

调控强活性位点的智能光响应 CO₂ 吸附剂

孙静静 吴仇荣 翁文强 刘晓勤 谈朋 孙林兵*

(南京工业大学化工学院 材料化学工程国家重点实验室 南京 211816)

摘要 光响应 CO₂ 吸附剂能够通过外部光照的方式有效调节其捕获 CO₂ 的能力, 在吸附过程中具有可控性好和能源利用效率高的优势。然而目前报道的光响应 CO₂ 吸附剂主要用于对弱吸附位点的调控, 对强吸附位点的调控仍然是一项具有挑战性的任务。本工作构筑了一种光响应智能吸附剂, 实现了对 CO₂ 强吸附位点的光响应调控。吸附剂的构筑通过将具有顺反异构体的偶氮苯衍生物和含有伯胺的硅烷偶联剂引入介孔氧化硅实现。光照前偶氮苯处于反式构型, 导致伯胺的静电势降低, 充分暴露活性位; 光照后偶氮苯转变为顺式构型, 导致伯胺静电势的增加以及活性位点的遮蔽。吸附量在两种状态下的变化率能够达到 43%, 并且这一调节过程是可逆的。偶氮苯在不同构型下对伯胺的静电势产生了差异化的影响, 从而实现了吸附能力的调控。

关键词 CO₂ 吸附; 光响应开关; 强吸附位点; 选择性吸附; 智能吸附剂

Smart Light-responsive CO₂ Adsorbents for Regulating Strong Active Sites

Sun, Jingjing Wu, Qiurong Weng, Wenqiang Liu, Xiaoqin
Tan, Peng Sun, Linbing*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,
Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract Light-responsive CO₂ adsorbents can effectively adjust their ability to capture CO₂ through external light irradiation, and have the advantages of good controllability and high energy efficiency during the adsorption process. However, the currently reported light-responsive CO₂ adsorbents can only realize the regulation of weak adsorption sites, and the regulation of strong adsorption sites is still a challenging task. In this work, a light-responsive smart adsorbent was constructed by *in situ* synthesis, and the light-responsive control of strong adsorption sites for CO₂ was realized. The construction of adsorbent was achieved by introducing the azobenzene derivative with *cis* and *trans* isomers and silane coupling agent containing primary amines into mesoporous silica. The characterization results show that the adsorbents have uniform pore channels, and primary amine and light-responsive groups are dispersed on the pore walls. The strong interaction between primary amine and CO₂ can lead to the selective adsorption of CO₂, while azobenzene as a molecular switch can regulate the adsorption performance of primary amine. Before light irradiation, azobenzene is in *trans* configuration, which decreases the electrostatic potential of the primary amine, and exposes the active site, thus CO₂ can be freely adsorbed; after light irradiation, azobenzene is converted to the *cis* configuration, which increases the electrostatic potential of the primary amine and shields the active sites. The change amount of adsorption capacity can reach 43%, and this process is reversible. Both the light-responsive properties of azobenzene groups and the adsorptive performances of adsorbents can be well maintained after 5 cycles. Azobenzene in different configuration has distinctive influences on the electrostatic potential of primary amine, thereby achieving the regulation of adsorption ability. This work utilizes the specific interaction between stimuli-responsive groups and target-specific adsorption sites, realizing the regulation of strong active sites for CO₂, which gives clues to the development of new smart adsorbents.

Keywords CO₂ adsorption; light-responsive switch; strong adsorption site; selective adsorption; smart adsorbent

1 引言

天然气作为洁净能源受到研究者越来越多的关注^[1-2]。甲烷(CH₄)是天然气中的活性组分而二氧化碳(CO₂)是主要的杂质。CO₂不仅降低了天然气的燃值, 而

且会导致设备腐蚀。醇胺法是目前捕获 CO₂ 的主要方法之一, 利用了胺溶液的化学吸收作用^[3-4]。然而这一技术的再生能耗很高, 并且存在设备腐蚀和环境污染等问题^[5-6]。基于这些考虑, 研究者开发了吸附法作为替代方案, 以更加高效的方式实现 CO₂ 的捕获。所使用的固体

* E-mail: lbsun@njtech.edu.cn

Received July 16, 2020; published August 10, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Science Foundation for Excellent Young Scholars (No. 21722606), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21676138, 21878149, 21808110), and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019T120419).

项目受国家优秀青年科学基金(No. 21722606)、国家自然科学基金(Nos. 21676138, 21878149, 21808110)和中国博士后科学基金(No. 2019T120419)资助。

吸附剂包括活性炭^[7]、分子筛^[8-9]和金属氧化物等^[10-11]。在吸附循环过程中, 压力和温度变换是调节吸附量的两种常见方式, 然而这两种调节方式的能耗在吸附过程中占比很高。此外传统吸附剂的活性位点是固定的, 因而以变温或变压的方式难以在一种吸附剂中实现吸附量的高效调节^[12]。以高效、节能和环保的方式调控活性位点与 CO₂ 之间的作用力是 CO₂ 吸附技术追求的目标之一, 但具有挑战性^[13-15]。

近年来, 刺激响应型材料因其快速而精确的可控性成为了研究热点^[16-17]。刺激响应方式包括温度^[18-22]、光^[23-27]、pH^[28-29]和磁^[30-32]等, 其中光响应材料因其快速的响应过程和副产物少的优势而备受关注^[33]。偶氮苯作为典型的光响应分子, 可以通过紫外光(UV)和可见光(Vis)的刺激在顺式和反式构型之间可逆转换^[34]。研究者将偶氮苯基团引入到多孔材料中, 通过外部光照的方式调节孔结构或位阻效应, 从而调控其吸附位点捕获 CO₂ 的能力。Park 等^[35]对 Zn 基金属有机框架(MOFs)的配体进行偶氮苯修饰, 得到了一种光响应配体 2-(苯基二氮烯基)对苯二甲酸酯, 进而成功构筑了一种光响应 MOF 吸附剂。这种吸附剂的光响应基团能够发生位置的变化, 从而可逆地吸附 CO₂。Lyndon 等^[36]将偶氮苯引入至吸附剂的框架, 利用光照实现吸附剂结构的可逆变换, 从而达到改变 CO₂ 吸附能力的目的。然而目前报道的光响应 CO₂ 吸附剂主要研究了对弱吸附位点的调控作用, 其调控机制是基于吸附剂的空间位阻及结构的光响应变化^[37], 无法满足高选择性地从甲烷(CH₄)中分离 CO₂ 这一工业需求, 需要对例如伯胺这类具有 CO₂ 强吸附位点进行调控, 因此本工作选择伯胺作为强吸附位点。这种利用光照调节强吸附位点的实现难度较大。

本工作构筑了一种具有强吸附位点的光响应 CO₂ 吸附剂并实现了对其吸附性能的光响应调控。吸附剂的构筑通过将含有伯胺的硅烷偶联剂和偶氮苯衍生物(图 S1)引入介孔氧化硅(MS)实现(图 1)。伯胺分散于 MS 的

孔道内, 促进了 CO₂ 的选择性吸附, 而偶氮苯衍生物引入 MS 后仍具有良好的响应性能。表征结果显示, 吸附剂的孔结构规整且具有良好的光响应性质。偶氮苯的构型变化能够改变吸附剂捕获 CO₂ 的能力。偶氮苯在光照前处于反式构型, 对活性位点影响较小, 因而 CO₂ 能够被自由吸附; 光照后偶氮苯转变为顺式构型, 导致了 CO₂ 吸附量的下降。吸附量在两种状态下的变化率可以达到 43%, 并且 5 次循环后吸附剂的吸附性能未出现下降。计算结果显示, 偶氮苯从反式转变成顺式构型后, 伯胺静电势发生了明显变化。这说明偶氮苯的异构过程影响了吸附质与吸附剂之间的作用力, 从而实现了吸附性能的调控。

2 结果与讨论

2.1 结构与表面性质

首先使用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)来表征不同样品的结构特性。在小角 XRD 谱图(图 2A)中, 载体 MS 呈现出一个强峰和两个弱峰, 可以归属于(100)、(110)和(200)反射, 对应于其二维六方相(*p6mm*)的孔道结构。引入光响应分子和伯胺后, 所得吸附剂 AL_(m)/MS 呈现出与 MS 相同的特征峰, 这表明功能性基团的引入未破坏载体的孔结构。在广角 XRD 谱图(图 S3)中, 样品在 2 θ 为 23°左右出现了一个宽峰, 归属于二氧化硅无定形结构, 说明伯胺和光响应基团在孔道中是无序存在的。为了探究单独负载光响应分子或胺吸附位点对吸附剂孔道结构的影响, 制备了对比样品 A/MS 和 L₍₂₎/MS。A/MS 和 L₍₂₎/MS 的小角(图 S4A)和广角(图 S4B) XRD 谱图的出峰位置与载体一致, 说明其孔结构与载体相同。SEM(图 S5)和 TEM(图 2B, 2C)结果显示样品均为微球形貌, 粒径约为 120 nm。从 TEM 图中可以观察到均匀有序的孔道, 这有利于吸附过程中的传质。

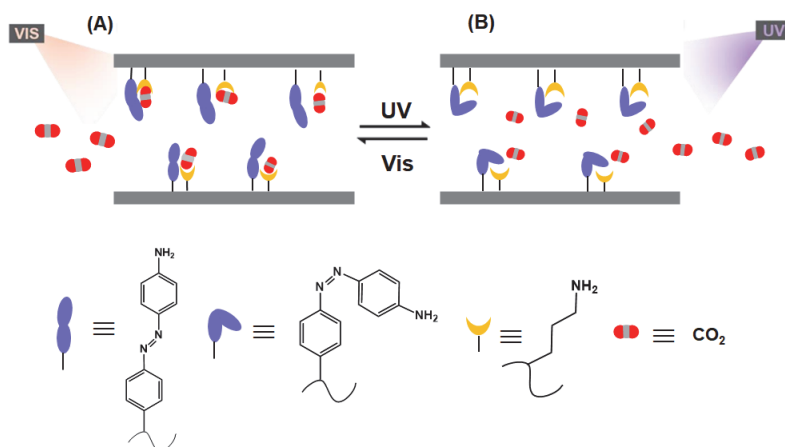


图 1 (A) 可见光照射导致偶氮苯分子发生反式异构化, 并暴露出活性位点以吸附 CO₂; (B) 紫外光照射导致偶氮苯分子的顺式异构化, 并屏蔽 CO₂ 吸附的活性位

Figure 1 (A) Vis-light irradiation leads to *trans* isomerization of azobenzene molecules and exposure of active sites for CO₂ adsorption; (B) UV-light irradiation leads to *cis* isomerization of azobenzene molecules and shielding of active sites for CO₂ adsorption

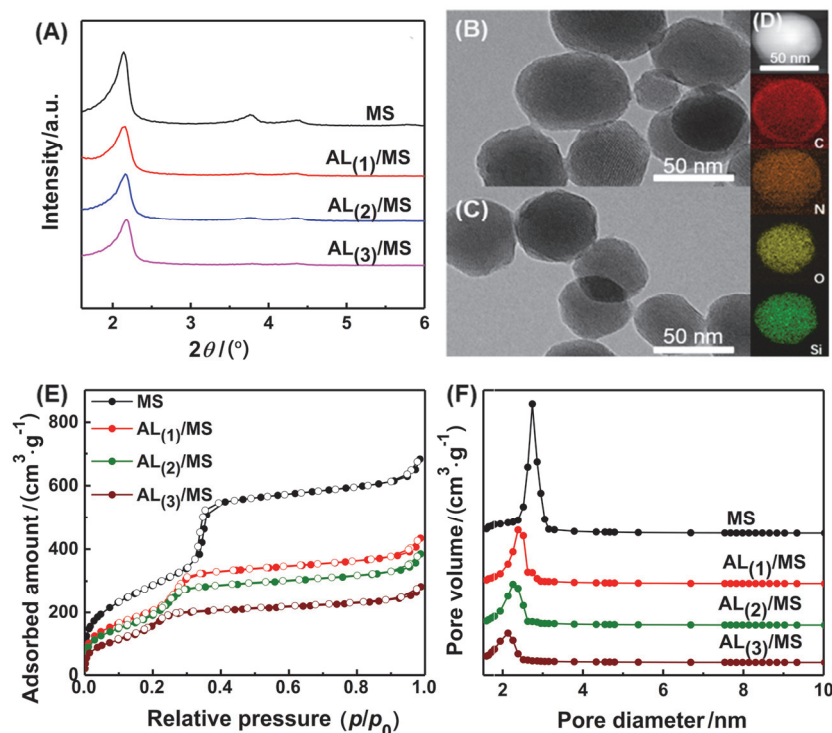


图2 (A) MS, $AL_{(1)}/MS$, $AL_{(2)}/MS$ 和 $AL_{(3)}/MS$ 的小角 XRD 谱图; (B) MS 的 TEM 图; (C) $AL_{(2)}/MS$ 的 TEM 图和(D)元素分析图; MS, $AL_{(1)}/MS$, $AL_{(2)}/MS$ 和 $AL_{(3)}/MS$ 的(E) N_2 吸附-脱附等温线和(F)孔径分布图(采用 Barrett-Joyner-Halenda 模型计算得到样品的孔径分布)

Figure 2 (A) Low-angle XRD patterns of MS, $AL_{(1)}/MS$, $AL_{(2)}/MS$ and $AL_{(3)}/MS$; (B) TEM image of MS; (C) TEM image of $AL_{(2)}/MS$ and (D) EDX-mapping images; (E) N_2 adsorption-desorption isotherms and (F) pore size distributions of MS, $AL_{(1)}/MS$, $AL_{(2)}/MS$ and $AL_{(3)}/MS$ (The pore size distribution of the sample is calculated using the Barrett-Joyner-Halenda model)

表1 样品 MS 和 $AL_{(m)}/MS$ 的结构特性和元素组成

Table 1 Textual properties and elemental compositions of MS and $AL_{(m)}/MS$

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_p/nm	Elemental content (w/%)			Density of amine (A)/(number $\cdot nm^{-2}$)	Density of light-responsive motif (L)/(number $\cdot nm^{-2}$)
				C	N	H		
MS	1069	1.07	2.74	6.68	0.03	2.36	—	—
$AL_{(1)}/MS$	722	0.62	2.38	12.96	4.31	2.54	0.32	0.31
$AL_{(2)}/MS$	659	0.54	2.26	15.03	5.13	2.62	0.32	0.63
$AL_{(3)}/MS$	523	0.4	2.13	17.98	6.22	2.81	0.33	0.78

样品的表面化学特性通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征. MS 属于典型的介孔氧化硅材料, 可以从图 S6A 中可以观察到以下特征峰: 960 cm^{-1} 处的特征峰归属于硅羟基的伸缩振动; 800 cm^{-1} 处的特征峰归属于硅氧键的对称伸缩振动; 1086 和 797 cm^{-1} 处的特征峰归属于 $Si-O-Si$ 骨架的非对称和对称伸缩振动. 对于样品而言, 1560 cm^{-1} ($-NH_2$) 和 1540 cm^{-1} ($-CONH-$) 出现的特征峰意味着伯胺和光响应基团的成功引入. 图 S6B 显示, A/MS 仅出现了 $-NH_2$ 的特征峰而 L_2/MS 出现了一 $-CONH-$ 的特征峰. $AL_{(2)}/MS$ 的 EDX 能谱及元素分析图(图 S7 和 2D)表明元素 C、N、O 和 Si 的存在, 并且这些元素均匀地分布在样品中.

样品的孔结构通过氮气(N_2)吸附-脱附测试进行评价. 如图 2E 和 S8 所示, 样品的等温线均为 IV 型, 对应

于规整的介孔结构. MS 和 $AL_{(m)}/MS$ 的孔径分布图(图 2F)表明伯胺和 PDA-TPI (PDA: 对二氨基偶氮苯; TPI: 异氰酸丙基三乙氧基硅烷)的引入导致了孔径的减小, 意味着功能基团被引入到了孔道中而不是在外表面. 表 1 和 S1 给出了基于等温线计算的结构性质参数. 尽管有机组分的引入导致 $AL_{(m)}/MS$ 的表面积低于载体 MS, 但其孔道仍然高度开放.

图 S9A 给出了不同样品的热重(TG)分析结果. $120\text{ }^\circ\text{C}$ 之前的失重对应于物理吸附的水分脱除; 125 到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的重量损失来源于硅羟基的脱水缩合; 300 到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的显著失重相当于伯胺和 PDA-TPI 的分解, 并且随着功能基团负载的增加, 这种质量损失增加. A/MS 和 L_2/MS 的 TG 曲线规律(图 S9B)与 $AL_{(m)}/MS$ 一致.

2.2 光响应特性

本工作中使用的光响应性基团是 PDA-TPI, 其可逆的异构转变可以通过 UV 和 Vis 的交替照射实现. 图 S10A 为 PDA-TPI 在 UV 和 Vis 不同照射时间的 UV-Vis 吸收光谱, 可以观察到在 395 和 500 nm 处出现两处吸收峰, 分别对应于偶氮苯基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁. 随着 UV 照射时间的延长, PDA-TPI 在 395 nm 处的峰强明显减弱, 而在 500 nm 处的峰强增强, 这表明偶氮苯基团由反式构型逐渐向顺式构型转变. 经过 5 min 的 UV 照射后, PDA-TPI 全部转变为顺式构型, 并且更长时间的 UV 照射没有进一步引起谱图的变化. 在 Vis 照射下, 395 nm 处的吸收峰恢复到初始状态, 最终峰强略高于初始样品, 这是由于初始样品中有一部分 PDA-TPI 处于顺式构型. UV 和 Vis 循环照射(图 S10B)结果表明, PDA-TPI 的光响应异构过程是可逆的.

进一步研究了 $AL_{(2)}/MS$ 的光响应特性. 图 3A 是 $AL_{(2)}/MS$ 在甲苯溶剂中的 UV-Vis 吸收光谱图. 当 UV 照射后, $AL_{(2)}/MS$ 在 405 nm 处的吸收峰强减弱, 表明负载的光响应分子由反式构型变为顺式构型; 当 Vis 照射后, $AL_{(2)}/MS$ 的吸收光谱逐渐恢复为初始状态, 表明光响应分子恢复为初始的反式构型. 以上结果表明, 光响应分子和胺吸附位点一起引入吸附剂后, 其光响应性质未发生明显变化, 并且功能化后的吸附剂在 UV 和 Vis 的照射下能够实现可逆转变(图 3B).

2.3 光响应吸附行为

首先测试 MS、A/MS 和 $L_{(2)}/MS$ 的吸附性能. 由于 MS 中没有强吸附点, 因此对 CO_2 的吸附等温线呈近线性形状(图 S11). 在 UV 照射前后, 未观察到 MS 吸附量的明显变化, 说明光照对载体吸附量的影响可以忽略不计. $L_{(2)}/MS$ 的等温线形状仍然是线性的(图 S12B), 说明偶氮苯上的芳香伯胺对 CO_2 不具备捕获能力. A/MS 的等温线形状属于 I 型(图 S12A), 表明引入烷基伯胺后吸附剂对 CO_2 的亲合力增强. 这是由于烷基伯胺上的 N 原子能够形成负电势, 与 CO_2 形成强作用力^[38]. A/MS 和 $L_{(2)}/MS$ 在 UV 照射前后的吸附量变化可忽略不计, 这是

由于缺少光响应基团或特定的 CO_2 吸附位点. 值得注意的是, 同时具有烷基伯胺和光响应基团的吸附剂在 UV 照射下表现出完全不同的吸附性能.

如图 4A 所示, 典型的 $AL_{(2)}/MS$ 在 25 °C 时吸附量为 $32.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. UV 照射后, $AL_{(2)}/MS$ 的吸附量降低为 $18.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 这意味着在 UV 照射下, $AL_{(2)}/MS$ 的 CO_2 吸附量变化可以达到 43%. 还评估了样品对 CH_4 的吸附能力. 由于烷基伯胺是 CO_2 的特定吸附位点, 因此 $AL_{(2)}/MS$ 对 CH_4 的吸附量较低, 仅为 $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, 在 UV 照射前后 CH_4 的吸附量变化很小, 表明 PDA-TPI 的异构化对 CH_4 吸附的影响可忽略不计.

研究了光响应基团与伯胺引入比例对 CO_2 吸附的影响(图 4B). 结果显示, 当光响应基团的引入密度接近烷基伯胺 2 倍时(分别为 0.32 nm^{-1} 和 0.63 nm^{-1}), 吸附量的变化达到最大值. 还测试了 $AL_{(2)}/MS$ 对 CO_2 吸附的可逆性(图 4C). 在每个循环中, 首先使用 Vis 对样品进行照射, 以确保偶氮苯基团为反式构型. 在吸附 CO_2 至饱和后进行再生. 结果表明, 经过 5 次循环后吸附量的变化率没有出现下降, 意味着光响应吸附剂性能的调节是完全可逆的.

使用理想溶液吸附理论(IAST)模型分析了样品在 25 °C 下对 CO_2/CH_4 的吸附选择性(图 4D). Vis 照射后, $AL_{(2)}/MS$ 在吸附压力为 9 kPa 时的吸附选择性为 432, 说明其能够有效地从 CO_2/CH_4 混合气中分离 CO_2 . UV 照射后, 吸附剂在相同条件下的选择性降低至 129, 表明吸附选择性可以通过光照射有效地进行调节. 为了进一步研究光照对 CO_2 吸附亲和力的影响, 使用 Virial 方程计算了等量吸附热(图 S13). 结果表明, UV 照射前后引起 CO_2 的吸附热变化. 例如 $AL_{(2)}/MS$ 在初始状态的吸附热为 $49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 UV 照射后下降至 $40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明光响应基团的构型变化影响了 CO_2 与活性位点之间的相互作用.

上述结果表明, 通过使用 UV 和 Vis 照射可以调节 $AL_{(m)}/MS$ 强吸附位点对 CO_2 的捕获能力, 而单独引入烷基伯胺的样品 A/MS 无法实现调节. 单独使用 PDA-TPI

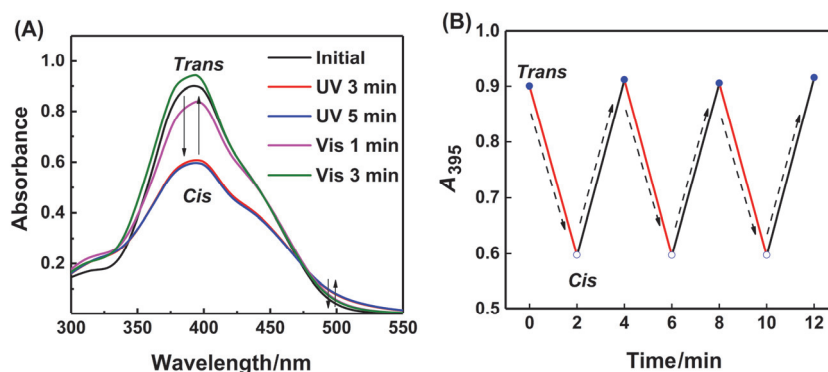


图 3 (A) $AL_{(2)}/MS$ 反/顺式异构体的 UV-Vis 吸收光谱; (B) $AL_{(2)}/MS$ 在 395 nm 处吸光度的可逆循环变化

Figure 3 (A) UV-Vis absorbance spectra of $AL_{(2)}/MS$ upon *trans/cis* isomerization; (B) reversible changes in absorbance at 395 nm for $AL_{(2)}/MS$

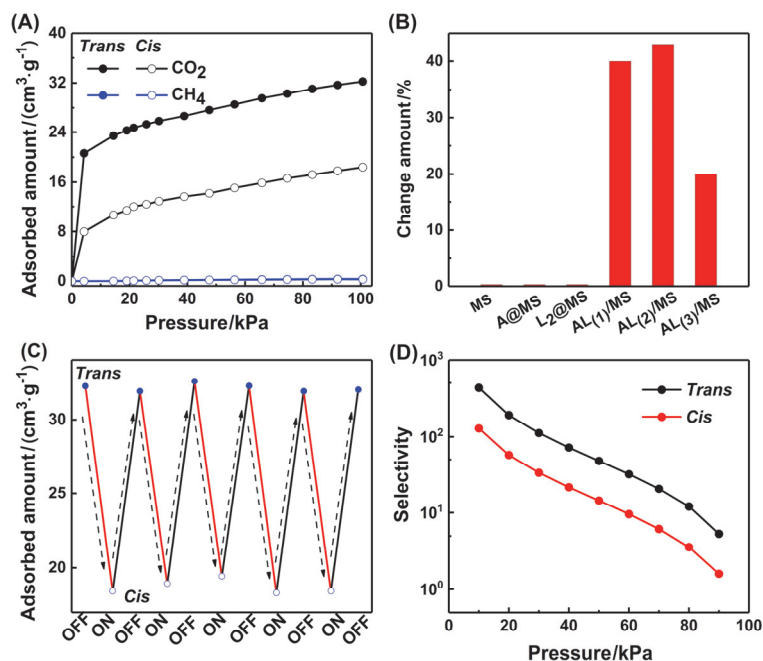


图4 (A) AL₂/MS 在顺式和反式下对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附等温线; (B) MS, A@MS, L₂@MS, AL₁/MS, AL₂/MS 和 AL₃/MS 在 UV 和 Vis 照射后对 CO₂ 的吸附变化量; (C) 顺/反式异构的 AL₂/MS 对 CO₂ 的吸脱附循环曲线; (D) AL₂/MS 对 CO₂/CH₄ 的选择性

Figure 4 (A) Adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ on AL₂/MS upon *cis* and *trans* configurations; (B) changes in the adsorption capacity on CO₂ over MS, A@MS, L₂@MS, AL₁/MS, AL₂/MS and AL₃/MS upon UV and Vis-light irradiation; (C) adsorption/desorption cycles of AL₂/MS for CO₂ upon *trans/cis* isomerization; (D) IAST selectivity of CO₂/CH₄ on AL₂/MS

功能化的吸附剂没有表现出对 CO₂ 的吸附亲和力, 说明偶氮苯末端的芳香伯胺不具备捕获 CO₂ 的能力. 吸附剂对 CH₄ 的吸附量很低, 这是因为烷基伯胺能够高选择性地从 CH₄ 中捕获 CO₂. 5 次循环测试结果表明, 利用光照调节吸附剂性能这一过程是可逆的.

通过以上分析可以看出, 烷基伯胺和光响应基团之间存在相互作用. 密度泛函理论(DFT)被用于计算并揭示吸附机理. 图 5 是胺吸附位点和光响应基团的模拟几何形状和表面静电势. 表面静电势可以用于分析吸附位点的活性, 较低的表面静电势对应于较强的 CO₂ 吸附位点. 烷基伯胺的静电势为 -0.0639 eV, 这一区域也被认为是 CO₂ 的主要吸附位置. 当光响应分子处于反式构型时, 烷基伯胺的表面静电势为 -0.0762 eV(图 5B), 这一数值与其自由状态下相近(-0.0639 eV), 说明反式构

型的偶氮苯对烷基伯胺的吸附亲和力影响不明显, 吸附活性位处于“暴露”状态, 可以自由捕获 CO₂. 如图 5C 所示, 顺式构型的偶氮苯与烷基伯胺形成相互作用, 导致吸附区域的电势能上升为 -0.0309 eV. 此时吸附位点处于“屏蔽”状态, 不利于 CO₂ 的吸附. 这种差别化的作用方式是因为顺/反式偶氮苯的性质差异, 以及空间距离变化引起的. 首先, 顺/反式偶氮苯与烷基伯胺之间的作用方式是静电作用, 未形成化学键. 其次, 反式偶氮苯的分子构型比较稳定, 空间距离上离伯胺也相对较远, 因而产生的影响有限. 而顺式偶氮苯处于不稳定的状态, 并且弯曲的构型在空间上更加靠近伯胺, 因而引起了伯胺静电势的明显提高, 最终对 CO₂ 的捕获产生了负面作用.

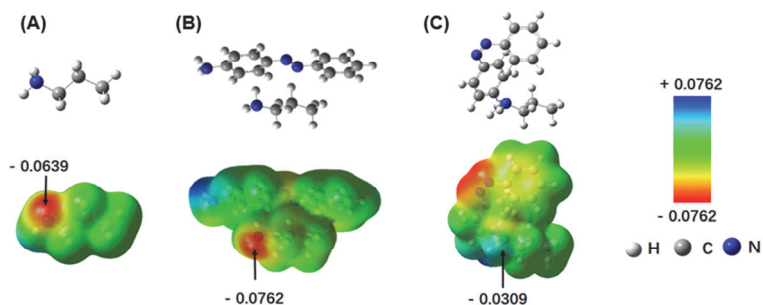


图5 模拟的(A)胺吸附位点、(B)反式光响应分子和(C)顺式光响应分子与胺吸附位点的相互作用模式和表面静电势

Figure 5 Simulate (A) amine adsorption sites, (B) *trans*-light-responsive molecules and (C) *cis*-light-responsive molecules interacting with amine adsorption sites as well as surface electrostatic potential

3 结论

本工作将 PDA-TPI 和伯胺引入到载体 MS 中, 成功构筑了一种光响应吸附剂并实现了光响应调节强吸附位点. 通过研究光响应吸附剂对伯胺吸附性质的调控, 揭示了不同光响应分子构型对伯胺吸附性能的影响. DFT 计算表明, 伯胺和光响应分子之间的相互作用是可调的. 这一调节过程主要通过偶氮苯异构化过程影响伯胺表面静电势来实现. 实验结果表明, 烷基伯胺为 CO_2 的强吸附位点, 在 CO_2/CH_4 体系中表现出高 CO_2 选择性. 当光响应分子的引入密度接近烷基伯胺 2 倍时, 吸附量的变化达到最大值. 光响应分子处于反式构型时, 烷基伯胺可以自由地捕获 CO_2 ; 而当光响应分子处于顺式构型时, 则不利于 CO_2 的吸附. 本研究利用刺激响应性基团和目标特异性吸附位点之间的相互作用, 实现了对 CO_2 强活性位点的调控, 为新型智能吸附剂的开发提供了思路. 除了光响应材料以外, 还存在诸如磁响应和温度响应等材料, 有可能将上述不同形式的能量用于吸附分离, 在后续研究中, 我们考虑将热响应性聚合物和磁性纳米颗粒引入吸附剂中, 使吸附剂对温度和磁场产生响应, 从而实现有效的吸附分离.

4 实验部分

4.1 材料合成

采用水热法合成载体 MS^[39]. 在烧杯中加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) (1.0 g, 2.74 mmol)、NaOH 溶液 (3.5 mL, 2 mol·L⁻¹) 和 480 mL 去离子水, 置于 80 °C 油浴搅拌. 然后逐滴加入正硅酸四乙酯(TEOS) (5 mL, 25.7 mmol) 并反应 2 h. 过滤得到的固体产物采用去离子水洗涤, 然后加入无水乙醇(80 mL)和 1 mL HCl (2 mol·L⁻¹) 并回流 24 h. 最后经过过滤、乙醇洗涤和干燥得到去除模板剂的 MCM-41, 标记为 MS.

光响应分子偶氮苯脒丙基三乙氧基硅烷(PDA-TPI) 通过将 PDA 接枝于 TPI 得到. 将 PDA (0.98 g, 4.6 mmol) 和 TPI (1.15 g, 4.6 mmol) 超声溶解于 10 mL THF 中, 在 65 °C、 N_2 保护下回流 12 h. 反应结束后, 使用正己烷对产物进行重结晶, 经过洗涤、干燥后即可得到 PDA-TPI. 核磁共振氢谱(¹H NMR, 图 S2)显示 PDA-TPI 被成功合成.

光响应吸附剂 $\text{AL}_{(m)}/\text{MS}$ 通过原位法合成. 将一定量的 PDA-TPI 和 0.5 g MS 混合于 80 mL 甲苯, 逐滴加入 0.1 g (3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)并在 80 °C、 N_2 保护下搅拌 12 h. 反应结束后, 对产物进行抽滤、洗涤和干燥, 得到黄色粉末的吸附剂, 标记为 $\text{AL}_{(m)}/\text{MS}$ ($m=1, 2, 3$, 对应于 PDA-TPI 的加入量分别为 0.07, 0.11, 0.21 g).

4.2 气体吸附测试

利用 ASAP 2020 分析仪来测试样品在光照前后对

CO_2 和 CH_4 的吸附量变化. 测试前使用配备有过滤器的氙灯(CEL-HXUV300)照射样品. 测定了样品在 15 和 25 °C 条件下对 CO_2 和 CH_4 的吸附等温线, 并使用 Virial 方程^[40]拟合数据. CO_2 吸附热等温线是基于 15 和 25 °C 的 CO_2 吸附等温线计算得出的. 迈尔的理想吸附溶液理论(Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST)被用于预测二元气体混合物在多孔材料中的吸附情况. 选择双位点 Langmuir(DL)模型拟合吸附等温线并采用 DL-IAST 模型计算吸附剂的 CO_2/CH_4 选择性^[41].

References

- [1] Alvarez, R. A.; Zavala-Araiza, D.; Lyon, D. R.; Allen, D. T.; Barkley, Z. R.; Brandt, A. R.; Davis, K. J.; Herndon, S. C.; Jacob, D. J.; Karion, A.; Kort, E. A.; Lamb, B. K.; Lauvaux, T.; Maasakkers, J. D.; Marchese, A. J.; Omara, M.; Pacala, S. W.; Peischl, J.; Robinson, A. L.; Shepson, P. B.; Sweeney, C.; Townsend-Small, A.; Wofsy, S. C.; Hamburg, S. P. *Science* **2018**, *361*, 186.
- [2] Yan, T. T.; Xing, G. L.; Ben, T. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 366. (闫婷婷, 邢国龙, 贲腾, 化学学报, **2018**, *76*, 366.)
- [3] Ding, M. L.; Flaig, R. W.; Jiang, H. L.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2783.
- [4] Liu, Z. L.; Li, W.; Liu, H.; Zhuang, X. D.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 323. (刘治鲁, 李炜, 刘昊, 庄旭东, 李松, 化学学报, **2019**, *77*, 323.)
- [5] Feng, K. S.; Davis, S. J.; Sun, L. X.; Hubacek, K. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10693.
- [6] Chen, Z. Y.; Liu, J. W.; Cui, H.; Zhang, L.; Su, C. Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 242. (陈之尧, 刘捷威, 崔浩, 张利, 苏成勇, 化学学报, **2019**, *77*, 242.)
- [7] Nguyen, T. D.; Liu, Y.; Saha, S.; Leung, K. C. F.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 626.
- [8] Feng, A. H.; Yu, Y.; Yu, Y.; Song, L. X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 757. (冯爱虎, 于洋, 于云, 宋力昕, 化学学报, **2018**, *76*, 757.)
- [9] Jia, J. T.; Wang, L.; Zhao, Q.; Sun, F. X.; Zhu, G. S. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1492. (贾江涛, 王蕾, 赵晴, 孙福兴, 朱广山, 化学学报, **2013**, *71*, 1492.)
- [10] Liu, B.; Lian, Y. H.; Li, Z.; Chen, G. J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 942. (刘蓓, 廉源会, 李智, 陈光进, 化学学报, **2014**, *72*, 942.)
- [11] Qiao, W. Z.; Song, T. Q.; Zhao, B. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 474.
- [12] Qi, S. C.; Zhu, R. R.; Liu, X.; Xue, D. M.; Liu, X. Q.; Sun, L. B. *CHES J.* **2020**, *71*, 1666. (齐士超, 朱蓉蓉, 刘昕, 薛丁铭, 刘晓勤, 孙林兵, 化工学报, **2020**, *71*, 1666.)
- [13] Tan, P.; Jiang, Y.; Qi, S. C.; Gao, X. J.; Liu, X. Q.; Sun, L. B. *Engineering* **2020**, *6*, 569.
- [14] Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Muller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101.
- [15] Bian, L.; Li, W.; Wei, Z. Z.; Liu, X. W.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 303. (卞磊, 李炜, 魏振振, 刘晓威, 李松, 化学学报, **2018**, *76*, 303.)
- [16] Xing, Z. M.; Gao, Y. X.; Shi, L. Y.; Liu, X. Q.; Jiang, Y.; Sun, L. B. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *158*, 216.
- [17] Aznar, E.; Oroval, M.; Pascual, L.; Murguia, J. R.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, F. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 561.
- [18] Lee, C. H.; Cheng, S. H.; Huang, I. P.; Souris, J. S.; Yang, C. S.; Mou, C. Y.; Lo, L. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8214.
- [19] Li, P.; Xie, G. H.; Kong, X. Y.; Zhang, Z.; Xiao, K.; Wen, L. P.; Jiang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15637.
- [20] Jewell, J.; McCollum, D.; Emmerling, J.; Bertram, C.; Gernaat, D. E. H. J.; Krey, V.; Paroussos, L.; Berger, L.; Fragkiadakis, K.; Keppo, I.; Saadi, N.; Tavoni, M.; van Vuuren, D.; Vinichenko, V.; Riahi, K. *Nature* **2018**, *554*, 229.
- [21] Huang, Z. X.; Sednek, C.; Urynowicz, M. A.; Guo, H. G.; Wang, Q. R.; Fallgren, P.; Jin, S.; Jin, Y.; Igwe, U.; Li, S. P. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1329.
- [22] Wriedt, M.; Sculley, J. P.; Yakovenko, A. A.; Ma, Y. G.; Halder, G. J.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9804.
- [23] Cheng, L.; Jiang, Y.; Qi, S. C.; Liu, W.; Shan, S. F.; Tan, P.; Liu, X.

- Q.; Sun, L. B. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3429.
- [24] Wang, M. F.; Yan, M.; Hu, F. L.; Zheng, N.; Yin, X. H.; Huang, Q.; Wang, H. F.; Lang, J. P. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *142*, 700.
- [25] Shi, Y. X.; Zhang, W. H.; Abrahamms, B. F.; Braunstein, P.; Lang, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9453.
- [26] Shi, Y. X.; Chen, H. H.; Zhang, W. H.; Day, G. S.; Lang, J. P.; Zhou, H. C. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8543.
- [27] Jiang, Y.; Tan, P.; Qi, S. C.; Liu, X. Q.; Yan, J. H.; Fan, F.; Sun, L. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6600.
- [28] Li, J. R.; Yu, J. M.; Lu, W. G.; Sun, L. B.; Sculley, J.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. C. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2041.
- [29] Hao, G. P.; Li, W. C.; Qian, D.; Lu, A. H. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 853.
- [30] Yagai, S.; Kitamura, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *8*, 1520.
- [31] Wang, C.; Guo, Y. S.; Wang, Y. P.; Xu, H. P.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2009**, *36*, 5380.
- [32] Li, X. J.; Ma, W.; Li, H. M.; Zhang, Q. H.; Liu, H. W. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *408*, 3723.
- [33] Wu, Q. R.; Tan, P.; Gu, C.; Zhou, R.; Qi, S. C.; Liu, X. Q.; Jiang, Y.; Sun, L. B. *Sci. China Mater.* **2020**, <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1423-8>.
- [34] Moon, H. J.; Ko, D. Y.; Park, M. H.; Joo, M. K.; Jeong, B. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4860.
- [35] Park, J.; Yuan, D. Q.; Pham, K. T.; Li, J. R.; Yakovenko, A.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 99.
- [36] Lyndon, R.; Konstant, K.; Ladewig, B. P.; Southon, P. D.; Kepert, C. J.; Hill, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *125*, 3783.
- [37] Zhu, J.; Tan, P.; Yang, P. P.; Liu, X. Q.; Jiang, Y.; Sun, L. B. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3281.
- [38] Qi, S. C.; Wu, J. K.; Lu, J.; Yu, G. X.; Zhu, R. R.; Liu, Y.; Liu, X.; Liu, X. Q.; Sun, L. B. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 17842.
- [39] Yu, Z. Z.; Li, N.; Zheng, P. P.; Pan, W.; Tang, B. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3494.
- [40] Yue, M. C.; Hoshino, Y.; Ohshiro, Y.; Imamura, K.; Miura, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2654.
- [41] Connolly, B. M.; Aragoes-Anglada, M.; Gandara-Loe, J.; Danaf, N. A.; Lamb, D. C.; Mehta, J. P.; Vulpe, D.; Wuttke, S.; Silvestre-Albero, J.; Moghadam, P. Z.; Wheatley, A. E. H.; Fairen-Jimenez, D. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1723.

(Cheng, B.)