

# 酸促 UiO-66 的合成及其 对废水中头孢抗生素的处理效率\*

马允

安庆医药高等专科学校药学院, 安徽 安庆 246052

**摘要:** UiO-66 的合成中通常加入酸性物质作为酸度调节剂。以  $ZrCl_4$  为前驱体、对苯二甲酸为有机配体、*N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 采用水热法制备了 UiO-66, 通过向前驱体溶液中加入不同体积的 HAc 考察酸度调节剂对 UiO-66 结构和性能的影响。使用热重、红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、氮吸附脱附对样品进行表征分析, 并以头孢曲松钠为降解污染物, 考察了 UiO-66 可见光催化降解头孢抗生素的效率。结果显示, 添加 HAc 的 UiO-66 结构更规整, 在可见光区域具有更强的吸收能力。未添加 HAc 时, UiO-66 呈小颗粒圆形, 比表面积为  $695.4358 \text{ m}^2/\text{g}$ , 可见光照射 120 min 对头孢曲松钠的降解率为 29.46%。随着 HAc 添加量的增大, UiO-66 的粒径逐渐增加, 当  $n(ZrCl_4):n(H_2BDC):n(HAc) = 1:1:200$  时, UiO-66 具有更规则的八面体结构, 其比表面积高达  $1270.8211 \text{ m}^2/\text{g}$ , 可见光照射 120 min 对头孢曲松钠的降解率为 50.77%。

**关键词:** UiO-66; HAc; 调节剂; 合成; 头孢抗生素

**中图分类号:** O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)04-0079-06

## Synthesis of acid-promoted UiO-66 and its degradation rate for treatment of cephalosporin in wastewater

MA Yun

School of Pharmacy, Anqing Medical College, Anqing 246052, China

**Abstract:** Acidic substances are usually added to the synthesis of UiO-66 as acidity regulators. UiO-66 was prepared by hydrothermal method using zirconium chloride as its precursor, terephthalic acid as organic ligand and *N,N*-dimethylformamide as a solvent. The effect of acidity regulator on the structure and properties of UiO-66 was investigated by adding different volumes of acetic acid into the precursor solution. The samples were characterized and analyzed by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and nitrogen adsorption and desorption. The visible light catalytic degradation efficiency of UiO-66 was investigated using ceftriaxone sodium as the degradation pollutant. The results showed that the structure of UiO-66 added with acetic acid was more orderly and had stronger absorptive capacity in visible light region. When no acetic acid was added, UiO-66 was a small circular particle with a specific surface area of  $695.4358 \text{ m}^2/\text{g}$ . The degradation rate of ceftriaxone sodium by visible light irradiation for 120 min was 29.46%. With the increase of acetic acid content, the particle size of UiO-66 gradually

\* 收稿日期: 2021-07-07

录用日期: 2021-09-09

网络首发日期: 2021-11-12

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2020A0885); 安徽省高校优秀拔尖人才培养资助项目 (gxgnfx2020140); 安庆医药高等专科学校科学研究重点项目 (ZR2019002)

作者简介: 马允 (1980年生), 女; 研究方向: 催化新材料与新技术; E-mail: myun@aqmc.edu.cn, mayun-my@163.com

increased. When  $n(\text{ZrCl}_4) : n(\text{H}_2\text{BDC}) : n(\text{HAc}) = 1 : 1 : 200$ , UiO-66 had a more regular octahedral structure, and its specific surface area was as high as  $1\,270.821\,1\text{ m}^2/\text{g}$ , and the degradation rate of ceftriaxone sodium under visible light irradiation for 120 min was 50.77%.

**Key words:** UiO-66; acetic acid; regulator; synthesis; cephalosporin

金属有机骨架材料(MOFs)孔隙发达,表面催化活性组分与进入孔道的其他物质能够充分接触,与传统的光催化材料相比,载流子的迁移效率大幅提高,从而抑制了光生电子和空穴的复合。MOFs材料在催化<sup>[1-2]</sup>、吸附<sup>[3-5]</sup>、分离<sup>[6-7]</sup>、载药<sup>[8-9]</sup>、膜材料<sup>[10-12]</sup>、化学传感器<sup>[13-15]</sup>等领域得到了关注,MOFs催化剂的制备方法及其性能研究也为了催化研究领域的新兴热点<sup>[16-19]</sup>。

2008年,挪威奥斯陆大学的Cavka等<sup>[20]</sup>合成了UiO系列中的第1例Zr-MOFs(即UiO-66)。UiO-66是一种三维微孔结构金属有机骨架材料,它以对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )为有机配体,Zr为金属中心,中心孔笼呈八面体,8个角笼为四面体。UiO-66耐酸性很强,水热稳定性和化学稳定性都很好,而且比表面积高,有很好的光催化降解能力<sup>[21-22]</sup>。UiO-66的合成中,通常加入一些酸性物质,Schaate等<sup>[23]</sup>首先发现了通过加入HAc和苯甲酸可以有效地将共生的UiO-66晶体转化为明确的八面体,且粒径随着苯甲酸加入量的增加而逐渐增大。Ren等<sup>[24]</sup>通过甲酸调制合成的Zr-MOFs呈八面体形状,稳定性好,储氢能力强。Qien等<sup>[25]</sup>采用溶剂蒸发法合成UiO-66,加入苯甲酸后可以得到单晶尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$ 的样品;Qiu等<sup>[26]</sup>在前驱体溶液中加入HAc或HCl对UiO-66进行调节,发现HAc调控的UiO-66具有更规则的八面体结构和更高的表面积,并且酸性促进的UiO-66对阴离子染料具有良好的选择性吸附。罗小莉等<sup>[27]</sup>以HCl为酸度调制剂制备的UiO-66装载药物的能力可达 $0.314\text{ g/g}$ ,且具有较长时间的缓释性能。以上结果表明,在UiO-66合成中,酸性调节剂可以调控UiO-66晶体的结构和性能,且酸的类型不同会导致不同的结果。

头孢类抗生素的抗菌谱广、临床疗效显著,是应用非常广泛的抗感染药物,对人类的疾病起到了积极正面的作用,但是,在抗生素生产使用过程中产生了大量的废水,这些废水进入水体会诱发人类的一些疾病,影响植物的叶绿素合成,增强微生物的耐药性,破坏生态平衡<sup>[28-29]</sup>。光催化氧化法可以将有机污染物降解成 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、卤素离子等无机小分子,是一种绿色环保的废水深度处理技术,因而,提高UiO-66的可见光催化活性对环境保护具有重要意义。

本研究工作中以氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ )为前驱体、对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )为有机配体,采用水热法制备光催化剂UiO-66,以可见光下降解头孢曲松钠为探针反应,考察HAc的加入量对UiO-66晶体形貌和光催化性能的影响,为酸促UiO-66作为光催化剂降解废水中的头孢抗生素提供有益探索。

## 1 实验

### 1.1 实验原材料

采用的主要原料 $\text{ZrCl}_4$ 来自麦克林, $\text{H}_2\text{BDC}$ 来自阿拉丁, $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)、HAc和甲醇(MeOH)都来自国药集团化学试剂有限公司。其中, $\text{ZrCl}_4$ 纯度为98%,其他原料均为分析纯。

### 1.2 UiO-66的制备

将 $\text{ZrCl}_4$ ( $0.223\text{ g}$ ,  $1\text{ mmol}$ )和 $\text{H}_2\text{BDC}$ ( $0.166\text{ g}$ ,  $1\text{ mmol}$ )分别溶解在 $30\text{ mL}$  DMF溶剂中,超声分散 $15\text{ min}$ 后将2种溶液混合搅拌 $10\text{ min}$ ,向混合液中加入 $0\sim 15\text{ mL}$ 的HAc,再继续匀速搅拌 $60\text{ min}$ ,将混合母液密封放入 $100\text{ mL}$ 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱保温 $24\text{ h}$ 。样品自然冷却后离心分离取出固体,用DMF和MeOH离心洗涤多次,将最后获得的白色固体放置在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 $12\text{ h}$ ,即可得到UiO-66,根据HAc加入的体积,分别记为U-0, U-3, U-6, U-9, U-12, U-15。

### 1.3 样品的表征与测试

SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA型热重分析仪进行热稳定性分析;Bruker D8 Advance型X射线衍射仪和Nicolet傅里叶红外光谱仪进行物相分析;蔡司Gemini 300场发射扫描电镜和Tecnal G2 20型透射电镜进行形貌分析;麦克ASAP 2460物理吸附仪进行比表面分析。

### 1.4 催化剂的活性测试

UiO-66的光催化活性采用头孢曲松钠(CRO)的降解率来评价,光源为 $300\text{ W}$ 氙灯,自制光催化反应装置。向 $100\text{ mL}$  CRO溶液中加入准确称量的 $100\text{ mg}$  UiO-66催化剂,超声分散片刻,在黑暗条件下将溶液磁力搅拌 $20\text{ min}$ 后开启光源,在相同位置用针筒每间隔 $20\text{ min}$ 取样1次,样品以 $10\,000\text{ r/min}$ 的速率离心分离 $20\text{ min}$ ,于CRO最大吸收波长处测上清液吸光度。平行测定3次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的热稳定性和物相分析

将样品进行热稳定性和物相结构分析, 结果如图1所示。

取 U-12 进行 TG-DTG 分析, 考察样品的热稳定性, 从图 1(a) 中可以看出, 从升温到 200 °C 区间, U-12 的 TG 曲线接近水平, 催化剂质量基本保持不变。250 °C 时样品开始损失质量, 在 340 °C 有 1 个小的失质量峰, 这一阶段损失质量 8%, 主要是去除了载体中的 DMF、乙醇等有机物质。样品在 380~450 °C 区间的质量损失可忽略, 说明低于 450 °C 时 U-12 的热稳定性较好。温度为 450~600 °C 时, 样品的失质量速率急剧增加, 最大的失质量峰出现在 550 °C 左右, 这个区间的失质量达到 35%, 主要是由于在高温时 U-12 分解成  $ZrO_2$  造成的。

如图 1(b) 所示, Zr 元素的特征伸缩振动出现在指纹区  $486\text{ cm}^{-1}$  处。在  $665\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于氢键的面外弯曲,  $1\ 398\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰则归属于 C—H 的弯曲振动,  $1\ 578\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动吸收峰,  $3\ 420\text{ cm}^{-1}$  处最宽的吸收峰归属于水分子的 H—O 键伸缩振动, 说明在样品 U-12 中, 水分子间形成了多分子缔合氢键。

从图 1(c) 中可以观察到, 本课题制备的所有样品 XRD 主峰位置 ( $7.36^\circ$  和  $8.48^\circ$ ) 完全相同, 实验测试与模拟谱线出峰位置吻合一致, 没有观察到杂质峰存在, 说明合成样品为纯相 UiO-66, 表明该实验方案切实可行。不加酸时 XRD 衍射峰比加酸时稍宽, 说明不加酸时晶体颗粒较小; 随着 HAc 添加体积逐渐增加, XRD 谱峰变尖锐, 表明加酸样品的晶化度增强, 颗粒粒径增大, 所以, UiO-66 的结晶度会受到 HAc 的影响。

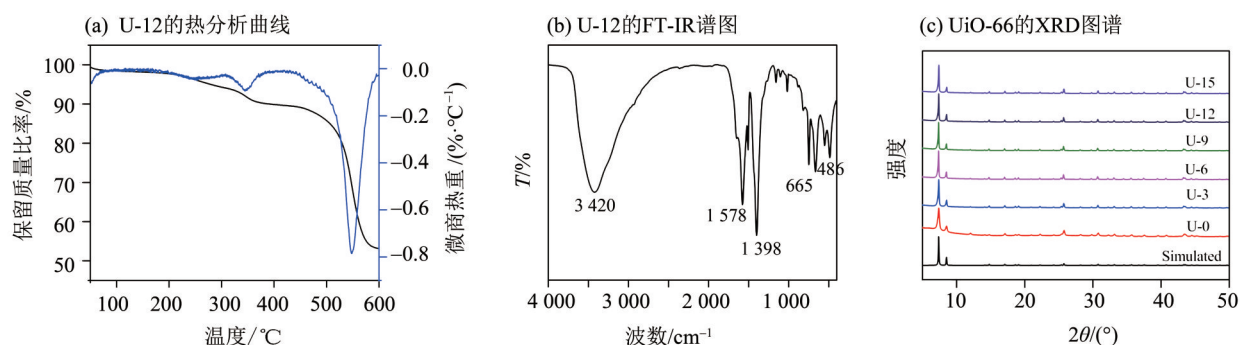


图1 样品的热稳定性和结构分析

Fig. 1 Analysis of thermal stability and structure of samples

### 2.2 催化剂的形貌分析

样品的透射电镜图, 扫描电镜图见图2。

如图 2(a) 所示, 未添加 HAc 时, 样品近似圆形, 颗粒之间团聚严重, 粒径较小; 加入 3 mL HAc 时, 图 2(b) 中样品 U-3 的粒径明显增大, 团聚现象明显减弱; 继续增加 HAc 的量, 如图 2(c)、(d), 样品 U-6 和 U-9 的外形越来越规则, 粒径也随之增大, 形状由圆形变成方形; HAc 加入量增大到 12 mL 时, 图 2(e) 中样品 U-12 分散程度好, 具备非常明确的八面体形貌, 粒径分布在 100~200 nm 范围内; 图 2(f) 中样品 U-15 虽然继续保持 UiO-66 的八面体结构, 但是颗粒不再变大, 分散程度也没有变得更好。这些充分说明了 HAc 在 UiO-66 晶体结构的形成中起到非常重要的作用, 表明 HAc 可以调控 UiO-66 的形貌, 且 UiO-66 粒径和形貌的变化与 HAc 用量的增加是保持一致的。

### 2.3 催化剂的比表面分析

图 3 是 U-0 和 U-12 的比表面分析, 根据等温线的分类可知, 两者都属于 IV 型, 吸脱附曲线没有出现明显的回滞环, 说明样品的孔道结构规整呈圆柱形, 微孔为主。通过 BET 方法计算得到 U-0 的比表面积为  $695.4358\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔容为  $0.556125\text{ cm}^3/\text{g}$ ; U-12 的比表面积高达  $1\ 270.8211\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔容为  $0.687209\text{ cm}^3/\text{g}$ , HAc 调控后 UiO-66 的孔容虽然增加不多, 但是比表面积却急剧增大。在 UiO-66 的晶化过程中, HAc 的羧基会对锆源产生配位作用, 锆源与有机配体  $H_2\text{BDC}$  的平衡关系受到影响, 会使 UiO-66 晶体的成核速率降低, 小晶粒可聚集生长为分散的大晶粒。

从图 3 可以看出 2 种样品的孔径主要分布在 0~10 nm, 均具有微介孔结构, 添加 HAc 后 UiO-66 的孔径变小且集中, 说明在 UiO-66 的制备过程中 HAc 起到了很好的调控作用。

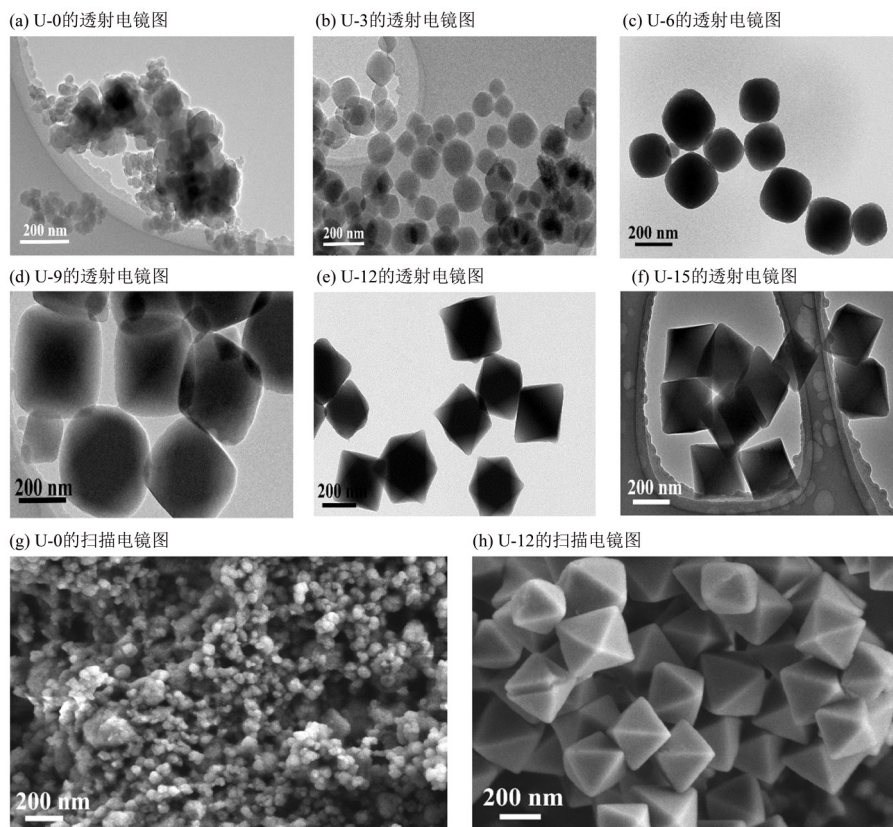


图2 样品的透射电镜图和扫描电镜图  
Fig. 2 TEM and SEM images of samples

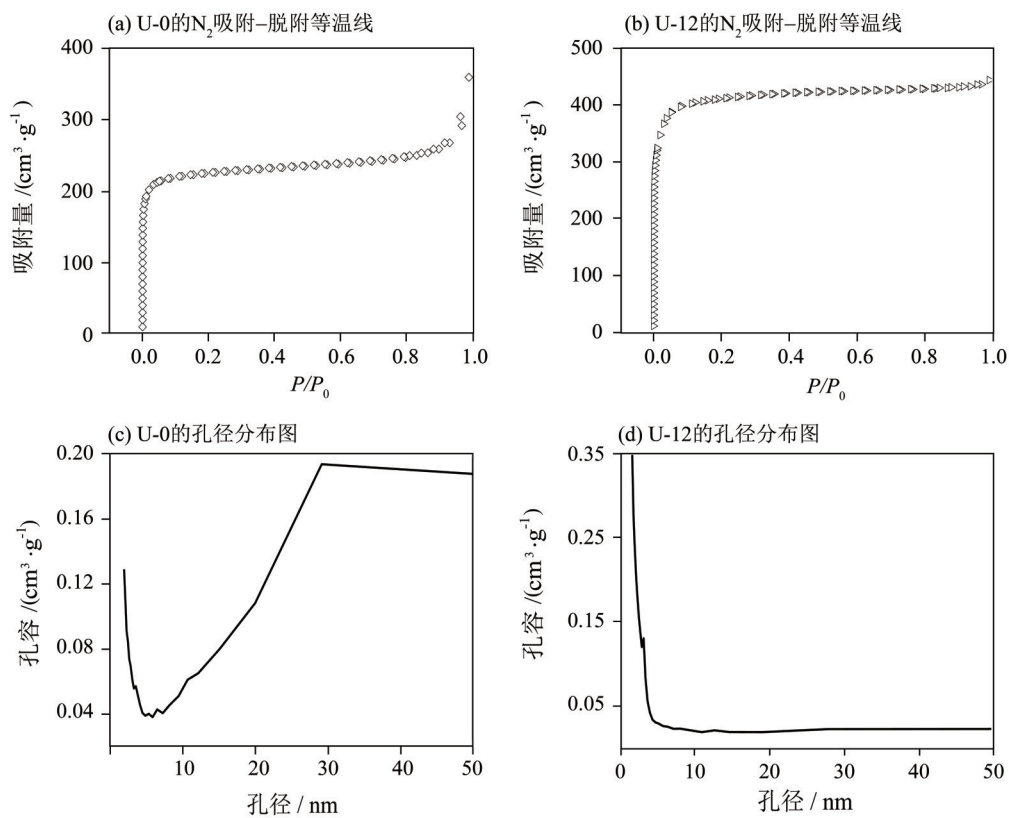


图3 U-0和U-12的比表面分析  
Fig. 3 Specific surface analysis of U-0 and U-12

## 2.4 催化剂的光催化性能

UiO-66的光催化降解效果见图4。如图4(a)所示,随着HAc添加体积从0增加至15 mL,所有样品对头孢曲松钠的降解率都与光照时间成正比,且HAc调控的样品对污染物的降解效果比不添加HAc的好。不加酸时,可见光持续照射120 min后,U-0对污染物的降解率为29.46%。相同光照

时间内,随着HAc添加量的增多,头孢曲松钠的降解率也随之增加。当HAc添加量为12 mL时,U-12的降解效果最好,可见光持续照射120 min后,降解率达到50.77%,之后U-15对污染物的降解率开始下降,这应该是由HAc添加量过多时,HAc与配体之间的作用过强影响到了UiO-66的比表面和孔隙结构造成的。

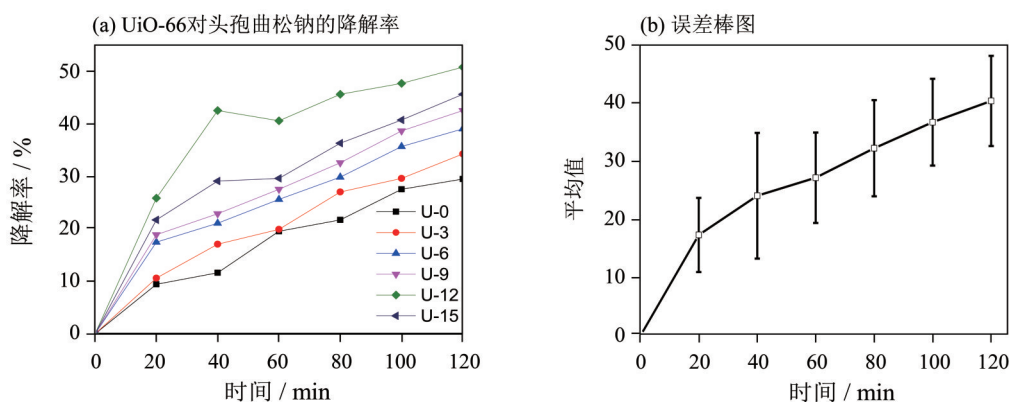


图4 UiO-66的光催化降解效果

Fig. 4 Photocatalytic degradation of UiO-66

## 3 结论

1) 当 $n(\text{ZrCl}_4):n(\text{H}_2\text{BDC})=1:1$ ,采用水热法可以成功制备UiO-66。以HAc作为调节剂,改变HAc的添加量,当 $n(\text{ZrCl}_4):n(\text{H}_2\text{BDC}):n(\text{HAc})=1:1:200$ 时,可以得到高度分散的正八面体UiO-66,说明HAc可以很好地调控其结构和形貌。

2) 不加酸时U-0的比表面积为 $695.4358\text{ m}^2/\text{g}$ ,HAc调控后U-12的比表面积为 $1270.8211\text{ m}^2/\text{g}$ ,

U-12的比表面积远大于U-0,说明HAc可以调控晶粒大小,使UiO-66小颗粒聚集成大的分散颗粒,使其表面能够提供更多的催化活性位点,增加催化剂的反应活性。

3) 以可见光下降解头孢曲松钠考察UiO-66的催化活性,结果显示,添加HAc的样品降解率均高于未添加HAc的,表明酸促的UiO-66降解头孢抗生素效果更好,主要是由于酸促的UiO-66比表面积更大,孔隙更规整,样品催化效果更好。

### 参考文献:

- [1] CHEN Y Z, CAI G, WANG Y, et al. Palladium nanoparticles stabilized with N-doped porous carbons derived from Metal-Organic Frameworks for selective catalysis in biofuel upgrade: The role of catalyst wettability[J]. *Green Chem*, 2016, 18(5): 1212-1217.
- [2] 李美燕,陈紫娟,汪淑华,等. Zr-MOF空心纳米球固载离子液体对 $\text{CO}_2$ 环加成反应的催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2474-2482.
- [3] TRENS P, BELARBI H, SHEPHERD C, et al. Adsorption and separation of xylene isomers vapors onto the chromium terephthalate-based porous material MIL-101 (Cr): An experimental and computational study [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2014, 183 (1) : 17-22.
- [4] LYU J, LIU H, ZENG Z, et al. Metal-Organic Framework UiO-66 as an efficient adsorbent for boron removal from aqueous solution [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(9):2565-2572.
- [5] ZHU J, WU L, BU Z, et al. Polyethyleneimine-modified UiO-66- $\text{NH}_2$  (Zr) Metal-Organic Frameworks: Preparation and enhanced  $\text{CO}_2$  selective adsorption [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2):3188-3197.
- [6] YU J, XIE L H, LI J R, et al.  $\text{CO}_2$  capture and separations using MOFs: Computational and experimental studies [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(14): 9674-9754.
- [7] 熊芸,蔡师,陈新,等. 基于UiO-66混合基质膜的制备与气体分离性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(4):67-71.

- [8] DONG H, SUN X J, ZHANG X, et al. Synthesis and drug delivery properties of nano Metal-Organic Framework ZIF-90 [J]. *Mater Rev B*, 2018, 32 (1) : 189-192.
- [9] LEI B, WANG M, JIANG Z, et al. Constructing redox-responsive Metal-Organic Framework nanocarriers for anticancer drug delivery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(19) : 16698-16706.
- [10] HERMES S, SCHRODER F, CHELMOWSKI R, et al. Selective nucleation and growth of Metal-Organic Open Framework thin films on patterned COOF/CF<sub>3</sub>-terminated self-assembled monolayers on Au (111) [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (40) : 13744-13745.
- [11] BUX H, CHMELIK C, KRISHNA R, et al. Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion [J]. *J Membr Sci*, 2011, 369(1/2) : 284-289.
- [12] KATHURIA A, AL-GHAMDI S, ABIAD M G, et al. The influence of Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub> Metal Organic Framework on the permeability and perm-selectivity of PLLA-MOF mixed matrix membranes [J]. *J Appl Polym S*, 2015, 132(46) : 42764-42773.
- [13] LIU D M, LU K D, POON C, et al. Metal-Organic Frameworks as sensory materials and imaging agents [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(4) : 1916-1924.
- [14] ASSEN A H, YASSINE O, SHEKHAH O, et al. MOFs for the sensitive detection of ammonia: Deployment of fcu-MOF thin films as effective chemical capacitive sensors [J]. *ACS Sens*, 2017, 2(9) : 1294-1301.
- [15] ZHANG Y, JIA C, WANG Q, et al. Highly sensitive and selective toluene sensor of bimetallic Ni/Fe-MOFs derived porous NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(22) : 9450-9457.
- [16] YAO J, HE M, WANG H. Strategies for controlling crystal structure and reducing usage of organic ligand and solvents in the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17: 4970-4976.
- [17] ADHIKARI A K, LIN K S. Improving CO<sub>2</sub> adsorption capacities and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation efficiencies of MOF-74 (Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon [J]. *Chem Eng J*, 2016, 284 : 1348-1360.
- [18] PI Y H, LI X Y, XIA Q B, et al. Formation of willow leaf-like structures composed of NH<sub>2</sub>-MIL68 (In) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Nano Res*, 2017, 10:3543-3556.
- [19] HE H M, SUN Q, GAO W Y, et al. A stable Metal-Organic Framework featuring a local buffer environment for carbon dioxide fixation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(17) : 4657.
- [20] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming Metal Organic Frameworks with exceptional stability [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13850.
- [21] GOMES S C, LUZ I, LLABRÉS X F X, et al. Water stable Zr-benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as photocatalysts for hydrogen generation [J]. *Chem-Eur J*, 2010, 16(36) : 11133-11138.
- [22] PISCOPO G, POLYZOIDS A, SCHWARZER M, et al. Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2015, 208: 30-35.
- [23] SCHAATE A, ROY P, GODT A, et al. Modulated synthesis of Zr-based Metal-Organic Frameworks: From nano to single crystals [J]. *Chem Eur J*, 2011, 17(24) : 6643-6651.
- [24] REN J W, LANGMI H W, NORTH B C, et al. Modulated synthesis of Zirconium-Metal Organic Framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39 (2) : 890-895.
- [25] QIEN S, WRAGG D, REINSCH H, et al. Detailed structure analysis of atomic positions and defects in Zirconium Metal-Organic Frameworks [J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(11) : 5370-5372.
- [26] QIU J H, FENG Y, ZHANG X F, et al. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 499: 151-158.
- [27] 罗小莉, 朱陈斌, 蓝丹, 等. 金属-有机多孔材料 UiO-66 负载黄酮苷类药物负载率的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(7) : 1266-1271.
- [28] 薛雨, 陈宇瑛. 头孢菌素类抗生素的最新研究进展 [J]. *中国抗生素杂志*, 2011, 36(2) : 86-92.
- [29] CAREYAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. *B Environ Contam Tox*, 1976, 16(6) : 697-706.