

反气相色谱 (IGC) 在 MOF 材料的应用

(一) 多孔材料和 MOF 材料作为吸附剂的特点：

纳米多孔材料是多孔材料的一类。通常具有大的孔隙率（大于 0.4），并且孔径在 1-100nm 之间。在功能化学材料领域中，经常使用术语“纳米多孔”来指代直径为 1-100nm 的这类多孔材料。对于大多数功能性应用，孔径通常不超过 100nm。

纳米多孔材料具有一组独特的性质，如高比表面积，流体渗透性和分子筛和形状选择效应。具有不同孔径，孔隙率，孔径分布和组成的不同纳米多孔材料具有不同的孔和表面性质，这最终将决定它们的潜在应用。

纳米多孔材料最常用作为吸附剂。而良好吸附剂的性能标准包括

(1) 吸附能力强。影响该参数的基本性质是比表面积，表面化学性质和孔径。这些参数决定了每单位质量吸附剂可以累积多少吸附物。

(2) 高选择性。对于多组分混合物，需要选择性分离。吸附剂的选择性取决于孔径，形状和孔径分布以及吸附物组分的性质。

(3) 良好的吸附动力学。吸附动力学由颗粒（微晶）尺寸，吸附剂的孔径结构决定。有时，材料间粘合剂类型和数量也会影响颗粒间的运输，从而影响吸附过程的动力学。动力学特性意味着吸附速率快或可控，这取决于具体应用的要求。

(4) 优异的机械性能。显然，吸附剂需要具有足够的机械强度和足够的强度，以便在吸附柱或容器中进行磨损，腐蚀和破碎。需要高堆积密度和抗碎强度以及耐磨性。

(5) 使用时稳定性和耐久性良好。吸附剂经常受到苛刻的化学，压力和热环境的影响。这些环境中的良好稳定性对于确保长寿命或持久利用至关重要。

由于合成的纳米多孔材料可能具有或部分具有所有这些性质。良好的性质这取决于合成系统，方法和加工条件。显然，制造优质吸附材料的实际挑战是以简单且成本有效的方式获得高吸附容量的吸附剂，以确保尽可能满足上述要求/标准。

作为一种新型多孔材料，多孔金属有机框架材料 (MOFs)，也称为多孔配位

聚合物，在过去十年中一直是无机材料化学领域发展最快的领域。MOF 是由含金属节点构成的结晶杂化材料。通过分子水平的自组装完成。由于 MOF 材料配位键的强度，MOF 具有几何和结晶学上明确定义的框架结构。在大多数情况下，这些结构足够坚固以允许除去所包含的客体物质，从而导致永久孔隙。MOF 的结晶度还允许通过衍射方法进行精确的结构表征，从而促进其合理设计和结构 - 功能关系的形成。

(二) 反气相色谱 Inverse gas chromatography 的特点:

近年来，人们需要深入地了解材料的表面现象，而非仅仅测定常用的比表面积和吸附等温线。反相气相色谱 (Inverse gas chromatography) 已被证明是非常有价值的技术是 (IGC)。IGC 是一种多功能，功能强大，灵敏且相对快速的技术，用于表征材料的物理化学性质，因为它适用于确定任何形式的固体表面性质，如薄膜，纤维和结晶和无定形结构的粉末。

IGC 中分子探针 (吸附质) 和待测样品 (吸附剂) 之间的相互作用发生在分子探针通过吸附剂时。这些相互作用的性质和程度影响流速，随后影响分子探针的保留参数。例如，保留体积是探针分子在柱内样品上的吸附质量和数量的量度。可以使用 IGC 技术确定的性质包括吸附的焓和熵，表面能 (分散和特定组分)，共/粘附功，可混溶性和溶解度参数，表面不均匀性，玻璃化转变，温度和比表面积。

反气相色谱已广泛应用于不同的系统测定材料的理化参数。从温度的测量和载气流量相关的保留时间，数量来表征材料 - 探针分子的相互作用来测定热力学吸附焓 ΔH_{ads} ，和 吸附熵 ΔS_{ads} ，以及吸附动力学参数等并得到传质和扩散系数。因此 MOF 材料研究中 IGC 是一种有效的方法来研究 MOF 材料吸附特性。

IGC 实验可在无限稀释 (Infinite dilution) 的实验条件下进行。无限稀释，也称为零表面覆盖，适用于评估材料的表面能和吸附热。无限稀释是指极低浓

度的探针，通过将极少量的探针分子引入系统中获得。由于探针分子或吸附物的量是有限的，因此假设相互作用仅发生在表面上的高能位点，因此与较低能量位点的相互作用可忽略不计。IGC 所使用的检测器的高灵敏度（约 10^{-10} 克）使其成为无限稀释实验的理想选择。该模式具有高灵敏度的优点，这使其成为确定热力学参数的极好方法。

与传统的体积和重量分析方法相比，IGC 的优点是 IGC 实验能够在很宽的温度范围内进行。比较 IGC 和其他表征“真实固体表面能量”的方法，IGC 是一种快速，有效，准确的方法，可以在溶质蒸气的低压和高压下发挥作用。

（三）反气相色谱 Inverse gas chromatography 表征 MOF 材料的应用

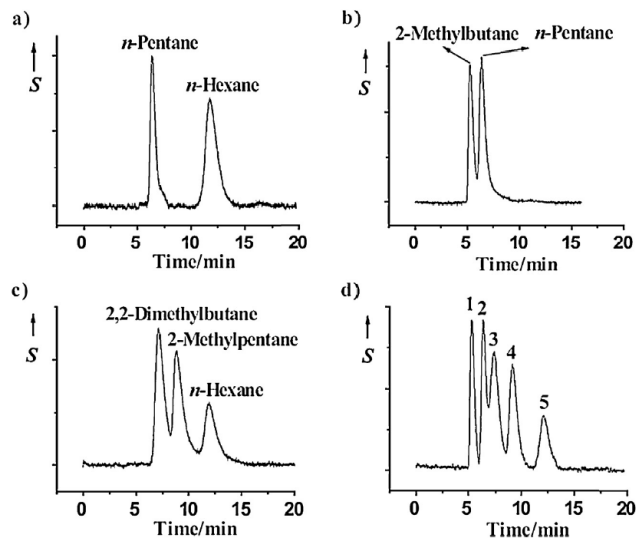
1. 测定 MOF 材料的表面性质

测定 HKUST-1 的热力学特性 *CrystEngComm*, 2015, 17, 438–447

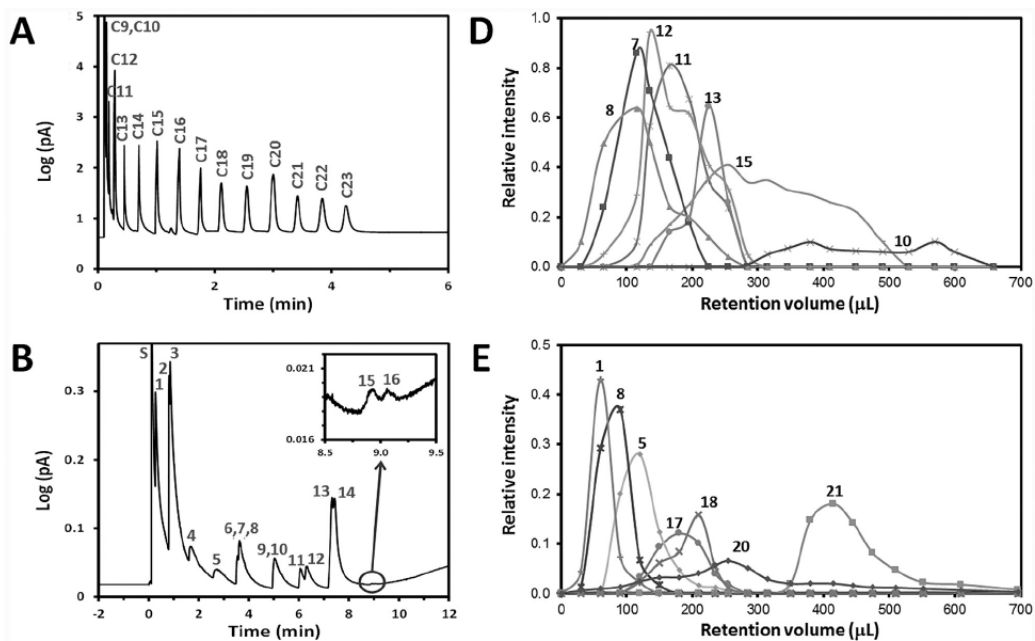
Table 1 Values of adsorption enthalpies, entropies and Gibbs free energies at $T_{av} = 485.15$ K for cyclohexane and benzene and $T_{av} = 508.15$ K for the ether compounds

	$-\Delta H_{iso}$ in kJ mol^{-1}	$-\Delta U_{diff}$ in kJ mol^{-1}	$-\Delta S_{ads}$ in J (K mol)^{-1}	$-\Delta G_{ads}$ in kJ mol^{-1}
Cyclohexane	47.2	43.2	95.8	0.7
Benzene	51.2	47.2	102.1	1.7
Diisopropyl ether	77.0	72.8	141.0	5.4
Diethyl ether	75.4	71.2	134.0	7.3
Tetrahydrofuran	77.5	73.6	127.3	12.8
Di- <i>n</i> -propyl ether	85.5	81.3	139.6	14.6

2. 使用 MOF 材料作为色谱分离填料的研究



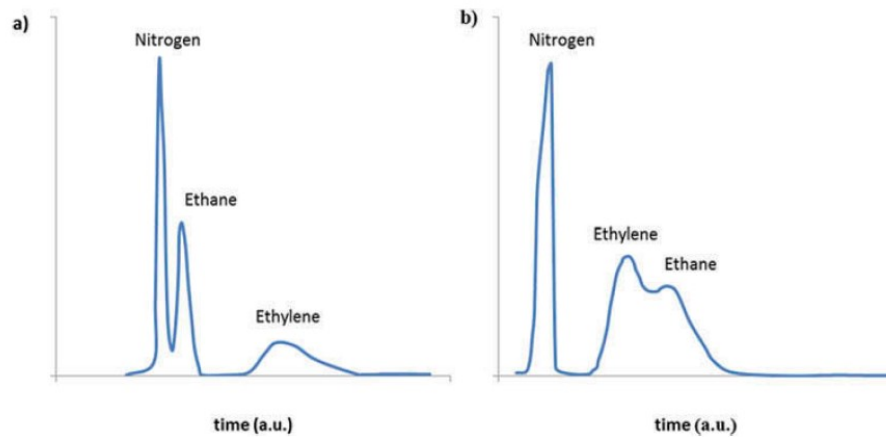
0.3 文献来源 Journal of Chromatography A, 1348 (2014) 1–16



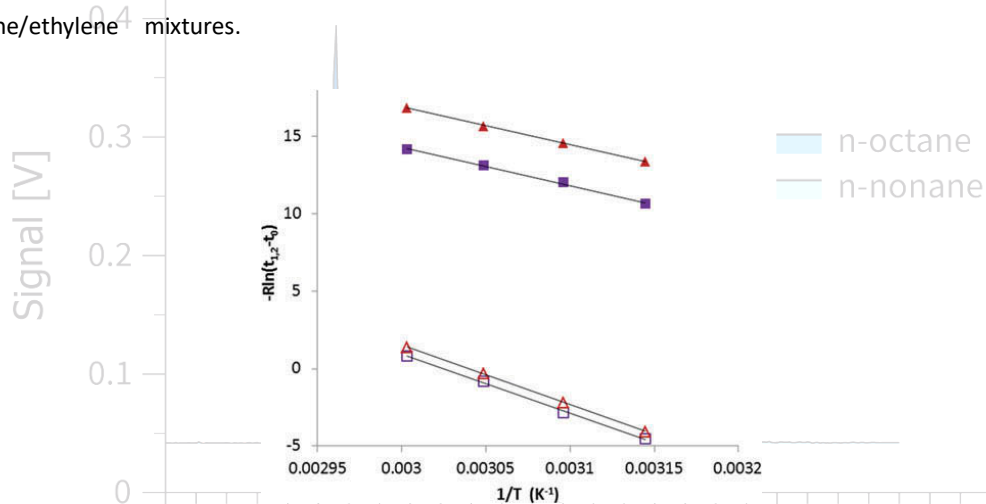
Journal of Chromatography A, 1500 (2017) 167–171

3. IGC 基于MOF 材料的选择性竞争吸附研究

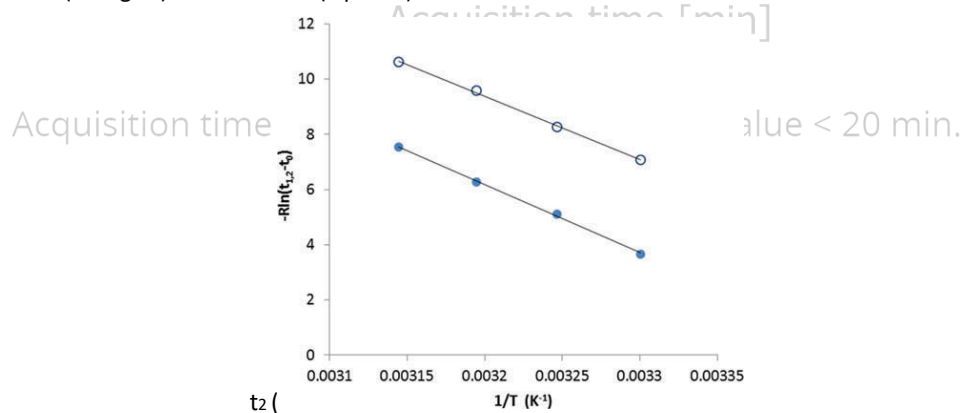
乙烯 / 乙炔吸附分离研究 SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY 2017, VOL. 52, NO. 1, 51–57



TCD signal obtained at the end of (a) HZSM-20 and (b) IRMOF-8 filled columns in flow separation of ethane/ethylene mixtures.

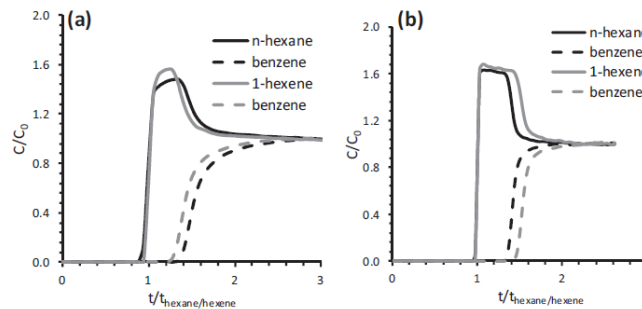


Linear relationship of $R \cdot \ln(t_{1,2} - t_m)$ vs $1/T$ for ethane (closed symbols) and ethylene (open symbols) in NaZSM-20 (triangles) and HZSM-20 (squares) zeolites. $t_{1,2}$ stands for t_1 or



Linear relationship of $R \cdot \ln(t_{1,2} - t_m)$ vs $1/T$ for ethane (closed symbols) and ethylene (open symbols) in IRMOF-8. $t_{1,2}$ stands for t_1 or t_2

4 测定M O F 材料的饱和吸附特性。测定材料的穿透曲线研究。



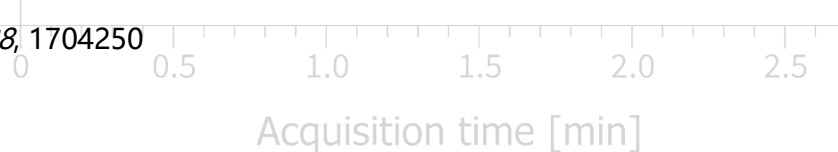
Binary breakthrough profiles of equimolar mixtures of 1-hexene/benzene and n-hexane/benzene

on SO₂-DUT-5 (a) and DUT-5 (b) at 328 K and a total hydrocarbon

Microporous and Mesoporous Materials 206 (2015) 217–225

另外有文献报道，将MOF材料作为吸附剂吸附空气中的爆炸物分子，并使用IGC检测这类材料的特性。MOF吸附并由此通过热解吸增加分析物分子的浓度。IGC被证明是一种合适的预筛选方法，可以很容易地评估MOF对气体中目标分子的亲和力阶段（亨利常数以及吸附焓和熵）。MOF对于预浓缩硝基烷烃等爆炸物分子可以表现出优异的高浓度性以及使用在敏感探测爆炸物。 *Adv. Funct.*

Mater. **2018**, 28, 1704250



Acquisition time needed to determine a γ_s^d value < 20 min.