

UiO-66/GO 纳米复合材料的制备及吸附性能

冯 胜¹, 王润柏¹, 张致慧², 冯珊珊¹, 程 萍¹, 刘曙光¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省先进催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 以四氯化锆 ($ZrCl_4$)、对苯二甲酸 (H_2BDC) 和氧化石墨烯 (GO) 为原料, 采用溶剂热法合成了一种纳米复合材料 UiO-66/氧化石墨烯 (UiO-66/GO)。采用 SEM、TEM、XRD、FTIR 和 N_2 吸附-解吸对 UiO-66/GO 进行了测试和表征。结果显示: UiO-66 均匀生长在 GO 片上形成一种 2D 负载结构; GO 的添加不影响 UiO-66 的晶型; 当 GO 的质量分数为 2% 时, UiO-66/GO-2 复合材料具有最高的比表面积 ($738\text{ m}^2/\text{g}$)。UiO-66/GO-2 的协同效应使其对刚果红 (CR) 的去除率远高于 UiO-66 和 GO, 其 Langmuir 模型的理论最大吸附量为 561.79 mg/g , 分别是相同条件下 UiO-66 和 GO 对 CR 吸附量的 2.8 倍和 7.1 倍。

关键词: 氧化石墨烯; 金属有机框架; UiO-66/GO; 刚果红 (CR); 吸附; 水处理技术

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1942-07

Synthesis and adsorption property of UiO-66/GO nanocomposites

FENG Sheng¹, WANG Run-bai¹, ZHANG Zhi-hui², FENG Shan-shan¹,
CHENG Ping¹, LIU Shu-guang¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Zirconium tetrachloride ($ZrCl_4$), terephthalic acid (H_2BDC) and graphene oxide (GO) were used as raw materials to synthesize UiO-66/GO nanocomposites by solvothermal method. The obtained UiO-66/GO nanocomposites were characterized by SEM, TEM, XRD, FTIR and N_2 adsorption-desorption isotherm analysis. The results showed that UiO-66 grew uniformly on the GO sheet to form a 2D loaded structure. The addition of GO did not affect the crystal structure of UiO-66. When the mass fraction of GO was 2%, the composite UiO-66/GO-2 had the highest specific surface area of $738\text{ m}^2/\text{g}$. The synergistic effect of UiO-66/GO-2 made the removal rate of Congo red (CR) much higher than that of UiO-66 and GO. The composite UiO-66/GO-2 had a CR adsorption capacity was 561.79 mg/g at 318 K, which was 2.8 and 7.1 times that of UiO-66 and GO under the same conditions, respectively.

Key words: graphene oxide; metal organic framework; UiO-66/GO; congo red (CR); adsorption; water treatment technology

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (41371446, 41271498)

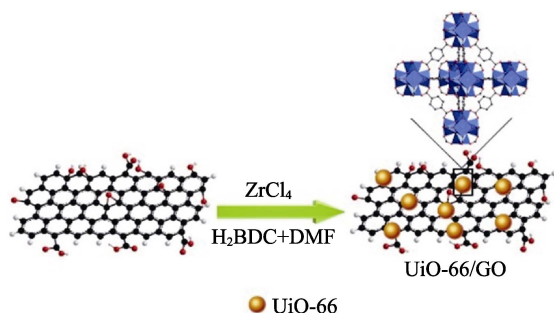
CR 染料是一种典型的阴离子偶氮染料^[1-2], 由于其化学结构复杂、色度大和稳定性高等特点严重危害了人体健康和水生生态系统^[3-5]。因此, 开发有效的去除方法势在必行。吸附法因去除率高、能耗低和操作简单, 被认为是最具竞争力的方法之一。

金属有机骨架 (MOFs) 具有高比表面积, 高孔

隙率和可调性, 被认为是一种极具潜力的吸附候选材料^[6-7]。UiO-66 是以 Zr 为金属中心, 对苯二甲酸 (H_2BDC) 为有机配体的刚性金属有机骨架材料, 因其具有水、化学稳定性和比表面积大的优点而被广泛应用。然而, UiO-66 的开放框架不能提供强大的非特异吸附性去捕获分子, 从而影响了大分子染

料的吸附。近年来,有关 MOF 与其他基材组合来调节材料多孔结构和改善物化性质的研究吸引了科研人员的广泛关注^[8-9]。在诸多基材中,表面具有丰富含氧官能团的 GO 能与 MOFs 金属离子快速配位,使其易与 MOFs 结合改善材料的表面特性^[10]。Li^[10]等报道的 HKUST-1/GO 材料显著改善了对亚甲基蓝的吸附性能,但缺乏 MOFs/GO 液相吸附染料稳定性的研究。因此,将具有水稳定性的 UiO-66 与 GO 复合可能会增强复合材料的液相稳定性。

本文以 $ZrCl_4$ 、 H_2BDC 和 GO 为原料,采用溶剂热法制备了 UiO-66/GO 复合材料,并对其晶体结构、形貌进行了分析。系统研究了吸附剂用量和溶液浓度等 4 个主要外部因素的影响,并对复合材料的吸附机理和再生性能进行了讨论。旨在解决大分子有机染料的去除难题。合成过程如下所示:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$ZrCl_4$ 、对苯二甲酸 (H_2BDC)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、GO、甲醇、CR、NaOH、HCl, AR, 国药集团有限公司。

50 mL 水浴反应釜,杭州卓驰仪器有限公司; Z-X 型真空干燥箱,上海申光仪器有限公司; Rotina 380 台式离心机,江苏普利曼仪器有限公司; D/MAX-2500PC 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD),日本 Rigaku 公司; Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),美国 Perkin-Elmer 公司; JSM-6360LA 扫描电子显微镜 (SEM)、JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM),日本 Hitachi 公司; 孔隙率测量系统 ASAP2020 [在 77K 下进行 N_2 吸附-解吸分析,用 Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET) 估算表面积,并通过 BJH 模型测定孔隙率],美国 Micromeritics 公司。

1.2 复合材料的制备

将 0.386 g (1.67 mmol) 的 $ZrCl_4$ 、0.276 g (1.67 mmol) 的 H_2BDC 与 50 mL DMF 混合并转入 100 mL 反应釜中。在 393 K 下加热 24 h,冷却至室温后,以 8000 r/min 离心得到白色粉末。用 DMF 和甲醇洗涤上述白色粉末 3 次后,将其浸入 60 mL 甲醇溶液中,并在反应釜中 373 K 处理 12 h,以去除孔中的溶剂分子和残

余配体。然后将其用甲醇离心,最后在 353K 的真空烘箱中干燥 12 h,得到 0.6 g UiO-66 白色粉末。

将 0.006~0.120g GO 倒入 50 mL DMF 中并超声 5~8 h。将 0.386 g (1.67 mmol) $ZrCl_4$ 和 0.276 g (1.67 mmol) H_2BDC 加入到 GO 混合物中搅拌均匀,并将混合液装入反应釜中 393 K 加热 24 h。纯化过程与制备 UiO-66 相似,最终得到约 0.6 g 墨蓝色粉末,记为 UiO-66/GO- n , $n=1,2,4,6,10$ 和 20,表示样品中 GO 占 $ZrCl_4$ 与 H_2BDC 之和的质量分数。

1.3 吸附再生实验

吸附实验:将 0.02 g 吸附剂投加到 50 mL 质量浓度为 50~200 mg/L CR 染料中,并将混合物在不同温度下进行吸附实验。然后将溶液以 8000 r/min 离心 5 min。使用 UV 分光光度计在最大波长 498 nm 处测量 CR 的吸光度,并绘制标准曲线。根据标准曲线方程 ($y = 0.0114x + 0.0036$, $R^2 = 0.9998$) 得到 CR 质量浓度,按下式计算平衡吸附量及染料去除率:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R/\% = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; ρ_0 、 ρ_e 和 ρ_t 分别为初始、平衡和任意时间点的 CR 质量浓度, mg/L; $R/\%$ 为去除率; V 为 CR 溶液体积, L; m 是吸附剂的质量, g。

再生实验:用 100 mL DMF 溶液冲洗回收的 UiO-66/GO-2,然后将处理过的 UiO-66/GO-2 加入到 50 mL DMF 中并在 373 K 的烘箱中干燥。最后,使用再生的 UiO-66/GO-2 再次吸附 CR。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 SEM 和 TEM 分析

图 1 为 UiO-66、GO 和 UiO-66/GO-2 的 SEM 和 TEM 图。如图 1a 所示,制备的 UiO-66 具有明显的立方结构,粒径接近 100 nm。从图 1b 可以看出,GO 是具有褶皱的 2D 薄片结构。在引入 UiO-66 后,UiO-66/GO-2 复合材料 (图 1c) 显示与 UiO-66 相比较小的聚集颗粒。这可能归因于 GO 层中的氧基团与 UiO-66 中的 Zr^{4+} 金属中心之间的配位,从而阻止了 UiO-66 微晶的聚集并增加其分散性^[11]。

进一步通过 TEM 研究复合材料的形貌和复合状态,如图 1d 所示,UiO-66 纳米颗粒均匀地修饰在 GO 表面,证明了 UiO-66 成功地负载在 GO 层上。同时,可以看出,UiO-66 纳米粒子依次固定在 GO 层上而不是与 GO 层物理混合,此结构可有效防止 GO 层的堆叠,从而产生大的比表面积和高的吸附能力^[12]。

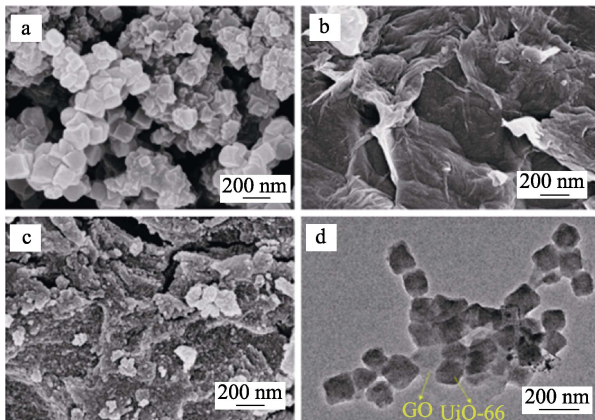


图 1 UiO-66 (a), GO (b), UiO-66/GO-2 (c) 的 SEM 图像和 UiO-66/GO-2 的 TEM (d) 图像

Fig. 1 SEM images of UiO-66 (a), GO (b) and UiO-66/GO-2 (c); TEM images of UiO-66/GO-2 (d)

2.1.2 X 射线衍射分析

UiO-66/GO 复合材料的 XRD 谱图如图 2 所示。

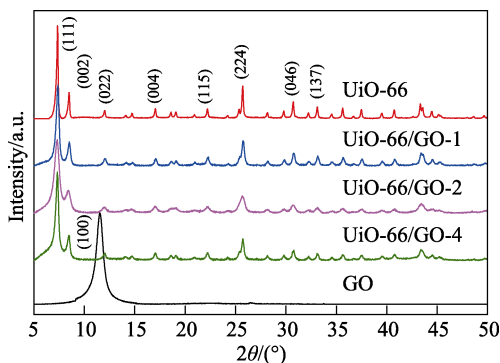


图 2 GO, UiO-66 和 UiO-66/GO 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns spectra of GO, UiO-66 and UiO-66/GO composites

如图 2 所示, 在 $2\theta=7.1^\circ$ 、 8.4° 、 11.9° 、 16.9° 、 22.1° 、 25.6° 、 30.6° 和 32.9° 处均出现了衍射峰, 分别对应着 UiO-66 的 (111)、(002)、(022)、(004)、(115)、(224)、(046) 和 (137) 晶面衍射, 与文献报道的 UiO-66 模型^[13]一致, 表明纯相结构的 UiO-66 合成成功。GO 在 $2\theta = 11.1^\circ$ 的 (100) 晶面未出现在复合材料上, 表明 GO 的添加不影响晶体结构。这可归因于极性溶剂 (DMF) 的存在可能导致在合成这些复合材料期间 GO 的剥离和高度分散。还可以理解为, 在 GO 层上固定 UiO-66 之后, GO 层之间减弱的范德华键会促进层分离^[14-15]。3 种复合材料均与 UiO-66 衍射峰一致, 说明 UiO-66/GO 为纯相结构的复合材料。

2.1.3 FTIR 分析

由于少量掺杂 GO 的复合材料具有明显增强的吸附效果, 因此本文主要研究 UiO-66, UiO-66/GO-1, UiO-66/GO-2, UiO-66/GO-4 和 GO 的表征结果。FTIR 谱图如图 3 所示, 具体参数见表 1。

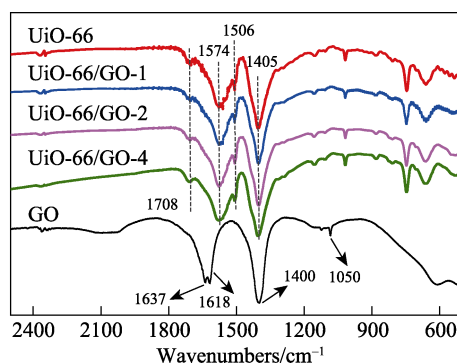


图 3 GO, UiO-66 和 UiO-66/GO 复合材料的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of GO, UiO-66 and UiO-66/GO composites

表 1 UiO-66 和 UiO-66/GO 复合材料的多孔结构参数

Table 1 Parameters of porous structure for UiO-66 and UiO-66/GO composites

	样品						
	UiO-66	UiO-66/GO-1	UiO-66/GO-2	UiO-66/GO-4	UiO-66/GO-6	UiO-66/GO-10	UiO-66/GO-20
比表面积/(m ² /g)	681	718	738	540	481	353	207
微孔体积/(cm ³ /g)	0.335	0.299	0.316	0.212	0.201	0.184	0.105
总孔体积/(cm ³ /g)	0.382	0.442	0.448	0.351	0.337	0.318	0.252
微孔隙率/%	88	68	71	60	59	57	42

如图 3 所示, 在 1708 和 1506 cm^{-1} 处的 UiO-66 吸收峰分别代表存在于 BDC 配体的羧酸酯基团中的 C=O 的伸缩振动和苯环中 C=C 的典型振动。在 1574 和 1405 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 BDC 配体中 O—C—O 的伸展。对于 GO, 在 1637 、 1618 、 1400 和 1050 cm^{-1} 处的峰对应于羰基或羧基的 C=O 键, 水中的 O—H 键, C—OH 基团和 C—O 键, 这表明含氧官能团的存在。从图中可以看出, GO 层上的特征峰在 UiO-66/GO 谱中消失, 这可能是由于连接了 GO 层上官能团的 UiO-66 的金属位点的开放^[14,16]。

2.1.4 比表面积分析

复合材料的比表面积和孔径分布如图 4 所示。如图 4 所示, 可逆的 I 型 N₂ 吸附等温线和孔径分布图证明 UiO-66/GO 都具有永久的微孔性。UiO-66 的比表面积与 Wang 教授报道的相似^[17]。UiO-66 和其复合材料的孔分布曲线 (图 4b) 表明它们是微孔 (1~4 nm) 材料。从表 1 可以看出, GO 的掺入对复合材料的比表面积和微孔孔隙率 (微孔体积/总孔体积 × 100%) 的增大具有促进作用。UiO-66/GO-2 复合材料的比表面积 ($738\text{ m}^2/\text{g}$) 和微孔孔隙率 (71%) 最

大, 然而, GO 质量分数超过 4% 的复合材料的比表面积降低, 因为较高的 GO 含量不能完全分层以使 UiO-66 结构更扭曲。这意味着 GO 含量的进一步增加不会产生有益的效果。因此, 微孔纳米复合物 UiO-66/GO-2 具有最大的比表面积, 能够提供更多的吸附活性位点从而增加吸附性能^[18]。

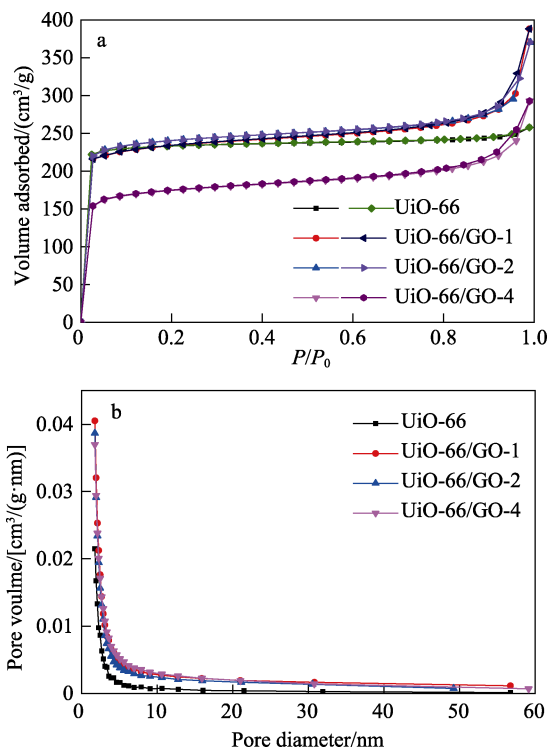


图 4 UiO-66, UiO-66/GO-1, UiO-66/GO-2 和 UiO-66/GO-4 的 N₂ 吸附/解吸 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 4 N₂ adsorption/desorption (a) and pore size distribution (b) of the UiO-66, UiO-66/GO-1, UiO-66/GO-2 and UiO-66/GO-4

2.2 吸附实验

2.2.1 GO 负载量的影响

不同 GO 负载量材料对 CR 吸附量差异如图 5 所示。

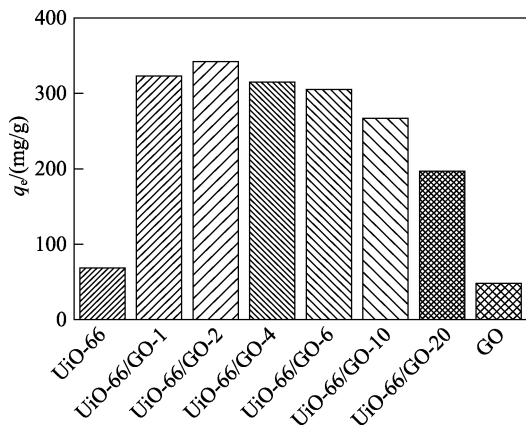


图 5 不同吸附剂的 CR 吸附量对比

Fig. 5 Comparison of CR adsorption capacities on different adsorbents

如图 5 所示, 在 GO 负载量为 0~20% 时, UiO-66/GO 纳米复合材料对 CR 的吸附量均高于 UiO-66。UiO-66/GO-2 表现出更高的 CR 吸附量 (342 mg/g), 而 UiO-66 仅具有 68 mg/g 的 CR 吸附量。复合材料的 CR 吸附量大约是母体材料的 3~5 倍。因此, GO 的最佳质量分数为 2%。从图 4a 及表 1 结果也可以看出, 随着 GO 量的增加, 复合材料的微孔结构和比表面积都出现明显的缩小, 原因可能是非多孔结构的 GO 过量添加, 破坏复合材料的比表面积。因此, 后续研究将围绕 UiO-66/GO-2 进行。

2.2.2 吸附剂用量的影响

将不同质量的 UiO-66/GO-2 吸附剂投加到 100 mL 质量浓度 50 mg/L 的 CR 溶液中, 在 298 K 下振荡 2 h 进行用量研究, 从而确定最优投加量, 如图 6 所示。

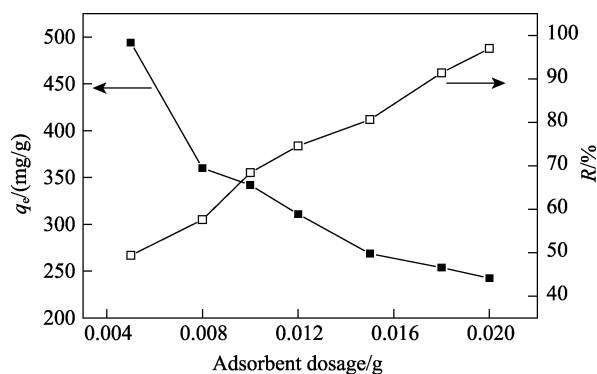


图 6 UiO-66/GO-2 投加量对 CR 吸附的影响

Fig. 6 The effect of UiO-66/GO-2 dosage on CR adsorption

从图 6 可以看出, 随着吸附剂用量的增加, UiO-66/GO-2 对 CR 的吸附量有不同程度的下降, 而染料去除率却出现相反的趋势。实际上, 吸附量的减少可以理解为吸附剂上未使用的活性位点增加, 从而导致吸附剂每单位质量上的吸附量减少。去除率增高的原因可能是吸附剂量的增加会增加可用的吸附表面积和活性表面位点。在本文的考察范围内, 去除率随着 UiO-66/GO-2 用量的增加不断增加, 当质量达到 0.020 g 时, 去除率达到最高。

2.2.3 温度和质量浓度的影响

在 298、308 和 318 K 下, 将 0.020 g UiO-66/GO-2 吸附剂投加到 50 mL 质量浓度 (ρ_0) 为 50~200 mg/L 的 CR 溶液中进行温度和质量浓度实验, 如图 7 所示。

图 7 中, UiO-66/GO-2 的平衡吸附量随着温度的升高而增加, 证明 CR 吸附是吸热过程, 由于温度升高加快了分子的热运动, 从而增加了 CR 的物理吸附率。温度的升高为反应过程提供了更多能量, 并促进了吸附剂表面与有机物之间形成稳定的化学键, 从而改善了吸附效果。另外, 由于高浓度梯度带来的驱动力的提高, 平衡吸附量随着 CR 浓度的增加而增加。在相同条件下, 随着 CR 浓度的增加,

UiO-66/GO-2 的活性位点被更多的 CR 分子包围, 因此吸附将更充分地进行。结果表明, 当温度达到 318 K、CR 溶液质量浓度达到 200 mg/L 时, UiO-66/GO-2 吸附 CR 的实验吸附量达到最大, 为 546.41 mg/g。

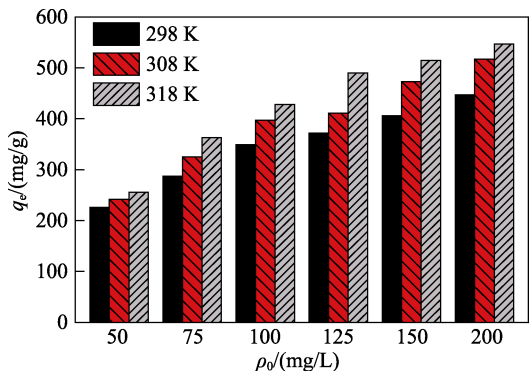


图 7 CR 初始质量浓度及温度对吸附的影响
Fig. 7 The effect of the initial concentration of CR and temperature on adsorption

2.2.4 接触时间的影响

为了探究吸附速率, 将 0.020 g UiO-66/GO-2 投加到 50 mL CR 溶液 (质量浓度为 50 mg/L) 中研究 240 min 内接触时间对去除率的影响, 如图 8 所示。

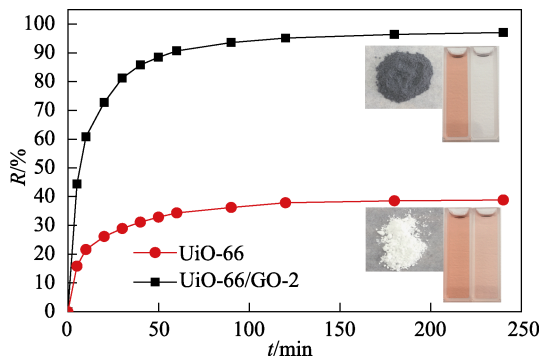


图 8 吸附时间的影响
Fig. 8 The effect of the adsorption time

从图 8 可见, UiO-66/GO-2 的吸附速率在最初的 60 min 内非常快, CR 的去除率为 91%, 显著高于 UiO-66 的去除率。4 h 后达到吸附平衡, 此时 UiO-66/GO-2 对 CR 的去除率达到 97%, 是 UiO-66 的 2.6 倍。UiO-66 复合材料大大提高了对 CR 的吸附性能。

2.3 吸附等温线

选择 Langmuir, Freundlich, Tempkin 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温线模型来解释 UiO-66/GO-2 的表面性质, 吸附机理和亲和性。Langmuir 模型假定分子均匀地吸附在吸附剂表面, 被染料分子占据的吸附位点不再发生吸附; Freundlich 等温线模型认为吸附是吸附剂表面的单层吸附; Tempkin 等温线模型假定吸附一般呈现均匀分布; Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温线认为吸附是多层和非均匀表面吸附。

Langmuir 等温线方程 (3, 4), Freundlich 方程 (5), Tempkin 模型 (6) 和 Dubinin-Radushkevich 等温线 (7, 8, 9) 依次描述如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot k_L} + \frac{\rho_e}{q_0} \tag{3}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot \rho_0} \tag{4}$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln k_F \tag{5}$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln \rho_e \tag{6}$$

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta r^2 \tag{7}$$

$$r = RT \ln \left(1 + \frac{1}{\rho_e} \right) \tag{8}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{9}$$

式中: ρ_e 是平衡时的溶液质量浓度, mg/L; q_e 是平衡吸附量, mg/g; q₀ 表示理论最大吸附量, mg/g; ρ₀ 表示初始质量浓度, mg/L; K_L 是朗缪尔常数; R_L 是分离因子; K_F 是 Freundlich 常数; 1/n 是不均匀系数; B 是自由能吸附常数; K_T 是结合能吸附常数, L/g; q_d, r 和 β 分别表示理论吸附量 (mg/g), Polanyi 势 (J/mol) 和 D-R 等温线常数; R 是气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K; E 反映吸附是物理 (E < 8) 还是化学 (8 < E < 16) 过程, kJ/mol。通过将 0.020 g UiO-66/GO-2 加入到 50 mL CR 溶液 (质量浓度为 200 mg/L) 中来进行吸附等温线的测定。从表 2 可以看出, 与其他 3 种模型相比, 在 298, 308 和 318K 下对 CR 的实际吸附量 (447.66, 517.32, 546.41 mg/g) 与 Langmuir 模型的理论最大吸附量 (495.05, 543.48,

表 2 在不同温度下吸附 CR 的线性等温线系数
Table 2 Linearized isotherm coefficients for CR adsorption at different temperatures

模型	参数	温度/K		
		298	308	318
Langmuir	q ₀ (mg/g)	495.05	543.48	561.79
	K _L (L/mg)	0.071	0.145	0.293
	R _L	0.219	0.121	0.064
	R ²	0.999	0.995	0.998
Freundlich	K _F (mg/g)	147.69	234.49	255.17
	n	4.231	5.619	5.526
	R ²	0.988	0.977	0.953
Tempkin	B	74.39	78.21	70.24
	K _T (L/g)	3.23	6.49	30.37
	R ²	0.981	0.964	0.984
Dubinin-Radushkevich	q _d (mg/g)	375.98	402.80	481.56
	E(kJ/mol)	0.389	0.667	1.188
	R ²	0.641	0.404	0.761

561.79 mg/g)更接近。其他 3 种等温方程中的 R^2 值都比相同温度下 Langmuir 方程的要低,这也证实了 Langmuir 模型能更好地拟合 UiO-66/GO-2 对 CR 的吸附过程。由于 $0 < R_L < 1$, 因此, 吸附过程是有利的。这些结果也表明, UiO-66/GO-2 对 CR 的吸附是在外表面上的单层吸附。另外, 由于 $E < 8 \text{ kJ/mol}$, CR 的吸附过程属于物理吸附。综上所述, UiO-66/GO-2 对 CR 的吸附过程为单层物理吸附。

2.4 再生性能

吸附剂的再生和循环利用在实际吸附应用中是至关重要的。UiO-66/GO-2 吸附去除 CR 的循环利用情况和再生的 XRD 见图 9。

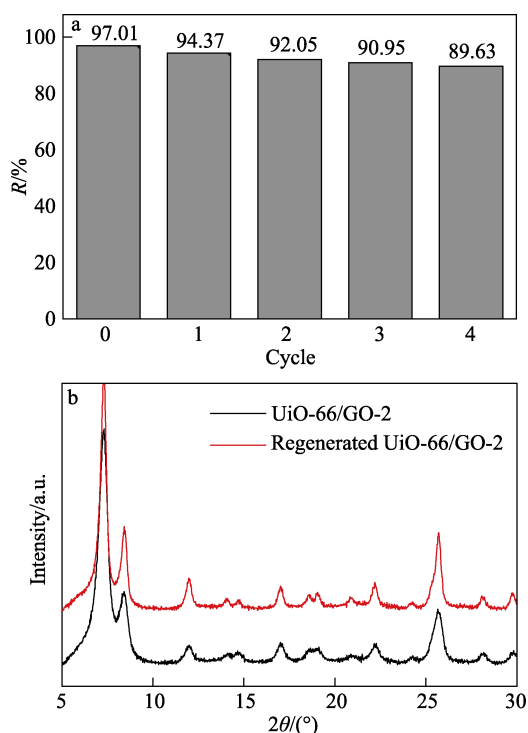


图 9 (a) UiO-66/GO-2 吸附去除 CR 的循环利用; (b) UiO-66/GO-2 和第 5 次再生的 UiO-66/GO-2 的 XRD 图

Fig. 9 (a) Recycling of UiO-66/GO-2 for the adsorptive removal of CR; (b) XRD patterns of UiO-66/GO-2 and fifth-regenerated UiO-66/GO-2

如图 9a 所示, UiO-66/GO-2 在 5 次运行后保留了 89% 以上的去除率。5 次循环后, 去除率仅降低 7%, 证明 UiO-66/GO-2 是可重复使用的。XRD (图 9b) 显示, 新鲜的和第 5 次再生的 UiO-66/GO-2 衍射峰基本一致, 表明这种多功能 MOF 复合材料结构的稳定性。

3 结论

采用溶剂热法一步合成了 Zr 基复合材料 (UiO-66/GO), 并详细讨论了该材料的吸附性能。GO 的有效掺杂增加了 UiO-66/GO 复合材料的比表

面积, 提供了更多的吸附位点, 从而增强了其对 CR 的吸附性能。其中 UiO-66/GO-2 在 318 K 下的最大理论吸附量为 561.79 mg/g, 分别是相同条件下 UiO-66 和 GO 对 CR 吸附量的 2.8 倍和 7.1 倍, 证明了 UiO-66 和 GO 之间有效的协同效应。同时, Langmuir 等温线结果表明 UiO-66/GO-2 对 CR 的吸附属于单层物理吸附。运用简单的 DMF 洗涤方法能够对 UiO-66/GO-2 进行 5 次循环再生, 表明 UiO-66/GO-2 具有良好的液相吸附稳定性。CR 吸附的优异表现使 UiO-66/GO-2 有望成为去除大分子有机染料的潜在候选材料。

参考文献:

- [1] Zhang Hanbing (张寒冰), Zhang Tianshun (张天顺), Tang Yankui (唐艳葵), *et al.* Adsorption removal of methylene blue and Congo red by alkaline calcium bentonite [J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2013, 30(6): 23-29.
- [2] Li B, Zhang Y, Zhou X, *et al.* Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO₂-LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 673: 265-271.
- [3] Lei C, Zhu X, Zhu B, *et al.* Hierarchical NiO-SiO₂ composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 466: 238-246.
- [4] Tan Y J, Sun L J, Li B T, *et al.* Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand [J]. *Desalination*, 2017, 419: 1-7.
- [5] Zhao S, Chen D, Wei F, *et al.* Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metalorganic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2017, 39: 845-852.
- [6] Tang Zhuxin (唐祝兴). Study on metal organic framework Fe₃O₄@ZIF-8 as drug carrier [J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2018, 35(5): 14-19.
- [7] Gong Wenpeng (龚文朋), Du Xiaogang (杜晓刚), Tian Chaoqiang (田超强), *et al.* Modification of adsorbing a cationic dye by a modified MOF composite based on H₃PMo₁₂O₄₀ [J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2016, 33(4): 45-51.
- [8] Abdi J, Vossoughi 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.
- [9] Ahmed I, Jhung SH. Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption [J]. *Materials Today*, 2014, 17(3): 136-146.
- [10] Li L, Liu X, Geng H, *et al.* A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10292-10299.
- [11] Sun X, Xia Q, Zhao Z, *et al.* Synthesis and adsorption performance of MIL-101(Cr)/graphite oxide composites with high capacities of n-hexane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239(1): 226-232.