

综述与专论

微波法合成金属-有机骨架材料研究应用进展

许兰兰 王 松* 刘玉霞 卢洋洋 梁雨晨 张福珍

(沈阳工业大学理学院, 沈阳 110870)

摘 要 微波加热是一种简单、高效、低成本的加热方式,近年来在新材料合成方面得到广泛应用。作为新型多孔材料,金属-有机骨架(MOF)材料在吸附、催化等领域的应用备受关注。由于传统加热法合成 MOF 材料存在反应时间长等缺点,微波法作为一种新的加热方式被越来越多地用于合成 MOF 材料。与传统加热法相比,微波法合成 MOF 具有反应速度快、合成的晶体尺寸小等特点。综述了微波法合成 MOF 材料的研究进展,介绍了该方法合成的 MOF 材料在气相吸附、液相吸附方面的应用。

关键词 微波,金属-有机骨架,吸附

Advance on research and application of MOF prepared by MW method

Xu Lanlan Wang Song Liu Yuxia Lu Yangyang Liang Yuchen Zhang Fuzhen

(School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870)

Abstract Microwave (MW) irradiation is a simple, inexpensive and efficient nonconventional heating methods which has been widely used in the preparation of new material. Metal-organic framework (MOF) is a new kind of porous materials, which is attracting more and more attention in the fields of adsorption and catalysis. Because conventional heating method has some disadvantages, such as long reaction time, MW irradiation as a new heating method has been more and more applied in MOF synthesis. Compared with the traditional heating method, MOF synthesis by microwave method has the characteristics of fast reaction speed and small size crystal that can be got. The investigations on the preparation of MOF using MW method were reviewed. The recent applications of MOF materials prepared by MW method in the field of gas and liquid adsorption were introduced.

Key words microwave, metal-organic framework, adsorption

微波是指频率为 300MHz~300GHz、波长在 1mm~1m 之间的电磁波,它比红外线、远红外线等其他用于辐射加热的电磁波波长更长,具有更好的穿透性。因为微波能通过分子偶极旋转和离子传导 2 个基本方式传递能量来加热物质,所以在微波加热过程中分子会剧烈振动,相互摩擦而升高温度,使材料内部、外部几乎同时加热升温,这就使得微波加热相对于传统加热法具有升温速率快、能源利用率高、对环境无污染等优势,并在材料合成领域引起广泛关注^[1-3]。

金属-有机骨架(MOF)是一种新型多孔材料,它是以无机金属离子或金属簇为节点、有机桥连配

体为支撑,经过化学自组装形成的有机-无机杂化固态晶体材料^[4-5]。其中典型的 MOF-5 材料就是以 Zn_4O 簇为节点,对苯二甲酸(H_2BDC)为支撑组成的多孔材料^[6]。MOF 具有比表面积大、热稳定性好、结构可调性及种类多样性等优点,在气体储存^[7-8]、吸附分离^[9-11]、催化^[12-13]等领域具有潜在的应用价值。合成 MOF 的传统方法为水热合成法,该方法存在低效、耗时、耗能等缺点。如何克服这些缺点并寻找新的加热方式代替传统加热法迫在眉睫,为此使用微波加热法合成 MOF 引起越来越多的关注^[14-15]。

基金项目:沈阳市科技计划项目(F15-199-1-12);辽宁省聚合物催化合成技术重点实验室专项基金项目(2010-36)

作者简介:许兰兰(1993-),女,硕士研究生,研究方向为应用化学。

联系人:王松(1975-),男,硕士生导师,从事化学功能材料研究工作。

1 微波法合成 MOF 的特点

1.1 反应速度快

张晓东等^[16]以六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、 H_2BDC 等为原料,通过水热法反应 18h 得到 MOF-5。采用传统加热法合成 MOF 反应时间较长,而微波法可以快速合成 MOF,大大缩短反应时间。Laybourn 等^[17]以十八水硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 和 H_2BDC 等为原料,通过微波法在 4.3s 内快速合成了 MOF 材料——MIL-53(Al),这是迄今为止批量合成 MOF 的最快速度。Haque 等^[18]以六水三氯化铁 $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和 H_2BDC 为原料,通过传统加热法和微波法分别合成了 MOF 材料——MIL-53(Fe)。微波法反应 1.5~2.5h 可得到 MIL-53(Fe),而传统加热法反应 3d 左右才能得到 MIL-53(Fe),由此可见微波法合成 MOF 的速度更快。对 2 种方法合成的 MIL-53(Fe)的成核和晶体生长动力学进行研究,结果表明微波法合成 MIL-53(Fe)的结晶速率比传统加热法高约 7 个数量级。Haque 等^[19]以 2,5-二羟基对苯二甲酸(H_4DHTP)、六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 等为原料,通过微波法和传统加热法分别合成了 MOF 材料——CPO-27(Co),研究了 2 种加热方式合成的 MOF 的晶体生长速率。结果表明,微波法合成的 CPO-27(Co)的晶体生长速率约是传统加热法的 10 倍。达到相同结晶度,用微波法合成需要 100min 左右,而用传统加热法则超过 2000min。Haque 等^[20]通过传统加热法和微波法分别合成了 3 种 MOF 材料,即 MIL-53(Al)、MIL-53(Cr)和 MIL-47(V),使用 Arrhenius 方程和 Eyring 方程对上述 MOF 材料结晶过程进行分析,研究微波法能够加速 MOF 合成的原因。结果表明,无论合成的 MOF 材料类型如何,使用微波法合成 MOF 时自由能明显降低,从而导致相同温度下微波法合成的 MOF 的晶体生长速率是传统加热法的 15~20 倍。

根据 MOF 材料制备过程中晶体生长速率的研究结果可知,无论是传统加热法还是微波加热法,随着温度的升高,成核时间缩短,成核速率和晶体生长速率提高。然而,微波法合成的 MOF 的成核和晶体生长速率比传统加热法快 5~40 倍。以合成 MIL-53(Fe)为例,微波法在 65℃ 条件下合成 MIL-53(Fe)比传统法在 75℃ 合成 MIL-53(Fe)的成核和晶体生长速率高了近 40 倍^[18]。晶体的结晶速率是由成核速率和晶体生长速率两方面因素决定的,微

波法合成的 MOF 其成核和晶体生长速率均很快,两者哪个是影响 MOF 材料结晶速率的主要因素一直是人们关心的问题。Khan 等^[21]以均苯三甲酸(H_3BTC)和三水硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 等为原料,通过微波法和传统加热法分别合成了 MOF 材料——Cu-BTC,研究了微波法合成的 MOF 的成核速率和晶体生长速率。结果表明,微波法能够加速合成 MOF 的主要原因是晶体成核速率的提高。使用微波法能够在几秒到几分钟内快速成核形成 MOF,克服了传统加热法合成 MOF 时间长的缺陷,为 MOF 的应用及大规模生产提供了可能。

1.2 合成的 MOF 晶体尺寸小

微波加热可以实现迅速、均匀加热,使反应物可以在短时间内混合均匀,使晶核快速结晶。结晶的晶核越多,反应物消耗越快。快速结晶最终可以获得小颗粒及具有均匀尺寸的晶体。Gordon 等^[22]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC 等为原料,通过传统加热法和微波法分别合成了 MIL-53(Fe)晶体,并对晶体的粒径尺寸及分布进行了研究。扫描电子显微镜分析表明:微波法合成的 MIL-53(Fe)晶体粒径为 1~5 μm ,且粒径分布较均匀;而传统加热法合成的 MIL-53(Fe)晶体粒径为 5~25 μm ,粒径分布不均匀。Jung 等^[23]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等为原料,通过微波法和传统加热法分别合成了 MOF-177。结果表明:微波法合成的 MOF-177 晶体粒径为 15~50 μm ;传统加热法合成的 MOF-177 晶体粒径约为 4mm,粒径尺寸约为微波法合成的 MOF-177 的几十倍。Chalatl 等^[24]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和富马酸为原料,通过微波法和传统加热法分别合成了 MOF-88A(Fe),研究了温度和反应时间对晶体粒径的影响。结果表明:在 50℃ 和 80℃ 条件下,微波法合成的 MOF-88A(Fe)晶体粒径分别为 20nm 和 40nm,粒径随着温度的升高而增加;在 100℃、反应 30min 和 2h 条件下采用传统加热法合成的 MOF-88A(Fe)晶体粒径约为 200nm 和 400 μm ,粒径随着反应时间的延长而增大,因此通过调整温度和反应时间可以控制合成的 MOF 晶体粒径。Wu 等^[25]以六水硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 等为原料,采用微波法和传统加热法分别合成了 MOF-74(Ni)和 MOF-74(Mg)。结果表明:2 种方法合成的 MOF-74(Ni)晶体具有相似的几何外形,传统加热法合成的 MOF-74(Ni)晶体粒径为 1~3 μm ,粒径分布不均匀;微波法合成的 MOF-74(Ni)晶体粒径更均匀,平均尺寸约为 1 μm 。传统加

热法合成的 MOF-74(Mg) 晶体粒径为 $5\sim 25\mu\text{m}$, 平均粒径为 $20\mu\text{m}$; 微波法合成的 MOF-74(Mg) 晶体粒径为 $3\sim 5\mu\text{m}$, 平均粒径更小。

1.3 选择性合成 MOF

微波法在几分钟至几个小时内可以快速合成 MOF, 合成过程中会优先产生稳定性较低的 MOF 材料, 这类材料具有不太稳定的孔结构。但是随着微波反应时间的延长, 先生成的不稳定的结构会转变为较稳定的结构。Khan 等^[26] 使用传统加热法和微波法分别合成了 MIL-100(Al)、MIL-110(Al) 和 MIL-96(Al) 三种 MOF 材料, 研究了微波法合成 MOF 过程中微波反应时间对不同晶相选择性合成的影响。结果表明: 微波反应时间较短时, 生成的是稳定性较低的 MIL-100(Al); 随着反应时间的延长, 较不稳定的晶相 MIL-100(Al) 转换成相对较稳定的 MIL-110(Al), 并最终转变为较稳定的 MIL-96(Al)。因此在反应物相同的条件下, 通过控制微波反应条件, 可以实现不同晶相 MOF 材料的选择性合成, 这样就能得到相结构和性能不同的 MOF 材料。Dr 等^[27] 以六水氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和戊二酸为原料, 使用传统加热法和微波法分别合成了 2 种不同晶型的 MIL-77, 即 $[\text{Ni}_{20}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 。结果表明, 传统加热法合成的 MIL-77 为立方晶相, 而使用微波法合成的 MIL-77 为四方晶相, 在微波照射下优先形成了较不稳定的相。因此, 利用微波法合成 MOF 材料可能会获得难以合成或尚未知晓的新型材料, 特别是亚稳态或较不稳定的 MOF 相材料。使用微波法合成 MOF, 不但能大幅度缩短反应时间, 生成颗粒尺寸较小的 MOF 材料, 而且合成过程中的相选择性为发现新型多孔杂化材料提供了可能, 这是传统加热法难以实现的。

2 微波法合成 MOF 材料在吸附方面的应用

2.1 在气相吸附方面的应用

MOF 材料具有比表面积大、结构可调性及孔隙率高等优点, 在气体吸附方面有很大的潜力和应用价值。Tari 等^[28] 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2BDC 为原料, 通过微波法合成了 MOF 材料——Cu(BDC), 研究了 Cu(BDC) 对甲烷 (CH_4) 和 CO_2 的吸附性能。结果表明, Cu(BDC) 对 CO_2 和 CH_4 的最高吸附容量分别为 $10.4, 5.2\text{mmol/g}$ 。常压下 Cu(BDC) 对 CO_2 的选择性吸附值比 CH_4 高约 6 倍, 即 Cu(BDC) 可从天然气中分离 CO_2 气体。Yang 等^[29] 以硝酸

铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 和氧化石墨烯为原料, 通过微波法合成了 Cu-BTC 和氧化石墨烯的纳米 MOF 复合材料(CG), 并研究了其储氢性能。结果表明, CG 具有更大的比表面积和孔体积, 储氢能力高达 1.2mmol/g 。

Cho 等^[30] 通过微波法和传统加热法合成了 MOF-74(Co), 并研究了 MOF-74(Co) 对 H_2O 和 CO_2 的吸附性能以及循环性能。结果表明, 微波法合成的 MOF-74(Co) 对 H_2O 和 CO_2 的吸附容量分别为 $466.0\text{mg/g}, 6.6\text{mmol/g}$, 循环吸附 8 次之后吸附能力没有下降。Palomino 等^[31] 以乙酸镉二水合物 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{CdO}_6$)、 H_3BTC 、 NaOH 等为原料, 通过微波法制备了 MOF-(Na, Cd) 并对其 CO_2 吸附性能进行研究。结果表明, 微波法和传统加热法合成的 MOF-(Na, Cd) 对 CO_2 的吸附容量分别为 $3.8\text{mmol/g}, 2.4\text{mmol/g}$, 微波法合成的 MOF-(Na, Cd) 具有更好的 CO_2 吸附性能, 并且具有更好的再生性和稳定性以及对 CO_2/N_2 的吸附具有高选择性。Sarawade 等^[32] 以六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、三水硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二水硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 H_3BTC 等为原料, 通过微波法合成了 3 种 MOF 材料——Co-MOF、Cu-MOF、In-MOF, 研究了这 3 种 MOF 材料对 CO_2 的吸附性能。结果表明, Co-MOF、Cu-MOF、In-MOF 对 CO_2 的吸附量分别为 $4.6\text{mmol/g}, 0.5\text{mmol/g}, 1.2\text{mmol/g}$, Cu-MOF 显示出最强的 CO_2 吸附能力。如果在合成这些 MOF 材料时加入表面活性剂, 那么制备的 MOF 材料将具有更多的孔结构, 相应的对 CO_2 的吸附量分别会增至 $11.5\text{mmol/g}, 1.0\text{mmol/g}, 1.6\text{mmol/g}$, 比不加表面活性剂的 MOF 的 CO_2 吸附量高。Bao 等^[33] 以 H_4DHTP 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等为原料, 通过微波法合成了 MOF-74(Mg), 对其 CO_2 和 CH_4 的吸附性能进行了研究。结果表明, MOF-74(Mg) 对 CO_2/CH_4 的吸附选择性比沸石 13X 高。MOF-74(Mg) 对 CO_2 、 CH_4 的吸附量分别为 $8.6\text{mmol/g}, 1.1\text{mmol/g}$, 而沸石 13X 在相同条件下对 CO_2 、 CH_4 的吸附量分别为 $3.3\text{mmol/g}, 0.4\text{mmol/g}$, 吸附量远远不及 MOF-74(Mg)。目前, MOF 材料对气体的吸附大多集中于 CO_2 、 N_2 等气体。而微波法合成的 MOF-74(Ni) 和 MOF-74(Mg)^[25] 吸附 CH_4 、 N_2 、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷等均有报道。MOF-74(Ni) 对 CH_4 、 N_2 、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷的吸附量分别为 $1.2, 1.3, 5.5, 4.6, 6.4, 5.2\text{mmol/g}$, 对丙烯的吸附量最高; MOF-

74(Mg)对CH₄、N₂、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷的吸附量分别为1.4, 1.3, 8.5, 7.8, 10.0, 8.0 mmol/g, 同样对丙烯的吸附量最高。

目前微波法合成的MOF材料已用于CO₂、CH₄、N₂、H₂等多种气体的吸附。MOF优异的吸附性能使其有望替代传统吸附材料,在能源储存和气体净化中得到广泛应用。

2.2 在液相吸附方面的应用

MOF的多孔性使其不仅对气体有很好的吸附性能,对很多溶解在液相中的物质也有很好的吸附效果。Li等^[34]以氯化锆(ZrCl₄)、H₃BTC等为原料,通过微波法成功合成了MOF-808(Zr)纳米颗粒,并将其用于去除水溶液中的砷。结果表明,与常见的分子筛吸附剂相比,MOF-808(Zr)纳米颗粒表现出更高的砷吸附能力,吸附量可达24.8 mg/g。MOF-808(Zr)纳米颗粒循环使用5次后去除效率仍保持在82.10%,重复使用性较好。Ge等^[35]以ZrCl₄和2-氨基对苯二甲酸(NH₂-H₂BDC)等为原料,通过微波法制备了具有胺官能团的MOF材料——NH₂-UiO-66,研究其对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明,NH₂-UiO-66对水溶液中亚甲基蓝的最大吸附量达203.9 mg/g。Zou等^[36]以Cu(NO₃)₂·6H₂O、H₃BTC、磷酸钨(H₃PW₁₂O₄₀)为原料,通过微波法合成了HKUST-1-MW@H₃PW₁₂O₄₀,研究其对重金属离子的吸附性能。结果表明,HKUST-1-MW@H₃PW₁₂O₄₀对Pb²⁺离子的平衡吸附量为98.2 mg/g,对Cd²⁺离子的平衡吸附量为32.5 mg/g,对重金属离子表现出良好的吸附能力。吸附后的MOF框架结构变化不大,再次循环使用时其吸附能力与第一次吸附能力相当。Liu等^[37]以γ-环糊精、KOH、甲醇(CH₃OH)等为原料,通过微波法首次合成了纳米级γ-环糊精金属有机骨架(γ-CD-MOF),研究其对芬布芬的吸附效果。结果表明,γ-CD-MOF在24h内对芬布芬吸附量为196.0 mg/g。简便的合成方法及对芬布芬良好的吸附性使γ-CD-MOF在药物递送方面具有潜在的应用市场。Yin等^[38]以ZrCl₄、H₂BDC等为原料,通过微波法合成UiO-66-NH₂纳米晶,研究了其对废水中Pb(II)的吸附性能。结果表明,UiO-66-NH₂纳米晶对Pb(II)的最高吸附量可达到135.0 mg/g。

综上所述,微波法合成的MOF材料对液相中物质的吸附研究主要集中在有机染料、可溶性药品和一些重金属离子。这些物质都是水体的主要污染源,加强微波合成MOF吸附性能的研究,将使

MOF材料在治理水体污染方面得到更多的应用。

3 结语与展望

微波法合成MOF材料较传统加热法反应速度快,合成的晶体尺寸较小,而且对合成不同结构的MOF材料具有一定选择性。随着科技的进步,微波法合成MOF材料的应用领域将进一步扩宽,尤其是对甲醛等有机气体的吸附。针对MOF材料合成较难、价格较高、规模化生产尚需时间的现状,降低MOF材料的制备成本是该领域的一个发展方向。利用微波合成技术制备负载型MOF材料,降低制备MOF的原料成本是解决这一问题的有效手段。微波法合成MOF材料将有助于材料的工业化应用。

参考文献

- [1] 李歆,梁淑君,翟燕,等.微波辅助加热法制备ZIF-8工艺研究[J].化工新型材料,2017,45(10):162-164.
- [2] 张中,蒙延双,韩旺庆,等.微波辅助加热法合成LiFePO₄/C正极材料[J].化工新型材料,2016,44(3):56-58.
- [3] 徐龙泉,杨敏,汪德祥,等.微波辐照合成固载咪唑镉离子液体中间体:1-甲基-3-(3-三乙氧硅基丙基)咪唑镉[J].化工新型材料,2014,42(6):132-134.
- [4] Batten S R, Champness N R, Chen X, et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers[J]. Pure Appl Chem, 2013, 85(8):1715-1724.
- [5] Batten S R, Champness N R, Chen X, et al. Coordination polymers metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines[J]. Crystengcomm, 2012, 14(9):3001-3004.
- [6] Li H L, Eddaoud M, Keffe M O, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. Nature, 1999, 402(1):276-279.
- [7] Wang Z X, Zheng B S, Liu H T, et al. High-capacity gas storage by a microporous oxalamide-functionalized NbO-type metal-organic framework[J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(11):5001-5006.
- [8] Gutov O V, Bury W, Gomezgualdron D A, et al. Water-stable zirconium-based metal-organic framework material with high-surface area and gas-storage capacities[J]. Chem, 2014, 20(39):12389-12393.
- [9] 张伊,顾奕奕,陈云琳,等.掺杂金属离子对MOF-5吸附甲烷分子的影响[J].化工新型材料,2015,43(2):93-96.
- [10] 郑琴琴,刘心中,林松烨,等.金属-有机骨架材料的合成及CO₂吸附分离研究进展[J].化工新型材料,2017,45(2):25-27.
- [11] 符瞰,黄思思,赵祯霞,等.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.

- [12] 刘艳凤,张天永,吴武斌,等.水处理提高 MOF-199 催化苯羟基化反应性能[J].化工进展,2016,35(4):1113-1120.
- [13] Yi X L, Dong W F, Zhang X D, et al. MIL-53(Fe) MOF-mediated catalytic chemiluminescence for sensitive detection of glucose[J]. Anal Bioanal Chem, 2016, 408(30): 8805-8812.
- [14] Albuquerque G H, Herman G S. Chemically modulated microwave-assisted synthesis of MOF-74(Ni) and preparation of MOF-matrix based membranes for removal of metal ions from a aqueous media[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(1): 156-172.
- [15] Dreischarf A C, Lammert M, Stock N, et al. Green synthesis of Zr-CAU-28: structure and properties of the first Zr-MOF based on 2,5-furandicarboxylic acid[J]. Inorg Chem, 2017, 56(4): 2270-2277.
- [16] 张晓东,李红欣,侯扶林,等.金属有机骨架材料 MOF-5 的制备及其吸附 CO₂ 性能研究[J].功能材料,2016,8(47):178-181.
- [17] Laybourn A, Katrib J, Ferrari-john R S, et al. Metal-organic frameworks in seconds via selective microwave heating[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(16): 7333-7338.
- [18] Haque E, Khan N A, Park J H, et al. Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study [J]. Chem, 2010, 16(3): 1046-52.
- [19] Haque E, Jhung S H. Synthesis of isostructural metal-organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: effect of synthesis methods and metal ions [J]. Chem Eng J, 2011, 173(3): 866-872.
- [20] Haque E, Khan N A, Kim C M, et al. Syntheses of metal organic frameworks and aluminophosphates under microwave heating: quantitative analysis of accelerations [J]. Crystal Growth and Design, 2011, 11(10): 4413-4421.
- [21] Khan A N, Haque E, Jhung S H. Rapid syntheses of a metal-organic framework material Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses[J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12(11): 2625-2631.
- [22] Gordon J, Kazemian H, Rohani S. Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 162(6): 36-43.
- [23] Jung D W, Yang D A, Kim J, et al. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent[J]. Dalton T, 2010, 39(11): 2883-2887.
- [24] Chalatl T, Horcajada P, Gref R, et al. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A[J]. J Mater Chem, 2011, 21(7): 2220-2227.
- [25] Wu X F, Bao Z B, Yuan B, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation [J]. Micropor Mesopor Mat, 2013, 180(9): 114-122.
- [26] Khan N A, Lee J S, Jeon J, et al. Phase-selective synthesis and phase-conversion of porous aluminum-benzenetricarboxylates with microwave irradiation[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 152(2): 235-239.
- [27] Dr S H J, Lee J H, Dr P M F, et al. Microwave synthesis of hybrid in organic-organic porous materials: phase-selective and rapid crystallization[J]. Chem, 2006, 12(30): 7899-7905.
- [28] Tari N E, Tadjarodi A, Tamnanloo J, et al. Facile and fast, one pot microwave synthesis of metal organic framework copper terephthalate and study CO₂ and CH₄ adsorption on it[J]. J Porous Mat, 2015, 22(5): 1161-1169.
- [29] Yang T B, Sun L X, Xu F, et al. Microwave synthesis of MOFs/graphene oxide composites and hydrogen storage properties[C]. 第七届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会. 桂林: 2015.
- [30] Cho H Y, Yanga D A, Kima J, et al. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating[J]. Catal Today, 2012, 185(1): 35-40.
- [31] Palomino C C, Arean C O, Parra J B, et al. A rapid microwave-assisted synthesis of a sodium-cadmium metal-organic framework having improved performance as a CO₂ adsorbent for CCS[J]. Dalton T, 2015, 44(21): 9955-9965.
- [32] Sarawade P, Tan H, Polshettiwar V. Shape- and morphology-controlled sustainable synthesis of Cu, Co, and in metal organic frameworks with high CO₂ capture capacity[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2013, 1(1): 66-74.
- [33] Bao Z B, Yu L, Ren Q L, et al. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 353(2): 549-556.
- [34] Li Z Q, Yang J C, Sui K E, et al. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal [J]. Mater Lett, 2015, 160: 412-414.
- [35] Ge J L, Liu L L, Shen Y H. Facile synthesis of amine-functionalized UiO-66 by microwave method and application for methylene blue adsorption[J]. J Porous Mat, 2016, 23(4): 857-865.
- [36] Zou F, Yu R H, Li R, et al. Microwave-assisted synthesis of HKUST-1 and functionalized HKUST-1-@ H₃PW₁₂O₄₀: selective adsorption of heavy metal ions in water analyzed with synchrotron radiation[J]. Chem Phys Chem, 2013, 14(12): 2825-2832.
- [37] Liu B T, He Y P, Han L P, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of γ -cyclodextrin metal-organic frameworks for size control and efficient drug loading [J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(4): 1654-1660.
- [38] Yin N, Wang K, Li Z Q. Rapid microwave-promoted synthesis of Zr-MOFs: an efficient adsorbent for Pb(II) removal[J]. Chem Lett, 2016, 45(6): 625-627.

收稿日期: 2017-11-09

修稿日期: 2018-12-30