

Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂的脱汞性能及机理

贺 玲, 冯有祥, 余靖翔, 程 鹏, 聂浩田, 武亚文, 闫祺祯, 张 震, 贾 里

(太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 为了获得经济高效的烟气脱汞剂, 基于掺杂 Fe/Cu 多元金属的改性生物焦与作为金属有机骨架材料 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 的 Cu-BTC 两者均含有不饱和金属中心与含氧官能团的基础特性进行结构设计, 利用原位生长法制备 MOFs 基改性生物焦复合吸附剂。在获得样品 Hg^0 脱除特性的基础上, 针对 Cu-BTC 与改性生物焦以及所含各类型活性中心之间的耦合机理及协同机制进行了研究。同时在综合研究微观特性的基础上构建了复合吸附剂的分子结构单体模型, 基于密度泛函理论, 并利用分波态密度函数, 对 Hg^0 在复合吸附剂表面的吸附过程进行理论计算, 进一步揭示深层次的脱汞机理以及关键作用机制。结果表明: Cu-BTC 材料的脱汞性能优于改性生物焦, 而基于 2 种材料进行复合所获得的 Cu-BTC 基改性生物焦样品脱汞性能获得了显著提升, 最优负载比例为 50%, 对应汞脱除性能高达 $239.18 \mu\text{g/g}$; 复合吸附剂的分子模型主要以芳香结构为主, 并含有 2 个吡啶氮并苯, 1 个蒽并苯以及 1 个喹啉, 分子式为 $\text{C}_{75}\text{H}_{34}\text{O}_{28}\text{N}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_{13}$, 分子量 $M_r=2361.5$; 多元金属团簇、氧空位和碳骨架的协同作用利于活性中心的暴露, 同时改性生物焦作为底物载体, 可在负载于交联的 MOFs 骨架中提供更多的金属中心和碳骨架, 进而在提升反应体系电子受体容量和传质能力的基础上, 防止金属氧化物粒子在热处理过程中自聚集形成高度分散的金属中心, 从而协同促进对 Hg^0 的脱除。

关键词: Cu-BTC; 改性生物焦; 复合材料; 分子结构; 汞脱除机理; 密度泛函

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)03-1747-13

Hg^0 removal performance and mechanism of Cu-BTC/FeCu-BC composite adsorbent

HE Ling, FENG Youxiang, YU Jingxiang, CHENG Peng, NIE Haotian, WU Yawen,
YAN Qizhen, ZHANG Zhen, JIA Li

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Composite adsorbents were prepared using a combination of modified biochar and MOFs through an in-situ growth method. The modified biochar was doped with Fe/Cu polymetallic and Cu-BTC, both containing unsaturated metal centers and oxygen-containing functional groups. The study focused on identifying the Hg^0 removal characteristics, investigating the coupling and synergistic mechanisms between Cu-BTC and modified biochar, and examining the various types of active centers present. A molecular structure model of the composite adsorbent was developed based on microscopic properties, and theoretical calculations of the Hg^0 adsorption process were conducted using density functional the-

收稿日期: 2024-03-06 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0227

基金项目: 山西省基础研究计划资助项目 (202303021212043, 20210302124449); 山西省研究生科研创新资助项目 (2023KY210)

作者简介: 贺 玲 (1998—), 女, 山西大同人, 硕士研究生。E-mail: 2058313563@qq.com

通讯作者: 贾 里 (1990—), 男, 山西大同人, 副教授, 博士。E-mail: jiali@tyut.edu.cn

引用格式: 贺玲, 冯有祥, 余靖翔, 等. Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂的脱汞性能及机理[J]. 煤炭学报, 2025, 50(3): 1747-1759.

HE Ling, FENG Youxiang, YU Jingxiang, et al. Hg^0 removal performance and mechanism of Cu-BTC/FeCu-BC composite adsorbent[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(3): 1747-1759.



移动阅读

ory, and fractional-wave state density function to uncover the underlying mechanisms of mercury removal and key actions. The study revealed that the Cu-BTC material exhibited better mercury removal performance compared to modified biochar. Furthermore, the mercury removal efficiency of Cu-BTC-based modified biochar samples, resulting from a combination of the two materials, was significantly enhanced. The optimal loading ratio was found to be 50%, leading to a remarkable mercury removal performance of 239.18 $\mu\text{g/g}$. The molecular model of the composite adsorbent primarily consisted of aromatic structures, including two pyridinium azobenzenes, one anthracene benzene, and one anthracene benzene. The synergistic effect of polymetallic clusters, oxygen vacancies, and carbon skeleton facilitated the exposure of active centers. Moreover, the modified biochar acted as a substrate carrier, providing additional metal centers and carbon skeletons within the crosslinked MOFs structure, thereby enhancing electron acceptor and transfer capacities of the reaction system. By improving the electron acceptor capacity and mass transfer ability of the system, the formation of highly dispersed metal centers was promoted during heat treatment, preventing self-aggregation of metal oxide particles and synergistically enhancing Hg^0 removal.

Key words: Cu-BTC; modified biochar; composites; molecular structure; mercury removal mechanism; density functional

0 引 言

由于自然和人为的原因进入环境中的汞 (Hg) 具有致癌、致畸、致突变等毒性, 对人体健康危害极大, 已逐渐被公众关注。对于中国所要完成的紧迫汞减排任务, 电力行业将是重要突破点。根据我国目前情况, 能够与现有 ESP(静电除尘器) 和 FF(布袋除尘器) 等设备联用的吸附剂喷射法是具有发展前景的燃煤烟气汞排放控制技术^[1-3]。因此, 开发高效廉价的汞吸附剂是国家能源环境领域的重大需求^[4]。

以生物质作为原料制备经济高效的汞吸附剂是“以废脱毒”的重要技术路线。利用生物质脱除燃烧污染物可以弥补生物质热值与单独利用效率较低的缺点, 是生物质有效利用的重要途径, 国际上的相关研究已经得到广泛开展^[5]。因此, 如何针对生物质基础特性, 探索功能化改性方法以大幅强化汞的脱除能力已经成为亟待解决的问题。而金属有机骨架材料 MOFs(Metal-Organic Frameworks) 是一种由裸露金属中心和可调节有机配体通过络合作用形成的具有超分子微孔网络结构的新型材料, 具有孔隙结构丰富、化学可修饰性高等优良性能, 已在污染物吸附领域受到广泛关注。其中, Cu-BTC 稳定性较好, 其孔道呈三维方形, 孔笼则为近似八面体形状, 同时孔笼与孔道可通过由不饱和中心金属 Cu 形成的重要吸附位点——铜二聚体构型相互连通, 并在吸附分离、光催化等领域被广泛研究^[6]。

另外, 多元金属改性生物焦具有丰富的含氧官能团与金属位点, 因此可以基于生物焦的物理化学特性, 经过预处理, 使其表面产生足够数量的可供 MOFs 配位的活性位及官能团, 一方面可以基于原位生长法,

在利用金属盐溶液对不同物化特性生物质进行多元金属改性的基础上, 以所掺杂金属作为中心离子, 大分子生物质为配体, 并结合 MOFs 自身含有不饱和金属中心的基础特性, 进行多金属多层负载, 形成核壳型的功能化 MOFs 改性生物质^[7]; 另一方面基于共沉淀法, 将所获得的改性生物质作为前驱体进行热解煅烧, 进而将官能团定向修饰、多金属多层负载与生物质热解制焦过程进行整合, 最终在选择特定组分进行结构设计的基础上, 获得经济高效的功能化 MOFs 基改性生物焦复合烟气脱汞剂, 同时具有原材料来源广泛、成本低廉和机械强度高的优点, 弥补了现阶段 MOFs 材料成本较高、物化特性稳定低的缺点。

综上所述, MOFs 材料在重金属汞脱除方面具有巨大潜力, 然而关于 MOFs 基吸附剂用于电厂烟气汞处理的文献报道较少, 基于密度泛函揭示其汞脱除的机理探究仍然较为缺乏, 亟待深入研究。笔者基于改性生物焦含有丰富含氧官能团与金属位点的基础特性, 根据与 MOFs 含有共同类型的含氧官能团与金属位点, 通过原位生长法制备获得 MOFs 基改性生物焦复合吸附剂, 在获得样品 Hg^0 脱除特性的基础上, 综合研究微观特性并构建了复合吸附剂的分子结构单体模型, 基于密度泛函理论对 Hg^0 在复合吸附剂表面的吸附过程进行理论计算, 最终揭示了深层次的脱汞机理以及关键作用机制。

1 材料与方法

1.1 样品的制备与表征

我国核桃产量位居全球首位, 具有成本低及来源广等优势, 以核桃壳作为原料, 通过研磨筛分, 获得粒径范围为 58~75 μm 的核桃壳生物质, 并采用溶胶凝

胶法和共沉淀法获得 Fe/Cu 改性生物焦样品。在制备过程中, Fe 与 Cu 的负载质量分数分别为 10% 与 2%, 样品标记为 FeCu-BC。具体制备过程参考文献[7]。

MOFs 材料 Cu-BTC 主要通过原位生长法获得, 首先将 3.0 g 1,3,5-均苯三甲酸 ($C_6H_6O_6$) 溶解于 30 mL 由 N,N-二甲基甲酰胺和 60 mL 无水乙醇组成的混合溶液中, 并称取 6.0 g 三水合硝酸铜 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 溶解于 60 mL 去离子水中; 随后将 2 种溶液进行混合并通过磁力搅拌器进行搅拌, 待混合溶液呈澄清状态后移至具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热合成反应釜中, 恒温 (85 $^{\circ}C$) 晶化反应 20 h 后取出, 并静置冷却至室温; 最后进行离心分离, 并经多次洗涤干燥后所获得的蓝色晶体即为 Cu-BTC 样品。

基于掺杂 Fe/Cu 多元金属的改性生物焦与作为 MOFs 材料的 Cu-BTC 两者均含有不饱和金属中心与含氧官能团的基础特性进行结构设计, 利用原位生长法制备 MOFs 基改性生物焦复合吸附剂, 即在获得 Cu-BTC 前体溶液后加入一定质量的改性生物焦样品, 并磁力搅拌 1 h 形成复合材料前体溶液, 随后按照 Cu-BTC 的制备流程最终获得 Cu-BTC/FeCu-BC 复合材料。根据改性生物焦的负载比例, 样品分别标记为 Cu-BTC/FeCu-BC(5%、10%、15%、30%、50%、70%)。

1.2 模型构建及模拟计算方法

基于汞吸附性能试验结果, 选取不同掺杂比例条件下所获得 Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂中性能最好的样品作为研究对象, 进行分子结构搭建及单质汞吸附机理研究。在分子单体模型搭建过程中, Cu-BTC 材料基于剑桥晶体结构数据库 (The Cambridge Structural Database System, CSDS) 中对应的标准晶胞模型进行搭建。而在搭建单晶胞模型过程中, 由于晶胞切割面的产生会对晶胞边缘完整性造成破坏, 因此本文在通过对边缘位点进行补充封闭的基础上, 调整并还原各原子间的角度分布及成键属性, 以获得完整的最小单元结构并进行优化^[8], 如图 1 所示。

在利用密度泛函理论研究 Hg^0 在样品表面的吸附机理过程中, 由于本文研究气态 Hg^0 的气固吸附反应过程, 因此采用密度泛函理论的 PBE1PBE-D3 组合方法; 对于非金属元素采用具有较高精度的 6-311G(d) 基组; 重金属元素则采用 SDD 赝势基组。本文所有的分子模拟计算过程均利用 Gaussian09 软件完成; 同时利用 Multiwfn 软件计算分析样品的波函数, 并结合 Vmd 软件获得分子表面的静电势 (ESP)。

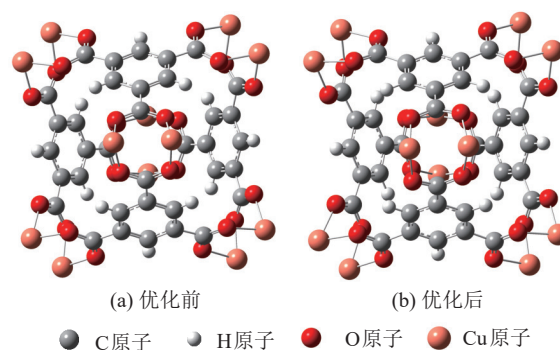


图 1 优化前后的 Cu-BTC 分子结构

Fig.1 Molecular structure of Cu-BTC

2 复合吸附剂的 Hg^0 脱除性能与分子结构搭建

2.1 脱除性能

在获得样品脱汞特性的基础上, 探究了改性生物焦负载比例对复合吸附剂脱汞性能的影响, 结果如图 2 所示。基于所获得的汞脱除特性分析了样品的孔隙结构, 结果见表 1。

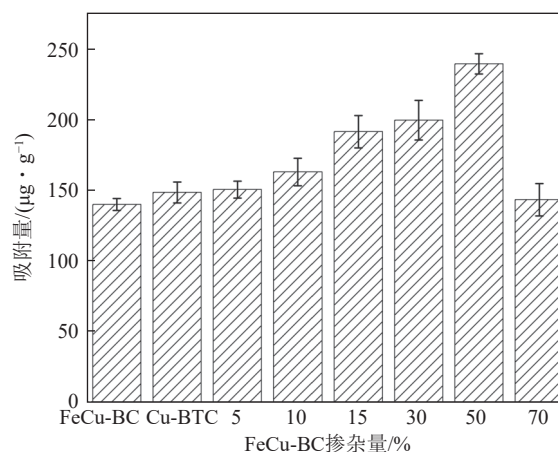


图 2 Hg^0 脱除特性

Fig.2 Hg^0 removal characteristics

研究发现 Cu-BTC 材料的脱汞性能优于改性生物焦, 这是由于前者含有大量由微孔及介孔所构成的丰富孔隙结构, 且平均孔径较小, 利于 Hg^0 的牢固吸附, 而 FeCu-BC 样品则主要由大孔构成, 不利于产生毛细效应, 进而 Hg^0 无法大量富集; 同时所制备的 MOFs 材料表面裸露较多的由开放金属中心 Cu 所形成的配位不饱和金属位点, 进而可以通过增强样品的吸附氧化能力以实现 Hg^0 定向脱除过程的协同促进。

而对于 Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂, 随着所掺杂改性生物焦负载量的增加, 复合样品的汞脱除性能整体呈现先增后减的趋势, 其中最优负载比例为 50%, 汞脱除性能可达 239.18 $\mu g/g$, 相比 FeCu-BC 与

表 1 样品孔隙结构参数
Table 1 Pore structure parameters of samples

样品	BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	相对孔体积/%		
				微孔	介孔	大孔
FeCu-BC	62.53	0.098	13.51	6.9	78.2	14.9
Cu-BTC	1185.58	0.615	2.85	34.4	65.0	0.6
Cu-BTC/FeCu-BC	1265.74	0.223	6.25	37.1	62.8	0.1

Cu-BTC 样品, 对应脱除量分别提升 71% 和 61.3%。这是由于前期研究发现所负载的掺杂多元金属改性生物焦自身可以通过发挥载体效应以促进原本赋存于 MOFs 结构中的 Cu 与有机配体等组分的分散, 从而改善 MOFs 材料原本的孔隙结构, 在增大比表面积, 提升微孔及介孔比例的同时, 实现更多吸附位点的暴露, 利于 Hg⁰ 与复合吸附剂的气固扩散作用^[9-10]; 同时改性生物焦自身具有较强的催化氧化能力, 在复合吸附剂制备过程中, 所引入的 Fe、Cu 金属离子及含氧官能团可通过交联反应与 Cu-BTC 材料发生耦合作用, 不仅可产生更多吸附位点, 同时构筑晶格缺陷, 进而促进汞的脱除^[11]。然而随着负载量的进一步提升, 复合吸附剂的脱除性能大幅下降, 仅相比 FeCu-BC 样品略有提升, 这是由于 60% 的负载量打破了原有组分的均衡分散, 在阈值效应的作用下导致活性位点团聚覆盖现象的发生, 从而不仅堵塞 Hg⁰ 的吸附通道, 并对

MOFs 材料本体结构产生破坏^[12]。

2.2 物化特性分析

2.2.1 工业分析及元素分析

改性生物焦及 Cu-BTC 基复合吸附剂的工业与元素分析结果见表 2。由于 2 种样品均作为高异质性的混合物, 其分子结构具有灵活性和多样性, 同时含有的官能团、金属离子、有机配体种类较多, 具有多种组合形式, 对应分子量并不均一, 且分子式也不确定, 因此采用平均分子结构进行表征, 并结合剑桥晶体数据库中的 Cu-BTC 分子结构及生物焦对应的类石墨烯微晶分子结构, 假设复合吸附剂及改性生物焦的分子量分别为 3 000 及 1 000 左右^[13-14], 通过原子比计算初步假设 FeCu-BC 与 Cu-BTC/FeCu-BC 样品的分子式分别为 C₄₂H₁₆O₅N₂Fe₂Cu₃ 与 C₈₀H₂₄O₃₅N₂Fe₂Cu₁₄, 既满足复合吸附剂材料的结构完整性, 同时满足模拟过程中的运算量上限要求。

表 2 FeCu-BC 和 Cu-BTC/FeCu-BC 的工业分析与元素分析
Table 2 Proximate and ultimate analysis of FeCu-BC and Cu-BTC/FeCu-BC

样品	工业分析/%				元素分析/%						原子比		
	V _{ad}	FC _{ad}	M _{ad}	A _{ad}	C	H	O	N	Fe	Cu	H/C	O/C	C/N
FeCu-BC	16.72	72.49	0.44	10.35	54.16	1.72	8.60	3.01	12.04	20.47	2.38	15.87	18.00
Cu-BTC/FeCu-BC	1.62	58.47	0.32	39.59	37.31	0.93	21.76	1.09	4.36	34.55	2.50	58.33	34.29

2.2.2 表面官能团及微晶结构分析

为了研究样品的表面化学特性, 并在验证所合成复合材料科学性的基础上, 揭示改性生物焦与 Cu-BTC 之间的耦合方式, 对所获得样品进行了 FTIR 表征, 结果如图 3 所示。

改性生物焦样品在羟基振动区内出现了明显的特征衍射峰, 说明存在大量羟基官能团; 而 Cu-BTC 样品则在该区域内特征峰的强度相对较弱, 这是因为对于该 MOFs 材料, 主要以均苯三甲酸作为有机配体, 并含有大量羧基, 而样品在制备过程中的高温高压条件下, 羧基中的羟基会发生脱氢反应, 并与金属 Cu 形成配位键; 而对于复合吸附剂, 其相应官能团的振动强度则介于改性生物焦与 Cu-BTC 样品之间, 这是因为生物焦中的羟基官能团在发生脱氢反应的同时与

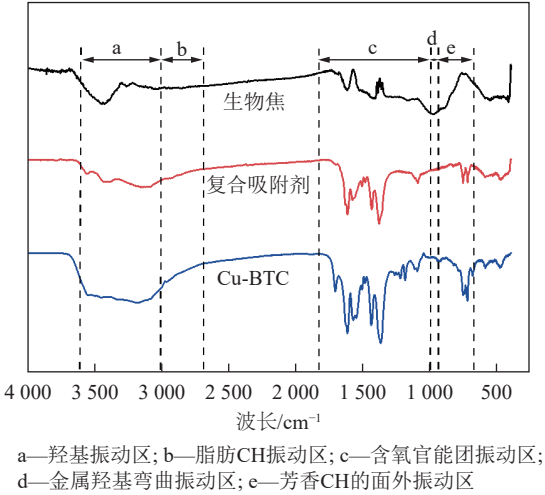


图 3 FTIR 表征结果
Fig.3 FTIR Characterization

Cu-BTC 中的金属离子发生交联反应,并形成金属羟基。而对于含氧官能团振动区域,复合吸附剂与 Cu-BTC 的振动峰出现位置与种类基本一致,仅强度存在差别,且未出现原本归属于改性生物焦的相应官能团振动峰,从而可以说明在复合制备过程中,Cu-BTC 材料可以通过原位合成的形式在改性生物焦表面进行耦合,而后者表面的边缘含氧官能团与金属离子又可分别与前者所含的金属离子及有机配体成键,促进两者之间的生长演化,并最终将生物焦包裹于 Cu-BTC 结构中。

另外,为了探究样品的晶相结构及物质组成,进行了 XRD 分析,结果如图 4 所示。对于复合吸附剂,在 9.18° 、 10.96° 及 13.52° 处附近均出现了对应的归属于 Cu-BTC 的衍射特征峰^[15],说明其保留了 Cu-BTC 的晶相结构特征,同时特征峰的位置发生了略微偏移,这是因为生物焦的掺杂导致 Cu-BTC 的晶格结构发生钝化。对于改性生物焦,在 28.5° 与 35.62° 处出现了归属于 Fe_3O_4 与 CuO 金属氧化物的衍射特征峰,而复合吸附剂则同样含有对应特征峰,说明改性生物焦已成功与 MOFs 材料发生复合,同时仍保留了生物焦的石墨化特征,进而验证了复合材料的成功制备及前文

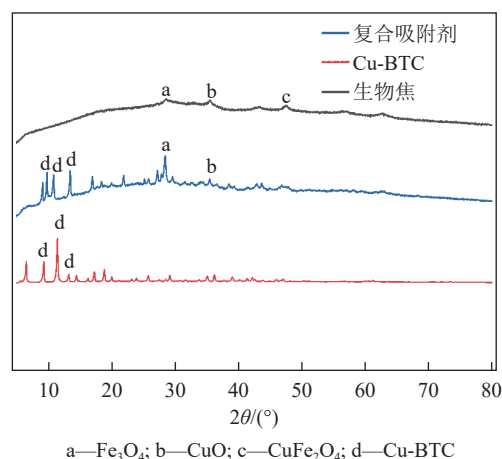


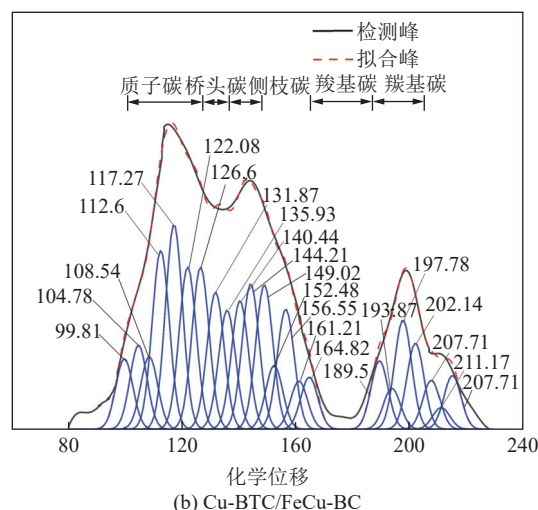
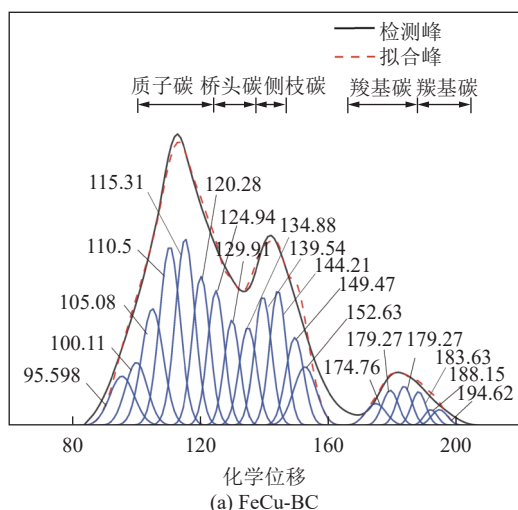
图4 XRD 表征结果

Fig.4 XRD Characterization

中通过 FTIR 表征结果所提出的生长演化机制。

2.2.3 分子骨架分析

为了进一步探究样品分子中的碳物种组成并明确其所含碳链结构,对酸洗消磁处理后的样品进行了 ^{13}C -NMR 核磁共振测试,所获得的 NMR 图谱及各峰标定拟合结果如图 5 所示。同时,根据所获得各种类碳结构的化学位移归属,对拟合面积进行归一化处理以表征相对含量,结果见表 3,其中质子碳占比最高。

图5 ^{13}C -NMR 表征及分峰拟合结果Fig.5 ^{13}C -NMR Characterization

为了定量研究样品的分子结构,结合 NMR 谱图分峰拟合结果,对样品分子结构的相关参数进行了计算,见表 4。其中,对于复合吸附剂,总芳香碳率为 0.813,证明其分子以芳香碳为主要结构;而 X_{BP}^* 为 0.07,在常见的苯环结构中,苯、萘及蒽的 X_{BP}^* 分别为 0、0.25 和 0.4,由于复合吸附剂中 Cu-BTC 的分子结构已确定,考虑其有机配体对 X_{BP}^* 的影响,并结合前文通过工业及元素分析所假定的分子式,可以推断复合吸

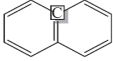

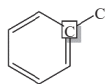
附剂中共包括 2 个吡啶氮并苯,1 个蒽并苯,以及 1 个呋喃。

2.3 分子单体模型搭建

基于前文所获得的关于 Fe/Cu 改性生物焦的微观特性分析结果,在初步确定其分子式与碳结构组成的基础上,利用 ChemDraw 软件构建了对应二维分子模型,计算所获得的碳谱化学位移,通过实际与计算的 ^{13}C -NMR 谱图结果进行比对,并通过调整含氧官能

表 3 碳结构归属及拟合参数

Table 3 Carbon structure attribution and fitting parameters

碳结构	结构归属	化学位移	结构比例/%	
			FeCu-BC	Cu-BTC/FeCu-BC (50%)
桥头芳香碳		129~137	10.5	5.3
质子化芳碳		100~129	57.9	44.0
侧枝芳香碳		137~148	26.3	30.7
羧基碳	—COOH	165~188	2.6	17.3
醛的羰基碳	—CHO	188~205	2.6	1.3

团及掺杂金属离子的连接位置与方式对模型进行多次修正,最终使计算与试验的谱图基本吻合,从而确保所搭建模型的真实性和合理性。所确定的分子式及分子量分别为 $C_{39}H_{22}O_4N_3Fe_2Cu_2$, $M_r=835$, 对应分

子模型及 ^{13}C -NMR 谱图对比结果分别如图 6、图 7a 所示,总体吻合度较高。

同理,基于所获得的复合吸附剂的微观及物理化学特性构建了对应分子结构单体模型。由前文可知,在通过原位生长法进行制备的过程中,改性生物焦中的金属离子优先与 Cu-BTC 中的有机配体结合,随后改性生物焦碳链骨架沿 Cu-BTC 有机骨架边缘进行生长,而生物焦中的 C 原子与含氧官能团则自发结合在 Cu-BTC 中的金属离子 Cu 周围,又由于 MOFs 中的金属离子及有机配体会优先与生物焦发生配位反应,从而形成空间位阻效应,导致 Cu-BTC 原本的生长周期性被打断,并与生物焦形成最小结构单元^[16]。同时,根据前文所获得的 XRD 与 FTIR 表征结果可以推断改性生物焦被包裹于 Cu-BTC 分子骨架中。因此,最终所确定的分子式及分子量分别为 $C_{75}H_{34}O_{28}N_3Fe_2Cu_{13}$, $M_r=2\,361.5$, 对应 ^{13}C -NMR 谱图对比结果如图 7b 所示,总体吻合度较高。

表 4 分子结构参数

Table 4 Molecular structure parameters

样品	总芳香 碳率/%	芳香环中的 碳率/%	非质子化芳 碳率/%	质子化芳 碳率/%	羰基碳率/%	桥接芳 碳率/%	侧枝芳碳率/%	桥碳与周碳比/%
FeCu-BC	97.3	94.7	36.8	57.9	2.6	10.5	26.3	0.125
Cu-BTC/FeCu-BC(50%)	81.3	80	36	44	1.3	5.3	30.7	0.07

基于所获得样品的二维分子结构构建了对应三维模型并进行了结构优化,结果如图 8 所示。研究发现,对于优化后的复合吸附剂,包裹生物焦的 Cu-BTC 分子构型发生了明显变化,尤其在生物焦连接点附近的位置。另外,所获得的改性生物焦与复合吸附剂分子模型的元素分析结果见表 5,与前文所获得的元素分析结果一致。

3 Hg^0 脱除机理及路径

3.1 Cu-BTC 的 Hg^0 脱除机理

在对 Cu-BTC 材料的 Hg^0 脱除过程进行模拟研究过程中,由于其分子结构对称,因此分别选取位于“鱼头”“鱼身”“鱼尾”3 个非对称的 Cu^{2+} 位点作为吸附 Hg^0 的 top 位,并分别标记为 $Cu^{2+}(I)$ 、 $Cu^{2+}(II)$ 和 $Cu^{2+}(III)$ 。通过对吸附前后(图 9)进行对比探究可以发现,吸附后的 Hg^0 均可与对应的 Cu 原子成键,吸附能均为 -259.394 kJ/mol ,且所获得的 Hg^0 吸附能及对应吸附构型均相同,因此可以说明,对于纯 MOFs 材料 Cu-BTC,作为吸附位点的 Cu^{2+} ,其所处位置对 Hg^0 的吸附过程及结果均不产生影响。另外,根据 ELF 电

势分布结果可以验证, Hg^0 主要与 MOFs 材料中的 Cu^{2+} 离子发生反应,如图 10 所示。

3.2 复合吸附剂的 Hg^0 脱除机理

针对前文优化后的复合吸附剂分子模型进行表面静电势分析,如图 11 所示;其中,红蓝区域分别代表静电势的正负性,且正电荷更容易吸附 Hg 原子,伴随具有更强的吸引电子能力,从而呈现强氧化性^[17]。研究发现复合吸附剂分子表面静电势较高的位点均分散于 MOFs 分子的 Cu 原子周围,进而可预测其为

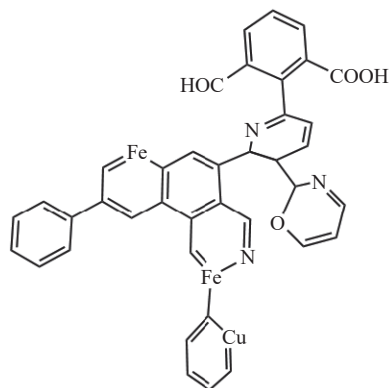
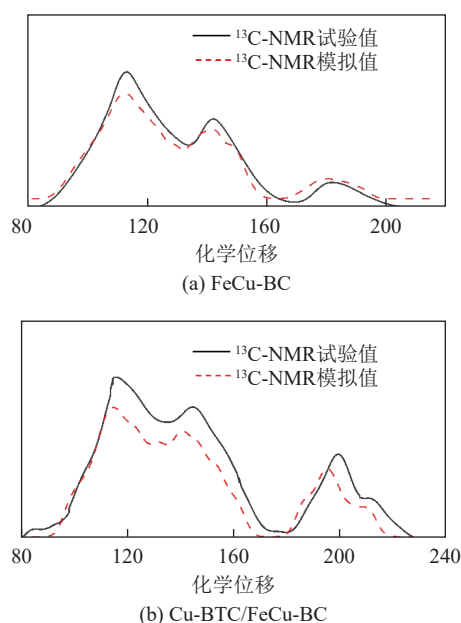


图 6 FeCu-BC 样品的分子结构模型

Fig.6 Molecular structure modeling of FeCu-BC samples

图7 ^{13}C -NMR 预测计算谱图与实验谱图对比Fig.7 ^{13}C -NMR calculated and experimental spectra

Hg^0 的吸附位点。由前文可知, Cu 原子作为 Cu-BTC 的主要吸附位点, 由于其呈对称布置, 所以位于 MOFs 材料中不同分布位置的 Cu 原子对 Hg^0 的脱除过程无影响, 且与改性生物焦之间主要通过离子键进

行包覆连接, 因此根据 Cu 原子周围所生长的不同分子结构, 以及所涉及的多金属团簇、碳骨架、N 元素、含氧官能团等有机配体, 并基于复合吸附剂的静电云图分析结果, 共构建了 6 种具有代表性的吸附位点。

吸附位点 A 与 B 同属于所含含氧官能团的反应位点, 其中羧基、醛基分别与 Cu 离子相连; 吸附位点 C 与 D 分别为所掺杂金属 Cu 与 Fe 的反应位点; 而对于吸附位点 E 与 F, 则分别为生物焦分子中的 C 原子与 MOFs 有机配体中的 O 离子、金属 Cu 离子互相结合所形成。上述所构建的 6 种反应位点涵盖了共同耦合作用于复合吸附剂 Hg^0 脱除过程中所涉及的所有吸附反应类型。在上述 6 种所构筑位点进行 Hg^0 吸附模拟的研究过程中, 均将 Hg 原子置于吸附位点的顶端, 即 top 位, 吸附前后构型如图 12 所示; 同时获得反应所对应的吸附能、吸附高度及键级, 结果见表 6。

研究发现, 对于复合吸附剂中的所有吸附位点, 其 Hg^0 吸附能绝对值相比纯 Cu-BTC 材料及改性生物焦 (198 kJ/mol) 均获得了较大提升, 且均大于 42 kJ/mol, 属于化学吸附, 同时吸附产物可稳定赋存于反应表面, 进而可以说明改性生物焦的掺杂可以整体提

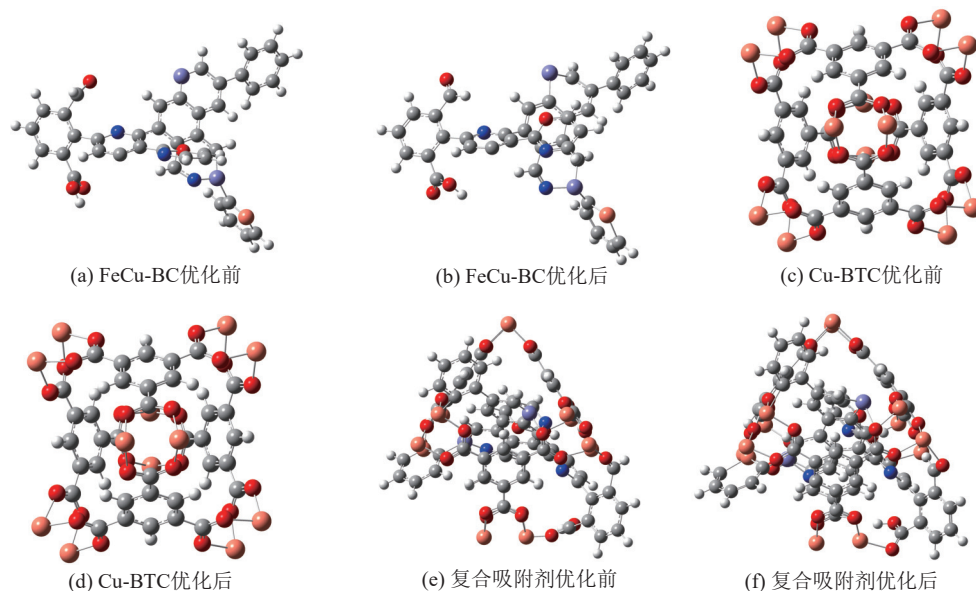


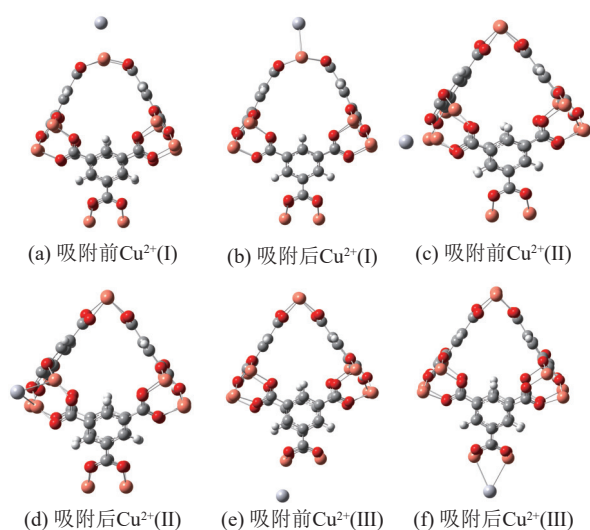
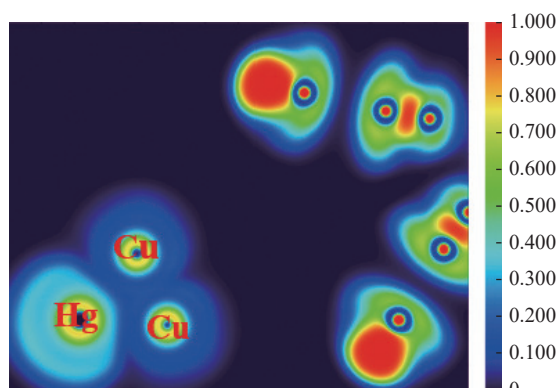
图8 三维分子模型优化前后对比

Fig.8 3D molecular model before and after optimization

表5 分子模型的元素组成及原子比

Table 5 Elemental composition and atomic ratios of molecular modeling

样品	元素分析/%						原子比		
	C	H	O	N	Fe	Cu	H/C	O/C	C/N
FeCu-BC	56.04	2.63	7.66	5.03	13.41	15.21	0.56	0.10	13.00
Cu-BTC/FeCu-BC(50%)	38.11	1.44	18.97	1.78	4.74	35.78	0.45	0.37	3.00

图 9 Cu-BTC 中对称 top 位点对 Hg^0 的吸附构型Fig.9 Adsorption configurations of Hg^0 at symmetric top site in Cu-BTC

注: ELF 填色图, 色标区域 0(蓝色)~1.000(红色), 数值越大表示电域性越强。

图 10 Cu-BTC 中吸附位点 Cu 的电势分布

Fig.10 ELF of adsorption site Cu in Cu-BTC

升吸附体系对 Hg^0 的脱除性能。另外, 不同吸附位点的吸附过程及性质存在较大差异。其中, 样品表面所赋存的含氧官能团会对吸附过程产生影响, 羧基对应的吸附位点 A 的吸附效果强于醛基吸附位点 B; 对于由金属掺杂所构筑的吸附位点, 吸附位点 C 所对应 Cu 原子对 Hg^0 的吸附能绝对值 (547 kJ/mol) 远高于吸附位点 D(Fe^{3+}) 及其他所有吸附位点, 同时键级接近于 1, 键长仅为 0.236 nm, 说明该位点吸附效果最好, 且复合吸附剂整体分子构型在吸附后发生了明显变化; 而剩余吸附位点 E 与 F 对 Hg^0 的吸附能绝对值均大于 400 kJ/mol, 吸附效果均较好, 并发生了明显的氧化还原反应。

在具体吸附过程中, 对于吸附位点 A, 由于—COOH 周围的 N 原子可以通过修饰羧基及 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 之间的电场分布, 诱导发生特异性相互作用^[18-19]。在

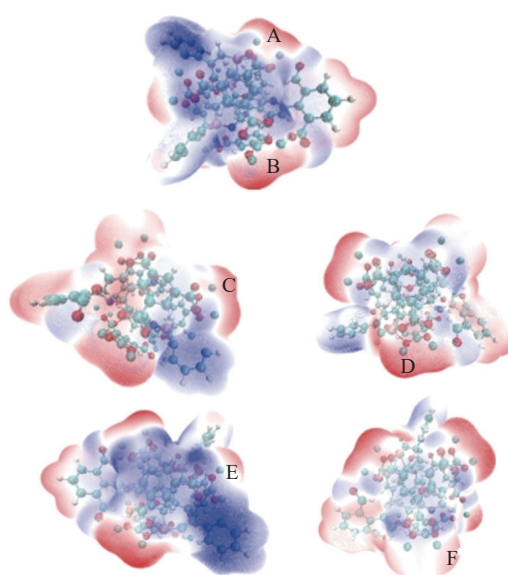


图 11 复合吸附剂分子表面静电势

Fig.11 Molecular surface ESP of composite adsorbent

此期间, N 原子通过影响周围碳环的电场分布, 促进作为路易斯酸的 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 离子提供自身的 LUMO 轨道以接受来自改性生物焦中—COOH 的 HOMO 轨道所逸出的电子, 在促进电子转移的同时使得电子富集于 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 离子周围, 进而大幅提升复合材料对 Hg^0 的吸附作用。对于同为官能团的醛基所对应吸附位点 B, 其吸附能绝对值相比改性生物焦及 Cu-BTC 材料也获得了较大提升, 且醛基附近的 Hg^0 最终吸附于靠近 Fe^{3+} 的不稳定 $\text{Cu}^{2+}(\text{4})$ 离子上, 这是因为醛基作为还原剂可向旁边所连接的 $\text{Cu}^{2+}(\text{3})$ 提供电子, 进而形成处于不稳定状态的 $\text{Cu}^{+}(\text{3})$; 另一方面, 通过负载改性生物焦所引入的 $\text{Cu}^{+}(\text{3})$ 离子具有较强的配位能力, 可以提高复合材料汞的吸附性能, 又由于 Cu^{+} 形态对 Hg^0 的 π 络合吸附能力强于 Cu^{2+} 形态^[20], 且 Fe^{3+} 的赋存又可利于相邻 $\text{Cu}^{2+}(\text{4})$ 与 $\text{Cu}^{+}(\text{3})$ 之间的电子转移^[21], 从而协同促进 $\text{Cu}^{2+}(\text{4})$ 、 $\text{Cu}^{+}(\text{3})$ 分别转化为 $\text{Cu}^{+}(\text{4})$ 、 $\text{Cu}^{2+}(\text{3})$, 进而最终利于 Hg^0 稳定吸附于 Fe^{3+} 附近的活跃 Cu^{+} 位点。因此, 对于 Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂分子, 含氧官能团对汞的吸附过程有促进作用, 同时赋存于基团周围的 N 原子与金属离子可以通过改变电场分散性及构筑 π 络合键等机制共同影响汞的整体吸附进程, 在此期间金属离子之间通过价态变化及伴随产生的电子转移过程产生协同促进作用。

对于改性生物焦中碳架结构与 MOFs 材料中有机配体及金属离子之间相连所形成的吸附位点 E 和 F, 两者对 Hg^0 的吸附能及反应机理相似。其中, 对于吸附位点 E, 由于生物焦分子中的 C(1) 原子可与 Cu-BTC 分子中的 O(2) 原子之间形成强相互作用的 C-

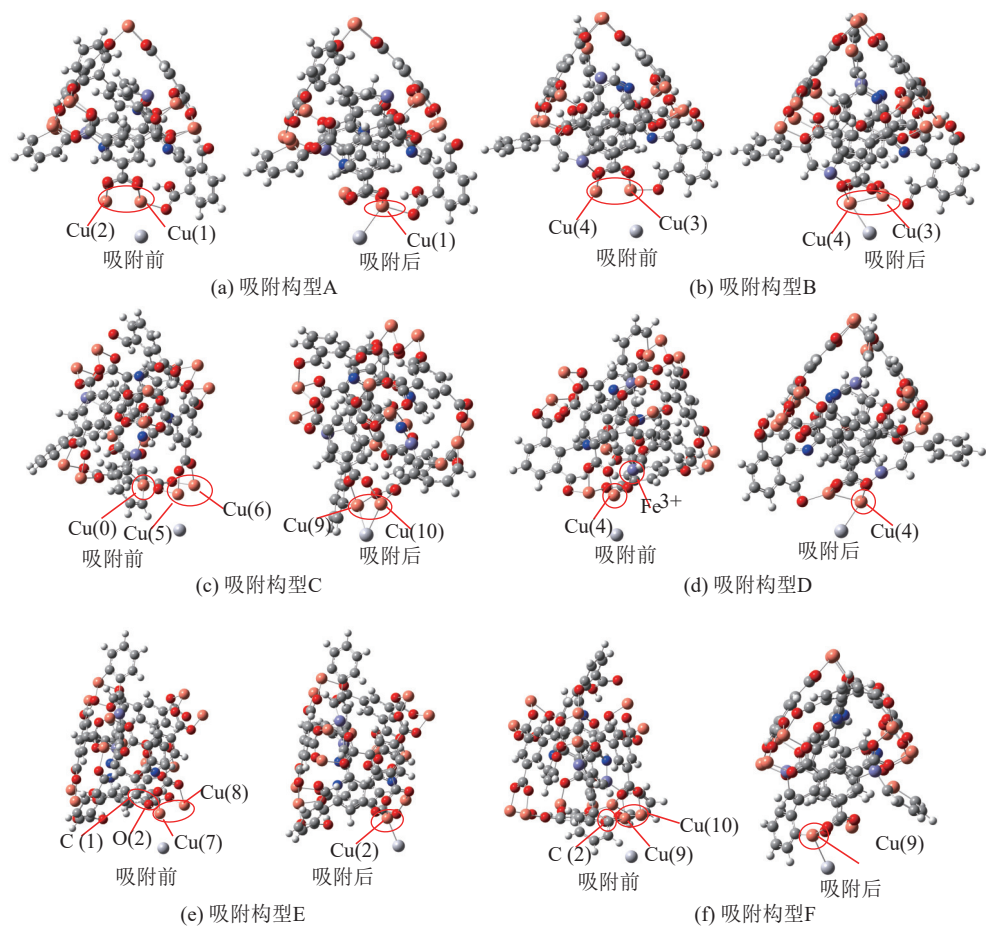


图 12 复合吸附剂表面不同活性位点吸附 Hg⁰ 的优化构型

Fig.12 Optimized configurations for the adsorption of Hg⁰ at different active sites on the surface of composite

表 6 不同吸附构型下 Hg⁰ 在复合吸附剂表面的吸附参数
Table 6 Adsorption parameters of Hg⁰ on the surface of composite adsorbent under different adsorption configurations

优化构型	吸附能/(kJ · mol ⁻¹)	吸附高度/nm	键级
A	-408.192	0.265	0.66
B	-374.437	0.272	0.59
D	-272.429	0.282	0.52
E	-402.942	0.259	0.62
F	-401.930	0.263	0.61
C	-547.007	0.236(0.237)	0.71(0.68)

注：优化构C中括号前为Cu(9)-Hg吸附高度和键级，括号中为Cu(10)-Hg吸附高度和键级。

O 键,且前者电荷数由-0.081 e 变为 0.085 e,这是由于 Hg 原子在向吸附位发生偏移的过程中会伴随电子云的转移,削弱吸附位点上碳原子本身的电负性,从而在有效促进生物焦分子与 MOFs 材料之间结合的基础上,为 Hg⁰ 的吸附提供吸附位点;而通过对吸附位点 F 的模拟研究可以发现,改性生物焦中的 C(2) 原子在与 Cu-BTC 中的 Cu²⁺(9) 离子稳定成键的过程中,

后者不仅可以提供 Hg⁰ 的吸附位点,同时还可通过增强电荷转移,在其周围富集大量电子,所对应电荷数由 0.185 e 变为 0.158 e,从而在促进该 Cu²⁺离子电负性增强并转化为处于不稳定状态 Cu⁺的基础上,提升 C(2) 原子活性,并增强 C(2)-Cu(9) 成键稳定性。因此,改性生物焦作为底物载体,在与交联的 MOFs 骨架表面进行负载同时,可提供更多的碳骨架反应面,进而提升整体反应体系的电子受体容量和传质能力,从而促进对 Hg⁰ 的脱除。

由前文可知,相比纯 Cu-BTC 材料,掺杂改性生物焦的复合吸附剂由于引入了多元金属离子,可显著提升其吸附能力。其中,吸附位点 D 作为 Fe³⁺的掺杂反应位,一方面 Fe³⁺可以促进 Cu²⁺对 Hg⁰ 的吸附;同时,Fe³⁺作为高价金属离子可以提供空轨道以接受来自于与 Cu²⁺(4) 相连的 MOFs 材料中有机配体羧酸所含 O 逸出的电子,并构筑氧空位,从而在增强空间交联程度的同时,Cu²⁺(4) 的不饱和配位程度显著提高,进而促进对 Hg⁰ 的吸附,但整体提升效果有限。相比之下,对于改性生物焦所引入的 Cu 原子对应的吸附位点 C,其 Hg⁰ 吸附能高达-547.007 kJ/mol,吸附效果

最好。这主要由于 Cu-BTC 分子中的 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 被羧基 O(1) 还原为 $\text{Cu}^+(5)$, 逐渐向改性生物焦分子中的 $\text{Cu}^{2+}(0)$ 离子靠近, 并形成 $[\text{Cu}^+(5)-\text{Cu}^{2+}(0)]$ 络合键, 且 C(3) 原子的电负性强于羧基中的 O(1), 从而导致 $\text{Cu}^+(5)$ 与 O(1) 发生断键并与 C(3) 成键, 最终与生物焦耦合为新的稳定碳环结构。该过程会对 Cu-BTC 的原有分子结构产生破坏, 在形成大量缺陷位点的同时, 促进了改性生物焦与 MOFs 材料之间的结构重整, 并在产生空间位阻效应的基础上, 促进 Hg^0 向活性更强的 Cu 离子发生迁移。在此期间, 与反应位点 A、F 所对应的反应机理类似, 由于 N 原子、 Fe^{3+} 及 Cu^{+2+} 离子的共同赋存, 可以改变电场的分散性, 在导致 C(2) 及 Cu-BTC 分子中有机配体—COOH 基团电负性增强的同时, 促进 $\text{Cu}^{2+}(9)$ 向 $\text{Cu}^+(9)$ 发生转化, 其中处于不稳定状态的 Cu^+ 属于双氧配位, 能够有效促进汞的稳定吸附。因此, 多元金属团簇、氧空位和碳基骨架的协同作用有利于活性中心的暴露, 同时改性生物焦作为底物载体, 可在负载于交联的 MOFs 骨架中提供更多的金属中心和碳骨架, 进而在提升反应体系整体活性的基础上, 可以防止金属氧化物粒子在热处理过

程中自聚集成高度分散的金属中心, 从而协同促进对 Hg^0 的脱除。

综上所述, 对于复合材料的表面吸附体系, 含氧官能团、所掺杂金属离子以及 C 原子均会对 Cu^{2+} 的赋存形态及整体吸附进程产生重要影响。其中, 由改性生物焦所引入的 Cu^{2+} 产生的影响作用最强, 这主要是因为其可以影响 Cu-BTC 分子中 Cu 离子的原有分布, 在破坏分子整体结构的同时打断晶胞生长周期性, 同时该 Cu^{2+} 的存在又促进 N 原子与 Fe^{3+} 发挥作用, 可以改变电场分散性, 进而促进 Hg^0 被活性获得大幅增强的 Cu-BTC 分子中的 Cu^{2+} 吸附。另外, 吸附位点及邻位原子所带电荷情况也会对吸附活性产生重要影响。

3.3 复合吸附剂的 Hg^0 反应路径

为进一步揭示复合材料对 Hg^0 的吸附反应路径及机理, 基于前文研究结果选取最优吸附位点 C 进行研究, 该位点主要由改性生物焦所引入的 Cu 原子与 Cu-BTC 材料中的 O 原子耦合形成。通过将 Hg^0 放置于 C 位点 Cu(5) 正下方的 top 位进行模拟计算获得 Hg^0 吸附反应路径, 如图 13 所示。

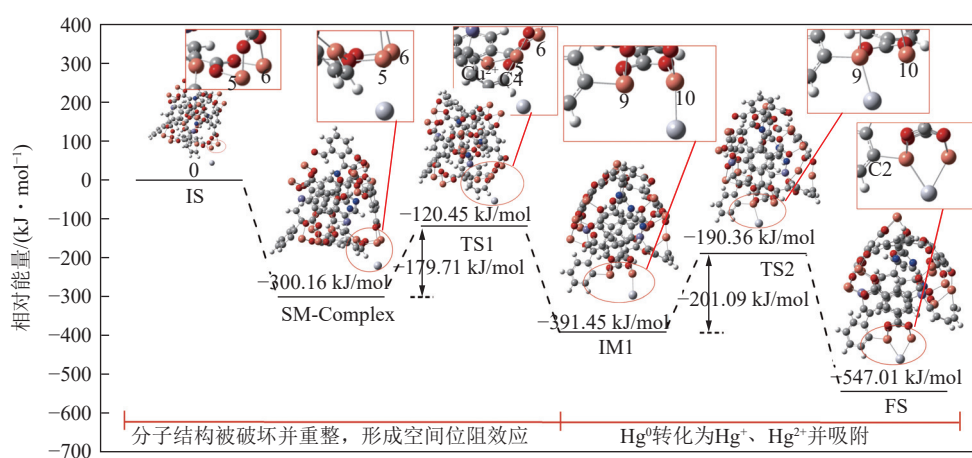


图 13 反应位点 C 对 Hg^0 的吸附反应路径

Fig.13 Adsorption pathways for Hg^0 at reaction site C

该反应路径共包含 4 个步骤: ① 在复合吸附剂与 Hg^0 反应初期, Hg^0 由无穷远处逐渐扩散至吸附剂表面, 并激发 MOFs 中 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 的活性, 利于其向 $\text{Cu}^{2+}(0)$ 靠拢, 两者之间距离在由 0.291 nm 缩短至 0.281 nm 的同时, Hg^0 与 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 间的距离也由 0.322 nm 缩短为 0.296 nm, 该过程属于 Hg^0 的扩散阶段。② 伴随 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 活性的增强, 归属于 MOFs 材料中羧基 O(1) 原子的 2s 轨道电子跃迁至 2p 轨道, 成为激发态原子, 并作为电子供体, 大幅提升 O(1) 的还原性, 进而利于 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 还原为 $\text{Cu}^+(5)$ 过程中的电子转移, 同时 $\text{Cu}^+(5)$ 的 π 配位作用得到增强, 促进其向 $\text{Cu}^{2+}(0)$ 的

持续靠近, 伴随形成 $[\text{Cu}^+(5)-\text{Cu}^{2+}(0)]$ 键, 对应键长为 0.234 nm。③ 随后对于反应位点附近由改性生物焦分子所掺杂引入的 Fe^{3+} , 其作为高价金属离子可提供电子空轨道, 并与改性生物焦中 C(4) 原子所逸出的电子发生结合; 在此期间, C(3) 向 $\text{Cu}^+(5)$ 发生靠近, 而由前文可知, 这是由于 Fe^{3+} 周围的 N 原子可以诱导电场分散性, 在促进电子转移的过程中, 通过增强 $[\text{Cu}^+(5)-\text{Cu}^{2+}(0)]$ 键的电负性, 提升 C(3) 与 $\text{Cu}^+(5)$ 的耦合程度, 并导致 C(3) 与 $\text{Cu}^{2+}(0)$ 之间发生断键, 并最终与 $\text{Cu}^+(5)$ 成键, 所对应的 C(3) 与 $\text{Cu}^+(5)$ 间的距离由 0.286 nm 缩短至 0.212 nm, 伴随形成 $[\text{C}(4)-\text{Cu}(5)-\text{Cu}(0)]$ 键;

此时 Hg^0 与 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 间的距离由 0.296 nm 拉长为 0.423 nm, 且 Hg^0 开始向 $\text{Cu}^{2+}(10)$ 靠近; 另外, 该过程可以说明, Cu-BTC 材料分子中的 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 发生还原反应并转化为 $\text{Cu}^+(5)$, 同时与 $\text{Cu}^{2+}(0)$ 及 C(3) 发生结合, 共同形成 $[\text{C}(3)-\text{Cu}(5)-\text{Cu}(0)]$ 耦合键, 进而在破坏原始分子结构的基础上, 形成新的复合 MOFs 同构体, 伴随改变由生物焦与 Cu-BTC 之间所形成的整体分子体系的电场分布, 同时生成大量缺陷位点并产生空间位阻效应, 削弱了晶胞之间的周期性, 该步骤 ($\text{IS} \rightarrow \text{SM-Complex} \rightarrow \text{TS1}$) 需要的反应能垒为 -179.71 kJ/mol ; 在此期间, 由于分子体系的整体电场分布发生重整, 增强了与 $\text{Cu}^{2+}(10)$ 所连接的 MOFs 材料有机配体中 O 的氧化性能, 并导致 C(2) 原子活性增强, 促进电子集中富集于 $\text{Cu}^{2+}(9)$ 与 $\text{Cu}^{2+}(10)$ 的周围, 进一步吸引 Hg^0 的靠近, 且 $\text{Cu}^{2+}(10)$ 与 Hg^0 间的距离由 0.792 nm 缩减至 0.272 nm。④ Hg^0 作为还原剂提供电子给 $\text{Cu}^{2+}(10)$, 自身转化为 Hg^+ , 同时 $\text{Cu}^{2+}(10)$ 发生价态变化并转化为 $\text{Cu}^+(10)$, 伴随形成 $[\text{Hg}^+-\text{Cu}^+(10)]$ 键, 完成对 Hg^0 的初步吸附, 由前文可知, C(2) 周围电子密度较大, $\text{Cu}^{2+}(9)$ 得电子还原为不稳定 $\text{Cu}^+(9)$, 随后 $\text{Cu}^+(9)$ 中 3d 轨道与 Hg^+ 中的 6s 轨道重叠, 发生电子转移, 在促进 Hg^+ 被氧化为 Hg^{2+} 的同时, 使其与 $\text{Cu}^+(9)$ 、 $\text{Cu}^+(10)$ 共同成键 ($[\text{Cu}^+(9)-\text{Hg}^{2+}-\text{Cu}^+(10)]$), 其中 $\text{Cu}^+(9)$ 与 $\text{Cu}^+(10)$ 可以形成双氧配位, 其化学吸附作用比单氧配位的 Cu^+ 更强, 从而最终完成对 Hg^0 的稳定吸附, 并形成 $\text{Hg}-[\text{Cu}_2]$ 络合物, 该步骤需要的活化能为 -201.09 kJ/mol ($\text{IM1} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow \text{FS}$)。综上所述, 该反应路径整体可大致分为 2 个阶段, 复合吸附剂结构破坏重整, 在形成空间位阻的基础上, 促进 Hg^0 向氧化性较强的 Cu(9)、Cu(10) 位点发生靠近; 在此期间伴随分子体系的整体电场分布获得重构, 促进 C(2) 电负性增强, 使得电子富集于 Cu(9)、Cu(10) 周围, 导致 Cu(9)、Cu(10) 与 Hg^0 之间发生电子轨道重叠, 伴随电子转移, 最终将 Hg^0 氧化为 Hg^+ 、 Hg^{2+} 并稳定赋存于分子表面。

3.4 复合吸附剂的 Hg^0 成键机制

结合前文所获得的分子前线轨道分析以及反应路径探究结果可知, Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂在与 Hg^0 的反应过程中会发生强烈的电子转移, 因此针对脱除效果最优、吸附能绝对值最大且最稳定的吸附位点 C 反应路径, 基于密度泛函理论计算反应过程中的分波态及投影态密度, 从而分析 Hg^0 吸附反应过程中不同原子轨道对于成键的贡献程度^[22], 并从电子轨道角度探究复合吸附剂对 Hg^0 的成键机制, 结果如图 14 所示。研究发现, 吸附 Hg^0 后所有原子能级

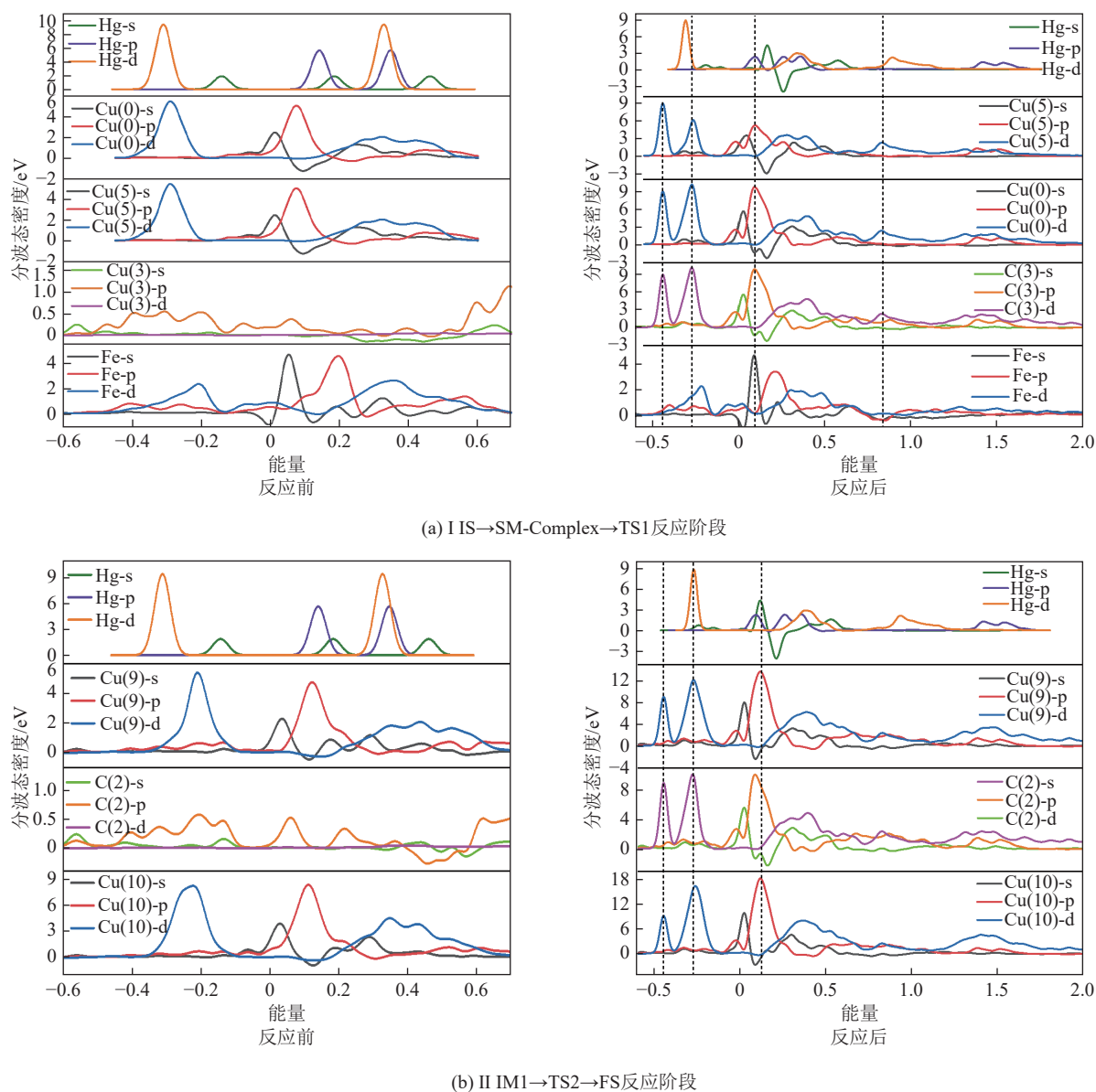
均向左侧移动, 说明吸附后对应电子轨道均向更低能级发生跃迁, 可形成更为稳定的吸附产物。对于羧基中的 O(1) 原子, 由于电子供体 Hg^0 的扩散, 其电子由 2s 轨道跃迁至 2p 轨道, 激发外层电子活性增强, 并与 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 发生氧化还原反应, 导致其价态降低; C(3) 的 d 轨道在低能级 -0.35 处出现了多个连续子峰, 这是由于 Cu(5) 与 Cu(0) 的 d 轨道发生重叠, 并将外层电子迁移至 C(3) 原子外层轨道, 使其 d 轨道发生能级分裂与重排; 同时, Fe 与 Cu(0) 一致, Fe-s 轨道与 Cu(0)-p 轨道发生重叠, 说明两者之间发生相互作用, 进而验证 Fe^{3+} 的赋存可以促进改性生物焦与 Cu-BTC 之间的结构重整与电荷分布, 以及相邻 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 与 $\text{Cu}^+(0)$ 之间的电子转移过程, 并促使 C(3) 的 d 轨道与 $[\text{Cu}^+(5)-\text{Cu}^{2+}(0)]$ 键中的 $\text{Cu}^{2+}(5)$ 离子的 p 轨道发生轨道重叠, 最终形成稳定的 $[\text{C}(3)-\text{Cu}^+(5)-\text{Cu}^{2+}(0)]$ 键。

Cu(10) 原子 d 轨道与 p 轨道出现多个子峰并发生能级分裂, 这是由于 Hg^0 在反应过程中可作为路易斯碱提供 d 轨道的电子, 自身转化为 Hg^+ , 并伴随 $\text{Cu}^+(10)$ 的生成; 由前文可知, Fe/N 在促进复合吸附剂分子结构发生重整的同时, 导致电荷重新分布, 其中 C(2) 原子中前线轨道的电子转移至 Cu(9), 形成多处重叠子峰, 并发生了较为明显的能级分裂, 利于 Cu(9) 电负性的增强, 进而在促进 Cu 离子价态降低的同时, 增强反应活性, 并提升 C(2)-Cu(9) 成键的稳定性; 另外, Cu(9) 的 p 轨道与 Hg 的 s 轨道发生轨道重叠, 从而在促进 Hg^+ 电子流失并转化为 Hg^{2+} 的基础上, 形成双氧配位, 最终生成稳定的 $[\text{Cu}^+(9)-\text{Hg}^{2+}-\text{Cu}^+(10)]$ 吸附产物。上述研究结果与前文所获得的 Hg^0 反应机制吻合。

4 结 论

1) Cu-BTC 基改性生物焦复合吸附剂的分子结构主要以芳香结构为主, 并含有 2 个吡啶氮并苯, 1 个蒽并苯, 以及 1 个呋喃, 分子式为 $\text{C}_{75}\text{H}_{34}\text{O}_{28}\text{N}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_{13}$; 所构建分子模型的 $^{13}\text{C-NMR}$ 预测计算谱图与试验谱图总体吻合度较高, 且与 FTIR、XRD、元素分析等表征结果一致。

2) 所负载的掺杂多元金属改性生物焦自身可以通过发挥载体效应以促进原本赋存于 MOFs 结构中的 Cu 与有机配体等组分的分散, 从而改善 MOFs 材料原本的孔隙结构, 在增大比表面积, 提升微孔及介孔比例的同时, 实现更多吸附位点的暴露, 利于 Hg^0 与复合吸附剂的气固扩散作用; 同时改性生物焦自身具有较强的催化氧化能力, 在复合吸附剂制备过程中, 所引入的 Fe、Cu 金属离子及含氧官能团可通过交联

图 14 吸附 Hg^0 前后的分波态密度Fig.14 Density of fractional wave states before and after adsorption of Hg^0

反应与 Cu-BTC 材料发生耦合作用, 不仅可产生更多吸附位点, 同时构筑晶格缺陷, 进而促进汞的脱除。

3) 含氧官能团对汞的吸附过程有促进作用, 同时赋存于基团周围的 N 原子与金属离子可以通过改变电场分散性及构筑 π 络合键等机制共同影响汞的整体吸附进程, 在此期间金属离子之间通过价态变化产生协同促进作用。

4) 多元金属团簇、氧空位和碳骨架的协同作用有利于活性中心的暴露, 同时改性生物焦作为底物载体, 可在负载于交联的 MOFs 骨架中提供更多的金属中心和碳骨架, 进而在提升反应体系整体电子给受容量和传质能力的基础上, 可以防止金属氧化物粒子在热处理过程中自聚集形成高度分散的金属中心, 从而协同促进对 Hg^0 的脱除。

参考文献(References):

- [1] 贾里. 多参数耦合条件下生物焦的制备及其对 Hg^0 吸附机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
JIA Li. Study on mechanism of pyrolysis and elemental mercury adsorption of biomass under multi-parameter coupled conditions[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [2] 许家林, 鞠金峰, 轩大洋, 等. 煤矿全生命周期绿色开采研究展望[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 79-90.
XU Jialin, JU Jinfeng, XUAN Dayang, et al. Prospects for green mining research of coal mine life cycle[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 79-90.
- [3] KUNECKI P, CZARNA-JUSZKIEWICZ D, WDOVIN M. Analysis of solid sorbents for control and removal processes for elemental mercury from gas streams: A review[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2021, 8(1): 23-46.
- [4] 赵鲁涛, 李丰荣, 李照源, 等. 中国绿色低碳经济政策: 进展与展望

- [J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 128–137.
- ZHAO Lutao, LI Fengrong, LI Zhaoyuan, et al. China's green and low-carbon economic policies: Progress and prospects[J]. *Journal of Green Mine*, 2023, 1(1): 128–137.
- [5] 吴志强, 杨盼曦, 郭伟, 等. 富油煤绿色低碳转化技术研究进展[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 138–165.
- WU Zhiqiang, YANG Panxi, GUO Wei, et al. Research progress on green and low-carbon conversion technology of oil-rich coal[J]. *Journal of Mine*, 2023, 1(1): 138–165.
- [6] CHEN D Y, ZHAO S J, QU Z, et al. Cu-BTC as a novel material for elemental mercury removal from sintering gas[J]. *Fuel*, 2018, 217: 297–305.
- [7] 贾里, 秦舒宁, 李泽鹏, 等. 掺杂多元金属铁基改性生物焦的 Hg^0 脱除特性及耦合协同机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(21): 7378–7391.
- JIA Li, QIN Shuning, LI Zepeng, et al. Study on the elemental mercury removal characteristics and coupling synergetic mechanism of doped multi-metal iron-based modified biochar materials[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(21): 7378–7391.
- [8] 关怡然. 高精度力场下的气体吸附重现性与基于 CC3 分子笼骨架设计的理论研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
- GUAN Yiran. Reproducibility of gas adsorption under high-precision force field and theoretical study based on CC3 molecular cage skeleton design[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2019.
- [9] 陈世虎, 贾里, 王晨星, 等. Mg-MOF-74 及其复合材料的制备与脱汞性能研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(8): 3023–3034.
- CHEN Shihu, JIA Li, WANG Chenxing, et al. Preparation and mercury removal performance of Mg-MOF-74 and its composites[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2023, 54(8): 3023–3034.
- [10] WANG C X, JIA L, QIN S N, et al. Study on the decarbonization mechanism of composite adsorbent by Mg-MOF-74-based modified biochar[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129959.
- [11] 秦舒宁, 樊保国, 贾里, 等. 基于密度泛函的铁基改性生物焦汞吸附与再生机理[J]. 煤炭学报, 2022, 47(7): 2779–2789.
- QIN Shuning, FAN Baoguo, Jia Li, et al. Mercury adsorption and regeneration mechanism of iron-based modified biochar based on density functional theory[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(7): 2779–2789.
- [12] 桂昌青, 王雅静, 凌长见, 等. 氧化镁基二氧化碳吸附剂的制备及改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 77–83.
- GUI Changqing, WANG Yajing, LING Changjian, et al. Research progress of preparation and modification of MgO-based CO_2 adsorbents[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(8): 77–83.
- [13] 张殿凯, 李艳红, 常丽萍, 等. 弥勒褐煤结构特征及其分子模型构建[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(6): 727–734.
- ZHANG Diankai, LI Yanhong, CHANG Liping, et al. Structural characteristics of Mile lignite and its molecular model construction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(6): 727–734.
- [14] 朱红青, 何欣, 霍雨佳, 等. 褐煤分子结构模型构建与优化[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(4): 429–437.
- ZHU Hongqing, HE Xin, HUO Yujia, et al. Construction and optimization of lignite molecular structure model[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 6(4): 429–437.
- [15] SHU H, LIU Y L, JIA Y, et al. Synthesis of Cu-Ce-BTC catalyst and its catalytic performance for denitration and synergistic mercury removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109678.
- [16] LIU X M, ZHANG L, WANG J. Design strategies for MOF-derived porous functional materials: Preserving surfaces and nurturing pores[J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(3): 440–459.
- [17] 秦舒宁. 基于密度泛函对铁基改性生物焦汞吸附机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- QIN Shuning. Study on adsorption mechanism of mercury from iron-based modified biocoke based on density functional theory[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [18] 王越. 铁/氮共掺杂多级孔碳功能层修饰锌阳极的设计制备及可逆性研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- WANG Yue. Design, preparation and reversibility of zinc anode modified by iron/nitrogen Co-doped multi-level porous carbon functional layer[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [19] NI F L, YANG H, WEN Y Z, et al. N-modulated Cu^+ for efficient electrochemical carbon monoxide reduction to acetate[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(12): 2606–2612.
- [20] SONG M Z, HAN J R, WANG Y Z, et al. Effects and mechanisms of Cu species in Fe-MOFs on Fenton-like catalytic activity and stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(30): 36201–36213.
- [21] QU J L, XIAO J W, CHEN H T, et al. Orbital symmetry matching: Achieving superior nitrogen reduction reaction over single-atom catalysts anchored on Mxene substrates[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(2): 288–296.
- [22] JI W C, SHEN Z M, TANG Q L, et al. A DFT study of Hg^0 adsorption on Co_3O_4 (110) surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 349–355.