

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2017.01.001

金属-有机骨架 K-MOF 的合成及性质表征

林小英, 郑琴琴, 裴义山, 张丽琴, 梁壮玲, 张明珍

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要:以硝酸钾为金属离子源、1,4-苯二甲酸(H_2BDC)、1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)及其混合物($H_2BDC + H_3BTC$)为有机配体, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 采用溶剂热法合成3种金属-有机骨架 K-MOF。通过 X 射线粉末衍射(PXRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)及热重(TG)等方法对样品进行表征, 考察不同配体对 K-MOF 性能的影响, 结果表明: K^+ 与 H_2BDC 配位得到长条状晶体, 与 H_3BTC 配位得到粉末状晶体, H_2BDC 与 H_3BTC 同时存在时, K^+ 优先与 H_3BTC 配位, 得到粉末状晶体。K-MOF 具有良好的热稳定性, 在 350 $^{\circ}C$ 内能保持结构的热稳定性。

关键词: K-MOF; 溶剂热法; 1,4-苯二甲酸; 1,3,5-苯三甲酸; 混合配体

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2017)01-0001-04

Syntheses and characterization of metal-organic framework K-MOF

Lin Xiaoying, Zheng Qinqin, Pei Yishan, Zhang Liqin, Liang Zhuangling, Zhang Mingzhen

(College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: 3 kinds of K-MOFs were synthesized by solvothermal reaction of K^{2+} with three ligands (terephthalic acid chelate (H_2BDC), trimesic acid (H_3BTC) and their mixture ($H_2BDC + H_3BTC$)) in DMF and characterized by single-crystal X-ray diffraction analyses, powder X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG) for textural properties. The results show that K-MOFs derived from H_2BDC and H_3BTC are stripe crystal and powder crystal, respectively, K^+ is inclined to unite with H_2BDC to form powder crystal when both H_2BDC and H_3BTC are present. K-MOFs have high thermo stability, the heat decomposing temperature of which is 350 $^{\circ}C$.

Keywords: K-MOF; solvothermal synthesis; terephthalic acid; trimesic acid; mixture

金属-有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs), 也称多孔配位聚合物 (porous coordination polymers, PCPs), 是由金属盐和有机配体通过液相溶剂作用, 自组装形成的骨架材料。MOFs 是一种新型的多孔材料, 具有高孔性、大比表面积、合成简单、骨架大小可调以及结构丰富等优点的刚性或半刚性晶体结构^[1-2], 被认为是一种新型

多孔材料, 广泛应用于气体的吸附和分离^[3-4]、催化^[5]、传感^[6]及药物承载^[7]等领域。

目前, 金属-有机骨架材料的设计与合成中, 相同的金属中心、不同的配体, 合成的 MOFs 的结构各不相同^[8-10]。羧酸类配体存在刚性基团和可提供多个配位键的羧基, 有利于有机骨架结构的稳定性^[11-12]。以 1,4-苯二甲酸(H_2BDC)、1,3,5-

收稿日期: 2016-11-20

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (2008F5002, 2017J01673)

通讯作者: 林小英 (1974-), 女, 福建上杭人, 副教授, 博士, 研究方向: 污染控制与资源再生利用。

苯三甲酸(H_3BTC)及混合物($\text{H}_2\text{BDC}+\text{H}_3\text{BTC}$)为有机配体, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,通过溶剂热法合成 K-MOF 晶体,采用 X 射线粉末衍射、红外光谱、扫描电镜和热重等方法对晶体结构性能进行表征,探讨不同配体对 K-MOF 晶体性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

KNO_3 (AR, 西陇化工); 1,4-苯二甲酸(>99%, 阿拉丁); 1,3,5-苯三甲酸(>98%, 阿拉丁); N,N -二甲基甲酰胺(AR, 天津富宇有限公司)。

1.2 合成方法

K-MOF- H_2BDC 的合成:将 KNO_3 (0.40 g, 3.93 mmol)、1,4-苯二甲酸(0.44 g, 2.63 mmol)加入到 40 mL N,N -二甲基甲酰胺中,超声震荡 30 min 至完全溶解,滴加少量氟硼酸,转入带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 72 h 后取出,自然冷却到室温,抽滤后置于 150 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h,得到长条状透明样品。

K-MOF- H_3BTC 的合成:将 KNO_3 (0.40 g, 3.93 mmol)、1,3,5-苯三甲酸(0.55 g, 2.62 mmol)加入到 40 mL N,N -二甲基甲酰胺中,按 K-MOF- H_2BDC 的合成步骤进行,得到白色粉状样品。

K-MOF- $\text{H}_2\text{BDC}-\text{H}_3\text{BTC}$ 的合成:将 KNO_3 (0.40 g, 3.93 mmol)、1,4-苯二甲酸(0.22 g, 1.32 mmol)和 1,3,5-苯三甲酸(0.28 g, 1.31 mmol)加入到 40 mL N,N -二甲基甲酰胺中,按 K-MOF- H_2BDC 的合成步骤进行,得到白色粉状样品。

1.3 活化方法

用 N,N -二甲基甲酰胺淋洗样品数次,转入到二氯甲烷溶液中,每 12 h 换溶液 1 次,3 d 后离心,倾去上清液,然后加入一定量的甲醇,每 12 h 换溶液 1 次,3 d 后超声振荡后抽滤,将样品置于 150 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h 得到活化后样品。

1.4 表征

采用 X 射线粉末衍射仪(BSA-124S-CW, Panalytical 公司)分析晶体结构,扫描电镜(Tecna G2F20 S-TWIN 200 kV, FEI 公司)测试表面形貌,傅里叶红外光谱仪(SP2000, 美国)分析晶体表面官能团,常压综合分析仪(STA409PG, NETZSCH)测定热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射(PXRD)分析

图 1 为样品的 PXRD 图,从图 1 可知,3 个样品的出峰位置和强度不相同。样品 K-MOF- H_2BDC 在 9 $^{\circ}$ 、19 $^{\circ}$ 出现明显的特征峰,峰强度大,结晶度好, K-MOF- H_3BTC 在 10 $^{\circ}$ 、13.8 $^{\circ}$ 、21 $^{\circ}$ 出现特征峰, K-MOF- $\text{H}_2\text{BDC}-\text{H}_3\text{BTC}$ 在 9 $^{\circ}$ 、19 $^{\circ}$ 也出现明显的特征峰,但是强度相对弱。结合热重及红外图谱可知,混合配体合成的晶体中可能以 K-MOF- H_2BDC 为主,说明 KNO_3 与配体 H_2BDC 更容易配合形成晶体。

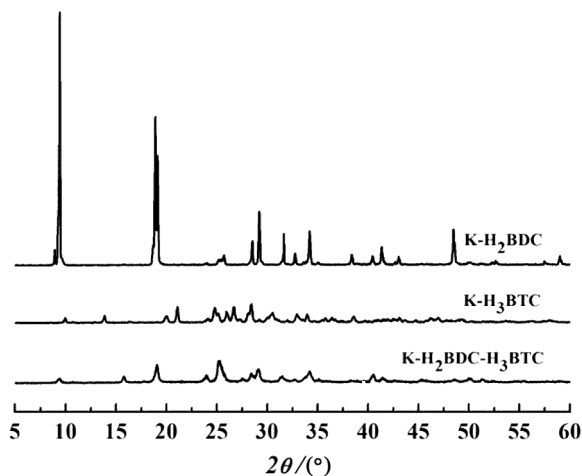


图 1 样品的 PXRD 图

Fig.1 PXRD pattern of K-MOF samples

2.2 红外光谱分析

样品的红外谱图如图 2 所示。由图 2 可知, K-MOF- $\text{H}_2\text{BDC}-\text{H}_3\text{BTC}$ 与 K-MOF- H_3BTC 的出峰位置基本相同,说明混合配体合成的晶体中以 K-MOF- H_2BDC 为主,这与热重及 PXRD 图相对应。在 3 199~2 132 cm^{-1} 范围内 3 个样品均无明显的吸收峰,表明该处以 1,4-苯二甲酸和 1,3,5-苯三甲酸有机配体中的羧基已经去质子化;3 677~3 243 cm^{-1} 内均出现了配位水或结晶水的吸收峰;而在 1 809~1 616 cm^{-1} 内表现出很强的红外吸收峰,根据文献报道,羧酸官能团中 $\text{C}=\text{O}$ 振动主要位于这个区域^[13]。该处的峰是由于 COO^- 不对称伸缩振动引起。说明 1,4-苯二甲酸和 1,3,5-苯三甲酸上的羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 键未发生断裂,羧基采取了桥式单氧单齿型配位模式。在指纹区存在的吸收峰,主要是由于 1,4-苯二甲酸和

1,3,5-苯三甲酸面外振动引起。

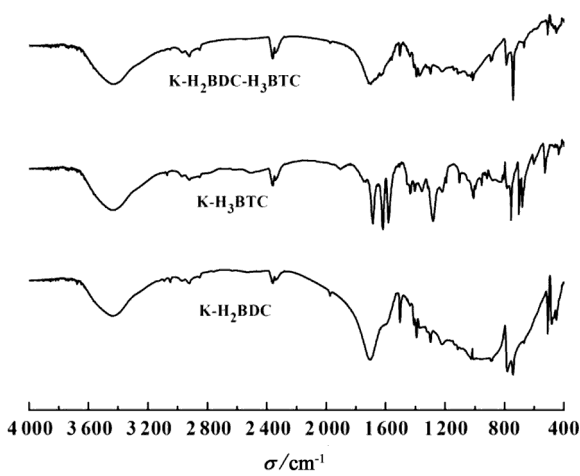


图 2 样品的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectrum of samples

2.3 热失重分析 (TG)

图 3 为样品的热失重曲线。由图 3 可知,K-MOF-H₂BDC 在 0~50 ℃失重不明显,主要失去样品中残存的溶剂、配体及吸附的客体分子,在 420~480 ℃之间,有 1 个明显的失重平台,这个温度段主要失去残余的配体及配位水氧化分解。在 560~620 ℃间出现第 2 个失重平台,这主要是骨架的氧化分解。

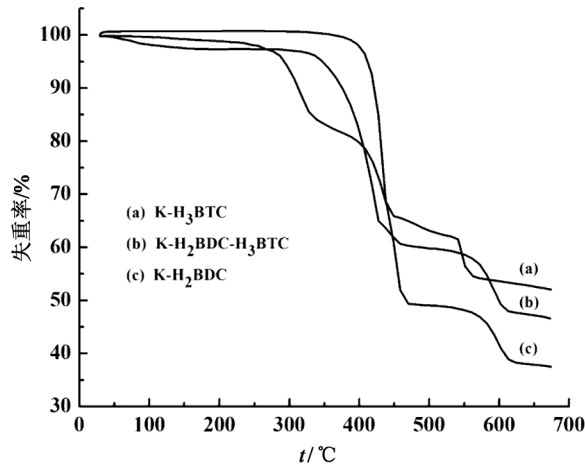


图 3 样品的热重分析曲线
Fig.3 TGA curve of samples

K-MOF-H₃BTC 在 0~50 ℃失重不明显,说明吸附的客体分子及水分较少,300~460 ℃之间出现第 1 个失重平台,这个温度段主要失去反应不完全的配体及配位水氧化分解,在 520~570 ℃间出现第 2 个失重平台,这主要是骨架的氧化分解。

K-MOF-H₂BDC-H₃BTC 的失重温度综合了 K-MOF-H₂BDC 及 K-MOFH₃BTC 的特征。在 0 ~ 50 ℃间有少量失重,主要失去样品中残存的溶剂、配体及吸附的客体分子,在 350~460 ℃间出现第 1 个失重平台,主要失去反应不完全的配体及配位水氧化分解,在 550~570 ℃间出现第 2 个失重平台,这主要是骨架的氧化分解。

由此说明,混合配体合成的 MOF 主要以 K-MOF-H₂BDC 为主。

2.4 K-MOF-H₂BDC 的扫描电镜

对结晶度较好的 K-MOF-H₂BDC 样品电镜扫描,得到图像如图 4。由图 4 可知,K-MOF-H₂BDC 晶体呈细条簇状,外观相对规则,晶体表面光滑完整。能谱分析得到 K-MOF-H₂BDC 元素含量分别为 C:62.46 %、O:30.25 %、K:7.29 %。

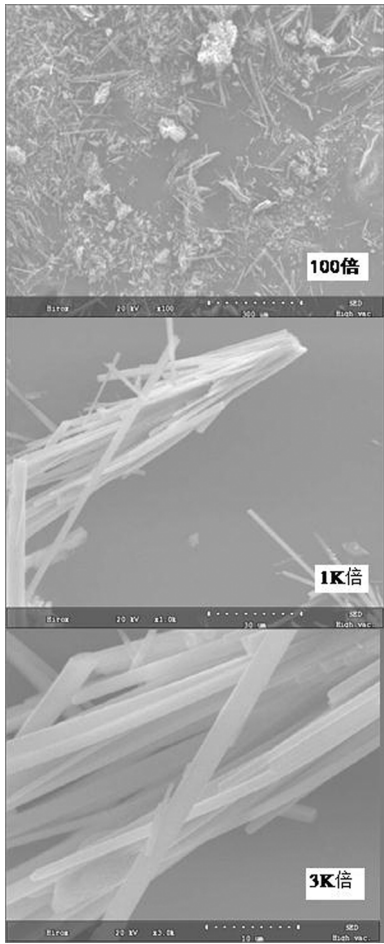


图 4 K-MOF-H₂BDC 的电镜图
Fig.4 SEM image of K-MOF-H₂BDC

3 结论

采用溶剂热法合成了 3 个不同的 K-MOF 材料,对比了 1,4-苯二甲酸(H_2BDC)、1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)及混合物(H_2BDC+H_3BTC)3 种配体对 K-MOF 的影响,实验结果表明:1,4-苯二甲酸

与 K^+ 相配合得到的长条形簇状晶体,结晶度高,1,3,5-苯三甲酸及混合有机配体与 K^+ 相配合得到粉末状晶体,结晶度较低。1,4-苯二甲酸与 1,3,5-苯三甲酸混合配体存在时, K^+ 优先与 H_2BTC 配位。K-MOF 具有良好的热稳定性,在 350 °C 以内能保持结构的热稳定性。

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] Reinsch H, Marszalek B, Wack J, et al. A new Al-MOF based on a unique column-shaped inorganic building unit exhibiting strongly hydrophilic sorption behavior[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(24): 9486-9488.
- [3] Tanaka K, Muraoka T, Hirayama D, et al. Highly efficient chromatographic resolution of sulfoxides using a new homochiral MOF-silica composite[J]. Chem Commun, 2012, 48: 8577-8579.
- [4] Song F, Wang C, Falkowski, et al. Isorecticular chiral metal-organic frameworks for asymmetric alkene epoxidation: tuning catalytic activity by controlling framework catenation and varying open channel sizes[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(43): 15390-15398.
- [5] Chen Banglin, Wang Liangbo, Zapata F, et al. A luminescent microporous metal-organic framework for the recognition and sensing of anions[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(21): 6718-6719.
- [6] Kathryn M L, Taylor-Pashow, Joseph Della Rocca, et al. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal-organic frameworks for imaging and drug delivery[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(40): 14261-14263.
- [7] Tranchemontagne D J, Mendoza-Cortés J L, O'Keeffe M, et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1257-1283.
- [8] Chae H K, Siberiopérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [9] Britt D, Furukawa H, Yaghi O M, et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites[J]. PNAS, 2009, 106(49): 20637-20640.
- [10] 胡江亮,孙天军,任新宇,等. ZIF-8 吸附剂上 CH_4/N_2 的吸附分离性能与热力学性质[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(6): 754-760.
- [11] Dybtsev D N, Chun H, Kim K. Rigid and flexible: a highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior[J]. Angewandte Chemie, 2004, 116(38): 5143-5146.
- [12] Chae H K, Siberio-Prez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [13] Huang L M, Wang H T, Cheng J X, et al. Synthesis, morphology control and properties of porous metal organic coordination polymers[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2003, 58(2): 105-114.

(特约编辑:黄家瑜)