

原位生长 ZIF-8 构筑岩石基多尺度孔隙结构以增强二氧化碳 碳吸附与驱替性能*

周龙¹⁾²⁾ 廖广志^{1)2)†} 林婷婷³⁾, 樊睿琦¹⁾²⁾

张昌炜¹⁾²⁾ 芮振华¹⁾²⁾ 肖立志¹⁾²⁾

1) (中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249)

2) (中国石油大学(北京)地球物理学院, 北京 102249)

3) (吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130026)

大气二氧化碳(CO₂)浓度持续升高使高效碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)需求愈加迫切。尽管已将 CO₂ 注入深部咸水层和油气藏进行地质封存和提高石油采收率(enhanced oil recovery, EOR), 但天然储层岩石有限的界面吸附能力和孔隙表面活性位点, 使 CO₂ 在长期注入过程中仍存在迁移与泄漏风险。针对这一问题, 本文提出在天然岩石(贝雷砂岩, BS)中原位生长金属有机框架材料(MOFs)(沸石咪唑酯框架-8, ZIF-8)纳米晶体, 构建兼具天然骨架稳定性与微孔吸附功能的 ZIF-8/BS 复合多孔介质。形貌和相态分析表明, ZIF-8 在 BS 表面实现了均匀负载并保持了完整的晶体结构。CO₂ 吸附、N₂ 吸附、压汞(MIP)和 T_2 - T_2 弛豫交换结果显示, ZIF-8 的引入使 BS 形成由微孔、介孔和大孔共同构成的多尺度孔隙结构; 原位生长后的 ZIF-8 主要改变了孔隙表界面特征并引入微孔贡献, 未削弱 BS 原有孔隙网络的连通性, 并且将比表面积由 1.8197

* 国家自然科学基金(批准号: U24B6001, 42474165)、国家科技重大专项(批准号: 2025ZD1400304)资助的课题

† 通信作者. E-mail: liaoguangzhi@cup.edu.cn

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 提高至 $25.4238 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 。在 298 K、100 kPa 下, ZIF-8/BS 的 CO_2 吸附量达到 $22.21 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{STP}$, 显著高于 BS 的 $0.15 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{STP}$, 且多次循环吸脱附后性能保持稳定。此外, 进一步结合在线核磁共振(NMR)监测下的超临界二氧化碳(sc- CO_2)-水/油驱替实验, ZIF-8/BS 在水相和油相驱替过程中均表现出更优的残余流体迁移能力与驱替效率。相较于 BS, ZIF-8/BS 的残余水饱和度由 43.18%降至 32.34%, 水驱效率由 56.82%提高至 67.66%; 残余油饱和度由 37.49%降至 28.69%, 驱油效率由 62.51%提高至 71.31%, 有效降低了受表面力束缚的孔壁残余流体。研究表明, 在天然岩石孔隙中原位引入 MOF 功能相, 可在保持主体孔隙连通性的基础上实现 CO_2 吸附增强与驱替改善的耦合作用, 为 CO_2 -EOR 与 CO_2 地质封存过程中储层孔隙界面功能化提供了新的研究思路。

关键词: 金属有机框架材料; 岩石物理; 碳捕集、利用与封存; CO_2 提高石油采收率; 核磁共振

1 引言

近年来, 人为活动导致的大气二氧化碳(CO_2)持续累积, 全球气候系统显著变暖, 极端天气事件增多、海平面上升及生态环境风险加剧, 使减缓温室气体排放成为全球共同面对的重大挑战^{[1][2]}。作为兼具大规模减排潜力和工程可行性的技术路径, 碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)被认为是实现碳中和目标的重要支撑技术之一^{[3][4]}。其中, 将捕获的 CO_2 注入深部地质体, 如油气藏和咸水层, 实现长期地质封存并兼顾提高石油采收率(enhanced oil recovery, EOR), 已成为当前 CO_2 规模化处理的重要方向^[5]。

42 尽管 CO₂ 地质封存具备较大的理论容量和较成熟的工程基础，但长期安全
43 性与封存效率仍受到储层介质本征性质的显著制约^[6]。现有封存机制主要依赖构
44 造圈闭、毛管束缚、溶解封存及矿物封存等过程，而这些过程均与储层孔隙结构、
45 润湿性及表界面物理化学性质密切相关^[7]。天然储层岩石，如砂岩和碳酸盐岩，
46 通常比表面积较低、表面活性位点有限，对 CO₂ 的界面吸附与稳定滞留能力相对
47 不足^[8]。在长期注入和复杂地层条件下，游离态 CO₂ 仍可能沿裂缝或连通性较好
48 的孔隙网络运移，存在引发局部泄漏风险^[9]。因此，在保持储层骨架稳定性和基
49 本渗流能力的前提下，提升岩石介质对 CO₂ 的吸附与滞留能力，是提高地质封存
50 有效性和安全性所面临的重要科学问题。

51 目前，功能纳米多孔材料用于调控储层中 CO₂ 赋存状态及强化 CO₂ 提高石
52 油采收率(CO₂-EOR)已成为地质工程领域的一个重要研究方向^{[10][11]}。金属有机框
53 架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)由金属节点与有机配体自组装形成，具
54 有比表面积高、孔径可调和表面功能位点丰富等特点，已广泛用于 CO₂ 吸附与分
55 离研究。近年来，MOFs 相关研究已从单纯提高比表面积逐渐转向孔径调控、功
56 能位点设计、稳定性提升和工程化应用等方向。例如，Kim 等^[12]报道了四胺接枝
57 MOF 材料，可通过协同吸附机制实现 CO₂ 捕获和低温蒸汽再生；Lin 等^[13]报道
58 了可放大制备的 CALF-20 型 MOF 吸附剂，其在湿气和复杂烟气环境中表现出
59 较好的 CO₂ 选择性和结构稳定性；Shi 等^[14]指出，MOF 吸附剂已开始从实验室
60 材料设计走向工业规模 CO₂ 捕集应用。对于 ZIF 类 MOF 材料，Guan 等^[15]综述
61 了 ZIF 基混合基质膜在 CO₂ 分离中的研究进展，指出 ZIF-8 等材料因具有稳定的
62 微孔结构、较好的化学稳定性及与聚合物或多孔载体的复合能力，在 CO₂ 选择性
63 传输与分离中受到持续关注。上述研究表明，MOFs 可通过孔径筛分、开放金属

位点、胺基功能化和极性吸附位点调控等途径增强 CO₂ 吸附性能；但现有研究多集中于粉体吸附剂、膜材料、固定床成型材料或工业烟气捕集场景^[16]，将 MOFs 引入天然岩石体系以调控 CO₂ 吸附-驱替行为的研究仍相对有限。同时，MOFs 以微纳尺度粉末或离散晶体形式存在，在地下储层环境中易发生迁移或流失，难以直接作为独立功能介质应用。

针对上述问题，本研究设计并开发了在天然岩石孔隙网络内部原位生长 MOF 纳米晶体，构建兼具岩石骨架稳定性与 MOF 微孔吸附特征的复合多孔介质。该方法一方面利用天然岩石提供支撑骨架，以提高纳米材料在孔隙中的稳定负载能力；另一方面借助 MOF 的微孔结构和高比表面积，调控岩石孔隙表界面特征，增强其对 CO₂ 的吸附与滞留作用。通过将 CO₂ 吸附实验与核磁共振(NMR)监测下的超临界二氧化碳(sc-CO₂)-水/油驱替实验相结合，对天然岩石及 MOF/岩石复合多孔介质中的 CO₂ 吸附-驱替行为进行对比分析，探究原位生长 MOF 对孔隙结构、界面作用及 CO₂ 滞留能力的影响机制，并进一步讨论其在 CO₂-EOR 与 CO₂ 地质封存中的应用潜力。

2 实验设计与方法

2.1 实验材料和试剂

实验所用多孔介质样品为柱塞状贝雷砂岩(Berea sandstone, BS)岩心，尺寸为 50 mm × 25 mm(长 × 直径)，孔隙度约为 18%，渗透率约为 100 mD。

实验所用化学试剂包括六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O，纯度 99%)、2-甲基咪唑(2-MeIm, C₄H₆N₂，纯度 99%)、甲醇(纯度 ≥ 99.9%)、氢氧化钠(NaOH，纯度 98%)和去离子水(DI)，均购自上海麦克林生化有限公司(中国)。

2.2 ZIF-8 的制备

为获得对照样品,采用文献报道的方法制备沸石咪唑酯框架-8(ZIF-8)粉末^[17]。首先分别配制两种溶液:其一为将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.4 g)溶解于甲醇(40 g)和去离子水(3 g)的混合溶剂中;其二为将 2-甲基咪唑(6.6 g)溶解于相同组成的混合溶剂中。随后将两种溶液混合,并在室温下连续搅拌反应 48 h。反应结束后,通过离心分离获得固体产物,并用甲醇洗涤 3 次以去除残余前驱体和未反应配体。最后,将所得产物置于 110 °C真空条件下干燥过夜,得到 ZIF-8 粉末。

2.3 ZIF-8/岩石复合多孔介质的制备

采用原位生长法构建 ZIF-8/BS 复合多孔介质,通过表面预处理和离子交换作用,将 Zn^{2+} 锚定于岩石孔隙表面,再引入有机配体,诱导 ZIF-8 晶核形成与生长。具体步骤如下:

(1)将 BS 样品用去离子水充分清洗后,在 110 °C真空条件下干燥 48 h;随后将其浸泡于 15%(w/v)的 NaOH 溶液中 12 h,使孔隙表面富集 Na^+ ,为后续 Zn^{2+} 固定提供离子交换位点;

(2)预处理结束后,用去离子水反复冲洗样品,直至洗液 pH 接近中性;

(3)将处理后的 BS 样品真空条件下浸入前驱体溶液中 24 h,以促进孔隙表面上的 Zn^{2+} 与 Na^+ 之间发生充分的离子交换。溶液由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.8 g)溶解于甲醇(80 g)和去离子水(6 g)的混合溶剂中配制而成;

(4)浸入完成后,在上述前驱体溶液中加入配体溶液,然后在室温下搅拌 48 h,以促使 ZIF-8 在岩石孔隙表面原位成核和生长。配体溶液由 2-甲基咪唑(13.2 g)溶解于甲醇(80 g)和去离子水(6 g)的混合溶剂中配制而成;

(5)反应完成后,将所得样品用甲醇洗涤 3 次,每次 60 min,以去除未反应前驱体及表面残留物;随后在 110 °C真空条件下干燥 48 h,最终得到 ZIF-8/BS 复合多孔介质。

2.4 材料表征与吸附测试

样品表面形貌及微观结构采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, GeminiSEM 300, ZEISS, 德国)进行观察,并结合能量色散 X 射线谱(EDS, SmartEDX, Oxford, 英国)分析元素分布。测试前所有样品使用离子溅射法在样品表面镀覆约 10 nm 厚的金层,以增强导电性。

晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker, 德国)进行测试,扫描范围为 $2\theta = 5\text{--}90^\circ$,步长为 0.03° ,每步计数时间为 1 s。官能团采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS20, Thermo Fisher Scientific, 美国)进行分析,测试波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。表面电性采用 zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90, 英国)测定。

孔隙特性分别通过 NMR 和气体吸附方法进行表征。其中,饱水状态下样品的 $T_2\text{--}T_2$ 弛豫交换谱采用 NMR 岩心分析仪(Magritek, 新西兰)在 CPMG–CPMG 脉冲序列下采集;氮气(N_2)吸附–脱附实验在 77 K 条件下采用比表面积与孔径分析仪(JW-BK200C, JWGB, 中国)完成。同时,在 298 K 条件下记录样品的 N_2 和 CO_2 吸附等温线。所有气体吸附测试前,样品均在 110 °C真空条件下脱气 24 h。汞侵入法测定在样品原位抽真空后,使用高性能全自动压汞仪(Micromeritics AutoPore V 9620, 美国)进行。

2.5 驱替性能测试

驱替实验在 NMR 岩心分析仪(Magritek, 新西兰)上完成。实验系统为在线驱替—NMR 一体化装置, 主要由非磁性岩心夹持器、压力控制与恒温循环单元、流体注入单元以及 NMR 数据采集单元组成(图 1)。为减少离线测量过程中围压和温度波动可能引起的流体再分布误差, 驱替各阶段的核磁信号均在不拆卸样品的条件下在线采集。

实验中, T_1 – T_2 弛豫信号采用 IR–CPMG 脉冲序列测量。采集参数为: 回波时间 0.1 ms, 扫描次数 32, 等待时间 3000 ms, 回波组数 30。回波个数根据样品弛豫信号衰减特征进行设定, 以确保弛豫信号充分衰减。

具体实验流程如下:

(1)将 BS 和 ZIF-8/BS 样品置于 110 °C 下干燥 24 h 至恒重, 称量绝干质量 $m_{0,w}$ 。随后, 利用真空加压饱和装置在 20 MPa 条件下饱水 24 h, 称量饱水质量 $m_{1,w}$;

(2)将样品外包聚四氟乙烯(PTFE)胶带, 并采用双层 PTFE 热缩管进行密封, 以隔离样品内部流体与围压流体。样品装入岩心夹持器后, 首先采集完全饱水状态下的初始 T_1 – T_2 弛豫信号, 以表征初始水分布;

(3)设置围压为 15 MPa, 回压为 10 MPa, 温度为 40 °C, 建立驱替实验边界条件;

(4)将 CO₂ 经增压泵加压至 10 MPa, 使其处于超临界状态(supercritical CO₂, sc-CO₂), 并以 0.1 mL min⁻¹ 的恒定流速注入样品, 进行 sc-CO₂ 对饱水样品的驱替实验;

(5)驱替过程中, 当样品 T_2 弛豫信号趋于稳定时, 认为残余水饱和度达到稳

定状态，采集残余水状态下的 T_1 – T_2 弛豫信号。驱替结束后，记录样品最终质量

$m_{2,w}$ ；

(6)完成水驱实验后，将样品重新干燥至恒重，称量绝干质量 $m_{0,o}$ 。随后，在相同饱和条件下饱和原油–煤油混合油 24 h，称量饱油质量 $m_{1,o}$ ；

(7)采集初始饱油状态下的 T_1 – T_2 弛豫信号。随后，在与水驱实验相同的边界条件下，进行 sc- CO_2 对饱油样品的驱替实验。当样品 T_2 弛豫信号趋于稳定时，认为残余油饱和度达到稳定状态，采集残余油状态下的 T_1 – T_2 弛豫信号。驱替结束后，记录样品最终质量 $m_{2,o}$ 。

根据以下公式计算 BS 和 ZIF-8/BS 样品的残余流体饱和度(S_i)和驱替效率(η_i)。

$$S_i = \frac{m_{2,i} - m_{0,i}}{m_{1,i} - m_{0,i}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_i = \left(\frac{m_{1,i} - m_{2,i}}{m_{1,i} - m_{0,i}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中，i = w 或 o，分别代表水相和油相； $m_{0,i}$ 、 $m_{1,i}$ 和 $m_{2,i}$ 分别为样品绝干质量、饱和相应流体后的质量和 sc- CO_2 驱替后的最终质量。

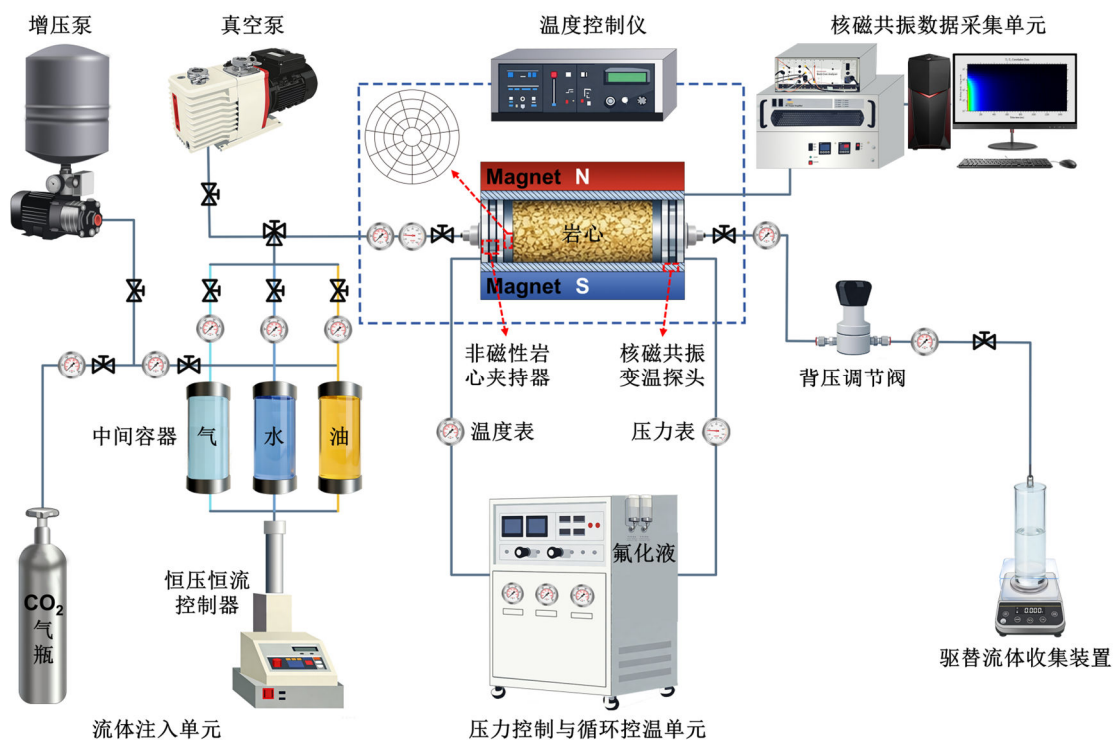


图 1 超临界二氧化碳驱替流体的核磁共振实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the NMR experimental setup for sc-CO₂ displacement of pore fluids.

3 结果与讨论

3.1 形貌、组成及结构

本文选用具有较好孔隙度和渗透率的天然 BS 作为支撑骨架，并选取在 CO₂ 吸附与分离领域应用广泛的 MOF 材料 ZIF-8 作为功能相，通过原位生长方法构建复合多孔介质。设计和开发的路线原料易得、操作简便，具备可扩展的合成工艺(图 2a)。考虑到天然砂岩表面活性位点有限、金属前驱体在孔隙表面上的锚定能力较弱，首先采用 NaOH 溶液对 BS 进行预处理，以调节其表面电性和表面活性状态^{[18][19]}。zeta 电位测试结果表明，预处理后 BS 的表面电位由 -23.25 ± 2.83 mV 变为 -48.63 ± 1.46 mV(表 1)，说明其表面负电性显著增强。这一变化有利于

Zn^{2+} 在孔隙表面的富集，并为后续 ZIF-8 的原位成核与生长提供更有利的界面条件。

表 1 原始 BS 和预处理 BS 的 zeta 电位

Table 1. Zeta potential of raw BS and pretreated BS.

样品	Zeta 电位(mV)
原始 BS	-23.25 ± 2.83
预处理 BS	-48.63 ± 1.46

SEM 结果显示，BS 主要由不规则石英颗粒堆积而成，颗粒之间形成较为发育的孔隙和连通通道(图 2b)。纯 ZIF-8 表现出较规则的三维十二面体纳米晶体形貌(图 2c)^[20]。ZIF-8/BS 复合多孔介质中观察到大量纳米晶体均匀附着于 BS 颗粒表面和孔壁位置(图 2d)，其外形特征与纯 ZIF-8 保持一致，表明原位生长过程中形成的晶体保持了本征形貌。局部放大图显示，BS 中 ZIF-8 纳米晶体粒径约为 286 nm，分散较为均匀，未见明显的不规则团聚现象。ZIF-8 纳米晶体的均匀分布可归因于 NaOH 预处理后 BS 表面产生大量硅羟基(Si-OH)并诱导负表面电荷(如表 1 中 Zeta 电位偏移所示)^[21]。这些脱质子化的硅羟基位点(Si-O⁻)通过静电作用成为 Zn^{2+} 离子的强力锚定点，进而作为 2-甲基咪唑配位的成核中心^[22]。值得注意的是，这些 ZIF-8 纳米晶体主要分布于颗粒表面及孔壁区域，未见对 BS 宏观孔隙通道的明显堵塞，说明原位生长方法在引入 MOF 的同时，较好地保留了天然岩石的主体孔隙框架。

结合元素分布、晶相及官能团分析，对 ZIF-8 在 BS 表面的原位负载及其结

200 构完整性进行表征。EDS 元素映射结果显示, ZIF-8/BS 中 N、O、Si 和 Zn 元素
201 在颗粒表面分布较为均匀(图 2e)。其中, Si 和 O 主要来源于 BS 骨架, 而 Zn 和
202 N 的出现及其空间分布特征表明, 含 Zn 的咪唑骨架结构已成功引入 BS 体系中。
203 测得 Zn 的质量分数约为 2.91 wt%(表 2), 据此估算 ZIF-8/BS 复合多孔介质中的
204 ZIF-8 负载量约为 10.1 wt%。这一相对较低的负载量与 SEM 中观察到的表面负
205 载和孔道保留特征相一致。XRD 结果显示(图 2f), 原始 BS 在 $2\theta = 20.8^\circ$ 和 26.6°
206 处出现典型石英衍射峰, 分别对应(100)和(101)晶面^[23]; 纯 ZIF-8 在 $2\theta = 7.3^\circ$ 、
207 10.3° 、 12.7° 、 14.7° 和 18.0° 处的特征衍射峰, 分别对应(110)、(200)、(211)、(220)
208 和(222)晶面^[24]。在 ZIF-8/BS 中, 可观察到上述 ZIF-8 特征峰, 说明原位生长后
209 的 ZIF-8 保持了较完整的晶体结构。FTIR 光谱中, ZIF-8/BS 在 1143 cm^{-1} 、 755
210 cm^{-1} 和 422 cm^{-1} 处分别出现 C–N 伸缩振动、2-甲基咪唑配体面外弯曲振动以及
211 Zn–N 配位键振动特征峰(图 2g)^[24], 表明 ZIF-8 的有机配体和金属配位框架均已
212 成功与 BS 结合。基于上述分析结果, ZIF-8 纳米晶体已在 BS 中实现原位生长,
213 并保持了晶体结构的完整性。

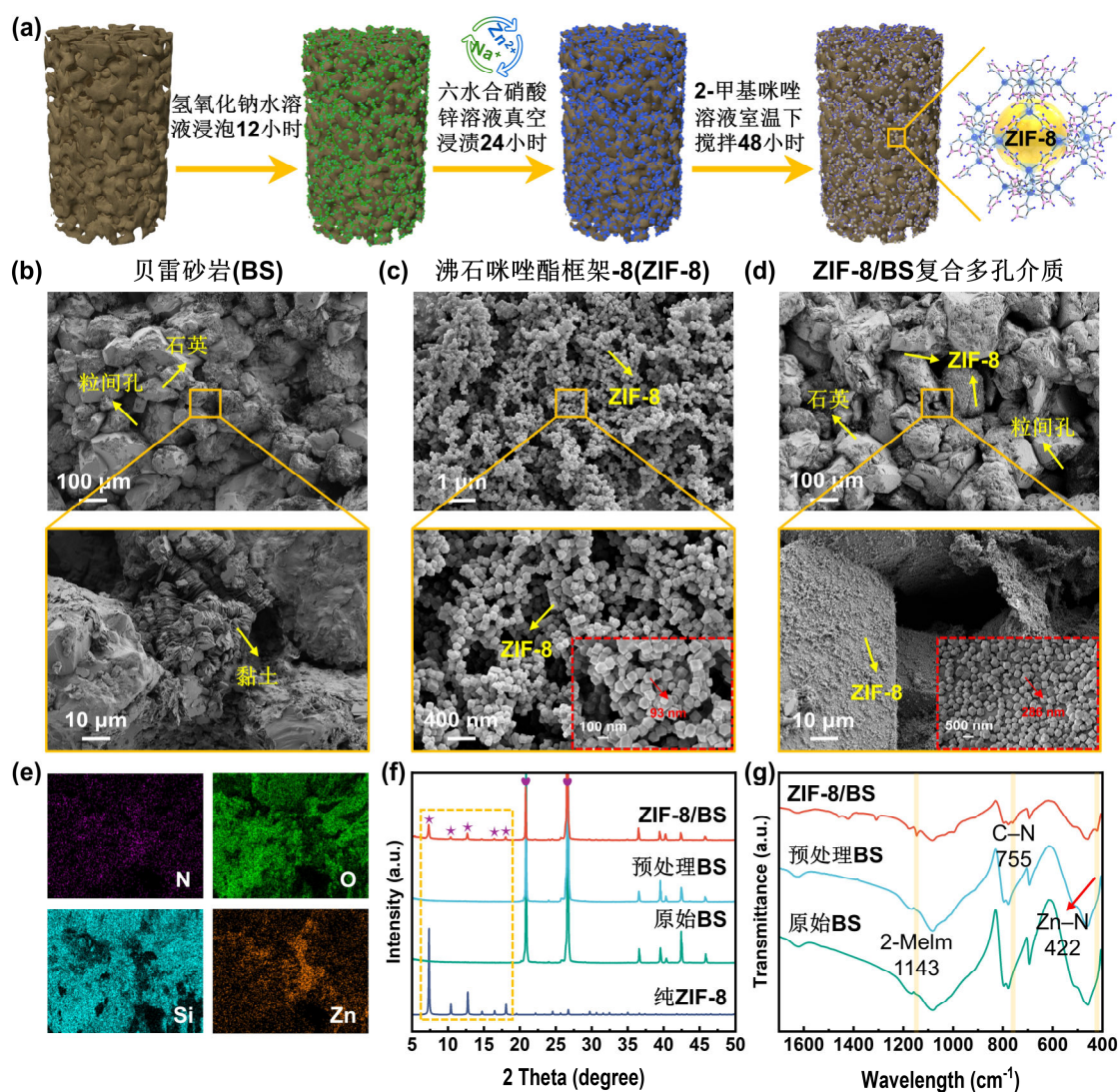


图2 ZIF-8/BS 复合多孔介质的制备流程与结构表征 (a)ZIF-8/BS 复合多孔介质的制备工艺流程示意图; (b)BS、(c)纯 ZIF-8 和(d)ZIF-8/BS 的 SEM 图像; (e)ZIF-8/BS 中 N、O、Si 和 Zn 的 EDS 元素分布; ZIF-8、原始 BS、预处理 BS 及 ZIF-8/BS 的(f)XRD 图谱; (g)FTIR 光谱

Fig. 2. Preparation procedure and structural characterization of the ZIF-8/BS composite porous media. (a) Schematic illustration of the preparation procedure for the ZIF-8/BS composite porous media; SEM images of (b) BS, (c) pure ZIF-8, and (d) ZIF-8/BS; (e) EDS elemental mapping of N, O, Si, and Zn in ZIF-8/BS; (f) XRD patterns and (g) FTIR spectra of ZIF-8, raw BS, pretreated BS, and ZIF-8/BS.

表 2 通过 EDS 测定的 ZIF-8/BS 复合多孔介质元素组成

Table 2. Elemental composition of the ZIF-8/BS composite porous media determined by EDS.

元素	质量分数(wt%)
C	24.53
N	4.10
O	45.61
Al	1.00
Si	21.85
Zn	2.91

ZIF-8/BS 复合多孔介质的整体孔隙特性通过低温 N₂ 吸附–脱附实验和 T₂–T₂ 弛豫交换技术进行分析。图 3 展示了纯 ZIF-8、原始 BS、预处理 BS 和 ZIF-8/BS 的 N₂ 吸附–脱附等温线。结果表明，ZIF-8/BS 的 N₂ 吸附等温线同时表现出 I 型和 II 型等温线特征，并伴随明显的 H3 型滞后环，说明样品内部同时存在微孔、介孔及大孔等多尺度孔隙结构。在低相对压力区($P/P_0 = 0-0.05$)，ZIF-8/BS 的吸附量较原始 BS 明显增加，且吸附支线呈现快速上升特征，这与纯 ZIF-8 的微孔吸附行为一致，表明 ZIF-8/BS 引入了来源于 ZIF-8 的微孔结构^[25]。在中等相对压力区($0.05 < P/P_0 < 0.7$)，随着 ZIF-8 微孔逐渐趋于吸附饱和，吸附量继续缓慢增加，表明吸附过程由微孔单分子层吸附逐步过渡为多分子层吸附；该阶段对应的孔隙贡献主要来自 ZIF-8 纳米晶体之间的堆积孔以及 BS 骨架中原有的介孔结构。当 $P/P_0 > 0.7$ 时，吸脱附曲线出现较明显的 H3 型滞后环，且高压区等温线

未达到饱和的曲线趋势，说明样品中仍保留了由 BS 骨架贡献的狭缝状孔隙、粒
 间孔及部分大孔结构^[26]。ZIF-8/BS 在比表面积和孔体积均较原始 BS 明显提高
 (表 3)，说明原位生长 ZIF-8 后，BS 不仅获得了额外的微孔吸附位点，同时仍保
 留了天然岩石骨架所提供的介孔-大孔结构(图 4)。因此，最终 ZIF-8/BS 复合多
 孔介质呈现出多级孔隙结构，涵盖从微孔、介孔到大孔的不同尺度的互联孔隙。

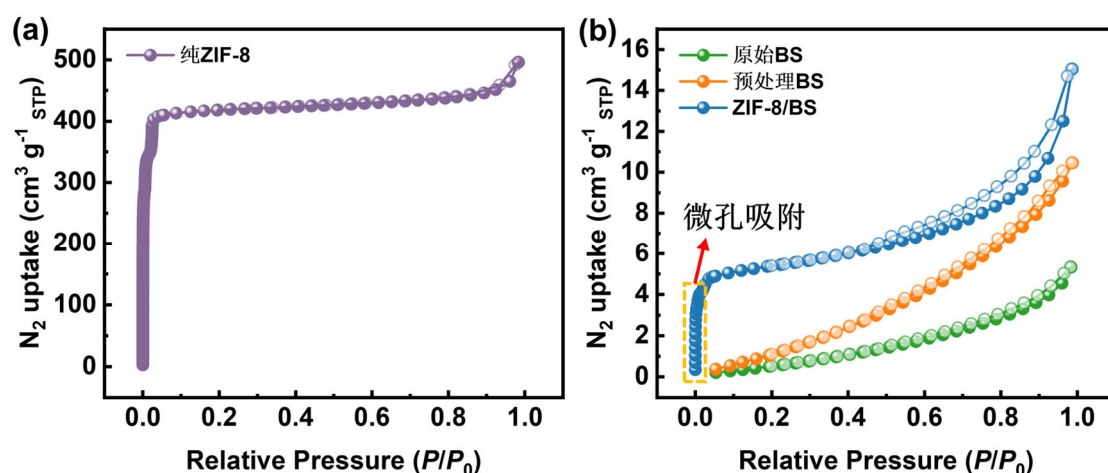


图 3 (a)纯 ZIF-8 和(b)原始 BS、预处理 BS、ZIF-8/BS 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3. N_2 adsorption-desorption isotherms of (a) pure ZIF-8 and (b) raw BS, pretreated
 BS, and ZIF-8/BS.

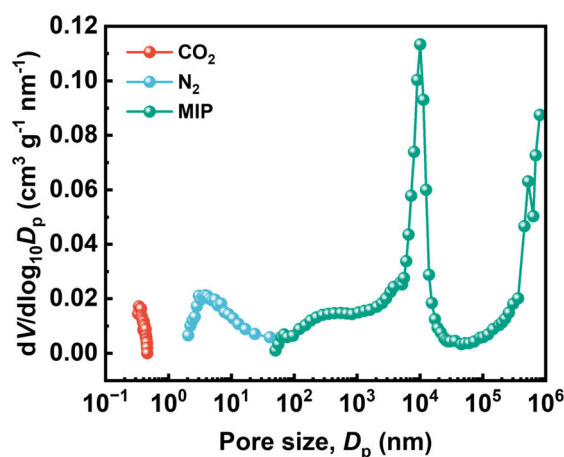


图 4 通过 CO_2 吸附、 N_2 吸附和压汞法(MIP)获得的 ZIF-8/BS 多尺度特征孔径

Fig. 4. Multiscale characteristic pore-size distributions of ZIF-8/BS derived from CO₂ adsorption, N₂ adsorption, and mercury intrusion porosimetry (MIP).

表 3 原始 BS、预处理 BS、纯 ZIF-8 及 ZIF-8/BS 的孔隙参数 V_B : 采用 BJH 法计算得到的介孔和大孔总孔体积; V_D : 采用 DR 法计算得到的微孔总孔体积
Table 3. Pore parameters of raw BS, pretreated BS, pure ZIF-8, and ZIF-8/BS. V_B : cumulative mesopore and macropore volume calculated from the adsorption branch using the BJH method; V_D : micropore volume calculated using the DR method.

样品	$S_{BET}(m^2 g^{-1})$	$V_B(cm^3 g^{-1})$	$V_D(cm^3 g^{-1})$
原始 BS	1.8197	0.00958	-
预处理 BS	3.7691	0.01923	-
纯 ZIF-8	1588	-	0.938
ZIF-8/BS	25.4238	0.01786	0.00964

T_2-T_2 弛豫交换能够表征流体在不同弛豫环境之间的扩散交换行为, 从而反映不同尺度孔隙间的连通性^[27]。图 5 为饱水状态下 BS 和 ZIF-8/BS 在不同混合时间下的 T_2-T_2 弛豫交换谱。当混合时间为 0 ms 时, 两种样品的弛豫信号主要沿对角线分布, 未观察到非对角交叉峰, 表明在该极限下水分子在孔隙间的扩散交换不显著; 当混合时间为 1 ms 时, 对角峰带出现轻微展宽, 并伴随较弱非对角峰, 说明不同孔隙水分子的弛豫环境之间已发生扩散耦合; 当混合时间增加到 10 ms 时, 非对角交叉峰明显增强, 表明水分子在长 T_2 连通孔隙环境与短 T_2 表面受

限环境之间发生了可分辨的扩散交换^[28]。其中，可分辨交叉峰主要位于对角线单侧，说明该交换在表观上以长 T_2 组分向短 T_2 组分的迁移更易被观察到，这一现象可能与短 T_2 组分分布较宽、表面弛豫更强有关以及不同弛豫环境中水分布不对称有关^[29]。

ZIF-8/BS 的交换谱流体分布与 BS 相似，未出现因 ZIF-8 生长而导致的交换峰削弱或孤立对角峰明显增多的特征，这表明原位生长的 ZIF-8 主要重构了孔隙表面界面和微孔结构，而未显著破坏 BS 原有孔隙网络的连通基础。结合 N_2 吸附结果可以认为，ZIF-8/BS 的孔结构演化在保持天然骨架连通性的同时，引入了额外微孔体积和界面吸附位点，从而形成“微孔吸附增强—介孔/大孔通道保留”的多尺度孔隙结构特征。另外，对连通性较好的多孔介质，扩散耦合现象会对 T_2 谱的分布造成一定的影响^[30]，随着混合时间的增加，图中 BS 和 ZIF-8/BS 的 T_2 - T_2 谱分布逐渐发生弥散现象。

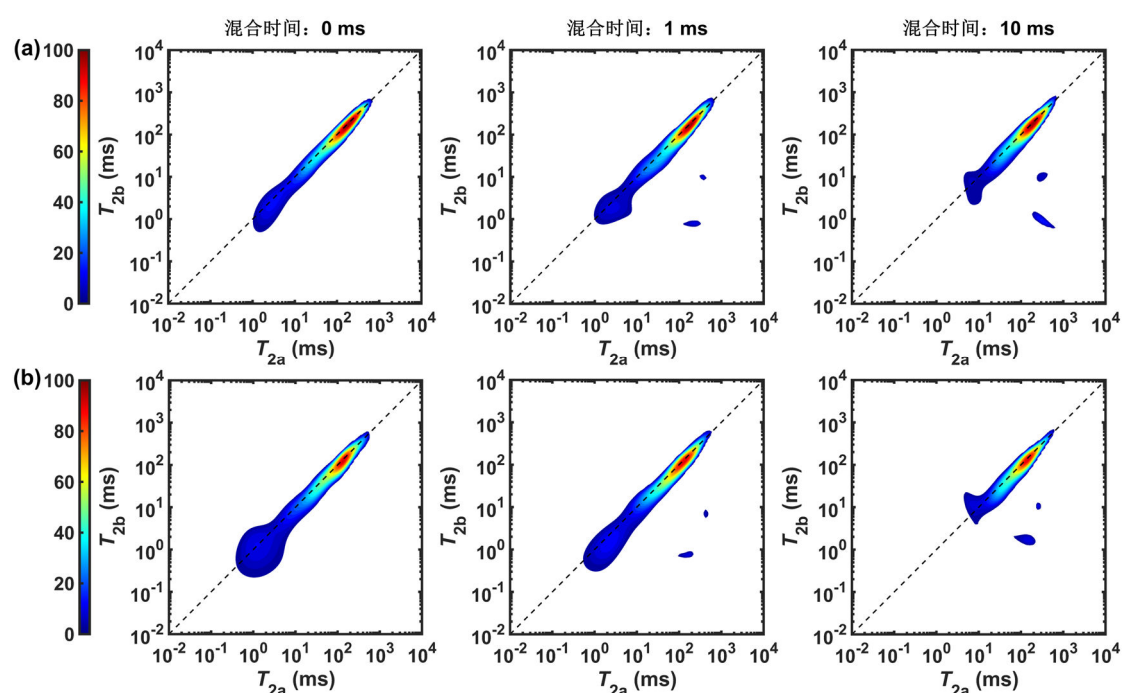


图 5 饱水状态下(a)BS 和(b)ZIF-8/BS 在不同混合时间下的 T_2 - T_2 弛豫交换谱

Fig. 5. T_2 – T_2 relaxation exchange spectra of (a) BS and (b) ZIF-8/BS in the water-saturated state at different mixing times.

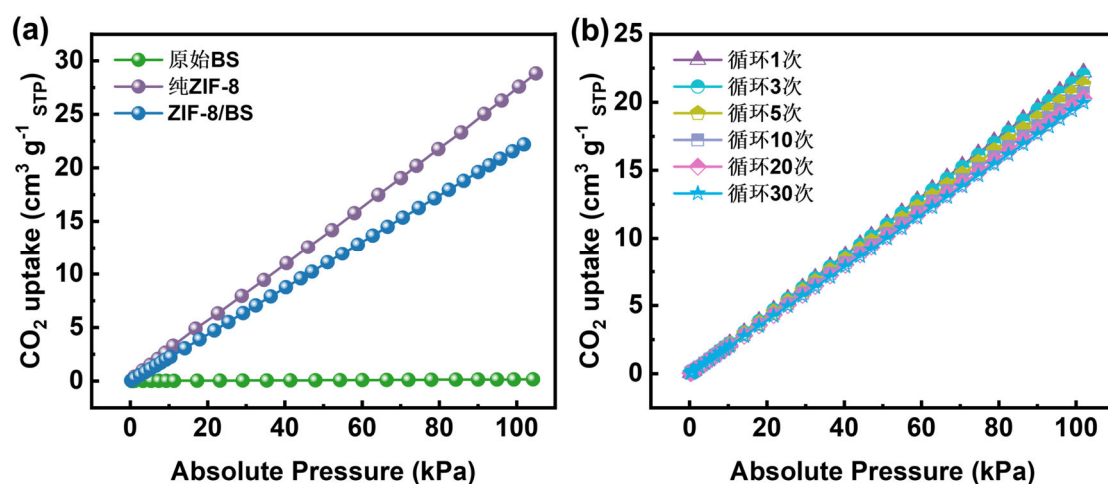
3.2 二氧化碳吸附性能评估

对于 CO_2 捕获, 微孔结构有助于增加界面吸附位点并增强分子约束能力^[10]。在 ZIF-8/BS 复合多孔介质中, ZIF-8 衍生的微孔网络为 CO_2 和 N_2 等客体分子提供了形状和动力学选择性的吸附位点^[31], 而由岩石骨架继承的介孔与大孔结构则增强了活性位点的可及性, 并有利于气体在复杂孔隙结构中的扩散与传输。图 6a 展示了在室温(298 K)条件下测定的原始 BS、纯 ZIF-8 和 ZIF-8/BS 的 CO_2 吸附等温线, 并进行了对比分析。在 $P = 100 \text{ kPa}$ 时, 纯 ZIF-8 的 CO_2 吸附量为 $28.83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ STP}$, 而 ZIF-8/BS 的 CO_2 吸附量达到 $22.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ STP}$, 显著高于原始 BS 的 $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ STP}$ 。该结果表明, 原位生长于 BS 孔隙表面的 ZIF-8 仍保留了较强的本征 CO_2 吸附能力, 说明天然岩石骨架并未显著削弱其微孔吸附功能。结合前述孔隙特性分析可知, 其增强的 CO_2 捕获能力主要来源于两个方面: 其一, ZIF-8 的引入显著增加了复合介质中的微孔体积和比表面积, 从而提供了更多可用于 CO_2 吸附的受限空间与界面位点; 其二, BS 原有的介孔和大孔通道仍然保留, 使 CO_2 分子能够更有效地进入并接近这些微孔吸附位点。

在相同温度条件下, ZIF-8/BS 对 N_2 未表现出明显吸附响应, 表明该复合多孔介质对 CO_2 和 N_2 具有明显不同的吸附行为。ZIF-8 的有效孔口尺寸约为 $3.4 \text{ \AA}$, 与 CO_2 的动力学直径(约 $3.3 \text{ \AA}$)高度匹配, 使 CO_2 更容易进入其微孔结构; 相比之下, N_2 的动力学直径较大(约 $3.64 \text{ \AA}$), 在进入 ZIF-8 孔道时受到更明显的扩散限制, 且在常温常压条件下与骨架的相互作用相对较弱^[15]。此外, CO_2 具有较高

306 的四极矩，可与 ZIF-8 框架中的咪唑环 N 位点、C-N 极性键以及 Zn-N 配位构成
 307 的极性框架环境产生较强的非共价相互作用，从而提高其在孔内的吸附亲和性
 308 ^{[32][33]}。因此，ZIF-8/BS 的 CO₂ 吸附增强并非仅由比表面积增加决定，而是微孔
 309 限域、分子筛分和框架-CO₂ 相互作用共同作用的结果^[14]。总体而言，ZIF-8/BS
 310 复合多孔介质中的微孔结构提供了 CO₂ 吸附位点，介孔和大孔结构则有利于气
 311 体扩散与吸附位点可及性提高，从而赋予该复合多孔介质较优的 CO₂ 吸附性能。

312 此外，ZIF-8/BS 在 30 次 CO₂ 吸附-脱附循环后仍保持较为稳定的吸附容量
 313 (图 6b)，表明在重复吸附条件下具有较好的循环稳定性。考虑到纯 MOF 粉体在
 314 实际应用中往往面临晶体团聚、结构破坏和机械稳定性不足等问题，这一结果说
 315 明原位生长方法实现了 MOF 在天然岩石中的有效负载和界面稳定化。



317
 318 图 6 原始 BS、纯 ZIF-8 和 ZIF-8/BS 的 CO₂ 吸附性能 (a)室温(298 K)下的
 319 CO₂ 吸附等温线; (b)ZIF-8/BS 多次吸脱-附循环后的 CO₂ 吸附等温线

320 Fig. 6. CO₂ adsorption performance of raw BS, pure ZIF-8, and ZIF-8/BS (a) CO₂
 321 adsorption isotherms at room temperature (298 K) and (b) CO₂ adsorption isotherms of
 322 ZIF-8/BS over multiple adsorption-desorption cycles.

3.3 超临界二氧化碳驱替水相和油相的弛豫特征

图 7 和图 8 对比展示了 BS 和 ZIF-8/BS 在饱水、饱油、sc-CO₂ 驱替至残余流体状态以及驱替后二次饱和状态下的 T_1 - T_2 弛豫谱图，用于分析 MOF 引入后岩石孔隙中水相和油相赋存状态对 sc-CO₂ 驱替的响应。整体来看，驱替后两种样品的 T_1 - T_2 谱峰强度及分布范围均发生明显变化，说明 sc-CO₂ 驱替显著改变了孔隙内流体的赋存状态。与 BS 相比，ZIF-8/BS 在驱替后弛豫信号降低更为明显，表明 ZIF-8/BS 中的流体更易被 sc-CO₂ 迁移和排出。进一步地，驱替后二次饱和样品的 T_1 - T_2 分布与初始饱和状态总体接近，主峰位置和整体分布形态基本恢复，仅局部强度存在差异，说明驱替过程并未导致样品孔隙结构发生明显破坏，驱替前后的谱图差异主要来源于流体分布和界面弛豫环境变化，而非孔隙骨架的重构^[34]。此外，CO₂ 循环吸附和 sc-CO₂ 驱替后的 SEM 和 XRD 表征结果显示，ZIF-8/BS 中未观察到明显的 ZIF-8 晶体脱落、严重团聚或宏观孔道堵塞现象，且 ZIF-8 的特征晶体结构仍得以保留，进一步说明该复合多孔介质具有较好的结构稳定性(图 9)。

从水相驱替结果来看(图 7)，BS 在饱水状态下的信号主要分布于较长 T_2 和较长 T_1 区域，对应以大孔中的游离水为主的赋存特征^[35]。经 sc-CO₂ 驱替后，BS 的长 T_2 信号明显减弱，表明大孔中的游离水被优先排出；但短 T_2 及较高 T_1/T_2 比值区域仍保留一定信号，说明仍有部分水以孔壁水膜或结合水形式残留于小孔喉和矿物表面附近^[19]。这表明 BS 中的水相驱替主要受宏观压差、孔喉连通性和毛管束缚共同控制，其中游离水更易被迁移，而与矿物表面作用较强的结合水仍较难被进一步排出^[36]。相比之下，ZIF-8/BS 在 sc-CO₂ 驱替后不仅游离水信号明显降低，短 T_2 区域的残余结合水信号也显著减弱。根据 T_1 - T_2 谱不同区域的信号积

分结果，并结合残余水饱和度计算，BS 中残余结合水和部分残余游离水饱和度占比分别为 13.65%和 6.27%，而 ZIF-8/BS 中分别降低至 3.74%和 0.76%。这一结果表明，ZIF-8/BS 不仅能够促进连通大孔中游离水的排出，也能够进一步降低孔壁附近结合水的残留。

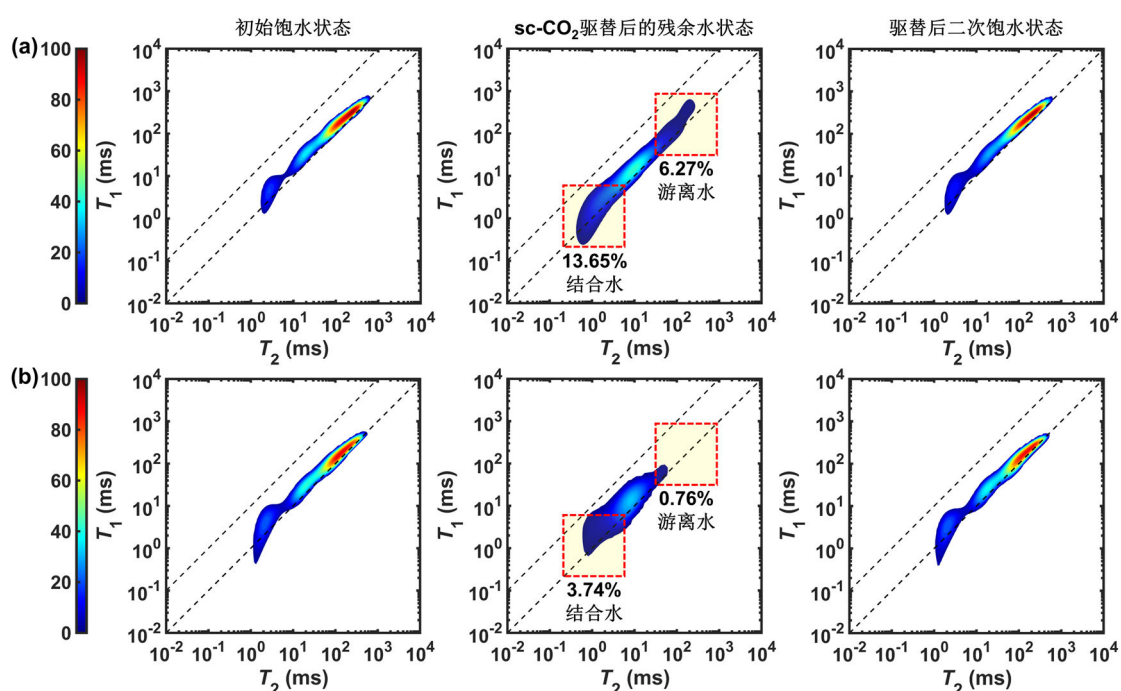


图 7 (a)BS 和(b)ZIF-8/BS 在 sc-CO_2 -水驱替不同状态下的 NMR T_1 - T_2 弛豫谱

Fig. 7. NMR T_1 - T_2 relaxation spectra of (a) BS and (b) ZIF-8/BS at different states of sc-CO_2 -water displacement.

从油相驱替结果来看(图 8)，BS 在饱油状态下的 T_1 - T_2 信号主要集中于较长弛豫时间区域，反映出油主要赋存于大孔和连通孔道中。经 sc-CO_2 驱替后，长 T_2 油相弛豫信号显著降低，说明 sc-CO_2 能够有效动员孔隙中的游离油。然而，BS 中仍保留较明显的残余油信号，表明部分油相仍可能以孔壁油膜或局部滞留油形式残留于小孔喉和矿物表面附近^[37]。与 BS 相比，ZIF-8/BS 在驱替后残余油

信号进一步降低，主要是游离油的残余信号明显减弱。根据 T_1 - T_2 谱分区积分结果，并结合残余油饱和度计算，BS 中部分残余游离油饱和度占比为 27.71%，而 ZIF-8/BS 中降低至 14.80%。该结果说明，ZIF-8/BS 在 sc-CO_2 驱替中能够更有效地降低油相残余饱和度，反映出对油相驱替能力的增强。

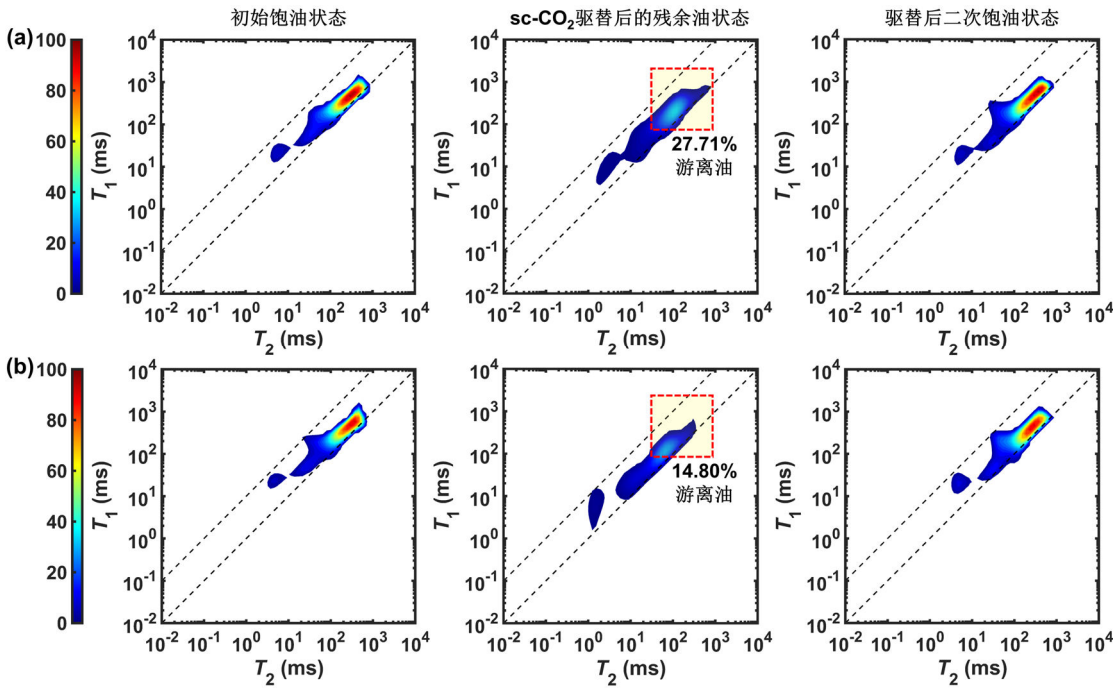


图 8 (a)BS 和(b)ZIF-8/BS 在 sc-CO_2 -油驱替不同状态下的 NMR T_1 - T_2 弛豫谱

Fig. 8. NMR T_1 - T_2 relaxation spectra of (a) BS and (b) ZIF-8/BS at different states of sc-CO_2 -oil displacement.

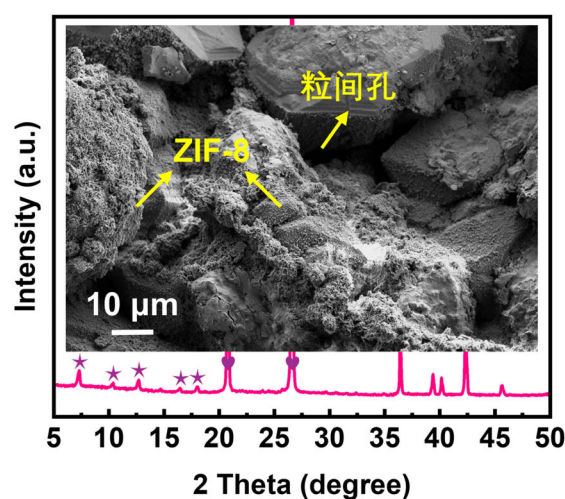


图 9 CO₂ 循环吸附和 sc-CO₂ 驱替后 ZIF-8/BS 复合多孔介质的 SEM 图像和 XRD 图谱

Fig. 9. SEM images and XRD patterns of ZIF-8/BS after cyclic CO₂ adsorption and sc-CO₂ displacement.

上述水相和油相驱替结果共同表明，ZIF-8/BS 中 sc-CO₂ 驱替流体的过程并非仅由非润湿相推进和宏观压差控制，还可能受到 CO₂ 吸附增强及其引发的局部界面效应影响^[38]。一方面，ZIF-8 的引入显著提高了复合多孔介质对 CO₂ 的吸附能力，使 CO₂ 更容易在微孔及孔壁内表面附近富集；另一方面，CO₂ 在孔隙界面的富集可能改变局部流体-固体界面环境，削弱孔壁附近水膜或油膜的稳定性，并提高部分受限流体的可动性^[39]。因此，ZIF-8/BS 的驱替增强并非仅来自宏观孔隙度或渗流通道差异，而更可能与 MOF 功能相引入后的 CO₂ 吸附增强和界面流体调控作用有关^[40]。与表 4 中的定量结果一致，BS 的残余水饱和度为 43.18%，水驱效率为 56.82%；ZIF-8/BS 的残余水饱和度降低至 32.34%，水驱效率提高至 67.66%。对于油相驱替，BS 的残余油饱和度为 37.49%，驱油效率为 62.51%；ZIF-8/BS 的残余油饱和度进一步降低至 28.69%，驱油效率提高至 71.31%。这表

明 ZIF-8/BS 对 sc-CO₂ 驱替水相和油相均具有改善作用。

表 4 BS 和 ZIF-8/BS 的残余水/油饱和度(S_i)和驱替效率(η_i)

Table 4. Residual water/oil saturation (S_i) and sc-CO₂ displacement efficiency (η_i) of BS and ZIF-8/BS.

样品	S_w (%)	S_o (%)	η_w (%)	η_o (%)
BS	43.18	37.49	56.82	62.51
ZIF-8/BS	32.34	28.69	67.66	71.31

尽管 ZIF-8/BS 显著提高了 sc-CO₂ 对水相和油相的驱替效率，但驱替结束后仍存在一定残余流体，说明该过程并未完全克服多孔介质内部孔径差异、局部旁路流、毛管束缚和非均匀推进等因素带来的限制^[38]。尤其对于具有较高孔隙度和渗透率的样品，sc-CO₂ 在优势通道中的快速推进可能导致部分低效流动区域仍保留残余水或残余油。因此，ZIF-8/BS 所体现出的优势并不在于完全改变传统多相驱替规律，而在于在保持原有孔隙骨架稳定和主体连通通道的基础上，通过引入 CO₂ 富集/吸附界面增强孔壁附近残余流体的动员能力。总体而言，MOF 改性多孔介质中“吸附增强–界面调控–驱替改善”的耦合机制(图 10)，为提升 CO₂-EOR 和 CO₂ 地质封存过程中的流体调控效率提供了新的实验依据。

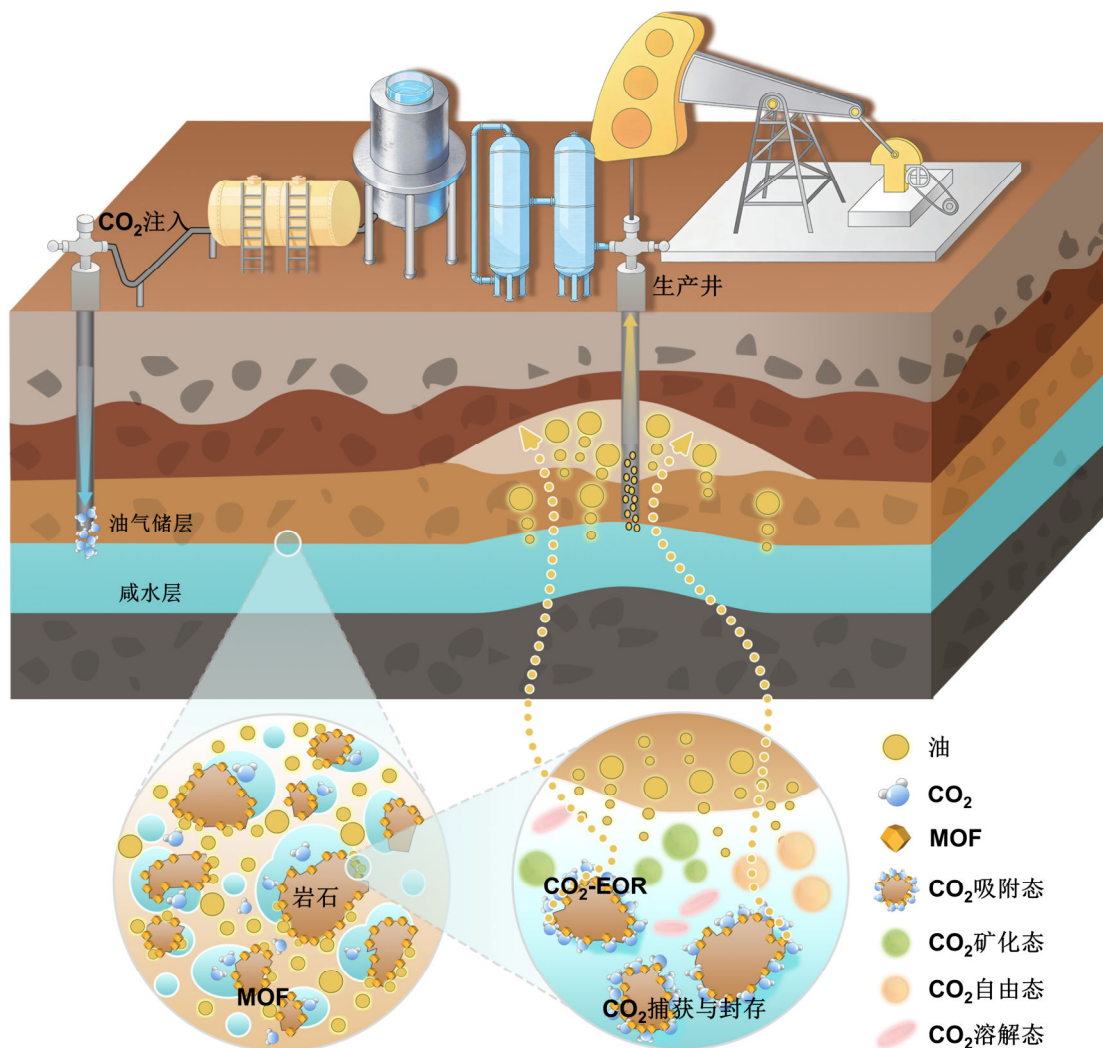


图 10 MOF/岩石复合多孔介质中 CO₂ 吸附增强与驱替-封存协同作用机制示意

图

Fig. 10. Schematic illustration of the mechanisms of enhanced CO₂ adsorption and the synergistic displacement-storage effect in MOF/rock composite porous media.

4 结论

本研究以天然贝雷砂岩(BS)为多孔骨架,通过原位生长方法在其孔隙表面构筑 ZIF-8 纳米晶体,成功制备了 ZIF-8/BS 复合多孔介质。微观结构和相态分析表明, ZIF-8 在 BS 表面实现了较均匀负载,且晶体结构和配位骨架得以保留。

N₂ 吸附、压汞和 T_2 - T_2 弛豫交换结果进一步表明, 原位生长后的复合样品形成了由 ZIF-8 微孔与 BS 骨架介孔和大孔共同构成的多尺度孔隙结构, 并在引入微孔吸附位点的同时较好保留了天然岩石原有的孔隙连通性。

此外, 通过将 CO₂ 吸附与 sc-CO₂-水/油驱替 NMR 弛豫响应分析相结合, 从静态吸附和动态驱替两个方面研究 ZIF-8 引入后 BS 中 CO₂ 赋存、滞留及流体迁移行为的变化。BS 原位引入的 ZIF-8 有效提高了 CO₂ 在孔隙界面的富集能力, 使 sc-CO₂ 在水相和油相驱替过程中均表现出更高的残余流体动员能力。 T_1 - T_2 弛豫谱分区结果进一步表明, ZIF-8/BS 不仅促进连通大孔中游离水和游离油的迁移, 也降低了孔壁附近结合水及残余油信号, 从而建立了 CO₂ 吸附增强—界面流体调控—残余流体迁移提高的耦合关系。

本文所提出的“MOF-岩石复合构筑—气体吸附特性—核磁弛豫行为”多尺度交叉研究思路, 可作为研究 CO₂ 在真实地质储层中吸附、滞留与驱替耦合行为的可控模型, 为 CO₂ 地质封存与 CO₂-EOR 过程中多孔介质界面调控机制提供了新的实验基础和研究思路。

5 展望

后续研究将进一步面向地质储层工况开展系统评价与机理解析。一方面, 应在高温高压条件下(接近储层原位条件)获得 CO₂ 吸附等温线与吸附动力学参数, 明确压力、温度对吸附容量、吸附热与扩散/传质速率的耦合影响, 并评估循环加载下结构稳定性与性能衰减机制。另一方面, 需重点考虑高矿化度地层水、共存气体(如 CH₄、H₂ 等)及杂质组分对吸附选择性与界面作用的影响, 揭示盐析效应、竞争吸附与矿物表面化学对 MOF 微孔可达性与吸附位点有效性的调控规律。

此外，可以将吸附行为与渗流过程相结合，通过岩心尺度的流动-吸附耦合实验或多尺度建模，定量评估 MOF 负载对孔喉结构、有效渗透率与 CO₂ 滞留效率的综合影响。同时，不同 MOF 材料在孔径、金属节点、配体结构、润湿性和水热稳定性方面存在差异，后续可比较其负载行为、CO₂ 吸附选择性、孔喉连通性及油-水-CO₂ 驱替响应，以实现面向 CO₂ 地质封存和 CO₂-EOR 的功能材料优选。上述研究将为推动 MOF/岩石复合多孔介质从实验室表征走向 CCUS 工程条件下的可预测应用提供关键参数与理论依据。

参考文献

- [1] Hanssen S V, Daioglou V, Steinmann Z J N, Doelman J C, Van Vuuren D P, Huijbregts M A J 2020 *Nat. Clim. Change* **10** 1023
- [2] Kasinathan R, Kanchan A 2025 *A Blueprint for Greenhouse Gas Reduction: Confronting the Climate Crisis* (CRC Press) pp4—7
- [3] Wu Q, Tu K, Zeng Y F 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 1884 (in Chinese) [武强，涂坤，曾一凡 2023 科学通报 **68** 1884]
- [4] Hao Z, Barecka M H, Lapkin A A 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 2139
- [5] Wei B, Wang B, Li X, Aishan M Y L, Ju Y 2023 *Adv. Geo-Energy Res.* **9** 76
- [6] Li X C, Zhang L W, Wang H W, Liu G Z, Wei N, Wang Y, Gan M G, Li Q 2026 *Chin. Sci. Bull.* **71** 3451 (in Chinese) [李小春，张力为，王翰文，刘桂臻，魏宁，王燕，甘满光，李琦 2026 科学通报 **71** 3451]
- [7] Fentaw J W, Emadi H, Hussain A, Fernandez D M, Thiagarajan S R 2024 *Energies* **17** 5000

- 457 [8] Nooraiepour M, Dąbrowski K M, Masoudi M, Kuczyński S, Song Z, Lothe A E,
458 Hellevang H 2025 *Int. J. Greenhouse Gas Control* **148** 104524
- 459 [9] Wang Z, Li H, Liu S, Xu J, Liu J, Wang X 2023 *Fuel* **342** 127896
- 460 [10] Farber E M, Seraphim N M, Tamakuwala K, Stein A, Rücker M, Eisenberg D 2025
461 *Science* **390** eadn9391
- 462 [11] Habib M F, Negash B M, Mohyaldinn M E, Elryes A A 2026 *Energy Fuels* **40** 1
- 463 [12] Kim E J, Siegelman R L, Jiang H Z H, Forse A C, Lee J H, Martell J D, Milner P
464 J, Falkowski J M, Neaton J B, Reimer J A, Weston S C, Long J R 2020 *Science*
465 **369** 392
- 466 [13] Lin J B, Nguyen T T T, Vaidhyanathan R, Burner J, Taylor J M, Durekova H,
467 Akhtar F, Mah R K, Ghaffari-Nik O, Marx S, Fylstra N, Iremonger S S, Dawson
468 K W, Sarkar P, Hovington P, Rajendran A, Woo T K, Shimizu G K H 2021 *Science*
469 **374** 1464
- 470 [14] Shi Z, Li X, Yao X, Zhang Y B 2022 *Sci. Bull.* **67** 885
- 471 [15] Guan W, Dai Y, Dong C, Yang X, Xi Y 2020 *J. Appl. Polym. Sci.* **137** 48968
- 472 [16] Cai G, Yan P, Zhang L, Zhou H C, Jiang H L 2021 *Chem. Rev.* **121** 12278
- 473 [17] Cravillon J, Schröder C A, Nayuk R, Gummel J, Huber K, Wiebcke M 2011 *Angew.*
474 *Chem. Int. Ed.* **50** 8067
- 475 [18] Tseng R L 2006 *J. Colloid Interface Sci.* **303** 494
- 476 [19] Yin Y M, Zhao L L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 054701 (in Chinese) [尹玉明, 赵
477 伶玲 2020 物理学报 **69** 054701]
- 478 [20] Troyano J, Carné-Sánchez A, Avci C, Imaz I, MasPOCH D 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48**

479 5534

480 [21] Rimsza J M, Jones R E, Criscenti L J 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **516** 128

481 [22] Gan H, Wu J, Zhang F, Li R, Liu H 2023 *Energy Storage Mater.* **55** 264

482 [23] Schlegel M L, Nagy K L, Fenter P, Sturchio N C 2002 *Geochim. Cosmochim. Acta*

483 **66** 3037

484 [24] Lee Y R, Jang M S, Cho H Y, Kwon H J, Kim S, Ahn W S 2015 *Chem. Eng. J.* **271**

485 276

486 [25] McEwen J, Hayman J D, Yazaydin A O 2013 *Chem. Phys.* **412** 72

487 [26] Bera B, Mitra S K, Vick D 2011 *Micron* **42** 412

488 [27] Yu Z, Zhang Y, Xiao L, Liao G 2019 *Magn. Reson. Imaging* **56** 19

489 [28] Fleury M, Soualem J 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **336** 250

490 [29] Song R, Song Y Q, Vembusubramanian M, Paulsen J L 2016 *J. Magn. Reson.* **265**

491 164

492 [30] Tian Z 2021 *Chin. J. Geophys.* **64** 1119 (in Chinese) [田志 2021 地球物理学

493 报 **64** 1119]

494 [31] Zhou L, Liao G, Lin T, Huang W, Zhang J, Fan R, Li Y, Zhang X, Cheng Z, Xiao

495 L 2026 *Nanomaterials* **16** 117

496 [32] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, Knobler C B, O'Keeffe M, Yaghi O M 2010

497 *Acc. Chem. Res.* **43** 58

498 [33] Choudhury S, Shit S P, Bose E, Pal S 2026 *Adsorption* **32** 2

499 [34] Zhou L, Liao G, Fan R, Mao R, Hou X, Li N, He Z, Zhang Y, Xiao L 2025 *Energy*

500 *Sci. Eng.* **13** 5777

- [35] Liang C, Jia Z J, Guo L, Xiao L Z, Zhao X L 2025 *Chin. J. Geophys.* **68** 4052 (in Chinese) [梁灿, 贾子健, 郭龙, 肖立志, 赵晓亮 2025 地球物理学报 **68** 4052]
- [36] Li Z, Yao Y, Zhu X 2026 *Geosci. Front.* **17** 102186
- [37] Irannezhad A, Primkulov B K, Juanes R, Zhao B 2023 *Phys. Rev. Fluids* **8** L012301
- [38] Yang X, Li X F, Tang Y B, Li M, Bernabé Y, Li C X, Zhao J Z, Du X Y 2023 *Chin. J. Geophys.* **66** 5157 (in Chinese) [杨鑫, 李星甫, 唐雁冰, 李闽, Bernabé Yves, 李晨曦, 赵金洲, 杜翔宇 2023 地球物理学报 **66** 5157]
- [39] Zhang X Q, Wen L P, Jiang L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 018801 (in Chinese) [张锡奇, 闻利平, 江雷 2019 物理学报 **68** 018801]
- [40] Liang Y, Tsuji S, Jia J, Tsuji T, Matsuoka T 2017 *Acc. Chem. Res.* **50** 1530

**Construction of Rock-Based Multiscale Pore
Structures via In Situ Growth of ZIF-8 for
Enhancing CO₂ Adsorption and Displacement
Performance***

ZHOU Long ¹⁾²⁾ LIAO Guangzhi ^{1)2)†} LIN Tingting ³⁾ FAN Ruiqi ¹⁾²⁾ ZHANG Changwei ¹⁾²⁾

RUI Zhenhua ¹⁾²⁾ XIAO Lizhi ¹⁾²⁾

1) (*State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum
(Beijing), Beijing 102249, China*)

2) (*College of Geophysics, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China*)

3) (*College of Instrumentation and Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130026,
China*)

Abstract

The continuous increase in atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentration has created an urgent demand for efficient carbon capture, utilization and storage (CCUS). Although CO₂ has been injected into deep saline aquifers and oil and gas reservoirs for geological storage and enhanced oil recovery (EOR), the limited interfacial adsorption capacity and pore-surface active sites of natural reservoir rocks mean that CO₂ still faces risks of migration and leakage during long-term injection. To address this issue, this study proposes the in situ growth of metal-organic

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U24B6001, 42474165) and the National Science and Technology Major Project of China (Grant Nos. 2025ZD1400304).

† Corresponding author. E-mail: liaoguangzhi@cup.edu.cn

548 framework (MOF) nanocrystals, specifically zeolitic imidazolate
549 framework-8 (ZIF-8), within natural rock (Berea sandstone, BS), thereby
550 constructing ZIF-8/BS composite porous media with both the structural
551 stability of the natural rock framework and microporous adsorption
552 functionality. Morphological and phase analyses show that ZIF-8 achieves
553 uniform loading on the BS surface while maintaining an intact crystal
554 structure. CO₂ adsorption, N₂ adsorption, mercury intrusion porosimetry
555 (MIP), and T_2 – T_2 relaxation exchange results show that the introduction of
556 ZIF-8 enables BS to form a multiscale pore structure composed of
557 micropores, mesopores, and macropores. The in situ grown ZIF-8 mainly
558 modifies the pore-surface interfacial characteristics and introduces a
559 micropore contribution, without weakening the connectivity of the original
560 BS pore network, and increases the specific surface area from 1.8197 m²
561 g^{−1} to 25.4238 m² g^{−1}. At 298 K and 100 kPa, the CO₂ uptake of ZIF-8/BS
562 reaches 22.21 cm³ g^{−1} STP, which is significantly higher than that of BS,
563 0.15 cm³ g^{−1} STP, and remains stable after multiple adsorption–desorption
564 cycles. In addition, supercritical CO₂ (sc-CO₂)–water/oil displacement
565 experiments under online nuclear magnetic resonance (NMR) monitoring
566 show that ZIF-8/BS exhibits improved residual-fluid migration capability
567 and displacement efficiency during both water-phase and oil-phase
568 displacement. Compared with BS, the residual water saturation of ZIF-
569 8/BS decreases from 43.18% to 32.34%, and the water-displacement

570 efficiency increases from 56.82% to 67.66%; the residual oil saturation
571 decreases from 37.49% to 28.69%, and the oil-displacement efficiency
572 increases from 62.51% to 71.31%, indicating that ZIF-8/BS can effectively
573 reduce pore-wall residual fluids constrained by surface forces. Overall, the
574 in situ introduction of an MOF functional phase into natural rock pores can
575 achieve the coupled enhancement of CO₂ adsorption and displacement
576 performance while maintaining the connectivity of the main pore network,
577 providing a new research strategy for reservoir pore-interface
578 functionalization during CO₂-EOR and CO₂ geological storage.

579
580 **Keywords:** metal-organic frameworks; petrophysics; carbon capture,
581 utilization and storage; CO₂ enhanced oil recovery; nuclear magnetic
582 resonance