

调制协同法制备纳米 MIL-53(Al)材料

吴 蕾 刘 荣 叶文龙 颜录科 陈华鑫

(长安大学材料科学与工程学院,西安 710064)

摘 要 以硝酸铝和对苯二甲酸为反应物,采用水热合成法制备 MIL-53(Al),并采用调制协同法,分别以甲酸钠和三乙胺为添加剂,利用其去质子化和结构封端剂的协同作用对晶体尺寸和形貌进行调控。通过适量甲酸钠的添加成功制备了粒径均匀的纳米晶,且该材料具有很高的热稳定性和高比表面积。

关键词 金属有机骨架, MIL-53, 调制协同法, 纳米晶

Preparation of nano MIL-53(Al) by modulation collaborative method

Wu Lei Liu Rong Ye Wenlong Yan Luke Chen Huaxin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract MIL-53(Al) was synthesized with aluminum nitrate and terephthalic acid by hydrothermal method. The crystal size and morphology were regulated by modulation coordinative method with sodium formate and triethylamine as additives which taking advantage of the synergistic effect of deprotonation and capping agent. Accompanied with appropriate amount of sodium formate, nano MIL-53(Al) with uniform dimension was successfully prepared. The material had high thermal stability and high surface area.

Key words metal organic frameworks, MIL-53, modulation coordinative method, nanocrystalline

金属-有机骨架材料(MOFs)是近 20 年来迅速发展起来的一种新型多孔材料,由金属离子或离子簇与有机配体通过自组装过程相互连接,共同构筑成具有周期性网络结构的无机-有机杂化材料。MOFs 具有结构可调控性、孔道可修饰性、多功能金属中心和高比表面积等特点,因此被广泛应用在能源、信息、医药和环境等科学领域^[1]。纳米 MOFs 材料是由 MOFs 研究领域延伸出的又一研究热点,因为纳米材料独特的“四大效应”,使得该类材料在化学传感^[2]、生物医学^[3]、磁共振显影^[4]、复合薄膜技术^[5]等方面具有经典 MOFs 无法拥有的优越性。

至今已有数以万计具有不同结构的 MOFs 被报道,其中 MIL-53(Al)是法国 Ferey 教授研究小组报道的一种经典 MOFs 材料^[6],由 $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 八面体与对苯二甲酸(H_2BDC)自组装而成,具有三维菱形开放性孔道的三维骨架结构。文献报道其 BET 和 Langmuir 比表面积分别可达 $1140\text{m}^2/\text{g}$ 和 $1590\text{m}^2/\text{g}$,热稳定性至 450°C 以上,同时因为其独特的“呼吸效应”被视为第三代柔性 MOFs 的典型代表。这些特点使 MIL-53(Al)具有良好的应用价值

而备受关注,而制备纳米 MIL-53(Al)材料将有助于进一步拓展其应用领域。

近年来,纳米 MOFs 材料不断有所报道,合成方法主要有快速沉积法^[7]、电化学法^[8]、微波辅助法^[9]、超声法^[10]以及调制协同法^[11-12]。这些研究工作不仅对开发 MOFs 材料的实际应用具有重要的现实意义,同时对于探索晶体的生长机理也具有很高的科学价值。本研究采用调制协同法,分别利用甲酸钠和三乙胺这两种碱性物质为添加剂,对 MIL-53(Al)晶体的生长过程进行调控,从而达到对晶体尺寸和形貌的调控。通过对添加剂类型和用量的改变,结合目标产物晶体结构和形貌的表征,揭示出不同添加剂在晶体尺寸和形貌控制中所起的作用,并讨论了可能的形成机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$,广东光华科技股份有限公司;对苯二甲酸(H_2BDC),阿拉丁试剂(上海)有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划-青年项目(2017JQ2005);中国博士后科学基金面上项目(2017M613037)

作者简介:吴蕾(1983-),女,讲师,硕士研究生导师,主要研究方向为功能交通材料。

甲酸钠(HCOONa),国药集团化学试剂有限公司;三乙胺(TEA),天津市富宇精细化工有限公司;去离子水,自制;实验所用化学试剂均为分析纯,且未作任何处理。

1.2 MIL-53(Al)的合成

将 12.5mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ 和 12.5mmol H_2BDC 溶解在 10mL DMF 和 5mL 去离子水中,搅拌均匀,然后加入不同量的添加剂(甲酸钠、三乙胺),再次搅拌均匀后,将混合液倒入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,放入 190℃ 烘箱内反应 24h,自然冷却至室温,将反应后的混合液离心取沉淀,并用 DMF 洗涤数次,离心收集沉淀后,将沉淀放入 80℃ 烘箱内烘干,磨成粉末,即得 MIL-53(Al),备用。

1.3 MIL-53(Al)的表征

采用 X-射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型,德国布鲁克 AXS 有限公司,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=5\sim 50^\circ$)考察晶体结构;采用冷场发射扫描电镜(SEM, S4800 型,日本日立公司,加速电压为 10kV)观察晶体形貌和大小;采用热重分析仪(TG, 8000 型,美国 Perkin-Elmer 公司,测温范围是 $30\sim 800^\circ\text{C}$,氮气气氛,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)表征产物的热稳定性;采用多站全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, ASAP 2460 型,美国 Micromeritics 公司)通过氮气吸附测试表征产物的孔容大小。

2 结果与讨论

2.1 甲酸钠含量对 MIL-53(Al)晶体结构和形貌的影响

甲酸钠含量对 MIL-53(Al)晶体结构和形貌的影响分别见图 1 和图 2。

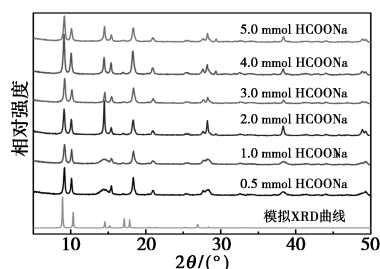


图 1 甲酸钠含量对 MIL-53(Al)晶体结构的影响

由图 1 可知,实验所得产物的粉末 XRD 衍射峰与模拟峰非常吻合,而且强度较高,峰型尖锐,因此可以确定,使用甲酸钠作为添加剂成功得到了目标晶体 MIL-53(Al),而且产物的结晶度和纯度都很好。

由图 2 可知,当甲酸钠含量在 $0.5\sim 3.5\text{mmol}$ 时,所制备的 MIL-53(Al)晶体粒子形貌均呈小棒状。当添加 $0.5\sim 1.0\text{mmol}$ 甲酸钠时,晶体尺寸较大,约 $300\pm 25\text{nm}$ 。持续增大甲酸钠添加量至 3.0mmol 时,晶体尺寸减小,但粒径不均一,开始出现纳米晶,尺寸约 $50\sim 200\text{nm}$ 。当甲酸钠含量增加到 4.0mmol 时,晶体尺寸继续减小且粒径较为均一,约 $100\pm 25\text{nm}$ 。当甲酸钠含量增大至 5.0mmol 时,晶体形貌和尺寸均发生很大变化,出现无规则的小颗粒,大小约 30nm 。

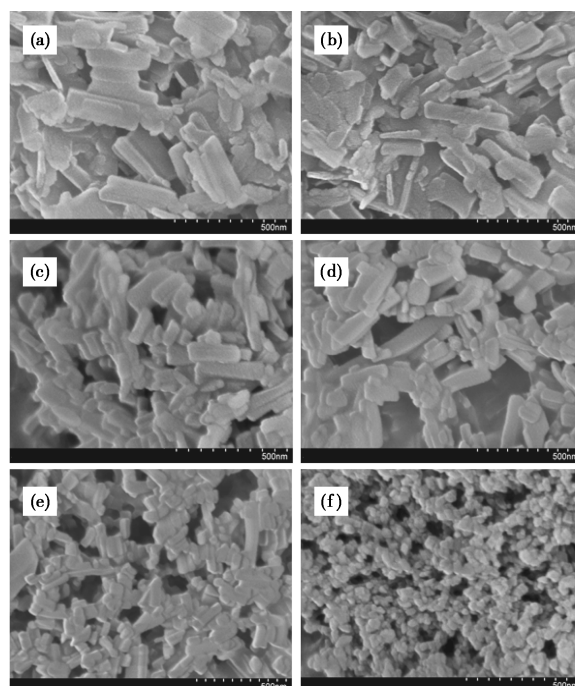


图 2 甲酸钠含量对 MIL-53(Al)晶体形貌的影响

[(a)0.5mmol;(b)1.0mmol;(c)2.0mmol;
(d)3.0mmol;(e)4.0mmol;(f)5.0mmol]

综上,通过改变甲酸钠用量成功得到了不同尺寸的 MIL-53(Al)晶体,并发现随着甲酸钠用量的增加,所制备出的 MIL-53(Al)晶体尺寸由 300nm 减小至 30nm 左右。当甲酸钠用量分别为 4.0mmol 和 5.0mmol 时,均能获得晶体尺寸均一的纳米晶,尺寸分别为 $100\pm 25\text{nm}$ 以及 30nm 。

2.2 三乙胺含量对 MIL-53(Al)晶体结构和形貌的影响

采用类似的合成方法,考察碱性胺类物质三乙胺对合成 MIL-53(Al)晶体的影响,其 XRD 和 SEM 结果分别见图 3 和图 4。

由图 3 可知,实验所得产物的粉末 XRD 衍射峰与模拟峰出峰位置基本吻合,但是衍射强度均较弱,峰型较宽,且在 11.4° 附近均出现了杂峰,因此可以

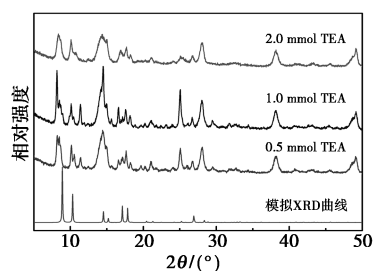
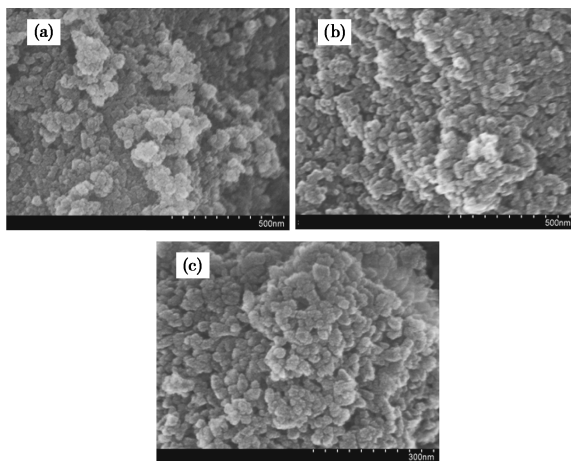


图 3 三乙胺含量对 MIL-53(Al)晶体结构的影响

图 4 三乙胺含量对 MIL-53(Al)晶体形貌的影响
[(a)0.5mmol;(b)1.0mmol;(c)2.0mmol]

得出,使用三乙胺作为添加剂时可以得到目标晶体 MIL-53(Al),但产物的结晶度和纯度都不理想。

由图 4 可知,当以三乙胺为添加剂时,合成的 MIL-53(Al)晶体粒子的尺寸较甲酸钠为添加剂时显著减小,晶体形貌也完全不同,均呈团聚态无定型纳米颗粒状,且三乙胺含量对尺寸和形貌的影响并不明显。

2.3 作用机理

由上可知,通过调控甲酸钠用量成功得到了不同尺寸的 MIL-53(Al)晶体,且随着甲酸钠用量的增加,晶体逐渐减小,直至获得粒径均匀的纳米晶。甲酸钠调控晶体形貌的作用机理可能有两个:第一,甲酸钠是一种碱性物质(解离常数 $pK_b = 9.24$),可提高反应体系的 pH,加速了有机配体 H_2BDC 的去质子化,增大了成核速率,导致了晶粒的快速生长;第二, MIL-53(Al)晶体骨架的构筑是由于 Al^{3+} 与有机配体 H_2BDC 上的 $-COO^-$ 形成配位键,由于甲酸钠中含有与 H_2BDC 相同的配位基团 $-COO^-$,因此也会与 Al^{3+} 配位,从而与 H_2BDC 产生竞争,阻断了 H_2BDC 继续与 Al^{3+} 配位,起到了封端剂的作用,限制了晶体增长,得到小尺寸晶体。

另一方面,三乙胺与甲酸钠相比,其碱性更强

($pK_b = 3.25$),因此能更快地使配体 H_2BDC 去质子化,更快成核,从而形成更小的纳米晶粒;但由于其碱性过强,使得体系的 pH 升高过快且最终体系的 pH 过高而产生了新相,进而导致产物不纯。

2.4 TG 分析

5.0mmol 甲酸钠所制纳米 MIL-53(Al)的 TG 曲线见图 5。由图可知,在整个加热过程中出现了两次失重,在 $30 \sim 180^\circ C$ 区间内骨架失重 10%,归属为孔道中客体分子的失去;之后出现了明显的平台约至 $450^\circ C$,表明纳米 MIL-53(Al)在除去所有客体分子后骨架可以一直稳定至约 $450^\circ C$;其后,温度继续升高,骨架开始坍塌,最终分解为 Al_2O_3 ,剩余质量约 25%。由此可以看出,所得纳米 MIL-53(Al)晶体材料具有很高的热稳定性。

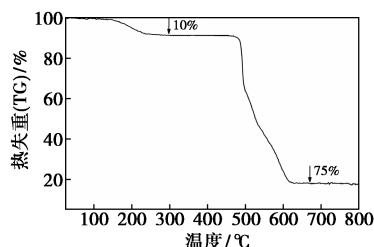


图 5 5.0mmol 甲酸钠所制纳米 MIL-53(Al)的 TG 曲线图

2.5 吸附性能分析

为了分析 5.0mmol 甲酸钠所制纳米 MIL-53(Al)的孔容大小,选择了氮气作为探针分子进行吸附测试计算相应的比表面积。吸附测试之前先对样品进行 $300^\circ C$ 煅烧处理,以除去孔道中残留的客体分子。氮气吸附测试结果见图 6。由图可知,属于 I 型吸附等温线,在低压区($10^{-5} \sim 10^{-1} atm$)出现了非常快速的吸附。计算得 BET 和 Langmuir 比表面积分别为 $815.0 m^2/g$ 和 $1156.2 m^2/g$ 。由此可以看出,实验所得数值比文献报道的 MIL-53(Al)微晶材料比表面积略小,但所得纳米 MIL-53(Al)晶体材料仍具有很高的孔容。比表面积减小的原因可

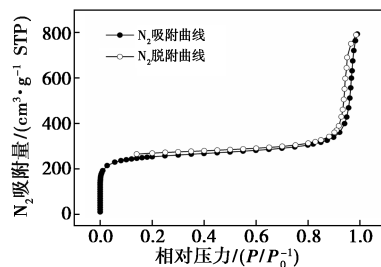


图 6 5.0mmol 甲酸钠所制纳米 MIL-53(Al)在 77K 条件下的氮气等温吸附曲线图

能是纳米颗粒的团聚影响了材料的氮气吸附过程,导致有效孔容减小。

3 结语

采用调制协同法,利用碱性添加剂去质子化和结构封端剂的协同作用,通过改变添加剂种类和用量实现了 MIL-53(Al)晶体尺寸和形貌的调控,并通过适量甲酸钠的添加成功制备了粒径均匀的纳米 MIL-53(Al),该材料具有很高的热稳定性和高比表面积,是具有巨大应用前景的纳米多孔材料。

参考文献

- [1] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341: 1230444.
- [2] Ren X Y, Lu L H. Luminescent nanoscale metal-organic frameworks for chemical sensing[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(12): 1439-1445.
- [3] Ni K Y, Lan G X, Chan C, et al. Nanoscale metal-organic frameworks enhance radiotherapy to potentiate checkpoint blockade immunotherapy[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2351.
- [4] Meng J, Chen X J, Tian Y, et al. Nanoscale metal-organic frameworks decorated with graphene oxide for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(69): 17521-17530.
- [5] Ruan H M, Guo C M, Yu H W, et al. Fabrication of a MIL-53(Al) nanocomposite membrane and potential application in desalination of dye solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 12099-12110.
- [6] Loiseau T, Serre C, Huguenard C, et al. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10: 1373-1382.
- [7] Liu K, You H, Jia G, et al. Hierarchically nanostructured coordination polymer: facile and rapid fabrication and tunable morphologies[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10: 790-797.
- [8] Joaristi A M, Juan-Alcaniz J, Crespo P S, et al. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Al^{3+} metal organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 3489-3498.
- [9] 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]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16: 1046-1052.
- [10] Li Z, Qiu L, Xu T, et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2$ at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method[J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 78-80.
- [11] Umemura A, Diring S, Furukawa S, et al. Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 15506-15513.
- [12] Guo H L, Zhu Y Z, Wang S, et al. Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 444-450.
- [13] Biró L P, Horváth Z E H, Koós A A, et al. Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis[J]. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, 2003, 5(3): 661-666.
- [14] Kónya Z, Vesselenyi I, Niesz K, et al. Large scale production of short functionalized carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 360(5): 429-435.
- [15] 强丁丁, 赵建国, 高利岩, 等. 微波辅助加热法在泡沫镍表面生长纳米碳管[J/OL]. *材料工程*, 2017, 45(12): 71-76.
- [16] Yuan L M, Saito K, Pan C X, et al. Nanotubes from methane flames[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 340(3): 237-241.
- [17] Vander W R L. Flame synthesis of carbon nanotubes: premixed and diffusion flame configurations illustrating roles of gas composition and catalyst[J]. *MRS Online Proc Library*, 2013, 1506: mrsf12-1506-y07-05.
- [18] Hu W C, Lin T H. Ethanol flame synthesis of carbon nanotubes in deficient oxygen environments[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(16): 165602-165612.
- [19] Annu A, Bhattacharya B, Singh P K, et al. Carbon nanotube using spray pyrolysis: recent scenario[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 970-982.
- [20] Jia X L, Wei F. Advances in production and applications of carbon nanotubes[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375(1): 18-53.
- [21] 黄星亮, 殷慧龄. 载体预处理及焙烧温度对 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的影响[J]. *石油化工*, 1993, 22(8): 511-516.
- [22] 薛飞, 何纪敏, 陈维苗, 等. 载体焙烧温度对 $Rh-Mn-Li/SBA-15$ 催化 CO 加氢性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(11): 2769-2775.
- [23] Liu B L, Wu F Q, Gui H, et al. Chirality-controlled synthesis and applications of single-wall carbon nanotubes[J]. *Acs Nano*, 2017, 11(1): 31-53.
- [24] Kang L X, Hu Y, Zhong H, et al. Large-area growth of ultrahigh-density single-walled carbon nanotube arrays on sapphire surface[J]. *Nano Research*, 2015, 8(11): 3694-3703.
- [25] 陈林涛, 张振龙, 白莹, 等. 在不同激发波长下的单壁碳纳米管的拉曼光谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(9): 1665-1668.
- [26] Dresselhaus M S, Eklund P C. Phonons in carbon nanotubes[J]. *Advances In Physics*, 2000, 49(6): 705-814.

收稿日期: 2018-08-11

(上接第 79 页)

收稿日期: 2018-01-23