

金属-有机骨架复合材料 Cu-1,3,5-苯三甲酸/ 氧化石墨烯对亚甲基蓝的吸附性能研究

孟祖超 刘 斌 李成希 李 毛

(西安石油大学化学化工学院,西安 710065)

摘 要 利用金属-有机骨架复合材料 Cu-1,3,5-苯三甲酸/氧化石墨烯(Cu-BTC/GO)作为吸附剂,研究了其对水相中亚甲基蓝的吸附行为。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、红外光谱、热重分析及比表面积分析等手段对该复合材料的结构进行表征。探讨了温度、pH 和亚甲基蓝初浓度等因素对 Cu-BTC/GO 吸附性能的影响。结果表明:在 pH=7、30℃ 的条件下,125mg/L Cu-BTC/GO 对 10mg/L 亚甲基蓝有优异的吸附能力;Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附动力学数据符合准二级动力学方程,吸附模型符合 Langmuir 等温吸附方程;通过 Langmuir 模型计算可知,该复合材料对亚甲基蓝的最大吸附量可达 480.77mg/g。

关键词 金属-有机骨架,石墨烯,吸附,亚甲基蓝

Study on the absorption of Cu-BTC/GO metal-organic framework composite for methylene blue

Meng Zuchao Liu Bin Li Chengxi Li Mao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065)

Abstract Cu-BTC/GO metal-organic framework composite was prepared by a simple chemical method. The absorption effect of Cu-BTC/GO for methylene blue in aqueous solution was investigated. Cu-BTC/GO was characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), FT-IR spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and BET surface area. The effect of temperature, pH and the initial concentration of methylene blue were investigated. The results showed that when the pH of methylene blue solution was 7, 125mg/L Cu-BTC/GO had excellent adsorption abilities in the 10mg/L methylene blue solution at 30℃. The adsorption isotherms followed Langmuir equation, and the dynamic data fitted pseudo-second order kinetic model well. When the pH of methylene blue solution was 7, the maximum adsorption capacity of Cu-BTC/GO was 480.77mg/g at 30℃.

Key words metal-organic framework, grapheme, adsorption, methylene blue

随着染料工业的飞速发展,许多新型助剂、染料、整理剂获得广泛使用,使印染废水呈现出组分复杂、色度高、难降解等特点,导致处理难度增加,处理技术复杂,对环境造成极大的危害^[1]。染料废水的常见处理方法包括絮凝法、吸附法、电化学法、氧化法、生物法以及膜法等^[2],其中吸附法具有简单易操作、低成本、高效率等优点,被认为是处理废水的有效方法。但常见的吸附剂如活性炭、沸石等材料再生困难,使其应用受到了限制^[3]。因此,制备出一种新颖、高效的染料吸附剂,具有非常重要的意义。

金属-有机骨架(MOFs)材料是一类新兴多孔

功能材料,具有骨架型规整的孔道结构、大的比表面积和孔隙率以及小的固体密度,在吸附、分离、催化、传感等方面均表现出了优异的性能,已成为新材料领域的研究热点与前沿。Cu-1,3,5-苯三甲酸(Cu-BTC)作为一种常见的 MOFs 材料,引起了研究者极大的关注。Ke 等^[4]将 Cu-BTC 巯基化,研究了其对 Hg^{2+} 的吸附性能,最高吸附率为 714.29mg/g,结果令人满意。Liu 等^[5]制备了 In-MOFs,研究了其对各种染料的吸附性能,结果表明其对阳离子染料具有良好的吸附性。为了实现更为高效的富集吸附,需要进一步提高 MOFs 材料的吸附位点和孔隙

基金项目:陕西省自然科学基金(2018JM2014);陕西省科技厅工业攻关项目(2016GY-158);西安石油大学研究生创新与实践能力的培养项目(YCS17211013)

作者简介:孟祖超(1978-),男,副教授,主要从事油田化学与电化学方面的科研工作。

度。因此,研究者常通过向 MOFs 材料中掺杂其他功能化材料来合成新型 MOFs 基杂化材料。Jiang 等^[6]用原位异构共沉淀法合成了 MIL-101 类金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}$ 复合材料。该材料具有较大比表面积和较高孔径,并带有较多正电荷,对水溶液中阴离子染料具有较好的吸附性能。Petit 等^[7]制备了 MOFs/氧化石墨烯(MOFs/GO)复合材料,研究了其对 H_2S 的吸附性能,最大吸附容量为 199mg/g。Hasan 等^[8]使用 MIL-101 和乙二胺改性的 MIL-101 去除萘普生和氯贝酸,结果表明改性后的 MIL-101 具有更快的吸附速率和更高的吸附容量。

GO 片层上有环氧基、羟基和羧基,且有较大的比表面积,因此对重金属离子和有机染料具有良好的吸附性能^[9-10]。Cu-BTC 是一种具有较好化学稳定性和热稳定性的 MOFs,具有三维孔道结构。Cu-BTC 的应用研究主要集中在小分子气体分离^[11]、传感器^[12]等方面,在废水处理方面的研究较少。本研究拟将 Cu-BTC 与 GO 杂化,制备出具有较大比表面积的 Cu-BTC/GO 复合材料,研究其对阳离子染料亚甲基蓝的吸附性能,进一步拓宽 MOFs 材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

亚甲基蓝(AR),上海三爱思试剂有限公司; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1,3,5-苯三甲酸(BTC),均为 AR,国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO),自制。

紫外-可见分光光度计(UV-2600 型),岛津(香港)有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390A 型),日本电子株式会社;红外光谱仪(FT-IR, FT-IR4700 型),美国尼高力仪器公司;场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G F20 S-TWIN 型),美国 FEI 公司;物理吸附仪(BET, ASAP2020 型),麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司;热重分析仪(TG, TGA/DSC 3+ 型),瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 Cu-BTC/GO 的制备

通过改良 Hummer 方法制备 GO^[13]。分别将 1.82g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.875g BTC 加入 25mL 甲醇中,将上述两溶液与 10mg/mL GO 溶液混合,彻底混匀后,将所得溶液在 25℃ 下水浴 2h,所

得产品在 100mL 甲醇中离心洗涤 3 次,即制得 Cu-BTC/GO。Cu-BTC 的制备和这个方法类似,但不添加 GO^[14]。

1.3 实验方法

采用静态吸附实验来评价 Cu-BTC/GO 的吸附性能。配制不同浓度的 100mL 亚甲基蓝溶液,在 665nm 处测定各溶液的吸光度,得到吸光度与浓度的线性方程为 $A = 0.02771 + 0.16926c$ ($R = 0.9980$)。将 Cu-BTC/GO 与亚甲基蓝溶液混合均匀,每隔一段时间,取上清液过滤,测定亚甲基蓝的浓度。亚甲基蓝的脱色率 R 按照式 1 计算。

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中, C_0 为亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C_t 为亚甲基蓝在 t 时刻的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 Cu-BTC/GO 的性能表征

2.1.1 SEM 分析

Cu-BTC 和 Cu-BTC/GO 的 SEM 图见图 1。由图可知,Cu-BTC 呈现八面体结构,能谱分析结果表明它由 Cu、C 和 O 元素组成;而 Cu-BTC/GO 的形貌与 Cu-BTC 完全不同,但其组分仍为 Cu、C 和 O 元素,其中 C 和 O 元素的含量明显升高。

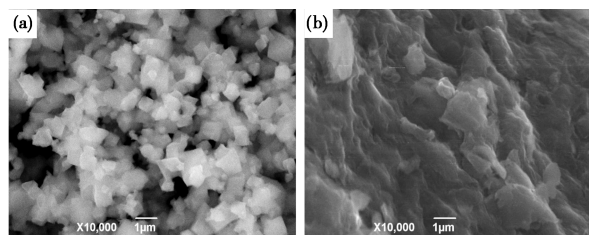


图 1 Cu-BTC(a)和 Cu-BTC/GO(b)的 SEM 图

2.1.2 TEM 分析

Cu-BTC 和 Cu-BTC/GO 的 TEM 图见图 2。由图可知,GO 呈片状,有明显的褶皱,Cu-BTC 均匀分布在 GO 表面,说明成功制备了 Cu-BTC/GO 复合物。

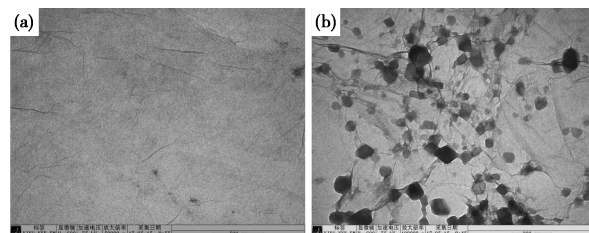


图 2 Cu-BTC(a)和 Cu-BTC/GO(b)的 TEM 图

2.1.3 FT-IR 分析

GO、Cu-BTC 和 Cu-BTC/GO 的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,GO 在 3440cm^{-1} 处的峰为 O—H 的伸缩振动峰, 1716cm^{-1} 处为羧基中 C=O 的伸缩振动峰, 1620cm^{-1} 处为 sp^2 杂化的 C=C 伸缩振动峰^[15]。Cu-BTC 在 $3100\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 之间存在较宽的吸收,表明材料中有水分子的存在, 730cm^{-1} 处为 Cu—O 对称伸缩振动峰^[16]。Cu-BTC/GO 在 1710 、 1620 和 730cm^{-1} 处有峰表明 Cu-BTC 与 GO 已被成功复合。

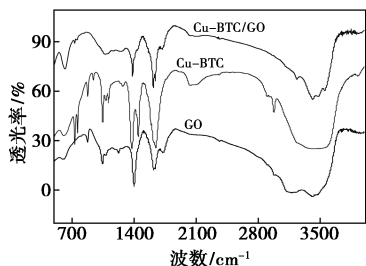


图 3 GO、Cu-BTC 和 Cu-BTC/GO 的 FT-IR 谱图

2.1.4 TG 分析

GO 和 Cu-BTC/GO 的 TG 曲线见图 4。由图可知,Cu-BTC/GO 有两个失重区间, $60\sim 200^\circ\text{C}$ 的失重是样品洗涤过程中引入的溶剂分子甲醇和水的挥发,质量损失约为 1.98%。温度超过 200°C 后,有一个明显的失重峰,说明 Cu-BTC 的有机配体分解^[17],Cu-MOFs 结构坍塌,到 221°C 左右分解完全,失重率为 73.76%,这说明 Cu-BTC/GO 在 200°C 以下有良好的热稳定性。

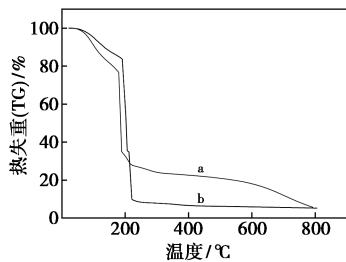


图 4 GO(a)和 Cu-BTC/GO(b)的 TG 曲线图

2.1.5 XRD 分析

GO、Cu-BTC 和 Cu-BTC/GO 的 XRD 谱图见图 5。由图可见,GO 在 $2\theta=11^\circ$ 和 42° 附近出现特征衍射峰^[18]。Cu-BTC 的 XRD 谱图中所有衍射峰与 Cu-BTC MOFs 的模拟模式匹配良好,表明 Cu-BTC 已被成功合成^[12]。Cu-BTC/GO 的 XRD 谱图中可以明显看到 GO 特征峰,而 Cu-BTC 的衍射峰强度较低,这是由于复合材料中 GO 含量较高所致。

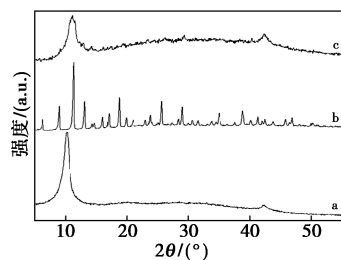


图 5 GO(a)、Cu-BTC(b)和 Cu-BTC/GO(c)的 XRD 谱图

2.1.6 BET 分析

表 1 列出了 GO 与 Cu-BTC/GO 的比表面积和孔径参数。由表可知,Cu-BTC/GO 的比表面积和孔体积及孔径相比于 GO 均都有所增加,这可能是因为 GO 的添加,导致整体的比表面积增大,这样便于晶体在其上生长,同时 GO 片层与晶体之间形成新的微孔,因此总孔体积会增加。

表 1 GO 与 Cu-BTC/GO 的 BET 分析结果

材料名称	介孔孔径/ nm	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
GO	7.086	51.28	0.3533
Cu-BTC/GO	10.80	192.18	0.3838

2.2 吸附性能分析

对比分析了 GO、Cu-BTC 和 GO-Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明,相对于 GO 和 Cu-BTC 而言, 125mg/L Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝具有良好的吸附性能,3h 后亚甲基蓝的脱色率可达 99.69%。另外,Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附速率较快,吸附 10min 后亚甲基蓝脱色率已达 78.6%。由此可知,Cu-BTC/GO 可以有效吸附水溶液中的亚甲基蓝。这主要归因于 Cu-BTC/GO 较大的比表面积和较高的微孔体积。在此基础上考察了温度和 pH 对 Cu-BTC/GO 脱色率的影响,结果见图 6。

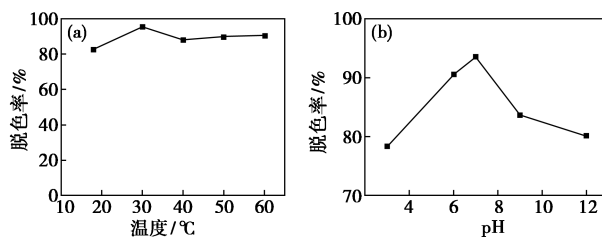


图 6 温度(a)和 pH(b)对 Cu-BTC/GO 脱色率的影响

由图可知,在 $\text{pH}=7$ 的条件下, 125mg/L Cu-BTC/GO 对 10mg/L 亚甲基蓝的吸附性能变化情况为:随着温度上升,亚甲基蓝的脱色率先增后降,

温度为 30℃ 时吸附量达到最大值,这表明在一定温度范围内升高温度有利于吸附。但在吸附过程中随着温度的进一步升高,分子热运动越剧烈,解吸附现象严重,导致吸附剂吸附能力下降。

由图还可知,在 pH=7 时,125mg/L Cu-BTC/GO 对 10mg/L 亚甲基蓝具有较好的吸附性能。随着体系 pH 升高,Cu-BTC/GO 和亚甲基蓝分子之间的吸附作用逐渐增强。但较高 pH 对吸附会产生负影响,这是因为大量存在的 OH⁻ 可能与亚甲基蓝产生竞争吸附,导致 Cu-BTC/GO 的吸附作用降低。

2.3 Cu-BTC/GO 的吸附动力学研究

在 30℃,pH=7 的条件下,考察 125mg/L Cu-BTC/GO 对不同浓度亚甲基蓝脱色率和吸附量的影响,结果见图 7。由图可知,随着亚甲基蓝初始浓度的增加,Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的脱色率明显下降,但吸附量逐渐增加。

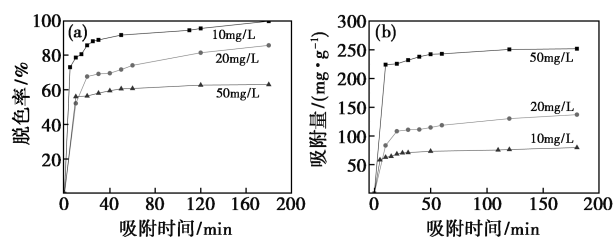


图 7 Cu-BTC/GO 对不同浓度亚甲基蓝脱色率(a)和吸附量(b)的影响

为了能全面研究 Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附动力学特性,选用准二级动力学模型(式 2)对图 7(b)中数据进行拟合,拟合结果见图 8,吸附参数见表 2。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, k 为吸附速率常数, $g/(mg \cdot min)$; q_t 为在任意时间 t 下吸附剂表面溶质吸附物的量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g 。

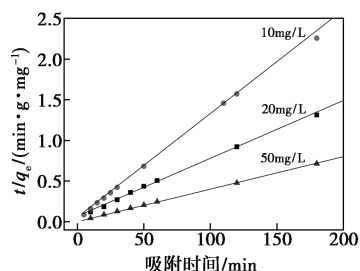


图 8 不同浓度亚甲基蓝的准二级动力学吸附模型图

表 2 不同浓度亚甲基蓝的准二级动力学模型参数

$C_0 /$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$q_{cal} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$q_e /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k /$ ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R
10	79.9	79.8	0.01251	0.9996
20	142.3	137.1	0.00702	0.9991
50	255.4	252.0	0.00391	1

由图可见,Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附动力学过程符合准二级动力学模型。

由表可见,不同浓度亚甲基蓝的准二级吸附动力学模型的相关系数(R)均大于 0.999,实验结果(q_{cal})与所计算的平衡吸附量(q_e)相匹配。因此,Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附过程符合准二级吸附动力学模型,吸附速率是吸附过程的控制步骤。

2.4 吸附等温式

采用 Langmuir(式 3)和 Freundlich(式 4)吸附等温式研究亚甲基蓝的等温吸附行为,用各模型线性化后所得方程的相关系数 R^2 检验拟合结果,结果见表 3。由表可见,Freundlich 吸附等温式的 $1/n$ 小于 1,说明 Cu-BTC/GO 的吸附性能良好。Langmuir 等温吸附方程较 Freundlich 等温吸附方程拟合所得直线相关性好,所以吸附数据符合 Langmuir 等温方程,说明 Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附可能是发生在表面的单分子层吸附。且通过 Langmuir 模型计算可知,该复合材料对亚甲基蓝的最大吸附量可达 480.77mg/g。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

式 3 中, C_e 为吸附平衡时的浓度, mg/L ; Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; Q_m 为饱和吸附量, mg/g ; K_L 为吸附平衡常数, L/mg 。

式 4 中, C_e 为吸附平衡时的浓度, mg/L ; Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; K_F 为吸附系数, L/g ; n 为常数。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附参数

等温模型	Langmuir			Freundlich		
线性方程	$C_e/Q_e = 0.1026 + 0.00208C_e$			$\ln Q_e = 2.8383 + 0.6902 \ln C_e$		
常数	$Q_m /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$K_L /$ ($L \cdot g^{-1}$)	R^2	$K_F /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	n	R^2
	480.77	0.0203	0.9972	17.0867	1.4489	0.9804

2.5 吸附剂再生实验

为了测试 Cu-BTC/GO 复合材料的再生能力,

进行了 4 次吸附-解吸附实验。以乙醇为洗脱液,每次吸附平衡之后,用离心机分离吸附剂,随后用洗脱液清洗吸附剂 20h。结果表明,4 次吸附-解吸附循环后,Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的脱色率下降了约 15%,表明 Cu-BTC/GO 具有优良的再生性能,能够重复使用。

3 结论

(1) 在 $\text{pH} = 7$ 、 30°C 的条件下, 125mg/L Cu-BTC/GO 对 10mg/L 亚甲基蓝有优异的吸附能力。

(2) Cu-BTC/GO 对亚甲基蓝的吸附数据符合准二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 模型。

(3) Cu-BTC/GO 制备简单,对阳离子染料亚甲基具有良好的吸附效果,拓宽了 MOFs 材料的应用范围。

参考文献

- [1] 胡大波,杜聪,邱玉.电催化氧化技术深度处理染料废水研究[J].中国资源综合利用,2016,34(7):34-36.
- [2] 丁绍兰,李郑坤,王睿.染料废水处理技术综述[J].水资源保护,2010,26(3):73-78.
- [3] 胡天丁,贾庆明,苏红莹,等.MOFs 在废水处理中的应用[J].化工新型材料,2016,44(10):245-247.
- [4] Ke F, Qiu L G, Yuan Y P, et al. Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg^{2+} from water[J].J Hazard Mater, 2011, 196(12):36-43.
- [5] Liu L, Zhang X N, Han Z B, et al. An In^{III} -based anionic metal-organic framework; sensitization of lanthanide(III) ions and selective absorption and separation of cationic dyes[J].J Mater Chem A, 2015, 3(27):14157-14164.
- [6] Jiang Z W, Li Y F. Facile synthesis of magnetic hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}$ via heterogeneous coprecipitation assembly for efficient adsorption of anionic dyes[J].J Taiwan Inst Chem E,

2016, 59:373-379.

- [7] Petit C, Mendoza B, Bandosz T J. Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites[J].Chem Phys Chem, 2010, 11(17):3678-3684.
- [8] Hasan Z, Choi E J, Jhung S H. Adsorption of naproxen and clofibric acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups[J].Chem Eng J, 2013, 219(3):537-544.
- [9] Yang S T, Chen S, Chang Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide[J].J Colloid Interface Sci, 2011, 359(1):24-29.
- [10] Yang S T, Chang Y, Wang H, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal, Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal[J].J Colloid Interface Sci, 2010, 351(1):122-127.
- [11] Sava D F, Chapman K W, Rodriguez M A, et al. Competitive I_2 sorption by Cu-BTC from humid gas streams[J].Chem Mater, 2013, 25(13):2591-2596.
- [12] Davydovskaya P, Pohle R, Tawil A, et al. Work function based gas sensing with Cu-BTC metal-organic framework for selective aldehyde detection[J].Sens Actuators B, 2013, 187(1):142-146.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J].J Am Chem Soc, 1958, 80(6):1339.
- [14] Wu R, Qian X, Yu F, et al. MOFs-templated formation of porous CuO hollow octahedrons for lithium-ion battery anode materials[J].J Mater Chem A, 2013, 1(37):11126-11129.
- [15] 李跃,祝立强,陈佩华,等.石墨烯基 TiO_2 复合材料的表征及其可见光催化活性研究[J].武汉科技大学学报, 2017, 40(1):43-48.
- [16] Lin S, Song Z, Che G, et al. Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution[J].Microporous Mesoporous Mater, 2014, 193(2):27-34.
- [17] Sun X, Li H, Li Y, et al. A novel mechanochemical method for reconstructing the moisture-degraded HKUST-1[J].Chem Commun, 2015, 51(54):10835-10838.
- [18] Zhang Q, He Y, Chen X G, et al. Structure and photocatalytic properties of TiO_2 -graphene oxide intercalated composite[J].Chinese Sci Bull, 2011, 56(3):331-339.

收稿日期:2017-06-27

(上接第 224 页)

(2) 随着改性电气石含量的增加,电气石/PP 复合材料的拉伸强度和冲击强度都呈现先上升后下降的趋势,改性电气石含量为 3% 时,复合材料拉伸强度和冲击强度都达到最大值。

(3) 电气石的加入使 PP 复合材料具有释放负离子的功能,当改性电气石的含量从 1% 提高到 5% 时,复合材料的负离子释放量从 314.2 ions/cm^2 增加到 512.4 ions/cm^2 。

参考文献

- [1] Paolo F, Carmelita M. Petrogenesis of tourmaline rocks associated with Fe-carbonate-graphite metapelite, metabasite and strata-bound

polymetallic supplied mineralization, peloritani mountains, icily southern Italy[J].Lithos, 2007, 99(3/4):266-288.

- [2] 刘强,陈衍夏,施亦东,等.电气石纳米材料在卫生保健纺织品领域的应用[J].印染,2004(7):16-19.
- [3] 祝宝东,王鉴,董群,等.苯乙烯/二乙烯苯协助马来酞酐熔接枝聚丙烯研究[J].中国塑料,2012,26(6):50-56.
- [4] 张杰.电气石改性熔喷过滤材料的工艺与效能的研究[D].上海:东华大学,2011.
- [5] 贾秋梓,邹素华. LDPE/电气石复合薄膜的制备及性能研究[J].塑料科技,2011,39(9):65-68.
- [6] 金宗哲,梁金生,冀志江,等.能高效产生空气负离子的电气石复合粉体及其制备方法:中国,1386550[P].2002-12-15.
- [7] 吴瑞华,汤云晖,张晓辉.电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):474-476.

收稿日期:2018-03-16

修稿日期:2018-07-31