

解决世纪难题！华南理工大学实现水与重水的分离

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20772.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

解决世纪难题!华南理工大学实现水与重水的分离。 近日，华南理工大学顾成课题组报道了一种低耗能的扩散控制策略，利用动态局域柔性框架材料控制水的同位素体的扩散，并放大其扩散速率的微小差异。根据动力学差异从水的同位素体混合物中优先吸附一种同位素体分子，从而实现在动力学上对水的同位素体的有效分离。

北京时间2022年11月10日，该研究以Separating water isotopologues using diffusion-regulatory porous materials为题，发表在Nature期刊上。华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室为第一完成单位，文章的第一作者为博士生苏艳，通讯作者为日本京都大学北川进教授和华南理工大学顾成研究员。

同位素体是化学组成完全相同，仅在同位素组成上不同的化合物，如水的同位素体D₂O/HDO/H₂O。发展有效的方法将同位素体进行识别和分离，无论在基础研究还是工业应用方面都是极其重要的，然而至今仍是化学的一大挑战。为了将同位素广泛地应用于工业、生物医疗和科学研究，化学家们试图用分子化学的方法区分同位素，例如使用包括笼状化合物或刚性多孔材料在内的主体材料捕获其中一种同位素。然而，由于同位素体具有相同的化学结构和尺寸，热力学性质又极其相似，因此将同位素体相互分离十分困难，其中水的同位素体又是最难区分的。水(H₂O)和重水(D₂O)作为水的两种典型的同位素体，它们的物理化学性质，如熔点(273.15 K vs. 276.94 K)、沸点(373.15 K vs. 374.56 K)、键能(458.9 kJ mol⁻¹ bond⁻¹ vs 466.4 kJ mol⁻¹ bond⁻¹)等都非常相似，导致工业上采用的高温多级精馏技术和电解水技术分离水同位素体的效率极低(分离因子1.02~1.05)。

此外，当H₂O和D₂O混合时，通过质子交换化学平衡，将快速生成半重水(HDO)。在298 K时，平衡常数 $K = \frac{[HDO(liquid)]^2}{[H_2O(liquid)] \cdot [D_2O(liquid)]} = 3.85$ ，三者始终共存。因此，工业上采用的Geib-Spevack法等质子交换平衡的热力学方法分离水的同位素体的效率也极低(分离因子1.2~2.0)。此外，H₂O和D₂O的分子动力学直径非常小且完全相同(2.64 Å)，这使得利用主体材料进行吸附分离也相当困难。

近日，华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室顾成研究员与京都大学Susumu Kitagawa教授合作建立了一种通过配体基团翻折运动来控制水的同位素体分子扩散过程的局域柔性多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs)体系。在刚性骨架的PCPs的笼状孔壁上编入温度响应的动态开关表现出温度响应的吸附行为，能够放大水的同位素体之间扩散速率的细微差异，实现对H₂O的高选择性吸附。在室温条件下，从H₂O/HDO/D₂O三元混合体系中动态分离H₂O的分离系数高达~210。这一设计理念有望启发其他多孔晶体材料的设计，为其他同位素体吸附分离提供新的思路。

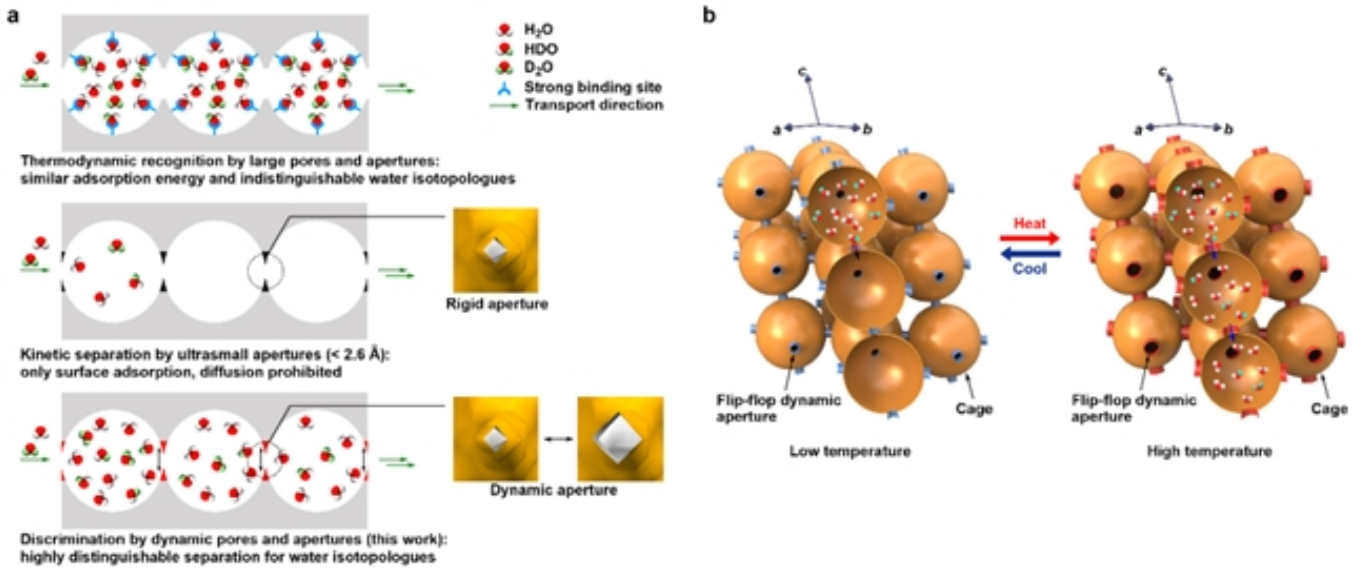


图1：(a) 传统的大孔径多孔材料、小孔径(<2.6 Å)多孔材料及局域柔性多孔材料分离水同位素体的原理示意图;(b) 温度响应的扩散控制示意图;低温下扩散通道小于水同位素体的动力学直径，孔笼的门关闭，水同位素体分子无法扩散;高温下通过热振动打开门，水同位素体进行分子扩散。

作者课题组前期的工作已经证明，在刚性骨架的PCP的笼状孔壁上编入氧化酚噻嗪可以发生局域翻折运动的基元作为温度响应的动态开关，可以通过控制孔壁微扰来控制气体分子在PCP中的扩散(Science 2019, 363, 387-391)，作者称之为局域动态运动下的扩散控制(diffusion by local dynamic motion, DLDM)机制，称这种PCP为翻折动态晶体(flip-flop dynamic crystals, FDCs，图1b)。配体结构上的微调带来扩散通道的尺寸变化，这一变化虽然微小，但是对于分离具有非常小的分子动力学直径(2.6 Å)的水同位素体分子来说至关重要。同时，配体在很低的温度下都可以有效地发生翻折运动，并且随温度的升高翻折运动的振幅相应也会提高，能有效控制扩散通道的大小。因此，实现了对孔结构在亚埃尺度上的精确控制，从而能够识别和放大水同位素体之间扩散速率的细微差异。

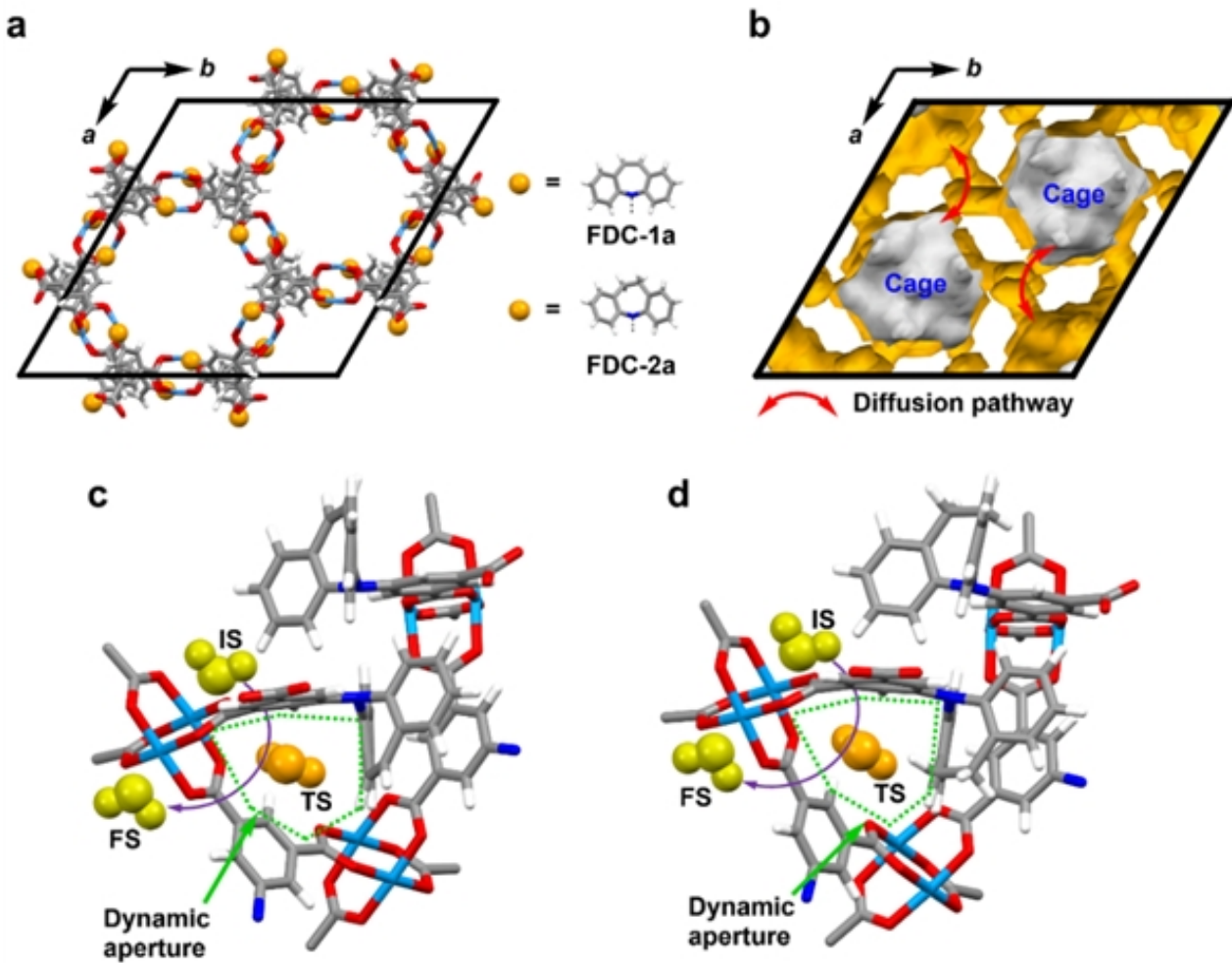


图2 : (a)为FDC-1a和FDC-2a的活化晶体结构;(b)为FDC-1a和FDC-2a的孔结构;(c)、(d)分别为FDC-1a和FDC-2a的扩散通道和结构。

FDC-1a和FDC-2a由许多相同尺寸的纳米孔笼和极窄的扩散通道组成，从一个孔笼到与之相邻的孔笼有6条相同的扩散通道(图2a,b)。FDC-1a中所有扩散通道中都有一个2.2 Å的三角形门，这个门由两个间苯二甲酸和局域翻折运动的基元中两个苯环围绕而成(图2c,d)。同样，FDC-2a也形成尺寸为2.0 Å门(图2d)，略小于FDC-1a。

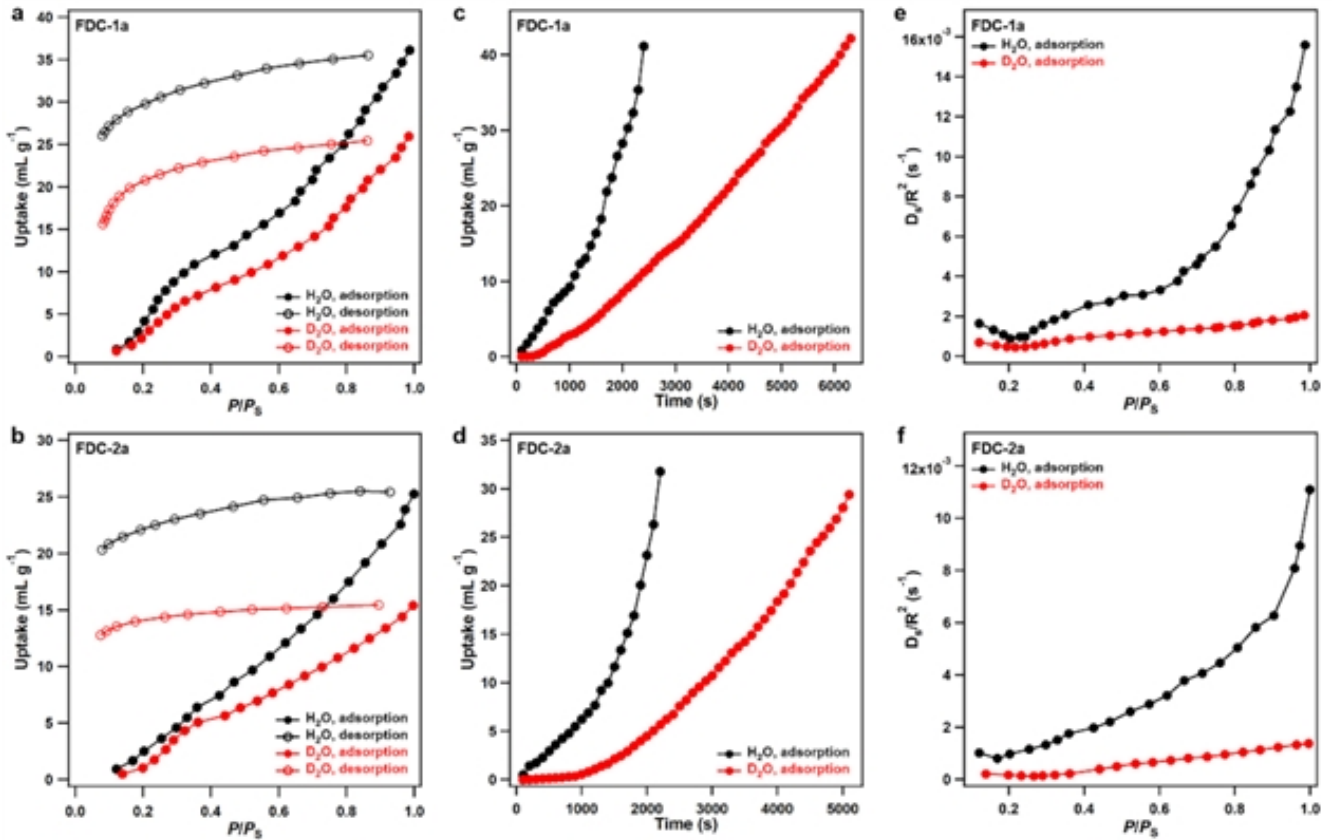


图3：(a) FDC-1a和(b) FDC-2a对H₂O和D₂O的吸-脱附曲线;(c) FDC-1a和(d) FDC-2a对H₂O和D₂O的时间依赖吸附曲线;(e) FDC-1a和(f) FDC-2a对H₂O和D₂O的扩散速率曲线。

作者对FDC-1a和FDC-2a进行水同位素体吸附性能研究(图3a,b)。在298 K时FDC-1a对H₂O和D₂O吸-脱附曲线均呈现出相似的特征,都随着压力增大吸附量逐渐增大,当相对蒸汽压(P/P_s)为0.98时,H₂O和D₂O的吸附量分别为36.1和25.9 cm³ g⁻¹,吸附量的差值达到了10.2 cm³ g⁻¹。脱附过程中存在明显的滞后现象,证明H₂O和D₂O的扩散受到控制。FDC-2a中也观察到类似的趋势,在P/P_s为0.98时,H₂O和D₂O的吸附量分别为25.2和15.4 cm³ g⁻¹,吸附量的差值为9.8 cm³ g⁻¹。因此,FDC-1a和FDC-2a对H₂O/D₂O吸附率分别为1.39和1.64,FDC-1a和FDC-2a在水的同位素体里会优先吸附H₂O。

进一步作者测试了FDC-1a和FDC-2a对水同位素体的时间依赖吸附曲线(图3c,d)。在FDC-1a和FDC-2a中都观察到随着时间的延长H₂O和D₂O吸附量均存在明显的差异,H₂O的吸附速度明显快于D₂O。在获得几乎相同的吸附量(如30 cm³ g⁻¹)条件下,D₂O需要的时间至少是H₂O的2.5倍。在2300和2100 s时,FDC-1a和FDC-2a对水吸附量分别达到35.4和26.3 cm³ g⁻¹,而D₂O的吸附量仅为10.4和5.1 cm³ g⁻¹。因此,FDC-1a和FDC-2a在该非平衡态条件下的H₂O/D₂O吸附率分别达到3.4和5.2,这是水的同位素体有效动态分离的先决条件。

同时为了更清楚地观察扩散速率随压力的变化趋势,作者绘制了压力-扩散速率曲线(图3e,f)。在298 K时,FDC-1a和FDC-2a中H₂O的扩散速率D_s值分别为1.56 × 10⁻²和1.11 × 10⁻² R² s⁻¹,分别是D₂O(2.05 × 10⁻³和1.37 × 10⁻³ R² s⁻¹)的7.6和8.1倍。另一方面,在298 K时,FDC-1a中H₂O和D₂O的扩散速率是FDC-2a的1.4倍和1.5倍

，表明FDC-1a的扩散动力学更快，FDC-2a比FDC-1a具有更小的扩散通道和更低的扩散速率。因此，FDC-2a对H₂O和D₂O的吸附量低于FDC-1a。另一方面，FDC-1a和FDC-2a框架中的扩散通道具有温度响应的动态开关，使其表现出温度调节的吸附行为，能够放大水同位素体之间扩散速率的细微差异，实现对H₂O的高选择性吸附。

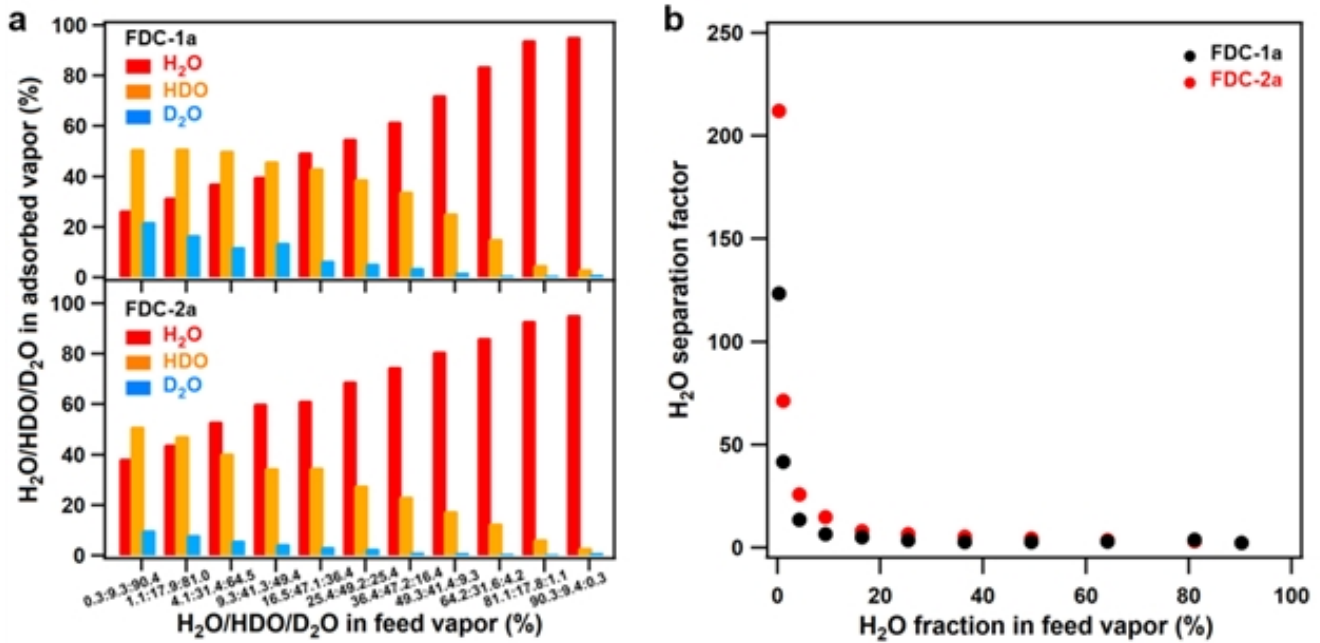


图4：(a) FDC-1a和FDC-2a水同位素体分离柱状图(即吸附相中水同位素体吸附比例随原料蒸气中相应含量变化的曲线);(b) FDC-1a和FDC-2a的吸附相中H₂O分离因子随原料蒸气中H₂O含量变化的曲线。

最后，作者研究了不同原料蒸气比例(混合液体的比例为H₂O/D₂O = 90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80; 10/90; 5/95 v/v)条件下FDC-1a和FDC-2a对水同位素体的分离性能。如图4所示，在不同的原料蒸气比例条件下FDC-1a和FDC-2a都保持很好的水同位素体分离性能。例如，即使在H₂O/D₂O = 5/95 (v/v)(对应原料蒸气中比例为H₂O: HDO: D₂O = 0.3:9.3:90.4)时，FDC-1a和FDC-2a对H₂O的吸附比例仍然分别达到26.8%和38.6%，其对应H₂O分离因子分别高达124和212(图4b)。FDC-2a对H₂O的吸附比例和H₂O分离因子高于FDC-1a，这归因于FDC-2a对水同位素体分子具有更严格的扩散控制，进一步放大了水同位素体扩散速率的微小差异。

日本京都大学的大竹研一助教、堀毛悟史副教授也参与了该研究。论文还得到国家纳米科学中心征甲甲教授的大力支持;该工作得到国家自然科学基金、广东省自然科学基金、广东省基础与应用基础研究基金、111计划的资助。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05310-y>

作者：顾成等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发