

## 金屬有機骨架材料之合成與特性研究

慈維君、倪聖中\*

國立勤益科技大學化工與材料工程系

\*Email: scni@ncut.edu.tw

### 摘要

本研究以 1,3,5-benzenetricarboxylic acid、1,2,4-benzenetricarboxylic acid 及 1,4-benzenedicarboxylic acid 作為有機配體並分別使用微波加熱法及溶劑熱法合成金屬有機骨架材料。所合成之金屬有機骨架以 FE-SEM、FT-IR、XRD、TGA 及 BET 分別觀察表面結構、官能基之特徵頻率、結晶型態、熱穩定性、比表面積、總孔體積及氮氣吸脫附等性質。

由結果可知微波法可加速金屬有機骨架成長，縮短反應時間。以 1,4-benzenedicarboxylic acid 為有機配體所合成金屬有機骨架材料之熱穩定性較好。分別以三種有機配體所合成之金屬有機骨架材料互相具有完全不同之晶體結構。以 1,2,4-benzenetricarboxylic acid 與 1,4-benzenedicarboxylic acid 為有機配體所合成之金屬有機骨架為一種無孔洞型的骨架材料。以 1,3,5-benzenetricarboxylic acid 為有機配體所合成之金屬有機骨架為一種微孔洞型的骨架材料，其比表面積及總孔體積較大，主要孔徑較小，故可吸附較多之氣體，為良好之氣體吸附劑。

以 1,3,5-benzenetricarboxylic acid 為有機配體所合成之金屬有機骨架作為酸觸媒應用於轉酯化反應合成甲乙基碳酸酯，由結果可得知，金屬有機骨架觸媒的比表面積愈大，酸量愈大，活性愈好，可在愈短的反應時間得到甲乙基碳酸酯。

關鍵字詞：金屬有機骨架、微波加熱合成法、1,3,5-benzenetricarboxylic acid、1,2,4-benzenetricarboxylic acid、1,4-benzenedicarboxylic acid。

### 1 前言

金屬有機骨架(metal-organic frameworks, MOFs)，乃由多官能基有機配體與具有空 d 軌道的金屬離子透過配位鍵、氫鍵及  $\pi-\pi$  作用力所形成之孔洞型骨架結構。

利用微波加熱法合成 MOFs 可加速骨架的成長、縮短反應時間及改善產量[1]。MOFs 在催化、分離、氣體儲存、離子交換的方面有相當多的應用價值[2-3]。影響 MOFs 形成的因素包括：有機配體的選擇、溶劑系統、金屬離子與有機配體的比例及反應溶液之酸鹼度等等[4]，其中以有機配體的選擇最為關鍵，由帶有苯環的有機配體可合成具有剛性結構的 MOFs[5-7]。本實驗選擇以銅作為金屬離子，並分別以三種含苯環之有機配體來合成 MOFs，所合成之 MOFs 進行一系列的物性分析與結構探討。並以 1,3,5-BTC 為有機配體所合成之 MOFs 作為酸觸媒測量其酸量，進行轉酯化反應，探討 Cu-BTC 觸媒之反應活性。

## 2 實驗

### 2.1 以微波加熱法合成 MOFs

取 1.087 克  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  及 0.525 克 Benzenetricarboxylic acid ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) [選擇 1,4-benzenedicarboxylic acid (1,4-BDC) 做為有機配體時則稱取 0.4153 克]，溶於 50 mL N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP) ( $\text{Cu}:\text{BTC}$  之莫耳比例=1.8:1)，室溫攪拌至溶解，攪拌溶解後將混合溶液移至單頸玻璃瓶，置入微波加熱反應器，設定功率 300W、反應溫度 110℃、反應時間 30 分(另外分別測量各種不同比例，如表 1)，反應完後冷卻、過濾、浸泡氯仿 1 小時、過濾、抽真空乾燥一天。

### 2.2 以溶劑熱法合成 MOFs

同前述之溶液混合比例，再將混合溶液移至 Teflon 容器，鎖入反應鋼瓶中，放入烘箱加熱至 110℃，反應 12 小時，反應完後冷卻、過濾、浸泡氯仿 1 小時、過濾、抽真空乾燥一天。

### 2.3 轉酯化反應

觸媒的酸量測試：以正丁胺的吸附量來表示。將觸媒先進行正丁胺之飽和吸附，然後利用 TGA 進行升溫脫附(N-Butylamine-TPD)來測量觸媒的酸量。

以碳酸二甲酯(DMC)、乙醇與觸媒(Cu-BTC)進行轉酯化反應,製備其主要產物甲基碳酸酯(EMC)與副產物甲醇。精稱18g(0.2mol)的碳酸二甲酯(DMC)、9.2g(0.2mol)的乙醇和2wt%的觸媒,均勻混合後將混合物放入三頸瓶中,利用批式反應系統,將反應物持續攪及設定反應溫度,於不同時間內取樣分析。

## 2.4 實驗儀器

### 2.4.1 X光繞射儀(XRD)

廠牌: Rigaku (D/MAX-2200H PC)。

測試條件: 銅靶, 40kV, 40mA,  $5^{\circ} \leq \theta \leq 30^{\circ}$ , 掃描速度每分鐘 $0.5^{\circ}$ 。

### 2.4.2 冷場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM)

廠牌: JEOL JSM-6700F。

觀察倍率: 5000~30000 倍。

### 2.4.3 熱重量分析儀(TGA)

廠牌: TGA Q-500

測試條件: 氮氣, 升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $30\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.4.4 比表面積孔隙度分析儀(BET)

廠牌: BELSORP mini II。

前處理:  $160^{\circ}\text{C}$  12hr。

測試條件: 液態氮 $77\text{K}$ 下, 觀察 $P/P_0$ 範圍在 $0.05\sim 0.2$ 間之比表面積、總孔體積與主要孔徑。

### 2.4.5 傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)

廠牌: Nicolet 380 FT-IR。

測定條件: 掃描次數32, 波數範圍 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.4.6 氣相層析儀(GC)

廠牌: China Chromatography 8700F。

測定條件: injector temperature:  $200^{\circ}\text{C}$ 、火焰游離偵測器:  $200^{\circ}\text{C}$ 、Oven:  $35^{\circ}\text{C}$ , 程式升溫:  $35^{\circ}\text{C}$  (3min),  $15\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  (3min)。注射量:  $0.1\mu\text{L}$ 。

## 3 結果與討論

本實驗利用金屬鹽類 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 與有機配體溶於適量的NMP溶劑中混合,分別使用微波法及溶劑熱法合成金屬有機骨架(MOFs)。所合成之MOFs以FE-SEM、FT-IR、XRD、TGA及BET分別觀察表面結構、官能基之特徵頻率、結晶型態、熱穩定性、比表面積、總孔體積及氮氣吸脫附等性質,並探討Cu-BTC觸媒之反應活性。

圖1為以1,3,5-BTC為有機配體與銅離子所合成MOFs之SEM圖,由圖中可看出,以1,3,5-BTC為有機配體所合成之MOFs為明顯的菱形八面體結構,微波法可加速MOFs成長,縮短反應時間。

圖2為以1,2,4-BTC為有機配體所合成MOFs之SEM圖,由圖中可看出,以1,2,4-BTC為有機配體所合成之MOFs在 $110^{\circ}\text{C}$  12hr比例1:1條件下合成出片狀孔洞結構,其餘表面型態皆為圓球體且不對稱堆疊。

圖3為以1,4-BDC為有機配體所合成MOFs之SEM圖,由圖中可看出,以1,4-BDC為有機配體所合成之MOFs為長方體結構,但在微波法反應30min之條件下,所合成MOFs之晶體結構較不完整。

圖4為以1,3,5-BTC為有機配體在 $110^{\circ}\text{C}$  30min比例1:1下所合成MOFs之FT-IR圖,圖5(a)~(c)分別為以1,3,5-BTC、1,2,4-BTC及1,4-BDC為有機配體在 $110^{\circ}\text{C}$  30min比例1:1下所合成MOFs之XRD圖,由圖4可看到在 $727$ 、 $1370$ 、 $1444$ 、 $1632\text{cm}^{-1}$ 處有明顯的官能基特徵峰,由圖5(a)可看到在 $2\theta = 6.5$ 、 $9.2$ 、 $11.4$ 、 $13.2$ 、 $17.3$ 、 $18.8$ 、 $25.7$ 的位置有明顯peak,綜合上述可得知本實驗成功合成出 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 之金屬有機骨架材料。由圖5可看出三種有機配體所合成MOFs材料具有完全不同之晶體結構。

圖6為以1,3,5-BTC為有機配體在 $110^{\circ}\text{C}$  30min下所合成MOFs之TGA圖,圖中可看出MOFs主鏈約在 $298^{\circ}\text{C}$ 開始裂解。

圖7為以1,2,4-BTC為有機配體在 $110^{\circ}\text{C}$  30min下所合成MOFs之TGA圖,圖中可看出MOFs主鏈約在 $256^{\circ}\text{C}$ 開始裂解。

圖8為以1,4-BDC為有機配體在 $110^{\circ}\text{C}$  12hr下所合成MOFs之TGA圖,圖中可看出MOFs主鏈約在 $330^{\circ}\text{C}$ 開始裂解。

綜合上述以1,2,4-BTC為有機配體所合成MOFs之熱穩定性較差,而以1,4-BDC為有機配體所合成MOFs之熱穩定性較好。

圖9、圖10與圖11分別為以1,3,5-BTC、1,2,4-BTC與1,4-BDC為有機配體所合成之MOFs之BET氮氣吸脫附曲線圖,由圖中可看出以1,3,5-BTC為有機配體所合成之MOFs材料所測得之吸脫附曲線為一種微孔材料之吸脫附曲線,而以1,2,4-BTC及1,4-BDC為有機配體所合成MOFs材料所測得之吸脫附曲線圖為一種無孔材料吸脫附曲線,由圖9~圖11之比較結果可得知以1,3,5-BTC為有機配體所合成MOFs材料之氮氣吸附量較好。

表2、表3及表4分別為以1,3,5-BTC、1,2,4-BTC與1,4-BDC為有機配體所合成之MOFs在各條件下比表面積、總孔體積及主要孔徑之數據,由表中可看到以1,3,5-BTC為有機配體所合成MOFs之比表面積及總孔體積相對較大,吸附量較好。

表5為以1,3,5-BTC為有機配體所合成MOFs觸媒之酸量及反應活性數據,由表中可看到,Cu-BTC觸媒之比表面積需達到 $600(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ 以上,在進行轉酯化的過程中才會有甲基碳酸酯(EMC)的產生。表面積 $700(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ 以上之觸媒,反應3小時就可得到甲基碳酸酯。綜合上述,Cu-BTC觸媒之比表面積愈大,酸量愈大,反應活性愈好,可再愈短的時間內得到甲基碳酸酯。

表1：Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O與有機配體之各個混合比例

有機配體	Cu:BTC 莫耳比	合成方法	反應溫度	反應時間
1,3,5-BTC	1:1	微波	100	30min
	1.25:1		110	
	1.5:1		120	
	1.8:1	溶劑熱	110	12hr
1,2,4-BTC	1:1	微波	110	30min
	1.25:1			12hr
	1.5:1			
	1.8:1	溶劑熱		
1,4-BDC	1:1	微波	110	30min
	1.25:1			12hr
	1.5:1			
	1.8:1	溶劑熱		

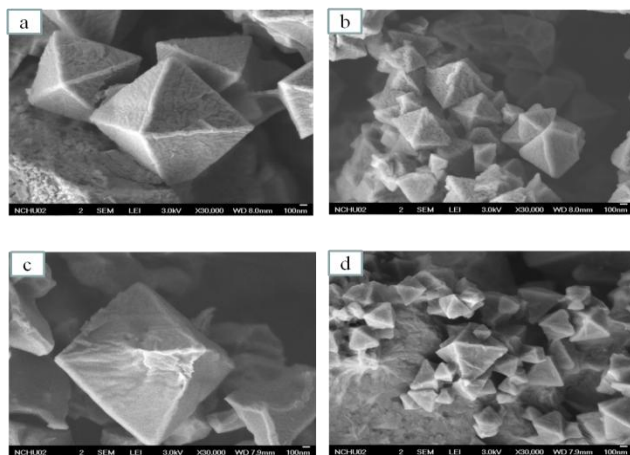


圖 1：以 1,3,5-BTC 為有機配體在 110°C 下所合成 MOFs 之 SEM 圖

(a)微波法 1:1 (b)微波法 1.8:1  
(c)溶劑熱法 1:1 (d)溶劑熱法 1.8:1

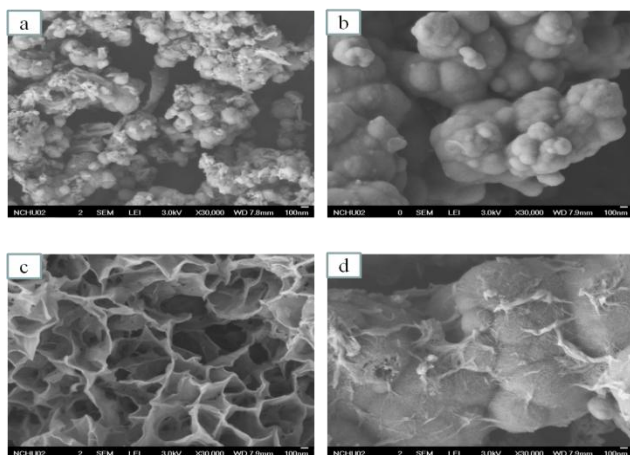


圖 2：以 1,2,4-BTC 為有機配體所合成 MOFs 之 SEM 圖

(a)微波法 1:1 (b)微波法 1.8:1  
(c)溶劑熱法 1:1 (d)溶劑熱法 1.8:1

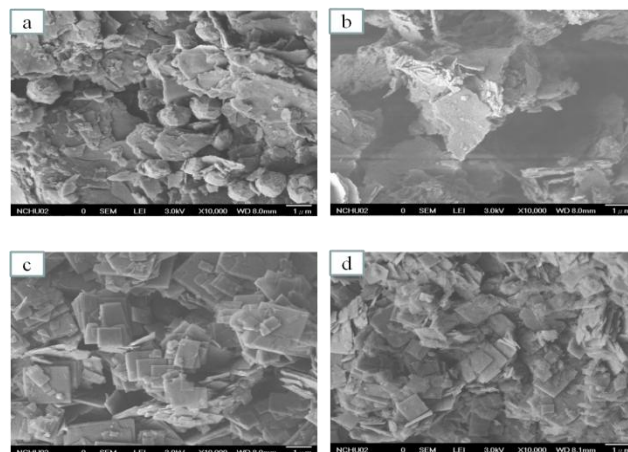


圖 3：以 1,4-BDC 為有機配體所合成 MOFs 之 SEM 圖

(a)微波法 1:1 (b)微波法 1.8:1  
(c)溶劑熱法 1:1 (d)溶劑熱法 1.8:1

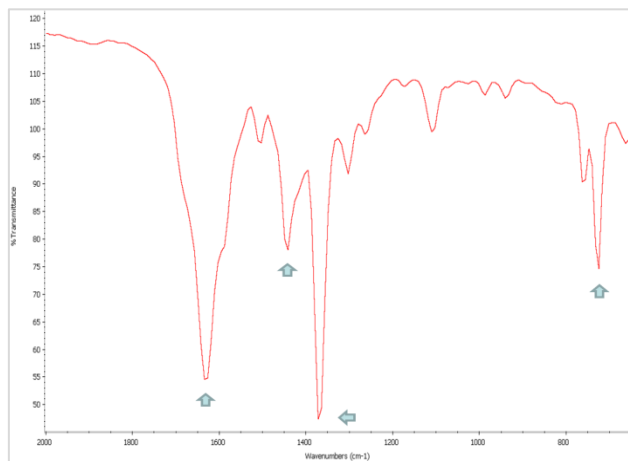


圖 4：以 1,3,5-BTC 為有機配體在 110°C 比例 1:1 下所合成 MOFs 之 FT-IR 圖

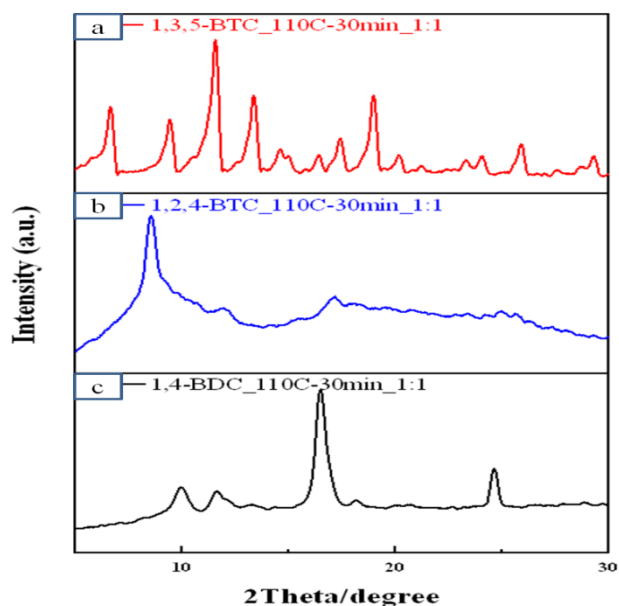


圖 5：以 1,3,5-BTC、1,2,4-BTC 及 1,4-BDC 為有機配體在 110°C 30min 比例 1:1 下所合成 MOFs 之 XRD 圖

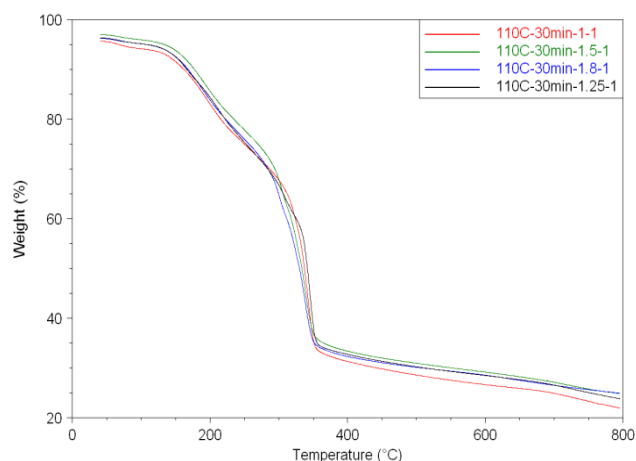


圖 6：以 1,3,5-BTC 為有機配體在 110°C 30min 下所合成 MOFs 之 TGA 圖，由上到下分別為比例 1:1、1.5:1、1.8:1、1.25:1。

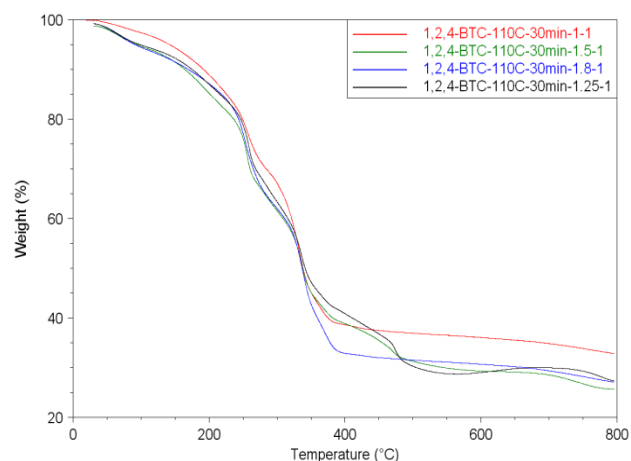


圖 7：以 1,2,4-BTC 為有機配體在 110°C 30min 下所合成 MOFs 之 TGA 圖，由上到下分別為比例 1:1、1.5:1、1.8:1、1.25:1。

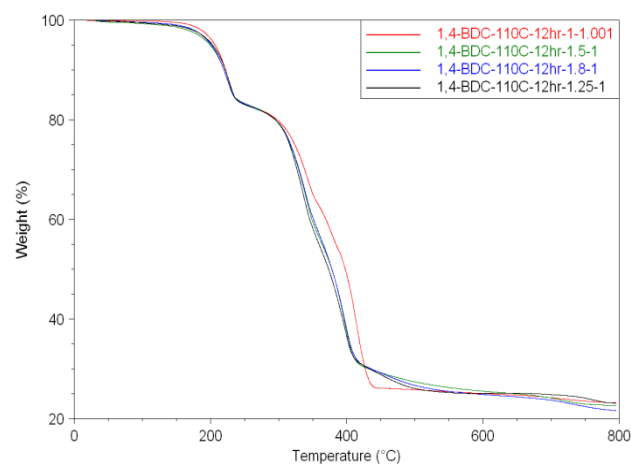


圖 8：以 1,4-BDC 為有機配體在 110°C 12hr 下所合成 MOFs 之 TGA 圖，由上到下分別為比例 1:1、1.5:1、1.8:1、1.25:1。

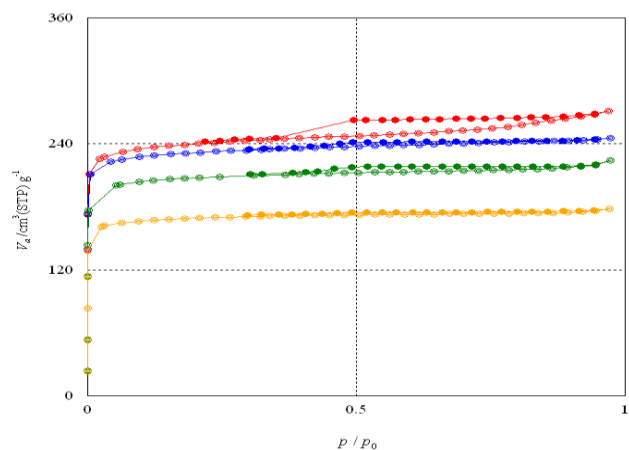


圖 9：以 1,3,5-BTC 為有機配體所合成 MOFs 之氮氣吸脫附曲線圖，由上到下分別為 100°C 30min 比例 1.8:1、100°C 30min 比例 1:1、120°C 30min 比例 1:1、110°C 30min 比例 1:1。

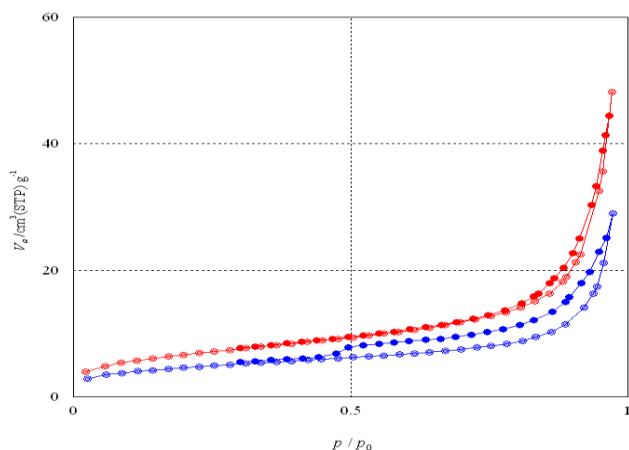


圖 10：以 1,2,4-BTC 為有機配體在 110°C 比例 1:1 條件下所合成 MOFs 之氮氣吸脫附曲線圖，上為微波法反應 30min、下為溶劑熱法反應 12hr。

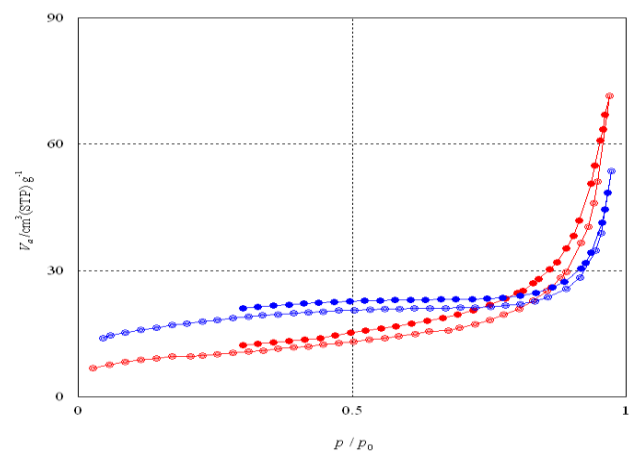


圖 11：以 1,4-BDC 為有機配體在 110°C 比例 1.8:1 條件下所合成 MOFs 之氮氣吸脫附曲線圖，上為微波法反應 30min、下為溶劑熱法反應 12hr。

**表2：**以1,3,5-BTC為有機配體所合成MOFs之各條件下  
比表面積、總孔體積、主要孔徑數據

反應條件	比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	總孔體積 ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	主要孔徑 (nm)
100°C 30min-1:1	782	0.3792	1.9401
100°C 30min-1.8:1	796	0.4193	2.1052
110°C 30min-1:1	562	0.2752	1.9604
110°C 30min-1.8:1	564	0.2884	2.0458
110°C 12hr-1:1	649	0.3200	1.9732
110°C 12hr-1.8:1	663	0.3620	2.1847

**表3：**以1,2,4-BTC為有機配體在110°C下所合成MOFs  
之比表面積、總孔體積、主要孔徑數據

反應條件	比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	總孔體積 ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	主要孔徑 (nm)
30min-1:1	25	0.0745	12.1290
30min-1.8:1	7	0.0296	17.2690
12hr-1:1	25	0.0520	8.3736
12hr-1.8:1	19	0.0809	17.0000

**表4：**以1,4-BDC為有機配體所在110°C下所合成MOFs  
之比表面積、總孔體積、主要孔徑數據

反應條件	比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	總孔體積 ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	主要孔徑 (nm)
30min-1:1	20	0.0286	5.8652
30min-1.8:1	34	0.1105	12.9340
12hr-1:1	14	0.0470	13.2890
12hr-1.8:1	61	0.0830	5.3709

**表5：**以1,3,5-BTC為有機配體所合成MOFs觸媒之酸量  
及反應活性數據

反應條件	比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	總酸量 ( $\text{mmolg}^{-1}$ )	反應4hr 時EMC 產量
100°C 30min-1:1	782	4.416	0.127%
110°C 30min-1:1	562	4.229	0
110°C 12hr-1:1	649	4.330	0.052%
110°C 12hr-1.8:1	679	4.394	0.081%

## 4 結論

本實驗利用金屬鹽類 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分別與三種有機配體混合後以微波法及溶劑熱法成功合成出金屬有機骨架材料(MOFs)。所合成之金屬有機骨架以FE-SEM、FT-IR、XRD、TGA及BET分別觀察表面結構官能基分佈、結晶型態、熱穩定性、比表面積、總孔體積及氮氣吸脫附等性質，並探討Cu-BTC觸媒之反應活性。

由SEM圖中可看出，以1,3,5-BTC為有機配體所合成之MOFs為菱形八面體結構，微波法可加速金屬有機骨架成長，縮短反應時間。以1,2,4-BTC為有機配體所合成之MOFs其結構不對稱，在110°C 12hr比例1:1下所合成的MOFs為片狀孔洞結構，其餘為圓球體且不對稱堆疊。以1,4-BDC為有機配體所合成之MOFs為長方體結構，但在微波法反應30min之條件下所合成MOFs之骨架結構較不完整。

由XRD及FT-IR圖中可得知本實驗成功合成出 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 之MOFs材料。而三種有機配體所合成之MOFs材料具有完全不同之晶體結構。

由TGA圖可看到，以1,2,4-BTC為有機配體所合成MOFs之熱穩定性較差，而以1,4-BDC為有機配體所合成MOFs之熱穩定性較好。

由BET氮氣吸脫附曲線圖可看到，以1,2,4-BTC與1,4-BDC為有機配體所合成之MOFs為一種無孔洞型的骨架材料，比表面積小，吸附量較差。而以1,3,5-BTC為有機配體所合成之MOFs為一種微孔洞型的骨架材料，其比表面積及總孔體積相對較大，故可吸附較多之氣體。也發現金屬有機骨架材料之總孔體積愈大，比表面積就愈大，吸附量愈好。

以1,3,5-BTC為有機配體所合成之MOFs作為酸觸媒應用於轉酯化反應合成甲乙基碳酸酯，由結果可得知，金屬有機骨架觸媒的比表面積愈大，酸量愈大，活性愈好，可在愈短的反應時間得到甲乙基碳酸酯。

## 參考文獻

- [1] Y. K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, "Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  from  $\text{Cu}(\text{II})$ -trimesate mixture," *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, pp. 331-337, 2009.
- [2] H. Yang, S. Orefuwa, A. Goudy, "Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  for hydrogen storage," *Microporous and Mesoporous Materials*, **143**,

- pp. 37-45, 2011.
- [3] Z. Xiang, D. Cao, X. Shao, W. Wang, J. Zhang, W. Wu, "Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation," *Chemical Engineering Science*, **65**, pp. 3140-3146, 2010.
- [4] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1," *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**, pp. 111-117, 2009.
- [5] M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, "Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of  $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ," *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**, pp. 131-127, 2010.
- [6] C.-M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A. T. Harris, "Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its  $\text{CO}_2$  capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles," *Chemical Engineering Journal*, **156**, pp. 465-470, 2010.
- [7] M. Liu, Z. Yang, W. Sun, X. Li, J. Li, J. Ma, G. Yang, "Two three-dimensional metal-organic frameworks constructed by multiple building blocks of benzenetricarboxylate and bis(imidazole) ligands," *Inorganica Chimica Acta*, **362**, pp. 2884-2889, 2009.