



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110496603 A

(43)申请公布日 2019.11.26

(21)申请号 201910616617.9

(22)申请日 2019.07.09

(71)申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

(72)发明人 成书文 杜涛 李刚 高鹏 吴洋

(74)专利代理机构 北京中强智尚知识产权代理有限公司 11448

代理人 黄耀威 李月

(51) Int. Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

B01D 53/02(2006.01)

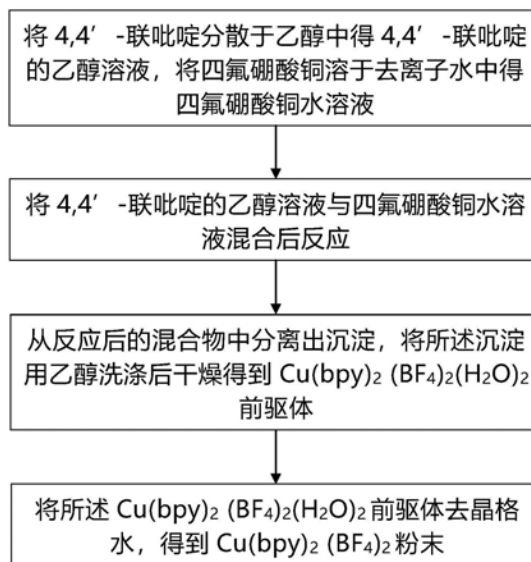
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种铜基柔性MOF材料的合成方法

(57)摘要

本发明提供了一种铜基柔性MOF材料的合成方法,其步骤包括:将4,4'-联吡啶分散于乙醇中得4,4'-联吡啶的乙醇溶液,将四氟硼酸铜溶于去离子水中得四氟硼酸铜水溶液;将4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后反应;从反应后的混合物中分离出沉淀,将所述沉淀用乙醇洗涤后干燥得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;将所述Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体去晶格水,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂粉末。本发明提供的一种铜基柔性MOF材料的合成方法,工艺简单,耗能少,成本低,更加无毒环保。



1. 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:
将4,4'-联吡啶分散于乙醇中得4,4'-联吡啶的乙醇溶液,将四氟硼酸铜溶于去离子水中得四氟硼酸铜水溶液;
将4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后反应;
从反应后的混合物中分离出沉淀,将所述沉淀用乙醇洗涤后干燥得到 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 前驱体;
将所述 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 前驱体去晶格水,得到 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$ 粉末。
2. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述四氟硼酸铜与4,4'-联吡啶的摩尔比为1:2。
3. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合反应是将两者混合后在25-70℃的温度下搅拌反应2-4小时。
4. 根据权利要求3所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为25℃或70℃,反应时间3h。
5. 根据权利要求4所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为70℃。
6. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述从反应后的混合物中分离出沉淀是先将反应后的混合物静置冷却到原温度,然后在5000-7000r/s的离心速率下离心分离出沉淀。
7. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述沉淀的洗涤是用乙醇离心洗涤4-7次,至离心上层液澄清。
8. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述沉淀的干燥是在真空干燥箱中以25-70℃的干燥温度真空干燥6~24h。
9. 根据权利要求8所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述沉淀的干燥温度为70℃,干燥时间16h。
10. 根据权利要求1所述的铜基柔性MOF材料的合成方法,其特征在于:所述 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 前驱体去晶格水是在在100-150℃抽真空2-5h去除晶格水。

一种铜基柔性MOF材料的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料合成技术领域,特别涉及一种铜基柔性MOF材料的合成方法。

背景技术

[0002] 碳捕集技术是现今延缓温室效应的有效技术之一,而此技术的关键就在于节能,廉价,环保可回收的吸附剂的研究开发。 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$ 是一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11),其作为柔性金属有机框架材料(Metal-organic Framework,简称MOF)中的一员,有着“阶梯”吸附的特点,其阈值高浓度的吸附特点是其作为二氧化碳捕集材料具有重要优势。而柔性金属有机框架材料(Metal-organic Framework,简称MOF)的合成离不开有机溶剂的支撑。而目前 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$ 这种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)的合成,主要是使用对人体有毒的甲醇或乙腈溶液参与合成,这些有毒的甲醇或乙腈溶液无论是在合成过程中的流入,或是洗涤样品过程中的流出,都对人体和环境有不利的影响。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺简单,耗能少,成本低,更加无毒环保的铜基柔性MOF材料的合成方法。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0005] 将4,4'-联吡啶分散于乙醇中得4,4'-联吡啶的乙醇溶液,将四氟硼酸铜溶于去离子水中得四氟硼酸铜水溶液;

[0006] 将4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后反应;

[0007] 从反应后的混合物中分离出沉淀,将所述沉淀用乙醇洗涤后干燥得到 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 前驱体;

[0008] 将所述 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 前驱体去晶格水,得到 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$ 粉末。

[0009] 进一步地,所述四氟硼酸铜与4,4'-联吡啶的摩尔比为1:2。

[0010] 进一步地,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合反应是将两者混合后在25-70℃的温度下搅拌反应2-4小时。

[0011] 进一步地,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为25℃或70℃,反应时间3h。

[0012] 进一步地,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为70℃。

[0013] 进一步地,所述从反应后的混合物中分离出沉淀是先将反应后的混合物静置冷却到原温度,然后在5000-7000r/s的离心速率下离心分离出沉淀。

[0014] 进一步地,所述沉淀的洗涤是用乙醇离心洗涤4-7次,至离心上层液澄清。

[0015] 进一步地,所述沉淀的干燥是在真空干燥箱中以25-70℃的干燥温度真空干燥6~

24h。

[0016] 进一步地,所述沉淀的干燥温度为70℃,干燥时间16h。

[0017] 进一步地,所述Cu (bpy)₂ (BF₄)₂ (H₂O)₂前驱体去晶格水是在在100-150℃抽真空2-5h去除晶格水。

[0018] 本发明提供一种铜基柔性MOF材料的合成方法,使用乙醇合成Cu (bpy)₂ (BF₄)₂这种弹性层状材料,由于乙醇是一种低毒,廉价,对人体基本无害,能溶解多种有机配体的有机溶剂,且与水有良好的相容性,因此本方法合成成本低,对人体无毒,更加环保。并且,本方法用四氟硼酸铜与4,4'-联吡啶与乙醇合成Cu (bpy)₂ (BF₄)₂,一步反应即可得到最终产物Cu (bpy)₂ (BF₄)₂,无需高温煅烧,工艺简单,耗能少,成本低,经济效益较高。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例提供的铜基柔性MOF材料的合成方法流程图。

[0020] 图2为本发明实施例1合成的Elastic LaELM-11的SEM图像;

[0021] 图3为本发明实施例2合成的Elastic LaELM-11的SEM图像;

[0022] 图4为本发明实施例3合成的Elastic LaELM-11的SEM图像;

[0023] 图5为本发明实施例4合成的Elastic LaELM-11的SEM图像;

[0024] 图6为本发明实施例5合成的Elastic LaELM-11的SEM图像;

[0025] 图7为本发明实施例在不同合成温度合成的ELM-11的XRD图谱;

[0026] 图8为本发明实施例在不同合成条件合成的ELM-11的二氧化碳吸附量图;

[0027] 图9为本发明实施例合成得到的ELM-11的样品BET分析图;

[0028] 图10为本发明实施例合成得到的ELM-11的样品在不同温度的CO₂及N₂高压吸附曲线图。

具体实施方式

[0029] 参见图1,本发明实施例提供一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0030] 步骤1) 将4,4'-联吡啶分散于乙醇中得4,4'-联吡啶的乙醇溶液,将四氟硼酸铜溶于去离子水中得四氟硼酸铜水溶液;

[0031] 步骤2) 将4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后反应;

[0032] 步骤3) 从反应后的混合物中分离出沉淀,将所述沉淀用乙醇洗涤后干燥得到Cu (bpy)₂ (BF₄)₂ (H₂O)₂前驱体;

[0033] 步骤4) 将所述Cu (bpy)₂ (BF₄)₂ (H₂O)₂前驱体去晶格水,得到Cu (bpy)₂ (BF₄)₂粉末。

[0034] 其中,所述四氟硼酸铜与4,4'-联吡啶的摩尔比为1:2。

[0035] 其中,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合反应是将两者混合后在25-70℃的温度下搅拌反应2-4小时。

[0036] 其中,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为25℃或70℃,反应时间3h。

[0037] 其中,所述4,4'-联吡啶的乙醇溶液与四氟硼酸铜水溶液混合后的反应温度为70℃。

[0038] 其中,所述从反应后的混合物中分离出沉淀是先将反应后的混合物静置冷却到原

温度,然后在5000-7000r/s的离心速率下离心分离出沉淀。

[0039] 其中,所述沉淀的洗涤是用乙醇离心洗涤4-7次,至离心上层液澄清。

[0040] 其中,所述沉淀的干燥是在真空干燥箱中以25-70℃的干燥温度真空干燥6~24h。

[0041] 其中,所述沉淀的干燥温度为70℃,干燥时间16h。

[0042] 其中,所述Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体去晶格水是在在100-150℃抽真空2-5h去除晶格水。

[0043] 下面通过具体实例对本发明提供的一种铜基柔性MOF材料的合成方法做具体说明。

[0044] 实施例1

[0045] 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0046] (1) 将0.624g的4,4'-联吡啶粉末(市售分析纯98%)均匀分散于4ml无水乙醇中,将1.474g四氟硼酸铜溶于36ml去离子水中,然后将两者混合配制成混合溶液;

[0047] (2) 将上述混合溶液转入锥形瓶中,在25℃室温下搅拌,反应时间4h;

[0048] (3) 将反应后的混合物静置,自然冷却至室温,然后在5000r/s的离心速率下离心分离出沉淀;

[0049] (4) 将分离得到的沉淀用无水乙醇离心洗涤4次,至离心上层液澄清,然后将沉淀在真空干燥箱中以25℃的干燥温度真空干燥24h,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;

[0050] (5) 再将Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体在100℃抽真空5h去除其晶格水,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂粉末,即铜基柔性MOF材料中的一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)。本发明实施例合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的SEM图像如图2所示,本发明实施例在其合成温度(298K)下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的XRD图谱如图7所示,本发明实施例在其合成条件下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的二氧化碳吸附量如图8所示。

[0051] 实施例2

[0052] 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0053] (1) 将0.624g的4,4'-联吡啶粉末(市售分析纯98%)均匀分散于4ml无水乙醇中,将1.474g四氟硼酸铜溶于36ml去离子水中,然后将两者混合配制成混合溶液;

[0054] (2) 将上述混合溶液转入锥形瓶中,在50℃室温下搅拌,反应时间3h;

[0055] (3) 将反应后的混合物静置,自然冷却至室温,然后在7000r/s的离心速率下离心分离出沉淀;

[0056] (4) 将分离得到的沉淀用无水乙醇离心洗涤7次,至离心上层液澄清,然后将沉淀在真空干燥箱中以70℃的干燥温度真空干燥6h,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;

[0057] (5) 再将Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体在150℃抽真空2h去除其晶格水,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂粉末,即铜基柔性MOF材料中的一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)。本发明实施例合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的SEM图像如图3所示,本发明实施例在其合成温度(323K)下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的XRD图谱如图7所示,本发明实施例在其合成条件下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的二氧化碳吸附量如图8所示。

[0058] 实施例3

[0059] 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0060] (1) 将0.624g的4,4'-联吡啶粉末(市售分析纯98%)均匀分散于4ml无水乙醇中,将1.474g四氟硼酸铜溶于36ml去离子水中,然后将两者混合配制成混合溶液;

[0061] (2) 将上述混合溶液转入锥形瓶中,在70℃室温下搅拌,反应时间6h;

[0062] (3) 将反应后的混合物静置,自然冷却至室温,然后在6000r/s的离心速率下离心分离出沉淀;

[0063] (4) 将分离得到的沉淀用无水乙醇离心洗涤6次,至离心上层液澄清,然后将沉淀在真空干燥箱中以25℃的干燥温度真空干燥16h,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;

[0064] (5) 再将Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体在120℃抽真空3h去除其晶格水,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂粉末,即铜基柔性MOF材料中的一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)。本发明实施例合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的SEM图像如图4所示,本发明实施例在其合成温度(343K)下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的XRD图谱如图7所示,本发明实施例在其合成条件下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的二氧化碳吸附量如图8所示。

[0065] 实施例4

[0066] 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0067] (1) 将0.624g的4,4'-联吡啶粉末(市售分析纯98%)均匀分散于4ml无水乙醇中,将1.474g四氟硼酸铜溶于36ml去离子水中,然后将两者混合配制成混合溶液;

[0068] (2) 将上述混合溶液转入锥形瓶中,在70℃室温下搅拌,反应时间4h;

[0069] (3) 将反应后的混合物静置,自然冷却至室温,然后在5000r/s的离心速率下离心分离出沉淀;

[0070] (4) 将分离得到的沉淀用无水乙醇离心洗涤5次,至离心上层液澄清,然后将沉淀在真空干燥箱中以50℃的干燥温度真空干燥16h,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;

[0071] (5) 再将Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体在120℃抽真空3h去除其晶格水,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂粉末,即铜基柔性MOF材料中的一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)。本发明实施例合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的SEM图像如图5所示,本发明实施例在其合成温度(343K)下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的XRD图谱如图7所示,本发明实施例在其合成条件下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的二氧化碳吸附量如图8所示。

[0072] 实施例5

[0073] 一种铜基柔性MOF材料的合成方法,包括如下步骤:

[0074] (1) 将0.624g的4,4'-联吡啶粉末(市售分析纯98%)均匀分散于4ml无水乙醇中,将1.474g四氟硼酸铜溶于36ml去离子水中,然后将两者混合配制成混合溶液;

[0075] (2) 将上述混合溶液转入锥形瓶中,在70℃室温下搅拌,反应时间3h;

[0076] (3) 将反应后的混合物静置,自然冷却至室温,然后在6000r/s的离心速率下离心分离出沉淀;

[0077] (4) 将分离得到的沉淀用无水乙醇离心洗涤5次,至离心上层液澄清,然后将沉淀在真空干燥箱中以70℃的干燥温度真空干燥16h,得到Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体;

[0078] (5) 再将Cu(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂前驱体在110℃抽真空4h去除其晶格水,得到Cu

(bpy)₂(BF₄)₂(H₂O)₂粉末,即铜基柔性MOF材料中的一种常见弹性层状材料(Elastic Layer materials-11,简称ELM-11)。本发明实施例合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的SEM图像如图6所示,本发明实施例在其合成温度(343K)下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的XRD图谱如图7所示,本发明实施例在其合成条件下合成的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的二氧化碳吸附量如图8所示。

[0079] 本发明实施例提供的一种铜基柔性MOF材料的合成方法,一步反应便可得到最终产物,无需高温煅烧,且在样品合成过程中没有其他有毒溶剂进入体系,因此本发明工艺简单,耗能少,成本低,对人体无害,对环境环保,且其制备的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的纯度高且吸附性能优异,本发明各实施例制得的Elastic Layer materials-11(ELM-11)在0℃时的CO₂吸附性能如表1所示。本发明各实施例合成得到的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的样品BET分析如图9所示。本发明各实施例合成得到的Elastic Layer materials-11(ELM-11)的样品不同温度的CO₂及N₂高压吸附曲线如图10所示。

[0080] 表1

[0081]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
二氧化碳 1bar 时吸附量 (mmol/g)	2.40	3.01	3.35	3.57	3.71

[0082] 最后所应说明的是,以上具体实施方式仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照实例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

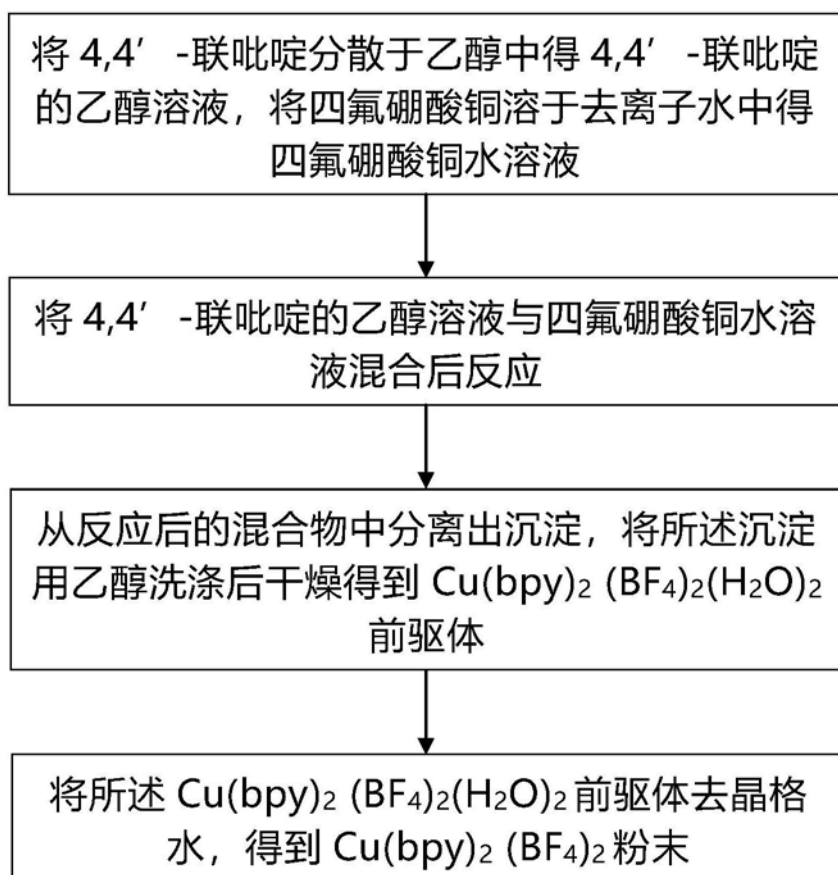


图1

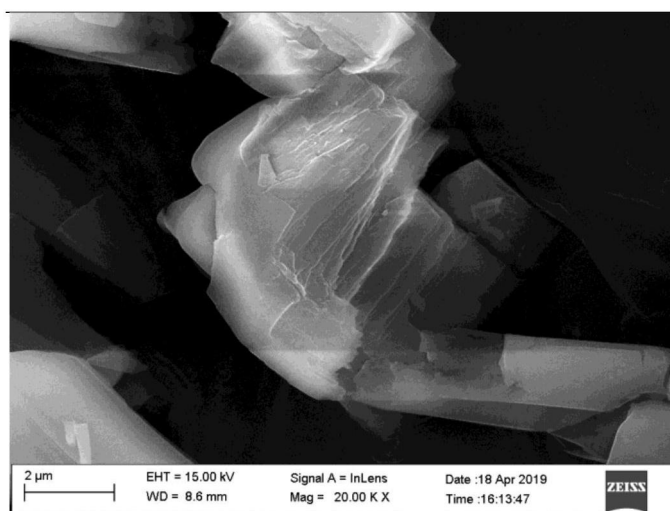


图2

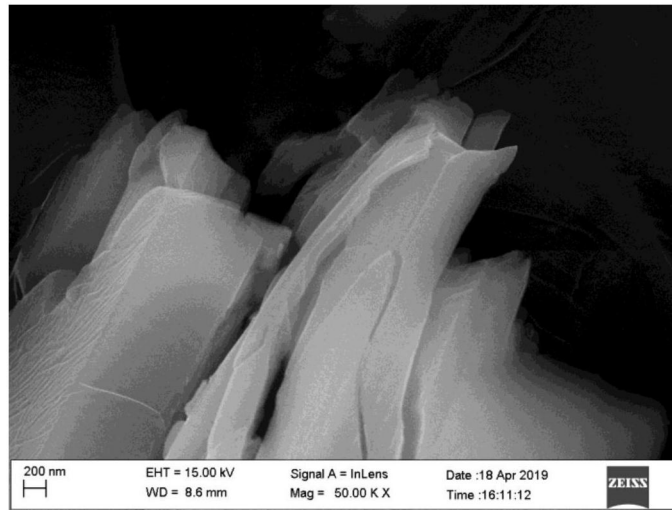


图3

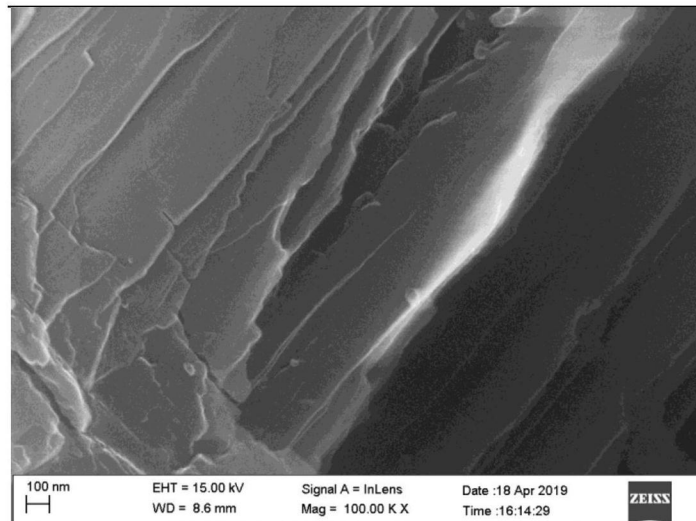


图4

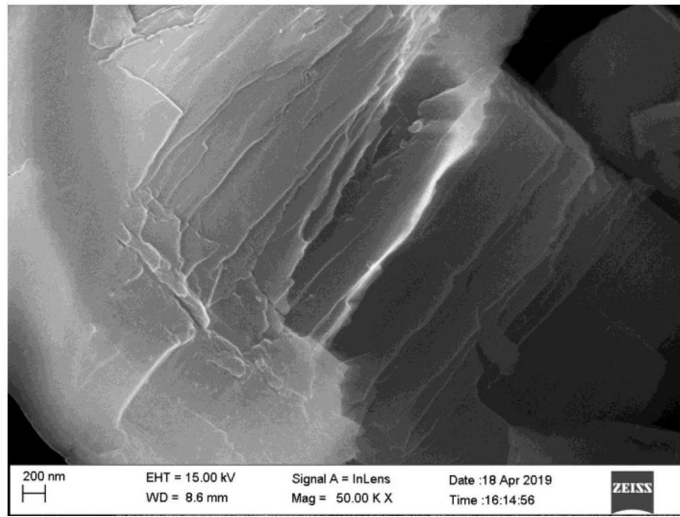


图5

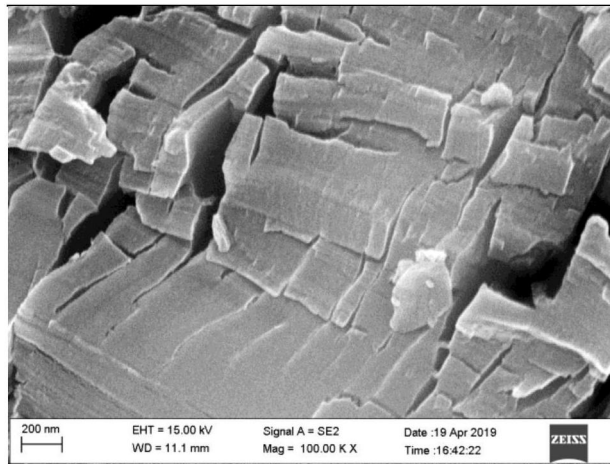


图6

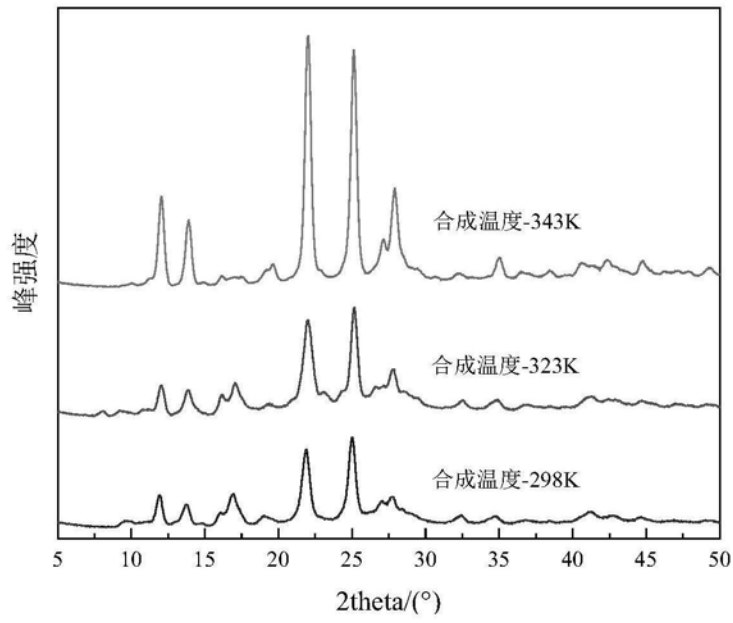


图7

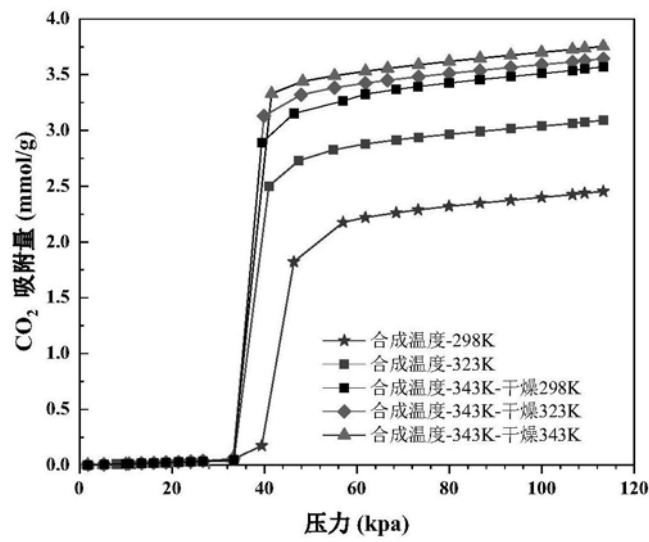


图8

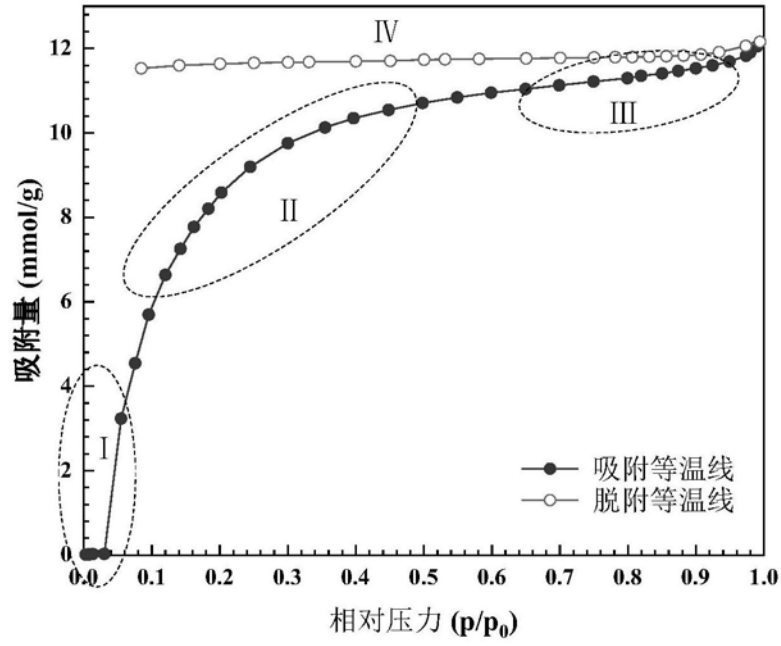


图9

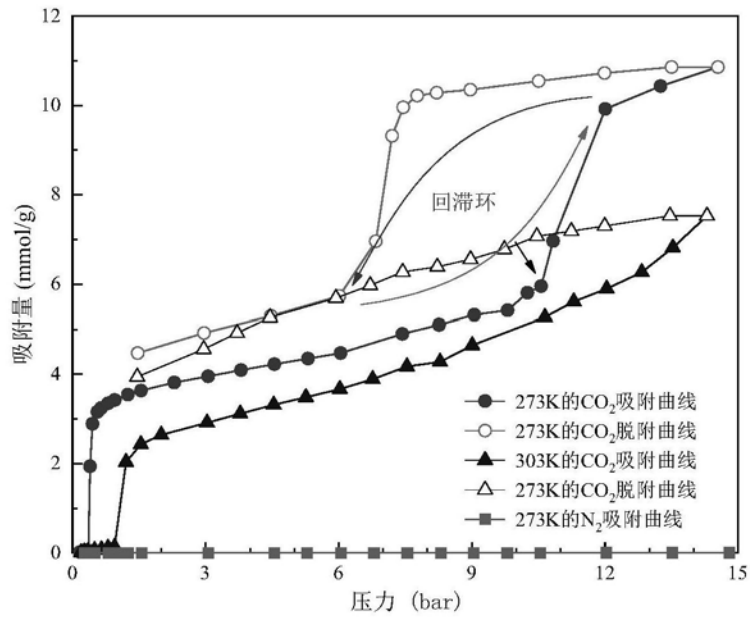


图10