

文章编号:1673-9981(2021)04-0414-09

水热合成制备 MIL-101 及其改性应用现状

泮甜甜¹,王永强^{1,2*},刘芳^{1,2},赵朝成¹,郑秋雨¹

1. 中国石油大学(华东)化学工程学院,山东 青岛 266580;2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室,山东 青岛 266580



摘要: MIL-101是一种典型的MOFs材料,具有比表面积大、孔道结构丰富等物化特性,在气体吸附分离、催化、气体储存及药物运输等方面有巨大的应用前景。然而,MIL-101也存在纯化过程复杂、化学活性中心单一、Lewis酸性较弱等缺点,极大地阻碍了其批量生产与实际应用,因此高效制备MIL-101成为当前的研究热点。以MIL-101的结构特征为出发点,综述了纯化方式、矿化剂、反应物配比及晶化条件等因素对水热法制备MIL-101的影响。并从负载活性组分、原位合成和掺杂等方面,对其改性修饰的方法进行总结,表明可根据原料分子及吸附产物进行结构设计调控,以实现特定结构及功能。针对目前MIL-101材料在制备合成方面存在的制备成本高、循环利用率低等不足的现状,提出引入活性基团制备功能型复合材料等建议,以期研究出高效的制备方法与普适的新型材料。

关键词: MOFs;MIL-101;水热合成;改性;复合材料

中图分类号: TQ424.29

文献标识码: A

引文格式:泮甜甜,王永强,刘芳,等.水热合成制备MIL-101及其改性应用现状[J].材料研究与应用,2021,15(4):414-422.
PAN Tiantian, WANG Yongqiang, LIU Fang, et al. Preparation of MIL-101 by hydrothermal synthesis and its modified application[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4): 414-422.

金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)是无机金属离子和有机配体借助配位键相连而成的多孔晶体材料^[1]。自MOFs材料面世以来,相继有不同材料生成,其中最经典的是MIL-101^[2]。MIL-101与传统的吸附材料相比具有以下特点:(1)桥连有机配体较长,具有高比表面积和大孔径的三维通道;(2)结构可塑性强,可按需求设计独特的孔道和表面结构;(3)配位键具有可逆性,可通过化学修饰改变、提升MIL-101框架的结构与功能^[3-7]。以上特点赋予MIL-101诸多重要性,使其在吸附分离^[8]、催化^[9]、电容器^[10]、气体储

存^[11]等领域中展现出独特的优越性。但是,MIL-101也存在一些缺点,例如材料纯化过程复杂、制备效率低、化学活性中心单一及Lewis酸性较弱^[12-15]等。因此,MIL-101的制备优化与结构性能的提升至关重要且势在必行。

综述了MIL-101的结构特点及制备方法,着重阐述纯化方式、矿化剂、反应物配比、晶化条件等关键因素对水热法合成MIL-101的影响程度,并进一步总结MIL-101结构改良、性能提升、修饰改性的方法。分析了MIL-101合成过程中所存在的问题,并提出高效合成MIL-101的研究建议,同时展望其

收稿日期:2021-07-14

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2019EE112);山东省重点研发计划(2020CXGC011201)

作者简介:泮甜甜(1996-),女,山东青岛人,硕士,主要研究方向为环境友好新材料的制备及应用

通讯作者:王永强,中国石油大学(华东),博士,副教授,主要研究方向为环境材料及环境污染控制技术。

作为新型纳米材料在未来实际应用中的发展方向。

1 MIL-101 材料及制备方法

M(III)-对苯二甲酸/对苯二甲酸酯衍生物(M=Cr, Fe, Al, V, Mn, In)是 MOFs 材料中一个性能优异的子类,其中最著名的是由法国凡尔赛大学 Ferey 教授课题组^[16]设计合成的 MIL-101,其分子式为 $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{O}[(\text{O}_2\text{C})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 25$),结构如图 1 所示。从图 1 可见,三核二级构筑

基元 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ 与对苯二甲酸(H_2BDC)的羧基相连形成微孔四面体笼结构,四面体笼再共用顶点连接形成具有 MTN 分子筛的拓扑网络结构^[17]。MIL-101 的比表面积大多在 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,且存在有效内径约为 2.9 nm 、窗口直径约为 1.2 nm 的五边形空穴及有效内径约为 3.4 nm 、窗口直径约为 1.4 nm 的六边形空穴^[18]。这些结构特征赋予了 MIL-101 独特的优越性,使其成为极具潜力的 MOFs 材料之一。

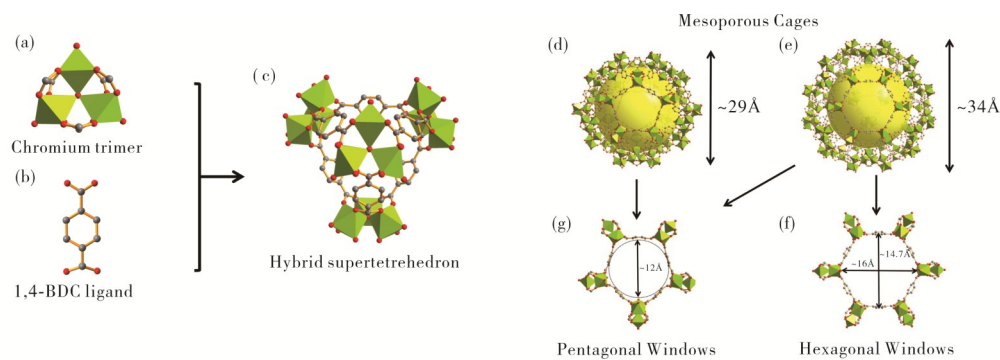


图 1 MIL-101 的合成及结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis and structure of MIL-101

MIL-101 的主要制备方法列于表 1^[19]。由表 1 可知,水热法是最简便的实验室制备方法。水热法指在一定温度和压力下,反应物在耐高压金属容器(反应釜)内混合反应生成产物的方法,其合成原理如图 2 所示。由于水热法反应产物中会掺杂未反应

完全的对苯二甲酸,从而导致产物不纯,使其收率仅有 50% 左右^[20]。因此,分离产物中掺杂的对苯二甲酸与提高反应转换率逐渐成为近些年关注的重点^[21]。

表 1 MIL-101 的制备方法

Table 1 Preparation method of MIL-101

制备方法	优点	缺点
水热法	反应时间较短、晶体生长完美、设备简单、节省能量	纯化过程复杂、产率不高
扩散法	产物杂质少,晶体质量高	反应时间过长
微波法	反应时间短、能量利用率高、合成产物的形貌尺寸可控	收率低、成本高、不稳定
干胶转化法	产物收率高、纯化过程简单、不使用化学溶剂	反应时间长
超声法	简单快捷、反应时间短	机械耗能高、不稳定
搅拌法	反应时间短,单次合成量多	工艺不成熟、产物杂质较多

2 水热合成 MIL-101 的影响因素

MOFs 晶体材料的制备对反应体系所处环境有

严格要求,反应环境的微小改变可影响配体配位能力及骨架结构合成,而纯化方式、矿化剂、反应物配比及晶化条件是影响 MIL-101 制备的关键所在。

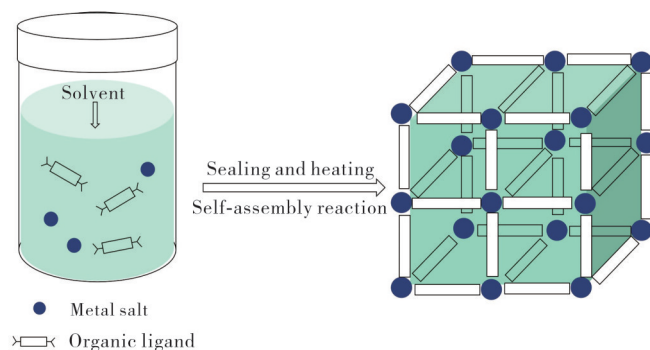


图2 水热法合成原理

Fig. 2 Principle of hydrothermal synthesis

2.1 纯化方式

从化学和物理特性及吸附分离等应用而言,纯化杂质是指溶解和分离,分离材料和杂质两种固体,使一种能溶于某溶剂而另一种则不溶. 对苯二甲酸杂质存在于 MIL-101 的孔道中及表面,其占据活性位点,堵塞分子孔道,影响材料的吸附性能,需借助热溶剂纯化去除,以合成高的孔隙率和表面积 of 纯结晶材料^[22]. 自从发现微孔 MIL-101 以来,研究人员已尝试合成用于吸附领域中的 MIL-101,但是很难获得具有 BET 大于 $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的结晶 MIL-101.

纯化方式主要包括加热回流、磁力搅拌、加热震荡烘干及反应釜二次反应等方法. 纯化所添加的热溶剂主要分为两类:一是强极性有机溶剂,如二甲基甲酰胺(DMF)或乙醇等,其可对材料孔道中残留的

有机杂质有较强选择吸附性,在 60°C 反应条件下客体分子可有效从孔道中脱附;二是氯化铵等盐类,在离子交换作用下,氯化铵的阴离子与对苯二甲酸进行交换配位反应形成易溶于水的对苯二甲酸铵,进而使杂质离子从材料中去除. 所选择的热溶剂不仅需清洗干净材料中的杂质,还不可影响材料的晶相、破坏其结构. 研究表明^[3,23-26]:在纯化过程中,多种溶剂的协同作用可有效地提高对苯二甲酸的去除率;热溶剂及纯化过程的差异,都会对材料的物理结构造成影响;相同条件下甲醇的纯化效果优于乙醇,这是因为甲醇的沸点低于乙醇,其更容易在后续真空干燥过程中从材料的孔道中挥发去除,从而不影响材料的孔道结构. 综上所述,探究 MIL-101 的最佳纯化步骤是一个值得研究者们关注的新问题.

表2 不同纯化方式合成 MIL-101 的孔结构性能参数

Table 2 Pore structure performance parameters of MIL-101 synthesized by different purification methods

溶剂	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
乙醇、二甲基甲酰胺、去离子水、甲醇、氟化铵	2132	1.18	[23]
去离子水、乙醇、氯仿	3367	2.35	[24]
甲醇、二甲基甲酰胺	3559	1.658	[3]
乙醇、二甲基甲酰胺	2804	1.92	[25]
热乙醇、二甲基甲酰胺	3368	1.65	[26]

2.2 矿化剂

矿化剂是指能促进反应进行或控制化合物合成状态的物质,常用的矿化剂分为酸性矿化剂和碱性矿化剂,前者主要以氢氟酸为主,后者主要是四甲基氢氧化铵及咪唑类衍生物. 矿化剂可提高微孔材料

的结晶度,且有助于 MIL-101 形成高结晶相^[27].

2.2.1 酸性矿化剂

合成的 MIL-101 大多以氢氟酸为矿化剂,氟化物的矿化作用可增加对苯二甲酸的溶解度. F 在羧酸的合成中参与铬三聚体的末端键合,且部分替代了 MIL-101 中与铬连接的末端水分子,从而促进

MIL-101 的有效核形成。适宜浓度的苯甲酸、乙酸等羧酸盐矿化剂,也可有效控制 MIL-101 的尺寸和形态^[28]。Yang 等人^[25]发现:在苯甲酸浓度较低的情况下,可以获得平均粒径约为 100 nm 及 $S_{\text{BET}}=3467 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 MIL-101 纳米晶体;而在较高浓度下,会形成微粒化的 MIL-88B 产品,这是由于孔中残留的苯甲酸酯/苯甲酸使其产生了新的晶相。

综上所述,酸性矿化剂浓度的增加可导致晶体平均尺寸的减小,但浓度过高则使颗粒物团聚而破坏晶体结构或生成其他新晶相。

2.2.2 碱性矿化剂

陈恒等人^[29]利用 2-甲基咪唑(2MIm)、4-甲基咪唑(4MIm)和 2-乙基-4-甲基咪唑(EMIm)等碱性矿化剂,在 180 °C 条件下合成结构规则的八面体 MIL-101。研究发现,咪唑类矿化剂既可降低反应晶化温度,又可增加配体溶解度。郭金涛等人^[30]以醋酸钠作为矿化剂,设计合成稳定性高、孔道规整的 MIL-101。新合成的材料具有更小的纳米孔径,这是由于醋酸钠溶液里的醋酸根离子可直接与铬离子进行反应,促进铬三聚体的形成。Yang 等人^[31]首次利用四甲基氢氧化铵合成高纯度 MIL-101,其储氢能力较之前的报道提高了 12.5%,四甲基氢氧化铵对对苯二甲酸有去质子作用,二者比例的不同可影响晶体的尺寸分布范围。低浓度碱性矿化物不足以将对苯二甲酸转化为 MIL-101,而浓度过高则导致 MIL-101 过度溶解为无定形固体。研究结果表明^[29-31],碱性矿化剂所合成的材料比表面积大、纯度高,可有效避免繁琐的后续纯化处理过程。值得注意的是,虽然碱性矿化剂对对苯二甲酸的包容度很大,但是在碱性环境下并不利于铬三聚体的形成,故碱性矿化剂添加量要严格控制。

2.3 反应物配比

金属离子和有机配体的比例影响 MIL-101 的粒径及结晶度。当金属离子的比例超过有机配体的化学计量比,配体以多齿型配位,生成的 MIL-101 结构较稳定,易发生吸附;反之,则配体大多以单齿型配位,形成的晶体骨架不稳定、易破损。因此,最佳的金属离子与有机配体的比例范围为 $n_{\text{金属离子}}:n_{\text{有机配体}}=1:10\sim10:1$ 。Shafiei 等人^[23]采用新的 $n_{\text{金属离子}}:n_{\text{有机配体}}=2:1$ (原 $n_{\text{金属离子}}:n_{\text{有机配体}}=1:1$) 合成的 M-MIL-101 结构更为稳定,对汽油、苯、甲苯、二甲苯等 VOCs 的吸附性能与效率分别提升了 1.9~

表 3 不同碱性矿化剂合成 MIL-101 的孔结构性能参数
Table 3 Pore structure performance parameters of MIL-101 synthesized with different alkaline mineralizers

矿化剂	比表面积 / $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容 / $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
—	1679	0.8	[29]
2MIm	1994	0.98	[29]
4MIm	2316	1.2	[29]
EMIm	2230	1.25	[29]
TMAOH	3197	1.73	[30]
CH_3COONa	3790	1.76	[31]

2.5 倍与 2.5%,再生时间与反应温度均降低了 30% 左右,表明在 M-MIL-101 合成反应中金属离子相对于有机配体占主导地位,配体为多齿型配位,故其吸附能力有所提升。

2.4 晶化条件

晶化条件主要包括溶液添加量、溶液 pH、晶化时间和晶化温度。KHAN 等人^[32]研究发现:MIL-101 的粒径随溶剂含量及 pH 的增加而减小,但 pH 过高会使铬离子有沉淀倾向,不利于晶化反应;晶化温度影响无机铬簇的结晶及缩合速率,其过高不利于金属盐的溶解且破坏骨架结构,反之则金属离子和配体无法反应生成铬三聚体;通常在溶液 $\text{pH}<2$ 及温度 200~220 °C 条件下对 MIL-101 形成有利,表明材料合成的温度范围相对狭窄。前驱体溶剂中的晶化时间对 MIL-101 的形成也十分重要。例如,Ren 等人^[33]采用甲酸为矿化剂合成 MIL-101,在反应 2 h 内未获得任何产物,在反应 4 h 后才开始出现晶体,在 8 h 时获得了最佳的 Cr-MOF。这是由于随诱导时间的增加,溶液中对苯二甲酸的浓度逐渐增大,达到 MIL-101 的成核要求。

显然,在合成 MIL-101 时,具体得到哪一种结构参数取决于合成方法和合成条件。在材料组装和结晶过程中,可以改变的参数非常多,每一种都可能影响最终的结果。纯化的主要目的是提高材料纯度、增加比表面积,而决定 MIL-101 物理结构特性的三要素是反应物、晶化温度、晶化时间,三者之间相互作用相互影响,目前对于反应条件参数的相关研究较为零散。一般而言,改变反应物的浓度,而适宜的晶化温度和时间也会发生相应地改变,且高温

和长时间有利于得到热力学产物,低温和短时间有利于得到动力学产物. MIL-101属于动力学产物,但高温和长时间有利于结晶. 由于材料的合成过程较为复杂,合成条件不能完全控制,因此较难形成均匀的孔径. 但是只要确定了合适的反应条件,就会获得高产率、低能耗的制备方法.

3 MIL-101的改性方法

MIL-101的可塑性及稳定性强,便于通过负载活性组分、原位合成、修饰改性及掺杂等^[34]方法提升性能,以适应不同的应用领域.

3.1 负载活性组分

MIL-101的特殊结构可将活性分子负载在材料表面或孔笼中,金属活性位点通过非共价键负载,其负载活性组分包括金属纳米粒子、金属氧化物、多金属氧酸盐以及功能材料等.

Zhao 等人^[35]制备了高的氢气储存量的 Pd/MIL-101 复合材料,孔道中所负载的 Pd 可降低 MIL-101 的吸氢焓,提高了氢气的储存效率. Zhou 等人^[36]制备了新型双金属 MIL-101(Cr, Mg), 与负载单一金属材料相比,双金属的协同作用可提高其对 CO₂/N₂ 吸附选择性. Chang 等人^[37]合成的 TiO@MIL-101 复合材料对甲基橙有较好的去除效果,在特定条件下去除效率可短时间内达到 99%,这是由于复合材料的表面的活性位点增加,提高了吸附性能. Taheri 等人^[38]制备的空心磁性 TiO₂-HPA@Fe₃O₄/EN-MIL-101 多相催化剂,同时具有绿色环保、循环利用、高产率以及高回收率等优点. Lu 等人^[39]首次报道了 Weakley 型 MIL-101, LaW₁₀ 客体分子均匀分散在 MIL-101 纳米笼中的新型主体-客体复合物,这种复合材料结合了多金属氧酸盐和 MIL-101 的优点,具有出色的循环利用性和稳定性. S. Pourebrahimi 等人^[40]将石墨烯掺杂在 MIL-101 中,当掺杂量为 10% 时 CO₂ 的吸附量提高了 43%. Mirzaei^[41]通过超声波分散法合成 ZSM-5/NiO/MIL-101 新型声催化剂,通过阳极化反应对亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙三种有机染料有明显的降解效果.

通过简单的负载修饰,可形成新的配位不饱和位点,能够使多种气体分子及多种具有配位能力的有机小分子发生或强或弱的配位作用,从而具有更

强的吸附亲和力. 并且由于应用领域的不同,可以有针对性的选择活性组分,在充分利用 MOF 材料高比表面积优良特性的基础上,通过负载提高活性点,加快反应速度.

3.2 原位掺杂

原位掺杂是指在材料制备前将有特殊功能的基团修饰在有机配体上的改性反应,包括氨基功能化改性和磺酸功能化改性.

3.2.1 氨基功能化改性

氨基功能化改性是指将氨基基团修饰性的引入活性中心,这种方法所合成的 MIL-101 材料同时具备了传统 MOFs 材料和氨基功能团的双重优点. Metuala 等人^[42]通过引入 PEI 所合成的 MIL-101 对 CO₂ 的吸附量为原来的 4.7 倍,这是由于 -NH₂ 和 CO₂ 基团之间发生化学相互作用而形成了氨基甲酸酯,从而增加了 CO₂ 的吸附量. 此外,在潮湿环境下,碳酸氢铵的形成使 CO₂ 的吸附量增加到 4.4 mmol/g,更加印证了在每个吸附-解析循环中此复合材料具有良好的稳定性.

MIL-101 的稳定性非常好,且每个金属离子有一个封端配体,利用配位性强的氨基进行取代,合成悬挂氨基的 MIL-101 具有更强的 CO₂ 吸附能力,可显著提高对 CO₂ 的选择性吸附、捕获能力.

3.2.2 磺酸功能化改性

MIL-101 的金属离子是酸性较弱的路易斯酸性基团,磺酸基团是一种强酸性基团,两者结合后可生成催化活性高、选择性高的催化剂. Chang 等人^[43]将 Ag⁺ 通过离子交换固定在酸性 MIL-101-SO₃H 载体上合成 MIL-101-SO₃Ag, 并指出将开放的配位金属位点协调固定在孔表面可以使 MIL-101 通过 p 络合牢固地结合烯烃,可提高材料对 C₂H₄ 的吸附力与选择性.

适度的磺酸功能化使材料与含氮化合物间的相互作用增强,提高对含氮化合物的吸附容量,有利于对碱性氮化物的吸附.

3.3 后修饰改性

MIL-101 中的铬金属活性中心既可以与有机配体进行配位,还可与水分子进行结合,在 150 °C 真空加热条件下铬三聚体上的两个水分子可被脱去,生成两个不饱和金属位点(CUSs)(图 3),这些金属不饱和位点与手性基团进行配位连接,即为后修饰改

性. 形成的 CUSs 位点可诱导气体产生偶极矩, 偶极矩是由于外界电场使分子极化而产生的, 可使材

料与污染气体间出现诱导力, 形成诱导效应, 进而提高气体的吸附和储存量^[44-45].

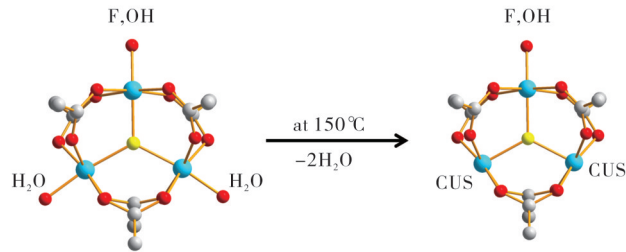


图 3 MIL-101 的 CUS 位点形成机理

Fig. 3 CUS site formation mechanism of MIL-101

Zhu 等人^[46]将 MIL-101 骨架接枝 1,4-萘二甲酸, 合成了有效防潮的新型 MIL-Z1 吸附剂. 虽然 MIL-Z1 与 MIL-101 有相似的晶体结构与形态, 但其具有卓越的比表面积及本身的强疏水性, 这更有利于对低浓度苯系物的竞争吸附性.

MIL-101 研究的目标是实际应用, 因此通过结构设计、结构调控, 实现优异性能是重中之重. 作为分子基材料, MIL-101 相当程度上显示出优异的设计性, 可通过原料分子的设计来实现特定的结构, 乃至特定的功能^[47-48]. 结合材料与目标污染物之间的作用力、作用机理等多方面因素^[49-50], 对材料的结构可加以修饰改性, 设计出对目标污染物具有特定选择性的材料, 以拓宽 MIL-101 在各个领域中的应用.

4 结 语

近些年, MIL-101 的配位基团日趋多样化, 其制备与改性也逐渐成为研究热点. 通过对不同反应环境和改性条件下对 MIL-101 制备影响的研究, 提出可行性意见. 虽然 MIL-101 的应用前景较为明朗, 但基于制备成本、合成条件、普适性等受制因素, 提出如下建议:

(1) 降低制备成本, 提高 MIL-101 产率. 目前 MIL-101 具有合成机理单一、材料合成纯化方法繁琐及所需溶剂成本高等缺点, 需从材料合成机理入手探索, 平衡反应过程中各个影响因素的叠加效果, 调控介孔结构及含量. 例如: 对材料进行合理的扩散调节系统设计, 通过改变晶化温度来调节材料孔径尺寸, 从而调节气体吸附量; 亦或, 对材料进行“微

调”, 使其保证结构稳定的同时, 进行有效扩展其孔径的二次处理. MIL-101 材料的简化方式还需要通过大量实验进行探究, 才能实现从理论探究到生产应用的跃迁.

(2) 制备功能型复合 MIL-101. MIL-101 可作为优异的前驱体和模板与各类材料进行结合, 增加材料的活位点, 合成具有特定性质的功能化多孔材料. 还可根据不同目标污染物, 引入特定的基团, 创造新的功能位点“缺陷”, 暴露活性位点, 提高材料吸附性能. MIL-101 与催化剂等材料复合后, 具备吸附与催化双重功能, 使其具有优良的应用性能.

(3) 发展 MIL-101 再生回收技术. 目前对于 MIL-101 材料重复利用方面的研究较少, 在实际工业应用中废气中的大量水蒸汽会破坏 MIL-101 的骨架结构, 使其比表面积和孔径骤减, 极大降低了 MIL-101 循环利用率, 须在未来研究中加以重视. 通过引入疏水基团以制备具有结构可调、骨架稳定的疏水性 MIL-101, 以提高材料对污染物的吸附容量. 由于回收处理、再生利用等方面受限, 使 MIL-101 无法大规模应用于环境污染, 因此必须提高材料的水热稳定性及抗水蒸汽吸附能力, 以再生与循环利用作为长期追求坚持的目标.

参 考 文 献:

- [1] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341: 974-986.
- [2] KE F, LUO G, CHEN P R, et al. Porous metal-organic frameworks adsorbents as a potential platform for defluorination of water [J]. *Journal of Porous Materials*,

- 2016,23(4):1065-1073.
- [3] DIERCKS C S, LIU Y, CORDOVA K E, et al. The role of reticular chemistry in the design of CO₂ reduction catalysts[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(4):301-307.
- [4] ZHANG A S, HUI L S, AHMAD A, et al. Coordinate covalent grafted ILs-modified MIL-101/PEBA membrane for pervaporation: Adsorption simulation and separation characteristic [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 619:118807.
- [5] WANG C C, WANG X, LIU W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: A state-of-the-art review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 391:123601.
- [6] 张攀, 周奎, SOMBOON H, 等. 金属氧化物@金属有机骨架复合材料研究进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(4):369-380.
- [7] MÍNGUEZ ESPALLARGAS G, CORONADO E. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(2):533-557.
- [8] WANG Y X, PEH S B, ZHAO D. Alternatives to cryogenic distillation: Advanced porous materials in adsorptive light olefin/paraffin separations [J]. *Small*, 2019, 15(25):1900058-1900095.
- [9] ROGGE SMJ, BAVYKINA A, HAJEK J, et al. Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts [J]. *Chemical Society reviews*, 2017, 46(11):3134-3184.
- [10] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2):220-224.
- [11] FLAIG R W, POPP T M O, FRACAROLI A M, et al. The chemistry of CO₂ capture in an amine-functionalized metal-organic framework under dry and humid condition [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2017, 139(35):12125-12128.
- [12] TAN S C, ZULKIFLI F I B, LEE H K. Solvent-loaded metal-organic framework of type MIL-101(Cr)-NH₂ for the dispersive solid-phase extraction and UHPLC-MS/MS analysis of herbicides from paddy field waters [J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(2):30-37.
- [13] QIU T J, GAO S, LIANG Z B, et al. Pristine hollow metal-organic frameworks: Design, synthesis and application [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 93(15):6239-6245.
- [14] LIN R B, XIANG S C, ZHOU W, et al. Microporous metal-organic framework materials for gas separation [J]. *Chem*, 2020, 6(2):337-363.
- [15] BURTCH N C, HEINEN J, BENNETT T D, et al. Mechanical properties in metal-organic frameworks: Emerging opportunities and challenges for device functionality and technological applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37):1704124-1704141.
- [16] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIKS C, SERRE C, et al. A Chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *American Association for the Advancement of Science*, 2005, 309:2040-2042.
- [17] ZANG X H, ZHANG G J, CHANG Q Y, et al. Metal organic framework MIL-101 coated fiber for headspace solid phase microextraction of volatile aromatic compounds [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(3):918-923.
- [18] SHADMEHR J, SEDAGHATI F, ZEINALI S. Efficient elimination of propiconazole fungicide from aqueous environments by nanoporous MIL-101(Cr): Process optimization and assessment [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021(1):1-18.
- [19] 李孟, 李炜, 张帅, 等. MOF 及其复合材料吸附去除 VOCs 应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(1):415-426.
- [20] ZHAO T, JEREMIAS F, BOLDOG I, et al. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr) [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(38):16791-16801.
- [21] VELLINGIRI K, KUMAR P, KIM K H. Coordination polymers: Challenges and future scenarios for capture and degradation of volatile organic compounds [J]. *Nano Research*, 2016, 9(11):3181-3208.
- [22] 李玉霞, 李帅帅, 刘晓勤, 等. 双溶剂法制备 CuCl@MIL-101(Cr) 配位型吸附剂及其脱硫性能 [J]. *无机化学学报*, 2021, 37(2):259-266.
- [23] SHAFIEI M, ALIVAND M S, RASHIDI A, et al. Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101(Cr) for VOCs removal at ambient conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341:164-174.
- [24] WANG D F, WU G P, ZHAO Y F, et al. Study on the copper (II) -doped MIL-101 (Cr) and its performance in VOCs adsorption [J]. *Environmental*

- Science and Pollution Research, 2018, 25(28): 28109-28119.
- [25] YANG L, ZHAO T, BOLDOG I, et al. Benzoic acid as a selector-modulator in the synthesis of MIL-88B (Cr) and nano-MIL-101(Cr)[J]. Dalton transactions: An international journal of inorganic chemistry, 2019, 48(3): 989-996.
- [26] WANG J X, MUHAMMAD Y, GAO Z, et al. Implanting polyethylene glycol into MIL-101 (Cr) as hydrophobic barrier for enhancing toluene adsorption under highly humid environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126562-126574.
- [27] HE T, XU X, NI B, et al. Fast and scalable synthesis of uniform zirconium, hafnium based metal-organic framework nanocrystals[J]. Nanoscale, 2017, 48(9): 19209-19215.
- [28] 赵田,朱和鑫,董茗,等. 铬-对苯二甲酸 MOF 的框架异构: MIL-88B(Cr)和 MIL-101(Cr)[J]. 无机化学学报, 2021, 37(1): 103-109.
- [29] 陈恒,陈绍云,苑兴洲,等. 咪唑衍生物辅助合成金属有机骨架 MIL-101 及 CO₂ 吸附性能[J]. 化工进展, 2014(7): 1808-1815.
- [30] 郭金涛,陈勇,荆钰,等. 以醋酸盐为矿化剂合成金属有机骨架 MIL-101[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(4): 668-672.
- [31] YANG J F, ZHAO Q, LI J P, et al. Synthesis of metal-organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr (NO₃)₃-H₂BDC-H₂O and its hydrogen-storage behavior [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 130(1-3): 174-179.
- [32] KHAN N A, KANG I J, SEOK H Y, et al. Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 1152-1157.
- [33] REN J W, MUSYOKA N M, LANGMI H W, et al. Modulated synthesis of chromium-based metal-organic framework (MIL-101) with enhanced hydrogen uptake [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(23): 12018-12023.
- [34] 李莹,孙晓英,胡绪尧,等. 多级孔 MOFs 材料的制备及吸附应用研究[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 33-36.
- [35] ZHAO Y L, LIU F, TAN J H, et al. Preparation and hydrogen storage of Pd/MIL-101 nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 186-192.
- [36] HOU Z Y, MEI L, MA C, et al. A novel bimetallic MIL-101 (Cr, Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 147: 109-117.
- [37] CHANG N, ZHANG H, SHI M S, et al. Metal-organic framework templated synthesis of TiO₂@MIL-101 core-shell architectures for high-efficiency adsorption and photocatalysis [J]. Materials Letters, 2017, 200: 55-58.
- [38] TAHERI M, MOHEBAT R. A magnetically separable TiO₂-H₃PW₁₂O₄₀@Fe₃O₄/EN as magnetic core-shell nanoparticles on metal-organic framework MIL-101 (Cr) [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021(1): 1-12.
- [39] LU Y K, YUE C L, LIU B X, et al. The encapsulation of POM clusters into MIL-101 (Cr) at molecular level: LaW₁₀O₃₆@MIL-101 (Cr), an efficient catalyst for oxidative desulfurization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 311: 110694-110705.
- [40] POUREBRAHIMI S, KAZEMEINI M, VAFAJOO L. Embedding graphene nanoplates into MIL-101 (Cr) pores: Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption studies [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 3895-3904.
- [41] MIRZAEI D, ZABARDASTI A, SADEGHI M, et al. Synthesis of the novel ZSM-5/NiO/MIL-101 (Cr) zeolite catalyst nanocomposite and its performance for the sonodegradation of organic dyes in aqueous solutions [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31: 960-977.
- [42] MUTYALA S, JONNALAGADDA M, HARISEKHAR, et al. CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101 (Cr) [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 143: 241-248.
- [43] CHANG G G, HUANG M H, SU Y, et al. Immobilization of Ag (I) into a metal-organic framework with-SO₃H sites for highly selective olefin-paraffin separation at room temperature [J]. Chemical Communications, 2015, 51(14): 2859-2862.
- [44] 于航,王茜子,朱绪娅,等. 金属有机骨架材料 MIL-101 及其改性材料去除环境污染物的研究进展 [J]. 应用化学, 2019, 36(11): 1221-1236.
- [45] HUANG Y K, HONG D, CHANG J, et al. Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101 [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 358(2): 249-253.
- [46] ZHU M P, HU P, TONG Z F, et al. Enhanced hydrophobic MIL (Cr) metal-organic framework with

- high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313:1122-1131.
- [47] 张贺,李国良,张可刚,等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(9): 841-859.
- [48] YUAN S, FENG L, WANG K C, et al. Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (37) : 1704303-1704337.
- [49] 王晓哈,刘彩霞,宋春风,等. 金属有机骨架材料在氨低温催化还原氮氧化物反应中的应用[J]. *化学进展*, 2020, 32(12):1917-1929.
- [50] MÍNGUEZ ESPALLARGAS G, CORONADO E. Magnetic functionalities in MOFs: From the framework to the pore[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(2):533-557.

Preparation of MIL-101 by hydrothermal synthesis and its modified application

PAN Tiantian¹, WANG Yongqiang^{1,2}, LIU Fang^{1,2}, ZHAO Chaocheng¹, ZHENG Qiuyu¹

1. *College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China*; 2. *State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Qingdao 266580, China*

Abstract: MIL-101 is a typical MOFs material with large specific surface area and rich pore structure. It has huge application prospects in gas adsorption and separation, catalysis, gas storage and drug transportation. However, MIL-101 also has the disadvantages of a complex purification process, single chemical active center, weak Lewis acidity, etc., which greatly hinder mass production and practical application. Therefore, the efficient preparation of MIL-101 has become a current research hotspot. Based on the structural characteristics of MIL-101, this article summarizes the effects of purification methods, mineralizers, reactant ratios and crystallization conditions on the hydrothermal preparation of MIL-101. The methods of modification and modification are summarized from the aspects of loading active components, in-situ synthesis and doping, which show that the structure design and control can be carried out according to the raw material molecules and adsorption products to achieve specific structures and functions. In view of the high preparation cost and low cycle utilization of the current MIL-101 material in the preparation and synthesis, research suggestions such as the introduction of active groups to prepare functional composite materials are proposed, in order to develop efficient preparation methods and universal new types material.

Key words: MOFs; MIL-101; hydrothermal synthesis; modification; composites