

巯基功能化的金属有机框架纳米粒子的合成及形貌调控

黄钰婷, 张诗悦, 浦甲, 李文玉, 张思涵, 陈婷婷*, 汪洋*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年12月11日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月15日

摘要

本文选择四氯化锆作为金属源, 与含有巯基的配体2,5-对巯基对苯甲酸进行配位, 利用溶剂热的方法合成了具有纳米尺度的金属有机框架纳米粒子(UiO-66-SH)。通过改变反应物浓度、反应时间以及反应温度等条件实现了对UiO-66-SH纳米粒子的尺寸和形貌的调控。进一步利用SEM、IR、XRD等对其形貌、组成和结构进行了详细的表征。此外, 由于所合成的UiO-66-SH结构中含有巯基功能团, 可以被广泛应用于污水中重金属离子的吸附去除。

关键词

金属有机框架, 巯基功能化, 溶剂热合成, 形貌调控

Synthesis and Morphology Control of Thiol-Functionalized Metal-Organic Framework Nanoparticles

Yuting Huang, Shiyue Zhang, Jia Pu, Wenyu Li, Sihan Zhang, Tingting Chen*, Yang Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Dec. 11th, 2023; accepted: May 6th, 2024; published: May 15th, 2024

Abstract

In this work, nanoscale metal-organic framework nanoparticles were synthesized by solvothermal
*通讯作者。

文章引用: 黄钰婷, 张诗悦, 浦甲, 李文玉, 张思涵, 陈婷婷, 汪洋. 巯基功能化的金属有机框架纳米粒子的合成及形貌调控[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 96-102. DOI: 10.12677/japc.2024.132012

method using zirconium tetrachloride as a metal source and coordinating with the sulfhydryl groups contained organic ligand of 2,5-dimercaptoterephthalic acid. The size and morphology of UiO-66-SH nanoparticles can be controlled by changing the reactant concentration, reaction time, and reaction temperature. The morphology, composition and structure were further characterized in detail using SEM, IR and XRD. In addition, due to the sulfhydryl functional groups in the synthesized UiO-66-SH structure, it can be widely used for the adsorptive removal of heavy metal ions from wastewater.

Keywords

Metal-Organic Framework, Thiol Functionalization, Solvothermal Synthesis, Morphology Control

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs), 是一类由有机配体与金属离子(或金属簇)通过自组装的方法形成的一类具有高比表面积、多孔结构、晶型规整的网状骨架材料[1]-[9]。近些年来, 随着 MOFs 研究的不断深入, 其数量和类型都在以惊人的速度发展, 而 MOFs 的多孔结构、大比表面积等特点使其在光学、吸附分离、催化等领域上的应用逐渐成为了科学家们研究的热点[10] [11] [12] [13]。

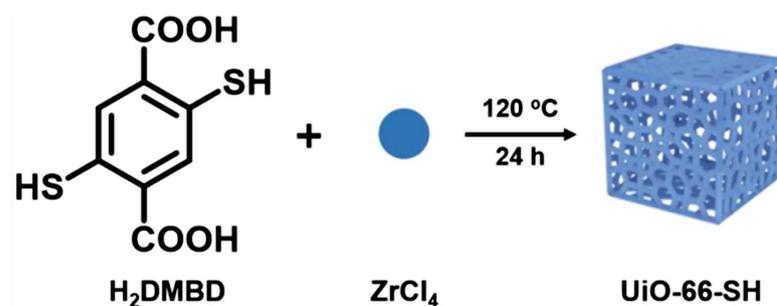


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of UiO-66-SH nanoparticles

图 1. UiO-66-SH 纳米粒子的合成示意图

巯基金属有机框架纳米粒子是一类由含有巯基官能团的有机配体与金属离子配位形成的金属有机框架材料。其中, 巯基有机配体是一种含有硫原子的有机化合物, 它具有很强的亲疏性, 可以与重金属离子形成稳定的络合物[14]。因此, 巯基金属有机框架材料可以被广泛应用于重金属离子的吸附和去除[15]。对 MOFs 进行形貌和大小的调控, 获得尺寸更小、形貌均一、催化活性位点更多的优异 MOFs 材料, 可进一步提升 MOFs 对贵金属的吸附, 大大拓展 MOFs 在污水处理领域的应用[16]。为此, 本文采用溶剂热合成法制备纳米尺度的 UiO-66-SH 材料[17] [18]。如图 1 中所示, 选用四氯化锆作为金属源, 2,5-对巯基对苯二甲酸作为有机配体, DMF 为溶剂, 通过改变乙酸浓度、反应时间和反应温度, 探究其对 UiO-66-SH 纳米粒子的尺寸和形貌的影响。利用 SEM、IR、XPS 等对制备的 UiO-66-SH 的形貌、组成和结构进行了详细的表征。此外, 由于合成的 UiO-66-SH 材料骨架中含有巯基官能团以及纳米尺度的粒子具有非常大

的比表面积, 可以被广泛应用于气体、污染物以及重金属离子的吸附与分离。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

扫描电子显微镜(Gemini SEM 300, 德国 ZEISS 公司); 紫外可见近红外光谱仪(UV-3600, 日本 Shimadzu 公司); 红外光谱仪(Nexus 670, 美国 Nicolet 公司); 天平(YP1002-20002, 青岛聚创环保设备有限公司); 高压反应釜(YZSR-500(M)上海岩征实验仪器有限公司)。

2,5-二巯基对苯二甲酸(H_2DMBD , AR, 南通飞宇生物科技有限公司); 四氯化锆(AR, 上海阿拉丁生化科技有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(AR, 上海阿拉丁生化科技有限公司); 乙酸(AR, 上海阿拉丁生化科技有限公司)。

2.2. UiO-66-SH 纳米颗粒的合成

2.2.1. 不同浓度乙酸下 UiO-66-SH 纳米颗粒的合成

将 9.6 mg $ZrCl_4$ 溶解在 1.6 mL DMF 中, 并加入不同浓度的乙酸(氯化锆与乙酸的摩尔比分别为 1:200, 1:300, 1:400), 超声搅拌 30 min 后再加入 9.6 mg H_2DMBD 有机配体, 继续超声 30 min 待其完全溶解后, 转移到高压反应釜内在 $120^\circ C$ 下反应 24 h。反应结束后待其冷却至室温, 离心, 得到的产物用 DMF 和二氯甲烷反复多次洗涤, 过滤, 将产物放入真空干燥箱中干燥一夜, 得到淡黄色粉末。

2.2.2. 不同反应时间下 UiO-66-SH 纳米颗粒的合成

将 9.6 mg $ZrCl_4$ 溶解在 1.6 mL DMF 中, 并加入物质质量比为 1:400 的乙酸, 超声搅拌 30 min 后再加入 9.6 mg H_2DMBD 有机配体, 继续超声 30 min 待其完全溶解, 转移到高压反应釜内在 $120^\circ C$ 下反应时间分别为 12 h, 24 h, 36 h。反应结束后待其冷却至室温, 离心, 得到的产物用 DMF 和二氯甲烷反复多次洗涤, 过滤, 将产物放入真空干燥箱中干燥一夜, 得到淡黄色粉末。

2.2.3. 不同反应温度下 UiO-66-SH 纳米颗粒的合成

将 9.6 mg $ZrCl_4$ 溶解在 1.6 mL DMF 中, 并加入物质质量比为 1:400 的乙酸, 超声搅拌 30 min 后再加入 9.6 mg H_2DMBD 有机配体, 继续超声 30 min 待其完全溶解, 并转移到高压反应釜内分别在 $100^\circ C$ 、 $120^\circ C$ 、 $150^\circ C$ 下反应 24 h。反应结束后待其冷却至室温, 离心, 得到的产物用 DMF 和二氯甲烷反复多次洗涤, 过滤, 将产物放入真空干燥箱中干燥一夜, 得到淡黄色粉末。

3. 结果与讨论

3.1. 不同乙酸浓度下 UiO-66-SH 纳米颗粒的形貌

为了探索在不同乙酸浓度下 UiO-66-SH 产物的形貌变化以及乙酸浓度对产物形貌的影响规律, 对不同浓度乙酸反应条件下得到的 UiO-66-SH 纳米颗粒进行 SEM 表征。乙酸是一种常用的溶剂和酸性调节剂, 它可以影响 MOFs 的结晶速率、晶体尺寸和形貌。一般来说, 乙酸含量越高, MOFs 的结晶速率越快, 晶体尺寸越小, 形貌越规整。从图 2(a)中可以看出, 当乙酸浓度为 0 时, UiO-66-SH 呈现为不规则的颗粒状。在 DMF 与乙酸的摩尔浓度在 1:200 到 1:400 范围内时, UiO-66-SH 的直径随着乙酸浓度递减而递减, 粒子分散度也随浓度增加而更好, 当乙酸与 DMF 的摩尔浓度为 1:400 时, 可看出 UiO-66-SH 的直径为 100 nm, 粒子分散均匀(图 2(b)~(d))。因此可以得出结论, 乙酸浓度对于 UiO-66-SH 的形貌有较大的影响, 并随着乙酸浓度的增大得到的 MOF 的颗粒分散性越好。但是, 乙酸含量过高也会导致 MOFs 的溶解度增加, 从而降低产率和稳定性。

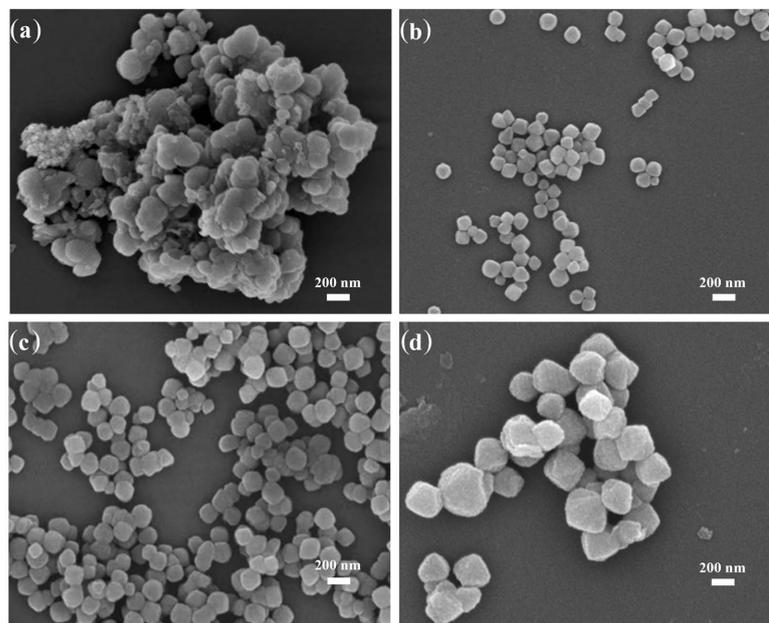


Figure 2. SEM images of UiO-66-SH nanoparticles synthesized at different acetic acid concentrations: (a) without acetic acid; (b) 1:200; (c) 1:300; (d) 1:400
图 2. 在不同乙酸浓度下合成 UiO-66-SH 纳米颗粒的 SEM 图像: (a) 不加乙酸; (b) 1:200; (c) 1:300; (d) 1:400

3.2. 不同反应时间合成的 UiO-66-SH 纳米颗粒的形貌

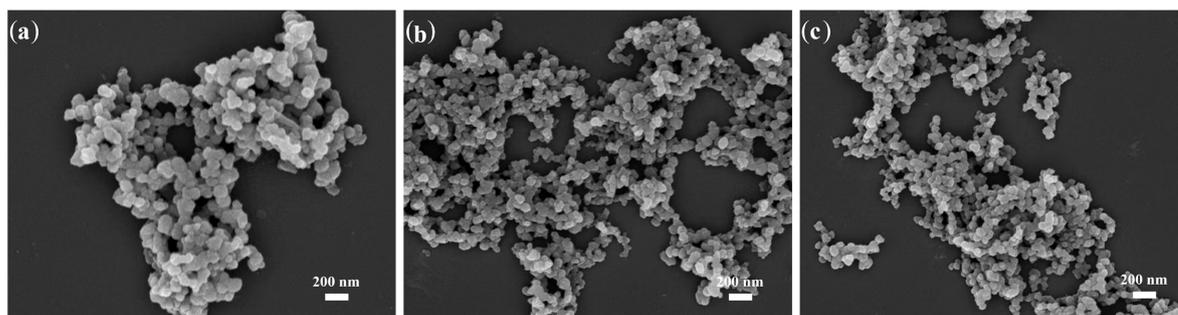


Figure 3. SEM images of UiO-66-SH nanoparticles were synthesized at different reaction times: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h
图 3. 不同反应时间下合成 UiO-66-SH 纳米颗粒的 SEM 图片: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h

为了探索在不同反应时间下 UiO-66-SH 产物的形貌变化以及反应时间对产物形貌的影响规律, 在制备 UiO-66-SH 的时候, 改变了反应的时间, 并对不同反应时间下制备的 UiO-66-SH 样品进行 SEM 表征。如图 3 所示, 结果表明, 不同反应时间(12 h、24 h、36 h)下的 UiO-66-SH 纳米颗粒的形貌规则, 且直径大小都在 200 nm 左右, 形貌未发生明显变化, 说明反应时间对于产物 UiO-66-SH 纳米颗粒的形貌影响并不大。

3.3. 不同反应温度合成的 UiO-66-SH 纳米颗粒的形貌

为了探索在不同反应温度下 UiO-66-SH 产物的形貌有何变化以及反应温度对产物形貌的影响规律, 在制备 UiO-66-SH 的时候, 改变了反应的温度, 并对不同反应温度下制备的 UiO-66-SH 进行 SEM 表征。从图 4 中我们可以看出, 在 100℃时, 合成的 UiO-66-SH 纳米颗粒分散均匀, 形貌为八方体结构, 平均粒径在 200 nm 左右。当反应温度升高到 120℃时, 合成的 UiO-66-SH 纳米颗粒均为规则的立方体结构,

且纳米颗粒大小减小到 100 nm 左右。进一步, 当反应温度继续提高到 150 °C 时, 得到的 UiO-66-SH 纳米粒子分散比较均匀且为球形颗粒, 粒径约为 150 nm。从上述结果可以分析出: 反应温度对 UiO-66-SH 的粒径大小和形貌影响较大, 随着反应温度的升高纳米粒子的粒径先减小后增大, 形貌也从八面体变为正四面体再变为球形。因此, 我们建议合成温度选择 100 °C 可以得到单分散性 UiO-66-SH 纳米颗粒。

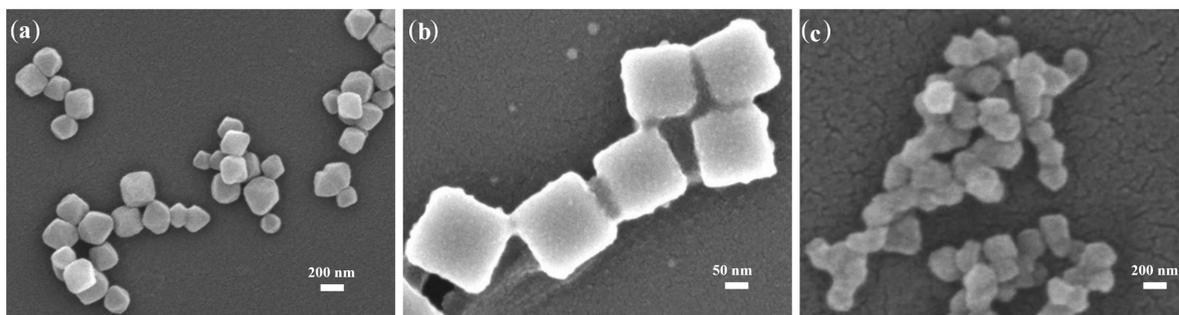


Figure 4. SEM images of UiO-66-SH nanoparticles were synthesized at different reaction temperatures: (a) 100 °C; (b) 120 °C; (c) 150 °C

图 4. 不同反应温度下合成 UiO-66-SH 纳米颗粒的 SEM 图片: (a) 100 °C; (b) 120 °C; (c) 150 °C

3.4. UiO-66-SH 纳米颗粒的 XRD 分析

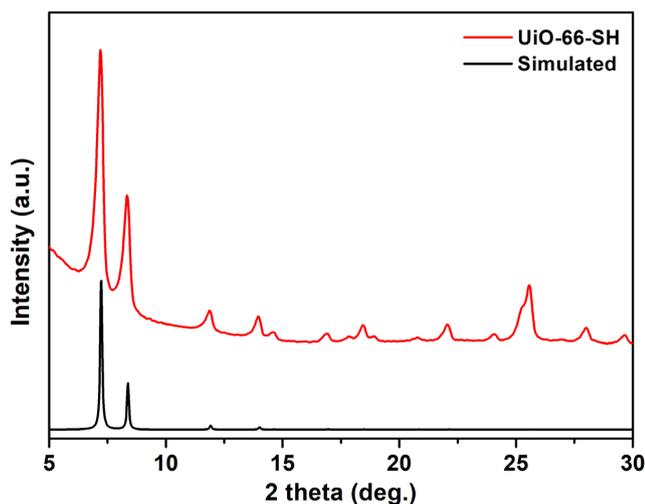


Figure 5. XRD patterns of as-synthesized UiO-66-SH

图 5. 合成的 UiO-66-SH 的 XRD 谱图

利用 X-射线衍射仪在 2θ 为 5~30 °C 范围内对产物进行扫描, 得到 XRD 图。如图 5 中所示, 从图中可以看出合成的 UiO-66-SH 和标准的 UiO-66 的 XRD 图谱特征峰位基本一致, 说明实验成功合成了 UiO-66-SH 材料, 而且 UiO-66-SH 与 UiO-66 有相同的拓扑结构, 这也与文献报道结果一致。

3.5. 产物 UiO-66-SH 的红外光谱分析

我们对合成的产物 UiO-66-SH 进行了红外光谱分析。如图 6 所示, 对比有机配体 H_2DMBD 和 UiO-66-SH 两个红外光谱图, 我们可以清晰的发现在 4000~1330 cm^{-1} 区域, 有一个强的吸收峰在 3430 cm^{-1} , 这是这是由硫醇基的 O-H 伸缩振动产生的, 在 1330~400 cm^{-1} 区域, 有几个较弱的吸收峰, 其中比较显著的是在 1530 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处的两个峰, 这两个峰都是由苯环的 C=C 伸缩振动产生的, 说

明分子中有苯环。在 $1330\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区域, 还有一个弱的吸收峰在 1000 cm^{-1} 处, 这是由硫醇基的 C-S 伸缩振动产生的, 进一步证实了纳米粒子中含有 H_2DMBD 有机配体, 产物确实是 UiO-66-SH。

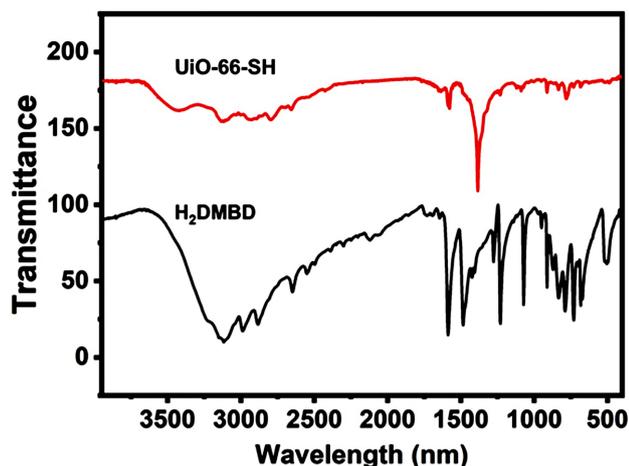


Figure 6. FTIR spectra of H_2DMBD and UiO-66-SH
图 6. H_2DMBD 和 UiO-66-SH 的红外光谱图

4. 结论

本文使用溶剂热法, 以 2,5-对巯基对苯二甲酸作为有机配体, 四氯化锆作为金属源, 采用溶剂热法合成 MOF 纳米载体 UiO-66-SH。乙酸浓度对 UiO-66-SH 的形貌和粒径有一定的影响, 一般来说, 乙酸浓度越高, UiO-66-SH 的粒径越小, 形貌越规整。不同反应时间和温度也会影响 UiO-66-SH 的形貌和粒径, 通常延长反应时间或提高反应温度可以促进纳米粒子的生长, 获得更大尺寸的晶体。最佳反应条件为乙酸与四氯化锆的摩尔浓度为 1:400, 反应温度为 100°C , 反应时间为 24 h。因此, 巯基金属有机框架的形貌调控需要综合考虑各种合成条件和参数, 以获得理想的结构和性能。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 22007052), 以及国家级大学生创新创业项目(202310304025Z)支持。

参考文献

- [1] Jiao, L., Wang, Y., Jiang, H.-L. and Xu, Q. (2018) Metal-Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Advanced Materials*, **30**, e1703663. <https://doi.org/10.1002/adma.201703663>
- [2] Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004) Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 2334-2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- [3] 丁琳, 王鹏翔, 刘浩, 等. 功能化金属-有机框架材料吸附去除废水中铅离子的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(20): 40-50.
- [4] Zhou, H.-C., Long, J.R. and Yaghi, O.M. (2012) Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 673-674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- [5] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., *et al.* (1999) Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, **402**, 276-279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- [6] Yaghi, O.M., Li, G. and Li, H. (1995) Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework. *Nature*, **378**, 703-706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- [7] Peplow, M. (2015) Materials Science: The Hole Story. *Nature*, **520**, 148-150. <https://doi.org/10.1038/520148a>

-
- [8] Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., *et al.* (2011) Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 724-781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>
- [9] 张静, 刘洁. UiO 系列金属有机骨架的合成方法及其吸附应用[J]. *功能材料*, 2022, 53(10): 10087-10094.
- [10] Yee, K.K., Reimer, N., Liu, J., *et al.* (2013) Effective Mercury Sorption by Thiol-Laced Metal-Organic Frameworks: In Strong Acid and the Vapor Phase. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 7795-7798. <https://doi.org/10.1021/ja400212k>
- [11] Chen, X.Y., Vinh-Thang, H., Rodrigue, D., *et al.* (2012) Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO/CH₄ Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 6895-6906. <https://doi.org/10.1021/ie3004336>
- [12] Sun, C.Y., Liu, S.X., Liang, D.D., *et al.* (2009) Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal-Organic Framework and Polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 1883-1888. <https://doi.org/10.1021/ja807357r>
- [13] Inokuma, Y., Yoshioka, S., Ariyoshi, J., *et al.* (2013) X-Ray Analysis on the Nanogram to Microgram Scale Using Porous Complexes. *Nature*, **495**, 461-466. <https://doi.org/10.1038/nature11990>
- [14] Lee, J.Y., Farha, O.K., Roberts, J., *et al.* (2009) Metal-Organic Framework Materials as Catalysts. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1450-1459. <https://doi.org/10.1039/b807080f>
- [15] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., *et al.* (2011) Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 1126-1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
- [16] Li, J., Wang, X.X., Zhao, G.X., *et al.* (2018) Metal-Organic Framework-Based Materials: Superior Adsorbents for the Capture of Toxic and Radioactive Metal Ions. *Chemical Society Reviews*, **47**, 2322-2356. <https://doi.org/10.1039/C7CS00543A>
- [17] Yaghi, O.M., Li, H.L., Davis, C., *et al.* (1998) Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 474-484. <https://doi.org/10.1021/ar970151f>
- [18] Cavka, J.H., Jakobsen, S., *et al.* (2008) A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>