

校庆优秀校友专栏:化学

应用于气体分离的金属有机骨架成型研究进展

李立博,费小龙,刘小华

(太原理工大学 化学工程与技术学院,太原 030024)

摘要:金属有机骨架(Metal-organic Framework, MOF)材料是一类由金属离子或团簇与有机配体自组装形成网状结构的多孔材料,因其具有高度可调的孔道结构和孔表面基团,近年来在气体分离领域表现出优异的性能,受到学术界与工业界的高度关注.然而,一般合成的 MOF 仅为微米左右,不能直接应用于工业分离过程,因此 MOF 材料的颗粒成型技术对其工程化应用具有重要意义.对 MOF 材料的成型方法展开了详细的讨论,并对各类成型方法的适用范围、优劣势及应用场合等方面进行总结及比较,对 MOF 成型的未来研究方向进行展望.

关键词:金属有机骨架;成型方法;气体分离

中图分类号:O413

文献标志码:A

金属有机骨架(MOF)材料是一种由金属原子中心和有机配体通过配位连接形成的新型多孔材料,通过改变金属原子及有机配体,可以合成多种不同的 MOF 材料^[1].MOF 材料具有低密度、高孔隙率、结构可调等特点,因此在气体吸附、分子催化、离子交换^[2-4]等方面有着良好的应用前景.关于 MOF 材料的合成方法有很多种,除了传统的水热合成方法外,微波^[5]、电化学^[6]、超声^[7]、机械研磨^[8]等方法也可以用于 MOF 材料的合成^[9].

在气体吸附分离领域,相对于活性炭、沸石、三氧化二铝(Al_2O_3)等多种吸附材料^[10-12],MOF 吸附剂具有结构可调性好、吸/脱附再生容易、结构调控灵活的优势,但同时在吸附剂稳定性及环境耐受性等方面存在劣势^[13].近年来,研究者们通过不断减少 MOF 材料生产成本的方式来推动 MOF 材料的工业化和商业化应用,但是传统合成得到的 MOF 粉末并不能直接应用.在实际分离过程中,MOF 粉末材料常会面临高压降、低传质速率、可回收性差等问题^[14].因此,系统建立 MOF 材料的颗粒成型技术,在保持材料原有结晶度、孔隙率及功能性的同时兼具高的机械强度和耐磨损性,对于 MOF 材料的工业化应用,具有非常重要的意义.本文对近年来 MOF 材料成型方法的研究进行了系统总结,分析了不同成型方法的在操作工艺及适用性方面的优缺点,以期对 MOF 材料成型工艺的改进和优化提供指导思路.

根据成型的工艺步骤,可将 MOF 材料的成型方法分为一步成型法及多步合成法^[15],根据成型过程中是否有黏结剂的参与,可分为黏结剂法及无黏结剂法.黏结剂法包括挤压黏结法、溶胶凝胶法、3D 打印法等,无黏结剂法主要介绍压片法和无黏结剂湿成型方法.同时,针对以上成型方法,也存在多种成型方法联合使用的情况,其中不乏特殊成型的方法,本文针对 MOF 材料不同的成型工艺进行了详细讨论.

1 黏结剂法

黏结剂法是大多数 MOF 成型采用的常规方法(图 1),因大部分 MOF 材料在合成之后呈粉末状态,且合成后不能依靠自身作用力形成较大尺寸的颗粒,因此需要添加一定量的黏结剂实现颗粒的成型.其中,MOF 黏

收稿日期:2023-03-17;修回日期:2023-03-25.

基金项目:国家自然科学基金(22278287).

作者简介(通信作者):李立博(1986—),男,河南洛阳人,太原理工大学教授,博士,国家优青,研究方向为化学工程,
E-mail:lilibo@tyut.edu.cn.

黏结剂可分为有机黏结剂与无机黏结剂,无机黏结剂主要包括黏土、 Al_2O_3 等。然而,基于 MOF 材料骨架所具有的有机无机杂化特性,大部分成型需要使用有机黏结剂,如常用的聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚醚砜(PES)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲基纤维素(MC)和羟丙基纤维素(HPC)等^[16]。因其粒径尺寸和表面暴露的官能团不同,不同 MOF 材料所选用的黏结剂种类和用量也不尽相同。例如,MOF-801 在使用质量分数为 5% 的 PVB 乙醇溶液作为黏结剂成型时,成型颗粒能拥有更好的吸附性能,在相对湿度为 74% 的环境下,成型颗粒的 CO_2 吸附量达到了 90%^[17];当 UTSA-16 采用 PVA 进行黏结时,使用少于 5% 的 PVA 会达到更好的吸附性能^[18]。

黏结剂的选择除了考虑到 MOF 本身和黏结剂的契合程度,还包括黏结剂本身的物理化学性质能否适应聚合过程中的环境(熔点、溶解性、耐热性等)以及成型后成型体的环境危害程度、MOF 材料的毒性等因素。黏结剂选用的重要因素如表 1,可作为合成时黏结剂选择的参考,但是成型技术最重要两个指标仍是 MOF 原始的孔隙度和成型颗粒的强度,黏结剂和 MOF 颗粒的契合程度是以上两个指标的关键因素。

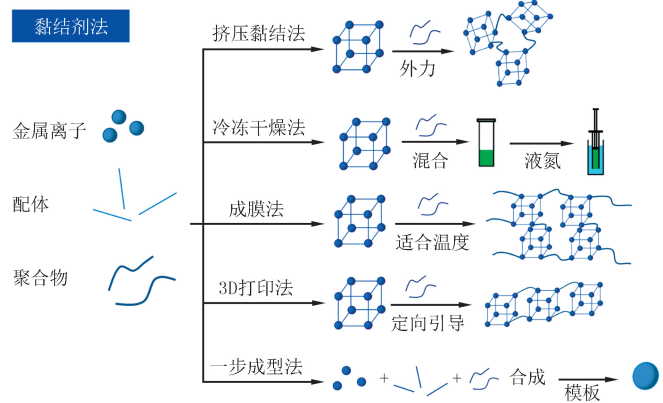


图1 黏结剂法MOF材料成型工艺示意图

Fig.1 Shaping process of MOF material with bonding method

表 1 黏结剂的基础物理化学性质

Tab. 1 Basic physicochemical properties of binders

黏结剂	熔点/℃	耐热性	耐水性	毒性	溶解性
聚乙烯醇(PVA)	230~240	遇热可燃	防潮	无毒	溶于水而不溶于有机溶剂
聚乙烯醇缩丁醛(PVB)	165~185	耐热	耐水	无毒	溶解大部分有机溶剂不溶于水、碳烃类溶剂
聚醚砜(PES)	225	耐热	耐水解	无毒	可溶于丙酮和苯但不溶于水
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	130	—	有吸湿性	低毒	易溶于水但不溶于酸、碱及丙酮、乙醚等有机溶剂
甲基纤维素(MC)	290~305	防热	—	无毒	溶于冷水,不溶于热水、丙酮、无水乙醇和甲苯
羟丙基纤维素(HPC)	370	—	有吸水性	无毒	溶于水、极性有机溶剂,甲醇等有机溶剂,不溶于热水

1.1 挤压黏结法

挤压黏结法是一种操作简单的方法,在加入水或其他溶剂使黏结剂与 MOF 形成糊状物后,通过挤压等机械力的方式使其形成条状后干燥成型(表 2)。因其简单快速、成本低廉的特点,在工厂生产中,可以方便地使用该类型设备制备大量成型 MOF。在研究领域,实验者也通常使用这种方法得到 MOF 的成型体,并对成型后材料进行的气体吸附等进行相关测试。

表 2 挤压黏结法成型研究

Tab. 2 Shaping researches on extrusion bonding methods

MOF 粉末	黏结剂	吸附物质	吸附效果	参考文献
UiO-66	$w(\text{乙酸乙酯}) : w(\text{蓖麻油}) : w(\text{硝化纤维}) = 15 : 20 : 80$ (质量分数之比)	灭亚硝基磷(FNT)、二噁农(DIZ)、伏杀磷	UiO-66 于气体环境中更好解吸效率,且对废水中的吸附物质吸附性能良好	[19-21]
MOF-177	二亚乙基三胺(DETA)、四乙烯戊胺(TEPA)、PEI	CO_2	MOF-177-TEPA-20%性能最好,在反复吸附-解吸过程中操作稳定	[22]
UiO-66、 UiO-66-NH ₂	壳聚糖(CS)、 羟乙基纤维素(HEC)	I(g)、Xe、Kr	UiO-66-NH ₂ 成型后比表面积仅减少 5%,并保持高的 Xe/Kr 分离选择性与对 I 的高吸附性	[23]
ZIF-8	PVA、CMC	二甲苯	ZIF-8 纳米颗粒所制备的颗粒对二甲苯的吸收速率快于粉末制备的,慢于成型前的粉末	[24]

为了探究工业上成型过程黏结剂种类的不同对 MOF 的影响, BERT 等在成型中使用无机黏结剂黏土及 SiO_2 凝胶, 以探究对成型体富马酸铝 MOF 的结晶度、孔隙率及酸度的影响^[25]. 表征结果表明, 黏土赋予成型体较高的机械强度但也损失了较多的 MOF 孔隙率, 而 SiO_2 的结果则恰恰相反. 最终, 通过黏土和 SiO_2 凝胶的组合, 可保证成型体对 CO_2/CH_4 良好的选择性, 与 MOF 粉末相比无明显变化. MARIA 课题组分别采用氧化铝及羧甲基纤维素(CMC)两种黏结剂, 通过挤压黏结法对 ZIF-8 和 MIL-53(Al)材料进行成型, 并探究了成型过程对两种 MOF 材料性能的影响^[26]. 实验中, 分别将 5% 及 10% (质量分数) 含量的黏结剂与占比分别为 5%、10%、15% (质量分数) 的 MOF 粉末混合, 加入溶剂后通过挤压机得到棒状 MOF. 经干燥后, 进行 XRD 测试、吸附测试, 结果表明两种 MOF 成型后结构无明显变化, 成型中的热处理对吸附性能影响不大, 而吸附测试表明 MIL-53(Al)成型后对 CH_4/N_2 的分离性能要强于 ZIF-8. 文献^[27]对 4 种阴离子柱撑超微孔材料(SIFSIX-3-Ni, SIFSIX-2-Cu-i, GEFSIX-2-Cu-i, TIFSIX-2-Cu-i)进行成型研究, 以高黏合度的 PVB 作为黏结剂进行挤压成型, 成型后材料对 C_2H_2 的吸附量仅下降 0.56% ~ 0.93%, 对 C_2H_4 的吸附量则大大降低, 下降 5.0% ~ 12.5%. 利用这种特性, 可以采用成型后的微球材料实现对 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 混合物的有效分离. JAERI 等研究者在 ZIF-8 的成型中, 采用挤压-粉碎-筛分的方法, 使用了 55 种黏结剂对 ZIF-8 材料进行成型, 并探究了成型体的耐腐蚀性. 稳定性测试表明聚乙烯醇缩甲醛(PVF)是最有前途的黏结剂, 可与 ZIF-8 晶体生成高性能耐腐蚀的颗粒^[28].

1.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是以溶胶诱导原理, 将 MOF 粉末分散于聚合物溶液中, 并加入其他诱导反应的组分, 经干燥后获得成型体的方法(图 2). 溶胶诱导有利于保留 MOF 的结晶度、孔隙率, 因此有很多 MOF 成型采用这种方法.

溶胶凝胶法中一种常见的成型工艺为滴球法, 操作步骤为将含有 MOF 与黏结剂的聚合物溶液通过滴管滴入一定浓度的盐或碱溶液中^[29-30], 最后将得到的球状溶胶洗涤干燥, 即可获得具有一定机械强度的成型体颗粒. 例如, 海藻酸钙法是采用海藻酸钠为黏结剂, 在聚合过程中加入 Ca^{2+} 以形成坚硬的海藻酸钙包裹在 MOF 外, 形成具有较高机械强度的球形颗粒. 本课题组采用海藻酸钙法^[31], 将 Mg-gallate, Co-gallate, MUV-10(Mn)和 MIL-53(Al)4 种不同的 MOF 成型后, 得到了具有优异 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分离性能的 MOF 颗粒. 成型颗粒的机械强度达到 28 N/颗, 达到工业应用的强度要求, 成型颗粒的 C_2H_6 和 C_2H_4 吸附量相比于粉末材料几乎没有变化, 很好地保留了 MOF 原粉末的吸附性能. 此外, 成型颗粒有很好的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ 分离性能, 并且在 20 次循环之后依旧能够保持原本的分离性能. HAMMI 等^[32]对溶胶凝胶法进行了优化, 将金属离子溶液与黏结剂壳聚糖混合并装入滴管后, 滴入 NaOH 溶液形成水凝胶, 根据实验中 HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67 和 Fe-BTC 的合成条件与配体不同, 采用合适的方法使 MOF 在水凝胶中形成醇凝胶, 最后通过超临界 CO_2 干燥形成气凝胶. 由此得到的 MOF 气凝胶与原始 MOF 粉末及其他 MOF 凝胶相比, 具有良好的抗氧化活性. 由于广泛的适用性和操作的便捷性, 溶胶凝胶法被广泛用于水稳定性较好的 MOF 材料颗粒, 表 3 列出了溶胶凝胶法成型的一些相关研究.

1.3 冷冻干燥法

冷冻干燥法相比于其他成型方法具有更加苛刻的成型条件^[41], 但适用于一些热稳定性较差的 MOF 材料成型过程. 首先, 将 MOF 材料分散在已准备好的聚合物水溶液中, 随后将混合物充填于注射器类的模具中, 在液氮的环境下冷冻使得 MOF 材料得以成型. 最终将 MOF 脱离模具, 并得到柱状成型体. 这种方法的优点是成型中的低温条件有利于保留 MOF 材料本身的多孔结构和物理化学性质. SUN 等^[42]使用冷冻干燥法, 首次演示了在 MOF 颗粒稳定的高内相乳液(HIPE)中, 原位制备了分层的 3D MOF. 冷冻干燥的 HIPE

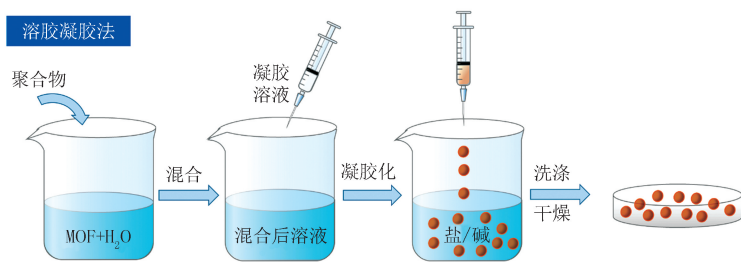


图2 溶胶凝胶法MOF材料成型工艺示意图

Fig.2 Shaping process of MOF material with sol-gel technique

中产生了一个三维 ZIF-8 整体,性能测试表明,成型后的 MOF 材料具有很高的催化效率,在 Knoevenagel 反应中,几乎所有的反应混合物都在 2 min 内转化为产物.同时,ZIF-8 成型体在油水分离中表现出优异的吸油性能,在不到 5 s 的时间内达到油相的吸收平衡,相比传统的高吸油材料具有更快的吸收速率.

表 3 溶胶凝胶法成型研究

Tab. 3 Shaping researches on sol-gel methods

MOF 粉末	黏结剂/诱导方法	研究内容	研究结果	参考文献
MIL-101(Cr)	海藻酸钙	大气中水蒸气捕集	在 75% 相对湿度下,成型颗粒比 AE-Al ₂ O ₃ 、13X 和 3A 分子筛分别高出 290%、250% 和 350%	[33]
HKUST-1	无黏结剂,升温干燥法	H ₂ 储存	在 25~50 bar/77 K→5 bar/160 K 的系统中,成型体 HKUST-1 在 50 bar 和 77 K 下存储 46 g·L ⁻¹ H ₂ ,并在 25、50 bar 的工作压力下分别提供 41、42 g·L ⁻¹ H ₂	[34]
MOF-808、MOF-808-NH ₂ 、UiO-66-NH ₂	无黏结剂,高压环境	NO ₂ 吸附	协同作用分层孔隙和纳米晶粒能有效促进 G66-NH ₂ 干凝胶的晶内扩散,降低了 G808-NH ₂ 干凝胶的表面阻力,加速了整体吸附速率,从而增强去除有毒化学物质的性能	[35]
ZIF-67	胺化壳聚糖	去除溶液中的 Cr(VI)	Fe ₃ O ₄ /ZIF-67@AmCs 复合材料在 25 °C 下对 Cr(VI) 的吸附容量为 119.05 mg·g ⁻¹ ,可连续循环吸附	[36]
Mg ₂ (dobpdc)	Al ₂ O ₃ 、硅烷	CO ₂ 储存	een-MOF/Al-Si-C17-200 有很强的疏水性,改性 MOF 在超过 100 °C 的温度区间内保持较高的 CO ₂ 容量,并在潮湿条件下保持 CO ₂ 分离性能	[37]
MOF-808	5-氨基异硫基苯二甲酸(NH ₂ IPA)	NH ₃ 吸附	G808 和 G808-NH ₂ 干凝胶表现出明显更高的 NH ₃ 吸收,增强界面相互作用	[38]
CPO-27-Ni	海藻酸盐	CO ₂ 吸附、天然气发电(NGCC)环境模拟	使用 CPO-27-Ni/海藻酸盐的 MBTSA 工艺与使用 Zeolite 13X 吸附剂的 MBTSA 工艺相似,分别为 56.1% 和 55.9%,略高于基于 MEA 的溶剂工艺的 NGCC 基准案例捕集效率 54.7%	[39]
Mg ₂ (dobpdc)	Al ₂ O ₃	CO ₂ 捕获	均匀的 MOF /Al-Si 颗粒保持了其结晶性,并提高在潮湿条件下暴露 3 d 的 CO ₂ 吸收量,解吸温度为 140 °C	[40]

1.4 成膜法

成膜法是一种基于 MOF 材料及黏结剂/聚合物的材料新型成型方法.这种方法通常在温和的条件下进行,将 MOF 粉末和聚合物在离心管中进行超声,一段时间后加入引发剂继续超声,最后在一定温度中磁力搅拌得到均匀黏稠的流体,最后滴入模具中,形成特定形状的膜.WANG 等^[43]将 HKUST-1 纳米晶体(50~80 nm)均匀分散在 PEI 聚合物基质中,并添加甲酸钠防止 HKUST-1 在铸造液内团聚,制备出 30%(质量分数)的 HKUST-1 纳米晶体(30-n-HKUST-1/PEI)的 MOF 膜.研究发现,高度分散的 HKUST-1 纳米晶体可提供更多 Cu 不饱和金属位点,加强了与 PEI 的相互作用,从而减少了界面缺陷.最终的混合气体吸附测试中,HKUST-1 膜表现出良好的气体分离性能,H₂/CH₄ 和 H₂/CO₂ 的选择性系数分别为 82.4 和 16.5.MIN 等^[44]使用聚合物甲基丙烯酸乙酯作为黏结剂,将[Cd₂(fma)₂(phen)₂]_n 及[Cd(fma)(bipy)(H₂O)]_n 两种 MOF 材料进行成型处理,成功获得了具有结构完整且发光性能优异的 MOF 基质膜.同时,实验者在 MOF 与聚合物的反应中,成功引入了具有光活性的镉离子,使得具有弱发光特性的 MOF 聚合物膜具有更强的发光特性.这一实验说明在 MOF 成膜成型过程中通过引入其他金属离子,可以得到更加优异性能的成型体.

然而,部分 MOF 材料(如 Co-gallate)在聚合物基底中成核困难,需要其他方法成型.SUN 等^[45]采用冻结-反扩散这种新方法成功合成了 Co-gallate 膜,新方法合成的 MOF 膜表现出优秀的 C₂H₄/C₂H₆ 分离性能,优于当前已有的多晶膜材料.在微观尺度上,使用冷冻金属前驱体的方法能明显改善 Co-gallate 的生长缺陷,保证了 MOF 与 C₂H₄ 分子的亲和相互作用,为多功能 MOF 膜结构优化和性能增强方面提供理论借鉴.

1.5 3D 打印法

3D 打印法是一种备受关注的材料加工方法,在这种成型过程中,可以通过程序控制打印的方式,将

MOF 成型为合适的形状.在这种方法中常需要添加一定量的膨润土,与聚合物共同作为联合黏结剂进行打印,使得成型体具有良好的流变性能、稳健的机械强度同时良好保留 MOF 原本的物理化学性质.LAWSON 等^[46]进行了一项关于 3D 打印材料的工艺性能研究,对 3D 打印的 MOF-74(Ni)在不同吸附-解吸环境下 CO₂/H₂ 的分离性能进行测试,3D 打印的 MOF-74(Ni)单体在低 CO₂ 浓度、高压、低表面速度和短吸附时间下表现出最佳的 CO₂/H₂ 分离过程.CARLOS 等先通过溶剂热法制备了 Ag 功能化的 UiO-66,再以聚偏氟乙烯为黏结剂,采用 3D 打印的方法获取了 UiO-66-SO₃H@Ag 成型体^[47],可对¹³¹I 的去除率达到 90%,表现出良好的¹³¹I 捕集性能.此外,也有不添加黏结剂的 3D 打印成型方法报道.LIU 等^[48]尝试用一种弯液面喷嘴引导的方式,喷墨打印出空间分辨率小于 3 μm 的纯 HKUST-1 微晶块,由于这种方法不涉及黏结剂、机械力和流变添加剂的影响,最终得到的 MOF 成型体的比表面积高于溶胶凝胶法、刮涂法、挤压黏结法及压片法.这项研究为 3D 打印的 MOF 结构成型技术提供了新的设计思路.

1.6 一步成型法

不同于预先准备好 MOF 材料,再引入黏结剂及添加剂的成型方法,一步成型法是直接将配体、金属离子及成型所需要的聚合物直接混合反应进行的成型方法.根据合成中实验步骤的不同,可分为原位生长法(in-situ growth)、一锅法(one-pot method)及二次生长法(seeding secondary growth).

JIANG 等^[49]对磁性碳材料进行改进,通过水热合成法在废纸衍生的 CoFe₂O₄/多孔碳上原位生长双金属铁钴金属有机框架,以加强对四环素的清除.首先用浸渍、水解和碳化相结合的方法制备了废纸衍生的 CoFe₂O₄/多孔碳,原位生长中以 CoFe₂O₄ 为双金属前驱体,并添加 HCl 得到 Fe³⁺/Co²⁺ 混合金属离子.添加配体后,160 °C 加热 12 h,最终得到 FeCo-MOF@CoFe₂O₄/活性炭.该材料对四环素的最大朗缪尔吸附容量计算为 909 mg · g⁻¹,并在较宽的 pH 范围(5.0~12.0)内表现出良好的腐殖酸抗性,可作为持续添加剂应用于污水处理和水果保鲜.ZHANG 等人^[50]采用原位生长法,将 ZIF-8 层涂覆在排列好的木材沟道上,制备具有分层结构的 ZIF-8/木材复合材料.在 7.9%(质量分数)的 ZIF-8 负载下,三层 ZIF-8/木材过滤器(ZW-2)的污水有效处理体积为 800 mL,这表明新得到的 ZIF-8 复合材料具有对污水有良好的净化能力,并且最终的循环实验测试表明该材料具有很好的重复使用性.一锅法对成型的设施要求较高.JANIAK 等采用 1,3,5-苯三羧酸(H₃BTC)和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 在十甲基五元瓜环氯化铵(MC5 · 2NH₄Cl · 4H₂O)的存在下直接反应得到 MC5@MIL-100(Fe)杂化单体,设计了以十甲基五元瓜环为活性的 MC5@MIL-100(Fe)杂化材料^[51].实验中将 H₃BTC、MC5 · 2NH₄Cl · 4H₂O 和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 预混后,在室温相对湿度超过 40% 的条件下,研磨形成 H₃BTC/Fe-MC5 的流动凝胶,最终在特氟龙高压灭菌器中加热凝胶 5 h,得到 MC5@MIL-100(Fe)杂化产物.杂化产物对 CH₄ 和铅(II)吸收性能得到了增强,并在低浓度下能够选择性捕获铅(II)阳离子.与单独使用 MIL-100(Fe)和 MC5 · 2NH₄Cl · 4H₂O 相比,MC5 分子作为活性结构的 MC5@MIL-100(Fe)由于 MC5 分子被包裹在多孔基质中,性能得到了提高.从而有效避免了 MC5 固体的“无孔”结构和 MIL-100(Fe)框架中缺少官能团的缺点.对于晶体单体的形成,二次生长法合成对温度和控制非常重要.FAN 等^[52]采用一种简单而有效的方法来合成绿色友好的 γ-环糊精(CD)-MOF,首先将溶解于水中的 γ-CD、KOH 溶液加入甲醇后超声 5 min 得到澄清溶液,在反应中加入甲醇及聚乙二醇在室温下等待 1 h 后离心.将离心得到的初级颗粒在室温二次生长 2 d,得到 γ-CD-MOF 柱体洗涤后,在 50 °C 真空环境下干燥 24 h.室温的选择有利于未反应的前驱体继续生长,溶剂在原前驱体颗粒上的缓慢去除有利于单体的形成.对 CO₂ 吸附实验表明,在 0 和 25 °C 时 MOF 的吸附容量分别为 44.04、36.85 cm³ · cm⁻³,具有较好的 CO₂ 吸附能力.成型的 γ-CD-MOF 柱体即使暴露在潮湿条件下 14 d,也能保持其多孔结构和气体吸附能力,显示出良好的应用前景.

2 无黏结剂法

2.1 压片法

压片法是使用压片机将 MOF 粉末直接压缩成型,制备得到一定机械强度成型体的方法.这种方法的特点是能够快速得到成型体,但最终得到的成型体不仅形貌受限(一般为片状与柱状),而且在性能方面因受外

力导致内部结构坍塌而下降。BAZER-BACHI 等^[53]对 3 种 MOF(HKUST-1, ZIF-8, SIM-1)使用压片法进行成型研究,结果表明成型中压缩导致的 MOF 晶体孔隙率变化是不可逆的,而对 HKUST-1 的研究发现,这种 MOF 更适合无黏结剂的压片法成型,不同于 ZIF-8 和 SIM-1,无黏结剂能够减少结构损失,当 MOF 材料并不能靠自身黏性作用力稳定存在的情况下,也可以通过添加黏结剂使成型体稳定^[54].WANG 课题组探究了 3 种 MOF(CAU-10-H, MOF-303, Ni₂Cl₂(BTDD))的吸水性能^[55],为了进一步使吸附剂层稳定,采用添加 CMC 进行了 MOF 的成型.实验发现,3 种材料的等温线出现了脱附回滞现象,MOF 的吸水能力减小,而达到饱和状态的时间增加 10~20 倍,这表明成型体 MOF 相较于成型前虽然损失了吸水速率但大大增加吸水量,为 MOF 材料的放大与吸水量的提高提供了有利的指导及新颖的想法.

2.2 无黏结剂湿成型

LELOIRE 等^[56]开发了一种无黏结剂湿成型的方法(binderless wet granulation method).他们在高剪切 EL1 造粒机的搅拌盘中加入 200 g 干燥的 UiO-66-NH₂ 粉末,在造粒机旋转过程中,加入体积比为 50/50 的水/乙醇混合物,直至达到 100 mL.二次筛分后,将颗粒在 60 °C 下干燥一夜,然后在 100 °C 下干燥 24 h,得到 UiO-66-NH₂ 颗粒.最终 UiO-66-NH₂ 的吸附实验结果显示,在高浓度气态碘的环境下 UiO-66-NH₂ 对气态碘分子具有良好的捕获率.

2.3 其他特殊成型方法

MORGAN 等^[57]使用乙醇、水、乙酸和 γ -19 戊内酯溶剂,采用吸附-蒸汽方法绿色合成织状 MOF 复合材料.反应后的 UiO-66-NH₂ 被负载到氨纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、棉花、尼龙和聚丙烯织物上,用绿色溶剂制成的 MOF 织物比用二甲基甲酰胺制成的复合材料具有更高 MOF 负载量、更高比表面积和更好的对氧磷-甲基水解性能.研究表明,这种成型方法可应用于 Zr-MOF 及其他织物的成型.

NARCISO 课题组采用一种特殊成型的方法^[58],成型中根据 ZIF-8 配体熔点低的特点,可将 ZIF-8 配体渗透至 ZnAlCu 合金泡沫中,由于反应中不需要溶剂,提高了实验过程的环保性.部分泡沫反应后,形成了 ZIF-8 晶体,得到最后的 MOF 柱体.这种方法不需要黏结剂的加入,但需要较高的操作温度,最终成功制备了 ZIF-8/Zamak5 复合材料并得到具有良好导电性的 ZIF-8/Zamak5 柱状整体.

3 MOF 成型方法比较

MOF 成型方法之间的区别主要体现在,将 MOF 粉末聚合为稳定坚硬的成型体这一步骤过程,不同的步骤往往表现出的作用原理也不同.例如,挤压黏结法以黏结剂与 MOF 黏结作用力为关键因素,这种方法需要通过调节黏结剂与 MOF 的含量,调节 MOF 的种类以满足成型体对机械强度、比表面积、吸附性能的需要;一步成型法则是以 MOF、聚合物及配体均匀混合的前提下,将 MOF“生长”在模板上,为了使 MOF 能顺利与聚合物作用,需要对 MOF 进行改性增强,以强化 MOF 与聚合物间的作用力.由于成型过程所需要的设备和实验环境的不同,MOF 成型的适用范围、应用场合及成型体形貌也表现出较大差距.本文中涉及的主要成型方法及特点见表 4.

表 4 MOF 成型方法的特点

Tab. 4 Characteristics of MOF shaping methods

成型方法	适用范围	优势	劣势	成型体样貌
挤压黏结法	中量及大量成型	连续工艺;机械性能好;成本低;可自动化	晶体结构及孔隙率的损失	球状、条状
溶胶凝胶法	中量成型	分层多孔结构;灵活形状与设计	每批产量低;需大反应容器;耗费时间	球状
3D 打印法	少量及中量成型	操作难度高;适用于大量 MOF	仪器成本及维护费用高;仪器操作中 MOF 损耗大	一般为柱状
一步成型法	少量成型	实验步骤简便;好的机械强度与灵活性	溶剂与能源消耗较大;前驱体溶液的浪费	根据实验合成中的模板而定
压片法	中量成型	机械强度高;对环境的影响小	MOF 结构破坏严重	片状

对成型体的形貌而言,球状颗粒由于对各个方向具有稳定的抗压应力,表现出较高的机械强度,同时具有最高的堆密度.故在不考虑压降的情况下,球形颗粒是最理想的吸附剂成型体,但对制备工艺的要求也较高.

4 结 论

MOF材料相比传统的多孔材料,具有孔道和性能高度可调控的优良性能,显示出气体分离等工业应用的巨大潜力。但目前实现大规模的工业化应用,仍存在一些关键科学与技术问题有待解决。其中,MOF材料的绿色规模化成型是其工业化应用的关键环节,为了解决这个问题,国内外研究者开展了系统研究。目前,已经有许多种成型方法可实现对MOF成型,最常见的就有挤压黏结法、溶胶凝胶法及原位生长法。这些方法各有优劣,为了保留MOF材料良好性能,研究者们尝试采用环境更温和、条件更稳定的成型操作。如何实现保障MOF材料高孔隙率、高颗粒机械强度、耐磨损率和过程简便绿色,是未来MOF成型技术追求的目标,相信随着高性能MOF吸附剂的不断研发,更加绿色高效化工分离过程的开创,能够为化工行业的高质量转型发展提供一些新的技术路径。

参 考 文 献

- [1] FREUND R, CANOSSA S, COHEN S M, et al. 25 years of reticular chemistry[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(45): 23946-23974.
- [2] 郭彩萍, 杨琴, 帕提曼·尼扎木丁, 等. 介质温度对 Zn-MOF 薄膜光学气体吸附性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(11): 161-169.
GUO C P, YANG Q, PATIMA N, et al. Effect of medium temperature on optical gas adsorption properties of Zn-MOF thin films[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2022, 43(11): 161-169.
- [3] 何燕萍, 谭衍曦, 张健. 基于尺寸识别和离子交换实现有机染料分离的一例阴离子型 MOF[J]. *化学学报*, 2014, 72(12): 1228-1232.
HE Y P, TAN Y X, ZHANG J. An anionic MOF for separation of organic dyes via cationic-exchange and size-exclusion[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(12): 1228-1232.
- [4] 王淑娟, 葛康洁, 郭亮, 等. 基于金属-生物分子骨架(Bio-MOF-11)材料催化性能的牛奶中大肠杆菌 O157:H7 快速定量检测[J]. *工业微生物*, 2019, 49(6): 9-17.
WANG S J, GE K J, GUO L, et al. Rapid quantitative detection of *Escherichia coli* O157:H7 in milk based on catalytic performance of Bio-MOFs(Bio-MOF-11)[J]. *Industrial Microbiology*, 2019, 49(6): 9-17.
- [5] 张万珍, 占传威, 时双琴, 等. 微波法制备 MOFs 的研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1485-1489.
ZHANG W Z, ZHAN C W, SHI S Q, et al. Research progress on preparation of MOFs by microwave method[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1485-1489.
- [6] LI Y, XIE M W, ZHANG X P, et al. Co-MOF nanosheet array: a high-performance electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 278: 126-132.
- [7] SISI A J, KHATAEE A, FATHINIA M, et al. Ultrasonic-assisted degradation of a triarylmethane dye using combined peroxydisulfate and MOF-2 catalyst: Synergistic effect and role of oxidative species[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111838.
- [8] 赵新, 乔志华, 孙玉绣, 等. 机械化学法合成多配体 MOF 填料用于高效 CO₂ 分离[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(5): 11-16.
ZHAO X, QIAO Z H, SUN Y X, et al. Mechanochemical synthesis of mixed ligands MOF filler for highly efficient CO₂ separation[J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(5): 11-16.
- [9] 徐文媛, 汪焱, 李素颖, 等. 金属有机骨架化合物的合成方法及应用进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(1): 182-184.
XU W Y, WANG Y, LI S Y, et al. Progress in synthesis and application of metal-organic framework compounds[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(1): 182-184.
- [10] 刘传耀, 黄爱生. 超疏水沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-90 的制备及其气体吸附性能[J]. *化工环保*, 2017, 37(5): 548-552.
LIU C Y, HUANG A S. Preparation of superhydrophobic zeolitic imidazolate framework-90(ZIF-90) and its gas adsorption capability[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2017, 37(5): 548-552.
- [11] LIN J B, NGUYEN T T T, VAIDHYANATHAN R, et al. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture[J]. *Science*, 2021, 374(6574): 1464-1469.
- [12] MOREIRA M A, SANTOS J C, FERREIRA A F P, et al. Reverse shape selectivity in the liquid-phase adsorption of xylene isomers in zirconium terephthalate MOF UiO-66[J]. *Langmuir*, 2012, 28(13): 5715-5723.
- [13] SIEGELMAN R L, KIM E J, LONG J R. Porous materials for carbon dioxide separations[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(8): 1060-1072.
- [14] WANG Z, LIU L Y, LI Z, et al. Shaping of metal-organic frameworks: a review[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(6): 2927-2944.
- [15] MA Q L, ZHANG T, WANG B. Shaping of metal-organic frameworks, a critical step toward industrial applications[J]. *Matter*, 2022, 5(4): 1070-1091.
- [16] NTOUROS V, KOUSIS I, PISELLO A L, et al. Binding materials for MOF monolith shaping processes: a review towards real life application[J]. *Energies*, 2022, 15(4): 1489.

- [17] TADDEI M, MCPHERSON M J, GOUGSA A, et al. An optimised compaction process for Zr-fumarate(MOF-801)[J]. *Inorganics*, 2019, 7(9): 110.
- [18] GRANDE C A, ÁGUEDA V I, SPJELKAVIK A, et al. An efficient recipe for formulation of metal-organic Frameworks[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 124: 154-158.
- [19] ASHOURI V, ADIB K, RAHIMI NASRABADI M. A new strategy for the adsorption and removal of fenitrothion from real samples by active-extruded MOF(AE-MOF UiO-66) as an adsorbent[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(11): 5029-5039.
- [20] ASHOURI V, ADIB K, NASRABADI M R, et al. Preparation of the extruded UiO-66-based Metal-Organic Framework for the diazinon removal from the real samples[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1240: 130607.
- [21] ASHOURI V, GHALKHANI M, ADIB K, et al. Synthesis and shaping of Zr-UiO-66 MOF applicable as efficient phosalone adsorbent in real samples[J]. *Polyhedron*, 2022, 215: 115653.
- [22] GAIKWAD S, KIM Y, GAIKWAD R, et al. Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105523.
- [23] ABRAMOVA A, COUZON N, LELOIRE M, et al. Extrusion-spheronization of UiO-66 and UiO-66-NH₂ into robust-shaped solids and their use for gaseous molecular iodine, xenon, and krypton adsorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 10669-10680.
- [24] EFREMOV A A, PORYVAEV A S, POLYUKHOV D M, et al. Shaping of ZIF-8 upon EPR control for efficient uptake of guest molecules[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 332: 111713.
- [25] RIVERA-TORRENTE M, KROON D, COULET M V, et al. Understanding the effects of binders in gas sorption and acidity of aluminium fumarate extrudates[J]. *Chemistry*, 2022, 28(5): e202103420.
- [26] PEREIRA A, FERREIRA A F P, RODRIGUES A, et al. Shaping of ZIF-8 and MIL-53(Al) adsorbents for CH₄/N₂ separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 331: 111648.
- [27] ZHENG J Y, CUI X L, YANG Q W, et al. Shaping of ultrahigh-loading MOF pellet with a strongly anti-tearing binder for gas separation and storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 1075-1082.
- [28] COUSIN-SAINT-REMI J, FINOULST A L, JABBOUR C, et al. Selection of binder recipes for the formulation of MOFs into resistant pellets for molecular separations by fixed-bed adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 304: 109322.
- [29] PARK J, CHAE Y S, KANG D W, et al. Shaping of a metal-organic framework-polymer composite and its CO₂ adsorption performances from humid indoor air[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(21): 25421-25427.
- [30] JULIANTI S, SAEFUMILLAH A, ZULYS A. Study of mixed binding agent La-MOF and chelex-100 by diffusive gradient in thin films (DGT) devices[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2190(1): 012005.
- [31] LI J L, WANG X Q, LIU P X, et al. Shaping of metal-organic frameworks through a calcium alginate method towards ethylene/ethane separation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 42: 17-24.
- [32] HAMMI N, CHEN S, PRIMO A, et al. Shaping MOF oxime oxidation catalysts as three-dimensional porous aerogels through structure-directing growth inside chitosan microspheres[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(11): 4533-4543.
- [33] ASKARIEH M, FARSHIDI H, RASHIDI A, et al. Comparative evaluation of MIL-101(Cr)/calcium alginate composite beads as potential adsorbents for removing water vapor from air[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120830.
- [34] MADDEN D G, ONOLAN D, RAMPAL N, et al. Densified HKUST-1 monoliths as a route to high volumetric and gravimetric hydrogen storage capacity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(30): 13729-13739.
- [35] WANG X B, SU R Y, ZHAO Y, et al. Enhanced adsorption and mass transfer of hierarchically porous Zr-MOF nanoarchitectures toward toxic chemical removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 58848-58861.
- [36] OMER A M, ABD EL-MONAEM E M, ABD EL-LATIF M M, et al. Facile fabrication of novel magnetic ZIF-67@aminated chitosan composite beads for the adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 265: 118084.
- [37] CHOE J H, KIM H, KANG M, et al. Functionalization of diamine-appended MOF-based adsorbents by ring opening of epoxide: long-term stability and CO₂ recyclability under humid conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(23): 10309-10319.
- [38] WANG X B, LIU Z L, LI G G, et al. High-efficiency capture of ammonia using hierarchically porous Zr-MOF nanoarchitectures under ambient conditions: Thermodynamics, kinetics, and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135764.
- [39] MONDINO G, SPJELKAVIK A I, DIDRIKSEN T, et al. Production of MOF adsorbent spheres and comparison of their performance with zeolite 13X in a moving-bed TSA process for postcombustion CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(15): 7198-7211.
- [40] CHOE J H, PARK J R, CHAE Y S, et al. Shaping and silane coating of a diamine-grafted metal-organic framework for improved CO₂ capture[J]. *Communications Materials*, 2021, 2: 3.
- [41] CONNOLLY B M, MADDEN D G, WHEATLEY A E H, et al. Shaping the future of fuel: monolithic metal-organic frameworks for high-density gas storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(19): 8541-8549.
- [42] SUN Y, ZHU Y, ZHANG S M, et al. Fabrication of hierarchical macroporous ZIF-8 monoliths using high internal phase Pickering emulsion templates[J]. *Langmuir*, 2021, 37(28): 8435-8444.

- [43] WANG Y J, YANG G, GUO H L, et al. Preparation of HKUST-1/PEI mixed-matrix membranes: Adsorption-diffusion coupling control of small gas molecules[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120070.
- [44] MIN J, LU H F, YAN B. Eu^{3+} functionalized robust membranes based on the post-synthetic copolymerization of a metal-organic framework and ethyl methacrylate[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(22): 7597-7603.
- [45] SUN Y W, JI T T, GAO Y L, et al. Freezing contra-diffusion: a new protocol for synthesizing co-gallate MOF membranes toward superior ethylene/ethane separation performance[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(2): 558-564.
- [46] LAWSON S, REZAEI F. Effects of process parameters on CO_2/H_2 separation performance of 3D-printed MOF-74 monoliths[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(32): 10902-10912.
- [47] DEL RIO M, VILLAR M, QUESADA S, et al. Silver-functionalized UiO-66 metal-organic framework-coated 3D printed device for the removal of radioactive iodine from wastewaters[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101130.
- [48] LIU Y, YANG J, TAO C R, et al. Meniscus-guided 3D microprinting of pure metal-organic frameworks with high gas-uptake performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 7184-7191.
- [49] JIANG Y C, LUO M F, NIU Z N, et al. In-situ growth of bimetallic FeCo-MOF on magnetic biochar for enhanced clearance of tetracycline and fruit preservation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138804.
- [50] ZHANG X F, WANG Z G, SONG L, et al. In situ growth of ZIF-8 within wood channels for water pollutants removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118527.
- [51] LIANG J, GVILAVA V, JANSEN C, et al. Cucurbituril-encapsulating metal-organic framework via mechanochemistry: adsorbents with enhanced performance[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(28): 15365-15370.
- [52] FAN S T, CHEN Z H, YANG Z, et al. Facile preparation of humidity stable green γ -cyclodextrin metal-organic framework monolith for CO_2 capture[J]. *AIChE Journal*, 2022, 68(12): e17872.
- [53] BAZER-BACHI D, ASSIÉ L, LECOCQ V, et al. Towards industrial use of metal-organic framework: impact of shaping on the MOF properties[J]. *Powder Technology*, 2014, 255: 52-59.
- [54] SOLOVTSOVA O V, MENSCHCHIKOV I E, SHKOLIN A V, et al. ZrBDC-based functional adsorbents for small-scale methane storage systems[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 2022: 1-20.
- [55] CHEN Z H, SHAO Z, TANG Y C, et al. Study of the scale-up effect on the water sorption performance of MOF materials[J]. *ACS Materials Au*, 2023, 3(1): 43-54.
- [56] LELOIRE M, DHAINAUT J, DEVAUX P, et al. Stability and radioactive gaseous iodine-131 retention capacity of binderless UiO-66- NH_2 granules under severe nuclear accidental conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125890.
- [57] MORGAN S E, WILLIS M L, PETERSON G W, et al. Green MOF-fabrics: benign, scalable sorption-vapor synthesis of catalytic composites to protect against phosphorus-based toxins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(8): 2699-2707.
- [58] DELGADO-MARÍN J J, IZAN D P, MOLINA-SABIO M, et al. New generation of MOF-monoliths based on metal foams[J]. *Molecules*, 2022, 27(6): 1968.

Review on the shaping of metal-organic frameworks for gas separation

Li Libo, Fei Xiaolong, Liu Xiaohua

(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Metal-organic Framework(MOF) is a kind of porous material composed of metal ions or clusters and organic ligands self-assembly to form a network structure. Due to its highly regulated pore structure and pore surface groups, MOF materials have shown excellent performance in the field of gas separation, which is highly concerned by academia and industry in recent years. However, the synthesized MOF is in micron size and cannot be directly applied to industrial separation process. Therefore, the particle forming technology of MOF material is of great significance to its industrial application. In this paper, the shaping methods of MOF materials are discussed in detail, and the application scope, advantages and disadvantages of various molding methods are summarized and compared, and the future research direction of MOF shaping is prospected.

Keywords: MOF; shaping method; gas separation

本期优秀校友介绍



高书燕,1995年本科毕业于河南师范大学化学系.河南师范大学二级教授,博士,博士生导师,北海道大学特任教授,河南省特聘教授.入选国家有突出贡献中青年专家,百千万人才工程国家级人选,国务院政府特殊津贴专家,教育部新世纪优秀人才,中原千人计划科技创新领军人才,河南省高层次(B类)人才,河南省优秀专家.以第一完成人获教育部自然科学奖二等奖1项.主持国家自然科学基金6项(联合基金重点项目2项,面上项目4项);以第一或通讯作者在 *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Energy Environ Sci* 等国际高水平SCI源期刊发表论文100余篇,其中ESI高被引论文26篇,他引10 000余次,入选2022年度“全球高被引科学家”,授权发明专利14件.SCI源期刊 *Sci Bull*, *Chin Chem Lett*, *Nanoenergy Advances* 编委.

王磊,2000年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院,2005年获武汉大学化学系博士,华中科技大学武汉光电国家研究中心二级教授,博士生导师,能源光电子功能实验室主任.一直专注于有机/无机发光材料与器件方面的研究工作,在OLED蓝光材料研究方面提出了热激子和TTA协同效应理论,蓝光器件性能处于国际前列.近年来先后主持和参加了国家自然科学基金,国家基金李国鼎基金、863计划、973计划、基金委重大仪器专项,国家重点研发计划等多项科研项目.在 *J Am Chem Soc*, *Mater*, *Adv Funct Mater*, *Chem Mater*, *ACS Appl Mater Interfaces*, *Adv Optical Mater*, *J Mater Chem C* 等国际权威期刊发表SCI论文120余篇.2014年入选武汉市3551人才,2017年入选湖北省杰青,2018年入选湖北省双创战略团队负责人,2022年入选中组部万人计划领军人才.



白正宇,2004年本科毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.河南师范大学教授,博士,博士生导师,2016年在加拿大滑铁卢大学从事博士后研究.国家自然科学基金优秀青年基金获得者,河南省高校科技创新团队带头人.主要研究方向为绿色新能源纳米结构材料、新型能量或物质转化电催化剂,包括燃料电池、金属-空气电池、二氧化碳和氮气还原电催化材料的绿色仿生合成及性能研究.主持国家优秀青年基金、面上项目、青年基金等国家项目3项,主持河南省高校科技创新团队支持计划、河南省基础与前沿技术研究等省部级项目4项.在 *Nat Commun*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Energy Mater*, *Adv Funct Mater* 等国际刊物发表SCI收录论文130余篇,5篇为ESI高被引论文,4篇为封面论文.研究成果分别被 *Nature Review Materials* 作为研究亮点专题报道、受邀在Wiley等官方网站进行视频报道.获授权发明专利12件.受邀在国际和全国学术会议作邀请或主题报告8次.2018年获第四届国际电化学科学与技术大会(EEST2018)“杰出青年学者”称号.

李立博,2010年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.太原理工大学教授,博士生导师,国家自然科学基金优秀青年基金、山西省杰出青年基金获得者,“三晋英才”拔尖骨干人才,山西省青年拔尖人才,分子辨识分离工程专委会副秘书长.长期从事新型多孔材料制备、功能化及能源气体分离与纯化方向研究.在 *Science*, *Nature Materials*, *Nature Chemistry* 等国际知名期刊发表论文100余篇,引用5 000余次,获授权发明专利12件.主持国家自然科学基金(优青、面上),国家重点研发计划项目课题等.荣获2021年中国化工学会科学技术二等奖(1/5),2021年中国石化联合会技术发明一等奖(8/10),2021年山西省自然科学一等奖(2/5),2019年山西省自然科学一等奖(2/6),中国化学会青年化学奖,侯德榜化工科学技术青年奖,中国分子筛新秀奖等.

