

不同调节剂制备 MOF-Fe 的性质及对 Se(IV)的吸附性能

王 锐¹ 龚 勇² 许海娟¹ 魏世勇^{*,1,3} 吴德勇^{1,3}

(¹ 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

(² 湖北职业技术学院, 武汉 432000)

(³ 生物资源保护与利用湖北重点实验室, 恩施 445000)

摘要: 以 HF、HCl、H₂O 和 NaAc 溶液为调节剂合成了 4 种 MOF-Fe 样品, 用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、N₂ 等温吸附-脱附、综合热分析(TG/DTG 和 DTA)和质子电位滴定研究了 4 种样品的结构与表面性质, 以及对亚硒酸根(Se(IV))等温吸附特性。MOF-Fe(HF)、MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和 MOF-Fe(NaAc)四种样品均具有八面体 MIL-100(Fe)的晶体结构, 但它们的结晶度和晶面取向略有差异。4 种样品的比表面积分别为 1 683、1 517、1 641 和 1 734 m²·g⁻¹, 其总孔体积依次降低, 微孔孔径分别为 1.27、1.22、1.22 和 1.17 nm。MOF-Fe(HF)样品的脱羧基失重峰温度最高(415 °C), 苯环碳化失重峰温度最低(462 °C); MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和 MOF-Fe(NaAc)样品出现了因氧化铁被碳还原所致的失重平台(566~716 °C)。样品悬浮液从 pH=6.0 降到 3.0 时, 消耗 H⁺的量表现为 MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(HF)=MOF-Fe(NaAc), 它们的电荷零点(pH_{ZPC})依次为 3.1、3.5、3.6 和 3.5。MOF-Fe(NaAc)、MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和 MOF-Fe(HF)对 Se(IV)的吸附亲和力依次减小, 它们对 Se(IV)的吸附容量(Q_m)分别为 77.69、107.07、117.40 和 87.15 mg·g⁻¹。显著性分析显示, MOF-Fe 的羟基密度与样品吸附 Se(IV)的 Q_m 显著正相关。研究结果表明, MOF-Fe 样品的结构热稳定性和羟基/配位水分子等活性位点密度受合成样品时加入的调节剂影响, 用 HF 作为调节剂合成 MOF-Fe 样品有利于提高样品中羧基与苯环之间的 C-C 键合强度和热分解产物的稳定性, 降低苯环碳化温度; HCl 和 H₂O 作为调节剂有利于提高样品的活性位点密度, 可提高 MOF-Fe 样品对 Se(IV)吸附容量。

关键词: MOF-Fe; 调节剂; 表面性质; 吸附; 亚硒酸根

中图分类号: O614.81¹; O647.33; X131

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0906-11

DOI: 10.11862/CJIC.2018.110

Characteristics and Adsorption Properties of Se(IV) for MOF-Fe Prepared with Different Conditioning Agents

WANG Rui¹ GONG Yong² XU Hai-Juan¹ WEI Shi-Yong^{*,1,3} WU De-Yong^{1,3}

(¹ Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi, Hubei 445000, China)

(² Hubei Polytechnic Institute, Wuhan 432000, China)

(³ Key Laboratory of Biologic Resource Protection and Utilization of Hubei Province, Enshi, Hubei 445000, China)

Abstract: MOF-Fe samples were prepared with HF, HCl, H₂O and NaAc as conditioning agents by hydrothermal method. The characteristics of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscope (TEM), N₂ adsorption/desorption, thermal analysis (TG/DTG and DTA) and proton potentiometric titration. Isothermal adsorption experiments of selenite (Se(IV)) on the samples were carried out. Crystal structure of all samples are same as MIL-100(Fe), and the morphology are octahedral, while the crystallinities and crystal orientations are different. The BET surface area are 1 683, 1 517, 1 641 and 1 734 m²·g⁻¹, respectively, and total pore volumes of the samples are decreased orderly. The micropore diameter are 1.27, 1.22, 1.22 and 1.17 nm for MOF-Fe(HF), MOF-Fe(HCl), MOF-Fe(H₂O) and MOF-Fe(NaAc). The temperature of decarboxylation of MOF-Fe

收稿日期: 2017-12-06。收修改稿日期: 2018-01-28。

国家自然科学基金(No.41561053, 21767009)资助项目。

*通信联系人。E-mail: weishiyong2007@126.com

(HF) is highest (415 °C), while its carbonization temperature for benzene ring is lowest (462 °C) compared with the others. A weight loss caused by redox between iron oxide and carbon appears in MOF-Fe(HCl), MOF-Fe(H₂O) and MOF-Fe (NaAc). The sequence of H⁺ consumed during the process of proton potentiometric titrations for samples is MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(HF)=MOF-Fe(NaAc), and pH value of zero point charge (pH_{ZPC}) are 3.1, 3.5, 3.6 and 3.5 accordingly. The sequence about the affinity of adsorption for Se(IV) on samples is MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HF), and the maximum adsorption capacities (Q_m) are 77.69, 107.07, 117.40 and 87.15 mg·g⁻¹ correspondingly. The Q_m of Se(IV) on samples have positive correlation with density of hydroxyl for samples observably. This study reveals that the thermostability and density of active site of MOF-Fe are influenced by the conditioning agent when MOF-Fe was prepared. The HF could increase the strength of C-C between carboxyl and benzene ring, decrease carbonization temperature of benzene ring of MOF-Fe, and improve the thermostability of iron oxides after heating. While HCl and H₂O could improve the density of active site in samples, then the Q_m of Se(IV) adsorbed on MOF-Fe could be increased.

Keywords: MOF-Fe; conditioning agent; surface properties; adsorption; selenite

0 引言

硒是人类必需的微量元素,适量的硒有助于提高人体免疫力等功能,缺硒可引起克山病等疾病,而过量的硒则会导致脱发、指甲变脆、肝增大等中毒症状^[1-3]。我国已将硒列为地表水环境质量标准基本检测项目,规定其上限浓度为 0.01 mg·L⁻¹^[4]。世界上土壤硒的平均含量为 0.5 mg·kg⁻¹,我国湖北恩施、陕西紫阳等富硒土壤中硒的含量最高可达 1 000 mg·kg⁻¹以上^[5]。土壤中的硒可通过矿化、淋溶、生物等作用进入地表水体,玻璃、电池、采矿等行业的含硒废水排放也可导致水体硒含量升高^[6]。地表水中硒含量过高是引起动物和人类硒中毒的主要渠道。水体中硒的有效去除方法有共沉淀法、离子交换法、生物方法、吸附等,其中吸附法具有周期短、效率高、无二次污染等优点而被广泛应用^[7]。(羟基)氧化铁/铝等金属氧化物比表面积较大、表面活性羟基含量高,被广泛用作水体污染物的吸附剂^[7-11]。研究表明,SiO₂@ 氧化铁/氧化铝二元复合物对亚硒酸根(Se(IV))的吸附容量分别可达 20.4 mg·g⁻¹ 和 32.7 mg·g⁻¹^[10]。然而,(羟基)氧化铁/铝等金属氧化物对 Se(IV)的吸附容量等性能很难有较大程度的提高^[10-11]。因此,有必要展开新材料对 Se(IV)的吸附研究,以获得高效去除水体 Se(IV)的吸附材料,这对水体硒污染的防治具有重要的实践意义。

金属有机骨架材料(MOFs)的比表面积巨大、表面配位不饱和金属位点和官能团丰富,且孔性结

构可调,因此被广泛应用于吸附/分离、催化等领域^[12-17]。目前,通过向 MOFs 的合成体系中加入调节剂,研究 MOFs 形貌/尺寸可控合成及其机理的报道较多。Zhang 等^[18]研究了酸碱调节剂和配位调节剂对 Dy(BTC)(H₂O)形貌/尺寸的影响,发现调控 MOFs 形貌/尺寸的关键因素为合成体系的 pH 值和配位调节剂。Guo 等^[19]以不同比例的 *N,N*-二甲基甲酰胺-水(DMF-H₂O)混合溶剂作为调节剂,对 NH₂-MIL-53(Al)形貌/尺寸展开了研究,发现混合溶剂调节剂可以调控 NH₂-MIL-53(Al)的形貌/尺寸,其调控机理为不同体系中成核速率与生长速率的差异。Liu 等^[20]研究指出,典型的 MIL-101(Fe)形貌为八面体,当调节剂分别为 NaAc 和甘油时,样品的形貌分别为纺锤体形和双六边形锥体;3 种不同形貌的 MIL-101(Fe)对 3,3',5,5'-四甲基联苯胺-H₂O₂ 体系的氧化还原性能关系为双六边形锥体>八面体形>纺锤体形。可见,采用不同调节剂对所合成 MOFs 的形貌和应用性能均产生影响。吸附是界面化学反应的重要基础过程,将 MOFs 作为吸附剂的研究已有较多报道^[21];然而,关于采用不同调节剂合成 MOFs 的性质和吸附性能的研究却少见。因此,研究不同调节剂合成 MOFs 的性质及其吸附性能的差异,可为揭示不同调节剂合成 MOFs 的应用性能差异提供基础资料,也可为 MOFs 的性能优化及化学反应过程的调控提供必要的指导。

MIL-100(Fe)是一种被广泛研究的 MOFs 材料^[22-25],以 HF 溶液为调节剂是合成 MIL-100(Fe)最

常用的方法^[26]。由于 HF 的强腐蚀作用,以 HF 溶液为调节剂合成的 MIL-100(Fe)不适合用玻璃容器作反应场所,且由于 F⁻的配位性强而不利于提高样品的吸附性能。因此,有必要研究用其他调节剂替代 HF 合成 MIL-100(Fe)。根据文献^[18-20,26-27],无机酸、H₂O、NaAc 等酸碱性不同的试剂均可作为合成 MOFs 的调节剂。然而,迄今未见以 HCl、H₂O 和 NaAc 为调节剂合成 MIL-100(Fe)样品,进而研究其微观结构和表面性质的报道。因此,本文选用 HF、HCl、H₂O 和 NaAc 四种调节剂合成了不同的 MOF-Fe 样品,用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、N₂ 等温吸附-脱附、综合热分析(TG/DTG 和 DTA)、质子电位滴定等手段对样品的结构和表面性质进行了表征分析,并研究了样品对 Se(IV)的吸附性能。这些研究有助于发展性能优良的水体 Se(IV)吸附材料,可为水体系中硒的污染治理提供基础资料和实践指导,同时也可为深入理解 MOFs 表面性质与吸附等应用性能的构效关系提供基础研究资料。

1 实验方法

1.1 实验试剂

所用试剂均为分析纯级,实验用水由超纯水机(HK-UP-11-20,浩康科技)制备。

1.2 样品制备

参照文献^[26]的方法合成 MOF-Fe 样品:取 0.015 mol FeCl₃·6H₂O 于聚四氟乙烯容器中,加入 75 mL 超纯水溶解,再加入 0.010 mol 均苯三甲酸和 0.030 mol HF;将聚四氟乙烯容器放入水热合成反应釜并置于鼓风干燥箱中,在 150 ℃下合成 84 h。自然降至室温,将产物离心并用超纯水洗涤 3 次至上清液无色,再用无水乙醇浸泡 4 h 并离心,重复 2 次得到沉淀,在鼓风干燥箱中 80 ℃下烘干沉淀得到 MOF-Fe(HF)样品。将 HF 依次用等物质的量的 HCl、H₂O 和 NaAc 替代合成 MOF-Fe,样品分别记为 MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和 MOF-Fe(NaAc)。

1.3 材料表征

样品的 XRD 分析采用粉末压片法,在 X 射线衍射仪(XRD-7000 型,岛津)上进行,测试条件:Cu K α 辐射(波长 $\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$),工作电压 40 kV、工作电流 30 mA,步长为 0.01°,扫描速度为 8°·min⁻¹,扫描范围为 2°~30°。样品的 TEM 测试在 JEM-1400 型透射电镜仪上进行,加速电压为 80 kV。样品的 N₂ 等温吸附-脱附在 N₂ 等温吸附-脱附

分析仪(Autosorb iQ station,Quantachrome Instruments)上测试,样品在 150 ℃下脱气 10 h,测试温度为 77 K,相对压力(p/p_0)范围为 10⁻⁶~0.994。用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算样品的比表面积,根据 p/p_0 为 0.994 时的 N₂ 吸附体积计算样品的总孔体积,用 t -plot 方法计算样品的微孔体积,用 Non-Local Density Functional Theory(NLDFT)方法计算样品的孔径分布。样品的综合热分析(TG/DTG 和 DTA)分析在综合热分析仪(S II TG/DTA6300,日本精工)上进行,氩气气氛下测试,温度范围为 50~800 ℃,升温速率为 10 °C·min⁻¹。样品的质子电位滴定分析在自动电位滴定仪(836 Titrando,Metrohm Swiss)上进行,主要参数为:滴定液以每次 0.05 mL 等份加入,搅拌 2 min 后测定悬浮液电位,当电位漂移率小于 0.5 mV·min⁻¹ 时继续下次滴定,当 2 次滴定间隔时间超过 20 min 后则达到滴定终点。根据改进的 Davies 方程,得到不同离子强度条件下样品的 pH- q_H 关系曲线,2 种不同离子强度下的 pH- q_H 关系曲线交点即为样品的电荷零点(pH_{PZC})。

1.4 吸附实验

配制 0.01 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液,并调节 pH 值至 5.0。称取 0.90 g MOF-Fe 粉末样品置于 300 mL 上述 KCl 溶液中,超声分散 10 min,在磁力搅拌状态下用 1.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液和 1.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节悬浮液的 pH 值至 5.0,并稳定 24 h,得到 3 g·L⁻¹ 的吸附剂悬浮液。称取 0.691 8 g 亚硒酸钠,用少量上述 KCl 溶液溶解,转移并用 KCl 溶液定容至 100 mL 容量瓶中得到 40 mmol·L⁻¹ 的 Se(IV)储备液;然后将 Se(IV)储备液用 KCl 溶液分别稀释 5 倍和 20 倍,得到 8 mmol·L⁻¹ 和 2 mmol·L⁻¹ 的 Se(IV)溶液;再用 1.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液和 1.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节 Se(IV)溶液的 pH 值至 5.0,即为 Se(IV)使用液。

分别取 10 mL 吸附剂悬浮液于若干离心管中,依次加入不同体积 Se(IV)使用液(2 或 8 mmol·L⁻¹),最后补加 KCl 溶液至 30 mL,使吸附体系中吸附剂浓度为 1.0 g·L⁻¹,Se(IV)初始浓度从 0 mg·L⁻¹ 梯度增大至 395.87 mg·L⁻¹。在 25°C、转速 250 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h。将振荡后的悬浮液离心,用氢化物发生-原子荧光分光光度计(AFS-8330,北京吉天)测定上清液中 Se(IV)的浓度。根据吸附前后溶液中 Se(IV)的浓度差计算样品对 Se(IV)的吸附量,实验重复 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图1为样品的XRD图。MOF-Fe(HF)样品的主要衍射峰对应的 2θ 角度依次为 3.46° 、 4.08° 、 4.90° 、 5.28° 、 5.90° 、 6.26° 、 10.22° 、 11.00° 、 12.52° 、 14.88° 、 17.76° 、 18.56° 、 18.86° 、 20.06° 、 24.02° 、 27.60° 和 28.00° ,与文献^[26]报道一致。MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和MOF-Fe(NaAc)的主要衍射峰与MOF-Fe(HF)样品主要衍射峰一致,没有出现杂质衍射峰,但是相应衍射峰的强度有所降低。这表明用HF、HCl、H₂O和NaAc作为调节剂合成的4种样品均具有MIL-100(Fe)的晶体结构,但用HCl、H₂O和NaAc合成的样品的结晶度略低。根据文献报道^[28],晶体材料XRD图中各衍射峰的相对强度变化可反映样品结构中晶面取向的差异。MOF-Fe(HF)的XRD图中3个最强衍射峰的 2θ 角度依次为 11.00° 、 3.46° 和 4.08° ,MOF-Fe(HCl)的依次为 10.94° 、 4.05° 和 3.44° ,MOF-Fe(H₂O)的依次为 4.10° 、 11.00° 和 3.50° ,MOF-Fe(NaAc)的依次为 10.92° 、 3.41° 和 4.02° 。可见,4种

样品的XRD图中,3个最强衍射峰的相对峰强差异明显。因此,尽管4种样品均具有MIL-100(Fe)的晶体结构,但是其结晶度和晶面取向不同。

图2为样品的TEM图像,4种样品的形貌均为八面体形。MOF-Fe(HF)的典型颗粒粒径为150~300 nm,大颗粒中混杂着小颗粒和少量不规则颗粒。MOF-Fe(HCl)的颗粒粒径较均一,大多约为100 nm。

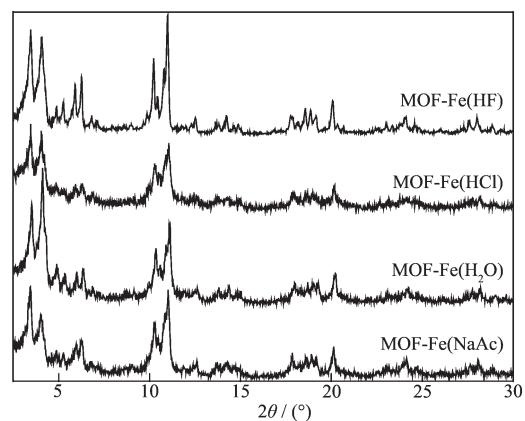
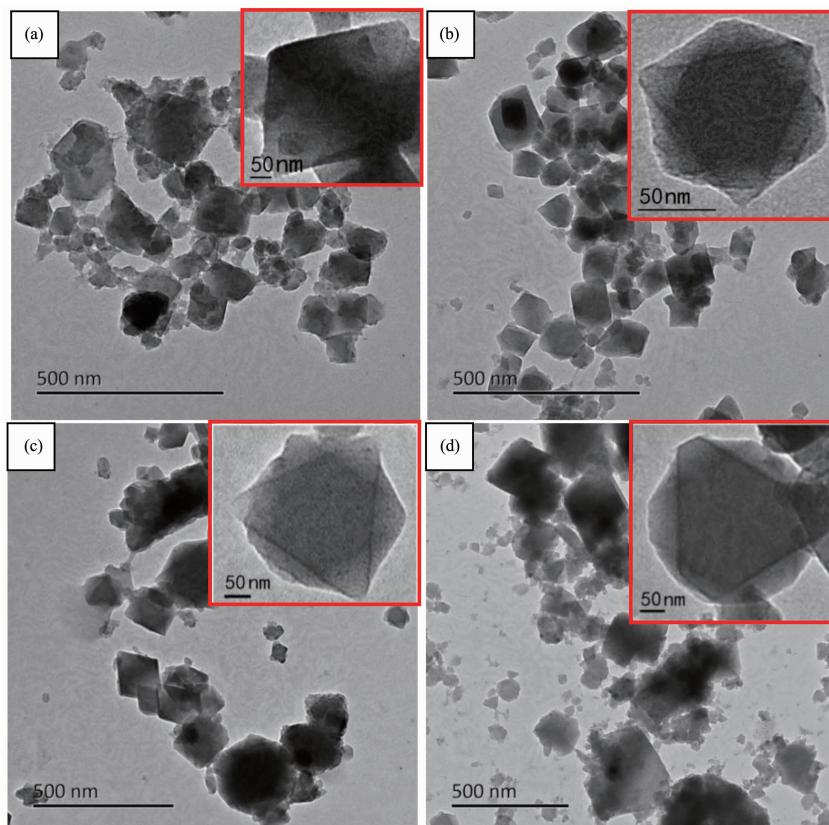


图1 样品的X射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns (XRD) of the samples



(a) MOF-Fe(HF); (b) MOF-Fe(HCl); (c) MOF-Fe(H₂O); (d) MOF-Fe(NaAc)

图2 样品的透射电镜(TEM)图片

Fig.2 Transmission electron microscope (TEM) of the samples

MOF-Fe(H₂O)的颗粒粒径集中在200~300 nm之间,同时有少量小颗粒物。MOF-Fe(NaAc)的颗粒粒径主要在200~400 nm之间,同时存在较多不规则的细颗粒。

2.2 比表面积及孔性结构

图3为样品的N₂等温吸附-脱附及孔径分布曲线。4种样品的N₂等温吸附-脱附曲线较类似。当相对压力(p/p_0)小于0.2时,样品对N₂的吸附体积迅速增大;随着 p/p_0 的增大,N₂吸附体积缓慢增加;在 $p/p_0>0.9$ 时,N₂吸附体积迅速增大并趋于最大值,吸附-脱附曲线形成微弱的滞后环。4种样品的N₂等温吸附曲线均符合BDDT分类的IV型吸附等

温线,表明采用不同调节剂合成的样品的孔性结构类似,且均为微孔和介孔混合孔样品。

样品的比表面积及孔性结构数据列于表1。样品的BET比表面积大小关系为MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HF)>MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)。用HF、HCl、H₂O和NaAc4种调节剂合成的样品的总孔体积依次减小。4种样品的介孔孔径分布峰均为2.50 nm;MOF-Fe(HCl)和MOF-Fe(H₂O)样品在孔径为2.03 nm处的孔体积含量占比较大,而MOF-Fe(HF)和MOF-Fe(NaAc)样品在孔径为2.03 nm处的孔体积含量占比较小;4种样品的微孔孔径分布峰依次为1.27、1.22、1.22和1.17 nm。根据文献^[29],F⁻和Cl⁻

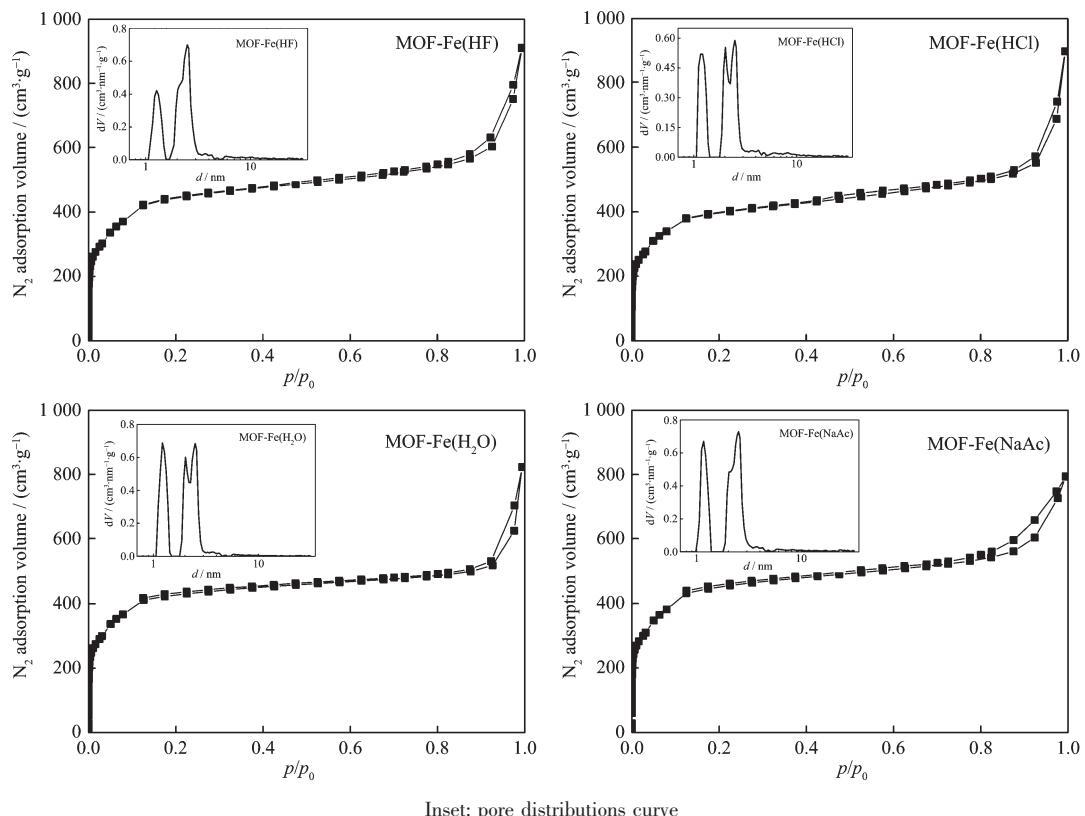


图3 样品的N₂等温吸附-脱附曲线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption curves of the samples

表1 样品的孔性结构及比表面积数据

Table 1 Pore structural properties of the samples

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Micropore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter / nm		
				Peak 1	Peak 2 ^a	Peak 3
MOF-Fe(HF)	1 683	1.409	0.596	1.27	2.03	2.50
MOF-Fe(HCl)	1 517	1.389	0.496	1.22	2.03	2.50
MOF-Fe(H ₂ O)	1 641	1.274	0.612	1.22	2.03	2.50
MOF-Fe(NaAc)	1 734	1.227	0.621	1.17	2.03	2.50

^a Peak 2 is shoulder peak in MOF-Fe(HF) and MOF-Fe(NaAc).

的离子半径分别为 0.133 和 0.181 nm, 而 Ac⁻半径最大。MOF-Fe(HF)与 MOF-Fe(HCl/H₂O)样品的微孔孔径峰差值 0.50 nm 与 F⁻和 Cl⁻的离子半径差值 0.48 nm 接近, 同时 F⁻、Cl⁻和 Ac⁻三种离子的半径关系与相应样品的微孔孔径峰成负相关。根据文献报道^[30], 调节剂可以影响晶体材料的晶胞参数, 导致晶粒的晶面取向、尺寸/形貌产生相应的变化; MIL-100(Fe)的晶体结构单元是由(μ-O²⁻)连接的 3 个铁氧八面体组成^[21], 样品的 XRD 衍射峰显示不同样品的晶面取向不同, 这表明改变合成 MIL-100(Fe)所用的调节剂可对铁氧八面体的晶胞参数产生影响, 导致其晶体形貌/尺寸发生变化, 进而影响其孔径分布。样品的孔径分布表明, MOF-Fe 样品的微孔孔径可能受合成体系中调节剂种类调控, 通过向合成 MOF-Fe 的体系中加入不同的调节剂可以起到调控 MOF-Fe 样品微孔孔径的作用。

2.3 热分析

图 4 为样品的热重(TG/DTG)曲线。MOF-Fe(HF)样品的 TG 曲线有 3 个失重阶段, 当温度在 50~91 °C 之间, 样品的失重量为 11.0%; 当温度在 91~289 °C 之间, 失重量为 7.7%; 当温度在 289~522 °C 之间, 失重量为 45.4%; 样品的总失重量为 64.1%。MOF-Fe(HCl)样品的 TG 曲线中, 温度为 50~89 °C 时的失

重量为 5.1%, 温度为 89~315 °C 时的失重量为 7.9%, 温度为 315~499 °C 时的失重量为 44.2%, 温度高于 499 °C 时样品持续缓慢失重至趋于稳定, 样品的总失重量为 63.7%。MOF-Fe(H₂O)样品中, 温度为 50~92 °C、92~310 °C 和 310~507 °C 时的失重量分别为 5.4%、11.5% 和 42.8%; 在温度为 566~716 °C 时, 样品的 TG 曲线中出现了失重量为 17.8% 的失重阶段; 样品的总失重量为 79.1%。MOF-Fe(NaAc)样品的 TG 曲线与 MOF-Fe(H₂O)样品类似, 其失重阶段温度范围分别为 50~109 °C(失重量为 7.6%)、109~297 °C(失重量为 7.2%)、297~507 °C(失重量为 46.6%)和 563~703 °C(失重量为 7.0%), 样品的总失重量为 72.1%。

图 5 为样品的差热分析(DTA)曲线。在温度较低(≤109 °C)时, 样品出现了一个微弱的吸热峰; 当温度继续升高至 525 °C 时, 样品的 DTA 曲线上先后出现了弱吸热峰和强放热峰; 当温度继续上升时, 在 MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和 MOF-Fe(NaAc)样品的 DTA 曲线上出现了较明显的宽且弱的吸热峰。

根据样品的 TG/DTG 和 DTA 曲线可知, 当温度≤109 °C 时, 样品因吸附水损失而形成失重阶段。当温度为 108~288 °C 时, 样品因失去客体分子而形成失重阶段。当温度为 288~522 °C 时, 4 个样品

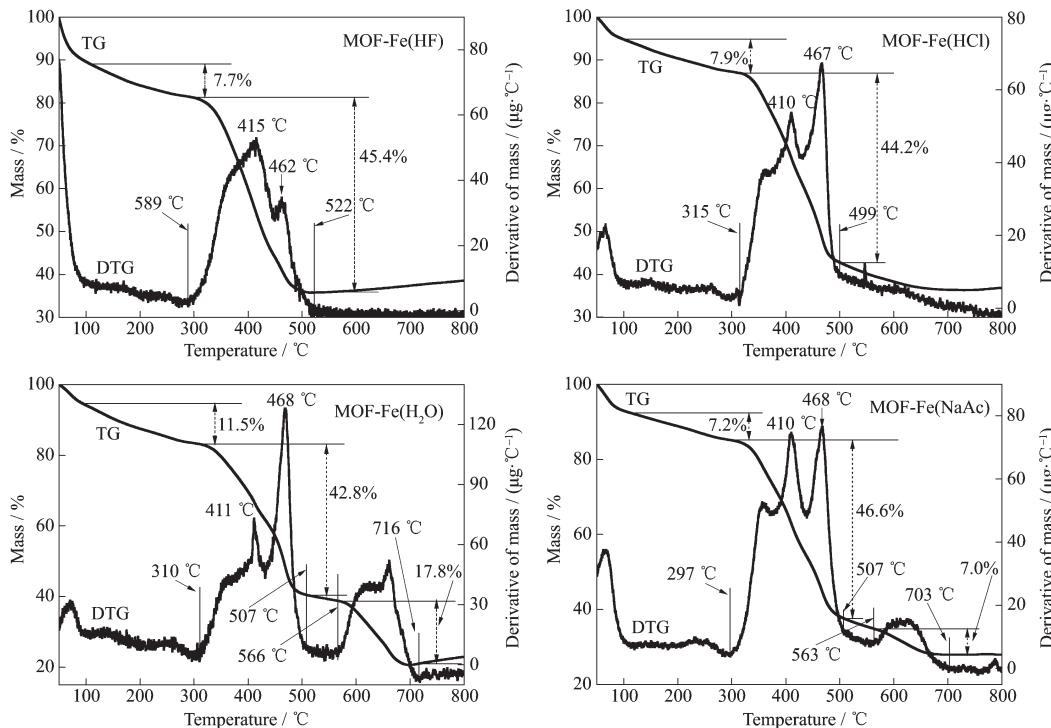


图 4 样品的 TG/DTG 曲线

Fig.4 TG/DTG curves of the samples

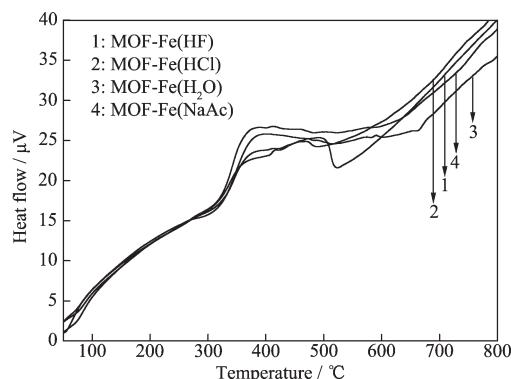


图 5 样品的差热(DTA)曲线

Fig.5 DTA curves of the samples

DTG 曲线中均先后出现 1 个肩峰和 2 个明显的失重峰, 相应的失重峰依次为脱羟基化反应($2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$)^[30]、有机质组分脱羧基^[31]和苯环碳化^[31]所致; 图 4 显示, MOF-Fe(HF)、MOF-Fe(H₂O)、MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(NaAc) 样品的脱羧基失重峰温度分别为 415、410、411 和 410 ℃, 样品的苯环碳化失重峰温度分别为 462、467、468 和 468 ℃。在 MOF-Fe(H₂O) 和 MOF-Fe(NaAc) 样品中, 当温度分别为 566~716 ℃ 和 563~703 ℃ 时, 样品热分解形成的氧化铁被碳还原产生失重阶段^[32]; 尽管 MOF-Fe(HCl) 样品

的 TG 曲线中也存在氧化铁被碳还原而产生的持续失重阶段, 但对应的温度范围界限不清晰。

与 MOF-Fe(H₂O)、MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(NaAc) 样品相比, MOF-Fe(HF) 样品的脱羧基化温度最高而苯环碳化温度最低, 这说明合成 MOF-Fe 样品时, HF 调节剂可增强样品中羧基与苯环之间的 C-C 键合强度和降低苯环碳化温度。在相对高温区, 用 HF 作为调节剂合成的 MOF-Fe 样品中没有出现氧化铁被碳还原的失重平台, 这说明用 HF 合成的 MOF-Fe 样品受热后形成氧化铁的稳定性增强。

2.4 表面电荷

图 6 为样品的质子电荷量(q_{H})与 pH 的关系曲线。4 种样品表面均具有可变电荷, 在离子强度分别为 0.01 和 0.05 mol·L⁻¹ KCl 介质中, 当悬浮液 pH 高于电荷零点(pH_{ZPC})时, MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(H₂O) 样品质子滴定过程中 q_{H} 随 pH 的变化程度明显大于 MOF-Fe(HF) 和 MOF-Fe(NaAc)。这表明在相对碱性条件($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$)下, MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(H₂O) 样品中羟基密度高于 MOF-Fe(HF) 和 MOF-Fe(NaAc)。当悬浮液 pH 小于 pH_{ZPC} 时, MOF-Fe(HF) 和 MOF-Fe(NaAc) 的 q_{H} 随 pH 呈近似线性变化, 而 MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(H₂O) 的 q_{H} 随 pH 的降低而急剧

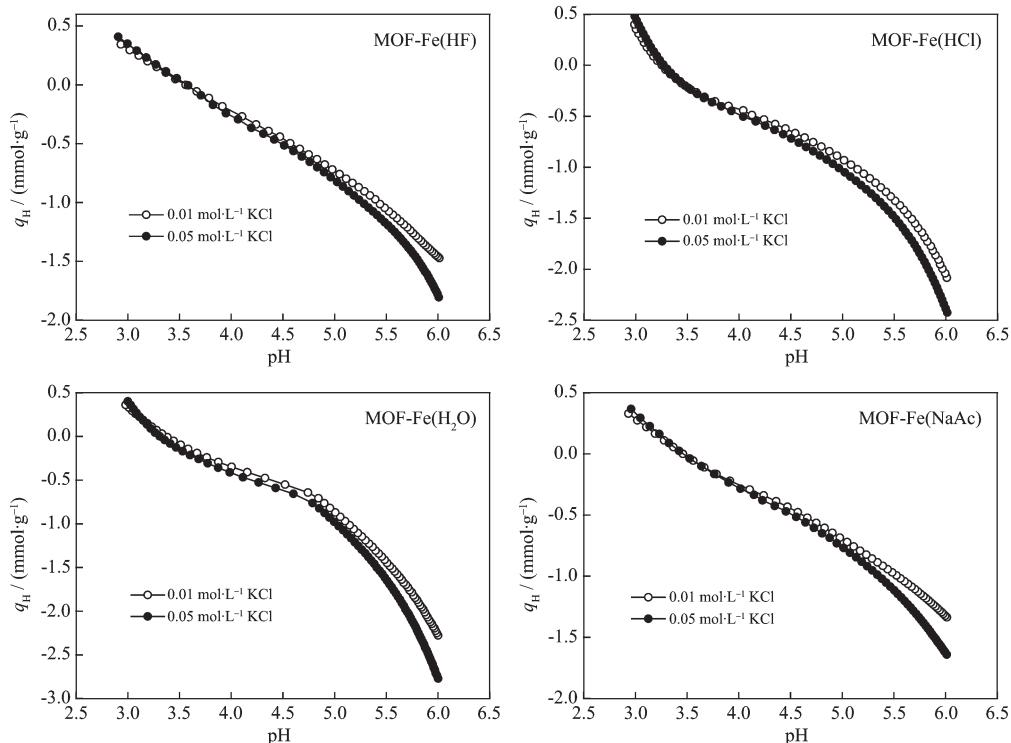
图 6 样品的 q_{H} -pH 关系曲线

Fig.6 Proton titration curves of the samples as a function of pH

表 2 样品的质子电位滴定结果

Table 2 Results of proton potentiometric titrations of the samples^a

Sample	pH _{ZPC} ^b	Δn _{H⁺} ^c / (mmol·g ⁻¹)	q _{H⁺} ^d / (mmol·g ⁻¹)
MOF-Fe(HF)	3.6	0.125	-0.76
MOF-Fe(HCl)	3.5	0.142	-0.89
MOF-Fe(H ₂ O)	3.1	0.172	-0.87
MOF-Fe(NaAc)	3.5	0.125	-0.72

^a 0.01 mol·L⁻¹ KCl electrolyte solution; ^b pH_{ZPC} is the abbreviation of pH of zero point charge; ^c Δn_{H⁺} is the consumption of H⁺ during the pH value of suspension decreased from 6.0 to 3.0; ^d q_{H⁺} is the proton potention of suspension at pH 5.0.

升高。可见, MOF-Fe(HF) 和 MOF-Fe(NaAc) 样品中结构羟基和配位水分子的密度低于 MOF-Fe(HCl) 和 MOF-Fe(H₂O)。样品的质子电荷滴定结果列于表 2。4 种样品的 pH_{ZPC} 关系为 MOF-Fe(HF)>MOF-Fe(HCl)=MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(H₂O)。在 0.01 mol·L⁻¹ KCl 介质中, 4 种样品悬浮液 pH 值从 6.0 降低至 3.0 时消耗的 H⁺量分别为 0.125、0.142、0.172 和 0.125 mmol·g⁻¹, 这表明 4 种样品中羟基和配位水分子的密度大小关系为 MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(HF)=MOF-Fe(NaAc)。

MOF-Fe 样品中的铁羟基属于 Brønsted 碱位点, 样品失去配位水分子后的配位不饱和 Fe 原子成为 Lewis 酸位点, 而 Brønsted 碱位点和 Lewis 酸位点通常均为固相材料界面吸附/催化等功能的酸碱活性位点^[33]。样品的质子滴定数据显示, 用 H₂O 作为调节剂合成的 MOF-Fe 样品具有最大的 Brønsted 碱位点和 Lewis 酸位点密度, 而 HF 和 NaAc 为调节剂合成的样品中相应的酸碱活性位点密度较小。与 Cl⁻相比, F⁻具有更强的电负性, 与 Fe 原子有较强的相互作用, 较难被铁羟基等其他活性阴离子取代^[34], 而乙酸根中的 2 个 O 原子可以与 Fe 原子以共价键和配位键形式而形成稳定的结构。因此, 用 HF 和 NaAc 作为调节剂均不利于提高 MOF-Fe 样品中活性羟基和配位不饱和 Fe 原子的密度, 导致 MOF-Fe 样品中的酸碱活性位点的密度较小。

2.5 样品对 Se(IV) 的吸附

图 7 为样品对 Se(IV) 的等温吸附曲线。初始 pH 值为 5.0 时, 吸附体系中 Se(IV) 的初始浓度从 0 升高至 395.87 mg·L⁻¹ 的过程中, 4 种样品对 Se(IV) 的吸附量 (Q) 均处于增大的趋势。当 Se(IV) 初始浓度相同时, 4 种样品对 Se(IV) 的吸附量大小关系为 MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HF)。当

Se(IV) 的初始浓度为 395.87 mg·L⁻¹ 时, MOF-Fe(H₂O)、MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(NaAc) 和 MOF-Fe(HF) 样品对 Se(IV) 的最大吸附量分别为 88.89、84.20、64.07 和 60.38 mg·g⁻¹。

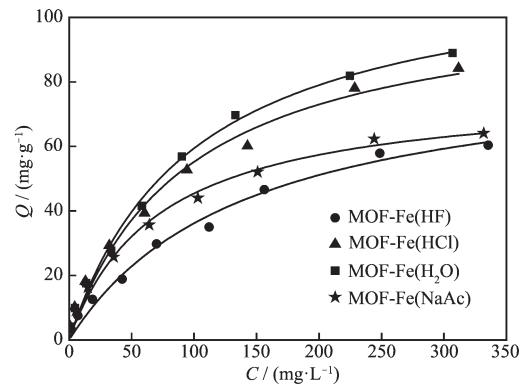


图 7 样品对 Se(IV) 的等温吸附曲线
Fig.7 Adsorption isotherms of Se(IV) by the samples

用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对样品吸附 Se(IV) 的等温吸附数据拟合, Freundlich 模型和 Langmuir 模型表达式如下:

Freundlich 模型

$$Q=kC^{1/n} \quad (1)$$

Langmuir 模型

$$Q=\frac{Q_m b C}{1+b C} \quad (2)$$

式中: Q 表示吸附剂对吸附质的吸附量 (mg·g⁻¹), C 为吸附体系中吸附质的平衡浓度 (mg·L⁻¹)。Freundlich 模型中 k 为与吸附容量相关的常数 (mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹), 1/n 为与吸附强度相关的经验常数。Langmuir 模型中 Q_m 表示吸附剂对吸附质的饱和吸附容量 (mg·g⁻¹), b 为与吸附结合能及亲和力相关的常数 (L·mg⁻¹)。

四种样品吸附 Se(IV) 的实验数据模型拟合参数列于表 3。Freundlich 模型的拟合参数中, 参数 1/n

表3 样品吸附Se(IV)的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Equilibrium isothermal adsorption parameters of Se(IV) by the samples

Sample	Freundlich model			Langmuir model		
	$k^a / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n^b$	R^2	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})^c$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^d$	R^2
MOF-Fe(HF)	2.98	0.53	0.984	87.15	0.007	0.994
MOF-Fe(HCl)	5.74	0.47	0.991	107.07	0.011	0.992
MOF-Fe(H ₂ O)	5.73	0.49	0.986	117.40	0.010	0.995
MOF-Fe(NaAc)	5.69	0.43	0.988	77.69	0.014	0.993

^a k is the constant related to adsorption capacity; ^b $1/n$ is the constant related to the adsorption intensity; ^c Q_m is the maximum adsorbate capacity of the adsorbent; ^d b is the constant related to affinity and binding energy.

可反映样品吸附Se(IV)的吸附强度^[35]。MOF-Fe(HF)、MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和MOF-Fe(NaAc)4种样品的拟合系数 $1/n$ 分别为0.53、0.47、0.49和0.43,这表明样品对Se(IV)的吸附强度关系为MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HF)。Langmuir模型的拟合结果中,MOF-Fe(HF)、MOF-Fe(HCl)、MOF-Fe(H₂O)和MOF-Fe(NaAc)四种样品对Se(IV)的饱和吸附容量(Q_m)分别为87.15、107.07、117.40和77.69 mg·g⁻¹,拟合常数 b 分别为0.007、0.011、0.010和0.014 L·mg⁻¹,说明4种样品对Se(IV)的吸附亲和力关系为MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HF),这与Freundlich模型拟合结果一致。2种模型对等温吸附数据的拟合度(R^2)显示,4种样品对Se(IV)的等温吸附过程更适合用单分子层吸附的Langmuir模型描述。

固-液吸附体系中,固体样品的表面吸附能力与其表面性质密切相关。为了考察4种MOF-Fe的表面性质对其吸附Se(IV)的影响,以样品的比表面积(S_{BET})、总孔体积(V_{total})、微孔体积(V_{micro})、pH值由5.0降低至各样品pH_{ZPC}的滴定过程中样品的羟基消耗量(Δn_{OH}^-)和pH=5.0时的质子电位(q_{H})为参数,以样品吸附Se(IV)的 Q_m 为因变量,对样品的表面性质参数与吸附Se(IV)的 Q_m 做显著性分析(所用软件版本

为Origin 8.0),所得的Pearson相关系数(Pearson coefficient)和显著性水平(P)列于表4。

样品的 S_{BET} 、 V_{total} 、 V_{micro} 、 q_{H} 等表面性质参数与 Q_m 之间的 P 均大于0.05,说明 Q_m 与样品的 S_{BET} 、 V_{total} 、 V_{micro} 和 q_{H} 等表面性质之间没有显著相关性。样品的 Δn_{OH}^- 与 Q_m 之间相关性的 $P<0.05$,相关系数为0.964,说明 Q_m 与 Δn_{OH}^- 之间呈现出显著正相关性。MOFs材料对无机含氧阴离子酸根的吸附主要包括阴离子交换、静电作用等吸附机制^[21,36];吸附剂吸附污染物时,样品的有效比表面积和有效孔径是决定样品对污染物吸附容量的重要因素。本研究中的显著性分析表明:当吸附体系pH值为5.0时,MOF-Fe与Se(IV)之间的吸附机理主要为Se(IV)与羟基之间的离子交换等化学吸附;尽管 q_{H} 与 Q_m 之间没有显著相关性,但在pH值为5.0的条件下带负电荷的样品与Se(IV)之间存在静电排斥作用,因此静电作用也会影响表面吸附行为;样品的比表面积、微孔孔体积和总孔体积与样品对Se(IV)的饱和吸附容量之间没有显著相关性,这可能是4种调节剂合成的MOF-Fe样品中的有效比表面积与有效孔体积均没有明显的差异所致。由样品的表面性质与对Se(IV)的饱和吸附容量的相关性分析可知,在合成MOF-Fe的体系中,用H₂O和HCl作为调节剂合成的样品具

表4 样品的显著性分析结果

Table 4 Results of significance analysis about the samples

Significant analysis parameter	Surface property				
	S_{BET}^b	V_{total}^c	V_{micro}^d	$\Delta n_{\text{OH}}^- e$	q_{H}^f
Pearson coefficient	-0.591	-0.219	-0.225	0.964	-0.364
P^a	0.409	0.781	0.775	0.036	0.636

Note: ^a P is Significance level; ^b S_{BET} is the abbreviation of Specific surface area; ^c V_{total} stand for the total pore volume; ^d V_{micro} stand for the micro-pore volume; ^e Δn_{OH}^- is the content of hydroxyl during the pH value of suspension decreased from 5.0 to pH_{ZPC} of the samples; ^f q_{H} is the proton potential of suspension at pH 5.0.

有较大的羟基等活性位点密度,而 HF 和 NaAc 合成的样品的表面活性位点密度相对较小。因此,可以通过选择合适的调节剂合成 MOF-Fe 样品,以提高样品的表面活性位点密度和表面吸附能力。

3 结 论

(1) 以 HF、HCl、H₂O 和 NaAc 作为调节剂合成的 MOF-Fe 均具有八面体 MIL-100(Fe)晶体结构,然而 4 种样品表面性质差异明显。4 种样品的 BET 比表面积为 1 517~1 734 m²·g⁻¹,样品的总孔体积和微孔孔径受调节剂控制。用 HF 为调节剂可提高样品的脱羧基温度,降低苯环碳化温度;用 HCl、H₂O 和 NaAc 为调节剂可促使样品热分解形成的铁氧化物与碳之间发生氧化还原反应。MOF-Fe(H₂O)样品的 Brnsted 碱位点和 Lewis 酸位点等活性位点密度最大,而 MOF-Fe(HF)和 MOF-Fe(NaAc)样品中相应的酸碱活性位点较小。

(2) 初始 pH 值为 5.0 时,4 种样品对 Se(IV)的等温吸附过程均更适合用 Langmuir 模型描述,样品对 Se(IV)的饱和吸附容量大小关系为 MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(HF)>MOF-Fe(NaAc),对 Se(IV)的吸附亲和力关系为 MOF-Fe(NaAc)>MOF-Fe(HCl)>MOF-Fe(H₂O)>MOF-Fe(HF)。样品中羟基密度与样品对 Se(IV)的吸附容量呈显著正相关;这表明,通过选择合成 MOF-Fe 所用的调节剂可以有效改变样品中羟基等活性位点密度,进而改善样品对 Se(IV)的饱和吸附容量等吸附性能。

参考文献:

- [1] Ju W, Li W, Li Z, et al. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **2017**,*44*: 8-16
- [2] Winkel L H, Johnson C A, Lenz M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,*46*(2):571-579
- [3] Fernández-Martínez A, Charlet L. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2009**,*8*(1):81-110
- [4] GB 3838-2002, *Environmental Quality Standards for Surface Water(地表水环境质量标准)*. **2002**.
- [5] ZHU Jian-Ming(朱建明), QIN Hai-Bo(秦海波), LI Lu(李璐), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, **2008**,*28*(4):772-777
- [6] Santos S, Ungureanu G, Boaventura R, et al. *Sci. Total Environ.*, **2015**,*521-522*:246-260
- [7] WANG Lin(王琳), SHI Yong-Sheng(施永生). *Treatment of Waster Water Contain Selenium(含硒水处理)*. Beijing: Chemistry Industry Press, **2005**.
- [8] Hu B W, Ye F, Jin C G, et al. *Chemosphere*, **2017**,*184*:408-416
- [9] Xia X F, Ling L, Zhang W X. *Chemosphere*, **2017**,*168*:1597-1603
- [10] Chan Y T, Kuan W H, Chen T Y, et al. *Water Res.*, **2009**,*43*(17):4412-4420
- [11] Ma Z Y, Shan C, Liang J L, et al. *Chemosphere*, **2018**,*193*:134-141
- [12] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**,*300*(5622):1127-1129
- [13] Sun J K, Xu Q. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,*7*(7):2071-2100
- [14] Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,*137*(41):13308-13318
- [15] Cao X H, Zheng B, Shi W H, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,*27*(32):4695-4701
- [16] Chen Q S, Sun J L, Li P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,*138*(43):14242-14245
- [17] HUANG Gang(黄刚), CHEN Yu-Zhen(陈玉贞), JIANG Hai-Long(江海龙). *Acta Chim. Sinica(化学学报)*, **2016**,*74*(02):113-129
- [18] Guo H L, Zhu Y Z, Wang S, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,*24*(3):444-450
- [19] Cheng X Q, Zhang A F, Hou K K, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,*42*:13698-13705
- [20] Liu Y L, Gao P F, Huang C Z, et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*, **2015**,*58*(10):1553-1560
- [21] Kumar P, Pournara A, Kim K H, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2017**,*86*:25-74
- [22] Patra S, Sene S, Mousty C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,*8*(31):20012-20022
- [23] Bhagadra B N, Jhung S H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,*8*(10):6770-6777
- [24] Zhu N N, Liu X H, Li T, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,*56*(5):3414-3420
- [25] Liu X C, Zhou Y Y, Zhang J C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,*9*(24):20255-20275
- [26] Song G Q, Wang Z Q, Wang L, et al. *Chin. J. Catal.*, **2014**,*35*(2):185-195
- [27] Lee Y R, Kim J, Ahn W S. *Korean J. Chem. Eng.*, **2013**,*30*(9):1667-1680
- [28] ZHANG Su(张素), WANG Hai-Shui(王海水). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2013**,*29*(1):31-35
- [29] ZHAO Xin-Hua(赵新华), CHEN Lin(陈玲), CAO Yong-Ge(曹永革), et al. *Foundation of Solid-State Inorganic Chemistry and the Design Synthesis of Novel Materials(固体无机化学基础及新材料的设计合成)*. Beijing: Higher Education

- Press, **2012**:128-131,610-611
- [30]Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions Occurrences, Uses.* Weinheim: Wiley-VCH, **2003**.
- [31]Zhang L. *Thesis for the Doctorate of Michigan Technological University.* **2011**.
- [32]JIANG Wu-Feng(蒋武锋), ZHAO Shuo(赵朔), HAO Su-Ju(郝素菊), et al. *Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*, **2017**,**17**(2):362-366
- [33]Hattori H, Ono Y, Translated by GAO Zi(高滋), LE Ying-Hong(乐英红), HUA Wei-Ming(华伟明). *Solid Acid Catalysis (固体酸催化)*. Shanghai: Fudan University Press, **2016**.
- [34]Kuang L Y, Liu Y Y, Fu D D, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**490**:259-269
- [35]Hajjaji W, Ganiyu S O, Tobaldi D M, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2013**,**83-84**:91-98
- [36]Chen L, Ji T, Mu L W, et al. *J. Environ. Manage.*, **2017**,**196**:168-177