

## “钴”胆英雄，根除“镍”障——钴基咪唑酯骨架材料用于去除镍离子的综合化学实验

黄光<sup>1</sup>, 李磊<sup>1</sup>, 张丁逸<sup>1</sup>, 王幸泽<sup>2</sup>, 黄余改<sup>2</sup>, 梁文慧<sup>2</sup>, 郭志芬<sup>2</sup>, 矫文美<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 南京医科大学公共卫生学院, 南京 211166

<sup>2</sup> 江苏第二师范学院生命科学与化学化工学院, 南京 211200

**摘要:** 镍在新能源汽车电池领域、电镀等行业有广泛的应用, 随着国家双碳战略的进一步推进, 这些行业产生的含镍( $\text{Ni}^{2+}$ )废水的处理对于环境保护而言越来越重要。传统的 $\text{Ni}^{2+}$ 废水主要通过离子交换树脂、化学沉淀法、流化床结晶造粒等技术脱除其中的 $\text{Ni}^{2+}$ , 但这些处理过程存在选择性差以及产生二次污染等问题。本实验利用钴基咪唑酯骨架材料(Zeolite Imidazolate Framework, ZIF-67)可与 $\text{Ni}^{2+}$ 反应形成镍钴水滑石的特点, 设计了ZIF-67应用于 $\text{Ni}^{2+}$ 去除研究的综合化学实验。在本实验中, ZIF-67与 $\text{Ni}^{2+}$ 通过化学反应结合在一起, 能有效提高对 $\text{Ni}^{2+}$ 的选择性。本实验不仅包含材料制备、表征、吸附性能等实验内容, 还包含模型分析和机理研究, 通过对吸附机理进行深入研究, 有利于培养学生的科研兴趣、创新思维和实践能力。本实验课堂时间约为8 h, 时长适用于本科生综合化学实验教学。通过本实验, 学生既能熟悉吸附法去除废水中 $\text{Ni}^{2+}$ 的基本原理和分析过程, 又能夯实专业基础知识, 明确理论可以指导工业应用, 从而培养学生综合能力, 提升学生的科学素养和创新精神。

**关键词:** 咪唑酯骨架材料; 镍离子; 吸附; 综合化学实验

**中图分类号:** G64; O6

## Cobalt's Valor, Nickel's Foe: A Comprehensive Chemical Experiment Utilizing a Cobalt-based Imidazolate Framework for Nickel Ion Removal

Guang Huang<sup>1</sup>, Lei Li<sup>1</sup>, Dingyi Zhang<sup>1</sup>, Xingze Wang<sup>2</sup>, Yugai Huang<sup>2</sup>, Wenhui Liang<sup>2</sup>, Zhifen Guo<sup>2</sup>, Wenmei Jiao<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing 211166, China.

<sup>2</sup> School of Life Sciences and Chemical Engineering, Jiangsu Second Normal University, Nanjing 211200, China.

**Abstract:** Nickel, prevalently utilized in sectors such as new energy vehicle batteries and electroplating, has brought the environmental challenges, especially in the context of the national dual carbon strategy. The treatment of nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ )-enriched wastewater generated by these industries is pivotal for environmental conservation. Traditional  $\text{Ni}^{2+}$ -enriched wastewater treatments, including, ion exchange resins, chemical precipitation, and fluidized bed crystallization granulation technology, often suffer from poor selectivity and the risk of secondary pollution. This study introduces an innovative approach employing a cobalt-based imidazole framework material, ZIF-67, which interacts with  $\text{Ni}^{2+}$  to form the nickel-cobalt layered double hydroxides (NiCo-LDH), effectively enhancing  $\text{Ni}^{2+}$  removal. The experiment spans material preparation, characterization, and adsorption performance assessment, supplemented by model analysis and mechanistic investigation. This multifaced approach aims not only to elucidate the adsorption

收稿: 2023-11-15; 录用: 2023-12-28; 网络发表: 2024-01-22

\*通讯作者, Email: jiaowm069@126.com

基金资助: 江苏省高等学校自然科学基金(21KJB530006); 国家自然科学基金(82173571); 江苏第二师范学院教学改革项目(JSSNUJXGG2023QN04, JSSNUJXGG2023YB11)

mechanism but also to cultivate students' research interest, innovative thinking, and practical skills. Tailored for an 8-hour undergraduate comprehensive chemistry laboratory session, this experiment enables students to grasp fundamental principles and analytical methods for Ni<sup>2+</sup> removal from wastewater. It also solidifies their foundational knowledge, demonstrating the practical application of theoretical concepts in industrial settings. This experiment is designed to bolster students' comprehensive abilities, enhance their scientific literacy, and foster their innovative spirits.

**Key Words:** Imidazolate framework materials; Nickel ion; Adsorption; Comprehensive chemical experiment

## 1 引言

综合性化学实验课程是学生在掌握一定的基础理论知识和基本操作技能的基础上,运用某一课程或多门课程知识,对学生实验技能和实验方法进行综合训练的课程。开展贴合生产生活的综合性化学实验,不仅有助于提高学生对基础化学知识的掌握情况,更能进一步考察学生综合应用知识和融会贯通的能力以及相互协作的团队精神。目前国内部分高校已经把前沿科学发展的新材料、新技术与新方法融入综合性化学实验中<sup>[1,2]</sup>,这些综合化学实验的主题紧密联系生产生活,不仅能让学生了解科技前沿动态,拓宽学生的学术视野,还有利于学校培养社会需要的创新型高素质人才<sup>[3]</sup>。

当前已有报道基于固-液吸附的综合化学实验,如邢宏珠等人将ZIF-67应用于染料的吸附研究<sup>[4]</sup>,翟利芳等人将自然老化微塑料应用于对重金属Cu(II)、Pb(II)、Cr(III)的吸附综合性实验设计中<sup>[5]</sup>。但是目前基于固-液吸附的实验主要集中于传统的吸附动力学和等温吸附研究,并未对吸附机理进行深入细致的研究,而通过吸附机理研究可以让学生学会探究吸附现象的本质,不仅能增加综合性化学实验的挑战性,还能让学生了解机理研究可为吸附材料的设计和 optimization 提供指导。

镍是重要的过渡金属,其工业用途和战略价值不输稀土。镍能量密度大、存储容量大,也是新能源汽车电池中重要的原材料之一。一辆特斯拉Model 3的电池约含30公斤的镍,因此在新能源时代,镍是不可忽视的战略资源。一方面,镍资源有限,采矿成本较高,而另一方面我国又面临电池和电镀等行业产生大量含镍废水的处理问题,矛盾日益凸显。如果能将废水中的镍加以回收再利用,则可实现资源的循环。目前处理含镍废水的方法有化学沉淀法、萃取法、电化学电解法及反渗透法等,但是这些方法处理成本较高,且对操作人员要求较高,因此难以实现废水的稳定达标排放或零排放。吸附法是一种简单、高效的重金属废水去除方法,吸附剂可以通过解吸或洗脱等方式循环利用,对环境较为友好。由于Ni<sup>2+</sup>可与咪唑酯骨架材料ZIF-67进行反应生成镍钴水滑石(NiCo-LDH),而且ZIF-67在水蒸气回流情况下仍可保持稳定,因而提出采用ZIF-67吸附可以去除电池废水中的Ni<sup>2+</sup><sup>[6]</sup>。在本实验中,通过ZIF-67的制备和结构表征,能让学生熟悉咪唑酯骨架材料的合成方法,初步熟悉X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析(BET)等表征方法在材料表征中的应用,加深学生对常规表征仪器的了解;在重金属离子的吸附实验中,学生能更深刻地理解物理化学中的界面吸附,而实验过程中的显著的颜色变化又可以增强实验的趣味性;通过ZIF-67对Ni<sup>2+</sup>的吸附机理研究,可培养学生透过现象看本质的科学思维方法,看到实际生产背后隐含的科学问题。本实验教学中渗透了绿色化学的理念,同时兼具新颖性、实用性和趣味性,相信本实验的开设不仅能有效激发学生的学习兴趣,提高学生解决实际问题的综合能力,还能掌握科学研究的基本方法,进一步培养学生的科学素养。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

ZIF-67是由金属钴离子和二甲基咪唑通过配位连接形成的具有三维空间网状结构的沸石咪唑酯骨架材料,其晶体结构信息如图1所示。ZIF-67的合成原材料廉价、操作方法简单、反应时间较短,

且该材料的比表面积较大, 非常适合做吸附材料<sup>[7]</sup>。

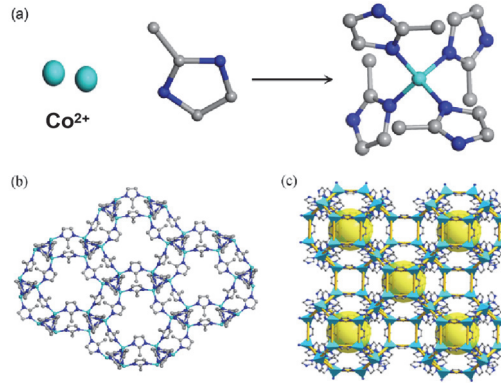


图1 ZIF-67材料的晶体结构信息(a) ZIF-67的合成路径; (b) ZIF-67的配位模式; (c) ZIF-67的沸石结构

材料的吸附平衡时间和饱和吸附容量是评价吸附剂性能的两个重要指标, 可分别通过吸附动力学实验和等温吸附实验获得相关数据。本实验中首先通过吸附剂的动力学实验考察ZIF-67吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附平衡时间。随着时间增长, 吸附剂最终会吸附平衡, 该时间称为吸附平衡时间<sup>[8]</sup>。计算公式如下:

$$R\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (c_0 - c_t) V/m \quad (2)$$

式中 $c_0$ 为 $\text{Ni}^{2+}$ 的初始浓度,  $c_t$ 为 $\text{Ni}^{2+}$ 在 $t$ 时刻的浓度,  $R\%$ 为材料的去除率,  $q_t$ 为时间 $t$ 时的吸附量,  $V$ 为吸附溶液的体积,  $m$ 为吸附剂的质量, 根据公式绘制曲线, 可以找出材料的吸附平衡时间。根据准一级动力学模型及准二级动力学模型对ZIF-67材料吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 的机理进行研究。其中准一级动力学模型假定吸附受扩散步骤控制, 其速率方程为:

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (3)$$

准二级动力学模型假定吸附速率受化学吸附机理的控制, 其速率方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

式中 $q_e$ 为平衡时的吸附量,  $q_t$ 为时间 $t$ 时刻的吸附量,  $k_1$ 为准一级动力学模型的速率常数,  $k_2$ 为准二级动力学模型的速率常数。

其次通过等温吸附实验考察ZIF-67吸附剂的饱和吸附量。溶液在固体表面的吸附行为是一种常见的现象, 研究者们通过大量实践经验建立了不同的吸附模型来研究并解释吸附现象, 如Langmuir、Freundlich、Dubinin-Radushkevich (D-R)和Temkin吸附模型来描述吸附量随平衡浓度的变化<sup>[9]</sup>。Langmuir吸附是最简单的吸附模型, 该模型假定分子在表面形成单分子层, 具体公式如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{k_{\text{LM}} q_{\max}} \quad (5)$$

其中,  $c_e$ 为平衡时的吸附质浓度;  $q_e$ 为平衡时溶质的实际吸附量;  $k_{\text{LM}}$  ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ )是Langmuir模型下与键合位点的亲和力及吸附能量有关的常数; 利用 $c_e/q_e$ 对 $c_e$ 作图, 利用直线斜率可以求出 $q_{\max}$ , 利用截距可以求出 $k_{\text{LM}}$ 。考虑到吸附剂表面并非完全均匀的, 也可以采用Freundlich吸附等温式描述固-液吸附平衡:

$$\ln q_e = \ln k_{\text{FD}} + (\ln c_e) / n \quad (6)$$

其中,  $K_{FD}$ 为Freundlich常数,  $1/n$ 是与表面的不均匀性有关的参数。利用 $\ln q_e$ 对 $\ln c_e$ 作图, 利用直线斜率可以求出 $n$ , 利用截距可以求出 $k_{FD}$ 。

除了以上两种吸附模型以外, 还可采用Dubinin-Radushkevich (D-R)模型(公式(7)和(8))以及Temkin模型(公式(9))对固-液吸附的过程进行研究。

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta R^2 T^2 \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)^2 \quad (7)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (8)$$

$$q_e = b_{TK} \ln k_{TK} + b_{TK} \ln c_e \quad (9)$$

## 2.2 实验试剂

本实验所用试剂为六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 2-甲基咪唑(Hmim,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ), 无水甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$ 标准溶液( $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 伟业计量标准物质), 硫酸锌( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 硫酸镉( $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ), 溴化钾(KBr), 娃哈哈纯净水。

## 2.3 实验仪器与设备

本实验所用仪器与设备为磁力搅拌器, 离心机, 超声波清洗器, 恒温振荡器, 鼓风干燥箱, X射线衍射仪(Rigaku D/Max-2200, 日本理学), 傅里叶变换红外光谱仪(IS5, 美国赛默飞), 原子发射光谱仪(Avio 200, 美国铂金埃尔默), 气体吸附仪(3 Flex 4.02, 美国麦克)和扫描电子显微镜(FEI Scios 2 HiVac, 美国)。

## 2.4 实验步骤

### 2.4.1 ZIF-67材料的合成

室温下, 将2.44 g 2-甲基咪唑和2.16 g 六水合硝酸钴分别溶解在60 mL无水甲醇溶液中。在搅拌下将2-甲基咪唑的甲醇溶液迅速倾倒入六水合硝酸钴的甲醇溶液中, 搅拌反应1 h, 生成紫色沉淀物ZIF-67材料, 离心收集样品, 并用无水甲醇洗涤3次<sup>[4]</sup>。将产物放入烘箱中80 °C下干燥活化40 min。

### 2.4.2 ZIF-67材料的表征

使用XRD分析ZIF-67材料的晶相结构。本实验测试采用Cu- $K_\alpha$ 射线, 工作电压为40 kV, 工作电流为200 mA, 仪器步长为0.02°, 扫描范围为5°–70°, 扫描速度为5 (°)·min<sup>-1</sup>。利用扫描电镜观察ZIF-67材料的形貌, 采用全自动物理吸附仪测定ZIF-67材料的比表面积和孔径分布。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 采用溴化钾压片法对ZIF-67材料进行结构表征, 扫描范围为400到4000 cm<sup>-1</sup>。

### 2.4.3 ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的吸附行为研究

(1) ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的吸附动力学研究。

准确称取30.0 mg的ZIF-67材料加入去离子水配制好的250 mL浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>的Ni<sup>2+</sup>溶液中, 立即开启搅拌, 分别在2、5、10、15、20、25、30、40、50和60 min时间下取混合液约2 mL, 经滤头过滤后取上层清液, 用原子发射光谱仪进行浓度测定, 计算出不同时间下ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的去除率并找出吸附平衡时间, 计算公式见公式(1)和(2)。

(2) ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的等温吸附研究。

分别准确称取3.0 mg ZIF-67材料, 分别向其中加入初始浓度依次为10、20、40、60、100、200、500、750和1000 mg·L<sup>-1</sup>的Ni<sup>2+</sup>溶液, 立即于振荡器上震荡反应, 吸附平衡后, 经滤头过滤后取上层清液, 用原子发射光谱仪进行浓度测定, 根据溶液浓度的变化计算出不同浓度下ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的吸附量。

(3) 模拟电池废水中常见离子的实验。

20 mg·L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>混合溶液的配制: 分别称取NiSO<sub>4</sub> (13.2 mg)、ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (22.1 mg)、MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (15.4 mg)、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (19.5 mg)和CdSO<sub>4</sub>·8/3H<sub>2</sub>O (11.4 mg), 用250 mL容量瓶定容。

准确称取3.0 mg ZIF-67材料，向其中加入浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>的含有Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的混合溶液，反应10 min后进行测定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 ZIF-67材料的表征

##### 3.1.1 ZIF-67材料的XRD和SEM表征

图2a是ZIF-67材料的XRD图，本实验合成的ZIF-67在7.37°、10.42°、12.78°、14.76°、16.52°、18.11°、22.22°、24.60°和26.78°的衍射峰分别对应材料的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(114)、(223)和(134)晶面，与文献<sup>[5]</sup>报道的ZIF-67材料的晶型一致。如图2b所示为合成的ZIF-67材料的扫描电镜图片，产物的形貌较为均匀，产物平均尺寸约为200 nm。通过XRD和SEM表征，有利于学生了解纳米晶体材料结构鉴定和形貌观察的基本方法。

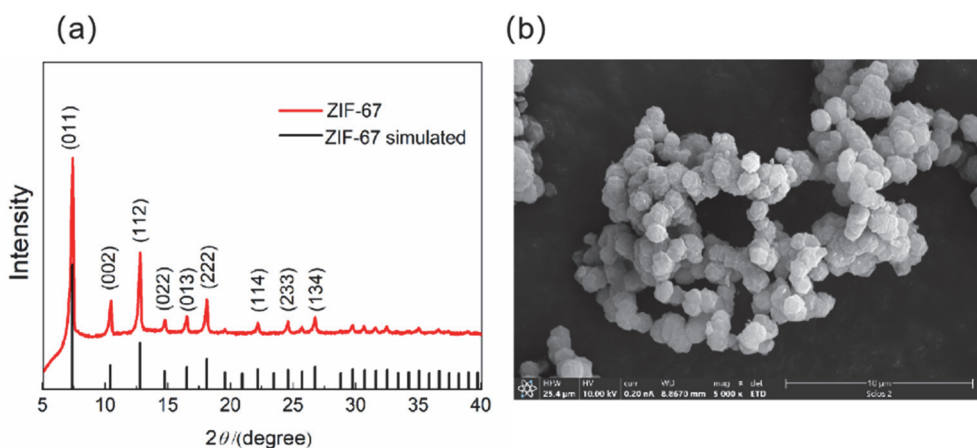


图2 (a) ZIF-67材料的理论和实验XRD图；(b) ZIF-67的扫描电镜图

##### 3.1.2 ZIF-67材料的比表面积和孔径分析

测定ZIF-67材料的吸附-脱附曲线，如图3a所示，ZIF-67在相对压力较低时，吸附曲线迅速上升后急速吸附饱和，呈现典型微孔材料的I型吸附曲线，孔径分布(图3b)表明ZIF-67材料的孔径主要集中在0.52 nm，以上均证明了合成的ZIF-67材料是微孔材料。由吸附曲线测出材料的比表面积为960 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>，平均孔径为0.55 nm。

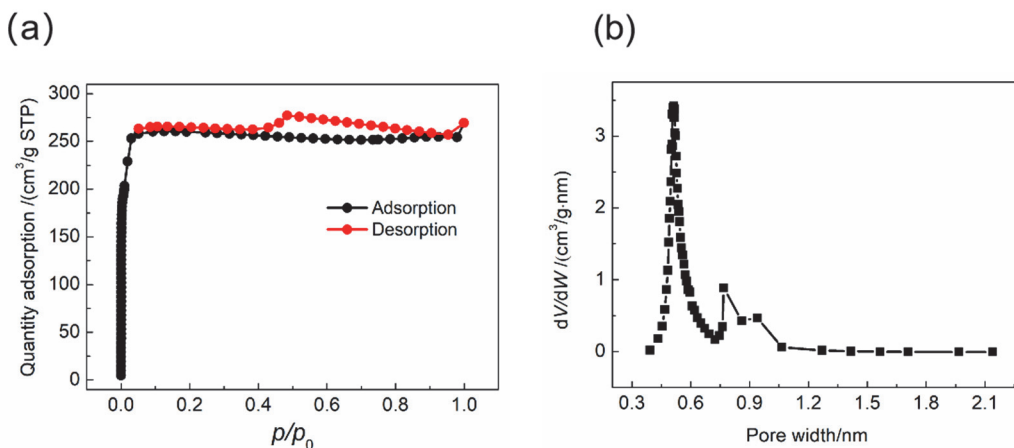


图3 (a) ZIF-67材料的氮气吸附-脱附曲线；(b) ZIF-67的Horvath-Kawazoe孔径分布图

### 3.2 吸附动力学研究

ZIF-67材料未吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 时颜色为紫色。ZIF-67材料加入到 $\text{Ni}^{2+}$ 溶液约10 min后，由于ZIF-67材料吸附 $\text{Ni}^{2+}$ ，混合物的颜色由紫色逐渐变绿(图4a)。实验发现，ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附约在10 min后即可达到吸附平衡(图4b)。运用准一级动力学和准二级动力学模型对 $\text{Ni}^{2+}$ 溶液在ZIF-67材料上的吸附行为进行拟合(图5)，拟合结果可知，ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 的准二级动力学相关系数( $R^2 = 0.9977$ )高于准一级动力学的相关系数( $R^2 = 0.9935$ )，推测ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附符合准二级动力学模型，因此吸附速率受化学吸附机理的控制。吸附动力学模型可以帮助学生更好地理解吸附过程的本质和规律，为吸附剂材料的设计和优化提供理论指导。

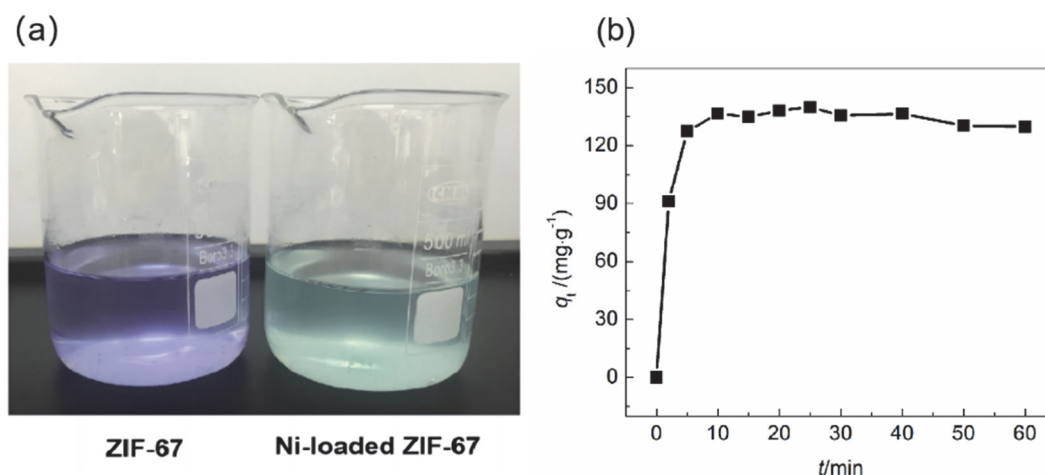


图4 (a) ZIF-67材料吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 前后的颜色对比效果图( $\text{Ni}^{2+}$ 初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  
(b) ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 溶液的吸附动力学曲线

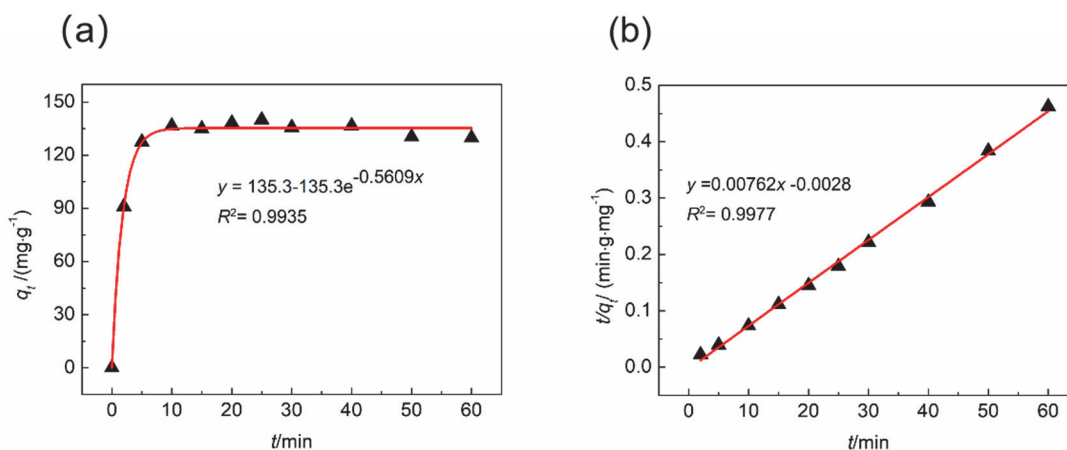


图5 ZIF-67对 $\text{Ni}^{2+}$ 吸附的准一级动力学模型(a)和准二级动力学模型(b)

### 3.3 等温吸附实验

如图6a所示，将ZIF-67分散在水溶液中混合物为明显的紫色，而加入 $\text{Ni}^{2+}$ 后，随着 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度的增加，混合物的颜色逐渐由紫色过渡到绿色，颜色变化显著。如图6b所示，在初始阶段ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量随浓度增加急剧上升，随浓度增加吸附量逐渐趋于平稳直至不再增大，最终材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 的饱和吸附量可达 $280.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。学生通过测定材料的等温吸附曲线得出材料的饱和吸附量，该参数是评价吸附剂的重要指标之一，该实验过程能让学生充分体会到实验可以为工业化提供必要的生产

参数，鼓励学生夯实专业知识素养。

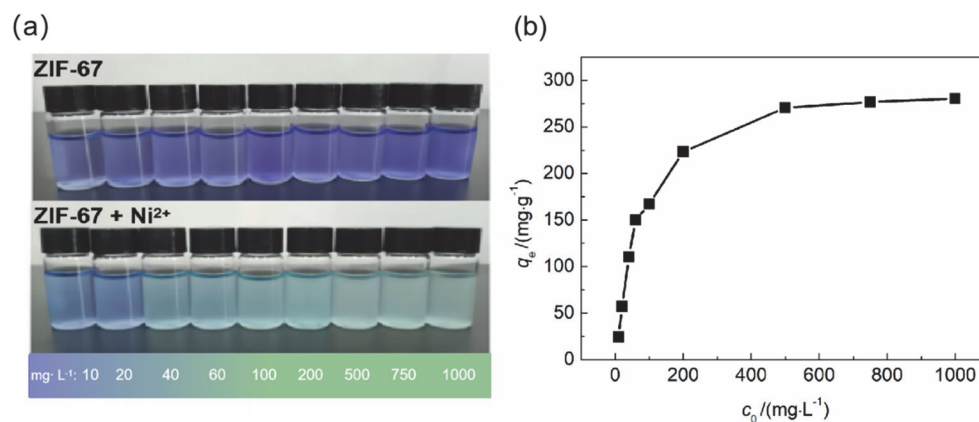


图6 ZIF-67材料对不同浓度的Ni<sup>2+</sup>吸附前后的颜色变化(a)及等温吸附曲线(b)

采用文献报道的四种常见的等温吸附模型对相关数据进行线性拟合，拟合结果(图7)表明，Langmuir模型、Freundlich模型、D-R模型和Temkin模型的相关系数 $R^2$ 分别为0.9992、0.8103、0.8980和0.9816，其中Langmuir模型相关系数最高。利用Langmuir模型公式拟合计算出的饱和吸附量 $q_{\max}$ 为285.7 mg·g<sup>-1</sup>，与实验测得的饱和吸附量280.5 mg·g<sup>-1</sup>近乎一样，因此，ZIF-67材料对Ni<sup>2+</sup>的吸附行为更符合Langmuir等温吸附模型，应为单层吸附过程。通过模型分析讨论，再次强化理论知识可以指导实践应用，进一步为ZIF-67材料在镍废水的治理及镍回收的工业应用过程提供技术指导。学生根据物理化学的相关基础知识对数据进行分析处理，将理论知识与实验测定数据进行自洽，体会科学家们提出的经验模型对实验研究的指导性意义。

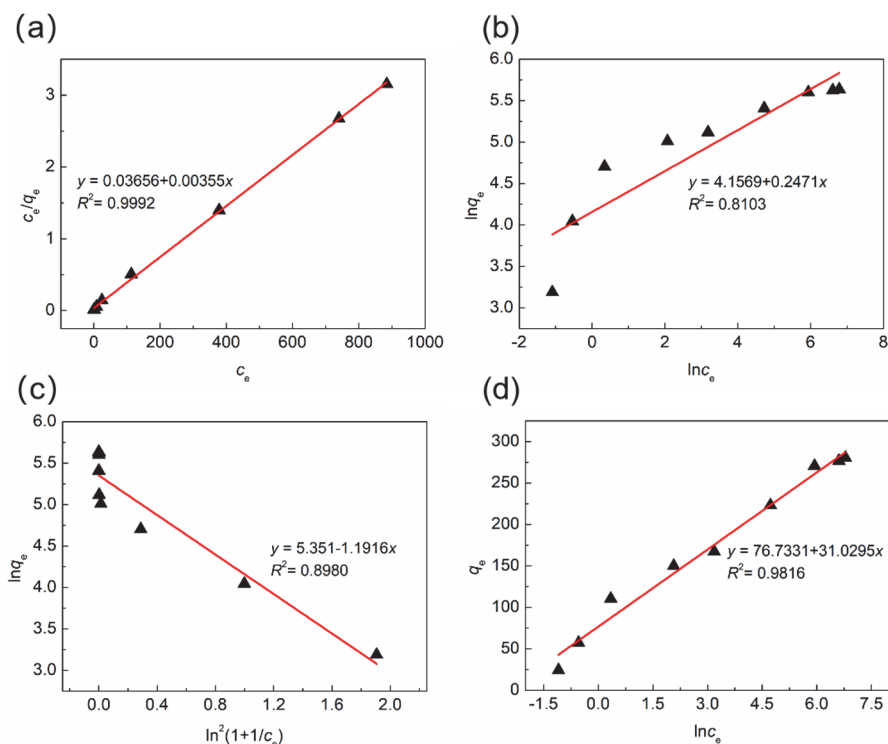


图7 (a) Langmuir模型; (b) Freundlich模型; (c) Dubinin-Radushkevich (D-R)模型和(d) Temkin模型

### 3.4 模拟电池废水实验

如图8所示, 实验发现在共存离子 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 存在下, ZIF-67材料对 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率分别为87.29%, 100%、96%、30.84%和24.32%。这主要是由于除了 $\text{Ni}^{2+}$ 可与ZIF-67形成NiCo-LDH外,  $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 也可与ZIF-67形成对应的ZnCo-LDH和CuCo-LDH<sup>[10,11]</sup>。该结果充分说明ZIF-67有应用于去除电池废水中 $\text{Ni}^{2+}$ 的潜能, 值得进一步开发。

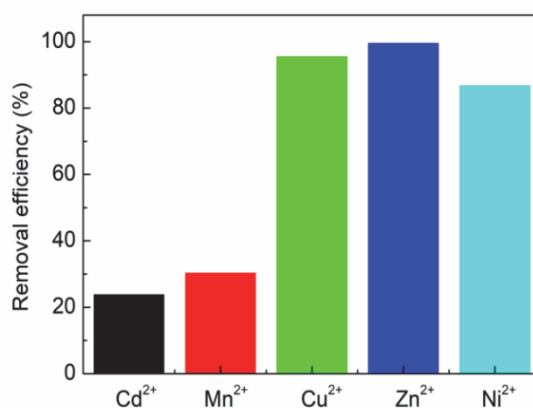


图8 ZIF-67材料对模拟电池废水中 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率

### 3.5 吸附机理研究

为了进一步研究ZIF-67吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 的作用机理, 将吸附前后的材料进行XRD和FT-IR表征, ZIF-67吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 后的XRD如图9a所示, 除了玻璃支架在 $22^\circ$ 左右的吸收峰有部分重合难以确认以外, 几乎所有的峰都指向典型的六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 38-0715)和 $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$  (JCPDS: 46-0605)<sup>[12]</sup>。虽然两相的衍射角和结构非常接近导致很难区分两相之间的衍射峰, 但是我们有理由相信ZIF-67与 $\text{Ni}^{2+}$ 发生化学反应产生了新的NiCo-LDH。只是ZIF-67与 $\text{Ni}^{2+}$ 反应时间较短, XRD图中衍射峰并不尖锐。如图9b所示, 吸附前后材料的红外光谱差异也较大, 吸附前ZIF-67材料中,  $2920$ 和 $1574\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环上的C-H和C=N的伸缩振动,  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环的振动,  $1141\text{ cm}^{-1}$ 为C-C的伸缩振动,  $3100\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ 的O-H振动可能为物理吸附的水或者溶剂中的甲醇残留导致的<sup>[13]</sup>。而吸附后材

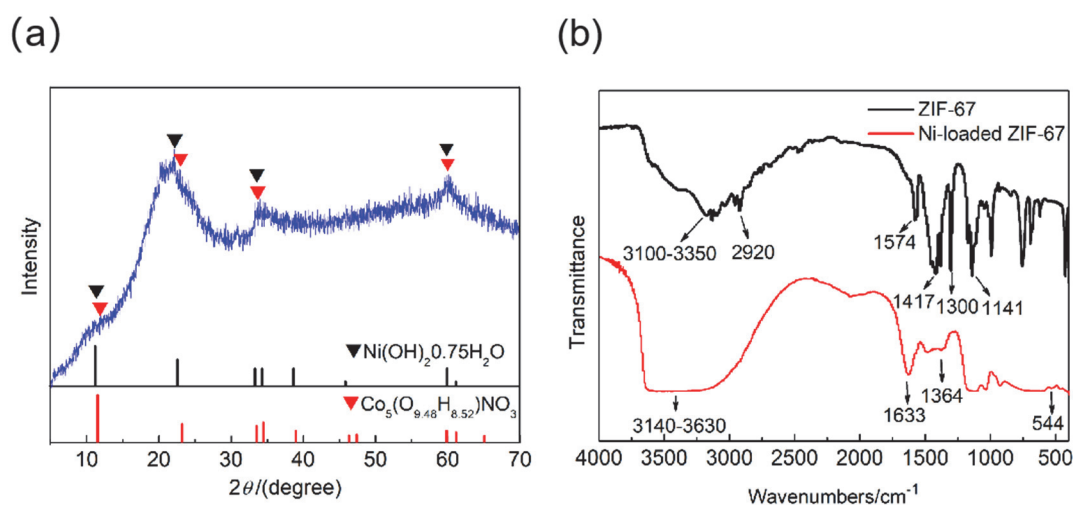


图9 (a) ZIF-67吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 后材料的XRD; (b) ZIF-67吸附 $\text{Ni}^{2+}$ 前后材料的FT-IR图

料的红外谱图发生明显变化,其中 $3140\text{--}3630\text{ cm}^{-1}$ 的O—H振动高而宽,是明显的O—H缔合后的伸缩振动,这归因于Co-Ni水滑石材料层间的水分子中的O—H基团。 $1633$ 和 $1364\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别属于吸附的水分子的弯曲振动和 $\text{NO}_3^-$ 的振动。此外, $544\text{ cm}^{-1}$ 等低于 $700\text{ cm}^{-1}$ 的峰与Ni—O和Co—O振动的特征吸收带有关<sup>[14,15]</sup>。结合以上分析,我们有理由相信ZIF-67材料与 $\text{Ni}^{2+}$ 发生化学反应,生成了Co-Ni水滑石新材料。查阅文献发现也有Co-Ni水滑石新材料及其应用的相关研究工作,这进一步验证了我们的实验结果<sup>[16]</sup>。

#### 4 教学安排与建议

本实验是综合化学实验,可采用线上线下混合式的教学方法,具体安排如图10所示。实验前将文献阅读、软件学习、仪器操作复习等部分放在线上网络平台,学生可自主安排时间学习。实验中建议实验以2人一小组展开,实验课时建议10学时(约8 h),实验过程中可采用任务驱动式的教学方法,在实验过程中除了充分考察学生的专业知识与实验技能外,通过小组合作的方式,还能培养学生的沟通和团队协作能力。通过深入细致的机理研究,培养学生“物质-结构-性能”的科研思维,从而提升学生分析问题解决问题的创新能力。实验后的数据处理、论文写作和反思能培养学生科学的思维方法。最后教师予以适当的反馈指导,从而形成闭环的教学过程。通过本综合化学实验的开展,能提高学生的综合能力。

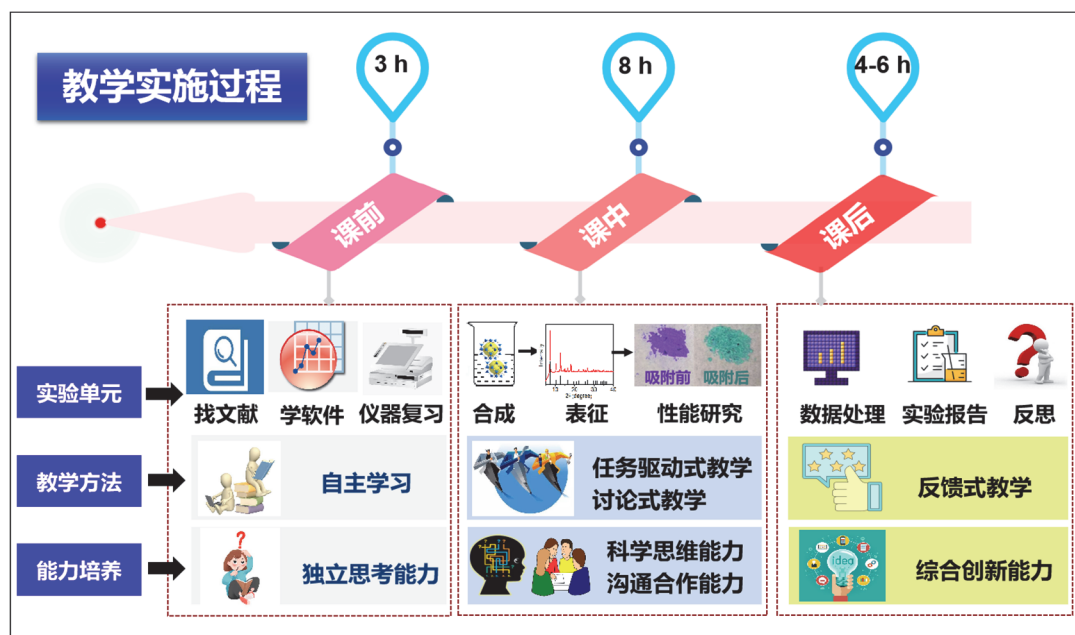


图10 本实验的教学实施过程

#### 5 结语

本实验通过创新实验教学内容和方法,设计了以钴基咪唑酯骨架材料应用于镍离子的去除研究的综合化学实验。本实验所用药品廉价、简单,不涉及危化品的使用,反应合成时间短,产率高且操作简单,实验过程中现象明显。本实验内容系统完整,包含材料制备、结构表征、吸附性能研究、模型探究和机理研究等内容。通过本实验,学生能了解到环境污染的危害,能学会污染物处理及分析的过程,明确理论知识的学习可以指导工业生产,培养学生综合应用能力,能极大提升学生的科学素养和创新精神。

参 考 文 献

- [1] 王楠, 王芹, 王宏, 陈芳, 刘敏, 朱丽华. 大学化学, **2023**, 38 (9), 218.
- [2] 任笑红, 高素华, 薛松, 王晓艳. 化学教育(中英文), **2023**, 44 (14), 61.
- [3] 张树永, 朱亚先, 张剑荣. 大学化学, **2018**, 33 (10), 1.
- [4] 邢宏珠, 孙文东, 李莉. 化学教育(中英文), **2022**, 43 (8), 77.
- [5] 翟利芳, 王平, 卢媛, 崔玉晓, 王雁南, 张贺. 实验技术与管理, **2023**, 40 (2), 26.
- [6] Wang, P.; Li, Y.; Li, S.; Liao, X.; Sun, S. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, 28, 9221.
- [7] Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; Koeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, 319, 939.
- [8] Fu, L.; Wang, S.; Lin, G.; Zhang, L.; Liu, Q.; Zhou, H.; Kang, C.; Wan, S.; Li, H.; Wen, S. *J. Clean. Prod.* **2019**, 229, 470.
- [9] Fernandes, A.; Afonso, J. C.; Dutra, A. J. B. *Hydrometallurgy* **2013**, 133, 37.
- [10] Qi, J.; Ruan, C.; Hu, R.; Sui, Y.; He, Y.; Meng, Q.; Wei, F.; Ren, Y.; Wei, W. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55, 16683.
- [11] Chen, X.; Luo, B.; Ding, J.; Yang, Q.; Xu, D.; Zhou, P.; Ying, Y.; Li, L.; Liu, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 609, 155287.
- [12] Li, Y. L.; Shan, L.; Sui, Y. W.; Qi, J. Q.; Wei, F. X.; He, Y. Z.; Meng, Q. K.; Ren, Y. J.; Liu, J. L. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 13360.
- [13] Zhao, J. *Front. Mater.* **2021**, 8, 800820.
- [14] Cao, Y.; Khan, A.; Kurniawan, T. A.; Soltani, R.; Albadarin, A. B. *J. Mol. Liq.* **2021**, 336, 116189.
- [15] Wang, T.; Zhang, S. L.; Yan, X. B.; Lyu, M. Q.; Wang, L. Z.; Bell, J.; Wang, H. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 15510.
- [16] Beitollahi, H.; Dourandish, Z.; Tajik, S.; Sharifi, F.; Jahani, P. M. *Biosensors* **2022**, 12, 872.