



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106478406 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610738691.4

C07D 487/08(2006.01)

(22)申请日 2016.08.26

(71)申请人 东北大学

地址 110004 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

(72)发明人 付昱 王沙 齐轩 李雨浓
王铁强 白晓觉 周嫄 夏明建
赵雪英

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 汤畅阳

(51)Int.Cl.

C07C 51/41(2006.01)

C07C 63/28(2006.01)

C07C 63/38(2006.01)

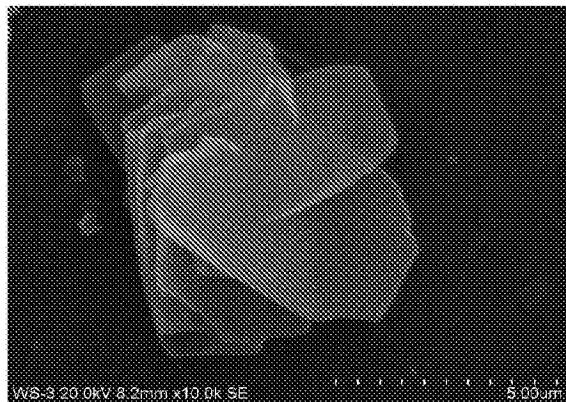
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54)发明名称

一种纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法，该方法包括以下步骤：(1)配制金属阳离子溶液和有机配体溶液；(2)将上述其中一种溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到另一种溶液中，使两种溶液接触反应，得到沉淀；(3)将沉淀分离后得到所述纳米级片状金属有机骨架材料。本发明的制备方法可以在温和的条件下(室温、常温常压)合成纳米级片状金属有机骨架材料；通过将溶液经超声波喷雾分散可以快速合成所需材料；使用常规的设备即刻实现合成反应，节能环保；本发明的制备方法具有方法简单，易于制备，生产成本低，反应条件温和的特点，非常适用于大规模化的工业生产。



1. 一种纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 配制金属阳离子溶液和有机配体溶液;

(2) 将上述其中一种溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴,喷雾到另一种溶液中,使两种溶液接触反应,得到沉淀;

(3) 将沉淀分离后得到所述纳米级片状金属有机骨架材料。

2. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(1) 中金属阳离子为 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Cd^{2+} 中的一种。

3. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(1) 中,有机配体溶液为对苯二甲酸、萘二甲酸、均三苯甲酸、草酸、琥珀酸、咪唑、吡啶、哌啶中的一种。

4. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(1) 中,金属阳离子溶液的浓度为1-100mg/ml,有机配体溶液的浓度为1-100mg/ml。

5. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(1) 中,金属阳离子溶液和有机配体溶液中使用的溶剂均为N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的混合液,其中,N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的体积比为1-2:1-2。

6. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(1) 中,金属阳离子溶液和有机配体溶液中使用的溶剂均为N,N-二甲基甲酰胺或乙醇或N,N-二乙基甲酰胺。

7. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(2) 中,在另一种溶液中加入缓冲溶液,缓冲溶液包括N,N-二甲基甲酰胺和乙腈,N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的体积比为1:1。

8. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(2) 中,两种溶液在加热40℃的条件下接触反应。

9. 根据权利要求1所述的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,步骤

(2) 中,将金属阳离子溶液和三乙烯二胺溶液的混合溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴,喷雾到有机配体溶液中。

一种纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料科学的技术领域,具体涉及一种纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法。

背景技术

[0002] 金属有机多孔骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs),是指无机金属中心与有机官能团通过共价键或离子-共价键相互链接,共同构筑的具有规则孔道或者孔穴结构的晶态多孔材料,是近几十年发展起来的一类新型多孔材料。MOFs是一种类似于沸石的新型纳米多孔材料。目前,已经有大量的金属有机骨架材料被合成,主要是以含羧基有机阴离子配体为主,或与含氮杂环有机中性配体共同使用。这些金属有机骨架中多数都具有高的孔隙率和好的化学稳定性。通过设计或选择一定的配体与金属离子组装得到了大量新颖结构的金属有机多孔骨架化合物。也可以通过修饰有机配体,对这些聚合物的孔道的尺寸进行调控。

[0003] MOFs在纳米级层次上可以进行形貌调控。纳米级片状金属有机骨架材料具有比表面积大,形貌可控等优点。目前,纳米级片状金属有机骨架材料的合成方法一般分为两种:扩散法和溶剂热法。扩散法:将金属盐、有机配体和溶剂按一定的比例混合成溶液,放入一个小玻璃瓶中,将此小瓶置于一个加入去质子化溶剂的大瓶中,封住大瓶的瓶口,然后静置一段时间即可有晶体生成。这种方法条件比较温和,易获得高质量的单晶用于结构分析,但是比较耗时,而且要求反应物的溶解性要比较好,室温下能溶解。溶剂热法:是将反应物与有机胺、去离子水、乙醇和甲醇等溶剂混合,放入密封容器如带有聚四氟衬里的不锈钢反应器或玻璃试管中加热,温度一般在100~200℃,在自生压力下反应。随着温度的升高反应物就会逐渐溶解。这种方法反应时间较短,而且解决了反应物在室温下不能溶解的问题。合成中所使用的溶剂尤其是有机溶剂带有不同的官能团、不同的极性、不同的介电常数以及不同的沸点和粘度等,从而可以大大地增加合成路线和合成产物结构的多样性。溶剂热生长技术具有晶体生长完美、设备简单、节省能量等优点,但反应条件苛刻,反应温度、金属离子和配体的摩尔比及反应物溶液的pH值等都会对晶体结构和性能产生影响。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中的问题,本发明提供了一种反应条件温和的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法。

[0005] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤:

[0006] (1)配制金属阳离子溶液和有机配体溶液;

[0007] (2)将上述其中一种溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴,喷雾到另一种溶液中,使两种溶液接触反应,得到沉淀;

[0008] (3)将沉淀分离后得到所述纳米级金属有机骨架材料。

[0009] 这里,使用的是Siansonic公司生产的型号为Z95的超声波喷头及喷雾系统,超声

波喷头利用高频声波产生雾化功能。超声波喷头及喷雾系统包括自动进样小泵、超声波喷头，超声波喷头与数字超声波控制器连接，且上端通过液管与自动进样小泵连接。使用时，将一种溶液放入自动进样小泵的针管中（自动进样小泵设定的参数为流量：1.000 μ l/sec；50.0sec/次；分配液量：50 μ l；间隔时间：0.2min；分配次数：9次；注射器选择：自定义），设定的超声波的频率是80-100KHz，另一种溶液放入超声波喷头正下方的烧杯中；启动超声波控制器和自动进样小泵，一种溶液通过液管进入到超声波喷头中，经超声粉碎成雾状小液滴，喷雾到另一种溶液中，能够快速生成我们所需的纳米级片状金属有机骨架材料。

[0010] 进一步的，步骤(1)中金属阳离子为Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pd²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Pt²⁺、Ru²⁺、Cd²⁺中的一种。这里，使用价态为二价的过渡金属元素，能够与有机配体形成稳定的金属有机骨架物。

[0011] 进一步的，步骤(1)中，有机配体溶液为对苯二甲酸、萘二甲酸、均三苯甲酸、草酸、琥珀酸、咪唑、吡啶、哌啶中的一种。这里，使用上述有机配体可以形成稳定、结构新颖的金属有机骨架物。

[0012] 进一步的，步骤(1)中，金属阳离子溶液的浓度为1-100mg/ml，有机配体溶液的浓度为1-100mg/ml。这里，金属阳离子溶液的浓度优选为1-100mg/ml，有机配体溶液的浓度优选为1-100mg/ml，能够即刻生成纳米级金属有机骨架材料，节省时间及溶剂，合成纳米级金属有机骨架材料的产率高。

[0013] 进一步的，步骤(1)中，金属阳离子溶液和有机配体溶液中使用的溶剂均为N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的混合液，其中，N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的体积比为1-2:1-2。这里，选择N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的混合液作为溶剂，N,N-二甲基甲酰胺和乙腈也能作为配体与金属阳离子进行配位，或与有机配体形成氢键等弱的相互作用，使得合成的纳米级金属有机骨架材料具有理想的孔隙。

[0014] 优选的，步骤(1)中，金属阳离子溶液和有机配体溶液中使用的溶剂均为N,N-二甲基甲酰胺或乙醇，溶剂可以选择N,N-二甲基甲酰胺或乙醇溶液。

[0015] 进一步的，步骤(2)中，在另一种溶液中加入缓冲溶液，缓冲溶液包括N,N-二甲基甲酰胺和乙腈，N,N-二甲基甲酰胺和乙腈的体积比为1:1。这里加入缓冲溶液后速率减慢了，但是出现的物质片状较规则。

[0016] 进一步的，步骤(2)中，两种溶液在加热40℃的条件下接触反应。在加热条件下，两种物质接触反应，加快了纳米级金属有机骨架材料的生成速率。

[0017] 进一步的，步骤(2)中，将金属阳离子溶液和三乙烯二胺溶液的混合溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到有机配体溶液中。金属阳离子溶液和三乙烯二胺溶液的混合溶液分散喷雾，喷雾到有机配体溶液中，是三元体系，生成的纳米级片状的金属有机骨架材料。

[0018] 本发明的有益效果为：本发明的制备方法可以在温和的条件下（室温、常温常压）合成纳米级片状金属有机骨架材料；通过将溶液经超声波喷雾分散可以快速合成所需材料；使用常规的设备即刻实现合成反应，节能环保；本发明的制备方法具有方法简单，易于制备，生产成本低，反应条件温和的特点，非常适用于大规模化的工业生产。

附图说明

- [0019] 图1为实施例1制备的锌-对苯二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0020] 图2为实施例1制备的锌-对苯二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0021] 图3为实施例2制备的铜-对苯二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0022] 图4为实施例2制备的铜-对苯二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0023] 图5为实施例3制备的铜-对苯二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0024] 图6为实施例3制备的铜-对苯二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0025] 图7为实施例4制备的铜-1,4-萘二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0026] 图8为实施例4制备的铜-1,4-萘二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0027] 图9为实施例5制备的铜-对苯二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0028] 图10为实施例5制备的铜-对苯二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0029] 图11为实施例6制备的钴-对苯二甲酸骨架物的扫描电镜图；
- [0030] 图12为实施例6制备的钴-对苯二甲酸骨架物的XRD谱图；
- [0031] 图13为实施例7制备的钴-对苯二甲酸-三乙烯二胺骨架物的扫描电镜图；
- [0032] 图14为实施例7制备的钴-对苯二甲酸-三乙烯二胺骨架物的XRD谱图。

具体实施方式

- [0033] 下面结合附图和实施例对本发明的结构进行详细解释说明。
- [0034] 实施例1
 - [0035] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤：
 - [0036] (1) 配制浓度约1.67mg/ml的醋酸锌溶液和浓度约3.33mg/ml对苯二甲酸溶液；
 - [0037] 将10mg无水醋酸锌溶解在由4ml N,N-二甲基甲酰胺和2ml乙腈组成的溶剂中，制得醋酸锌溶液；将20mg对苯二甲酸溶解在由2ml N,N-二甲基甲酰胺和4ml乙腈组成的溶剂中，制得对苯二甲酸溶液；
 - [0038] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号：Z95,Siansonic公司生产)，在超声波喷头下方放入烧杯，对苯二甲酸溶液放入烧杯中，将醋酸锌溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到对苯二甲酸溶液中，两种溶液接触反应，得到沉淀；
 - [0039] (3) 将沉淀分离：用过滤膜收集沉淀，进行表征。如图1所示，得到的锌-对苯二甲酸骨架物是片状物质。如图2所示，在8.65、16.45、26.3、29.4处得到了四个特征峰，证明锌-对苯二甲酸骨架物是二维的。
 - [0040] 实施例2
 - [0041] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤：
 - [0042] (1) 配制10mg/ml的硝酸铜溶液和10mg/ml对苯二甲酸溶液；
 - [0043] 将30mg硝酸铜溶解在由1ml N,N-二甲基甲酰胺和2ml乙腈组成的溶剂中，制得硝酸铜溶液；将30mg对苯二甲酸溶解在由2ml N,N-二甲基甲酰胺和1ml乙腈组成的溶剂中，制得对苯二甲酸溶液；
 - [0044] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号：Z95,Siansonic公司生产)，在超声波喷头下方放入试管中，试管放在铁架台中，试管中放入对苯二甲酸溶液，缓冲溶液由1ml N,N-二甲基甲酰胺和1ml乙腈组成；将缓冲溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到对苯二甲酸溶液上层；然后将硝酸铜溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到缓冲溶液上

层，整个试管放入水浴锅中，加热到40℃，接触反应数小时，得到沉淀；

[0045] (3) 将沉淀分离：离心洗涤过滤，收集沉淀物进行表征。如图3所示，得到的铜-对苯二甲酸骨架物为较规则的片状物质。如图4所示，在16.5和33.1得到了两个特征峰，证明铜-对苯二甲酸骨架物是二维的。

[0046] 实施例3

[0047] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤：

[0048] (1) 配制2mg/ml的醋酸铜溶液和2mg/ml对苯二甲酸溶液：

[0049] 将30mg无水醋酸铜溶解在由10ml N,N-二甲基甲酰胺和5ml乙腈组成的溶剂中，制得醋酸铜溶液；将30mg对苯二甲酸溶解在由5ml N,N-二甲基甲酰胺和10ml乙腈组成的溶剂中，制得对苯二甲酸溶液；

[0050] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号：Z95,Siansonic公司生产)，在超声波喷头下方放入烧杯，对苯二甲酸溶液放入烧杯中，将醋酸铜溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到对苯二甲酸溶液中，两种溶液接触反应，得到沉淀；

[0051] (3) 将沉淀分离：可直接“捞片”，将沉淀落到玻璃片上，直接进行表征。如图5所示，得到的铜-对苯二甲酸骨架物是片状物质。

[0052] 如图6所示，33.1是基底的峰，在16.9和34.1得到了两个特征峰，证明铜-对苯二甲酸骨架物是二维的。

[0053] 实施例4

[0054] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤：

[0055] (1) 配制浓度约2.22mg/ml的醋酸铜溶液和浓度约3.33mg/ml的1,4-萘二甲酸溶液：

[0056] 将无水醋酸铜20mg溶解在由3ml N,N-二甲基甲酰胺和6ml乙腈组成的溶剂中，制得醋酸铜溶液；将30mg 1,4-萘二甲酸溶解在由6ml N,N-二甲基甲酰胺和3ml乙腈组成的溶剂中，制得1,4-萘二甲酸溶液；

[0057] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号：Z95,Siansonic公司生产)，在超声波喷头下方放入烧杯，1,4-萘二甲酸溶液放入烧杯中，将醋酸铜溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到1,4-萘二甲酸溶液中，两种溶液接触反应，得到沉淀；

[0058] (3) 将沉淀分离：离心洗涤过滤，收集沉淀物进行表征。如图7所示，得到的铜-1,4-萘二甲酸骨架物是片状物质。如图8所示，在10.2和12.2处得到了两个特征峰，证明铜-1,4-萘二甲酸骨架物是二维的。

[0059] 实施例5

[0060] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤：

[0061] (1) 配制2mg/ml的醋酸铜溶液和2mg/ml对苯二甲酸溶液：

[0062] 将无水醋酸铜30mg溶解在由10ml N,N-二甲基甲酰胺和5ml乙腈组成的溶剂中，制得醋酸铜溶液；将30mg对苯二甲酸溶解在由5ml N,N-二甲基甲酰胺和10ml乙腈组成的溶剂中，制得对苯二甲酸溶液；

[0063] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号：Z95,Siansonic公司生产)，在超声波喷头下方放入烧杯，醋酸铜溶液放入烧杯中，将对苯二甲酸溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴，喷雾到醋酸铜溶液中，两种溶液接触反应，得到沉淀；

[0064] (3) 将沉淀分离:直接“捞片”,将沉淀其落到玻璃片上,直接进行表征。如图9所示,得到的铜-对苯二甲酸骨架物是片状物质。

[0065] 如图10所示,在16.9和34.1得到了两个特征峰,证明铜-对苯二甲酸骨架物是二维的。

[0066] 实施例6

[0067] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤:

[0068] (1) 配制浓度约37.2mg/ml的醋酸钴溶液和34.9mg/ml对苯二甲酸溶液:

[0069] 将523mg四水合醋酸钴溶解在10ml N,N-二甲基甲酰胺中,制得醋酸钴溶液;将349mg对苯二甲酸溶解在10ml N,N-二甲基甲酰胺中,制得对苯二甲酸溶液;

[0070] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号:Z95,Siansonic公司生产),在超声波喷头下方放入烧杯,对苯二甲酸溶液放入烧杯中,将醋酸钴溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴,喷雾到对苯二甲酸溶液中,两种溶液接触反应,得到沉淀;

[0071] (3) 将沉淀分离:可直接“捞片”,将沉淀落到玻璃片上,直接进行表征。如图11所示,得到的钴-对苯二甲酸骨架物是片状物质。

[0072] 如图12所示,在7.8、17.4、26.4处得到了三个特征峰,证明钴-对苯二甲酸骨架物是二维的。

[0073] 实施例7

[0074] 本发明的纳米级片状金属有机骨架材料的制备方法包括以下步骤:

[0075] (1) 配制浓度约37.2mg/ml的醋酸钴溶液、23.4mg/ml的三乙烯二胺溶液和34.9mg/ml对苯二甲酸溶液:

[0076] 将523mg四水合醋酸钴溶解在10ml N,N-二甲基甲酰胺中,制得醋酸钴溶液;将117mg三乙烯二胺溶解在5ml N,N-二甲基甲酰胺中,制得三乙烯二胺溶液;将349mg对苯二甲酸溶解在10ml N,N-二甲基甲酰胺中,制得对苯二甲酸溶液;

[0077] (2) 使用超声波喷头及喷雾系统(型号:Z95,Siansonic公司生产),在超声波喷头下方放入烧杯,对苯二甲酸溶液放入烧杯中,将醋酸钴溶液和三乙烯二胺溶液的混合溶液通过超声波喷头分散成雾状小液滴,喷雾到对苯二甲酸溶液中,两种溶液接触反应,得到沉淀;

[0078] (3) 将沉淀分离:可直接“捞片”,将沉淀落到玻璃片上,直接进行表征。如图13所示,得到的钴-对苯二甲酸-三乙烯二胺骨架物是片状物质。如图14所示,在8.14,9.36,11.5,12.37,16.48,18.35,18.9,21.53处得到了特征峰,得到的钴-对苯二甲酸-三乙烯二胺骨架物是二维的。

[0079] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明实质内容上所作的任何修改、等同替换和简单改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

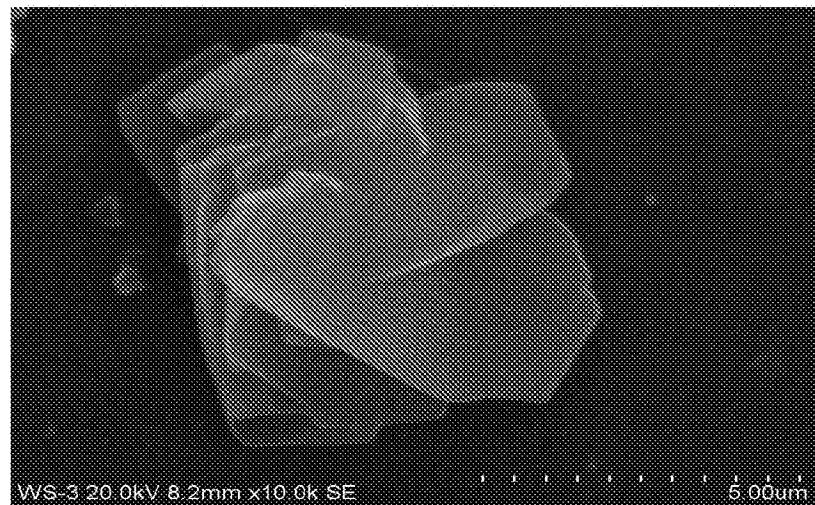


图1

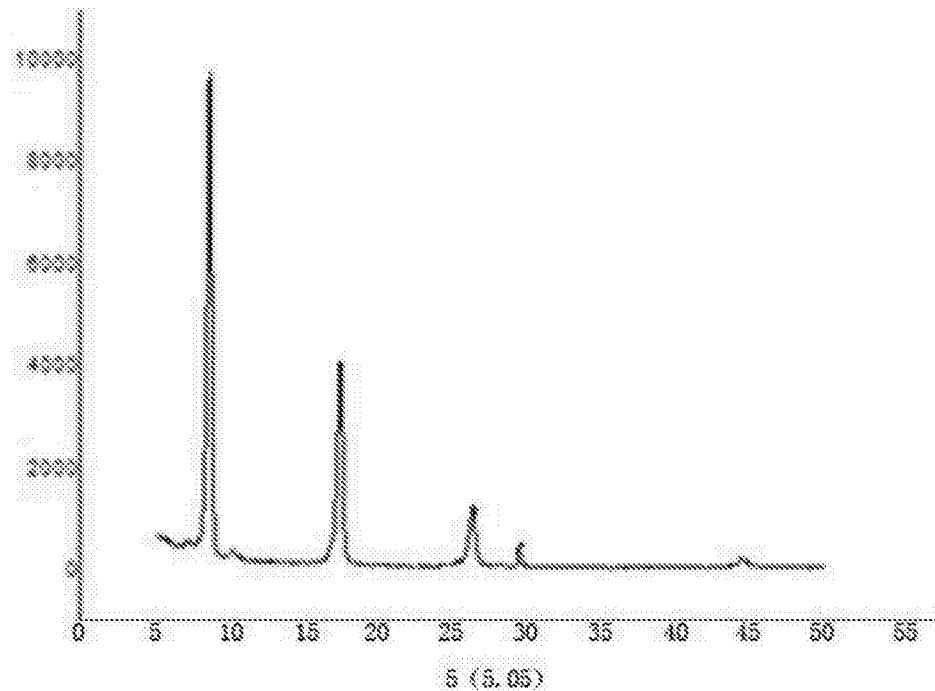


图2

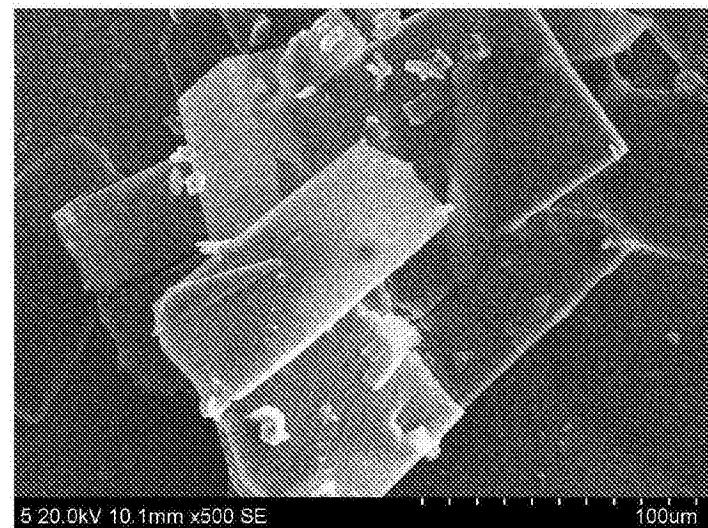


图3

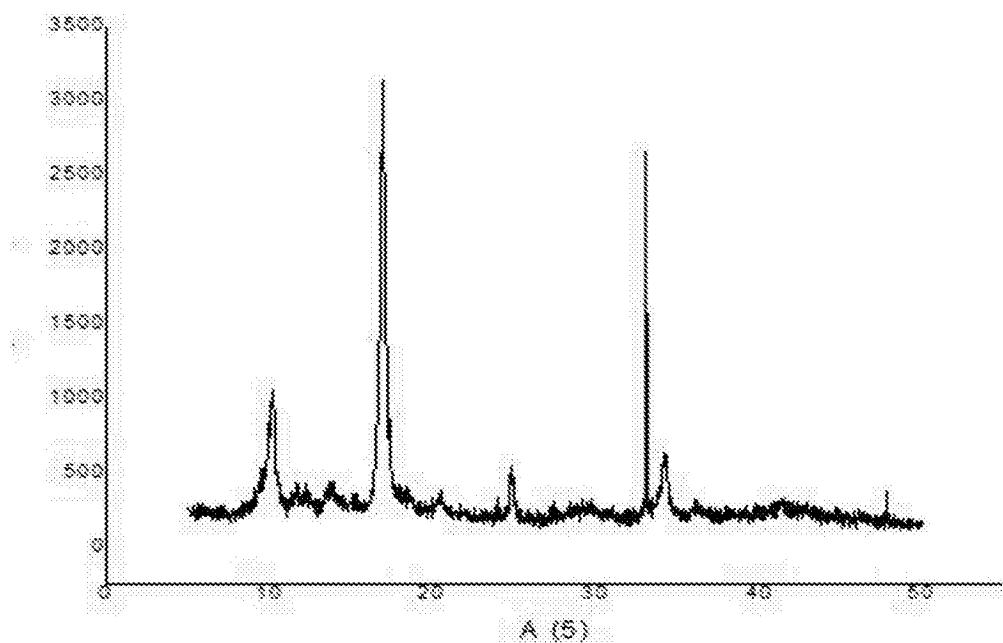


图4

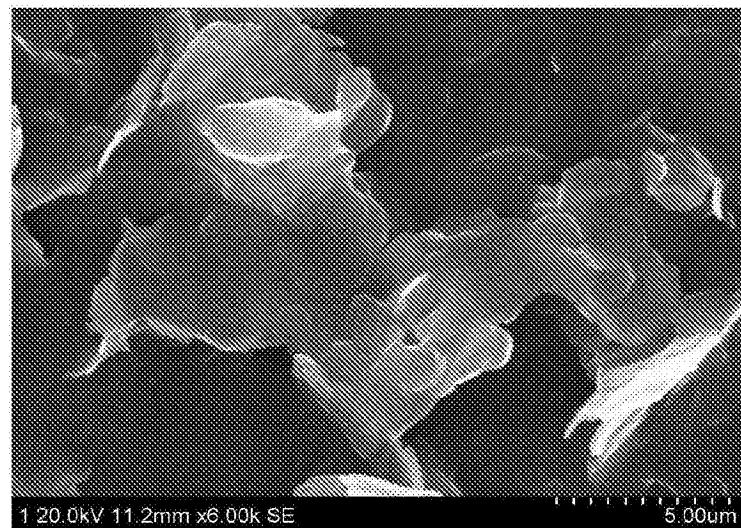


图5

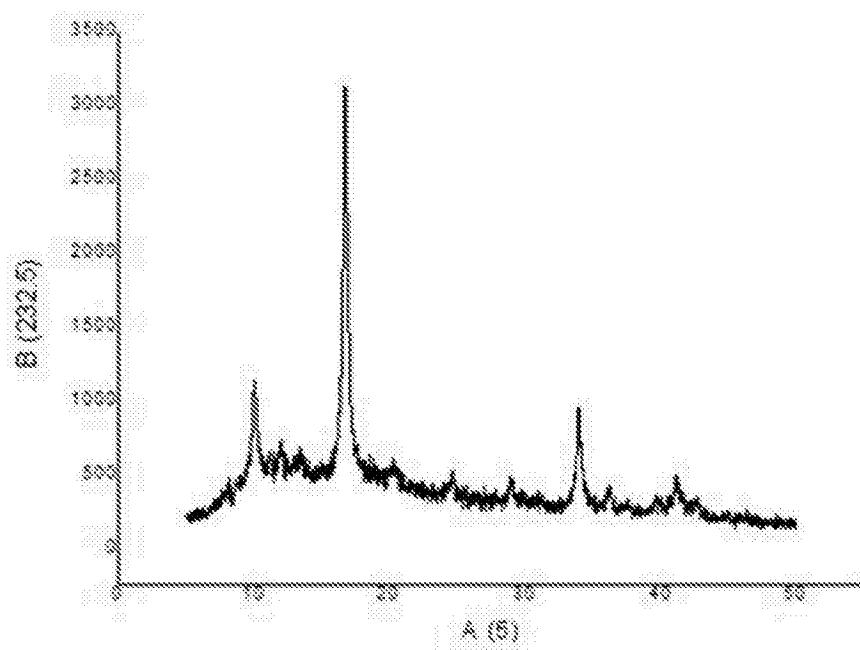


图6

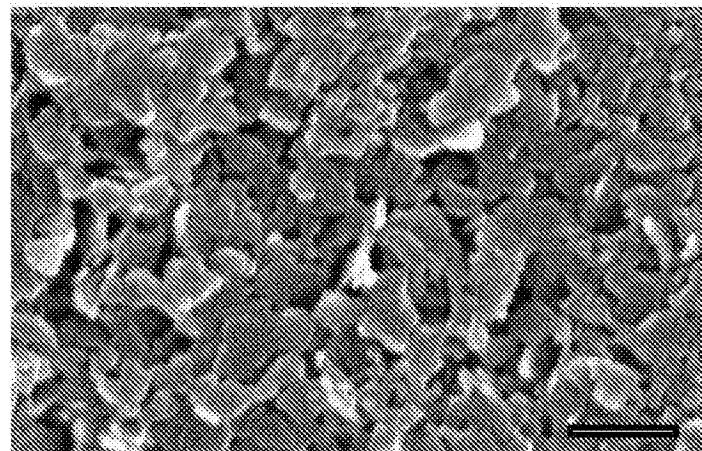


图7

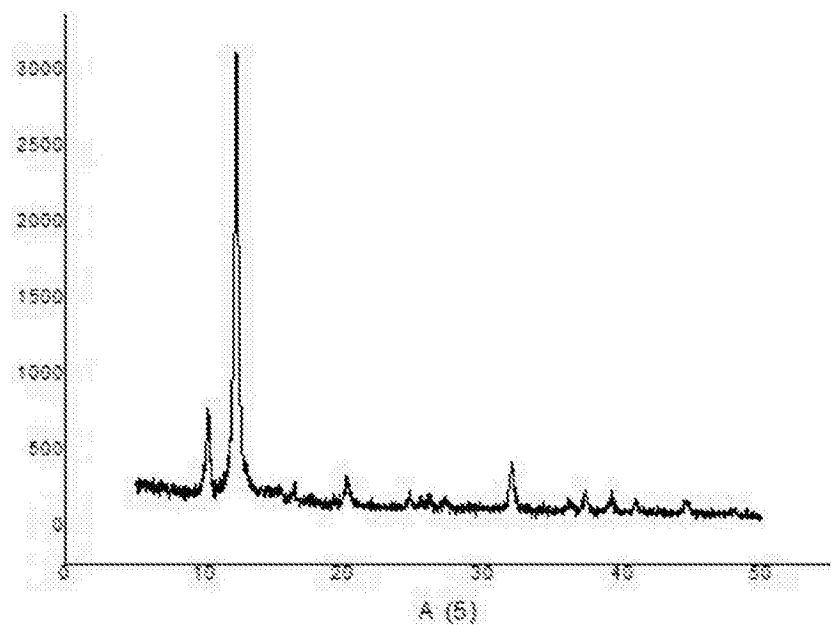


图8

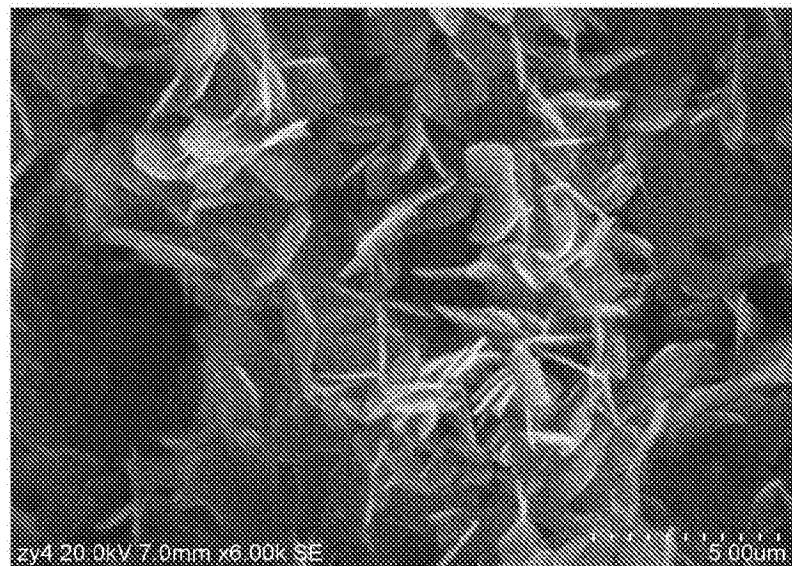


图9

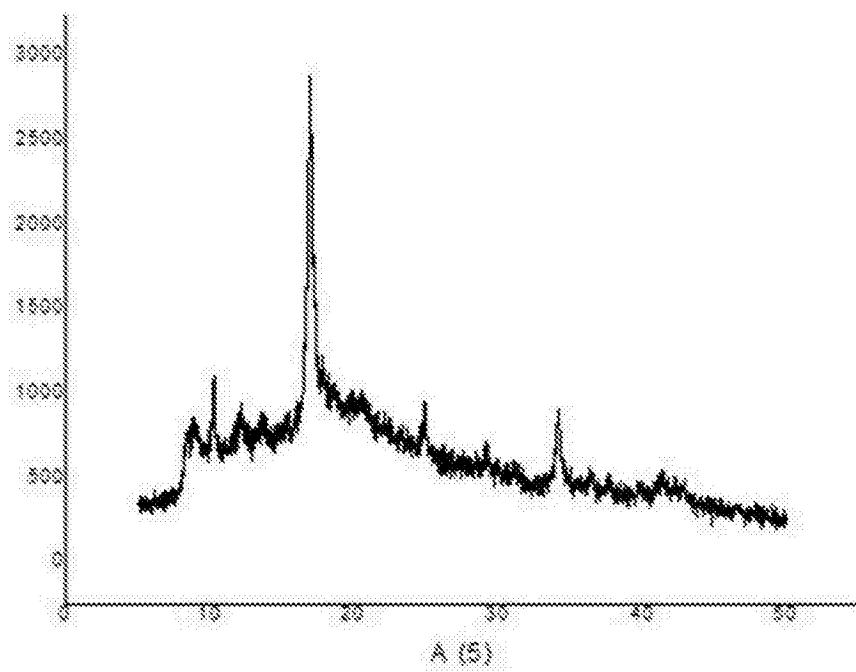


图10

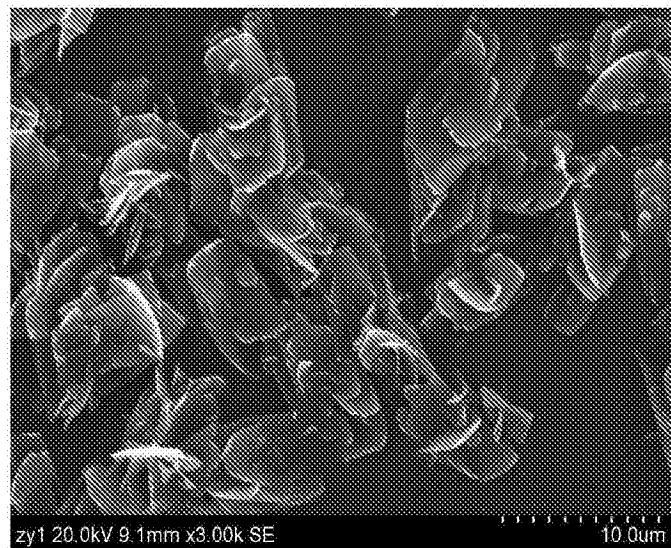


图11

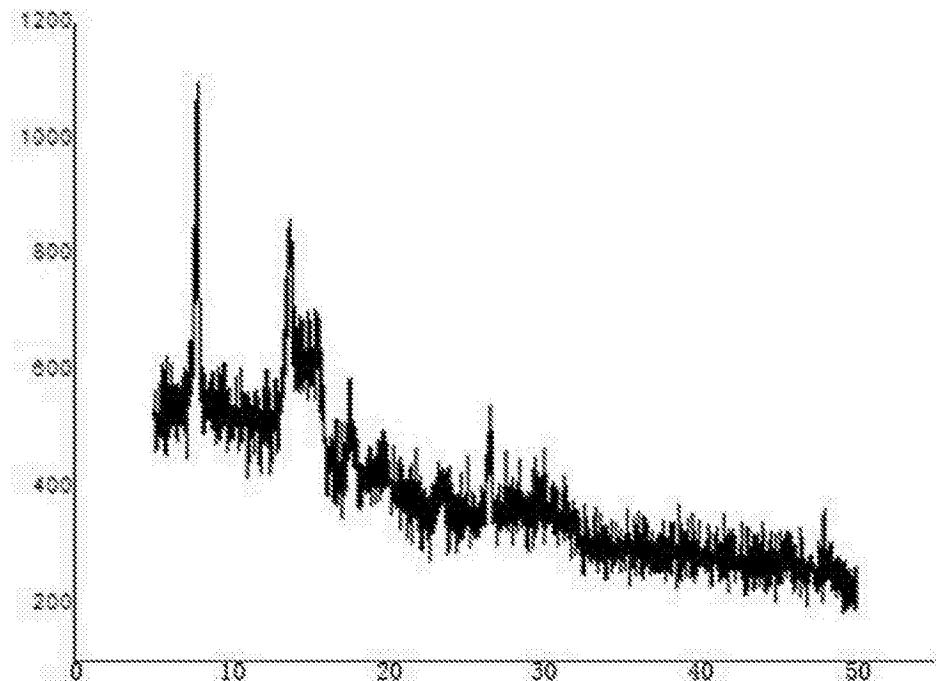


图12

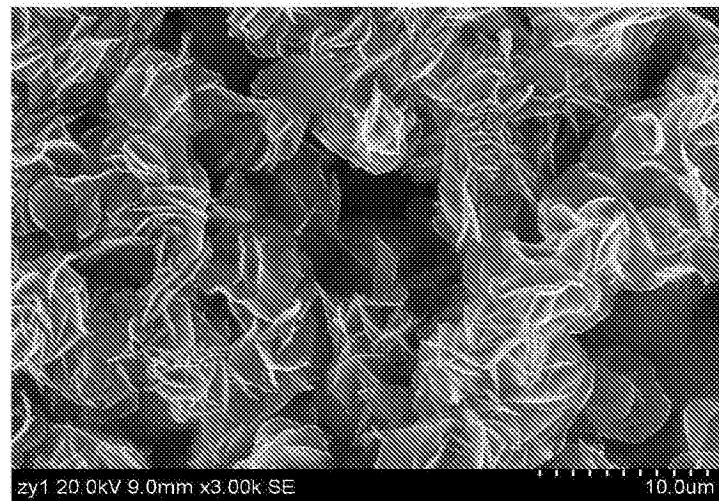


图13

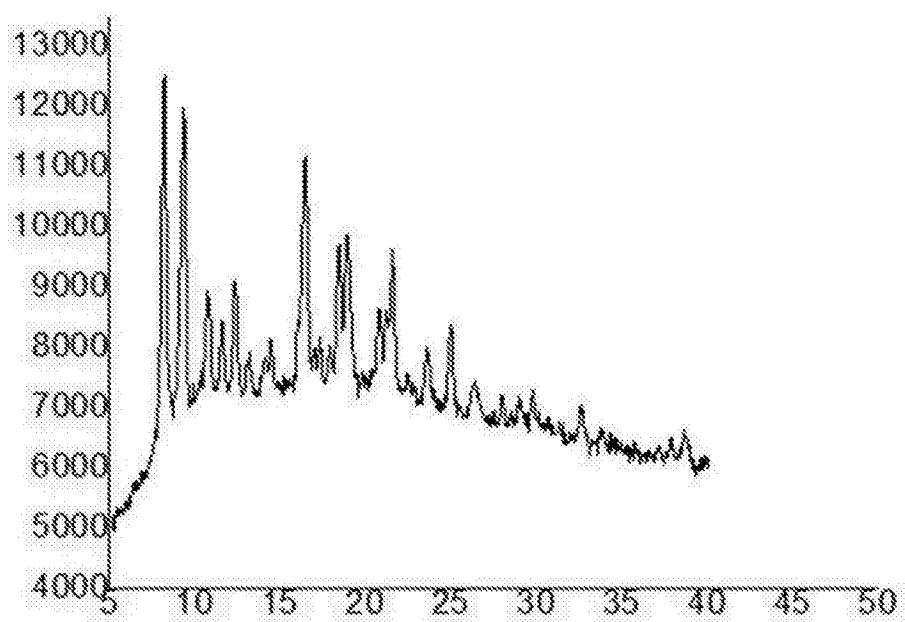


图14