



引用格式:杨清香,赵倩倩,李银萍,等. $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 制备及对双酚 A 的吸附性能研究[J]. 轻工学报,2016,31(3):8-13.

中图分类号:TB333 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.002

文章编号:2096-1553(2016)03-0008-06

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 制备及对双酚 A 的吸附性能研究

Design of $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ and optimization of BPA adsorption ability

杨清香¹,赵倩倩¹,李银萍¹,花瑞¹,谢守平²,陈志军¹

YANG Qing-xiang¹, ZHAO Qian-qian¹, LI Yin-ping¹, HUA Rui¹, XIE Shou-ping², CHEN Zhi-jun¹

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南惠众实业股份有限公司,河南 郑州 450066

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Huizhong Industry Co. Ltd., Zhengzhou 450066, China

关键词:

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$; 双酚 A; 工业废水处理; 吸附性能

Key words:

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$; BPA; industrial wastewater treatment; adsorption ability

摘要:采用物理方法制备 $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 磁性多孔复合材料,并用 TEM, XRD, TG, 红外光谱等对其结构和形貌进行表征. 通过紫外吸收光谱研究处理时间、双酚 A(BPA) 初始浓度和复合材料用量对复合材料吸附 BPA 性能的影响. 结果表明,随着吸附时间的增加,复合材料对 BPA 的单位吸附量也增加,约在 150 min 时达到吸附平衡;当溶液中 BPA 的浓度为 80 mg/L,复合材料用量为 1 mg 时,单位吸附量最大,约为 101.4 mg/g.

收稿日期:2015-08-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21401170,20976168,21271160);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ021)

作者简介:杨清香(1982—),女,湖南省邵阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为功能材料.

通信作者:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

Abstract: Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) magnetic porous hybrids were prepared via physical method. The structure and morphology of the resulted samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and infrared (IR). Through UV absorption spectrum, the influence of adsorption time, concentration of bisphenol A (BPA), and the amounts of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr). the asorption ability of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA was studied. The results showed that the adsorption ability increased with increasing contact time and the equilibrium was established within 150 min. When the concentration of BPA was 80 mg/L and the amount of magnetic porous materials was 1 mg, the maximum absorption amount was 101.4 mg/g.

0 引言

双酚A(BPA)是一种环境激素^[1],被广泛应用,但它危害人类的身体健康,因此如何除去水溶液中BPA的研究受到人们的广泛关注.除去水溶液中BPA的方法主要有物理^[2]、生物^[3]和化学方法,而物理方法中最常用的是吸附法,其设备简单、操作简便.

Metal-organic frameworks(MOFs)是一类无机-有机杂化材料^[4-6],包含种类多样的金属簇中心和有机链,具有孔隙率高、孔径可调及孔道表面可修饰等特点.这些特点使MOFs在很多领域具有广泛的应用前景,如用于气体吸附^[7]、催化、吸附重金属和有机物等.但是,当应用于溶液体系时,多数情况下MOFs材料难以实现回收利用,而通过在MOFs材料上复合磁性功能材料可以解决这一问题.当Fe₃O₄与MOFs结合后,在外加磁场的作用下,Fe₃O₄具有超顺磁性,能够将Fe₃O₄@MOFs从原体系中快速分离出来^[8].S. H. Huo等^[9]制备了Fe₃O₄@MIL-101(Cr)复合磁性材料,并将其应用于水处理.Y. Wang等^[10]研究了Fe₃O₄@IRMOF-3对重金属铜离子的吸附,在实现多孔吸附特性的同时,分离操作简便易行.目前,合成具有高效、快速分离能力的Fe₃O₄@MOFs磁性复合材料已成为水处理领域的重要研究课题.

将Fe₃O₄@SiO₂与MIL-101(Cr)复合制备壳磁性MIL-101(Cr)微球,可使MIL-101

(Cr)和磁分离技术在水处理方面的应用更有前景.与化学复合相比,物理复合具有合成方式简便且易操作等特点.本文拟采用物理法制备磁性MIL-101(Cr),探讨Fe₃O₄@SiO₂与MIL-101(Cr)在不同溶剂中的复合效果,以期找出吸附效果更好的复合方式;同时研究Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)对BPA的吸附性能,以使其可有效应用于含BPA的工业废水处理.

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

试剂:FeCl₃·6H₂O,无水乙酸钠,乙二醇,无水甲醇,均为分析纯,天津风船化工试剂科技有限公司产;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,北京化工厂产;对苯二甲酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;硝酸铬,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产.

仪器:AXS D8 X-射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司产;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司产;NICOLET380傅里叶红外光谱仪,美国Nicolet公司产;TU-1900紫外-可见分光光度计,北京普析通用公司产.

1.2 Fe₃O₄@SiO₂的制备

采用溶剂热法制备Fe₃O₄磁性粒子^[11].将新制得的1.0 g Fe₃O₄在200 mL HCl溶液中作超声处理,再用超纯水洗,然后向其中加入

20 mL H₂O, 80 mL 乙醇及 1.0 mL 氨水 (28 wt%), 混合均匀, 再加入 1 mL 含 0.03 g TEOS 的乙醇溶液, 分散均匀并转移至三口烧瓶中, 迅速搅拌, 常温下反应 6 h, 得到悬浮液, 并磁分离 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子, 洗涤后于真空、60 °C 下干燥 12 h.

1.3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 的制备

首先将 332 mg 对苯二甲酸, 800 mg Cr(NO₃)₃·9H₂O, 0.1 mL HF (40 wt%) 和 9.5 mL 超纯水放入聚四氟乙烯反应釜中, 于 200 °C 下反应 8 h. 产物分别用 DMF 和热乙醇洗涤并离心后收集, 在 150 °C 下真空干燥 12 h, 即得 MIL-101(Cr) 粗产品.

在 MIL-101(Cr) 粗产品中加入适量的无水乙醇后, 放入高压反应釜中, 于 100 °C 下恒温纯化 20 h. 重复纯化 3 次后所得产物在真空烘箱中于 150 °C 下恒温 12 h.

取 0.6 mg MIL-101(Cr), 0.5 mg Fe₃O₄@SiO₂, 8 mL 去离子水和 4 mL 甲醇混合, 超声处理 60 min 后磁分离, 即得 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料.

1.4 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的表征和性能测试

采用 XRD 对制备的 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 样品进行表征, 并对照粉末标准 PDF2006 卡片, 对样品进行物相及晶型分析; 利用红外光谱分析仪测得 400~4 000 cm⁻¹ 范围内样品的骨架振动红外吸收峰; 用 TG 对样品进行热分析测定, 测定温度范围 20~700 °C. 采用 TEM 和 SEM 对其形貌进行表征.

采用紫外-可见分光光度计对用复合材料充分吸附过的 BPA 溶液进行紫外光谱测定, 在 278 nm 处测得 ABS 值, 通过反映 ABS 与浓度之间关系的线性方程将其转化为 BPA 的浓度, 从而确定其单位吸附量和吸附效率.

根据下面公式计算复合材料对 BPA 的单位吸附量:

$$M = 1\,000(C_0 - C)V/m$$

其中 M 为单位吸附量/(mg·g⁻¹); C_0 和 C 分别为溶液中 BPA 的初始质量浓度和某一时刻的质量浓度/(mg·L⁻¹); V 为 BPA 溶液体积/L; m 为复合材料的质量/mg.

2 结果与讨论

2.1 溶剂配制对复合材料吸附 BPA 的影响

在采用物理法制备 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的实验过程中, 研究了溶剂中甲醇和水的比例对复合材料吸附 BPA 性能的影响(见表 1). 由表 1 可知, 当甲醇与水的体积比为 1:2 时, 复合材料对 BPA 的最大吸附量可达 101.4 mg/g. 以下讨论的复合材料均在此条件下制备.

表 1 溶剂配制对吸附 BPA 的影响

Table 1 Effect of the preparation of solvent for BPA

甲醇/水(体积比)	0:1	1:2	1:10	1:0
对 BPA 的吸附	无吸附	最大吸附量为 101.4 mg/g	几乎无吸附	无吸附

2.2 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的表征

2.2.1 物相分析 图 1 是 MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 和 Fe₃O₄@SiO₂ 的 XRD 图. 从图 1 可以看到, b 与 c 在 $2\theta = 30.22^\circ, 35.68^\circ, 43.28^\circ, 53.68^\circ, 57.18^\circ, 62.76^\circ$ 处的衍射峰与标准衍射卡 ASTM 85-1436 上的衍射峰相符, 分别对应 Fe₃O₄ 的 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 晶面, 说明 b, c 材料具有典型的 Fe₃O₄ 尖晶石结构. 在 2θ 值为 0~25° 之间, a 与 b 的衍射峰与 MIL-101(Cr) 的衍射峰相符, 说明复合材料具有 MIL-101(Cr) 结构. XRD 谱图说明得到的复合材料包含了尖晶石结构的 Fe₃O₄ 和 MIL-101(Cr).

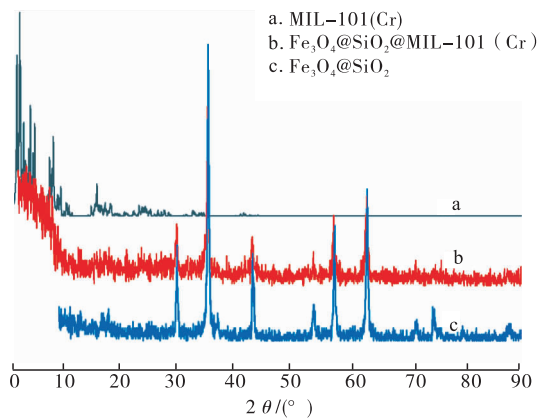


图1 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂ 和 MIL-101(Cr) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂ and MIL-101(Cr)

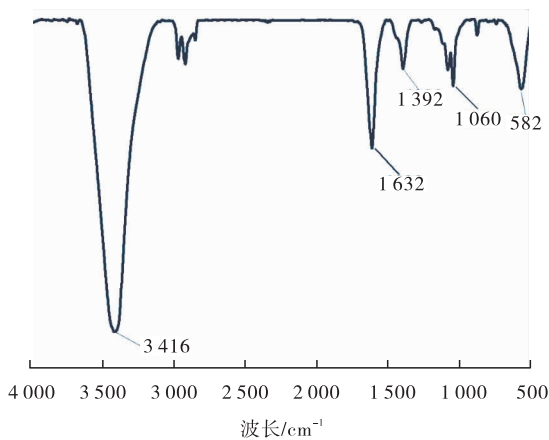


图2 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra for as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

2.2.2 红外光谱分析 图2是样品的傅里叶红外光谱图。从图2可以看出,在586 cm⁻¹处吸收峰对应于Fe₃O₄的Fe—O特征吸收峰,1060 cm⁻¹处的吸收峰对应于Si—O的伸缩振动峰,1392 cm⁻¹处的吸收峰对应于苯环的特征吸收峰,3416 cm⁻¹,1632 cm⁻¹处强的吸收峰分别对应于O—H的伸缩振动和—COO—反对称伸缩振动。这些结果说明制得的样品中含有Fe₃O₄和MIL-101(Cr),即Fe₃O₄@SiO₂复合了MIL-101(Cr)。

2.2.3 热重分析 图3为复合材料Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TG图。从图3曲线中可见,在整个温度范围内复合材料有两个质量减少台阶,分别在30~115℃和115~600℃之间。30~115℃之间的质量减少是由水和甲醇等溶剂的分解引起的,约占总质量的15%;115~600℃之间质量减少26%,是MIL-101(Cr)骨架的缓慢坍塌引起的。725℃是MIL-101(Cr)的最终分解温度,此时样品中的MIL-101(Cr)已经完全分解,仅剩有稳定的Fe₃O₄@SiO₂。

2.2.4 形貌表征 图4为Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)复合材料的TEM图。从图4可以看

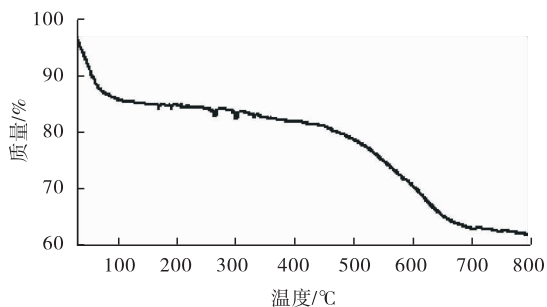


图3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TG图
Fig. 3 TG pattern of the as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

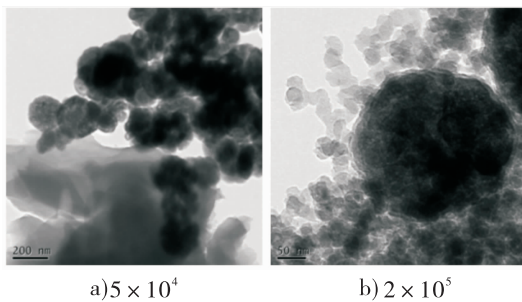


图4 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TEM图
Fig. 4 TEM images of the Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

出,MIL-101(Cr)为大的片状,与大量细小的Fe₃O₄粒子复合在一起。

2.3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)对BPA的吸附性能研究

2.3.1 吸附剂量的影响 在10 mL的BPA溶液(80 mg/L)中分别加入1 mg, 3 mg, 5 mg, 7 mg, 9 mg, 12 mg, 13 mg, 14 mg, 15 mg复合材料, 25 °C振荡12 h, 使其充分吸附BPA, 然后在外加磁场下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液测定BPA浓度, 所得单位吸附量和去除率如图5所示。

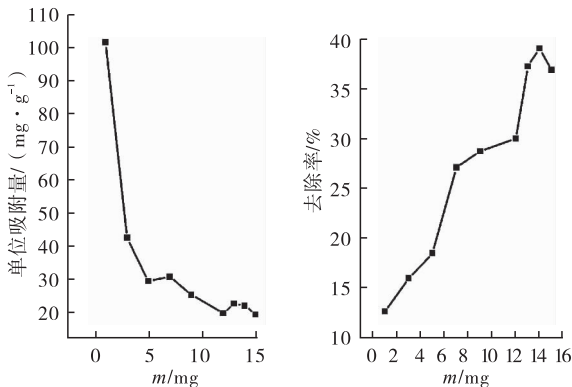


图5 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)用量对BPA吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of the amount of

Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA

由图5可知,复合材料对BPA的单位吸附量随其用量的增加而减少,并逐渐趋于平稳,当复合材料的用量为1 mg时,最大单位吸附量约为101.4 mg/g. 当Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)用量为14 mg时,BPA的最大去除率达到39.03%. 由于单位吸附量随着吸附剂量的增加而减少,而溶液中BPA的去除率随着吸附剂量的增加而增加,因此综合考虑,取吸附剂的适宜用量为5 mg.

2.3.2 BPA初始浓度对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响 配制6份浓度分别为16 mg/L, 32 mg/L, 48 mg/L, 64 mg/L, 80 mg/L, 96 mg/L的BPA 10 mL, 向其中加入5 mg的复合材料并在25 °C的恒温振荡器中振

荡12 h, 使材料充分吸附BPA, 然后在外加磁场作用下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液测定BPA浓度, 所得单位吸附量和去除率如图6所示。

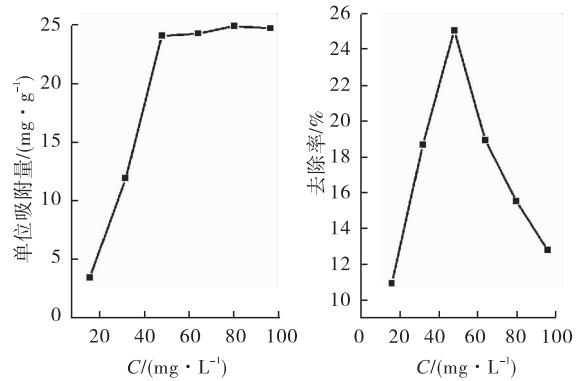


图6 BPA初始浓度对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of the concentration BPA on Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

从图6可以看出,随着溶液中BPA初始浓度的增大,复合材料对BPA的单位吸附量也逐渐增加. 当溶液中BPA初始浓度达到80 mg/L时,单位吸附量达到24.88 mg/g. 当溶液中BPA的初始浓度为48 mg/L时,复合材料对BPA的最大去除率为25.04%. 继续增加BPA初始浓度,复合材料对BPA的吸附逐渐趋于平衡. 在实际处理废水时,随着废水中有机污染物浓度的增大,可以适当增加吸附剂的量.

2.3.3 处理时间对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响 在初始浓度为80 mg/L的10 mL BPA溶液中,加入14 mg的复合材料,在恒温振荡器中分别振荡30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min, 然后在外加磁场作用下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液进行紫外吸收光谱分析, 结果如图7所示。

从图7可以看出,在0~150 min内,复合材料对BPA的单位吸附量增加较快,这主要是

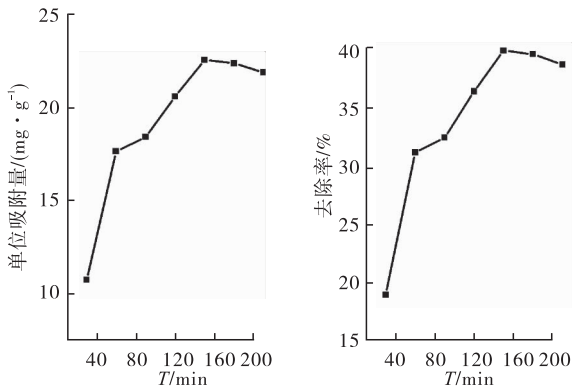


图7 处理时间对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of the time of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA

因为开始时吸附动力较大,因此吸附速率也较大.在150 min之后,时间的延长并未使吸附量增加,说明已经达到了吸附平衡.当处理时间为150 min时,复合材料对BPA的最大去除率达到39.39%.因此最佳吸附时间取150 min.

3 结论

本文采用物理法制备了Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)磁性多孔复合材料,并通过紫外吸收光谱研究其对BPA的吸附性能.结果表明:复合材料对BPA具有较好的吸附效果.随着吸附时间的增加,单位吸附量也增加,150 min达到吸附平衡;当溶液中BPA的初始浓度为80 mg/L,复合材料用量为1 mg时,单位吸附量最大,约为101.4 mg/g.

参考文献:

[1] ZHOU M, WU Y N, QIAO J, et al. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al) [J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 405:157.

[2] KIM Y H, LEE B, CHOO K H, et al. Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas [J]. Microporous and

mesoporous materials, 2011, 138(1):184.

- [3] SVENSON A, ALLARD A S, EK M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants [J]. Water research, 2003, 37(18):4433.
- [4] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. Advanced materials, 2007, 19(1):121.
- [5] MCGUIRE C V, FORGAN R S. The surface chemistry of metal-organic frameworks [J]. Chemical communications, 2015, 51(25):5199.
- [6] AGUIERA-SIGALAT J, FOX-CHARLES A, BRADSHAW D. Direct photo-hydroxylation of the Zr-based framework UiO-66 [J]. Chemical communications, 2014, 50(97):15453.
- [7] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. Science, 2013, 341(6149):1230444.
- [8] 魏永豪, 陈志军, 朱海燕, 等. Fe₃O₄-壳聚糖磁性微球的制备及对Cu²⁺的吸附性能 [J]. 郑州轻工业学院学报, 2012, 27(2):5.
- [9] HUO S H, YAN X P. Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. Analyst, 2012, 137(15):3445.
- [10] WANG Y, XIE J, WU Y, et al. A magnetic metal-organic framework as a new sorbent for solid-phase extraction of copper (II), and its determination by electrothermal AAS [J]. Microchimica acta, 2014, 181(9-10):949.
- [11] DENG Y, QI D, DENG C, et al. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins [J]. Journal of the American chemical society, 2008, 130(1):28.