



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110372876 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201910686235.3

(22)申请日 2019.07.29

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

申请人 南京杰科丰环保技术装备研究院有
限公司

(72)发明人 刘优林 李董艳 沈岳松 祝社民

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

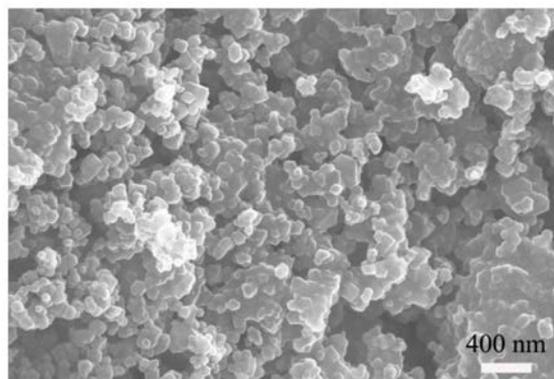
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法,该方法利用溶剂蒸发诱导方法,通过无机金属与有机配体之间自组装过程和配位作用,制备出金属有机骨架材料;本发明制备方法绿色环保,制备过程简单,无废液、制备的金属有机骨架材料颗粒粒度分布均一,在气体分离和储存、催化、磁学、光学等领域具有很好的应用前景。



1. 一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法,其具体步骤如下:

(1) 称取一定量过渡金属化合物和有机配体,机械混合,获得均匀粉末;

(2) 将上述混合的均匀粉末加入到溶剂中,获得均匀混合液;

(3) 将上述混合液放在一定温度下静置,直至溶剂蒸发完全,获得金属有机骨架材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述的过渡金属化合物为含过渡金属的硝酸盐、氯化物、氢氧化物、硫酸盐、碱式碳酸盐或碱式硝酸盐中的一种或者多种混合;其中过渡金属为锌、铁或钴中的一种或者多种混合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的有机配体为对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑或苯丙咪唑的一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述的溶剂为乙醇、水或甲醇中的一种。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)中所述的静置温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,静置时间为2~50小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于过渡金属化合物、有机配体和溶剂的摩尔比为 $1:(0.5\sim 6):(20\sim 100)$ 。

一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔材料领域,具体涉及一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法。

背景技术

[0002] 金属有机骨架材料(Metal-organic Framework, MOFs)是一类新型的多孔材料,由无机金属和有机配体通过自组装的方式形成的配位聚合物。相比于传统的多孔材料(沸石、介孔分子筛、活性炭),金属有机骨架材料具有独特的孔道、较高比表面积、较大的孔隙率以及其丰富的元素组成和多样的配位方式,在气体分离和储存、催化、磁学等领域具有很好的应用前景。虽然金属有机骨架材料展现出了许多优势,但是目前仍然没有得到规模化应用,其中重要原因之一是合成产率较低,而且金属有机骨架材料的合成受到诸多因素影响,如温度、压力、浓度、体系的酸碱度等,这些因素共同影响金属与有机配体之间的自组装过程。目前,金属有机骨架材料最常用的制备方法是水(溶剂)热法和溶液晶体生长法。水(溶剂)热法是将反应物与溶剂混合,在特定反应温度和自生压力条件下反应,合成出金属有机骨架材料。CN201310351980.5公开了一种多孔金属有机骨架材料的制备及应用,利用金属盐、有机配体的混合液中加入缓释碱,通过水(溶剂)热方法制备出金属有机骨架材料;但是水(溶剂)热方法需要加热,而且会产生较多废液,产率较低。相对于水(溶剂)热方法,溶液晶体生长法则是配制特定浓度的混合液,在机械搅拌过程中通过晶体成核、生长,合成出金属有机骨架材料。Green Chem., 2018, 20, 1074文章中利用碱液作为沉淀剂,通过溶液晶体生长法,合成金属有机骨架材料,该方法可以提高产率,但是同样产生较多废液。

发明内容

[0003] 本发明的目的是基于上述存在的问题,提出了一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法。该制备方法利用溶剂蒸发诱导方法,通过无机金属与有机配体之间自组装过程和配位作用,制备出金属有机骨架材料。本发明制备方法绿色环保,制备过程简单,条件温和、无废液,该方法制备的金属有机骨架材料颗粒尺寸均一。

[0004] 本发明的技术方案为:一种溶剂蒸发诱导制备金属有机骨架材料的方法,其具体步骤如下:

[0005] (1) 称取一定量过渡金属化合物和有机配体,机械混合,获得均匀粉末;

[0006] (2) 将上述混合的均匀粉末加入到溶剂中,获得均匀混合液;

[0007] (3) 将上述混合液放在一定温度下静置,直至溶剂蒸发完全,获得金属有机骨架材料。

[0008] 优选步骤(1)中所述的过渡金属化合物为含过渡金属的硝酸盐、氯化物、氢氧化物、硫酸盐、碱式碳酸盐或碱式硝酸盐中的一种或者多种混合;其中过渡金属为锌、铁或钴中的一种或者多种混合。

[0009] 优选步骤(1)所述的有机配体为对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、咪唑、2-甲基咪

唑、2-乙基咪唑或苯丙咪唑的一种。

[0010] 优选步骤(2)中所述的溶剂为乙醇、水或甲醇中的一种。

[0011] 优选步骤(2)中所述的静置温度为0℃~80℃,静置时间为2~50小时。

[0012] 优选过渡金属化合物、有机配体和溶剂的摩尔比为1:(0.5~6):(20~100)。

[0013] 有益效果:

[0014] 本发明利用溶剂蒸发诱导方法,通过无机金属与有机配体之间自组装过程和配位作用,制备出金属有机骨架材料;本发明制备方法绿色环保,制备过程简单,无废液,制备的金属有机骨架材料颗粒粒度分布均一,在气体分离和储存、催化、磁学、光学等领域具有很好的应用前景。

附图说明

[0015] 图1实施例1合成的锌-咪唑骨架材料A的扫描电镜图。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但本发明的保护范围不限于此:

[0017] 实施例1:锌-咪唑骨架材料

[0018] (1)称取0.60g硝酸锌、0.20g氢氧化锌和0.55g咪唑,机械混合,获得均匀粉末。

[0019] (2)将上述粉末加入到4.60g乙醇中,获得均匀混合液,其中锌化合物(硝酸锌和氢氧化锌)、咪唑和乙醇之间的摩尔比为1:2:25。

[0020] (3)将上述混合液放在0℃条件下,静置48小时,溶剂挥发完全,获得尺寸均一的锌-咪唑骨架材料A。合成的锌-咪唑骨架材料A的扫描电镜图如图1所示,从图中可以看到合成的锌-咪唑骨架材料为的尺寸均一亚微米颗粒。

[0021] (4)利用氮气吸附分析(BET方法)测定锌-咪唑骨架材料A的比表面积为 $1656\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0022] 实施例2:铁-对苯二甲酸骨架材料

[0023] (1)称取1.62g硝酸铁和1.33g的对苯二甲酸,机械混合,获得均匀粉末。

[0024] (2)将上述粉末加入到6.48g水中,获得均匀混合液,其中硝酸铁、对苯二甲酸和水之间的摩尔比为1:2:90。

[0025] (3)将上述混合液放在75℃条件下,静置12小时,溶剂挥发完全,获得尺寸均一的铁-对苯二甲酸骨架材料B。

[0026] (4)利用氮气吸附分析(BET方法)测定铁-对苯二甲酸骨架材料B的比表面积为 $1439\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0027] 实施例3:锌-2-甲基咪唑骨架材料

[0028] (1)称取0.27g氯化锌,0.20g氢氧化锌和0.33g 2-甲基咪唑,机械混合,获得均匀粉末。

[0029] (2)将上述粉末加入到5.12g甲醇中,获得均匀混合液,其中锌化合物(氯化锌和氢氧化锌)、2-甲基咪唑和甲醇之间的摩尔比为1:1:40。

[0030] (3)将上述混合液放在60℃条件下,静置3小时,溶剂挥发完全,获得尺寸均一的锌-2-甲基咪唑骨架材料C。

[0031] (4)利用氮气吸附分析(BET方法)测定锌-2-甲基咪唑骨架材料C的比表面积为

1537m²g⁻¹。

[0032] 实施例4: 锌、钴-2-乙基咪唑骨架材料

[0033] (1) 称取0.51g碱式碳酸锌、0.30g硝酸钴和1.15g 2-乙基咪唑, 机械混合, 获得均匀粉末。

[0034] (2) 将上述粉末加入到10.24g甲醇中, 获得均匀混合液, 其中过渡化合物(碱式碳酸锌和硝酸钴)、2-乙基咪唑和甲醇之间的摩尔比为1:3:80。

[0035] (3) 将上述混合液放在50℃条件下, 静置10小时, 溶剂挥发完全, 获得尺寸均一的锌、钴-2-乙基咪唑骨架材料D。

[0036] (4) 利用氮气吸附分析(BET方法)测定锌、钴-2-乙基咪唑骨架材料D的比表面积为1475m²g⁻¹。

[0037] 实施例5: 铁-2-氨基对苯二甲酸骨架材料

[0038] (1) 称取1.04g氯化铁和2.17g的2-氨基对苯二甲酸, 机械混合, 获得均匀粉末。

[0039] (2) 将上述粉末加入到11.04g乙醇中, 混合, 获得均匀混合液, 其中氯化铁、2-氨基对苯二甲酸和乙醇之间的摩尔比为1:3:60。

[0040] (3) 将上述混合液放在60℃条件下, 静置8小时, 溶剂挥发完全, 获得尺寸均一的铁-2-氨基对苯二甲酸骨架材料E。

[0041] (4) 利用氮气吸附分析(BET方法)测定铁-2-氨基对苯二甲酸骨架材料E的比表面积为1354m²g⁻¹。

[0042] 实施例6: 锌、钴-苯并咪唑骨架材料

[0043] (1) 称取0.14g硫酸钴、0.44g碱式硝酸锌和0.28g的苯并咪唑, 机械混合, 获得均匀粉末。

[0044] (2) 将上述粉末加入到5.52g乙醇中, 混合, 获得均匀混合液, 其中过渡金属化合物(硫酸钴和碱式硝酸锌)、苯并咪唑和乙醇之间的摩尔比为1:0.6:30。

[0045] (3) 将上述混合液放在40℃条件下, 静置24小时, 溶剂挥发完全, 获得尺寸均一的锌、钴-苯并咪唑骨架材料F。

[0046] (4) 利用氮气吸附分析(BET方法)测定锌、钴-苯并咪唑骨架材料F比表面积为1591m²g⁻¹。

[0047] 以上实施例合成的不同金属有机骨架材料的比表面积见表1:

[0048] 表1合成的不同金属有机骨架材料的比表面积

样品	A	B	C	D	E	F	文献报道
[0049] 比表面积 (m ² g ⁻¹)	1656	1439	1537	1475	1354	1591	900-1600

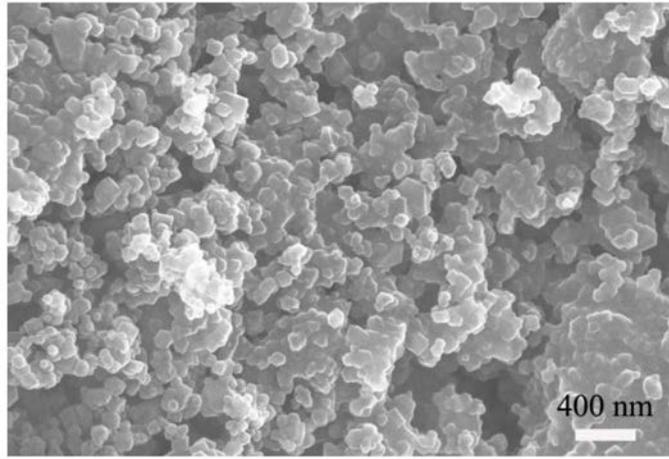


图1