

金属有机骨架材料 MIL-101(Cr) 在醋酸溶液中结构稳定性的研究

王玉明,张欢欢,白鹏,郭翔海*

(天津大学化工学院,教育部系统生物学重点实验室,天津 300350)

摘要:金属有机骨架化合物 MIL-101(Cr) 作为 MOFs 材料的子类在众多领域皆有广泛的应用,但其在酸性条件下的稳定性还不够清楚。研究了 MIL-101(Cr) 在不同醋酸溶液中的结构稳定性,主要通过 XRD、FTIR、SEM/EDS 和氮气吸附脱附等表征手段来研究不同醋酸浓度、浸泡时间和温度对 MIL-101(Cr) 结构稳定性的影响。结果表明,MIL-101(Cr) 在酸性溶液中具有很高的稳定性,即使在 100℃ 的条件下浸泡在醋酸溶液中 5 d 仍然能保持其基本结构和结晶度。

关键词:稳定性;金属有机骨架;醋酸;MIL-101(Cr)

中图分类号: O627.6+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0129-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.028

Structure stability of metal-organic framework MIL-101(Cr) in acetic acid solutions

WANG Yu-ming, ZHANG Huan-huan, BAI Peng, GUO Xiang-hai*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: MIL-101(Cr), a subclass of Metal-organic framework (MOF) materials, has wide applications in many fields, but its structure stability under acidic conditions still remains unclear. In this paper, the structure stability of MIL-101(Cr) in different acetic acid solutions is investigated. The influences of acetic acid concentration, soaking time and temperatures on the structure stability of MIL-101(Cr) are studied by means of XRD, FTIR, SEM/EDS and nitrogen adsorption. The results illustrate that MIL-101(Cr) is highly stable in acidic solution and can retain the basic structure and crystallinity even if it has been soaked in acetic acid solution at 100℃ for 5 days.

Key words: stability; metal-organic framework; acetic acid; MIL-101(Cr)

金属有机骨架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)是由金属离子或金属离子簇和有机配体构成的一类高度多孔的杂化材料。这种结构为 MOFs 材料提供了巨大的孔隙度和易于调节的孔径及形状。MOFs 材料可以容易被一些有机官能团修饰和改造,同时却不改变其本身的骨架结构。基于他们的优点,MOFs 材料在催化、能源和分离等领域得到广泛地关注和研究^[1]。然而,大多数 MOFs 材料在水溶液中不稳定,这对其有效的工业应用是一个巨大的阻碍。考虑到 MOFs 材料众多的潜在应用,目前对其稳定性的研究是一个值得关注的课题。此外,大量的 MOFs 材料被用于去除水中的酸性污染物,如酸性染料^[2]、稀酸^[3]或分离氢气和酸性气体^[4]。而酸性条件的影响给 MOFs 材料的结构稳定性增加了额外的挑战。目前只有 10 几个 MOFs 材料可以在酸性溶液中保持稳定,所以探究 MOFs 材料在酸性条件下的稳定性是不可或缺的。

在众多 MOFs 材料中,MIL-101(Cr) 材料在水溶液中结构稳定,使其在各种应用中表现出很大的潜力,如催化^[5]、液相吸附^[6]、二氧化碳捕获^[7]和储氢^[8]。Liu 等^[4]报道 MIL-101(Cr) 对氯碱工业中产生的 H₂ 和 HCl 混合物表现出优异的分选能力。Wang 等^[9]考察了三组分 Au@CdS/MIL-101 异质结构可用于增强水的光催化产氢能力。尽管 MIL-101(Cr) 拥有较高的负载水量和循环稳定性,但迄今为止仍缺乏其在酸性条件下稳定性的研究。而醋酸在酸稳定性评价中具有代表性。首先,MIL-101(Cr) 是一种可以有效地去除废水中稀醋酸的吸附剂;其次,醋酸具有与 MIL-101(Cr) 结构中对苯二甲酸相同的官能团——羧酸基团,使其成为影响 MIL-101(Cr) 结构稳定性的竞争者;最后,水中的许多污染物如染料、药品、个人护理用品等都有羧酸基团,而 MIL-101(Cr) 在去除这些污染物方面虽然有一定潜力,但实际使用将取决于其酸稳定性^[10]。基

收稿日期:2017-11-16

基金项目:天津大学自主创新基金(2016XZC-0071);天津市自然科学基金(16JCYBJC20300)项目

作者简介:王玉明(1991-),男,硕士研究生,主要从事 MOFs 材料固体粉末及其膜的稳定性和应用研究, chadaking@163.com;郭翔海(1977-),男,博士后,副教授,主要研究方向为新型化工材料,通讯联系人,022-27406186, guoxh@tju.edu.cn。

于此,笔者探究了 MIL-101(Cr) 材料在不同醋酸溶液中的结构稳定性。并通过粉末 X 射线衍射 (PXRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线微分析扫描电子显微镜 (SEM/EDS) 和氮吸附等温线等表征手段,探究不同的醋酸浓度、浸泡时间和温度对 MIL-101(Cr) 稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 MIL-101(Cr) 的合成

MIL-101(Cr) 的合成方法采用水热合成法。具体步骤是将对苯二甲酸 (332 mg, 2 mmol) 与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (800 mg, 2 mmol)、氢氟酸 (0.1 mL, 40%) 以及 H_2O (9.6 mL) 在 220℃ 下反应 8 h, 而后得到绿色粉末^[11]。离心分离后用 DMF 和乙醇分别洗涤 3 次以除去未反应完全的对苯二甲酸和其他杂质。最后将产物在 150℃ 的烘箱中干燥过夜。

1.2 表征

样品的 PXRD 数据通过 Rigaku D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪检测,扫描范围是 1~20°, 采用的是 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$); MIL-101(Cr) 材料中的官能团通过 FTIR 用 KBr 颗粒法检测分析; 材料的表面形态通过 SEM 来观察, 其电子束电压为 3.0 kV, 同时用能量色散光谱仪 (EDS) 检测其元素组成。而氮吸附脱附等温线在液氮温度下用康塔 Quadrasorb SI 分析仪测得。合成的 MIL-101(Cr) 材料在检测分析之前要在 150℃ 真空下干燥过夜。

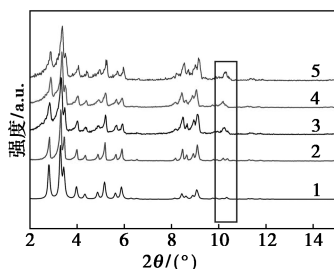
1.3 静态稳定性测试

通过将 100.0 mg MIL-101(Cr) 粉末浸泡在 5.00 mL 的 HAc 溶液 (0.1%、1.0%、3.0%) 中来测定其静态稳定性。在恒定的温度 (25、45、100℃) 下将 MIL-101(Cr) 溶液搅拌 6~120 h, 处理完成后, 通过离心方法得到粉末并用去离子水洗涤 3 次。粉末在 80℃ 下真空干燥过夜以进行后续分析。

2 结果与讨论

MIL-101(Cr) 在不同质量分数的 HAc 溶液中 100℃ 下浸泡 5 d 后的 PXRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 合成的 MIL-101(Cr) 的 PXRD 结果与模拟得到的 PXRD 结果基本相同, 证实了合成的样品具有正确的结构且高度结晶。为了研究 MIL-101(Cr) 在 HAc 溶液中的结构稳定性, 收集了每个样品的 PXRD 数据, 但只在图 1 中列出了典型的数据。从实验结果中可以看出, MIL-101(Cr) 在 25℃、0.1% 的 HAc 溶液中浸泡 5 d 后, 其 PXRD 主

要峰的位置和峰值没有明显的变化, 说明 MIL-101(Cr) 在 25℃、0.1% 的 HAc 溶液中浸泡 5 d 后仍能保持原有结构。将温度升高到 45℃ 时, 浸泡 5 d 后样品的 PXRD 也与合成的 MIL-101(Cr) 的 PXRD 基本相同。而当温度进一步升高到 100℃ 时, 随着浸泡时间的增加, PXRD 的峰形和信噪比开始逐渐发生变化。当时间延长至 5 d 时, MIL-101(Cr) 在 10° 处的峰强度和宽度都增加了, 表明相应晶面含量的增加和颗粒尺寸的减小。这些变化表明 MIL-101(Cr) 的结构在这种极端的条件下开始转变或分解。将 HAc 溶液质量分数增大到 1.0% 和 3.0% 时也得到了类似的结果。但这些变化相对来说是很小的。总体上, 材料主要的骨架结构在这些条件下是保持稳定的。

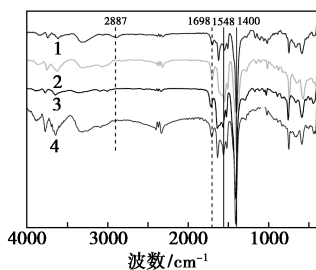


1—模拟的 MIL-101Cr; 2—合成的 MIL-101Cr;
3—0.1% HAc 溶液; 4—1.0% HAc 溶液; 5—3.0% HAc 溶液

图 1 MIL-101(Cr) 在不同质量分数的 HAc 溶液中的 PXRD 图

MIL-101(Cr) 在不同质量分数的 HAc 溶液中 100℃ 下浸泡 5 d 后的 FTIR 图如图 2 所示。从图 2 可以看出, 所有样品都仍然存在主要振动键的特征峰。1 698 cm^{-1} 处观察到的吸收峰证明了游离酸的存在, 1 548 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 处的伸缩振动峰证实了材料内存在二羧酸。然而, 当 MIL-101(Cr) 材料在 100℃ 的 HAc 溶液中浸泡 5 d 后, 在 2 887 cm^{-1} 处由 O—Cr—O 键拉伸振动所引起的峰消失。这是由于竞争性地吸附 HAc 导致的。在 MIL-101(Cr) 的分子结构中, 铬离子和氧通过配位键的形式结合在一起, 在三维空间延伸而构成了 MIL-101(Cr) 的三维结构。所以, 当 MIL-101(Cr) 浸泡于 HAc 溶液中时, 溶液中的醋酸分子和水分子在一定程度上会与对苯二甲酸产生竞争。然而, 由于 MIL-101(Cr) 拥有较高的稳定性, 所以在 25℃ 和 45℃ 的温度下其结构不会被破坏。而随着温度的升高, 醋酸分子和水分子将获得足够的能量以破坏铬离子与对苯二甲酸分子之间的铬氧键。当铬和氧之间的键断裂时, 铬离子就会被释放出来与醋酸分子或水分子重新配

位,形成新的共价或离子化合物。这种键的断裂和重组具有可逆性,但由于使铬氧键发生断裂要越过更高的能垒,所以在这样的条件下 MIL-101(Cr)只是发生了小部分不完全的结构降解。



1—合成的 MIL-101Cr; 2—0.1% HAc 溶液;
3—1.0% HAc 溶液; 4—3.0% HAc 溶液

图2 MIL-101(Cr)在不同质量分数的 HAc 溶液中的 FTIR 图

将 MIL-101(Cr) 样品在 100℃ 下不同质量分数的 HAc 溶液中浸泡 5 d 后,离心滤去样品而得到溶液的上清液,如图 3 所示。令人惊讶的是,随着 HAc 质量分数的增加,相应的上清液的颜色变得越来越绿。而如果在 25℃ 和 45℃ 的温度下浸泡时,相应的上清液仍然是透明无色的。在这个体系中,上清液颜色变绿一定是由于三价铬离子被释放后进入溶液中造成的。所以,可以得出结论:100℃ 下,随着醋酸质量分数的增加,更多的铬氧键受到醋酸分子的攻击,造成更多的铬离子被释放进入溶液,最终使上清液的颜色不断加深。

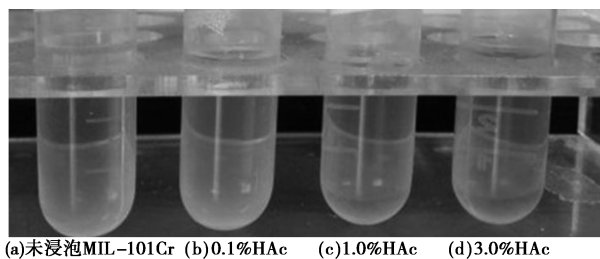


图3 MIL-101(Cr)样品在不同质量分数的 HAc 溶液中的上清液图

通过 SEM 和 EDS 进一步揭示 MIL-101(Cr) 结构的稳定性,如图 4、图 5 所示。从图 4 可以看出,合成的 MIL-101(Cr) 颗粒和浸泡后的样品均为八面体,直径约为 1 μm,整体上这些浸泡后样品的晶体形态和尺寸并没有可见的变化。但从元素组成分析结果中发现, MIL-101(Cr) 的组成却略有改变。C、O 和 Cr 是 MIL-101(Cr) 的主要元素,质量分数分别为 43.5%、43.5% 和 13.0%。在 100℃、3% 的醋酸溶液中浸泡 5 d 后,C、O、Cr 质量分数分别为

42.3%、42.8%、14.9%。可见 C 和 O 的质量分数降低而 Cr 的质量分数却略有增加。这是因为 Cr 在 MIL-101(Cr) 材料骨架中只占据了一小部分,所以虽然在醋酸溶液中 MIL-101(Cr) 的部分结构被破坏而释放出铬离子,但长时间的高温条件导致对苯二甲酸分子比铬离子更多地从 MIL-101(Cr) 的结构中解离出来。根据 PXRD、FTIR 和 SEM 结果, MIL-101(Cr) 材料的基本结构仍然是保持的。这可以用“3D 螯合效应”来解释:当 MOFs 材料中配体和金属簇配合度较高时,由于高的缺陷修复率,连接配体或金属簇的部分解离将难以引起整个骨架的坍塌^[12]。

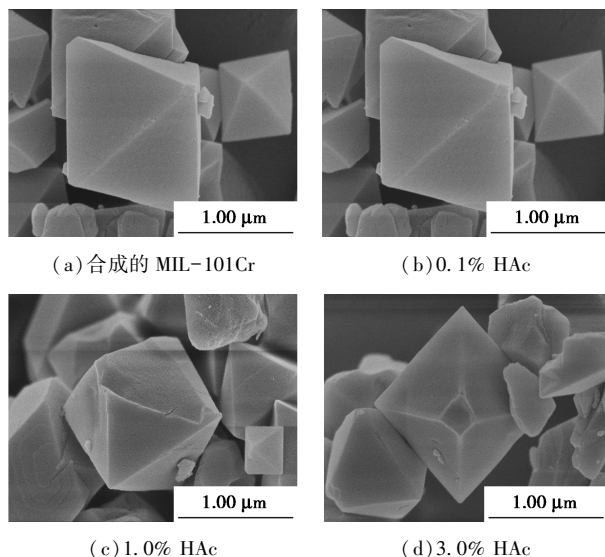
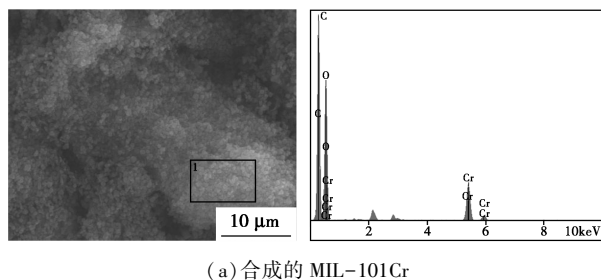
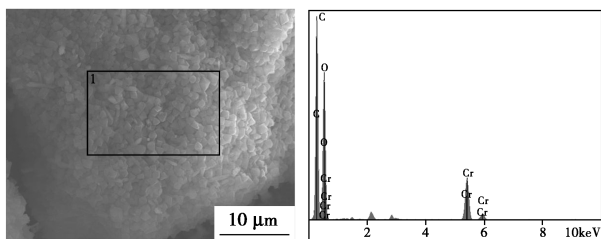


图4 MIL-101(Cr)的 SEM 图



(a) 合成的 MIL-101Cr



(b) 100℃、3%的 HAc 溶液中浸泡 5 d 后的样品

图5 MIL-101(Cr)的 EDS 图

合成的和在 100℃ 下浸泡 5 d 后的 MIL-101(Cr) 样品的氮气吸附脱附等温线图如图 6 所示。

由图 6 可以看出,合成的样品具有较高的 BET 比表面积,为 2 428 cm²/g,与报道的结果相符^[11]。但浸泡后的 MIL-101(Cr) 样品的吸附量有所增加。为了方便比较,将样品的 BET 比表面积和孔径列于表 1 中。从表 1 中可以看出,随着 HAc 质量分数的增加,浸泡后样品的比表面积和孔径均比合成的高,这是由于浸泡后彻底排空了 MIL-101(Cr) 骨架中的残余溶剂分子。然而,这个变化与醋酸的质量分数没有直接的相关性。此外,合成的和浸泡后的样品均符合 I 型吸附脱附等温线,表明了 MIL-101(Cr) 浸泡前后仍然保持了其微孔结构;浸泡后样品的比表面积稳定在约 2 400 cm²/g,这也证明了 MIL-101(Cr) 材料的主体骨架是保持的。换句话说,在 HAc 溶液中浸泡 5 d 后, MIL-101(Cr) 样品的总体结构基本上没有变化,这样的条件不足以造成其骨架的退化和性质的改变。因此, MIL-101(Cr) 不仅在沸水和蒸汽中稳定,而且在酸性条件下也表现出了优异的稳定性,在这种类型的材料中是相对少见的。研究发现,由金属和有机连接体形成的共价键总是容易受到水分子的攻击^[13]。尽管有些 MOFs 材料是耐水的,但酸中质子的存在仍会使 MOFs 易于水解成金属离子和有机酸^[14]。而 MIL-

101(Cr) 材料在酸中表现出的优于沸石咪唑骨架材料的稳定性是因为其合成条件是在强酸中进行的。正如 Kang 报道的那样,中心金属离子的惰性会对酸稳定性有很大的贡献^[15]。

3 结论与展望

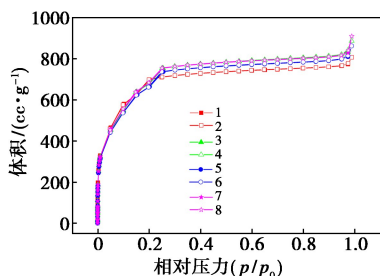
在不同的醋酸条件下对 MIL-101(Cr) 材料进行了稳定性的研究。结果表明,醋酸可以对 MIL-101(Cr) 材料中的羧酸根基团进行质子化,攻击铬氧键并破坏其结构。当温度足够高、时间足够长以及在高浓度的醋酸溶液中时,铬和氧之间的键将被更多地破坏,造成样品结构被破坏。同时,铬离子和醋酸分子、水分子会形成新的配位化合物,最终溶解于水使得其上清液呈绿色。然而,即使可以在微观水平上观察到 MIL-101(Cr) 结构的一些变化,但总体上 MIL-101(Cr) 材料的骨架和性质也是稳定的。因此,结晶度高的 MIL-101(Cr) 材料在 25~100℃ 的酸性介质中结构稳定而不易水解。MIL-101(Cr) 材料这种良好的结构稳定性在 MOFs 材料中很突出。在酸性条件下良好的稳定性将增强 MIL-101(Cr) 材料在诸如 CO₂、H₂S 或 HCl 酸性气体中分离氢气以及在废水中去除带有酸性集团的有机污染物方面的潜在应用。

表 1 合成的和浸泡的 MIL-101(Cr) 样品的比表面积和孔径数据表

样品	BET 比表面积/ (cm ² ·g ⁻¹)	孔体积 (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
合成的	2428	1.079	1.766
浸泡于 0.1% HAc 溶液中	2469	1.170	2.419
浸泡于 1.0% HAc 溶液中	2437	1.134	2.419
浸泡于 3.0% HAc 溶液中	2472	1.164	2.419

参考文献

- [1] Ahmed I, Jhung S H. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 197-215.
- [2] Wang T, Zhao P, Lu N, et al. Facile fabrication of Fe₃O₄/MIL-101(Cr) for effective removal of acid red 1 and orange G from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 403-413.
- [3] Zhang H, Lan X, Bai P, et al. Adsorptive removal of acetic acid from water with metal-organic frameworks [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2016, 111: 127-137.
- [4] Liu J, Xia W, Mu W, et al. New challenge of metal-organic frameworks for high-efficient separation of hydrogen chloride toward clean hydrogen energy [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 5275-5279.
- [5] Yin D, Li C, Ren H, et al. Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity [J]. Rsc Advances, 2017, 7: 1626-1633.
- [6] Hasan Z, Choi E J, Jhung S H. Adsorption of naproxen and clofibrac acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 537-544.



1—合成的, 吸附; 2—合成的, 脱附; 3—0.1%, 吸附; 4—0.1%, 脱附; 5—1.0%, 吸附; 6—1.0%, 脱附; 7—3.0%, 吸附; 8—3.0%, 脱附

图 6 合成的和浸泡的 MIL-101(Cr) 样品的氮气吸附脱附等温线图

察催化剂在微波场下的催化氧化活性,同时与普通加热条件下催化性能进行对比。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试剂:甲苯、无水乙醇、硝酸铜、硝酸锰、硝酸铈,均为分析纯;钛酸丁酯,化学纯;环状碳化硅为某公司生产产品。

仪器:HZ-210 型电子天平;DHG-9146A 电热恒温风干燥箱;KQ-250E 超声波清洗器;7820A 型气相色谱仪,安捷伦公司生产;DTG60-H 差热-热重仪,日本岛津生产;S-4800-1 型扫描电子显微镜,日本日立生产;D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 生产;微波装置,自制。

1.2 催化剂制备

硝酸铜、硝酸锰、硝酸铈以适当的比例加入适量蒸馏水获得透明溶液(金属离子浓度为 1.0 mol/L),并加入柠檬酸使之与其浓度相同,搅拌 0.5 h 以保证其充分溶解。将处理过的碳化硅浸在这种黏性溶液中超声 1 h。取出碳化硅并将其放入电热恒温风干燥箱中进行烘干。然后将其在 550℃ 的条件下煅烧 3 h。重复负载过程以达到一定的负载量。

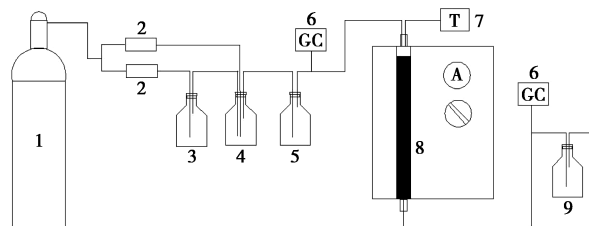
1.3 催化剂的表征

XRD 采用日本 D/MAX-2500 型粉末衍射仪进行分析;SEM 分析采用日本 S-4800-1 型扫描电子显微镜;TG/DTA 分析采用日本岛津 DTG-60H 差热-热重仪。

1.4 实验装置与方法

甲苯催化燃烧的评价反应在常压固定床反应器上进行,流程如图 1 所示。将制备好的催化剂(床

层高度为 100 mm)放入用石英棉作承托层的石英管(Φ40 mm),石英管垂直插入微波发生装置,催化剂床层温度由热电偶监测并通过电流调控微波功率(约 400 W)而自动调节。实验过程中,钢瓶气(合成空气)作为气体发生装置,通过转子流量计调节流量,鼓吹液体甲苯,以携带甲苯气体;同时还为催化氧化提供所需的氧气量。混合后的反应气体经过缓冲瓶缓冲后,由反应器上口进入反应器中,通过微波辐射催化剂床层时发生反应,尾气经过碱液吸收后排空。反应前后的物质通过气相色谱定量检测分析。



1—合成空气;2—流量计;3—甲苯;4—混合气瓶;5—缓冲瓶;
6—气相色谱;7—热电偶;8—微波加热装置;9—尾气吸收

图 1 微波场中甲苯催化氧化性能评价装置

2 结果

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂 SEM 分析

对碳化硅负载前后的表面形貌进行测试,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,表面为晶状颗粒并有凹槽,是由碳化硅颗粒粘结焙烧造成。由图 2(b)可以看出,原有碳化硅的凹槽被覆盖,形成了有一定孔隙结构的活性组分的涂层,增加了碳化硅载体的比表面积。

(上接第 132 页)

- [7] Sinha A, Darunte L A, Jones C W, *et al.* Systems design and economic analysis of direct air capture of CO₂ through temperature vacuum swing adsorption using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg-2(dobpdc) MOF adsorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 750-764.
- [8] Zhao D, Yuan D, Zhou H C. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1: 222-234.
- [9] Wang Y, Zhang Y, Jiang Z, *et al.* Controlled fabrication and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production of Au@CdS/MIL-101 heterostructure [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 185: 307-314.
- [10] Khan N A, Jung S H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of pi-complexation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 198-213.

- [11] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309: 2040-2042.
- [12] Kecheng Wang X L L, Dawei Feng, Jian Li, *et al.* Pyrazolate-based porphyrinic metal-organic framework with extraordinary base-resistance [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2016, 138: 914-919.
- [13] De Toni M, Jonchiere R, Pullumbi P, *et al.* Fuchs. How can a hydrophobic MOF be water-unstable? Insight into the hydration mechanism of IRMOFs [J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13: 3497-3503.
- [14] Huang L, Wang H, Chen J, *et al.* Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2003, 58: 105-114.
- [15] Kang I J, Khan N A, Haque E, *et al.* Chemical and thermal stability of isotypic metal-organic frameworks: Effect of metal ions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 6437-6442. ■