

# 柱撑型金属有机框架材料对氙氪吸附分离的研究

胡为壹

桂林莱茵生物有限公司, 广西 桂林

收稿日期: 2024年10月12日; 录用日期: 2024年11月6日; 发布日期: 2024年11月18日

## 摘要

文章通过研究MOF材料的Xe/Kr混合气体分离领域已发表的文献内容, 合成了两种微孔DMOF吸附材料Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>和Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>, 并对这两种DMOF材料进行了X射线粉末衍射表征、傅里叶红外光谱分析等基础表征检测, 以表征这两种材料的基本物化性质。随后通过Xe/Kr单组分吸附实验, 研究了两种材料对Xe/Kr的吸附分离性能。其中, Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>在298 K, 1.0 bar和298 K, 0.2 bar下Xe吸附量分别为3.06 mmol/g和1.01 mmol/g, 而Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>在298 K, 1.0 bar和298 K, 0.2 bar下Xe吸附量分别为3.41 mmol/g和0.91 mmol/g。同时, 测定并计算了两种DMOF材料的IAST选择性, 验证了它们的Xe/Kr选择性吸附能力。

## 关键词

MOFs, Xe, Kr, 稀有气体, 气体吸附与分离

# Study on the Adsorption and Separation of Xenon and Krypton by Pillared Metal-Organic Framework Materials

Weiye Hu

Guilin Layn Natural Ingredients Corp., Guilin Guangxi

Received: Oct. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2024; published: Nov. 18<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In this paper, by studying the published literature in the field of Xe/Kr mixed gas separation of MOF

materials, two microporous DMOF adsorption materials Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> and Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> were synthesized, and the two DMOF materials were characterized by X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and other basic characterization tests were used to characterize the basic physical and chemical properties of the two materials, and then through the Xe/Kr single component adsorption experiment, the adsorption and separation performance of the two materials on Xe/Kr was studied. Among them, the Xe adsorption capacities of Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> at 298 K, 1.0 bar, and 298 K, 0.2 bar were 3.06 mmol/g and 1.01 mmol/g, respectively, while the Xe adsorption capacities of Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> at 298 K, 1.0 bar and 298 K, 0.2 bar were 3.41 mmol/g and 0.91 mmol/g, respectively. At the same time, the IAST selectivity of the two DMOF materials was measured and calculated, and their Xe/Kr selective adsorption capacity was verified.

## Keywords

MOFs, Xe, Kr, Noble Gases, Gas Adsorption and Separation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在过去的十几年里, 大量拥有优异吸附性能的 MOF 材料被报道从世界各地的研究者手中合成出来。同时这些 MOF 材料又因为其自身高度可修饰的特性使得通过进一步特化 MOF 材料以满足不同吸附需求的行为成为可能, 为此人们提出了不同的策略, 如构建柔性结构、引入开放金属位点(Open Metal Sites, OMS)、功能化有机配体等。

基于以上各种策略的尝试, MOF 材料作为优秀的吸附介质已经在 H<sub>2</sub> [1] [2]、CO<sub>2</sub> [3] [4]、CH<sub>4</sub> [5] [6] 等气体的吸附和储存领域取得了重要进展, 但是关于 MOF 材料对惰性气体的吸附性能研究仍然十分稀少。2006 年 Mueller [7] 等人在探索 MOF 材料工业应用的研究当中发现, MOF 材料在稀有气体 Xe/Kr 吸附能力上的差异, 随后首次研究了 MOF-5、HKUST-1 等材料吸附分离 Xe/Kr 的可行性, 测试的结果表明在 328 K、4 MPa 条件下, HKUST-1 的 Xe 吸附容量是相同条件下商用活性炭 AC40 吸附容量的 2 倍, 该研究初步展现了 MOF 材料在 Xe/Kr 吸附分离领域的研究潜力。2011 年 Thallapally 的课题组[8]分别测试了常温常压下 MOF-5 和 NiDOBDC 的 Xe/Kr 吸附性能, 对比研究后发现相较于没有 OMS 的 MOF-5, 材料孔道中拥有大量 OMS 的 NiDOBDC 与 Xe 之间有着更强的相互作用从而有效提高了材料的 Xe/Kr 选择性。在现在的研究中研究人员通常通过两种策略来有效提高 MOF 材料的 Xe/Kr 分离能力: (1) 增强限域效应; (2) 优化极化环境。

近年来, 结合大数据技术的飞速进步, 将机器学习、大数据模拟等技术与 MOF 材料的结构设计和筛选相结合[9]-[12], 使得 MOF 材料的稀有气体吸附分离领域得到大力发展。

## 2. DMOF 材料对稀有气体 Xe/Kr 的吸附分离

### 2.1. 实验试剂及仪器

#### 2.1.1. 实验试剂

本论文实验部分中使用到的化学试剂和主要原材料均通过合规生产厂家或化学经销商处订购并使用, 具体的试剂名称、规格和来源见表 1。实验设备的名称和型号见表 2。

**Table 1.** Specifications and sources of the reagents used in experiments**表 1.** 实验中使用试剂的规格和来源

| 试剂名称              | 化学式                      | 规格或纯度  | 来源          |
|-------------------|--------------------------|--------|-------------|
| 六水合硝酸锌            | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 分析纯    | 阿拉丁生化科技有限公司 |
| 1,4-二氮杂环[2.2.2]辛烷 | $C_6H_{12}N_2$           | 分析纯    | 毕得医药科技有限公司  |
| 2,5-二溴对苯二甲酸       | $C_8H_4Br_2O_4$          | 分析纯    | 毕得医药科技有限公司  |
| 2,5-二氯对苯二甲酸       | $C_8H_4Cl_2O_4$          | 分析纯    | 毕得医药科技有限公司  |
| N,N-二甲基甲酰胺        | $C_3H_7NO$               | 分析纯    | 安耐吉化学       |
| 甲醇                | $CH_3OH$                 | 分析纯    | 广州化学试剂厂     |
| 去离子水              | $H_2O$                   | -      | 自制          |
| 氮气                | $N_2$                    | 99.99% | 佛山睦来气体有限公司  |
| 氙气                | $Xe$                     | 99.99% | 佛山睦来气体有限公司  |
| 氪气                | $Kr$                     | 99.99% | 佛山睦来气体有限公司  |
| 氦气                | $He$                     | 99.99% | 佛山睦来气体有限公司  |

### 2.1.2. 实验仪器

**Table 2.** Names and type of the experimental facility**表 2.** 实验设备的名称和型号

| 仪器名称       | 型号             | 生产厂家            |
|------------|----------------|-----------------|
| X 射线衍射仪    | Miniflex600 X  | 日本理学公司          |
| 比表面积及微孔分析仪 | BSD-PM         | 贝士德仪器科技(北京)有限公司 |
| 气体吸附分析仪    | QUDRASORB evo  | 美国安东帕康塔仪器公司     |
| 气相色谱仪      | GC9790II       | 浙江福立分析仪器有限公司    |
| 真空和流动脱气装置  | FloVac         | 美国康塔仪器公司        |
| 红外光谱仪      | Frontier       | 美国珀金埃尔默股份有限公司   |
| 核磁共振谱仪     | AVANCE III 400 | 德国布鲁克科技有限公司     |
| 通用干燥箱      | UN55plus       | 德国美墨尔特公司        |
| 电子天平       | ME104/02       | 瑞士梅特勒托利多集团      |
| 超声波清洗器     | KQ-100DE       | 昆山市超声仪器有限公司     |

## 2.2. 实验部分

### 2.2.1. Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的制备

(1) Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 合成借鉴过往文献中的合成方法[13]。具体操作如下：使用 DMF (20 mL) 溶剂溶解 1 mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、1 mmol DBrTPA 和 0.5 mmol DABCO，然后超声处理 15 min 保证反应物完全反应，反应完成后在预设温度为 120℃ 烤箱中干燥 24 h，收集反应器中的产物并使用甲醇溶剂洗涤。使用甲醇溶液进行溶剂交换，然后使用烤箱干燥处理。

(2) Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 具体的合成过程如下：将 0.5 mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.5 mmol DCITPA 加入 12.5 mL DMF 溶液中，再加入 0.8 mmol DABCO，混合均匀得到黄色凝胶，然后用具有良好孔隙率的烧结圆盘过

滤器，过滤该凝胶并将得到的溶液转移至反应器当中。将反应器放入预设温度为 120°C 的烤箱中加热 24 h，待反应混合物冷却至室温，收集产品并用 DMF 洗涤 3 次，最后使用甲醇作交换溶剂进行溶剂交换。

### 2.2.2. Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的基础性质表征

(1) 傅里叶红外光谱(FT-IR): 将烘箱中经过干燥处理的 KBr 置于研钵，再加入约 10% 质量的样品并充分研磨烘干，压片后采用 PerkinElmer 公司 Frontier 傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 表征实验，温度为 40°C，测试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

(2) 粉末 X 射线衍射(PXRD): 用滴管吸取少量样品平铺在测试硅片上，吸干多余的液体后使用 X 射线粉末衍射仪进行表征实验。

测试条件为: Cu 靶光源( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )，电压设定 40 kV，电流设定 30 mA，温度设定 25°C，扫描角度选择  $2\theta = 3^\circ \sim 50^\circ$ ，扫描速率设定 10°/min。

(3) N<sub>2</sub> 吸脱附等温线的测定: 通过测定样品材料在 77 K 条件下 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线可以进一步计算得出样品相关孔道结构参数。

### 2.2.3. DMOF 材料对 Xe/Kr 的吸附性实验

对两种合成 DMOF 材料进行吸附性能的探究是本实验的重点之一，在该实验当中使用了北京贝士德公司生产的 BSD-PM 型高性能比表面积及微孔分析仪，分别测定了 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 两种材料在 277 K 和 298 K 下对 Xe 和 Kr 的单组分吸附测试。

样品前处理: 使用甲醇溶剂对样品材料进行三次溶剂交换，之后称取 0.2 g 已经进行过溶剂交换的样品中控脱气处理 4~6 h，之后用吸附管装取脱气处理之后的样品活化处理 12 h (100°C)，活化处理后得到可以直接用于单组分吸附的样品。

测试条件设置: 压力范围为 0.0~1.0 bar，测试气体 Xe、Kr (纯度 99.99% 以上)，温度设定为 273 K、298 K。

## 3. 结果与讨论

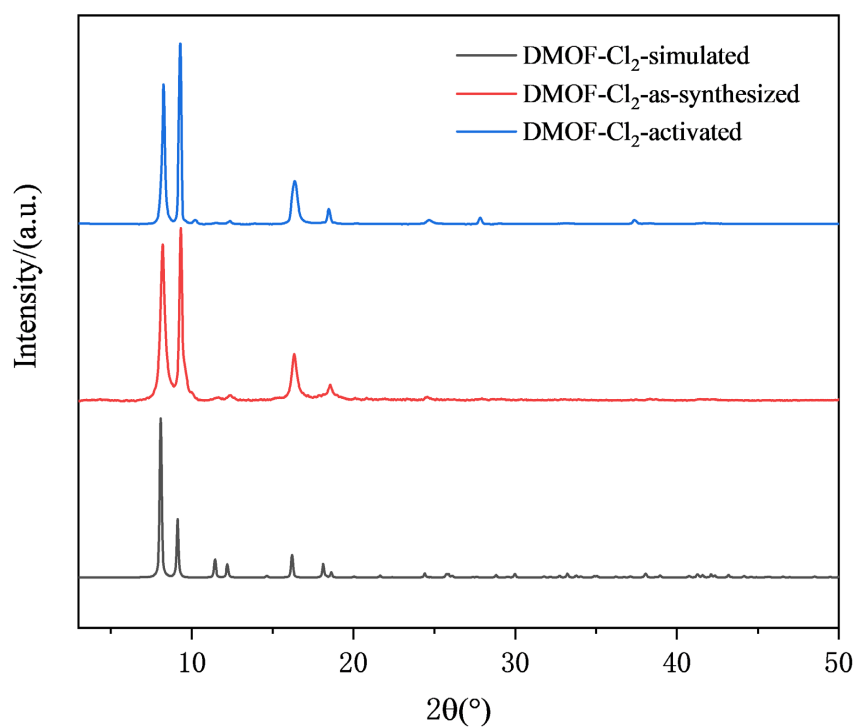
### 3.1. DMOF 材料表征

#### 3.1.1. DMOF 材料 X 射线粉末衍射表征

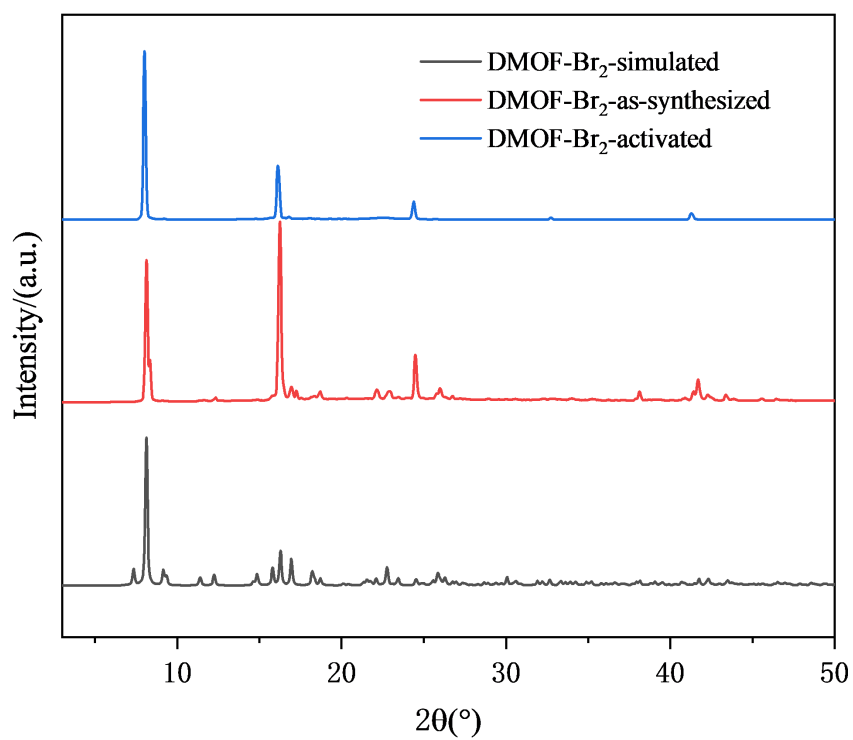
通过日本 Rigaku 公司的 Miniflex600 型号常温粉末 X 射线衍射仪表征了 DMOF 材料的相纯度。Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的样品进行 X 射线粉末衍射谱图以及通过 Mercury 软件对 cif 文分析得到的模拟图像见图 1、图 2。将实际制得的样品 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 进行 X 射线粉末衍射得到的谱图与模拟得到的谱图进行比较，可观察到样品谱图在  $2\theta = 8.26^\circ, 9.28^\circ, 16.34^\circ, 18.48^\circ$  等位置有与模拟谱图相对应的明显特征峰，并且进一步比较发现没有多余的杂质峰出现，这一现象可以说明本实验成功合成了具有较高纯度的 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品。将实际制得的样品 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 进行 X 射线粉末衍射得到的谱图与模拟得到的谱图比较，可观察到样品谱图在  $2\theta = 8.00^\circ, 16.11^\circ, 24.42^\circ, 41.34^\circ$  等位置有与模拟谱图相对应的明显特征峰，并且进一步比较发现没有多余的杂质峰出现，这一现象可以说明本实验成功合成出了具有较高纯度的 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 样品。

#### 3.1.2. DMOF 材料 FT-IR 表征

利用美国 PerkinElmer 公司 Frontier 红外光谱仪测定了 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的 FT-IR 谱图。图 3 是两 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 两种样品的 FT-IR 图，从两个样品的红外谱图中均可以观察到明显的 1055 cm<sup>-1</sup> 特征峰，这对应了有机配体中 DABCO 的特征峰  $\nu(\text{NC}_3)$ 。这一现象进一步证明了合成的两个样品为目标化合物。



**Figure 1.** PXRD pattern of Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>  
**图 1.** Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的 PXRD 图谱



**Figure 2.** PXRD pattern of Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>  
**图 2.** Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的 PXRD 图谱

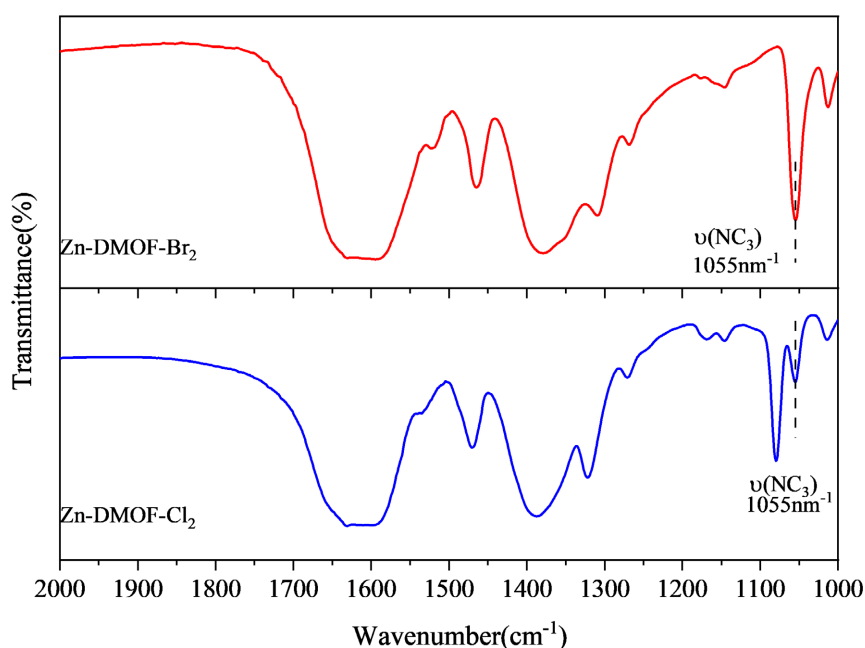


Figure 3. FT-IR patterns of Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>, Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>  
图 3. 两种 DMOF 材料的 FT-IR 谱图

## 3.2. DMOF 材料吸附性能

### 3.2.1. DMOF 材料 N<sub>2</sub> 吸附及永久空隙率的建立

Brunauer-Emmett-Teller (BET)法是目前应用最广泛的多孔材料表面积计算方法。通过 BET 方程，即公式(1)，可以对 DMOF 材料的表面积及和孔径分布进行分析。

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

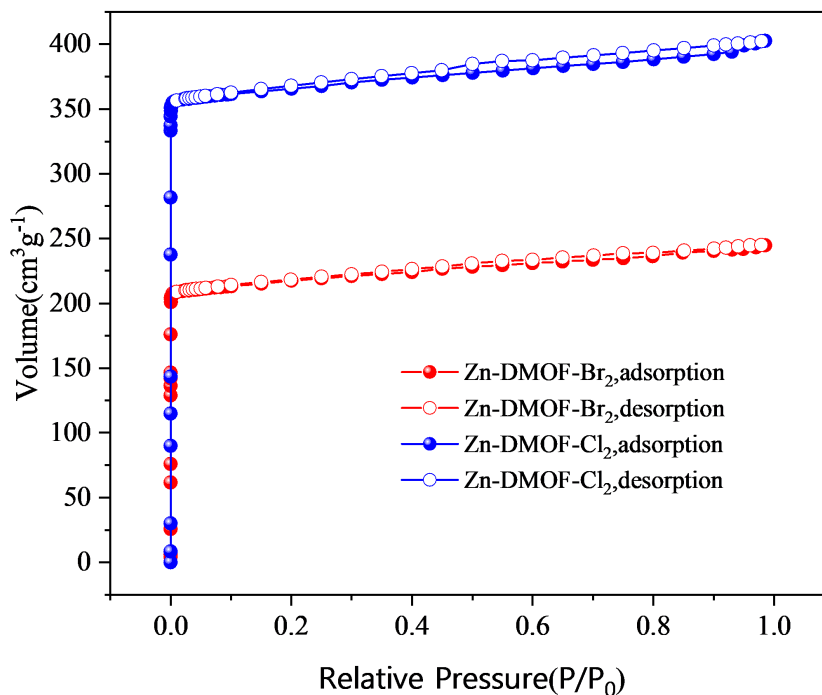
其中  $P_0$  为吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压， $P$  为 77 K 下吸附质的平衡吸附压， $W$  是相对压力为  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  时的吸附质质量， $W_m$  是单分子层饱和吸附量， $C$  为与材料吸附特性相关的 BET 吸附常数。

通过 77 K 下 N<sub>2</sub> 的吸脱附等温线数据可以拟合、计算得到 DMOF 材料的 BET 比表面积、孔径分布以及孔体积。BET 方程通过一致性准则选取 5 个符合要求的点，代入 BET 方程拟合得到直线的截距和斜率即是方程式(1)中的  $W_m$  和  $C$  值。之后再通过进一步的计算处理得到比表面积结果。

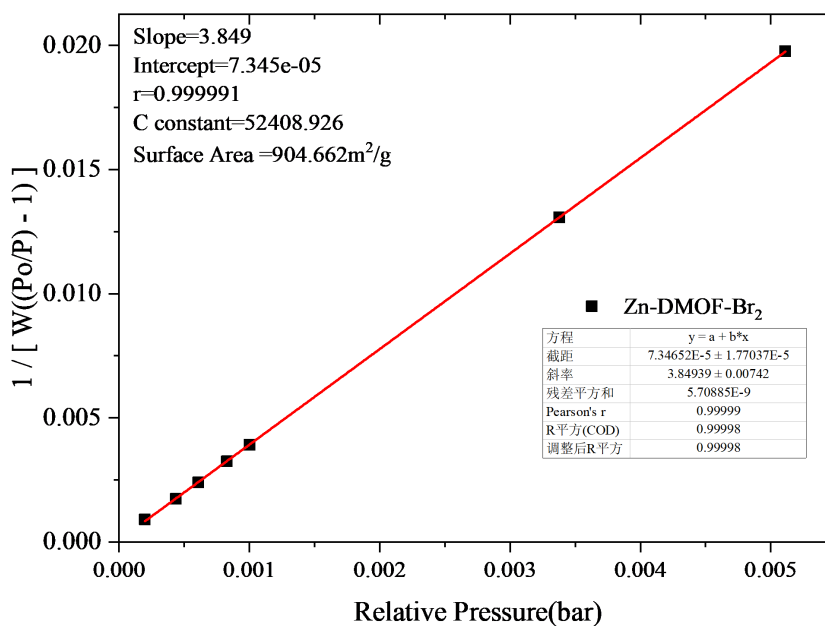
为了研究 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品孔径结构和比表面积，分析处理了 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品在 77 K 条件下的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线(图 4)。Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品在 77 K 氮气环境下，在  $P/P_0$  较低时吸附量呈现出急剧上升并到达饱和吸附状态，这是典型的 Langmuir I 型等温线，这一结果表明了合成的两种 DMOF 样品均为微孔固体吸附材料。其中 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品在 77 K 最大 N<sub>2</sub> 吸附量分别为 244.67 cm<sup>3</sup>/g 和 402.70 cm<sup>3</sup>/g。

将 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品在 77 K 条件下的 N<sub>2</sub> 吸附数据代入到 BET 法汇总中可获得  $W_m$  和  $C$  值，进一步拟合计算可得 DMOF 样品 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的比表面积分别为 904.66 m<sup>2</sup>/g

(图 5)、1543.24 m<sup>2</sup>/g (图 6), 孔体积分别为 0.38 cm<sup>3</sup>/g、0.62 cm<sup>3</sup>/g。同时, 通过 DFT 方法可以拟合得到 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的孔径分别为 6.66 Å、6.14 Å (图 7)。Xe 原子直径约为 4.05 Å, Kr 原子直径为 3.66 Å, 通过比较表明这些 DMOF 样品可以容纳 Xe、Kr 原子。两种 DMOF 材料孔结构参数表 3。



**Figure 4.** N<sub>2</sub> sorption isotherms at 77 K of Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> (red) and Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> (blue)  
**图 4.** 77 K 条件下 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> (红色)和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> (蓝色)的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线



**Figure 5.** The specific surface area of Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> calculated by BET method  
**图 5.** 通过 BET 方法拟合计算得到的 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 比表面积

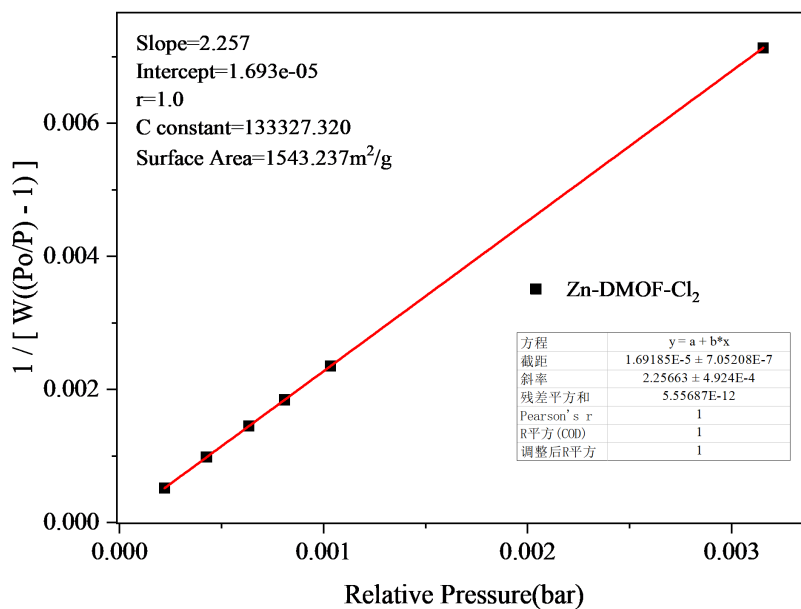


Figure 6. The specific surface area of Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> calculated by BET method  
 图 6. 通过 BET 方法拟合计算得到的 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 比表面积

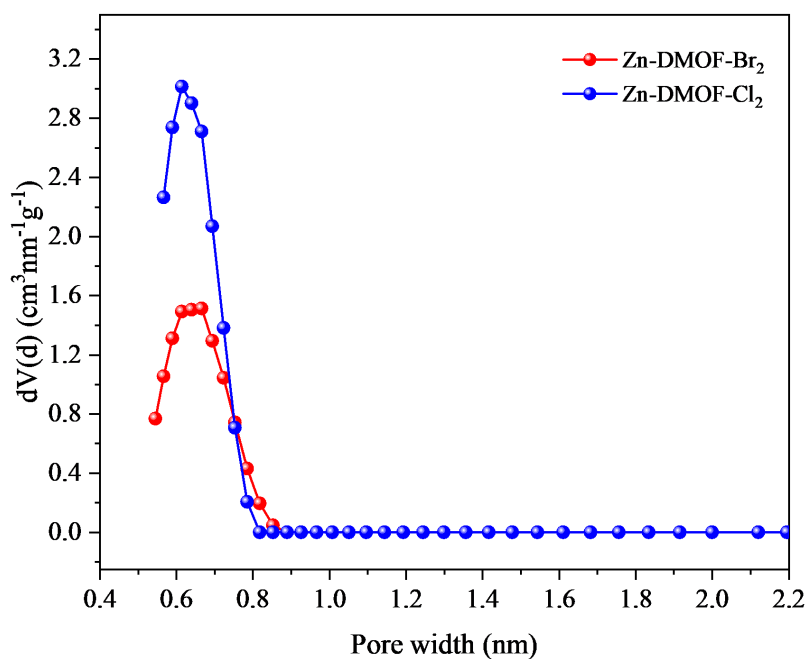


Figure 7. The pore size distribution of Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> and Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>  
 图 7. 拟合得到的 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>、Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的孔径分布谱图

Table 3. Two types of DMOF material pore structure parameters

表 3. 两种 DMOF 材料孔结构参数

| 样品                      | SBET (m <sup>2</sup> /g) | Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g) | Pore Size by DFT (Å) |
|-------------------------|--------------------------|--|----------------------|
| Zn-DMOF-Cl <sub>2</sub> | 1543.24                  | 0.62                                   | 6.14                 |
| Zn-DMOF-Br <sub>2</sub> | 904.67                   | 0.38                                   | 6.66                 |



### 3.2.2. DMOF 材料 Xe、Kr 稀有气体单组分气体吸附测试

通过对两种样品做 77 K 下  $N_2$  吸附得到的数据以及 BET 拟合结果可以表明, 两种样品材料都具有良好的比表面积, 以及可以吸附 Xe、Kr 气体的孔径条件, 在此基础上, 完成了这两种 DMOF 材料 273 K 以及 298 K 条件下对 Xe、Kr 两种气体的单组分吸附测试。

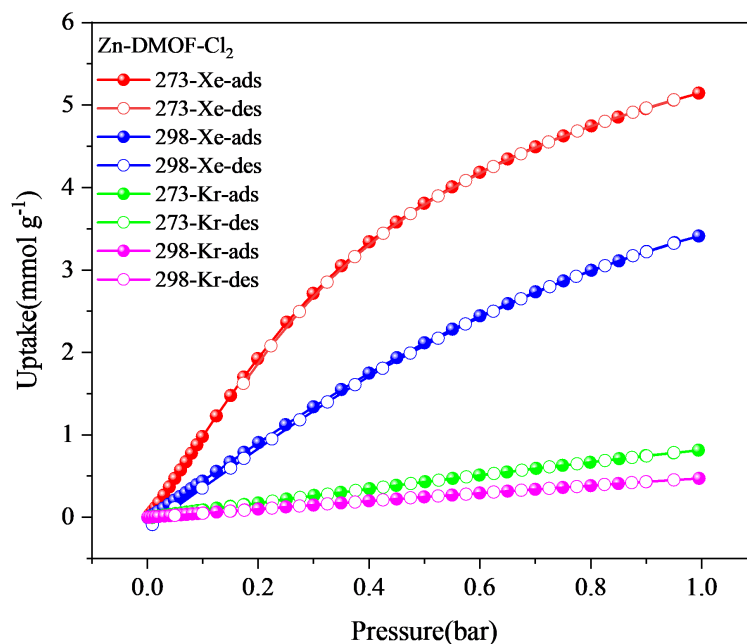


Figure 8. Adsorption isotherm for Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> at two different temperatures  
图 8. Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 在两个不同温度下的吸附等温线

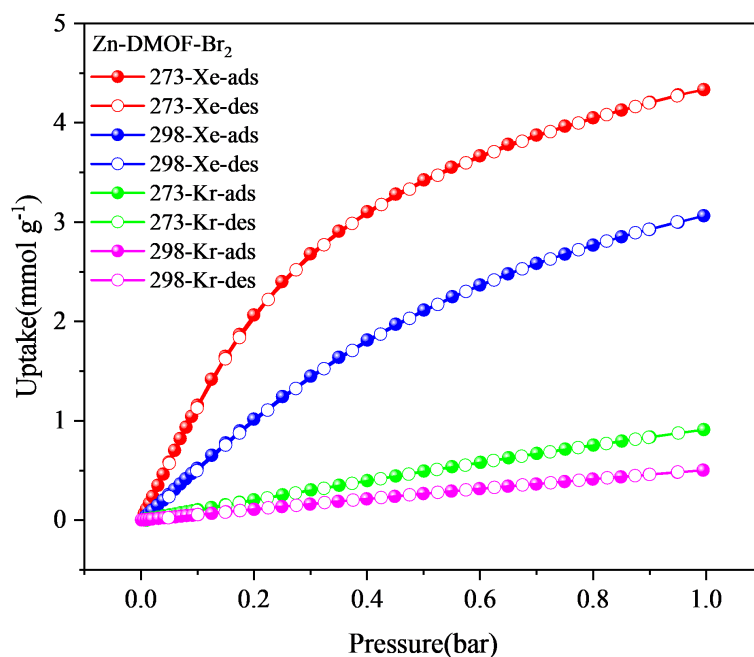


Figure 9. Adsorption isotherm for Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> at two different temperatures  
图 9. Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 在两个不同温度下的吸附等温线

图 8 和图 9 展示了 273 K 和 298 K 两种温度下 Xe、Kr 在 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>、Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 两种样品上的单组分吸附等温线。观察图像可知，在整个吸附过程中都保持着线性的快速上升。与此为对比的，在 Kr 的整个吸附过程中，吸附量表现出一个平缓的线性上升局势。而从温度变化的角度观察两种样品材料的吸附表现，均表现出吸附能力随温度的上升而略微下降，符合气体物理吸附规律。进一步比较在 273 K、1.0 bar 条件下两种 DMOF 样品材料对 Xe、Kr 的吸附能力可得吸收顺序：Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>-Xe (5.14 mmol/g) > Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>-Xe (4.33 mmol/g) > Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>-Kr (0.91 mmol/g) > Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub>-Kr (0.81 mmol/g)，在 298 K，1.0 bar 条件下两种 DMOF 材料也表现出同样的吸附量排列顺序。这一结果可以充分证明 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 样品对 Xe 的吸附能力要大于对 Kr 的吸附能力。

结合目前工业上处理 Xe/Kr 混合气体体积比为 v:v = 20:80 以及生产温度条件(298 K)，将合成的 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>、Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 在相应条件下以及最大吸附压力条件下的吸附量进行对比。如图 10 和图 11 所示，在 273 K，0.2 bar 条件下 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>、Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 对 Xe 的吸附量为 2.06 mmol/g、1.92 mmol/g，在 298 K，0.2 bar 条件下 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>、Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 对 Xe 的吸附量为 1.01 mmol/g、0.91 mmol/g，分别对比在 273 K、298 K，0.2 bar 条件下，两种 DMOF 样品材料对 Xe 气的吸附性能，可以发现在 273 K 下，两种样品对 Xe 的吸附性能均好于同等压力环境 298 K 下的吸附能力，同时横向对比同一温度下，两种不同材料的吸附能力，可以发现在 273 K、298 K 下 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 对 Xe 的吸附能力均好于同等温度条件下 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 对 Xe 的吸附能力。然而当压力到达 1.0 bar 的条件时，可以发现两种 DMOF 样品对 Xe 的吸附能力关系刚好相反，这是由于在 0.2 bar 条件下两种 DMOF 样品的孔容未达到饱和，因此在这一条件下最大吸附量由材料的极性决定，而孔体积的影响较小，而当压力条件到达 1.0 bar 时，可以使得材料孔容被完全填充，而 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的孔体积远大于 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>，因此在 1.0 bar 条件下 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的吸附量大于 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>，两种 DMOF 样品的 Xe 吸附能力均高于目前传统吸附材料，如 Ag@ZSM-5 沸石分子筛(1.2 mmol/g) [14]、活性炭(4.2 mmol/g) [15]、NaA [16]，在这之中活性炭的选择性又十分差，因此在 Xe/Kr 混合气体吸附中的应用远远不如本实验中合成的 DMOF 材料。

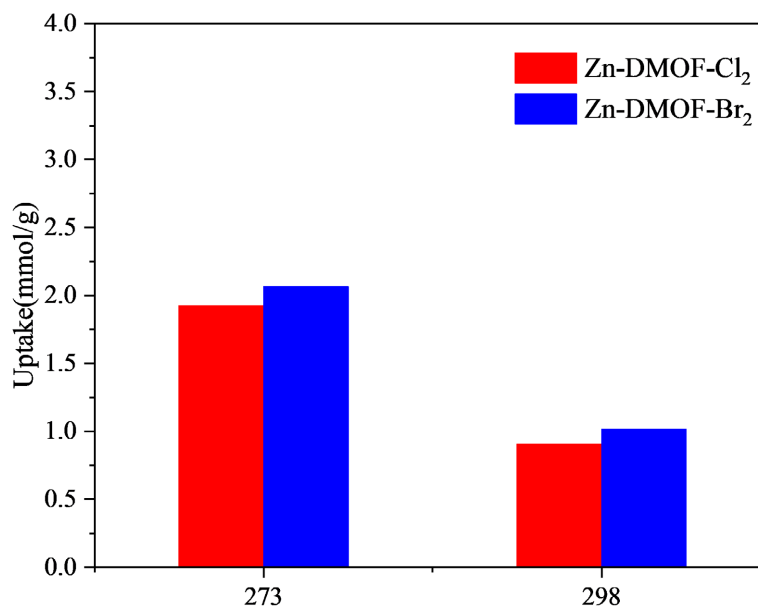
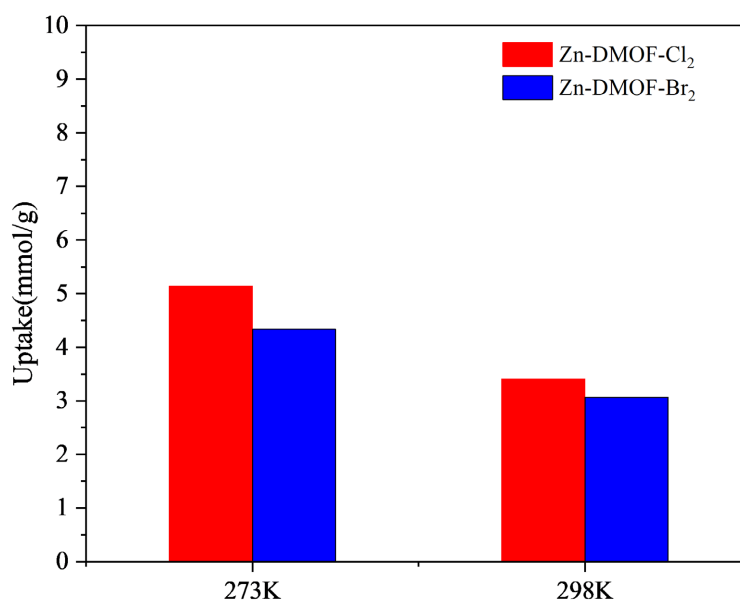


Figure 10. Comparison of Xe saturation adsorption capacity of two DMOF materials at 0.2 bar

图 10. 0.2 bar 条件下两种 DMOF 材料对 Xe 饱和吸附量对比



**Figure 11.** Comparison of Xe saturation adsorption capacity of two DMOF materials at 1.0 bar

**图 11.** 1.0 bar 条件下两种 DMOF 材料对 Xe 饱和吸附量对比

### 3.2.3. DMOF 材料对 Xe、Kr 的吸附选择性

IAST 吸附选择性是一种吸附剂吸附在混合气体中分离性能进行直观评价的重要参数。理想吸附溶液理论(IAST)通过用两种组分分别在多孔材料中的纯组分吸附等温线，来计算双组分气体分离的性能，该理论相对简单且可靠，并可以从单组分等温线预测多组分吸附行为。特别是，当它是用来预测材料的潜在选择性基于纯组分等温线的简单测量时[17]，IAST 预测的选择性与实测的选择性之间的误差在 10% 左右。

在本论文中，将 Xe、Kr 的吸附等温线通过单组分 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合：

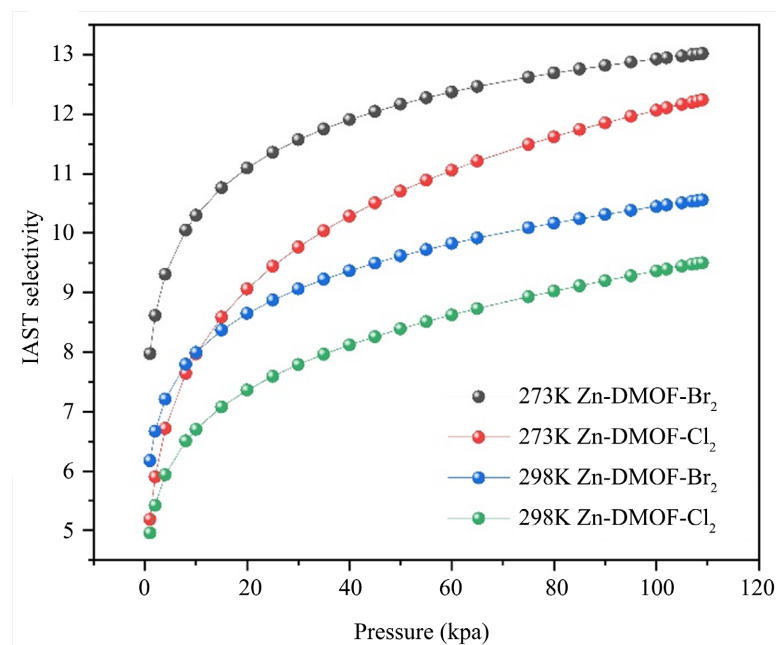
$$q = q_{sat} \frac{bp^v}{1+bp^v} \quad (2)$$

在方程式(2)中  $q$  代表平衡时吸附总量， $p$  代表了平衡压力， $q_{sat}$  代表了 Xe、Kr 单组分的饱和吸附量， $v$  代表了 Langmuir-Freundlich 非均匀常数，其意义是实际表面与理想均匀表面的差别。将 Langmuir-Freundlich 模型拟合与 IAST 吸附选择性方程(3)相结合可以预测吸附材料的吸附选择性：

$$S = \frac{Q_a y_b}{Q_b y_a} \quad (3)$$

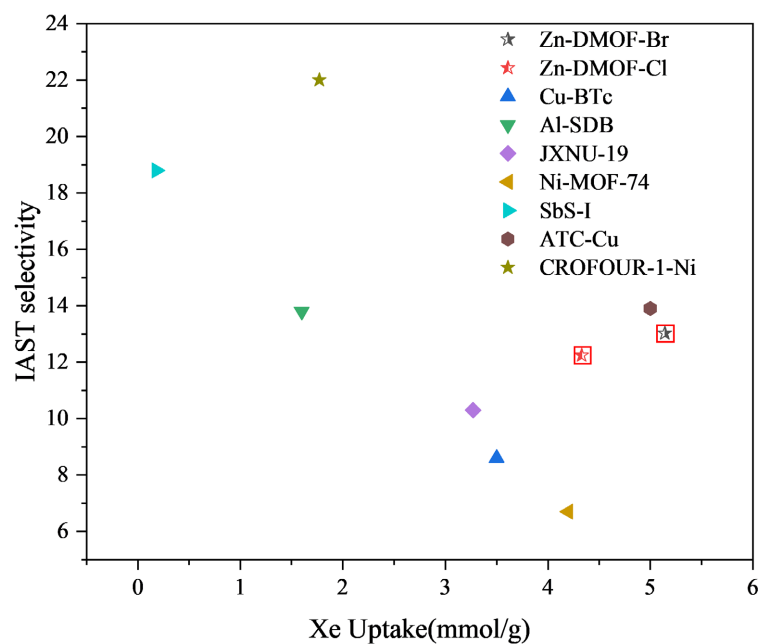
其中， $Q_a$  和  $Q_b$  分别表示不同吸附质组分  $a$  和  $b$  在吸附相的吸附量，而  $y_a$  和  $y_b$  则分别表示气相组分  $a$  和组分  $b$  的摩尔分数。为了使 IAST 选择性准确预测混合组分下 Xe/Kr 的吸附选择性，必须使用 Xe/Kr 单组分等温线与高  $R^2$  值(>0.9999)的二元 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合。图 12 展示了根据 IAST 的预测，两种 DMOF 样品在 Xe/Kr ( $v:v = 20:80$ )混合气体中分别在 273 K 和 298 K 下的吸附选择性。在相同温度条件下，整个压力范围内 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的吸附选择性高于 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的吸附选择性。对于同种样品材料，Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 在 273 K 的 IAST 选择性为 13.02，要高于 298 K 的 IAST 选择性 10.56，Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 在 273 K 的 IAST 选择性为 12.24，要高于 298 K 的 IAST 选择性 9.50。在一般工业应用下，Xe/Kr 吸附分离的温度为 298 K，因此在 298 K 下的 IAST 吸附选择性数据更有应用意义。在 298 K 下 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的 IAST 选择性为 10.56，而 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 的 IAST 吸附选择性为 9.50。同时在多种材料中进行吸附

容量与选择性的对比(图 13), 仍然可以发现两种样品材料在吸附容量和选择性上处于良好的衡量区域。上述结果均可以说明 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 两种 DMOF 材料可以作为良好的 Xe/Kr 吸附分离。在同等条件下, 对比其他的新型多孔吸附材料, 见表 4。



**Figure 12.** The adsorption selectivity of the two materials for Xe/Kr(v:v=20:80) at 273 K and 298 K was calculated by IAST

**图 12.** 通过 IAST 方法拟合计算得到在 273 K 和 298 K 检测条件下两种材料对 Xe/Kr (v:v = 20:80)的吸附选择性



**Figure 13.** Xe adsorption properties of MOFs

**图 13.** 多种 MOF 材料 Xe 吸附性能

**Table 4.** Xe adsorption data of MOF  
**表 4.** MOF 的 Xe 吸附数据

| 吸附剂                     | Xe 吸附量(mmol/g) | IAST  | 参考文献 |
|-------------------------|----------------|-------|------|
| Zn-DMOF-Br <sub>2</sub> | 5.14           | 13.02 | —    |
| Zn-DMOF-Cl <sub>2</sub> | 4.33           | 12.24 | —    |
| Cu-BTC                  | 3.5            | 8.6   | [18] |
| Al-SDB                  | 1.6            | 13.8  | [19] |
| JXNU-19                 | 3.27           | 10.3  | [20] |
| UIO-66(Zr)              | 1.58           | 6.7   | [21] |
| SbS-I                   | 0.18           | 18.8  | [22] |
| ATC-Cu                  | 5.0            | 13.9  | [23] |
| CROFOUR-1-Ni            | 1.77           | 22    | [24] |

#### 4. 结论与展望

本论文论述了成功合成两种 DMOF 材料(Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub>), 并且探究了这两种样品材料的基本表征以及 Xe/Kr 吸附分离性能。

通过 77 K 下 N<sub>2</sub> 吸附, 本文实验中合成的两种 DMOF 样品被证明具有良好的比表面积、孔容和孔径, 适合作为吸附材料应用。Xe、Kr 的单组分吸附测试表明了两种样品均对 Xe 有着高吸附能力。在 298 K, 1.0 bar 条件下, Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的 Xe 最大吸附容量可达 3.41 mmol/g、3.06 mmol/g。而在 298 K, 0.2 bar 的条件下, Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 的 Xe 最大吸附容量仍可达 0.91 mmol/g、1.01 mmol/g。这证明了两种 DMOF 材料优秀的 Xe、Kr 吸附能力。

通过 IAST 计算方法表明, 298 K 下 Zn-DMOF-Cl<sub>2</sub> 和 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 对 Xe/Kr(v:v = 20:80)气体的选择性分别为 9.50 和 10.56, 这两个结果均可以说明在具有相似构型的两种 DMOF 材料中, 极性更大的 Zn-DMOF-Br<sub>2</sub> 拥有更良好的 Xe 分离能力。

#### 参考文献

- [1] Chen, Z., Li, P., Anderson, R., Wang, X., Zhang, X., Robison, L., *et al.* (2020) Balancing Volumetric and Gravimetric Uptake in Highly Porous Materials for Clean Energy. *Science*, **368**, 297-303. <https://doi.org/10.1126/science.aaz8881>
- [2] Ahmed, A., Seth, S., Purewal, J., Wong-Foy, A.G., Veenstra, M., Matzger, A.J., *et al.* (2019) Exceptional Hydrogen Storage Achieved by Screening Nearly Half a Million Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications*, **10**, Article No. 1568. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09365-w>
- [3] Lin, J., Nguyen, T.T.T., Vaidhyanathan, R., Burner, J., Taylor, J.M., Durekova, H., *et al.* (2021) A Scalable Metal-Organic Framework as a Durable Physisorbent for Carbon Dioxide Capture. *Science*, **374**, 1464-1469. <https://doi.org/10.1126/science.abi7281>
- [4] Chen, K.-J., Madden, D.G., Pham, T., Forrest, K.A., Kumar, A., Yang, Q.-Y., *et al.* (2016) Tuning Pore Size in Square-Lattice Coordination Networks for Size-Selective Sieving of CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 10268-10272. <https://doi.org/10.1002/anie.201603934>
- [5] Niu, Z., Cui, X., Pham, T., Lan, P.C., Xing, H., Forrest, K.A., *et al.* (2019) A Metal-Organic Framework Based Methane Nano-Trap for the Capture of Coal-Mine Methane. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 10138-10141. <https://doi.org/10.1002/anie.201904507>
- [6] Lin, Y., Kong, C., Zhang, Q. and Chen, L. (2016) Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article 1601296. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601296>
- [7] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastré, J. (2006) Metal-Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications. *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 626-636. <https://doi.org/10.1039/b511962f>
- [8] Thallapally, P.K., Grate, J.W. and Motkuri, R.K. (2012) Facile Xenon Capture and Release at Room Temperature Using

- a Metal-Organic Framework: A Comparison with Activated Charcoal. *Chemical Communications*, **48**, 347-349. <https://doi.org/10.1039/c1cc14685h>
- [9] Gong, W., Xie, Y., Wang, X., Kirlikovali, K.O., Idrees, K.B., Sha, F., *et al.* (2023) Programmed Polarizability Engineering in a Cyclen-Based Cubic Zr (IV) Metal-Organic Framework to Boost Xe/Kr Separation. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 2679-2689. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c13171>
- [10] Liang, H., Jiang, K., Yan, T. and Chen, G. (2021) Xgboost: An Optimal Machine Learning Model with Just Structural Features to Discover MOF Adsorbents of Xe/Kr. *ACS Omega*, **6**, 9066-9076. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00100>
- [11] Zhao, G., Chen, Y. and Chung, Y.G. (2023) High-Throughput, Multiscale Computational Screening of Metal-Organic Frameworks for Xe/Kr Separation with Machine-Learned Parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62**, 15176-15189. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02211>
- [12] Du, X., Xiao, S., Wang, X., Sun, X., Lin, Y., Wang, Q., *et al.* (2023) Combination of High-Throughput Screening and Assembly to Discover Efficient Metal-Organic Frameworks on Kr/Xe Adsorption Separation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **127**, 8116-8130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03139>
- [13] Parsaei, M., Akhbari, K. and White, J. (2022) Modulating Carbon Dioxide Storage by Facile Synthesis of Nanoporous Pillared-Layered Metal-Organic Framework with Different Synthetic Routes. *Inorganic Chemistry*, **61**, 3893-3902. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03414>
- [14] Deliere, L., Coasne, B., Topin, S., Gréau, C., Moulin, C. and Farrusseng, D. (2016) Breakthrough in Xenon Capture and Purification Using Adsorbent-Supported Silver Nanoparticles. *Chemistry—A European Journal*, **22**, 9660-9666. <https://doi.org/10.1002/chem.201601351>
- [15] Bazan, R.E., Bastos-Neto, M., Moeller, A., Dreisbach, F. and Staudt, R. (2011) Adsorption Equilibria of O<sub>2</sub>, Ar, Kr and Xe on Activated Carbon and Zeolites: Single Component and Mixture Data. *Adsorption*, **17**, 371-383. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9337-3>
- [16] Kupriyanov, M.Y., Verkhovny, A.I., Kononova, V.D. and Miroshkin, A.S. (2023) Comparison of NaX and NaA Zeolites as Absorbents in Purification Units of Pure Kr and Xe Production Plants. *Chemical and Petroleum Engineering*, **58**, 905-909. <https://doi.org/10.1007/s10556-023-01181-w>
- [17] Fraux, G., Boutin, A., Fuchs, A.H. and Coudert, F. (2018) On the Use of the IAST Method for Gas Separation Studies in Porous Materials with Gate-Opening Behavior. *Adsorption*, **24**, 233-241. <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9942-5>
- [18] Wang, Q., Xiong, S., Xiang, Z., Peng, S., Wang, X. and Cao, D. (2016) Dynamic Separation of Xe and Kr by Metal-Organic Framework and Covalent-Organic Materials: A Comparison with Activated Charcoal. *Science China Chemistry*, **59**, 643-650. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-5582-3>
- [19] Kim, M., Robinson, A.J., Sushko, M.L. and Thallapally, P.K. (2023) Aluminum-Based Microporous Metal-Organic Framework for Noble Gas Separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **118**, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.003>
- [20] Zeng, D., Huang, L., Fu, X., Wang, Y., Chen, J. and Liu, Q. (2024) Metal-Organic Frameworks Possessing Suitable Pores for Xe/Kr Separation. *Inorganic Chemistry*, **63**, 5151-5157. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00122>
- [21] Lee, S., Yoon, T., Kim, A., Kim, S., Cho, K., Hwang, Y.K., *et al.* (2016) Adsorptive Separation of Xenon/Krypton Mixtures Using a Zirconium-Based Metal-Organic Framework with High Hydrothermal and Radioactive Stabilities. *Journal of Hazardous Materials*, **320**, 513-520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.057>
- [22] Subrahmanyam, K.S., Spanopoulos, I., Chun, J., Riley, B.J., Thallapally, P.K., Trikalitis, P.N., *et al.* (2017) Chalcogenide Aerogels as Sorbents for Noble Gases (Xe, Kr). *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 33389-33394. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15896>
- [23] Niu, Z., Fan, Z., Pham, T., Verma, G., Forrest, K.A., Space, B., *et al.* (2022) Self-Adjusting Metal-Organic Framework for Efficient Capture of Trace Xenon and Krypton. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202117807. <https://doi.org/10.1002/anie.202117807>
- [24] Mohamed, M.H., Elsaidi, S.K., Pham, T., Forrest, K.A., Schaefer, H.T., Hogan, A., *et al.* (2016) Hybrid Ultra-Microporous Materials for Selective Xenon Adsorption and Separation. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 8285-8289. <https://doi.org/10.1002/anie.201602287>