

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.12.001

ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶制备及 对 Pb(II)、Cd(II) 吸附性能研究

侯慧, 郭志强, 周剑, 吴新苗

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 文章利用合成后改性法将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD)引入沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-8),通过共混法将其与海藻酸钠(ALG)复合成功制备出 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶解决了粉末状吸附剂易团聚和难以回收的问题,DMTD的引入为 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶带来丰富的官能团,从而提高其吸附性能。静态批量吸附实验表明:ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附均遵循准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型;Langmuir 模型拟合出的 ZIF-8-DMTD@ALG 对 Pb(II)和 Cd(II)的最大吸附容量分别达到 352.101、170.592 mg/g。离子强度实验和循环吸附实验表明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶具有良好的耐盐性能和再生能力。表征技术和批量吸附实验结果揭示了 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶主要通过络合作用吸附 Pb(II)和 Cd(II),少量的离子交换和静电作用也对吸附做出了贡献。该研究结果表明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶具有制备简单、回收容易和吸附能力强等优点,在实际污水处理领域有良好的应用前景。

关键词: 合成后改性法;ZIF-8;气凝胶;海藻酸钠(ALG);吸附

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2024)12-1585-11

Preparation of ZIF-8-DMTD@ALG aerogels and their adsorption properties towards Pb(II) and Cd(II)

HOU Hui, GUO Zhiqiang, ZHOU Jian, WU Xinmiao

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMTD) was introduced into zeolitic imidazolate framework material (ZIF-8) by post-synthesis modification method, and then combined with sodium alginate(ALG) by blending method to prepare ZIF-8-DMTD@ALG aerogels. ZIF-8-DMTD@ALG aerogels solve the problems that powder adsorbents are easy to agglomerate and difficult to recover. The introduction of DMTD brings abundant functional groups to ZIF-8-DMTD@ALG aerogels and improves their adsorption performance. The static batch adsorption experiments showed that the adsorption of Pb(II) and Cd(II) by ZIF-8-DMTD@ALG aerogels followed the quasi-second-order kinetic model and Langmuir adsorption isothermal model. The maximum adsorption capacities of ZIF-8-DMTD@ALG for Pb(II) and Cd(II) obtained by Langmuir model reached 352.101 mg/g and 170.592 mg/g, respectively. Ionic strength experiments and cyclic adsorption experiments showed that ZIF-8-DMTD@ALG aerogels had good salt resistance and regeneration ability. Characterization techniques and batch adsorption experiments revealed that ZIF-8-DMTD@ALG aerogels mainly adsorbed Pb(II) and Cd(II) through complexation, and a small amount of ion exchange and electro-

收稿日期:2023-03-21;修回日期:2023-05-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11775066)

作者简介:侯慧(1998—),女,安徽宣城人,合肥工业大学硕士生;

郭志强(1985—),男,山西太原人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师。

static interaction also contributed to the adsorption. The results show that ZIF-8-DMTD@ALG aerogels have the advantages of simple preparation, easy recovery and strong adsorption capacity, and have a good application prospect in the field of sewage treatment.

Key words: post-synthesis modification method; ZIF-8; aerogel; sodium alginate(ALG); adsorption

0 引 言

金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)是一种新型的多孔材料,由金属离子与有机配体相互桥连自组装生成。MOFs 具有比表面积大、孔结构有序、结晶度高以及与聚合物有良好的相容性等诸多优点。但是 MOFs 通常以粉末形式存在,即使在实验室条件下,高速离心也很难将其完全从溶液中分离,限制了其重复使用和大规模工业应用。

最近开发的 MOFs@ALG(海藻酸钠)气凝胶可以解决粉状 MOFs 易碎、不稳定、易团聚且难以回收的问题,是一种极具潜力的吸附剂。但是 MOFs@ALG 气凝胶缺乏吸附活性位点,需要合理的功能化才能高效地吸附重金属。通过合理的设计可以调节 MOFs 的孔隙结构和化学功能,还可以通过各种合成前改性或合成后改性的方法来进一步提高材料的性能。例如,MOFs 合成后,可以通过交换配体或金属中心使材料的结构得以优化^[1];或将额外的框架分子接枝到配体主链或附加到金属上^[2];也可以将 2 种金属源组装形成双金属 MOFs,通过协同作用提高材料的功能性^[3]。此外,通过在 MOFs 配体的主链上装饰 2 种功能不同的金属配体,构建了更复杂的多元 MOFs,能够同时有效地去除无机污染物和有机污染物^[4]。

随着 MOFs 制备方法和功能化技术的发展,合成后改性法在不破坏 MOFs 基本结构的情况下将所需的配体加入到 MOFs 中,可有效、灵活地改性 MOFs,引起极大关注。文献[5]通过合成后改性法在 HKUST-1 里引入巯基官能团,成功制备出硫醇官能化的 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ 材料,其对 Hg^{2+} 的吸附容量 (714.29 mg/g) 显著高于未官能化的 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ 材料;文献[6]通过合成后改性法给 UiO-66- NH_2 引入不同官能团制备出 4 种功能化材料,对多种重金属离子的吸附效果均高于原始的 UiO-66- NH_2 。由此可见,合成后改性法是一种极具前途的 MOFs 功能化方法。

沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-8)是以 Zn 为金

属源和 2-甲基咪唑酸盐为有机配体,在溶剂中反应生成的具有沸石骨架结构的一种 MOFs。ZIF-8 不仅拥有 MOFs 的结构优点,并且其合成步骤简单,化学和水热稳定性较高。ZIF-8 独特的物理结构和化学性质使其十分适合应用在吸附领域,而通过适当的改性,可以进一步提高其吸附性能。本文使用合成后改性法制备出硫醇/氮功能化的 ZIF-8-DMTD 复合材料,再将其与海藻酸钠通过简单的共混法制备成 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶。2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD)含有丰富的硫醇/氮活性吸附位点,将其引入到 ZIF-8 中,能够有效提高对重金属离子的捕获能力。DMTD 中 N—H 的 pKa 值约为 5.4,远小于 ZIF-8 配体二甲基咪唑中 N—H 的酸度系数 pKa 值(约 14.3)。子配体(DMTD)的分子大小类似于母配体(二甲基咪唑),且 DMTD 中 N—H 的 pKa 值低于二甲基咪唑,因此合成后改性过程可以顺利进行,实现 DMTD 对 ZIF-8 的后配位调制。此外,DMTD 可以与 ZIF-8 中配位不饱和的 Zn^{2+} 结合参与晶体生长,是一种卓越的 ZIF-8 后配位配体^[7]。

经过 DMTD 后配位调制的 ZIF-8 大幅提升了吸附性能,但是 ZIF-8-DMTD 依旧存在着易团聚、难以回收和再生利用受到限制的问题。为了解决 ZIF-8-DMTD 粉末在实际应用中存在的问题,本文通过共混法将粉末状 ZIF-8-DMTD 与 ALG 复合制备了 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶。ALG 是一种天然的阴离子材料,具有生物降解性、生物相容性和成本低廉等优异的特性,它还可以在常温下与二价金属离子交联快速形成凝胶,是一种优良的气凝胶基质。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对重金属有着优越的络合能力,同时气凝胶低密度、高孔隙率、大孔容等独特的结构特性使其十分适合在吸附领域应用。在本实验中,使用 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附水中的 Pb(II)和 Cd(II),并通过批量实验和表征技术来研究其对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附性能和机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

2-甲基咪唑、DMTD、六水合硝酸锌、四水合硝酸钙、硝酸铅、四水合硝酸镉、ALG、氢氧化钠、硝酸、硝酸钠均为分析纯,实验室用水为去离子水。

1.2 ZIF-8-DMTD 的制备

分别将 0.744 g 的六水合硝酸锌和 0.82 g 的 2-甲基咪唑溶液缓缓倒入六水合硝酸锌溶液中,继续搅拌 5 min,然后加入 0.375 g DMTD,持续搅拌 4 h。最后将所得产物通过离心收集,并用甲醇和去离子水洗涤 3 次,在 80 °C 下真空干燥 12 h 后获得 ZIF-8-DMTD^[7]。

1.3 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的制备

将 2 g ZIF-8-DMTD 粉末倒入 100 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min,确保混合均匀。随后加入 2.5 g ALG,机械搅拌 1 h,使其充分混合。使用医用注射器将混合物逐滴添加到 100 mL 质量分数为 4% 氯化钙溶液中,混合物与溶液接触后立即形成 ZIF-8-DMTD@ALG 水凝胶。浸泡 1 d 确保完全交联后,用去离子水洗涤去除多余的钙离子,冷冻干燥后得到 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶。

1.4 材料表征

所制备的 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶使用 SU-8020 场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 研究其形貌。样品的比表面积和孔径分布使用 Autosorb-IQ 全自动气体吸附分析仪,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法得到的。采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 和 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 来记录和比较 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附 Pb(II) 和 Cd(II) 前后的数据。

1.5 吸附实验

ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附性能通过批量实验进行评估。将一定体积的 Pb(II) 和 Cd(II) 储备溶液和 NaNO₃ 背景溶液配制成总体积为 20 mL 的溶液,与一定量的 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶在 50 mL 锥形烧瓶中混合。用少量的氢氧化钠溶液或稀硝酸将溶液的 pH 值调节至设定值。所有的吸附实验都是在恒温振荡器中进行,振荡速率恒

定。吸附后的金属离子浓度用原子吸收光谱仪测量。吸附效率 R_0 和吸附容量 q_e 的计算公式为:

$$R_0 = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

其中: ρ_0 为初始离子质量浓度; ρ_e 为平衡质量浓度; V 为金属离子溶液的体积; m 为吸附剂的质量。

为了评价 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的可重复使用性,本文进行吸附-解吸循环实验。将吸附后的 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶浸入 100 mL 的 0.02 mol/L 的 EDTA-2Na 溶液中振荡 2.5 h,使重金属离子从吸附剂中充分析出。振荡完成后取出 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶,使用 200 mL 的去离子水洗涤,洗涤 3 遍后冷冻干燥,完成一次材料的解析过程,用于下一次的吸附实验。

2 表征结果与分析

2.1 SEM 和形貌分析

ZIF-8、ZIF-8-DMTD 和 ZIF-8-DMTD@ALG 的 SEM 图和数码照片如图 1 所示。

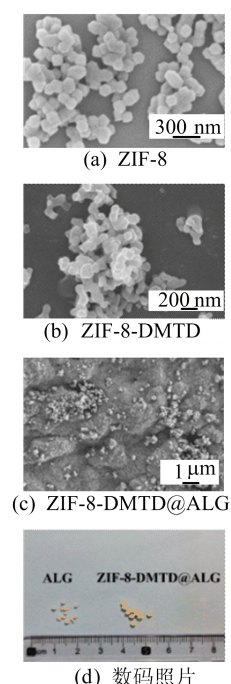


图 1 各材料的 SEM 图和数码照片

由图 1a 可知,以甲醇为溶剂合成的 ZIF-8 晶粒尺寸较小在 100 nm 左右,呈现出棱角分明的十二面体结构。由图 1b 可知,经过合成后改性法合成的 ZIF-8-DMTD 基本保持着 ZIF-8 晶体原本的十二面体结构,晶粒尺寸在 100 nm 左右,与

ZIF-8 相比其晶体形态较为圆滑。由图 1c 可知,大量的 ZIF-8-DMTD 的颗粒附着在 ALG 基质上,证明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶制备成功。ALG 和 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的数码照片如图 1d 所示,可以看出,ALG、ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶分别是平均直径为 1、2 mm 的珠粒。通过共混法制备的 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶由于包含大量的黄色 ZIF-8-DMTD 呈现出黄色,其体积也比 ALG 气凝胶大。

2.2 比表面积和孔径分布分析

在 77 K 和相对压力为 0.1~1.0 的条件下进行 N_2 吸附-解吸实验,得到合成的 ZIF-8、ZIF-8-DMTD 的比表面积和总孔容数据见表 1 所列, N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布如图 2 所示。

表 1 ZIF-8、ZIF-8-DMTD 的比表面积和总孔容

样品	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)
ZIF-8	1 414.100	0.763 1
ZIF-8-DMTD	25.389	0.039 8

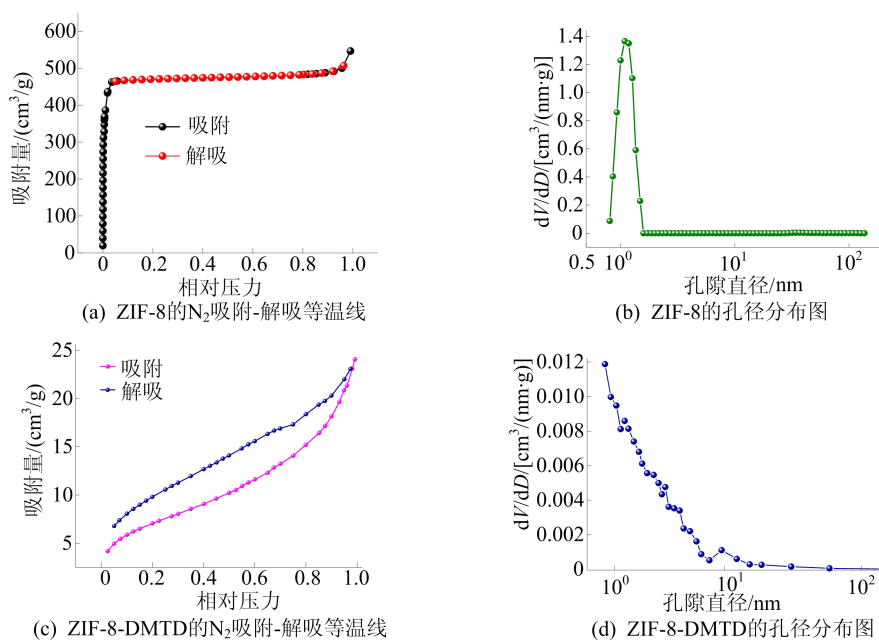


图 2 ZIF-8、ZIF-8-DMTD 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布

由图 2a 可知,ZIF-8 晶体的 N_2 物理吸附-解吸等温线是典型的 I 型剖面,代表了 ZIF-8 的孔隙结构以微孔为主。ZIF-8 的孔径分布图显示其孔径大部分分布在 0.8~2.0 nm 之间,也说明在 ZIF-8 中发现了大量的微孔。正是由于微孔材料的高表面积比提供了出色的比表面积,ZIF-8 的比表面积高达 1 414.1 m^2/g 。由图 2c 可知,ZIF-8-DMTD 的 N_2 吸附-解吸等温线属于 IV 型等温线,表明其为介孔材料。从图 2d 可以看出,ZIF-8-DMTD 的孔径主要分布在 1~10 nm 之间,表明 ZIF-8-DMTD 中不仅存在微孔还存在着部分的介孔,为微孔-介孔材料^[7-8]。这可能是由于 DMTD 与 2-甲基咪唑交换的配体可以填充微孔,并且 DMTD 参与了 ZIF-8 晶体生长,因此 ZIF-8 某些微孔被覆盖并形成了部分中孔。与 ZIF-8 相比,ZIF-8-DMTD 的比表面积由 1 414.1 m^2/g 降至 25.389 m^2/g ,孔容由 0.763 1 cm^3/g 降至 0.039 8 cm^3/g ^[9]。虽然合成后改性法制备的 ZIF-

8-DMTD 保持了 ZIF-8 原本的晶体结构,但是纳入的配体阻塞了原本的孔隙。BET 和孔容的减少可能会限制重金属的传质,但是大量的 DMTD 配体及其丰富的硫醇/氮官能团可以大大提高对重金属离子的络合能力^[7]。

2.3 压汞分析

气凝胶材料通常有大孔径和丰富的孔隙结构,本文采用压汞法对 ALG、ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的内部孔径结构进行分析。ALG、ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的孔隙率分别达到 62.264%、68.297%,表明两者内部都存在丰富的孔隙,在吸附过程中重金属离子很容易通过孔隙进入气凝胶内部与气凝胶的官能团反应。ALG 气凝胶的孔径大部分分布在 50~1 200 nm 之间,表明孔结构以大孔为主。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的孔径大部分分布在 60~800 nm 之间,这是由于 ZIF-8-DMTD 附着在海藻酸钠基质上使得 ZIF-8-DMTD 和海藻酸钠基质颗粒间孔隙

有所减小,孔径也有所减小。但是 ZIF-8-DMTD 晶粒大量地附着在海藻酸钠基质上并没有影响 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的孔隙率,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的总孔隙率依然很高。

2.4 FTIR 分析

不同材料及 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附前、后的 FTIR 谱图如图 3 所示。由图 3a 可知:ZIF-8 在 $3\ 137\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归因于咪唑芳香族和脂肪族的 C—H 拉伸振动;在 $660\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 区域内显示出强烈又复杂的峰,是 2-甲基咪唑配体的特征带,包括位于 $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$ 处 C=N 键的拉伸振动的吸收峰和以及位于 $997\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—N 拉伸振动的吸收峰;在 $1\ 350\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带是整个咪唑环的拉伸振动引起的, $950\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收带与咪唑环的面内弯曲有关,而位于 $695\sim 756\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收带是因咪唑环的面外弯曲^[10-11]。上述典型峰的出现说明了 ZIF-8 的成功制备。

从图 3a 可以看出,ZIF-8 通过 DMTD 后配位调制后,ZIF-8-DMTD 的 C=N 键和咪唑环拉伸振动的特征峰发生了一定程度的移动,并且咪唑环振动拉伸的特征峰强度明显变小,这可能与后配位调制过程中 DMTD 与 ZIF-8 配体的交换以及与 Zn^{2+} 微量的配位有关。除此之外,在 $1\ 349\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 000\sim 1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 处显示出新的峰,可能归因于噻二唑骨架。在 $900\sim 950\ \text{cm}^{-1}$ 和 $665\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别为 C—SH 面内变形对称和不对称振动以及 C—S 的对称伸缩振动,证实了 DMTD 对 ZIF-8 的成功后协调调节。通过共混法制成 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶后,FTIR 谱图出现了海藻酸钠的特征峰。在 $3\ 286\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是典型—OH 宽吸收带,—COOH 的对称振动峰也出现在 $1\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 处^[12]。在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰形态发生了变化,可能是由于咪唑的 C=N 拉伸振动与—COOH 的不对称振动进行了叠加,证明了通过简单的共混法成功制备了 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶。从图 3b 可以看出:ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的—OH 的宽吸收带在吸附后有明显的移动,说明—OH 官能团可能与重金属 Pb(II) 和 Cd(II) 发生了络合。C=N 与—COOH 重叠的峰在吸附后分别从 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处轻微移动到 $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处,表明 C=N 和—COOH 官能团也与重金属离子发生了反应;此外,代表噻二唑骨架的峰也在吸附后发生了移动,证明 DMTD 后配位成功调制 ZIF-8 后带

来了更多的官能团参与吸附过程^[7]。

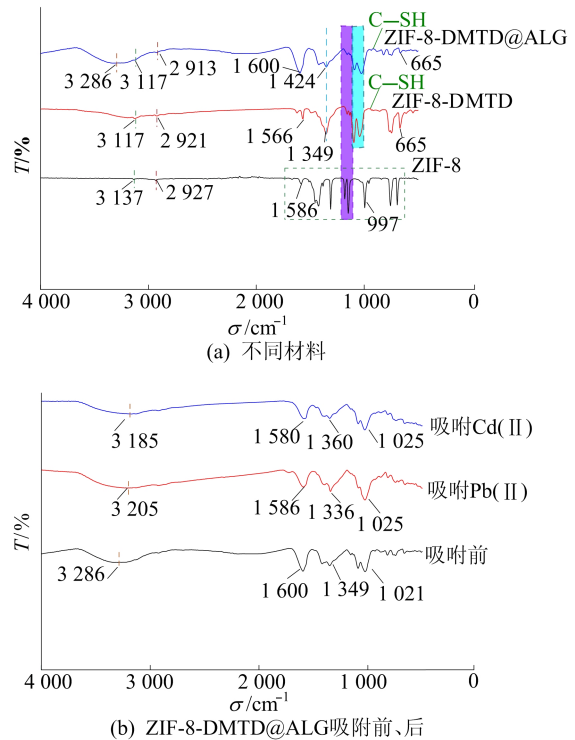


图 3 不同材料及 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附前、后 FTIR 谱图

2.5 XPS 分析

为了进一步分析 Pb(II) 和 Cd(II) 在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附机理,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附重金属前、后的 XPS 全谱图如图 4 所示。

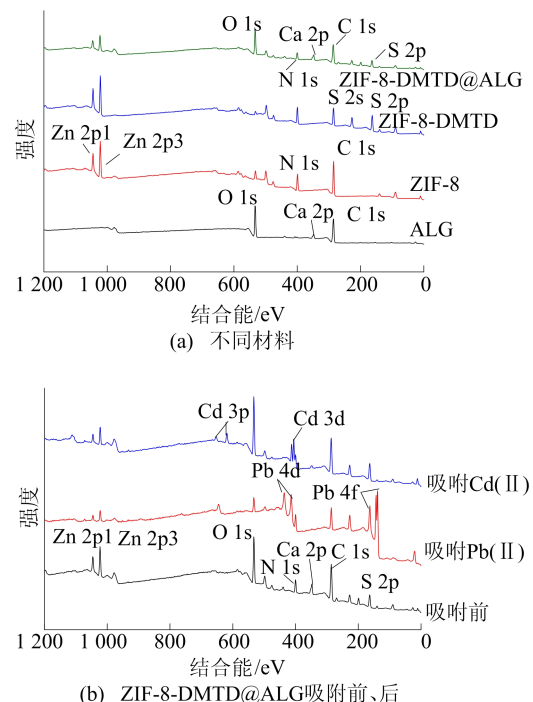


图 4 不同材料及吸附前、后 XPS 全谱图

从图 4 可以看出,与 ZIF-8 的能谱图相比,ZIF-8-DMTD 的能谱图在 228.26、162.92 eV 处出现了 S 2s 和 S 2p 的峰,证实了 ZIF-8-DMTD 的成功制备。

ZIF-8-DMTD@ALG 的能谱图在 1 045.90、1 022.85 eV 处出现了 Zn 2p 的典型峰,O 1s、Ca 2p 和 S 2p 的峰分别出现在 532.76、345.90、163.56 eV 处。ZIF-8-DMTD@ALG 的能谱图中出现的 Zn、N、S 等元素来自于 ZIF-8-DMTD,而 O 和 Ca 元素则来自于 ALG,进一步证明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶制备成功。

吸附后,能谱图上有明显的 Pb 4d(435.35、413.32 eV)、Pb 4f(138.50 eV)、Cd 3p(652.84、618.50 eV)和 Cd 3d(405.71 eV)的峰,证明了 Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上被成功吸附。此外,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附 Pb(II)和 Cd(II)后,Zn 2p 峰强度均有明显的降低,可能是在吸附过程中发生了离子交换^[13]。

此外,XPS 去卷积谱图揭示了 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶表面的官能团和特定的化学成分在重金属离子的吸附中所发挥的作用。ZIF-8-DMTD@ALG 吸附前、后的 XPS 去卷积谱图分析如图 5 所示。

从图 5a 可以看出:C 1s 在结合能为 284.80、286.30、286.88、288.28 eV 处去卷积成 4 组分峰,分别为 C—C/C=C、C—N/C=N、C—O 和 C=O/C—S/C=S;在吸附后,C—N/C=N、C—O 和 C=O/C—S/C=S 的 3 个分峰存在明显的偏移,说明羧基、羟基、噻二唑骨架中的含硫基团与含氮基团在吸附过程中参与了与重金属离子的络合作用^[14]。

从图 5b 可以看出:N 1s 在结合能为 399.39、400.52 eV 处去卷积成 2 组分峰,分别对应于 =N—/N—N 和 —NH。吸附后的 2 组分峰有明显的移动,表明 =N—/N—N、—NH 分别与 Pb(II)、Cd(II)形成了配合物^[7]。

从图 5c 可以看出,S 2p 去卷积谱图在结合能为 163.57、162.35 eV 和 165.44、164.24 eV 处分别对应于噻二唑骨架的 S—H 和杂环硫 C—S、C=S。Pb(II)和 Cd(II)被吸附后,ZIF-8-DMTD@ALG 的 S 2p 谱结合能有轻微移动,说明 DMTD 对 ZIF-8 的后配位调制带来了丰富的巯基,并且在吸附过程中巯基与重金属离子发生络合作用。

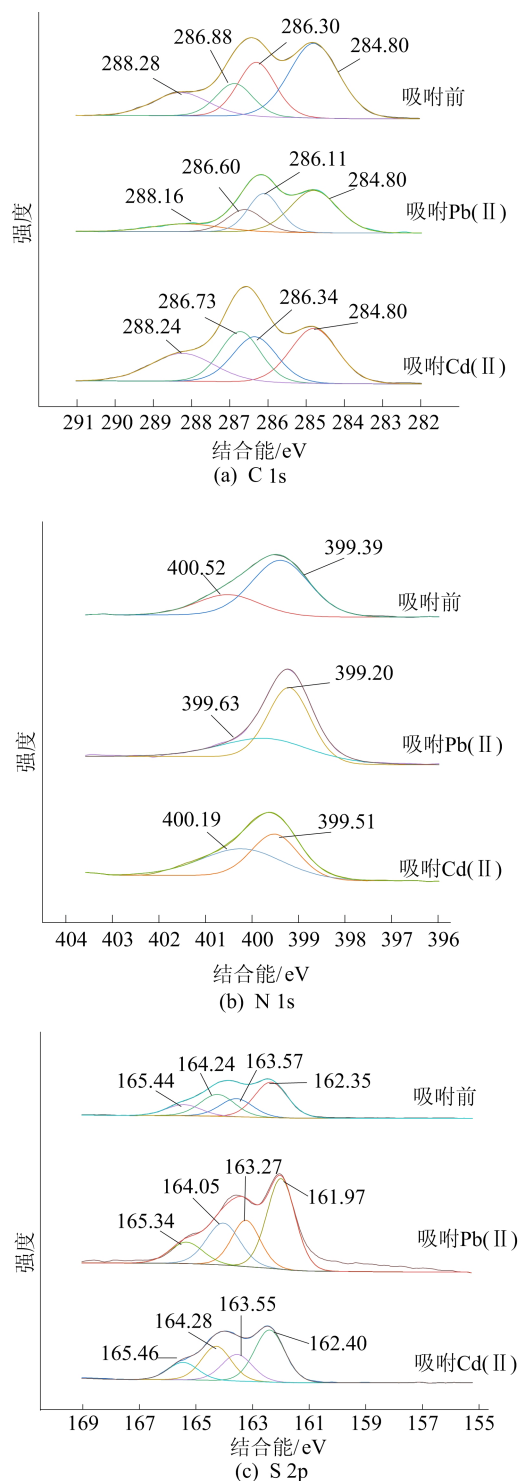


图 5 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附前、后的 XPS 去卷积谱图

3 吸附实验结果

3.1 不同吸附剂对重金属离子的吸附性能

ZIF-8、ZIF-8-DMTD 和 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附效率如图 6 所示。实验在 Pb(II)和 Cd(II)初始质量浓度为 100 mg/L、吸附剂量为 0.5 g/L 的条件下进行。ZIF-8-DMTD 对于 Pb(II)和 Cd(II)的吸附

容量相比 ZIF-8 均有所提高,这是由于 DMTD 后配位在晶体生长过程中调节 ZIF-8 引入了大量的 DMTD 配体及其丰富的硫醇/氮官能团。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附容量相较于 ZIF-8-DMTD 略有下降,这是由于 ALG 基质对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附能力相较于 ZIF-8-DMTD 较低,但是 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶解决了 ZIF-8-DMTD 难以从水中分离的问题^[15]。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶易于合成,环境友好,且对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附容量高,是一种很有前途的重金属离子吸附剂。

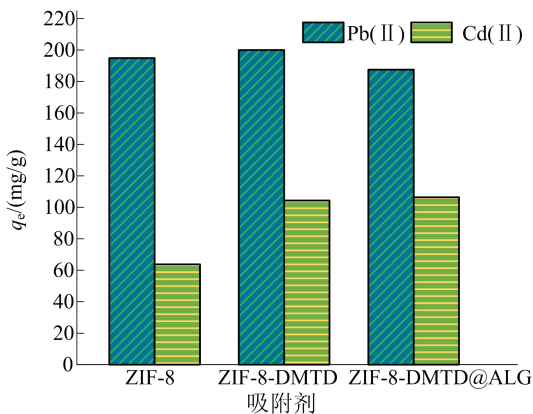


图 6 不同吸附剂对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附性能比较

3.2 pH 值对重金属离子吸附的影响

pH 值对 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附的影响如图 7 所示。溶液的 pH 值对重金属离子的吸附有很大影响,会影响溶液中重金属离子的存在形态以及 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶表面的电化学性质。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附效率与 pH 值有很强的相关性。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附效率在开始时较低,随着 pH 值的增加吸附效率逐渐提高,并在 pH 值为 6 左右趋于平衡。在较低的 pH 值下,溶液中较高浓度的 H⁺与金属离子竞争吸附位点,造成吸附效率较低。此外,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶表面的部分官能团被质子化,与带正电的重金属离子发生静电排斥,抑制了吸附。随着 pH 值的增加,溶液中的 H⁺浓度逐渐变小,与重金属离子的竞争减弱,对吸附的抑制减弱。此外,材料表面的官能团去质子化程度逐渐增强,使材料表面的电负性逐渐增加,易于吸附带正电的重金属离子,提高了吸附效果。基于上述讨论和分析,为了更好地评估 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和

Cd(II)的吸附性能,选择 6 作为后续吸附研究的最佳 pH 值。

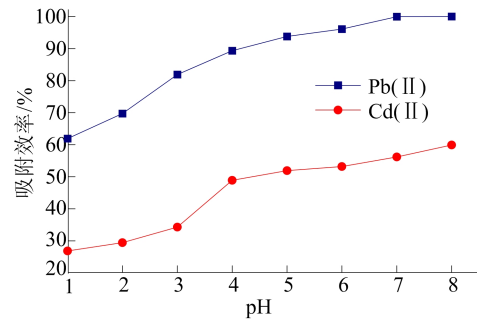


图 7 pH 值对 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附的影响

3.3 吸附剂量对重金属离子吸附的影响

ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的用量分别对 Pb(II)和 Cd(II)吸附效率和吸附容量的影响如图 8 所示。由图 8 可知,随着 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶用量从 0.2 g/L 增加到 1.5 g/L,对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附效率分别从 64.43%、33.47% 提高到 100.00%、67.31%。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶用量的增加带来了更多能够与重金属结合的有效吸附位点,从而提高了吸附效率。但是材料用量达到一定程度时,随着吸附剂用量的增加并不能明显地再提高对重金属的吸附效率,重金属离子的去除率增长速度减缓。过量的吸附剂用量会使吸附剂的吸附位点之间发生竞争,有效吸附位点的增加较少,导致吸附容量没有得到充分利用。因此从经济可行性方面选择 0.5 g/L 作为后续吸附实验的最佳用量。

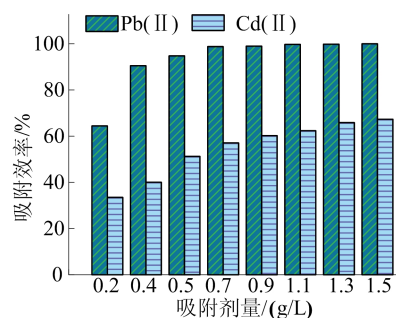


图 8 ZIF-8-DMTD@ALG 用量对吸附效率的影响

3.4 离子强度对重金属离子吸附的影响

由于实际废水中通常含有 Na⁺,本文实验研究了不同梯度浓度的 Na⁺对 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附 Pb(II)和 Cd(II)的影响,如图 9 所示。

由图 9 可知, Na^+ 浓度的增加降低了 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附效率, 说明 Na^+ 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 竞争 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的吸附位点。随着 Na^+ 浓度的增加, $\text{Pb}(\text{II})$ 在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附效率仅下降了 4.37%, 仍在 89% 以上, Na^+ 对 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响甚微。相比于 $\text{Pb}(\text{II})$, Na^+ 浓度的增加对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的影响较大。ZIF-8-DMTD@ALG 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附效率下降了约 20%, 但也保持了较高的吸附能力。

离子强度对吸附的影响主要是电解质的阴阳离子抢占吸附点位, 因此由静电相互作用引起的吸附受离子强度的影响大^[16]。在 Na^+ 浓度较高时, Na^+ 不仅会与 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 竞争吸附位点, 而且溶液中 Na^+ 浓度过高会导致 ZIF-8-DMTD@ALG 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 之间的静电相互作用被最小化。 Na^+ 浓度的增加降低了 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附效率, 并且对 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附效率的影响尤为显著, 这是由于 ZIF-8-DMTD@ALG 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附更主要的是依靠材料表面的官能团与 $\text{Pb}(\text{II})$ 的强络合作用, 离子交换和静电相互作用的贡献很小; 而对于 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附, 离子交换和静电相互作用对吸附效率发挥了较大的作用, 特别是静电相互作用^[17]。

Na^+ 是典型的电性吸附离子, 在高 Na^+ 浓度的条件下, 其与 $\text{Cd}(\text{II})$ 发生竞争吸附, 不仅影响离子交换, 还抑制 ZIF-8-DMTD@ALG 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的静电相互作用, 使得 ZIF-8-DMTD@ALG 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附效率的影响显著^[18]。综上所述, ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶具有较强的抗盐能力和较高的吸附能力, 适合在实际废水中应用。

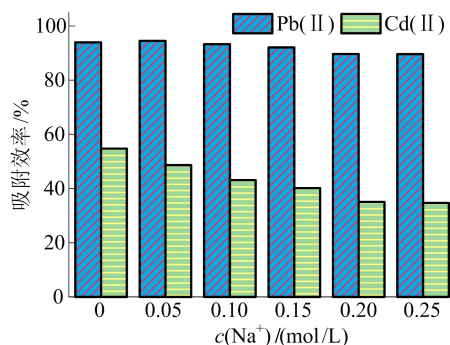


图 9 离子强度对 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附效率的影响

3.5 吸附动力学研究

在不同时间下 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附量如图 10 所示。

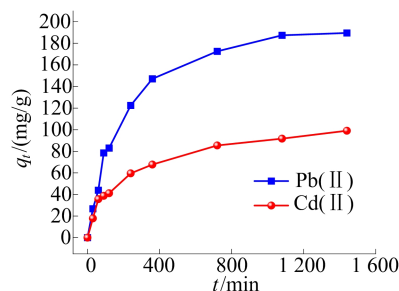


图 10 吸附时间对 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附的影响

在前 360 min 内, $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附量迅速增加, 在 700 min 时基本达到吸附平衡, 随后吸附量缓慢增加直至达到吸附饱和。吸附初期, 由于 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上有丰富的吸附位点, 金属离子通过液膜扩散到材料表面, 迅速占据了材料表面的吸附位点, 吸附较快。

随着吸附过程的继续, 溶液中金属离子的浓度逐渐变小, 金属离子向材料表面运动的外部扩散速率减慢。

同时, 材料表面的吸附位点逐渐被占用, 表面的有效位点减少, 金属离子需要通过材料内部的孔隙向内部吸附位点扩散才能被吸附, 使得 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附变慢。当 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的所有吸附位点都被占用时, 吸附达到饱和。为了进一步研究 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附机理, 采用准一级和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行建模, 表达式如下。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

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

所得到的动力学参数见表 2 所列。结果表明, 在 3 种不同温度下, 动力学准二级模型拟合的 R^2 均高于准一级模型拟合的 R^2 , 准二级模型计算的 q_e 值也更接近实验值。

综上所述可知, ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附更符合准二级动力学模型, 表明化学吸附在吸附过程中起主要作用。ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附作用不仅与材料的比表面积和孔隙率有关, 还与 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶表面的羧基、羟基、含硫以及含氮等官能团有关。

表 2 Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 上的吸附动力学参数

T/K	金属离子	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	R^2	$k_2/(10^4 \text{ min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	R^2
298	Pb(II)	0.005	188.597	0.993	24.343	218.167	0.995
308	Pb(II)	0.006	191.531	0.977	32.869	219.350	0.992
318	Pb(II)	0.007	191.867	0.983	44.566	220.583	0.996
298	Cd(II)	0.005	91.167	0.957	56.212	106.003	0.986
308	Cd(II)	0.005	93.449	0.949	58.528	108.482	0.983
318	Cd(II)	0.006	95.637	0.940	68.484	109.531	0.980

3.6 吸附等温模型研究

在不同温度下初始重金属离子质量浓度对 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附 Pb(II)和 Cd(II)的影响如图 11 所示。

在同一温度下,Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的吸附能力随着初始重金属离子质量浓度的增加而提高。重金属离子浓度越高,重金属离子从溶液中迁移到材料表面的驱动力越大,Pb(II)和 Cd(II)与 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上吸附点的接触机会越大,吸附效果越好。在不同温度下,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附能力随着温度的升高而变大。温度的升高增强了重金属离子在溶液中的运动,增加了重金属离子与吸附位点接触的

机会,从而使吸附容量变大。

为了进一步评价吸附机理,对 Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附进行了 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合。Langmuir 等温线模型中的吸附程度可以通过分离因子 R_L 来预测,计算公式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \quad (5)$$

当 $0 < R_L < 1$ 时,表示吸附是有利的;当 $R_L > 1$ 时,表示吸附是不利的;当 $R_L = 1$ 时,吸附呈线性变化;当 $R_L = 0$ 时,表示吸附不可逆的。

对于 Freundlich 模型,方程中的吸附指数 $1/n$ 可以说明吸附的难易程度。上述模型的拟合结果相关参数见表 3 所列。

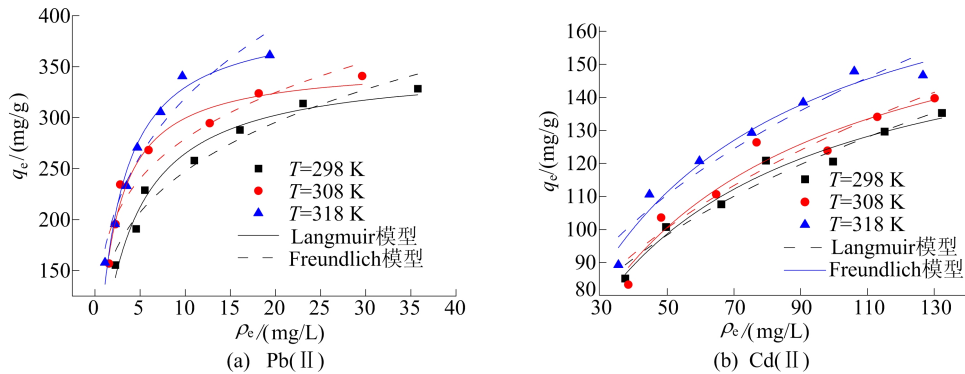


图 11 Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附不同温度下的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型

表 3 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附 Pb(II)和 Cd(II)的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

T/K	金属离子	Langmuir				Freundlich		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	R_L	R^2	n	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g})$	R^2
298	Pb(II)	352.101	0.303	0.040	0.968	3.906	137.129	0.954
308	Pb(II)	352.512	0.565	0.022	0.969	4.587	169.158	0.914
318	Pb(II)	401.539	0.459	0.027	0.968	3.521	165.978	0.933
298	Cd(II)	170.592	0.027	0.316	0.968	2.944	26.651	0.954
308	Cd(II)	183.180	0.024	0.342	0.933	2.786	24.654	0.901
318	Cd(II)	195.630	0.026	0.325	0.970	2.833	27.763	0.925

在不同温度下,Langmuir 吸附等温模型相关系数 R^2 均大于 Freundlich 吸附等温模型,说明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)

的吸附更符合 Langmuir 模型,这表明该吸附过程是均匀的、单层的。分离因子 R_L 的值都在 $0 \sim 1$ 之间,说明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对

Pb(II)和 Cd(II)的吸附是有利的。Freundlich 模型中分离指数 $1/n$ 的值都在 $0\sim 0.5$ 之间,也说明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附是容易进行的。

3.7 吸附热力学研究

Langmuir 吸附等温模型拟合结果表明: ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶吸附 Pb(II)和 Cd(II)的 q_m 值随着温度的升高而增加,这是由于较高的温度增强了 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的吸附位点的活性,促进了 Pb(II)和 Cd(II)在溶液中的运动。

为进一步研究温度对于吸附的影响,进行了热力学分析,具体计算公式为:

$$\ln K_d^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

其中: R 为气体常数,值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度; K_d^0 为吸附平衡常数; $\ln K_d^0$ 是通过 $\ln K_d$ 与 ρ_c 的线性拟合得到的。

标准焓变(ΔH^0)、标准熵变(ΔS^0)和吉布斯自由能(ΔG^0)的热力学参数值见表 4 所列。由表 4 可知;吉布斯自由能 ΔG^0 为负,并且随着温度的升高而减小,说明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附是自发的;标准熵变 ΔS^0 的值为正表明 Pb(II)和 Cd(II)在固-液界面吸附的无序性增加,吸附过程是随机的;此外,标准焓变 ΔH^0 的值为正表明 Pb(II)和 Cd(II)在 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶上的吸附过程是吸热的,温度的升高会更有利于吸附过程的顺利进行。

表 4 ZIF-8-DMTD@ALG 吸附 Pb(II)和 Cd(II)的热力学参数

金属离子	$\Delta G^0/(\text{kJ}/\text{mol})$			$\Delta H^0/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S^0/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$
	298 K	308 K	318 K		
Pb(II)	-9.944	-11.540	-12.322	25.614	119.751
Cd(II)	-2.747	-2.836	-3.301	21.659	94.994

3.8 循环吸附研究

为了评价 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的可重复使用性和稳定性,本文进行了吸附-解吸循环实验,结果如图 12 所示。

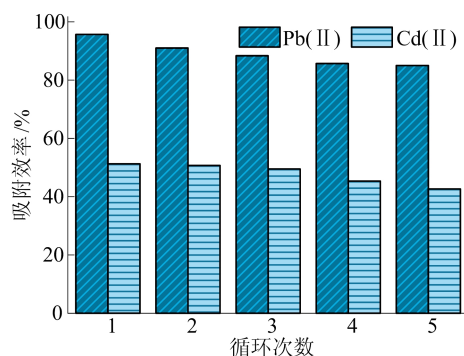


图 12 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶的吸附-解吸循环实验

在经过连续 5 次的吸附-解吸实验后,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附效率略有下降,这是由于实验中不可避免地会发生吸附剂质量的损失,以及 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶与部分 Pb(II)和 Cd(II)结合很稳定,不能被完全解析。经过 5 次循环再生后 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)的吸

附效率分别为 85.026%和 42.639%,仍保持较高的吸附能力,表明 ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶可以多次循环再生使用并且具有良好的稳定性,是一种极具潜力的重金属离子吸附剂。

4 结 论

根据本文实验结果,结合 SEM、FTIR、XPS 表征分析以及吸附动力学和吸附等温模型拟合,ZIF-8-DMTD@ALG 气凝胶对 Pb(II)和 Cd(II)吸附的主要机理是羧基、羟基、巯基和氨基与 Pb(II)和 Cd(II)的络合作用,强表面络合作用主要促进了吸附过程的进行。特别是 DMTD 的引入,带来了丰富的巯基、氨基,增强了吸附过程中的络合作用。从 XPS 表征来看,吸附后 Zn 2p 的峰强明显下降,说明离子交换在吸附中起到了一定的作用。同时,静电相互作用(物理吸附)也参与了吸附。

[参 考 文 献]

- [1] YIN Z, WAN S, YANG J, et al. Recent advances in post-synthetic modification of metal-organic frameworks: new types and tandem reactions[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 378:500-512.

(下转第 1622 页)

- [8] 吴宝志. 螺杆式制冷压缩机[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985.
- [9] 吴业正, 李红旗, 张华, 等. 制冷压缩机[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [10] 郁永章. 容积式压缩机技术手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [11] 强建国, 刘振全. EA-SAL 修正涡旋齿端面积计算[J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32(5): 36-39.
- [12] 唐景春, 左承基. 电动汽车空调热泵型涡旋压缩机结构分析[J]. 制冷学报, 2014, 35(2): 54-58.
- [13] SUN S H, WU K, GUO P C, et al. Analysis of the three-dimensional transient flow in a scroll refrigeration compressor[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 127: 1086-1094.
- [14] MIRKO M, CLAUDIO P, MICHELE P, et al. Analysis of a scroll machine for micro ORC applications by means of a RE/CFD methodology[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 80: 132-140.
- [15] ZHENG S Y, WEI M S, ZHOU Y, et al. Tangential leakage flow control with seal-grooves on the static scroll of a CO₂ scroll compressor[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 208: 118213.
- [16] 唐景春, 李晨凯, 叶斌, 等. 采用涡旋压缩机的电动汽车空调准双级压缩热泵性能实验研究[J]. 制冷学报, 2018, 39(1): 34-39.

(责任编辑 胡亚敏)

(上接第 1594 页)

- [2] DRAKE T, JI P F, LIN W B. Site isolation in metal-organic frameworks enables novel transition metal catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(9): 2129-2138.
- [3] WANG J L, LIANG J, LIN Y C, et al. Nanowire stacked bimetallic metal-organic frameworks for asymmetric supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446(4): 137368.
- [4] MON M, BRUNO R, TIBURCIO E, et al. Multivariate metal-organic frameworks for the simultaneous capture of organic and inorganic contaminants from water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(34): 13601-13609.
- [5] 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 Hg²⁺ from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 36-43.
- [6] SALEEM H, RAFIQUE U, DAVIES R P. Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 221: 238-244.
- [7] ZHANG Y, ZHENG H, ZHANG P Y, et al. Thiol/nitrogen functionalized Fe₃O₄@ZIF-8-DMTD by one-pot post coordination modulation for efficient and rapid removal of trace heavy metals from drinking water[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103189.
- [8] NOROUZBAHARI S, LIGHVAN Z M, GHADIMI A, et al. ZIF-8 @ Zn-MOF-74 core-shell metal-organic framework (MOF) with open metal sites: synthesis, characterization, and gas adsorption performance[J]. Fuel, 2023, 339: 127463.
- [9] FU L K, WANG S X, LIN G, et al. Post-functionalization of UiO-66-NH₂ by 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 42-51.
- [10] MIRZAEI K, MOHAMMADI A, JAFARPOUR E, et al. Improved adsorption performance of ZIF-8 towards methylene blue dye by hybridization with nanodiamond[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103254.
- [11] JING H P, WANG C C, ZHANG Y W, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8[J]. RSC Advances, 2014, 4: 54454-54462.
- [12] YAN Y Z, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 475-486.
- [13] JIANG X, SU S, RAO J T, et al. Magnetic metal-organic framework (Fe₃O₄@ZIF-8) core-shell composite for the efficient removal of Pb(II) and Cu(II) from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105959.
- [14] LI C, HUANG S J, MIN C G, et al. Highly productive synthesis, characterization, and fluorescence and heavy metal ion adsorption properties of poly(2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole) nanosheets[J]. Polymers, 2018, 10(1): 24.
- [15] FU Q P, ZHOU S Q, WU P, et al. Regenerable zeolitic imidazolate frameworks@ agarose (ZIF-8@AG) composite for highly efficient adsorption of Pb(II) from water[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 307: 122823.
- [16] 白德奎, 朱霞萍, 王艳艳, 等. 氧化锰、氧化铁、氧化铝对砷(III)的吸附行为研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 55-60.
- [17] ABATE G, MASINI J C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2003, 226: 25-34.
- [18] 管宇立, 赵转军, 赵立芳, 等. 碳铁共沉淀物对水中镉的吸附性能[J]. 工业水处理, 2018, 38(3): 25-29.

(责任编辑 吴亮)