



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105597686 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201610017518.5

EP 2638549 A1,2013.09.18,

(22)申请日 2016.01.12

Shoushan Yu,et al.A facile synthesis of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105597686 A

supraparticles@MIL-100(Fe) core-shell nanostructures: Preparation,

(43)申请公布日 2016.05.25

characterization and biocompatibility.

(73)专利权人 郑州轻工业学院

地址 450002 河南省郑州市东风路5号

《Journal of Colloid and Interface Science》.2015,第461卷(第1期),第173-178页.

(72)发明人 杨清香 陈志军 方少明 赵倩倩

Shoushan Yu,et al.A facile synthesis of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 张绍琳 孙诗雨

supraparticles@MIL-100(Fe) core-shell nanostructures: Preparation,

characterization and biocompatibility.

《Journal of Colloid and Interface Science》.2015,第461卷(第1期),第173-178页.

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

Denise Cunha,et al.Rationale of Drug Encapsulation and Release from

Biocompatible Porous Metal Organic

Frameworks.《Chemistry of Materials》.2013,第25卷第2767-2776页.

(56)对比文件

CN 105195096 A,2015.12.30,

CN 104475030 A,2015.04.01,

CN 103657596 A,2014.03.26,

审查员 甘雷

权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54)发明名称

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备以及对咖啡因的吸附。该磁性杂化MOF是由水热法得到的,通过改变磁性粒子和均苯三甲酸的比例,可以得到一系列具有不同MOF层厚度的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe),MIL-100(Fe)中的Fe源是来自内核Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的溶解,MOF层表面生长,随着均苯三甲酸的比例增大,MOF层越来越厚,当增大到一定程度时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>完全溶解,最后只剩下MIL-100(Fe)。本发明制得的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)具有磁响应性好,稳定性好,颗粒较小,MOF较厚等优点。从而可以获得比较好的吸附材料,在药物释放方面具有潜在的应用。

1. 一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 的制备方法,其特征在于步骤如下:

(1) 将均苯三甲酸溶于水中得到均苯三甲酸的水溶液;

(2) 将羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子加入均苯三甲酸水溶液中,在高压反应釜中加热至 $135\sim 165^\circ\text{C}$ ,反应 $12\sim 72\text{h}$ ,磁分离、洗涤后干燥处理,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 。

2. 根据权利要求1所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中均苯三甲酸的水溶液的浓度为 $3.125\sim 18.75\text{g/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为 $10\sim 15\text{g/L}$ 。

4. 利用权利要求1~3任一所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 的制备方法制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 在咖啡因吸附方面的应用。

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备方法及其在咖啡因的吸附方面的应用。

### 背景技术

[0002] 金属有机框架材料是一类由有机配体与金属中心经过自组装形成的具有可调节孔径的材料,与传统无机多孔材料相比,MOF材料具有更大的比表面积,更高的孔隙率,结构及功能更加多样。因而已经被广泛应用于气体吸附与分离、传感器、药物缓释、催化反应等领域中。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等含铁氧化物具有良好的磁性,在外加磁场的作用下可进行有效分离,因此将这类磁性物质与MOFs材料通过化学反应进行结合,在气体吸附、药物运载以及有害物质去除等方面将具有广泛的应用前景。如何有效的把纳米材料优异的化学物理性能与MOFs材料的特性相结合,制备性能优异的新材料,拓展其应用领域,成为MOFs材料的研究热点之一。尽管纳米粒子/MOF复合材料相关的文献数量成逐年上升趋势,但是有效的控制复合材料的尺寸、组分、复合方式、性能调控等仍然是一个重大的挑战。目前文献报道的制备方法分为化学复合法和物理复合法,物理复合法是将制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和MOF通过弱相互作用复合。化学方法是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面修饰上功能团后生长MOF壳层。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是制备一种具有较厚MOF层和好的磁响应性的磁性杂化粒子Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe),并用这种杂化粒子对咖啡因进行吸附性能研究,该杂化粒子稳定性好、易分离。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] 一种Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备方法,步骤如下:

[0006] (1)将均苯三甲酸溶于水中得到均苯三甲酸的水溶液;

[0007] (2)将羧基化的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性粒子加入均苯三甲酸水溶液中,在高压反应釜中加热至135~165℃,反应12~72h,磁分离、洗涤后干燥处理,得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)。

[0008] 所述步骤(1)中均苯三甲酸的水溶液的浓度为3.125~18.75g/L。

[0009] 所述步骤(2)中以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性粒子的加入量为10~15g/L。

[0010] 利用所述的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)的制备方法制备得到的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)在咖啡因吸附方面的应用。

[0011] 本发明的有益效果:利用本发明的制备方法得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe),MIL-100(Fe)中的Fe源是来自Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的溶解,因此,本发明和现有技术的最大的不同是MOF是向内生长的。它具有磁响应性好,稳定性好,颗粒较小,MOF较厚等优点,从而可以获得比较好的吸附材料,在药物释放方面具有潜在的应用;本发明的制备方法是在制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在向核内方向溶解,继而与配位生成MOF外层,此方法简单易行,且制备的复合材料在满足磁分离的前提下,

在保证小尺寸的同时,提高了材料中多孔MOF层的占比,更有利于对目标分子的吸附,从而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 在药物释放吸附领域具有潜在的应用。

### 附图说明

[0012] 图1为实施例1的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 标准卡片和 $\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 的XRD图。

[0013] 图2为实施例1的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 的透射电镜(TEM)图。

[0014] 图3为实施例1的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 的红外光谱图。

[0015] 图4为实施例1的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 的TG图。

[0016] 图5为实施例1中改变咖啡因浓度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 对咖啡因的吸附性能研究图。

[0017] 图6为实施例1中改变PH值的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 对咖啡因的吸附性能研究图。

[0018] 图7为实施例1中改变吸附剂的量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 对咖啡因的吸附性能研究图。

### 具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施实例进一步阐述本发明。

[0020] 羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的制备方法如下:①将5.4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、60ml乙二醇置于100ml烧杯中,超声搅拌30min,至形成透明溶液,再加入3.28醋酸钠,超声混合30min,待完全溶解后,转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢釜中,200℃下加热10h,冷却后,通过磁分离收集沉淀物,在超声下用水和乙醇洗涤,真空干燥60℃,12h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子。

[0021] ②将0.2g $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子和0.1g柠檬酸三钠置于100 ml 三颈瓶中,加水溶解,80℃下机械搅拌5h,得到羧基化 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子。

[0022] 实施例1

[0023] 将均苯三甲酸溶解于水中,在室温下超声溶解制成浓度为3.125g/L的均苯三甲酸的水溶液,再加入羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子,以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为10g /L,分散均匀后放入高压反应釜中,加热至135℃,反应72h,然后降至室温,磁分离、洗涤后,干燥处理即可得到目标产物。

[0024] (1) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 的结构表征

[0025] 采用D8 Advance X-射线衍射仪(XRD),对制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 杂化粒子进行表征。对样品进行物相及晶型分析。样品测试条件:电压 35 kV,电流 20 mA,2 $\theta$ 扫描范围为3°~90°。并与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 标准卡片和UiO-66的标准峰值进行对照,如图1。

[0026] 用JEM-2100型透射电镜(TEM)对磁性纳米粒子的形貌及粒径进行了表征,加速电压为200 kV,如图2。

[0027] 红外光谱分析采用Nicolet 5700型红外光谱仪,样品的结构及骨架振动采用KBr支撑片,在400 ~ 4000 $\text{cm}^{-1}$ 范围内记录样品的骨架振动红外吸收峰,如图3。

[0028] 用Diamond TG/DTA综合热分析仪测定,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标样。温度范围:20℃~700℃,升温速度:10 K/min,气流速率:200 mL/min,氮气保护,如图4。

[0029] (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 对咖啡因的吸附性能研究。

[0030] 对咖啡因进行紫外-可见分光光度计测试,其最大紫外吸收波长在273nm,通过分

别改变咖啡因浓度,PH值,吸附剂的量等变量对吸附性能进行研究,见图5、图6和图7。

[0031] 对咖啡因的吸附性:pH为8时, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MIL-100 (Fe)}$ 对咖啡因的单位吸附量最大;随着吸附剂量的增加,其单位吸附量随之减小;随着咖啡因初始浓度的增加,复合磁粒子在浓度为14 mg/L时对咖啡因的吸附量有最大值。

[0032] 实施例2

[0033] 将均苯三甲酸溶解于水中,在室温下超声溶解制成浓度为6.25g/L的均苯三甲酸的水溶液,以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为15g/L,分散均匀后放入高压反应釜中,加热至165℃,反应12h,然后降至室温,磁分离、洗涤后,干燥处理即可得到目标产物。

[0034] 实施例3

[0035] 将均苯三甲酸溶解于水中,在室温下超声溶解制成浓度为9.375g/L的均苯三甲酸的水溶液,以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为12g/L,分散均匀后放入高压反应釜中,加热至150℃,反应36h,然后降至室温,磁分离、洗涤后,干燥处理即可得到目标产物。

[0036] 实施例4

[0037] 将均苯三甲酸溶解于水中,在室温下超声溶解制成浓度为12.5 g/L的均苯三甲酸的水溶液,以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为13g/L,分散均匀后放入高压反应釜中,加热至145℃,反应24h,然后降至室温,磁分离、洗涤后,干燥处理即可得到目标产物。

[0038] 实施例5

[0039] 将均苯三甲酸溶解于水中,在室温下超声溶解制成浓度为18.75g/L的均苯三甲酸的水溶液,以均苯三甲酸水溶液的体积为基准,羧基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子的加入量为14g /L,分散均匀后放入高压反应釜中,加热至155℃,反应48h,然后降至室温,磁分离、洗涤后,干燥处理即可得到目标产物。

[0040] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征以及本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

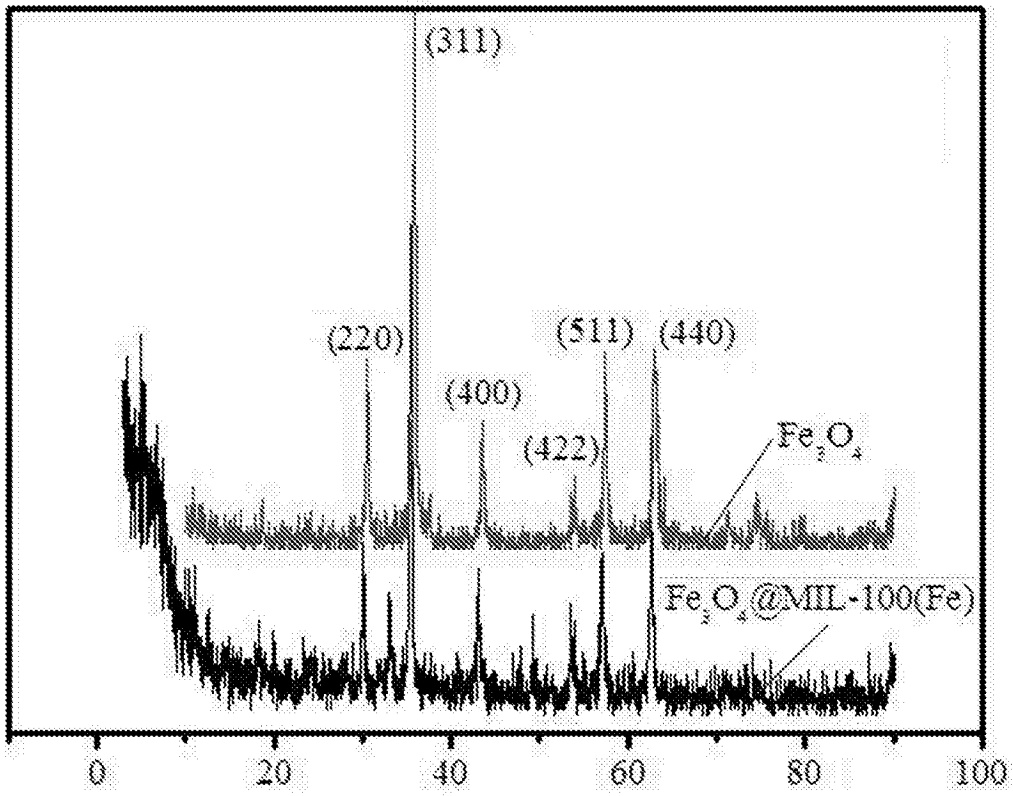


图1

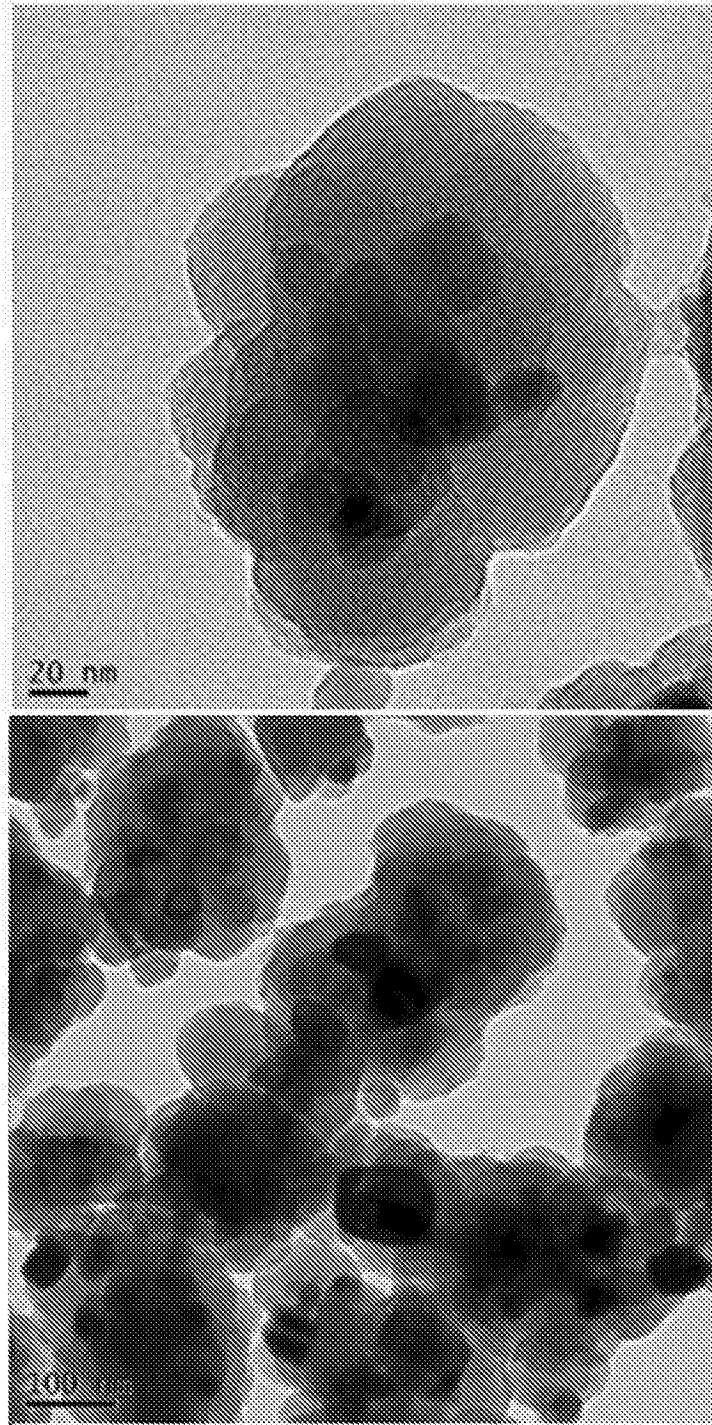


图2

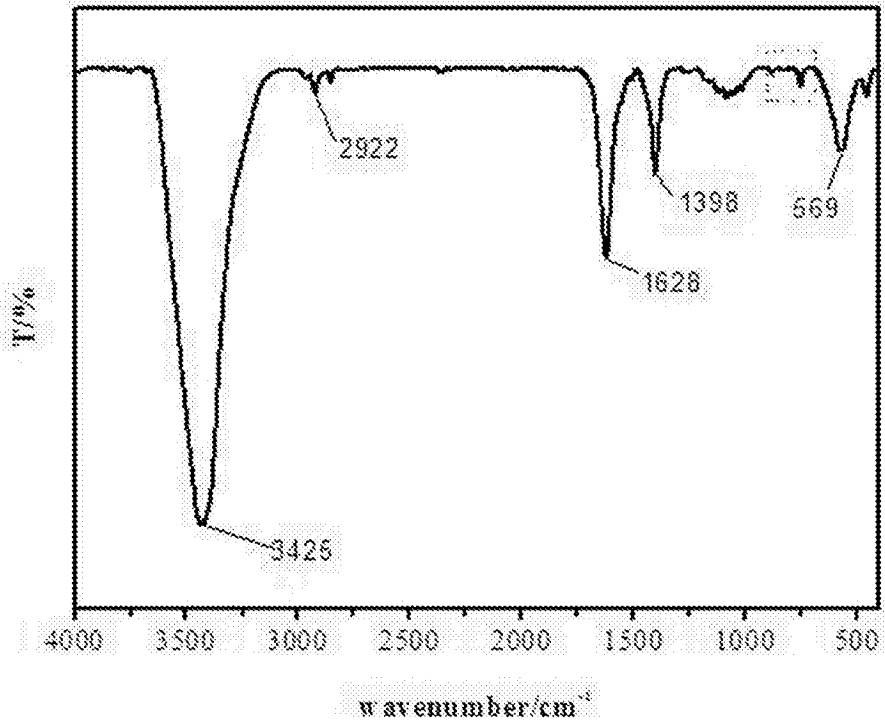


图3

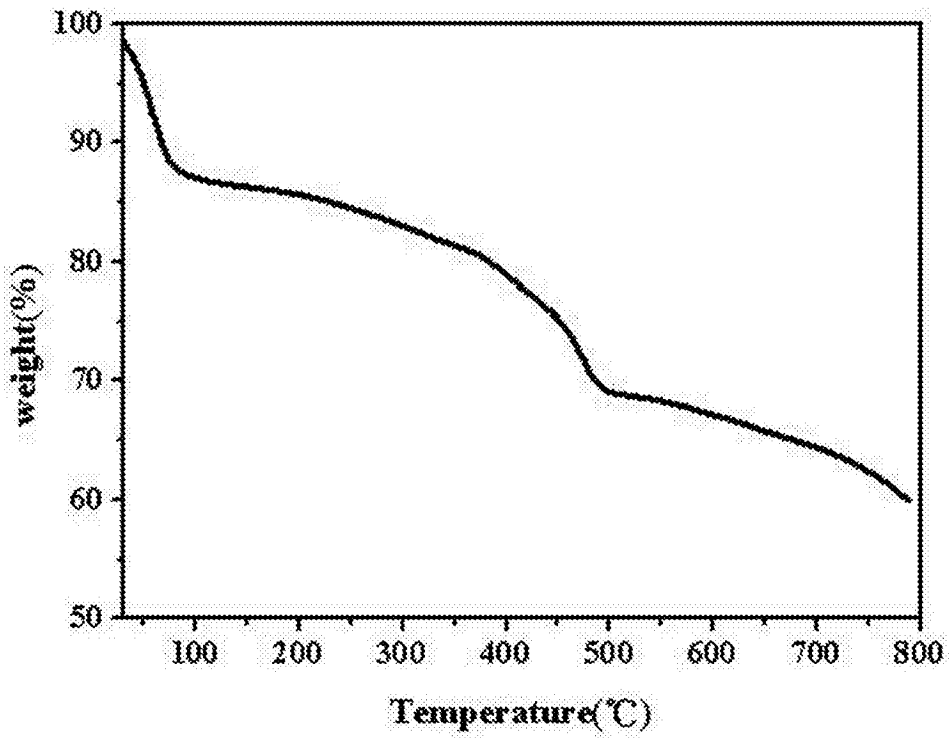


图4



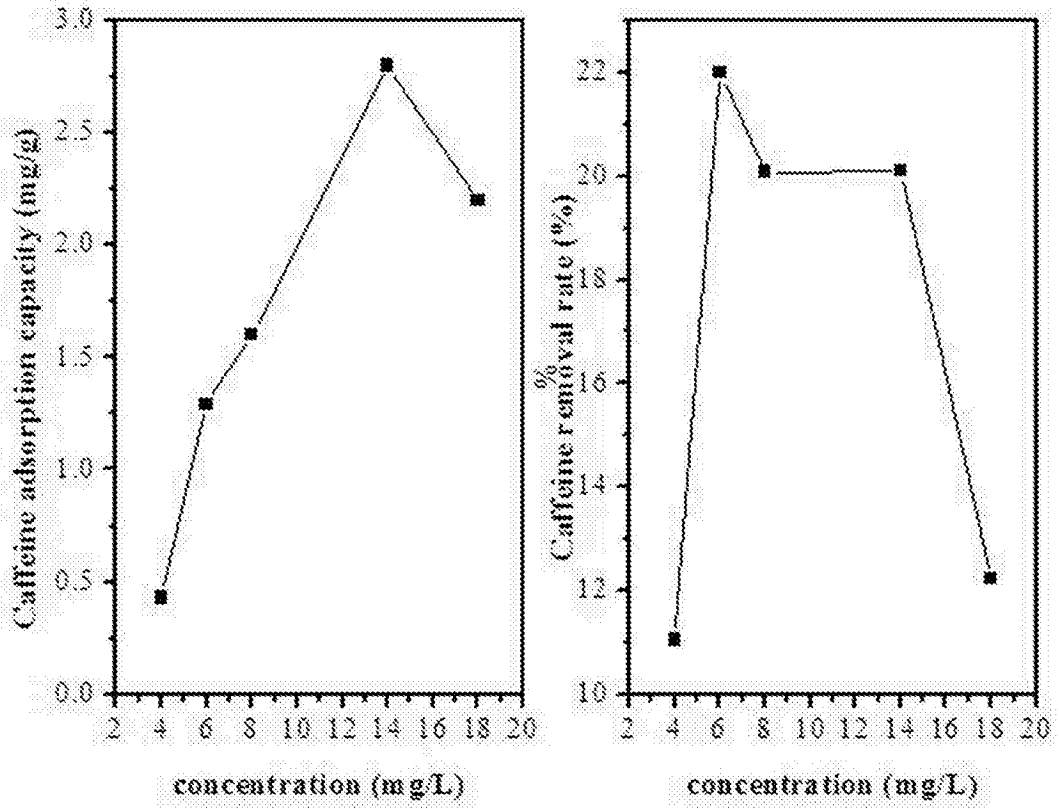


图5

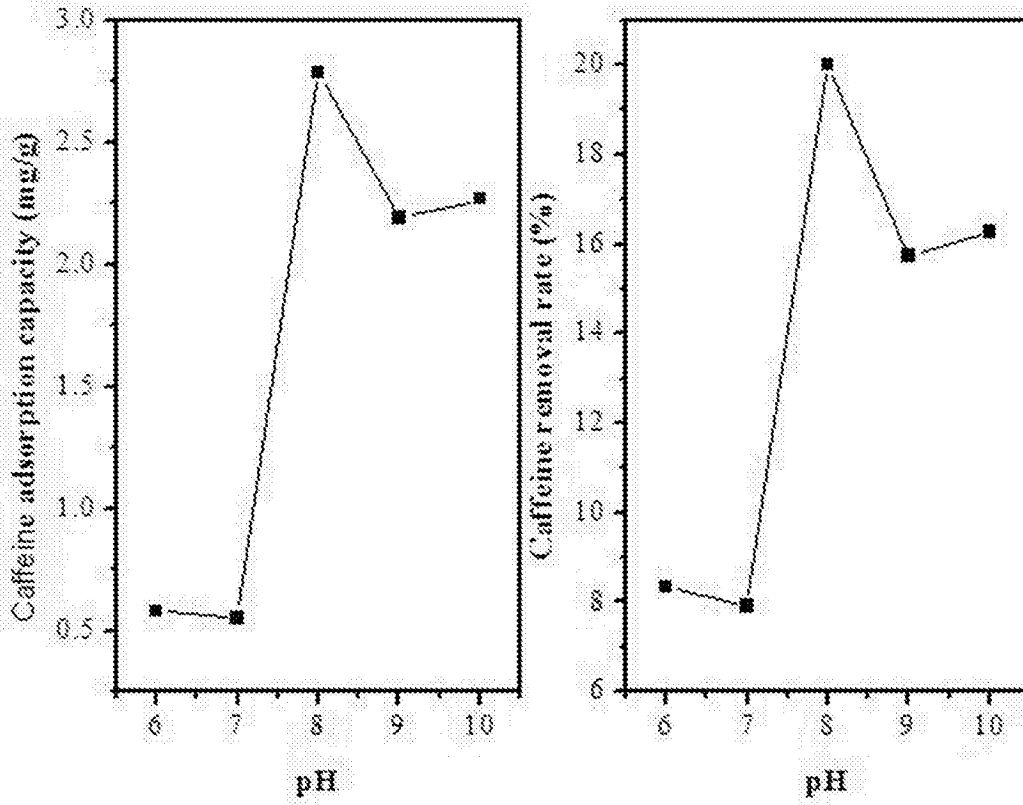


图6

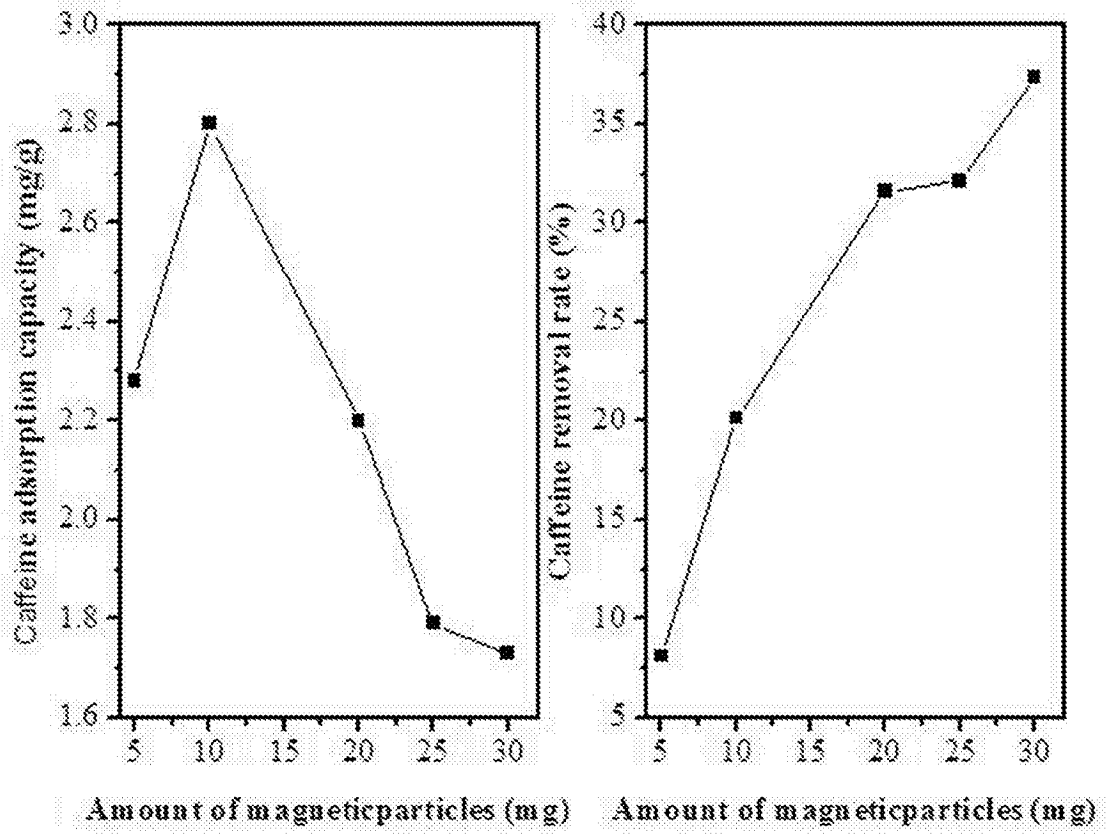


图7