(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119630635 A
(43)申请公布日 2025.03.14

(21)申请号 202380056845.X

(22)申请日 2023.07.26

(30)优先权数据
2022-120380 2022.07.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027321 2023.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024818 JA 2024.02.01

(71)申请人 阿特密斯株式会社
地址 日本兵库县神户市中央区港岛南町7丁目4番9

(72)发明人 浅利大介 佐伯卓

(74)专利代理机构 深圳宜保知识产权代理事务所(普通合伙) 44588
专利代理师 王琴 曹玉存

(51)Int.Cl.
*C07C 63/307*(2006.01)
*C07C 57/15*(2006.01)
*C07C 57/22*(2006.01)
*C07C 63/24*(2006.01)
*C07C 65/03*(2006.01)
*C07D 233/58*(2006.01)
*C07D 235/08*(2006.01)
*C07F 1/08*(2006.01)
*C07F 3/02*(2006.01)
*C07F 3/06*(2006.01)
*C07F 5/06*(2006.01)
*C07F 15/02*(2006.01)
*C07F 15/06*(2006.01)
*C08K 3/08*(2006.01)
*C08L 101/00*(2006.01)

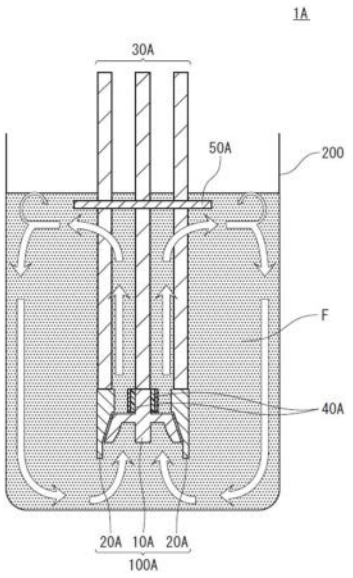
权利要求书1页 说明书13页 附图8页

(54)发明名称

# 制备金属有机框架的方法

(57)摘要

[课题]本发明提供一种制备高质量金属有机框架的简易方法。[解决方案]根据本发明的制备高质量金属有机框架的方法,其包括:提供一台具有涡轮和包围该涡轮的定子的搅拌器;提供包括金属离子供体、多齿配体和溶剂的配方;以及于该搅拌器中使涡轮相对于定子旋转,并于两者之间产生剪切力,以施加于该配方。




CN 119630635 A

1.一种制备金属有机框架的方法,其特征在于,包括:

提供具有涡轮和包围所述涡轮的定子的搅拌器;

提供包括金属离子供体、多齿配体和溶剂的配方;以及

于所述搅拌器中使所述涡轮相对于所述定子旋转,使所述涡轮与所述定子之间产生剪切力,并将其施加于所述配方上。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂为所述金属离子供体和所述多齿配体中的至少一种的不良溶剂。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述溶剂的希尔德布兰德溶解度参数为大于或等于9.0。

4.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述溶剂的用量为所述金属离子供体和所述多齿配体的总量的30%至2000%重量百分比的范围内。

5.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法在低于所述溶剂的标准沸点的温度下进行。

6.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述涡轮与所述定子之间的最短距离在0.1毫米至5毫米范围内。

7.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述金属有机框架是多孔配位聚合物。

# 制备金属有机框架的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备金属有机框架(Metal-Organic Frameworks,MOF)的方法。

## 背景技术

[0002] 金属有机框架,在气体储存与气体分离等领域中备受关注,具有由金属原子通过有机配体彼此交联形成的结构的化合物,通常具有多孔性,因此也被称为多孔配位聚合物(Porous Coordination Polymers,PCP)。

[0003] 常见的制备金属有机框架的方法包括液相合成方法,如溶液法、水热法、微波法以及超声波法,另外,也有使用研钵、球磨机等进行固相合成的方法;近来,还有使用双轴混合装置(如挤出机)来合成金属有机框架的方法,通过在持续的压力与剪切力环境下,混合具有特定金属离子供体的第一反应物和包含特定有机配体的第二反应物,以完成金属有机框架的制备(专利文献1)。

[0004] 申请人先前已公开了一种制备金属有机框架的方法,包括对包括金属离子供体、多齿配体以及溶剂的组合物同时持续性地施加离心力和剪切力(专利文献2),其中的一实施例中,通过一种旋流薄膜型高速搅拌机(参见非专利文献1)来制备金属有机框架。本发明提供能够在短时间内生产高质量的金属有机框架的方法。

引用文献列表

专利文献

[0005] [专利文献1]US 9,815,222 B2

[专利文献2]WO2019/026872

非专利文献

[0006] [非专利文献1]Haruo Shibuya,“Media-less Dispersion Machines”,J.Jpn.Soc.Colour Mater.,86[7],265-269(2013)

## 发明内容

技术问题

[0007] 然而,本发明申请人发现,当采用上述方法时,需要使用具有复杂结构的装置,且较难进行规模化生产。因此,本发明的目的是提供一种能够在短时间内制备高质量金属有机框架的方法。

解决方案

[0008] 为了解决上述问题,本发明人深入研究后发现,可使用涡轮-定子型高速搅拌器取代涡流薄膜型高速搅拌器来进行金属有机框架的制备,其中,涡轮-定子型高速搅拌器是一种无需介质的分散设备,主要常用于分散和/或雾化颗粒和液滴(参见非专利文献1)。

[0009] 本发明的部分方面如下:

[1]一种用于制备金属有机框架的方法,包括:提供一台搅拌器,其配备有涡轮和包围该涡轮的定子;提供包括金属离子供体、多齿配体和溶剂的配方;以及于该搅拌器中使

涡轮相对于定子旋转,使涡轮与定子之间产生剪切力,并将其施加于该配方。

[2]根据[1]所述的方法,其中该溶剂对该金属离子供体和该多齿配体中的至少一种为不良溶剂。

[3]根据[1]或[2]所述的方法,其中该溶剂的希尔德布兰德溶解度参数(Hildebrand solubility parameter)为大于或等于9.0。

[4]根据[1]至[3]中任一项所述的方法,其中,该溶剂的用量为该金属离子供体和该多齿配体的总量的30%至2000%重量百分比的范围内。

[5]根据[1]至[4]中任一项所述的方法,其中该方法在低于该溶剂的标准沸点的温度下进行。

[6]根据[1]至[5]中任一项所述的方法,其中该涡轮与该定子之间的最短距离在0.1毫米至5毫米范围内。

[7]根据[1]至[6]中任一项所述的方法,其中该金属有机框架是多孔配位聚合物。

本发明的有益效果

[0010] 本发明通过一种更简便的方法制备高质量金属有机框架。

## 附图说明

[0011] 图1A显示根据本发明一个实施例的搅拌器(均质混合器)的透视图。

图1B为图1A所示的搅拌器的底视图。

图2显示如图1A和图1B所示的搅拌器于运作时的示例性的剖面图。

图3A显示根据本发明另一个实施例的搅拌器(梳齿式涡轮定子)的分解透视图。

图3B显示图3A所示的搅拌器在组装后的底部透视图。

图4显示使用如图3A和图3B所示的搅拌器的实施例的剖面图,于图4中,涡轮和定子部分以侧视图的形式呈现,以简化描述。

图5A显示了实施例1所合成的金属有机框架(HKUST-1)的X射线衍射图谱。

图5B显示了比较例A2所合成的金属有机框架(HKUST-1)的X射线衍射图谱。

图6A显示了实施例7所合成的金属有机框架[MOF-74(Mg)]的X射线衍射图谱。

图6B显示了比较例A4所合成的金属有机框架[MOF-74(Mg)]的X射线衍射图谱。

图7A显示了实施例12所合成的金属有机框架(ZIF-8)的X射线衍射图谱。

图7B显示了比较例A13所合成的金属有机框架(ZIF-8)的X射线衍射图谱。

图8A显示了实施例26所合成的金属有机框架(ZIF-67)的X射线衍射图谱。

图8B显示了比较例A32所合成的金属有机框架(ZIF-67)的X射线衍射图谱。

## 具体实施方式

[0012] 于下文中,将描述根据本发明一个实施例的制备方法。在参考附图时,具有相同或类似功能的组件,将以相同的参考标号标示,并省略重复描述。

[0013] 根据本发明的一个实施例的金属有机框架的制备方法包括以下步骤:提供具有涡轮和包围该涡轮的定子的搅拌器;提供包括金属离子供体、多齿配体和溶剂的配方;以及于该搅拌器中使涡轮相对于定子旋转,使涡轮与定子之间产生剪切力,并将其施加于该配方。其中,该方法可包括将先行制备的配方添加至反应容器中;或者,该方法也可通过将配方的

各组分分别依次加入反应容器内,并在容器内形成配方。

[0014] 该搅拌器可以是高速搅拌器,即涡轮/定子型搅拌器,其中该搅拌器包括一个涡轮和一个围绕该涡轮的定子。此外,在此搅拌器中,涡轮被配置为相对于定子旋转。这使得能够将涡轮和定子之间产生的更强的剪切力施加到作为反应物的配方上。

[0015] 该涡轮/定子型搅拌器,可包括例如均质混合器或梳齿型涡轮定子。上述的搅拌器也可以是具有涡轮/定子型搅拌器的在线分散器或混合型搅拌器,其中,关于这些传统的无介质分散器作为搅拌器的相关使用方法,可详见于非专利文献1中。下文中,将结合附图,进一步叙述均质混合器和梳齿型涡轮定子的结构示例。

[0016] 图1A示例性地说明了根据本发明一实施例的搅拌器的透视图,而图1B是图1A中的搅拌器的底视图,其中图1A和1B中所示的搅拌器100A是一种均质混合器,其包括一个涡轮10A和一个围绕涡轮10A的定子20A,值得注意的是,搅拌器100A中,涡轮10A可相对于定子20A旋转。

[0017] 图2示例性地显示如图1A和1B所示的搅拌器于运作时的剖视图。图2所示的反应装置1A包括搅拌器100A和反应容器200,其中搅拌器100A包括涡轮10A和定子20A,且可通过轴承40A将涡轮10A和定子20A连接至轴30A,另外,可选择性地将一个导流板50A安装在轴30A上方;总地来说,反应装置1A的配置可以与作为无介质分散器的搅拌器100A的配置相同,但在配方F部分,可有所不同(将在后文描述)。

[0018] 涡轮10A、定子20A、轴30A和导流板50A通常由不锈钢等合金制成,而轴承40A可以由塑料材料(例如,特氟隆)或不锈钢等合金制成,其中,塑料材料所制的轴承40A于磨损时较易于更换,而不锈钢等合金所制的轴承40A,可以降低反应体系被污染的可能。

[0019] 于反应装置1A中制备金属有机框架时,首先,于反应容器200中添加配方F;接下来,使搅拌器100A中的涡轮10A以高速相对于定子20A旋转,藉此,可通过定子20A的下部吸入配方F(如图2中空心箭头所示),并向上喷出,使其与导流板50A碰撞并在反应容器200内循环,此时,涡轮10A与定子20A之间的强剪切力便可作用于配方F上,通过给予这种剪切力,可将配方F合成为金属有机框架。

[0020] 图3A为根据本发明另一实施例的搅拌器的分解透视图,而图3B则为图3A所示搅拌器经组装后的底部透视图。其中,图3A和3B所示的搅拌器100B是一种梳齿型涡轮定子,其包括一个涡轮10B和一个围绕涡轮10B的定子20B,搅拌器100B中的涡轮10B可相对于定子20B旋转。

[0021] 图4为显示如图3A和3B所示搅拌器于运作时的剖视图(其中部分为侧视图),如图4所示的反应装置1B中,包括搅拌器100B和反应容器200,其中搅拌器100B包括涡轮10B(图未示)和定子20B,并可通过轴承40B选择性地将涡轮10B和定子20B连接至轴30B,值得注意的是,反应装置1B的配置可与作为无介质分散器的搅拌器100B的配置相同,但在配方F部分,可有所不同(将在后文描述),而涡轮10B、定子20B、轴30B和轴承40B的材料可以与涡轮10A、定子20A、轴30A和轴承40A所用的材料相同。

[0022] 使用反应装置1B生产金属有机框架时,首先,于反应容器200中添加配方F;接着,使搅拌器100B中的涡轮10B以高速相对于定子20B旋转,藉此,从定子20B的上部与下部吸入配方F(如图4中空心箭头所示),并通过梳齿形缝隙横向喷出,与反应容器200的内壁碰撞后,便在容器内循环,此时,涡轮10B与定子20B之间的强剪切力便可作用于配方F上,通过给

予这种剪切力,可将配方F合成为金属有机框架。

[0023] 相比于圆盘涡轮或分散器等高速搅拌叶片或传统搅拌器,通过本发明中使用涡轮/定子型搅拌器可制备质量更高的金属有机框架。这种差异主要可归因于涡轮和定子之间所产生的强大剪切力。

[0024] 此外,相较于使用高速搅拌叶片或搅拌器,本发明通过使用上述搅拌器进行制备更易于大规模生产。由于在使用高速搅拌叶片或搅拌器时,随着反应容器尺寸的增大(即规模放大),搅拌叶片或搅拌器与容器壁之间的距离会增加,因而难以对反应物施加剪切力,导致所制得的金属有机框架的产量和/或质量下降。相比之下,当使用本发明的上述搅拌器时,即使放大规模十,也不会改变涡轮与定子之间的距离(以下简称“间隙”),因此,本发明中通过使用上述搅拌器,即使在规模放大时也能高效生产高质量的金属有机框架。

[0025] 此外,如专利文献2中所述,当使用旋流薄膜型高速搅拌器时,可以在较短的反应时间内合成高质量的金属有机框架,然而,该搅拌器结构复杂,通用性较差,尤其在这种搅拌器中,主要是通过旋转叶片时所产生的离心力,使反应物与反应容器内壁接触而生成剪切力,因此,当通过此种装置进行放大规模制备时,除了需增大反应容器外,还需相对应地增加转子叶片尺寸;换句话说,使用此种搅拌器时,仅通过增大反应容器尺寸来放大规模的合成方法难以实现。相比之下,于本发明中,使用上述涡轮/定子型搅拌器时,只需将同一搅拌器应用于更大的反应容器中即可实现提升规模。

[0026] 更具体地,专利文献2还描述了一种使用旋流薄膜型高速搅拌器的连续操作模式,与批量系统相比,此操作模式更容易放大规模;然而,若以连续模式进行反应,配方F的粘度必须相当低,也就是说,需提高配方F中的溶剂量。而在本发明的涡轮/定子型搅拌器的实施方式中,则无无此限制或需求,因此相较之下,可降低溶剂使用量,不只可以达到降低金属有机框架的生产成本,还可降低合成过程对环境的影响。

[0027] 于本发明部分实施例中,在该涡轮/定子型搅拌器中,涡轮与定子之间的最短距离(间隙)为0.1mm至5mm,较优选地,可为0.3mm至1.5mm。如果间隙过小,反应物容易卡在涡轮与定子之间;但若间隙过大,会降低对反应物的剪切力,增加合成金属有机框架的难度。

[0028] 于部分实施例中,可用的涡轮/定子型搅拌器范例包括下表1中所示的搅拌器。这些涡轮/定子型搅拌器都是为分散和/或雾化颗粒及液滴而设计的市售装置。需要注意的是,这些仅用作为示例,只要是包含涡轮和定子的搅拌器都可适用,因此亦可使用其它装置。

[0029] 表1

| 制造商 | 设备名称 | 型号 |
|---|---|---|
| 谱莱密克司机械株式会社 | 均相混合器 MARK II | |
| | Neo Kaiser | |
| | Neo 混合器 | |
| | 管道均质机 | |
| | Homomic 线磨机 | |

| | | |
|---|---|---|
| | Homomic 线流 | |
| Mizubo 实业株式会社 | 桌面快速均质机 | LR 模型 |
| | 测试真空乳化装置 | APVQ 模型 |
| | 测试真空乳化装置 | PVQ 模型 |
| | 升降式搅拌装置 | SLR |
| | 真空溶解罐 | VD 模型 |
| | 移动式溶解罐 | TD 模型 |
| | 原料溶解罐 | D 模型 |
| | 三轴/四轴真空捏合装置 | VKD 模型 |
| | 底部循环混合器 | TW 模型 |
| | 管道混合器 | PM 模型 |
| | 上下三重搅拌式 | VTU 模型 |
| | 上部三重搅拌式 | VT, FVT 模型 |
| | 上部双搅拌式 | VQ，OQ |
| | 上部独立二轴/三轴型 | VII, FOII, VIII, FOIII |
| SILVERSON | 分批搅拌机 | |
| | 高剪切直列式搅拌机 | LS 系列 |
| | Silverson 混合均质机 | |
| | Flashmix 粉末/液体混合器 | FMX 系列 |
| | Flashblend 粉末/液体混合系统 | FLB 系列 |
| | 底部入口混合器 | BE 系列 |
| | 分解器/溶解器 | |
| | 高粘度在线混合器 | |
| | 中试规模批量混合器 | AX5 系列 |
| | 实验室搅拌机 | L5 系列 |
| | Verso 实验室在线搅拌机 | |
| | 实验室规模的粉末/液体混合器 | FMX5 |
| 中央理化株式会社 | 高速均质机 | LZB14-HM-1 |
| | | LZB33-HM-2 |
| | | LZB-46-HM-3 |
| KINEMATICA | POLYTRON | |
| | MEGATRON | |
| | REACTRON | |
| | BIOTRONA | |

| | | |
|---|---|---|
| 妮基康株式会社 | Hiscotron | |
| 艾卡 | ULTRA-TURRAX | |
| 奥姆尼 | 奥姆尼混合器/ Macro | |
| | 通用实验室均质机 | GLH850 |
| | 奥姆尼 Micro | |
| | TH 组织匀质机 | |
| | 组织专家 | |
| | 奥姆尼 THq 均质机 | |
| MXBAOHENG | 高速均质机可调 | |
| As One 株式会社 | 均质混合器 | HM-300 |
| | | HM-312 |

[0030] 本发明所提供的方法适用于制备各种类的金属有机框架,只需通过适当地选择金属离子的种类和配位数,以及多齿配体的种类及拓扑结构,便可获得特定结构的金属有机框架。于部分实施例中,该金属有机框架可以包括两种或多种金属元素,也可包括两种或多种多齿配体;另外,该金属有机框架还可以包括单齿配体。该金属有机框架可以是多孔结构;即该金属有机框架可以是多孔配位聚合物。

[0031] 金属有机框架的具体范例包括如以下文献中所示:

参考文献1:Yabing He等人,Methane Storage in Metal-Organic Frameworks,Chem Soc Rev,2014.

参考文献2:Jarad A.Mason等人,Evaluating Metal-Organic Frameworks for natural gas storage,Chem.Sci.,2014,5,32-51.

参考文献3:WO2019/026872.

[0032] 如上所述,金属有机框架的原料配方中包括金属离子供体、多齿配体和溶剂。只要是适用于合成金属有机框架的组合,所用的金属离子供体和多齿配体可选自任何物质。

[0033] 金属离子供体的金属元素可选自例如碱金属(第1族)、碱土金属(第2族)或过渡金属(第3至12族)中的任何元素;金属元素通常选自镁、钙、铁、铝、锌、铜、镍、钴、锆或铬。且金属离子供体可以包含多种金属元素;另外,也可合并使用含有不同金属元素的多个金属离子供体。

[0034] 金属离子供体通常为金属盐,其中,金属离子供体可以是有机盐或无机盐。于部分实施例中,该金属离子供体可选自氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐、硫酸盐、硝酸盐或氯化物,并可合并使用含有相同金属元素的多种金属离子供体。另外,该金属离子供体可为次级构筑单元,其中,次级构筑单元可选自任何已知适用于合成金属有机框架的单元。

[0035] 一般而言,多齿配体为有机多齿配体,可选自羧酸阴离子、胺化合物、磺酸阴离子、磷酸阴离子或杂环化合物,值得注意的是,羧酸阴离子中还可包括二羧酸阴离子以及三羧酸阴离子的。具体的实施范例包括柠檬酸、苹果酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、三聚苯甲酸等的阴离子及其衍生物,而杂环化合物可包括联吡啶、咪唑、腺嘌呤及其衍生物。因此,多种多齿配体都适用。

[0036] 上述配方中的溶剂类型也没有特别限制,各种适用于合成金属离子供体的溶剂都可选用;于部分实施例中,较优选地,所用溶剂对金属离子供体和多齿配体中的至少一种是“不良溶剂”,藉此,配方不会是完全溶液,而会呈现一种半固体状态,通常为含有残留固体的浆状物,因此,可更有效地将剪切力施加到上述配方中。本文中所用的术语“不良溶剂”,是指在25℃和大气压下,某物质在该溶剂中的溶解度为1g/50mL(即20g/L)或更低。其中,于部分实施例中,溶剂可包括水、醇类(如甲醇、乙醇和异丙醇)、羧酸类(如甲酸和乙酸)、酰胺类(如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二乙基甲酰胺(DEF))、以及酯类(如乙酸乙酯),另外,也包括多种溶剂的混合物。

[0037] 较优选地,上述溶剂的希尔德布兰德溶解度参数为9.0或更高,藉此,可合成出更高质量的金属有机框架。表2中显示了多种溶剂的希尔德布兰德溶解度参数供作范例,其中,当使用混合溶剂时,其希尔德布兰德溶解度参数是根据混合比例计算的加权平均值。如表2所示,希尔德布兰德溶解度参数大于或等于9.0的溶剂的具体范例包括四氢呋喃、氯仿、丙酮、二氯甲烷、二氯乙烷、二恶烷、异丙醇、乙醇、二甲基甲酰胺、乙腈、乙酸、二甲基亚砜、甲醇、乙二醇和水。

[0038] 表2

| 溶剂名称 | 溶解度参数 δ |
|---|---|
| 异丙醚 | 7.0 |
| 正己烷 | 7.3 |
| 环己烷 | 8.2 |
| 四氯化碳 | 8.6 |
| 乙酸乙酯 | 8.6 |
| 甲苯 | 8.9 |
| 四氢呋喃 | 9.1 |
| 三氯甲烷 | 9.3 |
| 丙酮 | 9.4 |

| | |
|---|---|
| 二氯甲烷 | 9.6 |
| 二氯乙烯 | 9.7 |
| 二恶烷 | 9.8 |
| 异丙醇 | 10.2 |
| 乙醇 | 11.2 |
| 二甲基甲酰胺 | 11.5 |
| 乙腈 | 11.8 |
| 醋酸 | 12.4 |
| 二甲基亚砜 | 12.8 |
| 甲醇 | 12.9 |
| 乙二醇 | 14.7 |
| 水 | 21.0 |

δ:希尔德布兰德溶解度参数

[0039] 溶剂的用量为该金属离子供体和该多齿配体的总量的25％至2000％重量百分比的范围内,较优选地,为25％至1000％,通过此用量比例可提高金属有机框架的生产效率。值得注意的是,本发明中,使用涡轮/定子型搅拌器的相关实施例所用的溶剂量可比涡旋薄膜型高速搅拌器的用量更少(即,可使用较高浓度的配方);例如,在本发明的一些实施例中,即使溶剂用量为不超过其重量的100％(例如,25％-100％),也可合成高质量的金属有机框架。通过减少溶剂用量,可以降低金属有机框架的生产成本并减少合成对环境的影响。

[0040] 其中,上述配方还可进一步包括其他成分,如反应促进剂。反应促进剂可以是碱性或酸性物质,但通常是碱性物质,其中碱性反应促进剂包括二乙胺、三乙胺、2,6-二甲基吡啶、吡啶、咪唑、氢氧化钾和氢氧化钠;酸性反应促进剂包括甲酸、乙酸、三氟乙酸、硫酸、硝酸、盐酸和磷酸。作为附加成分,可以合并使用多种反应促进剂,另外,也还可以加入反应控制剂。

[0041] 较优选地,上述的制备过程可在特定的反应温度下进行。于部分实施例中,搅拌过程的反应温度是在溶剂的标准沸点以下,即搅拌的温度为80℃或更低,更优选地,为60℃或更低。藉此,可以保持适量的溶剂下生产金属有机框架。

[0042] 在上述制备过程中,较优选地,搅拌器(即涡轮的转速)的转速为1,000-20,000rpm,更优选地,为5,000-15,000rpm。其中,搅拌器的转速可以根据配方的浓度等情况进行适当的调整;若是转速过低,施加于反应物的剪切力可能会不足;但若转速过高,则可能难以控制反应系统的温度。

实施例

[0043] 通过以下的试验,可进一步比较涡轮/定子型高速搅拌器与非涡轮/定子型高速搅拌器的制备成效。

[0044] 实施例1至30:涡轮/定子型高速搅拌器

将表3中所示的金属离子供体、多齿配体、溶剂以及可选择性添加的反应促进剂添加至批量反应容器中;随后,使用涡轮/定子型高速搅拌器(谱莱密克司机械株式会社的均

相混合器MARK II 2.5型或Neokaiser®)依照表3中所示的反应条件进行高速搅拌,从而获得金属有机框架。其中,值得注意的是,Neokaiser是一种梳齿涡轮和定子(如图4所示)。

[0045] 比较例A1至A33:高速搅拌叶片或搅拌器

将表4中所示的金属离子供体、多齿配体、溶剂以及可选择性添加的反应促进剂添加至批量反应容器中;随后,使用高速搅拌叶片(谱莱密克司机械株式会社的均质分散机)或市售搅拌器,依照表4中所示的反应条件进行高速搅拌。

[0046] 比较例B1至B39:涡旋薄膜型高速搅拌器

将表5中所示的金属离子供体、多齿配体、溶剂以及可选择性添加的反应促进剂添加至涡旋薄膜型高速搅拌器中(谱莱密克司机械株式会社的Filmix®56-L型);接着,依照表5中所示的反应条件进行高速搅拌。

[0047] 评估

通过真空干燥器(MVD-300;As One株式会社)将经上述方法所制备的样品在室温下减压干燥24小时,并使用X射线衍射仪(MiniFlex;理学株式会社)检测干燥后的样品的X射线衍射图谱;此外,将部分样品加热至140℃并真空干燥4小时(使用气体吸附预处理装置BERPREP-vacIII;MicrotracBEL),并使用气体吸附仪(BELSORP-miniX;MicrotracBEL)测量其BET比表面积(N2;77K)。

[0048] 通过分析X射线衍射图谱有无晶峰及BET比表面积$S_{BET}$的大小来评估所制备的金属有机框架的质量,相关结果汇总在表3至表5中。

[0049] 表3至表5中使用了以下缩写:

BTC:1,3,5-苯三甲酸(均三酸)

2,5-DHTP:二羟基对苯二甲酸

2-Mim或Mim:2-甲基咪唑

1,3-BDC或iBDC:间苯二甲酸

DOBPDC:4,4'-二氧双苯-3,3'-二羧酸

Im:咪唑

BIm:苯并咪唑

1,4-BDC或pBDC:对苯二甲酸IPA:异丙醇

AcOH:乙酸(醋酸)

TEA:三乙胺

DEA:二乙醇胺

INA:4-吡啶甲酸

ADC:炔二酸

DOT:二羟基对苯二甲酸

BTC3Na:三钠1,3,5-苯三甲酸盐

[0050] 表3

| 实施例 | 金属离子前体 | | 多齿配体 | | | 溶剂 | | | | 添加剂 | | 装置 | 转速 [rpm] | 反应温度 [℃] | 反应时间 [分] | 金属有机框架 | XRD特征衍射图谱峰 | $S_{BET}$ [$m^2/g$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | 用量[ε] | 名称 | 用量[ε] | 名称 | 用量[ε] | 名称 | 用量[ε] | 溶剂用量[wt%] | 名称 | 名称 | | | | | | | |
| 1 | 氯化铜 | 38.8 | BTC | 61.2 | - | 0.0 | IPA | 120 | - | 0 | 120% | - | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | HKUST-1 | 是 | 1760 |
| 2 | 氯化铜 | 38.8 | BTC | 61.2 | - | 0.0 | IPA | 120 | - | 0 | 120% | - | - | Homomixer | 10,000 | 25 | 30 | HKUST-1 | 是 | 1910 |
| 3 | 氯化铜 | 38.8 | BTC | 61.2 | - | 0.0 | IPA | 120 | - | 0 | 120% | - | - | Nookaiser | 5,000 | 25 | 30 | HKUST-1 | 是 | 1730 |
| 4 | 氯化镁 | 76.0 | 2,5-DHTP | 224.0 | - | 0.0 | 水 | 600 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 20 | MOF-74(Mg) | 是 | 1470 |
| 5 | 氯化镁 | 76.0 | 2,5-DHTP | 224.0 | - | 0.0 | 水 | 600 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homomixer | 10,000 | 25 | 20 | MOF-74(Mg) | 是 | 1580 |
| 6 | 氯化镁 | 76.0 | 2,5-DHTP | 224.0 | - | 0.0 | 水 | 600 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Nookaiser | 5,000 | 25 | 20 | MOF-74(Mg) | 是 | 1440 |
| 7 | 氯化镁 | 2025.0 | 2,5-DHTP | 5975.0 | - | 0.0 | 水 | 16,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 60 | MOF-74(Mg) | 是 | 1460 |
| 8 | 氯化钴 | 175.5 | 2,5-DHTP | 224.5 | - | 0.0 | 水 | 1,000 | - | 0 | 250% | - | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | MOF-74(Co) | 是 | 1330 |
| 9 | 氯化钴 | 175.5 | 2,5-DHTP | 224.5 | - | 0.0 | 水 | 1,000 | - | 0 | 250% | - | - | Nookaiser | 5,000 | 25 | 30 | MOF-74(Co) | 是 | 1310 |
| 10 | 氯化锌 | 203.2 | 2,5-DHTP | 296.8 | - | 0.0 | 水 | 1,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 10 | MOF-74(Zn) | 是 | 1270 |
| 11 | 氯化铜 | 27.1 | 2,5-DHTP | 32.9 | - | 0.0 | DMF | 150 | - | 0 | 250% | - | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 60 | MOF-74(Cu) | 是 | 1120 |
| 12 | 氯化锌 | 155.3 | 2-MIm | 344.7 | - | 0.0 | IPA | 1,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | TEA | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | ZIF-8 | 是 | 1760 |
| 13 | 氯化锌 | 37.3 | 2-MIm | 82.7 | - | 0.0 | 水 | 40 | - | 0 | 33% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | ZIF-8 | 是 | 1710 |
| 14 | 氯化锌 | 37.3 | 2-MIm | 82.7 | - | 0.0 | 甲醇 | 180 | - | 0 | 150% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 15 | ZIF-8 | 是 | 1740 |
| 15 | 氯化锌 | 59.8 | 磷酸 | 158.4 | Blm | 31.8 | 丙酮 | 500 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 15 | - | 是 | - |
| 16 | 氯化铁·四水化合物 | 58.7 | BTC | 41.3 | - | 0.0 | 水 | 300 | - | 0 | 300% | 氢氧化钠 | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 120 | MIL-100(Fe) | 是 | 1810 |
| 17 | 氯化铁·四水化合物 | 58.7 | BTC | 41.3 | - | 0.0 | 水 | 300 | - | 0 | 300% | 氢氧化钠 | - | Nookaiser | 5,000 | 50 | 120 | MIL-100(Fe) | 是 | 1700 |
| 18 | 氯化铜 | 37.0 | 1,3-BDC | 63.0 | - | 0.0 | 甲醇 | 300 | - | 0 | 300% | - | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 120 | - | 是 | 640 |
| 19 | 氯化镁 | 19.6 | DOBPDC | 80.4 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 60 | 90 | $Mg_2$(DOBPDC) | 是 | 2740 |
| 20 | 氯化钴 | 36.1 | DOBPDC | 63.9 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | - | - | Homomixer | 5,000 | 60 | 90 | $Co_2$(DOBPDC) | 是 | 2420 |
| 21 | 氯化锌 | 33.1 | DOBPDC | 66.9 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 60 | 90 | $Zn_2$(DOBPDC) | 是 | 2080 |
| 22 | 氯化锌 | 76.3 | 草酸 | 59.0 | 1,2,4-triazole | 64.7 | 水 | 300 | - | 0 | 150% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 20 | CALF-20 | 是 | 530 |
| 23 | 氯化锌 | 105.6 | Im | 194.4 | - | 0.0 | DMF | 300 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | ZIF-4 | 是 | - |
| 24 | 氯化锌 | 71.5 | Blm | 228.5 | - | 0.0 | DMF | 200 | - | 0 | 67% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | ZIF-7 | 是 | - |
| 25 | 氯化锌 | 99.7 | Im | 160.5 | Blm | 39.8 | DMF | 300 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 15 | ZIF-62 | 是 | - |
| 26 | 氯化钴 | 34.0 | 2-MIm | 66.0 | - | 0.0 | 水 | 100 | - | 0 | 100% | - | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 180 | ZIF-67 | 是 | 1720 |
| 27 | 氯化铝·六水化合物 | 67.5 | 反丁烯二酸 | 32.5 | - | 0.0 | 水 | 400 | - | 0 | 400% | DEA | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 90 | Al fumarate | 是 | 1080 |
| 28 | 氯化铁·六水化合物 | 70.0 | 反丁烯二酸 | 30.0 | - | 0.0 | 甲醇 | 400 | - | 0 | 400% | DEA | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 90 | MIL-88A(Fe) | $Fe_2O(OH)(H_2O)_2$(fumarate)$_2$ | - |
| 29 | 氯化铁·六水化合物 | 61.9 | 1,4-BDC | 38.1 | - | 0.0 | 甲醇 | 400 | - | 0 | 400% | DEA | - | Homomixer | 5,000 | 50 | 90 | MIL-88B(Fe) | $Fe_2O(OH)(H_2O)_2$(BDC)$_2$ | - |
| 30 | 氯化锌 | 37.3 | 2-MIm | 82.7 | - | 0.0 | 水 | 30 | - | 0 | 25% | 乙酸 | - | Homomixer | 5,000 | 25 | 30 | ZIF-8 | 是 | 1670 |

[0051] 表4

| 比较例 | 金属离子/簇体 | | 多齿配体 | | | 溶剂 | | | | 溶剂用量 [wt%] | 添加剂 | | 装置 | 转速 [rpm] | 反应温度 [℃] | 反应时间 [分] | 金属有机框架 | | X射线衍射图谱峰 | $S_{BET}$ [$m^2/g$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | 用量[ g ] | 名称 | 用量[ g ] | 名称 | 用量[ g ] | 名称 | 用量[ g ] | 名称 | | 名称 | 名称 | | | | | | | | |
| A1 | 氯氧化铜 | 38.8 | BTC | 61.2 | - | 0.0 | IPA | 120 | - | 0 | 120% | - | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 90 | HKUST-1 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1550 |
| A2 | 氯氧化铜 | 38.8 | BTC | 61.2 | - | 0.0 | IPA | 120 | - | 0 | 120% | - | - | Stirrer | - | 25 | 180 | HKUST-1 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1350 |
| A3 | 氯化镁 | 76.0 | 2,5-DHTP | 224.0 | - | 0.0 | 水 | 600 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | MOF-74(Mg) | $Mg_2$(DHTP) | 是 | 1370 |
| A4 | 氯化镁 | 2025.0 | 2,5-DHTP | 5975.0 | - | 0.0 | 水 | 16,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 180 | MOF-74(Mg) | $Mg_2$(DHTP) | 是 | 630 |
| A5 | 氯化镁 | 12.7 | 2,5-DHTP | 37.3 | - | 0.0 | 水 | 100 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 240 | MOF-74(Mg) | $Mg_2$(DHTP) | 是 | 1270 |
| A6 | 氯化钴 | 175.5 | 2,5-DHTP | 224.5 | - | 0.0 | 水 | 1,000 | - | 0 | 250% | - | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 90 | MOF-74(Co) | $Co_2$(DHTP) | 是 | 1100 |
| A7 | 氯化钴 | 17.6 | 2,5-DHTP | 22.4 | - | 0.0 | 水 | 100 | - | 0 | 250% | - | - | Stirrer | - | 25 | 300 | MOF-74(Co) | $Co_2$(DHTP) | 是 | 980 |
| A8 | 氯化锌 | 203.2 | 2,5-DHTP | 296.8 | - | 0.0 | 水 | 1,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | MOF-74(Zn) | $Zn_2$(DHTP) | 是 | 980 |
| A9 | 氯化锌 | 40.6 | 2,5-DHTP | 59.4 | - | 0.0 | 水 | 200 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 180 | MOF-74(Zn) | $Zn_2$(DHTP) | 是 | 900 |
| A10 | 氯氧化铜 | 27.1 | 2,5-DHTP | 32.9 | - | 0.0 | DMF | 150 | - | 0 | 250% | - | - | Homodisper | 5,000 | 50 | 180 | MOF-74(Cu) | $Cu_2$(DHTP) | 是 | 940 |
| A11 | 氯氧化铜 | 27.1 | 2,5-DHTP | 32.9 | - | 0.0 | DMF | 150 | - | 0 | 250% | - | - | Stirrer | - | 50 | 480 | MOF-74(Cu) | $Cu_2$(DHTP) | 是 | 820 |
| A12 | 氯化锌 | 155.3 | 2-MIm | 344.7 | - | 0.0 | IPA | 1,000 | - | 0 | 200% | 乙酸 | TEA | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | ZIF-8 | Zn(2-MIm)$_2$ | 是 | 1610 |
| A13 | 氯化锌 | 37.3 | 2-MIm | 82.7 | - | 0.0 | IPA | 240 | - | 0 | 200% | 乙酸 | TEA | Stirrer | - | 25 | 180 | ZIF-8 | Zn(2-MIm)$_2$ | 是 | 1290 |
| A14 | 氯化锌 | 59.8 | 磷酸 | 158.4 | Blm | 31.8 | 丙酮 | 500 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | - | $[Zn_3(H_2PO_4)_6(H_2O)_2](Blm)$ | 是 | - |
| A15 | 氯化锌 | 59.8 | 磷酸 | 158.4 | Blm | 31.8 | 丙酮 | 500 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 120 | - | $[Zn_3(H_2PO_4)_6(H_2O)_2](Blm)$ | 是 | - |
| A16 | 氯化铁 · 四水化合物 | 58.7 | BTC | 41.3 | - | 0.0 | 水 | 300 | - | 0 | 300% | 氢氧化钠 | - | Homodisper | 5,000 | 50 | 300 | MIL-100(Fe) | $Fe_3O(OH)(BTC)_2$ | 是 | 1620 |
| A17 | 氯化铁 · 四水化合物 | 29.3 | BTC | 20.7 | - | 0.0 | 水 | 200 | - | 0 | 400% | 氢氧化钠 | - | Stirrer | - | 50 | 24 h | MIL-100(Fe) | $Fe_3O(OH)(BTC)_2$ | 是 | 1490 |
| A18 | 氯化镁 | 19.6 | DOBPDC | 80.4 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 60 | 480 | $Mg_2$(DOBPDC) | $Mg_2$(DOBPDC) | 是 | 2700 |
| A19 | 氯化镁 | 5.9 | DOBPDC | 24.1 | - | 0.0 | 水 | 90 | DMF | 90 | 600% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 60 | 24 h | $Mg_2$(DOBPDC) | $Mg_2$(DOBPDC) | 是 | 2540 |
| A20 | 氯氧化钴 | 36.1 | DOBPDC | 63.9 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | - | - | Homodisper | 5,000 | 60 | 480 | $Co_2$(DOBPDC) | $Co_2$(DOBPDC) | 是 | 2270 |
| A21 | 氯氧化钴 | 10.8 | DOBPDC | 19.2 | - | 0.0 | 水 | 90 | DMF | 90 | 600% | - | - | Stirrer | - | 60 | 24 h | $Co_2$(DOBPDC) | $Co_2$(DOBPDC) | 是 | 2220 |
| A22 | 氯化锌 | 33.1 | DOBPDC | 66.9 | - | 0.0 | 水 | 250 | DMF | 250 | 500% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 60 | 480 | $Zn_2$(DOBPDC) | $Zn_2$(DOBPDC) | 是 | 2040 |
| A23 | 氯化锌 | 9.9 | DOBPDC | 20.1 | - | 0.0 | 水 | 90 | DMF | 90 | 600% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 60 | 24h | $Zn_2$(DOBPDC) | $Zn_2$(DOBPDC) | 是 | 1940 |
| A24 | 氯化锌 | 38.1 | 草酸 | 29.5 | 1,2,4-triazole | 32.4 | 水 | 150 | - | 0 | 150% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | CALF-20 | $Zn_2$(oxalate)(1,2,4-trz)$_2$ | 是 | 440 |
| A25 | 氯化锌 | 15.3 | 草酸 | 11.8 | 1,2,4-triazole | 12.9 | 水 | 80 | - | 0 | 200% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 180 | CALF-20 | $Zn_2$(oxalate)(1,2,4-trz)$_2$ | 是 | 390 |
| A26 | 氯化锌 | 105.6 | Im | 194.4 | - | 0.0 | DMF | 300 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 90 | ZIF-4 | Zn(Im)$_2$ | 是 | - |
| A27 | 氯化锌 | 10.6 | Im | 19.4 | - | 0.0 | DMF | 30 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 240 | ZIF-4 | Zn(Im)$_2$ | 是 | - |
| A28 | 氯化锌 | 71.5 | Blm | 228.5 | - | 0.0 | DMF | 200 | - | 0 | 67% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 90 | ZIF-7 | Zn(Blm)$_2$ | 是 | - |
| A29 | 氯化锌 | 21.5 | Blm | 68.5 | - | 0.0 | DMF | 60 | - | 0 | 67% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 240 | ZIF-7 | Zn(Blm)$_2$ | 是 | - |
| A30 | 氯化锌 | 99.7 | Im | 160.5 | Blm | 39.8 | DMF | 300 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Homodisper | 5,000 | 25 | 60 | ZIF-62 | $Zn(Im)_{1.75}(Blm)_{0.25}$ | 是 | - |
| A31 | 氯化锌 | 9.9 | Im | 16.1 | Blm | 4.0 | DMF | 30 | - | 0 | 100% | 乙酸 | - | Stirrer | - | 25 | 180 | ZIF-62 | $Zn(Im)_{1.75}(Blm)_{0.25}$ | 是 | - |
| A32 | 氯氧化钴 | 34.0 | 2-MIm | 66.0 | - | 0.0 | 水 | 100 | - | 0 | 100% | - | - | Homodisper | 5,000 | 50 | 480 | ZIF-67 | Co(2-MIm)$_2$ | 是 | 1520 |
| A33 | 氯氧化钴 | 6.8 | 2-MIm | 13.2 | - | 0.0 | 水 | 20 | - | 0 | 100% | - | - | Stirrer | - | 50 | 24 h | ZIF-67 | Co(2-MIm)$_2$ | 是 | 1220 |

[0052] 表5

| 比较例 | 金属离子供体 | | 多齿配体 | | 溶剂 | | | 气体置换 | 线速度 [m/s] | 反应温度 [℃] | 反应时间 [分] | 金属有机框架 | X射线衍射图谱峰 | $S_{BET}$ [$m^2/g$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | 用量[g] | 名称 | 用量[g] | 名称 | 用量[g] | 溶剂用量 [wt%] | | | | | | | |
| B1 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1885 |
| B2 | 氢氧化铜 | 13.2 | BTC | 18.9 | 乙醇 | 32.1 | 100% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1771 |
| B3 | 氢氧化铜 | 6.6 | BTC | 9.5 | 乙醇 | 48.3 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1877 |
| B4 | 氢氧化铜 | 2.9 | BTC | 4.2 | 乙醇 | 71.0 | 1000% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1588 |
| B5 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 60 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1822 |
| B6 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 80 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1610 |
| B7 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.8 | 200% | 干燥空气 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1885 |
| B8 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 甲醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1595 |
| B9 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 甲醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 60 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1515 |
| B10 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | 甲醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 80 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1309 |
| B11 | 氢氧化铜 | 8.8 | BTC | 12.6 | DMF | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1863 |
| B12 | 氢氧化铜 | 10.6 | BTC | 15.1 | DEF | 51.4 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1763 |
| B13 | $Cu(OAc)_2·H_2O$ | 4.3 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.3 | 250% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu_3(BTC)_2$ | 是 | 1768 |
| B14 | $Cu(OAc)_2·H_2O$ | 7.8 | iBDC | 13.3 | DMF | 52.8 | 250% | 无 | 30 | 25 | 15 | Cu(BDC) | 是 | 343 |
| B15 | 氢氧化铜 | 5.9 | iBDC | 13.3 | 乙醇 | 57.6 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | Cu(IBDC) | 是 | 312 |
| B16 | 氢氧化铜 | 5.9 | INA | 14.8 | 乙酸乙酯 | 41.4 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Cu(INA)_2$ | 是 | - |
| B17 | 氧化锌 | 6.5 | DOT | 15.9 | DMF/水 | 67.2 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Zn_2(DOT)$ | 是 | 1391 |
| B18 | 氧化锌 | 8.1 | MIm | 16.4 | 水 | 49.0 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Zn(MIm)_2$ | 是 | 1690 |
| B19 | $2ZnCO_3·3Zn(OH)_2·H$ | 28.3 | MIm | 1.6 | 水 | 59.8 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Zn(MIm)_2$ | 是 | 1780 |
| B20 | 氧化锌 | 9.8 | pBDC | 15.0 | DMF (Super Dehydrated | 49.6 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 418 |
| B21 | 氧化锌 | 9.8 | pBDC | 15.0 | DMF (Super Dehydrated | 49.6 | 200% | 干燥空气 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 2012 |
| B22 | 氧化锌 | 9.8 | pBDC | 15.0 | DMF (Super Dehydrated | 49.6 | 200% | 氮气 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 1924 |
| B23 | 氧化锌 | 9.8 | pBDC | 15.0 | DMF (Super Dehydrated | 49.6 | 200% | 氩气 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 2101 |
| B24 | $2ZnCO_3·3Zn(OH)_2·H$ | 22.7 | pBDC | 5.0 | DMF (Super Dehydrated | 55.4 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 217 |
| B25 | $2ZnCO_3·3Zn(OH)_2·H$ | 22.7 | pBDC | 5.0 | DMF (Super Dehydrated | 55.4 | 200% | 氮气 | 30 | 25 | 15 | $Zn_4O(BDC)_3$ | 是 | 1781 |
| B26 | $ZrCl_2O·8H_2O$ | 19.3 | BTC | 4.2 | HCOOH/水 | 70.5 | 300% | 无 | 60 | 25 | 15 | $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$ | 是 | - |
| B27 | $ZrCl_2O·8H_2O$ | 16.1 | pBDC | 8.3 | HCOOH/水 | 61.0 | 250% | 无 | 60 | 25 | 15 | $Zr_6O_4(OH)_4(pBDC)_6$ | 是 | 1356 |
| B28 | 氢氧化钙 | 8.8 | BTC | 12.6 | 乙醇 | 42.8 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Ca_3(BTC)_2$ | 是 | - |
| B29 | 氢氧化钙 | 7.8 | pBDC | 13.3 | 乙醇 | 63.3 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | Ca(pBDC) | 是 | - |
| B30 | 氢氧化钙 | 9.8 | ADC | 11.4 | 乙酸乙酯 | 63.6 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | Ca(ADC) | 是 | - |
| B31 | 氢氧化镁 | 4.7 | DOT | 15.9 | 乙醇 | 41.2 | 200% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Mg_2(DOT)$ | 是 | - |
| B32 | γ-氧化铝 | 12.2 | pBDC | 10.0 | DMF/水 | 66.6 | 300% | 无 | 60 | 25 | 15 | Al(OH)(BDC) | 是 | - |
| B33 | 铝酸钠 | 7.4 | pBDC | 15.0 | DMF/水 | 67.2 | 300% | 无 | 60 | 25 | 15 | Al(OH)(BDC) | 是 | - |
| B34 | γ-氧化铝 | 14.3 | Fumarate | 8.1 | 水 | 67.2 | 300% | 无 | 60 | 25 | 15 | Al(OH)(Fumalate) | 是 | 1099 |
| B35 | 铝酸钠 | 8.2 | Fumarate | 11.6 | 水 | 59.4 | 300% | 无 | 60 | 25 | 15 | Al(OH)(Fumalate) | 是 | 1132 |
| B36 | 氯化铁 · 四水化合物 | 11.9 | BTC3Na | 11.0 | 水 | 68.7 | 300% | 无 | 30 | 25 | 15 | $Fe_3O(OH)(BTC)_2$ | 是 | 1039 |
| B37 | 氯化铁 · 四水化合物 | 11.9 | BTC3Na | 11.0 | 水 | 68.7 | 300% | 氧气 | 30 | 25 | 15 | $Fe_3O(OH)(BTC)_2$ | 是 | 1671 |
| B38 | 氯化亚铬 | 9.8 | pBDC | 13.3 | DMF/水 | 57.8 | 250% | 氧气 | 30 | 25 | 15 | $Cr_3(OH)(H_2O)_2O(pBDC)_3$ | 是 | - |
| B39 | 氧化锌 | 10.6 | MIm | 21.4 | 水 | 8.0 | 25% | 无 | 30 | 25 | 15 | 无法合成 | - | - |

[0053] 对比表3和表4可得知,相较于使用高速搅拌叶片或搅拌器,使用涡轮/定子型高速搅拌器可显着地缩短制备金属有机框架的反应时间,并提升金属有机框架的质量。对比表3

和表5可得知,在大规模的制备条件下,相较于使用旋转薄膜型高速搅拌器,使用涡轮/定子型高速搅拌器可合成出相同或更高质量的金属有机框架。

[0054] 图5A中显示了实施例1所制备的金属有机框架(HKUST-1)的X射线衍射图谱;图5B显示了比较例A2所制备的的HKUST-1的X射线衍射图谱。两者对比之下,可见在图5B中,原料氢氧化铜(II)的峰(如两支箭头所标示处)仍然存在,由此可知,使用均质混合器时,获得的HKUST-1的质量高于搅拌器所制备的HKUST-1,同样的,这种差异也反映在BET比表面积的差异上。

[0055] 图6A中显示了实施例7所制备的金属有机框架[MOF-74(Mg)]的X射线衍射图谱;图6B则显示比较例A4所制备的的[MOF-74(Mg)]的X射线衍射图谱。两者对比之下,可见在进行大规模(金属离子供体的重量约2公斤)合成时,前者条件可成功合成出高质量的金属有机框架,而后者条件下则未能成功合成金属有机框架,同样,这种差异也可见于BET比表面积的比较上。

[0056] 图7A中显示了实施例12所制备的金属有机框架(ZIF-8)的X射线衍射图谱;图7B显示了比较例A13所制备的ZIF-8的X射线衍射图谱。相比之下可见,在图7B中,仍可观察到原料氧化锌的峰(如三支箭头所标示处),由此可知,使用均质混合器所制备的ZIF-8的质量比使用搅拌器所制备的质量要高,通过比较BET比表面积,也可同样的观察到此差异。

[0057] 图8A中显示了实施例26所制备的金属有机框架(ZIF-67)的X射线衍射图谱;图8B显示了比较例A32所制备的ZIF-67的X射线衍射图谱。两者对比之下,可见在图8B中,仍可观察到原料氢氧化钴(II)的峰(如一支箭头所标示处)。由此可知,使用均质混合器所制备的ZIF-67的质量高于均质分散器所制备的ZIF-67,同样,这种差异也可见于BET比表面积的比较上。

[0058] 综上所述,相关试验显示,于制备多种金属有机框架时,相较于高速搅拌叶片或搅拌器,使用涡轮/定子型高速搅拌器可显着地缩短反应时间,并且制备出更高质量的金属有机框架;同时,相比于旋转薄膜型高速搅拌器,使用涡轮/定子型高速搅拌器可在更大规模下制备出同等或更高质量的金属有机框架。

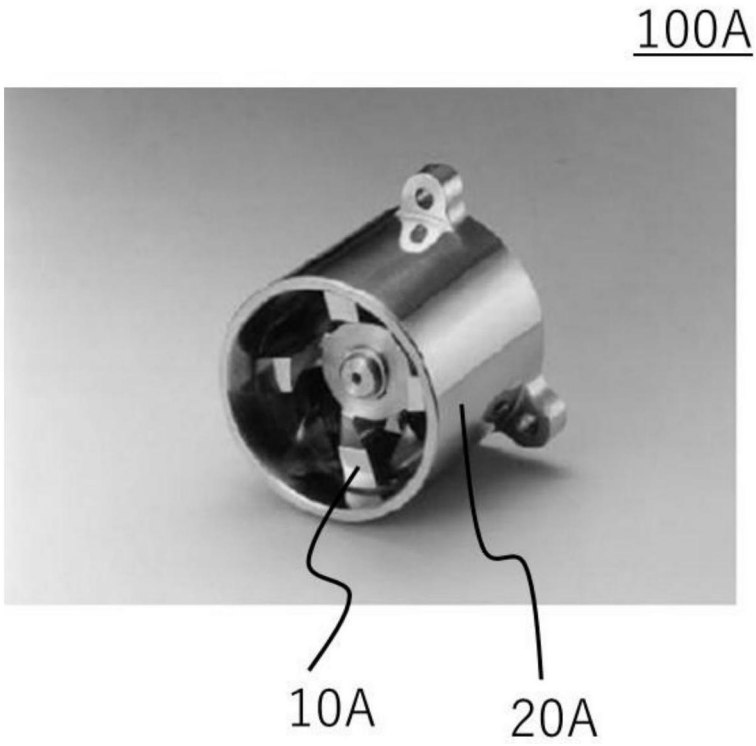



图1A

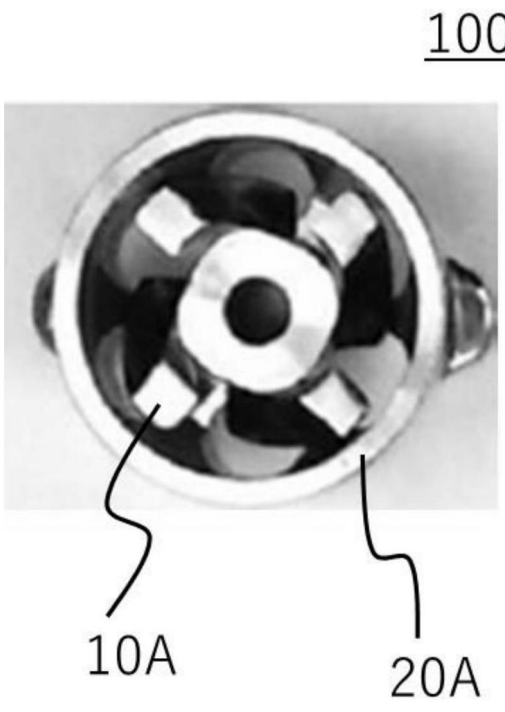



图1B

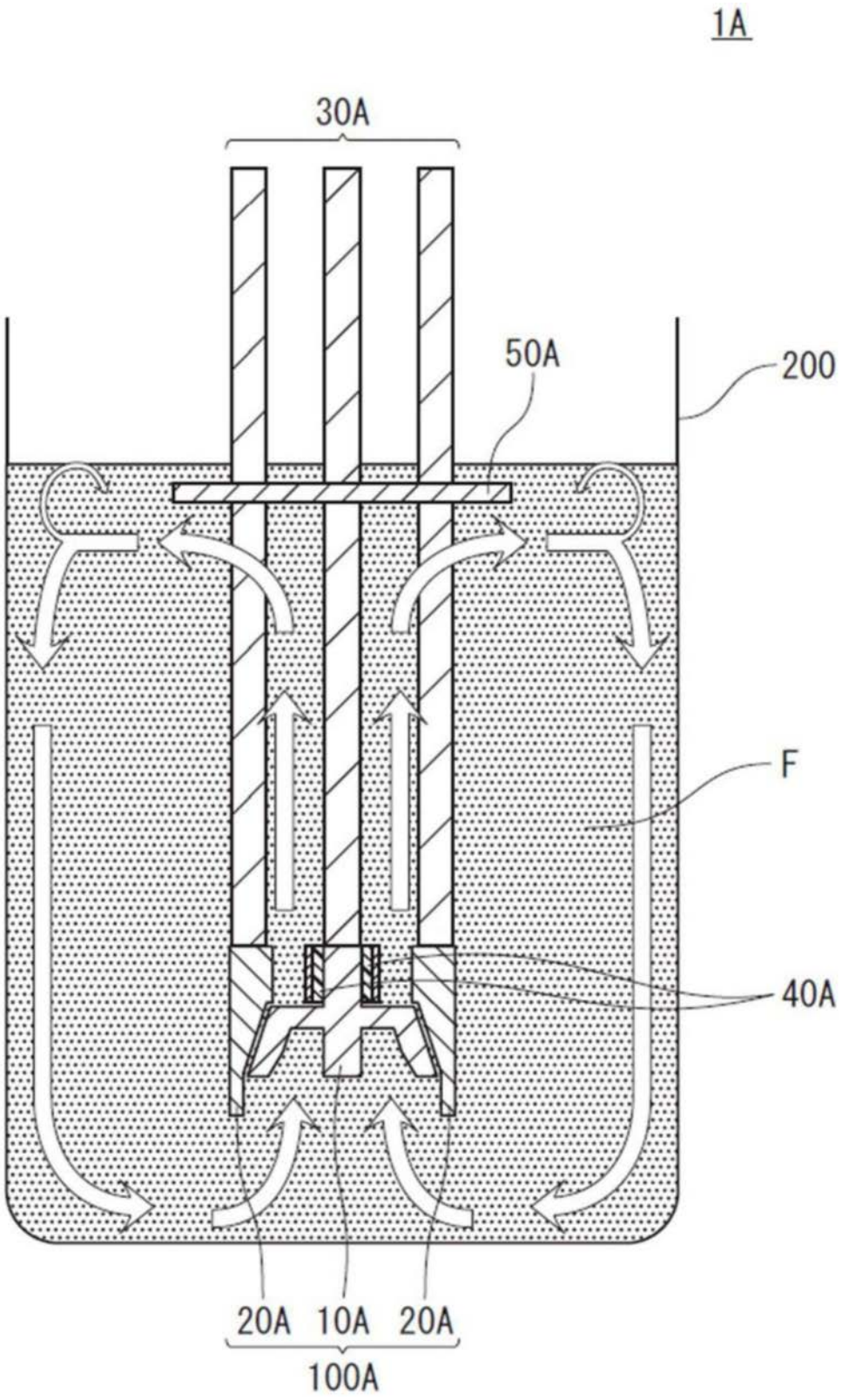



图2

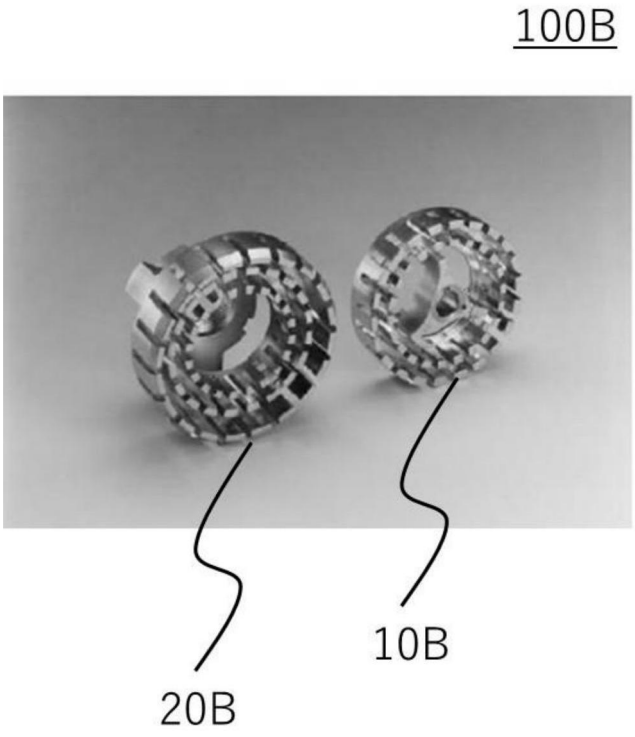



图3A




图3B

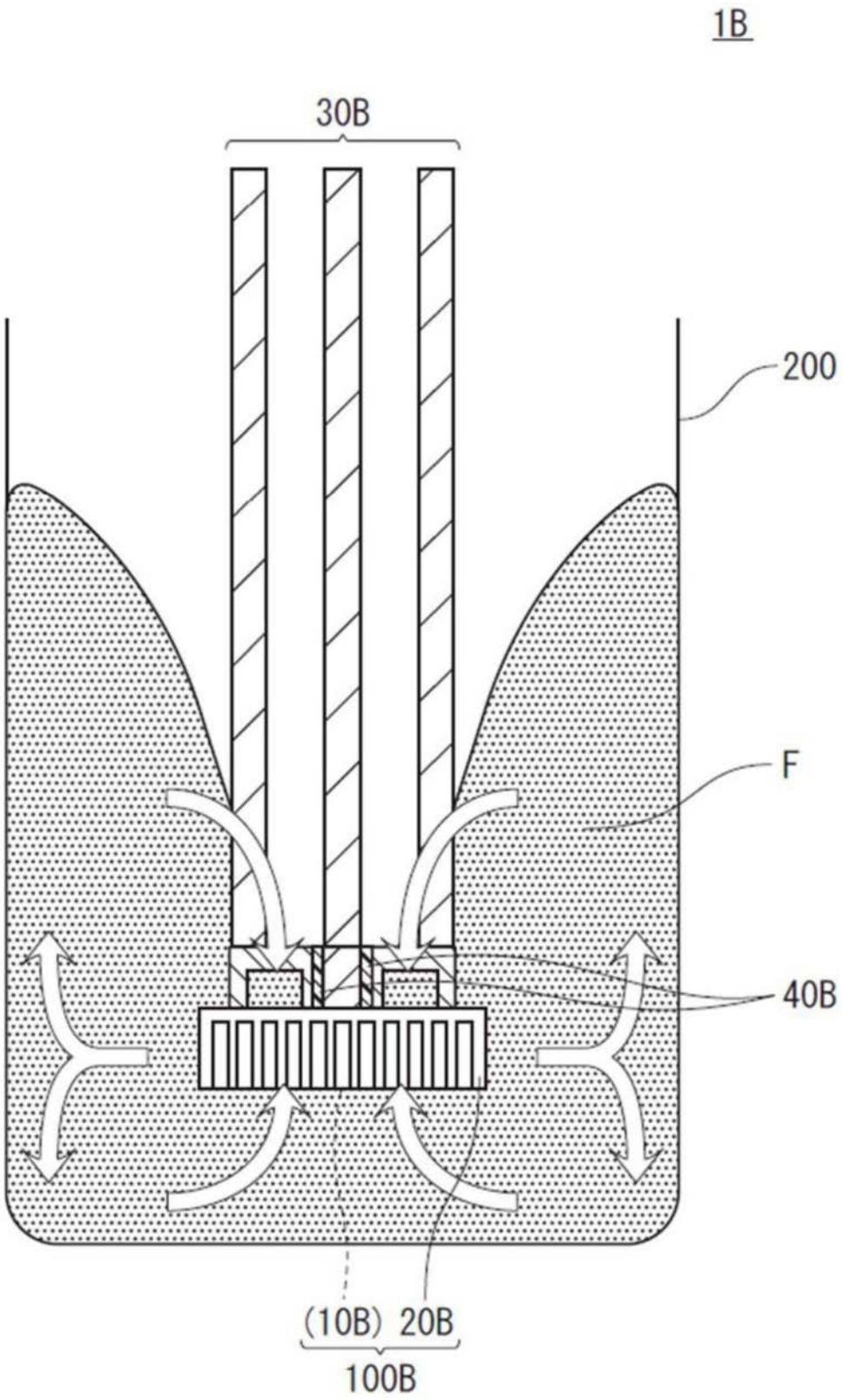



图4

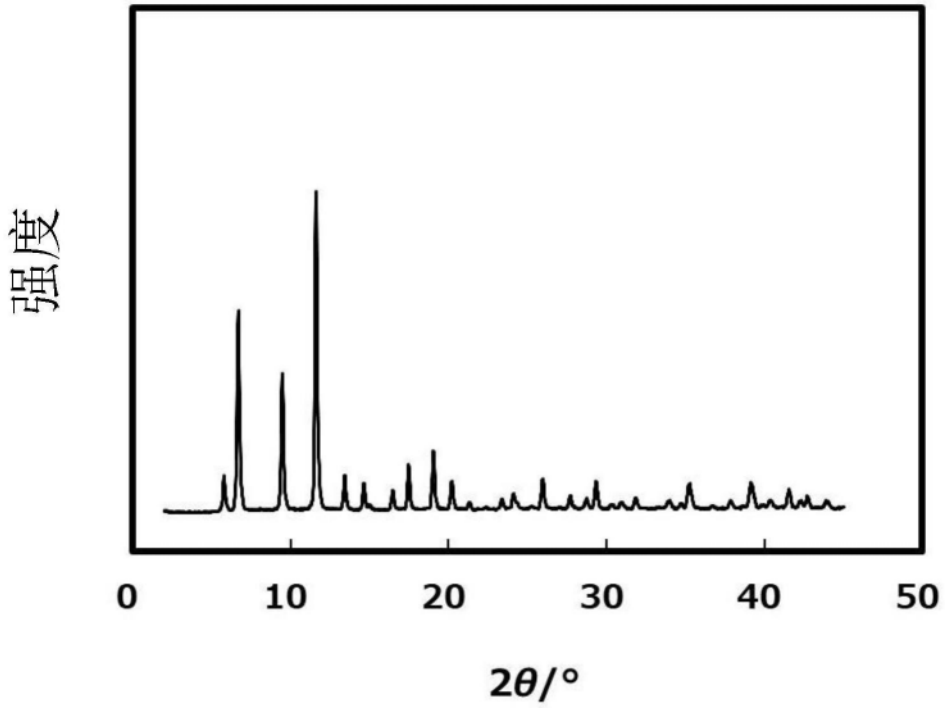



图5A

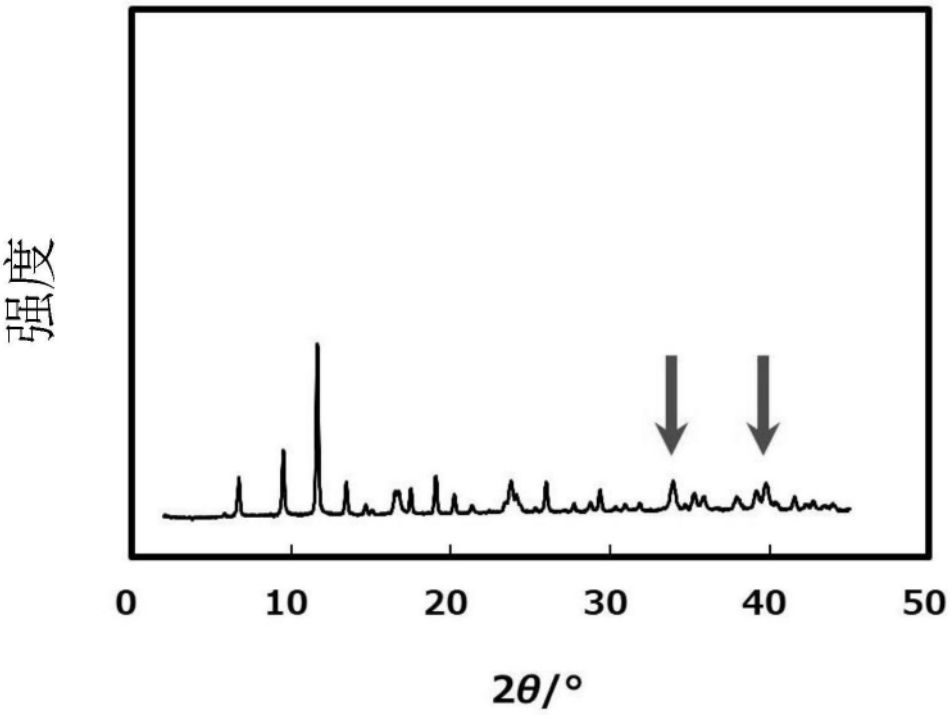



图5B

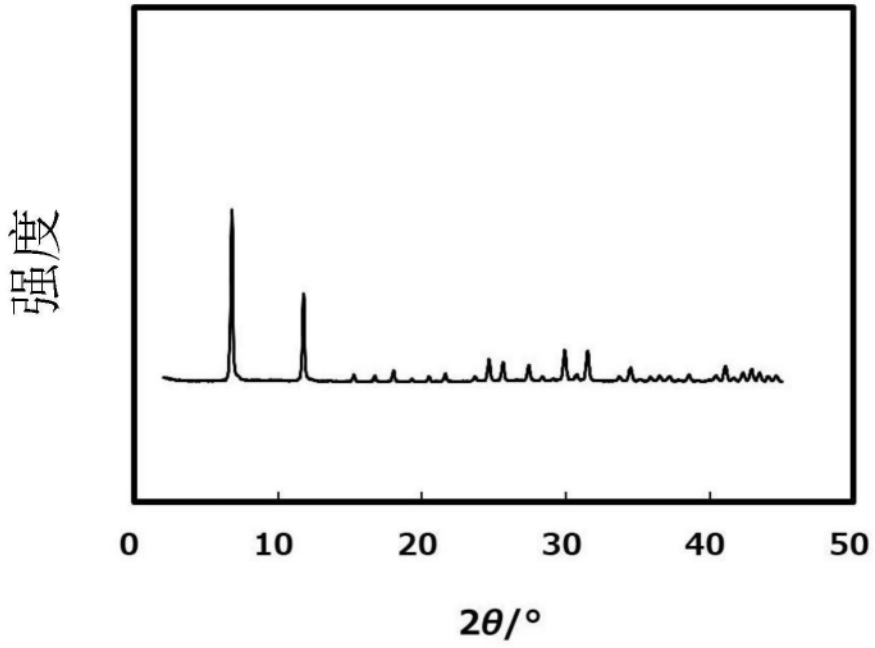



图6A

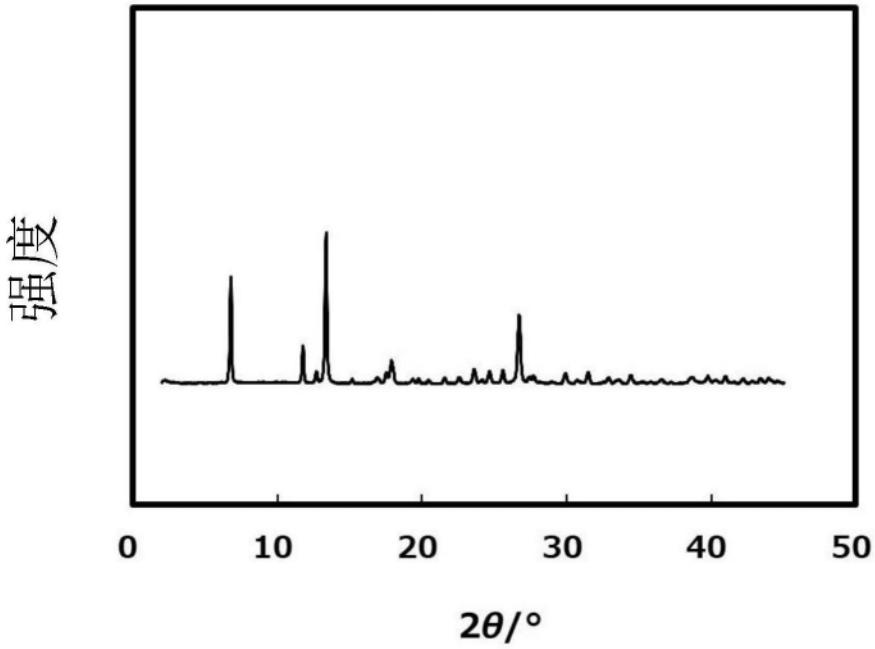



图6B

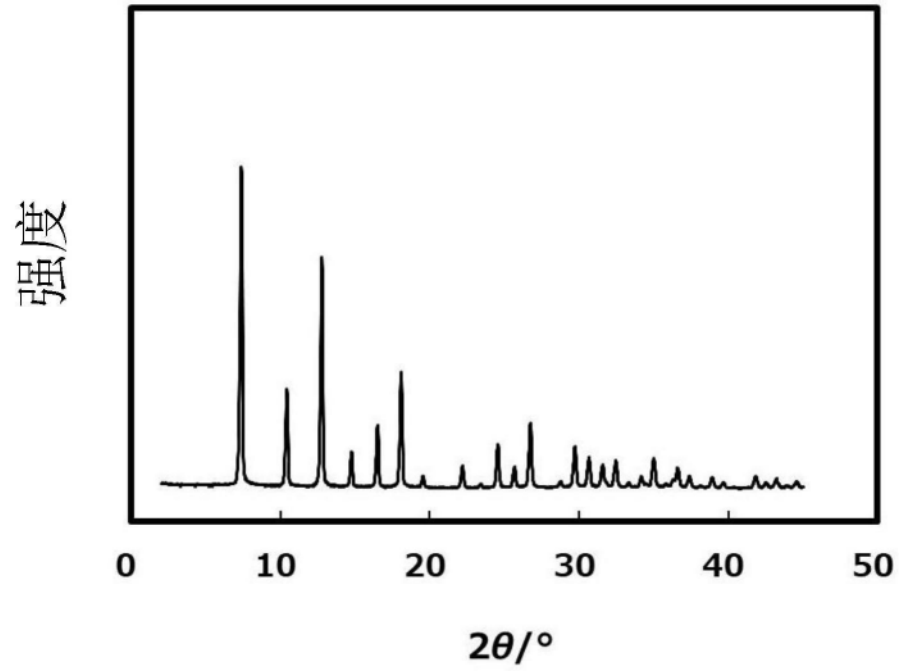



图7A

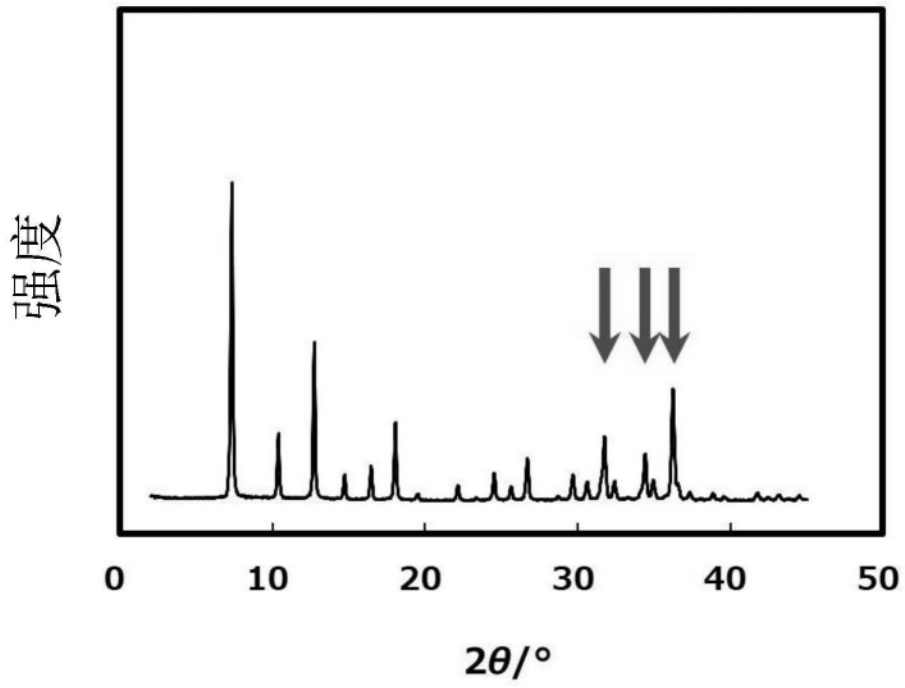



图7B

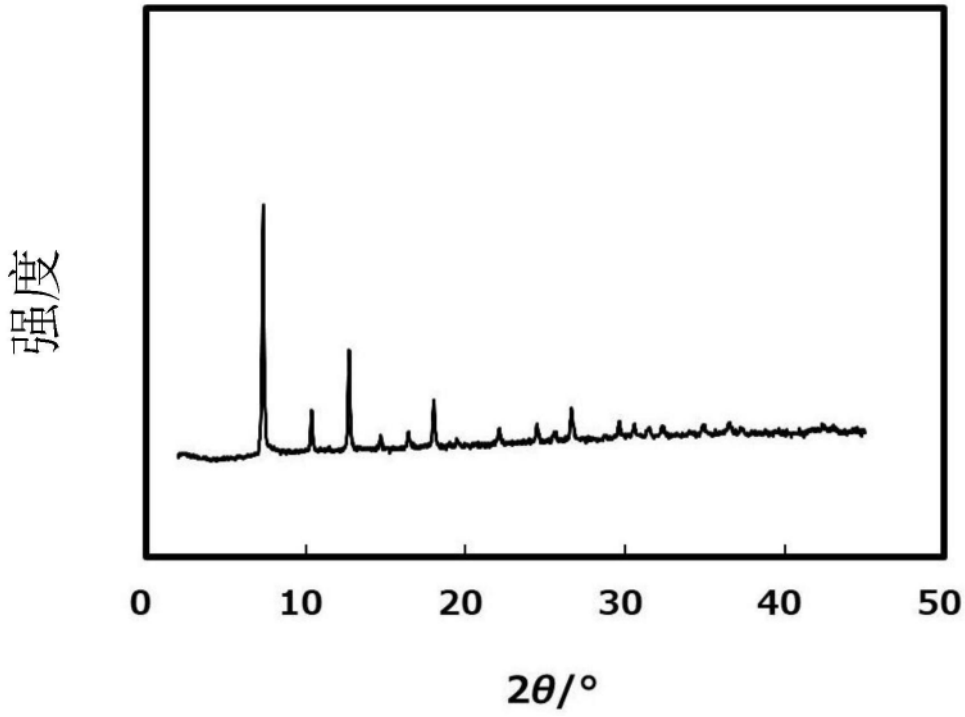



图8A

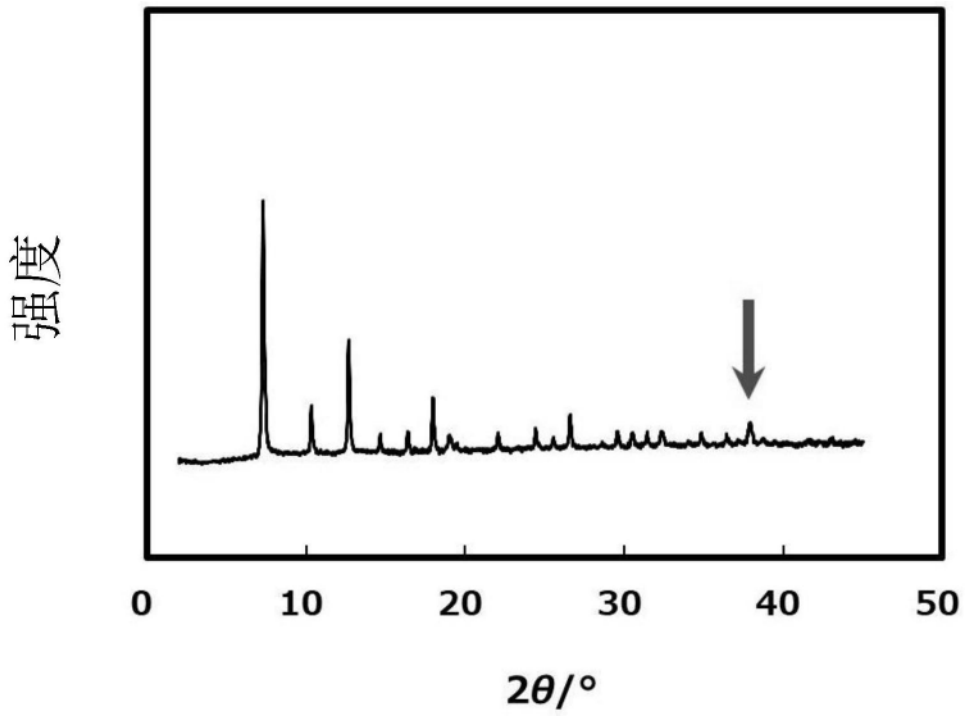



图8B