

以 TMAOH 为添加剂制备高孔隙率纳米 MIL-101(Cr)

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.05.003

赵田^{1,2} 董茗^{1,2}

李知函^{1,2} 赖登旺^{1,2}

夏勇^{1,2} 孙翱魁^{1,2}

王春花^{1,2}

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

2. 湖南工业大学

先进包装材料与技术湖南省

重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要:为改进纳米 MIL-101(Cr) 的制备方法,采用水热合成法和改进的溶剂置换法,并在反应过程中添加四甲基氢氧化铵(TMAOH),制备得到粒径均一、孔隙率较高的纳米 MIL-101(Cr),并通过粉末 X 射线衍射(PXRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)、CHN 元素分析以及 N₂ 吸附脱附实验,对纳米 MIL-101(Cr) 进行了表征。实验结果表明:采用改进后的溶剂置换法洗涤产物,大大地缩短了后处理时间;当 TMAOH 的添加量为 1 mmol,可制备得到粒径约为 93 nm、BET 比表面积约为 3 500 m²/g 的纳米 MIL-101(Cr);经 PXRD、SEM、TG、CHN 元素分析以及 N₂ 吸附脱附实验可知产物不仅纯度高,而且具有极高的孔隙率。此方法可以简单、高效地制备纳米 MIL-101(Cr),从而拓宽其应用范围。

关键词:四甲基氢氧化铵;高孔隙率;纳米 MIL-101(Cr);金属有机框架材料

中图分类号:O611.4;TB383

文献标志码:A

文章编号:1674-7100(2018)05-0013-07

1 研究背景

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料,也称多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs),前身名称为配位聚合物(coordination polymers),是一类非常有前景的新型结晶微孔材料^[1]。MOFs 材料最显著的应用特征是具有超高的孔隙率和惊人的内比表面积^[2]。这个特征在其功能应用上起着至关重要的作用,比如气体储存和分离^[3]、传感^[4]、质子传导^[5]以及药物运输^[6]等。而且,通过不同的有机配体连接不同的金属离子或金属离子团簇,还可以使 MOFs 材料拥有不同的功能性质,如磁性、手性、荧光特性、非线性光学特性等^[7]。

纳米 MIL-101(Cr) 是目前被广泛研究一种 MOFs 材料^[8],它是基于铬-对苯二甲酸的三维多孔材料,

其化学式为 $[\text{Cr}_3(\text{O})\text{X}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (bdc 为对苯二甲酸, X 为 OH⁻ 或 F⁻)^[9-10]。它的结构类似于增强的 MTN 沸石拓扑结构。纳米 MIL-101(Cr) 拥有两种不同类型的内笼,如图 1 所示。由图可知,对苯二甲酸配体与三核 {Cr₃O} 建构单元之间的桥接,较小的内笼含有五边形窗口,较大的内笼则兼有五边形和六边形的窗口。内笼中的黄球代表了介孔的体积大小,大小内笼的直径分别是 29 Å 和 34 Å,孔径窗口直径可达 16 Å,具有极高的比表面积, BET 比表面积达到了 4 000 m²/g^[8]。纳米 MIL-101(Cr) 的终端具有由水分子连接八面体的 Cr(III) 构筑基元,这些水分子在高真空条件下可去除,从而形成了潜在的 Lewis 酸位点^[11]。纳米 MIL-101(Cr) 及其配体修饰的衍生物,对水表现出显著的稳定性,这一特征使其能应用于潮湿或有水的环境中^[11]。

收稿日期:2018-06-28

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ3122),湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(17B070)

作者简介:赵田(1985-),男,湖南衡阳人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事无机纳米材料和金属有机框架材料方面的研究, E-mail: tian_zhao@hut.edu.cn

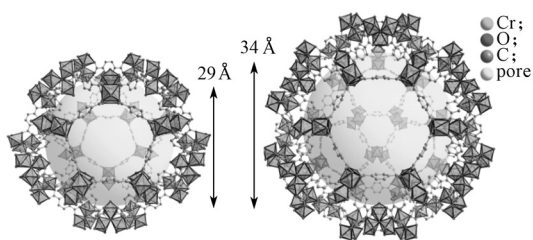


图1 MIL-101(Cr)的建构单元结构

Fig. 1 Building blocks for MIL-101(Cr)

纳米 MIL-101(Cr), 既拥有传统 MIL-101(Cr) 大尺寸的性质, 也有着小尺寸纳米材料所特有的物理化学性质。因此, 与传统纳米 MIL-101(Cr) 相比, 纳米 MIL-101(Cr) 具备更优越的性能^[12]。S. Wuttke 等^[13]报道了以脂质双分子层包覆纳米 MIL-101(Cr) 而制得的一种新型的纳米载体复合材料, 有望将其用于人体的载药系统。Ó. Iglesia 等^[14]报道了纳米 MIL-101(Cr) 与聚酰亚胺制备得到混合基质膜, 可将其作为酯化反应的膜反应器。

目前, 国内外传统制备纳米 MIL-101(Cr) 的方法多采用微波辅助法^[15-16], 但是这种方法制备纳米 MIL-101(Cr) 时需要特殊的微波反应仪和配套的水热反应釜, 且无法规模化制备纳米 MIL-101(Cr), 限制了纳米 MIL-101(Cr) 的应用范围。另一种制备方法, 是通过加入添加剂来控制 MOFs 的合成。Jiang D. M. 等^[17]发现, 通过在反应中添加不同的一元羧酸, 可以制备得到粒径为 4~12 nm、19~84 nm 不等的纳米 MIL-101(Cr)。Zhao P. P. 等^[18]发现, 以较小粒径的纳米 MIL-101(Cr) 作为晶种, 可简单方便地制备粒径在 100 nm 左右的纳米 MIL-101(Cr), 这种如同“火种传递”般的合成方法为科学家们提供了更多的选择。Ren J. W. 等^[19]通过改变反应物的配比, 制备得到粒径为 100~150 nm 的纳米 MIL-101(Cr) 颗粒。

在传统的制备方法中, 制备纳米 MIL-101(Cr) 还需经过复杂的洗涤过程: 需用二甲基甲酰胺在 80 °C 的条件下搅拌洗涤 6 h, 再用乙醇在 60 °C 的条件下搅拌洗涤 12 h 以上, 然后用配置好的 0.1 mol/L 的 NH_4F 水溶液在 80 °C 的条件下搅拌洗涤 12 h, 最后所得的产物用去离子水漂洗 3 次以上以去除残留的 NH_4F 。这样复杂的处理过程一般需要 3~4 d 才能完成, 且需要用到加热装置。本课题组采用改进的溶剂置换法, 只需使用二甲基甲酰胺和乙醇两种溶剂, 在常温下搅拌即可, 且 2d 左右便可完成整个洗涤过程, 简化了处理过程, 提高了合成效率。并且, 以乙

酸作为添加剂, 制备得到重复性好、粒径均一且孔隙率高的纳米 MIL-101(Cr)^[20]。但是, 制备过程中需要使用大量的有机羧酸作为添加剂, 其添加剂的物质的量甚至是反应物的 20 倍, 这样过多地使用添加剂并不利于环境保护。因此, 本课题组进一步改进制备方法, 通过在 MIL-101(Cr) 水热体系中加入少量四甲基氢氧化铵 (tetramethylammonium hydroxide, TMAOH) 的方法, 以改进纳米 MIL-101(Cr) 的合成, 使其制备过程更绿色环保。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: 九水合硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 分析纯; 对苯二甲酸 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$), 分析纯; 四甲基氢氧化铵 ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$), 分析纯; N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-Dimethylformamide, DMF), 分析纯; 乙醇, 分析纯。以上试剂均购自于国药集团化学试剂有限公司。

仪器: 粉末 X 射线衍射仪 (powder X-ray diffraction, PXRD), Ultima IV 型, 日本理学公司; 物理吸附仪, NOVA 4200e 型, 美国康塔公司; 热重分析仪 (thermogravimetric analysis, TG), TGA/DSC1/1100SF 型, 瑞士梅特勒公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), Nova NanoSEM230 型, 美国 FEI 公司; 元素分析仪, Perkin-Elmer Series 2 Elemental Analyser 2400 型, 德国珀金埃尔默公司。

2.2 实验内容

2.2.1 样品的制备

根据 TMAOH 的添加量将样品分别命名为 TMAOH-0、TMAOH-0.5、TMAOH-1、TMAOH-1.5 和 TMAOH-2, 并按照表 1 的配方制备。

表 1 样品制备配方表

Table 1 Sample preparation formula

样品编号	TMAOH/ mmol	离子水 / mL	九水合硝酸铬 / mmol	对苯二甲酸 / mmol
TMAOH-0	0	5	1	1
TMAOH-0.5	0.5	5	1	1
TMAOH-1	1.0	5	1	1
TMAOH-1.5	1.5	5	1	1
TMAOH-2	2.0	5	1	1

根据配方表, 分别在 20 mL 的反应釜中加入去离子水、九水合硝酸铬、对苯二甲酸以及 TMAOH, 在 220 °C 下反应 8 h; 反应结束后, 待其自然冷却,

用二甲基甲酰胺洗涤两次(第1次1 h, 第2次16 h), 再用乙醇洗涤两次(第1次1 h, 第2次16 h), 随后在真空干燥箱中, 120 ℃的条件下干燥2 h后待用。

2.2.2 检测与表征

1) 采用物理吸附仪对样品的比表面积、孔容、孔径进行测定, 所有样品在测试之前进行同样的预处理, 即在120 ℃下真空干燥2 h。测试的压力范围为10.132 5~101.325 kPa, 测试在液氮条件下进行。

2) 采用粉末X射线衍射仪对样品进行测试, Cu靶, K_{α} 辐射($\lambda=1.541\ 82\ \text{nm}$)光源, 工作电压为30 kV, 测试范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 测试时间为2 h。

3) 采用热重分析仪对样品的热稳定性进行测试, 测试温度为25~600 ℃, 升温速率为10 ℃/min。

4) 采用扫描电子显微镜对样品的微观形态进行表征, 样品置于导电胶上, 并进行喷金处理。

5) 采用元素分析仪对样品的CHN元素进行分析, 测试前将样品放置于真空干燥箱(压力为1 200 Pa, 温度为120 ℃)中干燥2 h。

3 结果与讨论

3.1 样品产率及物理性能分析

通过改变添加剂TMAOH的添加量考察TMAOH对纳米MIL-101(Cr)产物性能和形貌的影响。各个样品的产率、粒径、BET比表面积 S_{BET} 、Langmuir比表面积 S_{Langmuir} 和孔容 V_{pore} 的测定结果见表2。

表2 各样品的产率、粒径、BET比表面积、Langmuir比表面积及孔容

Table 2 Yield, particle size, surface area and pore volume of samples

样品编号	产率/ % ^a	粒径/ nm ^b	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^c	$S_{\text{Langmuir}}/$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}}/$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) ^d
TMAOH-0	62.8	387 (28)	2 804	4 056	1.92
TMAOH-0.5	58.6	150 (16)	3 126	4 325	1.96
TMAOH-1	52.3	93 (10)	3 552	4 902	2.38
TMAOH-1.5	38.1	155 (17)	2 647	3 746	1.69
TMAOH-2	10.5		1 698	2 346	1.32

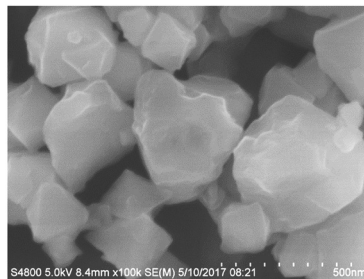
注: a表示TMAOH当量与Cr和 H_2bdc 相同, 其物质的量之比为1:1:1; b表示用高斯模型统计的平均粒径, 括号中数值为标准偏差; c表示该值的相对压力取值范围为0.05~0.20, 由氮气吸附测试得出, 误差为 $51\ \text{m}^2/\text{g}$; d表示在77 K下, V_{pore} 由氮气吸附曲线算出(相对压力为0.97)。

由表2可知, 在纳米MIL-101(Cr)的合成过程中加入不同量的TMAOH对其产物影响很大。

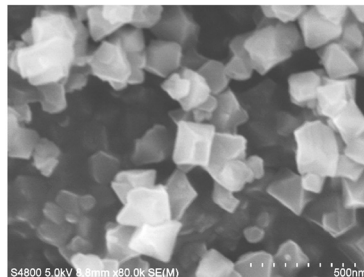
1) 随着TMAOH添加量的增加, 样品的产率呈明显的下降趋势, 其原因在于初始反应体系的pH值

对纳米MIL-101(Cr)的产率影响较大。前期研究发现, 纳米MIL-101(Cr)的耐酸性极佳, 在反应体系中加入适量的酸作为调节剂可以在一定程度上增大纳米MIL-101(Cr)的产率^[8]。纳米而MIL-101(Cr)的耐碱性相对较差, 因此, 当反应体系pH值过高时, 其产率下降, 尤其是当TMAOH的添加量增加到2.0 mmol时, 其产率只有10%左右。

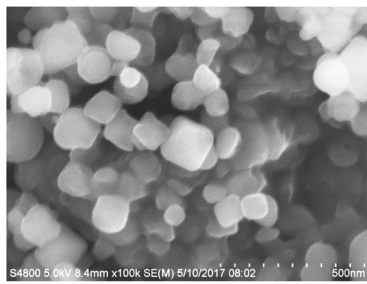
2) 样品的粒径呈先下降后上升的趋势, 当TMAOH添加量为1 mmol时, 产物粒径最小。通过图2, 3可以发现, 不同TMAOH添加量对纳米MIL-101(Cr)产物粒径的影响也很大。在不添加TMAOH的情况下, 得到的纳米MIL-101(Cr)颗粒的平均粒径约为387 nm, 而当TMAOH的添加量增加到1 mmol时, 其平均粒径只有93 nm, 且分布较为均一。这表明, 在TMAOH添加量为1 mmol时, 可以得到分散均一纳米MIL-101(Cr), TMAOH起到了改善纳米MIL-101(Cr)品质的作用。但是, 当进一步增大TMAOH的量并不能减小纳米MIL-101(Cr)的粒径, 也不能改善纳米MIL-101(Cr)产物的品质。通过SEM图可知, TMAOH-1.5和TMAOH-2的颗粒变得十分不规则, TMAOH-1.5的样品颗粒很多都粘结在一起, 而TMAOH-2的颗粒呈现出很多极小的不规则碎粒, 甚至于无法从SEM图片中统计出其平均粒径(见图3)。这是由于纳米MIL-101(Cr)对碱性物质较为敏感, 当TMAOH的添加量较高时, 会使部分纳米MIL-101(Cr)的结构坍塌, 颗粒溶解为不规则的小颗粒, 因而形成了副产物。



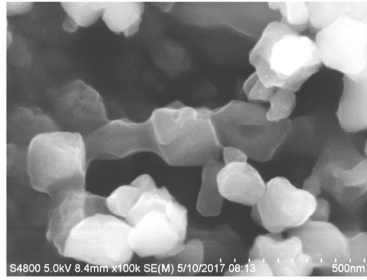
a) TMAOH-0



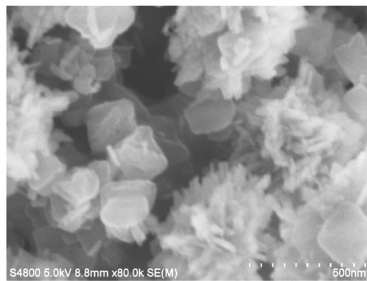
b) TMAOH-0.5



c) TMAOH-1



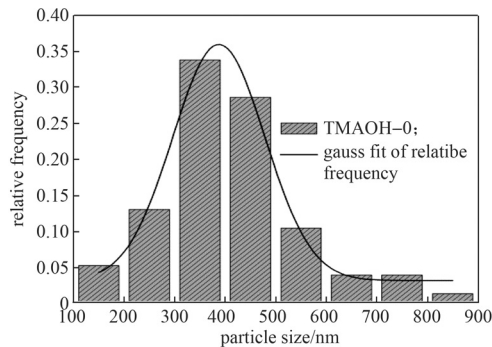
d) TMAOH-1.5



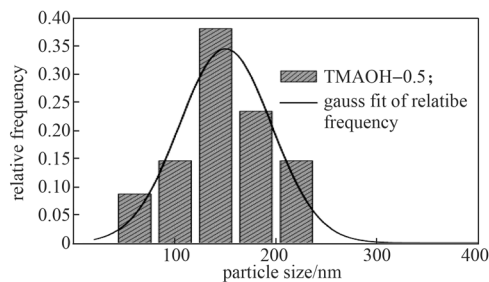
e) TMAOH-2

图2 各样品的SEM图

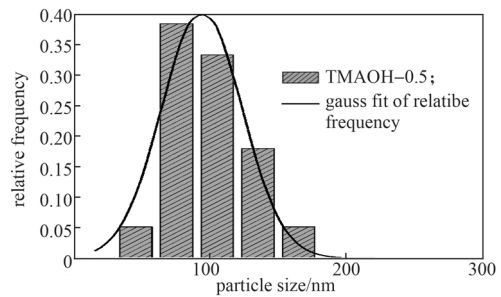
Fig. 2 The SEM images of samples



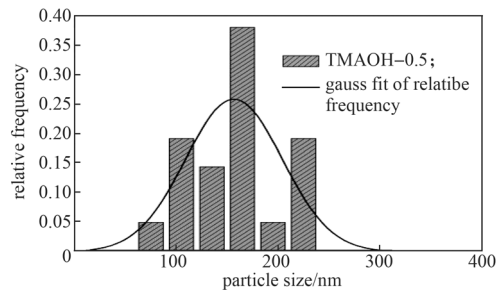
a) TMAOH-0



b) TMAOH-0.5



c) TMAOH-1

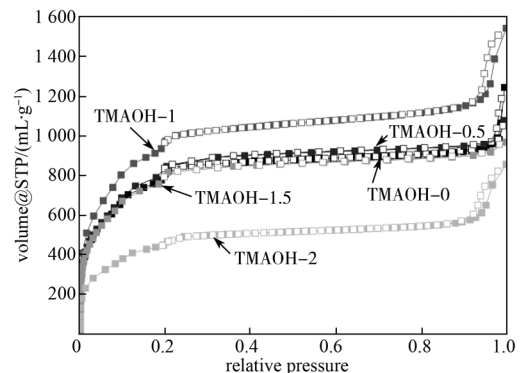


d) TMAOH-1.5

图3 样品 TMAOH-0、TMAOH-0.5、TMAOH-1、TMAOH-1.5 的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of TMAOH-0, TMAOH-0.5, TMAOH-1 and TMAOH-1.5

3) 根据图4中样品的 N_2 吸附脱附曲线,可计算出每个样品的BET比表面积。

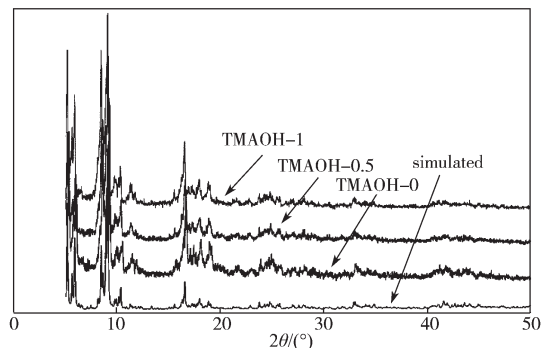
图4 各样品的 N_2 吸附脱附曲线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of samples

通过计算,样品TMAOH-0、TMAOH-0.5和TMAOH-1的BET比表面积分别是2 804, 3 126, 3 552 m^2/g (见表3)。这说明添加一定量的TMAOH,可增加纳米MIL-101(Cr)的BET比表面积,即孔隙率增大;而TMAOH-1.5的BET比表面积只有2 647 m^2/g ,TMAOH-2的BET比表面积甚至下降到1 698 m^2/g ,由此可知,过多的添加TMAOH并不能进一步增加纳米MIL-101(Cr)的BET比表面积。

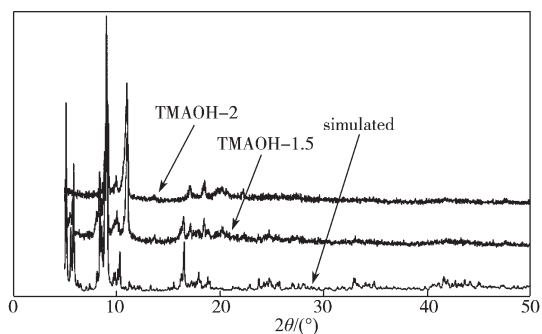
因此, 当 TMAOH 的添加量为 1 mmol 时, 所制备得到的纳米 MIL-101(Cr) 的 BET 比表面积最高, 且只比目前已报道的拥有最高孔隙率的纳米 MIL-101(Cr) 低 10% 左右^[9]。

3.2 样品 PXRD 表征分析

对所有的样品都进行 PXRD 表征测试, 并将结果与纳米 MIL-101(Cr) 的标准图谱进行比较, 如图 5 所示。



a) TMAOH-0、TMAOH-0.5、TMAOH-1 与标准图谱



b) TMAOH-1.5、TMAOH-2 与标准图谱

图 5 各样品的 PXRD 图谱与 MIL-101(Cr) 标准图谱的对比

Fig. 5 The comparison of PXRD patterns of samples and MIL-101(Cr)

由图 5 可知: 1) TMAOH-0、TMAOH-0.5 和 TMAOH-1 的 PXRD 图谱与纳米 MIL-101(Cr) 的标准图谱的拟合度极高, 表明这 3 个样品的成分为纳米 MIL-101(Cr)。2) TMAOH-1.5 和 TMAOH-2 的 PXRD 图谱与纳米 MIL-101(Cr) 的标准图谱有所不同。TMAOH-1.5 在低角度 ($\theta < 7^\circ$) 范围, PXRD 峰值大幅减小, 而且在 $2\theta = 11^\circ$ 的位置出现了新的强峰, 说明 TMAOH-1.5 除了含有纳米 MIL-101(Cr) 之外还生成了其他副产物, 这也是其孔隙率大幅降低的原因 (BET 比表面积只有 $2\,647\text{ m}^2/\text{g}$) ; TMAOH-2 的 PXRD 图谱与纳米 MIL-101(Cr) 的标准图谱的差异更加明显, 这说明高浓度的 TMAOH 会产生更

多副产物, 因此其孔隙率最低 (BET 比表面积仅有 $1\,698\text{ m}^2/\text{g}$)。这些新出现的峰, 可能是纳米 MIL-101(Cr) 因高浓度的 TMAOH 影响而分解产生的结构坍塌物质, 因而 TMAOH-2 颗粒较小, 比表面积也很低。

3.3 样品纯度分析

采用 CHN 元素分析来测试纳米 MIL-101(Cr) 的纯度, 通过其他实验的分析结果, 选取 TMAOH-1 进行 CHN 元素分析测试, 测试结果如表 3 所示。

表 3 TMAOH-1 元素分析结果

Table 3 Elemental analysis of sample TMAOH-1

C		H		N	
理论值	实际值	理论值	实际值	理论值	实际值
38.26	38.92	2.81	3.02	0	0

由表 3 可知, 样品 TMAOH-1 中所测得各元素实际值与理论值十分接近, 表明采用该方法合成的纳米 MIL-101(Cr) 的纯度较高。

3.4 样品 TG 图谱分析

图 6 为各样品的 TG 曲线。由图可知, 所有样品的 TG 曲线变化趋势基本相同, 在升温过程中都有明显的 3 个阶段。第一个阶段 (温度为 $20\sim 120^\circ\text{C}$) 中易脱除的微量水 (其含量大约在 $5\%\sim 10\%$) 被除去; 第二个阶段 (温度为 $120\sim 300^\circ\text{C}$) 中所有的 TG 曲线表现较为平稳, 此时纳米 MIL-101(Cr) 的结构基本没有变化; 第三阶段 (温度大于 300°C) 中骨架连接体 (对苯二甲酸根) 被脱除, 骨架坍塌, 最终变成氧化铬。总体来说, 该方法合成的纳米 MIL-101(Cr) 与之前文献报道的纳米 MIL-101(Cr) 在热稳定性方面是一致的。

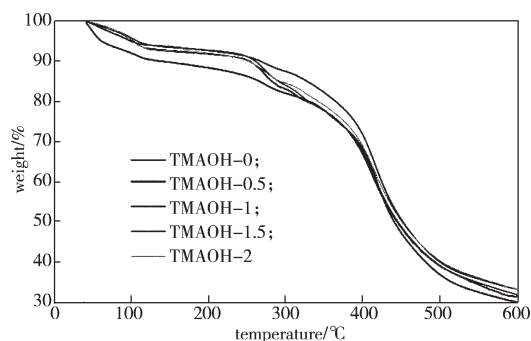


图 6 各样品的 TG 曲线

Fig. 6 The TG curves of samples

4 结语

采用溶剂热法, 加入 TMAOH 作为添加剂可以一

步合成粒径均一、孔隙率较高的纳米 MIL-101(Cr)。考察了不同 TMAOH 添加量对纳米 MIL-101(Cr) 产物形貌、产率以及孔隙率的影响,得到了纳米 MIL-101(Cr) 的最优合成条件,即当 TMAOH 添加量为 1 mmol 时,所制备得到的纳米 MIL-101(Cr) 平均粒径约为 93 nm,且具有相当高的孔隙率和较高的产率。这种新型简便的纳米 MIL-101(Cr) 制备方法,可为拓展纳米 MIL-101(Cr) 的应用打下基础。

参考文献:

- [1] MEEK S T, GREATHOUSE J A, ALLENDORF M D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2): 249-267.
- [2] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2010, 329: 424-428.
- [3] MURRAR L J, DINC M, LONG J R. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1294-1314.
- [4] YANAI N, KITAYAMA K, HIJIKATA Y, et al. Gas Detection by Structural Variations of Fluorescent Guest Molecules in a Flexible Porous Coordination Polymer[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 787-793.
- [5] YAMADA T, OTSUBO K, MAKIRYA R, et al. Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6655-6669.
- [6] DELLA R J, LIU D M, LIN W B. Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(10): 957-968.
- [7] MA L Q, ABNEY C, LIN W B. Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1248-1256.
- [8] 赵田,董茗,赵熠,等. 纳米金属: 有机框架材料的制备及应用[J]. *化学进展*, 2017, 29(10): 1252-1259.
ZHAO Tian, DONG Ming, ZHAO Yi, et al. Preparation and Application of Nano-Sized Metal Organic Frameworks[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(10): 1252-1259.
- [9] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIÉKS C, SERRE C, et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area[J]. *Science*, 2005, 309: 2040-2042.
- [10] 赵田,夏勇,李知函,等. 金属有机框架复合材料的制备及其性能研究[J]. *包装学报*, 2018, 10(2): 36-42.
ZHAO Tian, XIA Yong, LI Zhihan, et al. Preparation and Characterization of Metal Organic Framework Material Composite [J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(2): 36-42.
- [11] KHUTIA A, RAMMELBERG H, SCHMIDT T, et al. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25: 790-798.
- [12] CARNÉ A, CARBONEL C, IMAZ I, et al. Nanoscale Metal-Organic Materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 291-305.
- [13] WUTTKE S, BRAIG S, PREIB T, et al. MOF Nanoparticles Coated by Lipid Bilayers and Their Uptake by Cancer Cells[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(81): 15752-15755.
- [14] IGLESIA Ó, SORRIBAS S, ALMENDRO E, et al. Metal-Organic Framework MIL-101(Cr) Based Mixed Matrix Membranes for Esterification of Ethanol and Acetic Acid in a Membrane Reactor[J]. *Renewable Energy*, 2016, 88: 1219.
- [15] KHAN N A, KANG I J, SEOK H Y, et al. Facile Synthesis of Nano-Sized Metal-Organic Frameworks, Chromium-Benzenedicarboxylate, MIL-101[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166: 1152-1157.
- [16] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 121-124.
- [17] JIANG D M, BURROWS A D, EDLER K J. Size-Controlled Synthesis of MIL-101(Cr) Nanoparticles with Enhanced Selectivity for CO₂ Over N₂[J]. *Crystengcomm*, 2011, 13(23): 6916-6919.
- [18] ZHAO P P, CAO N, LUO W, et al. Nanoscale MIL-101 Supported RhNi Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(23): 12468-12475.
- [19] REN J W, MUSYOKA N M, LANGMI H W, et al. Modulated Synthesis of Chromium-Based Metal-Organic Framework (MIL-101) with Enhanced Hydrogen Uptake[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(23): 12018-12023.

[20] ZHAO T, YANG L, FENG P Y, et al. Facile Synthesis of Nano-Sized MIL-101(Cr) with the Addition of Acetic

Acid[J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 471: 440-445.

Facile Synthesis of High Porous Nano-MIL-101 (Cr) with the Addition of TMAOH

ZHAO Tian^{1,2}, DONG Ming^{1,2}, LI Zhihan^{1,2}, LAI Dengwang^{1,2}, XIA Yong^{1,2},
SUN Aokui^{1,2}, WANG Chunhua^{1,2}

(1. School of Packaging and Materials Engineering , Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University
of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to improve the preparation method, nano-sized MIL-101(Cr) was synthesized with the addition of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) through hydrothermal method and improved solvent replacement method. The obtained nano-MIL-101 (Cr) was of uniform particle size and high porosity. The synthesized MIL-101(Cr) was characterized by PXRD、SEM、TG、CHN and N₂ adsorption measurements. The results revealed that the improved solvent replacement method greatly shortened the post-treatment time. When the TMAOH was added with an amount of 1 mmol, the nano-MIL-101 (Cr) with a particle diameter about 93 nm and a BET surface area about 3 500 m² /g could be prepared. PXRD, SEM, TG, CHN elemental analysis and N₂ adsorption desorption experiments showed that the product was not only of great purity, but also of very high porosity. The new method could be used to prepare nano-MIL-101 (Cr) in a simple and efficient way to expand its application prospect.

Keywords: tetramethylammonium hydroxide; high porosity; nano-MIL-101(Cr) ; metal-organic frameworks