



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103820850 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201410068382. 1

CN 1910191 A, 2007. 02. 07,

(22) 申请日 2014. 02. 27

CN 101218377 A, 2008. 07. 09,

(73) 专利权人 河南理工大学

CN 1494546 A, 2004. 05. 05,

地址 454003 河南省焦作市高新区世纪大道
2001 号

CN 101379068 A, 2009. 03. 04,

DE 102009047201 A1, 2011. 06. 01,

EP 2296171 A2, 2011. 03. 16,

(72) 发明人 李忠月 李飞飞 刘伟 马书启
刘昆

审查员 游巧

(74) 专利代理机构 郑州红元帅专利代理事务所
(普通合伙) 41117

代理人 杨妙琴

(51) Int. Cl.

C25B 3/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1886334 A, 2006. 12. 27,

CN 1886536 A, 2006. 12. 27,

CN 101473069 A, 2009. 07. 01,

CN 101330978 A, 2008. 12. 24,

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于新材料领域，尤其涉及一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法。所述方法为将对苯二甲酸溶解在乙醇和水的混合溶剂，制成饱和溶液，取锌片为阳极同时提供 MOF-2 材料的锌源，取锌片或其他惰性电极为阴极，浸在上述饱和溶液中，并加以直流电压，在阳极锌片上可得所述金属有机骨架 MOF-2 多晶膜。本发明解决了 MOF-2 多晶膜的连续均匀生长成膜及膜与载体之间的结合问题。所合成的 MOF-2 多晶膜层连续，晶粒尺寸均一，无缺陷，与其他 MOF-2 多晶膜制备方法相比，本发明不仅膜有效质量高，而且过程简单，时间短，生产过程稳定性好，适用于大规模工业生产，具有很好的应用前景。

1. 一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法, 其特征在于, 配制对苯二甲酸溶解于乙醇水溶液的饱和溶液, 以锌片为阳极, 以锌片或其他惰性电极为阴极, 浸在所述饱和溶液中, 并加以直流电压, 在阳极上可得所述金属有机骨架 MOF-2 多晶膜; 所述阳极和阴极距离为 1 cm ~ 1.5 cm 插入所述饱和溶液中, 施加 2.5 ~ 50 V 直流电压, 时间 2 ~ 60 分钟; 所述饱和溶液的配置方法为: 取对苯二甲酸置于乙醇和水体积比为 3 ~ 4 : 1 的混合溶剂中, 室温下搅拌 0.5 ~ 2 小时, 过滤后取滤液即得澄清的对苯二甲酸饱和溶液。

2. 如权利要求 1 所述的一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法, 其特征在于, 所述的阳极锌片厚度为 0.1 ~ 2 mm。

3. 如权利要求 1 所述的一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法, 其特征在于, 将阳极锌片依次用 1000[#]、2000[#] 和 5000[#] 耐水砂纸以及氧化铈抛光粉打磨至表面平滑, 然后将其置于 95% 体积浓度的乙醇中超声清洗 5 ~ 30 分钟, 之后 60 ~ 80℃ 烘干备用。

一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料领域，尤其涉及一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法。

背景技术

[0002] 薄膜是一种厚度从几纳米至几微米的层材料。薄膜可以作为优良和高效的电子或光学器件。电子半导体器件和光学镀膜的应用主要受益于薄膜结构。金属有机骨架化合物(MOF)是一种新颖的纳米孔结晶材料，其结构是由金属离子或簇以配位键形式连接多种多样的有机配体构成。其孔径范围大、孔径结构和尺寸可控、吸附能力高和热稳定性好。在气体储存、催化、磁学和其他方面有着广泛的应用前景。综合考虑 MOF 材料的特点和膜结构的许多益处，将 MOF 晶体形成优异性能的薄膜材料吸引了人们的广泛关注。在过去的几年中，对金属有机框架膜的研究屡见报道，并在许多领域得到了显著的收获，包括小分子分离、化学传感器、光学传感器、膜催化反应器等。

[0003] 金属有机骨架化合物膜可以制备为一个大的薄片单晶，但是构建大单晶的困难性使其在工业应用中具有一定的难度。因此，与分子筛膜类似，通常情况下是在多孔或致密的载体上制备具有一定机械强度且连续的多晶层。主要方法有 1、原位晶化法，也叫直接法。在水热或溶剂热条件下，载体直接与前驱溶胶或溶液接触，在晶化的过程中，MOF 晶体在载体上成核和生长；2、LBL(layer-by-layer)沉积法，也叫液体外延生长法。通过一次一个分子或离子层连续浸泡在金属和有机前驱体的方案来生长；3、二次生长法，为了控制膜的厚度和取向，将成核和晶体生长的步骤在水热合成之前分开。在载体上首先形成薄、均一以及连续的晶种层，然后再二次水热 / 溶剂热处理晶种层，使这些晶种生长形成连续的 MOF 膜；4、电化学合成法，主要用于一些基于 Cu 和 Zn 的 MOF 材料，将金属(Zn、Cu、Mg、Co 等)作为阳极材料，将有机配体溶解在溶剂中，辅以电化学方法制备与基底同金属源的金属有机骨架膜。与其他方法相比，电化学法有诸多益处：(1) 制备时间短，方法简单，重复性好，适合大规模生产；(2) 膜层与基底之间的结合力强，不易脱落；(3) 易合成纳米尺度的膜，并且大小均一，易控制。MOF-2 是金属有机骨架家族中被研究较多的经典材料之一，是以锌为金属中心，以对苯二甲酸为有机配体构筑的具有二维层状结构的金属有机骨架材料，目前尚无适合工业化大规模制备 MOF-2 多晶膜的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法，本方法步骤简单，重复性好，更适合大规模工业生产，使 MOF-2 多晶膜在光学以及化学传感器方面的实际应用更具前景。

[0005] 为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：

[0006] 一种金属有机骨架 MOF-2 多晶膜的制备方法，配制对苯二甲酸溶解于乙醇水溶液的饱和溶液，以锌片为阳极，以锌片或其他惰性电极为阴极，浸在所述饱和溶液中，并加以直流电压，在阳极上可得所述金属有机骨架 MOF-2 多晶膜。

[0007] 进一步，所述的阳极锌片厚度为 0.1 ~ 2 mm。

[0008] 更进一步，将阳极锌片依次用 1000#、2000# 和 5000# 耐水砂纸以及氧化铈抛光粉打磨至表面平滑，然后将其置于 95% 体积浓度的乙醇中超声清洗 5 ~ 30 分钟，之后 60 ~ 80℃ 烘干备用。

[0009] 所述的阳极锌片打磨至表面平滑，是为了将锌片表面的突起、毛刺或划痕消除，得到表面平整光洁的锌片，以利于多晶膜的依附生成。

[0010] 进一步，所述饱和溶液的配置方法为：取对苯二甲酸置于乙醇和水体积比为 3 ~ 4 : 1 的混合溶剂中，室温下搅拌 0.5 ~ 2 小时，过滤后取滤液即得澄清的对苯二甲酸饱和溶液。

[0011] 进一步，所述阳极和阴极距离为 1 cm ~ 1.5 cm 插入所述饱和溶液中，施加 2.5 ~ 50 V 直流电压，时间 2 ~ 60 分钟。

[0012] 本发明与现有技术相比，具有如下优点：

[0013] 本发明采用锌片既为载体同时又提供金属有机骨架 MOF-2 锌源的方法，解决了 MOF-2 多晶膜的连续均匀生长成膜及膜与载体之间的结合问题，所合成的 MOF-2 多晶膜层连续，晶粒尺寸均一，无缺陷。与其他 MOF-2 多晶膜制备方法相比，本发明不仅多晶膜有效质量高，而且过程简单，时间短，生产过程稳定性好，适用于大规模工业生产，具有很好的应用前景。

附图说明

[0014] 图 1 为实施例 1 所得金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜的扫描电镜图片，MOF-2 为片状微晶，尺寸均一，大小约在 1 微米，微晶连续致密的覆盖于锌片表面，形成多晶膜；

[0015] 图 2 为实施例 1 所得金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜的 X- 射线衍射谱图与文献中 (*Crystal Growth & Design*, 2009, Vol. 9, 5293-5296) 得到的 MOF-2 单晶结构数据模拟的粉末 X- 射线谱图对比，衍射峰的位置基本符合，证明所获得的多晶膜为 MOF-2 多晶膜，且无杂项。

具体实施方式

[0016] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案，但本发明的保护范围不限于此：

[0017] 实施例 1

[0018] 一种金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜，制备步骤如下：

[0019] 步骤 1，将厚 1 mm 的锌片剪成 1 cm × 2.5 cm 的长方形，依次用 1000#、2000#、5000# 耐水砂纸以及氧化铈抛光粉打磨至表面平滑，即锌片表面平整光洁，无划痕、突起或毛刺，然后将锌片置于 95% 体积浓度的乙醇中超声清洗 20 分钟，80℃ 烘干备用。

[0020] 步骤 2，将 0.4 g 对苯二甲酸置于 40 ml 乙醇和水的混合溶剂中，乙醇和水的体积比为 3 : 1，室温下搅拌 0.5 小时，获得对苯二甲酸饱和溶液，过滤除去对苯二甲酸饱和溶液中未溶解的固体对苯二甲酸，得到澄清的对苯二甲酸饱和溶液。

[0021] 步骤 3，以步骤 1 所述的锌片为阳极，以同样的锌片或普通锌片为阴极，将两电极浸在步骤 2 获得的对苯二甲酸饱和溶液中，平行相对，距离为 1 cm，使用直流稳压电源提供电压，设定电压为 25 V，时间为 5 分钟，在阳极锌片上获得均匀致密的 MOF-2 多晶膜。

[0022] 图 1 为所得金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜的扫描电镜图片, MOF-2 为片状微晶, 尺寸均一, 大小约在 1 微米, 微晶连续致密的覆盖与锌片表面, 形成多晶膜。

[0023] 图 2 为所得金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜的 X- 射线衍射谱图与文献中得到的 MOF-2 单晶结构数据模拟的粉末 X- 射线谱图对比, 衍射峰的位置基本符合, 证明获得的多晶膜为 MOF-2 多晶膜, 切无杂项。

[0024] 实施例 2

[0025] 一种金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜, 制备步骤如下:

[0026] 步骤 1, 将厚 0.5 mm 的锌片剪成 1 cm×2.5 cm 的长方形, 依次用 1000#、2000#、5000# 耐水砂纸以及氧化铈抛光粉打磨至表面平滑, 即锌片表面平整光洁, 无划痕、突起或毛刺, 然后将锌片置于 95% 体积浓度乙醇中超声清洗 30 分钟, 60℃ 烘干备用。

[0027] 步骤 2, 将 0.4 g 对苯二甲酸置于 40 ml 乙醇和水的混合溶剂中, 乙醇和水的体积比为 4:1, 室温下搅拌 1 小时, 获得对苯二甲酸饱和溶液, 过滤除去对苯二甲酸饱和溶液中未溶解的固体对苯二甲酸, 得到澄清的对苯二甲酸饱和溶液。

[0028] 步骤 3, 以步骤 1 所述的锌片为阳极, 以同样的锌片或普通锌片为阴极, 将两电极浸在步骤 2 描述的溶液中, 平行相对, 距离为 1.5 cm, 使用直流稳压电源提供电压, 设定电压为 2.5 V, 时间为 30 分钟, 在阳极锌片上获得均匀致密的 MOF-2 膜。

[0029] 实施例 3

[0030] 一种金属有机骨架材料 MOF-2 多晶膜, 制备步骤如下:

[0031] 步骤 1, 将厚 1 mm 的锌片剪成 1 cm×2.5 cm 的长方形, 依次用 1000#、2000#、5000# 耐水砂纸以及氧化铈抛光粉打磨至表面平滑, 即锌片表面平整光洁, 无划痕、突起或毛刺, 然后将锌片置于体积浓度的 95% 乙醇中超声清洗 15 分钟, 80℃ 烘干备用。

[0032] 步骤 2, 将 0.4 g 对苯二甲酸置于 40 ml 乙醇和水的混合溶剂中, 乙醇和水的体积比为 3:1, 室温下搅拌 1 小时, 获得对苯二甲酸饱和溶液, 过滤除去对苯二甲酸饱和溶液中未溶解的固体对苯二甲酸, 得到澄清的对苯二甲酸饱和溶液。

[0033] 步骤 3, 以步骤 1 所述的锌片为阳极, 以饱和甘汞电极为阴极, 将两电极浸在步骤 2 描述的溶液中, 平行相对, 距离为 1cm, 使用直流稳压电源提供电压, 设定电压为 5V, 时间为 30 分钟, 在阳极锌片上获得均匀致密的 MOF-2 膜。

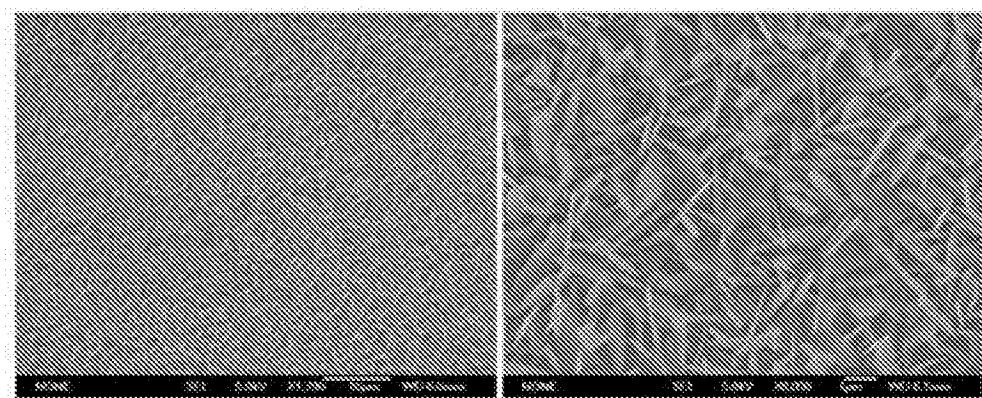


图 1

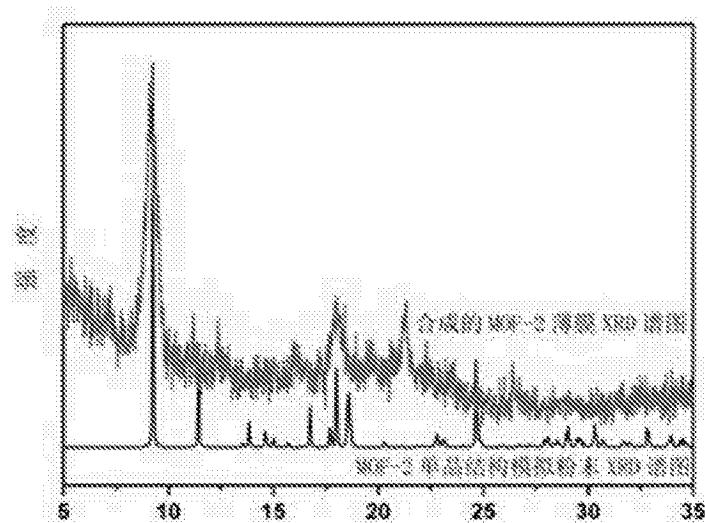


图 2