
新型拟三维MOFs孔道调控策略改善结构相似气体分离性能

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19379.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！

新型拟三维MOFs孔道调控策略改善结构相似气体分离性能。

近日，浙江大学任其龙、杨启炜团队与麻省理工学院Xin He博士、德国基尔大学Norbert Stock教授合作，提出了一种利用立体桥烷配体实现拟三维孔道调控的策略。2022年7月18日，该研究以Tunable Confined Aliphatic Pore Environment in Robust Metal – Organic Frameworks for Efficient Separation of Gases with a Similar Structure为题，发表在J. Am. Chem. Soc.期刊上。

金属有机框架（MOFs）具有由无机金属节点或金属簇结合有机配体自组装形成的周期性晶体结构，其模块化的构筑方式和高度可调的结构特性创造了丰富多样的有序孔道，为满足不同应用需求提供了条件。特别是对于同构MOFs，在不改变拓扑类型的情况下，通过改变金属原子种类、配体分子长度或对配体进行衍生化，更易实现孔径和孔环境的精细调节。第一种策略可施加亚埃级变化于框架中的节点位置，实现配位网络中近似零维的精细调节，但由于配位数和配位能力的限制，可选的金属种类往往有限；后两种策略在各类MOFs中得到了广泛应用，但受制于芳香环的平面结构与化学特性，通常只能近似一维地延伸或收缩，一定程度上对孔道的多样性形成了制约。

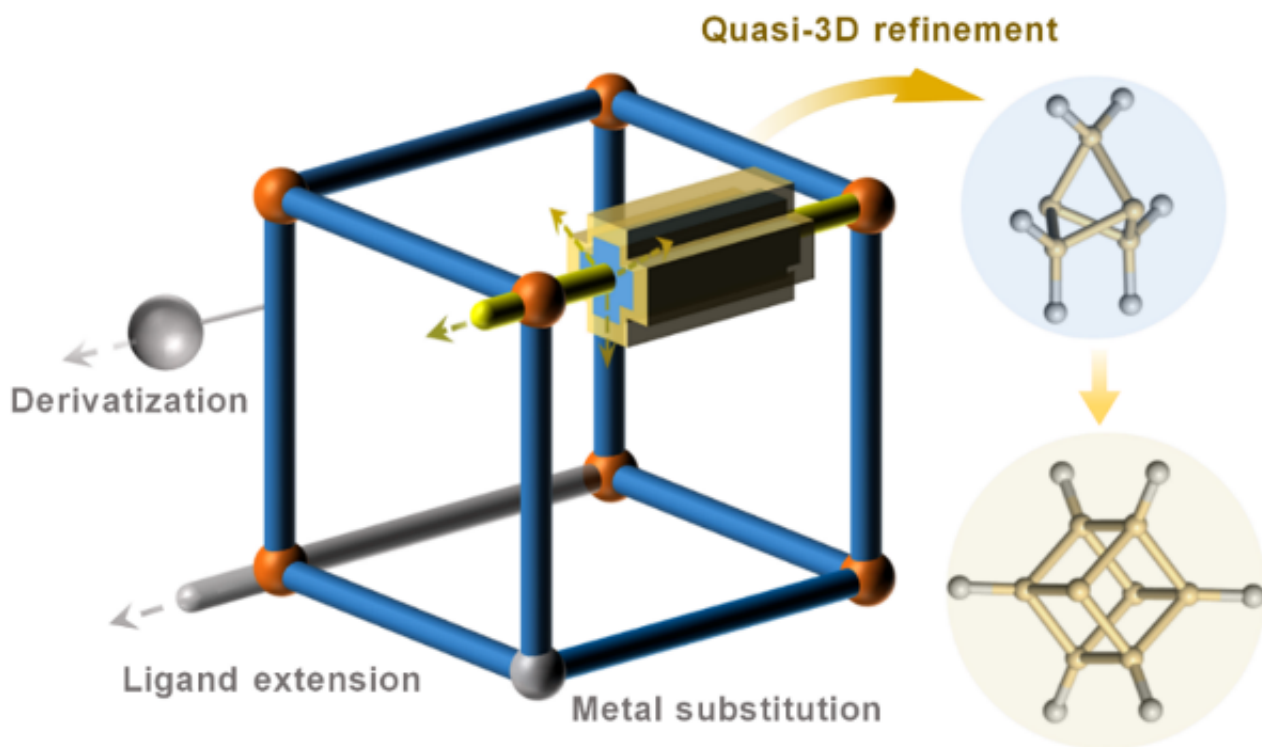


图1：孔道调控策略示意图

近日，浙江大学任其龙、杨启炜团队与麻省理工学院Xin He博士、德国基尔大学Norbert Stock教授合作，提出了一种利用立体桥烷配体实现拟三维孔道调控的策略。通过调节桥烷配体的环大小和环个数，可以同时改变配体的一维长度及其向孔道空间的三维填充程度，相比于基于芳香环平面结构的调控方式，有可能实现更丰富多样的孔径和孔环境精细调控。同时，桥烷配体的结构刚性有利于形成具有永久孔隙率的稳定框架结构，而且桥烷基团的非芳香性造就了非典型的近脂肪性孔道环境，进而为强化特定气体的吸附分离提供了可能。基于这一策略，成功合成了两种同构的、对水稳定的新型铝基MOFs、ZUL-C1和ZUL-C2，并将其应用于分子结构相似的CH₄/C₂H₆/C₃H₈及Xe/Kr的分离，取得了出色的分离效果。

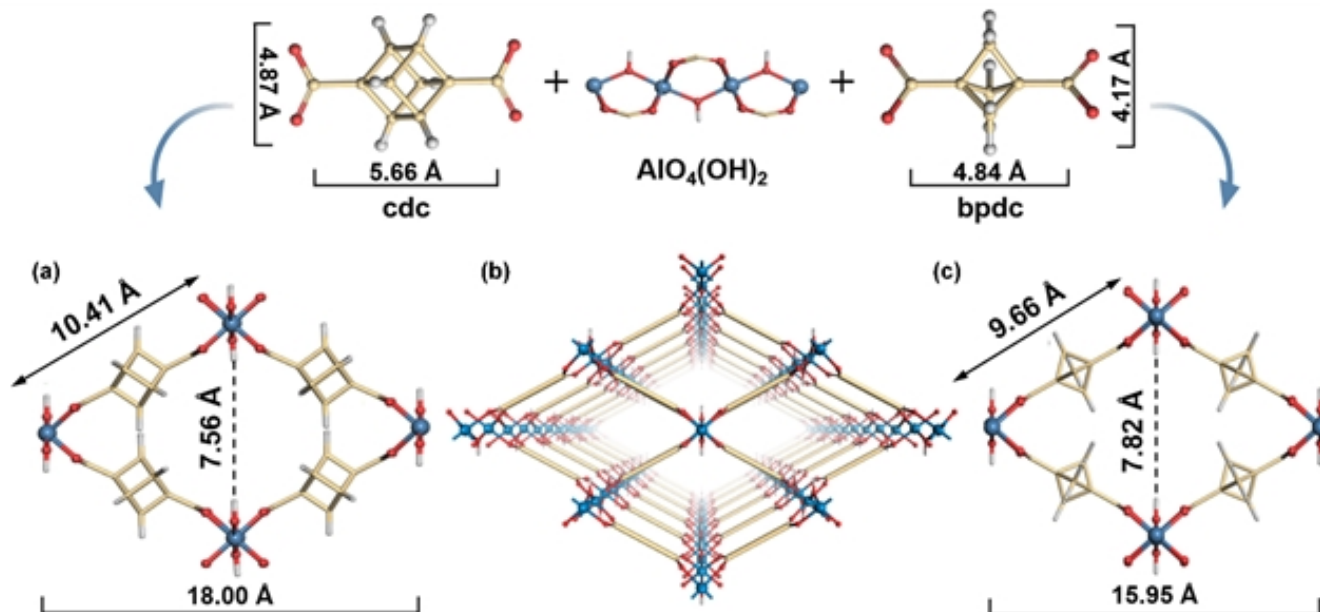


图2：ZUL-C1和ZUL-C2的结构示意图

通过单组分吸附平衡实验和多组分动态穿透实验对材料的吸附分离性能进行了考察。从ZUL-C1到ZUL-C2，低压下的气体吸附量和IAST分离选择性都有显著提高。针对 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 体系，ZUL-C2表现出在低压下最高的 C_2H_6 吸附量（1.16 mmol/g, 1 kPa）和最高的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ (10:85)、 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$ (5:85)选择性（82、741）。针对Xe/Kr体系，ZUL-C2同样兼顾了高吸附量和高选择性，不仅在Xe/Kr (20:80)二元混合物（空分过程副产物的模型物）的动态分离中获得了优异的高纯Kr产量（5.54 mmol/g），而且在超低浓度混合物（核后处理废气的模型物：400 ppm Xe，40 ppm Kr，21% O_2 ，0.91% Ar，其余 N_2 ）的动态分离中获得了优异的Xe吸附量（27.4 mmol/kg）。

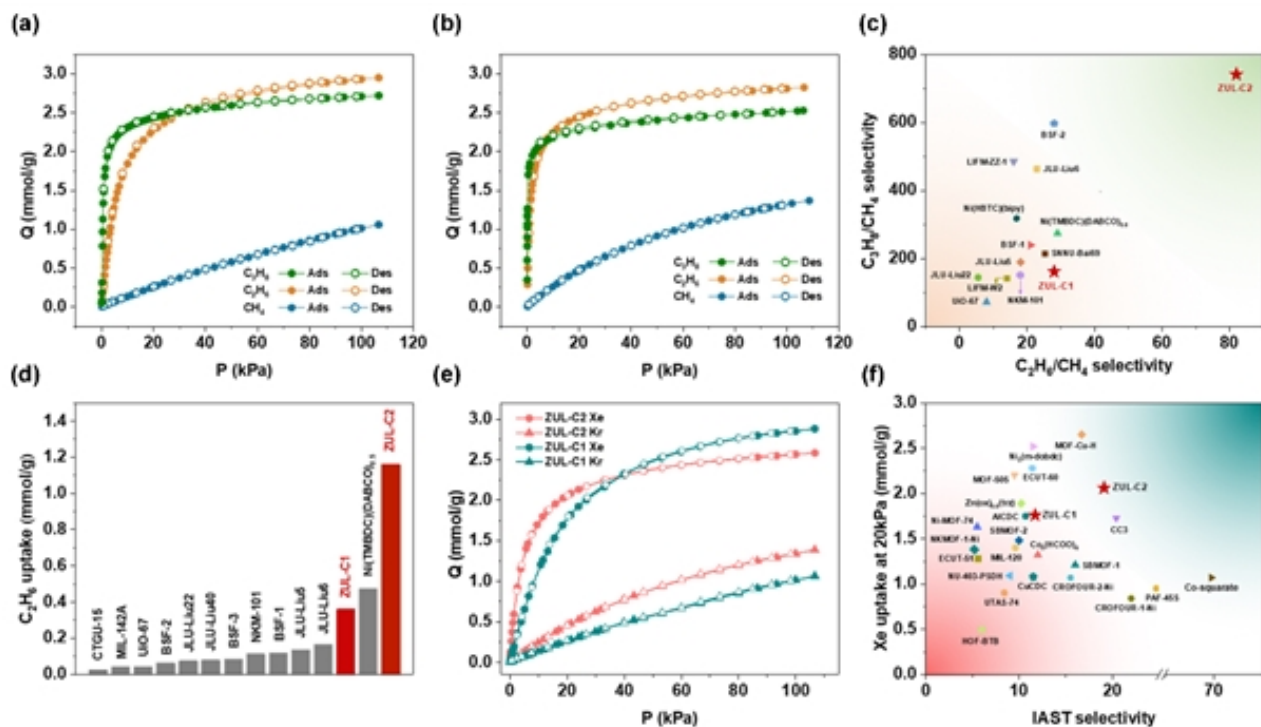


图3：ZUL-C1和ZUL-C2对 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 体系和 Xe/Kr 体系的分离性能研究

通过色散校正密度泛函理论（DFT-D）模拟计算，发现ZUL-C2材料中配体脂肪环个数和桥环基团体积的增加有效减小了特定方向上的孔径，强化了孔道限域效应，并形成了具有更多烷基位点的凹凸不平的孔道表面，增强了气体分子与ZUL-C2框架的氢键、偶极和范德华力等相互作用，促使 C_2H_6 、 C_3H_8 和 Xe 分子能被框架孔道高效捕集。

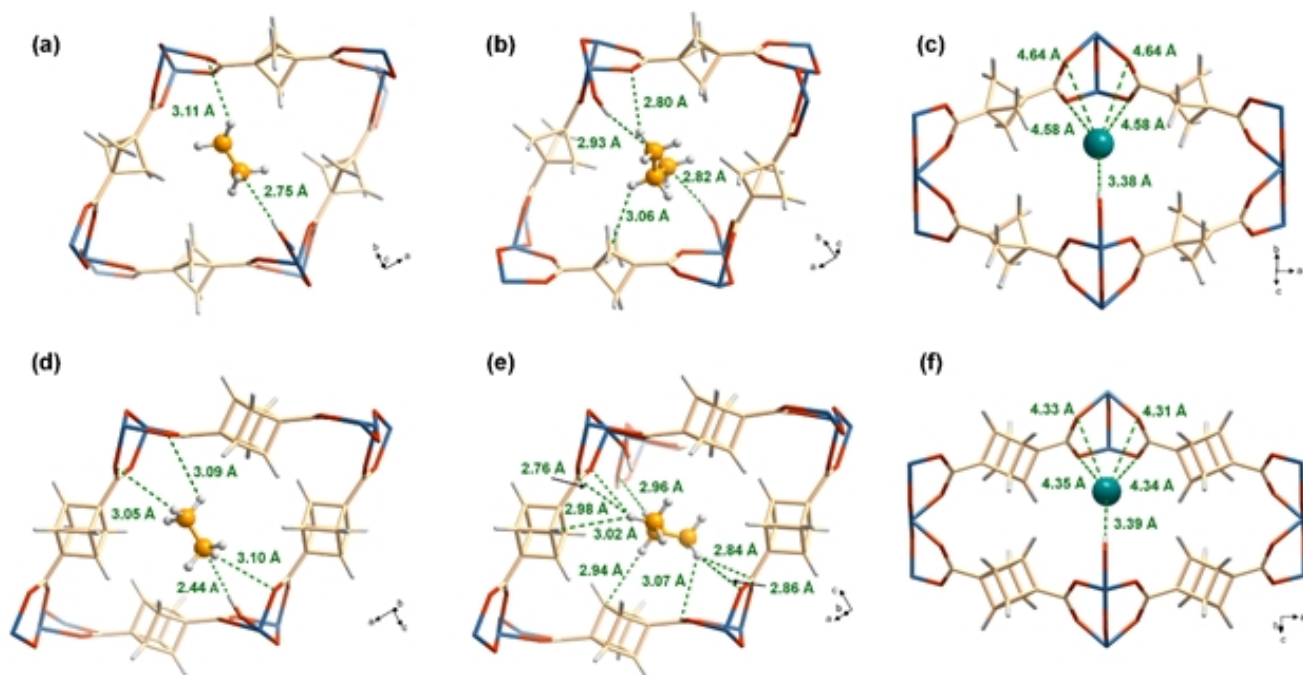


图4：C₂H₆、C₃H₈、Xe在ZUL-C1（a-c）和ZUL-C2（d-f）中的吸附位点

该研究提出的拟三维孔道调控策略在CH₄/C₂H₆/C₃H₈分离和Xe/Kr分离中的成功应用显示了其有效性和发展潜力，有望为其它具有挑战性的结构相似物质分离过程的材料设计与精准调控提供有益指导。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05448>

作者：杨启炜等 来源：《美国化学会志》

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](https://www.iikx.com)转发