

微波辅助合成法制备金属有机骨架材料 MOF-5 的研究

梁淑君^{1*}, 韩海军², 翟燕¹, 李歆¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西太原 030008; 2. 太原工业学院机械工程系, 山西太原 030008)

摘要:以六水合硝酸锌和对苯二甲酸为原料, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 通过微波辅助合成的方法制备了金属有机骨架 MOF-5 晶体。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热失重(TG)和扫描电子显微镜(SEM)等对晶体的表面形貌、晶体结构及热稳定性等进行了表征。结果佳合成工艺条件: 反应温度为 130℃, 反应时间为 60 min, 微波辐射功率为 100 W, 此时合成的 MOF-5 晶体为规则的立方体结构, 粒径均匀, 大小约在 20~40 μm。反应温度升高或降低均不利于合成规则形态的晶体; 反应时间太短, 晶体产率太低, 延长反应时间对晶体的结构与性能影响不大, 但会使产率提高; 微波辐射功率对晶体的表面形貌、结构和性能有较大影响。

关键词:金属有机骨架; MOF-5; 微波辅助; 合成法

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.033

Preparation of metal-organic framework materials MOF-5 via microwave assisted method

LIANG Shu-jun^{1*}, HAN Hai-jun², ZHAI Yan¹, LI Xin¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: With zinc nitrate hexahydrate and terephthalic acid as raw materials, *N,N*-dimethyl formamide (DMF) as solvent, the metal organic skeleton MOF-5 crystals are prepared by microwave assisted synthesis method. The surface morphology, crystalline structure and thermal stability of the MOF-5 crystals have been characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravity (TG) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the best synthesis conditions are; 130℃ of reaction temperature, 60 minutes of reaction time and 100 W of microwave radiation power. The obtained MOF-5 crystal is a regular cubic structure with uniform crystal grain size. The size is about 20–40 μm. Increasing or reducing reaction temperature is unfavorable to the process of crystal synthesis. When the reaction time is too short, the yield of the crystals is too low. Through prolonging the reaction time results in slightly effect on the structure and performance but leads to an increase the yield of crystals. Microwave radiation power has a great influence on surface morphology, structure and properties of the MOF-5 crystals.

Key words: microwave assisted synthesis; metal organic frameworks; MOF-5

金属有机骨架(MOFs)材料被称为第3代多孔材料中最具代表性的材料之一,是一种含有氧、氮元素的有机配体和过渡金属离子连接而成的周期性多维网状骨架材料,是一种微孔或中孔材料。金属有机骨架 MOF-5 晶体是由 4 个 Zn²⁺ 和 1 个 O²⁻ 形成的无机基团[Zn₄O]⁶⁺, 与 1,4-对苯二甲酸二甲酯以八面体络合成的立体骨架材料^[1-2]。

目前,国内外主要采用溶剂热法合成金属有机骨架材料 MOF-5 晶体,与其相比,微波辅助合成法具有以下优点:加热速度快,只需要传统方法的十分之一甚至是几十分之一的时间就可实现整个加热过程;热能利用率提高,对环境危害小,可以改善劳动条件;反应灵敏度高^[3-4]。但是,目前对于微波法合成 MOF-5 晶体的研究报道还不多。笔者利用微波

辅助合成溶剂热法制备 MOF-5 晶体。

1 实验部分

1.1 实验原料

六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;对苯二甲酸(H₂BDC),分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、氯仿,分析纯,市售;4A 分子筛,天津市福晨化学试剂厂生产。

1.2 实验仪器

微波辅助合成仪, XH-MC-1 型,北京祥鹤科技发展有限公司生产;电子天平, CP213 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司生产;真空干燥箱, DZF-6020 型,上海博迅实业有限公司生产;X 射线衍射仪,

收稿日期: 2016-09-06

基金项目: 山西省高校科技研究开发项目(20121030); 山西省回国留学人员科研资助项目(2012-107); 山西省重点扶持学科建设经费资助

作者简介: 梁淑君(1970-),女,博士,教授,主要研究方向为高分子材料和多孔材料的合成、改性及其复合材料的制备,通讯联系人, lshj7825@163.com。

TD-3700 型, 丹东通达科技有限公司生产; 红外光谱仪, TENSOR27 型, BRUKER 公司生产; 扫描电子显微镜, KYKY3800 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司生产; 热重分析仪, HCT-3 型, 北京恒久科学仪器厂生产; 超声波清洗仪, GVS-10L 型, 深圳市够威科技有限公司生产; 离心机, TGL-16C 型, 上海安亭科学仪器厂生产。

1.3 MOF-5 晶体的制备

1.3.1 溶剂的选择

不同的溶剂及其黏度、介电常数、pH 等变量都会对晶体材料的物化性质产生影响。通常选取溶剂的基本原则是: ①必须使含有金属离子的无机化合物以及有机芳香羧酸配体均能溶于溶剂中, 且溶剂的配位能力远远低于羧酸配体, 避免发生竞争配位; ②合成出来的产物不会溶解于溶剂中; ③溶剂是碱性、非质子的极性溶剂, 可以将有机芳香羧酸配体去质子化; ④溶剂容易从框架孔隙中移除, 形成具有理想孔道结构的多孔材料。因此, 通常会选择有机胺类溶剂, 主要包括 *N*-甲基-2-吡咯酮 (NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N,N*-二乙基甲酰胺 (DEF)、三乙胺 (TEA) 等。笔者选用价格低廉的 DMF。

1.3.2 MOF-5 晶体的合成

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2BDC 的物质的量的比为 4:3, 本研究中, 采用二者比值为 2:1, 增加无机盐的量的目的是为了更充分地利用有机酸。

具体实验操作过程如下: 量取 40 mL 预先经 4A 分子筛除水的 DMF, 加入烧瓶中待用, 再分别称取 2.945 0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.806 0 g H_2BDC 溶于 DMF 中, 用磁力搅拌器搅拌至二者完全溶解, 之后将烧瓶置于微波辅助合成仪内, 设置反应条件进行反应。待反应完毕, 取出烧瓶, 置于空气中自然冷却至室温后将得到的晶体滤出, 用 DMF 冲洗 3 次,

再用丙酮或氯仿清洗 3 次, 最后将晶体在 80°C 真空干燥箱内干燥 4 h, 取出密封保存。

1.4 样品表征

晶体经表面喷金后, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其颗粒形状和形貌; 用广角 X 射线衍射仪 (XRD) 表征晶体的结晶情况, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.540 6 \text{ \AA}$), 在 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$ 范围内读取数据; 用热失重分析仪 (TGA) 对晶体在空气气氛下进行热失重分析, 升温范围为 25 ~ 600°C, 升温速度为 10°C/min; 用红外光谱仪 (FTIR) 对晶体的化学结构进行表征, 测试范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 MOF-5 晶体的影响

合成温度分别为 100°C 和 130°C 下合成晶体的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 晶体大小不一, 且大多数晶体形貌不太规则, 只有部分晶体呈规则的立方体。由图 1(b) 可以看出, 晶体粒径均一且形貌比较规整, 大多数为规则的立方体结构, 粒径在 20 μm 左右。原因是不同合成温度下 BDC 的配位方式有所不同, 在低温条件下, BDC 主要进行单齿型配位, 晶体的形貌主要以低维形态存在; 在高温条件下, BDC 是多齿型配位, 晶体的形貌趋向于高维形态。

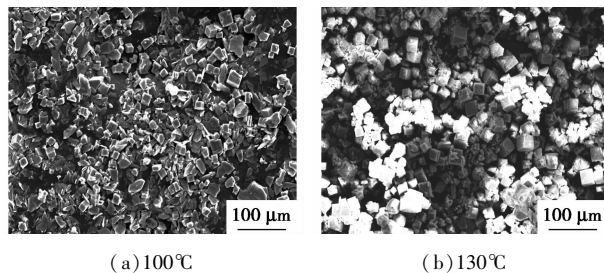


图 1 不同温度下合成 MOF-5 晶体的 SEM 图

(上接第 136 页)

[3] 张仁志, 褚华宁, 韩恩山, 等. 氨氮废水处理技术的发展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2005, 15(3): 91-94.
 [4] 熊英健, 范娟. 三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[J]. 工业水处理, 1998, 18(1): 5-8.
 [5] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 1-9.
 [6] 汪巡, 朱友利, 施永生, 等. 三维电极法处理有机废水的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 39-41.
 [7] 王程远, 胡翔, 李毅, 等. 电化学氧化法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 水处理信息报导, 2008, 39(3): 59-61.
 [8] Arjunan B, Karuppan M. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,

183:1-9.

[9] Wilsenach J, Burke L, Radebe V, et al. Anaerobic ammonium oxidation in the old trickling filters at daspoort wastewater treatment works[J]. Water SA, 2014, 40(1): 81-88.
 [10] 何春, 安太成, 熊亚, 等. 三维电极电化学反应器对有机废水的降解研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 327-332.
 [11] 汪群慧, 张海霞, 马军, 等. 三维电极处理生物难降解有机废水[J]. 现代化工, 2004, 24(10): 56-59.
 [12] 李敏, 郭玉凤, 庞会丛. 三维电极电解法在有机废水处理中的应用[J]. 煤炭与化工, 2004(6): 63-66.
 [13] 岳楠, 周康根, 董舒宇, 等. 次氯酸钠氧化去除废水中氨氮的研究[J]. 应用化工, 2015(4): 602-604.
 [14] 谢芳, 潘涌璋, 叶林顺, 等. 沸石填料电化学反应器处理氨氮污水的研究[J]. 工业水处理, 2015(5): 27-30. ■

MOF-5 晶体的标准 XRD 谱图如图 2 所示^[5-6],不同反应温度下所合成的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 2 和图 3 可以看出,在 100℃ 和 130℃ 合成的晶体特征衍射峰的出峰位置基本相同,且与标准 XRD 谱图的特征衍射峰位置完全一致,说明合成的是标准 MOF-5 晶体。由图 3 还可以看出,100℃ 和 130℃ 下所合成的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图在 $2\theta = 13.7^\circ$ 处特征峰强度有一些差异,其中 100℃ 下合成晶体在该处的特征峰强度比较弱,说明该晶面的结构不够完整,这与图 1 中的晶体形貌一致,由于晶面的缺失,未能形成规整的立方体结构。而 130℃ 下所合成的晶体的 XRD 谱图则与标准谱图基本一致。

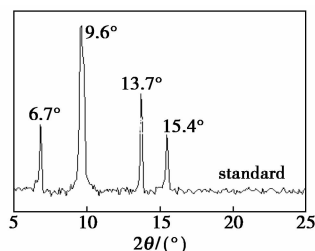
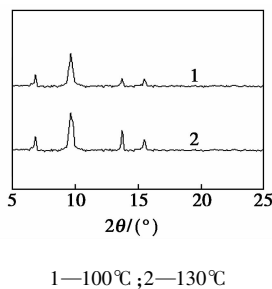


图 2 MOF-5 晶体的标准 XRD 图谱



1—100℃;2—130℃

图 3 不同反应温度下所合成 MOF-5 晶体的 XRD 谱图

2.2 辐射功率对 MOF-5 晶体的影响

不同辐射功率下所合成 MOF-5 晶体的 SEM 图如图 4 所示。

由图 4 可以看出,辐射功率为 100 W 和 600 W 时,MOF-5 晶体大多数为规则的立方体结构,颗粒粒径分布均匀;当辐射功率达到 900 W 时,所合成的 MOF-5 晶体形貌不够规则,且颗粒尺寸也不够均匀。由此可知,微波辐射功率的增强不利于 MOF-5 晶体的规则生长和合成。

不同辐射功率下所合成 MOF-5 晶体的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,辐射功率为 100 W 和 600 W 时,合成的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图与标准谱图基本一致,在 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 9.6° 、 13.7° 和

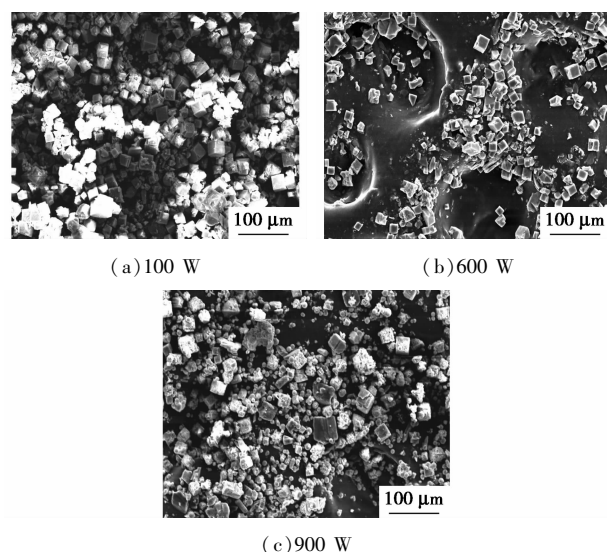
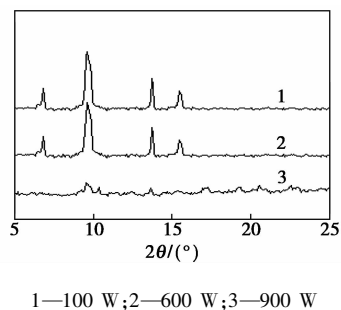


图 4 不同辐射功率下所合成 MOF-5 晶体的 SEM 图
 15.4° 位置分别出现了特征衍射峰,且没有分裂峰。当辐射功率达到 900 W 时,晶体的 XRD 谱图出现异常,与标准谱图完全不同。原因是随着辐射功率的增强,由于升温速率过快,使得晶核不能形成或形成不完全,进而影响到晶体的后期生长。另外还发现,当辐射功率为 50 W 时没有晶体形成。这是因为晶体的生长需要一个过程,在较低的辐射功率下,升温速率过低,不能满足晶体生长所需要的条件。



1—100 W;2—600 W;3—900 W

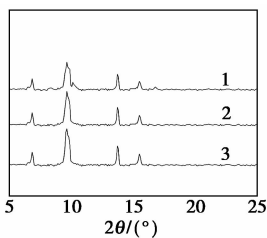
图 5 不同辐射功率下所合成 MOF-5 晶体的 XRD 谱图

2.3 反应时间对 MOF-5 晶体的影响

不同反应时间所合成的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图如图 6 所示。

由图 6 可知,反应时间为 30 min 合成晶体的特征衍射峰与 MOF-5 晶体的标准 XRD 谱图有细微差异,除了标准谱图的衍射峰外,在 $2\theta = 8.3^\circ$ 、 10.1° 和 16.7° 的位置上也出现了几个小的衍射峰,这几个衍射峰随着反应时间的延长逐渐减弱,直至消失。当反应时间达到 45 min 以上时,晶体的衍射峰与标准谱图的衍射峰位置完全一致。根据科塞尔-斯特兰斯基法则,新的晶面在已形成的晶面上层层沉淀,一般情况下,晶面的生长并非是一层一层地有顺序地

堆积,而是一层尚未生长完,新的一层便开始生长。在晶体未生长完全之前,晶体的表面便不会平坦,呈阶梯、螺旋或其他状态。晶体的生长期满后,晶形变得完整,颗粒形貌和大小也不再发生明显变化。

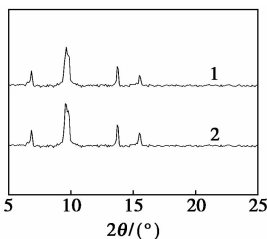


1—30 min; 2—45 min; 3—60 min

图 6 不同反应时间下 MOF-5 晶体的 XRD 谱图

2.4 纯化方式对 MOF-5 晶体的影响

不同纯化方式处理所得到的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图如图 7 所示。

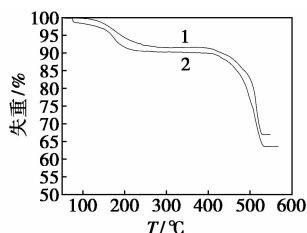


1—丙酮; 2—氯仿

图 7 不同纯化方式处理所得 MOF-5 晶体的 XRD 谱图

由图 7 可知,使用丙酮与氯仿纯化以后的 MOF-5 晶体的 XRD 谱图与标准 MOF-5 晶体的谱图完全吻合,没有其他杂峰出现,可见丙酮与氯仿都可以作为 MOF-5 晶体纯化处理的合适溶剂。相比之下,氯仿是高挥发性有机溶剂,一方面其能置换出残留在晶体孔道中的溶剂;另一方面氯仿比丙酮更易挥发,更容易在加热干燥的过程中从晶体孔道中脱除出来。

不同纯化方式处理所得 MOF-5 晶体的热重曲线和分析数据分别如图 8 和表 1 所示。



1—氯仿; 2—丙酮

图 8 不同纯化方式处理所得到的 MOF-5 晶体的热重分析图

表 1 不同纯化方式处理所得 MOF-5 晶体的热重分析数据

纯化用溶剂	起始分解温度 $T_0/^\circ\text{C}$	完全分解温度 $T_{100}/^\circ\text{C}$
丙酮	389.5	537.4
氯仿	381.3	531.4

由图 8 可以看出,MOF-5 晶体有 2 个失重过程:第 1 阶段在 100 ~ 250°C 之间,主要由晶体孔道中残留的溶剂客体分子和水的失重引起;第 2 阶段在 380 ~ 540°C 之间,是由于晶体骨架结构的分解所造成的。结果表明,样品的纯化处理方式对其热稳定性的影响不大。

3 结论

(1) 在 100°C 和 130°C 条件下,利用微波辅助法均可以合成 MOF-5 晶体,但相比而言,130°C 时合成的晶体形貌规整程度、粒径均匀度及晶体的完善程度更好。此时晶体大多数为规则的立方体结构,颗粒大小在 20 μm 左右,XRD 表征结果显示为标准的 MOF-5 晶体。

(2) 微波辐射功率为 100 W 和 600 W 时,合成的晶体具有较规则的表面形貌和完善的晶体结构,辐射功率增大到 900 W 时则不利于 MOF-5 晶体的规则生长和合成。

(3) 反应时间达到 45 min 以上时,合成的晶体结构比较完善。

参考文献

- [1] 赵祯霞. 金属有机骨架 MOF-5 膜的制备及其 CO₂ 气体渗透分离性能[D]. 广州:华南理工大学,2009.
- [2] 符瞰,黄思思,赵祯霞. MOFs 材料合成及其对有机气体吸附研究进展[J]. 化工新型材料,2013,41(8):4-6.
- [3] 李芳良,李月珍,沈兰平. 微波技术在化学中的应用新进展[J]. 广西化学,2004,11(2):121-126.
- [4] 于辉,翟庆洲. 微波技术在分子筛材料合成中的应用[J]. 硅酸盐通报,2007,26(6):1141-1145.
- [5] Hafizovic J, Bjørgeren M, Olsbye U, et al. The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities[J]. Journal of the American Chemical Society,2007,129(12):3612-3620.
- [6] 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(2):105-114. ■