

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.002

纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 对孔雀石绿的吸附

唐祝兴*, 侯金铭, 宋宏权

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 本文利用水热法制备磁性 Fe_3O_4 , 并用超声法合成 Zn-MOF, 并最后用水热法制备成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 纳米材料。用所制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 纳米复合材料作为吸附剂吸附孔雀石绿溶液, 通过 SEM 等方式对实验样品进行表征, 然后利用分光光度法测定吸附结果。通过控制变量法分别研究了振荡时间、孔雀石绿溶液初始浓度、吸附剂用量的影响, 结果显示: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 纳米复合材料吸附孔雀石绿的最佳条件为: 材料用量为 8 mg、振荡时间为 2.5 h、孔雀石绿溶液浓度为 16 mg/L。实际最大饱和吸附量的平均值为 43.37 mg/g。

关键词: 纳米材料; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$; 孔雀石绿; 纳米复合材料

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Adsorption of Malachite Green by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ Nanocomposites

TANG Zhuxing*, HOU Jinming, SONG Hongquan

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

Abstract: In this paper, magnetic Fe_3O_4 was prepared by hydrothermal method, and Zn-MOF was synthesized by ultrasonic method. Finally, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ nanomaterials were prepared by hydrothermal method. The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ nanocomposites were used as adsorbents to adsorb malachite green solution. The experimental samples were characterized by SEM, then the adsorption results were determined by spectrophotometry. The effects of oscillation time, initial concentration of malachite green solution and adsorbent were studied by control variable method. The results show that the optimum conditions for the adsorption of malachite green by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ nanocomposites are as follows: the dosage of materials is 8 mg, the oscillation time is 2.5 h, the concentration of malachite green solution is 16 mg/L. The average value of the actual maximum saturated adsorption capacity is 43.37 mg/g.

Keywords: nanomaterials; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$; malachite green; nanocomposites

金属有机骨架化合物(MOFs)随着全球人口激增和工业迅速发展^[1], 各个国家对绿色节能的需求逐渐增加^[2], 因此吸附和分离越来越成为气体吸附领域的重要分支。由于其多孔性和不饱和金属位点^[3], 大多数 MOFs 材料对小分子气体具有优良的

吸附效果^[4], 因此 MOFs 材料在吸附分离温室气体和一些有毒气体方面受到各国研究者的关注^[5]。金属有机骨架化合物(MOFs)在许多方面有很好的应用前景, 金属有机框架材料是一类有机材料, 由金属离子, 小无机纳米粒子簇与含氧/氮元素的多功能有

收稿日期: 2019-03-21

修回日期: 2019-10-08

*通信作者: 唐祝兴(1974-), 男, 副教授, 博士, 辽宁沈阳人, E-mail: tangzhuxing@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJKZ0234)

机配体进行通过桥连形式连接成的一维、二维或三维网状骨架^[6-7]。MOFs材料作为多孔材料,因为其新颖的拓扑类型、结构功能更加多样性以及可调控性的孔径和可变的官团,迅速成为化学和材料科学中发展最快的研究领域之一^[8-10],因此在催化、磁性材料、药物载体、光学材料、气体吸附存储、等领域显示出了很好的应用前景^[11]。MOFs合成方法有:溶剂热法,微波辐射法^[12],机械化学法,超声合成法等。

染料用水色度高、毒性大、生物降解和脱色困难^[13],因而对水环境造成严重污染目前好氧生物处理法的脱色性能较差,出水往往不能达标排放^[14]。因此,开发具有高效脱色能力的廉价处理剂具有重大的环境效益^[15]。而我们主要采用针对高浓度的染料废水,采用吸附的方法将其分离^[16],通过选择孔径尺寸合适的材料可以达到去除孔雀石绿的目的^[17]。染料废水是指在生产染料、颜料的过程中排放出的废水,据统计合成染料在生产和处理过程中,有12%以废水形式排出^[18]。孔雀石绿是工业废水中普遍存在的污染有机物,具有难以降解毒性大的特点^[13]。

1 实验部分

1.1 材料

Fe_3O_4 的合成:本文采用水热法制备了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,具体步骤如下:将1.35 g研碎的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入装有75 mL乙二醇的烧杯中,磁搅拌澄清后,加入3.6 g无水乙酸钠,磁力搅拌至全部溶解。超声10 min后,转移到聚四氟乙烯反应釜中,在温度为200 °C下反应8小时。将产物用蒸馏水和乙醇反复洗涤若干次,在60 °C温度下烘干。

Zn-MOF的制备:称取0.060 g NaOH (0.15 mmol)和0.105 g H_3BTC (0.5 mmol)溶于由2 mL N,N-二甲基甲酰胺15 mL乙醇和25 mL去离子水混合的混合溶液中。将反应瓶置于30 °C的恒温水浴中超声30 min,再加入0.181 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.83 mmol),1.5 h后结束反应,离心分离(8000 r/min),交替水洗,醇洗各三次,将得到的产品在40 °C下真空干燥2 h。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 的制备:将0.1 g Fe_3O_4 和0.5 g Zn-MOF溶于100 mL乙醇溶液,将混合物放入三口烧瓶中在30 °C水浴中机械搅拌3 h,搅拌完成后超声1 h。将所制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 微粒通过磁力分离收集,在60 °C下干燥^[19]。

1.2 材料表征

将样品进行表面镀铂金后,放入扫描电子显微镜(S-3400N,日立公司)样品室中,使用15 kV的加速电压对测试位置进行放大观察,并用X射线能谱分析仪(X410M1型EDS能谱分析仪,德国Bruker光谱仪器公司)对样品进行元素定性半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

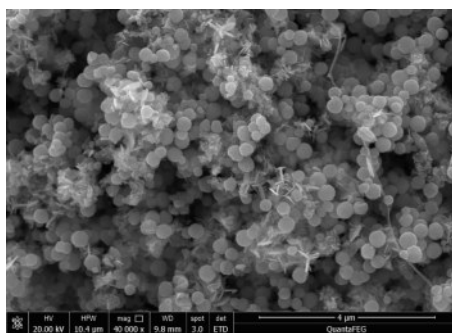


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 纳米粒子SEM图片

Fig 1 SEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ nanoparticles

由图1可知,通过进行SEM分析详细考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 核壳纳米粒子的微观组织形貌^[20], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 的图片如图1所示。由图可以看出,材料呈规则球状,粒径处于纳米级别,颗粒均匀,分散性较好。

2.1.2 能谱图

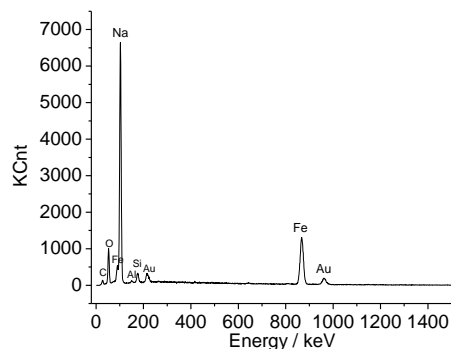


图2 能谱图

Fig 2 Energy spectrum

根据图数据可以看出,制备的材料中含有C、O、Na、Fe、Zn、N元素,C、Zn元素是原料1,3,5-苯三甲酸和乙酸锌的元素,对比由此可知我们已成功地将Zn-MOF成功包裹在 Fe_3O_4 上。

2.2 最佳振荡时间的选择

分别取 8 份 20 mL 25 mg/L 的孔雀石绿溶液加入到 8 个锥形瓶中,分别加入 2 mg Zn-MOF,在恒温水浴振荡器上振荡,振荡时间分别为 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4 h,振荡后用磁铁吸住磁性材料,取上层清液过滤,测定其吸光度,并计算吸附率和吸附量^[21],测定值图 3。

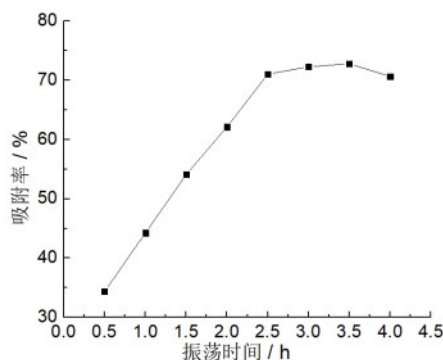


图3 振荡时间对吸附率的影响

Fig.3 Influence of shock time on adsorption rate

由上图可知,Fe₃O₄@Zn-MOF 纳米材料对孔雀石绿的吸附量随时间增长而出现波动,而振荡时间影响因素的最佳条件由吸附量大小确定^[22]。当振荡时间为 0.5 ~ 2.5 h 时,吸附率逐渐变大,2.5 h 时达到平衡,随后产生平台期。因此振荡时间的最佳条件为 2.5 h。

2.3 最佳溶液初始浓度的选择

分别取 7 份孔雀石绿溶液,浓度分别为 12、14、16、18、20、22、24 mg/L 加入到 7 个锥形瓶中,分别加入 2 mg Zn-MOF,酸碱度为中性然后放入数显恒温水浴振荡器振荡 4 h,后用磁铁吸住磁性材料,取上层清液过滤,测定其吸光度,计算吸附率和吸附量,测定值见图 4。

由图 4 得到,Fe₃O₄@Zn-MOF 纳米材料在不同孔雀石绿溶液浓度下对孔雀石绿溶液都有吸附^[23],根据吸附率折线图得出在其他条件相同的情况下当孔雀石绿溶液浓度为 16 mg/L 时吸附率最大,即在此浓度时为最佳。

2.4 吸附剂用量的选择

分别取 8 份 20 mL 25 mg/L 的孔雀石绿溶液加入到 8 个锥形瓶中,分别加入 2、4、6、8、10、12、14、16 mg Zn-MOF,然后放入数显恒温水浴振荡器振荡 1.5 h,后用磁铁吸住磁性材料,取上层清液过滤,测

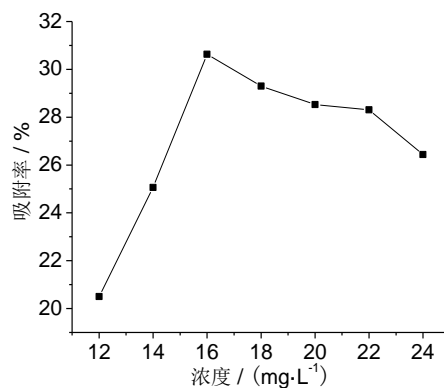


图4 溶液初始浓度对吸附的影响

Fig.4 Influence of initial concentration of solution on adsorption

定其吸光度,并计算吸附率和吸附量^[24],测定值见图 5。

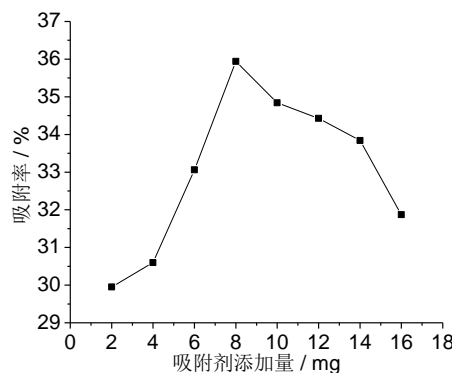


图5 吸附剂添加量对吸附量的影响

Fig.5 Influence of adsorbent addition amount on adsorption amount

由图 5 得出,不同量的 Fe₃O₄@Zn-MOF 纳米材料在相同条件下对孔雀石绿溶液都有吸附^[25],根据吸附率折线图得出在其他条件相同的情况下当吸附剂的加入量为 8 mg 时的吸附率最高,故在其他条件相同的情况下吸附剂的加入量为 8 mg 时为最佳值。

2.5 最佳催化剂用量的选择

在上述最优的实验条件下,做三组平行实验^[26],即 Fe₃O₄@Zn-MOF 材料用量为 8 mg、振荡时间为 2.5 h、孔雀石绿溶液浓度为 16 mg/L、pH 值为 8 时测其吸光度并计算饱和和吸附量。由表 1 可以看出,Fe₃O₄@Zn-MOF 纳米复合材料的饱和吸附量的平均值 43.37 mg/g。

3 结论

通过双光束紫外可见分光光度计在 619 nm 波

表1 饱和吸附量

Table 1 Saturated adsorption capacity

实验编号	吸附后浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附率/%	吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	7.314	63.43	31.72
2	5.136	74.32	49.66
3	5.507	72.46	48.73

长下测定吸附结果。通过控制变量法分别研究了振荡时间、pH值、初始浓度、吸附剂用量四个变量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn-MOF}$ 吸附孔雀石绿的最优值,然后根据最优化得出最大饱和吸附量来研究吸附性能。实验结果可以得出:纳米复合材料吸附孔雀石绿的最佳条件为:材料用量为8 mg、振荡时间为2.5 h、孔雀石绿溶液浓度为16 mg/L。实际最大饱和吸附量的平均值为43.37 mg/g。

参考文献

- [1] Stuart. L, James. Metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2003, 34 (48): 154-178.
- [2] Gordeev S. K. Carbon nanostructured drug containers based on a nanodiamond composite material[J]. Metal Science & Heat Treatment, 2015, 56(9-10): 559-563.
- [3] Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, et al. Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid[J]. Science, 2002, 298: 2358-2361.
- [4] Dybtsev D N, Chun H, Yoon S H, Kim D, et al. Microporous manganese formate: a simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(1): 32-38.
- [5] 刘苛, 龚继来, 曾光明, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附亚甲基蓝和铜(II)[J]. 环境工程学报, 2016, 9(3): 13-18.
Liu K, Gong J L, Zeng G M, et al. Adsorption of Methylene Blue and $\text{Cu}(\text{II})$ by synthesized magnetic multi-walled carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 9(3): 13-18 (in Chinese).
- [6] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. The Journals of Physical Chemistry, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [7] Abdoulaye T, Ignasi S. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye carmoisine (acid red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 11 (12): 10-21.
- [8] Bao L H, Zang J F, Li X D. Flexible $\text{Zn}_2\text{SnO}_2/\text{MnO}_2$ core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1215-1220.
- [9] 谭丽莎, 孙明洋, 胡运俊, 等. 功能化纳米磁性材料的制备及其对水中重金属离子的去除[J]. 化学进展, 2013, 12(5): 58-79.
Tan L S, Sun M Y, Hu Y J, et al. Preparation of functionalized nano-magnetic materials for removal of heavy metal ions from water [J]. Chemical Progress, 2013, 12 (5): 58-79 (in Chinese).
- [10] Tanabe K K, Cohen S M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks—A progress report[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 498-519.
- [11] Hao O J, Kim H, Chiang P C. Decolorization of wastewater[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2000, 30(4): 449-505.
- [12] 翟永清, 王莉莉, 陈娟, 等. 微波辐射法快速合成 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其性质研究[J]. 人工晶体学报, 2012(5): 1216-1220.
Zhai Y Q, Wang L L, Chen J, et al. Rapid synthesis of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Red phosphor by microwave irradiation and its properties [J]. Journal of Artificial Crystals, 2012 (5): 1216-1220 (in Chinese).
- [13] 郑书忠. 水处理药剂及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
Zheng S Z. Water Treatment Reagent and Its Application [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002 (in Chinese).
- [14] Oliveira G A R, Ferraz E R A, Chequer F M D, et al. Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 [J]. Mutation Research, 2010, 703(2): 200-208.
- [15] 李家珍. 染料染色工业废水[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
Li J Z. Dye Dyeing Industry Waste Water[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997 (in Chinese).
- [16] 鲁新环, 夏清. 磁性纳米材料在分离及催化中的应用[J]. 石油化工, 2008, 12(4): 56-68.
Lu X H, Xia Q. Application of magnetic nanomaterials in separation and catalysis[J]. Petrochemical Industry, 2008, 12(4): 56-68 (in Chinese).
- [17] Klimakow M, Klobes P, ThüNemann A F, et al. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas[J]. Chemistry of Materials,

- 2010, 22(18):5216-5221.
- [18] Ingamells M. Colour for Textiles, A User's Handbook [M]. West Yorkshire, England: Society of Dyers and Colourists, 1993.
- [19] Meek S T, Greathouse J A, Allendorf M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. Advanced Materials, 2011(23): 249-267.
- [20] 潘胜东, 陈晓红, 赵永纲, 等. 磁性碳纳米管复合材料的合成及在固相萃取中的应用进展[J]. 化学通报, 2013, 12(5):135-155.
Pan S D, Chen X H, Zhao Y G, et al. Synthesis and application of magnetic carbon nanotube composites in solid phase extraction[J]. Chinese Chemical Bulletin, 2013, 12 (5): 135-155(in Chinese).
- [21] 赵影, 唐然肖, 王彤, 等. 磁性碳纳米管对水中孔雀绿的吸附性能研究[J]. 化学通报, 2015, 12(5):33-48.
Zhao Y, Tang R X, Wang T, et al. Adsorption of malachite green by magnetic carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 12(5): 33-48(in Chinese).
- [22] Hong D Y, Hwang Y K, Serre C, et al. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 19(10): 1537-1552.
- [23] Fujita M, Kwon, Yoon Jung, et al. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and bipyridine[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(3): 1151-1152.
- [24] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. Nature, 2000, 404: 982-986.
- [25] 朱乐辉, 蒋展鹏. 染料废水及其治理[J]. 环境与开发, 1994, 9(3): 299-302.
Zhu L H, Jiang Z P. Treatment of dye wastewater and its application[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 9(3): 299-302 (in Chinese).
- [26] 陈婵维, 付忠田, 于洪蕾, 等. 燃料废水处理进展[J]. 环境保护与循环经济, 2010(4):37-39.
Chen C W, Fu Z T, Yu H L, et al. Progress in the treatment of fuel wastewater[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2010(4): 37-39(in Chinese).