

# 铜基 MOF 的制备及其吸附性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.006

罗明亮 邹敏敏 朱和鑫  
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:** 为降低市场上铜基 MOF (如 HKUST-1) 的制备成本, 采用水热合成法, 使用价格低廉的苯甲酸 (BA) 部分代替均苯三甲酸 (H<sub>3</sub>BTC) 制备 HKUST-1, 利用 XRD、SEM 和 N<sub>2</sub> 吸附脱附测试等对产物的结构和形貌进行了表征, 同时考察了产物对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明, 在 H<sub>3</sub>BTC 与 BA 的摩尔比为 3:1 时, 样品 HKUST-1 的性价比最高, 其 BET 比表面积为 1129.311 m<sup>2</sup>/g, 对亚甲基蓝的最大吸附量可达 402.501 mg/g。通过调整 H<sub>3</sub>BTC 与 BA 的摩尔比, 可以成功制备高性能低成本的 HKUST-1。

**关键词:** HKUST-1; 均苯三甲酸; 苯甲酸; 低成本

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)01-0046-09

**引文格式:** 罗明亮, 邹敏敏, 朱和鑫, 等. 铜基 MOF 的制备及其吸附性能 [J]. 包装学报, 2023, 15(1): 46-54.

## 1 研究背景

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料<sup>[1]</sup>, 也称多孔配位聚合物 (porous coordination polymers, PCPs), 它是由金属离子与有机配体通过配位而成的多孔材料<sup>[2]</sup>。与传统的多孔材料相比, MOFs 材料具有大比表面积、高孔隙率以及可调孔径等特点, 因此具有更广泛的应用领域, 如气体储存/分离<sup>[3]</sup>、催化<sup>[4]</sup>、药物输送<sup>[5]</sup>、临床诊断<sup>[6]</sup>和化学传感器<sup>[7]</sup>等。

HKUST-1 是经典的铜基 MOFs 材料<sup>[8]</sup>, 由香港科技大学 Chui S. S. 等在 1999 年合成并命名, 其分子式为 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (其中 BTC 指均苯三甲酸, 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid, H<sub>3</sub>BTC)<sup>[9-10]</sup>。在 HKUST-1 中, 每个 Cu<sup>2+</sup> 与 4 个羧酸氧原子配位形成

次级结构单元, 次级结构单元相互连接形成三维立体孔道结构, 脱除 HKUST-1 骨架中 Cu<sup>2+</sup> 结合的水后, HKUST-1 成为具有不饱和位点结构的三维多孔材料。HKUST-1 合成方法简单、孔隙率高、性质稳定可靠, 是迄今为止少数获得商业化生产和销售的金属有机框架材料之一<sup>[11-14]</sup>, 广泛应用于催化、吸附、分离、药物运输、气体储存<sup>[15]</sup>、水体污染处理<sup>[16]</sup>等重要领域。

目前 HKUST-1 的合成方法比较多, 如水热合成法<sup>[17-18]</sup>、溶剂热合成法<sup>[19]</sup>、微波合成法<sup>[20]</sup>和超声波合成法<sup>[21]</sup>, 以上合成方式使用的有机配体均为昂贵的均苯三甲酸<sup>[22-23]</sup>。当前高品质商用 HKUST-1 的价格可以达到 2400 元/g 以上, 高于其他常用 MOFs 材料 (如 ZIF、UiO、MIL 等)<sup>[24]</sup>。使用 H<sub>3</sub>BTC 为配体制备的 HKUST-1 不仅价格较为昂贵, 而且 H<sub>3</sub>BTC 容易氧化, 对水体和大气也会造成污染。

收稿日期: 2022-11-20

基金项目: 湖南工业大学研究生科研创新基金资助项目 (CX2217)

作者简介: 罗明亮 (1997-), 男, 贵州黄平人, 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研究, E-mail: westbrook123666@163.com

通信作者: 赵田 (1985-), 男, 湖南衡东人, 湖南工业大学副教授, 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

在合成 HKUST-1 中,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{H}_3\text{BTC}$  的 4 个羧氧原子配位形成次级结构单元, 而苯甲酸 (benzoic acid, BA) 与均苯三甲酸都具有羧酸根, 苯甲酸可以替代部分均苯三甲酸中的羧酸根, 用于制备 HKUST-1 (结构如图 1 所示)。且其价格低廉, 外形呈针状或鳞片状结晶, 不易被氧化。

基于此, 本研究提出使用价格较为低廉的苯甲酸替代部分的均苯三甲酸。采用水热合成法, 探究不同摩尔比的苯甲酸与均苯三甲酸制备 HKUST-1, 找到最佳摩尔比, 然后对最佳条件下合成的 HKUST-1 进行亚甲基蓝<sup>[25]</sup> (methylene blue, MB) 吸附性能研究, 并与传统 HKUST-1 进行对比, 以期在保持 HKUST-1 优良性能的前提下, 降低其制备成本。

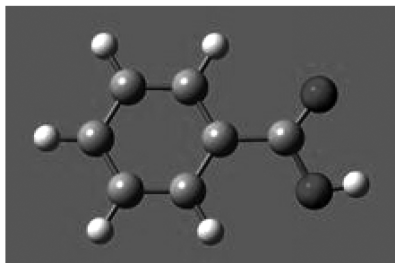
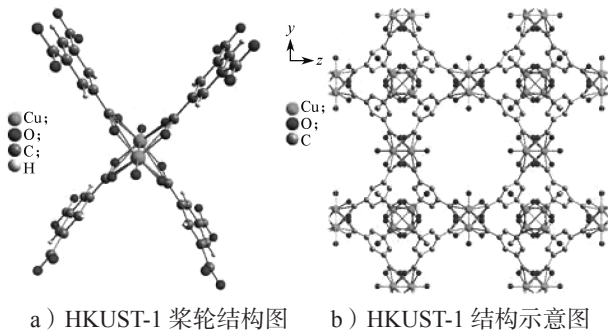


图 1 HKUST-1 及苯甲酸结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of HKUST-1 and benzoic acid



## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

1) 试剂: 三水合硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、一水合乙酸铜 ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、均苯三甲酸 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ )、乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 以上试剂均为分析纯, 购自于国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。

2) 仪器: 粉末 X 射线衍射仪 (powder X-ray diffraction, PXRD), Ultima IV 型, 日本理学株式会社;

物理吸附仪, NOVA 4200e 型, 美国康塔仪器公司; 热重分析仪 (thermogravimetric analysis, TG), TGA/DSC1/1100SF 型, 瑞士梅特勒-托利多集团; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), Nova NanoSEM230 型, 美国 FEI 公司; 紫外可见分光光度计 (UV-vis spectrophotometer), UV-2600 型, 日本岛津公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer), TENSOR II 型, 德国 Bruker 公司。

### 2.2 HKUST-1 样品的制备

本研究通过改变均苯三甲酸与苯甲酸的摩尔比 ( $n_{\text{H}_3\text{BTC}} : n_{\text{BA}}$ ), 探究最佳摩尔比, 以制备比表面积大、生产成本低的 HKUST-1。如表 1 制备方案所示, 根据  $\text{H}_3\text{BTC}$  与 BA 不同的摩尔比, 将样品分别命名为 H1、H2、H3、H4、H5。

表 1 样品制备方案

Table 1 Sample preparation formula

样品编号	$n(\text{Cu}^{2+})/\text{mmol}$	$n_{\text{H}_3\text{BTC}} : n_{\text{BA}}$
H1	4.5	1:1
H2	4.5	2:1
H3	4.5	3:1
H4	4.5	4:1
H5	4.5	5:1

具体实验过程如下:

1) 取 4.5 mmol  $\text{Cu}^{2+}$  与 2.5 mmol 均苯三甲酸和苯甲酸混合物分别溶于 15 mL 的去离子水和 15 mL 的乙醇中搅拌均匀, 再将两种溶液混合搅拌 30 min。

2) 搅拌均匀后, 将混合溶液移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 100 °C 下反应 24 h, 反应结束后, 待其自然冷却。

3) 将反应后的溶液倒入离心管中, 在转速为 8000 r/min 下离心 15 min。离心后倒掉上清液, 取离心后产物于烧杯内, 加入适量乙醇和去离子水体积比为 1:1 的混合溶液进行洗涤, 每次洗涤 1 h, 共洗涤 3 次。

4) 将洗涤离心后的产物放入 35 mL 乙醇中搅拌 36 h, 每 12 h 更换一次乙醇。最后, 将离心后的样品放入真空干燥箱内, 在 80 °C 条件下干燥过夜。

### 2.3 亚甲基蓝吸附试验

#### 2.3.1 样品对亚甲基蓝的吸附试验

取 10 mg 制备的 HKUST-1 样品作为吸附剂加入到 20 mL 初始质量浓度为 20~300 mg/L 的 MB 溶液中, 再将溶液置于超声仪中振荡一段时间后, 静止放置;



取适量上清液利用紫外分光光度计检测溶液吸光度,直至达到吸附平衡。根据式(1)计算平衡吸附量 $q_e$ 。

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (1)$$

式中: $C_0$ 是初始溶液中 MB 的质量浓度, mg/L;

$C_e$ 是平衡时上清液中 MB 的质量浓度, mg/L;

$V$ 是 MB 溶液的体积, L;

$m$ 是吸附剂的质量, g。

### 2.3.2 吸附动力学及等温吸附模型

#### 1) 吸附动力学模型

为了研究制备的 HKUST-1 样品对 MB 的吸附过程,将吸附数据分别与准一级和准二级动力学拟合。准一级动力学模型描述的是物理吸附过程,准二级动力学描述的是化学吸附过程,表达式如式(2)~(3)所示<sup>[26]</sup>。颗粒内扩散(Weber-Morris)模型表达式如式(4)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + I. \quad (4)$$

式中: $q_e$ 和 $q_t$ 分别为吸附平衡时及 $t$ 时刻的吸附量, mg/g;

$t$ 为吸附时间, min;

$I$ 为参数;

$k_1$ 为准一级模型的速率常数, 1/min;

$k_2$ 为准二级模型的速率常数, g/(mg·min);

$k_p$ 为颗粒内扩散模型的速率常数, mg/(g·min<sup>0.5</sup>)。

#### 2) Langmuir 等温吸附模型

Langmuir 等温吸附模型是假设吸附为单层表面吸附<sup>[27]</sup>,所有的吸附位均相同,且被吸附的粒子是独立的。Langmuir 等温吸附模型的表达式如式(5)所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}, \quad (5)$$

式中: $q_m$ 为饱和吸附量, mg/g;

$k_L$ 为吸附平衡常数, L/mg,  $k_L$ 值越大,则表示吸附能力越强。

#### 3) Freundlich 等温吸附模型

Freundlich 等温吸附模型<sup>[28]</sup>是假设吸附剂表面能量不均匀,目标离子在吸附剂表面存在多层吸附,而不是理想的单层吸附。Freundlich 等温吸附模型的表达式如式(6)所示。

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (6)$$

式中: $k_F$ 为 Freundlich 平衡常数, mg/g;

$1/n$ 为参数。

### 2.4 检测与表征

1) 采用粉末 X 射线衍射仪对样品进行测试,使用 Cu 靶,  $K_{\alpha}$  辐射( $\lambda=1.54182$  nm)光源,设置工作电压为 30 kV,测试角度范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ,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容进行测定,所有样品在测试之前均进行同样的预处理,即在 $120^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 2 h。测试的压力范围为 $10.1325 \sim 101.325$  kPa,高纯度  $\text{N}_2$  为吸附质,测试温度为 $120^{\circ}\text{C}$ 。

3) 采用扫描电子显微镜对样品的微观形貌及粒径进行表征,扫描前样品应进行预处理,即将样品置于导电胶上进行喷金处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

对  $\text{H}_3\text{BTC}$  与 BA 不同摩尔比合成的 5 个样品进行 XRD 测试,并将测试结果与 HKUST-1 的标准图谱进行对比,结果如图 2 所示。

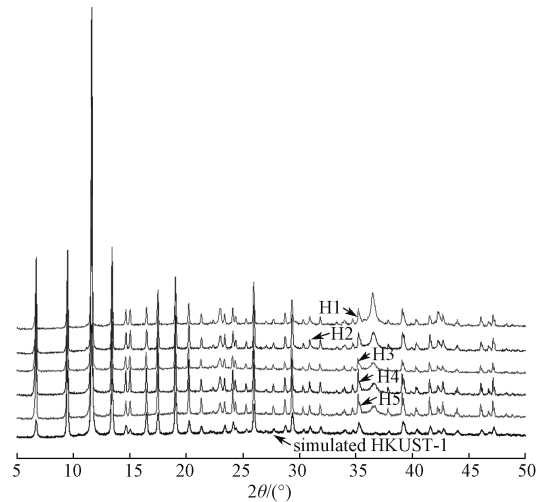


图 2 各样品的 XRD 图谱与 HKUST-1 标准图谱的对比  
Fig. 2 The comparison of XRD patterns of samples and HKUST-1

由图 2 可以看出,合成的 5 个样品均对应于 HKUST-1 标准图谱的特征衍射峰,即在该反应时间下制备的样品均为标准 HKUST-1;同时,5 个样品的衍射峰强度均较高,表明这 5 个样品拥有不错的结晶度。

在相同反应时间内, 5 个样品中  $H_3BTC$  与 BA 的摩尔比不同, 却都可制备出标准 HKUST-1, 由此可知用部分 BA 代替  $H_3BTC$  制备低成本的 HKUST-1 的方法是可行的。

### 3.2 $N_2$ 吸附脱附曲线分析

对不同  $H_3BTC$  与 BA 摩尔比合成的 5 个样品进行  $N_2$  吸附脱附测试, 绘制样品的  $N_2$  吸附脱附曲线, 结果如图 3 所示。

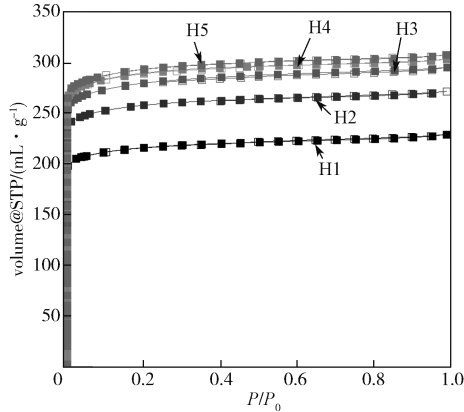


图 3 各样品的  $N_2$  吸附脱附曲线

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of samples

由图 3 可以看出, 随着  $H_3BTC$  与 BA 摩尔比的增大, BET 比表面积 ( $S_{BET}$ ) 逐渐增大, H5 的 BET 比表面积最高, H3、H4 的 BET 比表面积与 H5 的相差不大, 略微低于 H5, 而 H1、H2 的 BET 比表面积却相差较大。综合考虑合成样品的性能及合成成本, 选择  $H_3BTC$  与 BA 的摩尔比为 3:1 较为合适。

根据图 3 中样品的  $N_2$  吸附脱附曲线, 可计算出每个样品的 BET 比表面积及孔容, 结果如表 2 所示。

表 2 各样品 BET 比表面积与孔容

Table 2 The BET specific surface area and pore volume of each sample

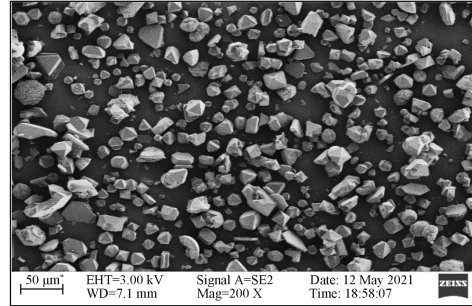
样品编号	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容 $/(mL \cdot g^{-1})$
H1	873.09	0.355
H2	1046.02	0.420
H3	1129.31	0.457
H4	1171.26	0.469
H5	1187.82	0.476

通过对比表 2 中样品的 BET 比表面积和孔容可知, H3、H4 与 H5 的比表面积和孔容相差不大, 而 H1、H2 的都明显减小。市场上以  $H_3BTC$  为配体合成的 HKUST-1 比表面积大多数在  $1000 m^2/g$ 。本研究利用 BA 代替部分  $H_3BTC$  的方法合成 HKUST-1 (H3、H4 与 H5), 其比表面积与使用  $H_3BTC$  合成

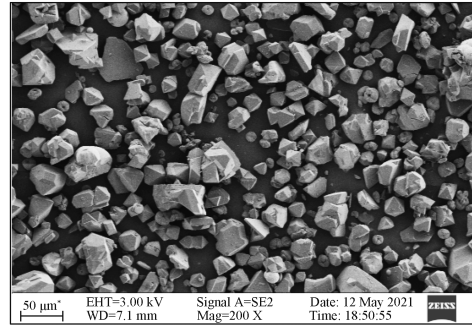
HKUST-1 的比表面积几乎一致, 且优于部分市场上的 HKUST-1 产品。此方法降低 HKUST-1 的制备成本是可行的。

### 3.3 SEM 及粒径分析

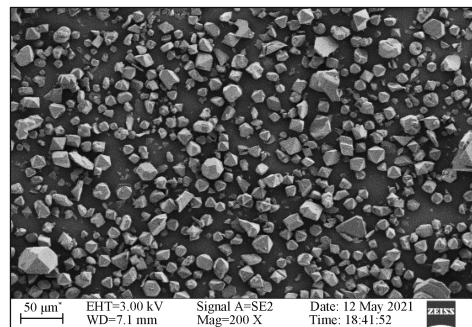
对不同  $H_3BTC$  与 BA 摩尔比合成的 5 个样品进行扫描电镜表征及粒径分布分析, 结果如图 4~5 所示。



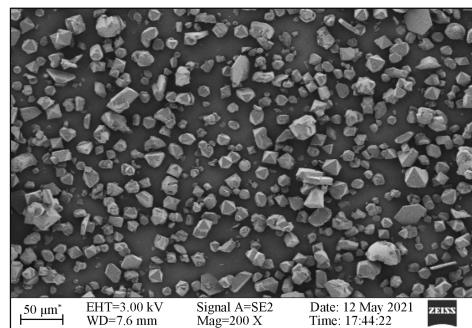
a) H1



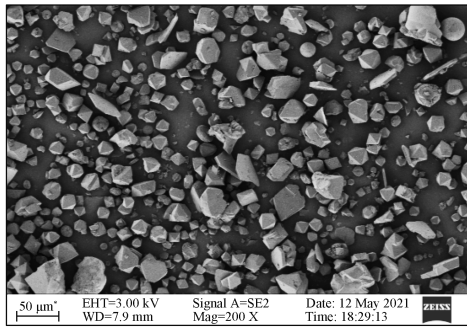
b) H2



c) H3



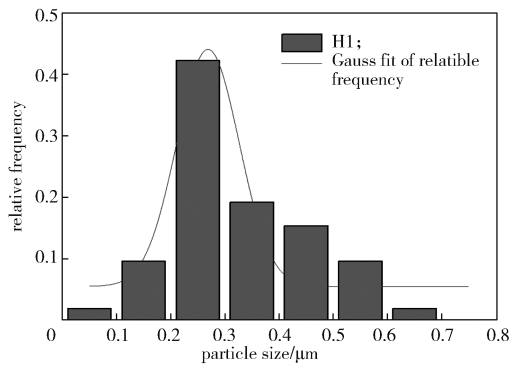
d) H4



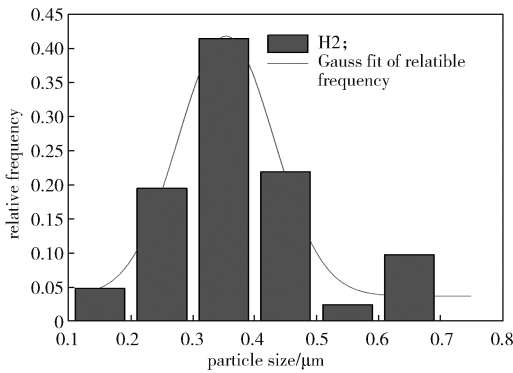
e) H5

图4 各样品的SEM图

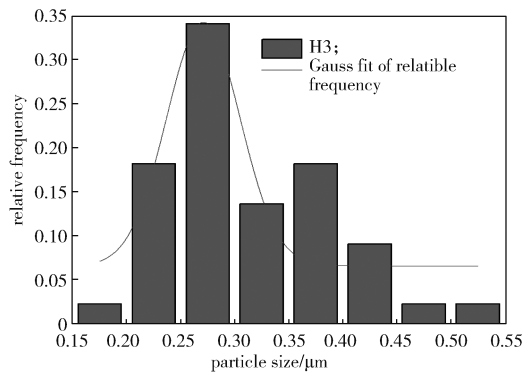
Fig. 4 The SEM images of each sample



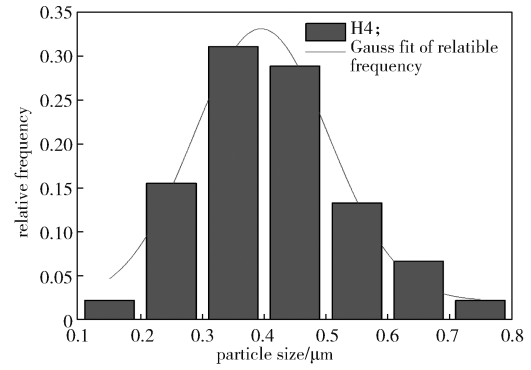
a) H1



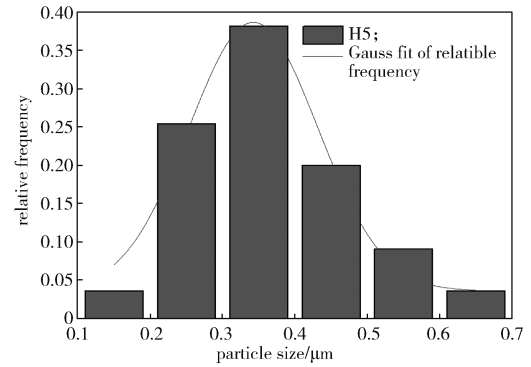
b) H2



c) H3



d) H4



e) H5

图5 各样品的粒径分布图

Fig. 5 The particle size distribution of each sample

由图4可以看出,各个样品晶体形貌较为规整,呈现出正八面体结构,晶体颗粒分布较为均匀,表面光滑平整;相比于其他样品,H3样品的颗粒均匀程度更好,样品形貌更加规整。结合图5各样品的粒径分布图可知,H1晶体颗粒的平均粒径在250 nm左右,H3在275 nm左右,H2、H4及H5在350 nm左右。

根据图5的粒径分布图可以计算得到各种样品平均粒径的产率,结果如表3所示。

表3 各样品的平均粒径及产率

Table 3 The average particle size and yield of each sample

样品编号	平均粒径 /nm	产率 /%
H1	250	61.35
H2	350	73.17
H3	275	81.18
H4	350	83.46
H5	350	86.13

由表3可知,H3样品的产率虽然不是最高,但与H4、H5的产率相差并不大。市场上流通的HKUST-1的产率大部分也在80%左右,说明产率达到80%以上即可量产。H3样品的平均粒径及产率都

比较不错, 各项性能综合性价比最高, 并且可以达到低成本制备 HKUST-1 的目的。

#### 4 亚甲基蓝吸附试验

为了探究使用 BA 替代部分  $H_3BTC$  制备的 HKUST-1 的吸附性能, 选择性价比最高的 H3 样品进行亚甲基蓝吸附试验。本研究分析 H3 样品在 50 mg/L 的 MB 溶液中吸附量与时间的关系, 结果如图 6 所示, 并将吸附数据分别与准一级和准二级动力学拟合。

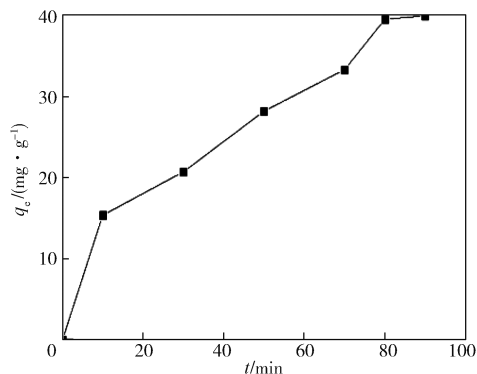
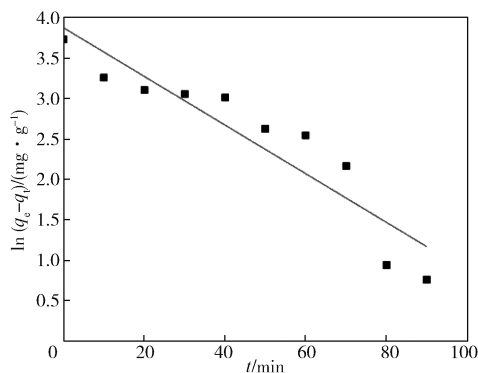


图 6 样品 H3 对 MB 的吸附时间曲线

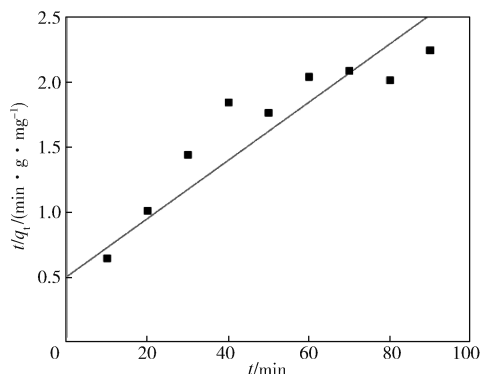
Fig. 6 Impact of the time on the adsorption of MB onto H3

由图 6 可知, 随着吸附时间从 0 min 增加到 80 min, 样品 H3 对 MB 的吸附量从 0 mg/g 迅速增加到 39.615 mg/g, 尤其是前 10 min, 吸附量快速增大; 超过 80 min 后, 随着时间的延长, H3 对 MB 吸附量的增长速度变小, 直至吸附量基本保持不变, 这说明 H3 样品对 MB 的吸附量已接近饱和。

利用式 (2) 和 (3) 对图 6 中样品 H3 的吸附数据进行准一级和准二级动力学拟合, 相应的拟合曲线和参数如图 7 和表 4 所示。



a) 准一级动力学



b) 准二级动力学

图 7 吸附拟合的准一级动力学和准二级动力学

Fig. 7 Fitting results by using pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic

表 4 准一级和准二级动力学模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order models

模 型	参 数	数 据
准一级动力学	$q_{e, \text{Exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	42.398
	$q_{e, \text{Cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	15.418
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$3.01 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.865
准二级动力学	$q_{e, \text{Exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	42.398
	$q_{e, \text{Cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	44.680
	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$2.24 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.827

由表 4 可知, 由于准二级动力学拟合的相关系数  $R^2$  略低于准一级动力学拟合的, 吸附过程更符合准一级动力学, 且准一级动力学  $R^2=0.865$ , 表明吸附过程以物理吸附为主。因此, H3 样品对 MB 的吸附过程主要以物理吸附为主, 但同时也兼有化学吸附。

本研究考察了 H3 样品对不同浓度 MB 的吸附性能, 结果如图 8 所示。

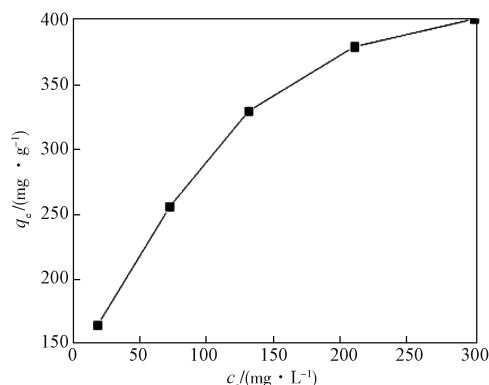


图 8 样品 H3 对不同浓度 MB 的吸附量

Fig. 8 Adsorption capacity of sample H3 on different supernatant mass concentration MB



由图8可以看出,当MB质量浓度从20 mg/L增加到150 mg/L时,样品H3对MB的吸附量从164.422 mg/g迅速增加到330.820 mg/g,之后随着MB初始浓度的增加,样品H3吸附量的增加幅度变小,在300 mg/L的MB溶液表现出最好的吸附效果,吸附量为402.501 mg/g。

利用式(5)和(6)对上述数据进行了拟合,拟合曲线和相应参数如图9和表5所示。

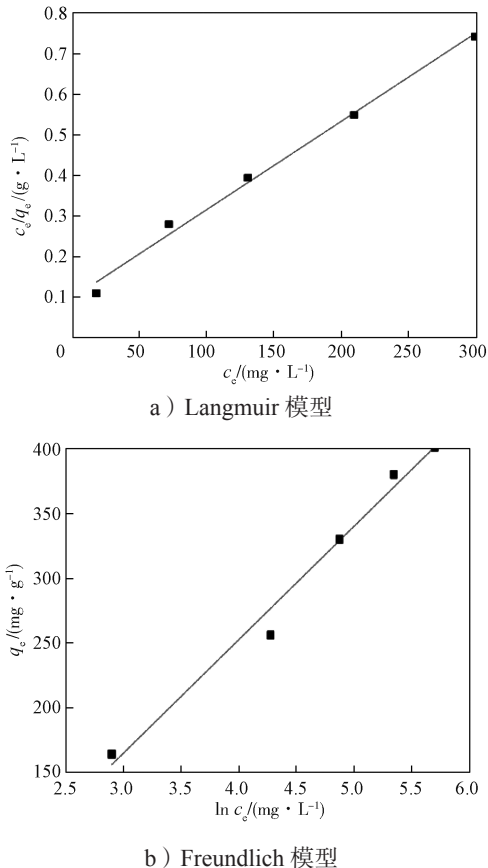


图9 使用Langmuir和Freundlich模型分析样品H3吸附的实验数据

Fig. 9 Experimental data for the adsorption of dyes on H3 analyzed using Langmuir and Freundlich models

由图9可以看出,样品H3对MB的吸附过程与Langmuir模型、Freundlich模型均表现出良好的相关性。表5中相关系数( $R^2$ )分别为0.991和0.984,表明样品H3对染料MB以单层吸附为主,兼有多层吸附。

将本研究制备的H3样品与其他文献上的HKUST-1或HKUST-1复合材料对MB的吸附性能进行比较,具体结果如表6所示。由表可以看出,样品H3与文献上的HKUST-1对MB的吸附量相差不大,

但样品H3明显优于HKUST-1复合材料。这充分说明了本研究合成的HKUST-1对MB具有不错的吸附性能。

表5 样品H3的Langmuir模型和Freundlich模型的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for sample H3

模 型	参 数	数 据
Langmuir 模型	$q_{m,Exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	402.44
	$q_{m,Cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	458.71
	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$2.23 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.991
Freundlich 模型	$n$	0.0113
	$k_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$	1.495
	$R^2$	0.984

表6 H3及部分吸附剂对MB的吸附量对比

Table 6 Comparison of adsorption capacity of H3 and some adsorbents on MB

吸附剂	吸附量 $/( \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} )$	参考文献
H3	402.5	本研究
HKUST-1	454.3	[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-COOH}/\text{HKUST-1}$	118.6	[31]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{MIL-100}(\text{Fe})$	73.8	[32]
HP-HKUST-1	241.2	[33]
Uio-66@5%HKUST-1	208.7	[34]

## 5 结语

采用水热合成法,使用成本较低的苯甲酸部分替代昂贵的均苯三甲酸制备HKUST-1,并利用XRD、SEM及 $\text{N}_2$ 吸附脱附测试探究制备的HKUST-1性能。结果表明,使用苯甲酸替代部分均苯三甲酸合成HKUST-1的方法是可行的,且合成的HKUST-1比部分文献报道和市场上的HKUST-1性能要好。当 $n_{\text{H}_3\text{BTC}}:n_{\text{BA}}=3:1$ 时,合成HKUST-1的性价比最高,能够显著降低HKUST-1的制备成本。同时,该摩尔比下制备的HKUST-1产率达到81.18%,BET比表面积可达 $1129.311 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对亚甲基蓝的吸附量高达 $402.501 \text{ mg/g}$ ,明显优于其他HKUST-1复合材料对亚甲基蓝的吸附量。因此,本研究制备HKUST-1的方法对于大规模制备HKUST-1并拓展其应用具有十分重要的意义。

### 参考文献:

[1] LIU M J, PENG M T, DONG B X, et al. Explicating

- the Role of Metal Centers in Porphyrin-Based MOFs of PCN-222(M) for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, 41(7): 46–52.
- [2] SONG K X, FENG Y, ZHANG W, et al. MOFs Fertilized Transition-Metallic Single-Atom Electrocatalysts for Highly-Efficient Oxygen Reduction: Spreading the Synthesis Strategies and Advanced Identification[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 391–422.
- [3] 陶红, 唐子夏, 史淦升. MOFs 材料对室内挥发性有机物吸附和光催化降解的研究进展 [J]. *上海理工大学学报*, 2022, 44(1): 62–68.
- TAO Hong, TANG Zixia, SHI Gansheng. Research Progress on the Adsorption and Photocatalytic Degradation of Indoor Volatile Organic Compounds by MOFs[J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2022, 44(1): 62–68.
- [4] KANG S J, WON J H, CHOI H, et al. Compensating the Impurities on the Cu Surface by MOFs for Enhanced Hydrocarbon Production in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 68–73.
- [5] LI Q, ZHU W, LIAN Y, et al. One-Dimensional HKUST-1 Nanobelts from Cu Nanowires[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 517–520.
- [6] TAN H Z, CHEN Z N, JING K Q, et al. Paired-Pd(II) Centers Embedded in HKUST-1 Framework: Tuning the Selectivity from Dimethyl Carbonate to Dimethyl Oxalate[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 233–240.
- [7] GONG X J, ZHANG D, DUAN L H, et al. Methane Storage and Synthesis of HKUST-1 Prepared with Different Solvent[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2019, 21(2): 44–49.
- [8] ZHONG J P, ZHOU J, XIAO M S, et al. Design and Syntheses of Functionalized Copper-Based MOFs and Its Adsorption Behavior for Pb(II)[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(2): 973–978.
- [9] MASOOMI M Y, MORSALIA, DHAKSHINAMOORTHY A, et al. Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal-Organic Framework (MOF) Functionality and Design[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(43): 15188–15205.
- [10] JANG S, YOON C, LEE J M, et al. Preparation of Cu@Cu<sub>2</sub>O Nanocatalysts by Reduction of HKUST-1 for Oxidation Reaction of Catechol[J]. *Molecules*, 2016, 21(11): 1467.
- [11] ZHAO H H, ZHAO N, WANG Q, et al. Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO<sub>2</sub> on Mesocellular Foams Modified HKUST-1: Experiment and Simulation[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, 44: 101415.
- [12] HAN S, CIUFO R A, WYGANT B R, et al. Methanol Oxidation Catalyzed by Copper Nanoclusters Incorporated in Vacuum-Deposited HKUST-1 Thin Films[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 4997–5007.
- [13] VEPSÄLÄINEN M, MACEDO D S, GONG H, et al. Electrosynthesis of HKUST-1 with Flow-Reactor Post-Processing[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(8): 3340.
- [14] ZOU M M, DONG M, LUO M L, et al. Nanofused Hierarchically Porous MIL-101(Cr) for Enhanced Methyl Orange Removal and Improved Catalytic Activity[J]. *Materials*, 2022, 15(10): 3645.
- [15] JIANG L L, ZENG X Z, LI M K, et al. Rapid Electrochemical Synthesis of HKUST-1 on Indium Tin Oxide[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(15): 9316–9320.
- [16] KUBO M, MORIYAMA R, SHIMADA M. Facile Fabrication of HKUST-1 Nanocomposites Incorporating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by a Spray-Assisted Synthetic Process and Their Dye Adsorption Performances[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 280: 227–235.
- [17] YANG A L, LI P, ZHONG J R. Facile Preparation of Low-Cost HKUST-1 with Lattice Vacancies and High-Efficiency Adsorption for Uranium[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18): 10320–10325.
- [18] KUBO M, SUGAHARA T, SHIMADA M. Facile Fabrication of HKUST-1 Thin Films and Free-Standing MWCNT/HKUST-1 Film Using a Spray-Assisted Method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110771.
- [19] LI B C, LIN J Y, LEE J, et al. Size-Controlled Nanoscale Octahedral HKUST-1 as an Enhanced Catalyst for Oxidative Conversion of Vanillic Alcohol: The Mediating Effect of Polyvinylpyrrolidone[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127639.
- [20] LI L, LIU X L, GENG H Y, et al. A MOF/Graphite Oxide Hybrid (MOF: HKUST-1) Material for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10292–10299.
- [21] LI Z, GUO Y, WANG X, et al. Highly Conductive PEDOT: PSS Threaded HKUST-1 Thin Films[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(98): 13865–13868.
- [22] LIU Y F, LIU B L, ZHOU Q F, et al. Morphology Effect of Metal-Organic Framework HKUST-1 as a Catalyst on Benzene Oxidation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2017, 33(6): 971–978.
- [23] LIU Y X, LIU T, TIAN L, et al. Cu<sub>2</sub>O-Directed

- in Situ Growth of Au Nanoparticles Inside HKUST-1 Nanocages[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(45): 19075–19085.
- [24] LIU Y X, ZHANG J L, SONG L X, et al. Au-HKUST-1 Composite Nanocapsules: Synthesis with a Coordination Replication Strategy and Catalysis on CO Oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 22745–22750.
- [25] LOERA-SERNA S, SOLIS H, ORTIZ E, et al. Elimination of Methylene Blue and Reactive Black 5 from Aqueous Solution Using HKUST-1[J]. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2017, 8(4): 241–246.
- [26] SHALYGIN A S, NUZHIDIN A L, BUKHTIYAROVA G A, et al. Preparation of HKUST-1@Silica Aerogel Composite for Continuous Flow Catalysis[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84(3): 446–452.
- [27] YOU Y W, XUE C, TIAN Z F, et al. Three Orders of Magnitude Enhancement of Proton Conductivity of Porous Coordination Polymers by Incorporating Ion-Pairs into a Framework[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(18): 7893–7899.
- [28] XU F, YU Y, YAN J, et al. Ultrafast Room Temperature Synthesis of GrO@HKUST-1 Composites with High CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Adsorption Selectivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 231–237.
- [29] SUN K K, LI L, HE Y Q, et al. Preparation and Drug-Delivery Properties of HKUST-1/GO Hybrid[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(1): 242–245.
- [30] DENNING S, MAJID A A, LUCERO J M, et al. Metal-Organic Framework HKUST-1 Promotes Methane Hydrate Formation for Improved Gas Storage Capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53510–53518.
- [31] WANG Z R, WANG Y R, CHENG Y Y, et al. Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HKUST-1 Composite: A Fenton-Like Agent with Magnetic Hyperthermia-Enhanced Chemodynamic Therapy Performance[J]. *Materials Letters*, 2022, 321: 132420.
- [32] YANG X L, QIAO L M, DAI W L. One-Pot Synthesis of a Hierarchical Microporous-Mesoporous Phosphotungstic Acid-HKUST-1 Catalyst and Its Application in the Selective Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1875–1885.
- [33] GRANATO T, TESTA F, OLIVO R. Catalytic Activity of HKUST-1 Coated on Ceramic Foam[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 153: 236–246.
- [34] AZHAR M R, ABID H R, SUN H Q, et al. One-Pot Synthesis of Binary Metal Organic Frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for Enhanced Adsorptive Removal of Water Contaminants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 685–694.

(责任编辑: 李玉华)

## Preparation and Adsorption Properties of Copper-Based MOF

LUO Mingliang, ZOU Minmin, ZHU Hexin, DONG Ming, ZHAO Tian

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

**Abstract:** In order to reduce the cost of copper-based MOF (i.e. HKUST-1), HKUST-1 was prepared by hydrothermal synthesis using inexpensive benzoic acid (BA), which partially replaced homophthalic acid (H<sub>3</sub>BTC). The structure and morphology of the product were characterized using XRD, SEM and N<sub>2</sub> adsorption and desorption tests, while the adsorption performance of the product on methylene blue was also investigated. The experimental results showed that the sample HKUST-1 was the most cost-effective at the molar ratio of H<sub>3</sub>BTC to BA of 3:1, when its BET specific surface area was 1129.311 m<sup>2</sup>/g, and the maximum adsorption amount of methylene blue could reach 402.501 mg/g. By adjusting the molar ratio of H<sub>3</sub>BTC to BA, HKUST-1 with high-performance and low-cost could be successfully prepared.

**Keywords:** HKUST-1; homophthalic acid; benzoic acid; low cost