

混合配体合成金属有机骨架 UiO-66 吸附剂的研究

张雯, 鲁金明*, 刘毅, 杨建华, 张艳, 王金渠
(大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁大连 116000)

摘要:金属有机骨架 UiO-66 具有良好的化学和热稳定性。为提高其氢气吸附能力, 探究其在氢气储存领域中的应用, 采用溶剂热法合成高纯度 UiO-66, 并以不同摩尔比的对苯二甲酸和 2-氨基对苯二甲酸合成 NH₂-UiO-66 材料, 分别对 UiO-66 和混合配体合成的 NH₂-UiO-66 进行 X 射线衍射、热重分析、N₂ 物理吸附、扫描电镜和氢气吸附性能等分析和表征, 结果表明, NH₂-UiO-66 的结晶度随着 2-氨基对苯二甲酸的加入先逐渐变强, 后又渐渐变弱。氢气吸附性能也随着 2-氨基对苯二甲酸的加入呈现相同的特点, 其中, 对苯二甲酸与 2-氨基对苯二甲酸的摩尔比为 3:2 时, 所合成的 NH₂-UiO-66 的氢气吸附性能最佳, 比单配体合成的 UiO-66 提高 33%, 具有良好的应用前景。

关键词: UiO-66; NH₂-UiO-66; 溶剂热法; 结晶度; 氢气吸附

中图分类号: TQ9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0101-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.022

Synthesis of metal organic framework UiO-66 adsorbent by mixed ligands

ZHANG Wen, LU Jin-ming*, LIU Yi, YANG Jian-hua, ZHANG Yan, WANG Jin-qu

(Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China)

Abstract: Metal organic framework UiO-66 has high chemical and thermal stabilities. In order to improve its adsorption capacity to hydrogen and explore its application in the field of hydrogen storage sector, a highly pure UiO-66 is synthesized by solvothermal method, and NH₂-UiO-66 materials are synthesized through using pure UiO-66 to react with different ratios of 2-aminoterephthalic acid and terephthalic acid. The synthesized UiO-66 and NH₂-UiO-66 are all characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy and hydrogen adsorption. It is found that with the addition of 2-amino terephthalic acid, NH₂-UiO-66 adsorbents' crystallinity and adsorption to hydrogen both strengthen gradually and weaken then. When the ratio between terephthalic acid and 2-aminoterephthalic is 3:2, the synthesized NH₂-UiO-66 adsorbent has the best adsorption performance to hydrogen, which is 33% higher than that of UiO-66 synthesized by a single ligand.

Key words: UiO-66; NH₂-UiO-66; solvothermal method; crystallinity; hydrogen adsorption

随着化石燃料的短缺和日益突出的环境问题, 氢气逐渐成为常规化石燃料的理想替代品。但氢气密度低, 不利于储存与运输, 而高压储运存在严重的安全隐患。吸附储氢已经成为氢气利用的主要途径之一, 但受到吸附材料吸附氢气能力及吸附和解吸速率等因素的影响, 限制了氢气的广泛使用。因此, 寻求高效、经济、稳定的氢气吸附材料引起了研究者广泛的关注。

金属有机骨架 (Metal organic frameworks, MOFs) 作为一类独特的多孔材料, 因具有高比表面积、孔径可调以及多种拓扑结构, 对氢气具有良好的吸附性能, 吸引了众多科研工作者的关注。随着对金属有机骨架材料的不断研究, MOFs 越来越多地应用于

气体分离^[1-2]、气体吸附^[3]和催化^[4-5]等领域。MOFs 由有机配体和金属离子构成配位键^[6-7], 不同的有机配体可以构建出特定的、具有均匀孔径的多孔结构, 而均匀孔径及合适的空间结构可以使 MOFs 对气体具有更高的吸附容量^[8]。Yaghi 等^[9]研究了 MOF-5 的氢气吸附性能, 结果显示, 77 K、10⁵ Pa 下的氢气吸附量为 1.3%, 同时, 还报道了 IRMOF-8、IRMOF-11、IRMOF-18 及 MOF-177 在 77 K、10⁵ Pa 条件下的氢气吸附量分别为 1.5%、1.62%、0.89%、1.25%。之后, Yaghi 等^[10]报道了 MOF-74 在 77 K、1.01×10⁵ Pa 条件下的氢气吸附量为 1.77%; 77 K、2.6×10⁵ Pa 条件下的氢气吸附量为 2.3%, 同年还报道了 HKUST-1 在 77 K、1.01×10⁵ Pa

收稿日期: 2019-01-27; 修回日期: 2019-08-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (DUT15ZD(G)03, DUT16RC(3)103); 国家自然科学基金项目 (21776031)

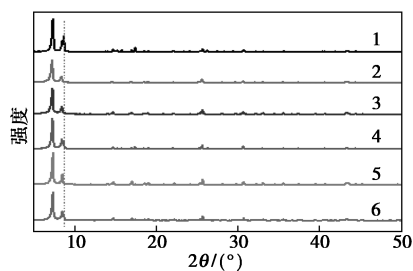
作者简介: 张雯 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为 MOF 材料及氢气吸附技术研究, dlutzhangwen@163.com; 鲁金明 (1972-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为氢气吸附技术与材料开发, 通讯联系人, ljinming@dlut.edu.cn。

续表

有机配体摩尔比	0	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5
温度/°C	150	150	150	150	150	150
时间/h	21	21	21	21	21	21

2.1 UiO-66 结晶度分析

UiO-66 及混合配体合成的 NH_2 -UiO-66 吸附剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—UiO-66; 2— 10NH_2 -UiO-66; 3— 20NH_2 -UiO-66;
4— 30NH_2 -UiO-66; 5— 40NH_2 -UiO-66; 6— 50NH_2 -UiO-66

图 1 UiO-66 及混合配体合成的 NH_2 -UiO-66 吸附剂的 XRD 谱图

由图 1 可以看出, 10NH_2 -UiO-66、 20NH_2 -UiO-66、 30NH_2 -UiO-66、 40NH_2 -UiO-66 和 50NH_2 -UiO-66 的 XRD 谱图中, UiO-66 吸附剂有 6 个主峰, 峰位置分别在 $2\theta=7.4$ 、 8.5 、 14.8 、 17.1 、 25.8° 和 30.8° , 6 个位置的峰分别对应 UiO-66 的 (111)、(200)、(222)、(400)、(442) 和 (711) 晶面。 NH_2 -UiO-66 特征衍射峰峰位与 UiO-66 基本一致, 说明加入不同摩尔比的 2-氨基对苯二甲酸并没有明显改变 UiO-66 的晶体结构。其中 40NH_2 -UiO-66 的特征峰相对强度高, 并且随着 2-氨基对苯二甲酸的加入, 8.5° 处的特征峰向左稍有偏移, 并且 40NH_2 -UiO-66 在 25.8° 的特征峰更规则, 这是由于孔道中引入了 $-\text{NH}_2$ 基团, 导致晶面间距扩大, 骨架结构扩张。

2.2 SEM 分析

UiO-66 及其混合配体合成的 NH_2 -UiO-66 吸附剂的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 配体中加入 2-氨基对苯二甲酸后, 均合成出了形貌为八面体的晶粒, 但是晶粒大小有明显变化, 其中 UiO-66 和 40NH_2 -UiO-66 的晶粒尺寸均约为 200 nm , 10NH_2 -UiO-66、 20NH_2 -UiO-66、 30NH_2 -UiO-66、 40NH_2 -UiO-66 和 50NH_2 -UiO-66 的晶体尺寸呈现先减小后增大的规律, 且有轻微的团聚现象, 这是由于 UiO-66 理想配体配位

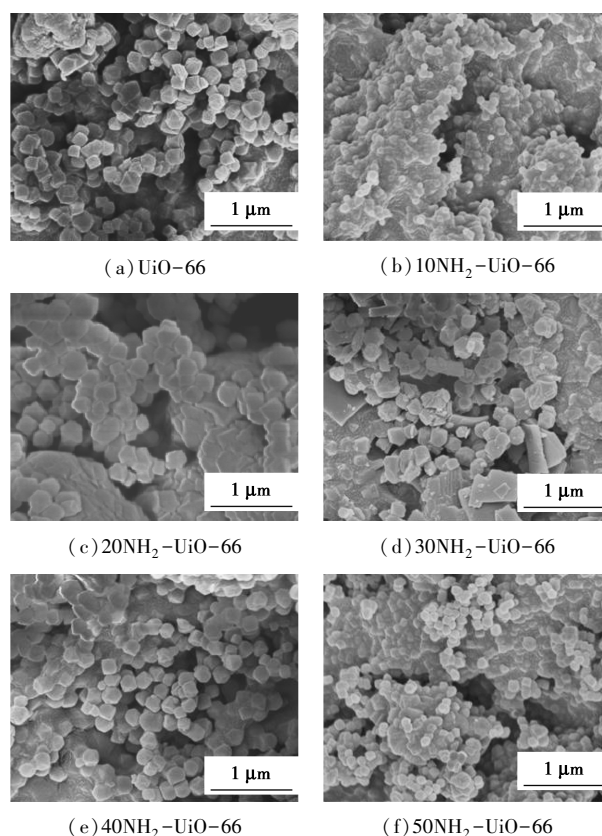
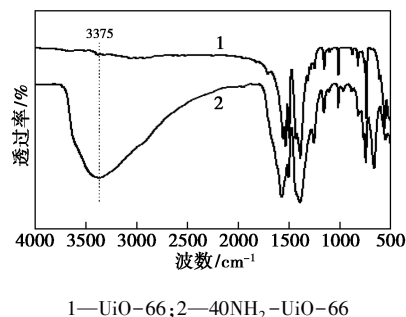


图 2 UiO-66 及混合配体合成的 NH_2 -UiO-66 吸附剂的 SEM 图

数为 12, 但是在实际结构中会存在配位缺陷, 作为调节剂的乙酸和对苯二甲酸均带有羧酸基团, 他们之间产生了对金属簇的竞争配位, 配体与金属簇配位的平衡状态由此打破, 使得成核困难、成核速率降低, 因此晶粒易变大团聚。

2.3 FT-IR 表征

UiO-66 与 40NH_2 -UiO-66 的红外谱图如图 3 所示。



1—UiO-66; 2— 40NH_2 -UiO-66

图 3 UiO-66 与 40NH_2 -UiO-66 的红外谱图

从图 3 中可以看出, 2 个样品在 1665 cm^{-1} 处的芳香族酰胺键振动峰消失, 说明合成的样品经过甲醇洗涤已经充分将溶剂 DMF 置换出来。 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是由于 $-\text{COOH}$ 与 Zr 离

子配位去质子形成的。40NH₂-UiO-66 在 3 350 ~ 3 400 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是 -NH₂ 的特征吸收峰, 而 UiO-66 在此处并没有出现吸收峰, 说明 40NH₂-UiO-66 样品中存在 -NH₂, -NH₂ 没有发生配位反应, 而是嵌入在孔道里。

2.4 N₂ 吸附表征

UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 的氮气物理吸附-脱附曲线及孔径分布分别如图 4、图 5 所示, 其结构参数如表 2 所示。

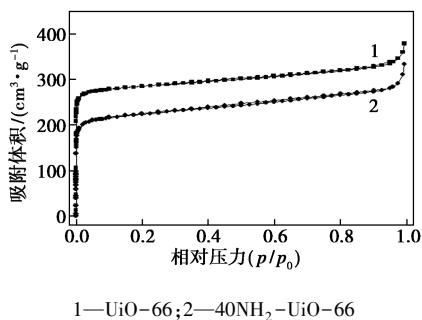


图 4 UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 的 N₂ 吸附-脱附等温线

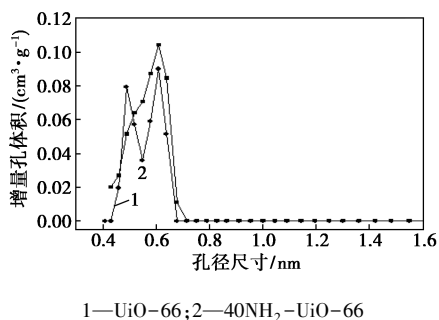


图 5 UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 的孔径分布图

表 2 UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 的孔结构参数及比表面积

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
UiO-66	1009	0.36	0.68
40NH ₂ -UiO-66	878	0.31	0.58

由图 5 可以看出, 根据 IUPAC 提出的气体吸附等温线的分类标准, UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 样品属于典型的 I 型等温吸附线型, 说明这 2 种材料是以微孔为主的单分子层吸附。由表 2 中的数据可知, 所合成的 UiO-66 和 40NH₂-UiO-66 具有良好的结构性质。由图 5 可以看出, 40NH₂-UiO-66 样品的孔径主要集中在 0.58 nm, 同样证明了 -NH₂ 基团没有参与配位, 而是嵌入在部分孔道中。由于

N₂ 分子较大, 孔径减小, 导致 40NH₂-UiO-66 的 N₂ 吸附量降低。

2.5 氢气吸附性能分析

氢气吸附性能的高真空电子天平测试系统如图 6 所示。

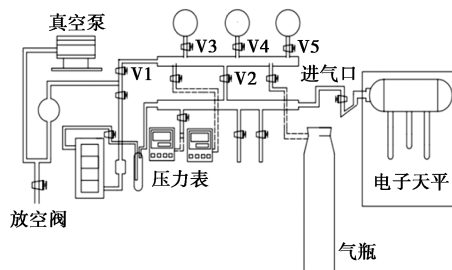


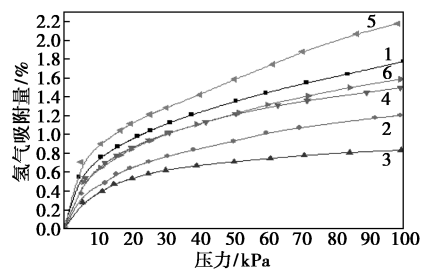
图 6 高真空电子天平测试系统

该吸附装置是通过重量法来计算样品的氢气吸附密度。氢气吸附容量是指储存在单位质量吸附材料中的氢气量。对于物理吸附材料, 氢气吸附容量是指储存在吸附剂中氢的质量与样品初始质量的比值, 其计算式为:

$$C_{wt\%} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_{wt\%}$ 为样品的氢气吸附容量; m_1 为样品在某个压力下吸附氢气平衡后的质量, mg; m_0 为样品的初始质量, mg。

UiO-66 及其复合材料氢气吸附量随压力变化情况如图 7 所示。



1—UiO-66; 2—10NH₂-UiO-66; 3—20NH₂-UiO-66; 4—30NH₂-UiO-66; 5—40NH₂-UiO-66; 6—50NH₂-UiO-66

图 7 UiO-66 及混合配体合成 NH₂-UiO-66 材料氢气吸附图

从图 7 中可以看出, 曲线 5 的氢气吸附量明显高于其他曲线, 说明 40NH₂-UiO-66 对氢气的吸附能力最强, 质量氢气吸附容量达到 2.18%, 而 UiO-66 的质量氢气吸附容量为 1.64%, 氢气吸附能力提高了 33%。通过比较, 对氢气的吸附能力依次为 40NH₂-UiO-66、UiO-66、50NH₂-UiO-66、30NH₂-UiO-66、10NH₂-UiO-66、20NH₂-UiO-66, 这也符合 XRD 谱图、SEM 表征分析结果。当掺入少量的 2-

氨基对苯二甲酸时,由于 $-\text{NH}_2$ 是供电子基团,属于碱性基团, $-\text{COOH}$ 是酸性基团, $-\text{NH}_2$ 有利于 $-\text{COOH}$ 在溶液中的电离,利于配体中的羧基与金属锆的配位,因此材料的结晶度提高,形貌更规则;当掺入的2-氨基对苯二甲酸过量时, $-\text{NH}_2$ 的含量也因此过量,位阻效应导致金属锆不易与有机配体配位,导致材料的结晶度变差。并且2-氨基对苯二甲酸的加入,一定程度上诱导了晶体的定向生长,(200)晶面的峰强降低,说明 $-\text{NH}_2$ 的加入抑制了(200)晶面的生长。所以晶体的结晶度越高,氢气吸附性能越好。

从物理吸附数据可以看出,40 NH_2 -UiO-66的比表面积较小,但是氢气吸附量却大于UiO-66。微孔材料的比表面积是通过吸附氮气来计算的,氮气分子由于尺寸较大并不能进入孔道,因此会影响比表面积的测定。随着2-氨基对苯二甲酸的加入,2种配体之间存在配位竞争,裸露出更多的不饱和配位金属中心,提高了UiO-66对氢气分子的吸附热,氢气分子可以直接与金属中心产生强的静电作用,从而提高了材料对氢气分子的吸附量;但当2-氨基对苯二甲酸的加入量过多时,2种配体之间的竞争增强,不利于晶体生长,影响晶体成核,材料的氢气吸附能力会下降。因此存在最优的混合配体比例使UiO-66吸附剂达到最佳储氢性能。

3 结论

通过在配体中加入不同物质的量比的2-氨基对苯二甲酸得到 NH_2 -UiO-66复合材料,探究了其样品结晶度、形貌、热稳定性、孔结构参数和氢气吸附能力等的影响。结果表明,40 NH_2 -UiO-66的结晶度最高,有良好的孔结构和晶体形貌,氢气吸附容量达到2.18%,远高于UiO-66的氢气吸附能力。因此,混合有机配体可以有效提高UiO-66材料的氢气吸附性能。但同时在简化合成工艺、提高样品结晶度、使样品颗粒更均匀等方面还有提升的空间。

参考文献

- [1] Couck S, Denayer J, Baron G, *et al.* An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO_2 and CH_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(18): 6326-6327.
- [2] Chang H, Wang Y, Xiang L, *et al.* Improved H_2/CO_2 separation performance on mixed-linker ZIF-7 polycrystalline membranes [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 85-93.
- [3] Sharma V, De D, Saha R, *et al.* A Cu(II)-MOF capable of fixing CO_2 from air and showing high capacity H_2 and CO_2 adsorption [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(100): 13371-13374.
- [4] Xamena F, Abad A, Corma A, *et al.* MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 250(2): 294-298.
- [5] Zhuang S, Singh H, Nunna B B, *et al.* Nitrogen-doped graphene-based catalyst with metal-reduced organic framework: Chemical analysis and structure control [J]. *Carbon*, 2018, 139: 933-944.
- [6] Llewellyn P, Bourrelly S, Serre C, *et al.* How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO_2 over CH_4 in the flexible Chromium terephthalate MIL-53 [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(46): 7751-7754.
- [7] Ferey G. Hybrid porous solids past, present, future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 191-214.
- [8] Yaghi O. A tale of two entanglements [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(2): 92-93.
- [9] Rowsell J, Millward A R, Park K S, *et al.* Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(18): 5666-5667.
- [10] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. Exceptional H_2 saturation uptake in microporous metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3494-3495.
- [11] Rowsell J, Yaghi O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1304-1315.
- [12] Kandiah M, Nilsen M, Usseglio S, *et al.* Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs [J]. *Chemical of Materials*, 2010, 22(24): 6632-6640.
- [13] Chavan S, Vitillo J, Uddin M, *et al.* Functionalization of UiO-66 metal-organic framework and highly cross-linked polystyrene with $\text{Cr}(\text{CO})_3$ in situ formation, stability, and photoreactivity. pdf [J]. *Chemical of Materials*, 2010, 22(16): 4602-4611.
- [14] Zhang X, Wang Z, Feng Y, *et al.* Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66 (Zr) [J]. *Fuel*, 2018, 234: 256-262.
- [15] Zhang Y, Zhou J, Feng Q, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of MB using UiO-66/g-C₃N₄ heterojunction nanocatalyst [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 523-532.
- [16] Xuan K, Pu Y, Li F, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol over trifluoroacetic acid modulated UiO-66 [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, 27: 272-282.
- [17] Pokhrel J, Bhorla N, Wu C, *et al.* Cu- and Zr-based metal organic frameworks and their composites with graphene oxide for capture of acid gases at ambient temperature [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 266: 233-243.
- [18] Zhang X, Wang Z, Feng Y, *et al.* Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66 (Zr) [J]. *Fuel*, 2018, 234: 256-262.
- [19] Bambalaza S E, Langmi H W, Mokaya R, *et al.* Compaction of a zirconium metal-organic framework (UiO-66) for high density hydrogen storage applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23569-23577.
- [20] Chen S, Xiao S, Liu J, *et al.* Synthesis and hydrogen storage properties of zirconium metal-organic frameworks UiO-66(H_2 ADC) with 9,10-anthracenedicarboxylic acid as ligand [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(6): 1783-1788.
- [21] Klein N, Senkowska I, Gedrich K, *et al.* A mesoporous metal-organic framework [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(52): 9954-9957. ■