

基于磁性 Fe-MOF 掺杂纳米银环保复合 防污剂的制备及其性能

常雪婷, 李金阳, 陈晓秋, 王东胜, 蒋颖畅, 孙士斌

(上海海事大学, 上海 200135)

摘要: **目的** 研发新型环保防污涂料, 在保证海洋防污效果的基础上, 尽量减少海洋防污剂的使用量和避免因表面涂层脱落而带来的重金属污染等问题。**方法** 成功制备了 2 种基于金属有机框架材料 (MOF) 掺杂纳米银的复合防污剂 [Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C)、Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag]。采用水热法制备的 Fe-MOF 呈正八面体形态, 尺寸均匀, 约为 2~3 μm。经过 700 °C 真空退火处理后整体尺寸缩小, 达到纳米级别, 约为 100~200 nm, 通过分析 X 射线衍射图谱证明无磁 MOF 经过退火后转变为强磁性的 Fe₃O₄。另外, 采用共沉淀法和水热法合成的 Fe₃O₄@Fe-MOF 也呈正八面体结构, 尺寸差别较大, 较大的颗粒长度为 5~6 μm, 较小的颗粒粒径仅为 400 nm 左右。后续通过聚多巴胺和还原法成功在 2 种颗粒表面组装纳米 Ag 颗粒, 质量分数约为 0.66%。**结果** 抑菌圈结果显示, Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 对 *Bacillus subtilis* 的生长仅有轻微抑制作用; 而 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 表现出显著的杀菌效果, 抑菌区直径约为 1.5 cm。进一步使用荧光染色法考察 5%、20% (质量分数) 的 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 杂化制得的涂料的防污性能, 发现磁处理后样品的细菌附着情况明显优于未处理样品的细菌附着情况, 尤其是 20% 的 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 复合涂料磁处理后浸泡 7 d 表面未有活菌附着。**结论** 利用磁性填料的特性使防污剂富集在涂层上表面, 降低防污剂的使用量, 并减轻防污涂料产生的微塑料污染问题。

关键词: 磁性; Fe-MOF; 纳米银; 微生物; 防污涂层

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)06-0048-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.005

Preparation and Properties of an Environmental Friendly Composite Antifouling Agent Based on Magnetic Fe-MOF Doped Nano-silver

CHANG Xue-ting, LI Jin-yang, CHEN Xiao-qi, WANG Dong-sheng, JIANG Ying-chang, SUN Shi-bin

收稿日期: 2022-05-10; 修订日期: 2022-06-08

Received: 2022-05-10; Revised: 2022-06-08

基金项目: 上海市科委技术标准项目 (21DZ2205700); 上海市教委“曙光”计划 (19SG46); 科技部国际合作交流项目 (CU03-29); 上海深海材料工程技术中心资助项目 (19DZ2253100)

Fund: Technical Standard Project of Shanghai Science and Technology Commission (21DZ2205700); "Dawn" Plan of Shanghai Municipal Education Commission (19SG46); International Cooperation and Exchange Project of the Ministry of Science and Technology (CU03-29); Project of Shanghai Deep Sea Material Engineering Technology Center (19DZ2253100)

作者简介: 常雪婷 (1982—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为极端环境海洋材料失效及防护技术。

Biography: CHANG Xue-ting (1982-), Female, Doctor, Professor, Research focus: marine material failure and protection technology in extreme environments.

通讯作者: 孙士斌 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为极端环境先进功能材料开发及应用。

Corresponding author: SUN Shi-bin (1982-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: development and application of advanced functional materials in extreme environment.

引文格式: 常雪婷, 李金阳, 陈晓秋, 等. 基于磁性 Fe-MOF 掺杂纳米银环保复合防污剂的制备及其性能[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 48-58.

CHANG Xue-ting, LI Jin-yang, CHEN Xiao-qi, et al. Preparation and Properties of an Environmental Friendly Composite Antifouling Agent Based on Magnetic Fe-MOF Doped Nano-silver[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 48-58.

(Shanghai Maritime University, Shanghai 200135, China)

ABSTRACT: The basis of ensuring the marine antifouling effect, minimizing the use of marine antifouling agents, and avoiding the problem of heavy metal pollution caused by the peeling of the surface coating are the key issues to be solved by the research and development of new environmentally friendly antifouling coatings in this paper.

In this paper, a new concept of the marine antifouling agent was proposed. A composite antifouling coating was formed by using a magnetic marine antifouling agent and resin-based coating material. The magnetic treatment method was adopted to make sure that most of the magnetic antifouling agent gathered on the surface of the coating, which effectively avoided the problem that the antifouling agent cannot play a bactericidal role inside the coating.

Two antifouling agents based on magnetic metal-organic framework (MOF) material doped nanosilver composites (Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) and Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag) were successfully prepared in this work. The Fe-MOF particles prepared by the hydrothermal method were octahedrons with uniform size and a side length of 2-3 μm. However, after the 700 °C vacuum annealing treatment, the particles shrank to nano scale, and the side length was about 100-200 nm. The results of the X-ray diffraction pattern showed that the non-magnetic MOF was transformed into strong magnetic Fe₃O₄ after annealing which caused the changes in particle size. In addition, Fe₃O₄@Fe-MOF was synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods. The particles of Fe₃O₄@Fe-MOF were also octahedrons, with some smaller impurities on the particle surface because of uneven heating. The larger particles length was 5-6 μm, and the smaller particles were only about 400 nm. Then nano-Ag particles were successfully assembled on the surface of the two particles through polydopamine and reduction method, with a mass ratio of about 0.66%.

The inhibitory zone method and the fluorescence staining method were both adopted to invest the bacteriostatic ability of the composite materials. The inhibitory zone method results showed that the Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) composite possessed little inhibitory effect on the growth of *Bacillus subtilis*, while the Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag composites exhibited excellent bacteriostatic performance, the bacteriostatic circle diameter was about 1.5 cm. The fluorescence staining method was further used to investigate the content of 5wt.% and 20wt.% Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag in PDMS. It was found that the anti-bacterial adhesion properties of magnetically treated samples were significantly better than that of untreated samples, especially 20wt.% Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag composite coatings. There was no living bacteria attached to the surface of the composite coatings which were soaked in *Bacillus subtilis* culture medium for 7 days after magnetic treatment. From above mentioned results, it can come to a conclusion that the magnetic antifouling agent can be enriched on the upper surface of the coating, which can reduce the demand quantity of antifouling agent, and so that reduces the micro plastic pollution caused by antifouling coating, which may bring a bright application prospect in marine antifouling aspects in polar sea areas.

KEY WORDS: magnetism; Fe-MOF; nanosilver; microorganism; antifouling coating

伴随着全球科技与工业的迅猛发展, 日渐严重的环境问题已不容忽视, “绿色航运经济”开始进入人们视野, 开发北极航道有着巨大经济战略价值的同时也对极地环境形成了严峻的挑战^[1-3]。长期处于海洋环境中的船舶表面势必会经历海洋生物污损附着的情况, 污损生物包括各种植物、动物和微生物^[4]。大量生物的附着会导致航行阻力增加、钢铁腐蚀加速、燃油消耗增大、堵塞管道, 甚至引发外来生物入侵等危害^[5-6]。近年来, 人们一直尝试用多种方法解决生物附着的问题, 其中采用防污涂层是防止或杀灭生物附着最直接的方法。防污涂层通过化学机制将有毒物质排放到污染表面, 从而消除附着或潜在的污染生物体^[7-9]。最新研究表明, 目前已批准的防污杀菌剂仍对海洋环境产生不同程度的风险, 如氧化亚铜、异噻唑啉酮类 (DCOIT)、敌草隆等灭杀剂^[10]。对于自然

环境脆弱的极地区域, 传统防污涂料中释放的微塑料以及重金属等物质会严重影响极地的生态环境。在《南极条约》中“防止海洋污染”的附件更是明确规定了在南极活动应避免对水质、水环境、冰环境或海洋环境的重大改变^[11-13]。因此, 对于开发适用于极地水域具有绿色、高效的新型防污涂料仍然存在挑战。

纳米材料的发展为防污领域提供了另一种解决方案。由于纳米材料独特的优势能提升纳米复合涂层的物理、化学和力学性能, 获得了众多研究者的关注^[14-16]。研究证明, Ag 具备优异的环境友好的广谱抗菌性, 同时纳米银粒子 (AgNPs) 由于表面效应使其杀菌能力提升至微米 Ag 粒子的 200 倍以上^[17-19]。Pounraj 等^[20]报道了一种以 AgNPs 掺杂氧化石墨烯纳米片 (GOs) - 壳聚糖纳米颗粒作为防污剂的纳米杂化膜, 引入 AgNPs 以增强复合材料在涂层中的相容性

和分散性,同时抑制细菌的生长,使纳米杂化膜具有卓越的疏水性、耐久性和抗菌性。Deng 等^[21]报道了用单宁酸(TA)修饰复合Ag粒子并负载二氧化硅得到的复合纳米粒子作为防污剂,该复合材料由于独特的表面结构,易与涂层结合在一起,并通过释放Ag离子达到抗菌和防污的目的。因此,在表面引入AgNPs是一种具有抗菌应用前景的策略。然而,仅使用AgNPs制备强抗菌效果的表面涂层仍然存在缺陷,由于纳米颗粒的易聚集和不可控释放大大降低了其抗菌效果,从而限制了它的应用^[22-24]。

金属-有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由金属离子和有机配体连接的有机缔合物形成的新型晶体多孔材料,可通过合理选择金属离子和有机配体来调控其孔的大小、形状和尺寸,这是与传统多孔材料不同的^[25]。MOFs已被用作宿主基质来捕获目标客体分子,并作为支架来生成新型功能材料^[26-27]。MOFs在治理生物污染、减缓膜污染等相关领域有很多报道。Zheng 等^[28]成功地将Cu-mof-74包覆在聚偏氟乙烯(PVDF)上以增强其抗菌污染能力。由于MOFs具有超高的比表面积和多样的外部结构,不仅容易成功吸附分析物分子,增强分析信号,而且可以作为贵金属颗粒的支架,提供更多具有活性的“位点”,且不会发生团聚^[29-31]。Wang 等^[32]制备的基底(CC-L-MOF@F-Ag)具有良好的导电性,可以很容易地用电沉积的方法装饰花状AgNPs,MOF的引入为纳米Ag的还原增加了许多活性位点。

对于灭杀型防污涂料,大多数人主要关注如何赋予涂料本身更多的毒性,却很少有人关注如何提升防污剂的利用率。近年来,许多研究人员通过原位法或逐层法得到了多种磁性功能化的MOFs复合材料^[33-34]。Wang 等^[35]通过逐层生长MOF和COF成功制备了3种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Ti 、 Zr) $@\text{COFs}$ 复合材料,其间无需额外的功能化步骤,这使得结晶和多孔材料能够有效吸附偶氮染料且具有良好的生物相容性。Ma 等^[36]采用磁性MOF纳米催化剂成功制备了一种高效的SERS基底,利用其本征的类过氧化物酶活性提高了铁基金属有机骨架的催化活性,该系统可用于原位监测类过氧化物酶反应。

目前,已有许多关于磁性功能化MOFs复合材料的相关报道,但是在防污领域仍然缺乏对这种材料的探索。在众多的MOF材料中, Fe-MOF 具有成本低、无毒等特点而成为理想的支架材料,可以避免使用铜、锡等有毒重金属危害极地生物。基于以上的考虑,本文提出了2种基于磁性 Fe-MOF 掺杂纳米Ag复合材料的防污剂[Ag/PDA-Fe-MOF (700°C)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@Ag$],研究了所得功能化复合材料的表面形貌、表面元素映射、物相成分和饱和磁化强度并通过抑菌试验验证了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@Ag$ 优异的抗菌性。PDMS作为一种绿色无氟的环保弹性体基料可以

进一步避免使用传统自抛光和缓释涂料释放微塑料造成极地水域污染的问题,故本文采用PDMS基体与防污剂杂化结合制成防污涂料。通过浸泡试验结合荧光染色法研究了所制涂料的抗菌效果,结果显示,磁处理后的涂料大大提升了防污剂的利用率,减少其用量。可以预期,磁性MOFs材料与AgNPs的偶联作用能够生成防污效果理想的抗菌剂,为今后应用于极地防污领域的候选材料提供新的研究思路和方法。

1 试验

1.1 Ag/PDA-Fe-MOF (700°C)的制备

采用溶剂热法制备 Fe-MOF 。首先,将2.23 g六水氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于60 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并在磁力搅拌下使 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解形成均匀的淡黄色溶液。再称取0.913 g对苯二甲酸(H_2BDC)加入上述溶液中,机械搅拌1 h获得均一溶液,将该溶液置于水热釜中并在烘箱中以 150°C 保温12 h,最后制备得到红棕色悬浊液。用DMF清洗4次、乙醇清洗2次,以除去未反应的物质,洗净后真空干燥6 h,最后得到红褐色固体粉末即 Fe-MOF 。将得到的粉末置于管式炉内进行退火处理(在 N_2 气氛中加热至 700°C),得到黑色固体粉末,命名为 $\text{Fe-MOF}(700^\circ\text{C})$ 。

为了合成分散良好的复合材料,首先称取240 mg的 Fe-MOF 和240 mg的盐酸多巴胺(DA-HCl)并分别加入到120 mL的 Tris-HCl 缓冲溶液(10 mmol/L, $\text{pH}=8.5$)中,将所得混合物在室温下搅拌24 h,以磁分离的方式取出产物并洗涤数次,洗净后真空干燥12 h,得到 Fe-MOF/PDA 复合材料。在100 mL去离子水中加入0.16 g硝酸银(AgNO_3),再将0.4 g Fe-MOF/PDA 加入上述溶液中并置于超声下20 min,随后加入4 mL氢氧化钠溶液(0.1 mol/L),将反应物加热至 85°C 保持30 min。磁收集黑色固体,纯水洗净后在真空烘箱中干燥10 h,得到最终产物 $\text{Ag/PDA-Fe-MOF}(700^\circ\text{C})$ 。

1.2 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@Ag$

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 粒子。首先将0.992 5 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.19 g四水氯化亚铁($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)加入30 mL去离子水中,并于 60°C 下搅拌30 min。向溶液中缓慢滴加0.02 mmol/L的氢氧化钠溶液,出现黑色沉淀后继续滴加至溶液 pH 为11。最后加入0.25 g柠檬三酸钠,搅拌升温至 80°C 保持1 h后冷却至室温,沉淀完全后在磁铁作用下倾去上清液。生成的黑色固体沉淀用少量纯水和无水乙醇反复洗涤多次,以去除粒子表面未反应的物质,经真空干燥后得到磁性四氧化三铁粒子。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ 的合成。将一定量的 Fe_3O_4 、

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸加入 DMF 中, 具体操作同 1.1 节。

将 0.5 mmol/L AgNO_3 溶解在含有 2 mL 去离子水的 20 mL 乙醇中, 形成 AgNO_3 溶液。然后将 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}$ 分散在 AgNO_3 溶液中并加入适量聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 剧烈搅拌 60 min 后分离产物并用乙醇清洗数次, 最后在 50 °C 下真空干燥, 得到最终产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}@ \text{Ag}$ 。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}@ \text{Ag-PDMS}$ 涂料的研制

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}@ \text{Ag-PDMS}$ 防污涂层采用涂布法, 以马口铁 (10 mm×10 mm) 为基底制备。首先在烧杯中将 20 mL PDMS 和固化剂 (质量比 10 : 1) 的混合物以磁力搅拌 20 min, 然后将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}$ 按一定比例添加到上述混合物中并机械搅拌至均匀分散, 后超声分散以去除其中气泡, 待气泡完全消散后将不同防污填料含量的涂料分别涂覆在马口铁基体上。涂料未干时, 将基体完全固定于桌面, 并在距离涂层表面 3~5 mm 上方用磁铁进行磁处理, 以激发涂料内的磁性填料。将磁处理和未处理的样品同时置于烘箱中以 60 °C 干燥 12 h, 分别记为 00 (空白样品)、05 (填料质量分数为 5% 且未经磁处理)、020 (填料质量分数为 20% 且未经磁处理)、15 (填料质量分数为 5% 且经过磁处理)、120 (填料质量分数为 20% 且经过磁处理)。

1.4 物理性质表征

X 射线衍射 (XRD) 测量是在具有 Cu $K\alpha$ 辐射的 X'Pert Pro X 射线衍射仪上进行的。使用 JSM 7500F 扫描电子显微镜 (SEM) 在 20 kV 电压下观测所得复合材料的微观形貌, 同时用能量色散光谱仪 (EDS) 对物质的化学成分和元素分布进行分析。7304 型振动样品磁强计 (VSM, 美国 Lake Shore 公司) 对磁性材料的磁性强度进行测量。采用 Netzsch 449 F3 同步热分析仪进行热重分析 (TGA), 在氮气气氛中, 以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 1 000 °C。

1.5 抗菌性能表征

1.5.1 细菌培养

选择枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*) 的细菌培养菌株作为指标来评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe-MOF}@ \text{Ag-PDMS}$ 杂化涂层的抗菌性能, 细菌在 Luria Bertani (LB) 培养基中以 100 r/min 的摇动速度在 37 °C 下培养所需时间。

1.5.2 抑菌圈法

按标准比例配制固体 LB 培养基和液体培养基并采用湿热法灭菌 (121 °C, 20 min)。无菌操作下将

细菌悬浮液稀释至每毫升 10^7 个菌落, 移液枪取 10 μL 菌液注入培养基平板中, 然后用三角形涂布棒均匀地涂布。本文采用打孔法进行抑菌圈试验, 在平板选择一块或多块区域进行打孔, 后取出此孔洞部分的固体培养基, 再将等量抑菌液滴入孔中, 最后在 37 °C 的细菌培养箱中培养 24 h。此试验通过测量孔洞周围有无生长细菌的透明区域来确定其抑菌效果。

1.5.3 荧光染色法

将制作好的样品完全浸入盛有 40 mL 细菌悬浮液 (10^7 CFU/mL) 的锥形瓶中, 在 37 °C 培养箱中培养 1、4、7 d 后, 取出样品。用 PBS 缓冲液冲洗样品表面以去除表面的杂质, 随后以吖啶橙染色剂置于黑暗环境中染色并放置 5 min。细胞膜完整的细菌 (如活的) 被染上荧光绿, 而细胞膜受损的细菌 (如死的) 无染色反应。染色完成后, 在 NIKON/Ti-E 倒置荧光显微镜上捕获细菌的荧光显微图像。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观形貌和物相分析

2.1.1 Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 的表征和分析

采用水热法制备了 Fe-MOF, 利用扫描电子显微镜对制备 Fe-MOF 的形貌和尺寸进行了表征, 与之前的一些报道一致^[37-38]。如图 1a 所示, 粒子呈正八面体的形态, 平均尺寸在微米级别且生长大小均匀, 约为 2~3 μm 。经过 700 °C 真空退火处理后的 Fe-MOF 命名为 Fe-MOF (700 °C), 如图 1b 所示, 相较于图 1a, 颗粒尺寸整体呈现减小的变化, Fe-MOF 粒子在高温条件下转变为纳米级别的晶体粒子, 其间大多数粒子继续呈现正八面体形状, 同时也生成了另一种三角形的片状结构, 且所有粒子均为光滑表面, 无其他杂质。这是由于其原本的金属与碳的骨架结构在真空高温中被破坏和挥发, 因此出现了尺寸缩小的现象。

随后将其放入含 DA 的 Tris-HCl 缓冲液中, 在连续的机械搅拌作用下, 由于多巴胺分子中含有的邻苯二酚与氧气作用优先在粒子表面聚合为聚多巴胺^[39]。聚集在 Fe-MOF 粒子表面的聚多巴胺中大量的氨基能够将溶液中的 Ag 离子吸附到其表面而且酚羟基能将 Ag 离子还原成 AgNPs, 最终产物的微观形貌如图 1c 所示。由于聚多巴胺的生成, 每个粒子表面包覆了 PDA, 故粒子表面相比图 1b 中的粗糙, 此外还有沉积在 PDA-Fe-MOF (700 °C) 表面的 Ag 纳米颗粒。与原始的 Fe-MOF (700 °C) 结构相比, 其结构得以保留。同时从图 1d 的元素映射图中可以看出, Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 表面有 Ag 产生, 即证明了 AgNPs 的成功合成, 纳米 Ag 球分布在包覆着 PDA 的 Fe-MOF (700 °C) 粒子之间。

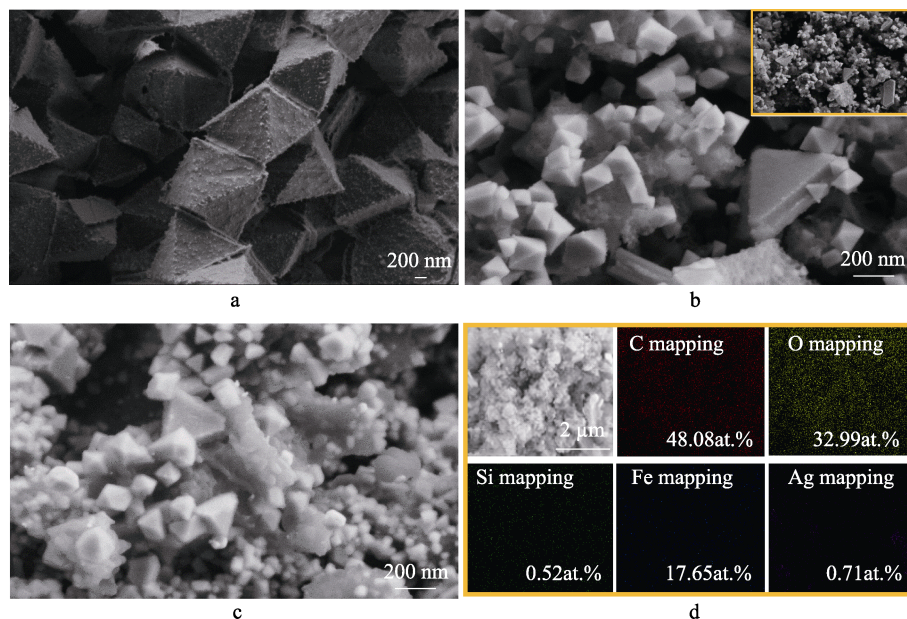


图1 Fe-MOF (a)、Fe-MOF (700 °C) (b)、Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) (c) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像; Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 各元素的能量色散光谱 (EDS) 图像及各元素分布图 (d)

Fig.1 The scanning electron microscope (SEM) images of Fe-MOF (a), Fe-MOF (700 °C) (b), Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) (c); the energy dispersive spectroscopy (EDS) image and distribution of each element of Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) (d)

为了确定 Fe-MOF (700 °C) 的具体成分, 单独测量 Fe-MOF 的热重分析曲线, 研究 Fe-MOF 从室温到 1 000 °C 的热转变过程, 整个升温过程在氮气的保护下进行。热重表征结果如图 2a 所示, Fe-MOF 的失重过程主要表现为 3 个步骤: 第 1 步 (4.9%) 发生在室温至 182 °C 之间, 对应于 Fe-MOF 中的晶格水、配位水分子被去除; 第 2 步 (30.3%) 发生在 380 °C 以下, 可归因于 DMF 溶剂达到沸点; 第 3 步发生在温度上升到大约 435 °C 时, 物质质量再次迅速下降, 在加热过程中总质量损失 60%, 表明聚合物已分解, 且在 700 °C 左右持平, 此时 Fe-MOF 完全分解且残留的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 受热分解成 HCl、 H_2O 和其他物质。

当温度继续升高时, 并没有继续发生吸放热变化, 说明在 700 °C 已完成彻底的变化, 而后升温至 1 000 °C 仍然保持稳定。经过退火后, Fe-MOF 由红棕色转变为黑色固体粉末, 且该黑色粉末能被磁铁所吸引。因此, 根据前文中的微观形态初步判断 Fe-MOF 经退火处理后转变为铁的氧化物。

进一步对退火前后的 2 种物质的 X 射线衍射图进行分析, 以判断经过退火后 Fe-MOF 是否成功转变为 Fe_3O_4 。图 2b 为 Fe-MOF、Fe-MOF (700 °C) 的 XRD 谱图。图 2b 中, Fe-MOF 的 XRD 谱图与文献[35]中的一致。Fe-MOF (700 °C) 的 XRD 谱图与标准卡片进行比对发现, 其与 Fe 和 Fe_3O_4 的衍射峰均一

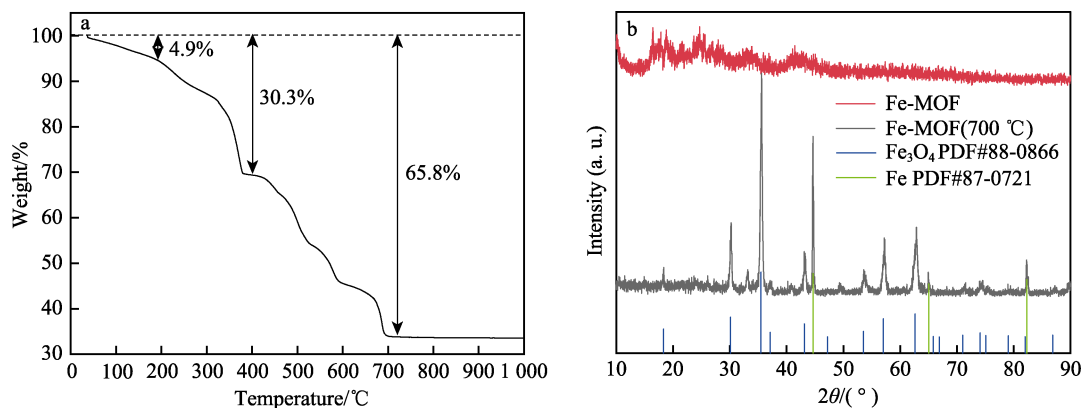


图2 Fe-MOF 热重分析测试图 (a); Fe-MOF、Fe-MOF (700 °C) 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图 (b)

Fig.2 Thermogravimetric analysis test image of Fe-MOF (a); X-ray diffraction (XRD) image of Fe-MOF and Fe-MOF (700 °C) (b)

致。图 2b 中, Fe-MOF (700 °C) 在 18.1° (111)、30.0° (220)、35.4° (311)、43.0° (400)、53.4° (422)、57.0° (511) 和 62.5° (440) 处的衍射峰符合标准卡的立方相 Fe₃O₄ 的标准 XRD 数据, 同时 Fe-MOF (700 °C) 在 44.67° (110)、65° (200)、82.34° (211) 处的衍射峰也符合单质铁的标准 XRD 数据。Fe 的产生是真空退火过程中碳骨架的高度还原性所致。相关报道中有关于其机理研究, 磁性金属原子倾向于高自旋排列, Fe-MOF 的亚稳态铁磁结构的能量比最稳定的反铁磁态的能量仅高 0.01 eV, 这表明该 MOF 材料非常容易从反铁磁态向铁磁态转化, 说明在经过 700 °C 的真空退火后 Fe-MOF 转变为 Fe 和 Fe₃O₄ 的混合物。这与前文中热重后产物的判断一致, 也证实了经过退火后 Fe-MOF 粒子转变为 Fe₃O₄ 粒子是粒子尺寸变小的主要原因。

2.1.2 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 的表征和分析

采用共沉淀法和水热法合成 Fe₃O₄@Fe-MOF, 其中制备 Fe-MOF 的方法为典型的溶剂热法。利用此方法将铁离子和有机连接体在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中反应, 自组装形成红棕色正八面体状晶体, 此晶体具有多孔结构, 已有多篇相关文献对其进行测试证明^[40-43]。图 3a 为磁性复合材料的扫描电子显微图像, 可见 Fe 合标准卡的立方相 Fe₃O₄ 的标准 XRD 数据, 说明 Fe₃O₄ 的成功合成。除此之外, Fe₃O₄@Fe-MOF 的衍射图在 9.06°、10.18°、18.22° 和 20.38° 处均出现衍射峰, 与文献[35]记载的一致,

这表明 Fe-MOF 的成功合成, 同时由于 Fe-MOF 的存在导致 Fe₃O₄ 衍射峰的强度被弱化。为了验证 Fe₃O₄@Fe-MOF 是否具有磁性, 进一步对 2 种材料的磁性能进行研究。MOF 的正八面体结构, 其长度为 3~4 μm, 颗粒表面存在一些杂质, 其中混杂着由于受热不均未长成的较小粒子。图 3b 为经过纳米 Ag 负载后的图像, 观察到在正八面体粒子表面出现了尺寸大小为 20 nm 左右的颗粒, 这是由于制备的 Fe-MOF 具有高孔隙率的结构和多个结合位点, 使得被还原的纳米 Ag 在其表面形成均匀的负载。通过图 3c 可以看出, 正八面体 Fe₃O₄@Fe-MOF 复合材料中 C、O、Fe、Ag 在材料表面的分布情况, 表面有 Ag 的生成, 证明 SEM 图像中的纳米级粒子为成功合成了的 AgNPs, 且其原子数分数为 0.66%。

为了证实 Fe₃O₄@Fe-MOF 磁功能化复合材料的成功制备以及其存在形式, 通过 XRD 研究分析 Fe₃O₄@Fe-MOF 复合材料的成分。图 4 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@Fe-MOF 的 XRD 谱图。本试验制备的 Fe₃O₄ 在 30.12° (220)、35.4° (311)、43.0° (400)、53.4° (422)、57.0° (511) 和 62.5° (440) 处的衍射峰符合标准卡的立方相 Fe₃O₄ 的标准 XRD 数据, 说明 Fe₃O₄ 的成功合成。除此之外, Fe₃O₄@Fe-MOF 的衍射图在 9.06°、10.18°、18.22° 和 20.38° 处均出现衍射峰, 与文献[35]记载的一致, 这表明 Fe-MOF 的成功合成, 同时由于 Fe-MOF 的存在导致 Fe₃O₄ 衍射峰的强度被弱化。为了验证 Fe₃O₄@Fe-MOF 是否具有磁性, 进一步对 2 种材料的磁性能进行研究。

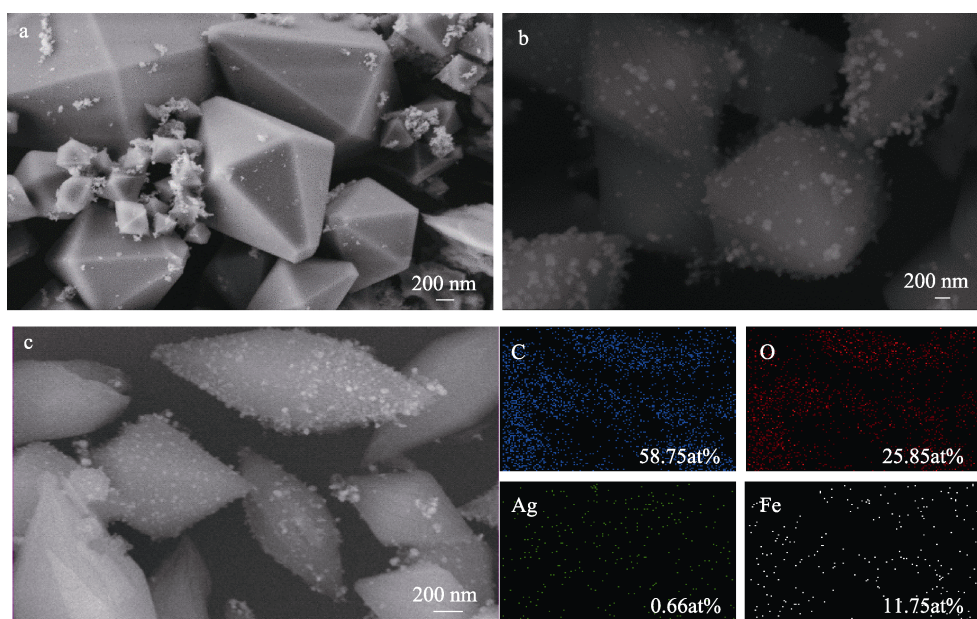


图 3 Fe₃O₄@Fe-MOF (a)、Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag (b) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像; Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 所选区域的能量色散图谱 (EDS) 图像和各元素分布图及对应的含量 (c)

Fig.3 (a), (b) are the scanning electron microscope (SEM) images of Fe₃O₄@Fe-MOF and Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag, respectively, (c) is the energy of the selected area of Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag dispersion spectroscopy (EDS) image and element distribution map and corresponding content

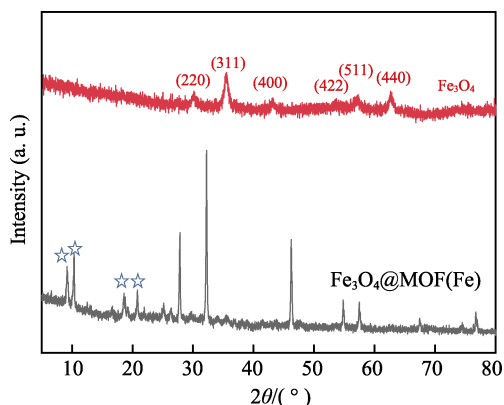


图 4 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图

Fig.4 X-ray diffraction (XRD) images of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$

2.2 复合材料的饱和磁化强度

本试验采用 VSM 来表征样品的磁性特征。图 5 显示了 Fe_3O_4 的饱和磁化强度 (M_s) 约为 74.325 emu/g 。经 Fe-MOF 杂化后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ 的饱和磁化强度约为 65.607 emu/g 。不难看出复合材料的饱和磁化强度有所下降,这是由于受到了 Fe-MOF 无磁性物质的影响,但复合材料的磁性在被弱化后仍具有很高的磁饱和强度。图 5 中的插图为验证复合材料的磁响应照片,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ 磁性复合材料均匀分散在试样瓶中,并在瓶身一侧放置磁铁,可见在磁场的作用下分散在溶液中的磁性粒子 5 s 内均被聚集在磁铁周围,说明该材料具有较强的磁性,并在磁场下响应迅速。

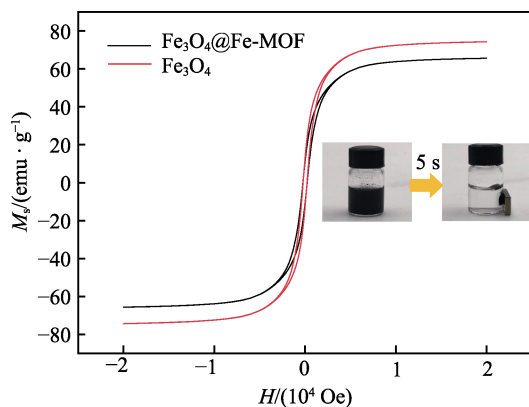


图5 室温下 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ 的磁滞回线图 (VSM)

Fig.5 Hysteresis loop diagrams (VSM) of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$ at room temperature

2.3 2 种磁性复合材料及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@\text{Ag-PDMS}$ 复合涂料的抑菌性能

2.3.1 Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C)、Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 磁性复合材料的抑菌试验

抑菌圈试验可以快速、有效地定义磁性复合材料

对细菌生长是否有抑制作用。图 6 为在接种过枯草芽孢杆菌的琼脂平板中添加 1 mL 10 mg/mL Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 和 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 的抑菌照片。细菌在培养箱中经过 24 h 的生长, Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C) 对 *Bacillus subtilis* 的生长仅有轻微的抑制作用。相比之下, Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 表现出显著的杀菌效果, 抑菌区直径约为 1.5 cm。Fe₃O₄ 作为一种无毒的有磁性无机物, 未有相关文献证明其具有杀菌效果。Fe₃O₄ 作为磁性载体与 Fe-MOF 杂化结合后用以负载 AgNPs, 且抑菌的有效物质是 AgNPs。比较 2 种同样具有磁性的复合材料, 发现 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 的抑菌能力更优异。为了更好地呈现复合材料的抗细菌附着能力, 后续采用 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 与涂料结合并进行细菌浸泡试验。

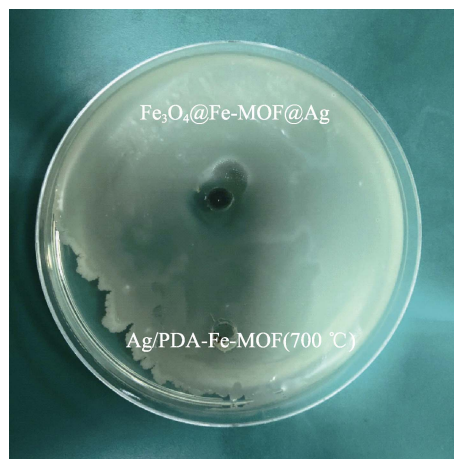


图6 Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C)、
Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 的抑菌圈试验

Fig.6 Inhibition zone test of Ag/PDA-Fe-MOF (700 °C), Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag

2.3.2 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS 复合涂料的抑菌性能

图 7 为 5 组样品 (标号为 00、05、15、020、120) 分别在 *Bacillus subtilis* 菌液中浸泡不同天数后活的 *Bacillus subtilis* 细胞荧光染色图像。由图 7a 可知, 对于未经处理的纯 PDMS 样品, 在浸泡 1 d 后, 可观察到样品表面存在大量的活细胞, 杆状细菌连成一片, 且大多数细菌正处于快速生长期, 细菌铺满整个表面; 浸泡第 4 d, 样品表面的细菌数量较多, 与浸泡 1 d 后的表面附着情况几乎无差别; 培养基中的营养物质会随着时间的延长而被消耗殆尽, 一部分细菌达到生命周期的衰退期, 浸泡第 7 d, 样品表面的活菌数量大幅度减少。以本组试验作为标准, 来比较其他 4 组样品的抗菌性。

图 7b 为 05 样品的荧光染色图像, 样品于菌液中浸泡 1 d 后, 表面有较多连成片的细菌黏附, 浸泡第 4 d 附着细菌数量减少, 浸泡 7 d 后活细菌数量进一步减少。相比于空白样品, 本组样品表面活菌的附着

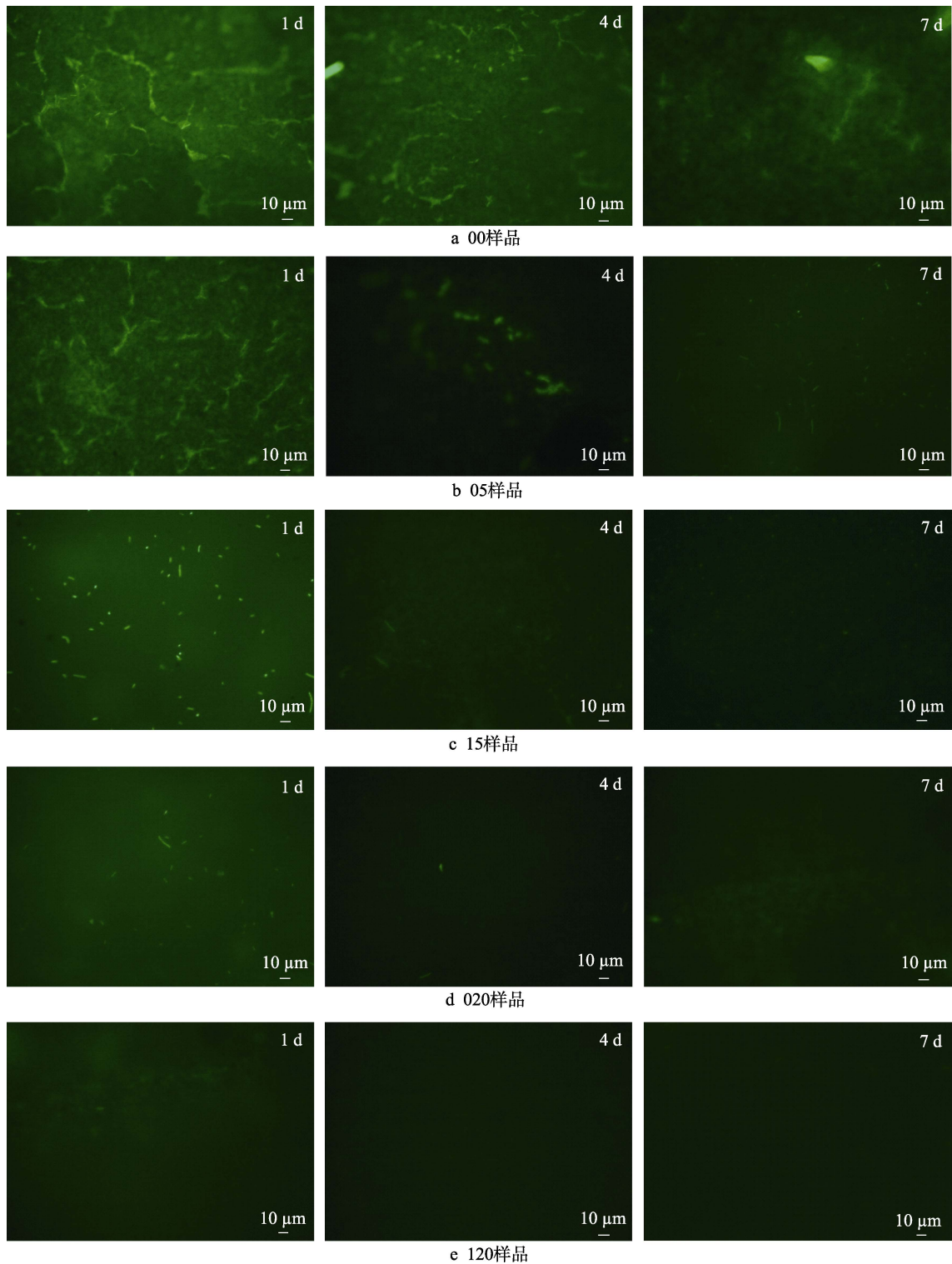


图 7 5 组样品各浸泡于枯草芽孢杆菌液中 1、4、7 d 后的倒置荧光显微图像
Fig.7 (a), (b), (c), (d), (e) are five groups of samples (labeled as 00, 05, 15, 020, 120) immersed in *Bacillus subtilis* solution for 1, 4 and 7 days later inverted fluorescence microscopy images

数量有所减少, 说明在添加了 5%的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@\text{Ag}$ 后, 涂层的防污性能得到小幅提升, 这得益于 AgNPs 的抑菌作用, AgNPs 与细菌直接接触并冲破细菌细胞膜导致细菌死亡, 但由于其添加量较少且大量的 AgNPs 滞留于涂层内部导致其无法发挥作用。而同等 5%添加量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@\text{Ag}$ 经过

磁处理后样品细菌附着情况如图 7c 所示, 浸泡菌液中 1 d 后, 样品表面有单独分散的细菌附着, 细菌附着表面情况较前 2 组样品分散稀疏; 浸泡 4 d 后, 细菌数量明显减少, 这意味着大部分的细菌被杀死; 经过 7 d 的浸泡, 仅有相当少的细菌存在于表面。相较于 05 样品, 15 样品的抗细菌附着性更强, 这说明在

经过磁处理后,刺激了磁性填料的磁响应进而携带着 AgNPs 富集在涂层表面,使得在同等 AgNPs 添加量的情况下提升了涂层的防污性能。

图 7d 为 20%Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 未处理后的样品,于菌液中浸泡 1 d 后,样品表面出现较少的活细菌,浸泡 4 d 后,大部分细菌被杀灭,只有零星的活细菌附着于表面,而到了第 7 d 未在表面发现细菌。相较于同样未经磁处理的样品表面(图 7b),此组防污效果更优异,说明随着 AgNPs 添加量的增加,涂层的防污效果得到了较强的提升,但仍有少部分的活细菌出现,这是由于一部分的 AgNPs 滞留于涂层内部不能完全发挥作用。从细菌附着情况来看,15 样品(图 7c)和 020 样品(图 7d)的活菌黏附情况相差不大,虽然 020 样品的抑菌情况更明显,但是 020 的填料含量远远大于 15 样品的。可见经过磁处理后的涂层可以提升防污剂的利用率,使用有限的防污填料实现了更优异的防污效果。

图 7e 中 120 样品在整个测试过程中几乎未发现细菌附着,在 020 样品的基础上,120 样品表面细菌附着进一步减少,由此说明在防污剂添加量相同的情况下,经磁处理后的样品的抗细菌附着效果更佳。这是由于磁场可以使更多携带 AgNPs 的磁性填料游动

至涂层表面,使滞留在涂层内部的防污剂发挥作用,进而可以更迅速、完全地达到抑菌效果。经过对比可以说明,此磁性复合材料涂层的防污机制是 AgNPs 和磁处理协同抑菌作用,可以通过磁处理实现更加优异的抑菌性能,并减少防污填料的用量。

因此,Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS 复合涂层的抑菌机理如图 8 所示。涂覆初期,Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 均匀分散在涂料中,Fe₃O₄ 作为磁性载体用以提供磁性,其具备良好的磁响应性、单分散性和超顺磁性,可以做出快速且高效的磁反应,与抗菌剂 AgNPs 结合形成功能性纳米复合防污剂。在外部磁场作用下,利用磁性颗粒快速的磁响应可以将磁性 Fe₃O₄ 连同其杂化及负载结合的 Fe-MOF 和 AgNPs 从涂层内部富集至涂层上表面。当磁性复合防污剂涂层浸入溶液时,负载于 Fe-MOF 表层的 AgNPs 被缓慢释放,同时置于涂层表面的 AgNPs 接触到附着于涂层或附近的细菌,这些 AgNPs 可以直接作用于细菌细胞膜,造成细胞膜穿孔,使细菌内容物流出致使细菌死亡,防止其附着。而随着迁移时间的延长,具有多孔特性的 Fe-MOF 能够保证 AgNPs 持续缓慢释放,伴随着表层 AgNPs 被逐渐消耗,内部的 AgNPs 缓慢地向涂层表面移动,进一步防止细菌附着。

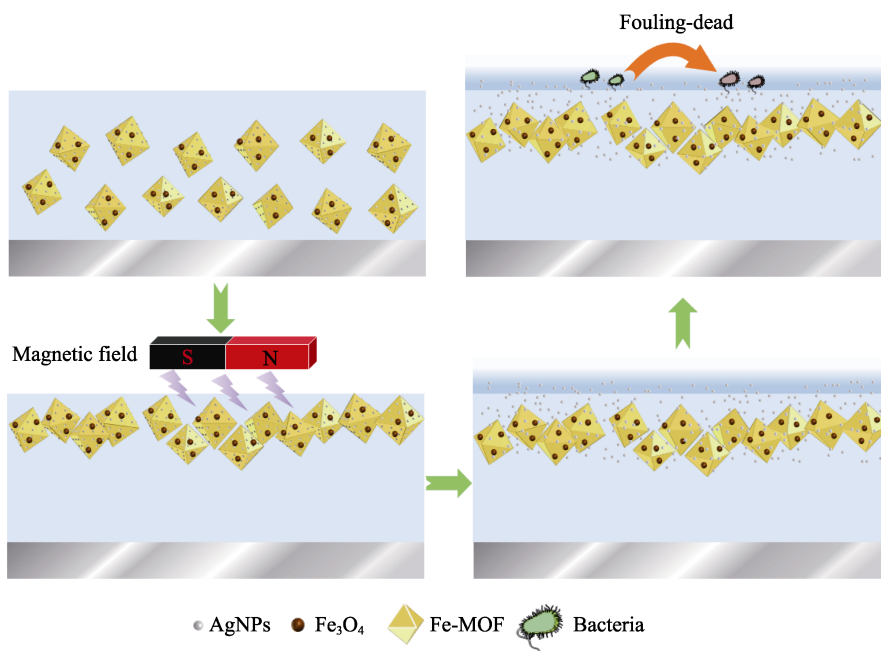


图 8 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS 复合涂层的抑菌机理

Fig. 8 Antibacterial mechanism of Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS composite coating

3 结论

通过共沉淀法和水热法制备了 Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag, 该制备方法无需额外的功能化功能, 且纳米 Ag 的制备过程无需有毒还原剂。抑菌试验表明, Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag 具有优异的防污性能, 同时该

填料具有磁性, 且饱和磁化强度为 65.607 emu/g。在细菌浸泡试验中, Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS 涂层对 *Bacillus subtilis* 表现出优异的抑制作用, 且纳米 Ag 用量的增加使得涂层的抗附着性能提升, 这归因于 Fe-MOF 的多孔结构使得 AgNPs 均匀负载; 同时涂层中纳米 Ag 的释放能够抑制细菌生长, Fe₃O₄@Fe-MOF@Ag-PDMS 在经过磁处理后, 涂层样品具有更

理想的抗菌性能。总的来说, 所得结果有助于更好地理解在磁场作用下, 采用磁性防污剂在提高纳米 Ag 利用率的同时进一步提升了涂层的抑菌性能。这种通过磁处理方法制得的磁性功能化 MOF 材料使涂层的防污效果最大化, 为处理抗细菌附着问题提供了新的思路, 同时其环保成分也为今后用于极地新型防污涂料的研发拓展了新方向。

参考文献:

- [1] 东凯, 胡麦秀. 北极航道的经济研究综述[J]. 海洋开发与管理, 2021, 38(10): 17-21.
DONG Kai, HU Mai-xiu. A Review on Economic Research about Arctic Waterway[J]. Ocean Development and Management, 2021, 38(10): 17-21.
- [2] 谷玥, 陆志波, 姚俊兰. 基于 CiteSpace 的近 30 年北极环境研究热点图谱分析[J]. 极地研究, 2021, 33(3): 432-450.
GU Yue, LU Zhi-bo, YAO Jun-lan. Atlas Analysis of 30 Years of Arctic Environmental Research Trends Using Citespace[J]. Chinese Journal of Polar Research, 2021, 33(3): 432-450.
- [3] 曲亚囡, 赵海毅. 论北极西北航道航行自由与环境保护的平衡路径[J]. 海洋开发与管理, 2022, 39(1): 3-11.
QU Ya-nan, ZHAO Hai-yi. On the Balance Path of Navigation Freedom and Environmental Protection in Northwest Route of the Arctic[J]. Ocean Development and Management, 2022, 39(1): 3-11.
- [4] AVELELAS F, MARTINS R, OLIVEIRA T, et al. Efficacy and Ecotoxicity of Novel Anti-Fouling Nanomaterials in Target and Non-Target Marine Species[J]. Marine Biotechnology, 2017, 19(2): 164-174.
- [5] DAFFORN K A, LEWIS J A, JOHNSTON E L. Antifouling Strategies: History and Regulation, Ecological Impacts and Mitigation[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(3): 453-465.
- [6] FENG Kang, NI Chun-hua, YU Liang-min, et al. Synthesis and Evaluation of Acrylate Resins Suspending Indole Derivative Structure in the Side Chain for Marine Antifouling[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 184: 110518.
- [7] 叶章基, 陈珊珊, 马春风, 等. 新型环保海洋防污材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 62-70.
YE Zhang-ji, CHEN Shan-shan, MA Chun-feng, et al. Development of Novel Environment-Friendly Antifouling Materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 62-70.
- [8] JIN Hui-chao, WANG Jian-fu, TIAN Li-mei, et al. Recent Advances in Emerging Integrated Antifouling and Anticorrosion Coatings[J]. Materials & Design, 2022, 213: 110307.
- [9] JIN Hui-chao, TIAN Li-mei, BING Wei, et al. Bioinspired Marine Antifouling Coatings: Status, Prospects, and Future[J]. Progress in Materials Science, 2022, 124: 100889.
- [10] AMARA I, MILED W, SLAMA R B, et al. Antifouling Processes and Toxicity Effects of Antifouling Paints on Marine Environment: A Review[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2018, 57: 115-130.
- [11] 沈权, 刘洪娟. 破冰船冰区涂料的设计应用[J]. 涂层与防护, 2020, 41(10): 24-27.
SHEN Quan, LIU Hong-juan. Design and Application of Icebreaker Coating in Ice Area[J]. Coating and Protection, 2020, 41(10): 24-27.
- [12] [s. n.]. 中国船级社发布《极地船舶指南》[J]. 中国船检, 2016(3): 1.
[s. n.]. China Classification Society Issued Guide to Polar Ships[J]. China Ship Survey, 2016(3): 1.
- [13] 吴晓明, 刘乐. 南极环境保护法律规制[J]. 中国市场, 2016(35): 235-236.
WU Xiao-ming, LIU Le. Legal Regulation of Antarctic Environmental Protection[J]. China Market, 2016(35): 235-236.
- [14] 吴文婷, 王艳君, 赵文杰, 等. 防污载银复合材料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 116-125.
WU Wen-ting, WANG Yan-jun, ZHAO Wen-jie, et al. Research Progress of Silver-Loaded Composites with Anti-Fouling Properties[J]. Surface Technology, 2017, 46(11): 116-125.
- [15] RAI M K, DESHMUKH S D, INGLE A P, et al. Silver Nanoparticles: The Powerful Nanoweapon Against Multi-drug-Resistant Bacteria[J]. Journal of Applied Microbiology, 2012, 112(5): 841-852.
- [16] GUO Li-ya, YUAN Wei-yong, LU Zhi-song, et al. Polymer/Nanosilver Composite Coatings for Antibacterial Applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 439: 69-83.
- [17] LIU Jing-yu, SONSHINE D A, SHERVANI S, et al. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces[J]. ACS Nano, 2010, 4(11): 6903-6913.
- [18] HAIDER M S, SHAO G N, IMRAN S M, et al. Aminated Polyethersulfone-Silver Nanoparticles (AgNPs-APES) Composite Membranes with Controlled Silver Ion Release for Antibacterial and Water Treatment Applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 62: 732-745.
- [19] LI Yang, ZHANG Wen, NIU Jun-feng, et al. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5164-5173.
- [20] POUNRAJ S, SOMU P, PAUL S. Chitosan and Graphene Oxide Hybrid Nanocomposite Film Doped with Silver Nanoparticles Efficiently Prevents Biofouling[J]. Applied Surface Science, 2018, 452: 487-497.
- [21] DENG Ya-jun, SONG Guang-ling, ZHENG Da-jiang, et al. Fabrication and Synergistic Antibacterial and Antifouling Effect of an Organic/Inorganic Hybrid Coating Embedded with Nanocomposite Ag@TA-SiO₂ Particles[J].

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 613: 126085.
- [22] AGARWAL A, WEIS T L, SCHURR M J, et al. Surfaces Modified with Nanometer-Thick Silver-Impregnated Polymeric Films that Kill Bacteria but Support Growth of Mammalian Cells[J]. Biomaterials, 2010, 31(4): 680-690.
- [23] FU Jin-hong, JI Jian, FAN De-zeng, et al. Construction of Antibacterial Multilayer Films Containing Nanosilver via Layer-by-Layer Assembly of Heparin and Chitosan-Silver Ions Complex[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 79(3): 665-674.
- [24] LISCHER S, KÖRNER E, BALAZS D J, et al. Antibacterial Burst-Release from Minimal Ag-Containing Plasma Polymer Coatings[J]. Journal of the Royal Society, Interface, 2011, 8(60): 1019-1030.
- [25] TAKASHIMA Y, SATO Y, TSURUOKA T, et al. Controlled Syntheses of Ag Nanoparticles Inside MOFs by Using Amine-Borans as Vapour Phase Reductants[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(47): 17169-17172.
- [26] LUO Yue, LIU Xiang-mei, TAN Lei, et al. Enhanced Photocatalytic and Photothermal Properties of Ecofriendly Metal-Organic Framework Heterojunction for Rapid Sterilization[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126730.
- [27] WANG Jia-wei, CHEN Qi-wen, LUO Guo-feng, et al. A Self-Driven Bioreactor Based on Bacterium-Metal-Organic Framework Biohybrids for Boosting Chemotherapy *via* Cyclic Lactate Catabolism[J]. ACS Nano, 2021, 15(11): 17870-17884.
- [28] ZHENG Hong-ai, WANG De-rui, SUN Xin, et al. Surface Modified by Green Synthetic of Cu-MOF-74 to Improve the Anti-Biofouling Properties of PVDF Membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128524.
- [29] WANG Qin-zhi, SHI Zhan, WANG Zhi, et al. Rapid Simultaneous Adsorption and SERS Detection of Acid Orange II Using Versatile Gold Nanoparticles Decorated NH₂-MIL-101(Cr)[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1129: 126-135.
- [30] LAI Hua-sheng, LI Gong-ke, XU Fu-gang, et al. Metal-Organic Frameworks: Opportunities and Challenges for Surface-Enhanced Raman Scattering-A Review[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(9): 2952-2963.
- [31] SUN Hong-zhao, CONG Shan, ZHENG Zu-hui, et al. Metal-Organic Frameworks as Surface Enhanced Raman Scattering Substrates with High Tailorability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(2): 870-878.
- [32] WANG Qin-zhi, XU Zhi-hao, ZHAO Yi-jian, et al. Bio-Inspired Self-Cleaning Carbon Cloth Based on Flower-Like Ag Nanoparticles and Leaf-Like MOF: A High-Performance and Reusable Substrate for SERS Detection of Azo Dyes in Soft Drinks[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 329: 129080.
- [33] GONG Qing-jiao, LIU Yun, DANG Zhi. Core-Shell Structured Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) Magnetic Nanoparticles as Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for 2,4-Dichlorophenol Degradation under Visible Light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 677-686.
- [34] LI Si-jia, CUI Jia-nan, WU Xia, et al. Rapid in Situ Microwave Synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for Aqueous Diclofenac Sodium Removal through Integrated Adsorption and Photodegradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 408-416.
- [35] WANG Qin-zhi, ZHAO Yi-jian, SHI Zhan, et al. Magnetic Amino-Functionalized-MOF (M=Fe, Ti, Zr)@COFs with Superior Biocompatibility: Performance and Mechanism on Adsorption of Azo Dyes in Soft Drinks[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129955.
- [36] MA Xiao-wei, WEN Si-si, XUE Xiang-xin, et al. Controllable Synthesis of SERS-Active Magnetic Metal-Organic Framework-Based Nanocatalysts and Their Application in Photoinduced Enhanced Catalytic Oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(30): 25726-25736.
- [37] LIAO Xiao-yuan, WANG Fan, WANG Yin-zhi, et al. Constructing Fe-Based Bi-MOFs for Photo-Catalytic Ozonation of Organic Pollutants in Fischer-Tropsch Waste Water[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145378.
- [38] GENG Nan-nan, CHEN Wei, XU Hang, et al. Insights into the Novel Application of Fe-MOFs in Ultrasound-Assisted Heterogeneous Fenton System: Efficiency, Kinetics and Mechanism[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 72: 105411.
- [39] 廖凡, 马剑琪, 葛红光. 磁性核壳 Ag/PDA@SiO₂@CoFe₂O₄ 复合纳米材料的制备、表征及其抑菌性能研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(5): 523-528.
- LIAO Fan, MA Jian-qi, GE Hong-guang. Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Core-Satellite Ag/PDA@SiO₂@CoFe₂O₄ Magnetic Composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(5): 523-528.
- [40] MA Xiao-ling, WANG Wen-long, SUN Cheng-gong, et al. Adsorption Performance and Kinetic Study of Hierarchical Porous Fe-Based MOFs for Toluene Removal[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793: 148622.
- [41] XUE Bo, DU Le, JIN Jun-su, et al. In Situ Growth of MIL-88A into Polyacrylate and Its Application in Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water[J]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150404.
- [42] DING Su, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, et al. Targeted Degradation of Dimethyl Phthalate by Activating Persulfate Using Molecularly Imprinted Fe-MOF-74[J]. Chemosphere, 2021, 270: 128620.
- [43] PAIMAN S H, RAHMAN M A, UCHIKOSHI T, et al. Functionalization Effect of Fe-Type MOF for Methylene Blue Adsorption[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(11): 896-905.