

微-介孔分级结构 MIL-101(Cr) 的制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.006

赵田 朱和鑫

邹敏敏 汤松凡

宋丽娟

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘要: 为简化合成工艺、降低样品损耗,以丙酸作为添加剂,通过改变丙酸与九水硝酸铬浓度比,合成含有微-介孔分级结构的 MIL-101(Cr)。利用 X 射线衍射仪、全自动比表面及孔隙度分析仪及扫描电子显微镜等表征手段对不同浓度比的 MIL-101(Cr) 的粒径、BET 比表面积、孔体积、N₂ 吸附性能和微观结构进行研究。结果表明:选择适量的丙酸可以合成含有微-介孔分级结构的 MIL-101(Cr),其具有更强的吸附性能。在该反应体系中,丙酸的浓度可以改变 MIL-101(Cr) 的结构,且合成方式简易方便,为拓展 MIL-101(Cr) 的应用提供可行的方案。

关键词: MIL-101(Cr); 丙酸; 微-介孔分级结构; 吸附性能

中图分类号: TG174.4; TB37 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)01-0041-07

引文格式: 赵田,朱和鑫,邹敏敏,等.微-介孔分级结构 MIL-101(Cr) 的制备及其性能 [J].包装学报,2021,13(1):41-47.

1 研究背景

金属-有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 是由金属离子或金属离子簇与有机配体配位组成的二维或三维的多孔晶体材料^[1-2]。MOFs 具有高孔隙率和良好的化学稳定性,以及大比表面积的结构特性^[3],因此其比其它多孔材料具有更广泛的应用前景,如均相催化和多相催化^[4-5]、气体传感器^[6]、医学成像^[7]、药物输送^[8]、电子储能^[9]、物质捕获^[10]和物质分离^[11]等。

MIL-101(Cr) 是一种经典的铬基 MOF,与大部分的 MOFs 材料相比,具有良好的水稳定性^[12]。MIL-101(Cr) 在吸附领域中受到了广泛的关注。研究人员最初从研究气体的吸附开始,如 MIL-101(Cr) 对

H₂^[13]、H₂S^[14]、CO₂^[15] 等气体的吸附,直到近些年,才逐渐研究 MIL-101(Cr) 对甲苯^[16]、有机染料^[17-18]、重金属离子^[19] 等污染物的吸附。但 MIL-101(Cr) 的孔径较小 (小于 2 nm),因而其在大分子负载领域的应用受到限制。

鉴于此,研究人员提出合成具有分级结构的 MIL-101(Cr),该结构不但可以使 MIL-101(Cr) 具有原来材料的优异性能,还使其具有比一般的微孔 MIL-101(Cr) 更强的吸附性能。但由于 MIL-101(Cr) 特有的高稳定性,其制备难度较大,因此有关分级结构 MIL-101(Cr) 合成方法的报道较少。

本课题组在先前的研究^[20]中,以苯基膦酸 (phenylphosphonic acid, PPOA) 为调节剂,采用水热法合成了具有稳定分级结构的 MIL-101(Cr)。苯基

收稿日期: 2020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51802094); 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目 (18B294); 湖湘青年科技创新人才资助项目 (2018RS3084)

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

磷酸的存在会造成 MIL-101(Cr) 的结构缺陷并产生更大的介孔, 因而合成的 MIL-101(Cr) 有宽 4~10 nm 的介孔, 且具有良好的微-介孔分级结构。但实验过程中会用到剧毒性的氢氟酸, 难免对研究人员和环境造成危害。后续研究^[21-23]发现, 适宜浓度的乙酸可以代替剧毒性的氢氟酸合成纳米级别 MIL-101(Cr)。在该反应体系中, 当 Cr^{3+} 与乙酸的物质的量比为 1:12 时, 可以得到部分含有微-介孔分级结构的 MIL-101(Cr)。但此方法的乙酸用量过高, 易造成药品的浪费。因此, 本研究选取性质与乙酸类似的丙酸 (propanoic acid) 作为添加剂, 用少量的丙酸来实现分级结构 MIL-101(Cr) 的合成, 并研究丙酸不同用量对微-介孔分级结构 MIL-101(Cr) 的影响, 以期优化 MIL-101(Cr) 的制备工艺, 降低合成材料时药品的损耗。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1) 试剂

九水硝酸铬 (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 纯度为 99.5%, 分析纯; 对苯二甲酸 (H_2BDC), 纯度为 99.5%, 分析纯; 丙酸, 纯度为 99.5%, 分析纯; N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF), 纯度为 99.5%, 分析纯; 无水乙醇, 纯度为 99.7%, 分析纯。以上试剂均购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 无需进一步纯化即可使用。去离子水, 实验室自制。

2) 仪器

X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), Bruker D8 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司; 全自动比表面及孔隙度分析仪, NOVA4200e 型, 日本麦克拜尔有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Zeiss Gemini 300 型, 德国卡尔蔡司公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品的制备

根据实验中使用丙酸与九水硝酸铬的物质的量之比, 将制备的样品分别命名为 PAc-1、PAc-2、PAc-3、PAc-4、PAc-5、PAc-6、PAc-7、PAc-8。按照表 1 的合成配方制备样品, 其中 n_1 表示丙酸的物质的量, n_2 表示九水硝酸铬的物质的量, n_3 表示对苯二甲酸的物质的量, $V(\text{H}_2\text{O})$ 表示去离子水的体积。

表 1 样品合成配方表

Table 1 Sample fabrication formula

样品编号	n_1/mmol	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	n_2/mmol	n_3/mmol
PAc-1	1	4.929	1	1
PAc-2	2	4.858	1	1
PAc-3	3	4.787	1	1
PAc-4	4	4.716	1	1
PAc-5	5	4.645	1	1
PAc-6	6	4.574	1	1
PAc-7	7	4.503	1	1
PAc-8	8	4.432	1	1

根据表 1 的配方分别在 15 mL 聚四氟乙烯内衬中加入九水硝酸铬、对苯二甲酸、去离子水和丙酸, 并放入磁力搅拌 10 min, 搅拌均匀后取出磁子, 将聚四氟乙烯内衬放入反应釜中, 并在 220 °C 的烘箱中反应 8 h; 待反应完成后, 将产物冷却至室温。然后, 用 DMF 纯化产物 1 h, 粗略除去其中未反应完的对苯二甲酸, 再继续用 DMF 纯化产物 16 h, 彻底除去对苯二甲酸; 同样, 用无水乙醇再纯化产物两次 (第一次 1 h, 第二次 16 h), 除去产物中残余的 DMF, 最后在真空干燥箱中, 120 °C 的环境中干燥 2 h, 除去产物中的无水乙醇和结晶水, 得到最终产物。

在该反应体系中, 有限量的 Cr^{3+} 和 BDC^{2-} (苯甲酸离子) 形成离子团簇, 每个成核点周围的骨架延伸受到限制, 导致反应生成非常小的 MIL-101 (Cr) 颗粒。随着水热反应的进行, 纳米颗粒趋于团聚, 形成次级介孔, 由于其表面的低结晶度、高表面能和奥斯瓦尔德熟化的作用, 纳米颗粒的界面开始融合在一起, 并形成了可观察到的微-介孔分级结构。

2.2.2 检测与表征

1) 采用全自动比表面及孔隙度分析仪对待测样品进行 N_2 吸附/脱附实验, 测定样品的 BET 比表面积和孔体积等。在测试之前, 需对所有待测样品做相同的预处理, 即在 120 °C 下真空干燥 2 h。测试的相对压力取值范围为 0.05~0.20, 测试在 77 K 的液氮条件下进行。

2) 采用 X 射线衍射仪对待测样品进行表征测试。测试条件为: Cu 靶, K_α 辐射光源, 测试的电压 30 kV, 扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$, 样品测试的范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

3) 采用扫描电子显微镜对样品的微观结构进行表征。在表征之前对所有样品作预处理, 即将样品置于导电胶上, 进行喷金处理。

4) 利用亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 溶液

对样品进行吸附性能测试。取 5 mg MB 与 5 mL 去离子水混合配制成亚甲基蓝溶液, 再将样品分别放入配置好的溶液中, 搅拌过夜, 离心沉降后放置。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

对样品进行 XRD 测试, 并将各个样品的结果与 MIL-101(Cr) 的标准图谱对比, 如图 1 所示。

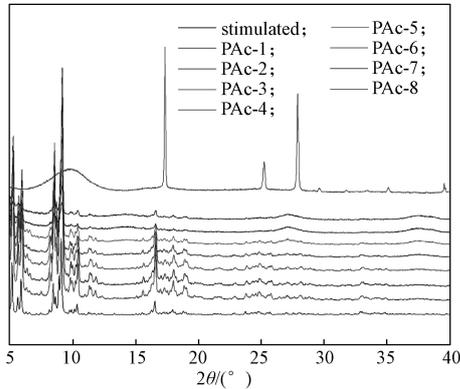


图 1 各个样品的 XRD 图与 MIL-101(Cr) 模拟图对比

Fig. 1 The comparison of XRD patterns of samples and simulated MIL-101(Cr)



彩图

由图 1 可知, PAC-1~PAC-7 样品与 MIL-101(Cr) 模拟图的拟合度极高, 表明这 7 个样品的成分均为 MIL-101(Cr)。而 PAC-8 与 MIL-101(Cr) 的模拟图完全不一致, 说明其已经不是 MIL-101(Cr) 晶体。

3.2 N₂ 吸附 / 脱附实验分析

通过 N₂ 吸附 / 脱附实验测定丙酸浓度对 MIL-101(Cr) 的影响。图 2 为样品的 N₂ 吸附 / 脱附曲线。

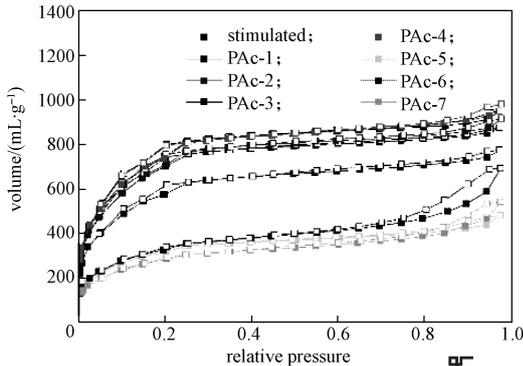


图 2 各个样品的 N₂ 吸附 / 脱附曲线
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples



彩图

从图 2 的 N₂ 吸附 / 脱附曲线可以发现, PAC-1~PAC-4 的曲线中在相对压力不低于 0.8 时没有明显的迟滞回线, 但 PAC-5~PAC-7 的曲线中有十分明显的迟滞回线, 且 PAC-6 是所有样品中迟滞回线最明显的, 说明该样品是含有分级结构的 MIL-101(Cr)。进一步结合样品的孔径分布图 (图 3) 可以发现, PAC-6 含有微-介孔分级结构, 而 PAC-1 和 PAC-4 的孔径分布中却只有微孔, 不存在介孔结构, 进一步验证了 N₂ 吸附 / 脱附曲线所得到的结论。

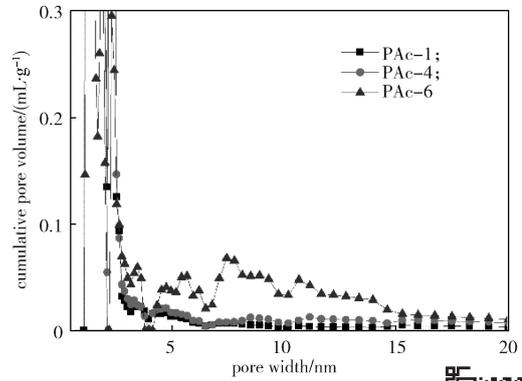


图 3 样品孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of samples



彩图

样品的粒径大小、BET 比表面积 S_{BET} 、Langmuir 比表面积 S_{Langmuir} 以及孔体积 V_{pore} 如表 2 所示。

表 2 样品的粒径、 S_{BET} 、 S_{Langmuir} 以及 V_{pore}

Table 2 Particle size, S_{BET} , S_{Langmuir} and V_{pore} of samples

样品编号	粒径 / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Langmuir}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
PAC-1	171(5)	2468	3544	1.3
PAC-2	185(3)	2571	3601	1.4
PAC-3	170(2)	2090	2941	1.2
PAC-4	158(3)	2697	3772	1.5
PAC-5	155(2)	1149	1762	0.7
PAC-6	165(3)	1147	1665	1.1
PAC-7	155(2)	1019	1554	0.8
PAC-8	79(2)	1775	2494	1.1

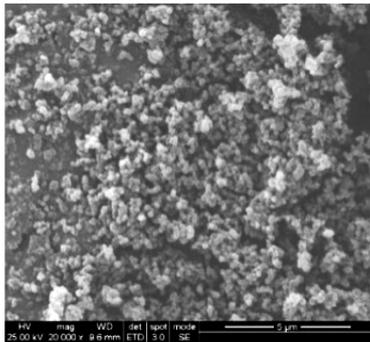
注: 粒径数据是用高斯模型统计所得到的平均粒径, 括号中的数值为标准偏差; S_{BET} 是通过氮气吸附测试得出, 该值的相对压力取值范围为 0.05~0.20, 误差为 51 m^2/g ; V_{pore} 是通过氮气吸附曲线计算出 (相对压力为 0.97, 温度为 77 K)。

由表 2 可知, 随着丙酸浓度的增大, 样品的 BET 比表面积先逐渐增加 (PAC-3 是孤例, 由于 PAC-1~PAC-4 中没有出现微-介孔结构, PAC-3 在此不作分析), 且孔隙率也会增大; 而 PAC-4 的 BET

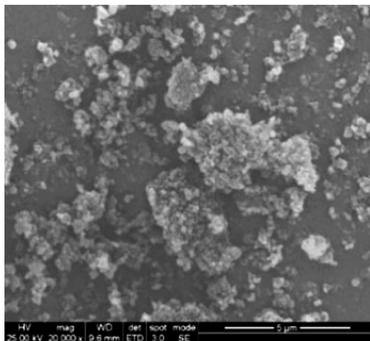
比表面积已经达到最大值,再增大丙酸的浓度,样品 BET 比表面积反而呈现下降趋势,如 PAC-7 只有 $1019 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,由此可知,丙酸浓度过大并不能进一步增加 MIL-101(Cr) 的 BET 比表面积。

此外,由表 2 中样品的粒径可知,在制备 MIL-101(Cr) 的过程中加入不同浓度的丙酸对产物有所影响,样品 PAC-1~PAC-7 的粒径之间差距不大,且分布较为均一,PAC-8 的粒径却较小。XRD 分析结果(见图 1)发现 PAC-8 已经不是 MIL-101(Cr) 晶体,故其 SEM、粒径分布图、 N_2 吸附/脱附曲线图皆不与其他样品进行对比。

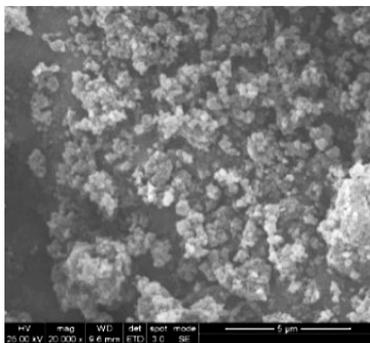
图 4 为样品 PAC-1~PAC-7 的 SEM 图。



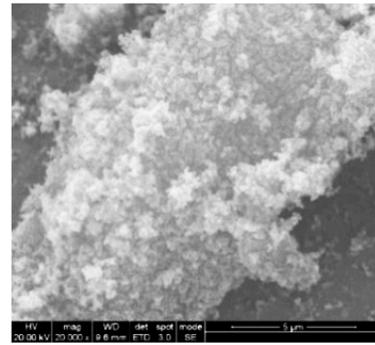
a) PAC-1



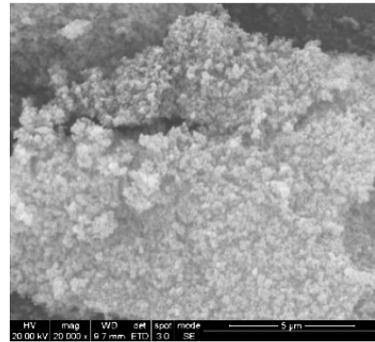
b) PAC-2



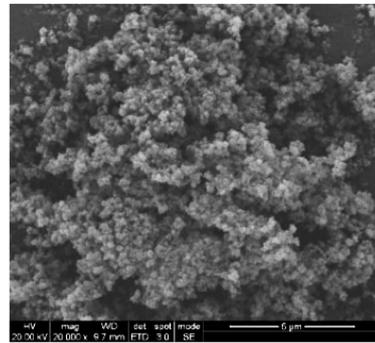
c) PAC-3



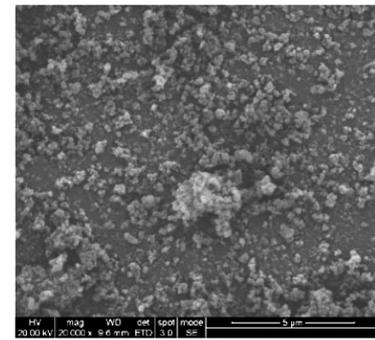
d) PAC-4



e) PAC-5



f) PAC-6



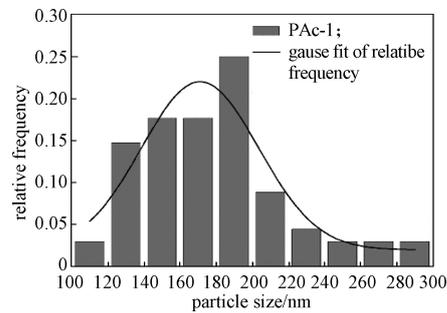
g) PAC-7

图 4 各个样品 SEM 图

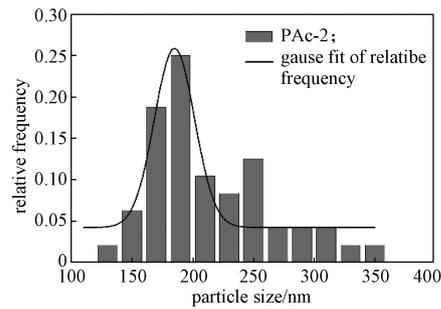
Fig. 4 The SEM images of samples

由图 4 可以看出, 丙酸浓度的增大对合成 MIL-101(Cr) 的粒径大小影响不大, 样品 PAc-1~PAc-7 的微观形貌大部分为球型结构的 MIL-101(Cr), 颗粒分布均匀, 且粒径分布在 155~185 nm 之间, 差距不明显, 小于先前研究中不加添加剂的 MIL-101(Cr) 的粒径^[22]。由此说明, 丙酸的添加可以得到均匀稳定的 MIL-101(Cr)。

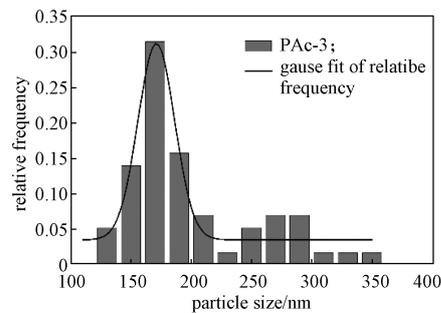
进一步用高斯模型所得的粒径分布图 (见图 5) 分析 MIL-101(Cr) 的结构。



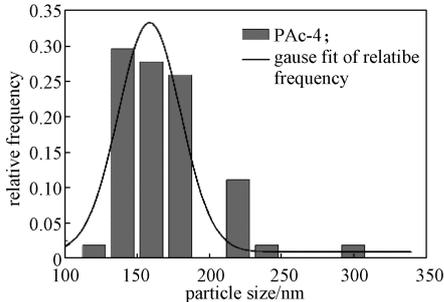
a) PAc-1



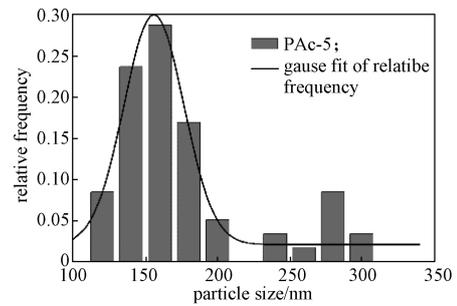
b) PAc-2



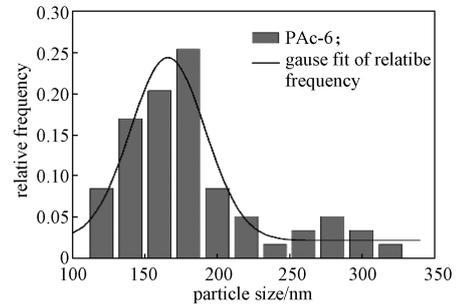
c) PAc-3



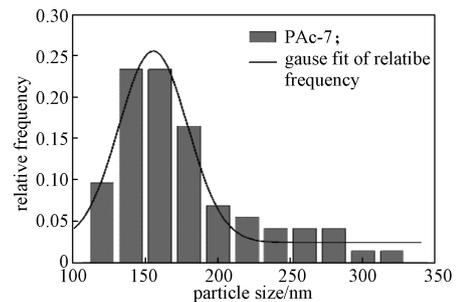
d) PAc-4



e) PAc-5



f) PAc-6



g) PAc-7

图 5 各个样品粒径分布图

Fig. 5 Particle size distribution of samples

由图 5 可以看出, 样品 PAc-1~PAc-4 的粒径分布图中没有得出很好的正态分布曲线, 而拥有微-介孔结构 PAc-6 的正态分布曲线较好。

3.3 吸附性能分析

图 6 为样品对亚甲基蓝吸附实验的对比图, 其中 a 为未放入任何样品的 MB 溶液, b 为放入 5 mg PAc-1 样品后的 MB 溶液, c 为放入 5 mg PAc-6 样品后的溶液, a、b、c 离心管中的亚甲基蓝溶液的初始质量浓度均为 1 mg/mL。

由图 6 可知, 经过一晚上的搅拌并自然沉降后, a、b、c 离心管中上清液出现了明显的差异。a 管与 b 管的溶液颜色相比, 几乎没有明显区别, 均呈现出深蓝色 (MB 的颜色), 而 c 管的上清液则明显澄清了。由此说明拥有微-介孔的 MIL-101(Cr) 比一般的 MIL-

MIL-101(Cr) 对 MB 染料大分子具有更强的吸附性能。这是由于 MB 的分子体积比较大，一般的 MIL-101(Cr) 中的微孔无法大量吸附，而微-介孔的 MIL-101(Cr) 中的介孔则对 MB 大分子的吸附效果显著。

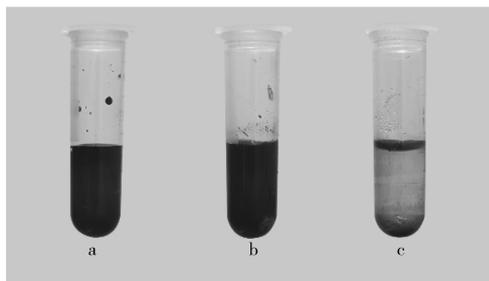


图 6 样品对亚甲基蓝的吸附实验

Fig. 6 The adsorption of samples to methylene blue

4 结论

采用水热合成法，以 PAc 作为酸性添加剂可以直接合成粒径均一、孔隙率较高的 MIL-101(Cr)，通过考察不同 PAc 的浓度对 MIL-101(Cr) 产物的微观形貌、材料结构及孔隙率的影响，得到了合成分级结构 MIL-101(Cr) 的最优条件，即丙酸与九水硝酸铬的物质的量比为 6:1 时，所得产物 MIL-101(Cr) 含有微-介孔分级结构，且平均粒径为 165 nm，比传统 MIL-101(Cr) 具有更强的大分子吸附性能。本研究采用的分级结构 MIL-101(Cr) 制备方式简易方便、重复性好、对环境无污染，可以很好地应用于吸附类似 MB 一类的染料大分子。

参考文献:

- [1] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular Synthesis and the Design of New Materials[J]. *Nature*, 2003, 423(6941): 705-714.
- [2] ROSI N L, ECKERT J, EDDAOUDI M, et al. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2003, 300(5622): 1127-1129.
- [3] KUMAR P, POURNARA A, KIM K H, et al. Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities for Ion-Exchange/Sorption Applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 86: 25-74.
- [4] GARCÍA-GARCÍA P, MÜLLER M, CORMA A. MOF Catalysis in Relation to Their Homogeneous Counterparts and Conventional Solid Catalysts[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(8): 2979-3006.
- [5] SHAH S S A, PENG L S, NAJAM T, et al. Monodispersed Co in Mesoporous Polyhedrons: Fine-Tuning of ZIF-8 Structure with Enhanced Oxygen Reduction Activity[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 498-504.
- [6] BAHRAANI S, HASHEMI S A, MOUSAVI S M, et al. Zinc-Based Metal-Organic Frameworks as Nontoxic and Biodegradable Platforms for Biomedical Applications: Review Study[J]. *Drug Metabolism Reviews*, 2019, 51(3): 356-377.
- [7] WANG L, ZHENG M, XIE Z G. Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Conventional Platform with New Promise[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(5): 707-717.
- [8] SHAH S S A, NAJAM T, CHENG D, et al. Nano-Metal Organic Framework an Excellent Tool for Biomedical Imaging[J]. *Current Medical Imaging Reviews*, 2018, 14(5): 669-674.
- [9] ZHAO J X, LI H Y, LI C W, et al. MOF for Template-Directed Growth of Well-Oriented Nanowire Hybrid Arrays on Carbon Nanotube Fibers for Wearable Electronics Integrated with Triboelectric Nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 420-431.
- [10] XUE C F, WANG E Y, FENG L, et al. Large Uniform Copper 1, 3, 5-Benzenetricarboxylate Metal-Organic-Framework Particles from Slurry Crystallization and Their Outstanding CO₂ Gas Adsorption Capacity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 264: 190-197.
- [11] ZHONG R Q, YU X F, MENG W, et al. A Solvent 'Squeezing' Strategy to Graft Ethylenediamine on Cu₃(BTC)₂ for Highly Efficient CO₂/CO Separation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 184: 85-92.
- [12] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIIEKS C, SERRE C, et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [13] LI Y W, YANG R T. Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover[J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(1): 269-279.
- [14] HAMON L, SERRE C, DEVIC T, et al. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal-Organic Frameworks at Room Temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8775-8777.
- [15] LLEWELLYN P L, BOURRELLY S, SERRE C,

- et al. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7245–7250.
- [16] TRUNG T K, RAMSAHYE N A, TRENS P, et al. Adsorption of C5-C9 Hydrocarbons in Microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): A Manometric Study[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 134(1/2/3): 134–140.
- [17] KARMAKAR S, ROY D, JANIAC C, et al. Insights into Multi-Component Adsorption of Reactive Dyes on MIL-101-Cr Metal Organic Framework: Experimental and Modeling Approach[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 259–275.
- [18] LUO X B, DING L, LUO J M. Adsorptive Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Samples with Amino-Functionalization of Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr)[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(6): 1732–1743.
- [19] LIN Y C, LIN H, WANG H M, et al. Enhanced Selective CO₂ Adsorption on Polyamine/MIL-101(Cr) Composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14658–14665.
- [20] ZHAO T, JEREMIAS F, BOLDOG I, et al. High-Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101(Cr)[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(38): 16791–16801.
- [21] ZHAO T, DONG M, YANG L, et al. Synthesis of Stable Hierarchical MIL-101(Cr) with Enhanced Catalytic Activity in the Oxidation of Indene[J]. *Catalysts*, 2018, 8(9): 394–401.
- [22] 赵 田, 董 茗, 李知函, 等. 以 TMAOH 为添加剂制备高孔隙率纳米 MIL-101(Cr)[J]. *包装学报*, 2018, 10(5): 13–19.
ZHAO Tian, DONG Ming, LI Zhihan, et al. Facile Synthesis of High Porous Nano-MIL-101(Cr) with the Addition of TMAOH[J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(5): 13–19.
- [23] YANG L, ZHAO T, BOLDOG I, et al. Benzoic Acid as a Selector-Modulator in the Synthesis of MIL-88B(Cr) and Nano-MIL-101(Cr)[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(3): 989–996.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Properties of MIL-101(Cr) with Micro-Mesoporous Hierarchical Structure

ZHAO Tian, ZHU Hexin, ZOU Minmin, TANG Songfan, SONG Lijuan

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to simplify the synthesis process and reduce sample loss, propionic acid was used as an additive, through changing the concentration ratio of propionic acid to chromium nitrate nonahydrate, the synthesis of MIL-101(Cr) with micro-mesoporous hierarchical structure was conducted. The particle size, BET specific surface area, pore volume, N₂ adsorption properties and microstructure of MIL-101(Cr) with different concentration ratios were investigated by X-ray diffractometer, automatic surface and porosity analyzer and scanning electron microscopy. The results showed that: choosing proper amount of propionic acid could synthesize MIL-101(Cr) with micro-mesoporous hierarchical structure, which had stronger adsorption performance. In this reaction system, the concentration of propionic acid could change the structure of MIL-101(Cr), and the synthesis method was simple and convenient, providing a feasible solution for expanding the application of MIL-101(Cr).

Keywords: MIL-101(Cr); propionic acid; micro-mesoporous hierarchical structure; adsorption property