

# 室温水相制备 MIL-100(Fe) 纳米材料 及其光降解有机染料性能研究

庄金亮 刘湘粤 张 宇 毛会玲 王 晨 程 琥

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

**摘 要** 采用硫酸亚铁和均苯三甲酸为原料, 在室温条件下以水为溶剂, 快速合成高结晶度和高稳定性的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒。利用 XRD、SEM、FT-IR 和 UV-Vis DRS 对所合成的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒进行表征。以  $H_2O_2$  为助催化剂, 在紫外光(或可见光)照射下, MIL-100(Fe) 纳米颗粒可将 RhB 高效光催化降解。循环光催化实验表明, MIL-100(Fe) 的光催化性能和晶体结构极其稳定, 在废水净化领域具有良好的应用前景。

**关键词** 金属-有机框架材料, 光催化, 有机染料降解, 绿色合成

## Synthesis of MIL-100 (Fe) nanoparticle at room temperature and its photocatalytic activity for organic dye

Zhuang Jinliang Liu Xiangyue Zhang Yu Mao Huiling Wang Chen Cheng Hu

(School of Chemistry and Materials, Guizhou Normal University, Key Laboratory of Functional Materials and Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001)

**Abstract** Highly crystalline and stable MIL-100(Fe) nanoparticles were synthesized from aqueous phase at room temperature via the utility of  $FeSO_4$  and deprotonated trimesic acid. The obtained nanoparticles were characterized by XRD, SEM, FT-IR and UV-Vis DRS. MIL-100(Fe) nanoparticles exhibited excellent photocatalytic performance for organic dye, Rhodamine B, in the presence of  $H_2O_2$  as a co-catalyst under UV (or visible) light irradiation. The stability and recyclability of nanoparticles were further confirmed by multiple runs photo-degradation of RhB, suggested the potential applications of MIL-100(Fe) in waste water treatment.

**Key words** metal-organic frameworks, photocatalysis, organic dye degradation, green synthesis

环境污染是当今中国社会发展面临的重大问题之一, 其中尤以水污染最为严重, 水污染治理已刻不容缓。如何高效、节能、低成本处理水体污染亟待解决。太阳能取之不尽、用之不竭、安全可靠, 是人类最理想的绿色清洁能源<sup>[1]</sup>。开发可用于光催化降解废水中有机染料的催化剂是处理水污染的有效手段之一, 也是废水净化领域的研究热点。

金属-有机框架材料(MOFs)是一类由有机多配位配体连结金属离子节点或团簇形成的有机-无机杂化多孔性晶体材料<sup>[2-5]</sup>。MOFs 具有骨架结构可设计性、孔道尺寸可调、孔道易于功能化和超高比

表面积等特点, 在气体存储、气体分离、催化、分子识别、传感和水处理等领域取得了令人瞩目的成果<sup>[6-10]</sup>。然而, 多数 MOFs 在水溶液及水蒸汽条件下的结构稳定性差, 容易发生骨架坍塌, 限制了其应用范围<sup>[11]</sup>。此外, 绝大多数 MOFs 通过溶剂热法合成, 需要使用高沸点有机溶剂, 不仅能耗高、价格昂贵、污染较大, 且不易实现大规模制备, 不利于 MOFs 在工业领域的应用。

近年来, 多个课题组开发了一系列水稳定 MOFs, 其中以 MIL(Materials Institute Lavoisier)和 UiO(University of Oslo)系列 MOFs 水稳定性

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金项目(21403040); 贵州省科技厅重点基金项目(黔科合基础[2016]1413); 贵州省科技厅省校联合项目(黔科合 LH 字[2015]7771); 贵州省教育厅基金项目(黔教合 KY 字[2017]063); 贵州省研究生教育创新计划项目(黔教研合 KYJJ 字[2017]016)

**作者简介:**庄金亮(1983-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能性金属-有机框架材料的合成及应用。

能最为优异,在催化和水处理领域应用极为广泛<sup>[[12-15]]</sup>。MIL 系列 MOFs 是由  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ) 八面体次级结构单元(SBUs)与羧酸类有机配体(如对苯二甲酸、均苯三甲酸)相互桥联形成的具有三维孔道结构的 MOFs<sup>[16]</sup>。相对于 UiO 系列 MOFs 以  $\text{Zr}^{4+}$  为金属离子节点, MIL 系列 MOFs 采用更加廉价的第一过渡金属为金属离子节点,更具工业化应用前景。其中 MIL-100(Fe) 由  $\text{Fe}^{3+}$  与均苯三甲酸( $\text{H}_3\text{btc}$ )配位而成,骨架同时具有尺寸为 25Å 和 29Å 两种微孔结构[见图 1(a)],在水溶液中具有超高的结构稳定性和生物兼容性,是环境友好型 MOFs。此外, MIL-100(Fe) 还具有半导体性质,是优异的光催化材料,在废水净化领域具有独特的优势<sup>[17-20]</sup>。Horcajada 等<sup>[16]</sup>首先报道了以硝酸铁和  $\text{H}_3\text{btc}$  在强酸性水溶液( $\text{HF}$  和  $\text{HNO}_3$ )中,在 150℃ 高温高压条件下,经过 6d 反应,可获得高结晶度的 MIL-100(Fe)。显然,如此苛刻的条件限制了 MIL-100(Fe) 的大量合成。此后,多个课题组报道了无  $\text{HF}$  辅助合成 MIL-100(Fe) 的方法<sup>[21-22]</sup>。如 Canioni 等<sup>[19]</sup>以  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_3\text{btc}$  为原料,在水溶液中加热 130℃,经 3d 反应,可获得结晶度较高的 MIL-100(Fe)。Seo 等<sup>[21]</sup>也报道乙醇体系中以  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_3\text{btc}$  为原料,在 140℃ 高温下反应 12h。尽管上述方法避免了使用毒性大和腐蚀性强的  $\text{HF}$ ,但反应仍需在高温、高压反应釜中进行,难以实现 MIL-100(Fe) 大量和低成本合成。

针对上述问题,本课题组开发了一种以水为溶剂,在室温条件下,快速合成高结晶度的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的方法。采用粉末 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)等测试系统地对合成的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒进行结构表征。研究了 MIL-100(Fe) 在紫外和可见光照射下光催化降解有机染料罗丹明 B 性能,结果表明 MIL-100(Fe) 光催化性能优异,特别是在紫外光照射下,可高效降解超高浓度罗丹明 B 有机染料,对实现 MOFs 工业化应用具有重要的研究意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;均苯三甲酸( $\text{H}_3\text{btc}$ , 分析纯),北京百灵威化学技术有限公司;罗丹明 B( $\text{RhB}$ , 分析纯),安耐吉

化学。

X-射线衍射仪(Rigaku Ultima IV),德国 Bruker 公司;红外光谱仪(Nicolet IR 200),德国 Thermo Scientific 公司;IR 200,扫描电子显微镜(S-4800),日本 HITACHI 公司;紫外-可见漫反射光谱仪(UV2450),日本岛津公司;紫外-可见光分光光度计(UV-Vis, UV2100),日本岛津公司。

### 1.2 室温水相合成 MIL-100(Fe) 纳米颗粒

称取  $\text{NaOH}$  (0.53g, 13mmol) 加入圆底烧瓶中,加 13mL 水溶解;然后分次加入  $\text{H}_3\text{btc}$  (0.735g, 3.5mmol),超声溶解;称取  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.5g, 5.25mmol) 于 100mL 圆底烧瓶中,加入  $\text{H}_2\text{O}$  (47mL) 超声溶解;在搅拌下,将  $\text{FeSO}_4$  溶液在室温缓慢滴加至  $\text{H}_3\text{btc}$  溶液,并持续搅拌 18h,得到红棕色的悬浊液;将上述悬浊液过滤,用去离子水、乙醇依次冲洗滤饼 3 次,烘干,收集滤饼,即得到 MIL-100(Fe) 粉末(1.52g)。

### 1.3 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的表征

利用粉末 XRD 和 FT-IR 对所合成的 MIL-100(Fe) 样品晶体结构以及化学组成进行分析;通过 SEM 观察 MIL-100(Fe) 晶体形貌及尺寸;采用 FT-IR 分析 MIL-100(Fe) 化学组成;采用 UV-Vis DRS 表征 MIL-100(Fe) 光吸收性能及其能带信息。

### 1.4 MIL-100(Fe) 纳米颗粒光催化性能测试

100mL 石英烧杯中加入  $\text{RhB}$  (50mL, 50mg/L 或 200mg/L) 和 MIL-100(Fe) 纳米颗粒(10.0mg),避光超声 15min,使体系达到吸附平衡。加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 $\mu\text{L}$ ),并在暗室中开启光源(300W) 氙灯,与石英烧杯相距约 20cm,在室温下搅拌进行光催化降解反应。待特定时间取样(2mL),样品经高速离心(10000r/min, 5min) 除去 MIL-100(Fe) 纳米颗粒,利用 UV-Vis DRS 测量清液吸光性能(波长范围 400~700nm),得到最大吸收波长处吸光度。根据标准工作曲线( $C = 0.0327x + 0.0148$ ,  $R^2 = 0.9999$ ) 确定  $\text{RhB}$  的浓度。

根据公式(1)计算  $\text{RhB}$  的降解速率常数。

$$\text{降解速率常数} = -\ln(C/C_0) \quad (1)$$

式中, $C_0$  和  $C$  分别为  $\text{RhB}$  溶液的初始浓度和特定时间降解后浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温合成 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的结构表征

图 1(a) 为 MIL-100(Fe) 晶体结构,其中的八面体为  $\mu_3\text{O}-\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3$ ,通过有机配体  $\text{btc}^{3-}$  桥联成三

维网状结构。图 1(b) 是不同时间条件下室温水相合成 MIL-100(Fe) 的粉末 XRD 谱图。由图 1(b) 可见, 与单晶模拟 XRD 谱图相比, 反应进行至 1h 和 4h, 此时谱图的衍射峰数量较少, 未出现 MIL-100(Fe) 特征衍射峰, 说明此时并未生成 MIL-100(Fe), 得到的固体为中间产物。当反应进行到 12h, 粉末 XRD 谱图与单晶模拟 XRD 谱图高度吻合, 特别是在低角度 ( $3 \sim 5^\circ$ ) 范围内的强衍射峰, 表明 MIL-100(Fe) 具有非常高的结晶度。实验还发现, Fe 盐和  $\text{H}_3\text{btc}$  (注意: 本实验用 NaOH 将  $\text{H}_3\text{btc}$  预先转化  $\text{btc}^-$  钠盐,  $(\text{Na}^+)_3\text{btc}^{3-}$ ) 在室温条件下反应, 通常得到结晶度极差的 Fe-BTC, 而非高度结晶的 MIL-100(Fe)。延长反应时间至 24h, XRD 谱图无明显变化, 表明在 12h 时该反应即已结束。因此, 下面实验中使用的 MIL-100(Fe) 光催化剂均为为反应 12h 的产物。

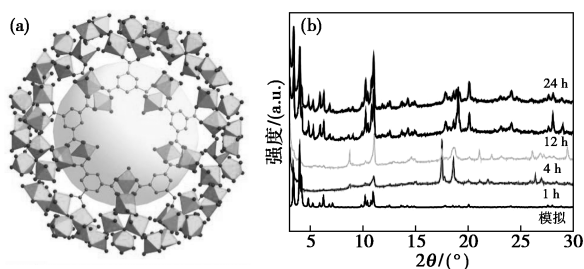


图 1 MIL-100(Fe) 晶体结构图(a) 和不同时间合成的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒 XRD 谱图(b)

图 2 为反应 1h(a) 和 12h(b) 得到的 MIL-100(Fe) SEM 图。从图中可以看出, 反应 1h 时, 样品由大量微米棒以及无特定形状的纳米颗粒组成; 当反应时间为 12h 时, 微米棒完全消失, 转化成大小为  $200 \sim 800\text{nm}$  的八面体形貌纳米颗粒, 这些纳米颗粒呈现聚集状。

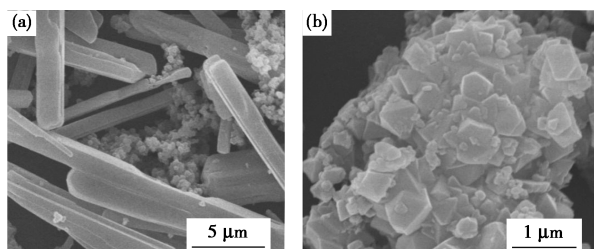


图 2 反应 1h(a) 和 12h(b) 后的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒 SEM 图

MIL-100(Fe) 的 FT-IR 谱图[图 3(a)]  $1600$  和  $1400\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为有机配体均苯三甲羧基官能团 ( $-\text{COO}^-$ ) 的特征吸收峰; 在  $1700\text{cm}^{-1}$  处未观察到明显的羰基峰 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 表明  $\text{H}_3\text{btc}$  与 Fe

(Ⅲ) 以双齿桥联方式配位<sup>[23]</sup>。在  $3500\text{cm}^{-1}$  处强吸收带表明 MIL-100(Fe) 在空气中吸收大量水分子。

材料光催化降解有机染料的性能与材料的光吸收性能密切相关。从 UV-Vis DRS 谱图[图 3(b)] 中可以看出, MIL-100(Fe) 在  $200 \sim 600\text{nm}$  区域内有较强吸收峰。其中紫外区的强吸收带可归属于 MIL-100(Fe) 有机配体的  $\pi-\pi^*$  跃迁, 可见光区  $400 \sim 600\text{nm}$  的吸收峰为  $\mu_3\text{O}-\text{Fe}(\text{Ⅲ})\text{O}_6$  八面体[图 1(a) 八面体]  $3d-3d$  跃迁<sup>[24]</sup>。

利用式(2):

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中,  $a$  为光吸收系数,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $h$  为普朗克常数,  $\text{eV} \cdot \text{s}$ ;  $\nu$  为光频率,  $\text{Hz}$ ;  $A$  为常数;  $E_g$  为禁带宽度,  $\text{eV}$ 。

可以估算 MIL-100(Fe) 的半导体的禁带宽度为  $2.4\text{eV}$ [图 3(c)], 与文献值较吻合<sup>[25]</sup>。该数值比锐钛  $\text{TiO}_2$  光催化剂的禁带宽度 ( $3.0\text{eV}$ ) 稍小, 说明 MIL-100(Fe) 可同时被紫外和可见光激发, 具有潜在的光催化性能。

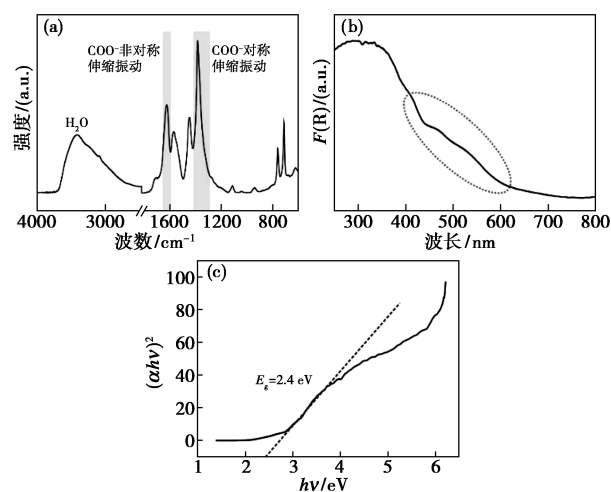


图 3 MIL-100(Fe) 的 FT-IR 谱图(a)、UV-Vis DRS 谱图(b) 和  $(ah\nu)^2 - h\nu$  曲线图(c)

## 2.2 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的光催化活性测试

为了研究 MIL-100(Fe) 的光催化性能, 本实验以 RhB 为目标降解物, 考察了 MIL-100(Fe) 在不同条件下的光催化活性, 结果如图 4 所示。图 4(a) 为 MIL-100(Fe) 光催化降解 RhB 的可见光吸收光谱, 由图可以看出, RhB 在  $525 \sim 575\text{nm}$  区间内有强吸收, 其最大吸收波长为  $554\text{nm}$ ; 随着光催化反应的进行, RhB 的特征吸收峰急剧下降, 表明 MIL-100(Fe) 对 RhB 的降解效率极高; 反应 12min 后, 紫外光-可见光谱几乎检测不到 RhB 特征吸收峰, 表明

此时 RhB 已被完全降解。为了研究 MIL-100(Fe) 的光催化性能以及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用,在不同条件下,测定 RhB 光催化降解动力学曲线,结果如图 4(b)、图 4(c)。在无光照条件下 MIL-100(Fe) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中的 RhB 浓度与吸附平衡后的浓度几乎一致,动力学常数为  $0.008\text{min}^{-1}$ 。当体系仅为 MIL-100(Fe),无  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为助催化剂时,光照 12min, RhB 浓度仅降低 15%,动力学常数为  $0.019\text{min}^{-1}$ 。MIL-100(Fe) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对 RhB 的光催化降解能力最强,光照 12min, RhB 完全褪色,动力学常数为  $0.031\text{min}^{-1}$ 。MIL-100(Fe) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对 RhB 的高效降解机理如下:首先 MOFs 吸收光并产生光生电子和空穴对; $\text{H}_2\text{O}_2$  将光生电子迅速转移并产生  $\text{OH}\cdot$  自由基;MOFs 光生电子被快速转移,减少了光生电子和空穴复合几率,使得空穴浓度增加;上述  $\text{OH}\cdot$  自由基和空穴均可氧化 RhB,实现 RhB 的快速降解<sup>[26-27]</sup>。由此可见, $\text{H}_2\text{O}_2$  起到助催化剂的作用。此外,纳米尺度的 MIL-100(Fe) 更有利于 RhB 及其降解产物的扩散,从而提高了 RhB 光降解效率。

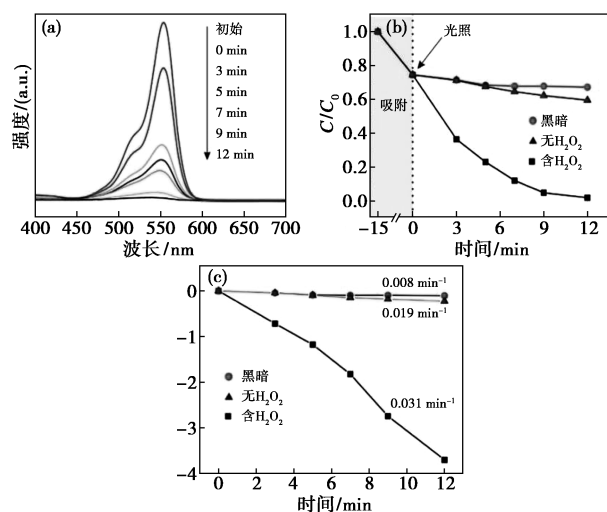


图 4 MIL-100(Fe) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 RhB 的曲线图

[(a)紫外-可见光谱图;(b)不同条件下 RhB 浓度变化曲线;

(c)RhB 降解一级反应动力学曲线]

此外,本实验还研究了可见光( $>400\text{nm}$ )照射下, MIL-100(Fe) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对 RhB 光催化降解能力,结果如图 5。由图 5(a)、图 5(b)所示,在可见光照射下,经过 150min 反应, RhB 完全褪色,动力学常数为  $0.02\text{min}^{-1}$ 。如图 5(c)和 5(d)所示,在超高浓度 RhB 溶液中( $200\text{mg/L}$ ), MIL-100(Fe) 仍表现出极高的光催化性能,紫外光照射下,经过 35min 反应, RhB 完全脱色。

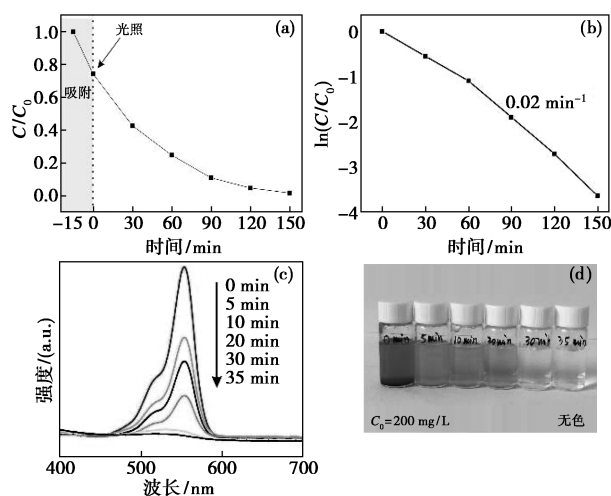


图 5 MIL-100(Fe) 纳米颗粒对 RhB 可见光( $>400\text{nm}$ )

照射下光催化降解效果图

[(a)浓度随时间变化曲线;(b)一级降解速率图;

(c)高浓度 RhB 浓度随时间变化曲线;

(d)RhB 溶液经过不同时间光催化降解浓度变化照片]

### 2.3 MIL-100(Fe) 循环性能和稳定性

异相催化体系催化剂循环利用性能和稳定性至关重要。MIL-100(Fe) 经过光催化降解 RhB 后,通过离心分离,之后直接加入等量、等浓度的 RhB 溶液,进行下一轮光催化降解实验。如图 6(a)所示,经过 5 轮循环使用后, MIL-100(Fe) 的光催化活性几乎无变化,具有良好的循环性能。通过粉末 XRD 衍射实验[图 6(b)]证明,光降解前后 MIL-100(Fe) 的晶体结构无变化,具有优异的稳定性。

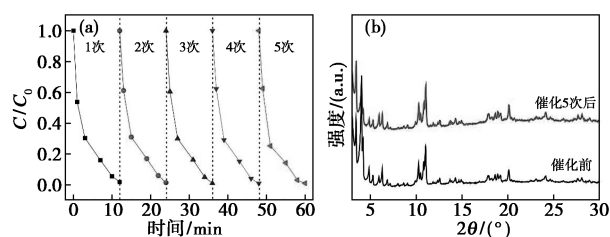


图 6 MIL-100(Fe) 循环性能图(a)和光降解前后

XRD 对比谱图(b)

## 3 结论

本研究采用硫酸亚铁和均苯三甲酸羧酸盐为原料,在室温条件下以水为溶剂,快速合成高结晶度和高稳定性的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒。实验表明, MIL-100(Fe) 纳米颗粒具有优异的光催化降解 RhB 性能,在紫外光照射下,分别用 12min 和 35min 将  $50\text{mg/L}$  和  $200\text{mg/L}$  的 RhB 溶液完全脱色; $\text{H}_2\text{O}_2$  可有效转移 MOFs 吸收光产生的光生电子,产生

OH·自由基,减少光生电子和空穴对复合几率,高浓度的 OH·自由基和空穴使得 RhB 被高效降解;循环光催化实验表明 MIL-100(Fe)的光催化性能和晶体结构极其稳定,在光催化降解废水中有机染料方面具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253-278.
- [2] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. *Nature*, 2003, 423: 705-714.
- [3] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341: 1230444.
- [4] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 869-932.
- [5] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 724-781.
- [6] 沈丽娟, 梁若雯, 吴棱. MOFs 光催化材料的设计和调控(英文)[J]. *催化学报*, 2015, 36(12): 2071-2088.
- [7] Stavila V, Talin A A, Allendorf M D. MOF-based electronic and opto-electronic devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5994.
- [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: 113-129.
- [9] 童敏曼, 赵旭东, 解丽婷, 等. 金属-有机骨架材料用于废水处理[J]. *化学进展*, 2012, 24(9): 1646-1655.
- [10] Zhuang J L, Terfort A, Wöll C. Formation of oriented and patterned films of metal-organic frameworks by liquid phase epitaxy: a review[J]. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 391-424.
- [11] Wang C, Liu X, Keser Demir N, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5107-5143.
- [12] 孙登荣, 李朝晖. 金属有机框架材料(MOFs)在光催化有机合成中的应用[J]. *中国材料进展*, 2017, 36(10): 756-764.
- [13] Wang C C, Li J R, Lv X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2831-2867.
- [14] Gomes Silva C, Luz I, Llabres i Xamena F X, et al. Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 11133-11141.
- [15] 任天昊, 杨智临, 郭琳, 等. UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2202-2210.
- [16] Horcajada P, Surble S, Serre C, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores[J]. *Chem Commun*, 2007, 0: 2820-2822.
- [17] Laurier K G, Vermoortele F, Ameloot R, et al. Iron(III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14488-14491.
- [18] 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 等. 铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 1016-1022.
- [19] Canioni R, Roch-Marchal C, Sécheresse F, et al. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe)[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1226-1233.
- [20] Wu Z, Yuan X, Zhang J, et al. Photocatalytic decontamination of waste water containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9: 41-64.
- [21] Seo Y K, Yoon J W, Lee J S, et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 157: 137-145.
- [22] Jeremias F, Henninger S K, Janiak C. Ambient pressure synthesis of MIL-100(Fe) MOF from homogeneous solution using a redox pathway[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 8637-8644.
- [23] Zhuang J L, Kind M, Grytz C M, et al. Insight into the oriented growth of surface-attached metal-organic frameworks: surface functionality, deposition temperature, and first layer order[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8237-8243.
- [24] Liang R, Chen R, Jing F, et al. Multifunctional polyoxometalates encapsulated in MIL-100(Fe): highly efficient photocatalysts for selective transformation under visible light[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44: 18227-18236.
- [25] Liu X, Dang R, Dong W, et al. A sandwich-like heterostructure of TiO<sub>2</sub> nanosheets with MIL-100(Fe): a platform for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 506-513.
- [26] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, et al. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 945-951.
- [27] Zhang C F, Qiu L G, Ke F, et al. A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14329-14334.

收稿日期: 2018-05-21

修稿日期: 2018-07-19

## 消息报道

宁波材料所在便携式海水  
淡化正渗透膜材料与  
应用研究方面取得进展

正渗透膜法海水淡化技术是近年来兴起的解决水资源问题的前瞻性技术。正渗透是指水从低浓度溶液的一端,通过选择性半透膜,转移到高浓度溶液的一端,而溶质被截留的过程。正渗透是自发渗透过程,不需要外加压力驱动,能耗低,且正渗透过程膜污染低,并以可逆污染为主,通过简单的水力清洗即可恢复,在处理高污染水体方面具有显著优势。因此,正渗透膜法海水淡化技术近年来发展迅速,国内外许多高校及科研院所都投入了大量的人力与物力,遗憾的是,目前国内外仍然难以见到成熟的正渗透膜及正渗透海水淡化装置与设备。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋环境材料团队从正渗透膜材料的结构出发,先对支撑膜孔结构进行精细调控,再对其进行表面修饰,最终得到性能优异的正渗透膜材料,研究正渗透膜材料孔结构的调控机制及演变机理、建立膜材料结构与性能之间的“构效关系”。近日,该团队在聚砜溶液中引发丙烯酸(AA)发生原位聚合反应,生成制膜液,通过蒸汽-非溶剂诱导相分离(V-NIPS)直接制备成 PSf/PAA 多孔膜。常见的多孔支撑膜为非对称结构,即存在致密的皮层和大孔结构,以新的成膜技术制备的膜表面为蠕虫状结构,且断面为互穿网络结构,膜强度高。PAA 的羧基赋予膜更强的亲水性,利于水分子的快速通过,提高水通量。由于羧基基团与铜离子之间强的相互作用,PSf/PAA 膜能够吸附水体中的铜离子,再利用羧基基团的 pH 响应性实现铜离子的释放,可重复用于海水中重金属离子的脱除。进一步地,该团队基于蒸汽诱导相分离过程原位构造聚砜/聚异丙基丙烯酸酯(PSf/PNIPAm)温敏性聚合物多孔支撑膜。温度升高时,PNIPAm 链段塌缩,孔径增大,水通量随之增大;降温时,PNIPAm 链段伸展,孔径减小,水通量降低。环境响应性支撑膜的设计,为智能型正渗透海水淡化膜的实现提供了有力支持。

(新型)

化学所在肿瘤微环境分子影像  
纳米探针方面取得重要进展

肿瘤微环境中的理化特征因为与肿瘤的生长、侵袭、转移密切相关,受到了人们的广泛关注。针对这些特征(包括乏氧,低 pH 值,还原性,异常的酶表达等),传统的侵入式研究不仅会对人体带来损伤,得到的信息也十分有限。快速发展的分子影像技术提供了对肿瘤微环境无创监测的新方法。通过对纳米材料进行设计、修饰,智能纳米探针可以在肿瘤微环境中,对某些特征进行响应,从而得到肿瘤微环境的实

时、高分辨、细胞水平甚至分子水平的影像。因此,设计发展针对肿瘤微环境的智能分子影像探针具有重要意义。

在国家自然科学基金委、科技部和中国科学院的大力支持下,化学所胶体、界面与化学热力学国家重点实验室科研人员近年来在智能分子影像探针领域开展了深入研究。课题组制备了尺寸均一,光学磁学性能优良的纳米颗粒,并研究了其不同尺寸、配体对生物相容性、体内分布的影响,实现了对肿瘤微环境靶向响应,高灵敏的肿瘤成像。

在上述研究的基础上,他们成功设计了一种靶向双比例计量荧光探针。该探针能够通过系统递送的方式聚集在肿瘤位置,并且同时检测肿瘤微环境中 MMP-9 酶的活性和 pH 值。不仅响应迅速,而且可以提供肿瘤中两种特征的定量信息。利用该探针,研究人员发现体内高表达的 MMP-9 与肿瘤微环境中的低 pH 值在时间和空间上都有很强的相关性,而这两者共同揭示了肿瘤侵袭发展方向。

(新型)

福建物构所肿瘤环境响应型智能  
纳米药物递送系统研究取得新进展

肿瘤化疗是利用化学药物直接杀伤肿瘤细胞或抑制肿瘤细胞增殖的一种治疗方式,是目前肿瘤治疗的最有效方法之一。然而,药物分子的靶向性缺失和肿瘤细胞的抗耐药性极大限制了化疗药物在肿瘤治疗中的功效,也不可避免地引起了机体的副作用。近年来,肿瘤环境特异响应的智能纳米药物递送系统在降低化疗副作用、提高肿瘤疗效等方面显示了巨大的应用潜力,如何设计生物相容性良好、集成肿瘤成像和高效化疗为一体的智能纳米药物递送系统是当前肿瘤诊疗研究的一个重大挑战。

在国家自然科学基金杰出青年科学基金、科技部 973 计划、中科院战略性先导科技专项和创新国际团队等项目支持下,福建物构所中科院功能纳米结构设计与组装重点实验室陈学元研究小组和福州大学食品安全与生物分析教育部重点实验室杨黄浩研究小组合作,支持“率先行动”联合资助优秀博士后项目获得者宋晓荣博士等利用核壳结构 CdSe@ZnS 荧光量子点和植物多酚丹宁酸的自组装构建了一种新型智能量子点组装体,并通过负载化疗药物实现了肿瘤的高效治疗。该智能纳米组装体显示了优异的生物相容性,同时展示了三磷酸腺苷(ATP)特异性响应的解组装性能,并可以利用解组装后量子点的荧光增强信号实现对解组装过程的监控。由于肿瘤细胞的无限增殖和大量糖酵解过程,肿瘤细胞内的 ATP 水平比正常细胞高出约 10 倍。

研究人员进一步将化疗药物阿霉素负载到智能组装体中,并基于此智能纳米药物实现了肿瘤细胞特异性的药物递送。特别地,该智能纳米药物能够引起细胞内 ATP 水平的降低,并激发肿瘤细胞的化疗增敏性,从而大大提高肿瘤细胞的化疗效果。最后,研究人员在小鼠肿瘤模型上证实了智

能纳米药物能够完全抑制小鼠肿瘤的生长或消除肿瘤,并且由于组装体在解组装后能够有效地从肝、肾等组织排出机体,治疗组小鼠没有发生任何副作用。(新型)

## 多功能纳米颗粒解决“两难” 问题取得进展

中国科学院长春应用化学研究所田华雨研究员和陈学思研究员报道了一种多功能诊疗纳米颗粒,可同时实现 EPR 效应和体内快速清除功能。

具有诊疗功能的纳米颗粒在临床转化中面临许多挑战。其中,具有适宜尺寸的纳米颗粒可以具有较好的“增强渗透滞留”(EPR)效应,从而在肿瘤内蓄积,但可能引起潜在的体内毒性。较小纳米颗粒虽能实现快速肾清除,但其肿瘤蓄积和滞留较差,从而影响治疗效果。因此,EPR 效应和肾清除之间的两难问题限制了纳米颗粒的进一步临床应用。

基于以上背景,陈学思、田华雨研究员团队通过“引入去铁胺(DFO)触发的动态解组装策略”来解决纳米颗粒瘤内蓄积与快速肾清除之间的“两难”问题。这个策略具有如下优点:(1)纳米颗粒由如下成分构成:食源性蓝靛果中提取的天然花青素、体内本身含有内源性铁以及聚谷氨酸衍生物,可以保证该纳米颗粒体内应用的安全性。(2)该纳米颗粒具有光声和磁共振双模成像功能,且在此指导下,可实现精准的光热治疗。(3)该纳米颗粒在 DFO 作用下,具有动态解组装能力。注射 DFO 后,蓄积在肝脏的纳米颗粒可发生有效的解离,并由肾脏排出,有效地解决了 EPR 效应和快速肾清除的“两难”问题。该工作为纳米医学临床应用提供了一个有前景的综合解决方案。(新型)

## 北大:聚合物热电材料研究 取得新进展

北京大学化学与分子工程学院裴坚-王婕妤课题组与中国科学院化学所朱道本、狄重安合作,设计发展了给体片段以氟原子修饰的 n 型给受体聚合物热电材料,利用聚合物链间的给受体相互作用维持聚合物的电子迁移率,通过引入氟原子增加聚合物的电子亲和性以提高 n 掺杂效率,两者的协同作用大幅度提高了聚合物的 n 型电导率。通过进一步提高聚合物的塞贝克系数,合作团队成功将 n 型给受体聚合物的热电性能提高三个数量级,引入氟原子聚合物的 n 型电导率提升至  $1.3\text{ S/cm}$ ,功率因子提升至  $4.6\mu\text{ W/mK}^2$ ,是目前 n 型给受体聚合物热电材料的最佳性能。

裴坚-王婕妤课题组通过对聚合物在掺杂状态下的电子顺磁共振谱、紫外光电子能谱和 X 射线光电子能谱的表征证明了氟原子的引入提高了聚合物的 n 掺杂能力。场效应晶体管器件结果则表明,氟原子的引入提高了聚合物在 n 掺杂状态下的电子迁移率。这两者的协同作用使得该聚合物

的电导率相比没有引入氟原子的聚合物提高了 1000 倍。此外,掠入射 X 射线衍射、原子力显微镜以及导电原子力显微镜实验证明,氟原子的引入改变了聚合物的分子排列,提高了聚合物与掺杂剂的混溶性,使聚合物从“局部掺杂”状态转变为“均匀掺杂”状态,从而维持了掺杂聚合物较高的 n 型塞贝克系数。

综上,这些最新研究进展表明,相比本征状态下的性质,聚合物在掺杂状态下的电学性能和微纳结构对其热电性能的影响更加重要。而给体片段上的氟原子修饰在有效的提高聚合物的 n 掺杂效率的前提下,可以提高掺杂聚合物的电子迁移率、改进聚合物与掺杂剂的混溶性,从而大幅度提高聚合物的 n 型热电性能。此“给体修饰”的设计策略较为简单,可以拓展到数量众多的其它 n 型给受体聚合物的热电性质研究当中,有望极大拓展 n 型热电聚合物家族。(新型)

## 兰州大学新研究提升太阳能电池 转换效率

兰州大学教授彭尚龙团队采用新型电荷选择性材料改性、光吸收改善、硅纳米陷光结构的构筑、硅表面钝化和硅/金属界面接触电阻降低等策略,提升了太阳能电池转换效率,同时,降低了成本。

传统的硅基太阳能电池由于制备流程复杂、硬件设备投资高,使得电池成本高,限制了大规模的应用。用新型电荷选择性材料与晶硅基片形成非掺杂的异质结太阳能电池,可避免掺杂所需要的高温工艺,但这类材料本身空穴迁移率低、硅接触面性能差,以及存在硅/金属电极接触电阻高等问题,限制了电池转换效率的提高。

针对这些问题,研究人员通过将还原氧化石墨烯引入新型电荷选择性材料薄膜中,使导电性提高、电池材料光吸收增强。通过电池结构的设计、选用氧化锌作为电子选择性材料等技术改进,使得太阳能电池转换效率超过 15%。

(新型)

## 天津大学:一维开放的二氧化钛 纳米管用于快速和长寿命钠离子电池

具有优异性能的无机材料结构在快速和长寿命储能装置中引起人们广泛的研究兴趣。纳米结构二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )作为典型氧化物之一,由于其结构稳定、使用安全和成本低廉,成为钠离子电池(SIB)负极材料的研究热点。一维(1D)  $\text{TiO}_2$  纳米管由于具有大表面积、快速电子/离子传输和短离子扩散路径等性质引起了研究者的极大关注。为了充分发挥 1D  $\text{TiO}_2$  纳米管在超快充放电钠离子电池中应用的优势,需要设计新颖的结构和简便的制备方法。

最近,天津大学赵乃勤教授和澳大利亚阿德莱德大学乔世璋教授团队合作开发了一种简便的凝胶衍生方法,首次合

成出 1D 细长的非封闭纳米管结构,呈高纵横比和开放管状,由锐钛矿/青铜矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶壁组成,具有优异的电子/离子传输和反应动力学性质。作为 SIB 的负极材料,该结构表现出优良的倍率和长循环性能:在电流密度 16C 下循环 4000 次后仍具有 107mAh/g 的容量,在 32C 时容量为 94mAh/g。这种新颖的纳米结构所表现出的特性在超快和长寿命充电电池方面将具有很好的应用潜力。

该成果的核心内容是:首先,利用溶胶-凝胶法,设计合成了宽为 80nm,厚为 13nm,长达数十微米的 1D 细长的纳米带结构;然后通过简单的煅烧过程,1D 细长的纳米带结构在 400℃ 形成了非封闭纳米管(SNT),其长度达数十微米、直径为 25nm,厚度为 7.8nm。

进一步表征发现: $\text{TiO}_2$  SNT 由细小的锐钛矿/青铜矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶壁构成。该纳米材料的结构形貌和材料组成上的特点赋予了其特殊的性质:高纵横比和内部开放的管状 1D 纳米结构保证了高的比表面积和电子/离子传输性质;锐钛矿/青铜矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶壁进一步提高了电子/离子扩散和钠离子存储位点。因此,将  $\text{TiO}_2$  SNT 应用钠离子电池负极时,获得了优良的倍率和长循环性能。(新型)

## 上海交大在纳米医学领域取得新进展

上海交通大学 Bio-X 研究院李臻课题组与国家纳米科学中心丁宝全课题组通力合作,在物理和材料领域的顶级学术期刊《ACS applied materials & interfaces》上于 2017—2018 连续发表两篇重要论文。

DNA 是生物体内的重要遗传物质,其序列碱基遵循碱基互补配对原则。正是由于 DNA 强大的可编程能力,研究人员可以通过理性设计获得任何想要的 DNA 序列。而正是基于沃森-克里克的碱基互补配对原则,DNA 大分子能够在溶液中自组装形成多种多样的纳米结构。DNA 纳米材料具备形貌可控性、可寻址性、可修饰性等优点,作为生物大分子,DNA 还具有其他材料不可比拟的生物安全性,这为 DNA 纳米材料作为药物载体提供了强有力的支持。

在该团队最近的一项研究课题中,将 DNA 纳米结构用作反义核酸药物的载体,利用核酸纳米结构的可控性、易于修饰的特点将其与反义核酸抗肿瘤药物结合,从而更好地将反义核酸药物运输进入癌细胞内。首先,对纳米结构进行核定为信号肽的修饰,增加结构的细胞内化及细胞核靶向;其次,在向核迁移的过程中,二硫键作为控释元件,逐渐释放反义核酸;再次,释放的反义核酸能够实现高效的目的基因的表达下调。

而在另一项合作课题中,DNA 树枝状大分子被用作 CpG 免疫刺激剂的载体,连接了 TAT 穿膜肽的 DNA 树枝状大分子,获得了更强的巨噬细胞内化。功能化的 DNA 树枝状大分子能够有效运输免疫刺激剂 CpG 并获得了理想的免疫刺激效果。(新型)

## 美国布朗大学开发出 高性能合金燃料电池催化剂

美国布朗大学研究人员开发出一种新型合金催化剂,可以减少贵金属铂的用量,又具有良好的性能,其活性和耐久性指标都超过了美国能源部制定的 2020 年车用电催化剂技术指标,具有广阔的应用前景。

铂催化剂成本高昂,是阻碍氢燃料电池广泛使用的重要因素之一。要降低成本,将铂与其他廉价金属结合制成合金催化剂是一个可行思路,但如何保持这类催化剂的性能则是一个挑战。

新型催化剂由铂和钴制成,外层是纯铂,其内包裹着由铂原子和钴原子交替形成的核心。这种分层的核心结构是催化剂具有良好活性和耐久性的关键。研究人员近日在《焦耳》期刊上发表研究报告称,初步测试表明,该催化剂在实验室环境中表现良好,经过 3 万个电压周期后仍能很好地保持其活性,而传统催化剂在经过这么多次电压循环后性能会显著下降。对于燃料电池汽车而言,3 万个电压周期大致相当于燃料电池汽车使用 5 年。

为进一步验证催化剂在真实燃料电池工作环境中的性能,研究人员将催化剂送到美国洛斯阿拉莫斯国家实验室进行了测试,结果超乎预料。新型催化剂的初始活性和耐久性测试数据都远优于美国能源部设定的车用电催化剂 2020 年技术目标。能源部 2020 年车用电催化剂初始活性技术目标为 0.44A/mg,耐久性目标为 3 万个电压周期后催化活性损失低于 40%,即其活性至少为 0.26A/mg。而新型合金催化剂的初始活性为 0.56A/mg,3 万个电压循环后活性为 0.45A/mg。(新型)

## 美陆军计划利用原子探索 纳米材料 3D 打印防弹衣

美国陆军研究实验室(ARL)的材料科学家正在使用最先进的 3D 成像原子探针技术分析原子级的金属和陶瓷样品。这项研究旨在解决下一代防弹衣系统的材料内部结构,以保证士兵安全。

研究人员通过喷砂或铣削产生非常尖锐的尖端,准备对金属和陶瓷样品进行分析。然后使用双光束扫描电子显微镜施加化学元素铼。样品准备好后,将它们插入原子探针中。探头内部是超冷真空。使用激光或电压脉冲,科学家们将小尖端上的原子电离,导致各个离子从表面蒸发。然后分析和识别蒸发的离子,这就形成近原子分辨率的 3D 模型。

电沉积是一种产生薄金属涂层的过程。ARL 科学家在使用其他方法识别这个阶段时遇到了问题,但原子探测器确切地表明它是什么以及它是如何分配的。这台机器的功能令人印象深刻,科学家可以实时看到原子出现。再次,它是在纳米尺度,所以它比所有其他表征技术更精细,原子探针很容易观察到两种不同类型的氢化铜相。(新型)