

壳聚糖/ZIF-8 气凝胶复合材料的制备及性能研究

单华飞,肖金花,段桂玲,姜怡林,卢启芳

(齐鲁工业大学 材料科学与工程学院,山东 济南 250353)

摘要 先通过中和沉淀法结合冷冻干燥技术合成具有三维网络结构的壳聚糖气凝胶球,然后在室温下原位生长负载 ZIF-8,成功制备出了壳聚糖/ZIF-8 复合材料。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱等测试手段对壳聚糖/ZIF-8 复合材料的物相组成、形貌和表面性质进行表征。以刚果红为目标污染物,通过批量吸附实验探索吸附剂的投加量、被吸附污染物的水溶液初始浓度、pH 值和温度等因素对壳聚糖/ZIF-8 吸附刚果红性能的影响,探究其吸附机制。实验结果表明:壳聚糖/ZIF-8 气凝胶复合材料在 25 ℃ 下,反应时间 180 min、pH 为 9、吸附剂加入量为 0.1 g/L 时吸附量可达 1 085.89 mg/g,且吸附过程与准二阶动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型拟合度更好。

关键词 壳聚糖;气凝胶;吸附;刚果红

中国分类号 TQ139.2

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and Property Study of Chitosan/ ZIF-8 Aerogel Composites

SHAN Huafei, XIAO Jinhua, DUAN Guiling, JIANG Yilin, LU Qifang

(School of Material Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract Chitosan aerogel spheres with three-dimensional network structure were prepared by neutralization precipitation method combined with freeze-drying. Then, chitosan/ZIF-8 composite materials were successfully prepared by the in-situ growth method with ZIF-8 at room temperature. The phase composition, morphology and surface properties of chitosan/ZIF-8 were characterized by XRD, SEM and FT-IR. Using Congo red as the target pollutant, the effects of chitosan beads and chitosan/ZIF-8 beads adsorbent dosage, initial concentration of Congo red solution, pH, reaction temperature, and reaction time on the adsorption performance of Congo red were investigated by batch adsorption experiments, and the adsorption mechanism was explored. The results showed that the adsorption capacity of the prepared adsorbent can reach 1 085.89 mg/g when the reaction time was 180 min at 25 ℃, pH is 9, the amount of adsorbent is 0.1 g/L. The adsorption process fits well with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model.

Key words chitosan; aerogel; adsorption; Congo red

收稿日期:2022-06-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51820166);山东省自然科学基金项目(ZR2020MB070);济南市高校“20条”项目(2019GXRC036)资助

通讯作者:卢启芳,女,汉族,博士,教授,研究方向:低维纳米材料的合成及性能表征,E-mail:luqf0324@126.com。

1 引言

刚果红(CR)是纺织、印染等产品中常用的偶氮染料之一,具有高毒性、高致癌性、难降解等特性,对水体生态系统和人类健康构成严重威胁^[1,2]。此外,由于偶氮染料的芳香族结构,使得它们具有较强的化学稳定性和抗微生物降解性,这增加了在去除偶氮染料方面的挑战。

目前,对于水污染的处理常用的方法是效率高、耗能低的吸附法。常用的吸附剂一般有黏土材料、合成高分子树脂和高分子材料等。壳聚糖(CS)是一种可再生的生物质高分子材料,可从贝类和海产品中加工获得。同时,它具有来源广、成本低、无毒和生物可降解的优点,还拥有丰富的氨基跟羟基活性基团,是一种非常理想的绿色吸附剂^[3]。由于CS在酸性条件下容易溶解,需要交联或改性才能使其稳定,常用的交联剂有戊二醛、环氧氯丙烷和京尼平等。此外,CS可以形成具有高比表面积的三维多孔材料,可以作为支撑材料负载纳米颗粒以避免颗粒团聚。

与传统的活性炭和沸石等吸附材料相比,金属有机骨架材料由于具有较高的比表面积和丰富的有机官能团,可有效去除水体中的污染物^[4]。其中,分子筛咪唑啉骨架结构材料(ZIFs)作为金属有机骨架(MOFs)的亚族,受到科研人员越来越多的关注。锌基咪唑沸石骨架(ZIF-8)是由 Zn^{2+} 和二甲基咪唑合成的三维沸石结构,由于可以在室温下合成,且具有稳定的结构,因此在废水处理方面具有很大的潜力,已被用于去除刚果红、亚甲基蓝等多种染料和 Cr(VI) 、 Cu(II) 、 Pb(II) 、 U(VI) 等重金属离子^[5-7]。由于纳米颗粒的特性,在实际应用中仍旧存在着颗粒团聚以及难以回收再利用的缺陷。因此,将ZIF-8纳米颗粒负载在壳聚糖三维骨架表面,壳聚糖可以限制ZIF-8颗粒团聚,以及复合材料可以结合CS与ZIF-8的优势提高对污染物的吸附性能。

基于以上讨论和分析,论文选择壳聚糖作为三维骨架基体,原位负载具有菱形十二面体形貌的ZIF-8纳米颗粒,以刚果红(CR)为目标污染物,探究CS/ZIF-8复合材料的吸附性能。

2 实验

2.1 CS多孔凝胶球的制备

首先用2%醋酸溶液配制CS溶液,以1 mL/h的流速滴入1 mol/L的NaOH溶液中,形成球形凝胶。将凝胶球置于NaOH溶液中12 h后,用去离子水多次洗涤,直至溶液pH值为中性;然后加入含戊二醛(GA, 2.5%)的水溶液交联5 h;用去离子水和乙醇对交联后的CS凝胶球进行多次洗涤,以去除CS上残留的GA;然后将CS凝胶球冷冻干燥48 h,得到CS球。

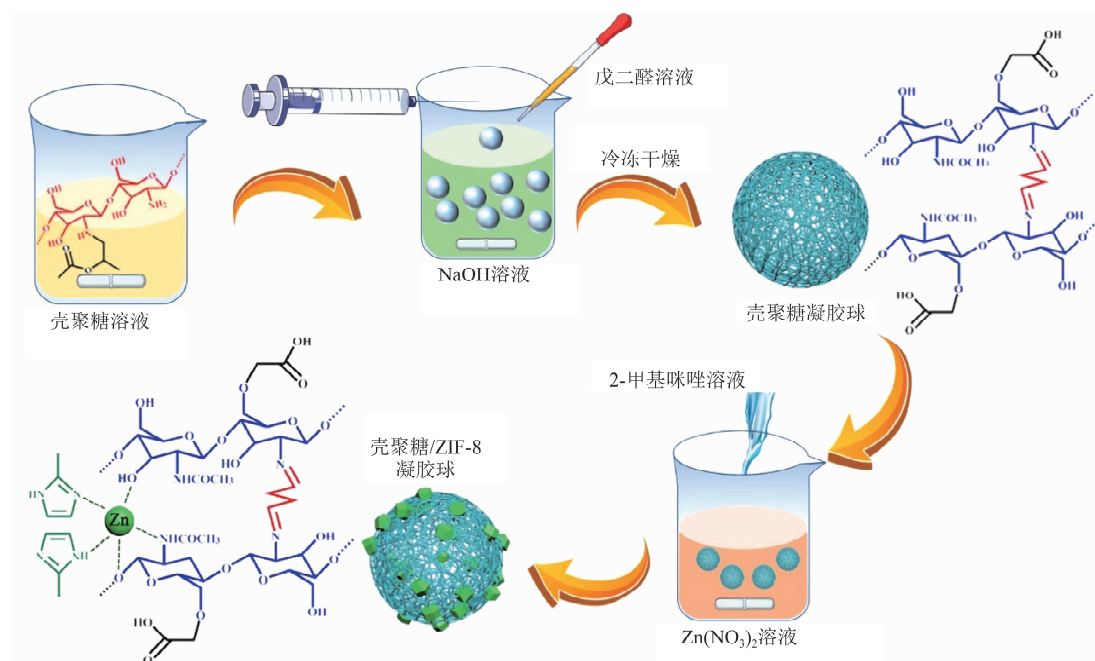


图1 CS/ZIF-8多孔凝胶球的形成过程示意图

2.2 CS/ZIF-8 复合多孔凝胶球的制备

将 1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4 mmol 2-甲基咪唑分别溶于甲醇中,然后加入 CS 凝胶球(0.3 g, 0.2 g, 0.1 g)搅拌 3 h,再缓慢加入 2-甲基咪唑溶液,室温搅拌 24 h,然后用甲醇洗涤数次。最后在 60 °C 真空干燥得到 CS/ZIF-8 复合凝胶球,分别命名为 CZ-1、CZ-2 和 CZ-3。

CS/ZIF-8 多孔凝胶球的合成实验示意图如图 1 所示。

3 结果与讨论

不同样品的 X 射线衍射谱图(XRD)如图 2(a)所示。CS 在 20°处有一个峰,表明该聚合物具有半结晶性^[8];ZIF-8 有 6 个明显的衍射峰,分别与(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(222)晶面对应^[9,10]。CZ-1、CZ-2 和 CZ-3 的 XRD 谱图中没有任何杂质峰存在,证明了 CS 和 ZIF-8 的成功复合。在图 2(b)的傅里叶红外光谱(FT-IR)光谱中,ZIF-8 在 600~1 500 cm^{-1} 之间的特征峰代表咪唑环的典型振动模式,在 420.5 cm^{-1} 处的峰值是由 Zn-N 振动引起^[11]。CS 在约 3 460 cm^{-1} 处有一个宽峰,对应于 O-H 的拉伸振动。在 2 923 cm^{-1} 、1 662 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} 处的峰值对应 CS 中 C-H、C=O 和 C-O-C 的伸缩振动^[12]。可以看出,CZ-2 具有 CS 和 ZIF-8 的特征峰,说明 ZIF-8 纳米颗粒成功负载到 CS 骨架结构中。

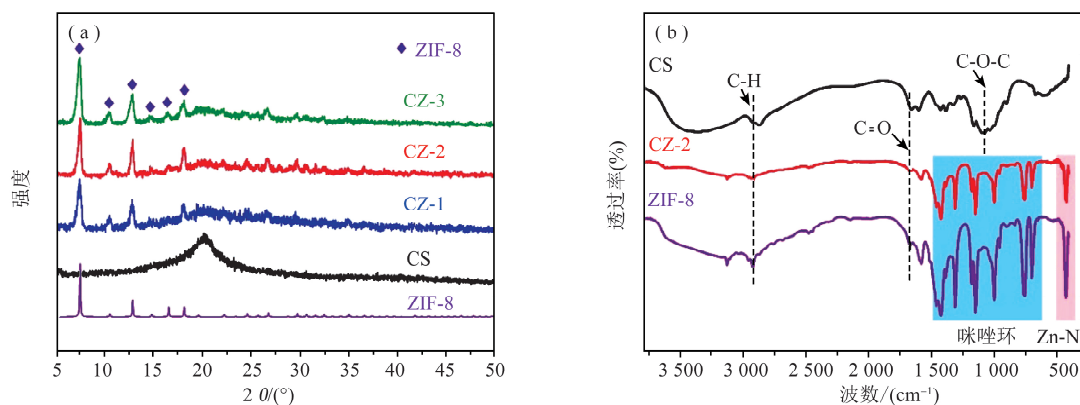


图2 CS、ZIF-8、CZ-1、CZ-2 和 CZ-3 的 XRD 谱图(a) 和 CS、ZIF-8、CZ-2 的 FT-IR 谱图(b)

通过扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的形貌,如图 3 所示。从图 3(a)可以看到 CS 凝胶球表面有许多孔并且由相互连接的三维骨架结构形成,这是由于 CS 不溶于 NaOH 碱性溶液,通过中和沉淀使酸性的 CS 溶液在 NaOH 溶液中固化,形成 CS 水凝胶球。在冷冻过程中,CS 水凝胶球中的水溶液在冷冻过程中冰晶会在球中成核,然后沿温度梯度生长,在干燥除冰过程中产生多孔结构^[3,13]。从图 3(b-d)可以观察到,ZIF-8 原位生长在 CS 的骨架上。在制备 CS/ZIF-8 样品的过程中,随着加入的 CS 凝胶球量的减少负载的 ZIF-8 量逐渐增加;并且可以看出加入的 CS 的量影响 ZIF-8 的形貌^[14]。当加入 0.3 g CS 时 ZIF-8 是具有不规则形貌的颗粒,粒径尺寸约为 200 nm,且在 CS 表面分布较少;加入 0.2 g CS 后可以观察到少许十二面体的 ZIF-8 颗粒,粒径尺寸在 150~200 nm 之间,且在 CS 表面分布均匀无团聚现象;继续减少 CS 的加入量后,发现 ZIF-8 呈现菱形十二面体结构,粒径尺寸在 450~500 nm 之间,且颗粒呈现团聚趋势。这是因为 CS 气凝胶的网络结构能够支持晶体生长,CS 含有的氨基可以与 Zn^{2+} 螯合,将溶液中的 Zn^{2+} 吸附到 CS 骨架表面,然后 CS 表面的 Zn^{2+} 与 2-甲基咪唑配体反应,在 CS 表面原位生成 ZIF-8 晶体。当加入 CS 较多时吸附位点多,吸附到表面的 Zn^{2+} 多,溶液中游离 Zn^{2+} 含量就越少,在 ZIF-8 形核后,由于晶核生长所需的 Zn^{2+} 反应物浓度较低,因此 ZIF-8 晶核生长受到限制,从而使得 CS 量越多时 ZIF-8 的晶体尺寸越小。同理,CS 加入量少时,溶液中游离的 Zn^{2+} 多,生成的 ZIF-8 晶体颗粒尺寸较大^[14]。

为了进一步确定 CZ-2 样品的元素组成和元素化学态,进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试。其中,所有获得元素的结合能均使用 C 1s 的结合能(284.6 eV)进行校正,然后再进行 XPS 的分析。图 4 表明 CZ-2 仅有 Zn、C、O 和 N 元素组成。图 4(a)是 XPS 全谱图,在 284.5、397.2、532.3、1 021.7 和 1 045.1 eV 的结合能,分别属于 C 1s、N 1s、O 1s、Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}。图 4(b)显示结合能为 1 021.7 和 1 045.1 eV 的 Zn 2p_{3/2}

和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$ 峰,意味着在样品中存在的 Zn 元素是二价 Zn(II) ,是 $\text{Zn-O}^{[12,15]}$ 。在图 4(c)中可以看出 C 可以分为三个峰,分别是 C-N/C-O (285.7 eV)、 C=O/O-C-O (287.5 eV)和 C-H/C-C (284.5 eV)^[16]。在图 4(d)中的 $\text{O } 1s$ 的 XPS 能谱图中 531.3、531.9 和 532.7 eV 分别由 Zn-O 、 C=O/C-O-C 和 C-O/OH 引起^[16]。图 4(e)是元素 N 的 XPS 谱图,从图中可以看出有三个分峰分别为 398.8、399.4 和 400.7 eV,其中在 398.8 eV 的结合能可以归因于 N-Zn 键。在 399.4 和 400.7 eV 处的结合能与 N-C 和 N-H 键相关^[16]。

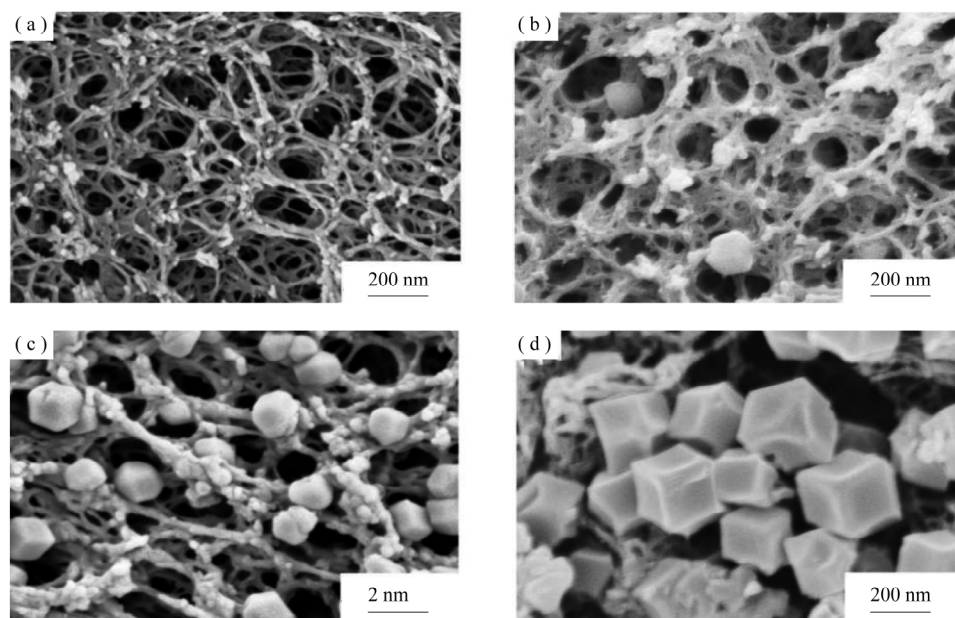


图 3 不同样品的 SEM 图:(a) CS; (b) CZ-1; (c) CZ-2; (d) CZ-3

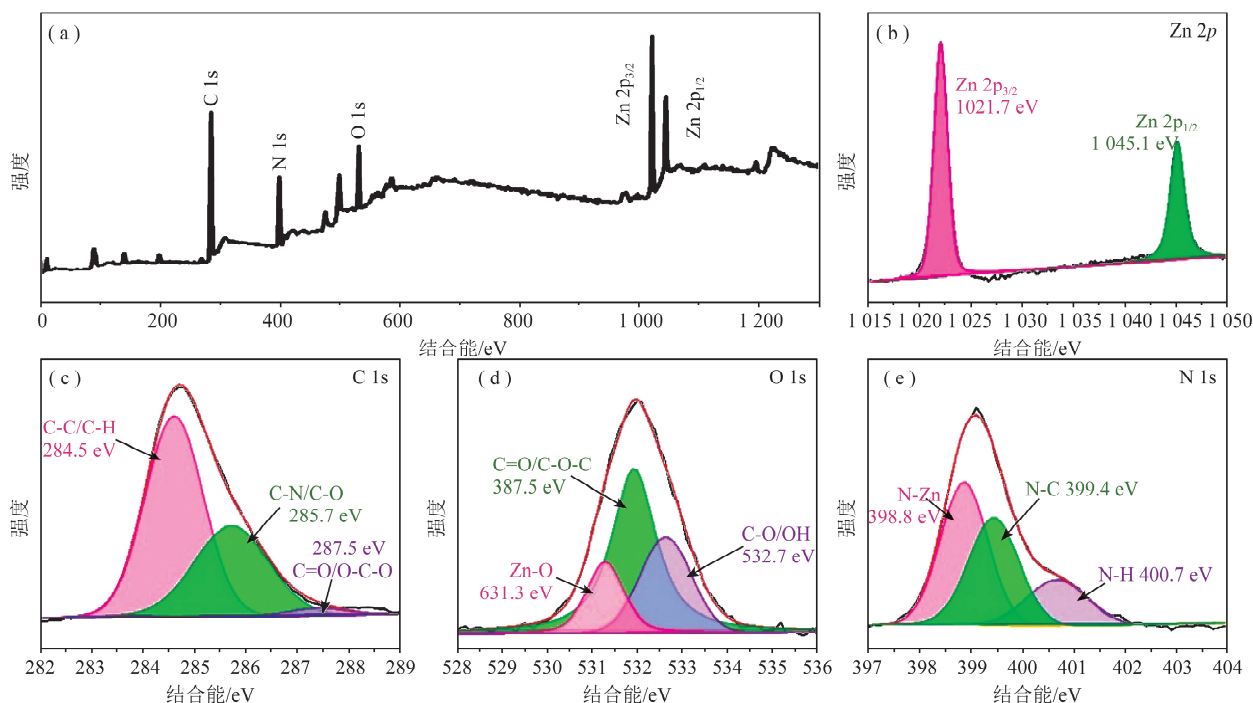


图 4 CZ-2 的 XPS 能谱:(a) XPS 全谱; (b) $\text{Zn } 2p$; (c) $\text{C } 1s$; (d) $\text{O } 1s$; (e) $\text{N } 1s$ 的高分辨能谱

吸附剂的加入量对吸附性能有着极为重要的影响,因此我们研究加入的 CZ-2 样品的量对刚果红染料的去除效果,如图 5(a)所示。很明显看出,不断地增加吸附剂量,从 10 mg 到 20 mg 直到 30 mg,刚果红的去除率也从 60.6%增大到 75.3%再到 94%。当吸附剂量达到 30 mg 时,在本研究的吸附剂量范围内对 CR 的去除率达到最高。其主要原因是,一定程度上加入吸附剂的量越多,吸附剂所提供的吸附位点就会越多,吸附的 CR 的量也就越多^[17]。但是从另外一条曲线来看,剂量的增加时,吸附量却开始下降,这是因为,加

入过多的吸附剂时,CR 的相对浓度降低,对吸附剂来说达不到饱和的吸附量,导致吸附剂的吸附量变小^[18]。这就使得吸附剂的有效利用率变低,从而造成了吸附剂的浪费,不符合经济效益原则。因此,我们在后面的吸附实验中,选用 10 mg 的吸附剂加入到 100 mL 含有目标污染物的溶液中来研究 CZ-2 吸附效率的变化。

吸附剂的表面电荷以及染料分子的电离程度受溶液 pH 值变化的影响^[19]。因此,在室温下,研究了 pH 值为 6.4、7、8、9 和 10 时,CZ-2 的吸附量在 CR 溶液中的变化情况。CR 溶液使用 HCl(0.1 mol/L)和 NaOH(0.1 mol/L)调控 pH 值。从图 5(b)中可以看出,pH=9 时具有最大的吸附量 999.17 mg/g,当 pH 略低时出现略微地下降。pH=5-10 时,ZIF-8 表面带正电荷^[20,21]。CS 表面也带有正电荷,而 CR 在碱性条件下,是以阴离子形式存在;在酸性条件下以阳离子形式存在^[22]。当溶液呈现酸性时,CR 带正电与带正电 CZ-2 的排斥。当溶液为碱性时,刚果红以阴离子形式存在,与带正电的 CZ-2 产生静电吸引,增加了对刚果红的吸附性。当溶液碱性过高(pH=10)时,可能存在的过量的 OH⁻ 与刚果红分子竞争,因此 OH⁻ 的增加会导致刚果红吸附量的减小^[23]。

图 5(c)显示 CZ-2 在不同初始浓度 CR 水溶液中吸附能力的变化曲线。根据上述研究吸附剂的加入量和 pH 值实验中确定加入的最佳吸附剂的量为 10 mg,pH 为 9,在室温下吸附 100 mL 不同浓度(80、100、120、160、200、250、300 和 400 mg/L)的 CR 溶液。从图中可以看出随着 CR 初始浓度的在一定范围内不断增加,吸附量也在不断的增加由 784.5 mg/g 到 1 085.89 mg/g。溶液浓度超过 250 mg/L 后,吸附量不再随着溶液的浓度增加而增加。当 CR 的浓度较低时,染料分子更容易吸附在吸附剂表面上,但是吸附剂的吸附位点没有达到饱和,不能满足吸附剂的吸附需求^[24]。增加吸附质对的浓度后,吸附质分子渐渐占据吸附剂的吸附位点,直到吸附饱和。此外,高浓度的有机染料分子扩散速度快,更容易吸附在吸附剂表面^[21]。

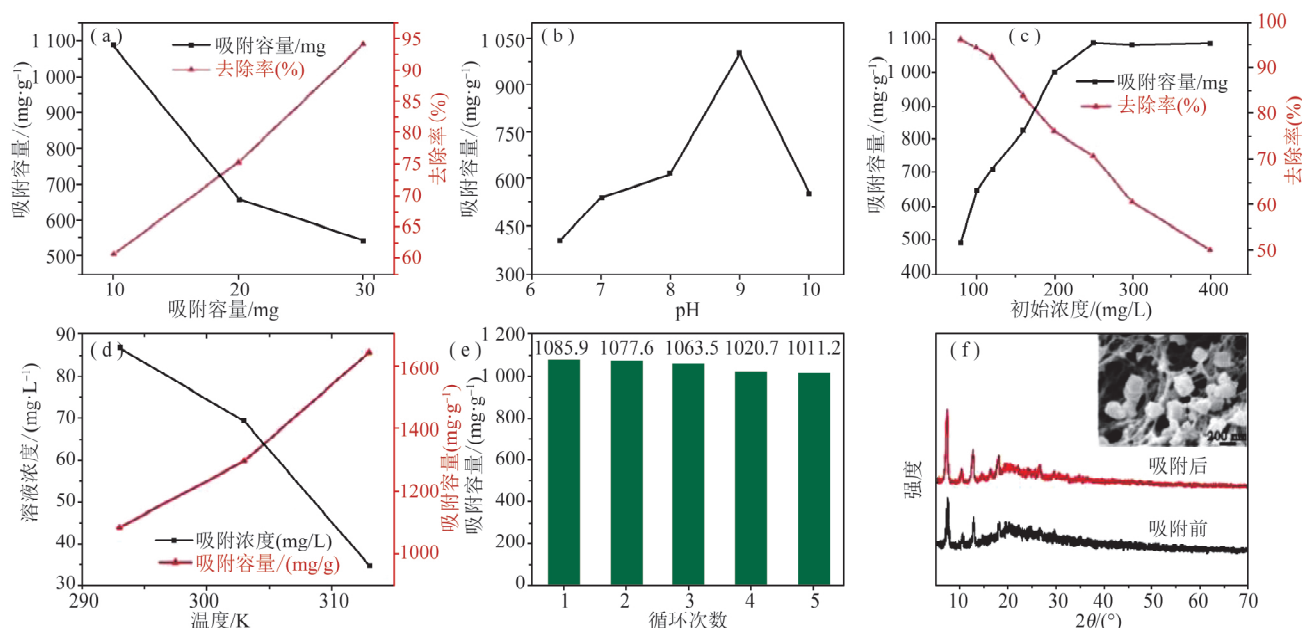


图 5 (a) 吸附剂量的变化 ($C_0 = 200$ mg/L, $V = 100$ mL, $t = 36$ h), (b) 初始溶液 pH 值 ($C_0 = 200$ mg/L, $Dos = 10$ mg, $V = 100$ mL, $t = 36$ h), (c) 初始溶液浓度 ($Dos = 10$ mg, $V = 100$ mL, $t = 36$ h) 和 (d) 环境温度初始溶液 ($C_0 = 200$ mg/L, $Dos = 10$ mg, $V = 100$ mL, $t = 36$ h) 对 CZ-2 吸附刚果红效果的影响以及 CZ-2 对 CR 的吸附稳定性实验: 循环实验 (e), 吸附前与吸附后的 XRD (f) 和吸附后的 SEM 图片 (插图)

在不同的温度条件,吸附剂对吸附质分子的吸附能力也是不一样的。如图 5(d) 所示,在 200 mg/L 的 CR 溶液中,加入 10 mg 吸附剂,pH 值为 9,随着吸附剂所在的环境温度的升高,吸附平衡后刚果红溶液的剩余溶度不断降低,吸附容量不断增加。该结果表明,吸附剂的吸附性能依赖于吸附环境的温度。因此,可以推测,当环境的温度适当地提高,可以有助于刚果红分子向吸附剂表面的活性位点移动,热能也能提高吸附剂分子的运动速率,可以暴露更多的吸附位点^[25]。因此,环境温度的变化对吸附剂的吸附刚果红的吸附量有着明显的影响。吸附剂的循环利用在实际的废水利用中也非常重要。实验中通过使用 NaOH 多次清

洗 CZ-2,然后在经过 5 次吸附-解吸循环后,吸附剂对 CR 的吸附量从 1 085.9 mg/g 下降到 1 011.2 mg/g,对 CR 仍具有高的吸附性能[图 5(e)]。对吸附实验前后的吸附剂进行物相和形貌表征(图 5(f)),可以看出经过吸附后的样品的 XRD 谱图与吸附前基本一致,且形貌没有明显的变化,说明 CZ-2 具有良好的重复使用性,保证了其在水处理中长期使用。

吸附剂与被吸附溶液的接触时间如图 6(a)。在一定时间内,不同的吸附剂通过间断的取出刚果红溶液研究吸附量随时间的变化,可以反映出吸附过程是否达到了平衡点。在这里,选用水浴温度为 298 K,吸附时间为 180 min,被吸附的 CR 溶液浓度为 200 mg/g,溶液体积为 100 mL,吸附剂的量为 10 mg,pH 值为 9。在制备 CS 与 ZIF-8 的复合凝胶球时,随着 CS 量的不断增加,到达吸附平衡时,平衡吸附容量从 CS 凝胶球的 659 mg/g 到 CZ-2 的 928.8 mg/g,随后降至 812.8 mg/g。与此同时,从图中可以看出吸附剂对刚果红的吸附大致可以分为三个阶段^[26]。首先,在 0~20 min 内吸附剂对刚果红的吸附很快,可以表示为外表面吸附或者瞬时吸附过程^[12]。在这个过程中吸附剂具有较多的吸附位点,并且高浓度梯度也提供了较高的驱动力^[12]。在 20~60 min 内可以看出吸附速率明显变慢,表示为缓慢吸附过程。这可能是因为吸附剂上的吸附位点随着吸附过程减少,浓度梯度也减小,吸附剂外表面吸附位点逐渐饱和,CR 分子通过吸附剂的颗粒内扩散缓慢的进入到吸附剂内部。在 60 min 后的阶段为最终平衡过程,这是因为溶液中刚果红的被吸附到吸附剂的内部活性位点^[26]。图 6(b,c)是对不同样品的进行了准一阶动力学模型(式 1)、准二阶动力学模型(式 2)和粒子内扩散模型(式 3)的拟合曲线^[27],具体参数值见表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c, \quad (3)$$

式中 q_e (mg/g) 和 q_t (mg/g) 分别是平衡时的吸附容量和在某时间的吸附容量, k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 和 k_{id} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别是准一阶、准二阶和粒子内扩散动力学模型吸附常数。

从表 1 中可以看出,不同的吸附剂在相同的溶液浓度下的准二阶动力学模型的 R^2 都要高于准一阶动力学模型的 R^2 。除此之外,在线型图的拟合结果中准二阶动力学模型的 q_e 也要比准一阶动力学模型更加符合实验测得的吸附容量(q_{exp}),这说明 CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3 遵循相同的动力学模型,可以很好地与准二阶动力学模型相匹配。准二阶动力学模型比准一阶动力学模型拟合度更好表明:这四种吸附剂对 CR 的吸附主要取决于 CR 溶液中的吸附剂量的多少^[27]。此外,准二阶速率常数(k_2)的大小顺序为 CZ-2 < CZ-1 = CZ-3 < CS,其中 CZ-2 具有最高的平衡吸附量。这意味着 CZ-2 有着相对较慢的吸附速率,但是对 CR 具有最高的吸附能力。与准二阶动力学模型更符合还意味着吸附剂对 CR 染料的吸附速率控制步骤是吸附剂和吸附质之间的化学吸附^[28]。在实际的吸附过程中,CS 分子的活性基团和 ZIF-8 的羟基会通过氢键作用吸附 CR 分子,且 ZIF-8 与 CR 分子发生配位作用^[2,12]。同时,在适当的 pH 值下 CS/ZIF-8 带正电,吸附带负电的 CR^[12]。

表 1 CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3 去除 CR 的吸附动力学模型参数

样品	$q_{\text{exp}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一阶动力学模型			准二阶动力学模型		
		$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
CS	659	292.3	0.015 2	0.970	680.3	0.000 28	0.999 8
CZ-1	769.8	252.6	0.011 4	0.890	787.4	0.000 27	0.999 9
CZ-2	928.8	288.6	0.011 8	0.921	952.4	0.000 24	0.999 9
CZ-3	812.8	449.4	0.022 4	0.983	840.0	0.000 27	0.999 8

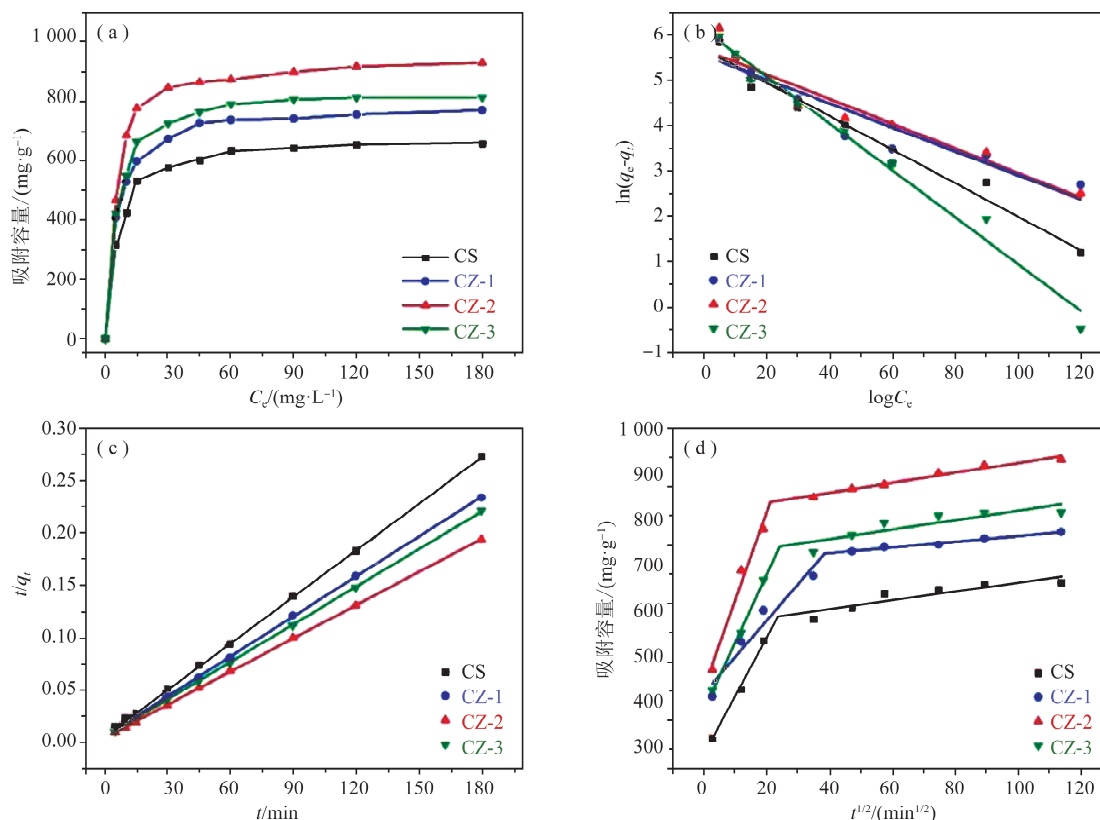


图6 CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3的随时间的吸附容量曲线图(a)、准一阶动力学方程曲线(b)、准二阶动力学方程曲线(c)和粒子内扩散方程曲线

图6(a)展示了吸附的三个阶段,表明了吸附过程中不受单一的因素控制吸附步骤。吸附一般分为三个步骤,分别为:表面扩散、孔或者颗粒内扩散和吸附质与吸附位点的作用^[29]。由于准一阶和准二阶动力学模型不能说明扩散机制和吸附的速率限制步骤,进行了粒子内扩散吸附模型的拟合〔图6(d)〕。如图所示,拟合的 $q_t-t^{1/2}$ 曲线在吸附时间范围内不是一条直线,这意味着颗粒内扩散不是唯一的限制吸附过程的步骤。由于吸附剂和被吸附物质之间有着较高的浓度梯度,最开始的吸附是受表面吸附控制,等到表面的吸附位点饱和,CR 开始进入 CS/ZIF-8 孔隙内并被吸附,随着颗粒内扩散慢慢减缓,达到吸附平衡^[30]。因此,在 CS/ZIF-8 吸附 CR 过程中受到表面扩散和粒子内扩散的控制^[31]。

为了研究吸附容量与平衡浓度之间的关系,使用了 Langmuir 等温吸附曲线(式4)和 Freundlich 等温吸附曲线(式5)^[28]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}, \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (5)$$

式中 q_e (mg/g) 和 q_m (mg/g) 分别表示为吸附平衡时的吸附容量和最大的吸附容量, C_e (mg/L) 为吸附平衡时溶液的浓度, K_L (L/mg) 和 K_F (mg/g) 分别是 Langmuir 和 Freundlich 的吸附常数。

在 pH 为 9, 温度为 298 K, 吸附时间为 180 min 的条件下, 研究 CR 的初始浓度从 100 到 400 mg/L 的吸附, 表 2 给出了通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型计算得出的相关参考数值。通过 Langmuir 模型(图 7(a))可以看出, 不同吸附剂对 CR 的最大吸附容量分别为 662.25 mg/g (CS)、813.008 mg/g (CZ-1)、1 111.11 mg/g (CZ-2) 和 840.34 mg/g (CZ-3), 与实验获得的实验值 659 mg/g (CS)、769.78 mg/g (CZ-1)、928.8 mg/g (CZ-2) 和 812.8 mg/g (CZ-3) 相近, 这表明制备的吸附剂从被吸附溶液(200 mg/g) 中去除 CR 的平衡吸附能力几乎达到最大理论值。 R_L 数值小于 1, 表明吸附可以进行。此外, 根据拟合结果中各吸附剂的吸附过程与 Langmuir 模型相符合 ($R_{CS}^2 = 0.996$, $R_{CZ-1}^2 = 0.999$, $R_{CZ-2}^2 = 0.992$, $R_{CZ-3}^2 = 0.995$), 这表明吸附剂对 CR 的吸附是单层均匀吸附^[19]。根据 Freundlich 等温吸附模型, CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3 的 n 值分别是 2.78、

2.87、2.55 和 2.84,这意味着吸附剂可以高效吸附 CR^[12]。

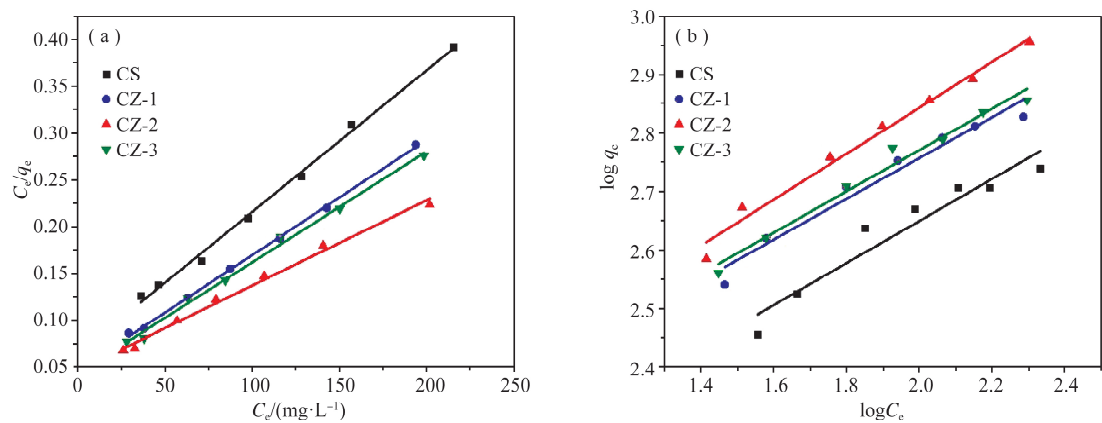


图 7 CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3 吸附刚果红的(a)Langmuir 模型和(b)Freundlich 模型的拟合吸附等温曲线

表 2 CS、CZ-1、CZ-2、CZ-3 去除 CR 的等温吸附模型参数

样品	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
CS	0.023 3	662.25	0.137	0.996	85.173	0.359	0.928
CZ-1	0.026 4	823.01	0.123	0.999	115.026	0.348	0.961
CZ-2	0.019 6	1 111.11	0.159	0.992	114.522	0.392	0.984
CZ-3	0.027 5	840.34	0.118	0.995	116.276	0.352	0.978

一般来说,吸附剂对染料的吸附过程与静电作用、氢键作用、配位作用和表面孔扩散等相关,这也跟染料与吸附剂的官能团、表面性质和形貌相关。据报道 ZIF-8 在 pH 值为 5-10 之间是带有正电荷,CS 也是唯一的一种带正电的多糖^[12]。而在 CR 分子中的磺酸基带负电,很容易吸附在带正电的 CS/ZIF-8。此外,CR 分子含有偶氮基团-N=N-可以与 CS/ZIF-8 中的-OH 形成氢键,吸附 CR 分子^[32]。CS/ZIF-8 吸附 CR 分子的另一个重要的因素是染料分子与吸附剂之间的配位作用^[32]。ZIF-8 中的开放位点 Zn(II)与 CR 分子上的-NH₂ 络合发生配位作用,而没有与-NH₂ 络合的 Zn(II)会同 CR 的磺酸基发生路易斯酸碱作用形成 Zn-(SO₃⁻)^[12,32]。CR 分子中的苯环会与 CS/ZIF-8 中的咪唑环之间形成 $\pi-\pi$ 键,也促进了 CS/ZIF-8 对 CR 分子的吸附。

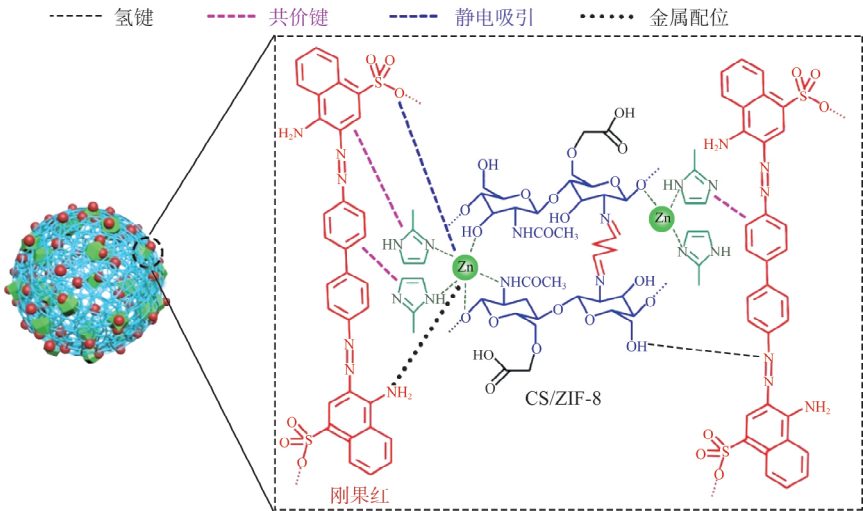


图 8 CZ-2 对刚果红(CR)的吸附机理图

4 结论

通过中和沉淀法合成 CS 气凝胶球,然后通过原位生长法负载 ZIF-8,制备了 CS/ZIF-8 复合凝胶球,并

探究其对 CR 的吸附能力。采用动力学吸附模型和等温吸附模型探究 CS/ZIF-8 对 CR 的吸附过程发现, Langmuri 等温吸附模型和准二级动力学模型可以很好地描述 CS/ZIF-8 对 CR 的吸附过程。分析并且推测 CS/ZIF-8 对 CR 的吸附机理,由于吸附剂与吸附质之间的静电作用、配位作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用,CS/ZIF-8 可以有效吸附 CR 分子。

参 考 文 献

- [1] LIU J, LI J, WEI F, et al. Ag-ZnO submicrometer rod arrays for high-efficiency photocatalytic degradation of Congo red and disinfection [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11258-11266.
- [2] QINQIN, LI M, LAN P, et al. Novel CaCO₃/chitin aerogel: synthesis and adsorption performance toward Congo red in aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 181: 786-792.
- [3] REN L, XU J, ZHANG Y, et al. Preparation and characterization of porous chitosan microspheres and adsorption performance for hexavalent chromium[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 898-906.
- [4] LEE Y R, DO X H, CHO K Y, et al. Amine-functionalized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals for adsorption of radioactive iodine[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10): 9852-9861.
- [5] LUAN TRAN B, CHIN H Y, CHANG B K, et al. Dye adsorption in ZIF-8: the importance of external surface area[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 149-153.
- [6] DING Y, XU Y, DING B, et al. Structure induced selective adsorption performance of ZIF-8 nanocrystals in water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520: 661-667.
- [7] PEI J, CHEN Z, WANG Y, et al. Preparation of phosphorylated iron-doped ZIF-8 and their adsorption application for U(VI)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 305: 122650.
- [8] REZVANI M A, ASLI M A, KHANDAN S, et al. Synthesis and characterization of new nanocomposite CTAB-PTA@CS as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulphurization of gasoline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 243-251.
- [9] HUO J B, YU G, WANG J. Magnetic zeolitic imidazolate frameworks composite as an efficient adsorbent for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125298.
- [10] CHEN X, JIANG X, YIN C, et al. Facile fabrication of hierarchical porous ZIF-8 for enhanced adsorption of antibiotics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 194-204.
- [11] SUN S, YANG Z, CAO J, et al. Copper-doped ZIF-8 with high adsorption performance for removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121219.
- [12] WANG Y, DAI X, ZHAN Y, et al. In situ growth of ZIF-8 nanoparticles on chitosan to form the hybrid nanocomposites for high-efficiency removal of Congo red[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 77-86.
- [13] WAN Y, FANG Y, WU H, et al. Porous polylactide/chitosan scaffolds for tissue engineering[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 80A(4): 776-789.
- [14] ASENATH-SMITH E, LI H, KWWNE E C, et al. Crystal growth of calcium carbonate in hydrogels as a model of biomineralization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14): 2891-2914.
- [15] GUO Q, CHEN C, ZHOU L, et al. Design of ZIF-8/ion copolymer hierarchically porous material: coordination effect on the adsorption and diffusion for carbon dioxide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 79-87.
- [16] SAAD A M, ABUKHADRA M R, ABDELI-KADER AHMED S, et al. Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 258: 110043.
- [17] ABDI J, VOSSOUGH M, MAHMOODI N M, et al. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 1145-1158.
- [18] PAL P, PAL A. Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 1548-1555.
- [19] ZHAI S, CHEN R, LIU J, et al. N-doped magnetic carbon aerogel for the efficient adsorption of Congo red[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 120: 161-168.
- [20] JIAN M, LIU B, ZHANG G, et al. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 67-76.
- [21] XU Y, JIN J, LI X, et al. Rapid magnetic solid-phase extraction of Congo red and basic red 2 from aqueous solution by ZIF-8@CoFe₂O₄ hybrid composites[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(18): 3647-54.
- [22] PURKAITM K, MAITI A, DASGUPTA S, et al. Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1-2): 287-295.

- [23] ZHAO X, LIU D, HUANG H, et al. The stability and defluoridation performance of MOFs in fluoride solutions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 185: 72-78.
- [24] ZHANG T, JIN X, OWENS G, et al. Remediation of malachite green in wastewater by ZIF-8@Fe/Ni nanoparticles based on adsorption and reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 398-408.
- [25] YUR, WU Z. High adsorption for ofloxacin and reusability by the use of ZIF-8 for wastewater treatment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 308: 110494.
- [26] NEKOUEI MARNANI N, SHAHBAZI A. A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of Rhodamine B: adsorption mechanism and separation property[J]. Chemosphere, 2019, 218: 715-725.
- [27] DAI J, XIAO X, DUAN S, et al. Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 64-74.
- [28] AOPNGAN C, NONKUMWONG J, PHUMYING S, et al. Amine-functionalized and hydroxyl-functionalized magnesium ferrite nanoparticles for Congo red adsorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(8): 5329-5341.
- [29] QIAN H, LIN Y L, XU B, et al. Adsorption of haloforms onto GACs: Effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 849-859.
- [30] AHMAD Z U, YAO L, WANG J, et al. Neodymium embedded ordered mesoporous carbon (OMC) for enhanced adsorption of sunset yellow: Characterizations, adsorption study and adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 814-826.
- [31] SALAHSHOOR Z, SHAHBAZI A. Modeling and optimization of cationic dye adsorption onto modified SBA-15 by application of response surface methodology[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(29): 13615-13631.
- [32] LIU L, MA Y, YANG W, et al. Reusable ZIF-8@chitosan sponge for the efficient and selective removal of Congo red[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(36): 15459-15466.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 24 页)

- [21] CHENG J, CHEN Y J, SUN S Q, et al. Simultaneous zirconium substitution and polypyrrole interconnection of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanoparticles for superior sodium storage performance[J]. Electrochimica Acta, 2021, 377: 138120.
- [22] CHEN Y J, XU Y L, SUN X F, et al. Effect of Al substitution on the enhanced electrochemical performance and strong structure stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 375: 82-92.
- [23] CHEN Y J, CHENG J, WANG C, et al. Simultaneous modified $\text{Na}_{2.9}\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}@r\text{GO}$ as a superior high rate and ultralong lifespan cathode for symmetric sodium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127451.
- [24] GUO C, YANG J W, CUI Z Y, et al. In-situ structural evolution analysis of Zr-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ coated by N-doped carbon layer as high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 65: 514-523.
- [25] LING R, CAI S, XIE D L, et al. Three-dimensional hierarchical porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ structure with high rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 264-272.
- [26] LI J B, LI J L, DING Z B, et al. In-situ encapsulation of Ni_3S_2 nanoparticles into N-doped interconnected carbon networks for efficient lithium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122108.
- [27] LI J B, YAN D, HOU S J, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 579-589.
- [28] LI J B, TANG S C, LI Z Q, et al. Crosslinking nanoarchitectonics of nitrogen-doped carbon/MoS₂ nanosheets/Ti₃C₂T_x MXene hybrids for highly reversible sodium storage[J]. ChemSusChem, 2021, 14(23): 5293-5303.
- [29] CHENG J, CHEN Y J, WANG Y Z, et al. Insights into the enhanced sodium storage property and kinetics based on the Zr/Si codoped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode with superior rate capability and long lifespan[J]. Journal of Power Sources, 2020, 474: 228632.
- [30] PARK J Y, SHIM Y S, KIM Y I, et al. An iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications[J]. Journal of Material Chemistry A, 2020, 8: 20436.
- [31] CAO X X, PAN A Q, YIN B, et al. Nanoflake-constructed porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hierarchical microspheres as a bicontinuous cathode for sodium-ion batteries applications[J]. Nano Energy, 2019, 60: 312-323.
- [32] LI J B, DING Z B, LI J L, et al. Synergistic coupling of $\text{NiS}_{1.03}$ nanoparticle with S-doped reduced graphene oxide for enhanced lithium and sodium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127199.

(责任编辑:蒲锡鹏)