基本结构主要包含壳体及隔热层、吸附床层、冷凝器三部分。壳体部分采用亚克力塑料板材作为基本结构材料, 壳体外部

四周使用隔热棉作为保温材料。吸附床层处选用合适的载体或容器承载吸附剂。冷凝器由铜板和塔式散热器组成, 铜板内嵌于壳体, 铜板外接铜管、散热片组成的塔式散热器。材料在装置内完成空气水捕集的脱附、收集流程。

3 结果与讨论

3.1 材料结构与形貌特征

为了明确是否在聚合物中引入了 MOFs, 对亲水炭材料的前驱体进行 XRD 表征 (图 2a)。样品 BR1 表现出典型的无定形的峰, 而样品 CuBR1 谱图中具体具有与理论 Cu-MOF 一致的衍射峰^[20], 表明聚合物 CuBR1 中 Cu²⁺ 与 4,4'-联

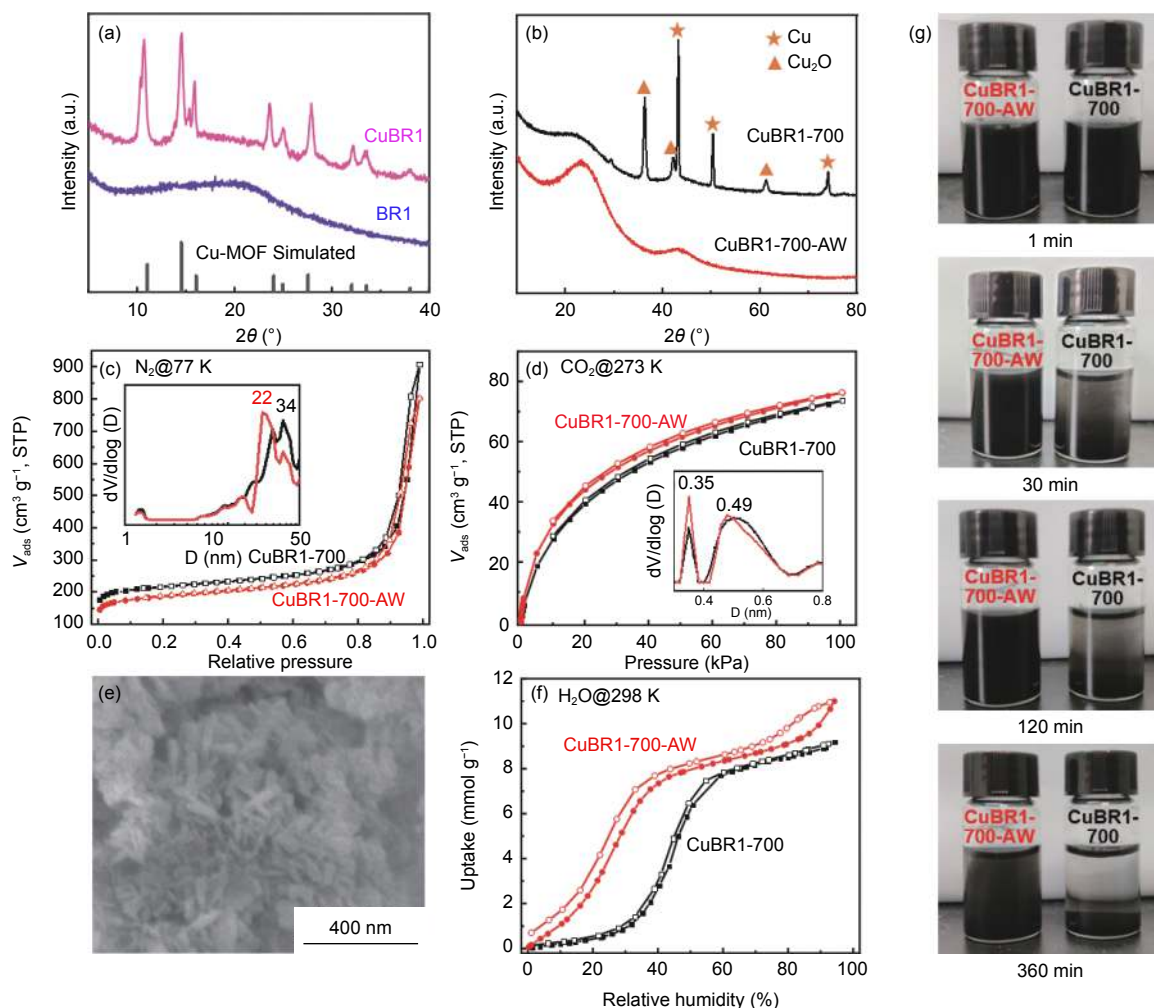


图 2 (a) 炭前驱体和 (b) 炭材料酸洗前后的 XRD 图, (c) N₂ 和 (d) CO₂ 吸附/脱附等温线 (嵌图为对应的孔径分布图), (e) CuBR4 的 SEM 图,

(f) 水蒸汽吸附/脱附等温线, (g) CuBR1-700 与 CuBR1-700-AW 随时间沉降效果对比图

Fig. 2 (a) XRD patterns of precursors and (b) carbon materials before and after pickling, (c) Nitrogen and (d) Carbon dioxide adsorption/desorption isotherms (Inset: the corresponding pore size distribution of samples), (e) SEM image of sample CuBR4, (f) Water vapor adsorption/desorption isotherms, (g) Settlement comparison of samples CuBR1-700 and CuBR1-700-AW.

表 1 代表性样品的孔结构参数

Table 1 Textural parameters for typical samples.

Sample ID	$S_{\text{BET}}^a/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}^b/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}^c/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}^d/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
CuBR1-700	826	1.40	653	0.262
CuBR1-500-AW	612	0.63	463	0.195
CuBR1-700-AW	705	1.24	529	0.215
CuBR1-900-AW	946	1.00	749	0.300
CuBR2-700-AW	755	1.20	548	0.221
CuBR4-700-AW	683	0.96	562	0.227

^a S_{BET} : Apparent surface area was calculated by multipoint BET method at the relative pressure range of 0.05–0.30; ^b V_{tot} : The total pore volume was estimated from the adsorbed amount at a relative pressure P/P_0 of 0.98; ^c S_{mic} : Micropore surface area was calculated by t-Plot method; ^d V_{mic} : The micropore volume was calculated using the t-plot method.

吡啶配位形成了结晶态的聚合物,证明了 Cu^{2+} 与 4,4'-联吡啶配位的 MOFs 被成功引入了酚醛树脂高度交联的骨架中。CuBR1-700 的 XRD 谱图在 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 具有明显的衍射峰,对应为 Cu 的特征峰, 36.4° 、 42.3° 和 61.3° 衍射峰对应为 Cu_2O 的特征峰^[21–22],表明聚合物中的 Cu^{2+} 在热解过程中一部分被还原成 Cu 单质,另一部分与聚合物中的氧形成了氧化物。而 CuBR1-700-AW 由于经过了酸洗, Cu 及其氧化物颗粒被洗去,仅有炭材料的石墨化特征衍射峰(图 2b)。

通过 N_2 (77 K) 与 CO_2 (273 K) 吸附分析酸洗前后的炭材料孔结构(图 2c, d)。材料酸洗前后,都具有丰富的微孔结构,在低相对压力下 ($P/P_0 < 0.2$) 吸附量高达 $200 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。在高相对压力处 ($P/P_0 > 0.8$), 吸附量有急剧的上升,表明样品具有大孔或堆积孔的结构(图 2c 插图)。脱附支在中压段没有出现明显回滞,说明样品没有明显的介孔结构。根据 BET 法计算的 CuBR1-700 和 CuBR1-700-AW 的比表面积分别为 $826 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $705 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 样品孔结构参数汇总如表 1 所示。酸洗后样品 N_2 低压段 ($P/P_0 < 0.2$) 吸附量相比酸洗前降低约 12%, 表明其比表面积和孔容有所降低,可能是硝酸的强氧化性导致炭材料的边缘产生了含氧官能团,从而降低了孔容和比表面积,进一步对酸洗前后的样品进行红外光谱图表征(图 S1), 样品 CuBR1-700-AW 在 1050 cm^{-1} 、 1470 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 出现伸缩振动峰信号的明显增强,分别对应为 C-OH、C-O-C 基团的特征峰,表明酸洗能明显的增加炭材料表面的含氧官能团^[17]。然而, CuBR1-700-AW 材料的 CO_2 吸附量在 100 kPa 时吸附量相比酸洗前提升约 6%, 达到 $76 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。因为炭材料中的铜以及铜的氧化物颗粒被洗去,形成了有利于吸附 CO_2 的微孔结

构,由于 CO_2 的分子动力学直径 (3.3 \AA) 小于 N_2 (3.6 \AA), N_2 无法进入这部分孔结构,导致了 N_2 吸附量下降。

进一步通过 SEM 对样品 CuBR4 的微观形貌进行观察(图 2e), 可以看到明显的海绵状酚醛聚合物骨架,其中 Cu^{2+} 与 4,4'-联吡啶配位得到了长条棱柱状晶态结构,其分散在酚醛聚合物骨架中。MOF 加入量较少的聚合物前驱体 CuBR1 没有明显的晶态结构(图 S2)。在酸洗后材料的 SEM 图(图 S2b)中,可以看到海绵状的炭骨架,相比前驱体中更为有序,且未发现晶态结构形成的炭化物,说明 Cu^{2+} 与 4,4'-联吡啶形成的 MOF 在酚醛聚合物中高度分散且尺寸较小,没有破坏酚醛衍生炭骨架的交联结构,这也使得该材料保持了较好的机械强度。

通过静态水汽吸附测试样品的亲水性,图 2f 为样品在 298 K 下水蒸汽静态吸附测试的结果。由图可知, CuBR1-700 在 $\text{RH} < 30\%$ 时吸附量明显低于酸洗后的样品,说明 CuBR1-700 表面呈现出疏水特性,当 $\text{RH} = 30\text{--}50\%$ 时,吸附量有一个明显的上升,吸附量达到了 $8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,表明随着压力的升高,水分子不断的填充入 CuBR1-700 材料的微孔。 $\text{RH} > 50\%$ 之后,吸附量随相对湿度升高变化较小,表明材料没有明显的介孔和大孔。对于 CuBR1-700-AW, 吸附量快速上升,在 $\text{RH} = 30\%$ 时,水汽吸附量就已经达到了 $8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,表明酸洗后的材料亲水性明显提升。这是由于材料经过硝酸酸洗后,炭材料中的铜颗粒被洗去,形成了一些超微孔结构有利于提供水汽吸附位点。此外,硝酸的氧化性在炭材料的边缘引入了一些含氧极性官能团,提高了炭材料表面极性实现对水分子超亲和的性质。

为了进一步验证经过酸洗前后材料亲水性

实际提升的效果, 将酸洗前后的材料分别分散于超纯水中 (图 2g)。将两者颗粒大小均控制在 200 目以下, 并且使之在水中均匀分散。30 min 后 CuBR1-700 样品开始沉降, 而 CuBR1-700-AW 仍均匀的分散在水中。到 120 min, CuBR1-700 进一步沉降, 而样品 CuBR1-700-AW 仍在水中保持良好的分散, 没有发生沉降现象。直到 360 min 时, CuBR1-700 样品基本沉降到底部, 而样品 CuBR1-700-AW 此时开始发生沉降。表明酸洗后产生的极微孔位点和引入的表面极性官能团, 提高材料的亲水性, 因此降低了沉降速度。

3.2 热解温度与 MOF 加入量对亲水性的影响

不同的热解温度会对炭材料的杂原子掺杂程度和微孔孔道产生影响, 可以通过控制热解温度调控炭材料表面亲疏水特性以及水蒸汽吸附效果。因此我们进一步探究了不同热解温度 (500 °C、700 °C、900 °C) 下制备的炭材料气体吸附特性, 由 N_2 吸附等温线可知 (图 3a), 随着热解

温度的升高, 样品在中低相对压力下 ($P/P_0 < 0.2$) 的吸附量逐渐升高, 表明样品的微孔孔容和比表面积增大。

由水蒸汽吸附等温线可知 (图 3b), 在低相对湿度 ($RH < 20\%$) 下, CuBR1-500-AW 吸附量较大, 说明较低的热解温度使样品炭材料表面和孔壁保留了更多的杂原子掺杂, 因此孔道对水分子具有更高的亲和力; 在相对湿度 $RH = 20\text{--}40\%$ 处, 吸附量都随相对湿度上升出现陡升; $RH > 40\%$ 后吸附量缓慢上升。此外, $RH > 40\%$ 后热解温度越高吸附量也越大, 表明热解温度升高有利于样品产生更加丰富的孔道结构, 这与 N_2 吸附的结果一致。因此, 较低的热解温度有利于提高炭材料亲水性, 这是由于相对低的热解温度在炭壁上保留了较多的亲水位点; 但是高热解温度可以增大孔容, 提高水汽吸附量, 因此需要选择合适的热解温度去平衡炭材料的亲水性和水汽捕集容量。

随后, 进一步调控了前驱体中 Cu-MOF 与酚

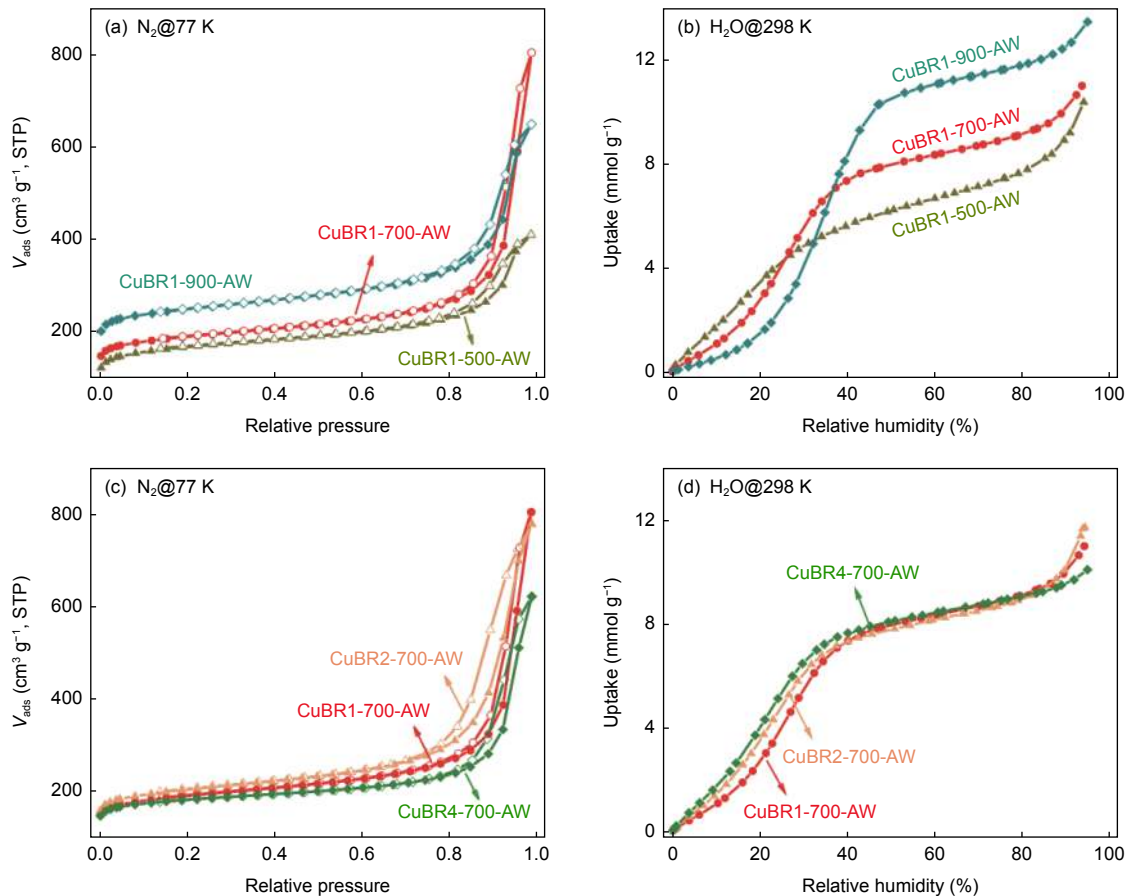


图 3 不同热解温度与不同 MOF 含量样品的 (a, c) N_2 吸附等温线和 (b, d) 水蒸汽吸附等温线
Fig. 3 (a, c) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b, d) water vapor adsorption for samples of different pyrolysis temperature and different MOF ratio.

醛树脂原料的物质的量配比,探究亲水位点在炭骨架中密度增加对水蒸汽吸附性能的影响。 N_2 吸附等温线表明,当亲水位点密度增加时,比表面积和微孔孔容基本保持不变(图 3c)。随着亲水位点在交联骨架中的密度提高,材料在低相对湿度段的水汽吸附等温线的斜率增加,表明提高亲水位点密度可以增加炭材料对水分子的亲和力,但是亲水性增加有限(图 3d)。同时,样品的机械强度与前驱体酚醛骨架中 MOFs 的含量相关。前驱体中 MOFs 与酚醛骨架的质量比约为 1 : 2 的样品 CuBR1-700-AW 的强度可达 0.92 MPa。继续提高前驱体中 MOFs 含量到 1 : 1、2 : 1 时,抗压强度降低, CuBR2-700-AW 和 CuBR4-700-AW 均低于 0.3MPa。因此在前驱体中引入过多的 MOF 使炭材料的强度变差,不利于后续的处理和应用。另外由于 4,4'-联吡啶原料价格较高,因此在这些不同配比中,选用较少 MOF 加入量的方案,在基本不影响多孔炭材料亲水性的前提下,还能获得较高的机械强度和较低的成本。

3.3 Cu-MOF 复合在材料亲水性提升中的作用

为了进一步探究在酚醛骨架中引入 Cu-MOF 对炭材料的亲水性影响,在前驱体的合成过程中不添加 Cu^{2+} 和 4,4'-联吡啶,其对应样品的水蒸汽吸附等温线(图 4 和图 S3)如下。

CuBR1-700-AW 的水蒸汽平衡吸附曲线介于纯酚醛树脂衍生炭材料 R1-700-AW 和纯 Cu-MOF 衍生炭材料 CuB-700-AW 之间。另外,进一步制备了只有 4,4'-联吡啶掺杂酚醛树脂基炭材料 BR1-700-AW,相比于样品 CuBR1-700-AW 其

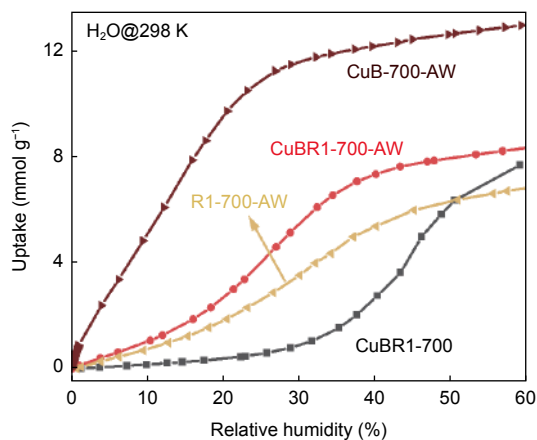


图 4 不同条件制备的炭材料样品的水蒸汽吸附等温线

Fig. 4 Water vapor adsorption isotherms of different carbon samples.

对水分子的亲和力下降,说明亲水性的提升并非单独通过加入 4,4'-联吡啶掺杂更多的 N 元素带来,而是 Cu^{2+} 与 4,4'-联吡啶配位结构,在炭化过程中,可以残留更多的 N 掺杂位点,也会进一步“锚定”更多的 Cu 位点,其在热解过程中团聚析出,酸洗后在表面形成了极性缺陷位,提升了材料的亲水性。在水汽吸附方面,纯 MOF 衍生炭材料 CuB-700-AW 虽然有着较高的亲水性,但其宏观形貌为粉末形态,不便于大批量合成,并且原料成本也相对较高。我们通过在酚醛聚合物前驱体中引入少量 Cu-MOF,使酚醛树脂基炭材料具有了这种超亲水炭材料的亲水位点,与化学表面修饰相比亲水性提升更大。

3.4 空气水捕集性能测试

为了测试合成的炭材料在空气水捕集中的性能,设计了便携式空气水捕集装置。该装置的基本结构为“三明治”式(图 5a, b),在一个壳体结构中放置吸附剂层和冷凝区,经过夜间吸附了水蒸汽的吸附剂,白天在太阳光的照射下,从空气

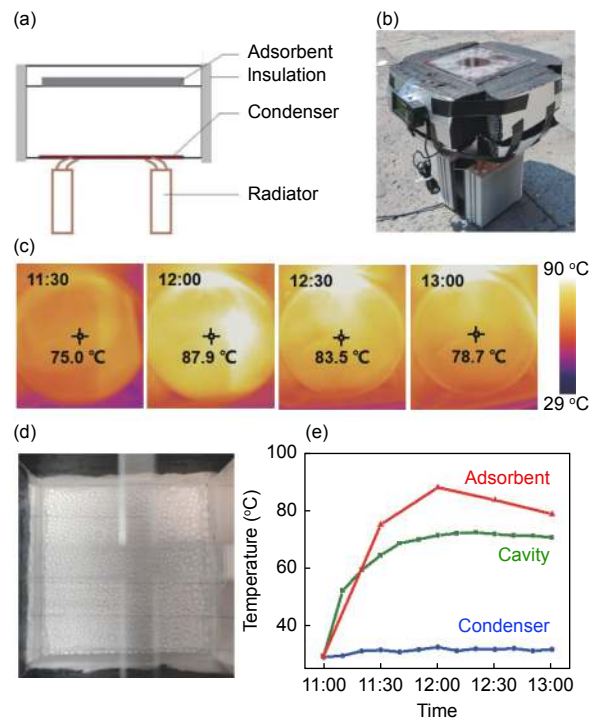


图 5 太阳光照下空气水捕集: (a) 装置结构示意图, (b) 装置实物图,

(c) 实验过程中吸附剂层红外图像 (d) 冷凝器处收集的水,

(e) 实验中装置不同区域温度变化

Fig. 5 AWH under sunlight irradiation: (a) Scheme for the structure of AWH apparatus, (b) Digital photo of AWH apparatus, (c) Infrared photo of adsorbent, (d) Collected water on the condenser, (e) Temperature change of parts of AWH apparatus.

吸附剂界面产生的蒸汽自吸附剂表面流出, 由蒸发室向下传递, 然后在冷凝器表面以液态水形式被收集。

实验中使用的亲水炭材料为 CuBR1-900-AW, 将其暴露在饱和盐溶液法模拟的 25 °C、RH 70% 环境中过夜, 吸附饱和的吸附剂增重约 19%。在装置中安装吸附床, 在实际太阳光照射下开始空气水捕集试验。经过 2 h 的太阳光照射, 水蒸汽脱附并冷凝, 在冷凝器处可见明显的水滴凝结 (图 5d)。在一个循环中吸附剂的水汽捕集量为 190 g·kg⁻¹。

此外, 我们拍摄了吸附剂层在光照过程中的红外图像, 以观察其在测试过程中的表面温度变化 (图 5c), 同时监测了装置腔体内部和冷凝器处的温度 (图 5e)。在阳光的照射下, 吸附剂层温度可以达到 80 °C 以上, 并达到 84.7% 的脱附效果。与文献中报道的水捕集炭材料相比 (表 S1), 本文制备的亲水炭不仅有更高的水蒸汽吸附量, 并且结构为整体式具有操作方便的优势。此外, 我们测试了样品 CuBR1-700-AW 在低湿度条件下的捕集性能。将样品放置于 25 °C、25% RH 的环境中, 记录材料吸附质量随时间的变化, 测试时间为 12 h。最终, 材料质量增加约 6.8%。这与在该湿度条件下的平衡吸附量 (7.3%) 接近。随后, 测试了水汽脱附性能, 将吸附剂加热到 100 °C, 2 h 可脱附约 98%, 脱附能耗显著低于强极性吸附剂, 表明该类型材料在低湿度条件下也有应用潜力。

4 结论

通过复合亲水强化策略, 在酚醛树脂聚合物骨架通过原位生长引入金属有机配位框架结构, 制备了表面亲水性可调的整体式多孔炭。实验表明对热解后的炭材料进行酸洗不仅可以除去金属纳米颗粒, 形成微孔通道, 还能在孔壁形成强极性位点。该方法制备的亲水炭材料用于太阳能驱动的吸附式空气水捕集, 表现出 190 g·kg⁻¹ 的水汽捕集性能。该交联骨架亲水强化的策略不仅提升了炭材料的亲水性, 同时保持了良好的机械强度和整体式形态, 并降低了整体材料成本, 对整体式炭材料亲水性调控提供了新的思路。进一步通过提升材料微孔孔容和表面

极性, 增强材料的水蒸汽吸附量; 并通过优化多级孔结构的协同作用提升传质效率, 以提高吸附与脱附过程的速率, 是后续的一个研究方向, 有待进一步深入探索。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (No. 21975037); 中央高校基本科研业务费资助 (No. DUT18RC(3)075); 辽宁省兴辽英才计划项目资助 (No. XLYC1807205)

参考文献

- [1] LaPotin A, Zhong Y, Zhang L, et al. Dual-stage atmospheric water harvesting device for scalable solar-driven water production[J]. *Joule*, 2021, 5(1): 166-182.
- [2] Park K, Kim P, Grinthal A, et al. Condensation on slippery asymmetric bumps[J]. *Nature*, 2016, 531: 78-82.
- [3] Bagheri F. Performance investigation of atmospheric water harvesting systems[J]. *Water Resources and Industry*, 2018, 20: 23-28.
- [4] Kim H, Rao S R, LaPotin A, et al. Thermodynamic analysis and optimization of adsorption-based atmospheric water harvesting[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 161: 120253.
- [5] Kim H, Rao S R, Kapustin E A, et al. Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1191.
- [6] Hanikel N, Prevot M S, Yaghi O M. MOF water harvesters[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15: 348-355.
- [7] 王雯雯, 葛天舒, 代彦军, 等. 太阳能吸附式空气取水研究现状[J]. *太阳能*, 2020, 01: 33-46.
(Wang W, Ge T, Dai Y, et al. Status of solar-driven sorption-based atmosphere water harvesting[J]. *Solar Energy*, 2020, 01: 33-46.)
- [8] Kim H, Yang S, Rao S R, et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight[J]. *Science*, 2017, 356: 430-434.
- [9] Zhao J, Lai H, Lyu Z, et al. Hydrophilic hierarchical nitrogen-doped carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 3541.
- [10] Wang T, Huang H, Li H, et al. Carbon materials for solar-powered seawater desalination[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 683-701.
- [11] Tuo Y, Liu X, Shi L, et al. Searching for efficient defect types in carbon nanofibers to promote supported Pt catalytic activity for dehydrogenation reaction[J]. *Catalysis Today*, 2020, 347: 87-95.
- [12] Du S, Wang X, Huang J, et al. Ultramicroporous carbons featuring sub-Ångstrom tunable apertures for the selective separation of light hydrocarbon[J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(9): 17285.
- [13] Liu Y, Zhao C, Li Z, et al. Adsorption and desorption of gaseous naphthalene on carbonaceous sorbents: Insights into advantageous

- pore sizes and morphologies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 127905.
- [14] Hou Z, Luo M, Yang Y, et al. Algae-based carbons: Design, preparation and recent advances in their use in energy storage, catalysis and adsorption[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(2): 278-303.
- [15] Yuan Y, Wang Y, Zhang X, et al. Wiggling mesopores kinetically amplify the adsorptive separation of propylene/propane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(35): 19063-19067.
- [16] Hao G, Zhang Q, Sin M, et al. Design of hierarchically porous carbons with interlinked hydrophilic and hydrophobic surface and their capacitive behavior chemistry of materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 8715.
- [17] 胡友仁, 董晓玲, 侯璐, 等. 二维B、N掺杂炭片的电化学氧化及其赝电容性能[J]. *新型炭材料*. doi: 10.1016/S1872-5805(21)60084-7 (Hu Y, Dong X, Hou L, et al. Electrochemical oxidation of 2D B, N-doped carbon nanosheets for pseudocapacitance property [J]. *New Carbon Materials*. doi: 10.1016/S1872-5805(21)60084-7)
- [18] Liu W, Jiang H, Yu H. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 12251.
- [19] Hao G, Mondin G, Zheng Z, et al. Unusual ultra-hydrophilic, porous carbon cuboids for atmospheric-water capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 1941-1945.
- [20] Hao G, Tang C, Zhang E, et al. Thermal exfoliation of layered metal-organic frameworks into ultrahydrophilic graphene stacks and their applications in Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(37): 1702829.
- [21] Wang Y, Wu Y, Xu W, et al. Highly efficient and stable bicomponent cobalt oxide-copper catalysts for dehydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 142: 106043.
- [22] Wang Y, Zhu H, Duan Z, et al. Study on the structure of Cu/ZrO₂ catalyst and the formation mechanism of disodium iminodiacetate and sodium glycine[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(4): 1111-1120.

Metal-organic frameworks@resorcinol-formaldehyde resin derived hydrophilic carbon monoliths for atmospheric water harvesting

TANG Song-Yuan, WANG Yong-Sheng, YUAN Ya-Fei, BA Ya-Qi,
WANG Li-Qiu, HAO Guang-Ping*, LU An-Hui*

(*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Key Laboratory for Catalytic Conversion Carbon Resources, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Atmospheric water harvesting (AWH) is considered to be a promising technology to address the issue of global water shortage. The adsorption-based AWH technology, showing the advantages of simple device structure, high energy efficiency, wide application range, etc., and thus has attracted wide attention. For the adsorption method, one of the key issues is to find high-performance porous adsorbents. Porous carbons display exceptional stability, high porosity and low cost. However, they are commonly highly hydrophobic and less affinitive toward polar water molecules. In this work, a class of monolithic porous carbons with impressive hydrophilicity was prepared by interpenetrating metal-organic frameworks into resorcinol-formaldehyde resin networks, in which the metal-organic parts evolved into polar sites in the final products. The AWH test showed that, in the relative humidity of 40-80%, the water capture capacity of the adsorbent can reach about 20 wt.%. The surface modification strategy can also provide a novel idea for the preparation of monolithic hydrophilic carbons for other applications.

Key words: Porous carbons; Surface hydrophilic modification; Metal-organic frameworks; Atmospheric water harvesting.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21975037); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DUT18RC(3)075); Liao Ning Revitalization Talents Program (No. XLYC1807205)

Corresponding author: HAO Guang-Ping, Ph.D, Professor. E-mail: guangpinghao@dlut.edu.cn;
LU An-Hui, Ph.D, Professor. E-mail: anhuilu@dlut.edu.cn

Author introduction: TANG Song-yuan, Master Student. E-mail: tsy141@mail.dlut.cn