

镍钴双金属 MOF-纤维素气凝胶三维复合材料关键制备工艺参数对 Cu^{2+} 吸附性能/机制的影响

张宏政¹, 利保怡¹, 孔巧平^{1,*}, 王沛淦¹, 刘改革², 谢颂专², 施雪卿¹

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525; 2. 临沂矿业集团菏泽煤电有限公司郭屯煤矿, 菏泽 274700)

摘要: 为克服传统金属有机框架材料 (Metal-organic framework, MOF) 易碎和难回收等缺点, 将双金属 Ni/Co-MOF 与三维纤维素气凝胶进行复合, 通过水热反应原位制备了新型 Ni/Co-MOF-纤维素气凝胶三维复合材料 (Ni/Co-MOF-CMC), 并将其用于去除水溶液中的 Cu^{2+} 。考察了制备过程中关键反应参数对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附性能的影响, 发现其最佳制备工艺参数为: Ni/Co 金属盐比例为 1 : 1, 总金属盐与有机配体比例为 1 : 1, 反应温度为 120 °C, 反应时间为 14 h。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对 CMC、Ni/Co-MOF-CMC 以及 Ni/Co-MOF-CMC- Cu^{2+} 等材料进行了表征, 以获悉其微观结构信息。Ni/Co-MOF-CMC 是一种吸附效果好、低成本、原材料易得、制备过程简单、环境友好的三维复合材料, 在去除废水中 Cu^{2+} 方面具有极大的发展潜力。

关键词: MOF; 纤维素; 吸附; Cu^{2+} ; 气凝胶

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-4602(2025)01-0109-09

Effects of key preparation parameters of nickel cobalt bimetallic MOF-cellulose aerogel three-dimensional composites on Cu^{2+} adsorption performance/mechanism

ZHANG Hongzheng¹, LI Baoyi¹, KONG Qiaoping^{1,*}, WANG Peigan¹,
LIU Gaige², XIE Songzhuan², SHI Xueqing¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China;
2. Linyi Mining Group Heze Coal and Electricity Co., Ltd., Guotun Coal Mine, Heze 274700, China)

Abstract: In order to overcome the shortcomings of traditional Metal-organic framework (MOF), such as fragility and difficulty in recycling, a novel three-dimensional Ni/Co-MOF-cellulose aerogel composite (Ni/Co-MOF-CMC) was prepared in situ through hydrothermal reaction and by synthesizing bimetallic Ni/Co MOF and three-dimensional cellulose aerogel. The obtained Ni/Co-MOF-CMC was used for adsorbing Cu^{2+} from aqueous solution. The influence of key reaction parameters on the adsorption performance of Ni/Co-MOF-CMC during the preparation process was investigated. It was found that the optimal preparation parameters included: the Ni/Co metal salt ratio was 1 : 1, the ratio of total metal salt to organ-

收稿日期: 2023-07-25

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目 (ZR2021QE272)

作者简介: 张宏政 (1998—), 男, 山东济宁人。硕士, 研究方向为环保功能材料研发与应用。E-mail: 1263725458@qq.com。

* 通信作者: 孔巧平 (1990—), 女, 山东菏泽人。博士, 副教授, 主要从事工业废水污染与控制等方面的研究。

E-mail: kongqiaoping@qut.edu.cn。

ic ligand was 1 : 1, the reaction temperature was 120 °C, and the reaction time was 14 h. CMC, Ni/Co-MOF-CMC and Ni/Co-MOF-CMC-Cu²⁺ were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), fourier infrared spectrometer (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), so as to obtain their microstructure information. In summary, Ni/Co-MOF-CMC, a three-dimensional composite material with such characteristics as good adsorption ability, low cost, easy raw material getting, simple preparation and environmental friendliness, has great potential in the removal of Cu²⁺ from wastewater.

Key words: MOF; cellulose; adsorption; Cu²⁺; aerogel

工业活动产生的重金属废水因其对自然水体环境的污染以及通过食物链在动物和人类体内的过量生物积累而引起广泛关注^[1]。生态环境部就《关于进一步加强重金属污染防治的意见》中提出,“十四五”时期,重金属污染防治要深入贯彻落实习近平生态文明思想,以有色金属矿采选业(铜、铅和锌等)、重有色金属冶炼业(铜、铅和锌等)、铅蓄电池制造业、电镀行业、化学原料及化学制品制造业和皮革鞣制加工业等6个重点行业为重金属污染防治的工作重点,在铜冶炼等行业企业开展深度治理。铜(Cu)是最重要的重金属之一,位居世界工业重金属消耗量第三,广泛应用于金属冶炼、造纸业、集成电路、油漆和颜料等工业活动。此外,Cu还是人体免疫系统所必需的微量元素,但过量的累积会对人体的肝脏、肾脏等器官造成不可逆的损伤,严重可导致死亡。因此,去除废水中的Cu,降低Cu对自然水体环境和公众安全的威胁至关重要。吸附作为一种极具发展潜力的重金属废水处理技术已被用于含Cu²⁺废水的处理^[2-3]。目前,已有多数典型的吸附剂应用于废水除Cu²⁺领域,包括石墨烯^[4]、活性炭^[5]、沸石^[6]、壳聚糖^[7]和碳纳米管^[8]等。然而,吸附容量低、消耗量大、再生困难和造价成本高等问题限制了吸附剂的应用和发展。因此,需要开发具有高效吸附能力和低造价成本的新型吸附剂,用于去除废水中的Cu²⁺。

金属有机框架材料(Metal-organic framework, MOF)-复合材料^[9]是近年来研究的热点,由金属离子作为金属节点与有机配体通过配位键自组装形成的多孔配位聚合物负载到基底材料上合成MOF-复合材料。MOF材料由于其多种多样的组成成分赋予了这种材料多样性的结构和功能,例如一些双金属MOF中不同的金属位点之间可以产生优异的协同效应^[10],进而提高这种材料的性能或赋予其不同的功能。此外,与单金属MOF相比,双金属MOF存在的两种金属离子之间可产生协同作用且吸附活性位点较丰富^[11],对于重金属离子的捕获能力较强;与多金属MOF相比,双金属MOF制备过程简单,好设计、易调控、相互作用离子较少、结构相对稳定^[12]。

纤维素是地球上最丰富的绿色可再生资源,具有生物相容性、易加工成型、经济性和良好的热稳定性等特点,是负载MOF的理想基底材料^[13]。纤维素气凝胶是一种具有低密度、广袤的比表面积、纳米级别孔径的纤维素衍生物^[14]。纤维素气凝胶中存在丰富的活性位点,如羟基,可以为MOF提供附着位点^[15]。因此,制备一种回收简单、吸附量大、环境友好的可生物降解金属有机骨架MOF-纤维素复合材料具有重要意义。ABDELHAMID等^[16]制备了一种纤维素-ZIF材料用于去除水中Pb²⁺,最大吸附容量为354 mg/g。在另一项研究中,YANG等^[17]研究了CMC/PVA/MIL-101气凝胶对于水中Co²⁺、Ni²⁺的捕获性能,最大吸附量分别为180.3和261.9 mg/g。因此,MOF和纤维素气凝胶可作为去除水中重金属离子的优良吸附剂。尽管如此,对于双金属MOF-纤维素气凝胶复合材料吸附水中重金属的研究还很少,二者之间存在的相互作用机理的有待进一步探索。

基于双金属MOF和纤维素二者的优良特性,本文探索了制备过程中关键参数(Ni/Co金属盐比例、总金属盐与有机配体比例、反应温度以及反应时间)对Ni/Co-MOF-CMC气凝胶三维复合材料吸附Cu²⁺性能的影响。Ni/Co-MOF-CMC具有制备过程简单、机械强度高特点,属于绿色可回收新型吸附剂,可通过离子交换或金属离子表面络合来捕获水溶液中的Cu²⁺。通过FT-IR、XPS表征手段分析了材料吸附Cu²⁺前后的微观结构特征,探明其吸附机理,以为纤维素等生物质的资源再利用以及水环境中Cu²⁺的高效处理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

羧甲基纤维素钠(CMC, $0.2 \sim 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 北京谨明生物科技有限公司), N,N -二甲基甲酰胺(DMF, AR, 北京谨明生物科技有限公司), 甲醇(AR, 太仓沪试试剂), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海沃凯生物科技有限公司), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 中国国药集团化学试剂有限公司), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津奥普升化工销售有限公司), 1,4-对苯二甲酸(H_2BDC , AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料的制备

1.2.1 CMC 气凝胶的制备

将 1 g CMC 加入到 15 mL 去离子水中, 高速搅拌, 再将 15 mL 去离子水加入上述混合溶液, 搅拌至透明胶状后进行超声以获得透明均一胶体。将胶体转移到 96 孔板中并老化 1 h 形成 CMC 凝胶。将 CMC 凝胶进行冷冻干燥 12 h 得到 CMC 气凝胶。

1.2.2 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料的制备

采用水热法合成 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。首先, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC 按一定摩尔比溶解在 40 mL DMF 中, 得到 Ni/Co-MOF 前驱体溶液。然后将从 96 孔板上取出的 CMC 气凝胶圆柱置于 100 mL 聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中, 加入 Ni/Co-MOF 前驱体溶液, 在一定时间和温度下完成反应, 得到 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料初产品。将所得初产品用 DMF 多次洗涤以去除其孔道中残留的副产品, 然后用甲醇活化 4 h, 最后冷冻干燥 12 h 得到 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。Ni/Co-MOF-CMC 制备过程中优化金属盐与有机配体比例、Ni/Co 金属盐配比、反应温度、反应时间等参数, 以获得对 Cu^{2+} 吸附性能优良的 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。Ni/Co-MOF-CMC 的制备技术路线如图 1 所示。

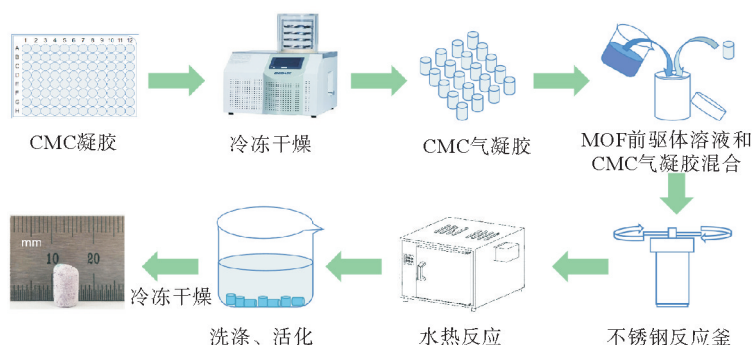


图 1 Ni/Co-MOF-CMC 的制备技术路线

1.3 表征

采用扫描电镜(SEM, 美国 FEI Quanta 400 FEG)、X 射线衍射(XRD, 德国布鲁克 ID8 Advance)、傅里叶红外光谱(FT-IR, 美国赛默飞 IS50)、X 射线光电子能谱(XPS, 美国赛默飞 ESCALAB 250Xi)分析材料的组成和关键功能基团。

1.4 吸附实验

为测试 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料对水中 Cu^{2+} 吸附效果, 进行了吸附实验。将一定量的 Ni/Co-MOF-CMC 加入到一定浓度的 Cu^{2+} 溶液中, 在气浴恒温振荡器(CHA-S, 金坛区西城新锐仪器厂)中以 120 r/min 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下摇动不同时间(30~300 min), 然后将 Ni/Co-MOF-CMC 从溶液中取出, 采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜对残余溶液进行过滤。以上实验过程重复 3 次以减少误差。对过滤完成的溶液进行 Cu^{2+} 显色反应, 用紫外分光光度计(N4S, 上海仪电分析仪器有限公司)在 457 nm 处测量溶液中剩余的 Cu^{2+} 浓度。Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附容量 q 为^[18]

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}$$

式中: C_0 、 C 分别为 Cu^{2+} 溶液初始浓度和在反应时间 t 的浓度, mg/L ; V 为 Cu^{2+} 溶液的体积, mL ; m 为 Ni/Co-MOF-CMC 的质量, mg 。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺参数对复合材料的影响

2.1.1 Ni/Co 金属盐比例

对于双金属 MOF 而言,2 种金属盐之间的比例可能会影响金属盐与有机配体的构型,进而影响其吸附性能^[19-20]。为探究 Ni、Co 二者之间的比例对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附性能的影响,在总金属盐与有机配体比例为 1:1 的条件下,考察了 Ni 和 Co 的摩尔比($M_{Ni} : M_{Co}$)分别为 7:3、6:4、5:5、4:6 和 3:7 条件下所得吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能,实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着 Ni 盐比例的减少或 Co 盐比例的增加,吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附值呈现先增加后减少趋势,且当 2 种金属盐摩尔比为 5:5 时,Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的最大吸附量可达 97.5 mg/g,明显优于其他金属盐比例,这说明 Ni 盐与 Co 盐在 Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附过程中可能存在协同作用^[21]。此外,7:3、6:4 条件下所制备的 Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附性能略优于在 3:7、4:6 条件下所制备的材料,这可能是由于 Ni^{2+} 在有效核电荷和晶体场稳定化方面都优于 Co^{2+} , Ni^{2+} 的配位能力强于 Co^{2+} 。因此,按照 Ni、Co 金属盐摩尔比为 5:5 制备 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。

2.1.2 总金属盐与有机配体比例

金属盐与有机配体的比例会影响所合成 MOF 的构型^[22]。MOF 制备过程中金属盐与有机配体之间的摩尔比通常是在 1:10~10:1。在前期预实验的基础上,本研究考察了 Ni、Co 总金属盐与有机配体的比例,在 $M_{总金属盐} : M_{有机配体}$ 分别为 1:3、1:2、1:1、2:1 和 3:1 的金属盐摩尔比下所得 Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附数据,实验结果如图 3 所示。当总金属盐与有机配体的摩尔比为 1:1 时,Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附量最大,为 97.5 mg/g。这可能是因为当总金属盐与有机配体的摩尔比大于 1:1 时,有机配体以多齿配位方式进行自组装,而当二者的摩尔比小于 1:1 时,有机配体则以单齿配位的方式与金属离子进行组装^[23]。当总金属盐与有机配体的摩尔比为 1:1 时,有机配体和金属离子或金属簇的组装方式兼顾了单齿配位和多齿配位,在一定程度上增强了材料的复杂性,提高了材料对 Cu^{2+} 的吸附性能。此外,在金属盐与有机配体比例高于 1:1 条件下所得 Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附量略高于金属盐与有机配体比例低于 1:1 条件下所得吸附剂,表明多齿配位可能比单齿配位更有利于 Cu^{2+} 的吸附。综上,后续实验选取 $M_{总金属盐} : M_{有机配体} = 1:1$ 制备 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。

2.1.3 反应温度

在金属离子或金属簇与有机配体自组装的过程中,温度将会影响 MOF 的结构^[24]。为探究制备过程中反应温度(T)对 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料吸附性能的影响,本研究考察了 5 个温度梯度

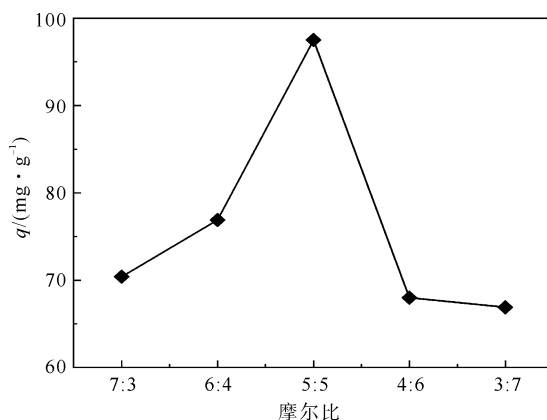


图2 Ni/Co 金属盐比例对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响

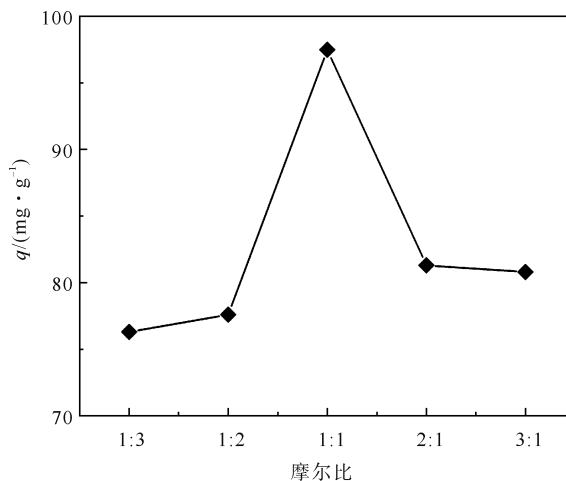


图3 Ni、Co 总金属盐与有机配体的比例对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响

条件,即 80、100、120、140 及 160 $^{\circ}\text{C}$,对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响,实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着温度的升高, Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附量呈现先增加后降低趋势,且在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下所得 Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 吸附容量最高(98.3 mg/g)。一般而言,在 MOF 合成过程中,温度过低会导致金属中心与有机配体无法完成自组装过程。此外,在较低的温度下,羧基类有机配体更偏向与金属中心以单齿配位的方式形成单维结构,在稳定性上远不及多齿配位的组装方式^[25]。而温度过高则容易破坏 MOF 骨架和纤维素载体,使得 MOF 复合材料的吸附性能大大降低。在适宜的高温条件下(120 $^{\circ}\text{C}$),有机配体与金属中心更容易以多齿配位的方式进行自组装,形成多维结构,有利于提高材料本身的复杂性和稳定性。但当反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,所得复合材料几乎完全消融。由此推断在 140、160 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下所得 Ni/Co-MOF-CMC 在不同程度上损害了 MOF 骨架和 CMC 气凝胶结构,导致复合材料对 Cu^{2+} 在吸附性能上表现出不同程度的降低。因此,后续实验选取 120 $^{\circ}\text{C}$ 为 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料制备的反应温度。

2.1.4 反应时间

反应时间(t)长短会影响晶体材料的性质、形态和结构^[26-27]。为探究反应时间对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响,研究了反应时间分别为 12、14、16、18 及 20 h 条件下所得复合材料的吸附性能,实验结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着反应时间的增加,复合材料对 Cu^{2+} 的吸附性能呈现先增加后下降趋势,且当反应时间为 14 h 时,吸附容量最大(107.3 mg/g)。当反应时间超过 14 h 后,所得复合材料对 Cu^{2+} 的吸附性能容量下降,这可能是因为反应时间过长导致 MOF 晶体材料发生异变,如 MOF 晶体粉末化或产生团簇,阻碍了其负载于 CMC 气凝胶。此外,CMC 气凝胶在长时间的高温高压状态下其自身的孔状结构也遭到破坏,吸附位点数量下降,使得 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料对 Cu^{2+} 的

吸附性能下降。而当反应时间为 12 h 时,所得复合材料对 Cu^{2+} 的吸附容量也相对较低,这可能是因为 MOF 晶体结构因反应时间不足不能完整搭建,所得复合晶体材料存在结构缺陷,进而影响复合材料对 Cu^{2+} 的吸附性能。因此,后续试验选取 14 h 为 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料制备的反应时间。

2.2 CMC、Ni/Co-MOF-CMC 及 Ni/Co-MOF-CMC- Cu^{2+} 气凝胶三维复合材料的结构表征

2.2.1 SEM

通过扫描电子显微镜(SEM)对 CMC 气凝胶和 Ni/Co-MOF-CMC 的形貌和结构进行了分析,结果如图 6 所示。在扫描电子显微镜下 CMC 气凝胶呈现多孔结构,在负载 Ni/Co-MOF 后多孔结构未被破坏。与 CMC 气凝胶相比, Ni/Co-MOF-CMC 的表面更加粗糙,且出现部分 Ni/Co 金属颗粒沉积,这说明 Ni/Co-MOF 已成功负载到 CMC 气凝胶的表面。从光学图片以及 SEM 分析下可证明 Ni/Co-MOF-CMC 的成功合成。

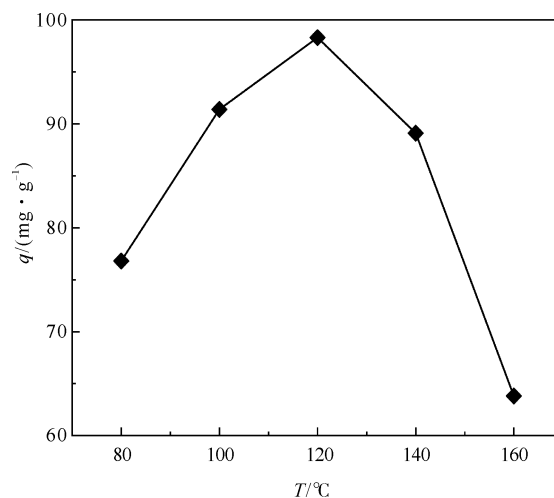


图 4 反应温度对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响

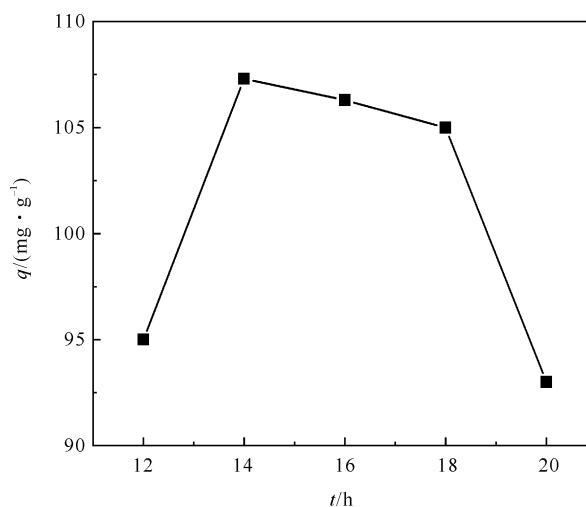


图 5 反应时间对 Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 性能的影响

2.2.2 XRD

使用 X 射线衍射 (XRD) 分析了 CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC 的晶体结构, 结果如图 7 所示。CMC 气凝胶在 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 位置出现了纤维素的特征弥散峰。Ni/Co-MOF-CMC 的 XRD 图谱在 $2\theta = 20.4^\circ$ 位置出现了 CMC 的特征峰, 但衍射峰强度有所减弱, 这可能是因为在水热反应过程中 CMC 气凝胶表面被 Ni/Co-MOF 部分覆盖引起的。

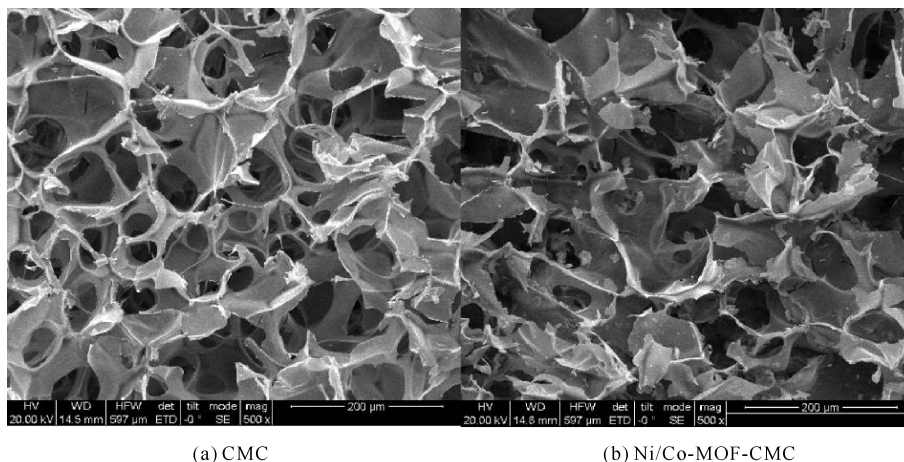


图 6 CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC 的 SEM 图

此外, Ni/Co-MOF-CMC 在 $2\theta = 10.6$ 和 14.8° 位置观察到了 Ni/Co-MOF 的特征峰。Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料中同时观测到了 CMC 和 Ni/Co-MOF 的衍射峰, 表明二者已成功复合, 且结构基本保持完整, 材料的功能性未被破坏^[28]。

2.2.3 FT-IR

为探究官能团和结构的变化情况, 采用傅里叶红外光谱 (FT-IR) 对 CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC 进行了表征, 结果如图 8 所示。CMC 在 $3254, 1587, 1412$ 以及 1019 cm^{-1} 附近位置出现了一OH 的伸缩振动、COO—的振动、—CH₂ 的弯曲振动以及 CH₂—O—CH₂ 的振动吸收峰^[28]。同时, CMC 的这些特征峰也出现在了 Ni/Co-MOF-CMC 的 FT-IR 光谱中, 且在 1590 cm^{-1} 处 COO—的振动峰与 CMC 相比发生了红移, 这可能是因为 Ni/Co 与 CMC 中的 COO—形成了配位键导致的。Ni/Co-MOF-CMC 在 813 cm^{-1} 位置附近出现了金属氧化物的振动吸收峰 (钴、镍金属氧化物)。此外, Ni/Co-MOF-CMC 在 1649 cm^{-1} 左右出现了 COO—弯曲振动, 这是由于 Ni, Co 与 H₂BDC 之间产生的络合作用、电子云偏向吸电子基团 (COO—) 导致的。上述结果表明, CMC 与 Ni/Co-MOF 已成功复合, 形成了 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料。

吸附 Cu²⁺ 后, Ni/Co-MOF-CMC 的一些特征峰消失、偏移或强度降低。Ni/Co-MOF-CMC 中 3215 cm^{-1} 处一OH 吸收峰在吸附 Cu²⁺ 后产生蓝移, 表明一OH 可能通过表面络合作用参与了吸附 Cu²⁺ 的过程。COO—在 1649 cm^{-1} 附近的振动峰消失, 且在 1590 cm^{-1} 处的振动峰蓝移至 1580 cm^{-1} , 这可能由于 COO—与 Cu²⁺ 络合引起的。

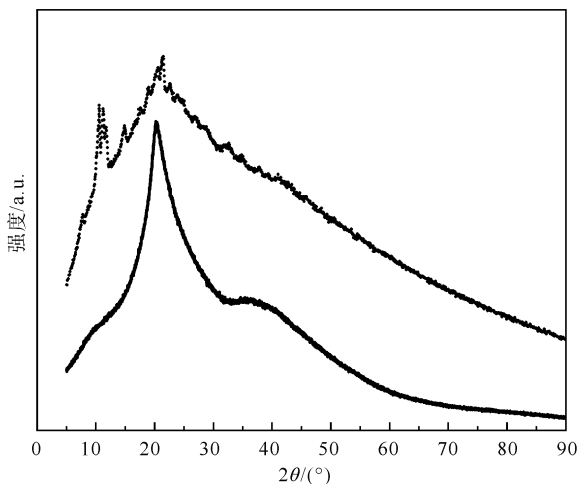


图 7 CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC 的 XRD 图谱
..... Ni/Co-MOF-CMC; —— CMC

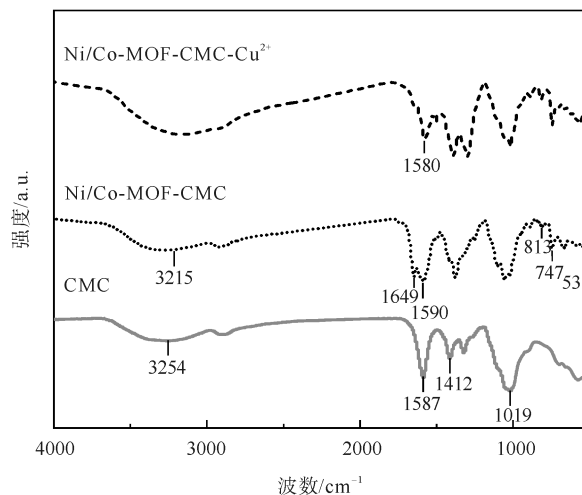
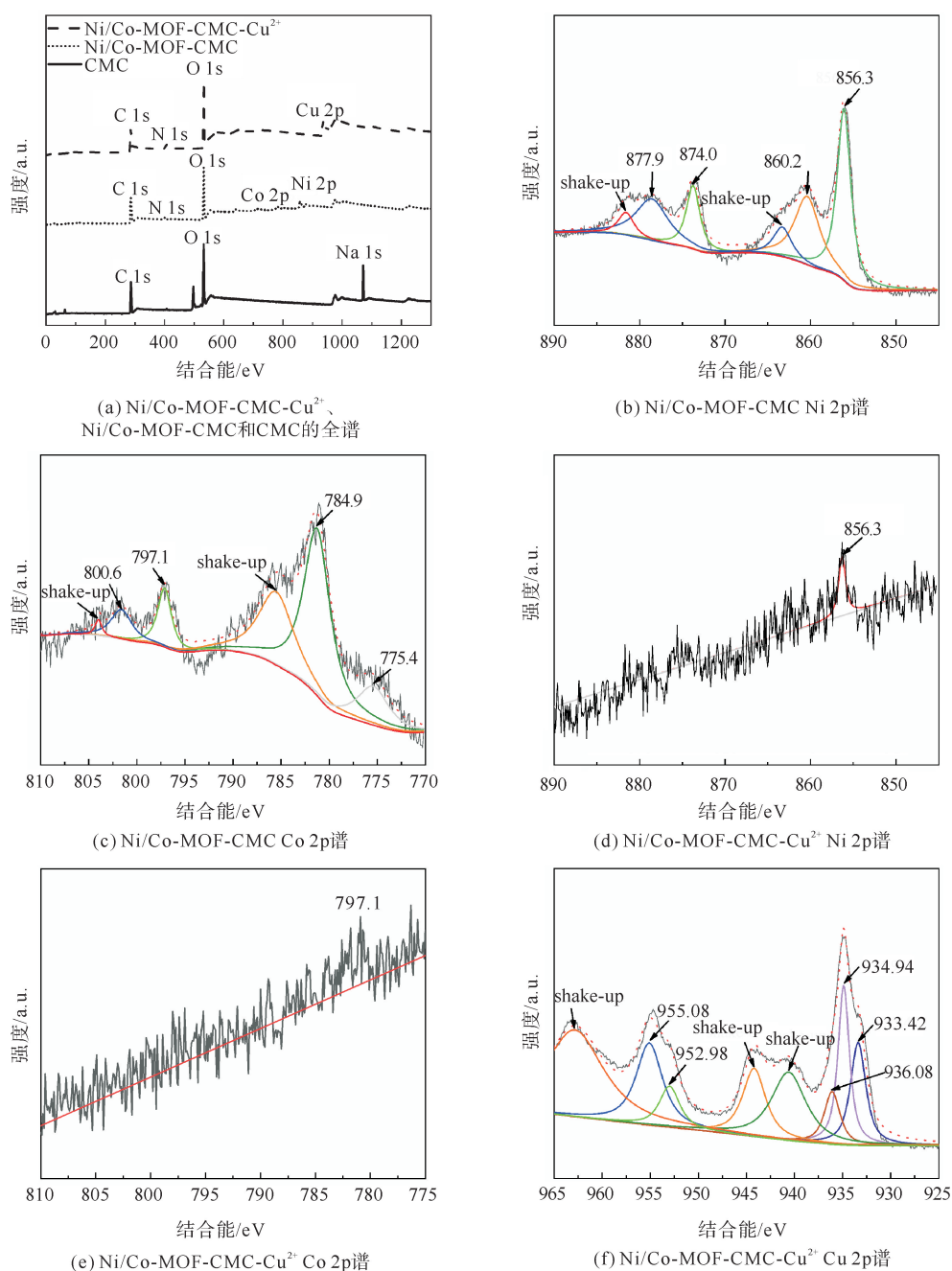


图 8 CMC、Ni/Co-MOF-CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC-Cu²⁺ 的 FT-IR 图

2.2.4 XPS

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 Ni/Co-MOF-CMC 进行了表征,结果如图 9 所示。其中图 9(a)中 Ni/Co-MOF-CMC 出现了 Ni、Co 元素,在 533.0 eV 处出现的吸收峰可能是由于 Ni—OH、Co—OH 引起的。此外,图 9(b)所示 Ni/Co-MOF-CMC 中 Ni 2p 的 XPS 光谱可分出 856.3、860.3、863.4、874.0、877.9 和 881.7 eV 6 个峰,分别对应于 Ni—O、O—Ni—OH、卫星峰 1、Ni—O、O—Ni—OH 和卫星峰 2^[29]。图 9(c)中 Ni/Co—MOF—CMC 的 Co 2p 可分为 775.4、784.9、785.8、797.1、800.6 和 802.6 eV 6 个峰,分别归属于 Co—O、O—Co—OH、卫星峰 1、Co—O、O—Co—OH 和卫星峰 2。其中,图 9(d)(e)中在 856.3 和 797.1 eV 处出现的 Ni—O 以及 Co—O 特征峰可能是因为合成过程中 Ni、Co 原子与 H_2BDC 或 CMC 中的含氧功能基团产生化学反应引起的。XPS 光谱进一步证明了 Ni/Co-MOF 已成功负载到了 CMC 气凝胶表面。

图 9 CMC、Ni/Co-MOF-CMC 和 Ni/Co-MOF-CMC- Cu^{2+} 的 XPS 图谱

吸附 Cu^{2+} 后, Ni/Co-MOF-CMC 在 935 eV 附近出现了一个新的衍射吸收峰, 归属于 Cu 2p, 表明 Ni/Co-MOF-CMC 三维气凝胶复合材料已成功捕获 Cu^{2+} (图 9(f))。Ni/Co-MOF-CMC 中 C 1s 和 O 1s 图谱中衍射峰位置有所偏移, 这说明含 C 和含 O 官能团可能参与了 Cu^{2+} 的吸附过程。根据静电相互作用的机理, Ni/Co-MOF-CMC 中存在的阴离子型官能团 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$) 可能对 Cu^{2+} 有着更强的吸引力。与此同时, Ni 2p 和 Co 2p 的峰值强度明显降低, 这意味着部分 Ni 和 Co 通过离子交换作用被 Cu^{2+} 所取代。Ni/Co-MOF-CMC- Cu^{2+} XPS 图谱中 Cu 2p 吸收峰可分为 935、940、944、954 和 963 eV 这 5 个衍射峰, 分别对应 Cu 2p_{3/2}、卫星峰 1、卫星峰 2、Cu 2p_{1/2} 和卫星峰 3。其中 Cu 2p_{3/2} 可分为 933.42、934.94 和 936.08 eV 这 3 个峰, 分别归属于 Cu^+ 、CuO 和 Cu^{2+} 。此外, Cu 2p 中存在的 2 个振荡峰可能是由 Cu^+ 和 Cu^{2+} 引起的。上述发现表明吸附剂中的含氧官能团与 Cu^{2+} 通过配位作用形成络合物 ($-\text{OH}-\text{Cu}^{2+}$ 或 $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$) 而完成对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附去除。

综上, Ni/Co-MOF-CMC 吸附 Cu^{2+} 的机理可能是在离子交换作用、静电相互作用以及配位络合作用的多重作用下进行的。

3 结论

1) 采用原位合成法通过水热反应制备了一种新型可有效去除水中 Cu^{2+} 的 Ni/Co-MOF-CMC 气凝胶三维复合材料, 克服了传统 MOFs 晶体易碎和难回收的缺陷, 解决了 CMC 气凝胶遇水溶解难回收的问题。

2) Ni/Co-MOF-CMC 制备过程中的关键影响因素有 Ni/Co 金属盐比例、总金属盐与有机配体比例、反应温度及反应时间, 当上述参数分别为 5 : 5、1 : 1、120 °C 及 14 h 时, 所得吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能最为优异。

3) 表征分析与实验数据表明, Ni/Co-MOF-CMC 对 Cu^{2+} 的吸附机理涉及离子交换作用、静电相互作用和络合作用。

参考文献 (References):

- [1] TAN T L, SOMAT H B A, LATIF M A B M, et al. One-pot solvothermal synthesis of Zr-based MOFs with enhanced adsorption capacity for Cu^{2+} ions removal[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 315: 123429.
- [2] YAN X, LI P, SONG X, et al. Recent progress in the removal of mercury ions from water based MOFs materials[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 443: 214034.
- [3] PERUMAL S, ATCHUDAN R, EDISON T N J I, et al. A short review on recent advances of hydrogel-based adsorbents for heavy metal ions[J]. Metals, 2021, 11(6): 864.
- [4] 李洁, 包建军. 巯基化石墨烯/碳纳米管/三聚氰胺泡沫复合电极的制备及在电吸附除铜中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 163-168.
LI Jie, BAO Jianjun. Preparation of mercapto fossil graphene/carbon nanotubes/melamine foam composite electrode and its application in copper removal by electroadsorption[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(7): 163-168.
- [5] 曾江楠, 梁殿欣. 一种除铜的新型铁炭材料的研制[J]. 广东化工, 2023, 50(5): 22-23.
ZENG Jiangnan, LIANG Dianxin. Development of a new iron-carbon material for removing copper[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(5): 22-23.
- [6] 徐国想, 潘碌亭, 刘吉堂, 等. 粉煤灰沸石处理含铜废水的研究[J]. 中国矿业, 2007(8): 68-70.
XU Guoxiang, PAN Luting, LIU Jitang, et al. Study on the treatment of copper-containing wastewater by fly ash zeolite[J]. China Mining Industry, 2007(8): 68-70.
- [7] RAJIV G M, KOUSALYA G N, MEENAKSHI S. Removal of copper (II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(1): 119-124.
- [8] LI Y, LIU F Q, XIA B, et al. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 876-880.
- [9] ZHENG M, XU L, CHEN C, et al. MOFs and GO-based composites as deliberated materials for the adsorption of various water contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294: 121187.
- [10] JAHAN I, ISLAM M A, RUPAM T H, et al. Enhanced water sorption onto bimetallic MOF-801 for energy conversion applications[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 32: e442.

- [11] SUN H, REN D, KONG R, et al. Tuning 1-hexene/n-hexane adsorption on MOF-74 via constructing Co-Mg bimetallic frameworks[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 151-160.
- [12] WANG S, HUO W, FENG H, et al. Controlled self-assembly of hollow core-shell FeMn/CoNi prussian blue analogs with boosted electrocatalytic activity[J]. *Small*, 2022, 18(40): 2203713.
- [13] TAHERI H, HIETALA M, OKSMAN K. One-step twin-screw extrusion process of cellulose fibers and hydroxyethyl cellulose to produce fibrillated cellulose biocomposite[J]. *Cellulose*, 2020, 27(14): 8105-8119.
- [14] HOEPFNER S, RATKE L, Milow B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 121-129.
- [15] ZHOU Q, CHEN J, JIN B, et al. Modification of ZIF-8 on bacterial cellulose for an efficient selective capture of U(VI)[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9): 5241-5256.
- [16] ABDELHAMID H N, GEORGIOUVELAS D, EDLUND U, et al. Cellozipaper: Cellulose-ZIF hybrid paper for heavy metal removal and electrochemical sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136614.
- [17] YANG C, YANG H, AN Q, et al. Recyclable CMC/PVA/MIL-101 aerogels with tailored network and affinity sites for efficient heavy metal ions capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 447: 137483.
- [18] ZHU H, YUAN J, TAN X, et al. Efficient removal of Pb^{2+} by Tb-MOFs: Identifying the adsorption mechanism through experimental and theoretical investigations[J]. *Environmental Science: Nano*. 2019, 6(1): 261-272.
- [19] 卢思, 戴瑜玺, 宋芊, 等. 谷胱甘肽对双金属 MOFs 降解亚甲基蓝性能影响的研究[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2023, 45(4): 552-557.
LU Si, DAI Yuxi, SONG Qian, et al. Effect of glutathione on methylene blue degradation by bimetallic MOFs[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science Edition)*, 2023, 45(4): 552-557.
- [20] RADHIKA M G, SRILAKSHMI R, TEJASHREE V, et al. A new strategy for the morphology-controlled synthesis of Ni/Co MOFs for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106766.
- [21] GU A, WANG P, CHEN K, et al. Core-shell bimetallic Fe-Co MOFs to activated peroxymonosulfate for efficient degradation of 2-chlorophenol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121461.
- [22] LIU Y, MA C, HUANG C, et al. Efficient conversion of xylose into furfural using sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks in a biphasic system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(49): 16628-16634.
- [23] 张玉田. 新型 MOFs 对于水溶液中重金属离子吸附、分离及检测的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG Yutian. Study on adsorption, separation and detection of heavy metal ions in aqueous solution by novel MOFs[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [24] ZHAO Z, LI H, ZHAO K, et al. Microwave-assisted synthesis of MOFs: Rational design via numerical simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131006.
- [25] WEI M L, WANG X X, DUAN X Y. Crystal structures and proton conductivities of a MOF and two POM-MOF composites based on Cu^{II} ions and 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylic acid[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2013, 19(5): 1607-1616.
- [26] 曹轩铭, 丛玉凤, 黄玮, 等. 负载杂多酸簇的 UIO-67 的制备及其催化活性研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(7): 221-224.
CAO Xuanming, CONG Yufeng, HUNG Wei, et al. Preparation and catalytic activity of UIO-67 supported by heteropolyacid clusters [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(7): 221-224.
- [27] 何家霖, 张佩聪, 黄艺, 等. 高产率 ZIF-L 的可控制备及对 VO_3^- 的高效去除[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(5): 1120-1128.
HE Jialin, ZHANG Peicong, HUANG Yi, et al. Controlled preparation of high yield ZIF-L and efficient removal of VO_3^- [J]. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(5): 1120-1128.
- [28] 伍文博, 杨尊先, 郭太良. 原位生长钴基 MOF 的碳纳米纤维材料的制备及其锂电性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(7): 563-568.
WU Wenbo, YANG Zunxian, GUO Tailing. Preparation and lithium electric properties of carbon nanofiber materials grown in situ with cobalt-based MOF[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2023, 43(7): 563-568.
- [29] SANGNIM T, ZANDU S K, KAUR S, et al. Development and evaluation of MCC-SiO₂/CMC-SiO₂ conjugates as tablet superdisintegrants[J]. *Polymers*, 2022, 14(5): 1035.
- [30] KONG Q P, ZHANG H Z, WANG P G, et al. NiCo bimetallic and the corresponding monometallic organic frameworks loaded CMC aerogels for adsorbing Cu^{2+} : Adsorption behavior and mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 244: 125169.

(责任编辑 张晓靖; 英文校审 程文华)