中国科学家通过调控BSFs穿插对称性实现乙炔二氧化碳高选择性分离

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/15216.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科学家通过调控BSFs穿插对称性实现乙炔二氧化碳高选择性分离。日前，浙江师范大学张袁斌课题组和浙江大学邢华斌课题组合作，通过孔径和穿插方式的精准调控，合成了首例具有对称穿插结构的硼簇阴离子杂化超分子金属有机框架材料ZNU-1，实现了乙炔/二氧化碳高选择性分离。

研究成果以Interpenetration symmetry control within ultramicroporous robust boron cluster hybrid MOFs for benchmark purification of acetylene from carbon dioxide为题，于2021年8月12日发表在Angewandte Chemie International Edition《德国应用化学》上。

硼簇阴离子杂化超分子金属有机框架材料（Boron cluster anion hybrid Supramolecular metal organic Frameworks）是张袁斌博士率先报道的一类特殊的MOFs材料。其结构组成可以这样描述：1）由金属离子和二齿有机含氮配体配位形成二维网络；2）二十面体阴硼簇阴离子将二维网络柱撑形成三维层柱型框架。

该论文的通讯作者张袁斌博士告诉《中国科学报》，在前期的工作中，他们已合成了一系列BSFs，应用于不同领域。BSF-1（Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 8145）是第一个硼簇阴离子杂化超分子金属有机框架材料，其表现出较高的丙烷/甲烷（353）和乙烷/甲烷（23）分离选择性。通过使用更长的有机配体制备了具有更多有效孔道的BSF-3，其在选择性分离C2H2/CO2和C2H2/C2H4上表现出优秀的性能，C2H2/CO2和C2H2/C2H4选择性分别为16.3和8.0（Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 17664）。但是无论使用何种硼簇或有机配体，形成的结构都是不对称二重穿插。理论上分析，相比于其它常见的电负性官能团和不饱和金属位点，弱电负性的B-H官能团对C2H2和CO2分子的结合能上表现出较大的差异，因此有望在具有工业意义和巨大挑战的C2H2/CO2分离中发挥独特的作用。然而，目前报道的BSFs对C2H2/CO2的选择性仍然远远低于目前的基准材料ATC-Cu (S = 53.6)。但ATC-Cu对乙炔的吸附热（Qst = 79.1 kJ/mol）极高，不利于材料的再生。

在这项新的研究中，我们使用与BSF-4类似的配体，制备了和BSF-4具有不同穿插对称性的硼簇阴离子柱撑多孔框架材料ZNU-1（ZNU = Zhejiang Normal University）。比起具有相同网络结构的不对称穿插的BSF-4，ZNU-1具有更多的可以容纳客体分子的孔道，且其分布在孔道壁的硼簇阴离子间的H(B)···H(B)距离更加有利于协同双氢键的形成，不仅提高了乙炔的容量，其C2H2/CO2选择性也大大提升，而吸附热却不是很高，使材料很容易回收和再生。张袁斌博士介绍道。

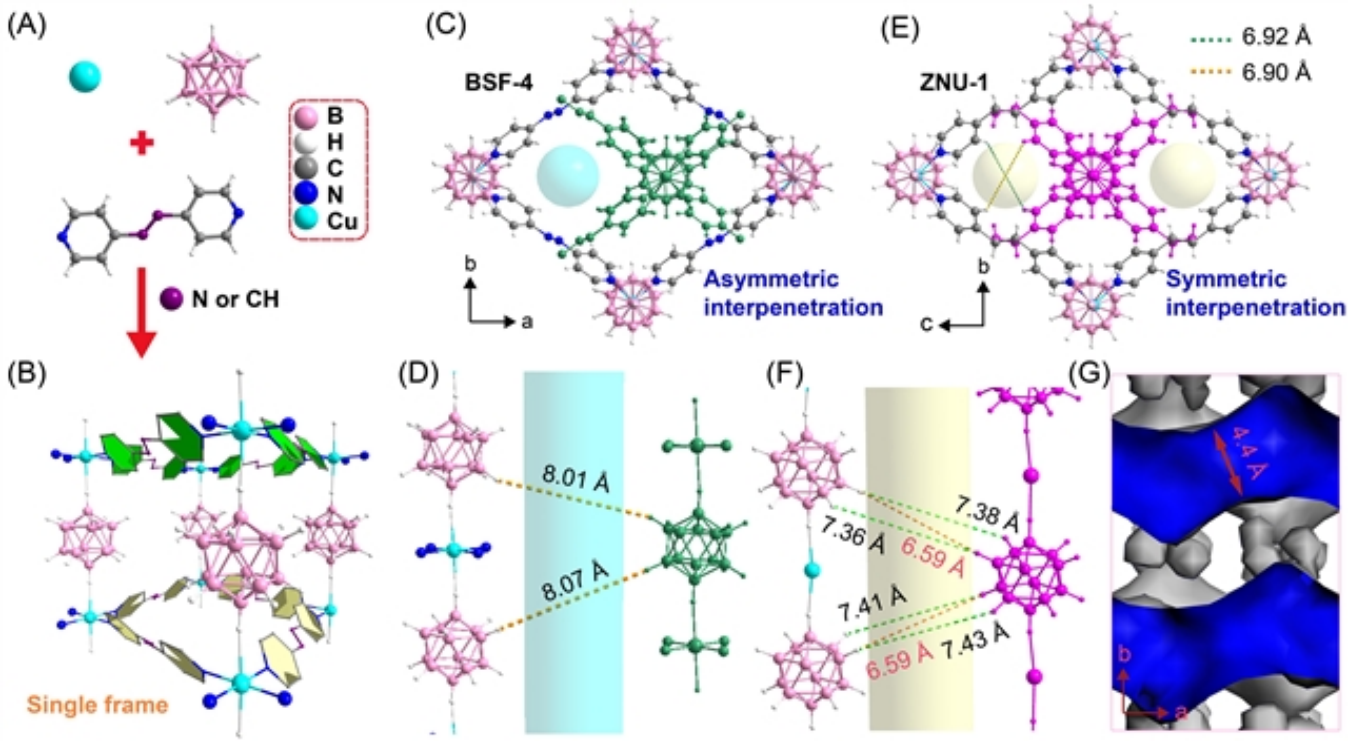


图1：具有相近网络结构、不同穿插对称性的BSF-4和ZNU-1的比较

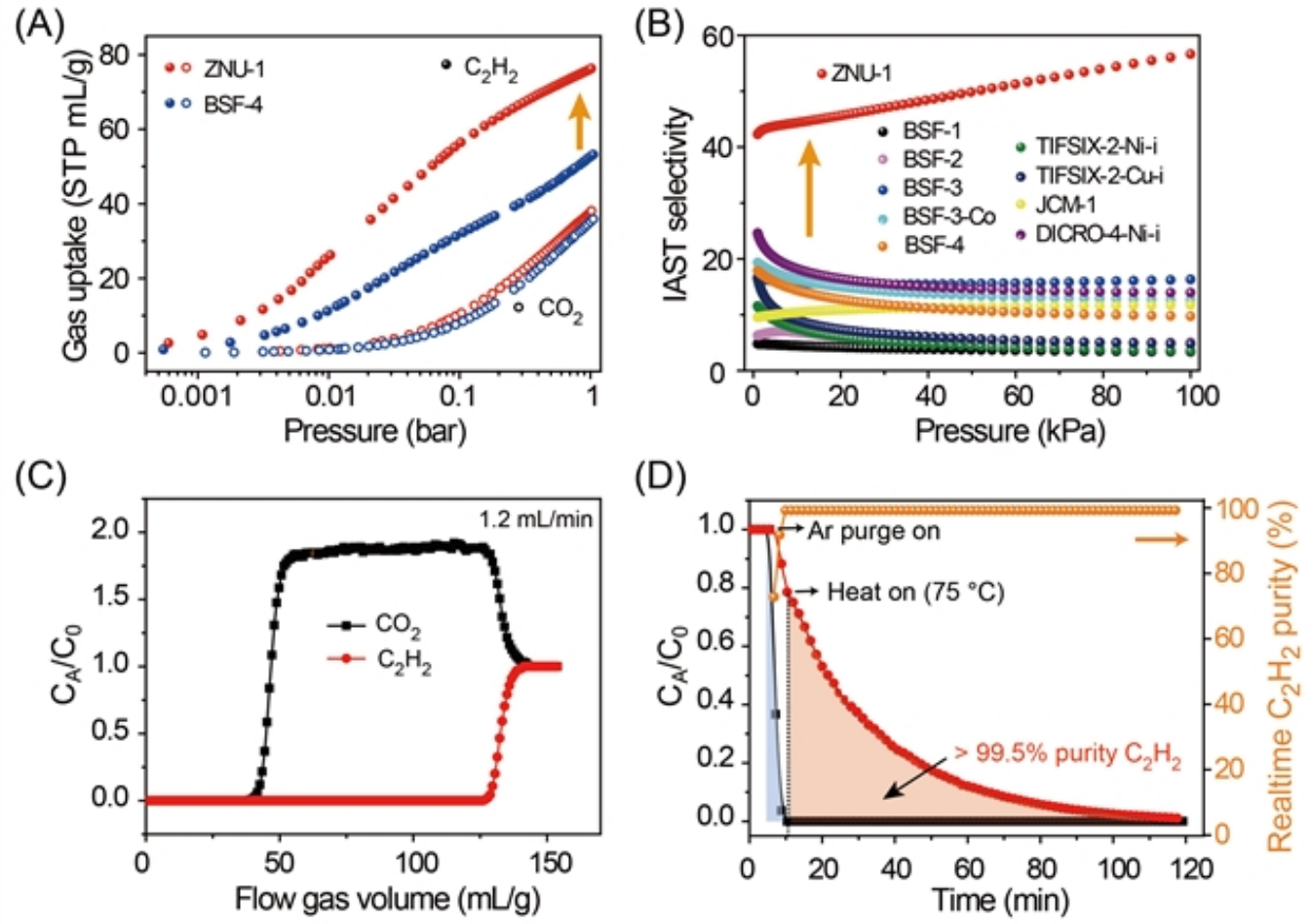


图2：(A) ZNU-1和BSF-4在298K条件下的乙炔和二氧化碳吸附等温线；(B) 性能最佳的阴离子杂化MOFs对1：1的C2H2/CO2混合物的IAST吸附选择性比较；(C) ZNU-1在298 K下C2H2/CO2（50/50）的穿透曲线；(D) Ar吹扫下ZNU-1的解吸曲线

等温吸附曲线表明，与BSF-4相比，ZNU-1对乙炔的吸附容量由53.2 mL/g增加到76.3 mL/g，而对二氧化碳的吸附容量基本不变；乙炔/二氧化碳（50/50）的IAST选择性从9.8升高到56.6。该分离选择性也是目前报道过的所有不含开放金属位点的刚性材料中最高的。其实际分离性能得到了动态穿透曲线的证实，C2H2和CO2在固定床上的保留时间比为3.9，动态分离选择性高达49。通过控制再生条件可以得到2.4 mol/kg纯度大于99.5%的乙炔。DFT计算则证明ZNU-1对C2H2/CO2的高乙炔容量和高选择性主要归因于其独特的对称穿插结构提供了合适的孔隙尺寸和理想的2+2协同双氢键相互作用位点来紧密捕获乙炔。

这项工作将为新型BSFs以及其它MOFs材料的设计及其在气体分离中的应用研究提供一定的启发和指导作用。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1002/anie.202107963

作者：张袁斌等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发