

# 金属-有机骨架材料 MOF-199 对甲醛气体吸附行为的研究

李金洋, 闵洁

(东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

**摘要** 初步探讨了金属-有机骨架材料 MOF-199 对甲醛气体的吸附性能。采用分光光度法测定 MOF-199 对甲醛气体的吸附量, 研究了吸附量与吸附温度及吸附时间的关系, 并探讨了 MOF-199 对甲醛的吸附机理, 提出了一种测定 MOF-199 对甲醛吸附量的方法。结果表明, 在 50℃、6h 的吸附条件下, MOF-199 对甲醛气体的吸附量最大, 达到 83.84mg/g; MOF-199 对甲醛气体具有较好的吸附效果。

**关键词** 金属-有机骨架材料 MOF-199 甲醛 吸附 环境保护

## Study on Adsorption Behavior to Formaldehyde Vapor of Metal-organic Frameworks MOF-199

LI Jinyang, MIN Jie

(Key Laboratory for Eco-textile of the Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620)

**Abstract** The adsorption performance to formaldehyde vapor of metal-organic frameworks MOF-199 is studied. Amount of formaldehyde vapor adsorbed by MOF-199 is determined by spectrophotometry and the relation among adsorption amount, time and temperature is studied. Furthermore, the adsorption mechanism to formaldehyde vapor of MOF-199 is discussed and the measuring method of adsorption is established. The results show that under these conditions (<50℃ and 6h), the amount of formaldehyde vapor adsorbed by MOF-199 reaches maximum(83.84mg/g). MOF-199 has good adsorptive effect to formaldehyde vapor.

**Key words** metal-organic frameworks, MOF-199, formaldehyde, adsorption, environment protection

### 0 前言

随着人们生活水平的提高和居住条件的改善,大量的新型装饰材料广泛应用于家庭装修中,而由此造成的室内环境污染也变得日益严重。甲醛是一种无色易溶的刺激性气体,可经呼吸道吸收,对人体健康有负面影响。近年来室内装修材料释放游离甲醛的问题越来越受到重视,人们长期在甲醛超标的环境中生活会出现腹痛、呼吸道疾病、肝损伤、肾功能衰竭、染色体病变等症状<sup>[1]</sup>,因此对甲醛的防护已成为急需解决的问题。针对室内空气污染物的治理,人们相继开发出了许多方法,主要有化学反应法、光催化反应法和吸附法等<sup>[2]</sup>,而且不同方法在特定的环境下各有特点。吸附法主要是利用某些有吸附能力的物质吸附有害成分而达到消除有害污染的目的。常用的吸附剂主要有活性炭、硅胶、沸石等。吸附法由于具有富集功能强、不造成二次污染等优点,成为近年来治理低浓度有害气体的有效方法<sup>[3]</sup>。

1999年 I. D. Williams 研究小组合成了由铜离子和均苯三甲酸构筑的三维金属-有机骨架材料  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (HKUST-1)。金属-有机骨架材料 MOF-199 包含轮桨式(Paddle-wheel)次级结构单元  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ , 这些次级结构单元相互交错连接形成三维网络结构(见图 1(a)), 具有孔径约为  $9\text{\AA} \times 9\text{\AA}$  的正方形孔道(见图 1(b))。孔道中的客体水分子可通过加热去除,也可以被其它的客体分子(如吡啶等)所置换。氮气吸

附结果显示,其 BET 比表面积为  $692.2\text{m}^2/\text{g}$ 。这一结构可以在  $240^\circ\text{C}$  下保持稳定<sup>[4]</sup>。本实验初步研究了 MOF-199 对甲醛的吸附性能,并提出了一种测定 MOF-199 对甲醛气体吸附量的方法,为 MOF-199 用作环保型吸附功能材料提供了依据。

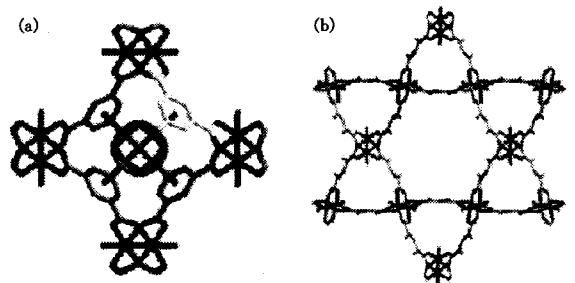


图 1  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$  结构单元互相连接图(a)和  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  的结构图(b)

Fig. 1 The  $\text{Cu}_2$  dimers bridge to secondary building unit(a) and the structure of  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (b)

### 1 实验

#### 1.1 试剂与仪器

MOF-199(自制);均苯三甲酸、硝酸铜、乙醇、DMF、二氯甲烷、甲醛、亚硫酸钠、浓硫酸、氢氧化钠、乙酰丙酮、冰醋酸、乙酸铵均为分析纯。

UV-3000 紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;Jenco 6173 型数字酸度计,上海任氏电子有限公司。

## 1.2 实验原理

将甲醛标准溶液稀释配制成一系列浓度不同的溶液,用乙酰丙酮作显色剂,采用紫外-可见分光光度计测定显色后溶液的最佳吸收波长(412nm)及相应的吸光度,如图 2 所示。绘制甲醛含量-吸光度标准曲线,线性回归方程为  $Y = 3.5939X + 0.01752$ ,  $R^2 = 0.9998$ ;用水萃取吸附有甲醛的 MOF-199 样品,然后定容,在相同条件下测定其吸光度,从标准曲线上求出样品中甲醛的含量<sup>[1,6,7]</sup>。

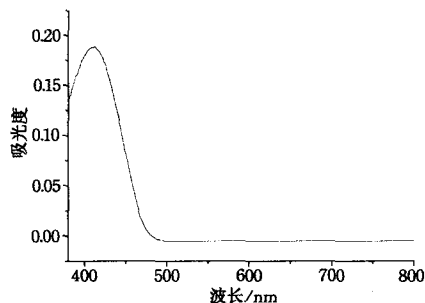


图 2 乙酰丙酮甲醛紫外吸收曲线

Fig. 2 UV-vis spectrum of acetylacetone-formaldehyde

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 MOF-199 的制备

将 5g 均苯三甲酸和 10g 2.5 水合硝酸铜溶解在 250mL 混合溶剂( $n(\text{DMF}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{水}) = 1 : 1 : 1$ )中,搅拌 15min 后放入 85℃ 烘箱中烘 20h。用倾倒法将母液倒出,再用 DMF 洗涤。随后浸入二氯甲烷中 3d,在这 3d 中要更换新的二氯甲烷 3 次。最后于 170℃ 真空干燥,以去除溶剂<sup>[5]</sup>。

### 1.3.2 MOF-199 对甲醛的吸附

准确称取 5 份质量为 0.1023~0.1089g 的 MOF-199 于称量瓶中,静置,使样品均匀分布在称量瓶底部,然后将这 5 个称量瓶均匀排放在盛有 40mL 38% 甲醛溶液的干燥器隔板上,把装有冷凝装置的橡皮塞置于干燥器瓶口并密封,冷凝器的上端接气体回收装置。将整个装置放在水浴中,在一定温度下用 MOF-199 对甲醛蒸汽进行吸附。同时跟踪测定吸附后甲醛的含量,发现每次吸附后残余甲醛含量与甲醛总量之比均维持在 94% 左右,比值变化较小且减少的甲醛很大一部分是在打开实验装置时飘逸到空气中的;与一次吸附实验中最大吸附量不超过 83.84mg 相比,可以看出用于吸附的甲醛量能满足 MOF-199 对甲醛的最大吸附这一先决条件。

### 1.3.3 MOF-199 中吸附甲醛的测定

吸附一定时间后,取出甲醛吸附装置,放置在空气中冷却 5min,取出盛有样品的称量瓶并盖上瓶盖,在空气中放置 30min,然后加水稀释,稀释液定容于 500mL 容量瓶,移取该溶液 10mL 于 50mL 的容量瓶中定容。接着移取 5mL 最终稀释液于试管中,加 5mL 乙酰丙酮显色剂,放入 40℃ 水浴中显色 30min,每 5min 摇动一次,取出后在室温下放置 30min,于 412nm 波长处测定其吸光度,从标准曲线上求出样品中的甲醛含量<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

在探索 MOF-199 对甲醛的吸附条件时,主要考虑了温度和时间这两个因素对 MOF-199 甲醛吸附量的影响,即分别测定了 MOF-199 在 30℃、40℃、50℃、60℃ 4 个温度下不同吸附时间的甲醛吸附量。MOF-199 对甲醛的吸附量与吸附时间的变化关系见图 3。由图 3 可知,30℃ 或 40℃ 时,MOF-199 对甲醛吸附量达到最大值的时间较长。30℃ 时,7h 后其吸附量才趋于稳定,达到 50.25mg/g,而 40℃ 的最大吸附量落在 6h 处,比 30℃ 提前 1h。50℃ 和 60℃ 时,甲醛最大吸附量出现时间又相应提前,50℃ 的最大吸附量(83.84mg/g)出现在 6h,60℃ 的最大吸附量出现在 3h 前后。这主要是因为随着温度升高,分子运动的速率加快,单位时间内与 MOF-199 活性吸附点接触的分子增多,即吸附速率增大,最终单位时间内被吸附的分子数也增多,故温度升高使最大吸附值出现的时间前移。

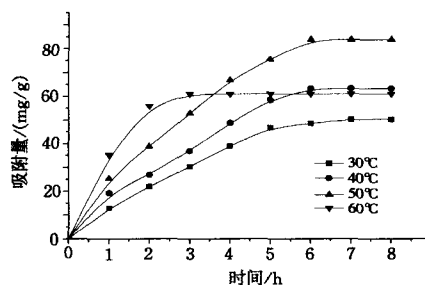


图 3 MOF-199 对甲醛的吸附量与吸附时间的关系

Fig. 3 Relation between formaldehyde adsorption amount on MOF-199 and adsorption time

比较图 3 中 4 个吸附量-吸附时间变化关系可知:在起初的 1~2h 内,随着时间的延长吸附速率均为最大,这主要是由于在最初相对较短的时间内,吸附占主导地位,即吸附速率大于脱附速率;而当达到最佳吸附后,吸附量不再随着时间的延长而增加,这主要是由于吸附达到动态平衡后,随着时间的延长,MOF-199 对甲醛的吸附速率和脱附速率相等。从图 3 还能看出,不同温度下,MOF-199 的最大吸附量也不同。50℃ 以下,随着温度的升高,MOF-199 对甲醛的最大吸收值增大,原因是在较低温度下,甲醛分子与 MOF-199 活性吸附点的结合力比与水的结合力大。而在 50℃ 以上,水分子的活化能增大,会取代一部分与 MOF-199 活性吸附点结合的甲醛分子,从而导致最大吸附量下降。

## 3 结论

(1) 采用分光光度法测定不同温度下,吸附时间对甲醛吸附量的影响,得出 MOF-199 对甲醛的最佳吸附条件为:温度 50℃,时间 6h。此条件下 MOF-199 对甲醛的吸附量最大,达 83.84mg/g,MOF-199 对甲醛气体具有较好的吸附效果。

(2) 本实验方法可作为测定金属有机框架聚合物对甲醛气体吸附量的参考。

## 参考文献

- 1 叶世伯. 化学性食物中毒与检验[M]. 北京:北京大学出版社,1989

1.4.2 不同水灰比下稻壳灰对混凝土抗压强度的影响

把稻壳灰作为掺合料,通过实验测量当稻壳灰置换水泥量分别为0%、10%、20%、30%时,对应水灰比(水/(水泥+稻壳灰))为0.45、0.55、0.65时对混凝土强度的影响。该试验的混凝土配比如表4所示。

在不同水灰比下稻壳灰对混凝土抗压强度的影响如图8所示。由图8可得出,水灰比越小,混凝土的抗压强度值越大;养护28天,水灰比为0.55时,混凝土的强度提高率最大;当水灰比超过0.55、置换率大于20%时,混凝土的强度提高率变化不大。同时可得出:(1)不论是养护龄期还是水灰比,掺有稻壳灰的混凝土的抗压强度均比基准样大;(2)7天和28天的强度提高率明显高于3天的强度;(3)混凝土的水灰比越小,抗压强度越大。尤为显著的是,当稻壳灰置换水泥量为30%时,7天龄期的混凝土强度达46.2MPa,比基准样提高了近70.3%。

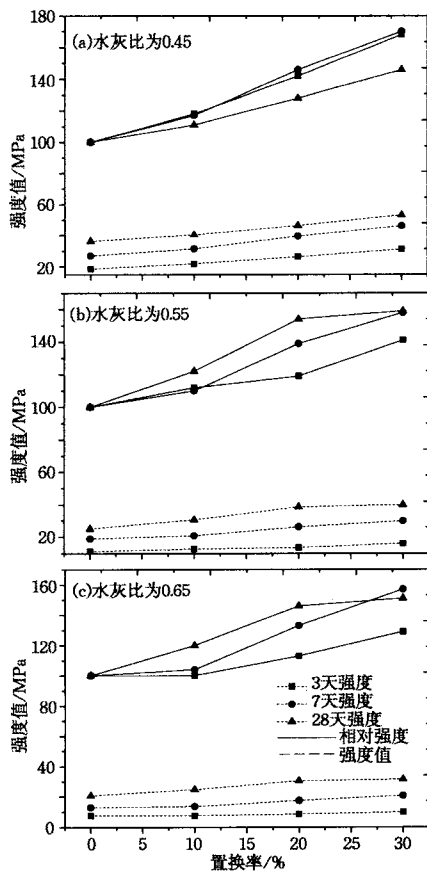


图8 稻壳灰对混凝土抗压强度的影响

Fig. 8 Effect of rice husk ash on concretes compressive strength

2 结论

(1)本研究通过采用专门设计的装备,焚烧制备低温稻壳灰,研究了低温稻壳灰制备过程中各因素对产物的影响。产物经X射线衍射和SEM分析表明,制得的低温稻壳灰为无定形态, SiO<sub>2</sub> 微粒粒度范围为50~100nm。

(2)分析了在固定水灰比时不同掺合料(硅灰、稻壳灰、粉煤灰)对混凝土抗压强度的影响,以及稻壳灰在不同水灰比时对混凝土抗压强度的影响。结果表明,混凝土中稻壳灰的水灰比越小,抗压强度越大;当水灰比一定、掺入量小于20%时,硅灰与稻壳灰的增强效果相近,可以用稻壳灰代替硅灰,稻壳灰的抗压强度增强效果优于粉煤灰的结果。

(3)稻壳作为农副产品,产量巨大,采用改进的焚烧设备,可制备出纳米 SiO<sub>2</sub>,其作为工业原料,对减轻农业废弃物污染、提高农副产品附加价值具有一定的意义。

参考文献

- 1 Mehta P K. Rice husk ash—A unique supplementary cementing material[C]// Adv Concr Techn, First CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas; Malhotra V M, 1994: 419
- 2 Zhang M H, Malhotra V M. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material[J]. ACI Mater J, 1996, 93(6): 629
- 3 Feng Qingge, Hirohito Yamachi. Efficiency of highly active rice husk ash on the high-strength concrete[C]// Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Durban; Grieve G, Owens G, 2003: 816
- 4 余其俊,赵三银,冯庆革,等. 活性稻壳灰对混凝土强度和耐久性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(2): 15
- 5 Bui D D, Stroeve P. MCCI' 2000, Int. Symp. Modern concrete composites and infrastructures [C]// Delft Univ Press, Mg Delft, 2000
- 6 Cisse I K, Laquerbe M. Mechanical characterization of filler sandercetes with rice husk ash additions: Study applied to senegal[J]. Cement Concr Res, 2000, 30(1): 13
- 7 杉田修一. 生产活性稻壳灰的装置: 中国, 93116790. 6[P]. 1994-06-01
- 8 欧阳东. 一种稻壳焚烧装置及其产出的纳米结构 SiO<sub>2</sub> 稻壳灰: 中国, 200410026459. 5[P]. 2005-01-05

(上接第461页)

- 2 荆治严,王凤芹. 选择性开发恶臭物质分析测试技术的探讨[J]. 环境科学丛刊, 1990, 11(4): 22
- 3 朱敏,李仲谨. 骨胶粘合剂改性新工艺研究[J]. 包装工程, 2004, (6): 71
- 4 Chui S S Y, et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[J]. Science, 1999, 283: 1148
- 5 Rowsell Jesse L C, Yaghi Omar M. Effects of functionaliza-

tion, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(4): 1304

- 6 崔成民. 微量甲醛的分光光度法测定[J]. 北京服装学院学报, 2002, (4): 28
- 7 杨锦耀,王征远,高梅书. 分光光度法测定纺织品中微量甲醛[J]. 扬州职业大学学报, 2003, 7(1): 39