

研究论文

机械化学法合成金属有机骨架材料 HKUST-1 及其吸附苯性能

李玉洁, 苗晋朋, 孙雪娇, 肖静, 夏启斌, 奚红霞, 李忠

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 金属有机骨架材料是一类新兴纳米多孔功能材料, 研究出一种绿色环保的制备和活化金属有机骨架材料方法对于其工业应用具有重要的意义。应用机械化学法合成金属有机骨架材料 (HKUST-1), 并提出采用乙醇对所合成的材料进行活化和纯化, 讨论不同溶剂 (氯仿、乙醇) 活化对合成的 HKUST-1 的孔隙结构和吸附性能的影响。研究表明: 相对于传统水热法合成时间 (24 h), 无溶剂机械化学法反应时间缩短为 30 min; 活化溶剂对 HKUST-1 的比表面积和孔结构有较大的影响, 乙醇比氯仿更容易置换出 HKUST-1 孔道中残留的前驱物, 增大材料的比表面积, 乙醇活化得到的 HKUST-1 比表面积高达 $1442.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 298 K、8 kPa 条件下, 乙醇活化得到的 HKUST-1 对苯的吸附容量高达 $6.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 比氯仿活化和水热法合成的 HKUST-1 对苯的吸附量高约 25%, 而且高于同等温度压力条件下活性炭、碳分子筛、沸石等常规吸附剂对苯的平衡吸附量。

关键词: 机械化学法; HKUST-1; 活化; 苯; 吸附; 吸附等温线

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141127

中图分类号: TB 383; O 647

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 02—0793—07

Mechano-chemical synthesis of HKUST-1 with high capacity of benzene adsorption

LI Yujie, MIAO Jinpeng, SUN Xuejiao, XIAO Jing, XIA Qibin, XI Hongxia, LI Zhong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of nanoporous materials. An efficient and environmentally friendly method for the synthesis of MOFs is needed for efficient industrial applications. In this work, a porous metal-organic framework HKUST-1 was prepared by the mechano-chemical method. The effects of different activation solvents (chloroform and ethanol) on the surface area, pore structure and benzene adsorption of HKUST-1 were investigated. The mechano-chemical synthesis time of HKUST-1 could be reduced from 24 h to 30 min compared with the hydrothermal method. The surface area and pore volume of HKUST-1 were significantly affected by activation solvents. Using ethanol as an activation solvent could more easily displace the precursors remaining in the channels of HKUST-1, thus achieving a larger surface area ($1442.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and 25% higher benzene adsorption ($6.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at 298 K and 8 kPa). Under the same condition, the benzene absorption capacity of the HKUST-1 sample was higher than the regular absorbents, such as activated carbon, molecular sieve and zeolite.

Key words: mechano-chemical method; HKUST-1; activation; benzene; adsorption; adsorption isotherm

2014-07-28 收到初稿, 2014-10-11 收到修改稿。

联系人: 夏启斌。第一作者: 李玉洁 (1990—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB733506); 国家自然科学基金项目 (21276092); 中央高校基本科研业务费重点项目 (2013ZZ0060); 亚热带建筑科学国家重点实验室自主研究课题 (2014ZC12)。

Received date: 2014-07-28.

Corresponding author: XIA Qibin, qbxia@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2013CB733506), the National Natural Science Foundation of China (21276092) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (2013ZZ0060).

引 言

金属有机骨架(MOF)材料作为新兴一族多孔材料,由于其比表面积巨大、孔容高,孔径结构、组成和功能设计可调等传统多孔材料无法比拟的优点,在气体的存储、吸附分离和催化方面表现出巨大的潜在应用前景。MOF材料的制备方法主要包括水(溶剂)热法、微波法、超声法、液相扩散法等^[1]。其中,水(溶剂)热法技术较为成熟,但该方法制备 MOF 材料所需时间较长,一般为十几个小时甚至数天。虽然改进之后的微波法和超声法等缩短了反应时间,但上述方法在 MOF 材料的合成和活化过程中均需要使用大量昂贵或有毒的有机溶剂,如 DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺)、DEF (*N,N*-二乙基甲酰胺)、甲醇等,而且回收困难,易对环境造成二次污染。因此寻找一种高效、清洁、绿色的 MOF 材料合成方法具有重要的现实意义。

近年来新兴的机械化学法引起了广泛的关注。该方法是一种合成金属有机骨架材料的新兴方法,即利用机械力(能)诱发促进金属离子与有机配体之间发生化学络合反应,加速金属有机骨架材料孔结构的形成。与基于溶剂的常规 MOF 材料合成方法相比,机械化学法具有反应时间短(一般为 10~60 min)^[1]、反应中只需添加微量的溶剂(0.1~2 $\mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)甚至无需添加溶剂^[2]、制备量大(可达千克级)、不需要加热且操作方法简单等优势,使 MOF 材料的制备实现工业化成为可能,具有极大的工业应用前景。2006 年,James 等^[3]首次利用机械化学法制备出多孔 MOF 材料,从而开创了机械化学法合成 MOF 材料的先河,此后机械化学法合成 MOF 材料受到研究者的广泛关注。Beldon 等^[4]成功地合成了 ZIF-4、ZIF-8,并研究了溶剂对机械化学法合成 ZIF 材料的影响,发现添加少量溶剂对 ZIF 材料的合成至关重要。2010 年,Yuan 等^[5]和 Schlesinger 等^[6]利用机械化学法,以均苯三甲酸和醋酸铜为原料成功制备了 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$,而且 Schlesinger 等^[6]在不添加溶剂的条件下采用机械化学法合成的 HKUST-1 的 BET 比表面积高达 $1119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。机械化学法因其高效、经济、环保等优点在 MOF 材料的制备领域快速发展,尤其是在 HKUST-1 的制备方面^[5-7]得到了广泛的研究。

在 MOF 材料的制备过程中,未反应完全的前驱体物质会堵塞 MOF 材料的孔道,使 MOF 材料的比表面积和吸附性能大大降低。因此,MOF 材料的

活化过程必不可少且尤其重要。Nelson 等^[8]发现采用低沸点的氯仿作为交换溶剂能够高效地置换出 IRMOF-3 材料表面和孔结构中残留的溶剂 DMF,活化后其比表面积由 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[9]研究发现,在水热法合成 HKUST-1 的过程中采用甲醇作为交换溶剂能够高效地置换出孔结构中残留的溶剂分子和客体分子,得到大比表面积和高孔隙率的材料。上述文献报道的有关 MOF 材料活化的溶剂主要为 DMF、甲醇、氯仿等有机溶剂,这些有机溶剂成本高、毒性较大,易对环境造成二次污染。因此,寻找一种高效、经济、绿色的 MOF 材料的活化技术具有重要的意义。

本研究主要探讨应用乙醇对机械化学法在室温下制得的 HKUST-1 进行活化/纯化,并对其进行结构表征和性能测试,研究比较应用乙醇和氯仿两种活化溶剂处理对 HKUST-1 的孔隙结构、比表面积及对苯蒸气吸附性能的影响,以探求绿色环保的 HKUST-1 制备和活化方法,所获得的结果将为金属有机骨架材料的规模化生产提供有益的借鉴。

1 实 验

1.1 实验试剂及仪器

一水合醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$:上海新宝精细化工厂, >99.0%;三水合硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$:上海新宝精细化工厂, >99.0%;均苯三甲酸(BTC):瑞士 Adamas Reagent Co. Ltd 公司, >99%;无水乙醇:广东光华科技股份有限公司, $\geq 99.7\%$;氯仿:衡阳市凯信化工试剂有限公司, $\geq 99.0\%$;去离子水:实验室自制, 100%。

QM-3C 高速振动球磨机(南京南大仪器厂);DZF-6020 真空干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);TG16-WS 台式离心机(湘仪离心机仪器有限公司);ASAP-2020 比表面积及孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司);HTG-1/2 热重分析仪(北京恒久科学仪器厂);D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);S-3700N 扫描电子显微镜(日本日立公司);3Flex 蒸气吸附仪(美国 Micromeritics 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 HKUST-1 的制备

(1) 机械化学法:称取 2.4 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1.6 g 均苯三甲酸,置于 80 ml 不锈钢球磨罐中,加入 4 颗 $\phi 10 \text{ mm}$ 的不锈钢球磨珠,放入 QM-3C 高

速振动球磨机中, 将球磨机的转速设置为 $1100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (44.73 Hz), 球磨 30 min , 得到蓝色固体粉末并有刺激性醋酸气味产生。所制得样品记为 HKUST-1(mech-none)。

(2) 水热合成法: 称取 $1.1 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 溶解于 15 ml 去离子水中; 称取 0.5 g 均苯三甲酸, 溶解于 15 ml 乙醇中。将两种溶液混合, 搅拌 30 min , 然后将混合液转移至 50 ml 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 在 110°C 下加热 24 h , 待反应釜自然冷却至室温, 过滤, 得到蓝色晶体产物。所制得样品记为 HKUST-1(hydro-none)。

1.2.2 HKUST-1 的活化

(1) 方法一: 将所制得的样品 HKUST-1(mech-none)用乙醇水溶液(乙醇与水体积比为 $1:1$)洗涤 3 次, 再用乙醇洗涤 2 次, 然后在氯仿中浸泡 36 h , 每 12 h 更换一次新的氯仿, 最后在 180°C 下真空干燥 6 h , 得到蓝紫色粉末状固体。所制得样品记为 HKUST-1(mech- CHCl_3)。

(2) 方法二: 将机械法制得的样品 HKUST-1(mech-none)和水热法制得的样品 HKUST-1(hydro-none)分别用乙醇水溶液(乙醇与水体积比为 $1:1$)洗涤 3 次, 再用乙醇洗涤 2 次, 然后在乙醇中浸泡 36 h , 每 12 h 更换一次新的乙醇, 最后在 180°C 下真空干燥 6 h , 得到蓝紫色粉末状固体。所制得样品分别记为 HKUST-1(mech-EtOH)、HKUST-1(hydro-EtOH)。

1.2.3 HKUST-1 的结构和性能表征 X 射线衍射采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 光源采用辐射源 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 管压 40 kV , 管流 40 mA , 2θ 范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$, 连续扫描。FT-IR 采用 KBr 压片法, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 20 次, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。SEM 采用日立 S-4800 N, 加速电压为 $0.5 \sim 30 \text{ kV}$, 分辨率为 2 nm , 放大倍率为 $30 \times \sim 800000 \times$, 样品表面喷涂金属为金。比表面积和孔结构分析采用 ASAP-2020 全自动快速比表面积及孔隙度分析仪, 用氮气作为测定介质, 以氦气回填; 样品预处理为 180°C 下脱气处理 12 h , 在 77.3 K 下进行 N_2 吸附。热稳定性采用 HTG-1/2 热重分析仪进行表征, 实验中采用的温度范围为室温至 500°C , 升温速率为 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 进气量为 $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 苯在 HKUST-1 上吸附等温线的测定 采用 3Flex 蒸气吸附仪测定 298 K 下苯在 HKUST-1 上的吸附等温线。首先对样品进行预处理, 即抽真空的

同时加热到 150°C 处理, 时间为 8 h , 目的在于脱除样品中的杂质气体成分。预处理结束后, 设定吸附温度开始苯的吸附实验测定, 待吸附达到平衡后读取苯的吸附压力和吸附剂的体积, 最终得到不同压力下苯在 HKUST-1 上的平衡吸附量, 并得到吸附等温线。吸附压力的变化范围为 $0 \sim 8 \text{ kPa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂活化 HKUST-1 的 XRD、FT-IR 和 SEM 分析

采用 X 射线衍射对样品进行结晶度分析。从图 1 可以看到, 对活化前后的样品进行比较分析, 活化前的 HKUST-1(mech-none)在 $2\theta=12.8^\circ$ 出现了前驱体 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的强衍射峰, 而且 HKUST-1 的特征衍射峰不明显, 表明未活化的样品中残留有较多的前驱体 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。活化后的 HKUST-1(mech- CHCl_3)和 HKUST-1(mech-EtOH)均在 $2\theta=5.9^\circ$ 、 9.5° 、 11.6° 等位置出现了较强的 HKUST-1 特征衍射峰, 而且衍射峰的强度和形状没有太大差别, 可以推断活化后得到的样品为 HKUST-1 多孔材料, 而且样品在乙醇和氯仿中均具有良好的化学稳定性。由于醋酸极易溶于乙醇, 通过乙醇水溶液洗涤以及 150°C 真空干燥可以有效去除 HKUST-1 中残留的醋酸。因此, 活化过程有助于除去样品中残留的前驱体以及反应过程中生成的副产物醋酸。

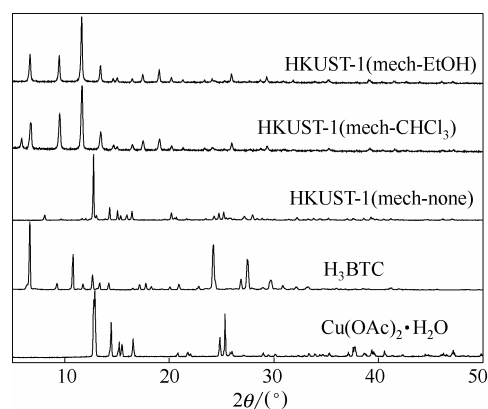


图1 HKUST-1 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of HKUST-1

图 2 为 HKUST-1 的 FT-IR 谱图。从图 2 可以看到, 未活化的 HKUST-1 (mech-none) 在 1442 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 等位置出现了前驱体 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的强吸收峰, 说明未活化的 HKUST-1 中残留有大量的前驱体物质 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 这与 XRD 的分析结

果一致。HKUST-1 红外谱图可以分为 3 个区域：一是在小于 1300 cm^{-1} 范围内，为均苯三甲酸配体的特征振动峰；二是在位于 $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内，为羧酸基以及铜离子和均苯三甲醇形成的配位单元的特征峰；三是 3400 cm^{-1} 左右，为羟基的特征峰。HKUST-1(mech- CHCl_3)和 HKUST-1(mech-EtOH)均显示了与文献报道^[10]一致的 HKUST-1 的红外吸收光谱，说明采用乙醇和氯仿活化均能很好地除去样品中残留的前驱体物质，得到高纯度的 HKUST-1。

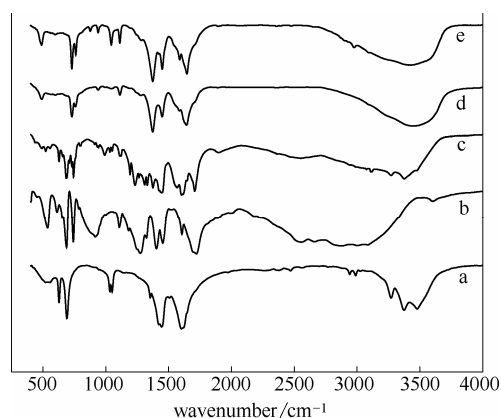


图 2 HKUST-1 及其原料的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR curves of HKUST-1

a— $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b— H_3BTC ; c—HKUST-1(mech-none); d—HKUST-1(mech- CHCl_3); e—HKUST-1(mech-EtOH)

采用 SEM 对材料表面结构进行分析，与文献报道^[11]的水热法合成的 HKUST-1 规整的正八面体晶体结构相比，从图 3 可以看到机械化学法合成的 HKUST-1 晶体形貌不规则，而且颗粒大小分布不均匀。这可能是由于在机械法制备样品的过程中机械力较大，导致部分晶体产生缺陷，晶体形貌不完整；甚至部分晶体在机械力的作用下被细粉磨碎，导致颗粒大小不均匀。

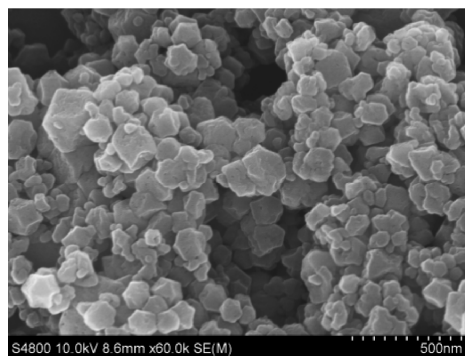


图 3 HKUST-1(mech-EtOH)的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of HKUST-1(mech-EtOH)

2.2 不同溶剂活化 HKUST-1 的比表面积和孔结构分析

表 1 列出了采用传统的水热法和机械化学法合成的 HKUST-1 的比表面积和孔结构参数。如表 1 所示，HKUST-1(mech-EtOH)的比表面积高达 $1442.7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，接近 Hartmann 等^[13]采用水热合成法制备的 HKUST-1 ($1510\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)，而比 Schlesinger 等^[6]采用机械化学法合成的 HKUST-1 高约 30%。

从表 1 可以看到，机械化学法合成的 HKUST-1(mech-EtOH) 比水热法制备的 HKUST-1(hydro-EtOH)具有更高的比表面积和孔容。机械化学法和水热法制备的 HKUST-1 的介孔/大孔孔径分布如图 4 所示。水热法制备的 HKUST-1 的中孔孔径主要分布在 $2\sim 10\text{ nm}$ ；机械化学法合成的 HKUST-1 介孔/大孔在 $2\sim 100\text{ nm}$ 均有分布，但在 $20\sim 50\text{ nm}$ 孔容增加较多，说明在机械化学法合成 HKUST-1 的过程中形成了较多的介孔/大孔。

对不同溶剂活化处理的样品进行比表面积和孔结构分析。从表 1 可以看到乙醇活化的 HKUST-1(mech-EtOH)的 BET 比表面积比氯仿活化的 HKUST-1(mech- CHCl_3)高约 13%，微孔孔容高约 15%，说明乙醇活化处理得到的 HKUST-1 样品具有

表 1 HKUST-1 的比表面积和孔隙结构参数

Table 1 Pore parameters and specific surface area of HKUST-1

Sample	Synthesis method	Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		Pore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		Pore size/nm	Ref.
		BET	Total	BJH desorption	t-Plot micropore	BJH desorption	
HKUST-1	solvothermal	909	—	0.022	0.449	—	[12]
HKUST-1	solvothermal	1009	—	0.064	—	32.25	[11]
HKUST-1	solvothermal	1510	0.570	—	—	—	[13]
HKUST-1	mechanochemical	1119	0.590	—	—	—	[6]
HKUST-1(hydro-EtOH)	solvothermal	1237.9	0.717	0.324	0.390	3.664	this work
HKUST-1(mech- CHCl_3)	mechanochemical	1280.4	1.197	0.628	0.374	7.065	this work
HKUST-1(mech-EtOH)	mechanochemical	1442.7	1.112	0.497	0.429	7.816	this work

更高的比表面积和微孔孔容。这主要是由于乙醇和氯仿的极性差异造成的, 氯仿的偶极矩为 1.04 D, 而乙醇的偶极矩为 1.69 D。乙醇作为一种高极性质子溶剂, 与 Cu^{2+} 结合力更强, 因此更易与 Cu^{2+} 的不饱和位点配位, 置换出与 Cu^{2+} 结合的客体分子。同时, 前驱体均苯三甲酸和 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及反应过程中生成的副产物醋酸在高极性的乙醇中均具有更好的溶解性, 所以乙醇比氯仿更容易置换出 HKUST-1 孔结构中残留的前驱体和客体分子(水、醋酸等), 增大 MOF 材料的比表面积。Yang 等^[14] 人也有类似发现, 溶剂的极性对 MOF 材料的比表面积和孔结构具有一定的影响, 极性较大的溶剂活化得到的材料具有更高的比表面积和孔隙率。

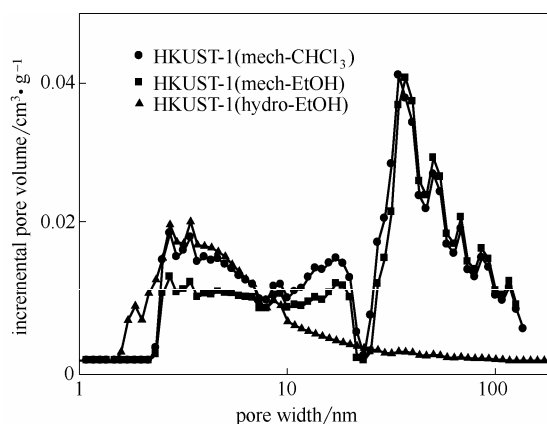


图4 HKUST-1 的介孔/大孔孔径分布

Fig. 4 Meso/macropore size distribution of HKUST-1

图5为77 K下 N_2 在 HKUST-1 上的吸附等温线。 N_2 在水热法制备的 HKUST-1(hydro-EtOH) 上的吸附等温线为典型的 I 型吸附等温线, 表现为微孔吸附。机械化学法合成的 HKUST-1(mech- CHCl_3) 和 HKUST-1(mech-EtOH) 在低压下的 N_2 吸附等温线也为 I 型吸附等温线, 在 $p/p_0=0\sim0.05$ 压力下吸附迅速达到平衡, 说明 HKUST-1 具有大量的微孔且孔径分布较为集中; 氯仿活化的 HKUST-1(mech- CHCl_3) 的 N_2 吸附曲线在 $p/p_0=0.5\sim0.9$ 压力下具有较明显的回滞环, 主要是因为 N_2 在介孔中发生毛细管凝聚, 而乙醇活化的 HKUST-1(mech-EtOH) 的 N_2 吸附曲线没有明显的回滞环, 说明 HKUST-1(mech- CHCl_3) 比 HKUST-1(mech-EtOH) 具有更多的介孔, 与孔结构分析结果相符。而在低压下 HKUST-1(mech-EtOH) 对 N_2 具有更高的饱和吸附量, 说明乙醇活化处理的 HKUST-1 具有更高的微孔孔容、更好的低压吸附性能。这主要是由于乙醇的极性比氯仿大, 因而乙醇能够更好地置换出 MOF

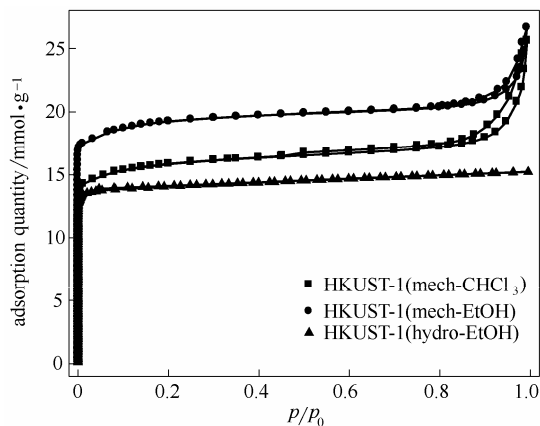
图5 HKUST-1 对 N_2 的吸附等温线 (77 K)

Fig. 5 Nitrogen adsorption isotherms of HKUST-1 at 77 K

材料孔隙结构中残留的前驱体和醋酸、水等客体分子, 提供更多的吸附位, 使 N_2 的吸附量增加。

2.3 不同溶剂活化的 HKUST-1 的热稳定性

不同溶剂活化处理的 HKUST-1(mech- CHCl_3) 和 HKUST-1(mech-EtOH) 的 TG 热分析曲线如图6所示。HKUST-1 的失重分为3个阶段: 第一阶段是室温至 120°C 左右的质量损失, 为材料中的水分子的挥发; 第二阶段是 $120\sim200^\circ\text{C}$ 有较小的质量损失, 主要为材料中残留的醋酸分子的移除; 第三阶段是至加热到 300°C 样品质量迅速减少(约50%), 主要是有机配体均苯三甲酸的失去, HKUST-1 骨架结构开始坍塌, 最终得到产物 CuO 。从图6可以看到乙醇和氯仿活化得到的 HKUST-1 材料在 300°C 以下均具有良好的热稳定性, 与文献报道^[11,15] 的水热法制备的 HKUST-1 的热重分析曲线类似。

2.4 苯在 HKUST-1 上的吸附等温线

目前, 以新型环境功能多孔材料为核心的吸附技术被认为是一种极具发展潜力的低浓度挥发性有

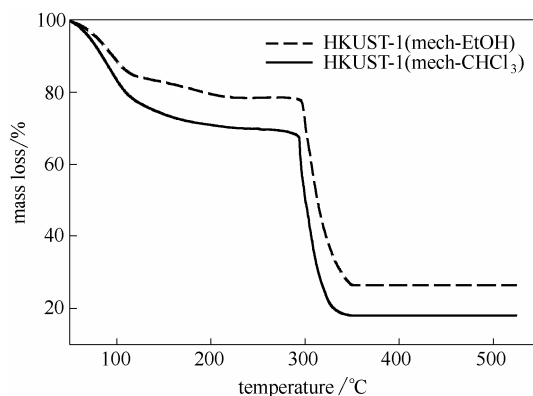


图6 HKUST-1 的 TG 图

Fig. 6 TG curves of HKUST-1

机污染物 (VOC) 治理技术, 研究开发对 VOC 具有高吸附容量的吸附材料对 VOC 的治理具有重要意义。本研究测定了乙醇和氯仿活化得到的 HKUST-1 对苯蒸气的吸附相平衡, 图 7 为 298 K 下苯蒸气在 HKUST-1 上的吸附等温线。由图 7 可以看到, 苯在 HKUST-1 上的吸附等温线为 I 型吸附等温线, 在 0.1 kPa 压力时吸附迅速达到平衡, 主要表现为微孔吸附, 说明采用乙醇和氯仿作为交换溶剂均能得到大量的微孔。从图 7 还可以看到, 在 298 K、8 kPa 时机械化学法合成的 HKUST-1(mech-EtOH) 对苯的吸附量为 $6.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于水热合成法得到的 HKUST-1(hydro-EtOH) ($5.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及氯仿活化处理得到的 HKUST-1(mech-CHCl₃) ($5.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。乙醇活化处理得到的 HKUST-1 对苯的吸附量比氯仿活化处理得到的 HKUST-1 高约 25%, 主要是由于高极性质子溶剂乙醇与 Cu^{2+} 结合力更强, 因此能够更好地置换出 HKUST-1 孔结构及其表面残留的前驱体及醋酸分子, 提供更多的吸附位, 提高了苯的吸附性能。

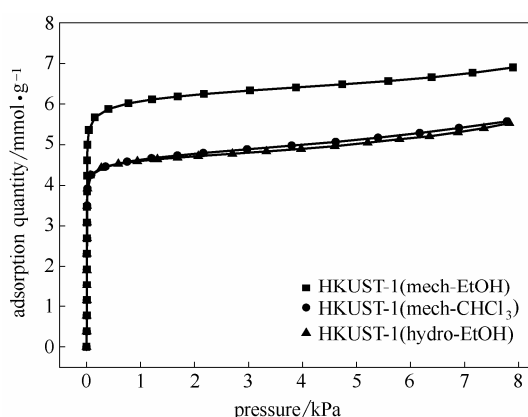


图 7 298 K 下苯在 HKUST-1 上的吸附等温线

Fig.7 Benzene adsorption isotherms on HKUST-1 at 298 K

表 2 比较了部分文献报道的以及本研究合成的 HKUST-1 对苯的平衡吸附量, 表中数据表明乙醇活化处理得到的 HKUST-1(mech-EtOH)对苯的平衡吸附量高于相同温度压力条件下活性炭、碳分子筛、沸石等常规吸附剂对苯的平衡吸附量, 比文献报道^[20]的 HKUST-1 对苯的平衡吸附量高约 28%。

3 结 论

(1) 利用机械化学法在短时间内成功合成了多孔材料 HKUST-1, 相对于水热法合成的 HKUST-1 具有更大的比表面积和更高的孔容。机械化学法合成的 HKUST-1 具有中微双孔结构, 其中微孔有利

表 2 不同吸附剂对苯的平衡吸附量

Table 2 Adsorption capacity for benzene on different adsorbents

Adsorbents	Ads. Temperature /K	Ads. Pressure /kPa	Benzene adsorption quantity /mmol · g ⁻¹	Ref.
activated carbon fibres	298	8	5	[16]
carbosieve	298	8	3.5	[17]
activated carbon	293	8	6	[18]
zeolite NaY	303	8	3.2	[19]
HKUST-1	300	8	5.38	[20]
HKUST-1(hydro-EtOH)	298	8	5.53	this work
HKUST-1(mech-CHCl ₃)	298	8	5.58	this work
HKUST-1(mech-EtOH)	298	8	6.90	this work

于吸附质分子的强吸附作用, 同时拥有较多中孔利于吸附质分子的吸附扩散。

(2) 溶剂活化过程有助于除去 HKUST-1 孔结构及表面残留的前驱体和反应过程中生成的醋酸等客体分子, 对采用机械化学法合成 HKUST-1 材料是十分必要的。乙醇作为一种高极性的质子溶剂, 与 Cu^{2+} 结合力强, 易与 Cu^{2+} 不饱和位点配位, 置换出与 Cu^{2+} 结合的客体分子, 同时乙醇对前驱体均苯三甲酸和 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均具有很好的溶解性。最终得到的 HKUST-1 材料 BET 比表面积高达 $1442.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 乙醇活化得到的 HKUST-1 对苯蒸气具有更好的吸附性能, 在 298 K、8 kPa 条件下对苯蒸气的平衡吸附容量高达 $6.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 比氯仿活化得到的 HKUST-1 及水热法合成的 HKUST-1 对苯的吸附量高约 25%, 而且高于活性炭、碳分子筛、沸石等常规吸附剂对苯的平衡吸附量。

References

- [1] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites [J]. *Chem. Rev.*, 2012, **112**(2): 933-969
- [2] Friscic T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(36): 7599-7605
- [3] Pichon A, Lazuen-Garay A, James S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**(3): 211-214
- [4] Beldon P J, Fabian L, Stein R S, Thirumurugan A, Cheetham A K, Friscic T. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2010, **49**(50): 9640-9643

- [5] Yuan W B, Garay A L, Pichon A, Clowes R, Wood C D, Cooper A I, James S L. Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=1,3,5-benzenetricarboxylate) [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**(12): 4063-4065
- [6] Schlesinger M, Schulze S, Hietschold M, Mehring M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**(1/2): 121-127
- [7] Klimakow M, Klobes P, Thünemann A F, Rademann K, Emmerling F. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas [J]. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(18): 5216-5221
- [8] Nelson A P, Farha O K, Mulfort K L, Hupp J T. Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(2): 458-460
- [9] Liu J C, Culp J T, Natesakhawat S, Bockrath B C, Zande B, Sankar S G, Garberoglio G, Johnson J K. Experimental and theoretical studies of gas adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: an effective activation procedure [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(26): 9305-9313
- [10] Xiang Z H, Cao D P, Shao X H, Wang W C, Zhang J W, Wu W Z. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: a combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**(10): 3140-3146
- [11] Lin K S, Adhikari A K, Ku C N, Chiang C L, Kuo H. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage [J]. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2012, **37**(18): 13865-13871
- [12] Petit C, Bandosz T J. Exploring the coordination chemistry of MOF-graphite oxide composites and their applications as adsorbents [J]. *Dalton T.*, 2012, **41**(14): 4027-4035
- [13] Hartmann M, Kunz S, Himsl D, Tangermann O, Ernst S, Wagener A. Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(16): 8634-8642
- [14] Yang Y, Shukla P, Wang S B, Rudolph V, Chen X M, Zhu Z H. Significant improvement of surface area and CO_2 adsorption of Cu-BTC via solvent exchange activation [J]. *Rsc Adv.*, 2013, **3**(38): 17065-17072
- [15] Li Y W, Yang R T. Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover [J]. *AIChE Journal*, 2008, **54**(1): 269-279
- [16] Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres [J]. *Adsorption*, 2011, **17**(3): 473-481
- [17] Carrott P J M, Carrott M M L R, Cansado I P P, Nabais J M V. Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials [J]. *Carbon*, 2000, **38**(3): 465-474
- [18] Diduszko R, Swiatkowski A, Trznadel B J. On surface of micropores and fractal dimension of activated carbon determined on the basis of adsorption and SAXS investigations [J]. *Carbon*, 2000, **38**(8): 1153-1162
- [19] Jin W D, Zhu S L. Study of adsorption equilibrium and dynamics of benzene, toluene, and xylene on zeolite NaY [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2000, **23**(2): 151-156
- [20] Zeng Y P, Zhu X M, Yuan Y, Zhang X B, Ju S G. Molecular simulations for adsorption and separation of thiophene and benzene in Cu-BTC and IRMOF-1 metal-organic frameworks [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **95**(19): 149-156