



一例超微孔氢键有机框架用于CO₂/CH₄和CO₂/N₂的分离

肖仙仙¹, 李经鸿¹, 薛玮¹, 周浩龙², 林锐标^{1*}, 陈小明¹

1. 中山大学, 绿色化学与分子工程研究院, 化学学院, 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 广州 510275;

2. 汕头大学化学系, 汕头 515063

* 联系人, E-mail: linruibiao@mail.sysu.edu.cn

2023-09-01 收稿, 2023-12-27 修回, 2024-01-10 接受, 2024-01-12 网络版发表

国家自然科学基金(22101307, 22090061, 22375221, 22001160)、广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队计划(2017ZT07C069)、中山大学百人计划和中山大学中央高校基本科研业务费专项资金(22qntd2301)资助

摘要 二氧化碳(CO₂)的有效捕获和分离对能源的高效利用和温室效应等环境问题的解决具有重要意义. 氢键有机框架(hydrogen-bonded organic framework, HOF)具有制备条件温和、易再生、溶液加工性能好等优点, 对CO₂的捕获和分离具有很大的应用潜力. 本文使用一例高稳定性电荷辅助型氢键有机磺酸胍框架HOF-GS-10实现了从CH₄和N₂中有效捕获CO₂. 在298 K和100 kPa条件下, 该材料能吸附1.23 mmol g⁻¹的CO₂, 对CO₂/N₂(1/1)和CO₂/CH₄(1/1)混合气体的理想吸附溶液理论(ideal adsorption solution theory, IAST)选择性分别为19.1和5.1, 且展现出较低的CO₂吸附热(Q_{st} =27.1 kJ mol⁻¹). 通过穿透吸附分离实验证实了HOF-GS-10对CO₂/N₂和CO₂/CH₄混合物的分离效果. 本研究表明, 电荷辅助型氢键有机框架在碳捕获和分离方面具有应用潜力.

关键词 氢键有机框架, 多孔材料, 气体吸附分离, CO₂捕获

随着大量化石燃料的燃烧和利用, CO₂等温室气体不断被排放到大气中, 导致全球变暖、海平面上升、极端天气等各种严重的环境问题. 因此, 减少碳排放和降低大气中CO₂的浓度对于环境的保护具有重要意义^[1-3]. 为了减少大气中的CO₂浓度, 从烟道气中(主要成分为CO₂和N₂)高选择性地捕获CO₂是一种有效的策略. 此外, 利用更加清洁的能源替代化石燃料也能减少CO₂排放. CH₄作为高热值的燃料, 具有储量大、清洁环保等特点, 是一种较好的替代品. 然而, 从煤层气、天然气油田等矿床中获取的低品位天然气混有大量的CO₂, 不仅热值较低, 而且CO₂还会引起管道腐蚀. 目前, CO₂的捕获和分离主要依靠传统的溶剂吸收和低温蒸馏的方法, 存在分离能耗高、设备复杂等不足. 利用多孔材料对气体分子的物理吸附进行分离被认为是一种节能的方法. 传统的多孔材料, 如活性炭、介孔硅、聚

合物等, 在CO₂的捕获上已经取得了一些进展. 然而, 它们在使用过程中存在老化和高的再生温度等问题^[4]. 区别于传统的多孔材料, 晶态多孔材料因具有结构丰富、化学性质多样等特点, 目前已经受到科学家的广泛关注, 并且已经取得了一定的进展^[5-10].

晶态多孔材料由于结构明确、结构类型丰富、孔道可调等优点, 便于构效关系的研究. 常见晶态多孔材料包含金属有机框架(metal-organic framework, MOF)、共价有机框架(covalent organic framework, COF)、氢键有机框架(hydrogen-bonded organic framework, HOF). 其中, HOF材料又因具有易合成、加工性强、可再生等优点而受到人们的广泛关注^[11,12], 目前在催化^[13]、导电^[14,15]、吸附^[16-18]等领域的研究都取得了良好进展. 然而, 由于氢键的键能(10~170 kJ mol⁻¹)远低于配位键(90~350 kJ mol⁻¹)和共价键(300~600 kJ mol⁻¹)^[11], 因此

引用格式: 肖仙仙, 李经鸿, 薛玮, 等. 一例超微孔氢键有机框架用于CO₂/CH₄和CO₂/N₂的分离. 科学通报, 2024, 69: 2308–2314

Xiao X X, Li J H, Xue W, et al. An ultramicroporous hydrogen-bonded organic framework for efficient CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2308–2314, doi: [10.1360/TB-2023-0919](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0919)

构建脱客体后仍能保持永久孔隙性的HOF具有挑战性。人们通过引入 $\pi\cdots\pi$ 堆叠作用、结构穿插、化学交联以及电荷辅助的氢键作用等策略,极大地提高了HOF的稳定性^[19],合成了越来越多永久孔隙性的HOF,并被用于重要的气体吸附分离^[11,20]。为了高效捕获和分离CO₂,HOF材料必须具有合适的孔径和功能位点^[16]。HOF结构的组装容易受到溶剂分子的影响,其孔径不易设计、调控。故此,需要深入地了解HOF结构与性能的关系,才能构建出高效捕获和分离CO₂的HOF材料。

磺酸胍(guanidine gulphonate, GS)氢键有机框架是典型的电荷辅助型HOF^[21],在氢键中引入额外的静电作用不仅能够提高HOF的稳定性,而且有利于提高氢键的定向性,因此通过设计不同的磺酸连接子和胍盐得到了种类繁多的柱层式框架结构^[22-24]。经过筛选,本研究利用原料易得、价格低廉的1,5-萘二磺酸和盐酸胍合成了一例已报道的具有高稳定性的氢键有机框架HOF-GS-10^[23]。这一HOF材料具有合适的孔径大小和孔道结构,对于CO₂的捕获和分离表现出较大的潜力。静态吸附实验和动态穿透实验表明,该结构表现出良好的CO₂/CH₄和CO₂/N₂的分离性能。

1 材料和方法

(i) 实验试剂与仪器。所有试剂都是市售所得,未经过进一步纯化而直接使用。合成过程中所使用的试剂和溶剂如下:1,5-萘二磺酸(Macklin, 99%)、盐酸胍(Aladdin, 99%)、无水甲醇(阿拉丁, 99%)、无水乙腈(Innochem, 99.8%)。化合物的物相分析利用Bruker公司的D8 ADVANCE(Cu K α , $\lambda=1.54056$ Å)衍射仪进行粉末衍射图谱验证;热稳定性实验在TGA 55热重分析仪上进行,以10°C/min的升温速率,在20 mL/min的N₂气氛下测试得到。多孔性表征和单组分气体吸脱附实验在BELSORP-max吸附仪上进行,吸附测试前的预处理使用BSD-VD12程序升温真空脱气站(BSD INSTRUMENT)进行脱气。动态柱穿透实验在HP-MC41自动设备(徐州北方高端电子设备有限公司)进行。所有气体的流速均由质量流量控制器调节,色谱柱流出的气流由GC-9860-5C-NJ气相色谱仪检测分析。

测试所用的气体如下:甲烷(99.99%)、氮气(99.99%)、高纯度二氧化碳(99.999%)、二氧化碳/甲烷(v/v, 1/1)、二氧化碳/氮气(v/v, 1/1)。

(ii) 材料合成与活化。HOF-GS-10(1)的合成:参考文献^[23],将1,5-萘二磺酸(1.15 g, 4 mmol)和盐酸胍

(0.76 g, 8 mmol)溶解在200 mL甲醇中,超声10 min后得到澄清溶液,减压蒸馏、过滤、干燥后得到1.51 g样品,产率为78.6% (基于1,5-萘二磺酸)。

化合物1'的合成:将合成得到的样品1用新鲜超干乙腈进行溶剂交换,更换2~3天,5~6次/天,并在60°C下真空处理12 h。

(iii) 巨正则蒙特卡罗模拟。所有计算均采用MS (Material Studio 2019)软件。CO₂和N₂、CH₄的几何优化都是通过周期性密度泛函理论(periodic density functional theory, PDFT)的Dmol 3模块计算所得。框架以2×3×2个晶胞作为一个格子计算。计算所用的程序模块包括GGA(generalized gradient approximation)、PBE (Perdew-Bruke-Ernzerhof)、DND(double numerical plus d-functions)和DSPP(DFT semi-core pseudopotentials)。能量、梯度和位移收敛标准分别设置在 1×10^{-5} Ha(1 Ha=2565.5 kJ mol⁻¹)、 2×10^{-3} 和 5×10^{-5} Å。

(iv) 动态穿透测试。将1.14 g原合成的样品用MeCN交换、干燥后得到的样品1紧密填入不锈钢色谱柱(直径为6 mm,长为215 mm),在60°C下抽真空活化12 h后,在298 K测试双组分气体的穿透曲线,即CO₂/N₂和CO₂/CH₄,以1 mL min⁻¹流速进行测试。

2 结果和讨论

将1,5-萘二磺酸(H₂NDS)和盐酸胍(G·HCl)溶解在MeOH溶剂中,超声使其完全溶解,得到澄清溶液,最后减压蒸馏可得到HOF-GS-10(G₂NDS, 1)。HOF-GS-10结晶于P1空间群,磺酸脱质子后可作为氢键受体,与带正电荷的胍离子形成叠加静电相互作用的氢键(即N—H $\cdots$ O,距离为2.92~2.94 Å,键角为158°~173°);每个胍离子C(NH₂)₃⁺与相邻的3个磺酸根SO₃⁻形成二维蜂窝状的氢键网络(图1(a))。该二维氢键网络进一步以萘二磺酸作为支撑,扩展为层状的二维框架(图1(b))。这些二维框架再通过层间静电相互作用和分子间范德华作用等堆叠成三维结构。不考虑溶剂分子,沿蜂窝孔方向看,结构堆积后形成“珍珠项链”状的一维孔道,孔窗大小约为2.67 Å(图1),孔隙率为19.1%。

粉末衍射图谱表明,合成得到了晶态较好的目标化合物1(图S1),样品在空气中暴露一个月后,其粉末衍射图依旧保持不变(图S1(a))。将样品浸泡在不同的有机溶剂中,一段时间后,粉末衍射的出峰位置依旧保持不变,说明框架具有良好的溶剂稳定性(图2(a))。热重分析表明,化合物1具有良好的热稳定性(图2(b))。将化

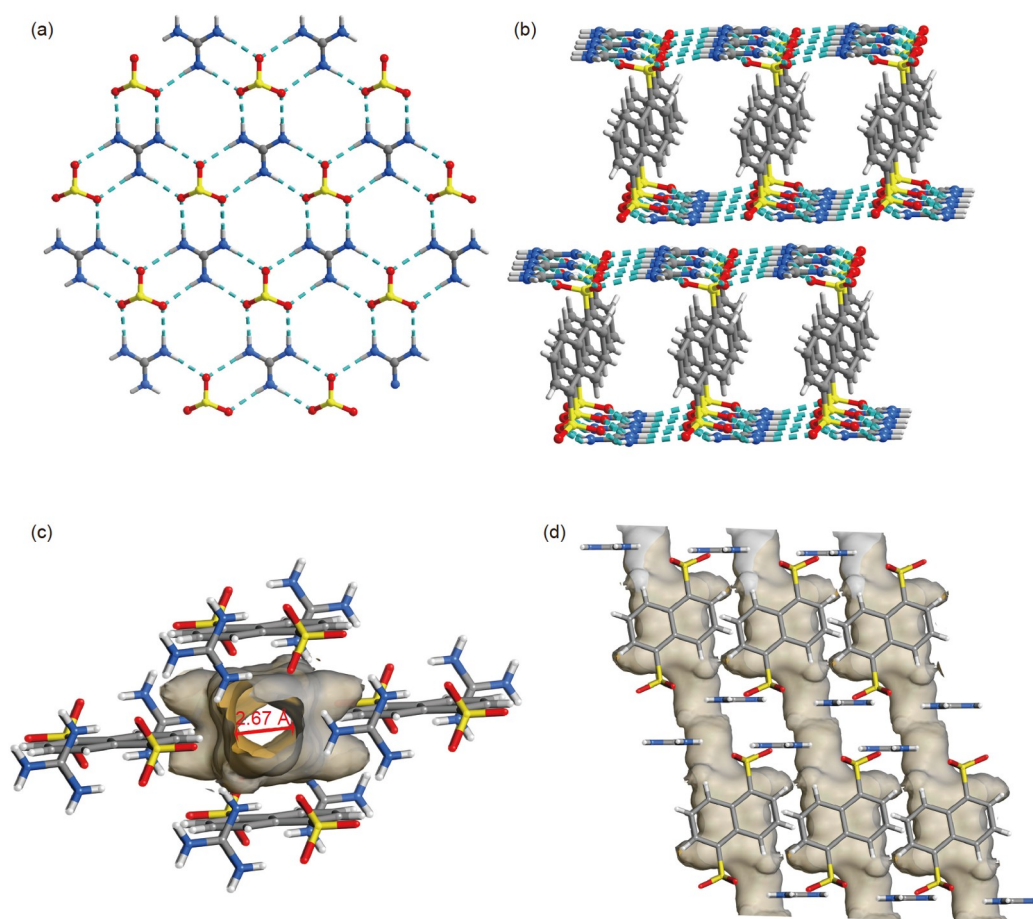


图1 (网络版彩色)HOF-GS-10的结构. (a) 氢键网络; (b) 二维框架; (c) 孔窗; (d) 一维孔道

Figure 1 (Color online) Structure of HOF-GS-10. (a) Hydrogen bond network; (b) two-dimensional framework; (c) pore windows; (d) one-dimensional pore channels

合物1用超干乙腈进行溶剂交换, 60°C下真空脱气12 h后得到化合物1'. 77 K下化合物1'的氮气吸附等温线的吸附量几乎可以忽略不计. 因此, 我们使用CO₂作为探测分子对化合物的多孔性进行表征. 对195 K下CO₂的单组分吸附等温线分析, 在较低相对压力下, CO₂与框架之间具有较强的作用, 曲线呈现I型吸附. 在相对压力为0.02时, 吸附量达到了91.3 cm³ g⁻¹. 随着压力继续增大, CO₂分子之间的作用增强, 吸附量缓慢上升. 在相对压力为0.98时, CO₂吸附量大约为106.8 cm³ g⁻¹(图S2), 为已报道数值的2.5倍^[23]. 吸附后的粉末衍射图谱和单晶模拟得到的衍射图谱基本一致(图S1), 结果表明在脱除客体之后, 框架依旧能保持稳定. 由195 K CO₂吸附等温线计算得到, 化合物1'的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积为426 m² g⁻¹(图S3). 计算测得的微孔部分和总的孔体积分别为0.16、0.19 cm³ g⁻¹(在相对压力

为0.02和0.98处), 稍微大于基于晶体结构计算的理论孔体积(0.15 cm³ g⁻¹). 进一步分析环境温度下各个气体的单组分吸附等温线, 化合物1'对CO₂、CH₄和N₂的吸附量分别为27.60 cm³ g⁻¹(1.23 mmol g⁻¹)、8.22 cm³ g⁻¹(0.37 mmol g⁻¹)和1.94 cm³ g⁻¹(0.09 mmol g⁻¹). 从吸脱附等温线上可初步判断化合物1'对CO₂的吸附明显强于对CH₄和N₂的吸附, 这是因为相比于CO₂(26.3 × 10⁻²⁵ cm³), N₂(17.6 × 10⁻²⁵ cm³)和CH₄(25 × 10⁻²⁵ cm³)具有较低的极化率. 利用维里(Virial)方程拟合298 K下CO₂、CH₄、N₂单组分吸附等温线, 结合理想吸附溶液理论(ideal adsorption solution theory, IAST)对材料的分离性能进行预测. 在298 K、1 bar(1 bar=10⁵ Pa)下, 化合物1'对CO₂/CH₄(v/v, 1/1)、CO₂/N₂(v/v, 1/1)、CO₂/N₂(v/v, 1/9)的IAST选择性分别为5.1、19.1、20.0, 与已报道的HOF-5a^[25]和SOF-1a^[26]性能相当(图2(d)).

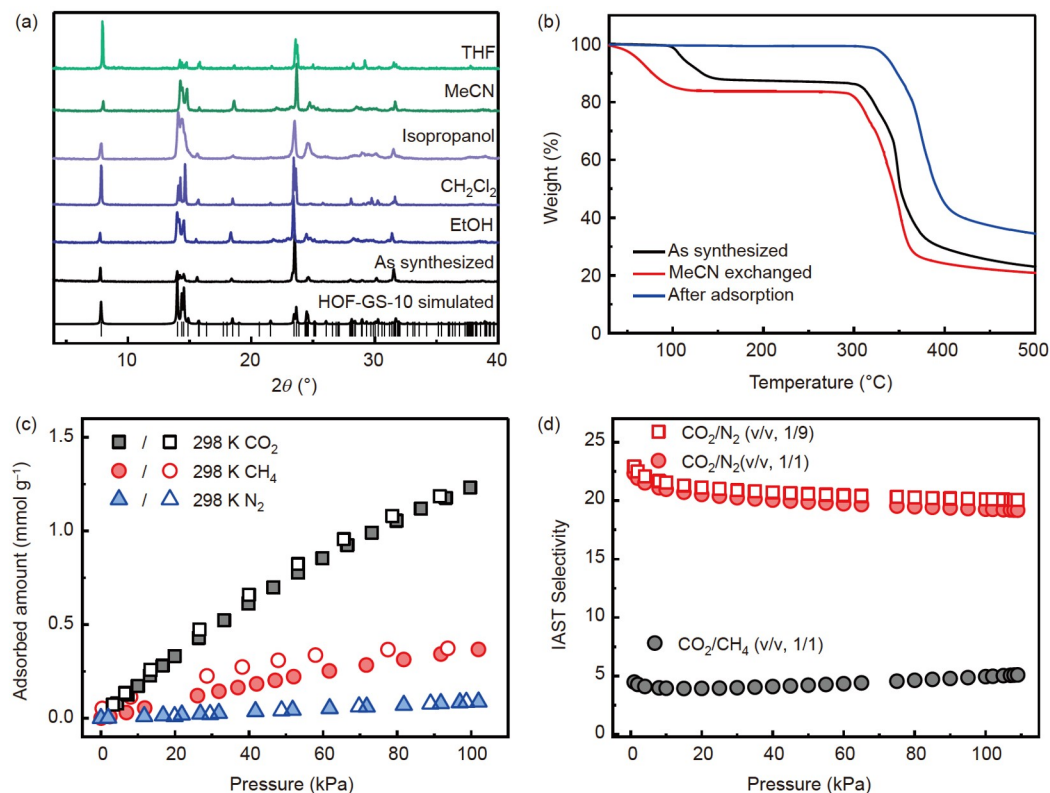


图 2 (网络版彩色)化合物的稳定性测试与吸附曲线图。(a) 不同溶剂中的稳定性;(b) 热稳定性;(c) 298 K下化合物1'的单组分吸脱附等温线;(d) 298 K下CO₂/CH₄和CO₂/N₂的IAST选择性

Figure 2 (Color online) Stability tests and adsorption curves of compounds. (a) Stability in different solvents; (b) thermal stability; (c) single-component adsorption/desorption isotherms of compound 1' at 298 K; (d) IAST selectivity for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ at 298 K

为了分析客体分子与主体框架结合作用的强弱, 将273、298、313 K下的单组分吸附等温线用Virial方程拟合(图S4), 计算得到化合物1'对CO₂气体的吸附热曲线。对其进一步分析发现, HOF框架在CO₂零覆盖时吸附热为27.07 kJ mol⁻¹(图S5), 远低于MIL-100 (62 kJ mol⁻¹)和MIL-101(44 kJ mol⁻¹)^[27], 略低于HKUST-1(30~35 kJ mol⁻¹)^[28], 略高于HOF-9a (23.5 kJ mol⁻¹)^[29]和BTBA-1a(25.10 kJ mol⁻¹)^[30], 处于一个中等偏下的位置。在实际应用中, 较低的吸附焓将有利于材料吸附后再活化步骤, 吸附焓越低意味着脱附所需的能量较低。结合理论计算对主客体作用位点进行分析, 巨正则蒙特卡罗(great canonical monte carlo, GCMC)模拟计算结果表明, CO₂位于由多个苯环形成的空腔内, 可作为氢键受体形成较强的氢键作用(图3), CO₂上的两个O原子可与两个平行苯环上的H原子形成C_{host}-H...O_{guest}氢键作用, 其中O_{guest}...H之间的距离为2.52和2.44 Å。

为了测试材料的实际分离性能, 使用化合物1'填充

的样品柱对等摩尔的CO₂/N₂和CO₂/CH₄在298 K下, 以1 mL min⁻¹的流速进行了穿透分离实验(图4)。分析CO₂/N₂穿透曲线可以发现, 由于与框架的结合能力较弱, N₂吸附量较低, 在通过化合物1'填充柱后, N₂迅速流出, 在4.29 min检测到N₂的信号, CO₂则在10.90 min才被检测到。在CO₂/CH₄两组分穿透实验中, CH₄的流

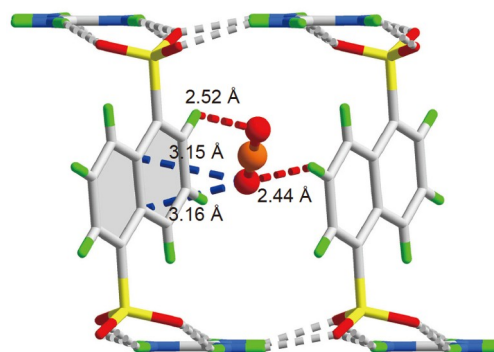


图 3 (网络版彩色)GCMC计算给出的CO₂吸附位点CO₂@1'

Figure 3 (Color online) Simulated adsorption sites of CO₂ in CO₂@1' from GCMC

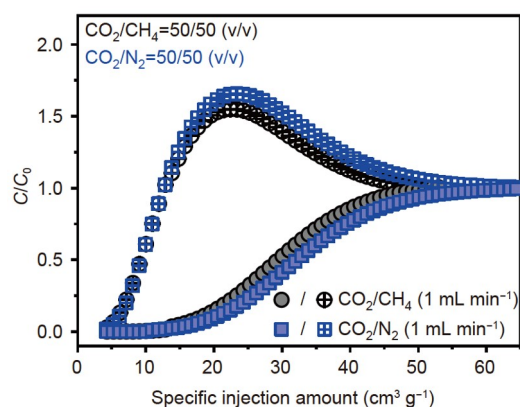


图4 (网络版彩色) 298 K下化合物1'的穿透曲线

Figure 4 (Color online) Breakthrough curves of compound 1' at 298 K

出时间和 N_2 基本相近, 为4.21 min, CO_2 则在9.06 min才被检测. 穿透实验显示 CH_4 和 N_2 动态捕获量相近, 而在不同温度下的单组分吸脱附等温线中, CH_4 和 N_2 的最大吸附量虽然都呈现一个较低值(图S6和S7), 却有一定的

差异. 这一差异在穿透实验中并未被捕获到, 这可能是因为是在穿透实验中, CO_2 和 N_2 、 CO_2 和 CH_4 两两之间存在竞争吸附, CO_2 的四极矩($13.4 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$)和极化率($26.3 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$)相比 N_2 ($4.7 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$, $17.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$)和 CH_4 (非极性分子, $26.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$)差异较大. 在累计注射量达到 $10.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 时, N_2 的瞬时纯度能够达到98.52%, 而在累计注射量达到 $9.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 时, CH_4 的瞬时纯度最高能达到99.60%.

3 结论

本文报道了具有较好稳定性超微孔的电荷辅助型氢键有机框架HOF-GS-10在 CO_2/CH_4 及 CO_2/N_2 分离方面的研究. 动态穿透实验结果和GCMC模拟结果表明, 该材料框架优先结合 CO_2 , 而非 N_2 和 CH_4 . 相比于大部分的MOF和COF, 该HOF材料除了溶液可加工性、可回收性之外, 还兼具原料易得、良好的稳定性、可大批量合成等优点. 这些优点使其具有一定的应用前景.

参考文献

- Yang S Q, Hu T L, Chen B. Microporous metal-organic framework materials for efficient capture and separation of greenhouse gases. *Sci China Chem*, 2023, 66: 2181–2203
- Ding M, Flaig R W, Jiang H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2783–2828
- Sanz-Pérez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO_2 from ambient air. *Chem Rev*, 2016, 116: 11840–11876
- D'Alessandro D M, Smit B, Long J. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 6058–6082
- Chen G, Liu G, Pan Y, et al. Zeolites and metal-organic frameworks for gas separation: The possibility of translating adsorbents into membranes. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 4586–4602
- Lin R B, Xiang S, Zhou W, et al. Microporous metal-organic framework materials for gas separation. *Chem*, 2020, 6: 337–363
- Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1477–1504
- Plonka A M, Banerjee D, Woerner W R, et al. Mechanism of carbon dioxide adsorption in a highly selective coordination network supported by direct structural evidence. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 1692–1695
- Li J R, Yu J, Lu W, et al. Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO_2 selective adsorption. *Nat Commun*, 2013, 4: 1538
- Li J H, Chen J X, Lin R B, et al. Recent progress in metal-organic frameworks for the separation of gaseous hydrocarbons. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 5693–5730
- Lin R B, He Y, Li P, et al. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1362–1389
- Wang B, Lin R B, Zhang Z, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as a tunable platform for functional materials. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14399–14416
- Adachi T, Ward M D. Versatile and resilient hydrogen-bonded host frameworks. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2669–2679
- Ye Y, Zhang L, Peng Q, et al. High anhydrous proton conductivity of imidazole-loaded mesoporous polyimides over a wide range from subzero to moderate temperature. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 913–918
- Chen S, Ju Y, Zhang H, et al. Photo responsive electron and proton conductivity within a hydrogen-bonded organic framework. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202308418
- Yang Y, Li L, Lin R B, et al. Ethylene/ethane separation in a stable hydrogen-bonded organic framework through a gating mechanism. *Nat Chem*, 2021, 13: 933–939
- Lin R B, Chen B. Hydrogen-bonded organic frameworks: Chemistry and functions. *Chem*, 2022, 8: 2114–2135
- Li J H, Xie Y, Zhou M Y, et al. Microporous zinc formate for efficient separation of acetylene over carbon dioxide. *Chem Res Chin Univ*, 2021, 38:

87–91

- 19 Song X, Wang Y, Wang C, et al. Design rules of hydrogen-bonded organic frameworks with high chemical and thermal stabilities. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 10663–10687
- 20 Abhari P S, Gholizadeh S, Rouhani F, et al. Recent progress in gas separation platforms based on hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs). *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 6134–6159
- 21 Russell V A, Evans C C, Li W, et al. Nanoporous molecular sandwiches: Pillared two-dimensional hydrogen-bonded networks with adjustable porosity. *Science*, 1997, 276: 575–579
- 22 Li Y, Tang S, Yusov A, et al. Hydrogen-bonded frameworks for molecular structure determination. *Nat Commun*, 2019, 10: 4477
- 23 Karmakar A, Illathvalappil R, Anothumakkool B, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): A new class of porous crystalline proton-conducting materials. *Angew Chem*, 2016, 128: 10825–10829
- 24 Kang D W, Kang M, Kim H, et al. A hydrogen-bonded organic framework (HOF) with type IV NH_3 adsorption behavior. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 16152–16155
- 25 Wang H, Li B, Wu H, et al. A flexible microporous hydrogen-bonded organic framework for gas sorption and separation. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9963–9970
- 26 Yang W, Greenaway A, Lin X, et al. Exceptional thermal stability in a supramolecular organic framework: Porosity and gas storage. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14457–14469
- 27 Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, et al. High uptakes of CO_2 and CH_4 in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*, 2008, 24: 7245–7250
- 28 Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17998–17999
- 29 Wang H, Wu H, Kan J, et al. A microporous hydrogen-bonded organic framework with amine sites for selective recognition of small molecules. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 8292–8296
- 30 Ding X, Liu Z, Zhang Y, et al. Binary solvent regulated architecture of ultra-microporous hydrogen-bonded organic frameworks with tunable polarization for highly-selective gas separation. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202116483

补充材料

图S1 材料的稳定性测试

图S2 195和298 K下HOF-GS-10的 CO_2 吸脱附等温线

图S3 计算BET比表面的线性拟合

图S4 Virial方程拟合计算吸附热

图S5 HOF-GS-10的 CO_2 吸附热曲线

图S6 不同温度下HOF-GS-10的 N_2 吸脱附等温线

图S7 不同温度下HOF-GS-10的 CH_4 吸脱附等温线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “一例超微孔氢键有机框架用于CO₂/CH₄和CO₂/N₂的分离”

An ultramicroporous hydrogen-bonded organic framework for efficient CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation

Xian-Xian Xiao¹, Jing-Hong Li¹, Wei Xue¹, Hao-Long Zhou², Rui-Biao Lin^{1*} & Xiao-Ming Chen¹

¹ Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, Institute of Green Chemistry and Molecular Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

² Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China

* Corresponding author, E-mail: linruibiao@mail.sysu.edu.cn

Efficient capture and separation for carbon dioxide is of great significance for improving energy utilization and addressing environmental concerns such as the upgrading of natural gas, and greenhouse effect. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) have great potential for efficient capture and separation of CO₂ due to their mild synthesis conditions, ease of regeneration and good solution processability. However, there is a great challenge in fully activation of HOFs for permanent porosity given that hydrogen bonds are relatively weak. In this study, an ultramicroporous hydrogen-bonded organic framework, **HOF-GS-10**, has been reported to achieve efficient CO₂ capture of CH₄ and N₂. That HOF is assembled by guanidinium cations and 1,5-naphthalene disulfonate anions through charge-assisted hydrogen bonds, showing two-dimensional double-layered networks with honeycomb-like hydrogen bonding units. The HOF structure contains 1D pore channels with pore aperture size of 2.67 Å. By virtue of mild activation involving solvent exchange by acetone and further heating at relatively lower temperature, this HOF can be fully desolvated as verified by its experimental pore volumes. The measured pore volume of micropores in that HOF is 0.16 cm³ g⁻¹, which is consistent with the theoretical pore volume of 0.15 cm³ g⁻¹ from crystal structures. At 298 K and 100 kPa, the HOF material can adsorb 1.23 mmol g⁻¹ CO₂, which is higher than that for CH₄(0.37 mmol g⁻¹) and N₂(0.09 mmol g⁻¹), resulting in IAST (ideal adsorbed solution theory) selectivity of 19.1 and 5.1 for equimolar mixture of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄, respectively. Additionally, the isosteric heat of that HOF material for CO₂ adsorption at low coverage is only about 27.1 kJ mol⁻¹. The modelling study by grand canonical Monte Carlo simulations indicates that CO₂ molecules interact with the host framework through weak intermolecular interactions, which are stronger than those for CH₄ and N₂ molecules. Breakthrough experiments validated the separation performance of HOF for CO₂/N₂ (v/v, 50/50) and CO₂/CH₄ (v/v, 50/50). After flowing through the fixed-bed HOF material, the purity of N₂ reaches to 98.52% when the cumulative injection amount of CO₂ is 10.90 cm³ g⁻¹. On the other hand, the maximum purity of CH₄ from CO₂/CH₄ mixture is up to 99.60%, when the cumulative injection amount of CO₂ reaches to 9.06 cm³ g⁻¹. In addition, that HOF can maintain its crystallinity upon heating at elevated temperature and exposure to various solvents. Overall, this work illustrates a successful example of challenging HOF activation, and also demonstrates that HOF has a certain potential application in carbon capture and separation.

hydrogen-bonded organic framework, porous material, gas adsorption and separation, CO₂ capture

doi: [10.1360/TB-2023-0919](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0919)