

DSA Preparation of Fe₃O₄ NPs@MIL-53 and Catalytic Performance

Chunming Yuan¹, Yuanrui Wang², Yafeng Li^{2*}

¹Central of Intelligence, Department of Energy of Jilin Province, Changchun Jilin

²School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun Jilin

Email: ^{*}liyafeng@ccut.edu.cn

Received: Jun. 17th, 2018; accepted: Jun. 29th, 2018; published: Jul. 6th, 2018

Abstract

The Fe₃O₄ NPs@MIL-53 composite has been prepared by method of directing self-assembly (DSA) and characterized by PXRD, FTIR, TEM and N₂ adsorption at 77 K. The results show that Fe₃O₄ NPs are embedded into the framework of MIL-53 and locked inside by the lattice of MIL-53. The catalytic performance exhibits that Fe₃O₄ NPs@MIL-53 composite can selectively catalyze the styrene epoxidation. PXRD testifies the acidic stability of Fe₃O₄ NPs@MIL-53 composite.

Keywords

Directing Self-Assembly, Mono-Disperse Nano-Particle, MIL-53, Epoxidation

Fe₃O₄ NPs@MIL-53的直接自组装制备以及催化性能

袁纯明¹, 王元瑞², 李亚丰^{2*}

¹吉林省能源信息中心, 吉林 长春

²长春工业大学化学工程学院, 吉林 长春

Email: ^{*}liyafeng@ccut.edu.cn

收稿日期: 2018年6月17日; 录用日期: 2018年6月29日; 发布日期: 2018年7月6日

摘要

通过直接自组装的方法制备了Fe₃O₄ NPs@MIL-53复合材料, 并且通过PXRD, FTIR, TEM以及77 K下

^{*}通讯作者。

的 N_2 吸附进行了表征。结果显示 Fe_3O_4 NPs是被嵌入到MIL-53骨架结构中并被固定在晶格内部。 Fe_3O_4 NPs@MIL-53复合材料对苯乙烯催化环氧化有高的选择性。PRXD证明了 Fe_3O_4 NPs@MIL-53复合材料的酸稳定性。

关键词

直接自组装, 单分散的纳米离子, MIL-53, 环氧化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

在过去的十几年, 一类可用于气体存储/分离、药物缓释、化学传感以及催化的多孔材料——MOF (metal-organic framework)吸引了人们的关注[1] [2] [3] [4] [5]。迄今, 已经报道了上万种不同结构和组成的MOF材料[6], 包括HKUST-1 [7], MIL-53 [8], MIL-100 [9], MIL-101 [10], ZIF-8 [11] and UIO-66 [12]。MOF材料的结构是由金属离子/金属氧化物团簇为节点有机配体为连接体形成的具有三维结构的多孔材料, MOF材料内部的孔可以是孔道结构也可以是孔洞结构。近来, MOF复合材料也吸引了人们的关注, MOF在复合材料中既可以作为“主体”也可以作为“客体”[13]。

催化是MOF材料重要的应用之一, 这不仅在于MOF材料本身具有“分子反应器”的孔道/笼, 还在于MOF可以与其他活性组分结合构建新的催化体系催化需要的反应[14]。MOF材料可以作为主体, 将包括金属、合金、金属氧化物以及POM分子嵌入到其结构内部构成MOF复合材料[13] [14] [15]。从制备方法来说, 与传统的沸石以及分子筛类似, 由MOF构成的复合材料可以通过液相浸渍或者气体渗透方法进行制备[16] [17]。近来, 一种称作直接自组装(DSA, directing self-assemble)或者模板法的方法被发展起来用于制备M或者 MO_x NPs@MOF [15] [18]。Lu等详细的研究了M/MO_x/MX NPs@ZIF-8的DSA制备方法, 催化性能测试的结果表明Pt NPs@ZIF-8具有区域加氢催化能力[15]。在Pt NPs@ZIF-8复合材料中, Pt NPs尽可能地分散在ZIF-8结构的内部并被ZIF-8的晶格锁定高效地避免了Pt NPs之间的团聚。但是ZIF-8的窗口仅3.4 Å, 这对大多数有机分子来说太小了。MIL-53具有一维孔道结构, 孔道的尺寸在0.8~1.3 nm之间变化, 这是因为MIL-53的“呼吸”作用。在这个尺寸水平上, 分子量大约100~200 Da的有机分子可以自由进出。作为催化剂, 不同尺寸的贵金属以及金属氧化物均可以大批量的制备[19] [20] [21] [22] [23]。在本文中, 我们通过直接自组装的方法将8 nm Fe_3O_4 组装进MIL-53, 进而考察了 Fe_3O_4 NPs@MIL-53复合材料催化苯乙烯环氧化。

2. 实验部分

2.1. 合成

被PVP帽封的单分散的 Fe_3O_4 NPs是根据文献[24]制备。

MIL-53的制备。在单口烧瓶中, 连续搅拌下将 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (19.95 g, 49.5 mmol, Aladdin)和 H_2BDC (12.45 g, 75 mmol)溶解到DMF (1 L, 13 mmol)中形成绿色溶液, 再连续搅拌0.5小时, 最后混合物的摩尔比为 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:H_2BDC:DMF = 1:1.5:260$ 。将此混合物置于微波反应器中在100℃下反应1小时, 所

获得的产品在 6000 rpm 下离心 5 分钟，用乙醇洗三次，80℃干燥过夜。产率 91%。

Fe_3O_4 NPs@MIL-53 的制备。与 MIL-53 的制备相同，将需要量的 Fe_3O_4 NPs 加入到 MIL-53 的反应体系中， Fe_3O_4 NPs 与制备 MIL-53 的原料在反应条件下自组装生成产品 Fe_3O_4 NPs@MIL-53。

2.2. 苯乙烯环氧化

Fe_3O_4 NPs@MIL-53 的催化氧化活性通过苯乙烯环氧化进行表征。将 2.4 ml 苯乙烯(21 mmol)，3.2 ml 65% TBHP (*tert*-butyl hydroperoxide, 32 mmol, Aladdin)，200 mg Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料以及 20 ml 乙腈加入到装有冷凝管的三口烧瓶中。将此混合物加热到 80℃恒温保持反应正常进行。每隔 2 小时取样，通过装有 HP-5 色谱柱的 Agilent-6890N GC 进行样品分析。

2.3. 材料表征

Rigaku D/MAX PC2200 粉末衍射仪，Cu K α 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)，扫速 $5^\circ/\text{min}$ ；JEOL-2000ex 透射电镜；Nicolet iS10 FTIR 红外光谱仪， $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ，KBr 压片；TriStar II 3020 吸附仪(Micromeritics Instrument Corporation)， N_2 77K，样品 120℃活化 12 小时；Agilent-6890N 气相色谱仪，氢焰检测器，HP-5 毛细管柱，30 Mx 0.32 mm (内径) X 0.25 μm (膜厚)，条件： N_2 作为载气；100:1 分离比；柱温：180℃；气化室：180℃；检测器：220℃。

3. 结果与讨论

3.1. Fe_3O_4 NPs@MIL-53 的表征

从图 1 可以看出，图 1(a)是通过 MIL-53 的晶体结构模拟所获得的 PXRD，图 1(b)是拟合的 Fe_3O_4 NPs，图 1(c)是通过本文方法制备的 MIL-53 的 PXRD，图 1(d)为复合物 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 的 PXRD。合成的 MIL-53 以及复合物 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 与通过晶体结构模拟所获得的 PXRD 在衍射峰位置以及衍射峰强度略有差别，这是因为 MIL-53 具有“呼吸作用”，用于晶体结构模拟的 MIL-53 是含有结晶水的形式，而我们合成的 MIL-53 以及复合物 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 在合成之后均经过了干燥处理，因此衍射峰位置以及衍射峰强度略有差别。合成的 MIL-53 以及复合物 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 的 PXRD 的峰位置以及峰强度基本一致，说明嵌入 Fe_3O_4 NPs 的 MIL-53 的结构依然保持，并且结晶度没有发生较大变化。

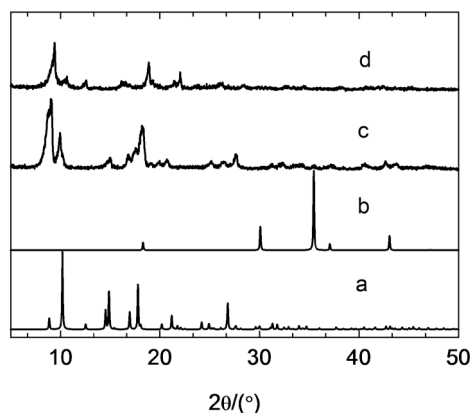


Figure 1. PXRD patterns of samples. (a) Simulated MIL-53, (b) simulated Fe_3O_4 NPs, (c) as-synthesized MIL-53, (d) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 composite

图 1. 样品的 PXRD。(a) 拟合的 MIL-53；(b) 拟合的 Fe_3O_4 NPs；(c) 制备的 MIL-53；(d) 制备的 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料

波数在 455 cm^{-1} 和 588 cm^{-1} 的红外吸收是 Fe_3O_4 的特征吸收峰。从图 2(a), 所制备的 Fe_3O_4 NPs FTIR 光谱, 波数在 455 cm^{-1} 和 588 cm^{-1} 有很强的红外吸收, 同时在图 2(b) 的 MIL-53 中没有相应的红外吸收, 但在图 2(c) 的 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料中有相应的红外吸收。这表明, Fe_3O_4 NPs 与 MIL-53 构成了复合材料。

Fe_3O_4 NPs 与合成 MIL-53 的起始原料同时加入到反应体系中, 通过 DSA 的方法制备 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料, 这些加入的 Fe_3O_4 NPs 嵌入到 MIL-53 的结构中。从 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的 TEM 图(图 3)可以清楚的观察到这种结构。

MIL-53 样品在 77 K 下利用 N_2 吸附测定的 BET 比表面积为 $1044\text{ m}^2/\text{g}$ (图 4), 随着 Fe_3O_4 NPs 嵌入到 MIL-53 的结构中, 所获得的 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的比表面积略有下降, 比表面积为 $730\text{ m}^2/\text{g}$ 。

3.2. Fe_3O_4 NPs@MIL-53 对苯乙烯环氧化的催化性能

苯乙烯环化是一个精细的催化氧化反应, 经常被用于探测催化剂的氧化催化性能。在本实验中 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料是被用于催化苯乙烯环氧化以检测 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的催化性能。图 5 的结果显示, Fe_3O_4 NPs@MIL-53 可用于催化苯乙烯环氧化。苯乙烯的选择性可达到 75%。进而, Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的稳定性通过在 80°C 在苯甲酸/乙腈溶剂中浸泡 10 h 进行表征。图 6 给出了 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料浸泡前后的 PXRD 对比图。可以发现, 尽管在酸性溶剂中浸泡 10 h, Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料基本没有变化, 也证明了 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的稳定性。

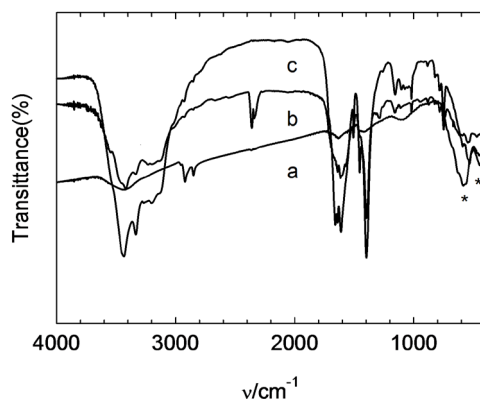


Figure 2. FTIR curves of samples. (a) Fe_3O_4 NPs; (b) MIL-53; (c) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 composite
图 2. 样品的 FTIR。(a) Fe_3O_4 NPs; (b) MIL-53; (c) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料

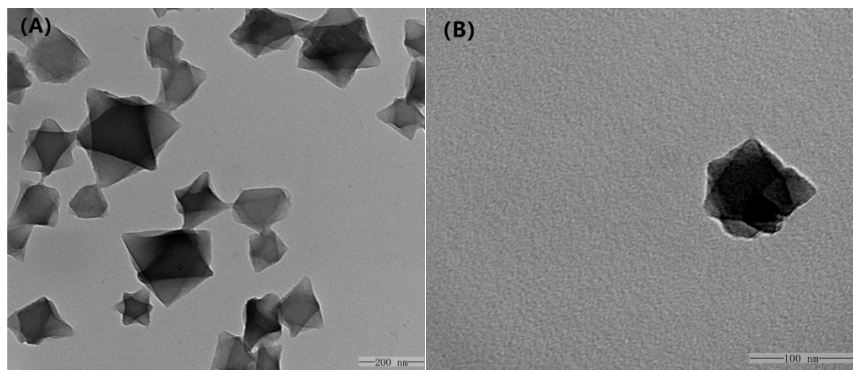


Figure 3. TEM diagrams of samples. (A) MIL-53; (B) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 composite
图 3. 样品的 TEM 图。(A) MIL-53; (B) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料

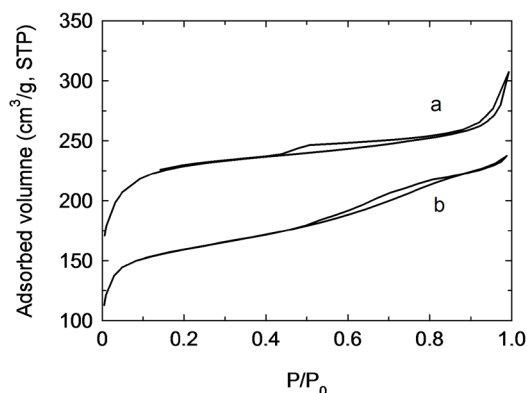


Figure 4. N_2 adsorption of samples at 77 K. (a) MIL-53; (b) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 composite
图 4. 样品在 77 K 下的 N_2 气吸附。(a) MIL-53; (b) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料

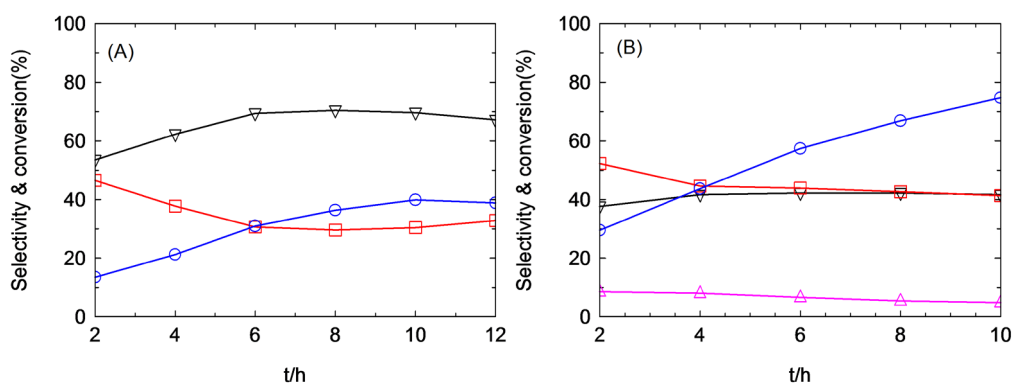


Figure 5. The styrene epoxidation catalyzed by Fe_3O_4 NPs@MIL-53. (A) the blank experiment: (O) conversion of styrene; (□) selectivity of benzaldehyde; (∇) selectivity of styrene oxide; (B) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 as the catalyst: (O) conversion of styrene; (□) selectivity of benzaldehyde; (∇) selectivity of styrene oxide; (Δ) benzoic acid

图 5. Fe_3O_4 NPs@MIL-53 催化的苯乙烯环氧化。(A) 空白实验: (O) 苯乙烯转化率; (□) 苯甲醛的选择性; (∇) 环氧苯甲醛的选择性; (B) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 作为催化剂: (O) 苯乙烯转化率; (□) 苯甲醛的选择性; (∇) 环氧苯甲醛的选择性; (Δ) 苯甲酸

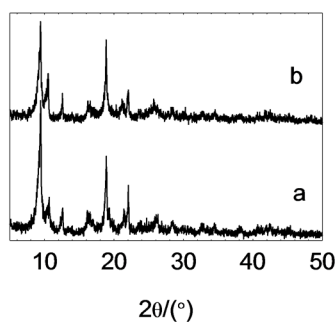


Figure 6. PXRD patterns of Fe_3O_4 NPs@MIL-53(Fe). (a) Fe_3O_4 NPs@MIL-53 (Fe); (b) Fe_3O_4 NPs@MIL-53(Fe) (50 mg) soaked into benzoic acid/ CH_3CN (50 mg/10 ml) at $80^\circ C$ for 10 h

图 6. 样品的 PXRD 图。(a) Fe_3O_4 NPs@MIL-53; (b) $80^\circ C$ 下, 在苯甲酸/乙腈(50 mg/10 ml)溶液中浸泡 10 h 的 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 (50 mg)

4. 结论

通过 DSA 方法制备 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料, 结果表明该复合材料对苯乙烯环氧化具有高选择

性。PXRD 结果表明了 Fe_3O_4 NPs@MIL-53 复合材料的酸稳定性。

参考文献

- [1] Suh, M.P., Park, H.J., Prasad, T.K. and Lim, D.-W. (2012) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 782-835. <https://doi.org/10.1021/cr200274s>
- [2] Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., et al. (2012) Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 724-781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>
- [3] Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P. and Hupp, J.T. (2012) Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, **112**, 1105-1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>
- [4] Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., et al. (2012) Metal-Organic Frameworks in Biomedicine. *Chemical Reviews*, **112**, 1232-1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
- [5] Lee, J.Y., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.B.T. and Hupp, J.T. (2009) Metal-Organic Framework Materials as Catalysts. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1450-1459. <https://doi.org/10.1039/b807080f>
- [6] Tranchemontagne, D.J., Mendoza-Cortés, J.L., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2009) Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1257-1283. <https://doi.org/10.1039/b817735j>
- [7] Stephen, S.Y.C., Samuel, M.F.L., Jonathan, P.H.C., Orpen, A.G. and Williams, I.D. (1999) A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, **283**, 1148-1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- [8] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., et al. (2002) Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 13519-13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
- [9] Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F. and Férey, G. (2006) Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 5974-5978. <https://doi.org/10.1002/anie.200601878>
- [10] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., et al. (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [11] Huang, X.C., Lin, Y.Y., Zhang, J.P., et al. (2006) Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc (II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 1557-1559. <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>
- [12] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., 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>
- [13] Zhu, Q.L. and Xu, Q. (2014) Metal-Organic Framework Composites. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5468-5512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
- [14] Dhakshinamoorthy, A. and Garcia, H. (2012) Catalysis by Metal Nanoparticles Embedded on Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **41**, 5262-5284. <https://doi.org/10.1039/c2cs35047e>
- [15] Lu, G., Li, S.Z., Guo, Z., et al. (2012) Imparting Functionality to a Metal-Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation. *Nature Chemistry*, **4**, 310-316. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>
- [16] Ameloot, R., Roeyers, M.B.J., Cremer, G.D., et al. (2011) Metal-Organic Framework Single Crystals as Photoactive Matrices for the Generation of Metallic Microstructures. *Advanced Materials*, **23**, 1788-1791. <https://doi.org/10.1002/adma.201100063>
- [17] Hermes, S., Schröter, M.K., Schmid, R., et al. (2005) Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 6237-6241. <https://doi.org/10.1002/anie.200462515>
- [18] Tsuruoka, T., Kawasaki, H., Nawafune, H., et al. (2011) Controlled Self-Assembly of Metal-Organic Frameworks on Metal Nanoparticles for Efficient Synthesis of Hybrid Nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 3788-3791. <https://doi.org/10.1021/am200974t>
- [19] Rioux, R.M., Song, H., Hoefelmeyer, J.D., et al. (2005) High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2192-2202. <https://doi.org/10.1021/jp048867x>
- [20] Ricco, R., Malfatti, L., Takahashi, M., et al. (2013) Applications of Magnetic Metal-Organic Framework Composites.

Journal of Materials Chemistry A, **1**, 13033-13045. <https://doi.org/10.1039/c3ta13140h>

- [21] Bagheri, A., Taghizadeh, M., Behbahan, M., *et al.* (2012) Synthesis and Characterization of Magnetic Metal-Organic Framework (MOF) as a Novel Sorbent, and Its Optimization by Experimental Design Methodology for Determination of Palladium in Environmental Samples. *Talanta*, **99**, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.030>
- [22] Zhang, T., Zhang, X., Yan, X., *et al.* (2013) Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 Magnetic Core-Shell Microspheres and Their Potential Application in a Capillary Microreactor. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 398-404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.020>
- [23] Lohe, M.R., Gedrich, K., Freudenberg, T., *et al.* (2011) Heating and Separation Using Nanomagnet-Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Chemical Communications*, **47**, 3075-3077. <https://doi.org/10.1039/c0cc05278g>
- [24] Park, J., An, K., Hwang, Y., *et al.* (2004) Ultra-Scale Synthesis of Monodisperse Nanocrystals. *Nature Materials*, **3**, 891-895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjctet@hanspub.org