

MOFs 材料的合成、表征及处理刚果红的机理研究

徐言慧^{1,2} 覃桂芳¹ 谭春萍³ 胡玉平^{1,2*}

(1.广西民族大学化学化工学院, 南宁 530000;

2.广西林产化学与工程重点实验室, 南宁 530006; 3. 南宁学院, 南宁 530200)

摘 要 采用溶剂热法合成均苯三甲酸-三维铜基配合物 $[\text{Cu}_3(\text{btb})_2, \text{MOF-14}]$ 材料, 合成的 MOF-14 比表面积为 $1278 \text{ m}^2/\text{g}$ 。采用 X-射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FT-IR)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)等手段分析了其化学组成及结构, 并对 MOF-14 处理偶氮染料废水刚果红(CR)进行了研究。研究表明, 在吸附 80min 条件下, 过氧化氢(H_2O_2)对 CR 的降解能力几乎为零, 单独的 $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ 对 CR 的降解率为 29.22%, 然而当 $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ 与少量 H_2O_2 共同作用条件下, 对 CR 的降解率猛然提升, 达到 94.65%。

关键词 $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$, 偶氮染料废水, H_2O_2 , 降解机理

Study on synthesis, characterization and treatment mechanism of MOFs for congo red

Xu Yanhui^{1,2} Qin Guifang¹ Tan Chunping³ Hu Yuping^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530000; 2. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006; 3. Nanning University, Nanning 530200)

Abstract The $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ ($\text{btb} = 4, 4', 4''$ - benzenetribenzoate, MOF-14) porous materials was synthesized by hydrothermal synthesis and characterized by powder X-ray diffraction(XRD), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption (BET). Succeeded in the characterization of MOF-14 compound with estimated Langmuir surface area of $1278 \text{ m}^2/\text{g}$. The material was used to treat the azo dye wastewater. The results showed that H_2O_2 was barely works alone in the azo dyes wastewater within 80min while $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ alone can treat 29.22% of wastewater. But when $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ was added with a small amount of hydrogen peroxide (H_2O_2), the degradation efficiency was increased to 94.65%.

Key words $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$, azo dye wastewater, H_2O_2 , degradation mechanism

有机染料主要有偶氮、蒽醌、杂环和三苯甲烷等类, 其中偶氮染料因其化学稳定性高、难降解、毒性强成为废水处理中的一大难点^[1]。在工业生产过程中染料的流失占染料产品的 15%, 是工业废水主要的污染源之一^[2]。因此, 对偶氮染料的废水处理研究具有重要的意义。刚果红(CR)是一种典型的双偶氮染料, 广泛应用于棉、粘胶的染色和造纸工业中, 成为废水主要成分之一。

近年来, 金属-有机框架化合物(MOFs)材料越来越受到化学、物理以及材料学科等领域的关注。

与传统材料相比, MOFs 的结构组成更加灵活, 通过控制有机配体的长度可控制孔道大小, 提高比表面积和孔容。MOFs 材料已广泛应用于气体吸附分离^[3-4]、多相催化反应^[5-6]、药物缓释^[7-8]、传感器^[9-10]和光电磁性^[11-12]等领域, 然而对水溶液中废水处理的研究却很少^[13]。本研究以均苯三甲酸-三维铜基配合物 $[\text{Cu}_3(\text{btb})_2, \text{MOF-14}]$ 材料为研究材料, 是因为与其他金属-有机框架化合物(MOFs)相比, 它具有较高的比表面积、较好的吸附性能^[14], 更重要的是它拥有良好的水稳定性^[15], 因此探究

基金项目:国家自然科学基金(21267003); 广西高校科研项目(201203YB061); 广西民族大学 2016 年研究生科研创新计划项目(Gxun-chxps201678); 广西民族大学引进人才科研启动项目(2013QD016)

作者简介:徐言慧(1992-), 女, 硕士, 主要从事环境化学与新材料研究。

联系人:胡玉平(1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境化学与新材料研究。

MOF-14 对 CR 的吸附性能,开拓在废水处理领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-三(4-羟基苯)苯甲酸(H_3btb ,分析纯),济南恒化科技有限公司;三水硝酸铜、乙醇、吡啶、 N,N -二甲基甲酰胺、双氧水(H_2O_2 ,30%,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;CR(指示剂级)、去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;X-射线衍射仪(XRD,DMAX2500 型),日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, MAGNA-1R550 型),美国赛默飞世尔科公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, AUPRA 55 Sapphire 型),德国卡尔蔡司公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Agilent Cary60 型),美国安捷伦科技公司;吸附分析仪(ASAP 2020 型),美国麦克默瑞提克公司。

1.2 样品的制备

称取 H_3btb (0.052mmol,0.23g),三水硝酸铜(0.28mmol,0.065g)以及乙醇: N,N -二甲基甲酰胺:去离子水=3:3:2的混合溶液,采用聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,上海凌科实业发展有限公司)在常温下搅拌,缓慢滴加 0.048mL 的吡啶,然后将聚四氟乙烯内衬高压釜放入真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)65℃加热 24h 后,以 5℃/h 的速率冷却至室温,过滤,得到蓝色小颗粒晶体。将产物用 5mL N,N -二甲基甲酰胺洗 2 遍,5mL 无水乙醇浸泡 4 次,每次 12h,最后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥,即制得目标产物 MOF-14[$Cu_3(btb)_2$]。

1.3 样品的测试

采用 X-射线衍射仪(XRD,DMAX2500 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, MAGNA-1R550 型,美国赛默飞世尔科公司)分析样品的特征峰。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, AUPRA 55 Sapphire 型,德国卡尔蔡司公司)观察样品的形貌。采用吸附分析仪(ASAP 2020 型,美国麦克默瑞提克公司)对样品的吸附性能进行测试。

1.4 废水处理方法

在 25℃条件下,在 3 个同时装有 250mL CR 水溶液(20mg/L)的锥形瓶中(分别记为试瓶 1、试瓶 2、试瓶 3),然后在试瓶 1 加入双氧水(1mL),试瓶 2 加入 MOF-14(50mg),试瓶 3 加入双氧水(1mL)和 MOF-14(50mg),分别采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅拌,每隔 5min(或 10min)各取出 5mL 反应液,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)经 1600r/min 高速离心分离后,取上层澄清液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Agilent Cary60 型,美国安捷伦科技公司)测试样品在 200~800nm 范围内的吸收峰。

采用最大吸收波长 497nm 处的吸光度值计算 MOF-14 对 CR 的吸附率,计算公式见式(1)。

$$\text{吸附率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为初始的吸光度值,%; A_t 为 t 时刻的吸光度值,%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

MOF-14 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,在 2θ 为 4.8°、8.3°、10.8°、11.8°、12.7°和 20.5°处出现明显的特征峰,与参考文献中的衍射谱图^[13]一致,说明制得的 MOF-14 是立方晶系,晶包参数为 $a=b=c=6.49\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,空间群为 $Im\bar{3}$ 。

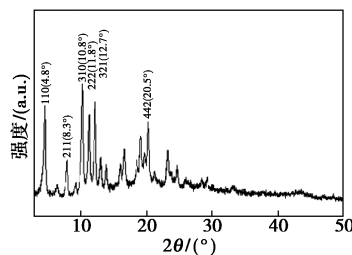


图 1 MOF-14 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

MOF-14 和 H_3btb 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,MOF-14 的 1585cm^{-1} 和 1401cm^{-1} 2 个特征峰,分别是 $-\text{COO}^-$ 的反对称伸缩振动和 btb^- 离子形成 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动,说明铜(Cu^{2+})离子与 H_3btb 中的羧酸根结合;在 3420cm^{-1} 处 MOF-14 和 H_3btb 均出现 1 个宽峰,为水分子的特征峰;另外 H_3btb 的 1611cm^{-1} 和 1283cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动峰在 MOF-14 中消失不见,说明 H_3btb 完全被质子化,在 MOF-14 中已没有配

体存在^[16]。

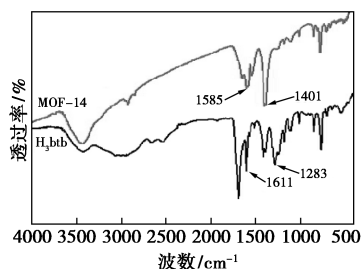


图 2 MOF-14 和 H₃btb 的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

MOF-14 的 SEM 图见图 3。从图可以看出, MOF-14 的大小和形貌比较均一, 单个晶体是由很多 200nm 左右的小块状晶体聚集而成, 比表面积为 1278m²/g。

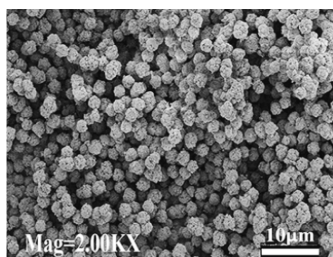


图 3 MOF-14 的 SEM 图

2.4 对 CR 的吸附效果分析

不同材料对 CR 吸附效果的曲线见图 4。从图可以看出, 在吸附 80min 条件下, H₂O₂ (见图中 A 谱线) 对 CR 的降解作用几乎为零, 在仅加入 Cu₃(btb)₂ (见图中 B 谱线) 条件下, 对 CR 的降解为 29.22%, 然而在同时添加 Cu₃(btb)₂ 和少量 H₂O₂ 条件下 (即制得的样品 MOF-14), 对 CR 的降解率猛然增加至 94.65%。这是因为在 Cu₃(btb)₂ 存在的条件下 H₂O₂ 能通过 Fenton-like 反应^[17]产生羟基自由基, 羟基自由基能对水中 CR 分子进行降解或矿化^[18-19], 并具有高效氧化还原特性^[20], 同时 Cu₃(btb)₂ 能对 CR 产生优越的效果的原因可能是它具有独特的多核金属簇, 在 H₂O₂ 和 Cu₃(btb)₂ 同时存在的条件下, 形成了协同效应, 提高了对 CR 的吸附性能。

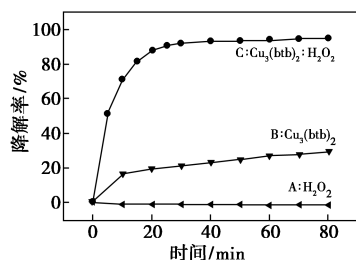


图 4 不同材料对 CR 降解率的曲线图

3 结论

(1) 通过 XRD、FT-IR、SEM 分析, Cu₃(btb)₂ 为颗粒大小均匀的立方晶系晶体; (2) Cu₃(btb)₂ 为微孔与介孔并存比表面积为 1278m²/g 的多孔材料; (3) 单独的 H₂O₂ 对偶氮染料废水作用几乎为零; (4) 多孔材料 Cu₃(btb)₂ 能独自处理部分废水染料; (5) 在 Cu₃(btb)₂ 存在的条件下加入 H₂O₂ 由 Fenton-like 反应产生羟基自由基, 能大大提升对偶氮染料废水的处理功能, Cu₃(btb)₂ 对 CR 的降解率达到 94.65%。

参考文献

- [1] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent; equilibrium and kinetic studies[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 288(2): 371-376.
- [2] Zollinger H. Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments (2nd Edition)[J]. Photochem. Photobiol (A) Chem, 1992, 67(3): 385-386.
- [3] 张伊, 顾奕奕, 陈云琳, 等. 掺杂金属离子对 MOF-5 吸附甲烷分子的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 93-96.
- [4] Kim H, Cho H J, Narayanan S, et al. Characterization of adsorption enthalpy of novel water-stable zeolites and metal-organic frameworks[J]. Sci Rep, 2016, 6(1): 19097-19105.
- [5] Ju Z F, Yan S C, Yuan D Q. De novo tailoring pore morphologies and sizes for different substrates in a urea-containing MOFs catalytic platform[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7): 2000-2010.
- [6] Cancino P, Aguirre P, Spodine E, et al. A reusable Cu(II) based metal-organic framework as a catalyst for the oxidation of olefins[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(8): 2599-2607.
- [7] Yang Y, Hu Q, Zhang Q, et al. A large capacity cationic metal-organic framework nanocarrier for physiological pH responsive drug delivery[J]. Mol Pharm, 2016, 13(8): 2782-2786.
- [8] Abbasi A R, Rizvandi M, Azadbakht A, et al. Controlled uptake and release of imatinib from ultrasound nanoparticles Cu₃(BTC)₂ metal-organic framework in comparison with bulk structure[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 471(3): 112-117.
- [9] Wang X, Yang C L, Zhu S J, et al. 3D origami electrochemical device for sensitive Pb²⁺ testing based on DNA functionalized iron-porphyrinic metal-organic framework[J]. Biosens Bioelectron, 2016, 87(1): 108-115.
- [10] Homayoonnia S, Zeinali S. Design and fabrication of capacitive nanosensor based on MOF nanoparticles as sensing layer for VOCs detection[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2016, 237(12): 776-786.

(下转第 155 页)