

高品质 MIL-101 的快速制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.04.007

邹敏敏 朱和鑫
汤松凡 董茗
赵田

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:为解决已有 MIL-101 合成方法耗时较长、产率较低、孔隙率不高的问题,采用微波辐射法,以硝酸为矿化剂,制备 MIL-101。表征与分析结果显示:本方法将原本 8 h 的反应时间缩短至 40 min,且得到的 MIL-101 产物拥有 3700 m²/g 左右的高 BET 比表面积,以及 70% 以上的高产率(传统合成方法产率约为 50%)。

关键词: MIL-101; 高比表面积; 微波辐射; 硝酸

中图分类号: O611.4; TB383

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)04-0044-05

引文格式: 邹敏敏,朱和鑫,汤松凡,等.高品质 MIL-101 的快速制备及其性能[J].包装学报,2021,13(4):44-48.

1 研究背景

MIL-101 是重要的金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料^[1-4]之一,是一种基于铬-对苯二甲酸的三维多孔材料。MIL-101 的经验化学式为 $[\text{Cr}_3(\text{O})\text{X}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (bdc 为对苯二甲酸根, X 为 OH⁻ 或 F⁻), 结构类似于增强型 MTN 分子筛的拓扑结构。MIL-101 分子末端含有结晶水分子,在高真空或加热的条件下可以除去结晶水,从而产生潜在的 Lewis 酸位点^[5-7]。因此, MIL-101 及其衍生物对水具有显著的稳定性,这使其更适合用于水相吸附。MIL-101 在吸附去除水体中抗生素类药物和铅、汞等重金属离子方面都有较好的应用^[8-15]。

MIL-101 的合成研究中报道了无氟路线和添加了等物质的量的氢氟酸(HF)路线,所得产物具有相同的结构^[10]。这也是 MIL-101 的化学式有两种的原因。

一般来说,使用 HF 作为矿化剂的合成路线可以提高 MIL-101 产品的结晶度和孔隙率,而通过无氟路线得到的产品则要差得多。因此,大多数 MIL-101 合成的报道中均采用了添加 HF 的合成路线^[16-18],但该路线存在很多缺点,如反应时间过长(一般为 8 h),产品产率不高(约为 50%),HF 具有强腐蚀性且对人体有剧毒等。有学者尝试采用微波辐射法制备 MIL-101^[19],但在合成过程中仍然采用 HF 作为添加剂,实验结果不理想,仅仅缩短了反应时间,对产品的后处理和其他环境毒害问题没有任何帮助。

本研究采用微波辐射法,使用硝酸替代剧毒性的氢氟酸作为矿化剂制备 MIL-101,并考察了反应时间对 MIL-101 合成的影响,确定最佳实验条件。本研究的制备方法不仅快速,而且更加环保和高效,这对于大规模制备和应用 MIL-101 具有十分重要的意义。

收稿日期: 2021-03-12

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

作者简介: 邹敏敏(1997-),女,湖南岳阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为金属有机框架材料的形貌控制及性能, E-mail: zz09181002@163.com

通信作者: 赵田(1985-),男,湖南衡东人,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研究, E-mail: tian_zhao@hut.edu.cn

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

1) 试剂

硝酸铬、对苯二甲酸、硝酸、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethyl-formamide, DMF)、乙醇, 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

2) 仪器

粉末 X 射线衍射仪 (powder X-ray diffraction, PXRD), Ultima IV 型, 日本株式会社理学; 物理吸附仪, NOVA 4200e 型, 美国康塔仪器公司; 微波合成仪, MAS-I 型, 上海新仪微波化学科技有限公司; 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。

2.2 实验方法

2.2.1 样品的制备

根据微波辐射的时间不同, 将样品分别命名为 M-10、M-20、M-30、M-40、M-50, 并按照表 1 的配方制备样品。

表 1 样品制备方案

Table 1 Sample preparation formula

样品编号	反应时间 / min	硝酸 / mmol	去离子水 / mL	硝酸铬 / mmol	对苯二甲酸 / mmol
M-10	10	1	5	1	1
M-20	20	1	5	1	1
M-30	30	1	5	1	1
M-40	40	1	5	1	1
M-50	50	1	5	1	1

根据表 1 中的配方, 分别在 20 mL 的反应釜中加入去离子水、硝酸铬、对苯二甲酸以及硝酸, 将微波合成仪的温度设为 210 °C, 分别反应 10~50 min。反应结束, 待反应釜自然冷却后, 分别用 10 mL N, N-二甲基甲酰胺和 10 mL 乙醇在超声波的条件下洗涤产物两次。然后将产物离心分离, 得到的固体在 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜。

2.2.2 检测和表征

1) 采用粉末 X 射线衍射仪对样品进行测试, 使用 Cu 靶, K_{α} 辐射 ($\lambda=1.54182$ nm) 光源, 设置工作电压为 30 kV, 测试范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 扫描速度为 $2^{\circ}/\text{min}$, 测试时间为 2 h。

2) 采用物理吸附仪对样品的比表面积和孔体积进行测定, 所有样品在测试之前均进行同样的预

处理, 即在 120 °C 下真空干燥 2 h。测试的相对压力 (p/p_0) 范围为 0.1~1.0, 以高纯度 N_2 为吸附质, 测试温度为 -196°C 。

3) 采用热重分析仪对样品的热稳定性进行测试, 测试温度区间为 25~600 °C, 升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

4) 采用扫描电子显微镜对样品的微观形貌及粒径进行表征, 扫描前先对样品做预处理, 即将样品置于导电胶上, 并进行喷金处理。

3 结果与讨论

3.1 PXRD 分析

对不同反应时间下所合成的 5 个样品进行 PXRD 表征测试, 并将测试结果与纳米 MIL-101 的标准图谱进行对比, 结果如图 1 所示。

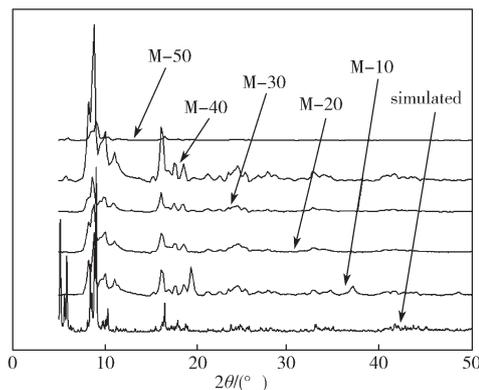


图 1 各样品的 PXRD 图谱与 MIL-101 标准图谱对比

Fig. 1 The comparison of PXRD patterns of samples and MIL-101

从图 1 可以看出, 反应时间为 10~40 min 时, 合成的 4 个样品均显示出对应于 MIL-101 标准图谱的特征衍射峰, 即在该反应时间下, 生产的样品为 MIL-101。但是在不同反应时间下, 得到的样品的结晶度和纯度有所差别。当反应时间为 10 min 时, 样品 M-10 的 PXRD 图谱除了 MIL-101 的主相外, 还存在异常相, 说明样品不纯。当反应时间为 20, 30 min 时, 样品 M-20、M-30 的 PXRD 图谱虽然没有杂相, 但是衍射峰强度较弱, 结晶度较小。当反应时间为 40 min 时, 样品 M-40 的 PXRD 图谱基线平坦, 且只有一种符合 MIL-101 的晶相, 衍射峰强度较高, 由此表明, 样品 M-40 没有杂相, 且结晶度较高。M-50 的 PXRD 图谱与 MIL-101 标准图谱有较大的差异。样品 M-50 的图谱中没有出现 MIL-101 的特

征衍射峰, 这表明当反应时间为 50 min 时, 产物已不是 MIL-101 晶体。

综上所述, 反应时间对 MIL-101 的形成有较大的影响。反应时间过短, 样品会产生异常相, 样品不纯; 反应时间过长, 则不能生成 MIL-101 晶体。

3.2 N₂ 吸附脱附曲线

对不同反应时间下所合成的 5 个样品进行 N₂ 吸附脱附测试, 并绘制样品的 N₂ 吸附脱附曲线, 所得结果如图 2 所示。

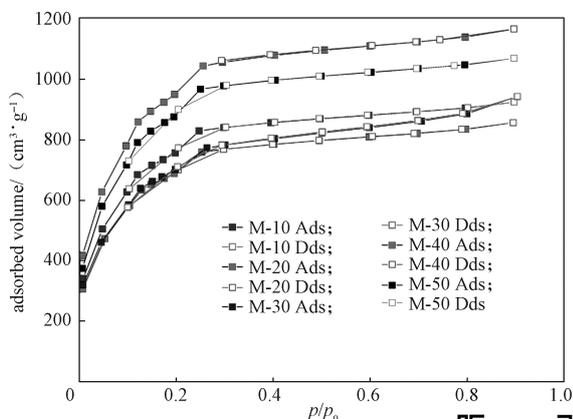


图 2 各样品的 N₂ 吸附脱附曲线
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples



彩图

由图 2 中 N₂ 吸附脱附曲线可以看出, 样品在吸附的前半段 ($p/p_0 < 0.3$) 表现为 I 型吸附, 即随着相对压力的增大, 氮气的吸附量明显增加。在 $p/p_0 = 0.3$ 附近, 吸附曲线有一个明显的拐点, 这是 MIL-101 本身所具有的两种介孔导致的。而在吸附曲线的靠后位置 ($p/p_0 \geq 0.8$), 吸附曲线上扬, 这主要是由多层吸附或粒径分布不均匀引起的。

根据图 2 中样品的 N₂ 吸附脱附曲线, 可计算出每个样品的 BET 比表面积 (S_{BET}), 结果如表 2 所示。

表 2 各样品的 BET 比表面积

Table 2 S_{BET} of samples

样品编号	M-10	M-20	M-30	M-40	M-50
$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	2849	2610	2793	3776	3326

对比表 2 中样品的 BET 比表面积数据可知, 微波辐射反应时间会影响 MIL-101 的 BET 比表面积。在一定反应时间内, 增加反应时间会提高 MIL-101 的 BET 比表面积。这是由于 MIL-101 晶体需要一定的时间生长, 越是完美的晶型, 其比表面积越高。但

是反应时间过长, 晶体又会产生缺陷, 甚至不生成 MIL-101, 反而使比表面积下降。同时, 通过 N₂ 吸附脱附曲线可以看出, 在所研究的反应时间里, 实验最佳的微波辐射反应时间为 40 min, 样品 M-40 的吸附性能最好, 此时样品的 BET 比表面积也最高, S_{BET} 为 $3776 m^2/g$, 与文献 [10] 中报道的纳米 MIL-101 的 BET 比表面积接近。

3.3 SEM 及粒径分析

根据图 2 所示样品的 N₂ 吸附脱附曲线和比表面积分析, 结合样品的 PXRD 图, 样品 M-40 为纯 MIL-101, 且具有较高的比表面积, 是所研究的反应时间内制备出的性能最佳的 MIL-101。现对样品 M-40 进行扫描电镜表征及粒径分布分析, 结果如图 3~4 所示。

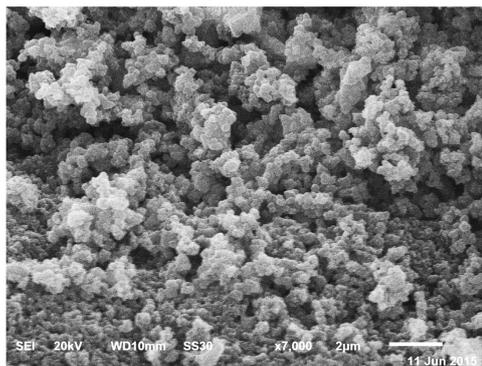


图 3 样品 M-40 的 SEM 图
Fig. 3 The SEM images of M-40

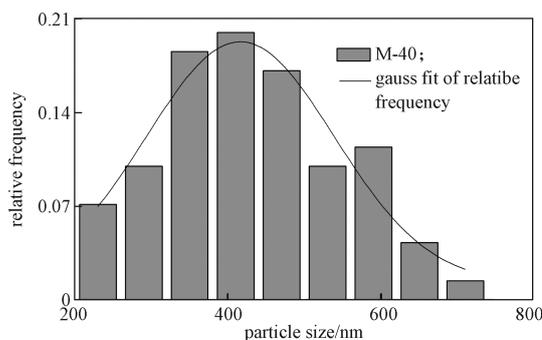


图 4 样品 M-40 的粒径分布图
Fig. 4 Particle size distribution of M-40

由图 3 可以看出, 样品 M-40 的晶体形貌较为规整, 呈现出八面体结构, 晶体颗粒分布较为均匀; 结合图 4 可知, 晶体颗粒的平均粒径尺寸为 400 nm 左右, 这些晶体结构特征与文献 [17] 中报道的结果一致, 由此进一步说明了样品 M-40 为研究的目标产

物 MIL-101。同时, 由图 4 还可以看出, 样品 M-40 有轻微的晶体团聚现象, 这是因为 MIL-101 的晶体成核比较容易, 但是晶体的成长需要一定的时间。通过计算, 样品 M-40 的产率达到 70% 以上, 远远超过文献 [20] 中报道的使用 HF 作为矿化剂合成 MIL-101 的 50% 产率。

3.4 TG 分析

图 5 是不同反应时间下合成样品的 TG 图谱。

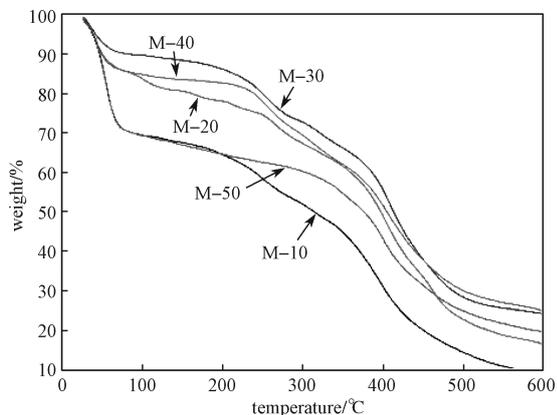


图 5 各样品的 TG 曲线

Fig. 5 The TG curves of samples

由图 5 可知, 各样品的 TG 曲线都表现出相似的变化趋势, 可大致分为 3 个阶段(以样品 M-20、M-30、M-40 为主)。第一阶段, 发生在 25~115 °C 温度范围内, 在此阶段样品质量损失约为原质量的 8%~15%, 这主要归因于 MIL-101 中含有的微量水分子被脱除。M-10 与 M-50 质量损失约为原质量的 30%, 主要是因为该样品结构中水的含量较大。第二阶段, 发生在 115~290 °C 温度范围内, 在此阶段, TG 曲线表现较为平稳, 样品质量损失较小, 仅为原质量的 10% 左右, 此时样品的结构稳定, 没有发生较大变化。第三阶段, 发生在温度大于 290 °C 后, 样品的质量损失约为原质量的 50%, 这是因为温度逐渐升高, 当达到一定温度时, MIL-101 的骨架连接体 OH⁻/F⁻ 基团被消除, MIL-101 骨架被分解。

4 结论

本研究采用微波辐射法, 使用硝酸替代有毒的氢氟酸作为矿化剂合成 MIL-101, 并考察了微波辐射反应时间对 MIL-101 合成的影响。结果表明:

1) 使用硝酸代替氢氟酸作为矿化剂可以合成 MIL-101, 且当反应时间为 40 min 时合成的 MIL-

101 吸附性能最好, BET 比表面积也最高。

2) 使用硝酸代替氢氟酸制备 MIL-101, 不仅可以显著缩短反应时间(从 8 h 缩短到了 40 min), 而且产品的产率也提高到了 70% 以上, 得到 MIL-101 的 BET 比表面积可达 3700 m²/g 左右。

3) 本研究合成 MIL-101 的方法具有制备速度快、产率高的特点, 而且相对原合成方法更加绿色环保, 对大规模制备 MIL-101 及其应用都具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] MURRAY L J, DINCĂ M, LONG J R. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1294.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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(3): 1152-1157.
- [5] YAMADA T, OTSUBO K, MAKIURA R, et al. Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6655-6669.
- [6] 刘晓芳, 张衡, 杨凯丽, 等. 金属有机框架材料的特性、制备方法及应用研究进展[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2015, 32(4): 15-19.
LIU Xiaofang, ZHANG Heng, YANG Kaili, et al. Research Progress of Metal-Organic Frameworks: Characteristics, Preparation, and Application[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2015, 32(4): 15-19.
- [7] ZHAO T, JEREMIAS F, BOLDOG I, et al. High-

- Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101(Cr)[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(38): 16791–16801.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] DELLA ROCCA 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.
- [11] LIN W B. Homochiral Porous Metal-Organic Frameworks: Why and How? [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(8): 2486–2490.
- [12] BAGABAS A A, FRASCONI M, IEHL J, et al. γ -Cyclodextrin Cuprate Sandwich-Type Complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(6): 2854–2861.
- [13] LI Z Q, QIU L G, XU T, et al. Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method[J]. Materials Letters, 2009, 63(1): 78–80.
- [14] BOUHRARA M, RANGA C, FIIHRI A, et al. Nitridated Fibrous Silica (KCC-1) as a Sustainable Solid Base Nanocatalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(9): 1192–1199.
- [15] MA L, ABNEY C, LIN W. Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-Organic Frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1248–1256.
- [16] HONG D Y, HWANG Y K, SERRE C, et al. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(10): 1537–1552.
- [17] DE LA 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: 12–19.
- [18] JHUNG S, LEE J H, YOON J, et al. Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability[J]. Advanced Materials, 2007, 19(1): 121–124.
- [19] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A, et al. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 724–781.

(责任编辑: 李玉华)

Rapid Preparation and Properties of High-Quality MIL-101

ZOU Minmin, ZHU Hexin, TANG Songfan, DONG Ming, ZHAO Tian

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

Abstract: Aiming at the problems of time-consuming, low yield and low porosity of the original synthesis method of MIL-101, a new synthetic approach was proposed by using nitric acid as mineralizing agent via microwave irradiation method. The characterization and analysis results showed that the reaction time was shortened to 40 min (from original time of 8 h), and the product possessed ultra-high BET surface area of 3700 m²/g and excellent yield over 70% (compared with the original yield of 50%).

Keywords: MIL-101; high specific surface area; microwave irradiation; HNO₃