

三维花状Fe-MOFs微米球的合成及其催化活性研究

周冬冬^{1*}, 汪洋^{2*}

¹南通江山新能科技有限公司, 江苏 南通

²南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年1月13日; 录用日期: 2023年2月4日; 发布日期: 2023年2月14日

摘要

在本文中, 选用Fe(III)离子和1,1'-二茂铁二甲酸作为有机配体通过一种简单、直接的溶剂热的方法合成了具有三维花状多级结构的金属-有机框架(Fe-MOFs)微米球。结果表明合成的Fe-MOFs微米球的粒径约为5.5 μm 。通过氮气吸附-脱附曲线测定Fe-MOFs微米球的比表面积为112 m^2g^{-1} 。此外, 在过氧化氢溶液中, 所制备的Fe-MOFs微米球通过芬顿反应对亚甲基蓝显示出优异的催化降解活性。

关键词

金属有机框架, 溶剂热合成, 多孔结构, 芬顿反应, 催化降解

Study on Synthesis and Catalytic Activity of 3D Flowerlike Fe-MOFs Microspheres

Dongdong Zhou^{1*}, Yang Wang^{2*}

¹Nantong Jiangshan Xinneng Technology Co., Ltd, Nantong Jiangsu

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jan. 13th, 2023; accepted: Feb. 4th, 2023; published: Feb. 14th, 2023

Abstract

In this work, three-dimensional flowerlike hierarchical Fe-based metal-organic frameworks (Fe-MOFs) microspheres were synthesized by a simple and direct solvothermal route by the coordination between Fe(III) ions with the carboxylic ligands of 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid. The results indicated that the size of the flowerlike microspheres was about 5.5 μm . The nitrogen ad-

*通讯作者。

sorption experiment revealed that the surface area of the Fe-MOFs microspheres was about $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Moreover, the obtained Fe-MOFs microspheres presented excellent catalytic activity for degradation of methylene blue (MB) in H_2O_2 solution via Fenton reaction.

Keywords

Metal-Organic Framework, Hydrothermal Synthesis, Porous Structure, Fenton Reaction, Catalytic Degradation

Copyright © 2023 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

芬顿催化最早是由英国科学家 Fenton 于 1849 年提出来。后来发现, 芬顿氧化是一种高级氧化技术可以被广泛应用于污水处理中。其主要原理就是以 Fe^{2+} 为催化剂、过氧化氢(H_2O_2)为氧化剂, 通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 之间的电子转移将 H_2O_2 活化分解为强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 氧化分解染料分子生成 CO_2 和水, 具有操作简单、反应快、价格低廉及环境友好等优点[1] [2] [3]。但是, 传统的芬顿氧化技术存在催化剂难以回收、易产生铁废弃物、催化效率低下等问题。因此, 发展新型的非均相芬顿催化剂具有非常重要的现实意义。

金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)也叫多孔配位聚合物, 主要由金属离子或金属团簇单元与有机配体通过配位作用自组装形成的一类具有周期性多维网络结构的多孔晶态材料[4] [5]。由于金属和有机配体的高度可选择性, 且金属与配体间的连接方式各异, 使得 MOFs 呈现了极其丰富的结构多样性, 被广泛用于气体存储、化学分离、催化反应、药物递送、化学传感等领域[6] [7] [8] [9] [10]。其次, MOFs 材料相对于传统的多孔材料具有超高的比表面积, 可以有效富集大量小分子化合物, 被大量应用于染料分子物理吸附去除。基于 MOFs 材料的这些优点, 在本文中, 我们利用一步溶剂热的方法合成了一种由 Fe(III) 离子与二茂铁二甲酸有机配体自组装形成的铁基-金属有机框架材料(Fe-MOFs)。通过电镜表征发现 Fe-MOFs 材料是具有三维花状多级结构的微米球。这种三维花状微米球可以有效吸附染料分子。其次, 由于其结构中含有二价铁可与过氧化氢发生芬顿反应产生强氧化性的羟基自由基, 进而氧化分解染料分子。Fe-MOFs 非均相芬顿催化剂还具有良好的稳定性, 可多次循环使用。此外, 这种新型的 Fe-MOFs 材料可为发展新型高效的非均相芬顿催化剂提供一定的理论和实验指导。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

扫描电子显微镜(ZEISS Gemini SEM 300); 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis); 傅立叶转换红外光谱仪(FT-IR); X-射线粉末衍射仪; 电子顺磁共振(ESR)。

无水乙醇, 氯化铁, 1,1'-二茂铁二甲酸(H_2FcDC), DMF 等均为分析纯购买自上海阿拉丁试剂有限公司; 实验所用均为去离子水。

2.2. Fe-MOFs 微米球的合成

将 0.16 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 6 mL 的 DMF 溶剂中, 另称量 0.16 g 的 H_2FcDC 溶解在 6 mL 的 DMF

中。超声溶解后, 将两份溶液混合在一起, 磁力搅拌 30 min 后转移到 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 密封于不锈钢高压釜中。将反应釜放置于烘箱中, 并从室温开始缓慢加热(2°C/min)到 125°C。反应 10 小时候将反应釜自然冷却到室温, 离心收集沉淀并用 DMF 反复洗涤除去未反应物, 再用氯仿清洗三次。将产物转移到圆底烧瓶中重新加入氯仿溶剂, 搅拌三天, 期间每天更换新的氯仿溶剂。最后, 离心收集产物, 真空干燥箱 60°C 干燥 12 小时, 得到黑色粉末沉淀产物。对所得到的产物的其结构、形貌进行 SEM、红外光谱、紫外可见光谱、XPS 等表征。

2.3. Fe-MOF 微米球催化降解亚甲基蓝(MB)染料分子实验

将 100 mg 的 Fe-MOFs 微米球粉末加入到浓度为 15 $\mu\text{g/mL}$ 亚甲基蓝的溶液的中, 超声分散 10 min 后, 加入过氧化氢(H_2O_2), 使得最终溶液中过氧化氢的浓度为 1.0 mol/L。反应瓶置于振荡器中继续反应, 间隔 10 min 取一次溶液离心收集上清液, 通过紫外光谱仪测定 560 nm 处的吸光度。反应进行 120 min 后, 离心收集沉淀, 烘干, 继续重复上述实验过程。

3. 结果与讨论

3.1. Fe-MOF 微米球的形貌表征

选用 Fe(III)离子 1,1'-二茂铁二甲酸进行配位, 经过一步溶剂热的方法合成了铁基金属-有机框架材料, 并对其形貌进行了 SEM 电镜表征。如图 1(a)中所示, 从图中可以看到合成的产物为分布较为均匀的大小约为 5.5 μm 的表面比较粗糙的微米球。图 1(b)是产物的 SEM 图片的进一步放大, 从图中可以清晰看出产物的形貌为三维花状的层状结构, 这些花状结构则是由很多的纳米片组装而成。这种由纳米片生长成为花状微米球的过程可能是晶体生长过程中的自组装行为。进一步, 通过 Mapping 分析了微米球的元素组成, 如下图 1(c)~(e)中所示, 结果表明微米球中含有大量的碳、氧和铁元素且分布均匀, 证明了合成的产物是 Fe-MOFs 材料。

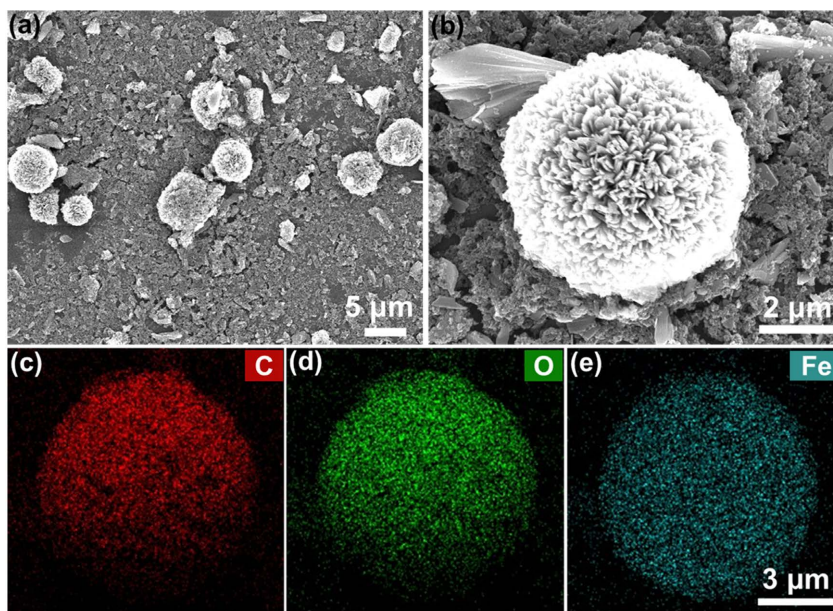


Figure 1. (a) and (b) SEM image of Fe-MOFs microspheres; Element mapping images of Fe-MOFs microspheres: (c) C element; (d) O element; (e) Fe element

图 1. Fe-MOFs 微米球的 SEM (a)及部分放大(b)图片; 合成的 Fe-MOFs 微米球的元素分析: (c) 碳元素; (d) 氧元素; (e) 铁元素

3.2. Fe-MOFs 微米球的物相与组成分析

产物的物相利用粉末 X-射线衍射(XRD)进行了表征。如图 2(a)中所示, 产物的衍射峰比较窄且尖锐说明产物是高度结晶的材料。其次, 产物的实验测试的 XRD 结果与理论计算的结果能很好的吻合, 证明了准备的产物为 Fe-MOFs [11]。利用 FT-IR 光谱对产物 Fe-MOFs 进行了详细的表征, 如图 2(b)中所示。从图中可以看出, 1687 cm^{-1} 处的峰为 H_2FcDC 中二茂铁的 CO 伸缩振动峰。通过与 Fe(III)离子配位形成金属-有机框架 Fe-MOFs 后, 此处的 CO 伸缩振动峰发生了迁移到了 1575.5 cm^{-1} 处。此外, 经过配体形成 MOFs 后, 有机配体二茂铁二甲酸中羧基 CO 的伸缩振动也由 $1653\sim 1692\text{ cm}^{-1}$ 变化到了 $1597\sim 1613\text{ cm}^{-1}$ 处[12]。这些同样也证明了我们的成功合成了铁基金属-有机框架 Fe-MOFs 材料。进一步用 XPS 对产物的组成进行了分析, 如图 2(c)中所示, 可以看出 Fe-MOFs 微米球中含有 C、O、Fe 等元素, 并对 O(1s)和 C(1s)衍射峰精细分析(图 2(d)和图 2(e))。更重要的是, 从图 2(f)的 Fe 2p 衍射峰精细分析可以看出, 吸收带在 710.3 eV 和 723.9 eV 分别对应于 $\text{Fe}(2\text{p}_{3/2})$ 和 $\text{Fe}(2\text{p}_{1/2})$, 这两个能带是典型的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 峰, 说明结构中含有二价铁和三价铁[13] [14]。由于结构中含有二价铁可以与过氧化氢产生芬顿反应生成强氧化性的羟基自由基, 说明所制备的 Fe-MOFs 可以作为一种芬顿反应催化剂, 在污染物降解领域具有非常好的应用前景。

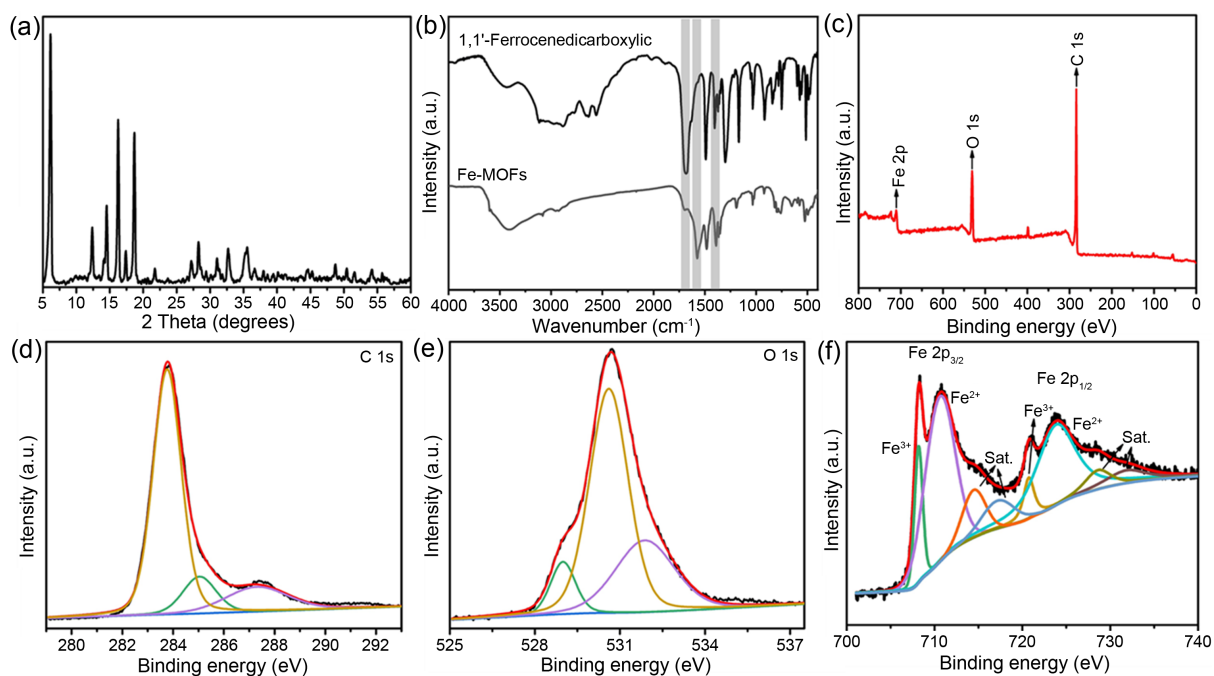


Figure 2. (a) XRD pattern of Fe-MOFs microspheres; (b) FT-IR spectra of Fe-MOFs and H_2FcDA ; (c) XPS spectra of Fe-MOFs microspheres; (d) C 1s; (e) O 1s; (f) Fe 2p

图 2. Fe-MOFs 微米球的(a)XRD 衍射图谱; (b) FT-IR 光谱; (c) XPS 图谱; (d) C 1s; (e) O 1s; (f) Fe 2p

3.3. Fe-MOFs 微米球的氮气吸附和 ESR 分析

通过 SEM 电镜观察产物可知合成的 Fe-MOFs 是三维花状多级结构的微米球, 因此利用氮气吸附-脱附实验对微米球的比表面积进行了分析。结果如图 3(a)中所示, 可以看出 Fe-MOFs 微米球结构中含有微孔和介孔, 其中微孔主要是金属-有机框架结构形成的。而介孔部分主要是由于纳米片状自组装形成的多级结构的堆积造成的。氮气吸附-脱附结果表明所合成的 Fe-MOFs 微米球的比表面积约为 $112\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 相对较高的比表面积有利于 Fe-MOFs 对污染物小分子的吸附。此外, Fe-MOFs 结构中含有二价铁可与过氧

化氢发生芬顿反应产生强氧化性的羟基自由基, 我们利用 ESR 光谱对反应产物羟基自由基进行了证明。如图 3(b) 中所示, Fe-MOFs 微米球在纯水溶液中没有检测到羟基自由基, 而在溶液中加入一定量过氧化氢时, ESR 谱图中出现了一个 1:2:2:1 的四重峰, 这是典型的羟基自由基的电子自旋谱图[15] [16]。结果证明, 在过氧化氢溶液中, Fe-MOFs 确实可以发生芬顿反应产生羟基自由基。

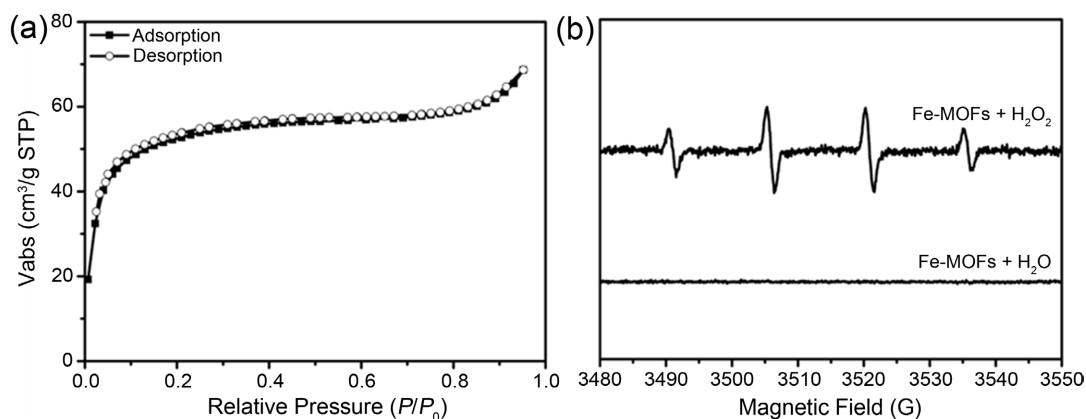


Figure 3. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) ESR spectra of Fe-MOFs microspheres

图 3. Fe-MOFs 微米球的(a) 氮气吸附 - 脱附曲线和(b) ESR 谱图

3.4. Fe-MOFs 微米球的催化活性研究

合成的 Fe-MOFs 微米球具有三维花状多级结构, 有利于对染料分子的吸附, 且可在过氧化氢溶液中发生芬顿反应产生羟基自由基氧化降解染料分子。我们进一步研究了 Fe-MOFs 微米球作为芬顿催化剂对染料分子的降解实验。如图 4(a) 中所示, 亚甲基蓝溶液加入过氧化氢和 Fe-MOFs 后, 溶液的颜色逐渐有深蓝色变成浅蓝色并最终变成几乎无色, 说明亚甲基蓝染料分子被氧化分解了。通过测定亚甲基蓝分子的紫外可见吸收光谱也可以看出, 随着反应时间的延长, 溶液中亚甲基蓝分子的吸光度逐渐降低。当反应时间达到 120 min 时, 溶液中的亚甲基蓝分子几乎全部被降解完了。而且, 降解速率随着 Fe-MOFs 催化剂的量的增加逐渐加快。如图 4(b) 中所示, 当 Fe-MOFs 催化剂的浓度达到 0.4 mg/mL 时, 可以在 120 min 内降解 95% 的亚甲基蓝分子, 说明 Fe-MOFs 对染料分子具有非常高的催化活性。此外, 我们还研究了 Fe-MOFs 催化剂的稳定性。结果如图 4(c) 中所示, Fe-MOFs 催化剂经过五次循环催化实验后, 其降解效率没有出现明显的降低, 证明了我们合成的 Fe-MOFs 微米球催化剂的稳定性非常好, 可以实现多次循环使用。

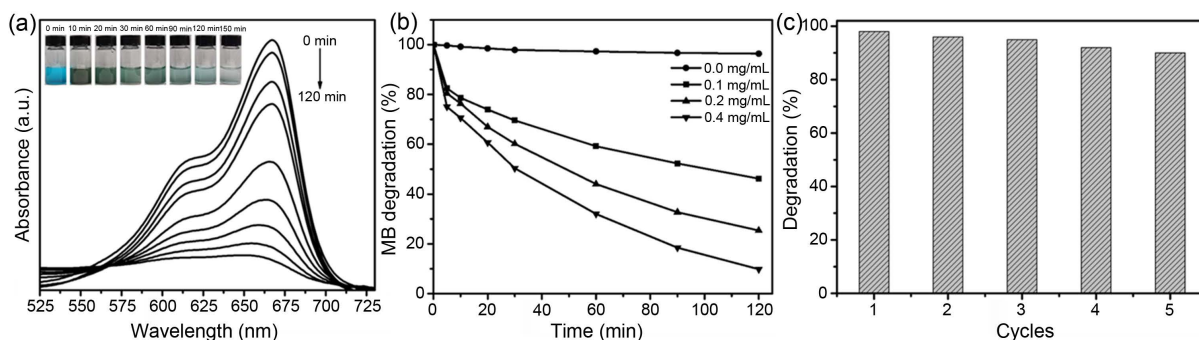


Figure 4. (a) UV-vis absorbance spectra of MB; (b) Degradation rate of MB in H_2O_2 solution with different concentrations of Fe-MOFs microspheres; (c) Five cycles of the catalytic degradation of MB with Fe-MOFs microspheres

图 4. (a) MB 溶液的紫外可见吸收光谱; (b) 不同浓度的 Fe-MOFs 在 H_2O_2 溶液中催化降解 MB 的曲线; (c) Fe-MOFs 催化剂的五次循环降解 MB 实验的降解效率

4. 结论

在本文中, 我们选用 Fe(III)离子作为中心金属离子, 1,1'-二茂铁二甲酸为有机配体通过配位作用, 经过一步溶剂热的方法合成了铁基金属-有机框架材料。制备的 Fe-MOFs 微米球是由纳米片组装而成的三维花状多级结构, 且微米球粒径约为 5.5 μm 。进一步经过氮气吸附-脱附实验表明合成的微米球具有较高的比表面积。由于结构中含有二价铁(II), Fe-MOFs 微米球可以通过芬顿反应与过氧化氢反应产生大量强氧化性的羟基自由基, 并实现对亚甲基蓝染料分子的催化降解。此外, 由于其特殊的形貌结构, 这种 Fe-MOFs 材料还有望在污水处理、传感器、微电子学、能源储备等方面得到应用。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 22007052), 南通大学博士科研启动基金的支持。

参考文献

- [1] Tyre, B.W., Watts, R.J. and Miller, G.C. (1991) Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Quality*, **20**, 832-838. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000040021x>
- [2] Brillas, E., Sirés, I. and Oturan, M.A. (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, **109**, 6570-6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- [3] Ciggin, A., Ozcan, O., Gokcekus, H. and Orhon, D. (2021) Effect of Fenton Oxidation on the Toxicity of Carpet Manufacturing Effluents. *Desalination and Water Treatment*, **215**, 268-278. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26394>
- [4] Kurmoo, M. (2009) Magnetic Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1353-1379. <https://doi.org/10.1039/b804757j>
- [5] Jiao, L., Wang, Y., Jiang, H.-L. and Xu, Q. (2018) Metal-Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1703663. <https://doi.org/10.1002/adma.201703663>
- [6] 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>
- [7] Li, J.R., Sculley, J. and Zhou, H.C. (2012) Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, **112**, 869-932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
- [8] Ranocchiari, M. and Bokhoven, J.A. (2011) Catalysis by Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and Opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 6388-6396. <https://doi.org/10.1039/c0cp02394a>
- [9] Yang, J. and Yang, Y.W. (2020) Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Small*, **16**, e1906846. <https://doi.org/10.1002/smll.201906846>
- [10] 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>
- [11] Deng, Z., Guo, Y., Li, Z., Wang, X., Peng, X. and Zeng, Y.-J. (2019) Ferrocenyl Metal-Organic Framework Hollow Microspheres for *in Situ* Loading Palladium Nanoparticles as a Heterogeneous Catalyst. *Dalton Transactions*, **48**, 8995-9003. <https://doi.org/10.1039/C9DT01406C>
- [12] Huo, J., Wang, L., Irran, E., Yu, H., Gao, J., Fan, D., Li, B., Wang, J., Ding, W., Amin, A.M., Li, C. and Ma, L. (2010) Hollow Ferrocenyl Coordination Polymer Microspheres with Micropores in Shells Prepared by Ostwald Ripening. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 9237-9241. <https://doi.org/10.1002/anie.201004745>
- [13] Lo, C.K., Xiao, D. and Choi, M.M.F. (2007) Homocysteine-Protected Gold-Coated Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Characterisation. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2418-2427. <https://doi.org/10.1039/b617500g>
- [14] Wang, C.-T. and Ro, S.-H. (2006) Surface Nature of Nanoparticle Gold/Iron Oxide Aerogel Catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.018>
- [15] Nie, X., Xia, L., Wang, H.L., Chen, G., Wu, B., Zeng, T.Y., Hong, C.Y., Wang, L.H. and You, Y.Z. (2019) Photothermal Therapy Nanomaterials Boosting Transformation of Fe(III) into Fe(II) in Tumor Cells for Highly Improving Chemodynamic Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 31735-31742. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11291>
- [16] Fang, C., Deng, Z., Cao, G.D., Chu, Q., Wu, Y.L., Li, X., Peng, X.S. and Han, G.R. (2020) Co-Ferrocene MOF/Glucose Oxidase as Cascade Nanozyme for Effective Tumor Therapy. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1910085. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910085>