添加剂辅助的溶剂热合成多孔配位聚合物 MOF-14 及其形貌和尺寸调控

刘庆, 杨吉民, 靳黎娜, 孙为银*

南京大学化学化工学院, 配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023

* 联系人, E-mail: sunwy@nju.edu.cn

2015-12-24 收稿, 2016-01-24 修回, 2016-01-26 接受, 2016-03-17 网络版发表

国家自然科学基金(21331002, 21573106)和江苏高校优势学科建设工程项目资助

摘要 利用添加剂辅助溶剂热法制备出了形貌和尺寸可控的多孔配位聚合物MOF-14, 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线粉末衍射(XRD)和气体吸附等手段进行了表征. 结果表明, 分别以醋酸和醋酸钠作为添加剂, 可以有效地调控MOF-14产物的形貌和尺寸. 气体吸附测试结果表明, 所有的MOF-14产物均表现出较大的比表面积和良好的CO₂捕集能力, 并对CO₂/N₂具有显著的吸附选择性. 同时, MOF-14产物的气体吸附性能受其形貌和尺寸的影响. 此外, 以醋酸钠为添加剂制备得到的MOF-14产物除了微孔以外还具有介孔, 为制备具有介孔的多孔配位聚合物提供依据.

关键词 MOF-14, 添加剂, 可控合成, 气体吸附, 介孔

多孔配位聚合物是由金属中心和有机配体通过自组装形成的具有高度规整性的无限网络结构的配合物^[1-3]. 这类新型的孔材料由于具有结构可塑、孔隙率高、孔表面的官能团可控制等特点, 在气体吸附与分离、多相催化、传感、药物缓释等领域有着良好的性能和应用前景^[4-8]. 另外, 近些年的研究发现相比于体相大块的多孔配位聚合物, 纳微米尺度的多孔配位聚合物材料由于其规整的形貌和尺寸、更大的比表面积和孔体积, 往往能够表现出独特或更优异的性能^[9-18]. 然而由于纳微米多孔配位聚合物结构繁多、生长机理也还不明确, 因此可控合成具有特定形貌和尺寸的纳微米多孔配位聚合物材料依旧是一个挑战.

目前合成纳微米多孔配位聚合物材料的方法很多, 像直接沉淀法^[9]、微乳法^[10]、微波合成法^[11]、水热溶剂热法^[12-14]、超声波辅助合成法^[15]等. 在这些方法中, 溶剂热法是制备高品质纳微米多孔配位聚合

物材料最简单最有效的方法之一. Eddaoudi课题组^[12]利用溶剂热法制备出高度单分散性的Fe-soc-MOF立方体和Fe-soc-MOF空心胶体结构. Zhang课题组^[13]通过溶剂热法制备出具有多面体、核壳结构、空心球、柱状等多种形貌的多孔配位聚合物IRMOF-3. 与此同时, 在纳微米多孔配位聚合物制备中各种添加剂的使用也对控制产物的形貌和尺寸起着关键作用, 辅助配体、表面活性剂、聚合物等都是常见的添加剂^[16-18]. 例如, Kitagawa课题组^[16]使用月桂酸作为辅助配体, 制备出纳米颗粒、纳米立方体、纳米棒状的[Cu₂(ndc)₂(dabco)]_n微晶. 本课题组^[17]曾使用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵作为添加剂, 成功制备出晶面可控的HKUST-1微晶.

本文利用添加剂辅助溶剂热法快速、简易地制备出纳微米多孔配位聚合物MOF-14[Cu₃(BTB)₂][H₃BTB=1,3,5-三(4-羧基苯基)苯]. 醋酸和醋酸钠分别作为添

引用格式: 刘庆, 杨吉民, 靳黎娜, 等. 添加剂辅助的溶剂热合成多孔配位聚合物 MOF-14 及其形貌和尺寸调控. 科学通报, 2016, 61: 1774-1780

Liu Q, Yang J M, Jin L N, et al. Additive-assisted solvothermal synthesis and properties of porous coordination polymer MOF-14 crystals with controlled morphology and size (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1774-1780, doi: 10.1360/N972015-01426

加剂实现了对MOF-14产物形貌和尺寸的调控. 此外, 还研究了MOF-14产物可能的形成机理和气体吸附性能.

1 实验与表征

所有化学试剂都是分析纯, 直接使用未经进一步处理. 配体 H_3BTB 参考文献[19]方法合成. 在一个典型的制备过程中, 将11 mg H_3BTB (0.025 mmol)和12 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mmol)溶解到10 mL的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和10 mL乙醇的混合溶液中, 并在室温下搅拌10 min, 此澄清溶液称为标准溶液. 随后将此标准溶液倒入容积为25 mL高压釜的聚四氟乙烯内衬中后, 封紧不锈钢反应釜并加热至85℃反应5 h. 反应结束后, 待反应釜温度降至室温, 将所得蓝色沉淀离心出来, 用DMF和乙醇分别洗涤3次后在60℃下干燥5 h. 为了研究添加剂对产物的影响, 相当于配体1~3倍物质的量的醋酸或1~4倍物质的量的醋酸钠分别加入至1份标准溶液中并搅拌, 然后加热至85℃反应5 h.

产物的物相表征在X射线粉末衍射仪(XRD) Bruker D8上进行, 使用的X射线是由Cu靶产生的并经石墨单色器进行单色化处理后波长为0.15418 nm的Cu $\text{K}\alpha$ 线, 测试角度 $5^\circ \sim 50^\circ$. 在Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM), 操作电压为5 kV. 产物的 CO_2 , N_2 吸附-脱附等温线是在日本Bel-max体积法吸附仪上测试得到. 产物比表面积由Brunauer-Emmett-Teller(BET)和Langmuir比表面积法计算得到. 在吸附测试前, 所有样品在373 K真空条件下处理5 h.

2 结果与讨论

2.1 添加剂醋酸对MOF-14形貌和尺寸的影响

醋酸具有羧酸根, 能够与金属离子作用而影响配体 H_3BTB 与金属离子的配位平衡, 并通过控制晶体的成核速率和生长速率实现对配合物形貌、尺寸的调控. 图1显示了不同醋酸用量下制备得到产物的XRD图. 结果显示, 所有样品的衍射峰都可以指标化为已知相的MOF-14, 表明得到的产物都是纯相的. 图2显示了配体和不同条件下制备得到的MOF-14产物的红外光谱图. 从图中可以看出, 产物中没有添加

图1 不同醋酸用量下制备得到的产物的XRD图. (a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05 和(d) 0.075 mmol

Figure 1 PXRD patterns of MOF-14 microcrystals prepared with different amounts of acetic acid. (a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05 and (d) 0.075 mmol

图2 配体和不同添加剂制备得到的产物的红外光谱图. (a) H_3BTB , (b) 无添加剂, (c) 醋酸, (d) 醋酸钠

Figure 2 FT-IR spectra of H_3BTB (a) and MOF-14 microcrystals prepared with different additives: (b) no additives, (c) acetic acid, and (d) sodium acetate

剂的特征峰, 表明添加剂已除尽.

FESEM表征了不同醋酸用量下所获得产物的形貌, 产物都是微米尺度的多面体(图3). 如图3(a)所示, 当不添加醋酸时, 所得到的产物是由6个 $\{100\}$ 面构成的立方体, 其平均粒径大约为5 μm . 当反应体系中加入0.025 mmol醋酸时, 产物的形貌是由6个 $\{100\}$ 面和12个 $\{110\}$ 面构成的截角的菱形十二面体, 其平均粒径在8~10 μm (图3(b)). 当反应体系中加入0.05 mmol醋酸时, 如图3(c)所示, 产物 $\{110\}$ 面的面积增大, 从而得到截角菱形十二面体, 其平均粒径约为10 μm . 当反应体系中加入0.075 mmol醋酸时,

图3 不同醋酸用量下制备得到的MOF-14产物的SEM图. (a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05, (d) 0.075 mmol

Figure 3 SEM images of MOF-14 microcrystals prepared with different amounts of acetic acid. (a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05 and (d) 0.075 mmol

{100}面消失, 所得到的产物形貌转变为菱形十二面体, 其平均粒径约为10 μm (图3(d)). 上述结果表明, 通过增加添加剂醋酸的用量, 可以得到MOF-14产物形貌的一系列演变: 立方体-截角的菱形十二面体-菱形十二面体. 与此同时, 产物的尺寸也在随之增大.

醋酸作为配位调节剂, 能够与金属离子Cu(II)配位, 从而在晶体成核和生长过程中影响配位平衡, 影响晶体的成核速率和生长速率, 并最终影响晶体形貌和尺寸. 而根据Bravais-Friedel-Donnay-Harker(BFDH)定律, 生长速率较慢的晶面往往决定晶体的最终形貌^[20]. 多孔配位聚合物MOF-14存在2个晶面{100}和{110}, 当不添加醋酸时, {100}面由于生长速率慢, 产物形貌为由{100}面构成的立方体. 当加入醋酸后, 醋酸的配位竞争作用使这2个晶面的生长速率都受到影响而降低, 而醋酸与{110}面具有更强的竞争作用, 使得{110}面的生长速率更慢, 因此随着醋酸的加入, MOF-14的形貌逐渐由{110}面控制转变为截角的菱形十二面体, 并最终形成完全以{110}面构成的菱形十二面体. 另一方面, 醋酸的配位竞争作用减缓了晶体的成核速率, 从而得到的产物的尺寸更大. 综上所述, 添加剂醋酸作为配位调节剂, 不但能控制多孔配位聚合物MOF-14的形貌, 调控MOF-14不同晶面的比例, 同时也会造成产物尺寸的增加.

2.2 添加剂醋酸钠对MOF-14形貌和尺寸的影响

醋酸钠不但能提供醋酸根, 同时也是碱, 能够改

变反应体系的酸碱性和加速配体 H_3BTB 的去质子化, 从而通过控制产物的生长速率来实现对产物的形貌和尺寸的调控. 图4显示了不同醋酸钠用量下制备得到产物的XRD图. 结果显示, 所有样品的衍射峰都与MOF-14单晶模拟的结果一致, 表明样品都是纯相的MOF-14.

FESEM表征了不同醋酸钠用量下所获得产物的形貌(图5). 如图5(a)所示, 当加入0.025 mmol醋酸钠时, 所得到的产物是粒径大约500 nm的立方体, 表面粗糙且有大量的介孔在其表面; 加入0.05 mmol醋酸钠时, 产物依旧是表面粗糙的多面体, 但其尺寸减小到300 nm左右(图5(b)); 加入0.075 mmol醋酸钠时, 产物的形貌仍然是表面带有介孔的多面体, 其平均粒径约为200~300 nm(图5(c)); 加入0.1 mmol醋酸钠时, 所得到的产物形貌转变为球形, 表面依旧粗糙带有介孔, 但其平均粒径进一步减小到100~200 nm(图5(d)). 上述结果表明, 反应体系中添加醋酸钠, 所得到的产物都是表面粗糙带有介孔的分等级结构, 随着增加量的提高, 形貌由立方体变为球形. 与此同时, 产物的尺寸也在随之不断减小.

醋酸钠作为碱, 在反应过程中可以加速有机配体 H_3BTB 的去质子化, 影响产物的成核速率, 进而影响最终产物的形貌和尺寸. 当不添加醋酸钠时, 有机配体 H_3BTB 去质子化速率低, 与金属离子反应速率低, 从而得到微米尺寸的产物. 当反应体系中加入醋酸钠, 反应体系的pH升高, H_3BTB 的去质子化速率加

图4 不同醋酸钠用量下制备得到产物的XRD图. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 和(d) 0.1 mmol

Figure 4 PXRD patterns of MOF-14 crystals prepared with different amounts of sodium acetate. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 and (d) 0.1 mmol

图5 不同醋酸钠用量下制备得到的MOF-14产物的SEM图。(a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 和(d) 0.1 mmol

Figure 5 SEM images of MOF-14 crystals prepared with different amounts of sodium acetate. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 and (d) 0.1 mmol

快, 反应溶液中 BTB^{3-} 浓度增加, 金属离子与配体的反应容易发生, 因此, 产物具有更快的成核速率, 从而形成尺寸更小的产物, 且随着醋酸钠用量的增加, 产物的尺寸也不断递减. 因此, 通过调节反应体系中醋酸钠的用量, 可以有效控制最终产物的尺寸, 同时醋酸根的配位调节作用对产物的形貌也起着一定作用.

2.3 不同形貌和尺寸MOF-14产物的吸附性能

由于晶体的形貌和尺寸会影响其性质, 研究了不同形貌MOF-14产物的气体吸附性能. 图6是通过改变醋酸含量而得到的不同形貌MOF-14产物在77 K时的氮气吸附-脱附等温线. 从图中可以看出, 所有的样品都表现出典型的I型吸附等温线, 在低压有着很高的氮气吸附量, 是典型的微孔材料. 其中, 不加醋酸得到的立方体样品具有最大的BET和Langmuir比表面积, 分别达到2083和2301 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 高于文献报道的体相晶体的Langmuir比表面积(1502 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 是性能优异的微孔材料^[21]. 当醋酸的用量为0.025和0.05 mmol时, 所得到的样品的BET比表面积分别为1371和1093 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. 当醋酸的用量为0.075 mmol时, 所得到的样品比表面积减小到995 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. 气体吸附结果表明醋酸的存在和形貌的改变对MOF-14的吸附性能有着很大的影响, 随着形貌由立方体转变为菱形十二面体, 样品的比表面积逐渐减小, 这可能是由于醋酸在晶体生长过程中的配位竞争作用造成了结晶性

图6 不同醋酸用量下制备得到的MOF-14产物在77 K时的氮气吸附-脱附等温线。(a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05 和(d) 0.075 mmol (实心线为吸附曲线, 空心线为脱附曲线)

Figure 6 Adsorption and desorption isotherms of nitrogen (at 77 K) for MOF-14 prepared with different amounts of acetic acid. (a) 0, (b) 0.025, (c) 0.05 and (d) 0.075 mmol (solid and open markers represent adsorption and desorption, respectively)

的下降和结构上的缺陷, 因此导致吸附量的减小. 此外, 晶体不同暴露晶面上孔道的取向也是造成吸附能力差异的重要因素^[22,23].

此外, 我们还研究了具有最大比表面积的立方体MOF-14微晶在273和298 K的 N_2 以及 CO_2 吸附性质(图7). 由图7可以看出样品在273和298 K下对 N_2 几乎没有吸附能力, 而对 CO_2 表现出较好的吸附能力, 表明立方体MOF-14微晶具有较好的常温 CO_2 捕集能力. 通过拟合 CO_2 和 N_2 初始阶段吸附数据的斜率, 计算出了立方体MOF-14微晶在273 K时 CO_2/N_2 吸附选择性为51:1(v:v), 298 K时 CO_2/N_2 的吸附选择性为29:1

图7 立方体MOF-14在273 K和298 K时氮气和二氧化碳的吸附-脱附等温线(实心线为吸附曲线, 空心线为脱附曲线)

Figure 7 Gas adsorption isotherms of cubic MOF-14 of CO_2 and N_2 at 273 and 298 K (in the isotherms, solid and open markers represent adsorption and desorption points, respectively)

(v:v), 说明立方体MOF-14微晶在室温下有利于CO₂和N₂的分离.

除了形貌对产物的吸附性能研究, 本文还研究了不同尺寸MOF-14气体吸附性能. 图8是通过改变醋酸钠用量而得到的不同尺寸的MOF-14在77 K时的氮气吸附-脱附等温线. 从图中可以看出, 所有的样品在低压区间都表现出典型的I型吸附等温线, 是典型的微孔材料. 其中, 加了0.025 mmol醋酸钠得到的纳米立方体样品具有最大的BET和Langmuir比表面积, 分别达到1305和1496 m² g⁻¹, 与文献[21]报道的体相晶体的Langmuir比表面积接近. 当醋酸钠的用量增加时, 所得到的样品的吸附量和比表面积快速减小. 当醋酸钠的用量为0.075 mmol时, 所得到的样品BET比表面积减小到162 m² g⁻¹, 说明醋酸钠的存在对MOF-14的吸附性能有着很大影响, 醋酸钠的用量越多, BET比表面积越小, 这可能是由于醋酸钠在晶体生长过程中加速了晶体的成核与生长造成了明显的结晶性的降低和结构上的缺陷, 因此导致吸附量的减小. 另外, 吸附曲线在压力相对较高的区间出现N₂吸附增加, 且脱附曲线出现回滞, 说明样品存在介孔. 通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算样品的孔径分布, 如图9所示, 加入0.025 mmol醋酸钠制备得到的MOF-14纳米晶存在孔径2.4 nm的介孔分布, 加入0.05 mmol醋酸钠制备得到的MOF-14纳米晶存在孔径2 nm的介孔分布, 加入0.075 mmol醋酸钠制备得到的MOF-14纳米晶存在孔径1.6 nm的介孔分布, 而加入0.1 mmol醋酸钠制备得到的MOF-14纳米晶介孔不多且比较分散. 实验结果表明醋酸钠的加入不但可以控制MOF-14的尺寸, 同时也使MOF-14产物中出现可调控的介孔分布, 为制备同时具有微孔和介孔的多孔配位聚合物提供了新的思路^[24,25].

3 结论

本文以醋酸或醋酸钠为添加剂, 通过溶剂热法成功制备出形貌和尺寸可控的多孔配位聚合物MOF-

图8 不同醋酸钠用量下制备得到的MOF-14产物在77 K时的氮气吸附-脱附等温线. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 和(d) 0.1 mmol(实心线为吸附曲线, 空心线为脱附曲线)

Figure 8 Adsorption and desorption isotherms of nitrogen (at 77 K) for MOF-14 prepared with different amounts of sodium acetate: (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 and (d) 0.1 mmol (solid and open markers represent adsorption and desorption, respectively)

图9 不同醋酸钠用量下制备得到MOF-14产物的孔径分布图. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 和(d) 0.1 mmol

Figure 9 The mesopore distribution of MOF-14 prepared with different amounts of sodium acetate. (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.075 and (d) 0.1 mmol

14. 研究表明添加剂在MOF-14形成过程中起着重要作用, 影响着产物的最终形貌和尺寸. 产物MOF-14表现出优异的气体吸附性能并受到其形貌和尺寸的影响, 此外醋酸钠作为添加剂制备出的MOF-14产物还具有介孔结构.

参考文献

- 1 Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 2 Zhu Q, Xu Q. Metal-organic framework composites. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5468–5512

- 3 Guillerme V, Kim D, Eubank J F, et al. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6141–6172
- 4 Li J, Kuppler R J, Zhou H. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1477–1504
- 5 Silva P, Vilela S M F, Tomé J P C, et al. Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6774–6803
- 6 Liu J, Chen L, Cui H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6011–6061
- 7 Rocca J D, Liu D, Lin W. Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 957–968
- 8 Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem Rev*, 2012, 112: 1105–1125
- 9 Hu M, Ishihara S, Yamauchi Y. Bottom-up synthesis of monodispersed single-crystalline cyano-bridged coordination polymer nanoflakes. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1235–1239
- 10 Taylor K M L, Rieter W J, Lin W. Manganese-based nanoscale metal-organic frameworks for magnetic resonance imaging. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14358–14359
- 11 Xing T, Lou Y, Bao Q, et al. Surfactant-assisted synthesis of ZIF-8 nanocrystals in aqueous solution via microwave irradiation. *CrystEngComm*, 2014, 16: 8994–9000
- 12 Pang M, Cairns A J, Liu Y, et al. Synthesis and integration of Fe-soc-MOF cubes into colloidosomes via a single-step emulsion-based approach. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10234–10237
- 13 Li D, Wang H, Zhang X, et al. Morphology design of IRMOF-3 crystal by coordination modulation. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 5856–5864
- 14 Yang J, Liu Q, Sun W. Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 190: 26–31
- 15 Liu Q, Jin L, Sun W. Coordination modulation induced and ultrasonic-assisted synthesis of size-controlled microporous metal-imidazolate framework crystals with enhanced adsorption performance. *CrystEngComm*, 2013, 15: 8250–8254
- 16 Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y, et al. Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4739–4743
- 17 Liu Q, Jin L, Sun W. Facile fabrication and adsorption property of a nano/microporous coordination polymer with controllable size and morphology. *Chem Commun*, 2012, 48: 8814–8816
- 18 Guo H, Zhu Y, Wang S, et al. Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks. *Chem Mater*, 2012, 24: 444–450
- 19 Weber E, Hecher M, Koepp E, et al. New trigonal lattice hosts: Stoichiometric crystal inclusions of laterally trisubstituted benzenes-X-ray crystal structure of 1,3,5-tris-(4-carboxyphenyl)benzene-dimethylformamide. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1988, (7): 1251–1257
- 20 Umemura A, Diring S, Furukawa S, et al. Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15506–15513
- 21 Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science*, 2001, 291: 1021–1023
- 22 Liu Q, Yang J, Jin L, et al. Controlled synthesis of porous coordination-polymer microcrystals with definite morphologies and sizes under mild conditions. *Chem Eur J*, 2014, 20: 14783–14789
- 23 Pham M, Vuong G, Fontaine F, et al. Rational synthesis of metal-organic framework nanocubes and nanosheets using selective modulators and their morphology-dependent gas-sorption properties. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 3091–3095
- 24 Yue Y, Qiao Z, Fulvio P F, et al. Template-free synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9572–9575
- 25 Qiu L G, Xu T, Li Z Q, et al. Hierarchically micro- and mesoporous metal-organic frameworks with tunable porosity. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9487–9491

Additive-assisted solvothermal synthesis and properties of porous coordination polymer MOF-14 crystals with controlled morphology and size

LIU Qing, YANG JiMin, JIN LiNa & SUN WeiYin

Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Meta-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs), which can be constructed by assembly of organic linkers with metal ions or metal clusters, are an important type of crystalline microporous materials and have attracted considerable attention in the past two decades due to their tailored pore structures, high surface areas and interesting properties such as gas adsorption, storage and separation, catalysis, molecular or ionic sensing as well as drug release. Nowadays remarkable research efforts have focused on bulk MOFs, however, for some applications the crystal size and morphology are also very important. In comparison with bulk materials, nanostructured MOFs may exhibit unique shape- and size-dependent properties, and also have superior properties than the bulk MOFs. However, due to the variety of MOFs structures and the poor understanding of the growth processes of MOFs, the controllable synthesis of nanostructured MOFs still remains a challenge. Therefore, developing efficient synthetic strategies for the tailored fabrication of well-defined nanostructured MOFs materials is highly desirable. In this paper, MOF-14 [$\text{Cu}_3(\text{BTB})_2$] (H_3BTB =4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid) micro/nanocrystals with controllable morphology and size were successfully obtained by additive-assisted solvothermal method. The as-obtained products were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and gas adsorption measurements. Acetic acid and sodium acetate were employed in the reaction system as additives, and found to play an important role in determining the crystal morphology and size. With the amount of acetic acid increased, an evolution of particle morphology from cube, truncated rhombic dodecahedron, to rhombic dodecahedron was observed. Meanwhile, the particle size increased gradually. With the amount of sodium acetate increased, the particle morphology of MOF-14 crystals changed from cube to sphere, and the particle size decreased gradually. Moreover, the role of acetic acid and sodium acetate were explored in detail, and a general mechanism for the formation of MOF-14 crystals was proposed. The results of gas sorption measurements reveal that all the MOF-14 crystals with different morphology and size have large Langmuir surface area, good CO_2 capture capacity and adsorption selectivity for CO_2 over N_2 . The sorption profiles of the MOF-14 crystals were found to be dependent on the crystal morphology and size. Furthermore, microporous MOF-14 crystals prepared with sodium acetate have additional mesopores, which may supply a new method to expand the porous MOFs.

MOF-14, additives, controllable synthesis, sorption property, mesopores

doi: 10.1360/N972015-01426