

# MIL-53 及改性材料的制备及其在 C<sub>6</sub> 异构体中的吸附性能研究

梁梦迪,任秀秀,钟 璟\*

(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,江苏常州 213164)

**摘要:**通过溶剂热法成功合成 MIL-53(Fe) 及其改性材料 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 探究了 MIL-53(Fe) 及 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的最佳制备条件,并通过 XRD、SEM 以及 FT-IR 对材料进行表征。结果表明, MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的最佳反应温度分别为 150℃ 和 100℃,最佳反应时间分别为 10 h 和 16 h。以 C<sub>6</sub> 异构体为吸附质,考察了 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对其静态吸附性能,其中 MIL-53(Fe) 及 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 3-甲基戊烷(3MP)的静态吸附量最大,对 2,2-二甲基丁烷(22DMB)的吸附量最小,选择性分别为 1.29 和 1.70。

**关键词:**金属有机骨架材料; MIL-53(Fe); C<sub>6</sub> 异构体; 吸附

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0156-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.12.032

## Preparation of MIL-53 and its modified materials and their adsorption properties in C<sub>6</sub> isomers

LIANG Meng-di, REN Xiu-xiu, ZHONG Jing\*

(Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** MIL-53(Fe) and its modified materials MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are successfully synthesized by a solvothermal method. The optimal preparation conditions for MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are explored, and they are characterized by XRD, SEM and FT-IR. Results show that the optimal reaction temperatures for MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are 150℃ and 100℃, respectively, and the optimal reaction time for them is 24 h and 16 h, respectively. Taking C<sub>6</sub> isomers as adsorption objects, their static adsorption properties by MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are studied. MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> have the largest static adsorption capacity to 3-methyl pentane and the smallest adsorption capacity to 2,2-dimethylbutane, with a selectivity of 1.29 and 1.70 respectively.

**Key words:** metal organic framework material; MIL-53(Fe); C<sub>6</sub> isomers; adsorption

在石油精炼过程中, C<sub>6</sub> 异构体的分离占有很大的能源消耗<sup>[1]</sup>, 为了生产具有高辛烷值的汽油, 需要从烷烃异构体的混合物中除去支链化程度低(一支链和直链)的烷烃异构体<sup>[2]</sup>。吸附法由于具有成本低、设计简单、无二次污染且吸附剂易再生等优点备受青睐, 而吸附的核心是吸附剂的选择<sup>[3]</sup>。

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由有机配体和无机金属离子或者团簇形成的一类多孔新型材料<sup>[4]</sup>, 由于其具有三维的开阔孔道、较高的比表面积和规整可调的孔结构等优点<sup>[5-6]</sup>, 在吸附领域展现出广阔的应用前景<sup>[7-10]</sup>。

MIL-53 作为 MILs 系列中一种典型的 MOFs 材料, 主要是由金属盐 MO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) 与有机配体对苯二甲酸合成的具有菱形孔道结构的骨架材料<sup>[11]</sup>, 具有较好的水热稳定性和“呼吸”效应<sup>[12]</sup>。这种特殊的孔道变化特性使其被广泛用作吸附剂而应用于石油、化工等各个行业<sup>[13-14]</sup>。

常用的 MOFs 合成方法主要有溶剂热法、扩散法以及水热合成法<sup>[15]</sup>。研究报道的 MOFs 材料种类繁多, 并且反应物的选择及制备条件均不同, 对于 MIL-53 的制备条件文献中也已有所报道<sup>[16-19]</sup>, 但是将 MIL-53(Fe) 应用于 C<sub>6</sub> 异构体分离的研究鲜

收稿日期: 2020-02-20; 修回日期: 2020-10-19

基金项目: 江苏省高校“青蓝工程”中青年学术带头人资助项目; 江苏省高校自然科学研究重大项目(18KJA530001); 常州大学科研启动基金(ZMF19020297)

作者简介: 梁梦迪(1993-), 女, 硕士生, 主要从事金属有机骨架材料吸附性能的研究, 2267819319@qq.com; 钟璟(1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为膜分离, 通讯联系人, zjwyz@cczu.edu.cn。

有报道。同时对接枝了-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的MIL-53(Fe)的制备条件的考察和吸附方面的应用研究目前还不是很成熟。

因此,笔者在原料配比一定的基础上,考察了反应温度及反应时间对MIL-53(Fe)及MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>材料结晶度的影响,以确定最佳的制备条件。通过静态吸附实验,选取C<sub>6</sub>异构体作为典型的烷烃异构体在MIL-53(Fe)及MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>上吸附行为进行探究,为烷烃异构体的吸附分离过程提供一定理论基础。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,质量分数≥99.0%)、N,N-二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON,质量分数≥99.5%)、无水乙酸(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,质量分数≥99.5%)、无水甲醇(CH<sub>4</sub>O,质量分数≥99.5%),国药集团化学试剂有限公司生产;对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC,质量分数≥99.0%),上海凌峰化学试剂有限公司生产;2-氨基对苯二甲酸(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>,质量分数≥98%),梯希爱化成工业发展有限公司生产;2,5-双三氟甲基对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,质量分数为95%),吉林省研伸科技有限公司生产;正己烷(nC<sub>6</sub>,质量分数≥98.5%),江苏强盛功能化学股份有限公司生产;3-甲基戊烷(3MP,质量分数≥99.0%)、2,2-二甲基丁烷(22DMB,质量分数≥97.0%),东京化成工业株式会社生产。

### 1.2 MIL-53(Fe)及其改性材料的制备

#### 1.2.1 MIL-53(Fe)材料的制备

MIL-53(Fe)材料的制备是按照原料n(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O):n(H<sub>2</sub>BDC):n(DMF)=1:1:130来配置合成材料的前驱体溶液。称取1.663 g H<sub>2</sub>BDC和1.350 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,分别加入25 mL DMF,在室温下超声使溶液完全溶解。将混合后的溶液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,放入提前预热好温度的烘箱中,反应一定时间后取出反应釜。待冷却至室温,将所得产物离心并用DMF、无水甲醇重复洗涤3次,最终产物于真空烘箱中干燥24 h。

#### 1.2.2 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>材料的制备

MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>材料的制备是按照原料n(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O):n(BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):n(H<sub>2</sub>O)=1:1:130来配置合成材料的前驱体溶液。称取0.756 g BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和0.676 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,分别加入25 mL的H<sub>2</sub>O,在室温下超声使溶液完全溶解。将

混合后的溶液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,放入提前预热好温度的烘箱中,反应一定时间后取出反应釜。待冷却至室温,将所得产物离心并用H<sub>2</sub>O、无水甲醇重复洗涤3次,最终产物于真空烘箱中干燥24 h。

### 1.3 MIL-53(Fe)及改性材料的表征

#### 1.3.1 X射线衍射(XRD)分析

通过日本Rigaku公司生产的D/max 2500 PC型X射线衍射仪分析MIL-53及改性材料的晶体结构,Cu Kα源,工作电压为40 kV,工作电流为100 mA,扫描范围为5~45°,步长为0.02°。

#### 1.3.2 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析

利用德国-卡尔蔡司公司生产的场发射扫描电子显微镜(SEM,SUPRA55型)于电压30 kV条件下观察MIL-53及改性材料的晶体形貌。

#### 1.3.3 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

利用美国Nicolet公司生产的PROTÉGÉ 460型傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR)对MIL-53(Fe)及其改性材料进行表征分析,测定波数的范围为4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 MIL-53(Fe)及其改性材料静态吸附实验

MIL-53(Fe)及其改性材料的静态吸附实验是在40℃条件下的恒温水浴槽中进行。分别测试了3种材料对nC<sub>6</sub>、3MP和22DMB的单组份饱和吸附量。先将一定量的吸附质放入称量瓶中,在40℃的密闭干燥器中与吸附剂充分接触后,通过精密电子天平测量吸附质的质量直至不再改变。根据吸附前后的质量变化计算静态吸附量。

静态吸附量计算式为:

$$q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中:q为静态吸附量,g/g;m<sub>1</sub>和m<sub>2</sub>分别为吸附前后的吸附剂样品质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件对MIL-53(Fe)及其改性材料制备的影响

#### 2.1.1 合成温度对材料合成影响

将不同条件下制备的材料进行XRD表征,结果如图1所示。由图1可知,样品的X射线衍射图谱与已知文献中报道的MIL-53(Fe)及MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的谱图相符合,表明成功地合成了MIL-53(Fe)及MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>系列吸附材料。

另外当物质结构一定时,其XRD谱图上物相衍射峰出现的角度、峰强和数目也一定。从图1可知,

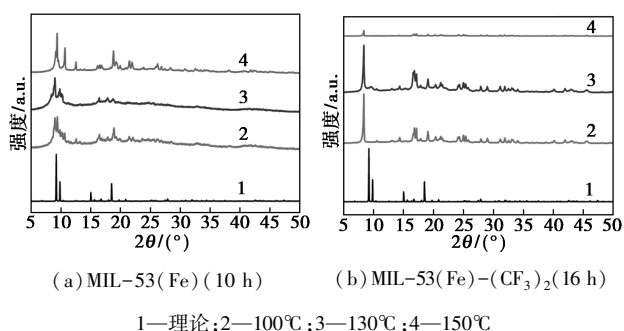


图 1 MIL-53(Fe)(10 h) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(16 h) 在不同反应温度的 XRD 图

所制备的几个样品的衍射峰出现的位置一致,表明他们具有相似的晶体构造。从合成温度看,100℃ 反应温度下即可合成 MIL-53(Fe) 及 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,但是不同温度下制备的样品衍射峰强度存在一定区别。由图 1(a) 中可以看出,在衍射角 2θ 分别为 8.9、9.9、18.1 处,150℃ 的衍射峰峰强最高,半峰宽变小,而 100℃ 和 130℃ 下的峰强度并不是很明显。其原因是反应温度升高,不仅有利于金属盐类溶解度的提高,使得更多的金属盐和有机配体溶解于溶剂中,也使配位反应的活性增强,促进样品的合成。同时反应温度太低,金属离子无法与有机配体间进行配位反应。而由图 1(b) 可以看出,100℃ 下特征峰的强度最高,杂质峰最少。较低的温度即可合成高晶体 MOFs 材料,说明-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 官能团可促进晶体的形成。

2.1.2 合成时间对材料合成影响

150℃ 和 100℃ 下不同时间合成样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知,样品的 X 射线衍射图谱与已知文献中研究的 MIL-53(Fe) 谱图相符合,且 3 个不同时间下合成样品的特征衍射峰出峰位置一致,说明样品都具有相同的晶体结构。

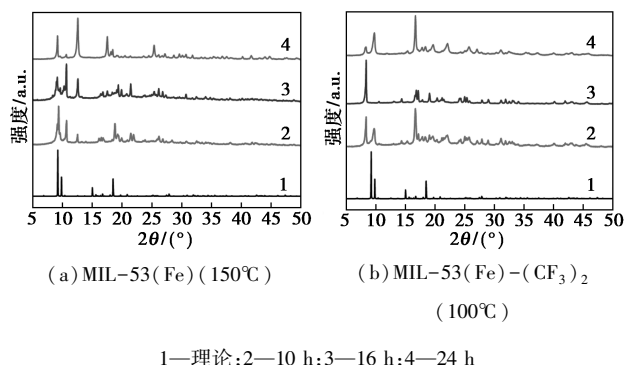


图 2 150 和 100℃ 下在不同时间合成样品的 XRD 图

从合成时间看,当反应时间达到 10 h 就能成功

合成出 MIL-53(Fe) 及 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。然而,不同合成时间下制备的样品衍射峰强度存在一定区别,由图 2(a) 中可以看出,对于 MIL-53(Fe) 来说,在衍射角 2θ 分别为 9.0、9.9、18.2° 处,特征峰的强度随着反应时间的增加而减弱。在反应时间为 10 h 时,特征峰强度最明显。而由图 (b) 中可以看出,在反应时间为 16 h 时,特征峰的强度最明显,杂质峰最少。反应时间的长短会影响 MOFs 材料的合成产率,反应时间过短,金属盐与有机配体之间反应未完全进行,导致样品中杂质过多,在 X 射线衍射图谱中则呈现出杂峰增多。当反应时间为 10 h 时,其产率低于反应时间为 16 h 的样品。因此,在反应温度一定的条件下,适当延长反应时间对样品的结晶成形起促进作用。

2.2 MIL-53(Fe) 及其改性材料的 SEM 图和红外谱图

MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体的 SEM 如图 3 所示。从图 3 中可以看出,由溶剂热法在最佳合成条件下合成出的 MIL-53(Fe) 晶体形状呈三角锥形,MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体形状呈棒形。其中 MIL-53(Fe) 晶体颗粒直径大约为 10.0 μm,MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体颗粒直径大约为 7.0 μm。

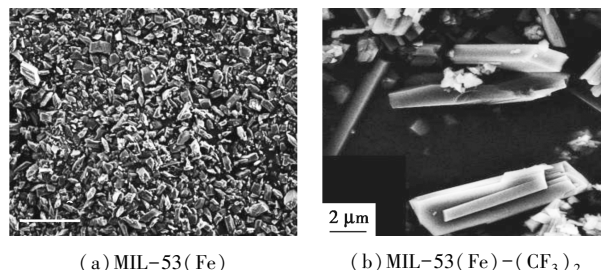


图 3 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体的 SEM

MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的红外谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,548 cm<sup>-1</sup> 对

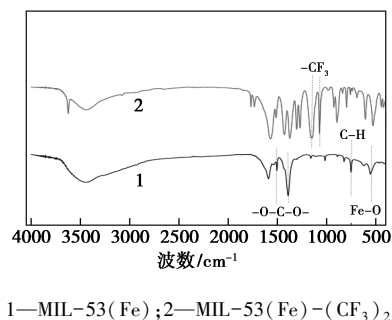


图 4 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的红外谱图

应于 Fe—O 伸缩振动, 750 cm<sup>-1</sup> 对应于苯环上的 C—H 伸缩振动, 在 1 400~1 700 cm<sup>-1</sup> 处均出现了羰基官能团的振动吸收峰, 在 1 000~1 250 cm<sup>-1</sup> 处出现了—CF<sub>3</sub> 的振动峰, 说明成功地合成了 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 材料。

### 2.3 MIL-53(Fe) 及其改性材料在 C<sub>6</sub> 异构体中的吸附分离性能

MIL-53(Fe) 及其改性材料吸附剂吸附性能的高低可以通过其对 C<sub>6</sub> 异构体的静态吸附量进行评价, 在最佳合成条件下制备的 MIL-53(Fe) 及其改性材料的静态吸附实验结果如表 1 所示。

表 1 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 C<sub>6</sub> 异构体的静态吸附量

材料	吸附量/(g·g <sup>-1</sup> )		
	22DMB	3MP	nC <sub>6</sub>
MIL-53(Fe)	1.224	2.227	1.501
MIL-53(Fe)-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.235	2.093	1.625

由表 1 可知, 40℃ 下, MIL-53(Fe) 对 nC<sub>6</sub>、3MP 和 22DMB 静态饱和吸附量分别为 1.501、2.227、1.224 g/g; MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 nC<sub>6</sub>、3MP 和 22DMB 的最大静态饱和吸附量分别为 1.625、2.093、1.235 g/g。MIL-53(Fe) 和其改性材料都对 3MP 的静态饱和吸附量最大, 对 22DMB 的静态饱和吸附量最小, 其选择性分别为 1.29 和 1.70。对 C<sub>6</sub> 异构体吸附量的明显差异是因为对于不同的极性或非极性溶剂, MIL-53(Fe) 类材料呈现不同的开孔情况; 另外, 对 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 来说, 在其配体上接枝庞大的—(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基团以便缩小原始 MIL-53(Fe) 的孔径, 缩小其大孔形式, 以从含有二支链 22DMB 的混合物中最佳分离 nC<sub>6</sub> 和一支链 3MP, 更利于 C<sub>6</sub> 异构体的有效分离。MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 在其 2 种不同形式(大孔和窄孔)中的孔径由相应的晶体结构计算, 分别为 5.6 Å 和 4.2 Å<sup>[2]</sup>, 这些孔径大小低于 22DMB(6.2 Å) 的动力学直径, 同时保持接近线性 nC<sub>6</sub>(4.3 Å) 和 3MP 分子(5.0 Å) 的尺寸。结果表明, 从空间位阻这一角度而言, 预期在该多孔固体上接枝—(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 官能团有利于分离烷烃异构体。这一结果同样可以由静态平衡吸附量得出, MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 22DMB 的吸附量最小。从空间位阻来看, 3MP 和 22DMB 动力学直径太大, 几乎不能通过 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的窄孔结构, 所以 C<sub>6</sub> 异构体的吸附分离主要发生在大孔结构下。

### 3 结论

(1) 通过溶剂热法成功制备了 MIL-53(Fe) 和 MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 材料; 从 XRD 谱图确定 MIL-53(Fe) 的最佳合成条件是: 反应温度为 150℃、反应时间为 10 h; MIL-53(Fe)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的最佳合成条件是: 反应温度为 100℃、反应时间为 16 h。

(2) 40℃ 下, MIL-53(Fe) 和其改性材料都对于 3MP 静态饱和吸附量最大, 对 22DMB 的静态饱和吸附量最小, 其选择性分别为 1.29 和 1.70。

### 参考文献

- [1] Deng Z, Pera-Titus M, Guo Y, *et al.* Molecular sieving separation of hexane isomers within nanocomposite (B)-MFI-alumina hollow fiber membranes: A modeling study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11697-11707.
- [2] Patricia A P Mendes, Patricia Horcajada, Sébastien Rives, *et al.* A complete separation of hexane isomers by a functionalized flexible metal organic framework [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(48): 7666-7673.
- [3] Chakraborty A, Bhattacharyya S, Hazra A, *et al.* Post-synthetic metalation in an anionic MOF for efficient catalytic activity and removal of heavy metal ions from aqueous solution [J]. *Chemical Communication*, 2016, 52(13): 2831-2834.
- [4] Wang Y, Feng L, Fan W, *et al.* Topology exploration in highly connected rare-earth metal-organic frameworks via continuous hindrance control [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(17): 6967-6975.
- [5] 马蕊英, 孙兆松, 黄新露, 等. 金属有机骨架材料 Cu-BTC 的成型及储甲烷性能研究 [J]. *现代化工*, 2018, 38(12): 135-137, 139.
- [6] Lin Z J, Zheng H Q, Zeng Y N, *et al.* Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122196.
- [7] Fang X, Zong B, Mao S. Metal-organic framework-based sensors for environmental contaminant sensing [J]. *Nanomicro Letters*, 2018, 10(4): 92-110.
- [8] Li B, Wen H M, Yu Y, *et al.* Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation [J]. *Materials Today Nano*, 2018, 2: 21-49.
- [9] Lin R B, Wu H, Li L, *et al.* Boosting ethane/ethylene separation within isoreticular ultramicroporous metal organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(40): 12940-12946.
- [10] Chen L, Zhu D D, Ji G J, *et al.* Efficient adsorption separation of xylene isomers using a facilely fabricated cyclodextrin-based metal-organic framework [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(10): 2898-2905.

(下转第 163 页)

为2%时,复合材料储能模量和玻璃化转变温度分别增加了19.9%和3.4℃;OH-MWCNTs质量分数为4%时分别增加了27.1%和4.8℃。

(3)复合材料的维卡软化点随OH-MWCNTs质量分数的增加而提高,在OH-MWCNTs质量分数为2%和4%时分别提高了3.3℃和5.6℃。

(4)OH-MWCNTs提高了ABS的介电常数,但同时增加了介质损耗因数。

### 参考文献

- [1] De Volder M F L, Tawflick S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes: Present and future commercial applications [J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [2] Deng H, Lin L, Ji M, *et al.* Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials [J]. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(4): 627-655.
- [3] 李前进, 蓝嘉昕, 诸葛祥群, 等. MWNTs/ABS 导电 3D 打印复合耗材的制备及其性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1): 274-279.
- [4] 周亮, 李冬梅, 杨迎. ABS/碳纳米管纳米复合材料的研究进展 [J]. *中国塑料*, 2010, 24(3): 1-10.
- [5] Dul Sithiprumnea, Fambri Luca, Pegoretti Alessandro. Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites [J]. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2018, 8(1): 49-73.
- [6] Jogi B F, Mayur Sawant, Madan Kulkarni, *et al.* Dispersion and performance properties of carbon nanotubes (CNTs) based polymer composites: A review [J]. *J of Encapsulation and Adsorption Sci*, 2012, 2(4): 69-78.
- [7] Mittal G, Dhand V, Rhee K Y, *et al.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites [J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 11-25.
- [8] Yang S Y, Castilleja J R, Barrera E V, *et al.* Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83: 383-388.
- [9] 丁永红, 杨景红, 郭亮. 多壁碳纳米管表面羧基化及其阻燃 ABS 的性能 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(3): 1-6.
- [10] 宋波. 羟基多壁碳纳米管改性 PA6 性能研究 [J]. *塑料科技*, 2017, 45(9): 34-36.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27761—2011 热重分析仪失重和剩余量的试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012-05-01.
- [12] 国家质量技术监督局. GB/T 1633—2000, 热塑性塑料维卡软化温度 (VST) 的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004-04-01.
- [13] 杨海冬, 王德志, 冯浩, 等. 石墨微片/硼粉对环氧树脂体系性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(7): 56-61.
- [14] 宋波. ABS/多层石墨烯纳米复合材料性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 211-212.
- [15] 薛东, 刘芹, 雷文, 等. 动态力学分析方法在塑木复合材料研究中的应用 [J]. *高分子通报*, 2013, (7): 73-76.
- [16] Liang G D, Tjong S C. Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites [J]. *Mater Chem & Phys*, 2006, 100: 132-137.
- [17] 黄安荣, 韦良强, 孙静, 等. 多壁碳纳米管含量对聚丙烯/多壁碳纳米管介电复合材料性能的影响研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 58-61, 66. ■
- [11] FeRey G, Laroche M, Serre C, *et al.* Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$  ( $M = Al^{3+}, Cr^{3+}$ ), MIL-53 [J]. *Chemical Communications*, 2003, (24): 2976.
- [12] Xu Guohai, Zhang Xiaoguang, Guo Peng, *et al.* MnII-based MIL-53 analogues: Synthesis using neutral bridging  $\mu_2$ -ligands and application in liquid-phase adsorption and separation of  $C_6-C_8$  aromatics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 3656-3657.
- [13] Devic T, Horcajada P, Serre C, *et al.* Functionalization in flexible porous solids: effects on the pore opening and the host-guest interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 1127-1136.
- [14] Guillou N, Bourrelly S, Llewellyn P L, *et al.* Location of  $CO_2$  during its uptake by the flexible porous metal organic framework MIL-53 (Fe): A high resolution powder X-ray diffraction study [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 422-429.
- [15] Gordon J, Kazemian H, Rohani S, *et al.* Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 162(6): 36-43.
- [16] Patil D V, Rallapalli P B S, Dangi G P, *et al.* MIL-53(Al): An efficient adsorbent for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(18): 10516-10524.
- [17] Nguyen M T H, Nguyen Q T. Efficient refinement of a metal-organic framework MIL-53(Fe) by UV vis irradiation in aqueous hydrogen peroxide solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 288: 55-59.
- [18] Franck Millange, Nathalie Guillou, Manuela E Medina, *et al.* Selective sorption of organic molecules by the flexible porous hybrid metal organic framework MIL-53 (Fe) controlled by various host-guest interactions [J]. *Chemical Materials*, 2010, 22: 4237-4245.
- [19] He Z, Yang Y, Bai P, *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: Highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 262-272. ■

(上接第159页)