

金属有机框架材料量子筛效应分离氢同位素

刘 鹏^{1,2}, 程嘉贤¹, 马福秋^{1,2,*}

1. 哈尔滨工程大学 烟台研究院, 山东 烟台 264006; 2. 哈尔滨工程大学 核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要: 由于氢同位素相似的物理、化学性质, 使分离高纯度的氢同位素成为现代分离技术的重大难题之一。实现高纯度氢同位素分离可为未来热核聚变反应堆提供大量的燃料, 有望彻底解决能源危机。氘在中子慢化剂、同位素标记、核磁共振氢谱分析、制药等方面也有重要应用价值。但是目前工业化分离氢同位素的方法: 低温精馏、Girdler 硫化法均存在分离因子低、能耗高的问题, 近年来研究人员发现微孔材料的量子筛效应在低温下可被用来分离氢同位素, 并对其展开了计算和实验研究。本文介绍了微孔材料分离氢同位素的量子筛(QS)效应, 包括动力学量子筛(KQS)效应与化学亲和量子筛(CAQS)效应, 综述了部分金属有机框架(MOFs)作为分离氢同位素微孔材料的计算和实验结果。研究证明 MOFs 材料在低温分离氢同位素上具有较高的选择性。

关键词: 氢同位素分离; 量子筛效应; 微孔材料; 金属有机框架

中图分类号: O611.7; TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)06-0530-15

doi: 10.7538/hhx.2024.46.06.0530

Separation of Hydrogen Isotopes by Metal-Organic Framework Quantum Sieving Effect

LIU Peng^{1,2}, CHENG Jia-xian¹, MA Fu-qi^{1,2,*}

1. Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China;

2. College of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract: Due to the similar physical and chemical properties of hydrogen isotopes, the separation of high-purity hydrogen isotopes has become one of the major problems in modern separation technology. The realization of high-purity hydrogen isotope separation can provide a large amount of fuel for future thermonuclear fusion reactors, which is expected to completely solve the energy crisis. Deuterium also has important application value in neutron moderator, isotope labeling, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum analysis, and pharmaceuticals. However, the current methods of industrial separation of hydrogen isotopes, such as low-temperature distillation and Girdler-Sulfide process, have the problems of low separation factor and high energy consumption. In recent years, researchers have found that the quantum sieving effect of microporous materials can be used to separate hydrogen isotopes at low temperatures. Among them, the metal-organic framework has the advantages of designable structure, adjustable pore size, diverse functional groups, large specific surface area, and good stability. It has broad application prospects in the separation of hydrogen isotopes by quantum sieving effect. In this paper, the principle of quantum

sieving(QS) effect for hydrogen isotope separation in microporous materials is introduced, including kinetic quantum sieving(KQS) effect and chemical affinity quantum sieving(CAQS) effect. The calculation and experimental results of some metal-organic frameworks(MOFs) as microporous materials for hydrogen isotope separation are reviewed. Researchers have experimentally screened many highly selective materials, such as MOF-74 and its modified materials, MFU-4l and its modified materials, ZIF-type MOFs, etc., at a low temperature of 20-50 K. Many metal-organic frameworks(MOFs) materials achieve hydrogen isotope separation through kinetic quantum sieving effect. By introducing active metal sites, some MOFs exhibit excellent selectivity and adsorption capacity above liquid nitrogen temperature, reducing the low temperature limit on the separation of hydrogen isotopes by microporous materials. A small number of metal-organic frameworks(MOFs) can achieve the synergy of the two effects through modification, and it greatly improves the separation ability. With the accumulation of experimental data and the progress of measurement technology, researchers believe that temperature, pressure and pore size are the main factors affecting the dynamic quantum sieving effect of metal-organic frameworks(MOFs) materials. Temperature, the type and density of binding sites have an important influence on the chemical affinity quantum sieving effect. Modified metal-organic frameworks(MOFs) have obtained high selectivity factors, and researchers are also continuing to find materials with better separation effects. Up to now, due to the bottleneck of ultra-low temperature and the limitation of experimental technology of real hydrogen isotope mixture, the related experimental research has just begun. More content on the separation of hydrogen isotopes by quantum sieving effect needs further in-depth and systematic research.

Key words: hydrogen isotope separation; quantum sieving; microporous materials; metal-organic frameworks

高纯氘(D_2)是一种重要的工业气体,广泛应用于热核聚变原料、中子慢化剂、同位素示踪剂等。从同位素混合物中提取 D_2 可以创造巨大的经济价值,在许多领域包括药物化学、环境研究和核能等具有重要的工业意义^[1-3]。

尽管对氘的需求量巨大,但天然氘的摩尔分数仅为海洋中天然氢的0.015 6%^[4]。而且氢同位素分子具有几乎相同的经典物理学尺寸($2.4 \text{ \AA} \times 2.4 \text{ \AA} \times 3.14 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$))^[5],物理化学性质极其相似(沸点: H_2 , 20.39 K; D_2 , 23.67 K; T_2 , 25.03 K)。氢同位素相似的形状、大小和热力学性质使得分离提纯氘非常困难。因此分离高纯度氢同位素是当今世界分离技术最大的难题之一^[6]。目前氢同位素分离材料的研究中大多采用 D_2/H_2 体系来模拟真实氢同位素气体混合物^[7-8]。世界上已应用到工业的氢同位素分离技术有Girdler硫化法^[9-10]和低温精馏法^[11-12],除此之外还有电解法^[13-15]、色谱法^[16-17]等分离方法,但均未达到工业应用的要求。

在原子运动过程中,质量差异会引发量子效应,如零点能差异、隧穿效应^[18-19],进而影响化学

反应速率来实现同位素分离。近年来研究人员对量子效应分离同位素进行了许多计算和实验研究^[20]。本文综述了微孔材料的量子筛效应以及金属有机框架分离氢同位素的研究进展,并对其未来发展趋势进行了展望。

1 微孔材料的量子筛效应

量子筛(quantum sieving, QS)效应是一种基于量子力学的波动性质和低能量转动状态的氢同位素分离方法。在微孔材料中, H_2 和 D_2 的吸附热和扩散速率会有显著差别。这是由于这两种分子的零点能不同。零点能是指在绝对零度时,一个系统仍保有的最低能量。由于 D_2 的质量大于 H_2 ,它的零点能较低,这导致它在低温下的吸附热更高、表观尺寸更小。因此,当这些材料在低温下暴露在 H_2/D_2 混合气体中时, D_2 更容易被吸附且扩散速率更快。需要注意的是,这种分离方法需要在低温下进行,因为在高温下,热运动会掩盖量子筛效应。这种方法在实现更低能耗和更高经济效率的氢同位素分离方面具有重大潜力,因此备受关注。

由于微孔材料分离氢同位素的方式主要为扩散与吸附,量子筛效应可以分为动力学量子筛效应和化学亲和量子筛效应。1995年 Beenakker 等^[21]研究分子通过纳米孔时运动状态与 Knudsen 流的偏差受温度、孔径影响,提出了量子筛效应:当分子尺寸与纳米孔孔径相差接近分子的德布罗意波长时,低温下分子在纳米孔中运动受量子效应控制。表现为:低温下,分子的表现尺寸,即分子硬核尺寸膨胀一个德布罗意波长 λ ,与微孔材料孔径相近时,重的分子扩散更快。 H_2 的德布罗意波长大于 D_2 的,因此其表现尺寸较大,在通过微孔时发生体积排阻现象。之后研究人员将这类 QS 效应归为动力学量子筛(kinetic quantum sieving, KQS)效应。研究人员认为在低温下发生 KQS 效应,轻的同位素分子扩散势垒更大,导致其扩散速率小于重的同位素分子^[22-23]。之后的研究发现 KQS 效应不仅受孔径影响显著,而且温度越低 KQS 效应越明显。在一定程度上低温限制了 KQS 效应的应用。量子筛效应及其分离氢同位素示意图示于图 1^[24]。

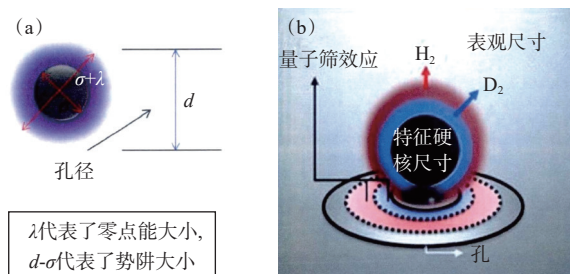


图 1 量子筛效应(a)、量子筛效应分离氢同位素(b)示意图^[24]

Fig. 1 Quantum sieving effect(a), quantum sieving effect separation of hydrogen isotopes(b) schematic diagram^[24]

随着对低温量子筛效应的探索,研究人员发现氢同位素与微孔材料的结合效果存在差异,并提出了具有较高操作温度的化学亲和量子筛(chemical affinity quantum sieving, CAQS)效应。Wang 等^[25]通过路径积分-巨正则蒙特卡罗算法证实了碳纳米管上量子筛效应,除了氢同位素扩散速率存在差异,他们还发现在微孔材料中重的同位素分子吸附效果更强。之后 FitzGerald 等^[26]发现 D_2 与 MOFs 材料中活性位点结合效果大于 H_2 ,提出化学亲和量子筛(CAQS)效应。研究人员认为零点能差异(ΔZPE)越大,势阱深度越大, D_2 在

结合位点结合效果更强,CAQS 效应利用氢同位素分子在吸附位点零点能的差异实现结合的强弱差异,通过竞争吸附实现分离效果(图 2^[6])。

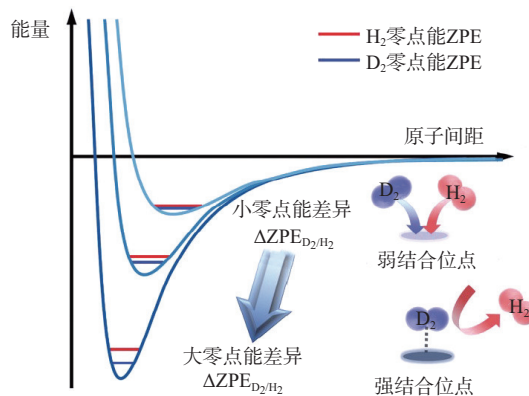


图 2 化学亲和量子筛(CAQS)效应示意图^[6]

Fig. 2 Chemical affinity quantum sieving(CAQS) effect diagram^[6]

之后研究人员通过将开放金属位点(OMS)负载在微孔材料上增强材料的 CAQS 效应,取得了较高的分离因子,部分微孔材料甚至表现出 CAQS、KQS 效应的协同作用。CAQS 效应提高了温度限制,材料 Cu(I)-MFU-4l 甚至在 100 K 时达到最高的选择性^[27],这种特性提高了微孔材料分离氢同位素的操作温度,说明微孔材料有望成为一种低能耗氢同位素分离手段。

近年来,各国学者研究了多种多孔固体吸附剂,包括金属有机框架(MOFs)^[18, 24, 28-39]、共价有机框架(COFs)^[40]、沸石^[3, 41-42]等,通过量子筛效应分离氢和氘。其中 MOFs 结构可设计的特性具有显著优势,在氢同位素分离材料领域中迅速发展,该类材料实验(H_2/D_2 气体体积比 1:1 混合)所得最大分离因子可达 53.8^[43],本文对 MOFs 材料分离氢同位素的发展过程以及达到的技术指标进行了介绍。

2 MOFs 材料分离氢同位素

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs),主要通过配位键由有机配体连接单金属离子或多核金属簇组成。MOFs 与传统吸附材料相比,具有结构可设计、孔径可调、官能团多样等优点^[23, 44],其功能多样性可通过设计开放金属位点实现,此外 MOFs 还具有大的比表面积、稳定性好等特点,在氢同位素分离上具有广阔的前

景。刚性 MOFs 与沸石等传统吸附材料一样具有永久孔隙率, 而柔性 MOFs 可根据外部条件(压力、温度、分子种类等)产生孔结构的变形, 使其具有更高的操作温度和压力, 从而成为一类独特的动态框架^[45-46]。

金属离子/多核金属簇与有机配体的种类繁多, 它们可以自组装成大量不同的 MOFs, 研究人员针对氢同位素分离对 MOFs 进行了仿真以及实验, 以期筛选出具有优秀氢同位素分离效果的 MOFs。MOFs 的孔径严格限制 KQS 效应的发生^[43], 一般孔径为 3~5 Å 时可发生 KQS 效应。MOFs 的活性位点对 CAQS 效应影响很大, 在一些位点上 D_2 和 H_2 的零点能差异 (ΔZPE) 较大, 则该位点结合 D_2 能力更强, 选择性更好^[21, 47]。

目前, 文献报道用于分离氢同位素的 MOFs 有: CuBOTf、M' MOF-1、ZIF-7、ZIF-8、ZIF-67、MFU-4L、M-MOF-74、HKUST-1、MFU-41、CPL-1、 Ni_2Cl_2BBTA 、SIFSIX-3-Zn、MUF-5、UTSA-16 等^[5, 26, 29, 43, 48-51]。研究人员通过对 MOFs 分离机理的研究, 发现部分刚性 MOFs 利用 KQS 效应分离氢同位素, 如 CuBOTf、M' MOF-1、ZIF-7 等^[5, 48-49], 有些 MOFs 则是通过强结合位点的 CAQS 效应分离, 如 M-MOF-74、HKUST-1、MFU-41 等^[26, 43, 50], 有些 MOFs 则可通过改性使两种效应同时作用, 如 MOF-74-IM、ZIF-67 等^[52-53]。近年来随着实验数据的积累以及测量技术的进步, 改性 MOFs 获得了很高的选择性因子, 同时研究人员也在继续寻找分离效果更好的材料。

2.1 MOFs 材料分离氢同位素机理探究

研究氢同位素在 MOFs 材料中的量子筛效应

作用机理及影响因素, 为使用微孔材料进行低温下的氢同位素分离提供了理论依据。为此研究人员对 KQS 效应和 CAQS 效应机理进行了探究。

KQS 效应分离氢同位素表现为重的分子 (D_2) 扩散速率较大, 研究人员认为温度越低、在一定范围内微孔材料孔径越小, KQS 效应越显著^[54]。

2006 年 Anil Kumar 等^[55]采用分子模拟的方法研究了 KQS 效应。他们探究温度对 KQS 效应的影响并提出预测: KQS 效应筛分 D_2/H_2 的极限温度为 94 K。也就是说, 只有低于这个温度, KQS 效应才能发生。在 Anil Kumar 的研究基础上, 2008 年 Chen 等^[5]首次将 MOFs 材料应用于氢同位素分离实验。该团队用 M' MOF-1 (5.6 Å×12 Å, 方形孔) 在 77 K/87 K 进行 D_2/H_2 分离, 由纯气体吸附等温线获得的 D_2/H_2 吸附摩尔比分别为 1.09 和 1.11, D_2 分子扩散略快于 H_2 , 且该结果在 0.5~100 kPa 范围无明显变化。这是首个利用 KQS 效应分离氢同位素的 MOFs 材料, 证明了 MOFs 材料的 KQS 效应在仿真结果与实验行为上的统一。

随着研究的深入, 人们发现温度是影响 KQS 效应的主要因素之一。Garberoglio^[54]通过模拟计算研究温度对氢同位素分离效果的影响。该团队在进行 8 种材料零压、20 K 条件模拟计算分离因子后, 筛选出 3 种材料开展分离效果影响因素探究, 结果如图 3。图 3 结果表明, 分离因子受温度影响显著, 温度越高分离因子越小。此外不同材料对压力的响应是不同的。该结果与实验数据一致, 再次确认温度是 KQS 效应的主要限制因素, KQS 效应筛分效果随温度降低而增强。

根据 KQS 效应原理, 孔径是发生 KQS 效应的

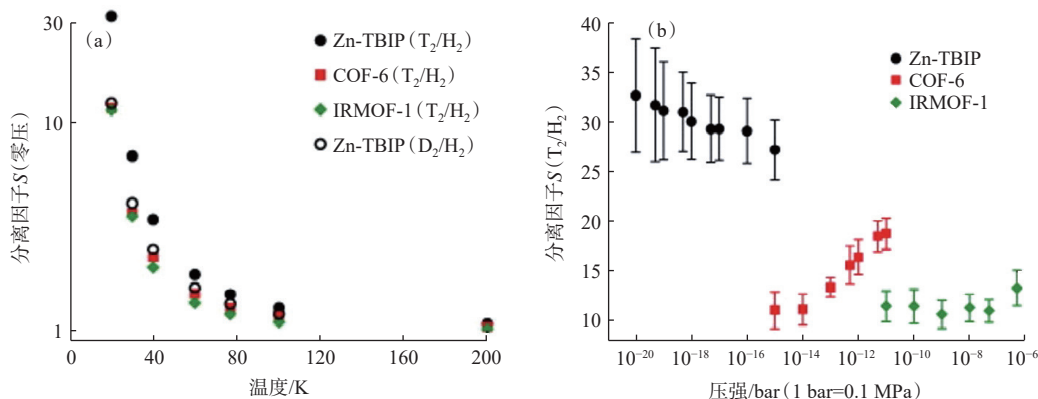
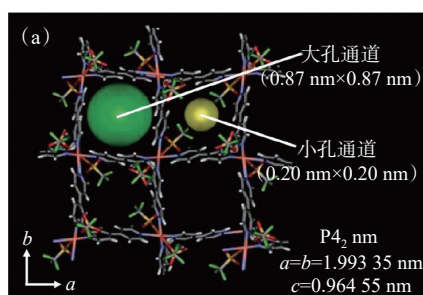


图 3 温度(a)、压力(b)对不同材料分离效果的影响^[54]

Fig. 3 Effect of temperature and pressure on the separation of different materials^[54]

重要限制条件。通过对氢同位素在微孔中运动行为的研究可以验证 KQS 效应。2008 年, Noguchi 等^[48]采用 CuBOTf 在 77 K 下进行 D₂/H₂ 分离实验(图 4)。他们发现由于 H₂ 分子和 D₂ 分子的大小为 0.24~0.31 nm^[5, 49, 56], 该材料具有 (0.20 nm×0.20 nm) 和 (0.87 nm×0.87 nm) 两个方形孔, 而 77 K 时, H₂、D₂ 的德布罗意波长分别是 0.249 nm 和 0.176 nm, 因此筛分只发生在大孔上。通过分析



H₂、D₂ 吸附等温线, 他们发现 D₂ 吸附量大于 H₂, 且实验所得数据与基于量子筛效应的模拟结果一致, 说明 CuBOTf 具有量子筛效应分离 D₂/H₂ 的能力。此外他们发现随着温度降低, 分离因子增大, 在 40 K 时分离因子最大值为 5.8。这一实验进一步证明了 KQS 效应的存在及其在一定孔径范围内的显著性, 且温度降低时, KQS 效应增强。

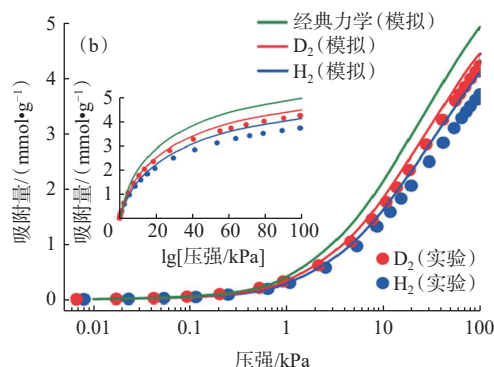


图 4 CuBOTf 结构示意图(a)及 77 K 下 CuBOTf 对 D₂/H₂ 分离实验和模拟吸附等温线(b)^[48]

Fig. 4 CuBOTf structure diagram(a) and D₂/H₂ separation experiment and simulated adsorption isotherms of CuBOTf at 77 K(b)^[48]

受设备条件限制, 研究人员通常采用理想吸附溶液理论 (ideal adsorbed solution theory, IAST) 拟合单组分吸附等温线来计算混合气体分离因子。为得到真实氢同位素混合物分离因子的直接数据, Hirscher 团队^[50]提出新的测量分离因子的方法: 先进低温热脱附光谱 (advanced cryogenic thermal desorption spectroscopy, ACTDS)。该团队的 Teufel 等^[50]研究了 MFU-4 材料对 D₂/H₂ (体积比 1:1) 混合气体的最佳分离条件, 采用先进低温热脱附光谱 (ACTDS) 对其选择性进行表征, 在 60 K、1 000 Pa 下得到最大分离因子为 7.5。MFU-4 为双孔结构, 其小孔孔径 3.88 Å, 大孔孔径 11.94 Å, 两孔间由四个 Cl 原子形成的方形孔 (边长 2.52 Å) 连接。在该实验中, 随着温度的升高, 氢同位素在 MFU-4 上的吸附量增加, 他们认为这是由于 Cl 原子增大了两孔结构间的空隙, 降低了扩散势垒。该实验结果显示 IAST 计算结果比 ACTDS 直接测量结果小, 他们认为 IAST 计算结果不能完全显示真实混合气体的分离效果 (图 5^[50, 57])。

为更直接地表明孔径对动力学量子筛 (KQS) 效应的影响, Oh 等^[49]通过 ACTDS 分析了四种微孔材料的分离性能: ZIF-7 (孔径 3.0 Å)、ZIF-8 (孔

径 3.4 Å)、COF-1 (孔径 9.0 Å)、COF-102 (孔径 12.0 Å), 发现在 COF-1 (孔径 9.0 Å) 上存在量子筛效应, COF-102 (孔径 12.0 Å) 未发生量子筛效应, 孔径 3.4 Å 的 ZIF-8 量子筛效应最大, ZIF-7 (孔径 3.0 Å) 量子筛效应小。该团队预测微孔材料的动力学量子筛效应最佳孔径为 3.0~3.4 Å。

CAQS 效应通过不饱和金属位点上 D₂、H₂ 吸附热的不同, 导致吸附效果存在差异。CAQS 效应的影响因素包括: 微孔材料的结构与表面化学性质 (结合位点) 以及操作条件 (温度、压力、流速), 其中温度、结合位点对 D₂/H₂ 的分离效果有重要影响。为了实现高效的氢同位素分离, 研究人员开始关注 CAQS 效应在 MOFs 中的应用。

在 CAQS 效应下, 微孔材料分离 D₂/H₂ 具有比 KQS 效应更高的操作温度。2013 年, FitzGerald 等^[26]通过分析 MOF-74 中吸附 H₂ 的金属位点红外光谱图, 发现红外光谱吸收峰的偏移与 D₂/H₂ 分离因子存在联系。该团队认为红外吸收峰的偏移是 D₂/H₂ 在 MOF-74 上零点能存在差异的结果, 并预测该材料能用于分离 D₂/H₂。该团队使用 M-MOF-74 (M: Fe、Co、Ni) 分离 D₂/H₂, 并首次研究强吸附位点的 CAQS 效应, 其中金属活性位点提供高吸

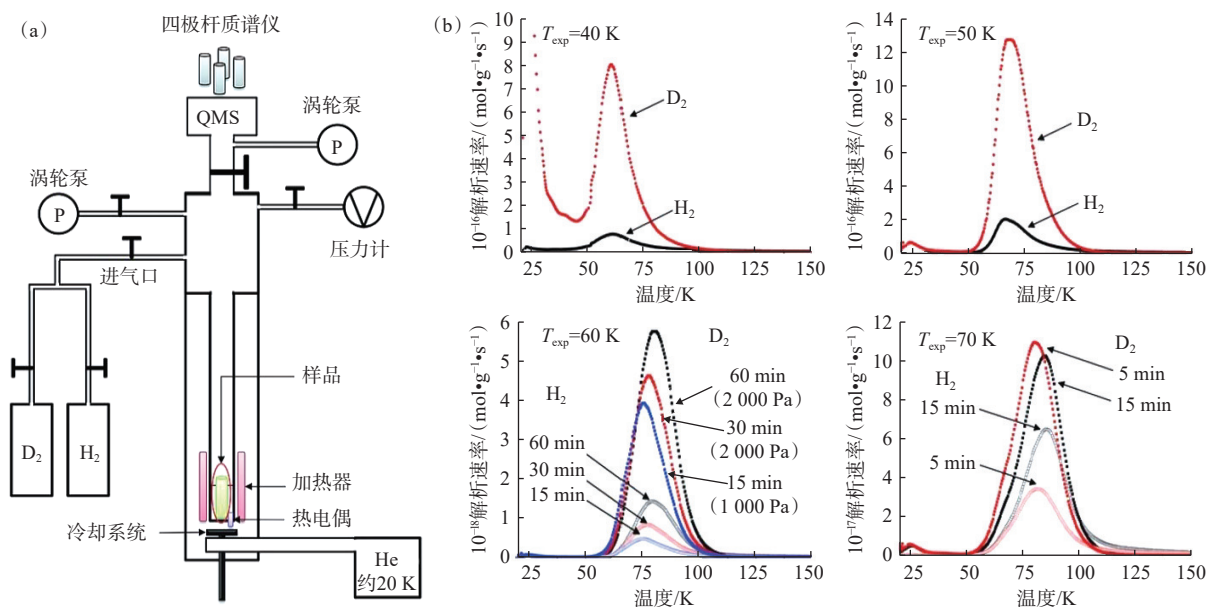


图5 先进低温热脱附光谱(a)^[57]及40、50、60、70 K下MFU-4L材料分离1:1 D₂/H₂混合气体后的热脱附光谱(b)^[50]

Fig. 5 Advanced cryogenic thermal desorption spectroscopy, ACTDS(a)^[57], and hydrogen and deuterium thermal-desorption spectra obtained after exposure to a 1:1 mixture at 40, 50, 60, 70 K(b)^[50]

附能力。在零压限,随温度的降低,分离因子由1.5增大到5.0,最大分离因子为5.0(Ni-MOF-74, 77 K)。这一结果表明,利用CAQS效应,MOFs材料可以在液氮温度以上分离氢同位素。

在FitzGerald等^[26]的基础上,2014年该团队的Oh等^[58]进一步研究了金属活性位点对CAQS效应的影响。他们发现在具有开放金属位点的MOFs上D₂/H₂的吸附热比在没有开放金属位点的MOFs上大,这导致CAQS效应分离氢同位素具有更高的操作温度。他们对CPO-27-Co(Co-MOF-74)开展了D₂/H₂分离实验,在3000 Pa、60 K下得到了很高的分离因子11.8±1.3,随着温度的升高,在80 K时分离因子降为6.3。通过ACTDS分析,该团队发现D₂与CPO-27-Co表面结合强于H₂,证明该材料存在CAQS效应。该材料在低温下吸附的D₂/H₂摩尔比随温度升高而增大,与其结构相似但没有金属活性位点的COF-1在低温下的D₂/H₂摩尔比随温度升高而降低,说明强吸附位点的存在使其具有高效的氢同位素分离能力。通过对比其吸附热不同,验证了在CPO-27-Co材料分离过程中发生CAQS效应从而增强分离效果。Oh等^[26, 58]的研究体现了CAQS效应在氢同位素分离中具有重要意义,尤其是在提高操作温度方面。这一发现为今后研究更高效、更稳定的氢同位素分离材料提供了新的思路。

MOFs材料由于其结构可设计、稳定等特点在分离氢同位素的研究中被广泛采用。众学者通过实验与计算对量子筛效应的作用机理的认识不断加深,他们认为量子筛效应机理为:零点能差异导致的扩散速率及吸附位点结合强度不同。研究人员认为温度、压强、孔径是影响MOFs材料动力学量子筛效应的主要因素,温度、结合位点的种类与密度对化学亲和量子筛效应有重要影响。

2.2 高选择性MOFs材料分离氢同位素

针对量子筛效应的原理及影响因素,研究人员通过实验筛选了许多高选择性的材料,如:MOF-74及其改性材料、MFU-4L及其改性材料、ZIF型MOFs等,其中部分材料实现了CAQS、KQS效应的协同作用^[52-53]以及较高的操作温度^[27],加深了对量子筛效应机理的认识,并对更多的MOFs进行计算筛选工作。

2.2.1 MOF-74系列

MOF-74,其孔径为10 Å,在CO₂/CH₄、CO₂/N₂、O₂/N₂的分离中都表现出较高的选择性^[59-61],通过对其活性金属位点的改性,研究人员发现将其用于氢同位素分离可提高操作温度且具有良好的选择性。在对其改性材料的研究中首次发现同时存在动力学量子筛效应与化学亲和量子筛效应。2017年Kim等^[53]利用其高氢吸附热的CAQS效应,通过将咪唑分子(IM)

引入 Ni-MOF-74 材料的一维通道中,减小孔径、阻碍 H_2 的扩散,使其具有发生 KQS 效应的能力,得到了首个具有 CAQS、KQS 效应协同作用微孔材料 MOF-74-IM(图 6)。通过控制咪唑分子的加入量得到孔隙不同的材料,并对其进行吸附/脱附实验,当活性位点咪唑占据 10%~38%Ni 位点时,存在 H_2 吸附的滞后现象,证明了该吸附过程

存在 KQS 效应,但是由于 CAQS 效应主要依赖活性金属位点,因此咪唑分子不能过多占据 Ni 金属位点。通过 CAQS、KQS 效应协同作用,MOF-74-IM-10 在 77 K 时,分离因子为 26, D_2 吸附量为 2.84 mmol/g。该研究表明 KQS 效应与 CAQS 效应结合,在较高的操作温度下分离氢同位素也有一定的可行性。

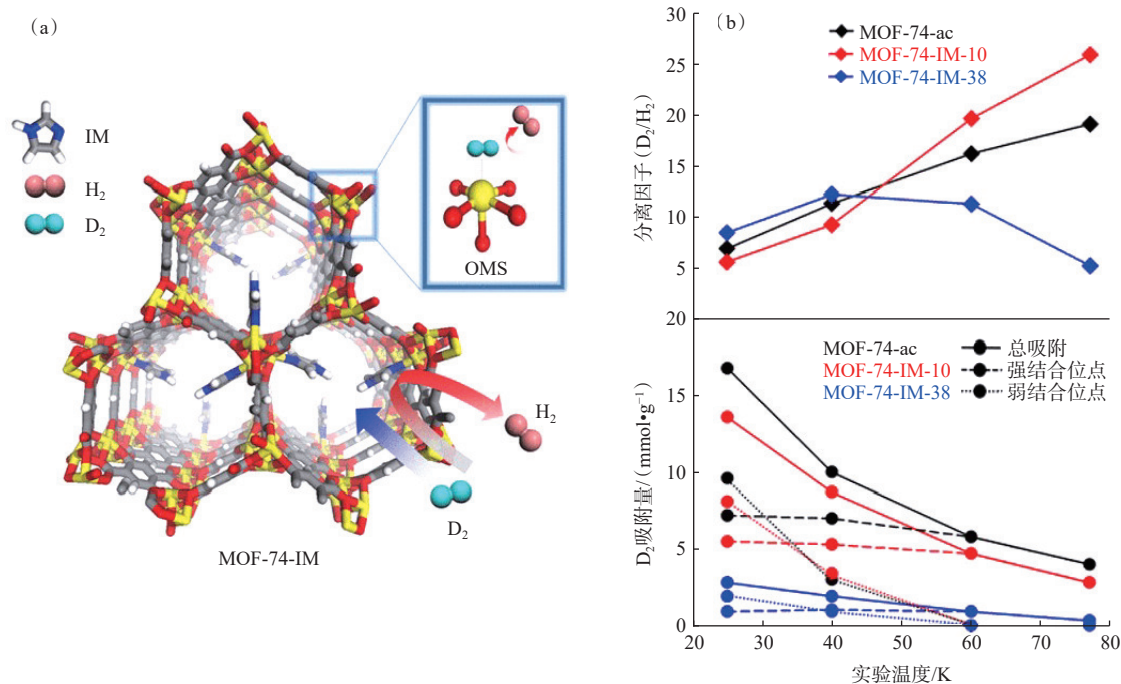


图6 MOF-74-IM 结构模型(a)、吸附选择性及其与 D_2 吸附量随温度变化(b)^[53]

Fig. 6 Structural model of MOF-74-IM(a); the selectivity and D_2 adsorption capacity of MOF-74-IM change with temperature(b)^[53]

2.2.2 MFU-4l 系列 Teufel 等^[50]已证实 MFU-4l 孔径会随温度变化,达到量子筛分的目的。MFU-4l 材料(孔径 9.1 Å)是在 MFU-4 结构基础上的延伸材料,通过引入金属活性位点(如 Cu(I))可增强 MFU-4l 选择性(图 7^[62])。研究人员通过对改性材料 Cu(I)-MFU-4l 上吸附行为的研究,更清楚地解释了量子筛分过程,该材料在 100 K 左右表现出良好的选择性,有望成为未来氢同位素分离材料之一。2017 年 Weinrauch 等^[27]采用 Cu(I)作为开放金属活性位点,合成了微孔材料 Cu(I)-MFU-4l,并对 90/100 K、5000 Pa 下 D_2/H_2 进行分离实验,测得 Cu(I)结合位点结合能为 32 kJ/mol, D_2/H_2 在 100 K 时吸附热之差为 2.5 kJ/mol,通过热脱附光谱(TDS)分析得到很高的分离因子: 7.1 (90 K)、11.1 (100 K)。他们还基于该材料对 80~260 K 范围内 D_2/H_2 、 HD/H_2 、 T_2/D_2 、 T_2/H_2 进行

了模拟分析,由 TDS 与非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS)解释在 90 K 及以上时该材料的强同位素分离过程:较低温度时,分离过程受动力学控制, H_2 扩散系数较大,先进入材料占据大部分 Cu(I)结合位点,同时存在动力学势垒使得 D_2 不能置换 H_2 ,当温度为 90 K 时,分离过程受热力学控制, D_2 吸附热更大,与 Cu(I)位点结合更好, H_2 被后来的 D_2 取代,达到分离目的。他们预测该材料有希望用于从同位素混合物中分离纯化 HD 和 D_2 ,以及用于捕获 T_2 和 DT。Cu(I)-MFU-4l 进一步提高了微孔材料分离氢同位素的操作温度,但也具有 D_2 吸附容量低的缺点。2019 年, FitzGerald 等^[28]通过静态平衡测量与动态测量(前沿色谱法)对比验证 Weinrauch 等^[27]提到的动力学势垒。采用 Cu(I)-MFU-4l 分离氢同位素,静态测量得 77 K 时分离因子为 4,而动态测量

值为 1, 他们认为这是动力学效应导致的。该研究再次证实了 CAQS 效应源于零点能的差异, 而较低温度下分离效果受动力学效应控制。在红外光谱中, 吸附 H_2/D_2 后吸收峰偏移比为 1.41, 该结果符合 Buckingham 模型, 与其他 MOFs 材料报道的吸附 H_2/D_2 后吸收峰偏移比: $2^{0.5}$ 一致^[62-63]。在初始 H_2 、 D_2 浓度为 $0.13 \sim 2.2 \text{ mmol/g}$ 时进行实验, 分析程序升温脱附 (TPD) 的热脱附数据得到两个结合位点的吸附热、吸附容量 (图 8^[28])。通过前沿色谱分析 Cu(I) -MFU-4l 分离氢同位素选择性, 他们发现在 185 K 到 103 K, 选择性随温度降低而达到一个最大值, 但温度小于 100 K 时, 选择性迅速降低, 选择性因子峰值在 $100 \sim 110 \text{ K}$, 证实该材料的高选择性是基于 H_2/D_2 零点能的差异。2023 年, Yan 等^[62] 提出了一种直接测量氢同位素在 Cu(I) -MFU-4l 活性位点上分离行为的方法: 漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFT), 以此为 D_2 优先吸附于 Cu(I) 结合位点提供直接证据, 对

研究多孔吸附剂的 CAQS 效应机理提供直接光谱证据。他们利用配备低温装置的 DRIFT 光谱对 H_2 在多孔吸附剂特定位置的吸附进行表征, 得到了 H_2 在各位点吸附的振动模式、对称性等数据, 由此通过对比游离 H_2 的振动频率的红移来区分其在特定位置的吸附 (图 9)。而基于 Buckingham 模型, 吸附位点结合 D_2 后红外吸收峰频率偏移是吸附 H_2 后的 $2^{0.5}$ 倍, 该团队认为通过 DRIFT 光谱同时监测 H_2 和 D_2 在同一金属位点的吸附是可行的。通过光谱分析直接观测到共吸附与同位素交换过程, 预吸附的 H_2 逐渐被气态 D_2 置换, 置换进度与分离因子相关, 表明该过程由热力学控制。这种测量方法未来有望用于多种微孔材料分离氢同位素的定量表征。在对 Cu(I) -MFU-4l 分离氢同位素中发现 Cu(I) 结合位点具有比其他金属位点更强的 CAQS 效应^[27, 41], 导致更大的 D_2/H_2 选择性因子 (100 K), 这对设计氢同位素分离 MOFs 具有一定指导作用。

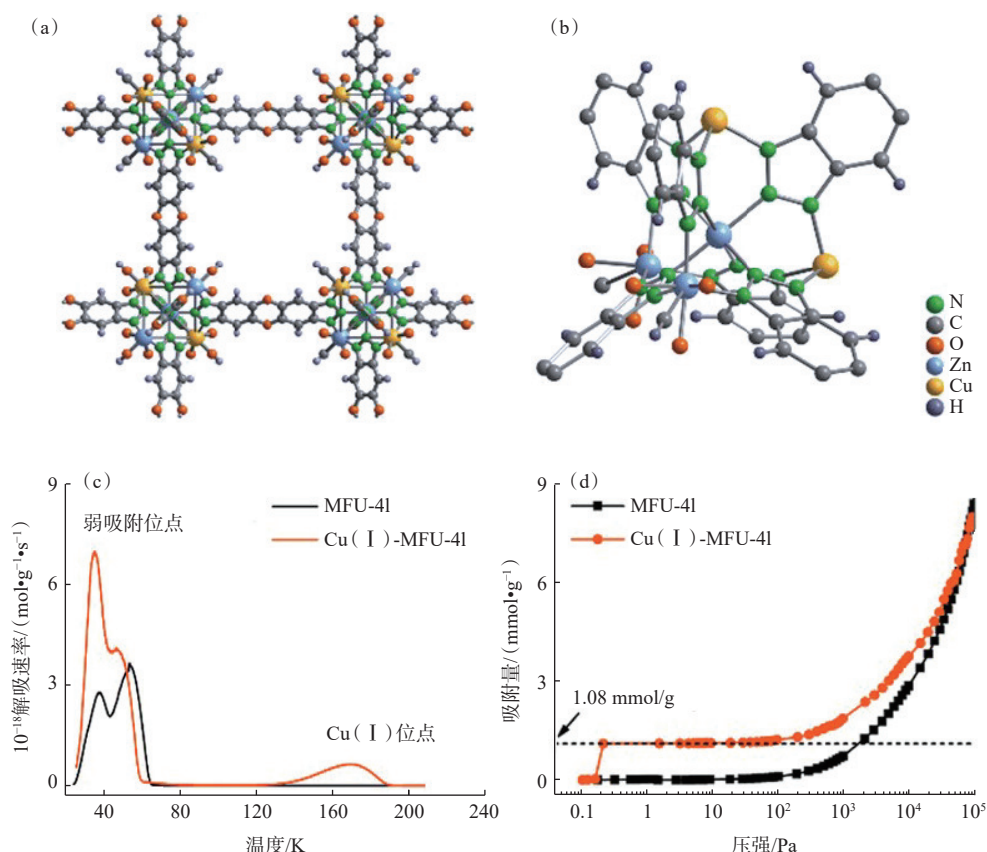


图 7 Cu(I) -MFU-4l 结构示意图(a), Cu(I) 位点放大示意图(b), 30 K、1 kPa 下 MFU-4l/ Cu(I) -MFU-4l 暴露于纯 D_2 后的 TDS 光谱(c), 77 K 下 D_2 吸附等温线(d)^[62]

Fig. 7 Structure diagram of Cu(I) -MFU-4l(a); amplification of the site of Cu(I) (b); TDS spectra of MFU-4l/ Cu(I) -MFU-4l after exposure to pure D_2 at 30 K and 1 kPa(c); D_2 adsorption isotherms at 77 K(d)^[62]

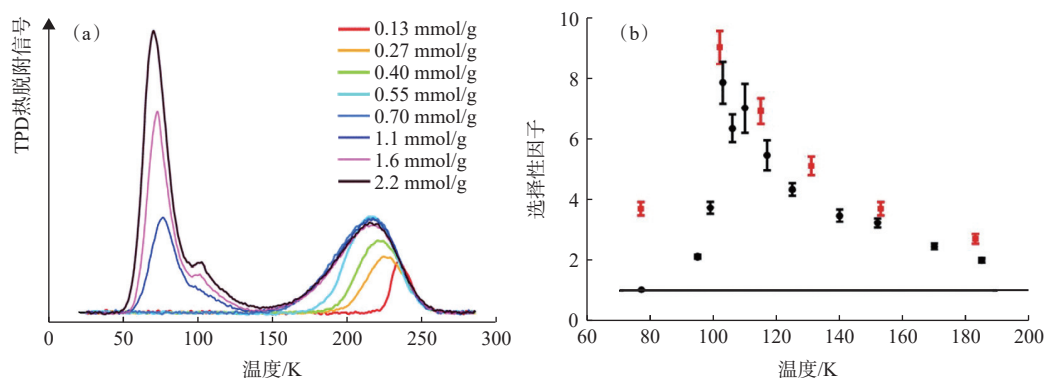


图8 不同初始 H_2 浓度下的 TPD 信号(a); 静态平衡测量(红)与动态测量(黑)所得吸附选择性随温度变化(b)^[28]

Fig. 8 TPD signals at different initial H_2 concentrations(a) and temperature dependence of selectivity obtained from static equilibrium measurement(red) and dynamic measurement(black)(b)^[28]

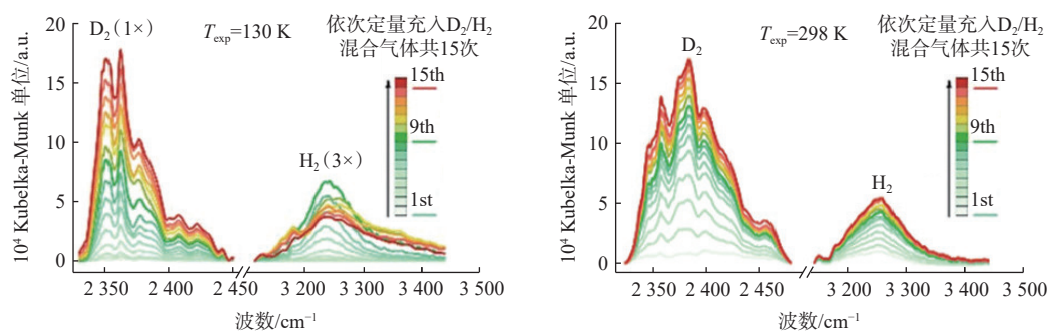


图9 不同温度下 H_2/D_2 1:1 混合物共吸附 DRIFT 光谱^[62]

Fig. 9 DRIFT spectra of H_2/D_2 1:1 mixture at different temperatures^[62]

2.2.3 ZIF 型 MOFs ZIF 型 MOFs, 是通过 Zn^{2+} 或 Co^{2+} 与咪唑反应得到的具有沸石结构 MOFs。该类 MOFs 最早用于研究低温下 KQS 效应^[49], 近年来研究人员通过将 ZIF-67 与其他材料结合, 达到 CAQS/KQS 协同作用, 作为气相色谱填充材料进行氢同位素分离的实验、模拟计算。2021 年, Ping 等^[52] 通过分子模拟的方法确定 ZIF-67 具有 CAQS 效应, 随着温度由 77 K 降低到 20 K, D_2/H_2 选择性因子由 1.66 增大到 2.08, 同时计算了 D_2/H_2 的扩散系数, 结果显示低温下 D_2/H_2 在 ZIF-67 上的扩散系数存在差异, 表明 ZIF-67 发生了 KQS 效应。在 77 K 下, ZIF-67 具有 KQS 效应和 CAQS 效应。以 ZIF-67@ $NH_2-\gamma-Al_2O_3$ 为气相色谱固定相, 研究了氢同位素的分离性能。实验结果表明, 在最佳分离条件下, 77 K 下 D_2/H_2 的分离度为 1.79, 当色谱柱长 1 m 时分离时间为 5.55 min, 说明 D_2/H_2 可以在短时间内完全分离。他们通过对比与 ZIF-67 同构的 ZIF-8, 分析分离机理认为: d 轨道未完全填充的元素使得 MOFs 可以发挥 CAQS

效应。该研究为氢同位素分离材料的选择和制备提供了新思路。在此基础上, 2023 年 Ping 等^[64] 采用原位牺牲模板法合成 $\gamma-AlOOH@Al(OH)(1,4-NDC)$ 复合材料, 再通过原位晶化法将 ZIF-67 负载在其上, 得到 $\gamma-AlOOH@Al(OH)(1,4-NDC)@ZIF-67$ 复合材料。 D_2 在该材料上扩散速率更快、与吸附位点结合强。通过改变 ZIF-8 的负载量考察复合材料的分离性能, 用于气相色谱分离 D_2/H_2 , 最大分离因子达到 2.02。除了 ZIF-67 该团队还研究了其他 MOFs: M-MOF-74、Ni-4PyC、Co-gallate 等^[30-31, 33-35, 37-39] 作为气相色谱填充材料分离 D_2/H_2 。他们研究发现 MOFs 单独作填料时, 由于其颗粒尺寸小、堆积紧密, 导致气体流动受阻, 于是将 MOFs 与 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $NH_2-\gamma-Al_2O_3$ 、磁性 Fe_3O_4 、 NH_2-SiO_2 等载体结合作为气相色谱固定相, 通过改变 MOFs 种类/负载量、载气流速、氢同位素混合气体进料量等参数优化气相色谱分离工艺, 得到 D_2/H_2 分离度为 1.5~3.28, 分离时间为 5~8 min。重复性检验证明了这些气相色谱固定相对 D_2/H_2 分离具有良好的准确

性、重现性。

2.2.4 其他 MOFs 材料 MOFs 材料结构多样、具有大量结合位点, 部分 MOFs 材料孔径会随温度产生改变, 为此, 众多研究人员利用 MOFs 的结构特点增强量子筛效应, 从而提高 MOFs 材料对氢同位素分离效果。2021 年 Jung 等^[65]通过准弹性中子散射(QENS)解释柔性 MOF——MIL-53(Al)的孔隙呼吸现象对 D_2 扩散系数的影响, 这是首次对柔性 MOFs 材料动态孔径下扩散系数的测量。QENS 结果表明, 该柔性 MOF 在 25 K 低温下孔结构与刚性材料一致, 没有发现呼吸现象, 较小的孔径使得 D_2/H_2 存在较大的扩散系数差异, 进而发生 KQS 效应; 当温度由 25 K 升至 77 K, 扩散系数增大, 材料孔隙由于呼吸作用而变大。通常认为 KQS 效应随着温度升高而减弱, 而扩散系数的增大说明在该温度升高的过程中, 呼吸作用促进了材料对混合气体的分离。这一发现表明筛选柔性 MOFs 材料有望提高 KQS 效应的操作温度, 更利于实现 CAQS/KQS 协同作用。2022 年 Ha 等^[66]分析了 Cu(I)-MFU-4l、Ni-MOF-74 对 D_2 的吸附效果, 提出可通过增大金属点密度来获得具有更大吸附容量的分离材料, 该团队采用霍夫曼型 MOFs 分离材料: $Co(pyraz)[M(CN)_4]$ (pyz =吡嗪, $M=Pt^{2+}$ 、 Pd^{2+} 、 Ni^{2+}), 其中 $Co(pyraz)[Ni(CN)_4]$ 的金属点密度为 8.96 mmol/cm^3 。 $Co(pyraz)[Pd(CN)_4]$ 在 20 bar (1 bar=0.1 MPa) 进行 TDS 分析, 计算得到 25 K 下 D_2 平衡吸附量为 10.5 mmol/g , 选择性因子最大为 21.7, 同时 D_2 在强弱吸附位点的解吸温度均大于 H_2 , 说明该材料对 D_2/H_2 起 CAQS 效应。通过与 MFU-4(Co、Cl)、 Ni_2Cl_2BBTA 、MIL-53(Al) 等材料的选择性因子及 D_2 吸附容量对比 (图 10), 他

们认为 $Co(pyraz)[M(CN)_4]$ 具有一定的氢同位素分离应用价值。该项研究取得了优秀的选择性及吸附容量数据, 这要归功于高密度的活性金属位点, 但未考虑 25 K 时 KQS 效应对实验结果的影响, 同时该材料引入大量活性金属位点使其合成、改性工作复杂, 将其应用于真实氢同位素分离需克服经济性问题。2023 年 Hu 等^[67]基于该团队前期对 Cu(I)-MFU-4l、HKUST-1、SIFSIX-3-Zn、 $Co(pyraz)[Pd(CN)_4]$ 等不同活性位点改性 MOFs 的研究, 针对 Cu(I) 作为开放金属位点对量子筛分的作用, 开展了 Cu(I)Cu(II)-BTC 氢同位素分离实验 (图 11)。 $Cu(I)Cu(II)$ -BTC 是 HKUST-1 ($8.7 \text{ Å} \times 11.0 \text{ Å}$, 方孔) 衍生材料, 具有 Cu(I)、Cu(II) 金属活性位点。Cu(I) 位点的引入得到更小的孔径 (6.2 Å)。研究结果表明 Cu(I) 位点并没有很强的结合氢同位素能力, 但是 Cu(I) 结构的存在可以减小 Cu(II) 位点的孔径并增强 KQS 效应, $Cu(I)Cu(II)$ -BTC 在低温下可以选择性地吸附较重的同位素达到分离 D_2/H_2 的目的。在 30 K 时 $Cu(I)Cu(II)$ -BTC 对 D_2 的吸附容量为 43.97 mmol/g , 与 HKUST-1 的 47.53 mmol/g 相比略有减小, 但吸附热之差 2.85 kJ/mol 比 HKUST-1 的 1.09 kJ/mol 大一倍, 他们认为零点能的差异导致 D_2 优先吸附。通过 TDS 分析得到三个吸附位点: 大、小孔上的苯环和 Cu(I), 1000 Pa 和 30 K 条件下, 由 KQS 和 CAQS 效应的协同作用, 获得了最大选择性因子为 37.9。该团队提出当 Cu(I) 原子与其配体在多孔材料中的局部环境的键角很小时, Cu(I) 原子相对于配体平面具有较大的位移, 可以增强与氢同位素的结合强度。

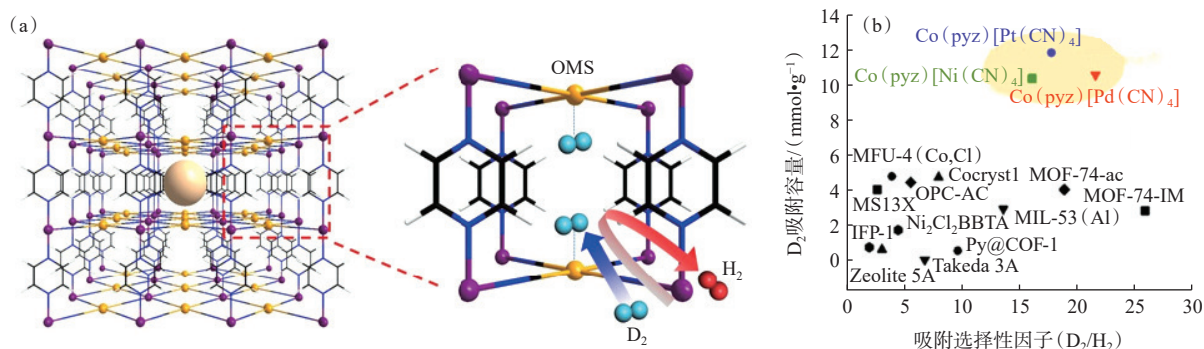
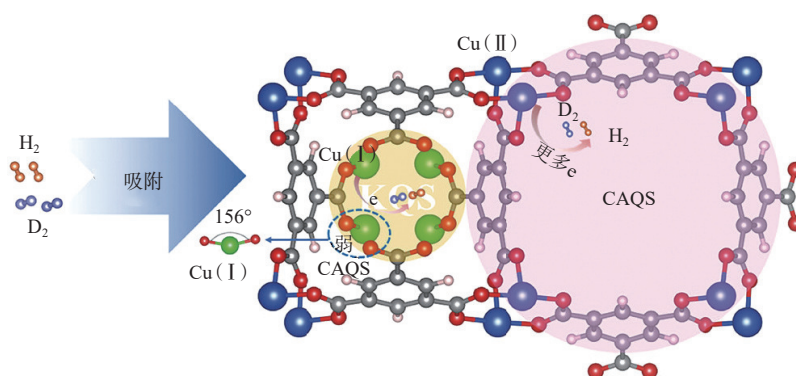


图 10 一种霍夫曼型 MOF 结构示意图, $Co(pyraz)[Pd(CN)_4]$ (a); 多种 MOFs 的 D_2/H_2 选择性因子与 D_2 吸附容量 (b)^[66]

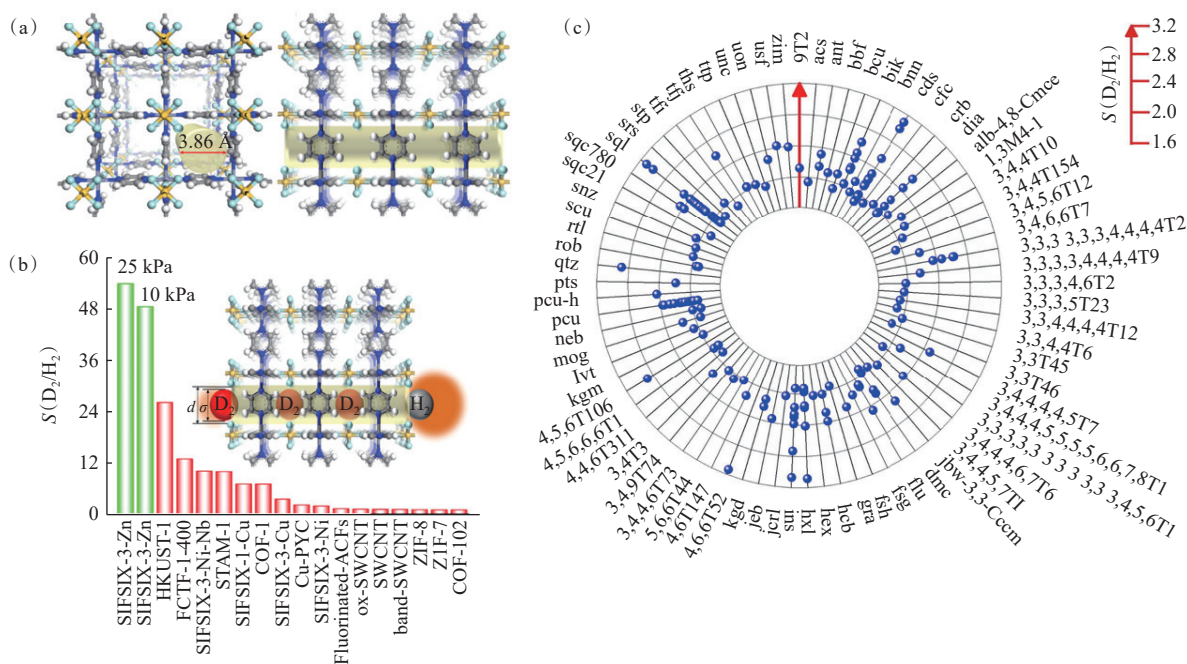
Fig. 10 Structure of a Hofmann-type MOF, $Co(pyraz)[M(CN)_4]$, based on the $Co(pyraz)[Pd(CN)_4]$ structure(a);

D_2/H_2 selectivity and D_2 adsorption capacity of reported MOFs(b)^[66]

图 11 Cu(I)Cu(II)-BTC 量子筛效应分离氢同位素^[67]Fig. 11 Separation of hydrogen isotopes by quantum sieving effect on Cu(I)Cu(II)-BTC^[67]

2.2.5 MOFs 的筛选研究 虽然目前研究人员对 MOFs 材料量子筛效应分离氢同位素已经做了一定数量的实验及仿真研究,但是由于 MOFs 材料种类众多且随着对量子筛机理认识的不断加深,近年来研究人员希望可以筛选出更多具有高分离因子、经济性、符合低温分离工况的材料,用于真实氢同位素混合气体分离。2018 年, Han 等^[43]从孔径、零点能、框架稳定性、框架官能团特性、孔结构等方面计算筛选 MOFs 材料,得到一种有潜力的 MOF——SIFSIX-3-Zn,并将其与其他材料 (HKUST-1、SIFSIX-1-Cu、SIFSIX-3-Cu、FCTF-1-400、STAM-1、KAUST-7、Cu-PYC) 在 20 K 下作对照实

验 (图 12), ACTDS 测量表明,在 20 K 下,对于 D₂/H₂ 混合物的选择性因子在整个压力范围 (1~25 kPa) 内大于 35.0,在 25 kPa 下达到最大 53.8。同年 Cao 等^[68]进行了 H₂/D₂ 在 MOFs 材料 AHEFAU 上的超低温分离实验,通过 TDS 获得其分离因子高达 41.4±0.4,他们认为这是平移量子筛效应和旋转量子筛效应的结果,该实验为真实氢同位素混合气体在超低温下的量子筛分提供了实验数据。2020 年, Cao 等^[29]通过 ACTDS 装置与 TPD 方法测量 MOF-EIA、CPL-1、ZIF-8 的分离性能,描述了孔径、温度与平衡量子筛效应分离性能的关系。他们发现三种 MOFs 都有其独特的局部最佳工作

图 12 SIFSIX-3-Zn 结构示意图(a)^[43];多种 MOFs 的吸附选择性(b)^[43];计算筛选所得吸附选择性前 200 的 MOFs(c)^[69]Fig. 12 The structure diagram of SIFSIX-3-Zn(a)^[43]; the selectivity of reported MOFs(b)^[43]; topologies of the top 200 MOFs ranked by mixture adsorption selectivity(c)^[69]

温度(LOOT),在低于或高于LOOT 温度, QS 效应选择性随温度降低而增加,整体上选择性随孔径增加而降低。该团队提出高效 H₂/D₂ 量子筛材料应具有均匀的亲水孔且只有一个强吸附位点。该研究为筛选具有高效量子筛效应的 MOFs 材料提供了新的方向。2023 年 Wang 等^[69]使用巨正则蒙特卡洛(GCMC)在 77 K 和 0.1 MPa 下对 12020 个 MOFs 进行模拟,采用 Feynman-Hibbs 法进行吸附分离,结果显示吸附选择性排名前 200 的 MOFs 中 sql、pcu、cds、hxl 和 ins 拓扑结构分布较多,他们筛选出具有较高的吸附选择性、较高的 D₂ 扩散系数和 D₂ 吸附量的三种 MOFs: DOKBUC、FEVNOK 和 RATVEP,有望成为未来的研究方向。表 1 列举了部分 MOFs 分离氢同位素性能数据,分离过程发生在低温低压条件下,分离效果随着温度降低而增强。对 KQS 效应分离氢同位素,其分离过

程主要发生在小孔径处,且受温度限制明显,大多数分离过程处在液氮温度以下。CAQS 效应通过引入活性金属位点或官能团来增强 MOFs 对氢同位素的吸附能力,从而提高选择性。其允许的操作温度较发生 KQS 效应的 MOFs 更高,选择性更好,但在液氮温度以上其吸附能力与选择性依然存在不足。一些通过设计获得 Cu、Co 以及有机分子作为结合位点的 MOFs,不仅可以通过 CAQS 效应捕捉氢同位素,而且在改性后的孔上发生了 KQS 效应,这类材料不仅具有更强的分离能力,且在液氮温度以上也能起作用。吸附容量受结合位点种类、浓度影响明显,但结合位点的引入也会对孔隙产生影响。未来的研究中,通过对结合位点的类型、位置和浓度的设计可以提高 CAQS 效应,同时在改性过程中设计孔的结构,让 CAQS 效应与 KQS 效应起到协同作用,有望降低操作条

表 1 部分 MOFs 分离氢同位素性能

Table 1 Performance parameters of MOFs materials for hydrogen isotope separation

微孔材料	孔径/Å	压强/Pa	操作温度/K	选择性因子 (1:1混合气体)	作用机理	吸附容量/ (mmol·g ⁻¹)	文献
CuBOTf	2.0×2.0, 8.7×8.7	10~100	40	5.8	KQS	<4	[48]
M'MOF-1	5.6×12	500~10 ⁵	77, 87	1.09, 1.11	KQS		[5]
MFU-4	3.88, 11.94	1 000	60	7.5	KQS	<4	[50]
ZIF-7	3.0	接近零压	19.5~70		KQS		[49]
ZIF-8	3.4	接近零压	19.5~70		KQS		[49]
ZIF-67	3.0×3.0		20~77	2.02~1.66	CAQS, KQS		[64]
Ni-MOF-74	11	接近零压	77	5	CAQS	<4	[26]
Fe-MOF-74	11	接近零压	77	2.5	CAQS	<4	[26]
Co-MOF-74	11	接近零压	77	3.2	CAQS	<4	[26]
CPO-27-Co (Co-MOF-74)	10	3 000	60	11.8	CAQS		[58]
MOF-74-IM-10	11	1 000	77	26	CAQS, KQS	2.84	[53]
Cu(I)-MFU-4l	9.1	1 000	90, 100	7.1, 11.1	CAQS		[27]
			130	2.65	CAQS	1.08	[62]
Co(py ₂ z)[M(CN) ₄]	4.0×3.9	1 000	25	21.7	CAQS	10.5	[66]
HKUST-1	8.7×11.0	1 000	20	17	CAQS, KQS	47.53	[67]
SIFSIX-3-Zn	3.9	1 000	20	50	CAQS		[43]
SIFSIX-1-Cu	7.1	1 000	20	7.1	CAQS		[43]
SIFSIX-3-Cu	3.6	1 000	20	1.9	CAQS		[43]
FCTF-1-400	5.4	1 000	20	12.8	CAQS		[43]
STAM-1	6.2	1 000	20	9.9	CAQS		[43]
KAUST-7	2.7	1 000	20	9.8	CAQS		[43]
Cu-PYC	6.5	1 000	20	2.2	CAQS		[43]
Cu(I)Cu(II)-BTC	6.2	1 000	30	37.9	CAQS, KQS	43.97	[67]
UTSA-16、CAU-10-H	4		77	1.33	CAQS, KQS	41.64	[64]
Ni ₂ Cl ₂ BBTA	11	1 000	77, 87	4.5, 4	CAQS	21	[70]

件、获得分离能力更强的材料。

3 总结与展望

在过去的二十年中,许多学者针对微孔材料的量子筛效应分离氢同位素做出了研究,并进行了各种模拟和实验来验证其原理与可行性。这些多孔材料的量子筛分为高效、经济氢同位素分离提供了新的思路。

微孔材料分离氢同位素的量子筛效应,目前包括动力学量子筛效应和化学亲和量子筛效应,温度、材料的结构与表面化学性质是量子筛效应的重要影响因素。在20~50 K的低温环境下,许多MOFs材料通过动力学量子筛效应实现了氢同位素分离,而通过引入活性金属位点,部分MOFs在液氮温度以上表现出优秀的选择性、吸附容量,也有部分MOFs可以通过改性实现两种效应的协同作用,大大提高了分离能力。尽管MOFs具有高选择性与吸附容量,但材料合成的费用很高,并不适合大规模的工业使用,同时对材料加入活性金属位点甚至更复杂的改性操作而获得化学亲和量子筛效应使该材料变得非常昂贵。同时在真实氢同位素分离过程中还需要考虑MOFs材料中有机成分的 β 辐射稳定性以及氘滞留问题。

未来开发具有KQS效应与CAQS效应协同作用的MOFs材料,有望提高分离氢同位素性能。开展活性金属位点的筛选,设计和合成具有高活性金属位点的MOFs材料,通过优化活性金属位点的结构和组成,设计具有分级孔结构和特定表面化学性质的MOFs,以优化氢同位素分离性能。在引入活性金属位点的过程中,要优化活性位点的密度问题,过多的活性金属位点可能阻碍KQS效应的发生,同时使成本增大。寻找更经济、高效的合成方法,例如优化反应条件、改进催化剂或催化剂活性金属的使用量等,以降低MOFs材料的合成成本。在筛选出一批性能优异的MOFs后,未来可对其实现规模化生产,一方面可提高效率,另一方面能保证均匀性、稳定性,同时节约生产成本。

目前的研究都还停留在使用氘氢等比例混合气体上,可将MOFs嫁接于其他材料(如气相色谱填充材料),通过与其他技术的集成,使其具有小规模分离真实工业氢同位素混合气体的能力。

总的来说,MOFs材料在氢同位素分离上具有

广阔的应用前景,未来在量子筛效应定量描述、微孔材料的筛选及成本控制方面还需不断探索。

参考文献:

- [1] Wang Y, Xu J, Kong L, et al. Raman-deuterium isotope probing to study metabolic activities of single bacterial cells in human intestinal microbiota[J]. *Microbial Biotechnol*, 2020, 13(2): 572-583.
- [2] Nivesse A L, Baglan N, Montavon G, et al. New insights into the accessibility of native cellulose to environmental contaminants toward tritium behavior prediction[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 420: 126619.
- [3] Gant T G. Using deuterium in drug discovery: leaving the label in the drug[J]. *J Med Chem*, 2014, 57(9): 3595-3611.
- [4] Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1953, 4(1-2): 89-103.
- [5] Chen B, Zhao X, Putkham A, et al. Surface interactions and quantum kinetic molecular sieving for H₂ and D₂ adsorption on a mixed metal-organic framework material[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6411-6423.
- [6] Kim J Y, Oh H, Moon H R. Hydrogen isotope separation in confined nanopores: carbons, zeolites, metal-organic frameworks, and covalent organic frameworks[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(20): 1805293.
- [7] Glugla M, Murdoch D K, Antipenkov A, et al. ITER fuel cycle R&D: consequences for the design[J]. *Fusion Eng Des*, 2006, 81(1-7): 733-744.
- [8] Lu G, Jiang G, Shen C. An experimental investigation for hydrogen and deuterium separation by thermal cycling absorption process[J]. *Fusion Technol*, 1995, 28(3P1): 672-675.
- [9] Rae H. Separation of hydrogen isotopes[C]. American Chemical Society, Washington, 1978.
- [10] Hodor I. A novel procedure of hydrogen isotope separation based on chemical exchange and a selective permeable membrane[J]. *Sep Sci Technol*, 2008, 43(4): 695-709.
- [11] 夏修龙,任兴碧,古梅,等.低温精馏分离H₂/HD[J].核化学与放射化学,2008,30(2):108-111.
- [12] Kinoshita M, Matsuda Y, Naruse Y, et al. Computer analysis on steady state separation characteristics of hydrogen isotope separation system by cryogenic distillation[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1981, 18(7): 525-539.
- [13] Greenway S D, Fox E B, Ekechukwu A A. Proton exchange membrane(PEM) electrolyzer operation under anode liquid and cathode vapor feed configurations[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34(16): 6603-6608.
- [14] 夏修龙,任兴碧,杨通在,等.联合电解催化交换系统分离氢同位素影响因素研究[J].核技术,2008,31(11):842-845.

- [15] Vasyanina T V, Alekseev I A, Bondarenko S D, et al. Heavy water purification from tritium by CECE process[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83(10-12): 1451-1454.
- [16] 叶小球, 桑革, 彭丽霞, 等. 气相色谱法在氢同位素分离中的应用[J]. *同位素*, 2008, 21(1): 40-45.
- [17] 王伟伟, 夏立东, 李海容, 等. 氢同位素色谱分析研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(3): 193-204.
- [18] 高璐. 低温动力学过程中量子效应的理论研究[D]. 北京: 清华大学, 2021.
- [19] Goumans T P M, Kästner J. Deuterium enrichment of interstellar methanol explained by atom tunneling[J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(39): 10767-10774.
- [20] Yasuda S, Matsushima H, Harada K, et al. Efficient hydrogen isotope separation by tunneling effect using graphene-based heterogeneous electrocatalysts in electrochemical hydrogen isotope pumping[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14362-14369.
- [21] Beenakker J J M, Borman V D, Krylov S Y. Molecular transport in subnanometer pores: zero-point energy, reduced dimensionality and quantum sieving[J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 232(4): 379-382.
- [22] Chu X Z, Zhou Y P, Zhang Y Z, et al. Adsorption of hydrogen isotopes on micro- and mesoporous adsorbents with orderly structure[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(45): 22596-22600.
- [23] Zhao X, Villar-Rodil S, Fletcher A J, et al. Kinetic isotope effect for H_2 and D_2 quantum molecular sieving in adsorption/desorption on porous carbon materials[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(20): 9947-9955.
- [24] 曹大伟. 微孔金属有机框架材料氢同位素热力学量子筛效应研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2017.
- [25] Wang Q, Challa S, Sholl D, et al. Quantum sieving in carbon nanotubes and zeolites[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(5): 956-959.
- [26] FitzGerald S A, Pierce C J, Rowsell J L C, et al. Highly selective quantum sieving of D_2 from H_2 by a metal-organic framework as determined by gas manometry and infrared spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(25): 9458-9464.
- [27] Weinrauch I, Savchenko I, Denysenko D, et al. Capture of heavy hydrogen isotopes in a metal-organic framework with active Cu(I) sites[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14496.
- [28] FitzGerald S A, Mukasa D, Rigdon K H, et al. Hydrogen isotope separation within the metal-organic framework Cu(I)-MFU-4l[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(50): 30427-30433.
- [29] Cao D, Ren J, Gong Y, et al. Quantum sieving of H_2/D_2 in MOFs: a study on the correlation between the separation performance, pore size and temperature[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(13): 6319-6327.
- [30] 陈笑笑. 新型色谱固定相 Ni/Co-MOFs@载体的制备及其对氢同位素 H_2/D_2 分离性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [31] 丁春艳. 金属-有机骨架材料 Co-gallate 和 Ni-4PyC 在氢同位素分离中的分子模拟研究与实验验证[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [32] 季恒瑶. ZIF-67 复合材料的制备及其催化和 H_2/D_2 分离性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [33] 孔令运. 基于联吡啶羧酸的金属 (Ni, Co)-有机骨架配合物的合成、表征及其对氢同位素 H_2/D_2 分离性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [34] 刘梦瑶. 系列 ZIF-67@载体色谱固定相材料的制备及其对氢同位素的分离性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [35] 王磊. 配位不饱和金属位点对 MOF 材料气体分离性能影响的高通量计算研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [36] 王晓贺. SAPO 分子筛合成、改性及其对小分子的分离性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [37] 谢辉. 气相色谱填料 $MnCl_2@MOFs@ \gamma-Al_2O_3$ 的制备及其对 H_2/D_2 的分离性质研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [38] 杨少微. 三种新型洗提色谱填料的制备及其对氢同位素 H_2/D_2 的分离/分析性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [39] 张会贤. $Cr(VI)@MOF-74(Ni)@ \gamma-Al_2O_3$ 复合材料的制备及其对氢同位素 H_2/D_2 分离性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [40] Oh H, Kalidindi S B, Um Y, et al. A cryogenically flexible covalent organic framework for efficient hydrogen isotope separation by quantum sieving[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(50): 13219-13222.
- [41] Xiong R, Zhang L, Li P, et al. Highly effective hydrogen isotope separation through dihydrogen bond on Cu(I)-exchanged zeolites well above liquid nitrogen temperature[J]. *Chem Eng J*, 2020, 391: 123485.
- [42] Bezverkhyy I, Boyer V, Cabaud C, et al. High efficiency of Na- and Ca-exchanged chabazites in D_2/H_2 separation by quantum sieving[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(47): 52738-52744.
- [43] Han G, Gong Y, Huang H, et al. Screening of metal-organic frameworks for highly effective hydrogen isotope separation by quantum sieving[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(38): 32128-32132.
- [44] Ren J, Chang M, Zeng W, et al. Computer-aided discovery of MOFs with calixarene-analogous microenvironment for exceptional SF_6 capture[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(13): 5108-5114.
- [45] Rosseinsky M. Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 73(1-2): 15-30.

- [46] Kitagawa S, Uemura K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds[J]. *Chem Soc Rev*, 2005, 34(2): 109-119.
- [47] Mondelo-Martell M, Huarte-Larrañaga F. Diffusion of H₂ and D₂ confined in single-walled carbon nanotubes: quantum dynamics and confinement effects[J]. *J Phys Chem A*, 2016, 120(33): 6501-6512.
- [48] Noguchi D, Tanaka H, Kondo A, et al. Quantum sieving effect of three-dimensional Cu-based organic framework for H₂ and D₂[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6367-6372.
- [49] Oh H, Park K S, Kalidindi S B, et al. Quantum cryo-sieving for hydrogen isotope separation in microporous frameworks: an experimental study on the correlation between effective quantum sieving and pore size[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(10): 3244-3248.
- [50] Teufel J, Oh H, Hirscher M, et al. MFU-4-A metal-organic framework for highly effective H₂/D₂ separation[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(4): 635-639.
- [51] Savchenko I, Mavrandonakis A, Heine T, et al. Hydrogen isotope separation in metal-organic frameworks: kinetic or chemical affinity quantum-sieving?[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 216: 133-137.
- [52] Ping E, Ji H, Zhang L, et al. Kinetic and chemical affinity quantum sieving effects of ZIF-67 for H₂ and D₂ and gas chromatographic separation of hydrogen isotopes on columns packed with ZIF-67@NH₂- γ -Al₂O₃[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(10): 10857-10866.
- [53] Kim J Y, Balderas-Xicohtencatl R, Zhang L, et al. Exploiting diffusion barrier and chemical affinity of metal-organic frameworks for efficient hydrogen isotope separation[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(42): 15135-15141.
- [54] Garberoglio G. Quantum sieving in organic frameworks[J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 467(4-6): 270-275.
- [55] Anil Kumar A V, Jobic H, Bhatia S K. Quantum effects on adsorption and diffusion of hydrogen and deuterium in microporous materials[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(33): 16666-16671.
- [56] Nguyen T X, Jobic H, Bhatia S K. Microscopic observation of kinetic molecular sieving of hydrogen isotopes in a nanoporous material[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(8): 085901.
- [57] Oh H, Hirscher M. Quantum sieving for separation of hydrogen isotopes using MOFs[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016(27): 4278-4289.
- [58] Oh H, Savchenko I, Mavrandonakis A, et al. Highly effective hydrogen isotope separation in nanoporous metal-organic frameworks with open metal sites: direct measurement and theoretical analysis[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 761-770.
- [59] Dietzel P D C, Besikiotis V, Blom R. Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(39): 7362.
- [60] Britt D, Furukawa H, Wang B, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106(49): 20637-20640.
- [61] Bloch E D, Murray L J, Queen W L, et al. Selective binding of O₂ over N₂ in a redox-active metal-organic framework with open iron(II) coordination sites[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(37): 14814-14822.
- [62] Yan X, Song Y, Wang D, et al. Direct observation of highly effective hydrogen isotope separation at active metal sites by *in situ* DRIFT spectroscopy[J]. *Chem Commun*, 2023, 59(26): 3922-3925.
- [63] FitzGerald S A, Burkholder B, Friedman M, et al. Metal-specific interactions of H₂ adsorbed within isostructural metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(50): 20310-20318.
- [64] Ping E, Kong L, Liu M, et al. H₂/D₂ separation in gas chromatography through a MOF-on-MOF strategy using γ -AlOOH@Al(OH)(1, 4-NDC)@ZIF-67 as the stationary phase *via* additive effects of chemical affinity quantum sieving and kinetic sieving[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52(2): 376-383.
- [65] Jung M, Park J, Muhammad R, et al. Elucidation of diffusivity of hydrogen isotopes in flexible MOFs by quasi-elastic neutron scattering[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(20): 2007412.
- [66] Ha J, Jung M, Park J, et al. Thermodynamic separation of hydrogen isotopes using Hofmann-type metal-organic frameworks with high-density open metal sites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(27): 30946-30951.
- [67] Hu X, Ding F, Xiong R, et al. Highly effective H₂/D₂ separation within the stable Cu(I)Cu(II)-BTC: the effect of Cu(I) structure on quantum sieving[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(3): 3941-3952.
- [68] Cao D, Huang H, Lan Y, et al. Ultrahigh effective H₂/D₂ separation in an ultramicroporous metal-organic framework material through quantum sieving[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(41): 19954-19959.
- [69] Wang F, Bi Z, Ding L, et al. Large-scale computational screening of metal-organic frameworks for D₂/H₂ separation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2023, 54: 323-330.
- [70] Li X, Wang X, Li M, et al. Highly selective adsorption of D₂ from hydrogen isotopes mixture in a robust metal bistriazolate framework with open metal sites[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(41): 21547-21554.