

一个微孔钴基金属有机骨架的合成及其选择性气体吸附

盖世鹏^{#1} 田金豆^{#2} 江飞龙² 陈其辉^{*2} 洪茂椿^{*2}

(¹福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

(²中国科学院福建物质结构研究所,福州 350002)

摘要: 利用硝酸钴与配体 5,5'-di(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-(1,1'-biphenyl)-2,2'-dicarboxylic acid (H₂DTBDA)进行溶剂热反应,制备了一个结构新颖的金属有机骨架[[Co(DTBDA)]₂·DMF·MeOH]_n (**FJI-H37**)。FJI-H37 不仅具有适合气体分子吸附的0.69 nm的微孔,还具有良好的热稳定性及有机溶剂容忍性。气体吸附测试表明**FJI-H37** 不仅能从C₂H₂/CO₂(体积比 50:50)混合气中选择性吸附C₂H₂,还可以从CO₂/N₂(体积比 15:85)和CO₂/CH₄(体积比 50:50)混合气中选择性捕获CO₂;固定床突破实验进一步证实了其高效的气体分离能力。

关键词: 金属有机骨架; 微孔材料; 乙炔吸附; 二氧化碳捕获; 选择性吸附

中图分类号: O614.81⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)06-1014-09

DOI: 10.11862/CJIC.2023.076

A microporous cobalt-based metal-organic framework for selective gas adsorption

GAI Shi-Peng^{#1} TIAN Jin-Dou^{#2} JIANG Fei-Long² CHEN Qi-Hui^{*2} HONG Mao-Chun^{*2}

(¹College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(²Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Herein, a novel metal-organic framework [[Co(DTBDA)]₂·DMF·MeOH]_n (**FJI-H37**) was prepared by solvothermal reaction of cobalt nitrate with ligand 5,5'-di(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-(1,1'-biphenyl)-2,2'-dicarboxylic acid (H₂DTBDA). **FJI-H37** not only has 0.69 nm of micropores for gas adsorption but also possesses good thermal stability and organic solvent tolerance. The gas adsorption tests show that **FJI-H37** can not only selectively adsorb C₂H₂ from a C₂H₂/CO₂ (50:50, V/V) mixture with a relatively high adsorption selectivity of 4.2, but also selectively capture CO₂ from a CO₂/N₂ (15:85, V/V) and CO₂/CH₄ (50:50, V/V) mixture; which can be further confirmed by the dynamic fixed-bed breakthrough experiments. CCDC: 2243534.

Keywords: metal-organic framework; microporous material; acetylene adsorption; carbon dioxide capture; selective adsorption

乙炔(C₂H₂)是一种重要的化工原料,广泛应用于合成橡胶、纤维和塑料等。由于乙炔焰温度高,乙炔还是一种重要的气体燃料^[1]。在工业上,乙炔主要通过碳氢化合物的裂解或甲烷的氧化来制备^[2]。然而,在乙炔的生产过程中,往往伴随着二氧化碳(CO₂)的产生,二氧化碳的存在会严重影响乙炔的储

存及使用。因此需要发展能实现乙炔和二氧化碳高效分离的技术。由于这2种气体分子具有几乎相同的动力学直径(约0.33 nm)和非常相似的物理性质,例如分子形状、大小(CO₂:0.32 nm×0.33 nm×0.54 nm; C₂H₂:0.33 nm×0.33 nm×0.57 nm)、沸点(CO₂:194.7 K; C₂H₂:189.3 K)^[3],因而实现乙炔与二氧化碳

收稿日期:2023-02-24。收修改稿日期:2023-04-24。

国家自然科学基金(No.21871265)资助。

*共同第一作者。

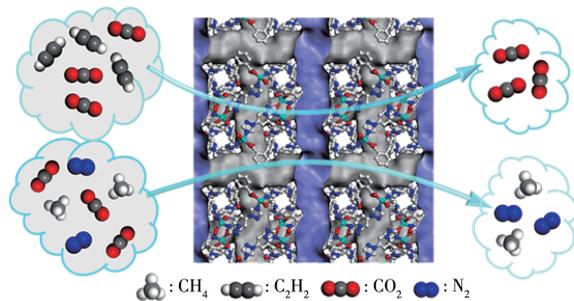
*通信联系人。E-mail: chenqh@fjirsm.ac.cn, hmc@fjirsm.ac.cn

的高效分离还是一个不小的挑战。

随着工业化进程的加速,二氧化碳过量排放造成的温室效应也越来越严重^[4]。相关研究表明,世界上有一半以上的二氧化碳排放来源于发电厂的尾气。如果能在烟道气排放前捕获其包含的二氧化碳,那么可以有效缓解温室效应。因此,急需发展能从烟道气中捕获二氧化碳的技术^[5]。沼气因其高的能量转换效率和低环境影响而被认为是一种很有前景的清洁能源。沼气除了含有大量的甲烷外还有少量的二氧化碳,二氧化碳的存在不仅会降低甲烷的燃烧热,还会对输送管道造成严重的腐蚀^[6]。因此,需要发展能从沼气中选择性捕获二氧化碳的技术。

金属有机骨架(MOFs)是一种新型的多孔材料,是通过配位键将有机配体与金属节点连接而成的晶态材料。由于MOFs具有大的比表面积、可调节的孔径和孔环境,其在各个领域中都具有潜在的应用前景,如气体吸附与分离、污染物检测与捕获、催化化学转化等^[7-24]。利用不同的MOFs材料,已经分别实现了从C₂H₂/CO₂混合气中高效选择性吸附C₂H₂^[25],从CO₂/N₂和CO₂/CH₄混合气中高效选择性捕获CO₂^[26]。但是能同时实现以上选择性吸附的MOFs材料还很少报道。

我们利用硝酸钴与配体5,5'-di(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-(1,1'-biphenyl)-2,2'-dicarboxylic acid (H₂DTBDA)进行溶剂热反应,制备了一个结构新颖的MOFs材料{[Co(DTBDA)]₂·DMF·MeOH}_n (**FJI-H37**)。**FJI-H37**不仅具有适合乙炔和二氧化碳吸附的0.69 nm的极性的微孔,还呈现出良好的热稳定性及有机溶剂容忍性。气体吸附测试表明**FJI-H37**不仅能从C₂H₂/CO₂(体积比50:50)混合气中选择性吸附C₂H₂,还可以从CO₂/N₂(体积比15:85)和CO₂/CH₄(体积比50:50)混合气中选择性捕获CO₂(Scheme 1);后续的



Scheme 1 Selective gas adsorption by the microporous MOF **FJI-H37**

固定床突破实验进一步证实了其高效的气体分离能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验过程使用的仪器: Micromeritics 公司的 ASAP2020 比表面积与孔隙度分析仪、北方高端电子设备有限公司的 Breakthrough 装置、Synergy-R 单晶仪、Rigaku Miniflex 600X 射线衍射仪(PXRD, Cu K α , $\lambda=0.154$ nm, 扫描速度 4 (°)·min⁻¹, 扫描角度范围 5°~50°, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA)、Vario EL III 元素分析仪、Netzsch 公司的 STA499C 热重分析仪、Vertex70 红外光谱仪。实验中所使用的配体、金属盐以及各种有机溶剂都是商业购买并直接使用,无须提纯。

1.2 FJI-H37 的合成及活化

在 20 mL 的玻璃瓶中,将 6.8 mg(0.02 mmol)的 H₂DTBDA 配体和 7.5 mg(0.02 mmol)的 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 3 mL 的 DMF 和 MeOH(体积比 1:2)的混合溶剂中,充分溶解后向混合溶液中加入 0.05 mL 的醋酸,然后将该溶液在 85 °C 的烘箱中反应 3 d。冷却至室温后,过滤得到紫色块状的 **FJI-H37** 晶体。根据 H₂DTBDA 配体计算,其产率为 71%。

FJI-H37 的分子式为 {[Co(DTBDA)]₂·DMF·MeOH}_n。元素分析按 (C₁₈H₁₀CoN₆O₄)₂·C₃H₇NO·CH₃OH 计算的理论值(%): C, 49.45; H, 3.22; N, 18.74。实测值(%): C, 49.22; H, 3.15; N, 18.59。红外吸收光谱(KBr, cm⁻¹): 3 407, 3 135, 3 100, 3 043, 1 616, 1 529, 1 449, 1 367, 1 281, 1 215, 1 155, 1 144, 1 054, 990, 872, 844, 811, 712, 670。活化的样品(**FJI-H37-Activated**)的分子式为 [Co(DTBDA)]_n。元素分析 (C₁₈H₁₀CoN₆O₄) 的理论值(%): C, 49.90; H, 2.33; N, 19.40。实测值(%): C, 49.68; H, 2.52; N, 19.21。

1.3 晶体结构的测定

将质量好、尺寸大小适中的 **FJI-H37** 晶体置于 Synergy-R 单晶仪上,用 Cu K α ($\lambda=0.154$ nm)射线进行衍射实验。获得的晶体数据使用 Olex2 和 SHELXL 程序进行解析,对结构中所有非氢原子进行各向异性处理,有机配体上的氢原子通过理论加氢获得。使用 SQUEEZE 方法来消除孔道中无序的溶剂对结构解析的影响。化合物 **FJI-H37** 的晶体结构数据和精修参数如表 1 所示。

CCDC: 2243534。

表1 FJI-H37的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of FJI-H37

| Parameter | FJI-H37 |
|--|---|
| Formula | C ₁₈ H ₁₀ CoN ₆ O ₄ |
| Formula weight | 433.25 |
| Temperature / K | 100.00(10) |
| Crystal system | Tetragonal |
| Space group | I4 ₁ /a |
| a / nm | 2.538 50(7) |
| b / nm | 2.538 50(7) |
| c / nm | 1.354 19(6) |
| Volume / nm ³ | 8.726 4(6) |
| Z | 16 |
| D _c / (g·cm ⁻³) | 1.319 |
| μ / mm ⁻¹ | 6.468 |
| F(000) | 3 504.0 |
| Independent reflection | 3 791 (R _{int} =0.051 4, R _σ =0.052 5) |
| 2θ range for data collection / (°) | 6.964-133.11 |
| Reflection collected | 11 613 |
| Final R indexes [I≥2σ(I)] | R ₁ =0.081 6, wR ₂ =0.235 2 |

1.4 气体吸附测试

吸附测试前首先对样品进行活化处理,将新鲜的FJI-H37样品浸泡在甲醇溶液中3 d,每间隔8~10 h更换1次新鲜的甲醇来交换样品孔道中的高沸点溶剂,然后在80 °C的真空干燥箱中活化10 h,以除去孔道中的甲醇。取约100 mg充分活化后的样品进行吸附研究。用于表征比表面积的N₂吸附实验在77 K下开展,其他气体吸附实验分别在273和298 K下进行。吸附过程中使用的C₂H₂、CO₂、CH₄、N₂气体均为纯度超过99.999%的超纯气体。采用理想吸附溶液理论(IAST)来评估相关气体的吸附选择性,利用virial方程来计算相关气体的吸附焓。

1.5 突破实验

突破实验使用的设备为北方高端电子有限公司的Breakthrough装置;选用的气体分别为CO₂/C₂H₂(50:50)、CO₂/N₂(15:85)和CO₂/CH₄(50:50)的混合气体(括号中均为体积比,下同)。首先,将使用甲醇交换后的FJI-H37样品填充到柱子中,并在真空条件下80 °C活化12 h,然后,再利用流动的He气对该系统进行清洗,最后在298 K和101 kPa的条件下,以2 mL·min⁻¹流速测试目标混合气。

2 结果与讨论

2.1 FJI-H37的合成及结构

为了合成具有高密度活性位点的微孔材料,我

们使用了具有三氮唑基团并且能够提供高密度吸附位点的H₂DTBDA为有机配体(图1a)。将含有Co(NO₃)₂·6H₂O和H₂DTBDA配体的DMF/MeOH混合溶液放在85 °C的烘箱中反应72 h即可得到紫色的FJI-H37晶体。单晶X射线衍射分析表明,FJI-H37结晶于四方晶系I4₁/a空间群。如图1b所示,其不对称单元包含一个独立的Co²⁺离子和脱质子的DTBDA²⁻配体。每个Co²⁺分别与不同DTBDA²⁻配体中2个三氮唑基团和2个羧基配位,形成四面体状的四连接的次级构筑基元(图1c)。四连接的金属节点和配体进一步组装成了三维的框架结构,在a轴方向上具有窗口尺寸为0.69 nm×0.78 nm的椭圆形孔道(图1d),孔壁上布满了极性的氮/氧原子。根据Zeo++软件计算,FJI-H37的极限孔径和最大孔径分别为0.45和0.71 nm,是一种典型的微孔材料。拓扑分析表明,FJI-H37具有典型的4,4-连接的拓朴网络,其Schönflies符号为{4²,8²} (图1f)。考虑到FJI-H37的微孔可以容纳溶剂分子,我们对它进行了热重分析测试,测试结果表明FJI-H37的孔道中含有质量分数为10.9%的游离溶剂,同时其骨架可以稳定到300 °C以上(图1g)。为了进一步确定其溶剂组成,我们又进行了红外吸收光谱测试。如图1h所示,3 425 cm⁻¹处的宽峰以及3 103 cm⁻¹附近的双峰来源于甲醇,而1 619 cm⁻¹处的尖峰来源于DMF。这意味着FJI-H37的孔道中主要包含甲醇和DMF溶剂。因此FJI-H37的分子式为{[Co(DTBDA)]₂·DMF·MeOH}_n,这与元素分析的测试值相吻合。

2.2 FJI-H37的稳定性

PXRD测试表明批量制备的FJI-H37样品的纯度很高,其PXRD信号与根据单晶结构数据模拟的信号匹配良好(图2a)。进一步研究发现,FJI-H37样品在乙醇、甲醇、丙酮、乙腈等有机溶剂长时间浸泡以后,其骨架还能保持不变,这意味着它具有较好的有机溶剂容忍性。变温PXRD测试表明,即使温度上升到300 °C,FJI-H37的骨架还能保持稳定,这与热重分析的测试结果相吻合,意味着FJI-H37具有良好的热稳定性。

2.3 FJI-H37的吸附性能

为了除去FJI-H37孔道中的溶剂,我们对该样品进行了活化。热重分析表明活化后的样品(FJI-H37-Activated)的孔道中没有游离的溶剂分子(图1g),这和元素分析测试结果相吻合。PXRD分析表明活化后的样品的骨架保持不变(图2a)。

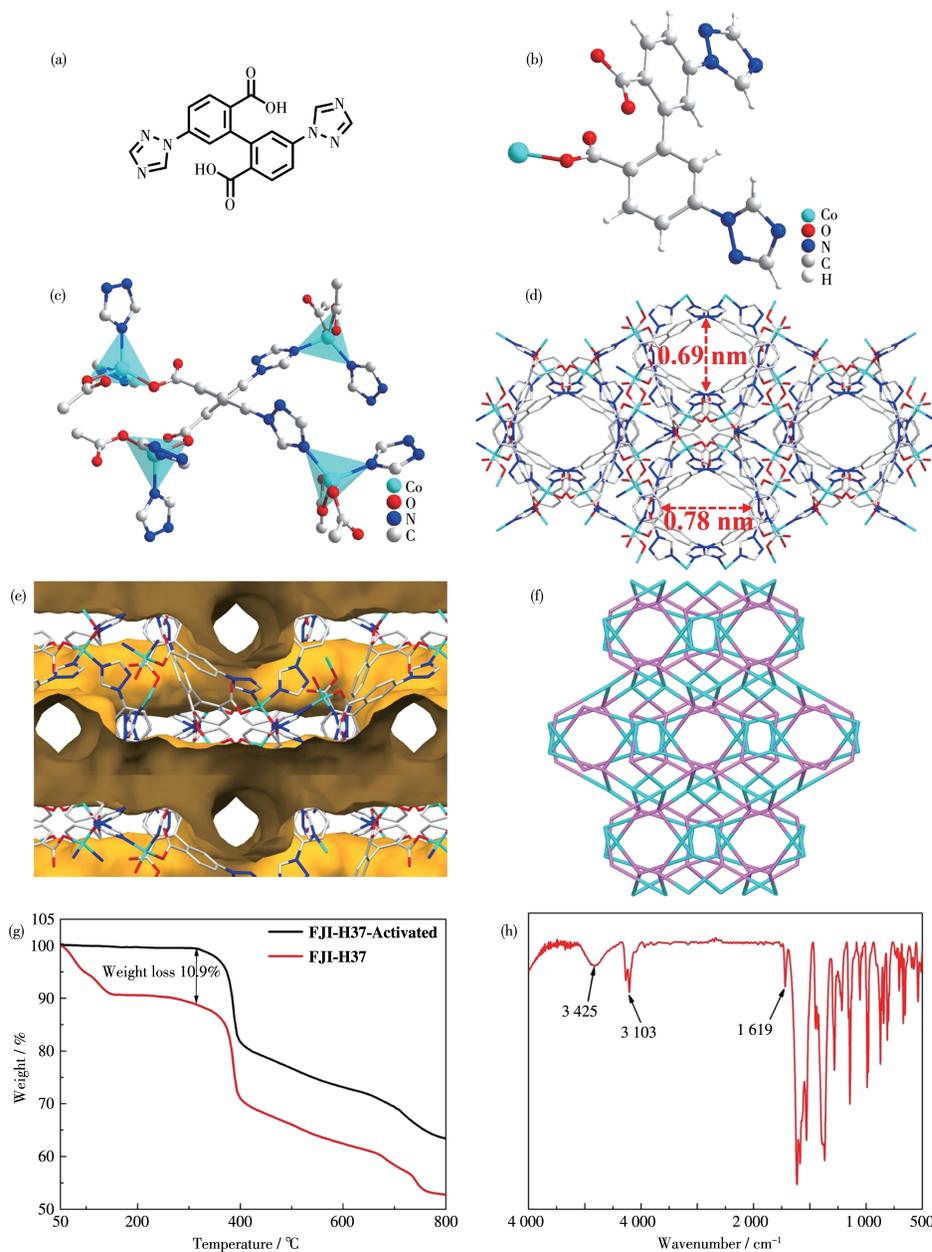


图1 **FJI-H37**的结构和表征: (a) 配体 H_2DTBDA 的结构; (b) 不对称单元; (c) $Co(II)$ 的配位环境; (d) 三维结构; (e) a 轴方向的孔道; (f) 拓扑结构; (g) 热重曲线; (h) 红外谱图

Fig.1 Structure and characterization of **FJI-H37**: (a) structure of ligand H_2DTBDA ; (b) asymmetric unit; (c) coordination environment of the $Co(II)$ ion; (d) 3D framework; (e) pores along the a -axis; (f) topologic structure; (g) thermogravimetric curve; (h) IR spectrum

为了评估**FJI-H37**的孔隙率,我们开展了**FJI-H37**在77 K下的氮气吸附实验。如图3a所示,**FJI-H37**在77 K下的氮气吸附曲线是典型的I类曲线,在101 kPa下的饱和吸附量为 $110 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;对应的Brunauer-Emmett-Teller(BET)和Langmuir比表面积分别为 485 和 $599 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,该数值和基于Zeo++软件计算的BET比表面积($538 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)相当。对77 K氮气的吸附-脱附曲线进行非定域密度泛函理论

(NLDFT)分析,得到的孔径为 0.71 nm (图3b),该数值与基于晶体结构的计算值相吻合。基于 $p/p_0=0.974$ 处的吸附量计算的孔体积为 $0.168 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。为了更全面地了解**FJI-H37**的气体吸附能力,我们又分别开展了它在273和298 K下的乙炔、二氧化碳、甲烷及氮气的吸附实验。如图3c和3d所示,**FJI-H37**在273 K和101 kPa下的乙炔饱和吸收量约为 $63.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,当温度上升到298 K时,其最大吸附量

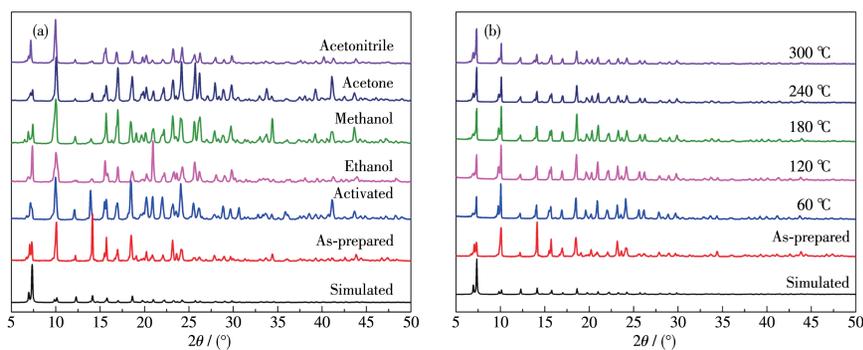


图2 (a) 活化和有机溶剂处理过的 **FJI-H37** 的 PXRD 图; (b) **FJI-H37** 的变温 PXRD 图

Fig.2 (a) PXRD patterns of **FJI-H37** after being soaked with different organic solvents and after activation; (b) Temperature-dependent PXRD patterns of **FJI-H37**

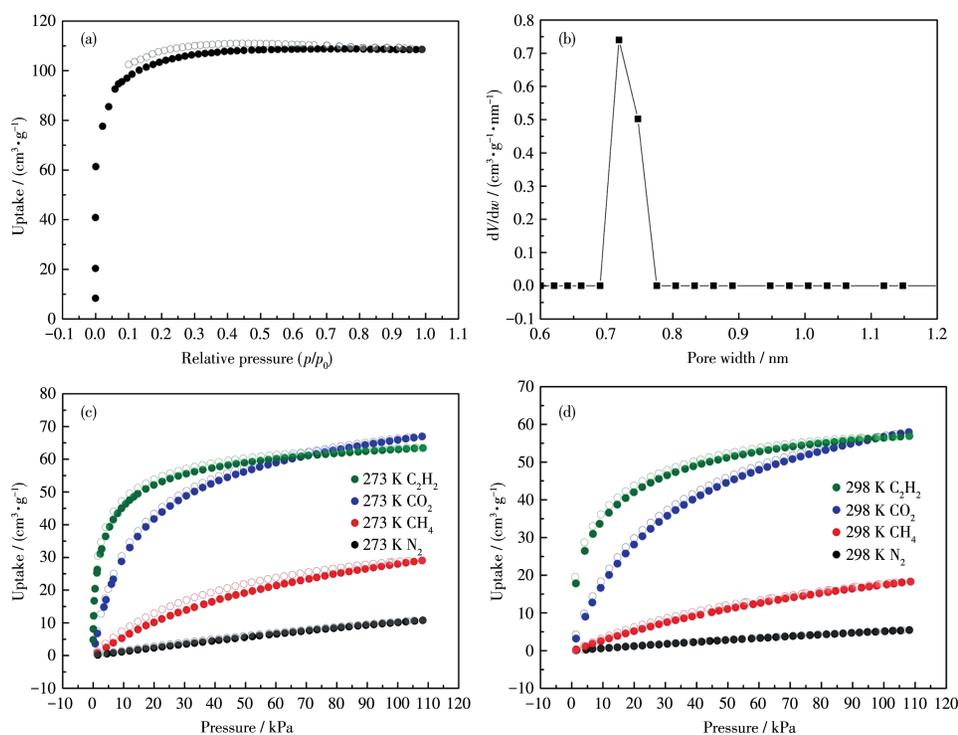


图3 **FJI-H37** 的吸附能力: (a) 77 K 下的 N_2 吸附等温线; (b) 孔径分布; (c) C_2H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 在 273 K 下的吸附等温线; (d) C_2H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 在 298 K 下的吸附等温线

Fig.3 Adsorption capacity of **FJI-H37**: (a) sorption isotherms for N_2 at 77 K; (b) pore-size distribution; (c) sorption isotherms for C_2H_2 , CO_2 , CH_4 , and N_2 at 273 K; (d) sorption isotherms for C_2H_2 , CO_2 , CH_4 , and N_2 at 298 K

还能达到 $57.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。和已报道的性能优秀的 MOFs 材料相比, **FJI-H37** 的乙炔吸附能力偏低, 这可能是因为 它没有能与乙炔产生强相互作用的开放金属位点。但是它的吸附能力还是超过了多个最近报道的 MOFs 材料, 如 CPL-1- NH_2 ($41.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)^[27]、DIRCO-4-Ni-I ($43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)^[28] 等。 **FJI-H37** 在 273 K 和 101 kPa 下的 CO_2 饱和和吸收量为 $66.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 稍高于同等条件下的乙炔吸附量。当温度上升到 298 K 时, **FJI-H37** 的二氧化碳最大吸附能力为

$56.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 略低于同等条件下的乙炔吸附量。同样地, 由于没有能和二氧化碳产生强相互作用的位点, **FJI-H37** 在 298 K 和 101 kPa 下的二氧化碳吸附能力也不高, 但还是超过了多个最近报道的 MOFs 材料, 如 UTSA-57a ($35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)^[29]、NTU-43 ($33.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)^[30] 等。考虑到烟道气中二氧化碳的体积含量大概为 15%, 因此通常选用吸附剂在 15 kPa 处的二氧化碳的吸附量来衡量它对烟道气中的二氧化碳的捕获能力。在 15 kPa 时, **FJI-H37** 的二氧化碳吸附

量为 $23.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 占其饱和吸附量的 41%, 表明它具有较好的从烟道气中捕获二氧化碳的能力。在 298 K 和 101 kPa 下, 尽管 **FJI-H37** 对乙炔和二氧化碳的饱和吸附能力相差不大, 但是在低压下, **FJI-H37** 对乙炔具有更好的吸附能力, 这意味着可以利用 **FJI-H37** 从二氧化碳/乙炔混合气中选择性吸附乙炔。在 273 K 和 101 kPa 下, **FJI-H37** 对甲烷和氮气的饱和吸附量分别为 29 和 $10.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 当温度上升到 298 K 时, 其最大吸附能力分别为 18.3 和 $5.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在相同条件下, **FJI-H37** 对甲烷和氮气的吸附能力明显低于乙炔和二氧化碳, 这可能是由于极性的微孔更有利于乙炔和二氧化碳的吸附。同时, 这也意味着 **FJI-H37** 可用于沼气升级和烟道气捕获。

为了理解各种吸附的气体分子(C_2H_2 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2)与 **FJI-H37** 骨架之间的相互作用, 我们基于这些气体在 273 和 298 K 下的吸附等温线, 利用 virial 方程获得了 **FJI-H37** 对 C_2H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的吸附焓 (Q_{st})。如图 4a 所示, 在起始阶段, 它们的 Q_{st} 分别为 $37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C_2H_2)、 $22.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CO_2)、 $23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CH_4) 和 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (N_2)。明显地, 乙炔的 Q_{st} 比二氧

化碳的 Q_{st} 大, 说明乙炔与骨架之间的作用力比二氧化碳更强。随着气体的继续吸附, 乙炔和二氧化碳的 Q_{st} 均逐渐变小, 同等条件下乙炔的 Q_{st} 始终大于二氧化碳的。和氮气相比, 二氧化碳的 Q_{st} 更大, 这意味着它和骨架的作用力更强。甲烷的 Q_{st} 和二氧化碳的差不多, 表明甲烷和二氧化碳与骨架的作用力相差不大。正如前面提到的, 和二氧化碳相比, 乙炔和 **FJI-H37** 具有更强的作用力, 这意味着 **FJI-H37** 可用于从乙炔/二氧化碳混合气中选择性吸附乙炔。为了证实该可行性, 我们根据 IAST 计算了 **FJI-H37** 对 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ (50:50) 混合气体的吸附选择性。如图 4b 所示, 在 298 K 和 101 kPa 下, **FJI-H37** 对 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ (50:50) 混合气的 IAST 选择性为 4.2, 高于不少最近报道的 MOFs 材料, 如 JXNU-12(F) (4.1)^[31]、UTSA-68a(4.0)^[32]。众所周知, 烟道气中含有大量的氮气, 其中二氧化碳与氮气的体积比为 15:85。为了评估 **FJI-H37** 是否能用于烟道气中的二氧化碳捕获, 我们同样利用 IAST 方程计算了 **FJI-H37** 所示对 CO_2/N_2 (15:85) 混合气的吸附选择性。如图 4c 所示, **FJI-H37** 在 298 K 和 101 kPa 下对 CO_2/N_2 (15:85) 的混合气 IAST 选择性高达 62, 高于许多 MOFs 材

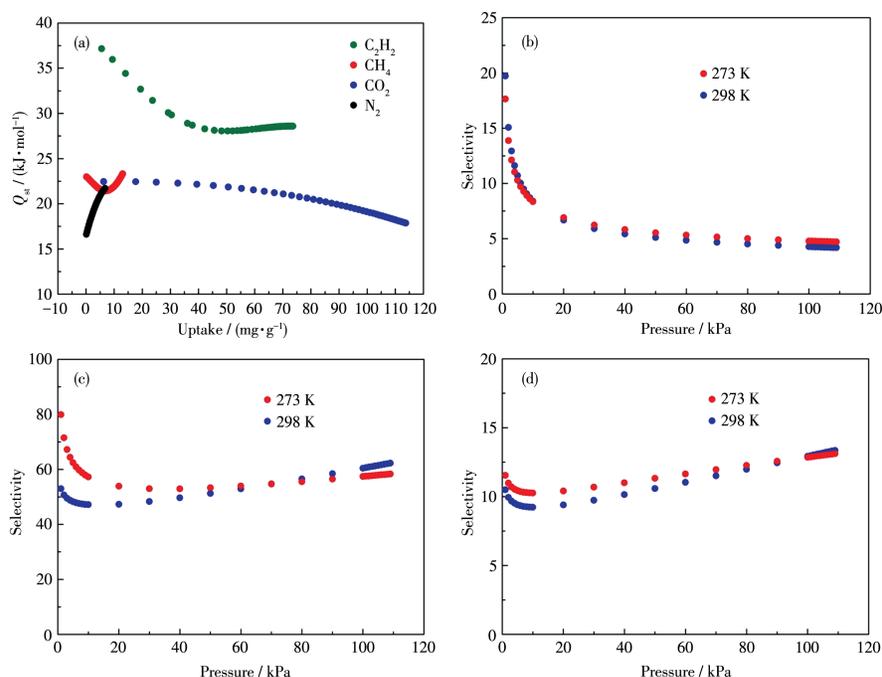


图4 **FJI-H37** 的 Q_{st} 及吸附选择性: (a) C_2H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的 Q_{st} ; (b) $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ (50:50) 的吸附选择性; (c) CO_2/N_2 (15:85) 的吸附选择性; (d) CO_2/CH_4 (50:50) 的吸附选择性

Fig.4 Adsorption enthalpy (Q_{st}) and adsorption selectivity of **FJI-H37**: (a) Q_{st} values of C_2H_2 , CO_2 , CH_4 , and N_2 ; (b) adsorption selectivity for $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ (50:50); (c) adsorption selectivity for CO_2/N_2 (15:85); (d) adsorption selectivity for CO_2/CH_4 (50:50)

料如NKU-521a(56)^[33]、YZ-6a(51.4)^[34]、FJI-H14(51)^[35]、MFM-126(39.6)^[36]。正如前文所述,二氧化碳不但会降低沼气的燃烧热值,而且会造成运输管道的腐蚀。因此,需要从沼气中选择性地捕获有害的二氧化碳。为了确认**FJI-H37**是否能用于沼气纯化,我们同样利用IAST方程计算了**FJI-H37**对CO₂/CH₄(50:50)混合气的吸附选择性(图4d)。在常温常压下,它的IAST选择性为13.8,高于最近报道的一些MOFs材料例如MFM-126(11.7)^[36]、NJUBai51(10.7)^[37]、NUM-3a(8.3)^[38]、Sc-ABTC(4.3)^[39]。**FJI-H37**对上述各类混合气体相对较高的吸附选择性可能是来源于其极性的微孔。

2.4 突破实验

如上所述,**FJI-H37**在常温常压下对C₂H₂/CO₂(50:50)、CO₂/N₂(15:85)和CO₂/CH₄(50:50)混合气具有优异的吸附选择性,这意味着**FJI-H37**既可以用于粗乙炔的纯化,也可以用于从烟道气和沼气中选择性捕获二氧化碳。为了评估**FJI-H37**在这些气体分离中的实用性,我们开展了相应的突破实验。在298 K和101 kPa的条件下,C₂H₂/CO₂(50:50)、CO₂/N₂(15:85)和CO₂/CH₄(50:50)的混合气体分别以2 mL·min⁻¹的流速通过含有890.4 mg **FJI-H37**活化样品的填充柱。正如图5a所示,**FJI-H37**可以高效地从C₂H₂/CO₂(50:50)的混合气体中选择性吸附乙炔,CO₂

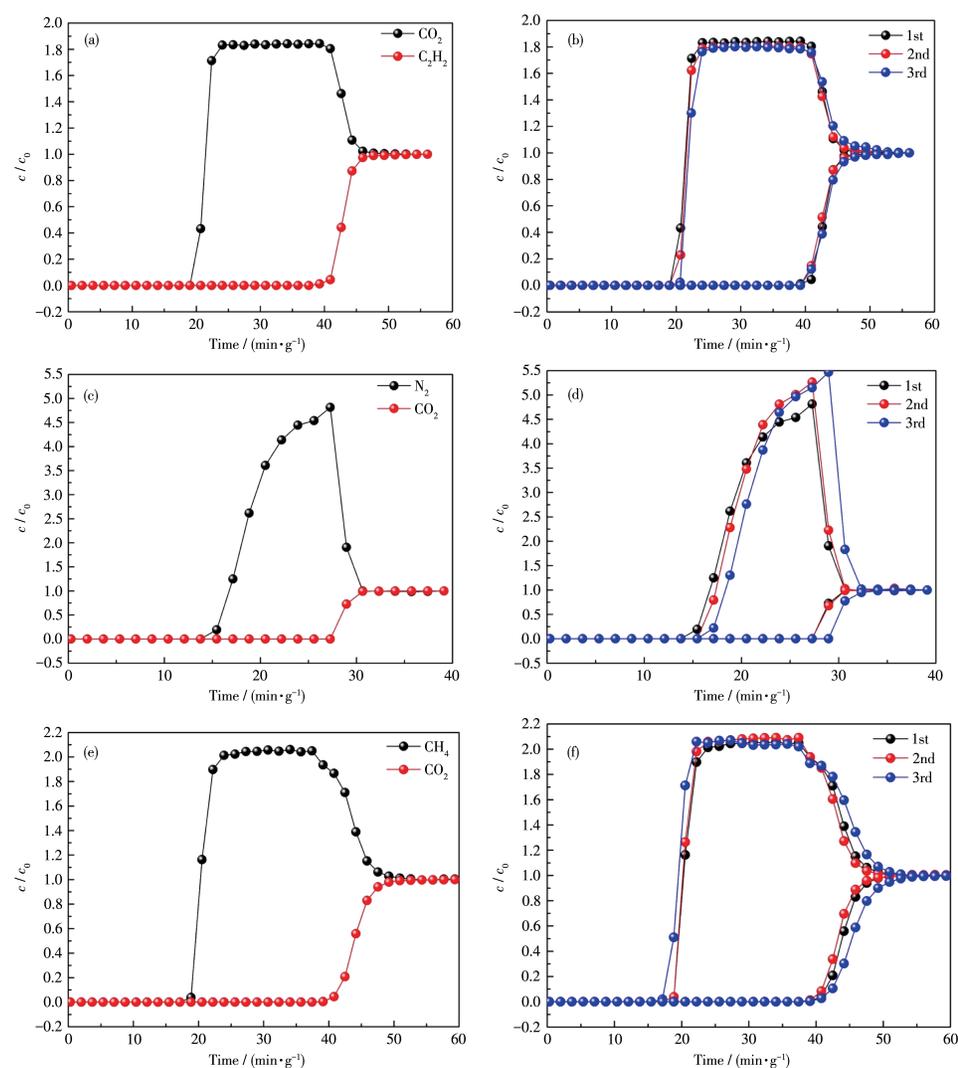


图5 **FJI-H37**在298 K时对不同混合气体的突破曲线:(a) C₂H₂/CO₂(50:50);(b) C₂H₂/CO₂(50:50)的三次循环试验;

(c) CO₂/N₂(15:85);(d) CO₂/N₂(15:85)的三次循环试验;(e) CO₂/CH₄(50:50);(f) CO₂/CH₄(50:50)的三次循环试验

Fig.5 Breakthrough curves of **FJI-H37** to various gas mixtures at 298 K: (a) C₂H₂/CO₂(50:50); (b) three cycles of breakthrough experiments of C₂H₂/CO₂(50:50); (c) CO₂/N₂(15:85); (d) three cycles of breakthrough experiments of CO₂/N₂(15:85); (e) CO₂/CH₄(50:50); (f) three cycles of breakthrough experiments of CO₂/CH₄(50:50)

更快地突破固定床($16.9 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 为了便于比较, 该时间已换算成每克样品的有效分离时间), 而 C_2H_2 则需要 $36.5 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 其对 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2(50:50)$ 的分离时间约为 $19.6 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 这表明 **FJI-H37** 对 C_2H_2 的捕获能力为 $1743 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如图 5c 和图 5e 所示, **FJI-H37** 也可以从 $\text{CO}_2/\text{N}_2(15:85)$ 和 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(50:50)$ 混合气体中选择性捕获二氧化碳。对于 $\text{CO}_2/\text{N}_2(15:85)$ 混合气体, N_2 气体突破固定床的时间约为 $12.2 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CO_2 气体通过固定床则需要更长的 $24.3 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对于 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(50:50)$ 混合气体, CH_4 气体通过固定床仅需 $15.3 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CO_2 气体需要 $34.8 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 。**FJI-H37** 对 $\text{CO}_2/\text{N}_2(15:85)$ 的分离时间约为 $12.1 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$, 对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(50:50)$ 的分离时间为 $19.5 \text{ min} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这意味着 **FJI-H37** 对这 2 种气体混合物中的二氧化碳的捕获能力分别为 $108 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1740 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。进一步研究发现, **FJI-H37** 的气体分离能力在循环突破实验中没有降低(图 5b、5d、5f), 表明 **FJI-H37** 具有良好的循环稳定性。总之, 突破实验进一步证实了 **FJI-H37** 确实可以用于粗乙炔的提纯及烟道气和沼气中的二氧化碳的选择性捕获。

3 结 论

利用四臂配体 H_2DTBDA 和硝酸钴通过溶剂热反应成功制备了一个结构新颖的金属有机骨架 **FJI-H37**。它不仅具有 0.69 nm 的极性微孔, 而且具有优异的热稳定性和有机溶剂容忍性。气体吸附测试表明 **FJI-H37** 不仅能从 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2(50:50)$ 混合气中选择性捕获 C_2H_2 , 还可以从 $\text{CO}_2/\text{N}_2(15:85)$ 和 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(50:50)$ 混合气中选择性捕获 CO_2 ; 固定床突破实验进一步证实了其高效的气体分离能力。该工作为设计和合成能实现高效气体分离的金属有机骨架提供了一种有用的策略。

参考文献:

- [1] Lin R B, Xiang S C, Xing H B, Zhou W, Chen B L. Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *378*:87-103
- [2] Granada A, Karra S B, Senkan S M. Conversion of CH_4 into C_2H_2 and C_2H_4 by the chlorine-catalyzed oxidative-pyrolysis (CCOP) process. 1. Oxidative pyrolysis of CH_3Cl . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, *26*(9):1901-1905
- [3] Reid C R, Thomas K M. Adsorption kinetics and size exclusion properties of probe molecules for the selective porosity in a carbon molecular sieve used for air separation. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*(43):10619-10629
- [4] Ding M L, Flaig R W, Jiang H L, Yaghi O M. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(10):2783-2828
- [5] Lee C K, Liu S S, Juang L C, Wang C C, Lin K S, Lyu M D. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *147*(3):997-1005
- [6] Yousef A M, El-Maghlany W M, Eldrainy Y A, Attia A. Low-temperature distillation process for CO_2/CH_4 separation: A study for avoiding CO_2 freeze-out. *J. Heat Transf.-Trans. ASME*, **2018**, *140*(4):042001
- [7] Li L B, Lin R B, Krishna R, Li H, Xiang S C, Wu H, Li J P, Zhou W, Chen B L. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science*, **2018**, *362*(6413):443-446
- [8] Cui W G, Hu T L, Bu X H. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons. *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(3):1806445
- [9] Wang T, Lin E, Peng Y L, Chen Y, Cheng P, Zhang Z J. Rational design and synthesis of ultramicroporous metal-organic frameworks for gas separation. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *423*:213485
- [10] Herm Z R, Bloch E D, Long J R. Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks. *Chem. Mat.*, **2014**, *26*(1):323-338
- [11] Getman R B, Bae Y S, Wilmer C E, Snurr R Q. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2):703-723
- [12] Shu Y, Ye Q Y, Dai T, Xu Q, Hu X Y. Encapsulation of luminescent guests to construct luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing. *ACS Sens.*, **2021**, *6*(3):641-658
- [13] Suresh K, Matzger A J. Enhanced drug delivery by dissolution of amorphous drug encapsulated in a water unstable metal-organic framework(MOF). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(47):16790-16794
- [14] Kreno L E, Leong K, Farha O K, Allendorf M, Van Duyne R P, Hupp J T. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2):1105-1125
- [15] Shi Z Q, Ji N N, Wang M H, Li G. A comparative study of proton conduction between a 2D zinc(II) MOF and its corresponding organic ligand. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*(7):4781-4789
- [16] 赵敏, 吴栋, 江飞龙, 陈其辉, 洪茂椿. 基于半刚性配体的柔性超微孔金属有机骨架的合成及其尺度选择性二氧化碳捕获. *无机化学学报*, **2022**, *38*(12):2459-2468
- [17] ZHAO M, WU D, JIANG F L, CHEN Q H, HONG M C. A flexible ultramicroporous metal-organic framework for size-selective carbon dioxide capture constructed from a semirigid ligand. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**, *38*(12):2459-2468
- [18] Wu D, Zhou K, Tian J Y, Liu C P, Jiang F L, Yuan D Q, Chen Q H, Hong M C. A tubular luminescent framework: Precise decoding of nitroaniline isomers and quantitative detection of traces of benzaldehyde in benzyl alcohol. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*(29):9828-9835
- [19] Wu D, Zhou K, Tian J D, Liu C P, Tian J Y, Jiang F L, Yuan D Q, Zhang J, Chen Q H, Hong M C. Induction of chirality in a metal-organic framework built from achiral precursors. *Angew. Chem. Int.*

- Ed.*, **2021**,**60**(6):3087-3094
- [19] Tian J Y, Shi C D, Xiao C, Jiang F L, Yuan D Q, Chen Q H, Hong M C. Introduction of flexibility into a metal-organic framework to promote Hg(II) capture through adaptive deformation. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**(24):18264-18275
- [20] Zhang C, Luo Y X, Li Y, Zhao B Y, Yang Z X, Li X T, Duan J G, Zhao Y G, Lin Z H, Huang W. Ligand-directed dimensionality control over Zr-based metal-organic materials: From an extended framework to a discrete metal-organic cage and macrocycle. *Cryst. Growth Des.*, **2022**,**22**(11):6384-6389
- [21] Yu J, Zhang J, Zhang P, Wang Y, Li S N, Zhai Q G. Controllable inverse C₂H₂/CO₂ separation in ultra-stable Zn-organic frameworks for efficient removal of trace CO₂ from acetylene. *J. Mater. Chem. A*, **2022**,**10**(44):23630-23638
- [22] Wang J W, Fan S C, Li H P, Bu X H, Xue Y Y, Zhai Q G. De-linker-enabled exceptional volumetric acetylene storage capacity and benchmark C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/CO₂ separations in metal-organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**,**62**(10):e202217839
- [23] Nian M J, Ge K, Zhao J X, Shen Y B, Duan Y F, Wu Y X, Duan J G. Orienting of metal-organic framework nanosheets into continuous membranes for fast hydrogen permeation. *J. Membr. Sci.*, **2023**,**672**: 121447
- [24] Li S Y, Yan X, Lei J, Ji W J, Fan S C, Zhang P, Zhai Q G. High-performance turn-on fluorescent metal-organic framework for detecting trace water in organic solvents based on the excited-state intramolecular proton transfer mechanism. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**,**14**(50):55997-56006
- [25] Tian J D, Chen Q H, Jiang F L, Yuan D Q, Hong M C. Optimizing acetylene sorption through induced-fit transformations in a chemically stable microporous framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**,**62**(7): e202215253
- [26] Wu D, Liu C P, Tian J Y, Jiang F L, Yuan D Q, Chen Q H, Hong M C. Acid-base-resistant metal-organic framework for size-selective carbon dioxide capture. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**(18):13542-13550
- [27] Yang L Z, Yan L T, Wang Y, Liu Z, He J X, Fu Q J, Liu D D, Gu X, Dai P C, Li L J, Zhao X B. Adsorption site selective occupation strategy within a metal-organic framework for highly efficient sieving acetylene from carbon dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**,**60**(9): 4570-4574
- [28] Scott H S, Shivanna M, Bajpai A, Madden D G, Chen K J, Pham T, Forrest K A, Hogan A, Space B, Perry J J, Zaworotko M J. Highly selective separation of C₂H₂ from CO₂ by a new dichromate-based hybrid ultramicroporous material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(39):33395-33400
- [29] Guo Z Y, Yan D, Wang H L, Tesfagaber D, Li X L, Chen Y S, Huang W Y, Chen B L. A three-dimensional microporous metal-metalloporphyrin framework. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(1):200-204
- [30] Liu S, Dong Q B, Wang D Q, Wang Y, Wang H J, Huang Y H, Wang S N, Liu L T, Duan J G. Interplay of tri- and bidentate linkers to evolve micropore environment in a family of quasi-3D and 3D porous coordination polymers for highly selective CO₂ capture. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(23):16241-16249
- [31] Fu X P, Wang Y L, Zhang X F, Krishna R, He C T, Liu Q Y, Chen B L. Collaborative pore partition and pore surface fluorination within a metal-organic framework for high-performance C₂H₂/CO₂ separation. *Chem. Eng. J.*, **2022**,**432**:134433
- [32] Chang G G, Li B, Wang H L, Hu T L, Bao Z B, Chen B L. Control of interpenetration in a microporous metal-organic framework for significantly enhanced C₂H₂/CO₂ separation at room temperature. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(17):3494-3496
- [33] Li N, Chang Z, Huang H L, Feng R, He W W, Zhong M, Madden D G, Zaworotko M J, Bu X H. Specific K⁺ binding sites as CO₂ traps in a porous MOF for enhanced CO₂ selective sorption. *Small*, **2019**,**15** (22):e1900426
- [34] Zhang D S, Zhang Y Z, Zhang X L, Wang F, Zhang J, Hu H, Gao J, Yan H, Liu H L, Ma H Y, Geng L L, Li Y W. Nanocage-based porous metal-organic frameworks constructed from icosahedrons and tetrahedrons for selective gas adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(22):20104-20109
- [35] Liang L F, Liu C P, Jiang F L, Chen Q H, Zhang L J, Xue H, Jiang H L, Qian J J, Yuan D Q, Hong M C. Carbon dioxide capture and conversion by an acid-base resistant metal-organic framework. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:1233
- [36] Humby J D, Benson O, Smith G L, Argent S P, da Silva I, Cheng Y, Rudic S, Manuel P, Frogley M D, Cinque G, Saunders L K, Vitorica-Yrezabal I J, Whitehead G F S, Easun T L, Lewis W, Blake A J, Ramirez-Cuesta A J, Yang S, Schroder M. Host-guest selectivity in a series of isoreticular metal-organic frameworks: Observation of acetylene-to-alkyne and carbon dioxide-to-amide interactions. *Chem. Sci.*, **2019**,**10**(4):1098-1106
- [37] Song X H, Zhang M X, Duan J G, Bai J F. Constructing and finely tuning the CO₂ traps of stable and various-pore-containing MOFs towards highly selective CO₂ capture. *Chem. Commun.*, **2019**,**55**(24): 3477-3480
- [38] Yu M H, Zhang P, Feng R, Yao Z Q, Yu Y C, Hu T L, Bu X H. Construction of a multi-cage-based MOF with a unique network for efficient CO₂ capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(31):26177-26183
- [39] Zhang J W, Qu P, Hu M C, Li S N, Jiang Y C, Zhai Q G. Topology-guided design for Sc-soc-MOFs and their enhanced storage and separation for CO₂ and C₂-hydrocarbons. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(24): 16792-16799