

# 一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法

申请号 : 201511009695.0

申请日 : 2015-12-29

**申请(专利权)人** 中国科学院力学研究所

**地址** 100190 北京市海淀区北四环西路15号

**发明(设计)人** 姜恒 陈猛 冯亚菲 王育人 刘瑞霞 韩金花 刘宇

**主分类号** C01B37/00(2006.01)I

**分类号** C01B37/00(2006.01)I C01B39/00(2006.01)I B01J20/28(2006.01)I  
B01J20/22(2006.01)I B01J20/32(2006.01)I

**公开(公告)号** 105621430A

**公开(公告)日** 2016-06-01

**专利代理机构** 北京和信华成知识产权代理事务所(普通合伙) 11390

**代理人** 胡剑辉



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105621430 B

(45)授权公告日 2017.10.31

(21)申请号 201511009695.0

C01B 39/00(2006.01)

(22)申请日 2015.12.29

B01J 20/28(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 20/22(2006.01)

申请公布号 CN 105621430 A

B01J 20/32(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.01

审查员 袁超

(73)专利权人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15  
号(72)发明人 姜恒 陈猛 冯亚菲 王育人  
刘瑞霞 韩金花 刘宇(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390  
代理人 胡剑辉

(51)Int.Cl.

C01B 37/00(2006.01)

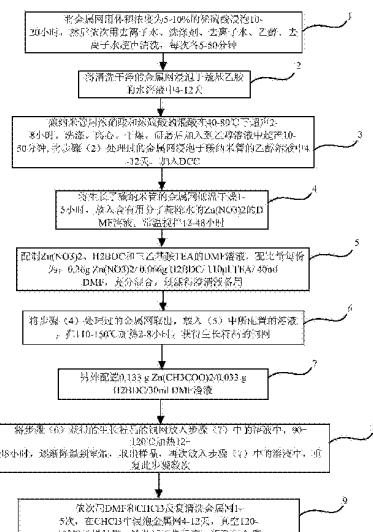
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

## (54)发明名称

一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法

## (57)摘要

本发明提供了一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法，通过自组装与表面处理技术制备新型金属有机骨架复合膜，利用自组装的方法在金属网表面接枝生长多壁碳纳米管，然后先在高的反应液浓度下利用碳管表面的形核位形核，最后再原位生长MOF-5膜，可得到具有较好的结晶度且连续致密的复合膜。本发明所制备的复合膜，在潮湿环境下具有较高的稳定性，并且具有改善氢气吸附焓的优点，具备优异水稳特性。本发明的方法并具有低成本的特点。



1. 一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将金属网用体积浓度为5-10%的稀硫酸浸泡10-20小时,然后依次用去离子水、洗涤剂、去离子水、乙醇、去离子水超声清洗,每次各5-50分钟;

(2) 将清洗干净的金属网浸泡于巯基乙胺的水溶液中4-12天;

(3) 碳纳米管用浓硝酸和浓硫酸的混酸在40-80℃下超声2-8小时,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中超声10-50分钟;

将步骤(2)处理过的金属网浸泡于碳纳米管的乙醇溶液中4-12天,加入DCC;

(4) 将生长了碳纳米管的金属网低温干燥1-5小时,放入含有用分子筛除水的Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF溶液,常温搅拌12-48小时;

(5) 配制Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>BDC和三乙基胺TEA的DMF溶液,配比量每份为:0.36g Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/0.066g H<sub>2</sub>BDC/110μl TEA/40ml DMF,充分混合,过滤得澄清液备用;

(6) 将步骤(4)处理过的金属网取出,放入(5)中所配置的溶液,在110-150℃加热2-8小时,获得生长籽晶的铜网;

(7) 另外配置0.133g Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/0.033g H<sub>2</sub>BDC/30ml DMF溶液;

(8) 将步骤(6)获得的生长籽晶的铜网放入步骤(7)中的溶液中,90-120℃加热12-48小时,逐渐降温到室温,取出样品,再次放入步骤(7)中的溶液中,

重复此步骤数次;

(9) 依次用DMF和CHC13反复清洗金属网1-5次,在CHC13中浸泡金属网4-12天,真空120-180℃干燥处理,冷却后干燥保存,得到复合膜。

2. 如权利要求1所述的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,

步骤(2)中巯基乙胺浓度为:0.3g/200ml-0.8g/200ml。

3. 如权利要求1所述的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,

步骤(3)中浓硝酸和浓硫酸的体积比为1:3。

4. 如权利要求1所述的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,

步骤(3)中碳纳米管浓度为0.05g/150ml乙醇-0.2g/150ml乙醇,DCC浓度为0.1g/150ml乙醇-0.5g/150ml乙醇。

5. 如权利要求1所述的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,

步骤(4)中溶液每份量为:0.4g Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF-1.0g Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF。

6. 如权利要求1所述的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,其特征在于,步骤(8)中重复的次数为5-9次。

## 一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于多孔材料技术领域,尤其涉及一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于金属有机骨架材料(简称MOFs)孔道的结构和性质都类似于分子筛,同时还具有传统分子筛所不具备的优点,例如,不寻常的孔穴形状、更加温和的合成条件及潜在的对孔穴大小和尺寸的可控性等特点,使其在主-客体材料组装领域具有广阔的应用前景。与MOFs粉体相比,MOFs薄膜的最大优势是在制备时通常需要依托载体材料,而这些载体材料往往可以根据实际应用而随意进行选择与剪裁。从这个观点出发,MOFs薄膜被认为是主体材料的候选,但目前相关研究还处于起步阶段。

[0003] 金属有机骨架膜可以制备为一个单晶,但是构建大单晶的困难性使其在工业应用中是不实际的。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。金属有机骨架膜的合成方法主要有:原位结晶法、LBL沉积法、二次生长法等。MOFs膜在载体上的生长以及成膜是一个十分复杂的过程,膜的结构和性能会受到载体、原料种类、原料配比和水热合成条件以及干燥过程等各种因素的影响。为了制备出高质量的金属有机骨架膜,需要了解和掌握膜的成膜机理,并深入研究合成条件对膜的质量及其性能的影响。此外,由于金属骨架膜在潮湿环境下易分解,需要改善其成膜工艺,提高耐候性。

[0004] 因此,如何合成高质量的金属有机骨架复合膜,成为本领域的技术难题,成为技术人员需要努力解决的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法,利用该方法可以制备出高结晶度、高耐候性的金属有机骨架膜。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种新型合成金属有机骨架复合膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] (1) 将金属网用体积浓度为5-10%的稀硫酸浸泡10-20小时,然后依次用去离子水、洗涤剂、去离子水、乙醇、去离子水超声清洗,每次各5-50分钟;

[0008] (2) 将清洗干净的金属网浸泡于巯基乙胺的水溶液中4-12天;

[0009] (3) 碳纳米管用浓硝酸和浓硫酸的混酸在40-80℃下超声2-8小时,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中超声10-50分钟;

[0010] 将步骤(2)处理过的金属网浸泡于碳纳米管的乙醇溶液中4-12天,加入DCC;

[0011] (4) 将生长了碳纳米管的金属网低温干燥1-5小时,放入含有用分子筛除水的Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF溶液,常温搅拌12-48小时;

[0012] (5) 配制Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>BDC和三乙基胺TEA的DMF溶液,配比量每份为:0.36g Zn

(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/0.066g H<sub>2</sub>BDC/110μl TEA/40ml DMF,充分混合,过滤得澄清液备用;

[0013] (6) 将步骤(4)处理过的金属网取出,放入(5)中所配置的溶液,在110–150℃加热2–8小时,获得生长籽晶的铜网;

[0014] (7) 另外配置0.133g Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/0.033g H<sub>2</sub>BDC/30ml DMF溶液;

[0015] (8) 将步骤(6)获得的生长籽晶的铜网放入步骤(7)中的溶液中,90–120℃加热12–48小时,逐渐降温到室温,取出样品,再次放入步骤(7)中的溶液中,

[0016] 重复此步骤数次;

[0017] (9) 依次用DMF和CHCl<sub>3</sub>反复清洗金属网1–5次,在CHCl<sub>3</sub>中浸泡金属网4–12天,真空120–180℃干燥处理,冷却后干燥保存,得到复合膜。

[0018] 优选的,步骤(2)中巯基乙胺浓度为:0.3g/200ml–0.8g/200ml。

[0019] 优选的,步骤(3)中浓硝酸和V浓硫酸的体积比为1:3。

[0020] 优选的,步骤(3)中碳纳米管浓度为0.05g/150ml乙醇–0.2g/150ml乙醇,DCC浓度为0.1g/150ml乙醇–0.5g/150ml乙醇。

[0021] 优选的,步骤(4)中溶液每份量为:0.4g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF–1.0g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF。

[0022] 优选的,步骤(8)中重复的次数为5–9次。

[0023] 本发明提供的新型合成金属有机骨架复合膜的方法,通过自组装与表面处理技术制备新型金属有机骨架复合膜,利用自组装的方法在金属网表面接枝生长多壁碳纳米管,然后先在高的反应液浓度下利用碳管表面的形核位形核,最后再原位生长MOF–5膜,可得到具有较好的结晶度且连续致密的复合膜。本发明所制备的复合膜,在潮湿环境下具有较高的稳定性,并且具有改善氢气吸附焓的优点,具备优异水稳特性。本发明的方法并具有低成本的特点。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明实施例的新型合成金属有机骨架复合膜的方法流程图。

[0025] 图2为本发明实施例的合成样品的X射线衍射X-ray diffraction XRD图。

[0026] 图3(a)–图3(d)为本发明实施例的合成样品的扫描电镜照片图。

[0027] 图4为本发明实施例的复合膜耐候性测试图。

[0028] 图5为采用本发明的方法合成的金属有机骨架复合膜的横截面扫描照片图。

## 具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 本发明的主要思想是:利用自组装技术在金属网表面接枝生长多壁碳纳米管,然后先在高的反应液浓度下利用碳管表面的形核位形核,最后再原位生长金属有机骨架复合膜,可得到具有较好的结晶度且连续致密的复合膜。

[0031] 参照图1所示,为本发明实施例的新型合成金属有机骨架复合膜的方法流程图,所

述方法包括以下步骤：

[0032] (1) 将金属网用体积浓度为5-10%的稀硫酸浸泡10-20小时,然后依次用去离子水、洗涤剂、去离子水、乙醇、去离子水超声清洗,每次各5-50分钟;

[0033] (2) 将清洗干净的金属网浸泡于巯基乙胺的水溶液中4-12天,巯基乙胺浓度为:0.3g/200ml-0.8g/200ml;

[0034] (3) 碳纳米管用浓硝酸和浓硫酸的混酸(V浓硝酸:V浓硫酸=1:3)在40-80℃下超声2-8小时,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中超声10-50分钟;

[0035] 将步骤(2)处理过的金属网浸泡于碳纳米管的乙醇溶液中4-12天,加入DCC(二环己基碳二亚胺,Dicyclohexylcarbodiimide);碳纳米管浓度为0.05g/150ml乙醇-0.2g/150ml乙醇,DCC浓度为0.1g/150ml乙醇-0.5g/150ml乙醇。

[0036] (4) 将生长了碳纳米管的金属网低温干燥1-5小时,放入含有用分子筛除水的Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF(N,N-二甲基甲酰胺,N,N-dimethylformamide)溶液,常温搅拌12-48小时(保持干燥环境),溶液每份量为:0.4g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF-1.0g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF。目的:让羧基和锌离子充分接触。

[0037] (5) 配制Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>BDC和TEA(三乙基胺,Triethylamine)的DMF溶液,配比量每份为:0.36g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/0.066g H<sub>2</sub>BDC/110μl TEA/40ml DMF,充分混合,过滤得澄清液备用;

[0038] (6) 将步骤(4)处理过的金属网从Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF溶液中取出,放入(5)中所配置的溶液,在110-150℃加热2-8小时,获得生长籽晶的铜网;目的:生长籽晶。

[0039] (7) 另外配置0.133g Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/0.033g H<sub>2</sub>BDC/30ml DMF溶液;

[0040] (8) 将步骤(6)获得的生长籽晶的铜网放入步骤(7)中的溶液中,90-120℃加热12-48小时,逐渐降温到室温,取出样品,再次放入步骤(7)中的溶液中,重复此步骤若干次,具体可以为5-9次;

[0041] (9) 依次用DMF和CHCl<sub>3</sub>反复清洗金属网1-5次,在CHCl<sub>3</sub>中浸泡金属网4-12天,真空120-180℃干燥处理。冷却后干燥保存,可得到复合膜。

[0042] 由于MOF-5粉体主要的XRD衍射峰都集中在2θ值为5-30°之间,因此为了避免因载体的XRD衍射峰强度过强而对分析所生长的MOF-5膜造成影响,我们首先提供了样品的扫描角度为5-30°的XRD谱图(见图2)。从图中可以看出,在铜网上所制备的MOF-5膜和MWCNTs/Copper net膜上制备的MOF-5膜具有相同的XRD谱,并且都与MOF-5粉体的XRD谱一致。需要指出的是,在MOF-5/MWCNTs/Copper net膜的XRD谱中,并没有检测到明显的多壁碳纳米管的衍射峰,这是因为碳纳米管在铜网表面生长的量相对较少,而MOF-5膜的信号强度压倒了碳管的信号强度的缘故。

[0043] 图3是MOF-5/MWCNTs/Copper net膜的扫描电镜照片。图3(a)是经过清洗的铜网照片,从图中可以看出,清洗后的铜网表面较光滑平整。图3(b)是铜网表面生长碳纳米管后的照片,可以看出,铜网表面均匀生长了一层类似于颗粒状的物质,经放大后可以清楚的看到铜网表面生长的物质为碳纳米管,低放大倍数下观察类似于颗粒状物质是因为碳纳米管少量团聚造成的。图3(c)是利用碳纳米管表面的形核位原位生长MOF-5晶种的照片,从图中可见,MOF-5晶种均匀的生长在MWCNTs/Copper net膜上。图3(d)所示,在MWCNTs/Copper net膜上已生长成了连续致密的MOF膜,经放大后可以清晰的看到该MOF膜是由无数个具有立方

体形貌的MOF-5晶体组成的。

[0044] 图4所示是MOF-5/Copper net膜和MOF-5/MWCNTs/Copper net膜分别放置于空气湿度20%的环境中0.5小时和3天的XRD谱图。从图中可以看出,在放置0.5小时后,MOF-5/Copper net膜和MOF-5/MWCNTs/Copper net膜都保持着较好的结晶度,并且没有任何预示MOF-5膜结构分解的峰产生。在持续放置三天后,MOF-5/Copper net膜的XRD谱较放置0.5小时的XRD谱发生了明显的变化,膜的结晶度变差,位于 $2\theta$ 值为6.8°的衍射峰有消失的迹象。而MOF-5/MWCNTs/Copper net膜放置三天后的XRD谱和放置0.5小时的XRD谱相比,没有明显变化。这些结果表明,在铜网和MOF-5膜之间生长一层碳纳米管层,可以有效的改善MOF-5/Copper net膜在空气中的稳定性。

[0045] 图5为采用本发明的方法合成的金属有机骨架复合膜的横截面扫描照片图。可以看出,整个膜的厚度在30–50μm左右。

[0046] 下面举个具体应用中的实例对本发明技术方案进行示例性说明:在本应用实例中,采用以下具体的处理方法:

[0047] (1) 铜网处理:先将铜网用体积浓度为5%的稀硫酸浸泡12小时,然后分别用去离子水、洗涤剂、去离子水、乙醇、去离子水超声清洗,每次各10分钟。铜网直径4cm。

[0048] (2) 将清洗干净的铜网浸泡于巯基乙胺的水溶液中7天,巯基乙胺浓度为:0.4g/200ml。

[0049] (3) 碳纳米管用混酸(V浓硝酸:V浓硫酸=1:3)在60℃下超声4小时,洗涤、离心、干燥、研磨后加入到乙醇溶液中超声30分钟。将巯基乙胺修饰过的铜网浸泡于碳纳米管的乙醇溶液中7天,加入DCC。碳纳米管浓度为0.1g/150ml乙醇,DCC为0.3g/150ml乙醇。

[0050] (4) 将生长了碳纳米管的铜网低温干燥2小时,放入含有用分子筛除水的Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF溶液,常温搅拌24小时(保持干燥环境),溶液每份量为:0.72g Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/30ml DMF。目的:让羧基和锌离子充分接触。

[0051] (5) 配制Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>BDC和TEA的DMF溶液,配比量每份为:0.36g Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/0.066g H<sub>2</sub>BDC/110μl TEA/40ml DMF,充分混合,过滤得澄清液备用。

[0052] (6) 将铜网从Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的DMF溶液中取出,放入(5)中所配置的溶液,在130℃加热4小时。目的:生长籽晶。

[0053] (7) 另外配置0.133g Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/0.033g H<sub>2</sub>BDC/30ml DMF溶液。

[0054] (8) 将生长籽晶的铜网放入(7)中的溶液中,105℃加热24小时,逐渐降温到室温,取出样品。重复此过程若干次。

[0055] (9) 用DMF和CHCl<sub>3</sub>反复清洗铜网2次,在CHCl<sub>3</sub>中浸泡铜网7天,真空155℃干燥处理。冷却后干燥保存,准备测试。

[0056] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

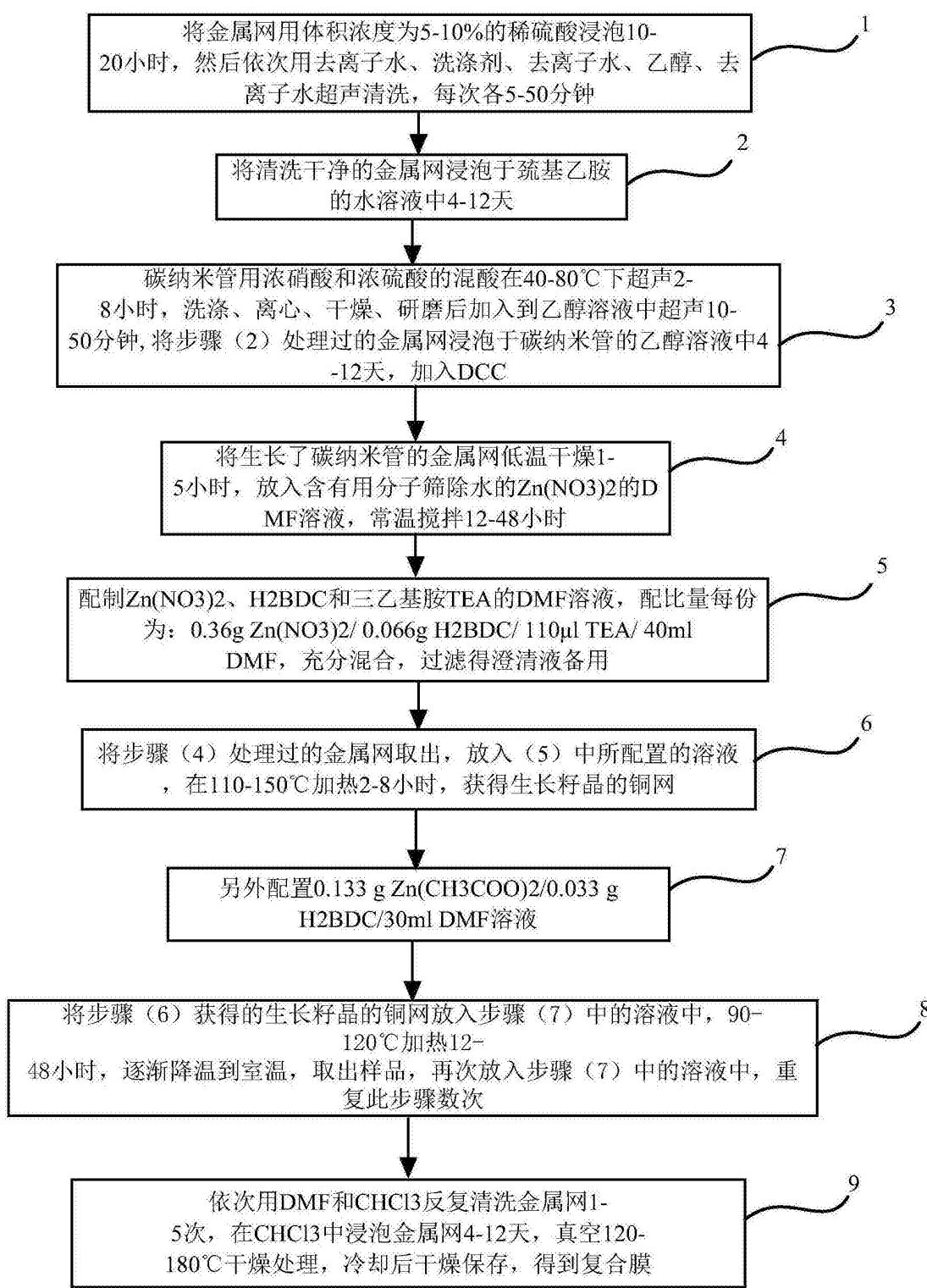


图1

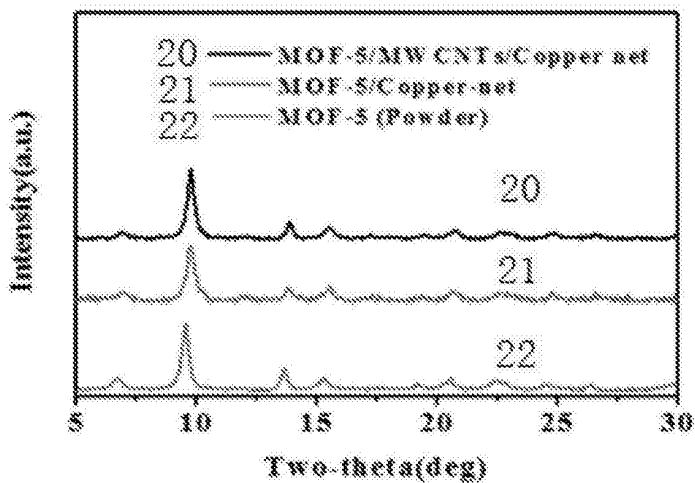


图2

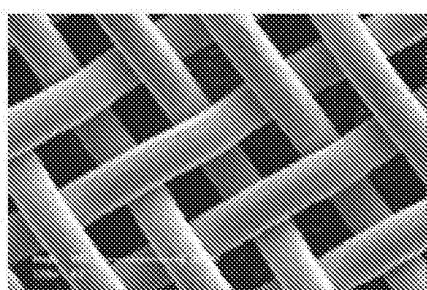


图3 (a)

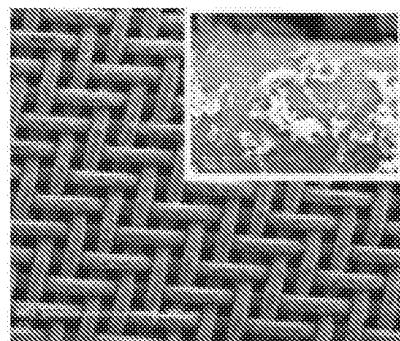


图3 (b)

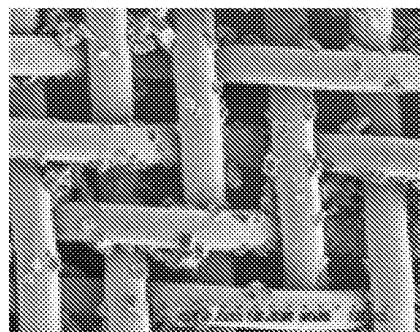


图3 (c)

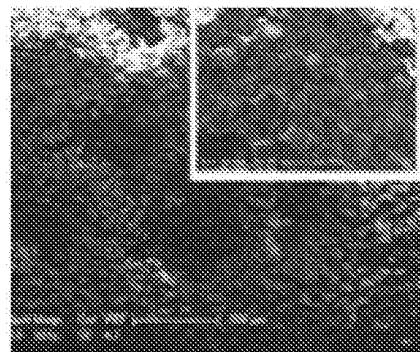


图3 (d)

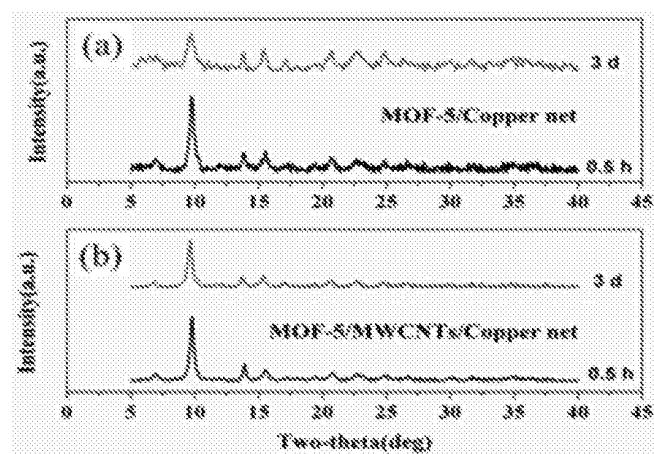


图4

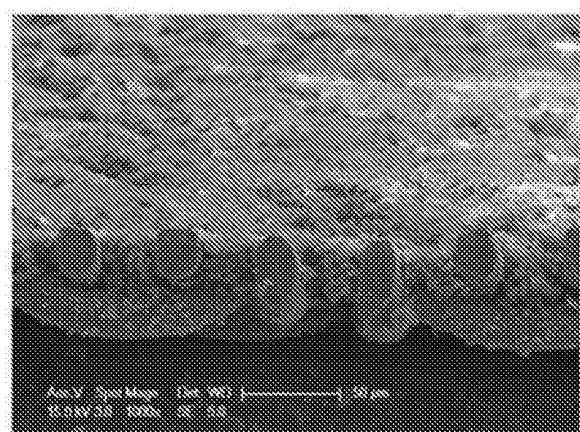


图5