

吴珂,周健民,杜昌文.金属有机框架类新型铁肥的研制[J].华中农业大学学报,2023,42(6):73-79.  
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.06.010

## 金属有机框架类新型铁肥的研制

吴珂<sup>1,2</sup>,周健民<sup>1</sup>,杜昌文<sup>1,3</sup>

1.中国科学院南京土壤研究所/土壤与农业可持续发展全国重点实验室,南京210008;  
2.江苏开放大学环境生态学院,南京210017;3.中国科学院大学现代农业科学学院,北京100049

**摘要** 为探索和评估Fe-MOF材料应用于铁肥的潜力,应用铁离子在温和的水热条件下合成铁基MOF(Fe-MOF)类新型铁肥,采用粉末X射线衍射(PXRD)、中红外光谱(FTIR-ATR)、X射线光电子能谱(XPS)以及扫描电子显微镜(SEM)等技术手段表征Fe-MOF的元素组成和结构特征,利用静水溶出和土壤培养试验探究其养分释放行为。结果显示,Fe-MOF由铁、氮、磷、碳、氧以及氢元素组成,其中铁的负载量达19.7%,三价铁和二价铁的物质的量比为1:1,氮和磷的负载量分别为5.1%和14.7%;Fe-MOF在水溶液中84 d铁的累积释放率为4.7%,相应的在土壤中铁的累积释放率达到58.7%,呈现出优异的缓控释特征。研究表明,以环境友好型材料为底物,通过简便绿色的水热合成工艺,实现了微量元素(铁)和大量元素(氮、磷)的协同配伍和定向组装,为新型铁肥的研发提供了新途径。

**关键词** 铁基金属有机框架;水热合成;分子设计;铁肥;多元复合

**中图分类号** S511;S143.1;TP39 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)06-0073-07

铁是自然界中存在的一种重要元素,在植物的生长和代谢中发挥着重要作用,如DNA合成、光合作和呼吸作用等。此外,铁还作为许多酶(包括细胞色素氧化酶、过氧化氢酶和过氧化物酶等)的原生基团激活许多代谢途径。缺铁是许多作物中常见的微量元素失调症,这种现象在钙质和pH较高的土壤中更为明显,导致铁成为植物生长和新陈代谢的最大限制性营养元素之一<sup>[1-2]</sup>。施用传统的无机铁源(如硫酸亚铁)通常效果较差,因为铁会迅速转化为难溶解、不可利用的形态,如氧化铁,导致肥效下降。对于中微量元素,包膜缓控释方法能有效提高养分利用率,然而目前的包衣材料大多数为石油基聚合物,对土壤的物理、化学和生物学性质会造成潜在的二次污染风险<sup>[3-4]</sup>。因此,开发新型铁肥具有重要意义。

金属有机框架(metal organic frameworks, MOF)是一类由金属离子或离子团簇与有机配体自组装形成的新型杂化多孔材料,具有比表面积大、孔道化学环境丰富、结构可调控等优点。铁基MOF(Fe-MOF)作为众多MOF材料中的一类,因其优良的理

化性质,已被广泛应用于气体吸附<sup>[5-6]</sup>、催化<sup>[7-8]</sup>、探针<sup>[9-12]</sup>、药物载体<sup>[13]</sup>等领域。目前该材料已实现分子层面的设计与合成,通过预先定向设计拓扑结构,可构建具有特定结构和功能的Fe-MOF。由于Fe-MOF具有优良的环境相容性和化学活性,在缓/控释肥料上已显示出广阔的应用潜力<sup>[14]</sup>。Anstoetz等<sup>[15]</sup>在水热条件下合成一种铁基草酸-磷酸-胺-MOF(OPA-MOF),该MOF材料含有氮、磷以及铁营养元素,进一步研究发现该MOF材料可显著提高小麦产量和氮素利用率,表明OPA-MOF具有作为新型增效氮肥的潜力<sup>[16]</sup>。Wu等<sup>[17]</sup>采用离子交联法制备了一种负载NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的新型MOF(Fe)@藻酸盐气凝胶复合物,该MOF(Fe)在水和土壤中的养分释放时间均超过25 d。Du等<sup>[18]</sup>首次在不溶剂条件下制备了含氮量为4.91%的Fe-MOF材料,该MOF在水中呈现出良好的养分缓释效果。目前,有关Fe-MOF类缓控释肥料的研究有限,且主要是针对大量元素氮和磷,而作为铁肥也将具有潜力,但功能特点尚不清楚。

本研究以氯化铁和磷酸提供金属离子团簇,草酸为有机配体,尿素为模板剂,在水热条件下合成

收稿日期:2023-10-18

基金项目:国家自然科学基金项目(32202613);江苏省重点研发计划(BE2023338);国家农业科技项目(NK2022180503)

第一作者:吴珂,E-mail:wuke@jsou.edu.cn

通信作者:杜昌文,E-mail:chwdu@issas.ac.cn

Fe-MOF类新型铁肥。采用粉末X射线衍射(PXRD)、傅立叶变换红外外光光谱(FTIR-PAS)、X射线光电子能谱(XPS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、扫描电子显微镜(SEM)和氮气吸附-解析等表征手段分析了Fe-MOF的元素组成和结构,并采用静水溶出和土壤培养试验探究Fe-MOF的养分释放特征,旨在探索和评估Fe-MOF材料应用于铁肥的潜力。

## 1 材料与方法

### 1.1 Fe-MOF的合成

所用试剂氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 均为分析纯,购自南京荣华科学器材有限公司;试验用水为去离子水;聚四氟乙烯内胆反应釜购自西安常仪仪器设备有限公司。

以氯化铁(27 g)和磷酸(34 mL)为金属离子团簇,草酸(37.8 g)为有机配体,尿素(18 g)为结构导向剂,将上述原料溶于144 mL的去离子水中(物质的量比为氯化铁:磷酸:草酸:尿素:去离子水=1:5:3:3:80),充分搅拌均匀后转至250 mL反应釜中,将反应釜密封完全后置于100 °C的烘箱中反应24 h。反应结束后冷却至室温,将所得产物用去离子水洗3次,60 °C下烘干,过孔径0.6 mm筛备用。

### 1.2 结构表征方法

利用X-射线衍射仪(XRD, ARL X'TRA, Thermo Electron Corporation, 瑞士)对样品进行测定。选用Cu K $\alpha$ 型X-射线,角度为3°~70°,步幅为0.02°,扫描速率为5°/min。利用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR-PAS, Nicolet 6700, 美国)和光声附件(MTEC model 300, 美国)对样品结构进行表征。将适量的粉末样品置于光声池(高5 mm,直径10 mm)中,用高纯氮气吹扫光声池20 s。光谱仪器参数:扫描范围为4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ,动镜速率为0.32  $\text{cm/s}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ ,每个光谱连续进行32次重复扫描,每1 h用炭黑作背景校正。在测定过程中,持续向光声系统通入高纯氮气,以降低空气中二氧化碳和水蒸气的干扰。使用MERLIN场发射扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, 德国)在10 kV加速电压(AV)下观察样品的微观结构和表面元素分布。采用Thermo Fisher 250Xi X射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面元素组成和价键结构。利用氮气吸附-解吸等温线表征样品的孔径分布

和比表面积(TriStar II 3flex, Micromeritics, USA)。采用iCAP 7000电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES, Thermo Fisher Scientific, USA)和CHN-O-Rapid元素分析仪(Heraeus, Germany)测定MOF的元素含量。

### 1.3 养分释放特征

1)静水溶出。准确称取过孔径0.6 mm尼龙网筛的Fe-MOF 3 g,置于150 mL的玻璃瓶中,然后加入100 mL去离子水(pH=7),密封后将玻璃瓶置于25 °C的恒温箱中培养(共设置27瓶)。分别在第1、3、5、7、14、28、42、56、84天取样,每次取出3瓶,将瓶中的溶液倒出;Fe-MOF用去离子水冲洗3次,置于60 °C下烘干后称质量。采用邻菲罗啉比色法测定溶液中总Fe、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 含量;硝态氮和铵态氮含量采用SmartChem200全自动间断化学分析仪(Alliance, 法国)测定,尿素含量采用对二甲氨基苯甲醛比色法测定,总磷含量利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定。统计各养分的累积释放率。

2)土壤培养。准确称取过孔径0.6 mm尼龙网筛的Fe-MOF 3 g,装入孔径2.0 mm的尼龙网袋后密封。称取风干的过孔径0.6 mm网筛的水稻土200 g,装入250 mL的塑料瓶中,将装有Fe-MOF的尼龙网袋埋入土壤中,为保证Fe-MOF在土壤中均匀分散且与土壤充分接触,将Fe-MOF尽可能平铺分散在尼龙网袋中。将按照每100 g土壤最大持水量为33.3 g计算,将土壤相对含水量调至60%,然后用保鲜膜封口,共设置27瓶。将所有塑料瓶置于25 °C的恒温箱中培养,每7 d称量1次塑料瓶质量,并补充损失的水分。分别在第1、3、5、7、14、28、42、56、84天取样,每次取出3瓶,采集土壤样品。土壤中有有效铁、有效磷含量采用iCAP 7000 ICP-OES光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA)测定;pH采用Orion Star A211(ThermoFisher, USA)酸度计进行测定(土与水质量比=1:5)。土壤矿物质氮采用SmartChem200自动分析仪(Alliance, France)测定。统计各养分的累积释放率。

### 1.4 数据分析和处理

采用Excel 2013和Origin 9.0软件对试验数据进行整理、统计和制图。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构表征结果

图1A为Fe-MOF的PXRD图谱,经计算发现该

MOF具有很高的结晶度(93.5%),通过与国际衍射数据中心(ICDD)的数据进行比对,没有发现相匹配图谱,表明所合成MOF为新的结晶化合物。图1B为Fe-MOF的FTIR-ATR光谱。如图1所示,3365  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰与N-H和O-H伸缩振动有关,表明尿素参与了MOF的形成。1654、1431和1022  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属为C=O、C-C和C-O的伸

缩振动,预示着草酸基团成功地引入到MOF中。在指纹区,902  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰归因于P-O伸缩振动,这意味着磷酸也参与了水热反应,并成为Fe-MOF的组成部分。图1C为Fe-MOF的氮气吸附-解吸等温曲线,Fe-MOF的比表面积达到1675.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径为1.77 nm,孔体积为0.67  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,是一种优异多孔功能材料。

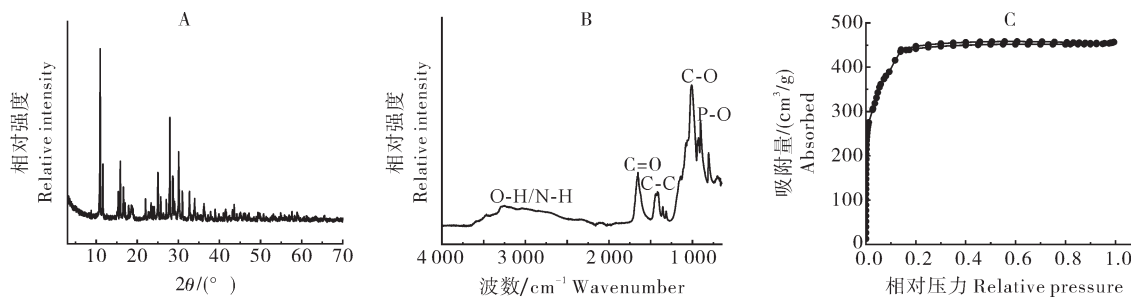


图1 Fe-MOF的PXRD(A)、FTIR-PAS(B)和氮气吸附-解吸等温曲线(C)

Fig.1 PXRD(A), FTIR-PAS(B) and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms(C) of Fe-MOF

在不同放大倍数下观察Fe-MOF的微观形态(图2),MOF的表面粗糙不均匀,呈现出许多不同尺寸的聚集块状微晶。在微晶表面,可以观察到大量的微孔,孔径为100~150 nm。此外,从EDS图中可以看到,Fe、P、N、C和O元素均匀地分布在MOF的表

面,更加直观地呈现出Fe-MOF的元素分布和组成。采用ICP-OES和CHN-O-Rapid元素分析仪对Fe-MOF的各元素含量进行测定,结果显示Fe、N、P、O、C、H等元素含量分别为19.7%、5.1%、14.7%、51.7%、5.0%和3.8%,铁元素具有优异的负载量。

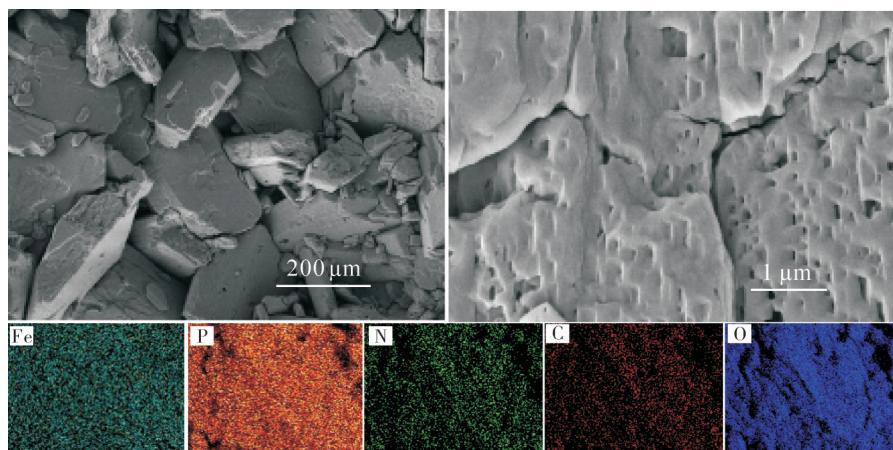


图2 Fe-MOF的SEM照片和EDS元素分布图

Fig.2 SEM images of Fe-MOF and corresponding EDS elemental maps

图3为Fe-MOF的X射线光电子能谱图,724、532、402、285和134 eV处分别对应 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{P}2\text{p}$ 的特征吸收带,表明氯化铁、草酸、尿素和磷酸均参与了Fe-MOF的形成。为了进一步研究MOF的键价结构,对各个特征吸收带进行高斯分峰拟合,获得了高分辨率的特征峰。结果显示,712和709.2 eV处分别为 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ ,可以看出MOF中的铁均是以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合价态存在,与之前的报道一致<sup>[19-20]</sup>。经过计算, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的物质的量比为

1:1。533.20、532.28及531.18 eV分别为RO-Fe、C=O和C-O对应的特征峰。401.98 eV处的峰对应的是 $\text{NH}_4^+$ ,表明在水热反应过程中,尿素(结构导向剂)发生了分解。为了获得结构更为稳定以及孔径更大的MOF,一般在合成过程中会使用结构导向剂<sup>[21]</sup>。胺类化合物是目前较为常用的结构导向剂<sup>[22-23]</sup>,通常结构导向剂会作为客体分子镶嵌在MOF框架内,而在某些情况下,也会完全或部分分解为更稳定的二级结构<sup>[24]</sup>。290.38、288.78、286.18和

284.68 eV 则分别是O—C=O、C=O、C—O和C—C 133.70 eV处的峰为P—O,进一步证明了磷酸参与了的特征峰,表明草酸基团被成功引入到Fe-MOF中。MOF的形成并成为其骨架的一部分。

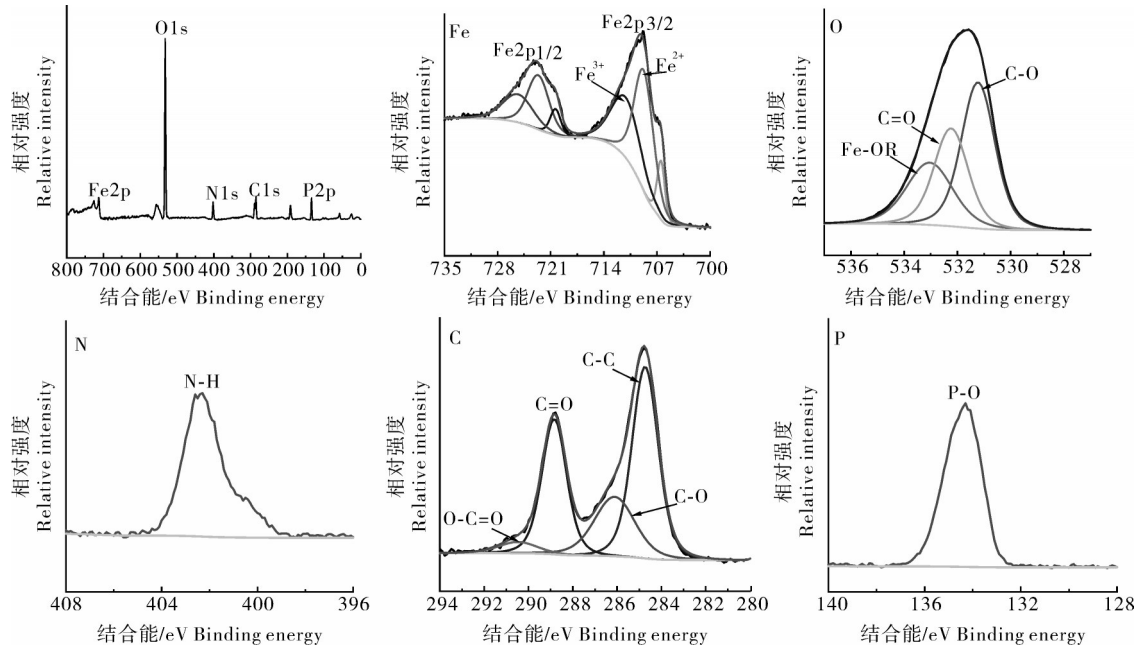


图3 Fe-MOF的XPS光谱图

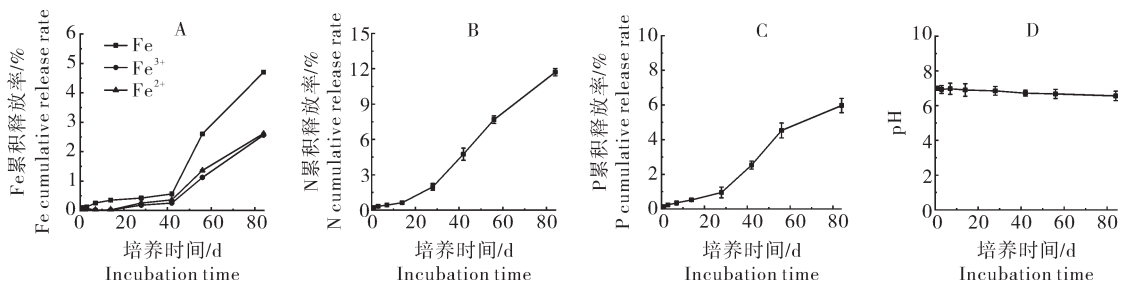
Fig. 3 XPS spectra of Fe-MOF

## 2.2 Fe-MOF的养分释放特征

图4为Fe-MOF在水中的养分释放特征。可以看到84 d内铁的累积释放率为4.7%(图4A)。在培养溶液中均检测到 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ ,表明铁在MOF中是以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合价态存在,且 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的累积释放量比例约为1:1,这与XPS的分析结果相吻合。氮和磷的累积释放率分别为11.7%和5.9%(图4B、C)。在培养溶液中仅检测到铵态氮,尿素和硝态氮未被检出,表明氮在MOF中是以 $\text{NH}_4^+$ 存在,这与之前的研究一致<sup>[15]</sup>。此外,磷和铁的累积释放率低于氮,这可能与MOF的结构有关,磷和铁元素构成MOF的外部框架,而尿素在水热反应过程中分解为铵态氮镶嵌在框架内部,在MOF崩塌降解过程中,框架内的铵态氮更容易释放。在整个试验中,水溶

液的pH略微下降(图4D),这可能与 $\text{NH}_4^+$ 的水解有关。以上结果表明,Fe-MOF材料在水中的养分释放率过于缓慢,远低于聚合物类包膜控释肥料的养分释放率<sup>[25-26]</sup>,难以满足作物生长需求。

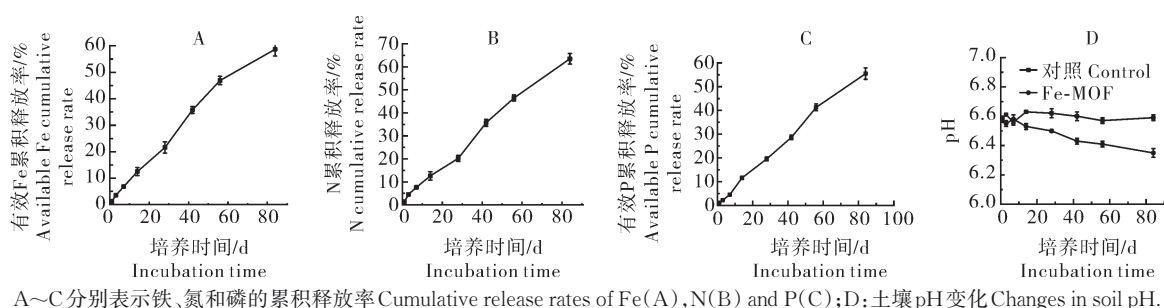
为进一步探究Fe-MOF应用于肥料的可行性,开展了土壤培养试验。如图5A、B、C所示,84 d内Fe-MOF中的有效铁累积释放率为58.7%,矿物质氮和有效磷的累积释放率分别为63.5%和55.5%,明显高于在水中的养分释放率,表现出更快的养分释放速率。相关研究表明,草酸作为有机配体的MOF在土壤中可由微生物介导的草酸-碳酸途径所驱动降解,这种降解加快了MOF的矿化和养分释放<sup>[15]</sup>。与对照相比,Fe-MOF处理的土壤pH在培育期间逐渐下降(图5D),这可能是由 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化导致,与 $\text{NH}_4^+$



A~C分别表示铁、氮和磷的累积释放率Cumulative release rates of Fe(A), N(B) and P(C); D: 溶液pH变化Changes in solution pH.

图4 Fe-MOF在水中的养分释放特征

Fig.4 Nutrient release characteristics of Fe-MOF in water



A~C分别表示铁、氮和磷的累积释放率 Cumulative release rates of Fe(A), N(B) and P(C); D: 土壤 pH 变化 Changes in soil pH.

图5 Fe-MOF在土壤中的养分释放特征

Fig.5 Nutrient release characteristics of Fe-MOF in soil

的硝化作用相比,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  具有更高的氧化还原电位, 因此,  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化是优选反应, 每个  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化的过程中会释放 2 个  $\text{H}^+$ <sup>[27]</sup>, 进而导致土壤 pH 下降。

### 3 讨论

本研究所合成的 Fe-MOF 具有较高的铁含量, 在土壤中呈现出优异的释放性能, 可明显增加土壤中的有效铁含量, 具有应用于缓控释铁肥的潜力。目前市场上主流的缓控释肥包膜材料大多是由石油基产品制备的, 不仅工艺复杂, 价格昂贵, 而且对环境会造成潜在的危害。由淀粉、木质素、纤维素、壳聚糖等生物基包覆材料制备的控释肥料虽然对环境无害, 但通常养分释放速度过快, 不足以满足作物整个生育期对养分的需求。本研究以环境友好型材料为底物, 通过简便绿色的水热合成工艺, 从分子层面实现微量元素(铁)和大量元素(氮和磷)的协同配伍和定向组装, 达到肥料养分协同供应与土壤、作物和气候的匹配, 进而实现养分高效利用, 减少环境风险。

相比在水中, Fe-MOF 在土壤中 3 个月的养分累积释放率达到 55% 以上, 呈现出更优的养分释放特征, 可更好地配合作物的生长。因此, 揭示 Fe-MOF 在土壤中的降解和养分释放机制对其实际应用至关重要。本研究中合成 Fe-MOF 所用的有机配体为草酸, 它是一种广泛存在于土壤中的低相对分子质量有机酸。研究显示土壤中的草酸盐细菌可将草酸或草酸盐作为唯一碳源, 通过草酸盐-碳酸盐途径将草酸或草酸盐转化为碳酸钙。Aragno 等<sup>[28]</sup>采用琼脂平板涂布试验证明了土壤中存在可消耗草酸钙的草酸盐细菌。Anstoetz<sup>[29]</sup>利用培养试验直接证实了草酸盐细菌不仅可以消耗草酸钙, 还能利用草酸盐-磷酸盐-胺类 MOF 中的草酸盐, 从而导致 MOF 框架的腐蚀降解和养分释放。由于草酸盐-碳酸盐途径的产物为碳酸钙, 因此这种途径会导致土壤 pH 升高。

然而, 本研究中的土壤 pH 随着培养呈现下降趋势, 这可能与 MOF 中的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化释放  $\text{H}^+$  占主导地位有关。综上所述, Fe-MOF 作为一类新型环境友好型材料, 可实现多元化养分设计和定向配伍, 为新型铁肥的研发提供了新的可行路径。

### 参考文献 References

- [1] ZUO Y M, ZHANG F S. Soil and crop management strategies to prevent iron deficiency in crops[J]. *Plant and soil*, 2011, 339 (1/2): 83-95.
- [2] SAMARANAYAKE P, PEIRIS B, DSSANAYAKE S. Effect of excessive ferrous ( $\text{Fe}^{2+}$ ) on growth and iron content in rice (*Oryza sativa*) [J]. *International journal of agriculture and biology*, 2012, 14(2): 296-298.
- [3] NAZ M Y, SULAIMAN S A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review[J]. *Journal of controlled release*, 2016, 225: 109-120.
- [4] YANG Y C, ZHANG M, LI Y, et al. Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, 60(45): 1229-1237.
- [5] GUILLOU N, BOURRELLY S, LEWELLYN P L, et al. Location of  $\text{CO}_2$  during its uptake by the flexible porous metal-organic framework MIL-53(Fe): a high resolution powder X-ray diffraction study [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17 (2) : 422-429.
- [6] 陈迪明. 多尺度孔道型金属-有机框架材料气体储存与分离功能研究进展[J]. *轻工学报*, 2017, 32(5) : 32-41. CHEN D M. Research progress of multi-scale porous metal-organic frameworks materials for gas storage and separation[J]. *Journal of light industry*, 2017, 32(5) : 32-41 (in Chinese with English abstract).
- [7] LI X H, GUO W L, LIU Z H, et al. Quinone-modified NH(2)-MIL-101(Fe) composite as a redox mediator for improved degradation of bisphenol A [J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 324(Pt B): 665-672.

- [8] 刘兴燕, 王大仙, 罗梓葵, 等. 金属有机框架材料在光催化产氢领域的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 950-953. LIU X Y, WAN D X, LUO Z Q, et al. Recent progress in metal-organic frameworks for applications in photocatalytic hydrogen production[J]. Applied chemical industry, 2019, 48(4): 950-953 (in Chinese with English abstract).
- [9] SUN Z J, JIANG J Z, LI Y F. A sensitive and selective sensor for biothiols based on the turn-on fluorescence of the Fe-MIL-88 metal-organic frameworks-hydrogen peroxide system[J]. The analyst, 2015, 140(24): 8201-8208.
- [10] DANG S, MA E, SUN Z M, et al. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe<sup>3+</sup> detection through a cation-exchange approach[J/OL]. Journal of materials chemistry, 2012, 22: 16920-16926 [2023-10-18]. <https://doi.org/10.1039/C2JM32661B>.
- [11] HAO J N, YAN B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd<sup>2+</sup>[J]. Chemical communications, 2015, 51(36): 7737-7740.
- [12] LV R, CHEN Z, FU X, et al. A highly selective and fast-response fluorescent probe based on Cd-MOF for the visual detection of Al<sup>3+</sup> ion and quantitative detection of Fe<sup>3+</sup> ion[J]. Journal of solid state chemistry, 2018, 259: 67-72.
- [13] CUI R X, ZHAO P F, YAN Y L, et al. Outstanding drug-loading/release capacity of hollow Fe-metal-organic framework-based microcapsules: a potential multifunctional drug-delivery platform[J]. Inorganic chemistry, 2021, 60(3): 1664-1671.
- [14] 杜昌文, 周健民. 金属有机框架(MOF)材料及其在新型缓控释肥料中的应用[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(2): 20-29. DU C W, ZHOU J M. Advances in metal organic frameworks (MOF) and its application as a new type of slow/controlled release fertilizer[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2022, 41(2): 20-29 (in Chinese with English abstract).
- [15] ANSTOETZ M, SHARMA N, CLARK M, et al. Characterization of an oxalate-phosphate-amine metal-organic framework (OPA-MOF) exhibiting properties suited for innovative applications in agriculture[J]. Journal of materials science, 2016, 51: 9239-9252.
- [16] ANSTOETZ M, ROSE T J, CLARK M W, et al. Novel applications for oxalate-phosphate-amine metal-organic-frameworks (OPA-MOFs): can an iron-based OPA-MOF be used as slow-release fertilizer? [J/OL]. PLoS One, 2015, 10(12): e0144169 [2023-10-18]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144169>.
- [17] WU C Y, DAN Y M, TIAN D T, et al. Facile fabrication of MOF(Fe)@alginate aerogel and its application for a high-performance slow-release N-fertilizer[J]. International journal of biological macromolecules, 2020, 145: 1073-1079.
- [18] DU Y X, XU X B, MA F, et al. Solvent-free synthesis of iron-based metal-organic frameworks (MOFs) as slow-release fertilizers [J/OL]. Polymers, 2021, 13(4): 561 [2023-10-18]. <https://doi.org/10.3390/polym13040561>.
- [19] DEBORD J R D, REIFF W M, WARREN C J, et al. A 3-D organically templated mixed valence (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) iron phosphate with oxide-centered Fe<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> cubes: hydrothermal synthesis, crystal structure, magnetic susceptibility, and Mössbauer spectroscopy of [H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O[J]. Chemistry of materials, 1997, 9(9): 1994-1998.
- [20] JIANG Y C, WANG S L, LI K H, et al. Synthesis, crystal structure, magnetic susceptibility, and Mossbauer spectroscopy of a mixed-valence organic-inorganic hybrid compound: (H<sub>3</sub>DETA)[Fe<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)] (DETA=diethylenetriamine)[J]. Chemistry of materials, 2003, 15: 1633-1638.
- [21] CHEETHAM A K, FÉREY G, LOISEAU T. Open-framework inorganic materials[J]. Angewandte Chemie international edition, 1999, 38(22): 3268-3292.
- [22] NATARAJAN S, MANUAL S, MAHATA P, et al. The use of hydrothermal methods in the synthesis of novel open-framework materials[J]. Journal of chemical sciences, 2006, 118(6): 525-536.
- [23] HUANG T, VANCHURA B A, SHAN Y K, et al. Na(H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>[Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)]: a novel phosphoxalate open-framework compound incorporating both an alkali cation and an organic template in the structural tunnels[J]. Journal of solid state chemistry, 2007, 180(7): 2110-2115.
- [24] RAJIC N, STOJAKOVIC D, HANZEL D, et al. The structure directing role of 1,3-diaminopropane in the hydrothermal synthesis of iron(III) phosphate[J]. Journal of the Serbian chemical society, 2004, 69(3): 179-186.
- [25] SHEN Y Z, DU C W, ZHOU J M, et al. The facile modification of polyacrylate emulsion via hexadecane to enhance controlled-release profiles of coated urea [J/OL]. Scientific reports, 2018, 8(1): 12279 [2023-10-18]. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30585-5>.
- [26] XIE J Z, YANG Y C, GAO B, et al. Biomimetic superhydrophobic biobased polyurethane-coated fertilizer with atmosphere "outerwear" [J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(18): 15868-15879.
- [27] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters [M] 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 1995.
- [28] ARAGNO A, VERRECCHIA E P, JOB D, et al. Calcium carbonate biomineralization in ferritic, tropical soils through the oxalate-carbonate pathway [J]. BGS bulletin, 2010, 30: 127-130.
- [29] ANSTOETZ M. Synthesis optimization, characterization and evaluation of an iron-based oxalate-phosphate-amine MOF (OPA-MOF) for innovative application in agriculture [D]. New South Wales: Southern Cross University, 2016.

## Developing new type of metal-organic framework iron fertilizer

WU Ke<sup>1,2</sup>, ZHOU Jianmin<sup>1</sup>, DU Changwen<sup>1,3</sup>

1. *Nanjing Institute of Soil Science/State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*

2. *College of Environment and Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210017, China;*

3. *College of Advanced Agricultural Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

**Abstract** Metal-organic framework (MOF) material is a class of ecologically and environmentally friendly and functional cluster compound, which can be pre-designed topologically to achieve targeted loading and complexation of specific nutrients at the molecular level. In this article, the iron ions were used to synthesize a new Fe based MOF (Fe-MOF) fertilizer under mild hydrothermal conditions to study and evaluate the potential of Fe-MOF materials for application in iron fertilizers. The elemental composition and structural features of Fe-MOF were characterized using techniques including powder X-ray diffraction (PXRD), mid infrared spectroscopy (FTIR ATR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). The behaviors of releasing nutrient were investigated by using hydrostatic dissolution and soil incubation experiments. The results showed that Fe-MOF was composed of iron, nitrogen, phosphorus, carbon, oxygen, and hydrogen elements, with a loading capacity of 19.7% for iron, a ratio of 1:1 for trivalent and divalent iron, and a loading capacity of 5.1% and 14.7% for nitrogen and phosphorus, respectively. The cumulative release rate of iron in aqueous solution for 84 days was 4.7%, while the cumulative release rate in soil reached 58.7%, showing the characteristic of excellent slow and controlled release. It is indicated that the synergistic compatibility and directional assembly of trace elements (iron) and macro elements (nitrogen, phosphorus) have been achieved by using environmentally friendly materials as substrates and a simple and green process of hydrothermal synthesis. It will provide a feasible pathway for designing a new type of iron fertilizers.

**Keywords** iron-based metal-organic framework; hydrothermal synthesis; molecular design; iron fertilizer; multi-composite

(责任编辑:陆文昌)