

开发与应用

## 磁性 MOFs 材料在环境污染物分离检测 应用中的研究概况

周云斌<sup>1,2</sup> 李敏娜<sup>2</sup> 吴 琼<sup>2</sup> 黄 峥<sup>2</sup> 周林成<sup>2\*</sup>

(1.广州中鹏环保实业有限公司,广州 510220;2.兰州大学白银产业技术研究院,兰州 730000)

**摘 要** 金属有机框架(MOFs)材料具有较大比表面积和可调孔径等特点,已成为近年来的研究热点,它在催化、储氢、药物缓释和吸附分离等领域拥有广阔的应用前景。但 MOFs 材料回收困难的缺点限制了其推广应用,因此人们将传统 MOFs 材料与功能性纳米粒子结合,形成新型纳米复合材料,这极大地拓宽了 MOFs 的应用范围。介绍了 MOFs 与磁性纳米颗粒结合构成磁性金属有机框架(MMOFs)材料的制备方法,及其在环境污染物检测分离领域中的应用进展。

**关键词** 金属有机框架,磁性,环境污染物,分离检测

### Application of magnetic metal-organic frameworks material in the separation and detection of environmental pollutant

Zhou Yunbin<sup>1,2</sup> Li Minna<sup>2</sup> Wu Qiong<sup>2</sup> Huang Zheng<sup>2</sup> Zhou Lincheng<sup>2</sup>

(1.Guangzhou Zhong Peng Environmental Protection Industry Co.,Ltd.,Guangzhou 510220;  
2.Baiyin Industrial Technology Research Institute of Lanzhou University,Lanzhou 730000)

**Abstract** Metal-organic frameworks(MOFs)have attracted much attention and have been widely used in many fields due to the large surface area and tunable pore size, such as catalysis, hydrogen storage, drug release and adsorption separation.However,it is difficult for MOFs to separate and recycle in the application.Thus,researchers combine the traditional MOFs materials with some functional nanoparticles to develop a kind of new nanocomposite.The preparation of magnetic metal-organic frameworks(MMOFs)composed of MOFs and magnetic nanoparticles was introduced and their applications in the detection and separation of environmental pollutants were talked about.

**Key words** MOFs,magnetism,environmental pollutant,separation and detection

金属有机框架(MOFs)材料是近年来发展迅猛的一类新型多孔材料<sup>[1]</sup>。MOFs 是一种配位聚合物,它具有三维空间结构,这种结构是以金属离子为连接点,由有机配体支撑构成的。由于具有可调孔径、较大表面积、多样性的骨架结构、特殊的金属(饱和或不饱和)中心配位点、可选择的有机配体种类繁多和可表面修饰等性能,MOFs 正迅速发展并成为材料、化学和环境领域的研究热点。近年来,国内外的研究团队在 MOFs 的设计、合成、优化与功能开发方面取得了许多令人瞩目的成果。有关 MOFs 的研究主要集中在药物缓释<sup>[2-3]</sup>、化学催化<sup>[4]</sup>、造影

剂<sup>[5-6]</sup>、生物反应器<sup>[7-8]</sup>、污染物的吸附分离<sup>[9-10]</sup>、微电子<sup>[11-12]</sup>、储氢<sup>[13-14]</sup>、离子交换<sup>[15]</sup>、化学传感<sup>[16]</sup>、分子分离<sup>[17]</sup>和光学应用<sup>[18]</sup>等领域。

MOFs 材料主要有以下三个显著特征<sup>[19]</sup>: (1)聚合物中单体的性质和浓度决定了 MOFs 的加工性能、物理和光学特性;(2)MOFs 构建单元的网络连通性很大程度上决定它的性质;(3)开放型框架中的手性中心和反应位点对功能性材料的制备有积极作用。研究人员发现,将 MOFs 与一些功能性纳米粒子复合将形成一种新型纳米复合材料。如将 MOFs 与磁性纳米粒子相结合,可形成具备 MOFs

基金项目:白银市科技计划项目(2016-3-2G)

作者简介:周云斌(1977-),男,硕士,主要从事新型环保技术开发研究。

联系人:周林成(1974-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子材料、环境功能材料及环境污染控制研究。

多孔结构和分离回收特性的磁性 MOFs(MMOFs) 复合材料,改善了 MOFs 在实际应用中存在的分离回收困难的缺点,扩展了其使用范围。这种新型吸附分离材料在有机污染物的去除和固相(微)萃取中具有巨大的应用潜力。

## 1 MMOFs 的制备方法

Ricco 等<sup>[20]</sup>报道了 4 种常用制备 MMOFs 材料的方法:包埋法、层叠法、封装法和混合法。

### 1.1 包埋法

包埋法,是指将磁性纳米颗粒加入金属离子和有机配体形成的前体溶液中,在 MOFs 表面原位生长形成由磁性粒子包覆的 MMOFs 材料。形成的 MMOFs 颗粒形状由其合成过程决定,与有机 MOFs 晶体的形态类似。MMOFs 形成过程中十分重要的一步是实现磁性粒子在溶液中的均匀分散。包埋法相对简便,制备过程中磁性粒子的特性不受影响,但是在使用过程中包裹的磁性颗粒会逐步脱落。

值得一提的是,这种方法可利用喷雾干燥简易实现。通过商业喷雾干燥机,控制适当的进口速度、流量和温度,短时间内即可获得不同类型的 MOFs 材料。

### 1.2 层叠法

层叠法即逐步包覆,是指将磁性颗粒加入金属离子和有机配体的溶液中,磁性粒子预先通过合适的表面官能团修饰,最终得到 MMOFs 复合材料。在该复合材料中,MOFs 通过重复的液相外延过程层叠生长于磁性粒子表面。较之包埋法,该方法制备的 MMOFs 晶体可以保持原始磁性粒子的形状,还可通过改变包覆次数控制 MOFs 的壳层厚度。包覆之前需对磁性粒子进行表面处理以增加核壳材料之间的相容性,增加 MMOFs 的稳定性。

### 1.3 封装法

封装法利用磁性粒子和多孔框架之间的缓冲区间作为载体介质,这有利于载体周围 MOFs 的生长。磁性纳米结构(如颗粒、纤维)被封装入聚合物,增加材料的相容性。其中,特定类型的 MOFs 增长需要热驱动过程,这还要求封装的颗粒具有一定的耐热性。该技术通常用于 MOFs 复合材料的制备。Falcario 等<sup>[21]</sup>通过碳包覆金属颗粒用于锌基 MOFs 的生长;Lu 等<sup>[22]</sup>采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆纳米颗粒用于沸石咪唑骨架材料的生长;Faustini 等<sup>[23]</sup>通过聚苯乙烯磺酸钠(PSS)缓冲区将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子成功封装入沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)溶液中,在短时间内形成以四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )为核心的 MMOFs 材料。封装法较为复杂,但它提高了磁

性粒子和 MOFs 的相容性,合成的 MMOFs 与磁性粒子形状类似。

### 1.4 混合法

预先分别合成表面改性的磁性粒子和 MOFs 晶体,随后在超声条件下将它们混合并获得粗产品。该方法的关键是 MOFs 材料与磁性材料之间要有强的相互作用力,能确保这两种材料稳定地聚集在一起。最后通过洗涤或离心,将未反应的磁性颗粒或纯 MOFs 与 MMOFs 进行分离,后处理过程比较繁琐。

这 4 种方法中,包埋法获得的 MMOFs 与原 MOFs 材料形态相似,层叠法和封装法获得的 MMOFs 则与磁性粒子的形状类似。在 MMOFs 制备过程中,MOFs 和磁性纳米颗粒均匀混合分散尤为重要,对材料的性能有一定的影响。

综上所述,开发结构稳定、高比表面积以及强磁响应性的 MMOFs 复合物将会促进 MOFs 材料在环境监测等领域的推广与应用。

## 2 MMOFs 在环境污染物分离检测中的应用

MMOFs 材料由于结合了 MOFs 的多孔结构特性和磁性材料的磁性,赋予了其快速吸附以及便捷分离的特点。利用污染物和 MOFs 之间可能的吸附或相互作用机制(主要包括静电作用、酸碱相互作用,氢键、堆积和疏水相互作用<sup>[24]</sup>),可将其用于环境污染物的分离检测,进而探索 MOFs 材料在其他领域的应用。

### 2.1 MMOFs 用于多环芳烃的分离检测

Doherty 等<sup>[9]</sup>首次通过磁性纤维铁酸钴/铁酸镍( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )与 MOF-5 晶体的结合制备了 MMOFs,利用 MMOFs 基体中存在的芳香环,将多环芳烃通过  $\pi$ - $\pi$  作用吸附到 MMOFs 材料上。Huo 等<sup>[10]</sup>采用凝胶溶胶法制备了包覆二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球,采用超声混合、静电作用制备了四氧化三铁-二氧化硅-对苯二甲酸铬(Ⅲ)( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIL-101}$ )复合材料,并将其应用于快速检测水样中痕量持久性有机污染物多环芳烃。该复合材料具有较高的比表面积、大孔径、可配位的不饱和位点以及优异的化学和溶剂稳定性。将其用于磁性固相萃取,对多环芳烃的检测限可达  $2.8\sim 27.2\text{ng/L}$ ,相对标准偏差为  $3.1\%\sim 8.7\%$ 。在这个过程中,多环芳烃和对苯二甲酸铬(Ⅲ)(MIL-101)孔洞中 Lewis 酸位点之间的疏水和  $\pi$ - $\pi$  相互作用对反应有很大的影响。

Du 等<sup>[25]</sup>合成了三聚铁酸金属有机骨架[MIL-100(Fe)]的材料,并将它作为磁性固相萃取吸附剂

用于水样中痕量多环芳烃的测定。该材料灵敏度良好,检测限低(32~2110pg/mL),对13种多环芳烃的研究中线性相关系数大于0.9990。此外,这种磁性 MIL-100(Fe)微球足够稳定,在150次萃取中其吸附效果无明显降低。

## 2.2 MMOFs 用于有机杀虫剂的分离检测

Cao 等<sup>[26]</sup>在室温下用原位法合成了铜基金属有机骨架/四氧化三铁(MOF-199/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)复合物,磁性纳米颗粒被均匀镶嵌在 MOFs 中,并首次将其用于环境水样中烟碱类杀虫剂的分离检测。研究表明,铜基金属有机骨架(MOF-199)中苯环的  $\pi$ - $\pi$  相互作用以及杀虫剂分子中大  $\pi$  键的离域作用使其对杀虫剂具有优异的亲和力。在最佳条件下,检测限为 0.3~1.5ng/mL,信噪比(S/N)为 3,并可以重复使用。由此可见,MOF-199/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料作为一种磁性固相萃取剂在环境样品分离中具有很大的发展潜力。

Hao 等<sup>[27]</sup>通过对沸石咪唑骨架-67(ZIF-67)的直接碳化合成了钴基磁性纳米多孔碳材料(Co-MNPC)。该材料具有较高的比表面积、较大孔体积和超顺磁性,将其用于水和冬瓜样品中烟碱类杀虫剂的磁性固相萃取,表现出优异的吸附性能。该材料在检测过程中的线性范围宽、检测限低、回收率较高,开启了具有高吸附容量的新型磁性纳米多孔碳材料应用于磁性固相萃取的新途径。

Su 等<sup>[28]</sup>合成了具有核壳结构的四氧化三铁/二氧化硅/有机金属骨架/二氧化钛复合物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MOF/TiO<sub>2</sub>)纳米颗粒,并将它作为吸附剂用于环境水样中对三唑类杀菌剂的磁性固相萃取(MSPE)。利用磁性微球的特性,使材料容易通过磁铁得到分离;二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)固定在 MOFs 上可提高杀菌剂和 MOFs 之间的相对弱的物理吸附力;MOFs 的多孔结构和开放网络能使分子快速扩散,大大提高了 TiO<sub>2</sub> 表面目标分析物的传质速率。其检测杀菌剂检测限和定量限分别为 0.19~1.20ng/L 和 0.61~3.62ng/L,测定环境水样后的回收率为 90.2%~104.2%。

## 2.3 MMOFs 用于有机染料的分离检测

本课题组<sup>[29]</sup>通过逐步法制备了具有高比表面积和敏感性的 MMOFs 纳米微球,将其用作吸附剂去除废水中的亚甲基蓝(MB),发现其对 MB 最大吸附量达到 73.8mg/g。经过乙醇(含 1%盐酸)洗涤后可重复使用。制得的 MMOFs 材料具有丰富的不饱和羧酸位点和适于去除水中阳离子染料的通道,其表面官能团也可通过改变制备过程中的有机

配体而改变,从而使其满足对不同污染物的去除。

Zhao 等<sup>[30]</sup>制得四氧化三铁/Cu<sup>2+</sup>与均苯三甲酸配位复合物[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>],并用于去除水溶液中的 MB。该复合材料具有大的比表面积(79.52m<sup>2</sup>/g)、优异的磁响应(14.89emu/g)、大的孔体积(0.09cm<sup>3</sup>/g),有望成为优良的废水处理吸附剂。此外,该吸附剂还具有良好的重复利用性,可循环多次使用,符合“绿色化学”的环保理念。

Liu 等<sup>[31]</sup>制备了四氧化三铁/三聚铁酸金属有机骨架复合物[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-100(Fe)],并对水溶液中的罗丹明 B(RhB)进行了吸附研究。实验表明,RhB 可在 30min 内从水溶液中被除去。

## 2.4 MMOFs 用于生物样品的分离检测

Ma 等<sup>[32]</sup>通过对多孔对苯二甲酸铁[MIL-53(Fe)]直接碳化,制备铁质多孔炭材料(MIL-53-C)。该材料具有高比表面积、大的孔隙体积和良好的磁性能,对类固醇激素具有良好的富集性能,可用作水和尿液样品的分离检测,并表现出良好的线性响应,对水样中分析物的检测限(S/N=3)为 0.005~0.01ng/mL,对人尿样中分析物的检测限为 0.1~0.3ng/mL。

Chen 等<sup>[33]</sup>通过层叠法制备了结构稳定的四氧化三铁/三聚铁酸金属有机骨架复合物[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)]。该材料表面积为 168.66m<sup>2</sup>/g,对磷酸肽的吸附量为 60mg/g,可用于人血清和脱脂牛奶中磷酸肽的特异性检测,这主要取决于其优良的水分散性以及三价铁离子与磷酸肽的磷酸基团之间强的螯合作用力。

## 3 总结与展望

开发能够净化、检测水中污染物的可循环材料是当务之急,MMOFs 结合了金属或金属氧化物材料的磁特性以及 MOFs 材料的功能特性,在环境污染物分离检测领域具有广阔的应用前景,有望成为可循环发展的关键材料。MMOFs 不仅展示了对污染物强大的吸附潜力,而且可通过外部磁场对液相中的吸附剂材料进行收集和再生,符合“绿色化学”的环保理念。因此,制备结构稳定、高比表面积及强磁响应性的 MMOFs 复合材料,将促进 MOFs 材料在环境监测领域中的广泛应用。

## 参考文献

- [1] Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1213-1214.
- [2] An J, Geib S J, Rosi N L. Cation-triggered drug release from a

- porous zinc-adeninate metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(24): 8376-8377.
- [3] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(36): 5974-5978.
- [4] Corma A, García H, Fx L I X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(8): 4606-4655.
- [5] Della Rocca J, Lin W. Nanoscale metal-organic frameworks: magnetic resonance imaging contrast agents and beyond[J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2010, 2010(24): 3725-3734.
- [6] Schladt T D, Schneider K, Schild H, et al. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(24): 6315-6343.
- [7] Doherty C M, Gianluca G, Raffaele R, et al. Combining UV lithography and an imprinting technique for patterning metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(34): 4701-4705.
- [8] Liu W L, Lo S H, Singco B, et al. Novel trypsin-FITC@MOF bioreactor efficiently catalyzes protein digestion[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013(7): 928-932.
- [9] Doherty C M, Knystautas E, Buso D, et al. Magnetic framework composites for polycyclic aromatic hydrocarbon sequestration[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(23): 11470-11474.
- [10] Huo S H, Yan X P. Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples[J]. *Analyst*, 2012, 137(15): 3445-3451.
- [11] Eslava S, Zhang L, Esconjauregui S, et al. Metal-organic framework ZIF-8 films as low- $\kappa$  dielectrics in microelectronics [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 25(1): 27-33.
- [12] Falcato P, Buso D, Hill A J, et al. Patterning techniques for metal organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3153-3168.
- [13] Hu Y H, Zhang L. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 117-130.
- [14] Murray L J, Dincă M, Long J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Advanced Materials*, 2009, 38(5): 1294-1314.
- [15] Kil S M, Suh M P. Silver(I)-polynitrile network solids for anion exchange; anion-induced transformation of supramolecular structure in the crystalline state[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(29): 6834-6840.
- [16] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines[J]. 2008(31): 3642-3644.
- [17] Verma S, Mishra A K, Kumar J. The many facets of adenine: coordination, crystal patterns, and catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 43(1): 79-91.
- [18] Wang C, Zhang T, Lin W. Rational synthesis of noncentrosymmetric metal-organic frameworks for second-order nonlinear optics[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1084-1104.
- [19] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2004, 73(1/2): 3-14.
- [20] Ricco R, Malfatti L, Takahashi M, et al. Applications of magnetic metal-organic framework composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(42): 13033-13045.
- [21] Falcato P, Normandin F, Takahashi M, et al. Dynamic control of MOF-5 crystal positioning using a magnetic field[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(34): 3901-3906.
- [22] Lu G, Li S, Guo Z, et al. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(4): 310-316.
- [23] Faustini M, Kim J, Jeong G Y, et al. Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal-organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(39): 14619-14626.
- [24] Khan N A, Jung B K, Hasan Z, et al. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 194-200.
- [25] Du F, Qin Q, Deng J, et al. Magnetic metal-organic framework MIL-100(Fe) microspheres for the magnetic solid-phase extraction of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(12): 2356-2364.
- [26] Cao X, Liu G, She Y, et al. Preparation of magnetic metal organic framework composites for the extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples[J]. *Rsc Advances*, 2016, 114: 113144-113151.
- [27] Hao L, Wang C, Wu Q, et al. Metal-organic framework derived magnetic nanoporous carbon: novel adsorbent for magnetic solid-phase extraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(24): 12199-12205.
- [28] Su H, Lin Y, Wang Z, et al. Magnetic metal-organic framework-titanium dioxide nanocomposite as adsorbent in the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1466: 21-28.
- [29] Shao Y, Zhou L, Bao C, et al. Magnetic responsive metal-organic frameworks nanosphere with core-shell structure for highly efficient removal of methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283(4): 1127-1136.
- [30] Zhao X, Liu S, Tang Z, et al. Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11849-11859.
- [31] Liu H, Ren X, Chen L. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34: 278-285.
- [32] Ma R, Hao L, Wang J, et al. Magnetic porous carbon derived from a metal-organic framework as a magnetic solid-phase extraction adsorbent for the extraction of sex hormones from water and human urine [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(18): 3571-3577.
- [33] Chen Y, Xiong Z, Peng L, et al. Facile preparation of core-shell magnetic metal-organic framework nanoparticles for the selective capture of phosphopeptides[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16338-16347.

收稿日期: 2017-05-22

修稿日期: 2018-06-14