
研究揭示金属原子排布序列影响气体吸附的作用机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/26883.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！

在多相催化过程中，金属位点对原料和中间体的吸脱附是决定催化性能的关键因素。为探究金属原子排布序列影响金属位点吸附性能的微观机制，中国科学院山西煤炭化学研究所研究员何鹏团队与南开大学、中国科学院青海盐湖研究所合作，使用¹³C

固体核磁共振解析了含

有一维金属-氧链的混合金属MOF-74材料中Mg²⁺离子和Co²⁺

离子在原子尺度上的排列状况，并建立了上述原子尺度结构信息与宏观气体吸附性能之间的联系。

金属有机框架（MOF）材料是由金属离子和有机配体相互连接形成的多孔材料。在“一锅法”合成过程中加入多种金属离子是优化MOF材料性能的简单而有效的方法。一般情况下，相比于未掺杂的单一金属MOF，混合金属MOF展现出更优异的性能。混合金属MOF形成的特殊金属离子排列可能与其独特性

能相关，而通过“一锅法”合成的混合金属MOF

在宏观、介观、微观尺度上的分布高度均一。因此，有必要揭示金属离子在更小尺度上的排列，以建立混合金属MOF的结构-性能关系。

该研究利用前期开发的¹³C固体核磁共振技术，以¹³C选择性标记Mg/Co-

MOF-74材料中有机配体的羧基，

并将其作为探针直接检测Mg²⁺和Co²⁺

离子在原子尺度上的排列。研究采用超高速魔角旋转技术和变偏移量谱图收集方法，获得不同组成下Mg/Co-MOF-74材料的高质量超宽¹³C

固体核磁谱图，发现谱图随宏观金属组成的变化而呈现出有规律的变化，分峰拟合后再通过确认Co²⁺离子之间的磁耦合方式、分析Co²⁺

离子与羧基碳之

间的距离和键角以及开展密度泛

函理论计算，确认所有八组特征¹³C

核磁峰所对应的离子排列。定量分析表明，与晶体结构相同的Mg/Ni-

MOF-74材料相比，Mg/Co-MOF-74中Mg²⁺和Co²⁺在原子尺度上的混合程度不高，在金属-氧链中形成含有三个同种离子或

更多同种离子的团簇。考虑到Ni²⁺和Co²⁺

的离子半径及在MOF框架中的配位环境相同，这说明两种离子在自旋状态上的差别可能与其在原子尺度上和Mg²⁺的混合能力有关。

进一步，该研究使用原子尺度金属离子排列信息建立一系列结构模型，进而通过密度泛函理论计算预测混合金属MOF的气体吸附性能。计算结果表明，在单一金属MOF和混合金属MOF中，气体分子优先吸附在强吸附位点上。然而，当在Co-MOF-74中掺入Mg²⁺或在Mg-MOF-74中掺入Co²⁺后，弱吸附位点的进入反而导致强吸附位点上的气体吸附能增加；同时，Mg²⁺对CO在Co²⁺上的吸附增强效应不是局域的，即金属-氧链内非最邻近的Co²⁺受到影响，而Co²⁺对CO₂在Mg²⁺上的吸附增强效应仅对金属-氧链内最邻近的Mg²⁺有效。研究发现，混合金属Mg/Co-MOF-74的CO或CO₂吸附性能应优于单一金属MOF-74，同时，CO的吸附增强更为显著，且在较宽的组成范围内均能够观测到吸附增强。研究显示，在低压下开展的CO/CO₂动态穿刺实验结果和原位红外表征结果与上述分析结果吻合。

这一成果阐释了原子排布序列对金属位点上不同类型吸附作用的差异化影响，有望为催化位点的理性设计提供依据。相关研究成果发表在《美国国家科学院院刊》（PNAS）上。研究工作得到国家自然科学基金的支持。

[论文链接](#)

研究团队单位：山西煤炭化学研究所

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