

多壁碳纳米管/聚丙烯酸/MOF-5 的制备及其 N₂ 吸附性能

金 哲^{1,3} 汤 凯² 胡亚平² 吕景文^{*,1} 陈志军^{*,2}

(¹ 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130031)

(² 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 410002)

(³ 吉林烟草工业有限责任公司, 延吉 133001)

摘要: 用化学修饰法制备出复合物多壁碳纳米管/聚丙烯酸 (MWCNTs/PAA), 用溶剂热法合成 Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5) 和 MWCNTs/PAA/MOF-5。通过 XRD、FTIR、TG、HRTEM 和比表面积和孔隙度分析仪对 MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA 和 MWCNTs/PAA/MOF-5 的结构和性质进行表征。结果表明: 复合材料 MWCNTs/PAA 中 PAA 包覆在碳纳米管外壁上, 含量为 4.3%, 在 FTIR 中有 PAA 特征官能团的吸收峰; MWCNTs/PAA/MOF-5 和 MOF-5 的形貌一样, MWCNTs/PAA/MOF-5 的热分解温度比 MOF-5 的提高了 49 °C; MOF-5 和 MWCNTs/PAA/MOF-5 的 N₂ 吸附曲线为 I 型, 77 K 和 100 kPa 条件下, N₂ 的吸附量达到最大值, 分别为 265、299.03 cm³·g⁻¹。

关键词: 溶剂热法; 碳纳米管; 聚丙烯酸; MOF-5; N₂ 吸附

中图分类号: TB333; O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0725-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.107

Preparation and N₂ Adsorption Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/Polyacrylic Acid/MOF-5

JIN Zhe^{1,3} TANG Kai² HU Ya-Ping² LÜ Jing-Wen^{*,1} CHEN Zhi-Jun^{*,2}

(¹Material science and engineering institute, Changchun University of Science and Technology, Chuangchun 130031, China)

(²Mechanical and Electrical Engineering Institute, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(³Jilin Tobacco Industrial Co., Ltd., Yanji, Jilin 133001, China)

Abstract: The composite Multi-walled carbon nanotubes/Polyacrylic acid (MWCNTs/PAA) was prepared by chemical functionalization, and Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃(MOF-5) and hybrid materials MWCNTs/PAA/MOF-5 were obtained by solvothermal method. The resulted samples were characterized by XRD, FTIR, TG, HRTEM, the specific surface area and porosity analyze. The experimental results show that the content of PAA uniformly coated on the surface of MWCNTs is 4.3%; the absorbance peaks of functional groups in PAA occurred in the FTIR spectrum of composite MWCNTs/PAA; the morphology of MWCNTs/PAA/MOF-5 was similar to that of MOF-5; the thermal decomposition temperature of MWCNTs/PAA/MOF-5 raised 49 °C than MOF-5; N₂ adsorption curves of MOF-5 and MWCNTs/PAA/MOF-5 were typical I; the maximum N₂ adsorption capacity of MWCNTs/PAA/MOF-5 and MOF-5 were respectively 265 and 299 cm³·g⁻¹ at 77 K and 100 kPa.

Key words: solvothermal; multi-walled carbon nanotubes; polyacrylic acid; MOF-5; N₂ adsorption

收稿日期: 2014-10-21。收修改稿日期: 2014-12-25。

国家自然科学基金(No.20976168; 21271160; 21401170)河南省高校科技创新人才支持计划(No.2008HASTIT019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ljwcc@126.com; chenzy@zzuli.edu.cn

近 20 年来, 金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs) 因具有由金属离子为连接点, 有机配体为支撑构成的多种多样的拓扑结构, 及在气体存储和分离、催化、离子交换、荧光和磁性方面表现出的潜在应用前景而得到了广泛的研究^[1-7]。

目前, 大部分已报导的 MOFs 是由过渡金属离子和含有氧、氮等的多齿有机配体构成, 其中 $\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5)及其复合物具有大的比表面积、稳定的结构以及在气体吸附、储存和催化等方面的表现出优异的性质而成为该领域的研究热点之一^[8]。研究表明, 碳纳米管/金属有机框架材料(CNT/MOFs)复合体系比单一的 MOFs 有更好的稳定性、气体储存性能和更高热分解温度^[9]。Yang 等^[9-10]将 $0.25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的功能化多壁碳纳米管(MWCNTs) 和 Pd-MWCNTs 分别分散于制备 MOF-5 溶液中, 采用溶剂热法制备出了黑色块状 CNT/MOF-5 和 Pd-CNT/MOF-5 复合材料。Xiang 等^[11-12]将 $0.033\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 经混酸处理的 MWCNTs 分散在制备液中, 用溶剂热法制备出了 $\text{CNT}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate)。Prasanth 等^[13]将不同质量经纯化处理的单壁碳纳米管(SWCNTs)分散在制备液, 经水热法制备了不同 SWCNTs 含量的 SWCNTs@MIL-101(Cr)复合物。Jiang 等^[14]将 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 功能化的管径为 50~100 nm 的 MWCNTs 分散于制备 MOF-5 的溶液中, 采用溶剂热法制备出复合材料 interpenetrated MOF-5/MWCNTs。Feng 等^[15]将 MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 超声分散在制备 MOF-5 的溶液中, 用溶剂热法分别制备了 MM-5 和 PMM-5 复合材料, 但 MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 的分散不均匀。

为了进一步提高所制备的复合体系分散均匀性和 CNT 质量浓度较低等, 本文采用化学修饰法制备了多壁碳纳米管/聚丙烯酸(MWCNTs/PAA), 用溶剂热法制备 MWCNTs/PAA/MOF-5。MWCNTs/PAA 复合体系不仅能够有效提高其在溶剂中的分散性, 可以在较高质量浓度下制备复合材料 ($0.4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ MWCNTs/PAA), 而且也以为以 PAA 做“桥”的聚合物/MOFs 体系的制备提供了新颖的思路和方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂与药品

多壁碳纳米管(MWCNTs, 中国科学院成都有机化学有限公司, 型号: MC7 130104); 丙烯酸(AA, 天

津市光复精细化工研究所); 过硫酸铵(APS, 莱阳化工实验厂); 六水硝酸锌($\text{ZnNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 对苯二甲酸(H_2BDC , 上海达瑞精细化学品有限公司); N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 天津市富宇精细化工有限公司); 以上试剂均为分析纯。

1.2 MWCNTs/PAA 的制备

MWCNTs/PAA 参考改进文献^[16]的方法制备, 称 0.050 g MWCNTs, 加入 100 mL 去离子水, 超声处理 2 h 后加入 5 mL 的 AA, 然后把溶液转移到三口烧瓶中, 加入 0.04 g 引发剂 APS 到溶液中, 抽真空, 通 N_2 , 重复操作 3 次, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h 。离心清洗, 用水洗涤 3 次, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 24 h 即可获得 MWCNTs/PAA 复合材料。

1.3 MOF-5 的制备

MOF-5 的制备参考文献^[17], 称取 1.45 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.40 g H_2BDC 溶解在 47.50 g DMF 中, 将溶液转移反应釜中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 静置 21 h 。过滤, 用 DMF 洗涤 3 次, MOF-5 放置于 CHCl_3 溶液中, 每天更换 2 次溶剂, 置换 3 d 。

1.4 MWCNTs/PAA/MOF-5 的制备

称取 1.45 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 室温下溶解在 47.50 g DMF 中, 加入 0.02 g MWCNTs/PAA, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 24 h , 再加入 0.40 g H_2BDC , 室温搅拌 24 h , 将溶液转移到反应釜中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 静置 21 h , 剩余处理步骤和 MOF-5 一样。

1.5 实验设备与表征

红外光谱采用美国 NICOLET 公司的 NICOLET 380 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 采用 KBr 压片法, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 德国 BRUKER 公司 AXS D8 型 X-射线衍射仪(XRD), 采用铜靶, 入射波长 $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$, 管压 40 kV , 管流 30 mA , 扫面步长 0.04° ; 采用日本 JEOL 公司 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 和 JSM-7001F 型场发射扫描面电子显微镜(FESEM), 样品制备方法如下: 将研磨过的样品放入乙醇溶剂中超声一段时间, 滴到铜片上进行测定分析; Japan Belsorp mini II 型表征 N_2 吸脱附和比表面积, 测试条件: 77 K 条件下通过 N_2 吸附/解吸附平衡测试; 超声波振荡仪, SK2200H, 上海科导超声仪器有限公司; 美国 Perkin Elmin 公司 Diamond TG/DTA 型综合热分析仪(TG), N_2 氛围, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 重庆奥特光学仪器有限公司生物显微镜(BK5000)。

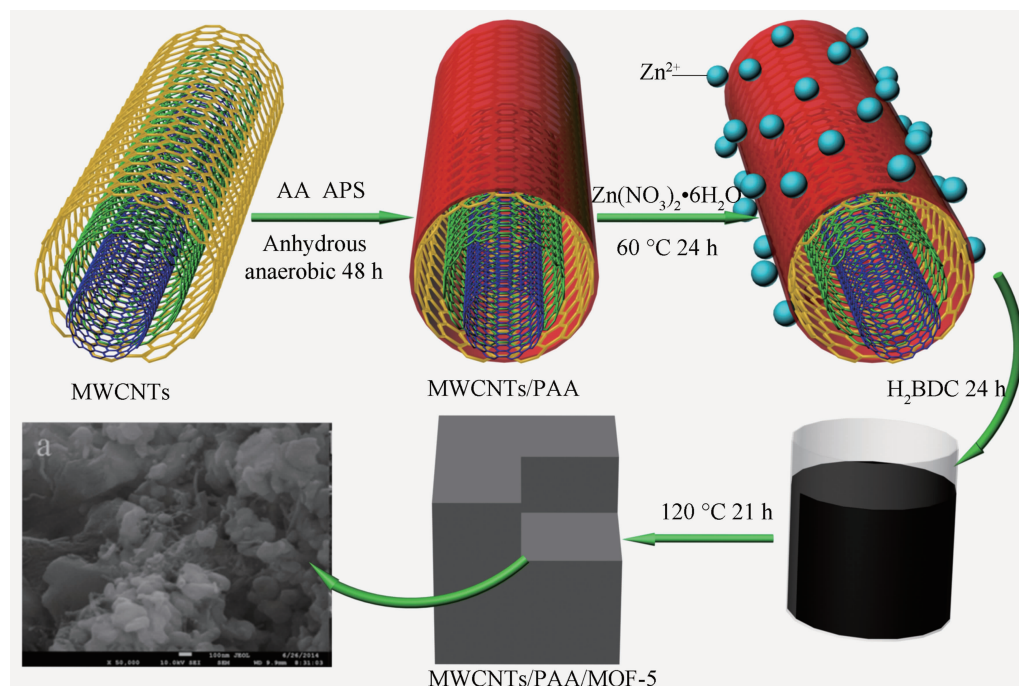


图1 MWCNTs/PAA/MOF-5 制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the MWCNTs/PAA/MOF-5 preparation

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图2是MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA和MWCNTs/PAA/MOF-5的XRD测试图,由图2a MWCNTs和图2b MWCNTs/PAA在 $2\theta=26.5^\circ$ 出现衍射峰,说明PAA修饰MWCNTs为非共价功能化,得到的是结构未被改变的功能化MWCNTs。图2c MOF-5与图2d MWCNTs/PAA/MOF-5分别在 $2\theta=6.8^\circ$ 、 9.7° 、 13.6° 与已报道的MOF-5文献^[9]中衍射峰

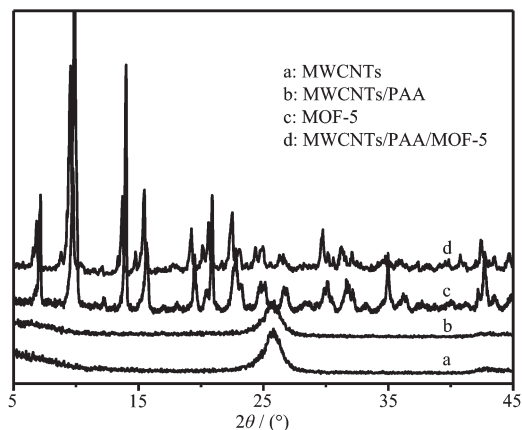


图2 MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA, MWCNTs/PAA/MOF-5 的XRD测试图

Fig.2 XRD patterns of the MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA, and MWCNTs/PAA/MOF-5

的峰形和位置相符。

2.2 FTIR 表征

由于MWCNTs很难分散在水和有机溶剂。我们采用了羧基化的MWCNTs,一方面改善MWCNTs在水中的分散性,另一方面也为下一步反应提供活性位点^[18]。图3是MWCNTs和MWCNTs/PAA的红外光谱图,图3a MWCNTs中,3422 cm^{-1} 吸收峰是O-H的伸缩振动,1625 cm^{-1} 的吸收峰是MWCNTs上的碳环平面的骨架振动,1450 cm^{-1} 吸收峰是O-H弯曲振动。图3b MWCNTs/PAA中3428 cm^{-1} 是O-H伸缩振动,1400 cm^{-1} 是羧基官能团的-C-O-H键

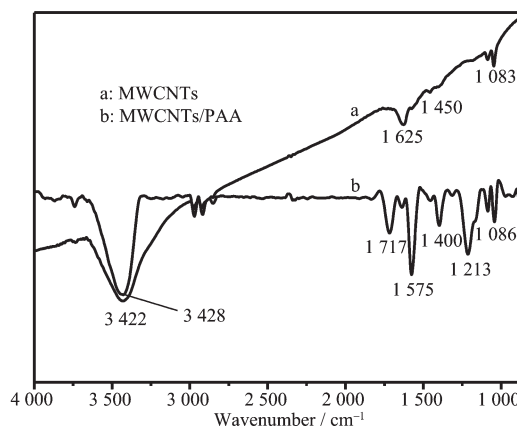


图3 MWCNTs和MWCNTs/PAA复合材料的FTIR

Fig.3 FTIR spectra of MWCNTs and MWCNTs/PAA

的弯曲振动, $1\,717\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $1\,213$ 和 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。说明 PAA 包覆在 MWCNTs 表面, 形成了 MWCNTs/PAA 复合材料。

2.3 TEM 表征

图 4 是 MWCNTs/PAA 的 TEM, 图 4b 中碳纳米管上有一薄层物质, 均匀包覆在 MWCNTs 外管壁的表面, 且没有出现局部断开现象, 该物质呈非晶态, 薄膜物质是 PAA, 当 MWCNTs 均匀分散在溶液中时, AA 在引发剂 APS 的作用下发生聚合反应生成 PAA, 在聚合的过程中 MWCNTs 参与了反应, 使 PAA 均匀地分布在外管壁上, 生成了 MWCNTs/PAA 复合材料。

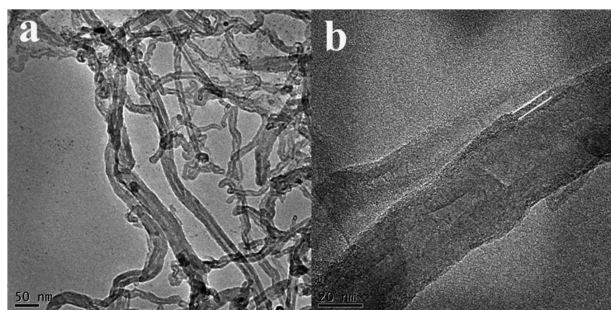


图 4 MWCNTs/PAA 的 TEM 图

Fig.4 TEM micrographs of MWCNTs/PAA

2.4 TG 分析

图 5 是 MWCNTs, PAA 和 MWCNTs/PAA 的热重曲线图。图 5a MWCNTs 曲线在 $0\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的失重主要是自由水和结合水, 失重率为 0.2% , 可以看出 MWCNTs 疏水性很强。 $200\sim 511\text{ }^{\circ}\text{C}$ MWCNTs 表面的官能团的失去约为 1.3% , $574\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后失重速率加快, 这时 MWCNTs 端口及缺陷处碳元素开始燃烧。图 5a MWCNTs/PAA 在 $0\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重率为 1.5% , 这是因为 MWCNTs/PAA 中存在 PAA 是碳纳米管表面亲水基团增多, 吸附的自由水和结合水多, 故失重比图 5a 多。 $200\sim 511\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是 MWCNTs 和 PAA 的官能团的失去 (3.3%)。图 5a MWCNTs 和图 5a MWCNTs/PAA 在 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后失重曲线基本平行, 可以说明 MWCNTs/PAA 中 PAA 在这之前已经分解, 结合图 5b 曲线中坐标 1 和 2 之间的曲线可以推断出此处为 PAA 骨架的失重, 失重率为 4.3% 。图 5b PAA 曲线在 $0\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的失重主要是自由水和结合水失去约为 7.5% 。 $200\sim 316\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重是 PAA 的脱羧约为 31.7% 。 $316\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后是 PAA 骨架的失重约为 60.8% 。从图中可以看出 MWCNTs/PAA 可以增加 PAA 的稳定性, 失去骨架失去的温度得到提高, 其

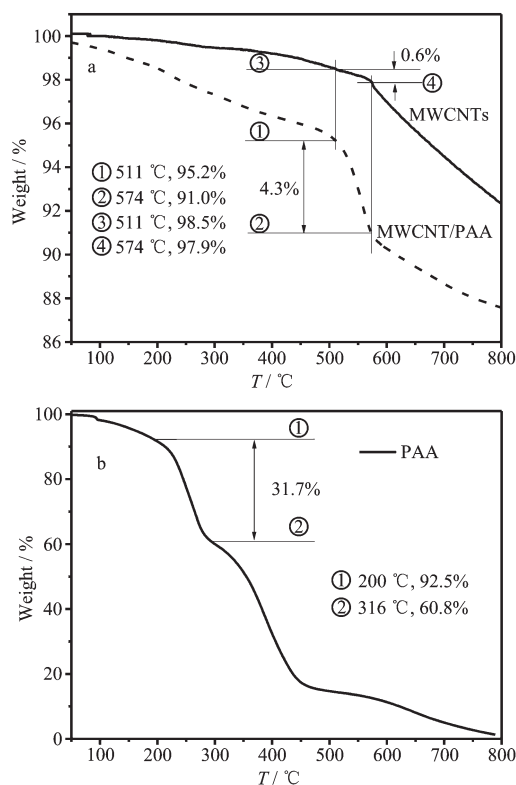


图 5 MWCNTs, PAA, MWCNTs/PAA 的热重曲线图

Fig.5 TG curves for compound MWCNTs, PAA and MWCNTs/PAA

内部之间的影响我们正在做进一步的研究。

图 6 是 MOF-5, MWCNTs/PAA/MOF-5 的热重曲线图。由于样品未采用 CHCl_3 处理, 故图 6a MOF-5 和图 6b MWCNTs/PAA/MOF-5 在 ②以前的失重分别是自由水失去 ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)、结合水失去 ($100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)、孔道中 DMF 的失去 ($200\sim 279\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[9]。图 6b MWCNTs/PAA/MOF-5 中骨架坍塌温度由图 6a MOF-5 中 $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $497\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和文献报道的一致^[9]。

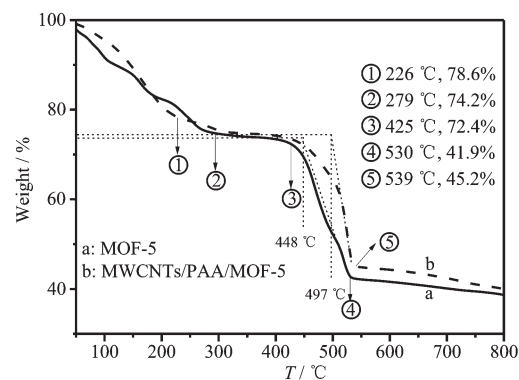


图 6 MOF-5, MWCNTs/PAA/MOF-5 的热重曲线图

Fig.6 TG curves for compound MOF-5 and MWCNTs/PAA/MOF-5

2.5 光学照片

图7是MOF-5和MWCNTs/PAA/MOF-5的光学照片,图7a显示所在制备的MOF-5为白色晶体,

MWCNTs/PAA/MOF-5由于含有MWCNTs而呈现为黑色晶体;图7b MOF-5和图7c MWCNTs/PAA/MOF-5对比可知,产物形状没有得到改变。

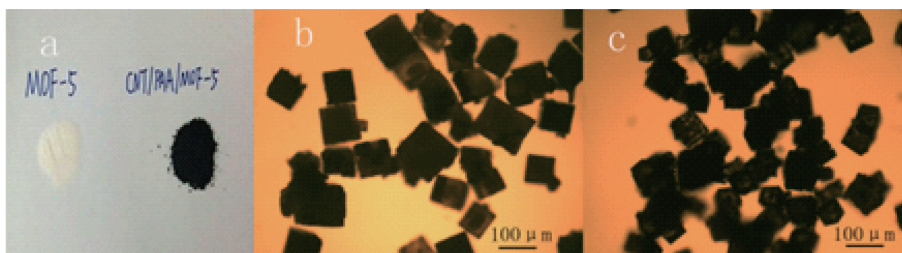


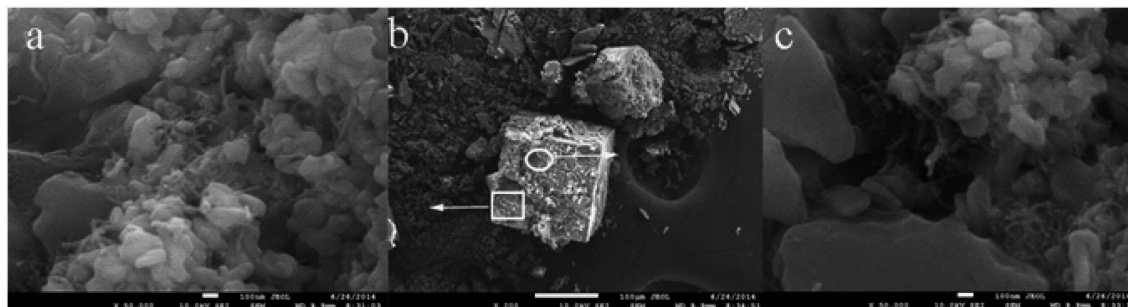
图7 (a) 相机照片(MOF-5和MWCNTs/PAA/MOF-5); (b) 光学照片图(MOF-5)和(c) (MWCNTs/PAA/MOF-5)

Fig.7 (a) Digital photographs of (MOF-5 and MWCNTs/PAA/MOF-5), (b) optical micrographs of (MOF-5) and (c) (MWCNTs/PAA/MOF-5)

2.6 FESEM 表征

图8是MWCNTs/PAA/MOF-5的FESEM图。图

8a和图8c分别是图8b中方框和椭圆的局部放大图,从两图中可以看出两者掺杂在一起。



a and c were the b partially enlarged view

图8 MWCNTs/PAA/MOF-5的FESEM图

Fig.8 FESEM micrographs of the MWCNTs/PAA/MOF-5 hybrid material

2.7 N_2 吸脱附分析

图9为MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA, MWCNTs/PAA/MOF-5在77 K条件下的 N_2 吸脱附曲线。图9中MOF-5和MWCNTs/PAA/MOF-5为典型的I型吸附等温线,在 $P/P_0 < 0.10$ 时吸附量迅速升高,在 $P/P_0 > 0.10$ 时呈“平台”吸附量基本不变。在这两者之中MOF-5的吸附等温线和脱附等温线一致,说明MOF-5中主要为微孔分布;MWCNTs/PAA/MOF-5由于存在MWCNTs/PAA组分存在介孔吸附,故在 $P/P_0 > 0.48$ 发生了脱附滞后现象,说明MWCNTs/PAA/MOF-5中存在微孔和介孔。77 K和100 kPa条件下MOF-5, MWCNTs/PAA/MOF-5 N_2 的吸附量达到最大值分别是265和299.03 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,两者的比表面积(BET)分别为754和661 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图9中MWCNTs, MWCNTs/PAA为典型的III型吸附等温线,在低压时吸附量很小,在接近饱和蒸汽压时吸附量快速增加,并且吸脱附曲线一致。77 K

和100 kPa条件下MWCNTs和MWCNTs/PAA的吸附量达到最大分别是761和1119 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积(BET)分别为187和83 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

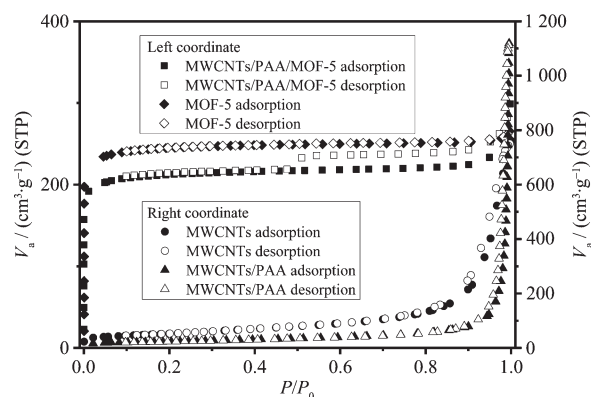


图9 MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA, MWCNTs/PAA/MOF-5在77 K条件下的 N_2 吸脱附曲线

Fig.9 N_2 adsorption and desorption isotherm of pure MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA and MWCNTs/PAA/MOF-5 at 77 K

3 结 论

制备的 MWCNTs/PAA 中有 PAA 特征官能团的吸收峰, PAA 均匀地分布在 MWCNTs 外管壁上, PAA 的含量为 4.3%; MWCNTs/PAA/MOF-5, MOF-5 的形貌基本无变化, MWCNTs/PAA/MOF-5 的热分解温度比 MOF-5 的提高了 49 °C; 在 77 K 和 100 kPa 下 MWCNTs, MOF-5, MWCNTs/PAA, MWCNTs/PAA/MOF-5 N₂ 的吸附量达到最大值, 分别为 761、265、1119 和 299.03 cm³·g⁻¹, 比表面积(BET)分别为 187、661、83 和 754 m²·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1450-1459
- [2] Saha D, Bao Z B, Jia F, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**(5):1820-1826
- [3] HU Yun-Xia(胡云霞), ZHANG Wen-Wei(章文伟), WANG Li-Feng(王立锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(7):1471-1479
- [4] Hamon L G, Jolimaite E, Pirngruber G D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**(16):7497-7503
- [5] Keskin S, Sholl D S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, **48**(2):914-922
- [6] Zhang Y J, Bhadbhade M, Scales N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**, **219**:1-8
- [7] LIU Ming-Ming(刘明明), LÜ Wen-Miao(吕文苗), SHI Xiu-Feng(史秀锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(3):579-584
- [8] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(46):14176-14177
- [9] Yang S J, Choi J Y, Chae H K, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(9):1893-1897
- [10] Yang S J, Cho J H, Nahm K S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**(23):13062-13067
- [11] Xiang Z H, Peng X, Cheng X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(40):19864-19871
- [12] Xiang Z H, Hu Z, Cao D P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**(2):491-494
- [13] Prasanth K P, Rallapalli P, Raj M C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **36**(13):7594-7601
- [14] Jiang H, Feng Y F, Chen M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**(25):10950-10955
- [15] Lee H, Choi Y N, Choi S B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(11):5691-5699
- [16] GONG Shu-Sheng(龚书生), TANG Yi-Wen(唐一文), XU Liang(徐亮), et al. *J. Huazhong Normal University: Natural Sciences*(华中师范大学学报:自然科学版), **2008**, **42**(1):77-80
- [17] Jasmina H, Morten B, Unni O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(12):3612-3620
- [18] Chen J H, Li W Z, Wang D Z, et al. *Carbon*, **2002**, **40**(8):1193-1197
- [19] Hafizovic J, Bjrgen M, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(12):3612-3620