

金属有机骨架 材料制备及其应用

葛金龙 著

中国科学技术大学出版社



金属有机骨架 材料制备及其应用

葛金龙 著

中国科学技术大学出版社



内 容 简 介

金属有机骨架材料由于具有比表面积大、孔径可剪裁、骨架可功能化等优点,广泛应用于吸附、催化、载药、传感等领域。本书不仅系统介绍了金属有机骨架材料的制备方法,还介绍了金属有机骨架材料在光催化、载药缓释、吸附染料及气体、膜分离、电化学等前沿领域的最新研究成果。

本书可供从事金属有机骨架材料及相关领域研究的人员及高等院校相关专业学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

金属有机骨架材料制备及其应用/葛金龙著. —合肥:中国科学技术大学出版社, 2019. 9

ISBN 978-7-312-04770-1

I. 金… II. 葛… III. 金属材料—有机材料—骨架材料—研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 194155 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026
<http://press.ustc.edu.cn>
<https://zgkxjdxcbbs.tmall.com>

印刷 安徽省瑞隆印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 16.25

字数 337 千

版次 2019 年 9 月第 1 版

印次 2019 年 9 月第 1 次印刷

定价 40.00 元

前 言

金属有机骨架材料(MOFs)是近年来得到迅速发展的一类新型的功能型多孔材料,具有比表面积大、孔径可剪裁、骨架可功能化等优点,在吸附、催化、载药、传感等领域具有较大的潜在应用价值,因此成为新材料领域的研究热点与前沿问题之一。

本书共分6章。在第1章介绍金属有机骨架材料的发展历程及制备方法的基础上,第2章介绍了金属有机骨架材料的光催化功能,包括光催化降解染料、光催化还原二氧化碳等;第3章着重介绍了不同类型的金属有机骨架材料在药物缓释方面的应用,还介绍了它们在靶向治疗、抗体保护、封装生物酶等领域的应用;第4章重点介绍了金属有机骨架材料在吸附方面的应用,包括吸附有机染料、重金属离子、有毒气体等;第5章介绍了金属有机骨架材料的膜分离性能,包括气体分离、有机染料、重金属离子、有毒有害气体等方面;第6章介绍了金属有机骨架材料在电化学方面的应用。

本书在编写过程中参考和引用了一些单位和同志的研究成果、资料和图片,在此谨致谢意!由于金属有机骨架材料及其相关技术发展非常迅速,再加上编者水平有限,书中难免有疏漏和错误之处,恳请专家和读者见谅!

葛金龙

2019年3月

目 录

前言	(i)
第 1 章 金属有机骨架材料及其制备方法	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 MOFs 的命名及结构	(3)
1.3 水热法	(8)
1.4 扩散法	(10)
1.5 微波法	(11)
1.6 超声波法和微波法联用	(16)
1.7 后合成法	(19)
1.8 液相外延法	(25)
1.9 纳米金属粒子/MOFs 的制备方法	(28)
参考文献	(37)
第 2 章 金属有机骨架材料在催化方面的应用	(42)
2.1 引言	(42)
2.2 MOFs 光催化有机染料	(43)
2.3 MOFs 光催化还原 CO ₂	(49)
2.4 MOFs 用于 HER 与 ORR 反应	(56)
2.5 MOFs 用于半导体光催化剂	(58)
2.6 MOFs UiO-66 用于光催化	(69)
2.7 小结	(84)
参考文献	(86)
第 3 章 金属有机骨架材料在载药缓释方面的应用	(91)
3.1 引言	(91)
3.2 磁性 MOFs 用于药物载体	(93)
3.3 MOFs 对布洛芬的缓释	(96)
3.4 中空 MOFs 用于药物缓释	(102)
3.5 CD-MOFs 用于药物缓释	(105)

3.6	MOFs 用于抗生素缓释	(108)
3.7	UiO-66 对药物缓释	(110)
3.8	MOFs 用于靶向治疗	(116)
3.9	MOFs 用于抗体保护	(128)
3.10	MOFs 用于生物酶的封装	(130)
3.11	小结	(132)
	参考文献	(134)
第 4 章	金属有机骨架材料在吸附和分离上的应用	(140)
4.1	引言	(140)
4.2	MOFs 对有机染料的吸附	(140)
4.3	MOFs 对重金属离子的吸附	(148)
4.4	MOFs 对 CO ₂ 的吸附	(150)
4.5	超微 MOFs 对气体的分离	(157)
4.6	MOFs 对有毒气体的吸附性能	(160)
4.7	小结	(175)
	参考文献	(176)
第 5 章	金属有机骨架材料在膜分离上的应用	(181)
5.1	引言	(181)
5.2	MOFs 膜用于油水分离	(182)
5.3	MOFs 材料用于气体分离	(190)
5.4	异质外延法制备 MOFs 聚合物膜	(198)
5.5	二维材料/MOFs 膜材料的制备及应用	(208)
5.6	小结	(211)
	参考文献	(212)
第 6 章	金属有机骨架在电极材料中的应用	(216)
6.1	引言	(216)
6.2	MOFs 制备电池用碳材料	(216)
6.3	MOFs 用于 Li-S 电池材料	(219)
6.4	MOFs 用于电池隔膜材料	(221)
6.5	MOFs 构建非贵金属 ORR 催化剂	(227)
6.6	MOFs 应用于电容器	(237)
6.7	小结	(248)
	参考文献	(249)

第 1 章 金属有机骨架材料 及其制备方法

1.1 引 言

近三十年来,多孔固体材料已然成为化学、物理学、材料科学的研究热点,多孔材料可以用于吸附、分离、纯化、光催化等领域。具有吸附和过滤作用的多孔材料,在我们的生活中扮演着重要的角色。传统的无机多孔材料包括沸石和活性炭,孔径在 $4\sim 13(1\text{\AA}=0.1\text{ nm})$,现在在工业生产上被广泛应用。先进的多孔材料发展引起了人们的广泛关注,金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是近年来得到迅速发展的一类具有较大比表面积和规则尺寸孔道结构的新型多孔晶体材料(如图 1.1 所示)。这类多孔材料是以金属离子或金属簇为中心、对苯二甲酸等多官能团有机配体为基本支架构筑而成的具有规则纳米孔道的三维周期性的网格结构多孔材料。独特多孔结构和有机配体赋予了金属有机骨架材料刚性和柔性,而通过选择不同的有机链长和结构的有机配体可以构筑不同规则几何外形^[1]。

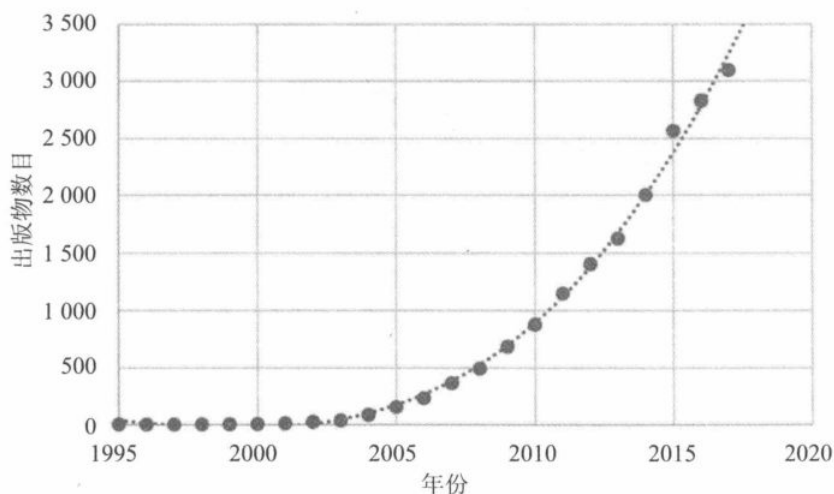


图 1.1 近年发表的 MOFs 相关高水平论文

金属有机骨架材料是由含金属的节点与有机配体通过配位键连接形成的多孔骨架结构,是一种新型的功能型多孔材料,具有比表面积大、孔径可剪裁、骨架可功能化等优点,在吸附、催化、载药、传感等领域具有较大的潜在应用价值(如图1.2所示)。金属有机骨架材料的研究热点主要集中于其固有的多孔性能,因为具有比表面积大、规则孔道、柔性或刚性结构、孔道多样性、结构和性能的可设计性等优势,金属有机骨架材料在性能上远超传统无机多孔材料,被认为是较为先进的多孔材料。在某种程度上,金属有机骨架材料在结构和性能上具有的高度可设计性及结构可调性是传统无机多孔材料不能够媲美的^[2]。其合成条件温和,可以很容易地控制合成条件,有机功能键可以很方便地修饰和设计。由于需要金属离子和有机配体之间共同协调构成结构单元,通常能够组成构筑特定的骨架。由于特定的孔道构型,研究者可以通过设计功能键、次级结构单元、合成条件而不改变金属有机骨架固有的连通性和拓扑学结构,金属有机骨架材料还可以在合成后进行金属离子或者有机键的后修饰。

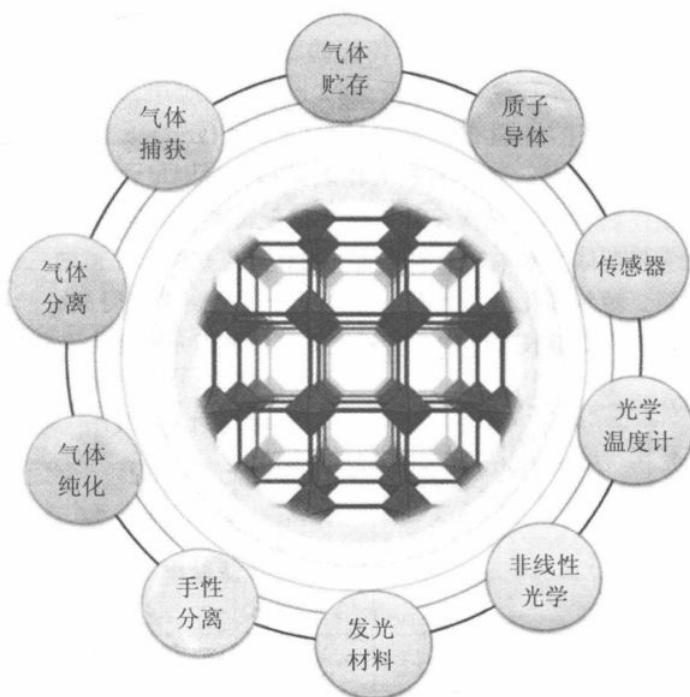


图 1.2 金属有机骨架的应用领域

1.2 MOFs 的命名及结构

MOFs 里面的有机配体称为连接体(linkers),金属离子或簇称为节点(nodes),主要由两者自组装成有周期性结构的配位化合物。随着近十几年来 MOFs 的迅猛发展,MOFs 之间的键合作用已经不仅仅指配位键作用,还包括氢键作用、范德华力作用、芳香环之间的 π - π 作用等,这些丰富的作用力使得 MOFs 的结构和功能更加多元化。在理想情况下,通过合理设计配体和选择金属离子构筑的次级构建单元(SBUs),可以预测 MOFs 最终的框架结构,从而可以合成我们想要的结构和功能的 MOFs。当然,设计看似简单合理,但是最终的结构往往还是难以控制的,需要大量实践去证明。

MOFs 的发展历程,与纳米材料、C60、石墨烯等具有惊人的相似性。和它们一样,MOFs 也是一个被《Nature》《Science》“捧红”的大明星。从 20 世纪 90 年代至今,美国的 Omar M. Yaghi 研究组、林文斌教授研究组、周宏才教授研究组、Jeffery Long 研究组,法国的 Gérard Férey 研究组,日本的 M. Fujita 研究组, Susumu Kitagawa 研究组、中国的孙为银研究组、高松研究组等一批科学家陆续报道了 MOFs 材料的合成以及在催化、生物及气体吸附等方面的应用。其中以 Yaghi 研究组的工作最具有开创性和代表性,可以说在今后 MOFs 材料的发展中,Yaghi 研究组的工作起到了风向标式的指导作用^[3-21]。

1995 年,美国加州大学伯克利分校的 Omar M. Yaghi 教授研究组在《Nature》杂志中报道了一个由刚性有机配体均苯三甲酸(BTC)与过渡金属 Co 合成的具有二维结构的配位化合物,并称其为 MOFs。至此,金属有机框架这一概念被正式提出,并在随后的近二十年中以惊人速度发展。1999 年,Yaghi 研究组在《Nature》上报道了以刚性有机配体对苯二甲酸(BDC)和过渡金属 Zn 构筑的具有简单立方结构的三维金属有机骨架材料——MOFs-5,处在立方体八个顶点处的金属节点由含苯环的稳定的有机分子连接,每个金属节点中含有四个锌原子,被碳原子和氧原子固定^[4]。骨架孔隙率 55%~61%,骨架结构可稳定至 300 °C,可以说,MOFs-5 材料的出现是 MOFs 发展史上的一座里程碑。其实在 MOFs-5 之前还有 Yaghi 研究组于 1995 年和 1998 年在 JACS 年杂志上分别报道 MOFs-1(由一价铜离子和 4,4'-联吡啶构成的金刚烷型的网状结构)和 MOFs-2(由锌离子和 BDC 构成的一个微孔网状二维结构),之后 2004 年到 2005 年间还相继报道了 MOFs-177、MOFs-74。

在 2004 年和 2005 年,法国凡尔赛大学 Gérard Férey 研究组相继报道了两个具有超大孔特征的一类分子筛型 MOFs,即 MIL-100 和 MIL-101。其结合了目标化学和计算机模拟方法,分别以常规的有机配体 BTC 和 BDC 与三价金属 Cr 构筑了具有超大笼 MTN 型分子筛拓扑结构的 MOFs,它们都具有两种介孔笼,尺寸分别

为 25 Å、29 Å 和 29 Å、34 Å, 比表面积高达 $3\,100\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5\,900\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Férey 研究组的这一贡献不仅解决了单晶 X 射线衍射手段在解析晶体结构时对庞大的单胞体积无能为力的问题, 还提出借助计算机模拟辅助设计合成目标结构的新策略, 可以说为 MOFs 材料的发展翻开了新的一页。

2006 年, Yaghi 研究组把目光转向具有优越稳定性能的传统分子筛材料, 合成出了 12 种具有 7 种典型的硅铝分子筛拓扑结构的类分子筛咪唑骨架材料 ZIF-1~ZIF-12(如图 1.3 所示), 这些材料表现出优越的热稳定性和化学稳定性, 其中 ZIF-8 和 ZIF-11 不仅能稳定到 550 °C, 而且在沸腾的碱性水溶液和有机溶剂中都能保持稳定, 后来受到很多科研工作者的青睐, 发展出了很多应用。随后, 2007~2008 年, Yaghi 研究组又陆续报道了 ZIF-20~ZIF-23、ZIF-68、ZIF-69、ZIF-70、ZIF-95 和 ZIF-100 等结构, 使 ZIF 家族得到很大的拓展。

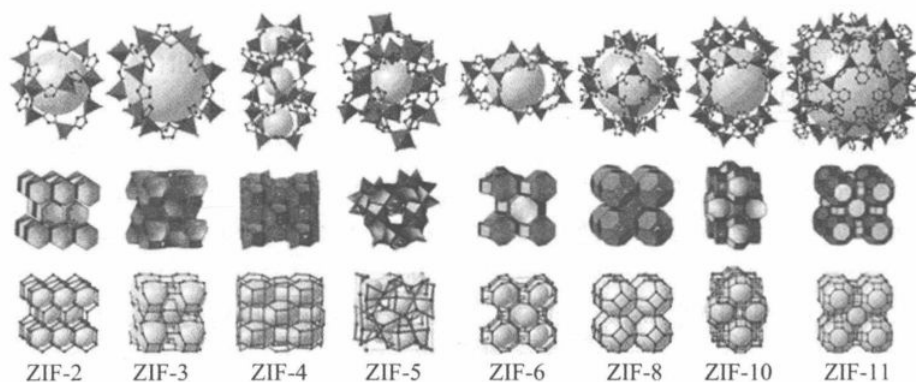


图 1.3 ZIF 系列的单晶 X 射线结构

通过 MOFs 材料的发展史我们可以看出, 近几十年来, 一个又一个新 MOFs 被合成、表征、发表, 数据库逐渐丰富(见表 1.1)。随着 MOFs 材料种类的日益增多以及复合 MOFs 材料的逐渐兴起, MOFs 材料将有不可估量的应用前景(见表 1.2)。MOFs 材料由于具有结构可调、低密度、永久孔洞、超高的比表面积和可功能化的孔空间, 在气体存储与分离、催化、传感、药物运输等领域都有广泛的应用。但也并不是所有的 MOFs 材料都具有广泛应用, 它们需要根据不同的应用满足不同的需求, 比如孔径大小、稳定性等。

表 1.1 MOFs 的种类及命名

金属有机骨架材料命名	金属有机骨架材料英文名称	金属有机骨架材料中文名称
MOFs- <i>n</i>	Metal-Organic Framework	金属有机框架
RPF- <i>n</i>	Rare-Earth Polymeric Framework	稀土-聚合物骨架
MPF- <i>n</i>	Metal Peptide Framework	金属肽骨架

续表

金属有机骨架材料命名	金属有机骨架材料英文名称	金属有机骨架材料中文名称
IRMOFs- <i>n</i>	Isorecticular Metal-organic Framework	同构网状金属有机框架
MTV-MOFs- <i>n</i>	Multivariate Metal-organic Framework	多变功能化金属有机骨架
PCN- <i>n</i>	Porous Coordination Network	多孔金属有机骨架
ZIF- <i>n</i>	Zeolitic Imidazolate Framework	沸石-咪唑酯骨架
ZMOFs- <i>n</i>	Zeolite-like Metal-Organic Framework	类沸石金属有机骨架
MIL- <i>n</i>	Materials of Institute Lavoisier	拉瓦锡材料研究所
MOFs-5	Yaghi	沸石结构 ZSM-5
NU- <i>n</i>	Northwestern University	美国西北大学
NOTT- <i>n</i>	University of Nottingham	英国诺丁汉大学
UTSA- <i>n</i>	University of Texas USA	美国德克萨斯州大学
UMCM- <i>n</i>	University of Michigan Crystalline Material	密歇根大学
ZJU- <i>n</i>	Zhejiang University	浙江大学
POST- <i>n</i>	Pohang University of Science and Technology	浦项科技大学
FJI- <i>n</i>	Fujian Institute of Research on the Structure of Matter	福建物质结构研究所
HKUST- <i>n</i>	Hong Kong University of Science and Technology	香港科技大学
DUT- <i>n</i>	Dresden University of Technology	德累斯顿理工大学
UiO- <i>n</i>	University of Oslo	挪威奥斯陆大学
CPO- <i>n</i> :	Coordination Polymer of Oslo	奥斯陆配位聚合物

表 1.2 代表性 MOFs 分子式及发明课题组

金属有机骨架材料命名	金属有机骨架材料的结构式	金属有机骨架材料的发明课题组	金属有机骨架材料的发表年份及期刊
MOFs-5, 即 IRMOFs-1	$Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)_8 (C_6H_5Cl)$	Omar M. Yaghi	Nature, 1999
MOFs-69C	$Zn_3(OH)_2(1,4-BDC)_2 \cdot (DEF)_2$	Omar M. Yaghi	JACS, 2005

续表

金属有机骨架材料命名	金属有机骨架材料的结构式	金属有机骨架材料的发明课题组	金属有机骨架材料的发表年份及期刊
MOFs-74	$Zn_2(DHBDC)(DMF)_2 \cdot (H_2O)_2$	Omar M. Yaghi	JACS, 2005
HKUST-1, 即 MOFs-199	$[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]$	Ian D. Williams	Science, 1999
POST-1	$[Zn_3(\mu_3-O)(1-H)_6] \cdot 2H_3O \cdot 12H_2O$	Kimoon Kim	Nature, 2000
ZIF-8	$Zn(MeIM)_2 \cdot (DMF) \cdot (H_2O)_3$	Omar M. Yaghi	PNAS, 2006
ZIF-67	$Co(MeIM)_2$	Omar M. Yaghi	Science, 2008
MIL-100(Cr)	$Cr_3F(H_2O)_3O[C_6H_3-(CO_2)_3]_2 \cdot 28H_2O$	Gérard Férey	Angew. Chem. Int. Ed., 2004
MIL-101(Cr)	$Cr_3F(H_2O)_2O[(O_2C)-C_6H_4-(CO_2)]_3 \cdot 25H_2O$	Gérard Férey	Science, 2005
MIL-100(Fe)	$Fe_3O(H_2O)_2F \cdot \{C_6H_3(CO_2)_3\}_2 \cdot 14.5H_2O$	Gérard Férey	Chem. Comm., 2007
MIL-125	$Ti_8O_8(OH)_4-(O_2C-C_6H_4-CO_2)_6$	Gérard Férey	JACS, 2009
UiO-66	$[Zr_6O_4(OH)_4](BDC)_6$	Karl Petter Lillerud	JACS, 2008
NOTT-300	$[Al_2(OH)_2(C_{16}O_8H_6)](H_2O)_6$	Martin Schroder	Nature Chem., 2012
NU-110 即 PCN-610	$[Cu_3(L6-(110))(H_2O)_3]_n$	Omar K. Farha	JACS, 2012

金属有机骨架材料的设计,单一的金属离子并不一定能够得到理想的金属簇,不同的几何构型都可能共同存在,结构具有不可预知性,所以有时候溶剂分子必须要考虑,也会参与金属有机骨架的构筑。由于金属原子的构筑,聚合金属离子被包在簇中,构筑成二级结构单元,通过溶剂分子的强键作用,就可以得到设计的构型,而尽管有些金属离子变形,但一旦二级结构单元形成,形成新的相似的连接体,材料就变得可设计。不同二级结构单元的构筑可以通过不同的有机配体来实现。

有机骨架的配体结构可以分为两节点、三节点、四节点等,在尺寸上,两节点的配体由于链长较小具有较大的优势;三节点配体具有较多的拓扑多样性,可以形成很多结构不同的晶体结构,赋予了金属有机骨架材料的多样性;四节点的配体目前

开发较少,随着节点的增多,合成金属有机骨架材料的难度就越大(如图 1.4 所示)。采用不同的配体和不同的金属离子,就可以制备不同尺寸和孔径的金属有机骨架材料,拓宽了金属有机骨架材料的应用领域。

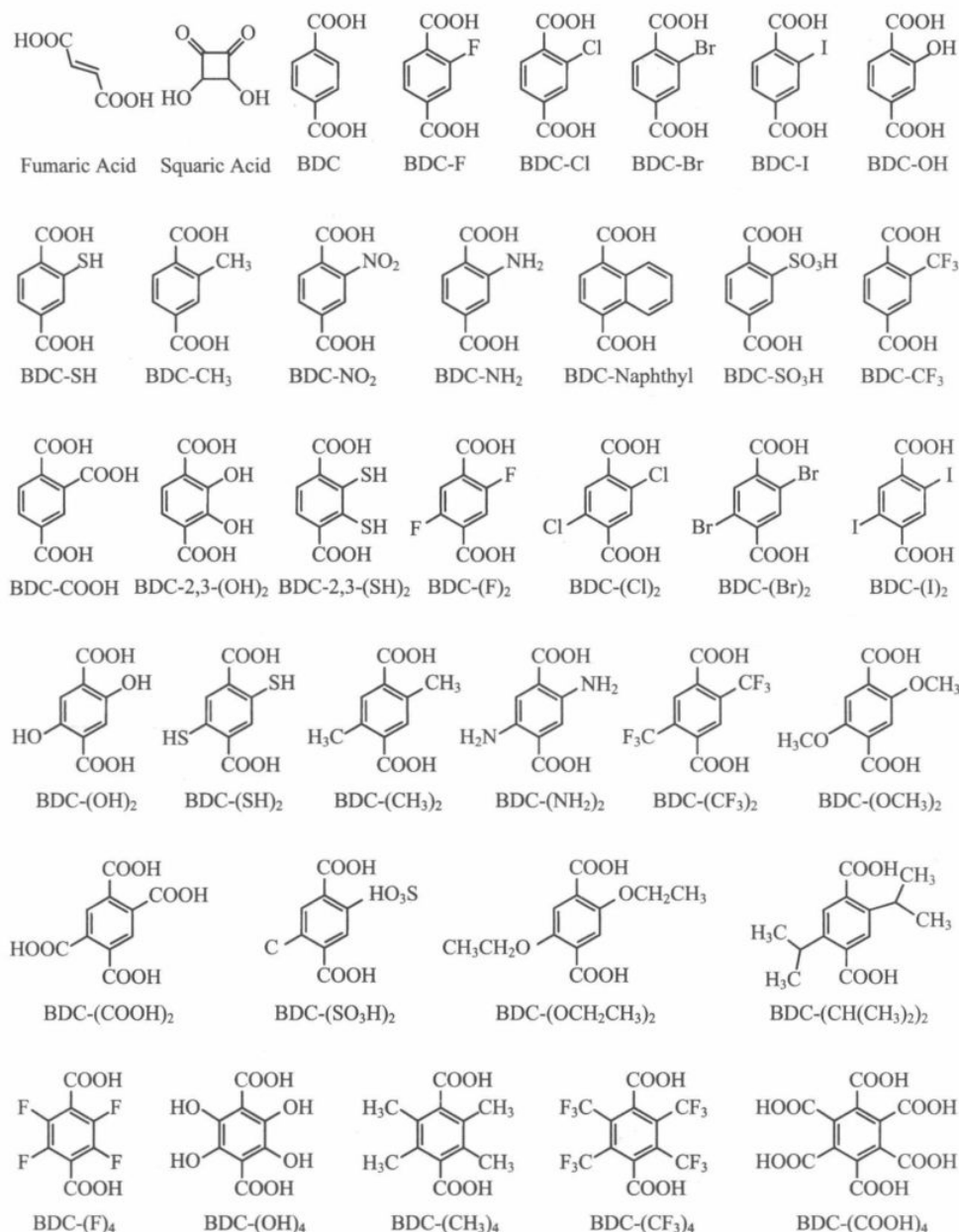


图 1.4 多孔金属有机骨架材料种类及常用有机配体图

1.3 水 热 法

金属有机骨架材料的合成方法也取得了快速进展,其合成方法也越来越简单、越来越高效。一般在室温到 250 °C 的温度下的溶剂中进行,主要有水热法、微波辅助法、电化学法、机械化学法、超声波法、常压回流法等(如图 1.5 所示)。在制备过程中,需要考虑所用原料的成本、合成条件、工艺程序、活化过程、获得高产率、避免杂质的引入、使用较少的溶剂等因素。

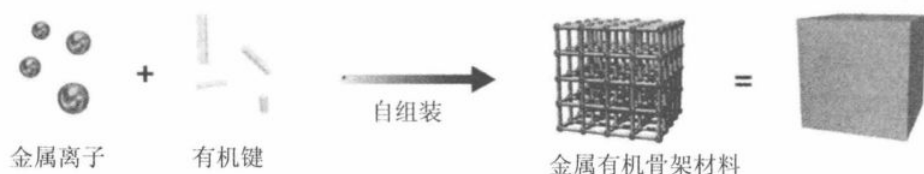


图 1.5 金属有机骨架材料制备示意图

水热法制备金属有机骨架材料是较为传统和经典的方法,主要是在相应的溶剂里将金属离子和所用的有机配体常温下磁力搅拌后溶解完全,再转移至相应容积大小的聚四氟乙烯反应釜中,在 50~250 °C 温度下,反应一段时间后自然冷却到室温,离心分离,然后进行样品的后续处理,比如离心、抽提、洗涤等纯化即可。水热法不但解决了反应产物难溶解于溶剂中的问题,而且具有设备简单、晶体结晶性能好、性质稳定等优点,但在反应过程中难以实时了解反应的历程。几乎所有的 MOFs 种类金属有机骨架材料都可以采用水热法制备(如图 1.6 所示)。

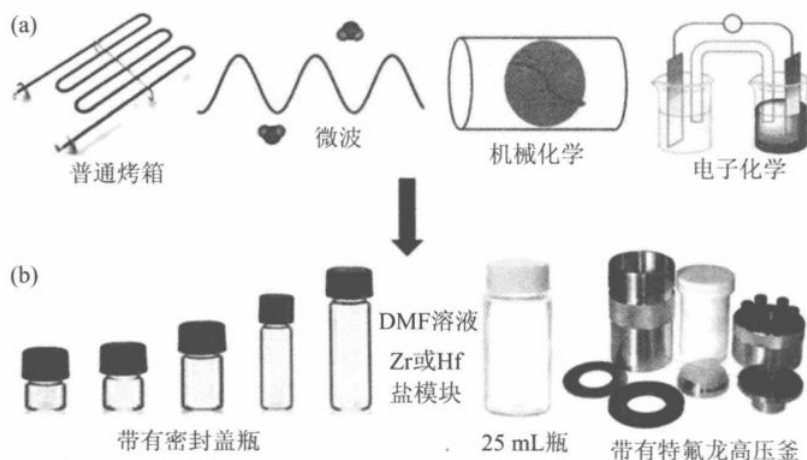


图 1.6 水热合成示意图

对于水热合成,有许多影响因素,比如溶剂类型、反应温度、反应物的物质量比、调节剂的种类、添加顺序、pH值等条件都要考虑。以合成高结晶性能的 UiO-66 型金属有机骨架材料为例,温度是一个重要的因素。目前采用的温度主要有 120 °C、135 °C、150 °C、220 °C 等,而 120 °C 则是最常用的温度。对溶剂而言,水、酒精和 N,N-二甲基甲酰胺是最常用的溶剂,有时 N,N-二甲基乙酰胺也是常用的溶剂之一。对调节剂而言,甲酸、三氟乙酸、盐酸等为常用的酸性调节剂,而添加顺序则无固定的形式,其他无机盐结晶乙酸钠等也可以作为调节剂。

在化学合成中,一锅法合成主要是指在一个反应容器中完成化学合成,这种方法常常提高了反应效率,避免了多步反应。一锅微波法合成金属有机骨架材料主要包括 MOFs-silica 和 MOFs-Al 复合材料, MIL-101(Cr) 上负载磷钨酸,微波加热制备 IRMOFs-3 偶联有机多相催化剂掺杂银纳米颗粒等。利用钒、铬两种金属,对苯二甲酸为配体,制备混合金属离子的 MIL-53。研究发现,传统加热方法制备了均相结构的 MIL-53,而采用微波加热则制备出了具有“蛋黄”结构的 MIL-53。

Taddei 等^[22]采用微波法制备了 UiO-66 金属有机骨架材料,考察了不同参数对制备结果的影响,研究发现在形貌、外观尺寸、缺陷上并无太大影响,微波法制备的 UiO-66 比表面积可以达到 $1\ 206\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微波法制备的晶体尺寸在 300 nm 左右,而传统加热方法在 150 nm 左右,两种方法制备的样品均呈现典型的八面体结构。研究发现微波法制备 UiO-66 的时间只需要 18 min,单位时间体积收益率可以达到 $2\ 241\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,为商业上大规模生产 UiO-66 提供了支持。

利用简单原位一锅法混合配体策略将多功能性配体引入到了稳定的锆基 MOFs 中,可以选用不同几何构型和连接方式的配体,可以控制引入配体的含量,引入配体后的 MOFs 结构没有发生变化。在所合成的多功能性 MOFs 中,有一种 MOFs 还表现出催化氧化 ABTS 活性(如图 1.7 所示)。研究人员预测,这样的策略为合成和构筑功能性稳定 Zr-MOFs 提供了一条简单的途径,拓展了它在更多领域的应用。

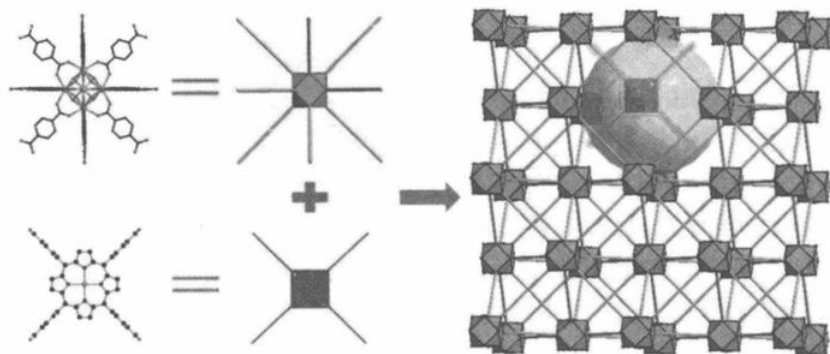


图 1.7 简单原位一锅法合成多功能化 MOFs

1.4 扩 散 法

扩散法制备金属有机骨架材料主要分为气相扩散法、液层扩散法、凝胶扩散法等类型。气相扩散是利用有机胺等挥发性碱慢慢扩散到溶液中,实现有机配体脱质子化进而与金属盐反应;将金属盐溶液放置在有机配体溶液上,通过两种溶液扩散反应称为液层扩散法;凝胶扩散法是将金属离子或者有机配体制在凝胶里面,有机配体或金属离子溶液放在凝胶上,通过在凝胶交界面上扩散反应,这种方法反应条件温和,晶体长的质量高,但反应所需时间非常长。

李睿等^[23]运用超声和扩散联用的方法合成了具有一维纳米孔洞的三维荧光金属有机骨架纳米材料 $[\text{Cd}_4(\text{BTC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。并在反应溶液中引入棉纤维合成了一种可用于痕量硝基爆炸物检测的 $[\text{Cd}_4(\text{BTC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 纳米晶的荧光试纸。这种试纸是通过在溶液中加入棉纤维,使具有荧光性质的 MOFs 材料原位生长于棉纤维上,展现出对硝基爆炸物的高度选择性和敏感性以及对其快速检测性质(如图 1.8 所示)。

李睿等还采用超声和胺扩散联合的方法,以牺牲模板的策略合成了金属有机骨架纳米管。选用三乙胺(TEA)作为去质子剂合成金属有机骨架纳米棒,然后移除多余的三乙胺,以金属有机骨架纳米棒为模板产生新相,生成金属有机骨架纳米管。

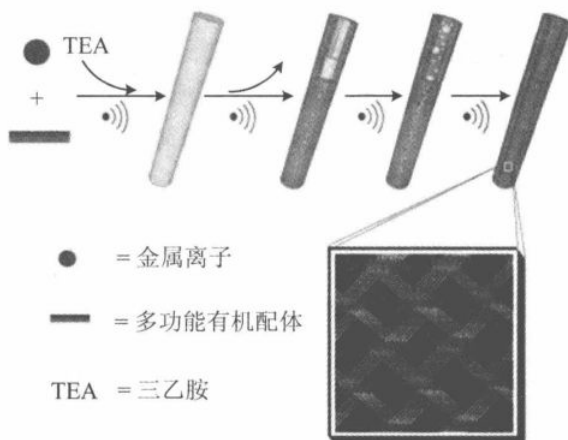


图 1.8 金属有机骨架纳米管的制备过程

1.5 微波法

近20年来,微波技术在金属有机骨架材料上的应用已经越来越广泛,微波合成的优点很多,大大降低合成时间,可以从几小时降低到几十秒内完成,降低了能量的消耗,可以控制金属有机骨架材料的性能,比如颗粒尺寸、外观形貌、相的选择性,更为重要的是,这种快速而且有选择性的加热方式可以制备出其他加热方式所不能够制备的金属有机骨架材料。

传统加热方式的热量是通过传导、对流、辐射的方式完成的,微波加热的能量是通过材料电子之间的相互作用传递的,微波合成法具有有效地调控材料尺寸和形状、加快传质和反应、反应条件温和、产率较高、纯度较高、操作方便、粒径分布窄、经济高效等优点。

介质材料通常都不同程度地吸收微波能,介质材料与微波电磁场相互耦合,会形成各种功率耗散,从而达到能量转化的目的。能量转化的方式有许多种,如离子传导、偶极子转动、界面极化、磁滞、压电现象、电致伸缩、核磁共振、铁磁共振等,其中离子传导及偶极子转动是微波加热的主要原理。微波加热是一种依靠物体吸收微波能将其转换成热能,使自身整体同时升温的加热方式而完全区别于其他常规加热方式。传统加热方式是根据热传导、对流和辐射原理,热量总是由表及里传递进行加热物料,物料中不可避免地存在温度梯度,故加热的物料不均匀,致使物料出现局部过热。

微波加热技术与传统加热方式不同,它是通过被加热体内部偶极分子高频往复运动,产生“内摩擦热”而使被加热物料温度升高,不需任何热传导过程,就能使物料内外部同时加热、同时升温,加热速度快且均匀,仅需传统加热方式的能耗的几分之一或几十分之一就可达到加热目的。从理论上分析,物质在微波场中所产生的热量大小与物质种类及其介电特性有很大关系,即微波对物质具有选择性加热的特性。

采用微波加热具有加热速度快、热量损失小、操作方便等特点,既可以缩短工艺时间、提高生产率、降低成本,又可以提高产品质量。与传统加热方式相比,微波加热具有加热均匀、速度快的特点。一般的加热方法凭借加热周围的环境,以热量的辐射或通过热空气对流的方式使物体的表面先得到加热,然后通过热传导传导至物体的内部。这种方法效率低,加热时间长。

微波加热的最大特点是,微波是在被加热物内部产生的,热源来自物体内部,加热均匀,不会造成“外焦内不熟”的夹生现象,有利于提高产品质量,同时由于“内外同时加热”大大缩短了加热时间,加热效率高,有利于提高产品产量。微波加热的惯性很小,可以实现温度升降的快速控制,有利于连续生产的自动控制。