

# Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响

凌洁<sup>1,2</sup>, 周安宁<sup>1</sup>, 王文珍<sup>3</sup>, 贾忻宇<sup>1</sup>, 马梦丹<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 西安 710054; 2. 陕西能源职业技术学院 煤炭与化工产业学院, 咸阳 712000; 3. 西安石油大学 化学化工学院, 西安 710065)

**摘要:** Cu/Mg-MOF-74 具有比表面积高、微孔结构和碱金属活性位点可调、CO<sub>2</sub> 吸附性能及光催化活性优良等优点, 但其 Cu 与 Mg 物质的量比(简称: Cu/Mg 比)对烟气中 CO<sub>2</sub> 吸附选择性影响机制尚不清晰。本研究采用溶剂热法合成了不同 Cu/Mg 比的 Cu/Mg-MOF-74, 表征了其 CO<sub>2</sub> 光催化性能、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附量及孔结构, 计算了 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附选择性, 并分析了 Cu/Mg 比对吸附量、选择性影响机制。结果表明: 随着 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 CO 和 H<sub>2</sub> 的活性先增后减, 当 Cu/Mg 比为 0.6/0.4 时, 其光催化还原 CO 和 H<sub>2</sub> 产率最大, 分别为 10.65 和 5.41 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>(1 MPa, 150 °C); 随着 Cu/Mg 比减小, CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在 Cu/Mg-MOF-74 上的吸附量增加, 且 CO<sub>2</sub> 吸附量增加显著, 当 Cu/Mg 比为 0.1/0.9 时, 其 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附量最大, 分别为 9.21、1.49 mmol·g<sup>-1</sup>(273.15 K, 100 kPa); 随着 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 的微孔( $d_1 \geq 0.7$  nm)、超微孔( $d_2 < 0.7$  nm)的面积、体积均增加, 当 Cu/Mg 比为 0.22/0.78 时, 其微孔、超微孔的面积、体积均大于 Mg-MOF-74; 其选择性随 Cu/Mg 比减小和 CO<sub>2</sub> 浓度增大而改善。CO<sub>2</sub> 在 Cu/Mg-MOF-74 上的吸附作用包括微孔填充和 Mg<sup>2+</sup> 化学吸附, 微孔体积是影响其吸附性能的关键。调整 Cu/Mg 比可调控 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构、CO<sub>2</sub> 吸附量和选择性。

**关键词:** Cu/Mg-MOF-74; CO<sub>2</sub>; 吸附; 选择性; 孔结构; 光催化

中图分类号: TQ424 文献标志码: A

## Effect of Cu/Mg Ratio on CO<sub>2</sub> Adsorption Performance of Cu/Mg-MOF-74

LING Jie<sup>1,2</sup>, ZHOU Anning<sup>1</sup>, WANG Wenzhen<sup>3</sup>, JIA Xinyu<sup>1</sup>, MA Mengdan<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. College of Coal & Chemical Industry, Shaanxi Energy Institute, Xianyang 712000, China; 3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Cu/Mg-MOF-74 has several advantages, such as high specific surface area, adjustable microporous structure, alkali metal active site, excellent CO<sub>2</sub> adsorption, and good photocatalytic activity. However, how the molar ratio of Cu/Mg (Cu/Mg ratio) affects its CO<sub>2</sub> adsorption selectivity in a simulated flue gas is still unclear. Here, a synthesized Cu/Mg-MOF-74, with series of Cu/Mg ratios, using the solvothermal method was analyzed about its CO<sub>2</sub> photocatalytic performance, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptake, and pore structure. The CO<sub>2</sub> adsorption selectivity was calculated to reveal the effect of Cu/Mg ratio on CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptake and selectivity. The results indicate that the

收稿日期: 2023-05-10; 收到修改稿日期: 2023-07-18; 网络出版日期: 2023-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(51674194); 陕西高校青年杰出人才支持计划; 陕西省自然科学基金(2021JQ-886) National Natural Science Foundation of China (51674194); Youth Talents Support Plan of Shaanxi; Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2021JQ-886)

作者简介: 凌洁(1984-), 女, 博士研究生. E-mail: 18629375447@163.com

LING Jie (1984-), female, PhD candidate. E-mail: 18629375447@163.com

通信作者: 周安宁, 教授. E-mail: psu564@139.com; 王文珍, 教授. E-mail: wzwang@xsyu.edu.cn

ZHOU Anning, professor. E-mail: psu564@139.com; WANG Wenzhen, professor. E-mail: wzwang@xsyu.edu.cn

photocatalytic activity of Cu/Mg-MOF-74 for CO<sub>2</sub> reduction to CO and H<sub>2</sub> initially increases and then decreases with Cu/Mg ratio decreasing. At the Cu/Mg ratio of 0.6/0.4, the yield of CO and H<sub>2</sub> by photocatalytic reduction is the highest, showing up to 10.65 and 5.41 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> (1 MPa, 150 °C), respectively. Furthermore, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptakes of Cu/Mg-MOF-74 increase as the Cu/Mg ratio decreases, and the increase in CO<sub>2</sub> uptake is more pronounced. At the Cu/Mg ratio of 0.1/0.9, the CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptakes are the largest, reaching 9.21 and 1.49 mmol·g<sup>-1</sup> (273.15 K, 100 kPa), respectively. Their area and volume of micropore ( $d_1 \geq 0.7$  nm) and ultramicropore ( $d_2 < 0.7$  nm) increase as the Cu/Mg ratio decreases. At the Cu/Mg ratio of 0.22/0.78, the area and volume of micropores and ultramicropores are larger than those of Mg-MOF-74. The selectivity of Cu/Mg-MOF-74 increases correspondingly with Cu/Mg ratio decreasing and CO<sub>2</sub> concentration increasing. CO<sub>2</sub> adsorption on Cu/Mg-MOF-74 is a combination process of pore-filling and Mg<sup>2+</sup> chemical adsorption in which the micropore volume is the key factor affecting its adsorption performance. All above data demonstrate that modulating the Cu/Mg ratio can promisingly regulate the pore structure of Cu/Mg-MOF-74, CO<sub>2</sub> uptake, and selectivity.

**Key words:** Cu/Mg-MOF-74; CO<sub>2</sub>; adsorption; selectivity; pore structure; photocatalysis

捕集与转化烟气中 CO<sub>2</sub> 是解决温室效应、实现“双碳”战略目标的重要途径<sup>[1-2]</sup>。CO<sub>2</sub> 捕集与光催化转化一体化技术具有能量消耗低、反应条件温和、可将 CO<sub>2</sub> 转化为太阳燃料或化学品等优势<sup>[3-6]</sup>。金属有机框架(MOF)材料独特的蜂窝网状结构、丰富的孔隙、可调的孔径及高密度的金属位点赋予其良好的 CO<sub>2</sub> 吸附性能,在 CO<sub>2</sub> 捕集与光催化转化一体化技术中应用潜力巨大<sup>[7]</sup>。

具有配位不饱和金属活性中心的 MOF-74 在常压下对 CO<sub>2</sub> 的吸附量最大,改变其金属活性中心、金属比例可提高对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能<sup>[8-9]</sup>。如以 Mg 为金属活性中心的 Mg-MOF-74 在 1 bar、298 K 下对 CO<sub>2</sub> 吸附量最高(7.2 mmol·g<sup>-1</sup>),降至 0.15 bar 时对 CO<sub>2</sub> 吸附量仍达到 5.9 mmol·g<sup>-1</sup>,适合吸附低浓度 CO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。对于双金属 MOF,金属间协同作用可改善其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能<sup>[11]</sup>,Mg 作为 MOF-74 吸附的活性中心与另一种金属(M)形成双金属 MOF-74,调整 M/Mg 比可改变孔结构,增强与 CO<sub>2</sub> 之间的范德瓦尔斯力,提高对 CO<sub>2</sub> 的吸附量<sup>[12]</sup>。Gao 等<sup>[13]</sup>合成了系列 Zn/Mg-MOF-74,实验结果表明随 Zn/Mg 比增加,其孔径增大,Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>-MOF-74 的孔径最大为 0.45~0.6 nm,在 1 bar、298 K 条件下,对 CO<sub>2</sub> 吸附量为 3.99 mmol·g<sup>-1</sup>,高于其它 Zn/Mg-MOF-74。

借助金属间协同作用的双金属 MOF-74 既能改善吸附效果,提高 CO<sub>2</sub> 吸附能力,又能降低光催化还原 CO<sub>2</sub> 中间产物的能垒,增强其光催化活性<sup>[14]</sup>。基于 Mg-MOF-74 优异的 CO<sub>2</sub> 吸附能力和 Ni 具有光催化还原 CO<sub>2</sub> 活性,Guo 等<sup>[15]</sup>合成了系列 Ni/Mg-MOF-74,常温常压下 Ni<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>-MOF-74 对 CO<sub>2</sub> 的吸附量(4.9 mmol·g<sup>-1</sup>)高于 Ni-MOF-

74(4.12 mmol·g<sup>-1</sup>),且具有良好的光催化还原 CO<sub>2</sub> 活性,其 HCOOH 产率达到 0.64 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>,高于 Ni-MOF-74(0.29 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)。其在 20 °C、模拟烟气(N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 及其它含氮或含硫气体分别为 0.79、0.20、0.01 bar)中光催化还原 CO<sub>2</sub> 生成 HCOOH 的产率为 0.52 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>。目前,高性能吸附和光催化双功能材料的构-效关系不清晰是制约该类新材料设计、制备及应用的关键<sup>[16-17]</sup>。本课题组前期采用“一锅法”合成的 Cu/Mg-MOF-74 具有良好的光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性,且 Cu 元素可改善 CO<sub>2</sub> 吸附过程的耐光腐蚀性<sup>[18]</sup>,但未探讨 Cu/Mg 比变化对 CO<sub>2</sub> 吸附选择性的影响机制。本研究以模拟烟气为对象,探讨 Cu/Mg 比变化对 CO<sub>2</sub> 吸附量、选择性的影响规律,揭示 Cu/Mg 比变化对烟气中 CO<sub>2</sub> 吸附选择性的影响机理,为 MOF 类新材料设计、应用提供理论支撑。

## 1 实验方法

### 1.1 Cu/Mg-MOF-74 制备及 Cu/Mg 比确定

采用溶剂热法合成不同 Cu/Mg 比(物质的量比,下同)的 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>-MOF-74<sup>[18]</sup>,并通过 ICP-AES 分析确定 Cu/Mg 实际物质的量比  $x/y$  分别为 1/0、0.83/0.17、0.8/0.2、0.6/0.4、0.22/0.78、0.1/0.9 及 0/1。

### 1.2 Cu/Mg-MOF-74 光催化性能评价

采用图 1 所示的光催化反应釜(CEL-HPR100T,中教金源)评价样品光催化性能。在密封反应釜内放置样品(20 mg)、去离子水(2 mL),利用纯 CO<sub>2</sub> 吹扫反应器,确保排出所有空气并使样品达到吸附-脱附平衡。以 300 W 氙灯(CEL-HXF300-T3,中教金源)为光源,CO<sub>2</sub> 维持体系压力,在 1 MPa,150 °C 下,

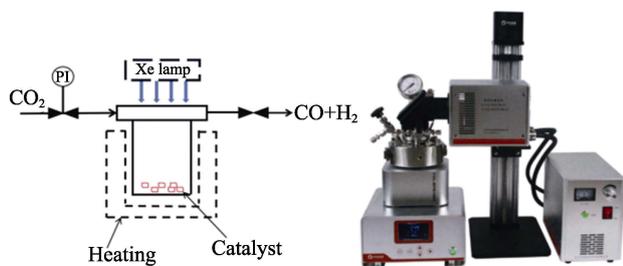


图 1 光催化反应釜照片及示意图

Fig. 1 Schematic and photo of photocatalytic reactor

反应 2 h。利用气相色谱仪(SP-3510, BFRL)分析产物组成, 分析条件: 高纯 Ar(99.999%), FID、TCD 检测温度分别为 230、100 °C。

### 1.3 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附性能评价

采用装有恒温循环水浴的 ASAP-2460 型物理吸附仪(Micromeritics, 美国)测试 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在样品上的静态吸附等温线。测试前样品需在 473 K 下真空脱气 10 h。测试条件: 100 kPa, 测试温度分别为 273.15、288.15 及 303.15 K。

### 1.4 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)测试

采用 ASAP-2920 型化学吸附仪(Micromeritics, 美国)测试样品的 CO<sub>2</sub>-TPD。取 100 mg 样品, 在 He 气氛中以 10 °C/min 的速率从室温升温至 200 °C, 恒温 1 h 后冷却至 50 °C, 再通入 10%CO<sub>2</sub>+He 的混合气体使样品吸附 CO<sub>2</sub> 达到饱和状态, He 气吹扫后以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C 并记录数据。

### 1.5 模拟烟气中 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附选择性评价

利用理想溶液吸附理论(IAST)计算 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性<sup>[19]</sup>。因 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附等温线与 Langmuir-Freundlich 模型相关度较高<sup>[20]</sup>, 故采用该模型拟合 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附等温线, 并计算 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的饱和吸附量, 如公式(1)所示。

$$Q = Q_{\text{sat}} \frac{bp^c}{1 + bp^c} \quad (1)$$

式中,  $Q$  为平衡吸附量, mmol·g<sup>-1</sup>;  $Q_{\text{sat}}$  为饱和吸附量, mmol·g<sup>-1</sup>;  $b$  为吸附平衡常数(与吸附剂、吸附质的理

化性质和温度相关);  $p$  为平衡压力, kPa;  $c$  为 Langmuir-Freundlich 系数。

利用公式(2)计算烟气中不同 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分压比下 Cu/Mg-MOF-74 对 CO<sub>2</sub> 吸附选择性( $S$ )。

$$S = \frac{n_1 / p_1}{n_2 / p_2} \quad (2)$$

式中,  $p_1$ 、 $p_2$  分别为烟气中 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的分压, kPa;  $n_1$ 、 $n_2$  分别表示 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在吸附剂上的吸附量, mmol·g<sup>-1</sup>。

## 1.6 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构表征

采用 ASAP-2460 型物理吸附仪(Micromeritics, 美国)测试 273.15 K 下样品的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线( $p/p_0$  为 0~0.03), 采用 NLDFT、HK 方法分析计算超微孔(孔径<0.7 nm)的孔体积( $UV_{\text{Mic}}$ )、孔面积( $US_{\text{Mic}}$ )、孔径分布及平均孔径。测试 77 K 下样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线( $p/p_0$  为 0~1), 采用 DFT、HK 方法分析计算孔(孔径≥0.7 nm)结构参数。样品活化方法与 1.3 节相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu/Mg-MOF-74 的光催化性能研究

在 CO<sub>2</sub>-水体系中, 不同 Cu/Mg 比的 Cu/Mg-MOF-74 系列样品的光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性如表 1 所示。Mg-MOF-74 反应过程中无 CO、H<sub>2</sub> 生成, 说明无光催化活性, 而 Cu-MOF-74 的 CO、H<sub>2</sub> 产率分别为 3.60、1.68 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>。在 Cu/Mg-MOF-74 中, 随 Cu/Mg 比减小, CO、H<sub>2</sub> 产率先增后减, Cu/Mg 比为 0.6/0.4 时, CO 和 H<sub>2</sub> 的产率均达到最大值(10.65、5.41 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)。这是由于在光催化过程中, 铜的氧化物、氢氧化物原位生成铜纳米颗粒, 使 Cu/Mg-MOF-74 具有一定光催化活性<sup>[21]</sup>; 同时 Mg 元素改善了催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 增加了催化剂表面的 CO<sub>2</sub> 浓度, 从而提高了光催化反应速率<sup>[22]</sup>。双金属 Cu/Mg-MOF-74 中光催化活性中心 Cu 与吸附活性中心 Mg 间存在协同作用, 调整 Cu/Mg 比可改变其吸附和光催化 CO<sub>2</sub> 活性。我们前期研究工作表明, 通过调整 Cu/Mg 比可改变 Cu/Mg-MOF-74 的可见光吸收能力和电子-空穴的复合效率, 从而有效调变其光催化活性<sup>[18]</sup>。Guo 等<sup>[15]</sup>的研

表 1 Cu/Mg-MOF-74 的光催化性能

Table 1 Photocatalytic properties of Cu/Mg-MOF-74

Product	Yield/(μmol·h <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )						
	1/0	0.83/0.17	0.8/0.2	0.6/0.4	0.22/0.78	0.1/0.9	0/1
CO	3.60	6.6	10.07	10.65	8.45	5.65	-
H <sub>2</sub>	1.68	1.895	2.04	5.41	5.07	4.36	-

究也表明,通过调整 Ni/Mg 比可改变 Ni/Mg-MOF-74 光催化还原  $\text{CO}_2$  为  $\text{HCOOH}$  的催化反应活性。为了进一步明晰 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 光催化还原  $\text{CO}_2$  为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  作用机理,将进一步探讨 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构和  $\text{CO}_2$  吸附性能的影响规律。

## 2.2 Cu/Mg-MOF-74 吸附性能研究

吸附质、吸附材料等性质的差异和吸附条件不同会影响催化剂的吸附性能。 $\text{CO}_2$  的四极矩为  $13.4 \times 10^{-40} \text{ cm}^2$ , 大于  $\text{N}_2$  的四极矩 ( $4.7 \times 10^{-40} \text{ cm}^2$ ), 故 Cu/Mg-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  吸附力较强, 可通过选择性吸附实现  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离<sup>[23-24]</sup>。吸附质临界状态与吸附温度 (273.15、288.15 和 303.15 K) 偏离越大, 吸附质越难吸附<sup>[24]</sup>。 $\text{N}_2$  临界温度 (126 K) 远低于吸附温度, 而  $\text{CO}_2$  临界温度 (304.3 K) 与吸附温度接近, 相同压力和温度下, Cu/Mg-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  吸附量均远大于  $\text{N}_2$  吸附量。不同金属元素具有不同电子结构和配位方式,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  间电子结构和配位方式的差异影响了金属有机框架中有机配体周围的电荷密度、分子间作用力、孔隙结构及晶型, 从而影响其吸附性能<sup>[25]</sup>。揭示 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 与烟气中  $\text{CO}_2$  吸附性能影响规律, 进而调变 Cu/Mg 比可提高 Cu/Mg-MOF-74 的光催化  $\text{CO}_2$  还原活性。实验测试了不同条件下 Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  吸附等温线, 如图 2 所示。

不同温度下, 随 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 (Mg-MOF-74 除外) 对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  的吸附量均增加。由于  $\text{Mg}^{2+}$  具有较小的离子半径和较高的化合价, 增强了与吸附质间的相互作用, 提高了对极性分子  $\text{CO}_2$

的吸附<sup>[26-27]</sup>, 这使其对  $\text{CO}_2$  的吸附量增加程度更加显著。此外,  $\text{N}_2$  在 Cu/Mg-MOF-74 上仅发生与孔结构密切相关的物理吸附, 而  $\text{CO}_2$  在 Cu/Mg-MOF-74 上除发生物理吸附外, 还发生与材料表面  $\text{Mg}^{2+}$  浓度相关的化学吸附, 故其对  $\text{CO}_2$  的吸附量远大于  $\text{N}_2$  的吸附量<sup>[26]</sup>。从 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构参数(表 2)可知,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -MOF-74、 $\text{Cu}_{0.22}\text{Mg}_{0.78}$ -MOF-74 的孔面积、孔体积均大于 Mg-MOF-74, 所以  $\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -MOF-74、 $\text{Cu}_{0.22}\text{Mg}_{0.78}$ -MOF-74 的  $\text{N}_2$  吸附量大于 Mg-MOF-74。在相同温度下, 当压力较低 ( $< 10 \text{ kPa}$ ) 时, 随着压力增大, Cu/Mg-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  吸附量增加幅度更大, 且随 Cu/Mg 比减小, 此变化趋势更加显著, 表明 Mg 有利于提高其对低浓度  $\text{CO}_2$  吸附性能。以上实验数据与杨佳家<sup>[28]</sup>基于巨正则系蒙特卡洛模拟法(GCMC)模拟计算得出的结论吻合, 即随温度升高,  $\text{CO}_2$  吸附热减小, 吸附性能下降, 随 Cu/Mg 比减小, 不饱和金属位附近的静电势梯度呈现增强的趋势, Cu/Mg-MOF-74 骨架与  $\text{CO}_2$  分子间作用力增大, 其  $\text{CO}_2$  吸附性能提高。

为进一步验证 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 中金属位点与  $\text{CO}_2$  气体分子的吸附能力的影响规律, 实验测试了 Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$ -TPD, 结果如图 S1 所示。Cu/Mg-MOF-74 在 350~450 °C 和 600~700 °C 均存在  $\text{CO}_2$  脱附峰, 对应弱碱性位(羟基基团)和中强碱性位(M-O)<sup>[29-30]</sup>。Cu/Mg-MOF-74 骨架结构中的 M-O 键(M 为 Mg 或 Cu)是影响其  $\text{CO}_2$  吸附能力的关键<sup>[28]</sup>。在 600~700 °C 范围, 随 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$  脱附峰面积增大, 中强碱性

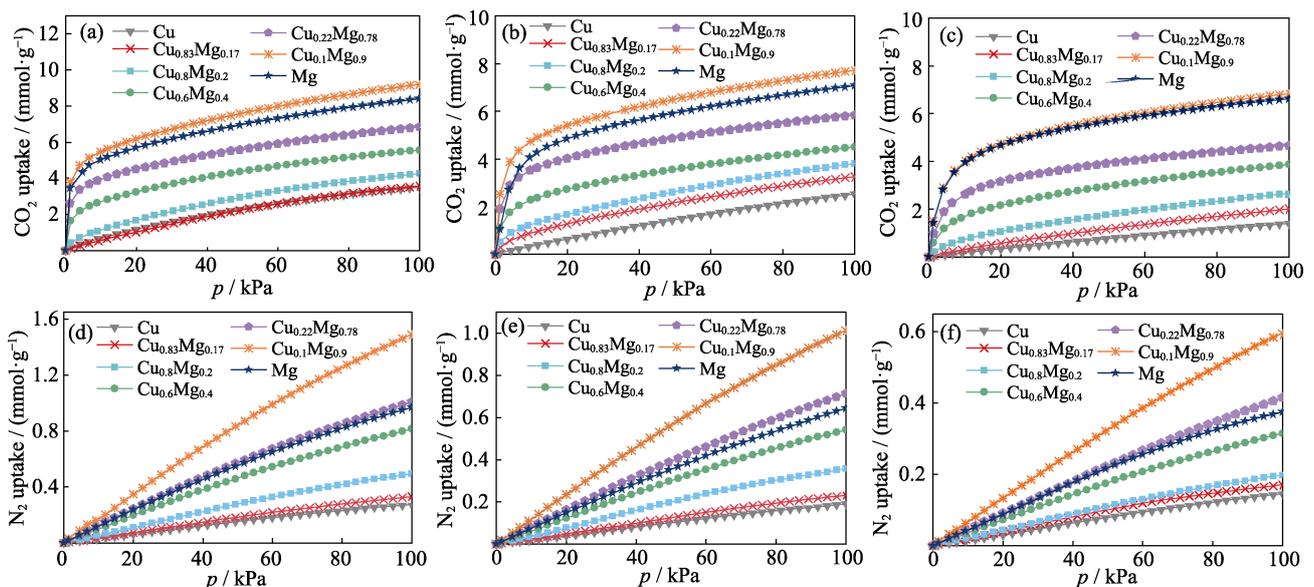


图 2 100 kPa 条件下, Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  of Cu/Mg-MOF-74 at 100 kPa

(a)  $\text{CO}_2$  at 273.15 K; (b)  $\text{CO}_2$  at 288.15 K; (c)  $\text{CO}_2$  at 303.15 K; (d)  $\text{N}_2$  at 273.15 K; (e)  $\text{N}_2$  at 288.15 K; (f)  $\text{N}_2$  at 303.15 K

位点数增多, 其对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力增强。当 Cu/Mg 比 < 0.6/0.4 时, 随 Cu/Mg 比下降, Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 脱附峰面积显著增加, 中强碱性位点数增多, 其对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力增强。当 Cu/Mg 比 > 0.6/0.4 时, Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 脱附峰面积很小, 且随 Cu/Mg 比下降, 其 CO<sub>2</sub> 脱附峰面积改变不明显, 说明 Cu/Mg 比变化对 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附能力影响较弱。由此可知, 当 Cu/Mg 比为 0.6/0.4 时, 双金属(Cu 和 Mg)出现协同作用, 增强了 Cu/Mg-MOF-74 对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力。

### 2.3 Cu/Mg-MOF-74 对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性

采用前述方法, 计算了不同组成模拟烟气中 Cu/Mg-MOF-74 的吸附选择性(S), 如图 S2、表 S1 及图 3 所示。

由图 S2 及表 S1 可知, 303.15 K 下, Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附等温线的拟合相关性系数 R<sup>2</sup> > 0.99, 与文献<sup>[20]</sup>结果一致, 表明其吸附行为符合 Langmuir-Freundlich 模型。由图 3 可知, 随着 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 在不同组成的模拟烟气中对 CO<sub>2</sub> 的吸附选择性呈现明显增大趋势, 且随 CO<sub>2</sub> 浓度的增加而增大。

### 2.4 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 在模拟烟气中 CO<sub>2</sub> 吸附选择性的影响

孔结构的差异会影响 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在 Cu/Mg-MOF-74 上的吸附量、选择性, Cu/Mg 比变化对其超微孔、微孔及总孔结构<sup>[18]</sup>影响如图 S3、表 2 所示。当 0 < p/p<sub>0</sub> < 0.03 时, Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线符合 I 型等温线, 存在大量 0.32~0.45 nm 的超微孔, 平均孔径 d<sub>2</sub> 在 0.539~0.699 nm。除单金属 Cu-MOF-74 (或 Mg-MOF-74) 外, 随 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74

的 S<sub>Total</sub>、S<sub>Mic</sub>、V<sub>Total</sub>、V<sub>Mic</sub> 及 UV<sub>Mic</sub>、US<sub>Mic</sub> 均增加。当 Cu/Mg 比为 0.1/0.9 时, 其 S<sub>Total</sub>、S<sub>Mic</sub>、V<sub>Total</sub>、V<sub>Mic</sub> 及 UV<sub>Mic</sub>、US<sub>Mic</sub> 均达到最大(大于 Mg-MOF-74 的孔面积和孔体积), 与 Zn/Mg-MOF-74 的实验结果一致<sup>[13]</sup>。

Cu/Mg-MOF-74 中微孔和超微孔的存在及孔结构参数的变化, 对 CO<sub>2</sub> 吸附选择性影响较大。Cu/Mg-MOF-74 微孔孔径主要分布在 0.7~1.3 nm<sup>[18]</sup>, 约为 CO<sub>2</sub> 动力学直径(0.33 nm)的两倍, 有利于微孔中 CO<sub>2</sub> 的扩散和吸附<sup>[31-32]</sup>, 故采用线性拟合研究微孔结构参数与 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附量关系。由图 4(a~d)可知, 100 kPa 下, CO<sub>2</sub> 吸附量随 Cu/Mg-MOF-74 的 V<sub>Total</sub>、V<sub>Mic</sub> 增大而增加, 且呈良好的线性相关性, 与 S<sub>Total</sub>、S<sub>Mic</sub> 的线性相关性一般。低压下微孔材料对 CO<sub>2</sub> 的吸附行为与介孔、中孔不同, 是孔填充而非单层(或多层)吸附, 微孔内相邻壁面气、固作用势能的相互叠加可增强微孔内气-固分子间相互作用力,

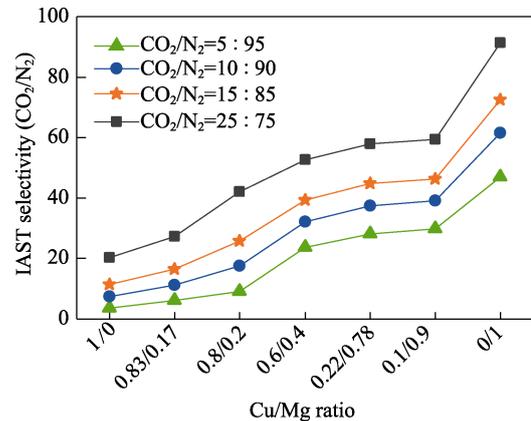


图 3 Cu/Mg 比对模拟烟气中 Cu/Mg-MOF-74 的吸附选择性 (S) 的影响(303.15 K)

Fig. 3 Effect of Cu/Mg ratio on adsorption selectivity of Cu/Mg-MOF-74 in simulated flue gas at 303.15 K

表 2 不同 Cu/Mg 比 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构

Table 2 Pore structure of Cu/Mg-MOF-74 according to different Cu/Mg ratios

Parameter	1/0	0.83/0.17	0.8/0.2	0.6/0.4	0.22/0.78	0.1/0.9	0/1
N <sub>2</sub> adsorption	V <sub>Total</sub> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.336	0.332	0.360	0.428	0.492	0.456
	V <sub>Mic</sub> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.265	0.257	0.304	0.362	0.438	0.435
	S <sub>Total</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	1035	1013	1235	1562	1917	2395
	S <sub>Mic</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	1020	996	1223	1533	1889	2371
	d <sub>1</sub> /nm <sup>b</sup>	0.774	0.769	0.760	0.767	0.763	0.763
CO <sub>2</sub> adsorption	UV <sub>Mic</sub> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0.143	0.027	0.0735	0.181	0.246	0.322
	US <sub>Mic</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	796.2	151.9	422.0	1003	1376	1800
	d <sub>2</sub> /nm <sup>b</sup>	0.612	0.699	0.681	0.612	0.555	0.539

a: DFT; b: HK; c: NLDFT

是影响气体吸附的主要因素<sup>[33]</sup>, 反映填充式吸附性能的  $V_{\text{Mic}}$  是影响 Cu/Mg-MOF-74 对  $\text{CO}_2$  吸附量的关键因素。Cu/Mg-MOF-74 对  $\text{N}_2$  的吸附量随  $V_{\text{Total}}$ 、 $V_{\text{Mic}}$ 、 $S_{\text{Total}}$  及  $S_{\text{Mic}}$  的变化均表现出良好的线性相关性, 见图 4(e~h)。

$\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  的结构、性质的差异是影响吸附选择性的主要原因。气体分子与吸附剂表面活性位发生碰撞, 与活性位间发生物理或化学作用, 是发生有效吸附的前提<sup>[33]</sup>。 $\text{N}_2$  在 Cu/Mg-MOF-74 上吸附是以范德瓦尔斯力为主的表面物理吸附,  $\text{CO}_2$  在 Cu/Mg-MOF-74 上吸附除与微孔孔道相关的物理吸附外, 还与碱性金属活性中心  $\text{Mg}^{2+}$  相关<sup>[26]</sup>。不同温度下 Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  吸附等温线(图 2)显示  $\text{N}_2$  吸附等温线呈直线, 表明  $\text{N}_2$  与 Cu/Mg-MOF-74 间相互作用较弱, 仅以范德瓦尔斯力为主; 在较低压力下  $\text{CO}_2$  吸附等温线有明显的“陡坡”, 说明  $\text{CO}_2$  与 Cu/Mg-MOF-74 存在强相互作用, 吸附行为是化学吸附和孔道内表面单层吸附的综合作用, 之后随压力增加, 陡坡逐缓, 吸附行为逐渐过渡为孔道内表面多层吸附。不同压力下, Cu/Mg-MOF-74 对模拟烟气中  $\text{CO}_2$  的吸附过程如图 5 所示, 仅有少量  $\text{CO}_2$

吸附于超微孔内(0.32~0.45 nm), 多数  $\text{CO}_2$  吸附于微孔内(0.7~1.3 nm)或与催化剂上的金属活性中心  $\text{Mg}^{2+}$  结合。

在上述研究工作基础上, 为了进一步明晰 Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 光催化还原  $\text{CO}_2$  为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的影响规律, 对 Cu/Mg-MOF-74 光催化还原  $\text{CO}_2$  为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的作用机理分析如下: 在 Cu/Mg-MOF-74 中, Cu 是光催化活性中心, Mg 是  $\text{CO}_2$  吸附活性中心, 两者之间可能存在一定协同关系, 增强吸附活性中心附近  $\text{CO}_2$  浓度, 从而促进其光催化反应进行; 提高光催化活性中心 Cu 的含量, 则有利于提高催化剂的光催化还原  $\text{CO}_2$  能力。如果光催化活性中心 Cu 被 Mg 替代太多, 虽能提高  $\text{CO}_2$  吸附能力, 但也会降低光催化活性中心 Cu 的含量, 从而减弱催化剂的光催化转化能力。因此, 吸附活性中心 Mg 与光催化活性中心 Cu 的相对含量即 Cu/Mg 比是制约 Cu/Mg-MOF-74 的  $\text{CO}_2$  吸附与光催化协同作用的关键。上述机制合理解释了 Cu/Mg 比为 0.6/0.4 时, Cu/Mg-MOF-74 光催化还原  $\text{CO}_2$  为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  性能最佳的原因。

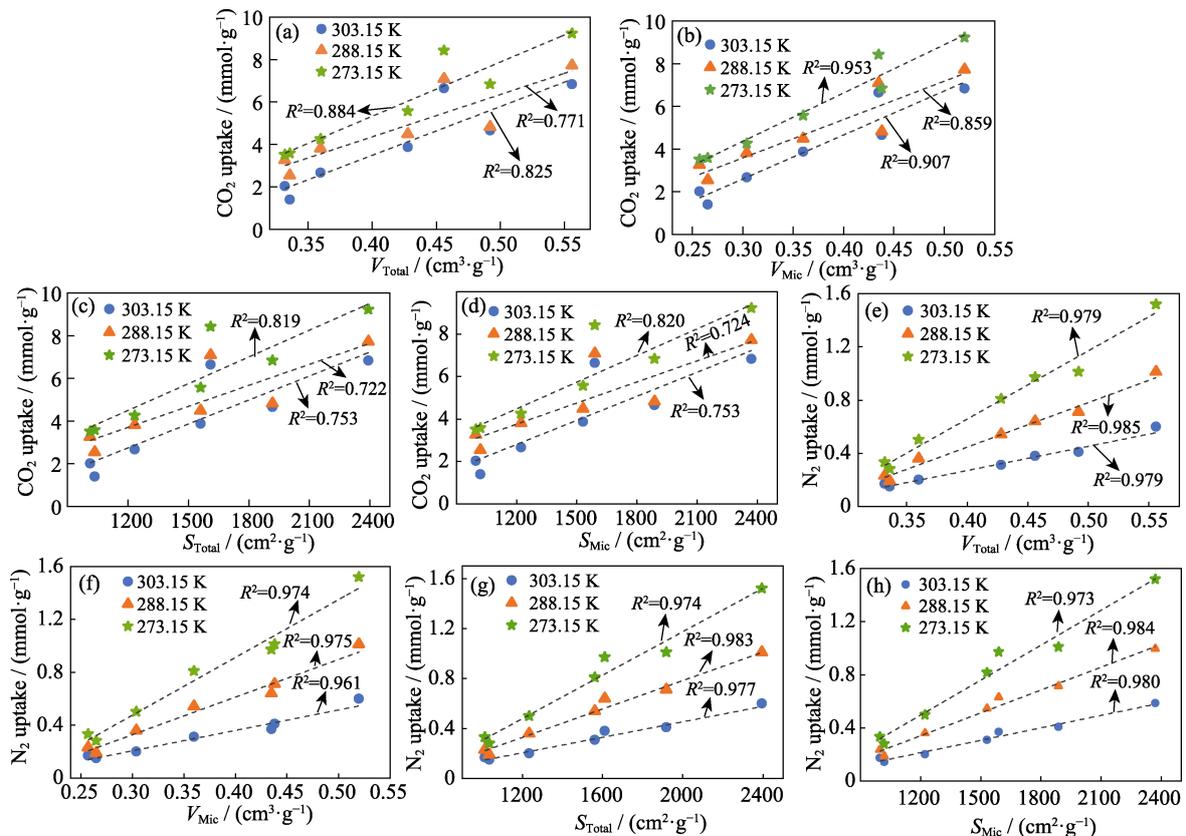
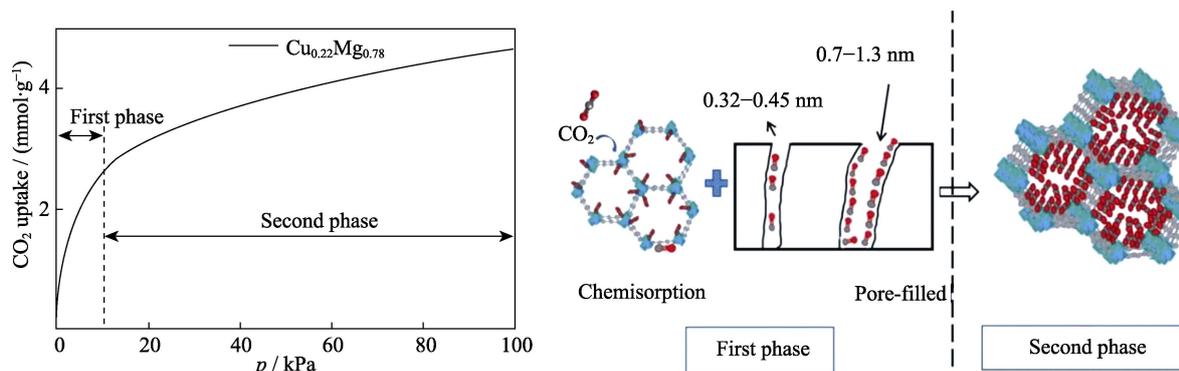


图 4 Cu/Mg-MOF-74 的孔结构与  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  吸附量关系

Fig. 4 Relationship between pore structure and  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  uptake of Cu/Mg-MOF-74

(a)  $V_{\text{Total}}$  and  $\text{CO}_2$ ; (b)  $V_{\text{Mic}}$  and  $\text{CO}_2$ ; (c)  $S_{\text{Total}}$  and  $\text{CO}_2$ ; (d)  $S_{\text{Mic}}$  and  $\text{CO}_2$ ; (e)  $V_{\text{Total}}$  and  $\text{N}_2$ ; (f)  $V_{\text{Mic}}$  and  $\text{N}_2$ ; (g)  $S_{\text{Total}}$  and  $\text{N}_2$ ; (h)  $S_{\text{Mic}}$  and  $\text{N}_2$

图 5 Cu/Mg-MOF-74 对模拟烟气中 CO<sub>2</sub> 的吸附过程Fig. 5 Adsorption process of CO<sub>2</sub> on Cu/Mg-MOF-74 in simulated flue gas

### 3 结论

通过溶剂热法合成的 Cu/Mg-MOF-74 存在微孔、超微孔结构及 Cu、Mg 双金属活性中心, 本研究揭示了 Cu/Mg 比对 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的吸附量及 CO<sub>2</sub> 吸附选择性的影响规律, 明晰了 Cu/Mg-MOF-74 结构和光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性之间的构-效关系。

1) 随 Cu/Mg 比减小, Cu/Mg-MOF-74 光催化 CO<sub>2</sub> 还原为 CO 和 H<sub>2</sub> 产率先增后减, 当 Cu/Mg 比为 0.6/0.4 时 CO、H<sub>2</sub> 产率均达到最大值(10.65、5.41 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>), 光催化活性约为 Cu-MOF-74 的 3 倍;

2) 随 Cu/Mg 比减小, CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在 Cu/Mg-MOF-74 上的吸附量相应增加, CO<sub>2</sub> 吸附量增加得更多。金属的协同作用增强了其对 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附性能, Cu<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.9</sub>-MOF-74 对 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的吸附量均高于 Mg-MOF-74;

3) 随 Cu/Mg 比减小、烟气中 CO<sub>2</sub> 浓度提高, Cu/Mg-MOF-74 对烟气中 CO<sub>2</sub> 吸附选择性增大;

4) 以孔填充为主要形式的物理吸附和 Mg<sup>2+</sup> 化学吸附影响 Cu/Mg-MOF-74 对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 微孔体积是提高 CO<sub>2</sub> 吸附量、吸附选择性的关键;

5) 改变 Cu/Mg 比可有效调控孔结构、活性中心 Mg<sup>2+</sup> 浓度, 从而提高光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性。

#### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230224> 查看。

#### 参考文献:

[1] WANG Y, CHEN E Q, TANG J W, *et al.* Insight on reaction pathways of photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion. *ACS Catalysis*, 2022, **12**: 7300.

- [2] OUYANG S X, WANG W Z. Green conversion of CO<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(1): 1.
- [3] LI G P, LI Z Z, XIE H F, *et al.* Efficient C<sub>2</sub> hydrocarbons and CO<sub>2</sub> adsorption and separation in a multi-site functionalized MOF. *Chinese Journal of Structure Chemistry*, 2021, **40**(8): 1047.
- [4] LIU Y X, WANG M, SHEN M, *et al.* Bi-doped ceria with increased oxygen vacancy for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(1): 88.
- [5] LIU P, WU S M, WU Y F, *et al.* Synthesis of Zn<sub>0.4</sub>(CuGa)<sub>0.3</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdS Photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(1): 15.
- [6] WANG X, ZHU Z J, WU ZY, *et al.* Preparation and photothermal catalytic application of powder-form cobalt plasmonic superstructures. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(1): 22.
- [7] LIN M X, JIANG W S, ZHANG T S, *et al.* Ordered Co<sup>III</sup>-MOF@Co<sup>II</sup>-MOF heterojunction for highly efficient photocatalytic syngas production. *Small Science*, 2023, **3**: 202200085.
- [8] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A., *et al.* Carbon dioxide capture in metal organic frameworks. *Chemical Reviews*, 2012, **112**: 724.
- [9] BRITT D, FURUKAWA H, WANG B, *et al.* Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, **106**(49): 20637.
- [10] ZHANG Z J, Yao Z Z, XIANG S C, *et al.* Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and separation. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(9): 2868.
- [11] ZHAI Q G, BU X H, MAO C Y, *et al.* Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(8): 2524.
- [12] LIN R B, XIANG S C, XING H B, *et al.* Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, **378**(1): 87.
- [13] GAO Z Y, LIANG L, ZHANG X, *et al.* Facile one-pot synthesis of Zn/Mg-MOF-74 with unsaturated coordination metal centers for efficient CO<sub>2</sub> adsorption and conversion to cyclic carbonates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**: 61334.
- [14] MASOOMI M Y, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, *et al.* Mixed-Metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework functionality and design. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**: 15188.
- [15] GUO S H, QI X J, ZHOU H M, *et al.* A bimetallic-MOF catalyst for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction from simulated flue gas to value added formate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **8**: 11712.
- [16] HAN B, QU X W, DENG Z Q, *et al.* Ni metal-organic frameworks monolayers for photoreduction of diluted CO<sub>2</sub>: metal nodes-dependent activity and selectivity. *Angewandte Chemie International*

- Edition*, 2018, **57(51)**: 16811.
- [17] KAJIWARA T, FUJII M, TSUJIMOTO M, *et al.* Photochemical reduction of low concentrations of CO<sub>2</sub> in a porous coordination polymer with a ruthenium (II)-CO complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(8)**: 2697.
- [18] LING J, ZHOU A N, WANG W Z, *et al.* One-pot method synthesis of bimetallic Mg/Cu-MOF-74 and its CO<sub>2</sub> adsorption under visible light. *ACS Omega*, 2022, **7(23)**: 19920.
- [19] ZHOU Z H, MEI L, MA C, *et al.* A novel bimetallic MIL-101(Cr,Mg) with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. *Chemical Engineering Science*, 2016, **147**: 109.
- [20] QIN L, LI Y, LIANG F L, *et al.* A microporous 2D cobalt-based MOF with pyridyl sites and open metal sites for selective adsorption of CO<sub>2</sub>. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2022, **341**: 112098.
- [21] YU J G, RANA J R. Facile preparation and enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of Cu(OH)<sub>2</sub> cluster modified TiO<sub>2</sub>. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**: 1364.
- [22] ZHAO H, WANG X S, FENG J F, *et al.* Synthesis and characterization of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>/Mg-MOF-74 composites with enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8**: 1288.
- [23] 聂千. 活性炭孔结构对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 吸附分离性能的影响. 太原: 太原理工大学硕士学位论文, 2018.
- [24] 白书培. 临界温度附近 CO<sub>2</sub> 在多孔固体上的吸附行为的研究. 天津: 天津大学博士学位论文, 2002.
- [25] LI Z, LIU P, QU C J, *et al.* Porous metal-organic frameworks for carbon dioxide adsorption and separation at low pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**: 15378.
- [26] BAO Z B, YU L Y, REN Q L, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, **353(2)**: 549.
- [27] LI N, CHANG Z, HUANG H, *et al.* Specific K<sup>+</sup> binding sites as CO<sub>2</sub> traps in a porous MOF for enhanced CO<sub>2</sub> selective sorption. *Small*, 2019, **29**: 1900426.
- [28] 杨家佳. 金属-有机骨架材料 Mg-MOF-74 及其衍生物吸附分离二氧化碳性能研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, 2018.
- [29] 赵玲, 刘恒恒, 胡晴, 等. 金属有机骨架材料 MOF-5 催化吸附 SO<sub>2</sub>. *环境化学*, 2017, **36(9)**: 1914.
- [30] HAN F N, LIU H P, CHENG W Q, *et al.* Highly selective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol on the CuZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution with the assistance of plasma. *RSC Advances*, 2020, **10(56)**: 33620.
- [31] CASCO M E., MARTÍNEZ-ESCANDELL M M, SILVESTRE-ALBERO J S, *et al.* Effect of the porous structure in carbon materials for CO<sub>2</sub> capture at atmospheric and high-pressure. *Carbon*, 2014, **67**: 230.
- [32] SUN X J, WANG C P, PAN X Y, *et al.* Application of MOFs-based porous carbon materials in gas adsorption and separation. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66(27)**: 3590.
- [33] 闫鹏. 微孔锌/钴金属有机框架材料的合成及其气体吸附分离性能研究. 内蒙古: 内蒙古工业大学博士学位论文, 2020.

## 补充材料

Cu/Mg 比对 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响凌 洁<sup>1,2</sup>, 周安宁<sup>1</sup>, 王文珍<sup>3</sup>, 贾忻宇<sup>1</sup>, 马梦丹<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 西安 710054; 2. 陕西能源职业技术学院 煤炭与化工产业学院, 咸阳 712000; 3. 西安石油大学 化学化工学院, 西安 710065)

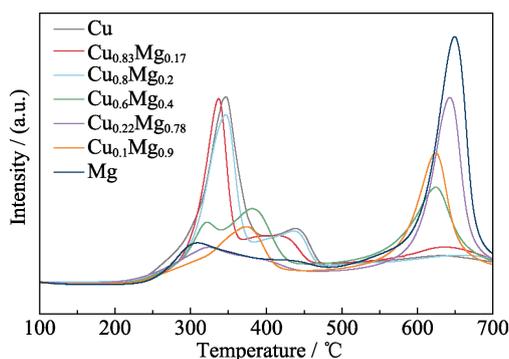
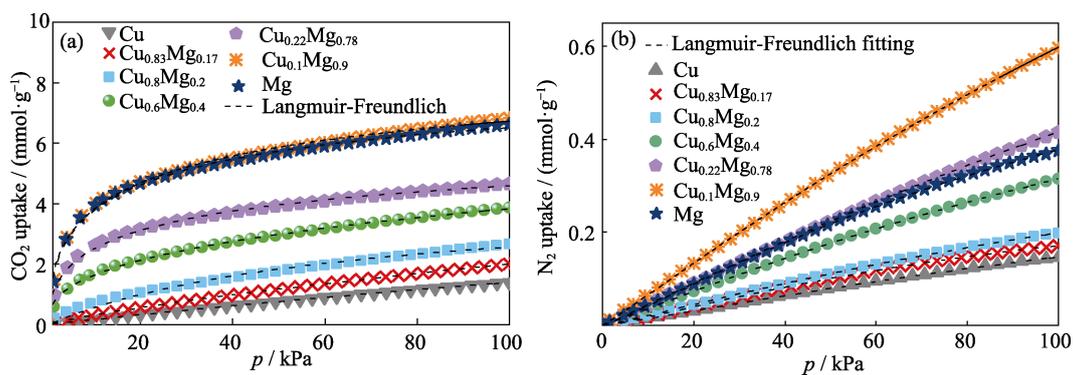
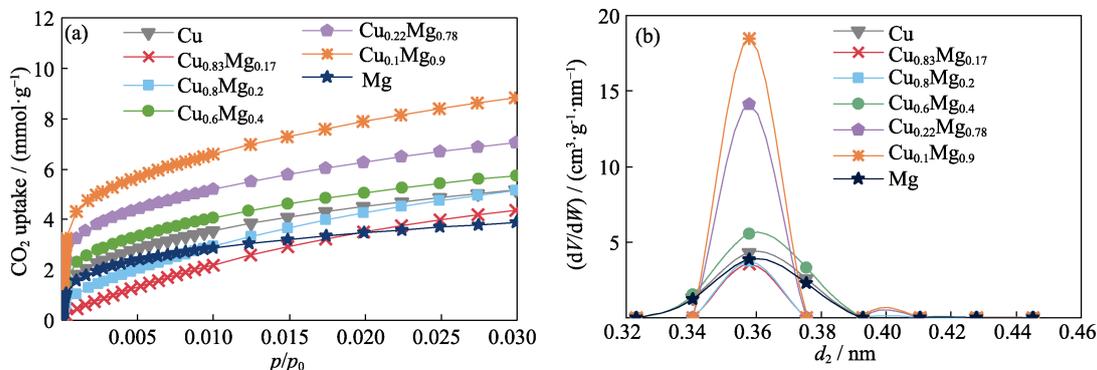
图 S1 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub>-TPD  
Fig. S1 CO<sub>2</sub>-TPD of Cu/Mg-MOF-74图 S2 Langmuir-Freundlich 拟合模型(303.15 K)  
Fig. S2 Langmuir-Freundlich fitting model of Cu/Mg-MOF-74 at 303.15 K图 S3 Cu/Mg-MOF-74 的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线(273.15 K)和孔径分布  
Fig. S3 (a) CO<sub>2</sub> adsorption isotherm at 273.15 K and (b) pore size distribution of Cu/Mg-MOF-74

表 S1 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 Cu/Mg-MOF-74 上吸附的 Langmuir-Freundlich 模型拟合参数(303.15 K)Table S1 Langmuir-Freundlich parameters of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptake on Cu/Mg-MOF-74 at 303.15 K and different Cu/Mg ratios

Parameter		1/0	0.83/0.17	0.8/0.2	0.6/0.4	0.22/0.78	0.1/0.9	0/1
CO <sub>2</sub>	$Q_{\text{sat}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	11.11	19.03	23.33	44.74	7.44	10.65	9.49
	$b$	$1.75\times 10^{-3}$	$2.50\times 10^{-3}$	$7.31\times 10^{-3}$	$1.55\times 10^{-2}$	$1.62\times 10^{-1}$	$1.83\times 10^{-1}$	$1.99\times 10^{-1}$
	$c$	0.959	0.837	0.621	0.391	0.498	0.486	0.522
	$R^2$	0.9999	0.9999	0.9991	0.9978	0.9952	0.9936	0.9939
N <sub>2</sub>	$Q_{\text{sat}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	0.47	0.36	0.57	1.06	1.83	2.65	0.90
	$b$	$2.17\times 10^{-3}$	$3.09\times 10^{-3}$	$2.70\times 10^{-3}$	$2.90\times 10^{-3}$	$2.08\times 10^{-3}$	$2.24\times 10^{-3}$	$3.25\times 10^{-3}$
	$c$	1.16	1.24	1.52	1.08	1.075	1.06	1.17
	$R^2$	0.9999	0.9997	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998