

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.002

Fe₃O₄@MOF-199@C18的制备及其对亚甲基蓝吸附的影响

唐祝兴*, 余孟, 孙杨

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 采用水热法合成了 Fe₃O₄@MOF-199@C18 磁性纳米材料, 并以此为吸附剂进行对亚甲基蓝的吸附实验, 考察了 Fe₃O₄@MOF-199@C18 材料的吸附性能。通过红外光谱、扫描电镜、透射电镜等手段对该磁性材料进行了表征, 结果表明此合成材料为质地均匀、表面多孔的磁性纳米材料。Fe₃O₄@MOF-199@C18 磁性纳米材料吸附亚甲基蓝的最佳吸附条件为: pH 为 4, 振荡时间为 35 min, 材料用量为 5 mg, 亚甲基蓝初始浓度为 3 mg/L 时, Fe₃O₄@MOF-199@C18 磁性纳米材料对亚甲基蓝的吸附量为 12.81 mg/g。重复利用实验结果表明, Fe₃O₄@MOF-199@C18 材料至少可以重复利用 7 次。

关键词: 金属有机骨架材料; 亚甲基蓝; 吸附; 脱附

中图分类号: TG147

文献标识码: A

Preparation of Fe₃O₄@MOF-199@C18 and Its Effect on Adsorption of Methylene Blue

TANG Zhuxing*, YU Meng, SUN Yang

(School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Fe₃O₄@MOF-199@C18 magnetic nanomaterials were synthesized by hydrothermal method, and the adsorption experiments of methylene blue were carried out with this adsorbent. The adsorption properties of Fe₃O₄@MOF-199@C18 materials were investigated, and the magnetic material was characterized by FT-IR, SEM, TEM and other means. The results showed that the composite material was a magnetic nanomaterial with uniform texture and porous surface. Fe₃O₄@MOF-199@C18 magnetic nanoporous materials of methylene blue optimum adsorption conditions were: pH value was 4, shock time was 35 min, the amount of material was 5 mg, methylene blue initial concentration was 3 mg/L, Fe₃O₄@MOF-199@C18 magnetic nanoporous materials adsorption capacity of methylene blue was 12.81 mg/g. In addition, the resulting Fe₃O₄@MOF-199@C18 could be reused at least seven times.

Keywords: metal organic frameworks material; methylene blue; adsorption; desorption

收稿日期: 2019-09-17

修回日期: 2019-10-15

通信作者: 唐祝兴, email: tangzhuxing@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LG201619)

世界上每年都会因为染料的生产而产生大量的废水,这些废水是在染料生产过程中投入大量的芳烃化合物为主的原料导致的。染料废水具有组分浓度高、色度深、毒性强、难降解的特点,若不经处理排放,会严重污染环境,进一步威胁到人类的生存。人类一直在努力的找寻一种既快速又廉价的方法来处理生活工业废水。多孔材料和人类现在的生活紧密相关,特别是从防震、贮存、过滤、筛分这几个方面,多孔材料发挥着巨大的作用。MOFs(Metal Organic Frameworks),即金属有机骨架化合物材料,其具有多孔结构,材料的比表面积比碳基孔更大,且MOFs材料具有结构易修饰,孔道大小易设计等优点,是人类重点研究材料之一^[1-3]。MOFs具有的纳米级空隙对 H_2 、 N_2 、 CO_2 等气体具有吸附作用。根据应用的方向不同MOFs可以与不同配位聚合物(Coordination Polymers)相互混用。这也是把MOFs归为配位聚合物中的一类的原因^[4-7],MOFs材料和配位聚合物之间是以配位键的形式把材料中的无机物顶点和有机体晶格连接起来^[8]。在众多合成方法中,水热法和溶剂热法是目前常用的合成手段,水热法是指在封闭系统中溶液中各物质之间,在温度和压强一定的条件下所发生合成反应^[9-13]。反应容器大多数会选择耐压的玻璃管或者不锈钢反应釜(以聚四氟乙烯作为内衬)。目前,研究工作者可以实现MOFs的孔道特征与其他的功能相结合,合成出多种具有独特性能的复合材料^[14-15]。MOF-199是MOFs材料中的一种,MOF-199材料作为磁性吸附剂,在制备过程中可以通过外部磁场在气体或液体中分离和纯化。虽然磁性材料具有可降低试样和试剂耗损,避免使用大量有机溶剂以及提高工作效率等优点,但是磁性粒子本身吸附能力有限、稳定性较差且容易团聚。现实应用中需对磁性粒子的表面进行改性。目前,已有大量关于改性磁性粒子使之用于重金属吸附的研究^[16-18]。

本文采用水热法制备 $Fe_3O_4@MOF-199@C18$ 纳米复合材料。采用SEM、EDS等证明C18成功地修饰到 $Fe_3O_4@MOF-199$ 表面上。从振荡时间、pH、吸附剂用量3个方面对 $Fe_3O_4@MOF-199@C18$ 纳米复合材料作为吸附剂吸附亚甲基蓝的饱和性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

无水乙酸钠($C_2H_3NaO_2$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);N-N二甲基甲酰胺(C_3H_7NO ,分析纯,Aladdin Industrial Corporation);乙酸铜水合物($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$,分析纯,Aladdin Industrial Corporation);1,3,5-苯甲酸($C_9H_6O_6$,分析纯,Aladdin Industrial Corporation);氯(二甲基)十八烷基硅烷(分析纯,Alfa Aesar Corporation);醋酸钠(NaAc,分析纯,Aladdin Industrial Corporation);甲苯(C_7H_8 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);亚甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$,生物染色剂天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 主要仪器

电子天平(JA1203上海精密科学仪器有限公司),场发射透射电子显微镜(TecnaiG2 F20美国FEI公司);原子吸收分光光度计(TAS-990北京普析通用有限责任公司);超声波清洗器(KQ3200E昆山市超声仪器有限公司);聚四氟乙烯反应釜(KH-100巩义市予华仪器有限责任公司);傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27德国布鲁克光谱仪器公司);扫描电子显微镜(QUANTA250美国FEI公司);X射线衍射仪(D8AdvanceLynxEye阵列探测器德国布鲁克公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

采用水热法来制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,称取1.35 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 碾碎后装入到烧杯中,向烧杯中倒入75 mL的乙二醇。用磁力搅拌器搅拌至澄清后,再加入3.6 g无水乙酸钠。待到无水乙酸钠全部溶解,超声10 min。将烧杯中的溶液全部转入反应釜中,在真空干燥箱中以200 °C条件反应8 h。反应完成后静置到室温,釜内样品用蒸馏水和乙醇多次反复洗涤,再用表面皿分装完成,在60 °C的条件下干燥,标记保存。

1.3.2 $Fe_3O_4@MOF-199$ 粒子的制备

在锥形瓶中分别依次加入20 mL N-N二甲基甲酰胺、20 mL乙醇和250 mg的1,3,5-苯甲酸,另

取一锥形瓶称取 430 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 水中。将上述两锥形瓶溶液混合,加入 0.2 g 上述 1.3.1 节中所制备的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒和 0.25 mL 三乙醇胺,用恒温干燥箱 120 $^{\circ}\text{C}$ 的条件烘烤 8 h。拿出冷却至室温,用无水乙醇洗涤多次后以 60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件烘干。

1.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 的制备

将 160 mg 氯(二甲基)十八烷基硅烷与 120 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199}$ 微球溶于 80 mL 甲苯,将混合物在室温下机械搅拌 12 h。所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 微粒通过磁力分离收集,用乙醇洗涤并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

1.3.4 亚甲基蓝标准曲线的绘制

取 9 个 25 mL 比色管,分别以 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度处理亚甲基蓝标准溶液。在波长为 664 nm 分别测定各样品的吸光度 A 。通过数据拟合得到亚甲基蓝标准曲线的回归分析。相关系数 $R^2=0.9991$ 。如图 1 所示。

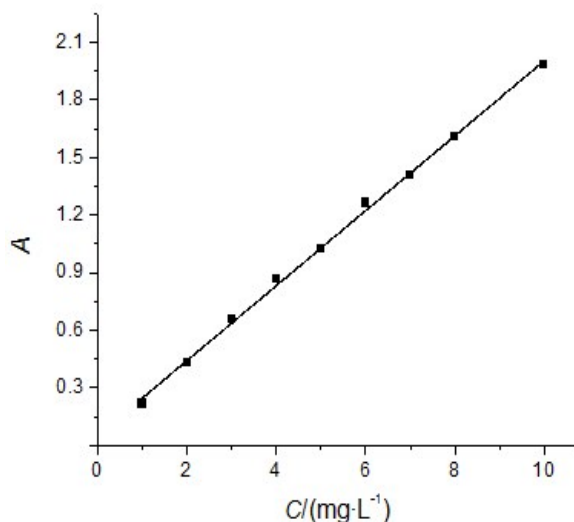


图1 亚甲基蓝标准曲线

按照公式(1)计算吸附量。

$$q = \frac{C_0 - C}{W} V \quad (1)$$

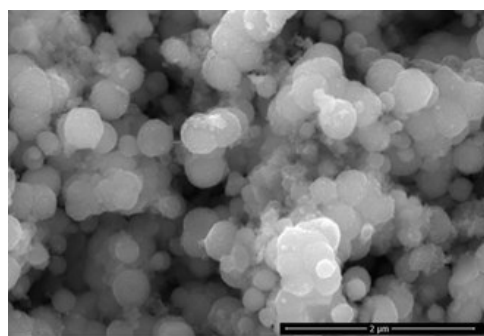
式中: q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为原溶液中亚甲基蓝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为吸附平衡时亚甲基蓝溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为原溶液体积, L; W 为吸附剂的用量, g。

2 结果与讨论

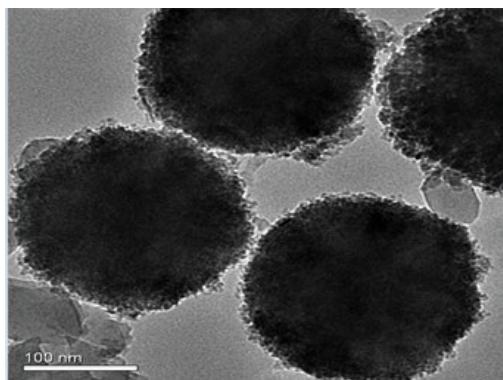
2.1 材料表征

2.1.1 材料的微观形貌分析

采用扫描电镜及透射电镜对样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 的核壳纳米粒子的微观组织形貌进行了考察,如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出,材料颗粒大小均匀,呈规则球状,粒径在 200 nm 左右。由图 2(b) 的透射电镜图片可以更加清晰的看出所制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 纳米材料的外貌特征,材料呈圆球状,尺寸约为 200 nm,整体呈现出材料被 MOF-199@C18 层包裹的特点,球体中心暗处是 Fe_3O_4 ,材料表面明亮处是 MOF-199@C18。



(a) SEM图



(b) TEM图

图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 纳米粒子的 SEM 图和 TEM 图

2.1.2 能谱分析

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF-199@C18}$ 材料的组成进行能谱分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,制备的材料中含有 C、O、Cl、Fe、Cu 元素,说明 MOF-199 成功

覆盖在 Fe_3O_4 上;同时,材料中还含有Cl、Si元素,说明制备的材料中含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 。

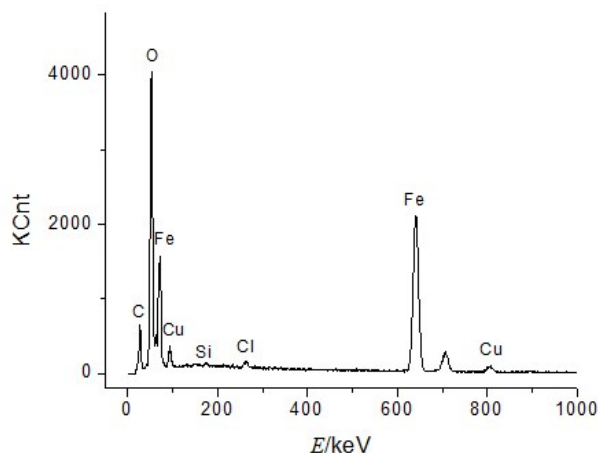


图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 能谱图

2.1.3 红外光谱

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 材料进行了红外光谱的测试,结果如图4所示。由图4可看出,在 586 cm^{-1} 出现的吸收峰对应于 Fe-O-Fe 的振动, 1438 cm^{-1} 出现的吸收峰对应于仲酰胺(CO-NH)的振动, 3430 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N-H 的伸缩振动,在 2924 cm^{-1} 吸收峰由C18振动产生。通过对上述几处出峰位置的分析可以确定合成的材料为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 。

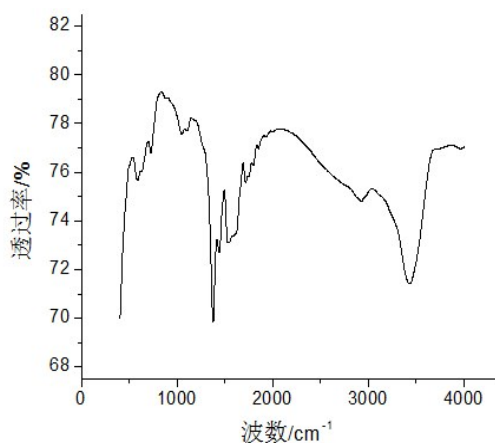


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 材料的红外光谱图

2.1.4 磁滞曲线

图5是对一步合成法所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 磁性纳米材料在常温下进行的磁性检测结果。从图5中的磁滞回线分析得到 $81.32\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 是材料的饱和磁化强度。因为材料的剩磁 M_r 特别

小,趋近于零,同时矫顽力 H 也接近于零,所以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 具有超顺磁性。

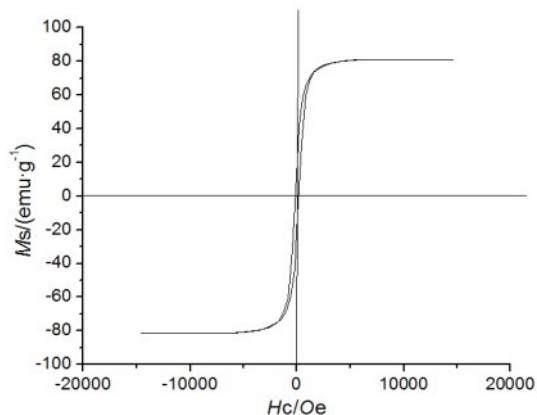


图5 材料的磁滞回线

2.2 最佳吸附剂添加量

在中性条件下将浓度为 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液20 mL分别加入锥形瓶中,然后在瓶中分别添加4、5、6、7、8和9 mg的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 材料,样品振荡20 min,用磁石吸住磁性材料,取得上清液,测得吸光度 A 代入式(1)计算吸附量。由图6可以看出,添加5 mg时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 吸附量最高。

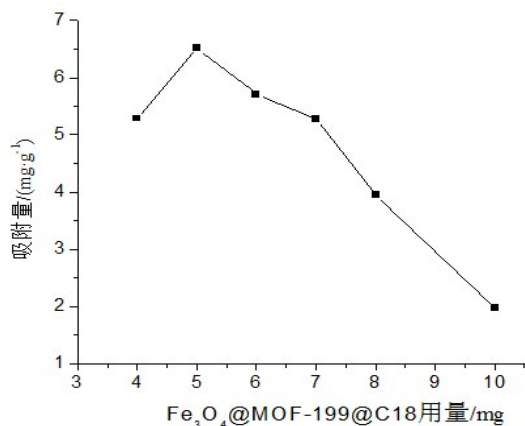


图6 吸附剂添加量与吸附量关系

2.3 最佳振荡时间

在中性条件下,将添加5 mg的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-199@C18}$ 和 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液20 mL在不同的振荡时间(10、15、20、25、30、35和40 min)下振荡后,用磁铁吸住磁性材料,取上清液过滤,测得吸光度 A 代入式(1)计算吸附量。由图7可知,在材料用量已优化的情况下,当时间达到35 min时,吸附亚甲基蓝的吸附量达到最大值。

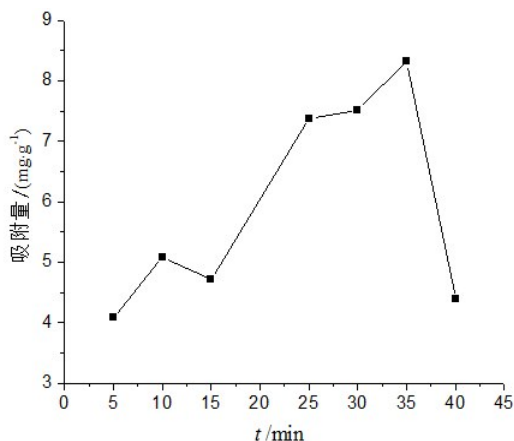


图7 振荡时间与吸附量的关系

2.4 溶液初始浓度的影响

在中性条件下,分别取浓度为2、3、4、5、6、7和8 mg/L的亚甲基蓝溶液20 mL置于各锥形瓶中,加入5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-199@C18}$ 材料,振荡35 min后用磁铁吸附材料,取上清液,测得吸光度 A 代入式(1)计算吸附量。由图8分析可知,亚甲基蓝溶液的初始浓度为4 mg·L⁻¹时,吸附量为12.00 mg·g⁻¹,达到最大值。

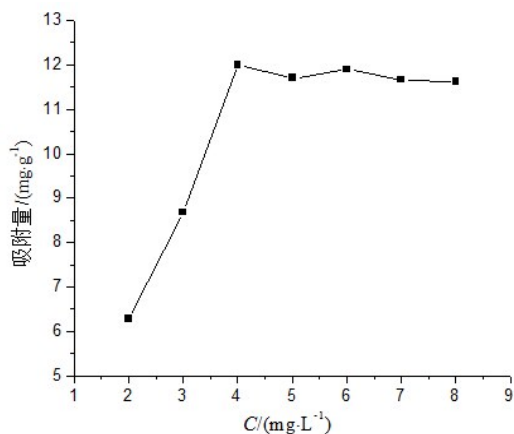


图8 溶液初始浓度对吸附量的影响

2.5 最佳pH

称取 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-199@C18}$ 材料5 mg,同时量取浓度为4 mg·L⁻¹亚甲基蓝溶液20 mL,分别置于7个锥形瓶中,瓶内pH分别调节为2、4、6、7、8、10和12,在20~30℃下振荡35 min,振荡结束后用磁石吸住磁性材料,可取得上清液,测得吸光度 A 代入式(1)计算吸附量,由图9分析可得,pH为4时,材料对亚甲基蓝溶液的吸附量最大。

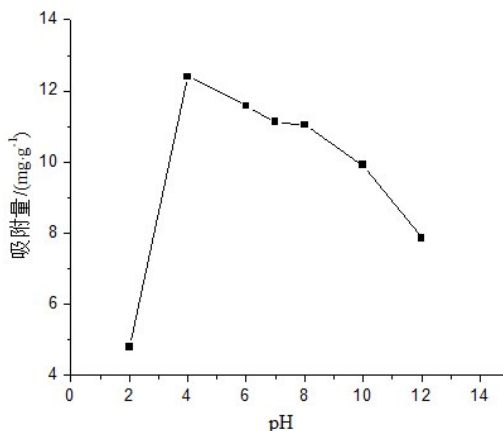


图9 pH对吸附量影响因素

2.6 饱和吸附量

振荡时间为35 min, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-199@C18}$ 材料用量为5 mg, pH为4,亚甲基蓝溶液浓度为4 mg·L⁻¹,体积为20 mL时,平行进行3组实验测其吸光度计算吸附量,得到饱和吸附量平均值为12.81 mg·g⁻¹。

2.7 材料的重复利用性能

取初始浓度为4 mg/L亚甲基蓝溶液分别置于3个锥形瓶中,调pH=4,振荡时间为35 min,分别加入5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-199@C18}$ 材料进行负载实验,观察其负载量,取平均值。负载后,利用磁分离技术将材料分离,置于缓冲溶液中直至脱附完全,将材料反复洗涤,烘干,再次进行负载实验。重复上述过程,结果如图10所示。由图10结果可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-199@C18}$ 材料至少可以重复利用7次。

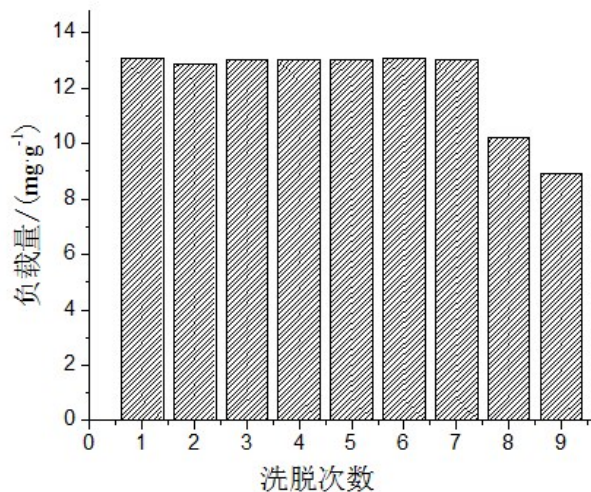


图10 材料洗脱次数对负载量的影响

3 结 论

本论文采用水热法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-199@C18}$ 纳米复合材料。通过表征证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-199}$ 表面上成功地修饰上了 C18, 用紫外-可见分光光度计测定 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-199@C18}$ 纳米复合材料在最大波长下吸附亚甲基蓝的吸光度。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-199@C18}$ 吸附亚甲基蓝的最佳条件为: 吸附剂添加量为 5 mg, 振荡时间为 35 min, pH 为 4, 实际饱和吸附量可达 $12.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 伍石, 吴云. 金属有机骨架研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(5): 139.
- [2] Reimer N, Reinsch H, Inge A K, et al. New al-mofs based on sulfonyl dibenzoate ions: a rare example of intralayer porosity [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(2): 492-501.
- [3] 谷娜, 李恒. 金属有机骨架材料固定生物大分子的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, (11): 833-851.
- [4] 唐嘉仪, 罗佳斯. 金属有机框架材料吸附性能应用的研究[J]. 高分子通报, 2017, (8): 86-95.
- [5] Scott T M, Jeffery A G, Mark D A. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. Advanced Materials, 2011, 23: 249-267.
- [6] 方国东, 司友斌. 纳米四氧化三铁对 2,4-D 的脱氯降解[J]. 环境科学, 2010, (6): 1499-1505.
- [7] 许淑霞, 杨超. 金属有机骨架材料吸附去除水体中重金属研究进展[J]. 中国测试, 2018, (11): 12-18.
- [8] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践(第一版)[M]. 北京: 科学出版社, 2003, 41-44.
- [9] Liu L, Wei H, Zhang L, et al. Ionothermal synthesis of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2008, 174(1): 459-462.
- [10] Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(7): 626-636.
- [11] Jung S H, Yoon J W, Hwang J S et al. Facile synthesis of nanoporous nickel phosphates without organic templates under microwave irradiation [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(17): 4455-4460.
- [12] Li Z Q, Qiu L G, Xu T, et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method [J]. Materials Letters, 2009, 63(1): 78-80.
- [13] Akporiaye D, Dahl I, Karlsson A, et al. Combinatorial chemistry-The emperor's new clothes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 48(1-3): 367-373.
- [14] Ghaedi M, Hekmati J A, Khodadoust S, et al. Cadmium-telluride nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of sunset yellow [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2012, 90: 22-27.
- [15] Shen K, Zhang L, Chen X, et al. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. Science, 2018, 359(6372): 206-210.
- [16] 长青, 江国栋. 石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. 环境科学, 2014, (5): 1804-1809.
- [17] 唐正林. 微生物强化技术在处理造纸厂中段有机废水中的研究[J]. 中国西部科技(学术), 2007, (7): 58-59.
- [18] 孙杰, 田奇峰. 松树锯末对亚甲基蓝(VIII)的吸附研究[J]. 环境工程学报, 2012, (2): 419-422.