

新型 MOFs 材料的制备与表征 及处理染料废水的研究

惠远峰 金 虎 罗力莎 佟亮亮 陈立波*

(吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林 132022)

摘 要 在溶剂热条件下,以硅中心四齿配体四(4-羧基苯基)硅烷和 1-(四唑-5-基)-4-(三唑-1-基)-苯 2 种有机配体,成功制得新型的金属有机骨架结构材料(MOFs),为含有钴的金属有机骨架结构 $[\text{Co}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}(\text{ttb})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MOF-Co)],并对其进行了测试。研究表明,制得的 MOF-Co 结构为纯相,具有良好的热稳定性、化学稳定性和大的孔道,在亚甲基蓝溶液浓度为 12mg/L,MOF-Co 用量为 10mg,吸附 6h 条件下,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率最高达到 62.3%。

关键词 金属有机骨架结构材料,吸附,表征,染料

Preparation and characterization of a new MOFs and application in dye wastewater treatment

Hui Yuanfeng Jin Hu Luo Lisha Tong Liangliang Chen Libo

(College of Resources and Environment Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology,
Jilin 132022)

Abstract Under the solvothermal condition, a tetrahedral silicon-centred linker with space-directed was employed to successfully construct one novel MOFs, namely, $[\text{Co}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}(\text{ttb})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MOF-Co). It was structurally confirmed by test. The adsorption ability of dye molecules in dye aqueous solution was also tested. The results showed that the structure of MOF-Co was pure phase and had good thermal stability, chemical stability and large pore channels. Under the conditions of 12mg/L of methylene blue solution, 10mg of MOF-Co and 6h of adsorption, the maximum adsorption rate of methylene blue was 62.3%.

Key words MOFs, adsorption, characterization, dye

金属有机骨架结构材料(MOFs)又称金属配位聚合物,一般被认为是“软”的沸石,是一种新型的孔状结构材料,包括不同类型过渡金属离子(或是簇)和刚性的有机连接体^[1-2]。这种类型的结构不仅能使得 MOFs 材料具有可调节的选择性、有机功能性、高的热稳定性和机械稳定性。

染料具有很强的毒性和强致癌性,排放到环境中对环境和人类有显著的威胁^[3]。在天然条件下,染料很难降解。以金属-有机骨架结构材料为基础的吸附剂具有高比表面积、高孔隙率和化学可调控性,是一种很好的具有选择性吸附和分离废水中染料的材料^[4-6]。

本研究采用硅中心四齿配体四(4-羧基苯基)

硅烷(L)为配体合成制备 MOFs,对所合成的新型 MOFs 进行表征,研究其对亚甲基蓝染料的吸附能力。

1 实验部分

1.1 材料

硝酸钴、四(4-羧基苯基)硅烷(L)、1-(四唑-5-基)-4-(三唑-1-基)-苯($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_7$)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、去离子水、无水乙醇、亚甲基蓝·三水,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

内衬聚四氟乙烯反应釜(KH-20mL 型),西安莫吉娜仪器制造有限公司;真空干燥箱(DZF-6210

基金项目:吉林化工学院博士基金启动项目“MOFs 材料对染料废水处理研究”(2017012)

作者简介:惠远峰(1976-),男,博士,副教授,主要从事染料废水处理研究。

联系人:陈立波(1965-),男,博士,教授,主要从事污水处理方面的研究。

型),上海一恒科技有限公司;磁力搅拌器(JB-3型),江苏澳华有限公司;X射线荧光光谱仪(XRF, MinFlex 600型),日本 Rigaku 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV5800H型),上海元析仪器有限公司;单晶 X 射线衍射仪(XRD, SMART AP-PEX II型),德国布鲁克 AXS 有限公司;热重分析仪(TG, SDT 2960型),美国 TA 公司;康塔氮气吸附仪(Autosorb-iQ 系列型),美国康塔公司。

1.3 样品的制备

准确称取硝酸钴 58mg(0.2mmol),四(4-羧基苯基)硅烷(L) 25.6mg(0.05mmol)和 1-(四唑-5-基)-4-(三唑-1-基)-苯(ttb) 10.6mg(0.05mmol),加入到内衬聚四氟乙烯反应釜(KH-20mL型,西安莫吉娜仪器制造有限公司)中,然后加入 6mL 去离子水,2mL DMF,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)120℃,3d,取出后自然冷却至室温。用 5mL 无水乙醇洗涤 3 次,并在空气中干燥,即制得紫色条状晶体含有钴的金属有机骨架结构(MOF-Co)。

1.4 吸光度测试

称取亚甲基蓝 6mg,将其分别装入 500mL 容量瓶中,加入蒸馏水,配制成染料水溶液,溶液浓度为 12mg/L。准确称取 7 份 10mg MOF-Co 样品,分别放入 7 个 50mL 小烧杯中,再加入 20mL 去离子水,用锡纸封好,避免透光,采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)搅拌,搅拌时间分别为 1、2、3、4、5、6 和 24h,采用 5mL 注射器,取出 3mL 亚甲基蓝染料溶液,通过 0.45μm 的过滤头进行过滤,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV5800H型,上海元析仪器有限公司)测试其吸光度值。

1.5 降解率计算

MOF-Co 对亚甲基蓝染料溶液的降解率计算见式(1)。

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

式中,吸附率,%; A_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度值; A_t 为经过 t 时间搅拌后的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了证明合成的 MOF-Co 样品为纯相,对其进行了 XRD 表征。MOF-Co 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,合成的 MOF-Co 谱图与模拟谱图的衍射峰的位置是一致的,只是衍射峰的强度存在差异,

这一现象说明合成的 MOF-Co 吸附剂为纯相,不含其他杂质,衍射峰强度的不同是因为晶体存在择优取向。

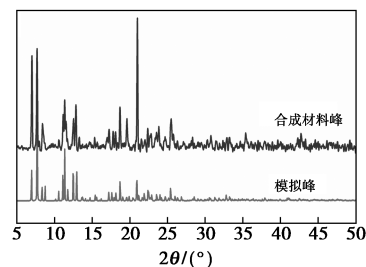


图1 MOF-Co 的 XRD 谱图

2.2 热重分析

MOF-Co 的热失重曲线见图 2。从图可以看出,MOF-Co 从室温至 150℃ 条件下,MOF-Co 失去水分子和 DMF 分子,失重率为 11.67%,从 200℃ 至 395℃ 失重率为 16.22% (计算值为 16.73%),MOF-Co 失去晶格水和配位的 DMF 分子,从 395℃ 以上 MOF-Co 骨架开始坍塌,说明 MOF-Co 中有有机物质去除,剩余物质为无机盐类,439℃ 开始呈恒重态势。

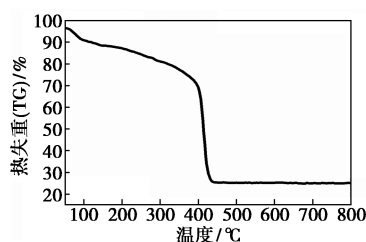


图2 MOF-Co 的热失重曲线图

2.3 吸附脱附分析

在 77℃,1 个大气压条件下,MOF-Co 对氮气的吸附曲线见图 3。从图可以看出,MOF-Co 对 N_2 吸附量达到 43cm³/g,比表面积(BET)和 Langmuir 表面积分别为 50.23m²/g 和 204.8m²/g。

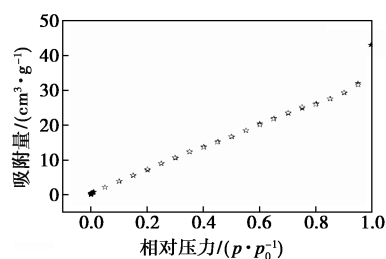


图3 MOF-Co 对氮气的吸附曲线图

MOF-Co 的氮气吸附孔径分布图见图 4。从图可以看出,MOF-Co 的比表面积(BET)和 Langmuir 表面积较小,但孔径宽度较大,孔径宽度为

2.60nm。孔径宽度较大,染料分子能够进入,利于吸附染料分子。

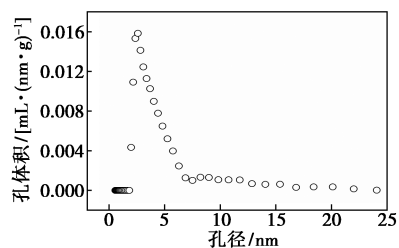


图 4 MOF-Co 的氮气吸附孔径分布图

MOF-Co 的 UV-Vis 谱图见图 5。从图可以看出,MOF-Co 吸附亚甲基蓝 24h 后,在 664nm 波长处,吸光度值从 1.46 降到 0.55,表明 MOF-Co 对亚甲基蓝具有良好的吸附效果。

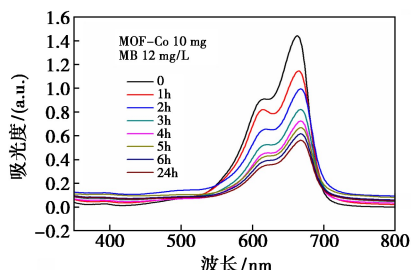


图 5 MOF-Co 的 UV-Vis 谱图

在亚甲基蓝溶液浓度为 12mg/L,MOF-Co 用量为 10mg 条件下,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率曲线见图 6。从图可以看出,随着吸附时间的增加,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率呈增长态势,在吸附 1h 条件下,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率为 29.0%,

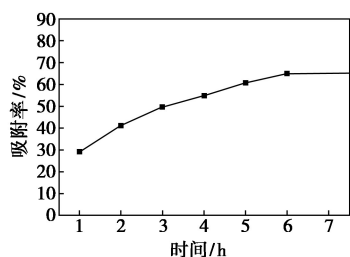


图 6 MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率曲线图

在吸附 6h 条件下,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率最高达到 62.3%,吸附超过 6h 以后,吸附率呈平稳态势。研究结果表明,制得的 MOF-Co 对于亚甲基蓝具有良好的吸附效果。

3 结论

以四(4-羧基苯基)硅烷和 1-(四唑-5-基)-4-(三唑-1-基)-苯为有机配体,通过溶剂热的方法合成了 MOF-Co 新型材料。合成的 MOF-Co 结构为纯相,具有良好的热稳定性、化学稳定性和大的孔道,孔径宽度为 2.60nm。孔径宽度较大,有利于对染料分子的吸附,在亚甲基蓝溶液浓度为 12mg/L,MOF-Co 用量为 10mg,吸附 6h 条件下,MOF-Co 对亚甲基蓝的吸附率最高达到 62.3%,具有较好的吸附性能。

参考文献

- [1] Zhu Qilong, Xu Qiang. Metal-organic framework composites [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [2] Li Hailian, Eddaoudi Mohamed, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. Nature, 1999, 402(6759): 276-279.
- [3] Chung Kingthorn, Edward Stevens S, Cerniglia Carl E. The reduction of azo dyes by the Intestinal [J]. Micro Crit Reviews Microbiology, 2008, 25: 175-190.
- [4] Liu Xiaoxia, Gong Wenpeng, Luo Jing, et al. Selective adsorption of cationic dyes from aqueous solution by polyoxometalate-based metal-organic framework composite [J]. Appl Surf Sci, 2016, 362: 517-524.
- [5] Duan Shengxia, Li Jiaying, Liu Xia, et al. HF-free synthesis of nanoscale metal-organic framework NMIL-100(Fe) as an efficient dye adsorbent [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4(6): 3368-3378.
- [6] Zhang Caili, Li Pei, Cao Bing, et al. Selective adsorption and separation of organic dyes in aqueous solutions by hydrolyzed PIM-1 microfibers [J]. Chem Eng Res Des, 2016, 109: 76-85.

收稿日期: 2017-10-27

修稿日期: 2018-12-10

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org