

一锅法合成纳米复合材料 MB@ZIF-67 及其表征研究

韩亭亭^{1,2} 毕 博^{3*} 郭献敏¹ 刘莹莹²

(1.长春师范大学化学学院,长春 130032;2.东北师范大学化学学院,长春 130024;
3.吉林省兰舍硅藻新材料有限公司,长春 130000)

摘 要 采用一锅法将染料亚甲基蓝(MB)成功的组装入类沸石咪唑酯骨架结构材料 $\text{Co}(\text{mIm})_2$ (ZIF-67)的孔道中,合成了纳米复合材料 MB@ZIF-67,并对其进行了表征。同时研究了 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 对染料甲基橙(MO)的吸附,结果表明:两者对 MO 的最大吸附量分别为 12.8 和 15.5mg/g;最大去除率分别为 63.7%和 77.5%。吸附过程是 ZIF-67 骨架中的钴离子与 MO 分子中 $-\text{SO}_3^-$ 之间的静电引力引起的。同时二者的吸附量相差 2.7mg/g,说明吸附过程中 MB@ZIF-67 与 MO 之间存在较大的范德华力。

关键词 类沸石咪唑酯骨架结构材料,ZIF-67,亚甲基蓝,甲基橙

Synthesis and characterization of MB@ZIF-67 nanocomposite by one-pot process

Han Tingting^{1,2} Bi Bo³ Guo Xianmin¹ Liu Yingying²

(1.School of Chemistry,Changchun Normal University,Changchun 130032;
2.Faculty of Chemistry,Northeast Normal University,Changchun 130024;
3.Jilin Province Lanshe Diatom New Material Co.,Ltd.,Changchun 130000)

Abstract MB@ZIF-67 nanocomposite was synthesized by the encapsulation of dye methylene blue (MB) into zeolite imidazolate framework-67 cage using one-pot process and characterized.The adsorption of ZIF-67 and MB@ZIF-67 on methyl orange (MO) were detected.The results showed that the maximum adsorption capacity and removal of MO were 12.8mg/g,15.5mg/g and 63.7%,77.5% respectively.Adsorption process was attributed to electrostatic attraction between cobalt ions from ZIF-67 frameworks and $-\text{SO}_3^-$ from MO molecules.The difference of 2.7mg/g illustrated van der Waals force existed in the adsorption process.

Key words zeolite imidazolate framework,ZIF-67,methylene blue,methyl orange

金属-有机骨架化合物(MOFs)是由金属离子或金属簇与含氮、含氧的多齿有机配体,通过配位键连接而成的具有规则的一维、二维或三维结构的配位聚合物材料^[1]。MOFs 因具有较大的比表面积、孔结构的可控性和丰富的活性位点等特点,近年来在气体存储、催化和吸附等领域具有很好的发展^[2-3]。类沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是 MOFs 材料中的一类,ZIFs 凭借高度的微孔性,其作为主体框架与客体材料(例如:药物分子,半导体

材料和纳米粒子)形成的复合材料是科学工作者们的研究重点^[4-5]。ZIFs 复合材料不仅使 ZIFs 材料具有多样化的结构,还将其他功能性材料的优点引入其中,从而得到功能化的 ZIFs 材料,这大大提高了 ZIFs 在实际中的应用性。

ZIF-67 作为 ZIFs 中的一种,其骨架上的每 1 个钴离子与 4 个咪唑环上的氮原子相连,形成 CoN_4 四面体结构,具有与方钠石(SOD)类似的拓扑结构,每个方钠石笼和笼口的直径分别为 11.6 和 3.4Å,

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(21601019);吉林省科技厅项目(20170520038JH);长春师范大学自然科学基金(长师大自科合字[2017]第 006 号)

作者简介:韩亭亭(1984-),女,硕士,主要从事金属有机骨架材料的研究。

联系人:毕博(1983-),男,博士,主要从事无机非金属材料的研究和应用。

是一种小孔径的大孔笼结构^[6]。目前,在 ZIF-67 孔道中装入客体分子的研究鲜有报道。本研究将亚甲基蓝(MB)组装入 ZIF-67 的孔道中,合成了纳米复合材料 MB@ZIF-67,并对其结构进行了表征。同时也检测了 MB@ZIF-67 对甲基橙(MO)的吸附能力。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

六水合硝酸钴(质量分数 99.5%);2-甲基咪唑(HmIm,质量分数 99%);甲醇、亚甲基蓝、甲基橙,均为分析纯;盐酸(36%~38%);氨水(28%~30%)水溶液。

粉末 X-射线衍射仪(XRD,D8 Focuss 型),德国 Bruker 公司;气体吸附仪(V-Sorb 2008S 型),北京金埃谱公司;扫描电子显微镜(SEM,SU8010 型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Magna 560 型),美国 Nicolet 公司;紫外-可见光谱仪(U-3010 型),日本日立公司;热重分析仪(TG),日本珀金埃尔默公司;离心机(TGL-16G 型),上海安亭科学仪器厂。

1.2 ZIF-67 的合成^[6]

参照文献方法^[6]合成,首先将 0.45g 1.5mmol 六水合硝酸钴和 0.25g 3.0mmol HmIm 分别溶解于 3 和 10mL 去离子水中,接下来将这两种溶液混合,室温搅拌 6h。将得到的混合溶液离心分离后用甲醇冲洗沉淀 3 次,最后将收集的紫色产品在空气中晾干。

1.3 MB@ZIF-67 的合成

将 0.98g 12mmol HmIm 和 1.75g 6mmol 六水合硝酸钴分别溶解于 30mL 去离子水中。接下来向 HmIm 溶液中加入 2g 氨水,向六水合硝酸钴溶液中加入 10mL 10mg/mL 亚甲基蓝水溶液。随后将二者混合,常温搅拌 2h。离心分离该混合液,用甲醇冲洗沉淀 3 次,将得到的紫色产品在空气中晾干。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的 XRD 谱图。由图可知,ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的特征衍射峰清晰明确,这说明了所合成的样品是纯品。合成材料与文献报道中的 ZIF-67 特征峰的位置一致,且在 MB@ZIF-67 的 XRD 谱图中并没有出现

MB 的特征峰,这表明 MB 成功地组装入 ZIF-67 的孔道中^[6]。

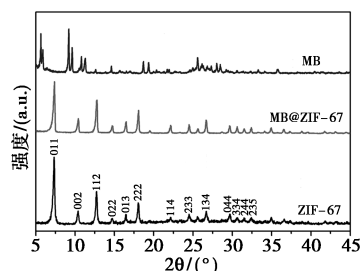


图 1 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的 XRD 谱图

2.2 氮气吸附-脱附分析

ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的氮气吸附-脱附等温线图如图 2 所示,其中插图为 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 孔尺寸分布图。由图可知,ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的吸附-脱附曲线为典型的 I 型等温线^[7]。在相对低压力下,吸附量迅速增加,是由于 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 中存在微孔;而在相对较高的压力下,吸附量较少,且存在明显的滞后环,这是因为两种样品中均存在介孔,由粒子之间团聚堆积形成的空隙引发氮气分子在表面凝聚的结果。另外,利用 Horvath-Kawazoe 法计算得到的孔尺寸分布图表明,ZIF-67 和 MB@ZIF-67 在 0.30~2.50nm 范围内具有相似的孔径分布。

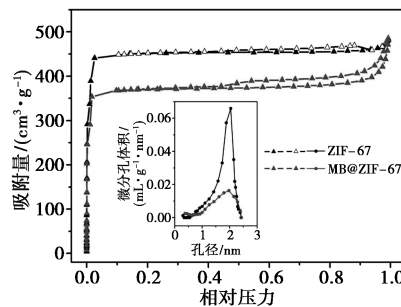


图 2 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的氮气吸附-脱附等温线图

(插图为 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 孔尺寸分布图)

2.3 SEM 分析

ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的 SEM 图如图 3 所示。由图可知,ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的粒子大小分别在 100~450nm 以及 1~2 μ m,均呈现规则的多面体形貌。图 3 中插图为单个 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 纳米粒子的放大图,MB@ZIF-67 的粒径明显大于 ZIF-67,粒径由 450nm 增大到 1 μ m。但两种材料具有同样的方钠石结构,由此可见,装入 MB 的 MB@ZIF-67 纳米粒子并没有改变 ZIF-67 的形貌。

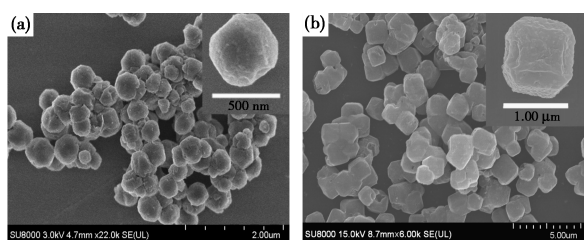


图 3 ZIF-67(a)和 MB@ZIF-67(b)的 SEM 图

2.4 FT-IR 分析

图 4 为 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的 FT-IR 谱图。由图可知,在 ZIF-67 谱图中,3133 和 2926 cm^{-1} 处的峰是由 HmIm 中咪唑环上和甲基上 C—H 键的吸收振动引起的,1579 cm^{-1} 处的峰归属于 HmIm 中 C=N 键的伸缩振动,而在 425 cm^{-1} 出现的吸收峰是 Co—N 键的伸缩振动峰^[8]。MB@ZIF-67 与 ZIF-67 相比,在 571 cm^{-1} 处出现了吸收峰,这与 MB 中 C=S 键的伸缩振动相一致,进一步说明复合材料 MB@ZIF-67 的成功合成。

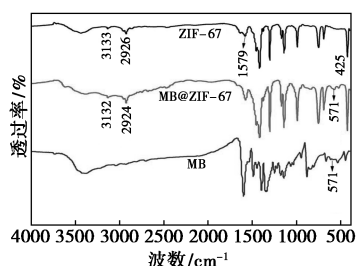


图 4 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的 FT-IR 谱图

2.5 紫外-可见光谱分析

图 5 为 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的紫外-可见光谱图。由图可知,ZIF-67 和 MB@ZIF-67 在 537、565 和 590nm 处均出现 3 个吸收谱带,这 3 个峰属于四面体配位的 Co^{2+} 的吸收振动峰^[9]。MB@ZIF-67 在 665nm 处峰的强度明显变大,且明显变宽,这对应于 ZIF-67 孔道中 MB 的吸收峰。

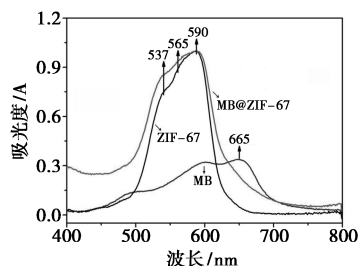


图 5 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的紫外-可见光谱图

MB@ZIF-67 中负载 MB 量的确定:配制一系列含有不同浓度 MB 的 2% HCl/甲醇(MeOH)溶液,并测定其紫外光谱,得到 MB 浓度和吸光度之间

的方程。将 3mg MB@ZIF-67 溶解于 6mL 2% HCl/MeOH 中,ZIF-67 在酸中骨架坍塌,释放出 MB,测定此时该溶液的吸光度。由文献可知^[10],MB@ZIF-67 负载 4%(wt,质量分数,下同)MB。

2.6 TG 分析

图 6 显示了 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 在空气气氛下,室温~800℃之间的热失重行为。从 ZIF-67 的 TG 曲线可以看出,室温~340℃之间,ZIF-67 基本没有明显失重,340℃之后,样品呈现一步失重,这是由于 ZIF-67 骨架的坍塌,到 400℃时完全坍塌,剩余物为 Co_3O_4 ,含量约为 36.1%,与通过 ZIF-67 理论计算值 37% 基本吻合。而 MB@ZIF-67 分两步失重,在室温~180℃出现质量下降,归因于 MB 的离去,280℃以后又出现了明显的质量损失,这归因于 ZIF-67 骨架发生坍塌。

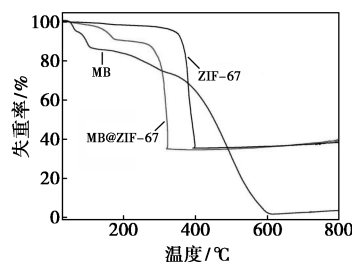


图 6 ZIF-67、MB 和 MB@ZIF-67 的 TG 曲线图

2.7 对 MO 的吸附实验分析

称取 40mg ZIF-67 和 MB@ZIF-67,分别放入盛有 100mL 16mg/L MO 水溶液的锥形瓶中,将该锥形瓶在振荡器上振荡并置于暗箱中。每隔一段时间后取适量悬浊液进行离心,取上清液进行紫外光谱的测定,得到不同时间 MO 吸光度的变化情况,结果如图 7 所示。由图可知,随着样品与 MO 水溶液混合时间的增加,MO 水溶液的吸光度均有明显下降,15min 以后,混有 MB@ZIF-67 样品的 MO 溶液的吸光度均低于混有 ZIF-67 样品的吸光度,75min 时,二者吸光度基本不变,吸附达到平衡。平衡时,样品对 MO 的吸附量和去除率按照式(1)和式(2)计算^[11]:

$$Q_t = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

$$R = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

式中, Q_t 为吸附平衡时对 MO 的吸附量,mg/g; C_0 为 MO 溶液的初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时 MO 溶液的质量浓度,mg/L; V 为 MO 水溶液的体积,L; m 为合成材料的添加量,g; R 为吸附平衡时对 MO 的去除率。

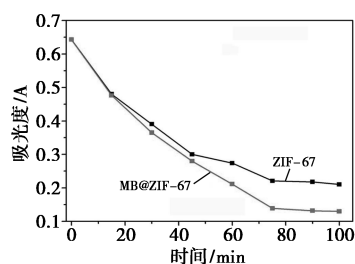


图7 含有 ZIF-67 和 MB@ZIF-67 的 MO 水溶液在不同时间点吸光度的变化趋势

将 20mg/L MO 标准溶液分别稀释至 0.8、1.6、2、3、8 和 16mg/L,测其在 464nm 处的吸光度,得浓度-吸光度标准曲线,线性方程为: $Y=0.076X+0.0017$, $R^2=0.999$,结果如图 8 所示。根据线性方程计算得出吸附平衡时 MO 溶液的质量浓度,分别为 2.89 和 1.81mg/L。ZIF-67 和 MB@ZIF-67 对 MO 的吸附量为:12.8 和 15.5mg/g,去除率分别为 63.7% 和 77.5%,MB@ZIF-67 对 MO 有更好的吸附能力。吸附过程是 ZIF-67 骨架中的 Co^{2+} 与 MO 分子中的一 SO_3^- 之间的静电引力造成的。二者吸附量差别不大 (2.7mg/g),说明吸附过程中 MB@ZIF-67 与 MO 之间存在较大的范德华力。

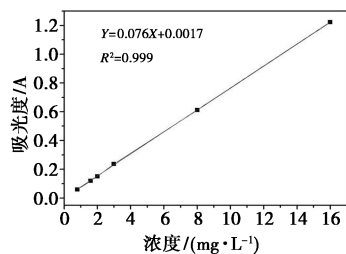


图8 MO 标准溶液的浓度-吸光度标准曲线图

3 结论

采用一锅法成功的合成了纳米复合材料 MB@ZIF-67。ZIF-67 和 MB@ZIF-67 对染料 MO 的吸

附结果显示:MB@ZIF-67 对 MO 的吸附能力优于 ZIF-67,纳米复合材料 MB@ZIF-67 有望作为吸附剂吸附有机染料。

参考文献

- [1] Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 1232-1268.
- [2] Lyu F, Zhang Y, Zare R N, et al. One-pot synthesis of protein-embedded metal-organic frameworks with enhanced biological activities[J]. Nano Lett, 2014, 14(10): 5761-5765.
- [3] Gao Y L, Wu J X, Zhang W, et al. Synthesis of nickel oxalate/zeolitic imidazolate framework-67 ($\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{ZIF-67}$) as a supercapacitor electrode[J]. New J Chem, 2015, 39(1): 94-97.
- [4] Usov P M, McDonnell-Worth C, Zhou F L, et al. The electrochemical transformation of the zeolitic imidazolate framework ZIF-67 in aqueous electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 433-438.
- [5] Zheng H Q, Zhang Y N, Liu L F, et al. One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(3): 962-968.
- [6] Zhang D J, Shi H Z, Zhang R C, et al. Quick synthesis of zeolitic imidazolate framework microflowers with enhanced supercapacitor and electrocatalytic performances[J]. RSC Adv, 2015, 5(72): 58772-58776.
- [7] 董晋湘, 宋正伟, 石琪, 等. ZIF-67 和 ZIF-8 对酸性红 151 的吸附脱色性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2012, 43(3): 305-308.
- [8] 黄刚, 陈玉贞, 江海龙. 金属有机骨架材料在催化中的应用[J]. 化学学报, 2016, 74(2): 113-129.
- [9] Mottillo C, Lu Y N, Pham M H, et al. Mineral neogenesis as an inspiration for mild solvent-free synthesis of bulk microporous metal-organic frameworks from metal (Zn, Co) oxides[J]. Green Chem, 2013, 15(8): 2121-2131.
- [10] Han T T, Yang J, Liu Y Y, et al. Rhodamine 6G loaded zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocomposites for highly selective luminescent sensing of Fe^{3+} , Cr^{6+} and aniline[J]. Micropor Mesopor Mat, 2016, 228(1): 275-288.
- [11] 曹慧玲, 张力, 吕广铺, 等. 电气石吸附降解亚甲基蓝等有机染料的研究[J]. 广东化工, 2007, 34(1): 30-34.

收稿日期: 2016-11-19

修稿日期: 2017-01-22

(上接第 163 页)

- [6] Yoon S, Lee C W, Bae Y S, et al. Method of preparation for particle growth enhancement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009, 12(11): A211-A214.
- [7] 崔妍, 江卫军, 张溪, 等. 锂源及生产工艺对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 性能的影响[J]. 电池, 2014, 44(3): 158-160.
- [8] 夏书标, 张英杰. 细化颗粒固相法合成锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [J]. 高校化学学报, 2015, 29(2): 425-431.
- [9] 安洪涛. 全球锂离子电池正极材料产业发展分析[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 150-152.

- [10] 翟青霞, 黄海蛟, 刘东, 等. 解析 SEM&EDS 分析原理及应用[J]. 印制电路信息, 2015, 30(5): 66-70.
- [11] Li W, Reimers J N, Dahn J R, et al. In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. Solid State Ionics, 1993, 67(1-2): 123-130.
- [12] 陈宏浩, 詹阵, 朱先军, 等. 流变相法合成 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的结构与电化学性能[J]. 化学学报, 2005, 63(11): 1028-1032.
- [13] 李信先, 陈一民, 王珏, 等. 温度对共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的影响及机理研究[J]. 电源技术, 2015, 39(11): 2358-2361.
- [14] 章守权. 共沉淀法合成 Zr-Mg 掺杂的 LiNiO_2 及其性能研究[J]. 滁州学院报, 2008, 10(3): 83-86.

收稿日期: 2017-10-31