

磁性 UiO-66 复合材料的合成及其对水体中硝基酚有机分子的吸附性能

杨清香 任爽爽 赵倩倩 陈志军*

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要: 以溶剂热法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 结构的磁性多孔复合材料, 并利用 XRD, TEM, SEM, IR, TG, VSM 和 N_2 吸附-脱附对样品的结构和形貌进行测试表征。研究表明: 磁性 UiO-66 复合材料是以球型 Fe_3O_4 为核, MOF 为壳的核-壳结构, 其表面的 MOF 层由多个立方多晶堆积组装而成, 且具有良好的超顺磁性。进一步研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附性能。探讨了吸附时间, 吸附量和 2-硝基-1,3-苯二酚初始浓度在吸附过程中的影响, 结果表明: 当吸附时间为 12 h, 吸附剂的用量为 5 mg, 2-硝基-1,3-苯二酚浓度为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 最大吸附量为 $161.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。另外, 磁性 UiO-66 复合材料对 2-硝基-1,3-苯二酚高的吸附性能可能是由于 UiO-66 与 2-硝基-1,3-苯二酚之间的静电作用以及二者之间苯环的 $\pi\text{-}\pi$ 作用。

关键词: 磁性 UiO-66 复合材料; 2-硝基-1,3-苯二酚; 吸附性能; 静电引力; $\pi\text{-}\pi$ 作用

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)05-0843-10

DOI: 10.11862/CJIC.2017.108

Synthesis of Magnetic UiO-66 Composites for the Adsorption of Nitro Phenol Organic Molecules in Water

YANG Qing-Xiang REN Shuang-Shuang ZHAO Qian-Qian CHEN Zhi-Jun*

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

Abstract: Magnetic porous composites of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ were prepared by hydrothermal method. The microstructure and morphology was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), infrared (IR), thermogravimetric analysis (TG), vibrating sample magnetometer (VSM) and N_2 adsorption-desorption. The results show that magnetic UiO-66 composites are a core shell structure with spherical Fe_3O_4 as core and cubic MOF as shell. The composites show good superparamagnetism. The adsorption performance of 2-nitroresorcinol on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ was further studied. And the effects of contact time, adsorbent dose and initial 2-nitroresorcinol concentration on the adsorption process were explored. The results show that the maximum adsorption capacity is $161.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in following experimental conditions: contact time is 120 min, adsorbent dose is 5 mg, initial 2-nitroresorcinol concentration is $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. In addition, the higher adsorption efficiency of 2-nitroresorcinol on magnetic UiO-66 composites may be due to the electrostatic interaction and $\pi\text{-}\pi$ interaction of phenyl ring between UiO-66 and 2-nitroresorcinol.

Keywords: magnetic UiO-66 composites; 2-nitroresorcinol; adsorption performance; electrostatic attraction; $\pi\text{-}\pi$ interaction

收稿日期: 2016-12-05。收修改稿日期: 2017-03-28。

国家自然科学基金(No.21401170, 20976168, 21271160)和郑州轻工业学院博士基金(No.2013BSJJ021)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chenzzj@zzuli.edu.cn

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子与含羧酸或氮等多齿有机配体通过配位键自组装而成的具有高度周期性网络结构的一类新型多孔配位聚合物^[1]。由于 MOFs 具有较大的比表面积、多孔结构和孔径较易调整等诸多优点,在气体存储、吸附分离^[2]、催化^[3]和传感等方面都表现出优异的性能。另外,MOFs 材料的大比表面积和孔隙率,特别适用于水体中污染物的吸附,例如:芳香类污染物^[4]。依靠液体分子与 MOFs 材料中骨架原子的相互作用力,以物理吸附的形式吸附在孔径中。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^[5]。其中,UiO-66 是近几年来合成的一类新型 MOF 材料,化学式为 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$,是以 Zr^{4+} 为金属以对苯二甲酸为配体制备得到的金属有机骨架材料^[6]。它的骨架坍塌温度高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7],高的稳定性来源于高度对称的无机金属单元 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$,以及该 Zr_6 八面体核与配体中羧基氧 O 的强相互作用。一个 Zr_6 八面体核与 12 个对苯二甲酸配体配位,形成四面体和八面体两种类型的孔笼^[8]。每个八面体笼的八个面上,均与一个四面体笼相连,它们的直径分别为 1.1 和 0.8 nm,此连接方式在三维空间不断延伸,通过大小为 $0.5\text{ nm}\times 0.7\text{ nm}$ 的窗口连接,从而提供了大的比表面积、大的孔和不饱和金属位点。

近年来,磁性纳米粒子因其具有高的比表面积、强的磁响应性,表面富含官能团易于功能化等优点而受到人们的广泛关注^[9]。本论文通过层层组装法^[10]设计合成了一种高比表面积、高吸附性能以及强磁响应性的磁性微纳米材料,将其作为吸附剂用于水中硝基酚有机污染物的去除研究。首先通过溶剂热法制备了 Fe_3O_4 纳米微球,然后再在 Fe_3O_4 表面包裹一层 SiO_2 层,接着经物理超声法用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)对其表面进行改性,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}$ 纳米微球。进一步以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}$ 为内核,在表面组装生长 UiO-66 壳层,制备核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 复合材料,所得复合微球保持了磁核的磁性^[9]。将制备的磁性复合材料应用于硝基酚化合物的吸附-分离性能研究,为水体有机污染物的处理提供了新思路和新方法。

1 实验部分

1.1 材料

三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),无水乙酸钠(CH_3COONa),

无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙二醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均为分析纯,购于天津市风船化学试剂厂;氯化锆(ZrCl_4),浓盐酸(HCl),氨水($\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$,质量分数为 25%~28%),购于天津市科密欧试剂厂;聚苯乙烯磺酸钠($(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_2\text{S})_n$),购于上海笛柏化学技术有限公司;对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$),硅酸四乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$),购于天津市福晨化学试剂厂;去离子水自制。

1.2 材料的制备

1.2.1 UiO-66 的合成

取 0.053 g 氯化锆和 0.034 g 对苯二甲酸(H_2BDC)放入 20 mL 的聚四氟乙烯反应釜内衬中,加入 18 mL 的 DMF^[7],混合均匀,转移到烘箱中, $120\text{ }^\circ\text{C}$,24 h。

1.2.2 Fe_3O_4 纳米微粒的制备

取 5.40 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40 mL 的乙二醇中,形成透明的溶液,然后加入 3.28 g 无水乙酸钠,混合液超声混合,移入聚四氟乙烯反应釜内衬中, $200\text{ }^\circ\text{C}$,10 h,冷却至室温,在外加磁场的作用下进行磁分离,收集沉淀物,用水和乙醇洗涤数次,洗涤干净后, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h,得到产物^[11]。

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米微球的制备

取 1.0 g Fe_3O_4 ,用 200 mL 盐酸水溶液($0.1\text{ mol}\cdot \text{L}^{-1}$)处理,超声,水洗,洗涤之后将 Fe_3O_4 加入到 320 mL 乙醇,80 mL 去离子水和 5.0 mL 的 $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物中,超声混合均匀,再加入 1 mL 硅酸四乙酯(TEOS),超声 10 min,搅拌 12 h,搅拌结束后磁分离,用乙醇和去离子水洗涤数次,真空 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,得到产物。

1.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的合成

取 0.1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 加入到溶解有 0.9 g 聚苯乙烯磺酸钠的 500 mL 水溶液中,超声 20 min,水洗 3 次,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}$,再加入到溶解有 0.164 g 氯化锆和 0.102 g H_2BDC 的 54 mL 的 DMF 中,混合均匀,转移到聚四氟乙烯反应釜内衬中,然后将其放入烘箱中, $120\text{ }^\circ\text{C}$,24 h,冷却到室温,磁分离。将固体作为上述步骤的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,重复上述实验 2 次,最后的产物磁分离后,反复用 DMF 洗,之后用甲醇清洗 3 遍,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥。

1.3 样品的表征

高解析热场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6490LV(JEOL, Japan))对磁性纳米粒子的形貌及粒径进行了表征。采用德国布鲁克 D8-ADVANCE 型

X 射线衍射仪对材料进行物相分析, 工作电压 40 kV, 管流 30 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 射线入射($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 2θ 范围从 5° 到 70° , 步长 0.04° 。用 Diamond TG/DTA 综合热分析仪测定材料的热分解温度, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标样, 其测量的温度范围是室温至 $800\ ^\circ\text{C}$, 测试条件是气体氛围, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用高分辨透射电子显微镜 (JEM-2100, 日本) 观察样品的分散情况和颗粒的形貌, 加速电压 $100\ \text{kV}$ 。红外光谱分析采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪, 样品的结构及骨架振动采用 KBr 做支撑片, 在 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 记录样品的骨架振动红外吸收峰。 N_2 吸附-脱附平衡测试 (BELSORP mini 型, Japan) 的测试方法为: 先在 $150\ ^\circ\text{C}$ 、 $10^{-5}\ \text{Pa}$ 下脱气处理 10 h 后转移到仪器进行测试。

1.4 吸附性能测试

1.4.1 吸附试验

为了研究制备复合材料对硝基酚类有机分子的吸附性能, 选用 2-硝基-1,3-苯二酚作为吸附质, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 作为吸附剂, 充分吸附后用外磁场进行磁分离, 取上清液采用紫外-可见分光光度计进行紫外光谱测定, 在 $313\ \text{nm}$ 处测得 2-硝基-1,3-苯二酚吸光度值, 通过 2-硝基-1,3-苯二酚吸光度值与浓度之间关系的线性方程将其转化为 2-硝基-1,3-苯二酚的浓度, 从而确定其单位吸附量^[12]。

根据下面公式计算复合材料对 2-硝基-1,3-苯二酚的单位吸附量:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

其中 q_t 为单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 和 C_t 分别为溶液中 2-硝基-1,3-苯二酚的初始质量浓度和某时刻的

质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为 2-硝基-1,3-苯二酚溶液体积 (L); m 为复合材料的质量 (mg)。

1.4.2 标准曲线的测定

分别配制 $10, 20, 30, 35, 40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-硝基-1,3-苯二酚, 通过紫外-可见分光光度计 ($\lambda=313\ \text{nm}$) 分别测量其吸光度。作空白校正后, 以 $313\ \text{nm}$ 处吸光度为纵坐标, 2-硝基-1,3-苯二酚的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为横坐标, 绘制的标准曲线如图 1 所示:

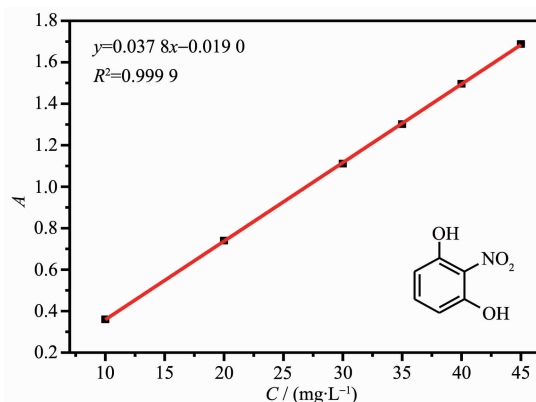


图 1 2-硝基-1,3-苯二酚的标准曲线

Fig.1 Standard curve for 2-nitroresorcinol

2 结果与讨论

2.1 合成路线图

在这项工作中, 我们设计将具有强磁响应性的磁性纳米微球 Fe_3O_4 作为复合材料的内核, 并在其表面包覆 SiO_2 层, 合成改性磁性二氧化硅纳米微球。然后通过物理超声法把聚合物 PSS 结合到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ 复合材料的表面。最后通过静电相互作用, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS}$ 表面的磺酸根离子先与带相反电荷的 Zr^{4+} 结合, Zr^{4+} 再进一步跟配体 H_2BDC 配位生长 MOF 层, 形成稳定的化学组装结构。

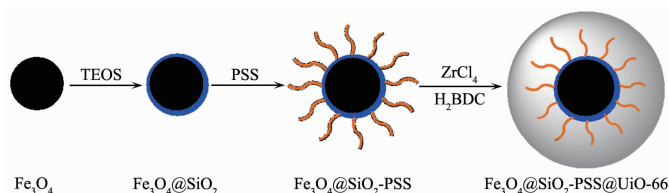


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的合成路线图

Fig.2 Synthetic route of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

2.2 XRD 分析

图 3 为 Fe_3O_4 , UiO-66 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的 XRD 图。由图可见, 复合材料在 $2\theta=30.22^\circ, 35.68^\circ, 43.28^\circ, 53.68^\circ, 57.18^\circ$ 和 62.76° 处与标准卡上 Fe_3O_4 (PDF No.19-0629) 衍射峰相符, 分别对应

(220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面的特征衍射峰^[13]。对比 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的 XRD 衍射图, 除去 Fe_3O_4 的衍射峰, 剩下的衍射峰与 UiO-66 模拟峰位基本相符, 分别为 (111), (002)。由 XRD 图分析可知, 所制备的磁性多孔复合样品含有尖晶石

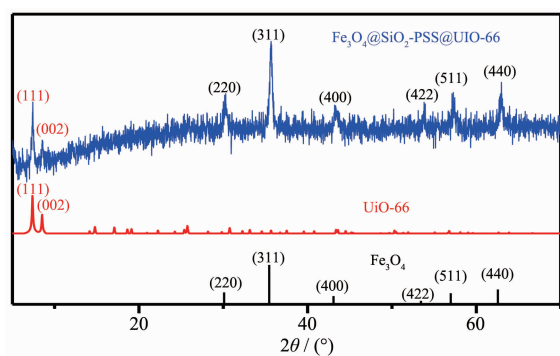


图 3 Fe_3O_4 , UiO-66 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Fe_3O_4 , UiO-66 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

结构的 Fe_3O_4 和 UiO-66。

2.3 材料的形貌分析

从图 4(a)可知,合成的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,形貌均一,尺寸大小为 200 nm 左右。由图 4(b)、(c)可知,磁性 Fe_3O_4 内核外层有明显的 UiO-66 包裹层,为立方体形状,厚度大于 100 nm,随着 UiO-66 层的厚度的增大,单位质量的孔隙率增大,有利于硝基酚有机分子的吸附。

2.4 材料的结合强度分析

为了检测磁性 UiO-66 复合材料在层层组装过程中, Fe_3O_4 与 UiO-66 结合的程度,我们对该材料进行了超声 2 h 的处理,并用磁铁进行磁分离收集,随

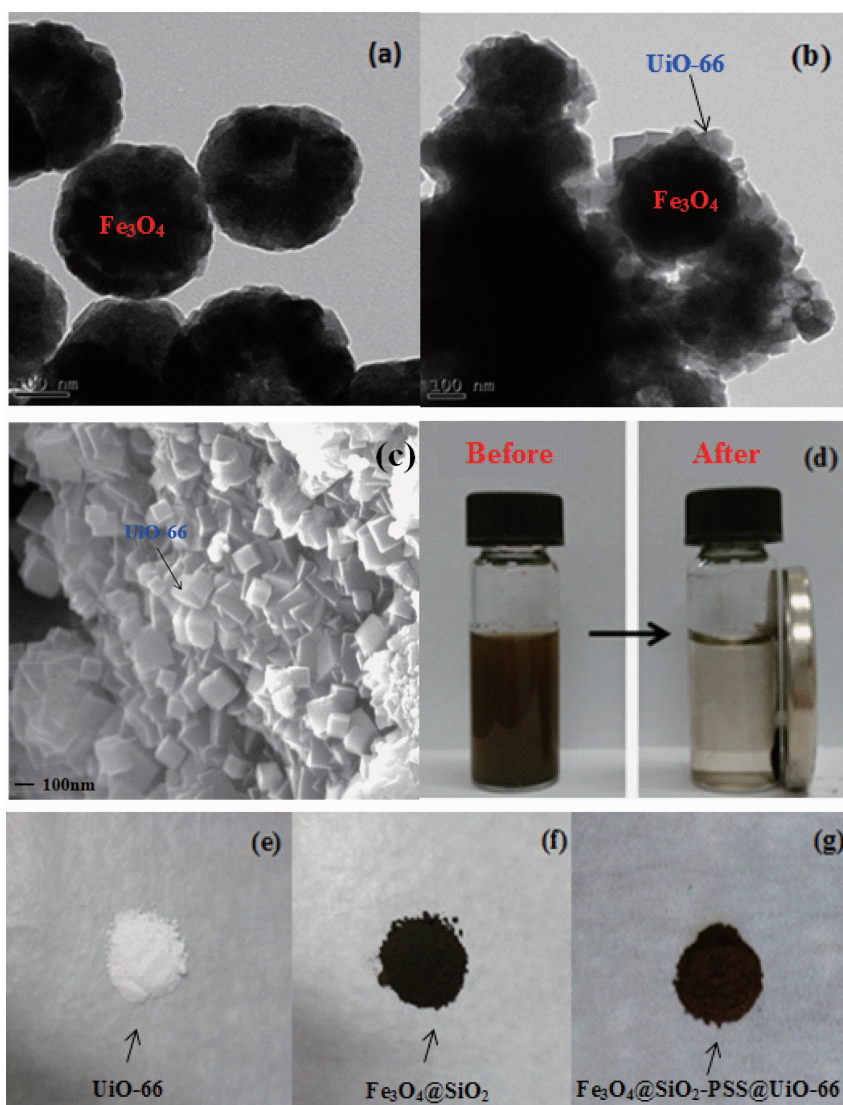


图 4 TEM 图: (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$; SEM 图: (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$; (d) 磁分离的光学照片; 相机照片: (e) UiO-66, (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

Fig.4 TEM images: (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$; SEM images: (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$; (d) Photo image of magnetic separation; Digital photographs: (e) UiO-66, (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

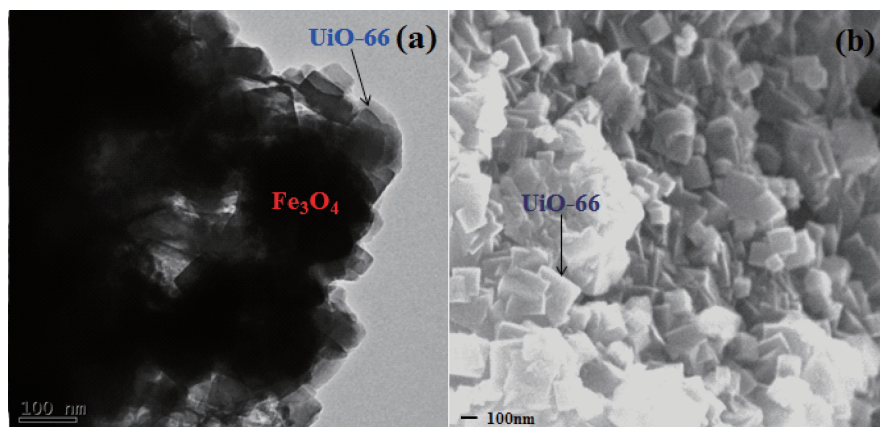


图5 超声 2 h 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的(a) TEM 图和(b) SEM 图

Fig.5 (a) TEM images and (b) SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ after ultrasonic vibration for 2 h

后对该复合材料的结合强度进行了分析检测。首先对该材料做了 XRD 检测分析,结果与图 3 相同,都出现了 Fe_3O_4 和 UiO-66 的特征衍射峰,证明 Fe_3O_4 表面仍然存在 UiO-66 包覆层。随后又对该复合材料做了 TEM 和 SEM 分析。由图 5(a)、(b)可以看出,磁性内核外层 UiO-66 包裹层仍然比较厚且没有脱落,另外复合材料包覆情况与超声 2 h 前并无明显区别。由此证明 Fe_3O_4 与 UiO-66 之间结合作用强,可实现材料的层层包覆。

2.5 红外光谱(FTIR)分析

从图 6 可以看出在 3431 cm^{-1} 处较强的吸收峰为 O-H 的伸缩振动所产生的吸峰,在 2920 cm^{-1} 处存在 C-H 的伸缩振动吸收峰,在 1631 cm^{-1} 处较强的吸收峰为 -COO-反对称伸缩振动,在 1048 和 1395 cm^{-1} 处较强的吸收峰为苯环结构的吸收峰,在 557 cm^{-1} 处较强的吸收峰为 Fe_3O_4 的 Fe-O 特征吸收峰。在 $1100\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ 之间有一个宽峰,在 800 cm^{-1} 附近的一个尖峰,这属于 Si-O-Si 键的对称

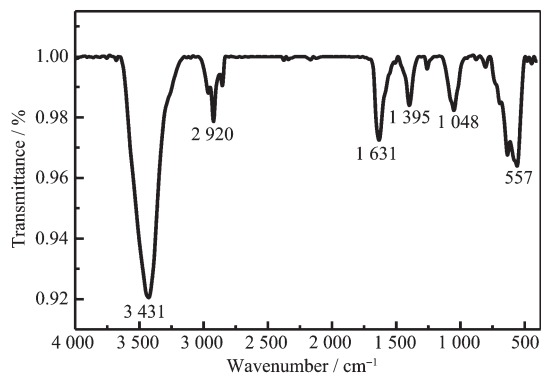


图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

振动峰。由红外光谱图可知,制备的磁性多孔材料已成功复合了 Fe_3O_4 和 UiO-66。

2.6 热重(TG)分析

从图 7 可知,在整个温度范围内磁性多孔材料有 3 个质量减少台阶,分别为 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的质量减少是由于水和小分子溶剂(比如甲醇、DMF)的分解引起的,约占总质量的 7%; $250\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 质量减少 27%,是由于配体与金属的配位键的断裂,导致了 MOF 骨架的缓慢坍塌; $550\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,样品中的 UiO-66 已经完全分解。热重图谱证明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 有好的热稳定性。

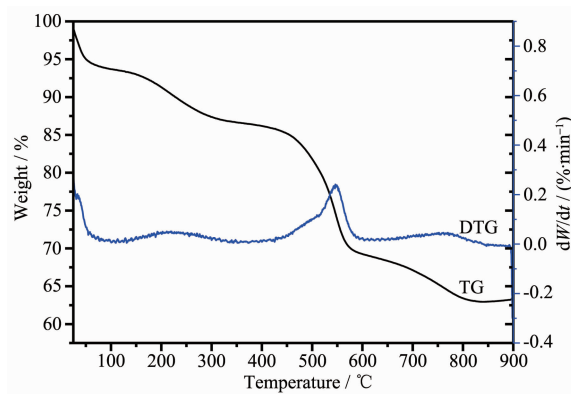


图7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的热重图

Fig.7 TG curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

2.7 VSM 分析

图 8 为 Fe_3O_4 磁性粒子, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 复合纳米粒子的磁滞回线,如图所示:磁性粒子 Fe_3O_4 的饱和磁化强度为 $78.80\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的饱和磁化强度为 $39.07\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 的磁性强度相比 Fe_3O_4

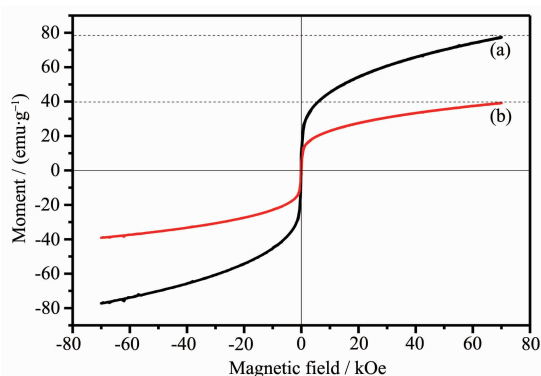


图 8 (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的 VSM 图
Fig.8 VSM curves of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

明显降低,但是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 复合物还是很容易通过磁场收集和分离的。

2.8 材料的 N_2 吸脱附测试

N_2 吸附脱附等温线^[14]是为了研究合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的比表面积和孔容体积,结果如图 9 所示。测试结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 吸脱附曲线属于第 IV 类等温线并出现明显的滞后环这表明材料具有介孔结构^[15]。对比纯的 UiO-66 晶体, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的表面积和孔体积分别从 $891 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.47 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 $116 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.21 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。主要是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 存在大量的纳米孔结构,结果证明了 UiO-66 成功地包覆在了

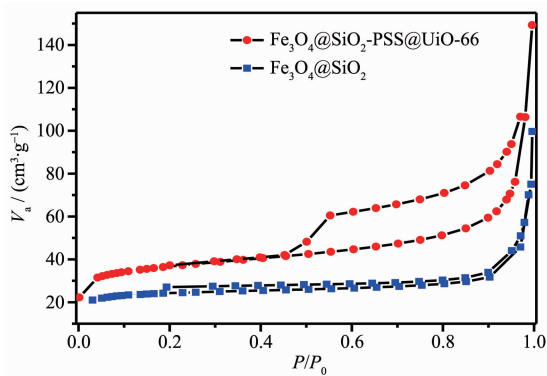


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig.9 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}$ 表面。

2.9 样品的吸附性能

2.9.1 吸附机理

如图 10 所示为磁性 UiO-66 复合材料对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附机理。首先,2-硝基-1,3-苯二酚的分子尺寸为 $0.61 \text{ nm} \times 0.49 \text{ nm}$, 这与 UiO-66 笼的窗口尺寸大小相近,这为 2-硝基-1,3-苯二酚分子进入到 UiO-66 孔道中提供了可能。其次,当 2-硝基-1,3-苯二酚分子进入到 UiO-66 孔道中后, UiO-66 中的 $\text{Zr}_6\text{O}_4^{4+}$ 簇所带的正电荷与 2-硝基-1,3-苯二酚($-\text{O}^-$)之间存在静电引力。另外, UiO-66 和 2-硝基-1,3-苯二酚之间苯环的 $\pi-\pi$ 作用,也有利于磁性 UiO-66 复合材料对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附。最后,我们设计将具有强磁响应性的 Fe_3O_4 纳米微球作为磁性 UiO-66 复合材料的内核,它能使表面的 UiO-66 壳层在吸附 2-硝基-1,3-苯二酚之后,通过外磁场的作用,有效地从污水中分离出来。

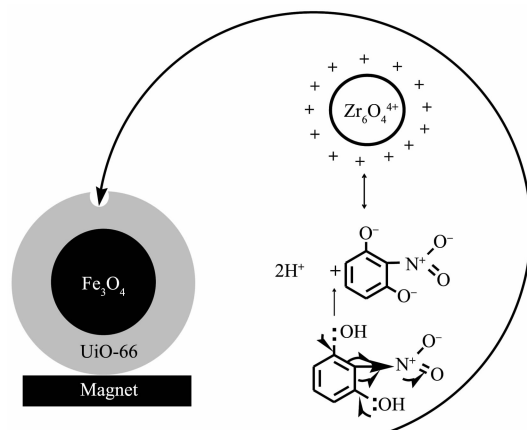


图 10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附机理

Fig.10 Mechanism of the adsorption of 2-nitroresorcinol on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

2.9.2 吸附时间对 2-硝基-1,3-苯二酚的影响

取 11 份初始浓度为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-硝基-1,3-苯二酚溶液各 5 mL,分别加入 5 mg 的磁性 UiO-66 复合材料,恒温振荡 10 min,20 min,40 min,1 h,2 h,4 h,6 h,8 h,10 h,12 h 和 24 h 的时间段,分别取

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$ 的比表面积和孔容体积

Table 1 Surface area and pore volumes of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{UiO-66}^{[16]}$	891	0.47
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	61	0.10
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}@ \text{UiO-66}$	116	0.21

样测试,通过外磁场分离,取上清液进行紫外吸收光谱分析,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出:在 0~1 h 内,随着时间的增加,吸附量迅速增加;在 1~12 h 内,单位吸附量的增长速率逐渐减小;吸附 12 h 后,达到吸附平衡,最大吸附量为 $160.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

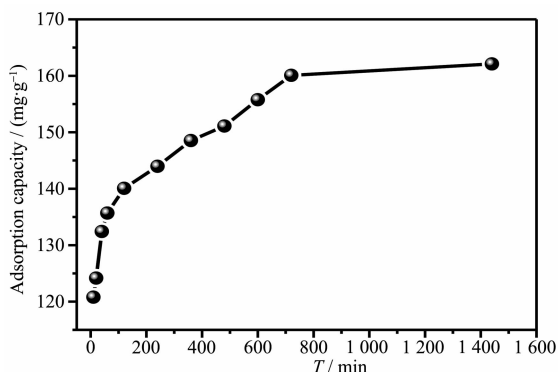


图 11 吸附时间对 2-硝基-1,3-苯二酚吸附性能的影响

Fig.11 Effect of the contact time on 2-nitroresorcinol adsorption efficiency

2.9.3 初始浓度对 2-硝基-1,3-苯二酚的影响

分别配制 9 份不同浓度的 2-硝基-1,3-苯二酚溶液 5 mL ,向其中加入 5 mg 的磁性 UiO-66 复合材料,然后恒温振荡器中振荡 12 h ,使磁性多孔材料充分吸附 2-硝基-1,3-苯二酚,然后在外加磁场作用下,对其进行磁分离,充分分离磁性多孔材料和残留的 2-硝基-1,3-苯二酚溶液,取上清液进行紫外吸收光谱分析,结果如图 12 所示。从图 12 可以看出:随着 2-硝基-1,3-苯二酚的初始浓度的增加,在浓度达到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前,吸附量逐渐增大;而在浓度达到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,增长速率逐渐降低,最后趋于平衡。当 2-硝基-1,3-苯二酚浓度达到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

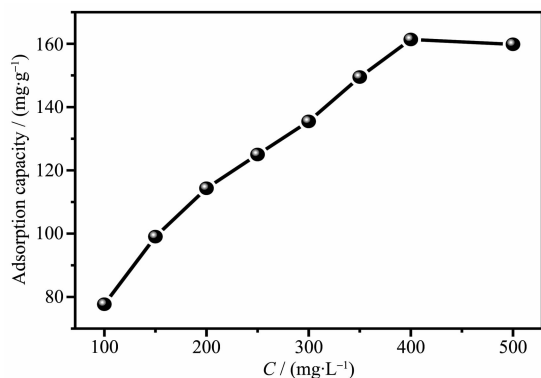


图 12 2-硝基-1,3-苯二酚的初始浓度对吸附性能的影响

Fig.12 Effect of the initial concentration on 2-nitroresorcinol adsorption efficiency

最大吸附量为 $161.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.9.4 吸附剂的量对 2-硝基-1,3-苯二酚的影响

分别取 7 份浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-硝基-1,3-苯二酚溶液,然后分别加入 5,6,7,8,10,12 和 16 mg 磁性 UiO-66 复合材料,恒温振荡器中反应 12 h ,使磁性多孔材料充分吸附 2-硝基-1,3-苯二酚,然后在外加磁场作用下,对其进行磁分离,充分分离磁性多孔材料和残留的 2-硝基-1,3-苯二酚溶液,取上清液进行紫外吸收光谱分析,结果如图 13 所示。从图 13 中可以看出:随着吸附剂的量的增大,单位吸附量逐渐减小,并逐渐趋于稳定,当磁性 UiO-66 的用量为 5 mg 时,纳米粒子的吸附量最大,为 $160.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

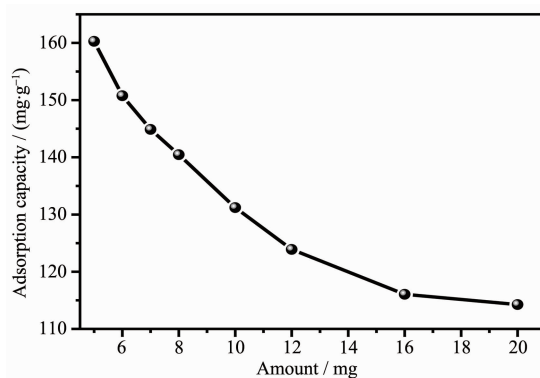


图 13 吸附剂的量对 2-硝基-1,3-苯二酚吸附性能的影响

Fig.13 Effect of the adsorbent dose on 2-nitroresorcinol adsorption efficiency

2.9.5 吸附性能比较

表 2 为文献中报道的不同吸附剂对酚类吸附性能的比较,由表可知,本工作合成的磁性 UiO-66 复合材料,在满足磁分离简便操作的同时,还能达到比较理想的吸附效果。

2.9.6 吸附动力学研究^[21]

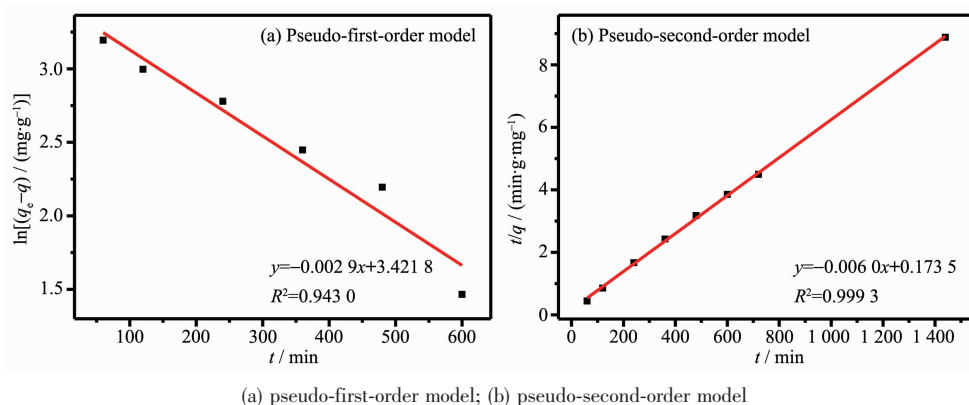
从图 11 可以看出在吸附开始的 1 h 以内,吸附量迅速增加,一方面由于吸附剂表面 2-硝基-1,3-苯二酚与水溶液之间的浓度差,使溶液中的 2-硝基-1,3-苯二酚快速移动到吸附剂的表面,从而使水中的 2-硝基-1,3-苯二酚快速减少,另一方面在吸附前期吸附剂表面存在大量的吸附位点而导致吸附迅速。在 $1 \sim 12 \text{ h}$ 期间去除率缓慢增加直到达到平衡。在 $12 \sim 24 \text{ h}$ 内吸附基本上达到平衡。

为了进一步探讨磁性复合纳米材料对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附动力学特性,选用准一级动力学

表 2 不同吸附剂对酚类吸附容量的比较

Table 2 Comparison of the adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) of phenols with other adsorbents

Adsorbents	Phenols	Adsorption capacity / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference
Nano zeolite	P-Nitrophenol	156.7	[17]
UiO-66- NH_2	P-Nitrophenol	44.96	[18]
Amino-MIL-53(Al)	P-Nitrophenol	297.85	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TpBD}$	Bisphenol A	160.6	[20]
MIL-53(Al)-F127	Bisphenol A	465	[21]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$	2-Nitroresorcinol	161.36	Present work

图 14 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚吸附拟合的动力学曲线Fig.14 Fitting the adsorption kinetics curve of 2-nitroresorcinol on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

方程公式(2)和准二级动力学方程公式(3)对吸附动力学数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 为吸附时间(min), k_1 为准一级反应速率常数(min^{-1}), k_2 为准二级反应速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

表 3 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 吸附 2-硝基-1,3-苯二酚数据采用准一级和准二级动力学模型得到的动力学参数, 准二级动力学模型的线性相关系数 $R^2 > 0.99$, 拟合度较高, 而且理论平衡吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 与实验所得的平衡吸附量 $q_{e,\text{exp}}$ 有较好的吻合。如图 14(b) 所示, 二级动力学模型拟合的比较好, 所以

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附符合准二级动力学模型。

为了研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 与 2-硝基-1,3-苯二酚之间的相互作用机理和固液间平衡吸附的机制, 通常采用 Langmuir 吸附等温线公式(4)和 Freundlich 吸附等温线公式(5)来对平衡的吸附数据进行拟合分析^[23]。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{qb} + \frac{c_e}{q} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

上式中, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 是吸附质的平衡浓度; q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是达到平衡状态时的吸附量; q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是单分子层的最大吸附量; b ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 是与吸附自由能有关的

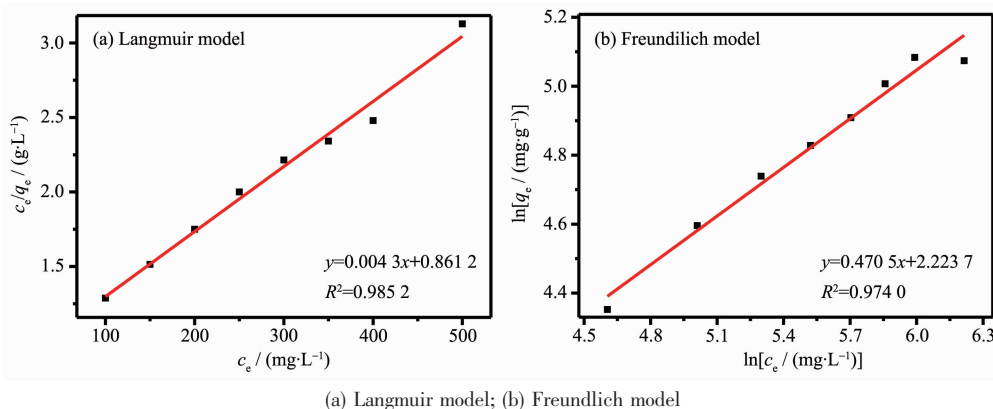
表 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 吸附 2-硝基-1,3-苯二酚动力学的拟合结果Table 3 Fitting results of adsorption kinetics for 2-nitroresorcinol on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

Kinetic parameter	Pseudo-first-order kinetic	Pseudo-second-order kinetic
R^2	0.943 0	0.999 3
$q_{e,\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	161.36	161.36
$q_{e,\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	30.62	125.00

表4 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合结果

Table 4 Fitting results of Langmuir model and Freundlich model

Langmuir model			Freundlich model		
$q / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
232.5	0.004	0.98	1.60	2.12	0.97

图15 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附等温线Fig.15 Adsorption isotherm of 2-nitroresorcinol on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$

Langmuir 常数; $K_f(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是 Freundlich 吸附常数。

表4为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 吸附 2-硝基-1,3-苯二酚数据采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合得到的参数,Langmuir 模型的线性相关系数 $R^2>0.98$,拟合度较高。如图15所示,Langmuir 模型拟合的比较好,所以 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附符合 Langmuir 模型。

3 结论

我们成功制备合成了以 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒为内核, SiO_2 为包覆层,并通过物理超声法在其表面修饰了 PSS,最后通过溶剂热法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS}$ 表面成功组装了立方多晶堆积的 UiO-66 壳层,制备了一种新型磁性纳米吸附材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$,并利用 XRD,SEM,TEM,FTIR,TG,VSM 和 N_2 吸附-脱附对制备样品的物相结构形貌和磁性能进行了测试表征。结果表明:制备的磁性复合微球具有良好的超顺磁性,磁性核壳微球的比表面积和孔容分别为 $116 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外,磁性 UiO-66 复合材料对 2-硝基-1,3-苯二酚高的吸附性能可能是归功于 UiO-66 与 2-硝基-1,3-苯二酚之间的静电作用以及二者之间苯环的 $\pi-\pi$ 作用。并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-PSS@UiO-66}$ 对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附过程是以准二级动力学模型占主导,且最大吸附量达到了 $161.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Zhu Q L, Xu Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(16):5468-5512
- [2] Chaemchuen S, ZHOU Kui(周奎), YAO Chen(姚宸), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(3):509-513
- [3] Kuo C H, Yang T, Chou L Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(35):14345-14348
- [4] Hong S, Yoo J, Park N, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(3): E119-E124
- [5] JIN Zhe(金哲), TANG Kai(汤凯), HU Ya-Ping(胡亚平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(4): 725-730
- [6] DAI Tian-Lin(戴田霖), ZHANG Yan-Mei(张艳梅), CHU Gang(储刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4):609-616
- [7] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(42):13850-13851
- [8] HUANG Yu-Ting(黄钰婷). *Thesis for the Master of South China University of Technology*(华南理工大学硕士论文). **2012**.
- [9] SHAO Yan-Ming(邵彦明). *Thesis for the Doctorate of Lanzhou University*(兰州大学博士论文). **2016**.
- [10] Zhang Y M, Dai T L, Zhang F, et al. *Chem. J. Catal.*, **2016**, **37**(12):2106-2113
- [11] GAO Dong-Lan(高冬兰). *Thesis for the Master of Nanjing University of Science and Technology*(南京理工大学硕士

- 论文). **2013**.
- [12] YANG Qing-Xiang(杨清香), ZHAO Qian-Qian(赵倩倩), LI Yin-Ping(李银萍), et al. *J. Light Ind.*(轻工学报), **2016**,**31**(3):8-13
- [13] XUE Juan-Qin(薛娟琴), XU Shang-Yuan(徐尚元), ZHU Qian-Wen(朱倩文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**(09)**:1503-1511
- [14] Hu B, Huang L, He M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(21):11587-11595
- [15] Li Y, Sun J, Zhang L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**(8):3333-3339
- [16] Ebrahim A M, Levasseur B, Bandosz T J. *Langmuir*, **2013**,**29**(1):168-174
- [17] Pham T-H, Lee B-K, Kim J. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2016**,**104**:314-322
- [18] Lü G R, Liu J M, Xiong Z H, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**,**61**(11):3868-3876
- [19] Jia Z, Jiang M, Wu G. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**307**:283-290
- [20] Li Y, Yang C X, Yan X P. *Chem. Commun.*, **2017**,**53**(16):2511
- [21] Zhou M, Wu Y N, Qiao J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**405**(9):157-163
- [22] GONG Wen-Peng(龚文朋), DU Xiao-Gang(杜晓刚), TIAN Chao-Qiang(田超强), et al. *Fine Chemicals*(精细化工), **2016**,**33**(4):467-474
- [23] LI Jun(李君), WANG Lu-Xiang(王鲁香), CAO Ya-Li(曹亚丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(9):1603-1610