

具有烯/炔烃分离性能的钴金属有机笼功能化石墨烯

王 赫, 王 铭, 刘艺伟*, 段春迎

(大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:为实现乙烯/乙炔高效分离,以联苯胺-吡啶-2-甲醛形成的双臂二齿有机配体与钴离子配位自组装合成了四面体金属有机笼(MOCs): $\text{Co}_4(\text{LBA})_6(\text{ClO}_4)_8$ (Co-LBA, LBA = [1,1'-联苯]-4,4'-二胺, N4, N4'-二(2-吡啶亚甲基)). 结构分析表明 Co-LBA 的窗口尺寸(0.4 nm)恰好处于乙炔动力学直径(0.334 nm)和乙烯动力学直径(0.418 nm)之间. 为避免 Co-LBA 微孔结构对乙炔吸附动力学的限制,进一步通过浸渍法将其分散到氧化石墨烯(GO)基底上,煅烧得到稳定的多级结构 Co-LBA 功能化石墨烯材料(Co-LBA@rGO). 透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 N_2 吸附结果表明,在 Co-LBA@rGO 复合材料中,Co-LBA 保持笼状结构且高度分散在石墨烯层间,从而使材料同时具有微孔和介孔两种分子扩散通道. 在室温条件下,Co-LBA@rGO 展示出显著的选择性吸附乙炔能力, p/p_0 为 0.5 时乙炔与乙烯吸附量比达到 12.5,具有潜在的烯/炔烃分离应用前景.

关键词: 钴;金属有机笼;石墨烯;烯/炔烃分离

中图分类号: TB33

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202304001

0 引言

乙烯作为塑料生产的重要原料之一,主要通过碳氢化合物的蒸气裂解制备,得到的乙烯原料气中往往含有少量的乙炔杂质(0.5%~3%)^[1]. 由于乙炔会导致聚合反应中催化剂中毒,需要将原料气中的乙炔体积分数降低到 5×10^{-6} 以下^[2]. 然而,乙烯与乙炔的物理化学性质相似,传统的低温蒸馏技术存在能耗高等问题,寻找更加节能的办法除去乙炔杂质具有重要意义^[3-4].

吸附分离可以显著降低分离过程的能耗^[5-9],目前,已报道用于烯/炔烃分离的三维多孔吸附剂主要包括金属有机框架(MOFs)^[10]、沸石^[11-13]和多孔碳^[14-15]. 与传统的沸石或多孔碳相比,MOFs 是一类由金属离子或团簇与有机配体通过配位键连接自组装形成的具有周期性网状结构的晶态多孔材料. 近年来,MOFs 因其多样的结构、明确可调的孔尺寸与孔环境、超高的比表面积、良好的稳定性等特点,在吸附分离领域得到了广泛关注. 通

过在 MOFs 结构中构筑配位不饱和金属位点、引入能够形成氢键的无机阴离子或调控孔径尺寸等手段,一系列具有高效烯/炔烃分离性能的 MOFs 材料被开发出来^[16-18]. 然而,尽管 MOFs 对于烯/炔烃分离显示了很高的吸附量和选择性,但其三维的多孔结构和微孔的本质特征往往会导致缓慢的吸附-解吸动力学过程. 因此,降低被吸附分子在吸附材料体相内的传质阻力是提高吸附剂吸/脱附效率的有效手段之一.

金属有机笼(MOCs)是由金属离子与有机配体通过配位自组装形成的具有笼状结构的零维离散分子^[19]. 与 MOFs 相比, MOCs 不仅保留了 MOFs 的结构多样性、孔径可调性等优点^[20-22],其零维的结构特点使每个 MOC 分子都可以作为独立的结构单元实现空间的高度分散来提高分子在吸附剂内部的传质效率. 然而,构筑基于 MOCs 的复合材料,实现 MOCs 材料的稳定、高度分散仍是一个挑战. 一个可能策略是使用载体分散 MOCs,现有的载体包括 MOFs、介孔碳和二氧化

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2023-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22171035, 21901135); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT21LK18); 催化基础国家重点实验室(中国科学院大连化学物理研究所)开放课题(N-21-08).

作者简介: 王 赫(1996—),女,硕士生, E-mail: whmail.dlut.edu.cn@mail.dlut.edu.cn; 刘艺伟*(1984—),男,研究员,博士生导师, E-mail: liuyw719@dlut.edu.cn; 段春迎(1967—),男,教授,博士生导师, E-mail: cyduan@dlut.edu.cn.

硅^[23-26]等. 以 MOFs 载体为例, 将 MOCs 封装在三维载体孔道之中, 传质效率仍然受到载体限制, 而选择一种二维载体有望解决此问题. 石墨烯是一种具有超大比表面积和可修饰的典型二维材料, 是实现 MOCs 高度分散的理想载体.

本文通过设计金属中心和有机配体的配位方式及尺寸, 合成 MOCs: $\text{Co}_4(\text{LBA})_6(\text{ClO}_4)_8$ (Co-LBA , $\text{LBA} = [1, 1'\text{-联苯-4, 4'-二胺, N4, N4'-二(2-吡啶亚甲基)]$), 并以氧化石墨烯(GO)为载体, 利用其表面带负电的含氧官能团与 Co-LBA 之间的静电相互作用, 构筑稳定的 Co-LBA 功能化石墨烯材料(Co-LBA@rGO). MOCs 高度分散在石墨烯的片层之间, 在保持其微孔结构的同时扩大了石墨烯的层间距, 使复合材料展示出同时包含微孔和介孔的多级结构特征, 具有潜在的烯/炔烃分离应用前景.

1 实验部分

1.1 实验材料

联苯胺、吡啶-2-甲醛、六水合高氯酸钴($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购买于阿拉丁试剂有限公司. 无水甲醇、无水乙醇、乙腈购买于天津市科密欧化学试剂有限公司. 石墨粉、过氧化氢、硝酸钠购买于天津市大茂化学试剂厂. 浓硫酸、浓盐酸、高锰酸钾、乙醚购买于国药集团化学试剂有限公司. 无特殊说明的试剂均未进行干燥或纯化直接使用.

1.2 分析测试仪器

本文采用的分析测试仪器包括德国布鲁克公司的 Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪、美国安捷伦公司的 G6224A 液相色谱/飞行时间质谱联用仪、日本日立公司的 SU8220 扫描电子显微镜、日本电子公司的 JEM-F200 场发射透射电子显微镜、日本理学公司 SmartLab 9 kW 型智能 X 射线衍射仪、美国 Thermo Nicolet 公司 IS50 型高级傅里叶变换红外光谱仪、贝士德仪器科技(北京)有限公司的 BSD-PS(M)物理吸附仪.

1.3 材料的合成

1.3.1 配体 LBA 的合成 称取联苯胺(5 mmol, 0.92 g)放于 50 mL 圆底烧瓶, 加入 20 mL 干燥甲醇作为溶剂, 用移液枪量取吡啶-2-甲醛(10 mmol, 1 mL)加入上述溶液中, 加入 3 滴冰乙酸, 60 °C 搅拌回流 6 h, 反应完成后趁热抽滤得到黄色沉淀, 分别用甲醇、乙醇、乙醚清洗, 干燥即得配体, 产率为 93%. ^1H NMR(400 MHz, DMSO-

d_6): 8.75(d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 8.68(s, 2H), 8.20(d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.98(t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.81(d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.55(t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.47(d, 4H, $J = 12.0$ Hz). 具体合成路线如图 1 所示.

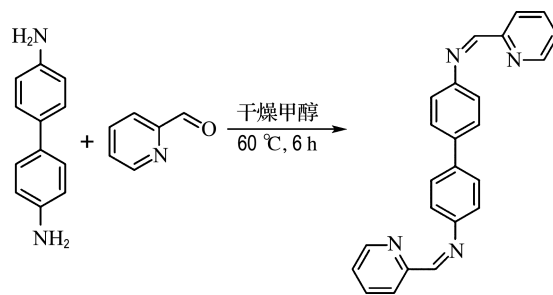


图 1 配体 LBA 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of ligand LBA

1.3.2 Co-LBA 的合成 称取 LBA (108.67 mg, 0.3 mmol) 和 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (73.2 mg, 0.2 mmol), 放于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 乙腈作为溶剂, 溶液立刻变为澄清橘黄色, 搅拌 10 min, 将溶液分装入 10 支试管, 放入盛有乙醚的广口瓶, 一周后试管壁上出现橘黄色晶体, 产率为 60%.

1.3.3 GO 的合成 GO 是通过改良的 Hummers 法制备的. 将石墨粉(1.5 g)、 NaNO_3 (2.0 g) 和浓 H_2SO_4 (90 mL) 放入 500 mL 烧杯, 将溶液冷却至 0 °C. 然后在剧烈搅拌下缓慢加入 9.0 g 高锰酸钾, 同时保持温度低于 5 °C. 1 h 后混合物升温至 35 °C, 保持 30 min 后缓慢加入 270 mL 去离子水, 温度逐渐升高, 使其保持在 95 °C, 30 min 后加入 600 mL 去离子水. 最后加入 40 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 使未反应的高锰酸盐和二氧化锰转化为可溶性硫酸盐. 反应完成后离心收集沉淀物, 并用 5% 盐酸洗涤一次后用水洗涤至中性. 最终通过冷冻干燥得到 GO 固体.

1.3.4 Co-LBA@rGO 的合成 将 200 mg GO 固体分散在 40 mL 乙腈中, 超声使其分散均匀, 随后将 40 mg Co-LBA 溶于 10 mL 乙腈中, 搅拌均匀后, 缓慢将其均匀滴到 GO 分散液中, 搅拌 4 h, 离心收集固体并用乙醇洗涤, 过滤, 在 60 °C 烘箱中烘干 24 h 得到前驱体, 随后在 N_2 中 300 °C 煅烧(升温速度 5 °C/min), 得到 Co-LBA@rGO .

2 结果与讨论

2.1 Co-LBA 合成及分析

将 Co-LBA 溶解在乙腈溶液中, 进行电喷雾质

谱测试,结果显示有多组高强度的峰,对应的质荷比 m/z 分别为 358.514 2、434.753 8、541.699 4 和 701.860 0,峰位和同位素分布的偏差为 0.50 Da. 测试 results 和天然同位素丰度的拟合结果比较表明,其分别可以归属为 $[\text{Co}_4(\text{LBA})_6 \cdot \text{ClO}_4]^{7+}$ 、 $[\text{Co}_4(\text{LBA})_6 \cdot 2\text{ClO}_4]^{6+}$ 、 $[\text{Co}_4(\text{LBA})_6 \cdot 3\text{ClO}_4]^{5+}$ 、 $[\text{Co}_4(\text{LBA})_6 \cdot 4\text{ClO}_4]^{4+}$,表明 Co-LBA 已经成功合成,并且能够稳定存在. 如图 2 所示,对 Co-LBA 的 SEM 表征表明,其为不规则块状或类针状固体,单独的 Co-LBA 溶液是均相的,在溶液中会自发团聚成块,形成尺寸约为 20 μm 的大块,这将会为吸附分离带来传质阻力,对其进行分散很有必要.

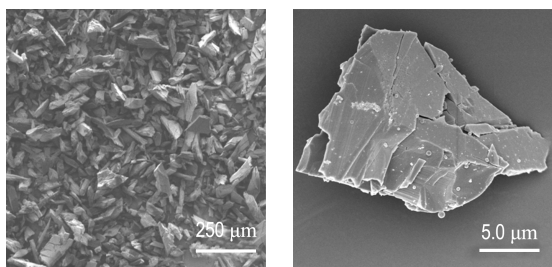


图 2 Co-LBA 的 SEM 图

Fig. 2 The SEM image of Co-LBA

Co-LBA 与 $\text{Fe}_4\text{L}_6^{8+}$ 同为四面体结构^[27]. 金属 Co 位于四面体的顶点,分别与来自 3 个配体上的 6 个 N 原子配位形成八面体;配体位于四面体的棱上,每个配体分别与 2 个金属离子螯合,2 个 Co 原子之间的平均距离为 1.3 nm,Co-LBA 分子尺寸为 2.3 nm,窗口尺寸为 0.4 nm,腔体尺寸为 0.6 nm. 如图 3 所示,乙烯和乙炔的动力学直径分别为 0.418 nm 和 0.334 nm. Co-LBA 的窗口尺寸 0.4 nm 处于乙烯和乙炔动力学直径之间,在进行乙烯/乙炔气体吸附分离时可以有效阻断乙烯分子;并且腔体尺寸 0.6 nm 略大于乙炔分子的最大直径 0.570 nm,可以完全容纳乙炔分子,这使得 Co-LBA 具有乙烯/乙炔分离潜力.

2.2 Co-LBA@rGO 形貌分析

通过电镜测试对样品的形貌进行分析观察,从图 4(a)的 SEM 图像中可见 Co-LBA@rGO 具有片层网状结构,且样品的表面呈现出了大量的卷曲与褶皱. 这一形貌形成的主要原因是 Co-LBA 分散在石墨烯层间,使薄层石墨烯发生轻微交联作用. 在图 4(b)和图 4(c)中,从 TEM 图像和 HADDF-STEM 图像观察到 Co-LBA@rGO 为舒展的薄石墨烯片层,没有观察到纳米颗粒,说明

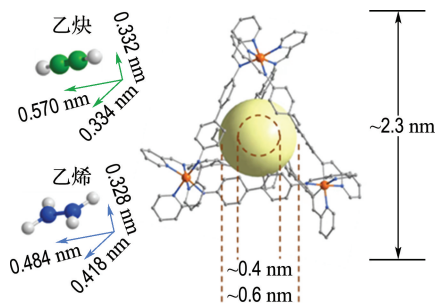


图 3 Co-LBA 的结构及乙烯、乙炔的尺寸信息

Fig. 3 Structure of Co-LBA and dimensional information of ethylene and acetylene

在合成过程中,Co-LBA 没有发生团聚. 此外,图 4(d)的 EDS 测试显示了 Co-LBA@rGO 中 Co、N、C 原子均匀分布,没有形成 Co 基纳米颗粒.

2.3 Co-LBA@rGO 结构分析

Co-LBA@rGO 与 rGO 的 XRD 测试如图 5 所示,搭载了 Co-LBA 之后,Co-LBA@rGO 与 rGO 相比结构没有发生变化,均出现了基底 C(002)的衍射峰,未出现归属于 Co 金属颗粒或 Co_2O_3 的衍射峰,说明 Co 是以 Co-LBA 的形式高度分散在石墨烯上. 相比于 rGO,Co-LBA@rGO 的 C(002)峰位向小角度偏移,表明复合材料中 Co-LBA 在石墨烯的层间分散致使石墨烯的层间距增加,这一结果与 Co-LBA@rGO 在 SEM 中呈现出的交联网状结构一致.

孔隙率是表征多孔材料最重要的指标之一. 对于 Co-LBA@rGO、rGO 及载量最高材料 $\text{Co-LBA}_{50\%}\text{@rGO}$ ($m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 50\%$) 进行氮气吸附测试,三者比表面积表现出明显的差异,其比表面积分别为 208.8、488.2、137.4 m^2/g . 搭载了 Co-LBA 后,Co-LBA@rGO 相较于基底 rGO 发生交联作用,导致比表面积下降,而 $\text{Co-LBA}_{50\%}\text{@rGO}$ 中 Co 发生团聚,进一步降低了比表面积. 如图 6(a)~(c)所示,Co-LBA@rGO、rGO、 $\text{Co-LBA}_{50\%}\text{@rGO}$ 的氮气吸附等温线线形一致,符合典型片状材料特有的 III 型等温线,并且出现的 H_4 类型滞后环表明存在由层状结构交联产生的狭缝孔. 由图 6(d)~(f)可知,Co-LBA@rGO 平均孔径为 2.7 nm,产生介孔的原因是复合材料中 rGO 片层距离相较于基底 rGO 的 1.55 nm 有所增加,同时交联的网状结构也促使介孔的产生,这与 XRD 的变化一致,然而,可能由于 Co-LBA 的载量很少,在这里并未体现其微孔的吸附量. $\text{Co-LBA}_{50\%}\text{@rGO}$ 少部分 Co-LBA 仍分散在

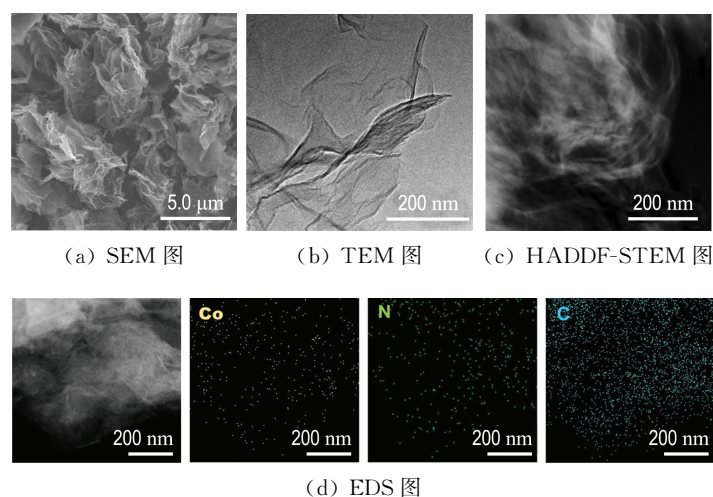


图 4 Co-LBA@rGO 的形貌表征

Fig. 4 Morphology characterization of Co-LBA@rGO

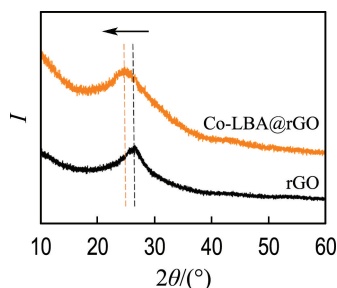


图 5 Co-LBA@rGO 和 rGO 的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of Co-LBA@rGO and rGO

层间,显示了 2.7 nm 的平均孔径,但是由于大部分 Co 发生团聚,所以也未体现出其微孔吸附量.

为了探究复合材料中 Co-LBA 结构的完整性,进行了 FTIR 测试. 如图 7 所示,Co-LBA@rGO 在 $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,300 \sim 1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,600 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 都出现了 Co-LBA 的特征振动峰,但是在基底 rGO 的 FTIR 谱图中并未观察到. 说明分散在石墨烯片层间的 Co-LBA 保持了其笼状结构.

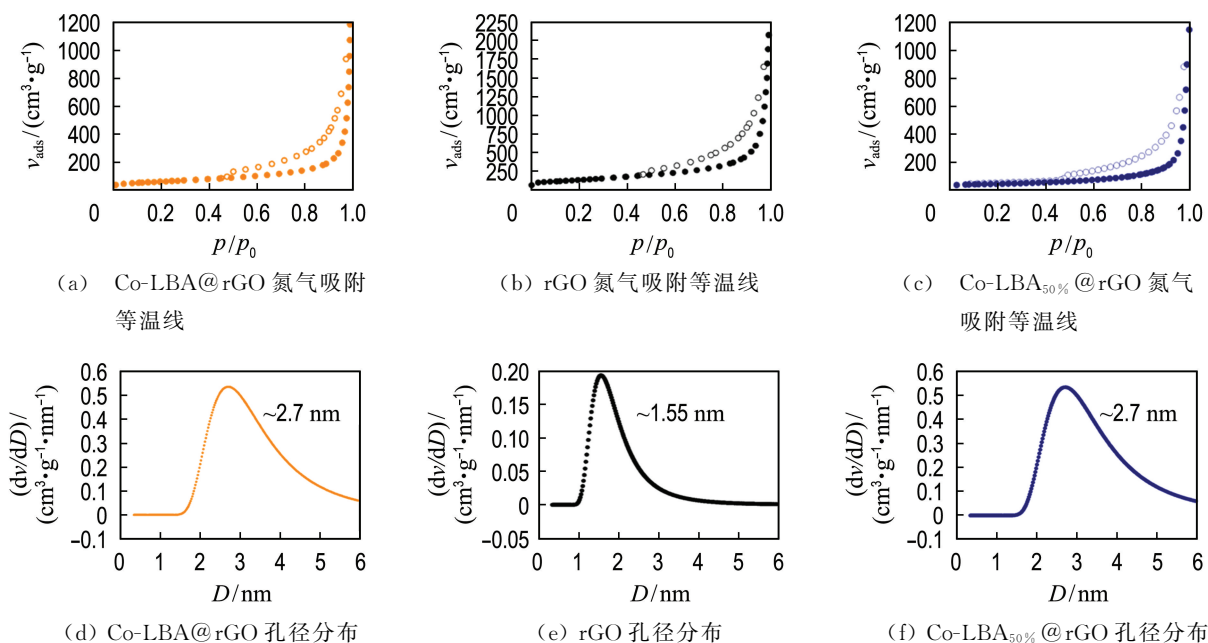


图 6 氮气吸附等温线和孔径分布

Fig. 6 N_2 adsorption isotherm curves and pore size distribution

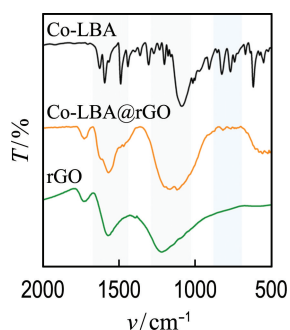


图7 Co-LBA、Co-LBA@rGO、rGO 的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectra of Co-LBA, Co-LBA@rGO, rGO

2.4 Co-LBA@rGO 选择性吸附性能

评价 Co-LBA@rGO 在 298 K 下的乙烯和乙炔吸附表现(图 8),发现 Co-LBA@rGO 对于乙烯的吸附量极低,常压下的吸附量仅为 $4.31 \text{ cm}^3/\text{g}$. 乙烯的超低吸附归因于乙烯动力学直径大于金属有机笼的窗口尺寸使其无法进入 Co-LBA 的孔道内部. 然而,Co-LBA@rGO 在 $p/p_0 = 1.0$ 时对于乙炔的吸附量为 $17.4 \text{ cm}^3/\text{g}$,相当于乙烯吸附量的 4 倍. 这一结果也证实了之前的猜想,窗口尺寸优势有助于选择性吸附乙炔,微孔和介孔两种分子扩散孔道可以减小分子扩散阻力、提高分离效率、增大乙炔吸附量.

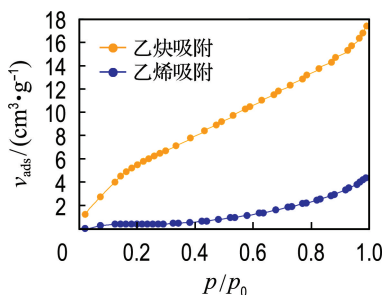


图8 Co-LBA@rGO 的乙烯和乙炔吸附性能
Fig. 8 Ethylene and acetylene adsorption performances on Co-LBA@rGO

探究不同金属有机笼载量的 Co-LBA@rGO 对乙烯/乙炔气体分离的影响. 如图 9 所示,横坐标表示 Co-LBA@rGO 中金属有机笼与氧化石墨烯的质量比($m(\text{MOCs})/m(\text{GO})$). 折线图表示了在不同载量下,乙炔吸附量与金属有机笼量的比($n(\text{C}_2\text{H}_2)/n(\text{MOCs})$). 柱状图表示 $p/p_0 = 0.5$ 时,乙炔与乙烯吸附量之比($v_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)/v_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_4)$). 折线图呈现先上升后下降的趋势,在 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 7.2\%$ 时达到最高点,此时乙炔吸附量与金属有机笼量的比为 27.76. 当

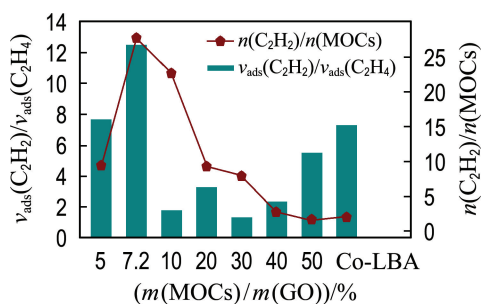


图9 不同载量下复合材料性能 ($p/p_0 = 0.5$)
Fig. 9 Properties of composites with different loads ($p/p_0 = 0.5$)

Co-LBA@rGO 中 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 5\%$ 时,由于金属有机笼载量较少,整体吸附量不高,乙炔吸附量与金属有机笼量的比为 9.45,但依旧存在选择性吸附乙炔的能力. 然而,当 Co-LBA@rGO 中 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) > 7.2\%$ 时则呈现出完全相反的结果. 从折线图可见,当 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO})$ 分别为 10% 、 20% 、 30% 、 40% 、 50% 时,乙炔吸附量与金属有机笼量的比呈现下降趋势. 表明随着金属有机笼载量的提高,Co-LBA 的利用率在逐渐降低. 结合这一系列材料的 SEM 图,发现 Co-LBA@rGO 出现团聚成块的现象,并且随着载量的提高,固体逐渐变大. 原因是过量的 Co-LBA 会加剧石墨烯的交联作用,最终导致其团聚成块状固体. 相应地,TEM 图也可以明显显示有纳米颗粒的存在,表明过量的 Co-LBA 由于分散性降低进而发生团聚失活. 形貌的变化体现在金属有机笼的利用率和乙炔选择性吸附能力的降低. 从柱状图中可见,当 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 7.2\%$ 时,乙炔与乙烯吸附量比最高,为 12.5,但是当 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) > 7.2\%$ 时,乙炔的选择性吸附能力大幅度下降,这与 TEM 图中发现 Co-LBA 团聚失活的结果一致. 综上所述,当 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 7.2\%$ 时,乙炔的选择性吸附能力最佳,乙炔吸附量与金属有机笼量的比为 27.76.

当 $m(\text{MOCs})/m(\text{GO}) = 7.2\%$ 时,探究不同煅烧温度下 Co-LBA@rGO 对乙烯/乙炔气体分离的影响. 如图 10 所示,折线图表示了在不同煅烧温度下,乙炔吸附量与金属有机笼量的比. 柱状图表示 $p/p_0 = 0.5$ 时,乙炔与乙烯吸附量之比. 可以明显看出当煅烧温度为 300°C 时,Co-LBA@rGO 对乙炔的选择性吸附能力最强,为 12.5,乙炔吸附量与金属有机笼量的比为 27.76. 当煅烧温度在 200°C 与 300°C 时,单位 Co-LBA 对于乙炔

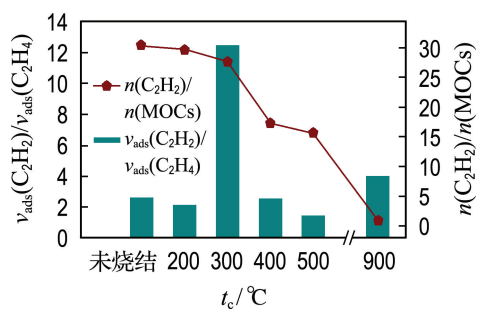


图10 不同煅烧温度下复合材料性能($p/p_0=0.5$)

Fig. 10 Properties of composites with different calcination temperatures ($p/p_0=0.5$)

吸附量相差不大,然而当温度高于300℃时,Co-LBA的利用率明显下降.结合热重曲线可知,在300℃观察到Co-LBA明显的平台,证明其具有一定的热稳定性,300℃之后骨架开始坍塌.这与300℃后折线图中Co-LBA利用率降低、柱状图中乙炔选择性吸附能力降低的结果一致.考虑到乙炔的吸附量指标,最终确定300℃为最佳的吸附剂煅烧温度.

3 结 语

本文合成了金属有机笼功能化的石墨烯复合吸附分离材料Co-LBA@rGO.由于Co-LBA独特的孔径尺寸及高度的空间分散性,Co-LBA@rGO展示了优异的对乙炔和乙烯的吸附选择性.与传统的多孔吸附剂相比,金属有机笼对石墨烯片层的支撑作用在材料内部同时构建了微孔和介孔的多级分子扩散通道,提高了分子在吸附剂内部的传质效率.基于金属有机笼组成、孔尺寸、孔环境的可设计性,以及载体种类、结构的多样性,这种吸附剂设计合成策略不仅可应用于烯/炔烃的分离,且有望推广到其他的小分子分离体系.该工作为工业吸附剂的开发提供了一个新的思路.

参考文献:

- [1] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world [J]. *Nature*, 2016, **532**(7600): 435-437.
- [2] HEINZ Z, ROLAND W. Ethylene [M]// *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed. Berlin: Wiley-VCH, 2000.
- [3] CHU S, CUI Yi, LIU Nian. The path towards sustainable energy [J]. *Nature Materials*, 2016, **16**(1): 16-22.
- [4] MUKHERJEE S, SENSHARMA D, QAZVINI O T, *et al.* Advances in adsorptive separation of benzene and cyclohexane by metal-organic framework adsorbents [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, **437**: 213852.
- [5] CHEN Kaijie, MADDEN D G, MUKHERJEE S, *et al.* Synergistic sorbent separation for one-step ethylene purification from a four-component mixture [J]. *Science*, 2019, **366**(6462): 241-246.
- [6] ZENG Heng, XIE Mo, WANG Ting, *et al.* Orthogonal-array dynamic molecular sieving of propylene/propane mixtures [J]. *Nature*, 2021, **595**(7868): 542-548.
- [7] QIAN Quanli, GU Xiaowen, PEI Jiyan, *et al.* A novel anion-pillared metal-organic framework for highly efficient separation of acetylene from ethylene and carbon dioxide [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2021, **9**(14): 9248-9255.
- [8] LIN Ruibiao, LI Libo, WU Hui, *et al.* Optimized separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene in a microporous material [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(23): 8022-8028.
- [9] KHALIGHI M, KARIMI I A, FAROOQ S. Comparing SiCHA and 4A zeolite for propylene/propane separation using a surrogate-based simulation/optimization approach [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(44): 16973-16983.
- [10] LIN J Y S. Molecular sieves for gas separation [J]. *Science*, 2016, **353**(6295): 121-122.
- [11] YANG R T. Gas separation by adsorption processes [J]. *Chemical Engineering Science*, 1988, **43**(4): 985.
- [12] PATAI S. *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* [M]. New York: John Wiley and Sons Ltd., 1978.
- [13] CHAI Yuchao, HAN Xue, LI Weiyao, *et al.* Control of zeolite pore interior for chemoselective alkyne/olefin separations [J]. *Science*, 2020, **368**(6494): 1002-1006.
- [14] XU Shuang, LI Wencui, WANG Chengtong, *et al.* Self-pillared ultramicroporous carbon nanoplates for selective separation of CH_4/N_2 [J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2021, **60**(12): 6339-6343.
- [15] YUAN Yafei, WANG Yongsheng, ZHANG Xueliang, *et al.* Wiggling mesopores kinetically amplified adsorptive separation of propylene/propane [J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2021, **60**(35): 19063-19067.
- [16] BLOCH E D, QUEEN W L, KRISHNA R, *et al.* Hydrocarbon separations in a metal-organic framework

- with open iron(II) coordination sites [J]. **Science**, 2012, **335**(6076): 1606-1610.
- [17] CUI Xili, CHEN Kaijie, XING Huabin, *et al.* Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene [J]. **Science**, 2016, **353**(6295): 141-144.
- [18] LI Bin, CUI Xili, O'NOLAN D, *et al.* An ideal molecular sieve for acetylene removal from ethylene with record selectivity and productivity [J]. **Advanced Materials**, 2017, **29**(47): 1704210.
- [19] GOSSELIN A J, ROWLAND C A, BLOCH E D. Permanently microporous metal-organic polyhedra [J]. **Chemical Reviews**, 2020, **120**(16): 8987-9014.
- [20] JING Xu, HE Cheng, YANG Yang, *et al.* A metal-organic tetrahedron as a redox vehicle to encapsulate organic dyes for photocatalytic proton reduction [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2015, **137**(11): 3967-3974.
- [21] LI Xuezhao, WU Jinguo, WANG Lei, *et al.* Mitochondrial-DNA-targeted IrIII-containing metallohelicenes with tunable photodynamic therapy efficacy in cancer cells [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2020, **59**(16): 6420-6427.
- [22] FAN Weidong, SHING B P, ZHANG Zhaoqiang, *et al.* Tetrazole-functionalized zirconium metal-organic cages for efficient C_2H_2/C_2H_4 and C_2H_2/CO_2 separations [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2021, **60**(32): 17338-17343.
- [23] CHEN Lijun, CHEN Shangjun, QIN Yi, *et al.* Construction of porphyrin-containing metallacycle with improved stability and activity within mesoporous carbon [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2018, **140**(15): 5049-5052.
- [24] ZHU Fanfan, CHEN Lijun, CHEN Shangjun, *et al.* Confinement self-assembly of metal-organic cages within mesoporous carbon for one-pot sequential reactions [J]. **Chem**, 2020, **6**(9): 2395-2406.
- [25] QIU Xuan, ZHONG Wei, BAI Cuihua, *et al.* Encapsulation of a metal-organic polyhedral in the pores of a metal-organic framework [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2016, **138**(4): 1138-1141.
- [26] LUO Yucheng, CHU Kunlin, SHI Jianying, *et al.* Heterogenization of photochemical molecular devices: Embedding a metal-organic cage into a ZIF-8-derived matrix to promote proton and electron transfer [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2019, **141**: 13057-13065.
- [27] CLEGG J K, CREMERS J, HOGGEN A J, *et al.* A stimuli responsive system of self-assembled anion-binding $Fe_4L_6^{8+}$ cages [J]. **Chemical Science**, 2013, **4**(1): 68-76.

Cobalt metal organic cage functionalized graphene with alkene/alkyne separation performance

WANG He, WANG Ming, LIU Yiwei*, DUAN Chunying

(School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To realize the efficient separation of ethylene/acetylene, tetrahedral metal organic cages (MOCs): $Co_4(LBA)_6(ClO_4)_8$ (Co-LBA, $LBA = [1,1'$ -biphenyl]-4,4'-diamine, N_4 , N_4' -bis(2-pyridinylmethylene)) are synthesized by self-assembly of double arm bidentate organic ligand formed by benzidine, pyridine-2-formaldehyde and cobalt ion. The structural analysis shows that the window size (0.4 nm) of Co-LBA is just between the kinetic diameters of acetylene (0.334 nm) and ethylene (0.418 nm). In order to avoid the limitation of adsorption kinetics of acetylene by Co-LBA microporous structure, it is further dispersed on graphene oxide (GO) substrate by impregnation method, and a stable Co-LBA functionalized graphene material with hierarchical structure (Co-LBA@rGO) is obtained by calcination. The results of transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and N_2 adsorption show that Co-LBA keeps a cage structure and is highly dispersed in the interlayer of graphene in Co-LBA@rGO composites, so that the materials have both microporous and mesoporous molecular diffusion channels. At room temperature, Co-LBA@rGO shows remarkable selective adsorption of acetylene, when p/p_0 is 0.5, the adsorption ratio of acetylene to ethylene reaches 12.5, which has a potential application prospect for alkene/alkyne separation.

Key words: cobalt; metal organic cage; graphene; alkene/alkyne separation