



单晶级MOFs的集水性能表现

孔祥辉, 王洋*

吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 未来科学国际合作联合实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: yang_wang@jlu.edu.cn

Water harvesting performance of MOFs at single-crystal level

Xiang-Hui Kong & Yang Wang*

International Center of Future Science, State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: yang_wang@jlu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2023-0713](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0713)

水作为人类赖以生存的自然资源尤为重要, 虽然地球上70%的面积都被水覆盖, 但人口的不断增长和自然环境的污染仍使半数以上的人群正在面临饮水安全危机和水资源短缺^[1-3]. 随着清洁水源需求的日益剧增, 大气环境中蕴含的丰富水资源引起了人们的关注. 据统计, 大气中的含水量约为全球河流含水总量的6倍, 这一惊人的数字使得大气集水有望解决当前的水资源危机^[4].

金属有机框架(MOFs)由于对水分子强大的吸收和释放能力而被广泛应用在日常生活中的大气环境水收集领域. 通常情况下, MOF集水的能力主要取决于水分子进出MOF孔隙的速率, 可以通过监测水吸收循环动力学曲线来进行量化. 但长期以来对不同MOF系统集水能力的评估一直停留在整体水平上, 通常以整个多晶系统水吸收和释放的总量作为评判材料性能的指标, 默认了多晶系统的整体集水能力可以代表每一个晶体单元. 但是, 晶体在生长过程中会因为机械变形、晶间生长等原因造成结晶度的破坏, 最终出现存在大量缺陷和形貌不完整的晶体. 因此系统整体的集水表现并不能完全代表每个内在独立晶体单元的性能, 之前的认知忽略了单晶的非理想形态是否会对集水性能产生影响, 从而无法得知原始材料的真实吸水能力上限. 如何从原始微观形态的角度出发, 在单晶水平上精准量化材料真实集水能力是亟待解决的重要科学问题.

2023年, 慕尼黑大学的Evelyn Ploetz和加州大学伯克利分校的Omar M. Yaghi团队^[5]合作开发出了一种基于原位拉曼光谱技术的新兴手段, 可以在亚微米分辨率的高精度下获取单个MOF晶体水吸附的等温线和动力学曲线. 实验发现从多晶系统中被原位分离出来的MOF-801单晶水吸收速度相较于处在多晶环境未被单独分离的情况, 快了近20倍, 确定

了造成系统整体吸水能力和单晶差异的主要原因是晶粒之间的水凝结作用.

在研究开始前, 为了排除晶体之间的相互干扰, 他们选取了原位分离的一颗MOF-801晶体进行独立研究. 为了验证这种新方法的有效性, 首先使用拉曼光谱证实了MOFs的已知吸水机理, 并通过监测MOF-801单晶体中 3300 cm^{-1} 处来自水的-OH伸缩震动峰将MOF-801原始材料和外界水分子区分开来. 在完全干燥的环境中, 仅仅发现了来自MOF-801中 $\mu_3\text{-OH}$ 的信号而没有发现水的特征震动峰, 当相对湿度达到2%时, 在 3400 和 3700 cm^{-1} 中间发现了一个较宽的-OH信号; 随着相对湿度继续增加至2%~6%时, 水分子的信号逐渐增强, 而 $\mu_3\text{-OH}$ 的震动信号减弱, 直至湿度达到8%时消失. 随着相对湿度的进一步增加, 单晶体中四面体的结合位点达到饱和, 水分子开始继续填充八面体的结合位点, 每个新的水分子都距离金属团簇越来越远. 这一发现表明了MOF-801在较大的相对湿度下对水分子的吸收不会受到框架的限制.

通过上述实验证明了MOFs的吸水机制是分多步依次进行的, 这与已经报道的吸收机制非常吻合, 充分验证了文中所开发的光学方法是有效且可靠的. 进而, 他们使用这种全新的方法量化评估了MOF-801在不受晶体颗粒内和颗粒间影响的情况下的固有吸水能力, 监测了单晶样品的吸收脱附等温线和在2%~20%不同相对湿度的环境下的动力学曲线, 发现样品在最初的10~20 s吸水速度极快.

为了进一步探索造成MOF-801单晶体在吸水能力上和系统整体存在巨大差异的原因, 他们首先分析了缺陷的影响. 为了实现水收集的实际应用, MOFs通常被设计制备成单晶体的形态, 但在同一批次样品中研究者发现了存在没有明显边界的MOF-801粒子, 大约占总量的10%, 这些晶体具有复杂

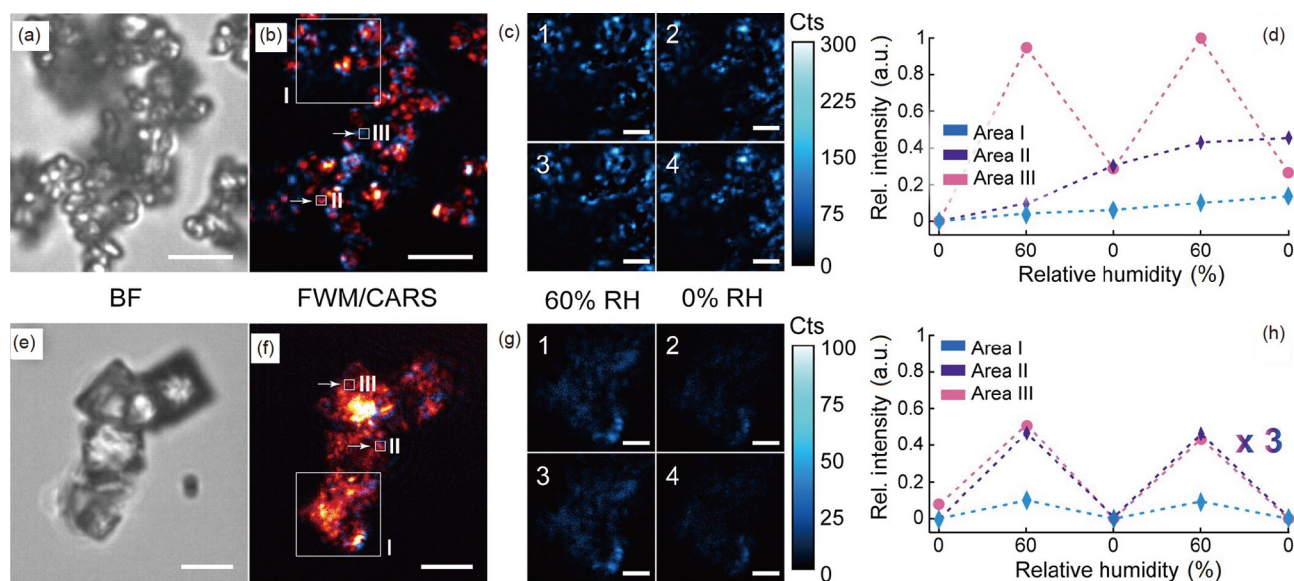


图 1 (网络版彩色)MOF-801粒子间效应的影响^[5]. (a) 无定形多晶颗粒的BF图像; (b) FWM图像和CARS图像的叠加; (c) 在 3400 cm^{-1} 处水的CARS 图像显示, 与常规晶体相比未被释放的水多了3~4倍; (d) 图(b)中不同区域在经历湿润和干燥两个循环后MOF-801的吸水量; (e) 7个共生MOF-801晶体的BF图像; (f) FWM图像(红色)和CARS图像(蓝色)的叠加, 其中FWM图像显示颗粒的位置, CARS图像显示材料在60%相对湿度下水的分布; (g) 在 3400 cm^{-1} 处水的CARS图像; (h) 图(f)中不同区域的相对水含量显示出均匀同步的吸收和释放. 标尺: $5\text{ }\mu\text{m}$

Figure 1 (Color online) Influence of inter-particle effects in MOF-801^[5]. (a) BF image of amorphous, polycrystalline particles; (b) Overlay of FWM and CARS images; (c) CARS images probing the water signature at 3400 cm^{-1} reveal a 3–4 fold larger water uptake compared to regular crystals, which is not released; (d) Amount of adsorbed water by MOF-801 for different areas marked in (b) after two cycles of exposure to humidity and drying; (e) BF image shows 7 intergrown MOF-801 crystals; (f) Overlay of FWM image (red) showing the particle position and CARS image (blue) showing the water distribution within the material at 60% RH; (g) CARS image probing water at 3400 cm^{-1} ; (h) Relative water content for different areas marked in (f) shows a uniform and synchronous uptake and release. Scale bars: $5\text{ }\mu\text{m}$

的表面形貌和内部结构, 并通过四波混频成像(FWM)证实了这种晶体存在较高水平的缺陷. 通过进一步的实验发现富含缺陷的晶体在水吸收速度上比形貌理想的单晶体要慢, 这是由于复杂的内部结构造成的, 也可能是颗粒外围的缺陷造成了水的快速聚集, 从而阻碍了水分子进一步向内部聚集. 但是这两种单晶体相较于系统整体的吸水速度都更快, 所以晶体的缺陷和复杂形貌并不是造成吸水能力巨大差异的主要原因.

除了上述的缺陷和形貌影响, 晶间水凝结也是研究人员探究的重点. 在一个整体的MOFs系统内, 水分子可以在晶体之间的空间内发生凝结, 为了探索这种凝结作用对水吸收的影响, 研究者通过相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)和FWM相结合, 将吸收水的分布相较于MOF-801的位置进行了图像可视化(图1), 其中CARS用于监测水的分布, FWM用于监测MOF-801材料的位置. 他们首先可视化了大规模晶体中富含缺陷的MOF-801粒子和水的分布, 并在60%的湿度下检测到了来自水的CARS信号, 证明晶体之间存在液态水. 为了研究颗粒间凝结的水是否可逆, 他们在3种不同的条件下重复了CARS实验, 先在氮气环境中对MOF粒子充分干燥, 将干燥

后的材料置于60%相对湿度的环境下进行吸水, 最后对吸收后的MOF再次进行干燥, 最终发现在多晶聚集体之间凝结的水分子很难在干燥过程中被释放(图1(c)). 在进行了多次循环实验之后, 发现颗粒间凝结的水含量不仅没有减少, 反而增加了很多. 然而, 在对规则形貌单晶的MOF-801进行同样的循环实验后发现水的吸收和释放是同步进行的, 这说明在规则单晶中吸水过程是高度可逆的(图1(g)), 这一发现证实了在颗粒间永久凝结的晶间水是造成MOF-801系统整体性能和单晶水平差异的主要原因.

综上所述, Evelyn Ploetz和Omar M. Yaghi团队^[5]利用原位拉曼光谱技术, 实现了亚微米分辨率下的吸水率测试, 并发现MOF-801单晶体和整块材料在吸附行为上存在显著的差异, 并确定了造成这种差异的主要原因是颗粒间长期凝结的晶间水. 通过测定单晶水平上的循环吸水性确定了MOF-801的循环时间低于 3 min , 这个惊人的速度可以使每千克MOF集水约 3.8 L/h , 相比之前预估的 2.8 L/h 有了显著的提高. 该方法从材料最原始状态的本征特性出发, 揭示了其固有属性的真实上限, 为进一步探索和充分发挥材料的潜能提供了新的思路.

参考文献

- 1 Tu Y, Wang R, Zhang Y, et al. Progress and expectation of atmospheric water harvesting. *Joule*, 2018, 2: 1452–1475
- 2 Salehi A A, Ghannadi-Maragheh M, Torab-Mostaedi M, et al. A review on the water-energy nexus for drinking water production from humid air. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 120: 109627
- 3 Shi W, Guan W, Lei C, et al. Sorbents for atmospheric water harvesting: From design principles to applications. *Angew Chem*, 2022, 134: e202211267
- 4 Gao S, Wang Y, Zhang C, et al. Tailoring interfaces for atmospheric water harvesting: Fundamentals and applications. *Matter*, 2023, 6: 2182–2205
- 5 Fuchs A, Knechtel F, Wang H, et al. Water harvesting at the single-crystal level. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 14324–14334