

UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的制备 及其对 Cr(VI)的吸附

任龙芳^{1,2}, 高晓东^{1,2}, 张馨月^{1,2}, 强涛涛^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 为了解决金属-有机骨架材料 UiO-66-NH₂ 在水中难以回收的问题, 同时进一步提高其对 Cr(VI)的吸附容量, 通过掺杂 MoS₂, 制备了 UiO-66-NH₂/MoS₂; 然后, 通过原位生长法将 UiO-66-NH₂/MoS₂ 均匀生长在聚氨酯泡沫 (PUF) 上, 制备出复合材料 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF, 将其用于对 Cr(VI)的吸附。采用 XRD、SEM、TEM、TGA 和 BET 对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 进行了表征。结果表明, UiO-66-NH₂/MoS₂ 均匀生长在 PUF 表面上, 且负载率高达 28%。当 pH=4 时, Cr(VI)去除率可达 89%, 经 5 次循环吸附后, Cr(VI)的去除率仍保持在 83%, 表明 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 具有良好的循环利用性。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 吸附循环 1 次后, Cr(VI)溶液中 Zr(IV)的质量浓度为 0.0785 mg/L, 说明吸附过程中 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 具有出色的化学稳定性。准二级动力学模型和 Langmuir 模型可以较好地描述 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI)的化学吸附过程。

关键词: 金属-有机骨架材料; 聚氨酯泡沫; Cr(VI); MoS₂; 吸附; 水处理技术

中图分类号: X703; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0398-09

Preparation and absorption performance of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF for Cr(VI)

REN Longfang^{1,2}, GAO Xiaodong^{1,2}, ZHANG Xinyue^{1,2}, QIANG Taotao^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: To solve the difficult recovery problem of metal-organic skeleton material UiO-66-NH₂ in water and further improve its adsorption efficiency for Cr(VI), composite material UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF was synthesized via *in-situ* growth of UiO-66 doped with molybdenum disulfide (UiO-66-NH₂/MoS₂) on polyurethane foam (PUF) and used for Cr(VI) adsorption. The UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF obtained was characterized by XRD, SEM, TEM, TGA and BET. The results showed that UiO-66-NH₂/MoS₂ was uniformly loaded on the surface of PUF with the loading rate up to 28%. Moreover, the removal rate of Cr(VI) by UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF adsorption reached 89% at pH=4, and remained at 83% after 5 recycles, indicating the good recyclability of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF. After one cyclic absorption of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF, the mass concentration of Zr(IV) in the residual solution after Cr(VI) adsorption was only 0.0785 mg/L, suggesting the excellent chemical stability of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF. Furthermore, the adsorption process of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF for Cr(VI) followed quasi-second-order kinetic model and Langmuir model.

Key words: MOFs; polyurethane foam; Cr(VI); MoS₂; absorption; water treatment technology

自然界中的铬元素在地壳中分布比较广泛, 常见的形态主要为 Cr(III)和 Cr(VI), 两者的化学性质

收稿日期: 2022-05-20; 定用日期: 2022-08-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220475

基金项目: 陕西省重点科技创新团队 (2020TD-009); 陕西省教育厅青年创新团队建设科研项目 (21JP014)

作者简介: 任龙芳 (1981—), 女, 教授, E-mail: renlf1010@163.com.

不同,对环境造成的影响也不同^[1]。在制革工业中,废液中的铬以 Cr(III)形式存在^[2],但在一定条件下,Cr(III)会被转化为毒性较强的 Cr(VI)^[3-5]。重金属工业废水中的 Cr(VI)毒性时间长,而且具有不可降解性,对其进行高效、快速地治理尤为重要。对 Cr(VI)具有去除且可回收利用的吸附剂已成为当前的研究热点^[6]。

金属有机骨架材料(MOFs)是一种新型多功能材料^[7-9],比表面积可在 1000~10000 m²/g 范围内调控,远高于碳和沸石等吸附剂。多孔结构和极高的比表面积使 MOFs 具有很好的吸附前景。近年来,MOFs 基材料在去除废水中重金属离子方面得到了广泛的应用^[10]。与其他系列 MOFs 相比,UiO-66 的结构单元是由 Zr₆O₄(OH)₄ 金属簇团与 12 个对苯二甲酸(H₂BDC)配位连接而成,是具有最高的有机配体与金属簇团配位数的 MOFs,其结构中较强的 Zr—O 键使 UiO-66 的稳定性优于其他 MOFs 材料;同时,UiO-66 的比表面积高达 1500 m²/g,可提供更多的吸附活性位点;此外,UiO-66 易修饰,以对苯二甲酸为配体制备的 UiO-66 结构简单稳定,但其所提供的活性位比较单一。因此,将含有—NH₂、—SO₃H、—NH⁺等某些官能团的对苯二甲酸用作交联体改性或与其他金属硫化物和金属氧化物复合,将赋予 UiO-66 新的功能。MoS₂ 是一种典型的二维过渡金属硫化物,Mo 原子夹在两个 S 原子之间,片层内部通过 S—Mo—S 共价键结合,层与层之间依靠微弱的范德华力结合^[11]。MoS₂ 表面拥有大量含 S 活性位点,S 是一种软路易斯碱,对 Cr(VI)具有较强的亲和力。因此,MoS₂ 被广泛应用在重金属离子吸附、有机染料吸附、放射性核素去除和抗生素吸附等领域^[12]。单一的 MoS₂ 产率较低、吸附容量不高,可将其作为纳米材料掺杂于 MOFs 材料中,以提高复合材料的吸附性能^[13-14]。纳米级 UiO-66 自身的结晶性使其多以粉末形式存在,在水中易聚集,不利于回收利用。因此,需要寻找合适基材将其负载。聚氨酯(PU)是一类被广泛使用的高分子材料^[15-16]。其中,聚氨酯泡沫(PUF)具有大的比表面积、网状的多孔结构、高的强度、轻的质量以及小的相对密度等优点,已广泛用作载体材料。BURTCH^[17]采用原位生长法,将均匀分散的 UiO-66 粒子完全固定在三维多孔碳泡沫(CF)上,合成的 UiO-66/CF 具有高效的传质能力。目前,研究者主要致力于将 MOFs 负载在气凝胶、薄膜、纤维等基材上,用于油水分离^[18]、荧光传感^[19]、电催化^[20]、蛋白质吸附^[21]及乳化剂制备^[22]等领域,然而,将 MOFs 负载在 PUF 上制备复合吸附材料的研究鲜有报道。

本文拟通过溶剂热反应将含锆金属有机框架(Zr-MOF)与 MoS₂ 复合,得到具有更多的活性位

点的复合材料(UiO-66-NH₂/MoS₂),进而提高对 Cr(VI)的吸附性能;然后,通过原位生法将其负载于聚氨酯泡沫(PUF)上,得到复合材料 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF,以解决 UiO-66-NH₂ 在水中溶解难以回收的问题,为 MOF 材料的固定化提供一种思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

端异氰酸酯基聚氨酯预聚物(PPU),工业品,陶氏化学公司;ZrCl₄、2-氨基对苯二甲酸(C₈H₇NO₄)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),AR,阿拉丁生化科技(上海)有限公司;Na₂MoO₄•2H₂O、硫代乙酰胺(TAA),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;K₂Cr₂O₇、甲醇、无水乙醇、NaCl、NaOH、丙酮、浓盐酸,AR,天津市北联精细化学品开发有限公司。

SHA-C 恒温振荡器,常州国华电器有限公司;KQ400-KDB 超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司;FE-SEM S4800 型场发射扫描电子显微镜,日本理学株式会社;FEI Tecnai G2 F20 S-TWINFEI 型透射电子显微镜,美国 FEI 公司;D8-Advance 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;STA449F3-1053-M 型同步 TG-DSC 热分析仪,德国耐茨公司;ASAP 2460 型比表面积测定仪、AutoPore VI 9510 型高性能全自动压汞仪,美国麦克仪器公司;IRIS Intrepid 2 型等离子耦合发射光谱仪,德国斯派克分析仪器公司;UV 9100 型紫外-可见分光光度计,美国莱伯泰科有限公司;PHS-3C 型 pH 计,上海盛磁仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MoS₂ 的制备

将 9.9 mg (0.040 mmol) Na₂MoO₄•2H₂O 和 19.8 mg (0.264 mmol) TAA 加入 60 mL 去离子水中,在室温下 240 W 超声溶解后,将上述溶液放入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 200 °C 下反应 24 h,水热反应结束后自然冷却至室温,使用去离子水和无水乙醇进行 5 次洗涤后,将其置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,得到 MoS₂。

1.2.2 PUF 的制备

将 PPU 和去离子水按 $m(\text{PPU}) : m(\text{去离子水}) = 1 : 3$ 加入反应釜中,在室温下剧烈搅拌混合 60 s,得到混合溶液,然后将上述混合溶液迅速倒入托盘中,保持 10 min 后,在 60 °C 下真空干燥 8 h 后得到 PUF。最后,将 PUF 切成 1 cm×1 cm×1 cm 的块状备用。由于预聚物中异氰酸酯基(—NCO)与水反应释放出 CO₂ 气体,使 PUF 形成了多孔结构。

1.2.3 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的制备

将 30 mL DMF 加入到 50 mL 烧杯中；接着，加入 160 mg MoS₂、466 mg ZrCl₄ 和 363 mg C₈H₇NO₄，在室温下 240 W 超声分散 30 min，将所得溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应器中；然后，在 120 °C 烘箱中静置 24 h，在静置过程中，ZrCl₄ 与 C₈H₇NO₄ 反应得到 UiO-66-NH₂，同时通过 MoS₂ 和 UiO-66-NH₂ 界面上的 Mo—S 键和 S—O 键与 MoS₂ 结合，得到 UiO-66-NH₂/MoS₂。

1.2.4 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的原位合成

将 30 mL DMF 加入到 50 mL 烧杯中；接着，加入 160 mg MoS₂ 和 466 mg ZrCl₄，在室温下 240 W 超声分散 30 min，转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应器中，然后在 120 °C 烘箱中反应 24 h，得到深褐色溶液。将块状 PUF 加入到上述溶液中静置 12 h 后，再将 363 mg C₈H₇NO₄ 加入混合物中，并搅拌 18 h^[23]；然后，将得到的产物置于烧杯中，加入 50 mL 甲醇搅拌 10 min，再用新鲜甲醇替换溶液，此过程重复 5 次后，将其置于 60 °C 烘箱中干燥 10 h，即可得到多孔性固体吸附剂 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 测试

对于粉末样品，将少量粉末样品粘附在贴有导电胶的样品台上。对于 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF，首先将其干燥，取小块横截面，-40 °C 冷冻干燥 12 h 后，粘附在贴有导电胶的样品台上。喷金处理后，采用 FE-SEM 进行观察。

1.3.2 TEM 测试

测试前称取少量的待测样品于无水乙醇中，通过超声处理使样品分散均匀后，用移液枪吸取少量悬浮液体滴到铜网上，室温自然干燥后，对材料进行 TEM 检测。

1.3.3 XRD 测试

对于粉末样品，将少量的粉末制成十分平整的平面试片，对于 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF，在其干燥前，取小块平整横截面进行检测。测试条件：靶材 Cu，管电压 40 V，管电流 40 mA，样品扫描范围为 5°~60°。

1.3.4 TGA 测试

称取 3~8 mg 样品置于坩埚内，在 N₂ 保护下，升温速度为 10 °C/min，采用同步 TG-DSC 热分析仪在 30~700 °C 内对样品进行检测，并根据式 (1) 计算 UiO-66-NH₂/MoS₂ 在 PUF 上的负载率^[24]：

$$r/\% = \frac{h_3 - h_2}{h_1 - h_2} \times 100 \quad (1)$$

式中： r 为 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的负载率，%； h_1 为 UiO-66-NH₂/MoS₂ 灰分质量分数，%； h_2 为纯 PUF

灰分质量分数，%； h_3 为 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 灰分质量分数，%。

1.3.5 N₂ 吸附-脱附测试

采用比表面积测定仪，取少量 UiO-66-NH₂/MoS₂ 来检测比表面积和孔径分布，根据相应的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barrettd-Joynerd-Halenda (BJH) 方法计算相应的孔径分布参数。

1.3.6 压汞仪测试

采用高性能全自动压汞仪对复合材料的孔尺寸进行检测。样品在检测前需保持干燥状态，取复合材料小块平整横截面装入样品管，将样品管放入低压站，进行低压实验，然后将样品管取出放入高压站，进行高压实验，合并低压高压数据，得出相应数据。

1.3.7 电感耦合等离子体发射光谱测试

取适量样品溶于王水 [$V(\text{浓盐酸}) : V(\text{浓硝酸}) = 1 : 3$] 中，煮沸至近干，然后向其加入适量的去离子水继续煮沸，重复 2 次，将剩余的溶液倒入比色管中稀释，装入 10 mL 离心管中，采用等离子体耦合发射光谱仪测定元素质量分数。

1.3.8 吸附剂零点电荷测定

使用 pH 计测定零点电荷。将 0.05 mol/L NaCl 溶液用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH (pH_i) 至 2、3、4、5、6、7、8 和 9。将 50 mg 待测样品分别与 10 mL 调节好 pH 的溶液混合，然后室温 (25 °C) 在恒温振荡器中振荡 48 h 后，测量上清液的 pH，记录为 pH_f ， pH_i 对 $\Delta pH (pH_f - pH_i)$ 作曲线，则曲线与横坐标的交点为吸附剂零点电荷 (pH_{pzc})。

1.3.9 吸附性能测试

称取 0.1 g 吸附剂 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 于装有 50 mL 质量浓度为 50 mg/L Cr(VI) 溶液的锥形瓶中，于室温 (25 °C) 下振荡 6 h 后取样，离心处理 (4500 r/min, 10 min)，用紫外-可见分光光度计在 540 nm 处测定 Cr(VI) 溶液上清液的吸光度，根据吸附前后质量浓度变化，按式 (2) 和 (3) 计算 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附容量和去除率：

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (2)$$

$$R/\% = (\rho_0 - \rho_t)/\rho_0 \times 100 \quad (3)$$

式中： q_t 为 Cr(VI) 吸附容量，mg/g； R 为 Cr(VI) 的去除率，%； V 为 Cr(VI) 溶液体积，mL； m 为吸附剂质量，g； ρ_0 、 ρ_t 为 Cr(VI) 初始和 t 时刻的质量浓度，g/L。

1.3.10 pH 对吸附性能的影响

控制 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 用量 0.1 g、吸附温度 30 °C，50 mL 初始质量浓度 50 mg/L Cr(VI) 溶液用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 调节 pH 分别为 2、4、6、8、10 和 12，室温 (25 °C) 下进行吸附实验，采用紫外-可见分光光度计在 540 nm 处测定 Cr(VI) 溶液上清液的吸光度，当吸光度不变时，达到

吸附平衡, 进而计算 Cr(VI) 的去除率。

1.3.11 时间对吸附性能的影响

控制 pH 为 4、UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 用量 0.1 g、吸附温度 30 °C、50 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 分别吸附 0、5、10、20、30、60、90、120、150、180、210、240、360 min, 计算吸附容量。

1.3.12 吸附动力学研究

通过线性拟合得到准一级和准二级动力学模型, 研究制备的 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附机理。线性方程分别如式 (4)、(5) 所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量, mg/g; q_t 为吸附时间为 t 时刻的吸附容量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, g/(mg·min)。

1.3.13 吸附等温线研究

线性拟合吸附等温线可以更好地描述 Cr(VI) 与吸附剂之间的相互作用:

Langmuir 模型为式 (6):

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量, mg/g; q_m 为最大单层吸附容量, mg/g; ρ_e 为吸附达到平衡时吸附质的质量浓度, mg/L; b 为 Langmuir 常数, L/mg。

Freundlich 模型为式 (7):

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量 mg/g; ρ_e 为吸附达到平衡时吸附质的质量浓度, mg/L; K 为 Freundlich 吸附常数, (mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 常数。

1.3.14 吸附热力学研究

吸附热力学研究宏观的热现象和其他形式能量之间的转换关系。复合材料对 Cr(VI) 吸附过程的熵

变 (ΔS) 和焓变 (ΔH) 按式 (8)~(10) 计算。通过 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图, 通过线性回归法分析得到截距和斜率, 从而进一步计算得到 ΔH 和 ΔS :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (10)$$

式中: ΔH 为焓变, kJ/mol; ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔS 为熵变, kJ/(mol·K); R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; K_d 为热力学平衡常数, L/mg。

1.3.15 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的选择性吸附实验

分别称取 0.1 g 吸附剂 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 置于装有 50 mL 质量浓度为 50 mg/L Cr(VI) 溶液的锥形瓶和装有 50 mL 制革废水的锥形瓶中, 于室温下振荡 6 h 后取样, 离心处理 (4500 r/min, 10 min), 用分光光度法在 540 nm 处测定溶液上清液的吸光度, 根据吸附前后质量浓度变化, 按式 (2)、(3) 计算 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附容量和去除率。

1.3.16 解吸实验

将达到吸附平衡的 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 从锥形瓶中取出, 用 50 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液对其进行解吸 0.5 h, 然后用 50 mL 0.1 mol/L HCl 溶液重新活化 0.5 h, 再用去离子水洗涤至中性, 于 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h 后, 继续用于下一次吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 SEM 和 TEM 分析

UiO-66-NH₂/MoS₂ 和 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 SEM 和 TEM 如图 1 所示。由图 1a 和 b 可见, UiO-66-NH₂ 为均匀的八面体结构, MoS₂ 与 UiO-66-NH₂ 复合后并未破坏 UiO-66-NH₂ 的结构。由图 1c 可以看出, UiO-66-NH₂/MoS₂ 成功原位生长在 PUF 上。

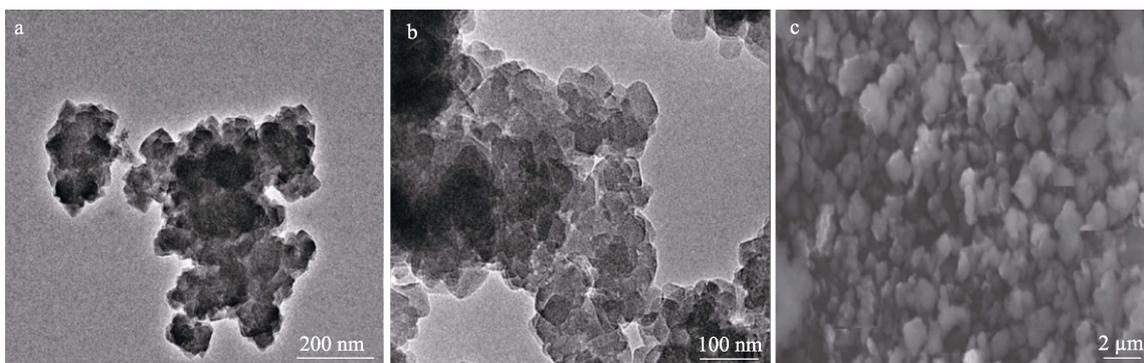


图 1 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的 TEM 图 (a, b); UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 SEM 图 (c)
Fig. 1 TEM images of UiO-66-NH₂/MoS₂ (a, b); SEM image of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF (c)

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 MoS₂、PUF、UiO-66-NH₂/MoS₂、UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 XRD 谱图。

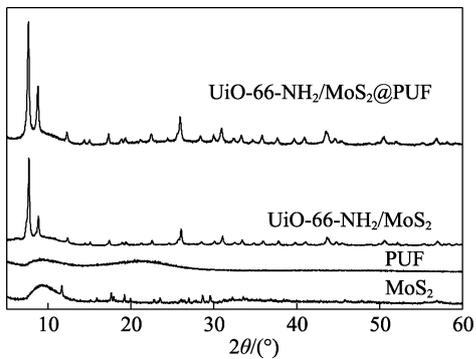


图 2 MoS₂、PUF、UiO-66-NH₂/MoS₂、UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MoS₂, PUF, UiO-66-NH₂/MoS₂ and UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

由图 2 可知,纯 MoS₂ 在 2θ=17.6°、33.5°、38.7°、45.7°和 56.9°处的衍射峰分别对应 MoS₂ 标准卡片 (JCPDS No. 37-1492) 的(002)、(311)、(103)、(331)和(008)晶面,表明该样品为六方晶体结构,但衍射峰的强度并不高,说明具有较低的结晶度^[25]。从 PUF、UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 XRD 谱图观察到,纯 PUF 在 2θ=9.0°和 22.0°附近出现两个宽衍射峰,表明其为非结晶态。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 中出现了 PUF 的特征宽衍射峰,而且在宽衍射峰上也出现了 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的特征峰,说明 UiO-66-NH₂/MoS₂ 成功生长在 PUF 上,并且未对 PUF 结构产生影响。

2.1.3 TGA 分析

图 3 为 UiO-66-NH₂/MoS₂、PUF 和 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 TGA 曲线。

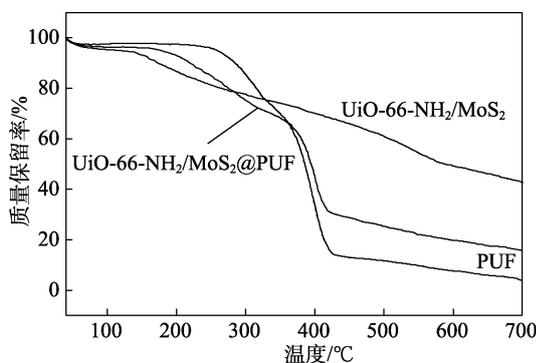


图 3 UiO-66-NH₂/MoS₂、UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 和 PUF 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of UiO-66-NH₂/MoS₂, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF and PUF

由图 3 可知,PUF 的初始失重温度为 264.9 °C,此时 PUF 结构中硬段氨基甲酸酯基开始分解;在

300~423 °C 的质量损失可归因于 PUF 中软段的分解。UiO-66-NH₂/MoS₂ 的热分解为 3 个阶段,第一阶段在 100~150 °C 范围内出现质量降低,这是由样品中结晶水在孔隙中的挥发引起的;第二阶段在 150~575 °C 范围内出现质量损失,主要是因为残余溶剂的挥发引起的质量减少;第三阶段在 575 °C 时出现了较少的质量损失,原因是 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的逐渐分解,说明其具有较高的热稳定性。通过比较 TGA 曲线拐点处的切线温度可知,与纯 PUF 相比,UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的初始失重温度 (T_0)、最大失重温度 (T_{max}) 和终止温度 (T_f) 分别增加了 20.1、25.3 和 40.3 °C,说明 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的热稳定性比 PUF 高,这是因为,UiO-66-NH₂/MoS₂ 的分解温度较高,从而提高了 PUF 的降解温度^[26]。另外,根据 TGA 曲线计算 UiO-66-NH₂/MoS₂ 在 PUF 上的负载率为 28%。与文献^[27-29]报道的 8% 的负载率相比,UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的负载率明显提高。

2.1.4 比表面积及孔径分析

材料的比表面积及孔径测试结果如表 1、2 所示。由表 1 可知,根据文献^[30],UiO-66-NH₂ 的比表面积、平均孔径和总孔容均大于 UiO-66-NH₂/MoS₂,这是由于负载的 MoS₂ 占据了 UiO-66-NH₂ 中的一部分孔道。由表 2 可知,PUF 的孔隙率、总侵入体积、总孔隙面积分别为 25.53%、0.9118 mL/g、5.305 m²/g。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的孔隙率和总侵入体积达到 80.00%和 4.3425 mL/g,孔隙率和总侵入体积得到明显提升,将有利于吸附的进行。

表 1 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的孔道结构参数
Table 1 Pore parameters of UiO-66-NH₂/MoS₂

样品	比表面积/ (m ² /g)	平均 孔径/nm	总孔容/ (mL/g)
UiO-66-NH ₂	638.98	30.45	0.19
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂	498.97	2.38	0.07

表 2 PUF 和 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的孔道结构参数
Table 2 Pores parameters of PUF and UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

样品	中值孔 径/nm	总侵入体 积/(mL/g)	总孔隙面 积/(m ² /g)	孔隙 率/%
PUF	8.6	0.9118	5.305	25.53
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF	14.7	4.3425	9.215	80.00

2.2 吸附实验

2.2.1 pH 对吸附性能的影响

按 1.3.8 节方法,对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的零点电荷进行了测试,结果见图 4a。由图 4a 可以看出,pH 对 ΔpH 有影响。零电荷点 (pH_{pzc}) 为 3.4。Cr(VI)在不同的 pH 下以不同的形式存在。pH=2~4

时, Cr₂O₇²⁻和 HCrO₄⁻起主导作用, 酸性溶液中带正电的官能团和带负电的 Cr₂O₇²⁻和 HCrO₄⁻起强烈的静电相互吸引作用。按 1.3.10 节方法, 考察了 pH 对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 吸附性能的影响, 结果见图 4b。由图 4b 可知, 当 pH 在 2~4 时, Cr(VI) 的去除率增加, 在 pH 为 4 时去除率达到最大, 达到 89%。而当 pH 从 4 升高到 12 时, Cr(VI) 的去除率又急剧下降。当溶液中 H⁺ 浓度较高时, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的表面趋于去质子化, 随着 H⁺ 浓度降低, S 原子发生去质子化, 活性位点增加^[31], 所以在 pH 为 4 时, Cr(VI) 的吸附容量达到最大。较高的 pH 会导致 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 表面上带有更多的负电荷, 并且由于在其表面和离子之间强的静电排斥而导致其吸附能力下降。在碱性条件下, 过量的 OH⁻ 可能竞争 Cr(VI) 的吸附活性位点, 这是降低吸附能力的另一个可能原因。由此可见, 酸性条件有利于吸附剂对 Cr(VI) 的吸附, 使 Cr(VI) 与吸附剂表面的正电荷高效快速地静电结合, 吸附效果显著。

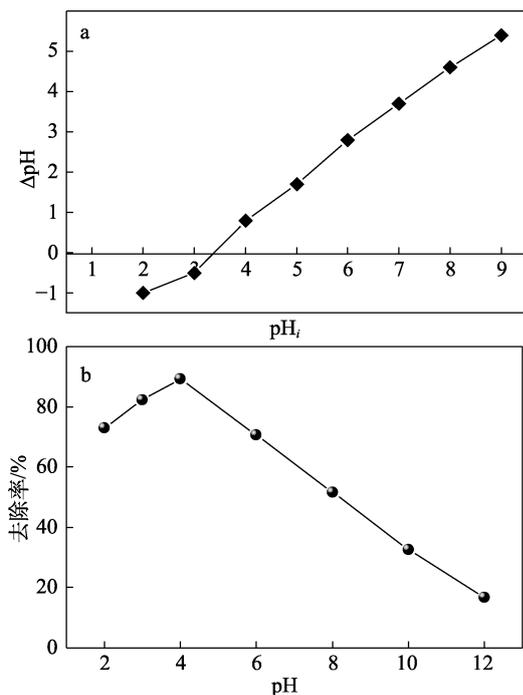


图 4 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的零点电荷 (a) 及 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响 (b)

Fig. 4 Zero potential of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF (a) and effect of pH on removal rate of Cr(VI) (b)

2.2.2 时间对吸附性能的影响

按 1.3.11 节方法, 考察了时间对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 吸附性能的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 随着吸附时间的延长, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附容量呈先增加后趋于平缓的变化趋势。当吸附时间在 60 min 内, 吸附速率较快,

60 min 时吸附容量达到了 100 mg/g, 说明 Cr(VI) 迅速占据 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 表面的吸附位点。当吸附时间延至 70~240 min 时, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附速率较慢, 原因可能是 Cr(VI) 在吸附剂孔道扩散速度较慢。在 240 min 后基本达到吸附平衡, 吸附容量为 125 mg/g, 这是由于当吸附剂用量一定时, 吸附剂位点被完全占据, 达到吸附平衡状态。如表 3 所示, 与文献[31-33]相比, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的平衡吸附容量明显优于其他材料。

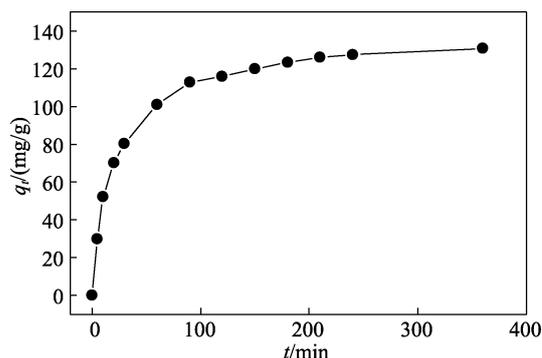


图 5 时间对吸附容量的影响
Fig. 5 Effect of time on adsorption capacity

表 3 不同吸附剂的吸附容量
Table 3 Adsorption capacity of different adsorbents

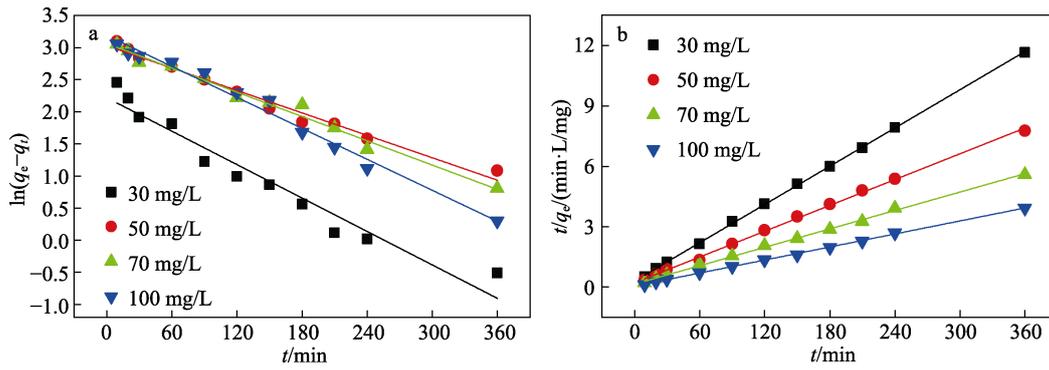
材料	吸附容量/(mg/g)	实验条件			参考文献
		时间/h	温度/°C	pH	
UiO-66@ABs	18.376	8	25	6	[32]
BMO@BOC@MOF-199	5.512	—	25	—	[33]
UiO-66 改性玉米芯	90.04	12	25	6.5	[34]
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF	125	6	30	2	本文

注：“—”代表未给出；ABs 为海藻酸盐珠；BMO@BOC@MOF-199 为 Bi₂MoO₆@BiOCl@MOF-199。

2.2.3 吸附动力学

图 6 为 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 溶液的准一级动力学和准二级动力学模型拟合曲线, 获得的相应参数见表 4。

由图 6a、b 可知, 准二级动力学模型相关系数 R²>0.99, 拟合效果好, 说明准二级动力学模型可以更好地描述吸附过程。此外, 准一级动力学模型方程计算出的理论吸附容量远低于实际吸附容量。准二级动力学模型方程得出的理论平衡吸附容量 q_{e, cal} 与实际吸附容量差值较小^[36]。综上所述, 准二级动力学模型真实地表征了 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附行为。证明该吸附过程以化学吸附为主^[36], 吸附作用力强, 吸附效率高, 可以快速达到吸附平衡。



a—准一级动力学模型；b—准二级动力学模型

图 6 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Adsorption kinetic fitting curves of Cr(VI) on UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

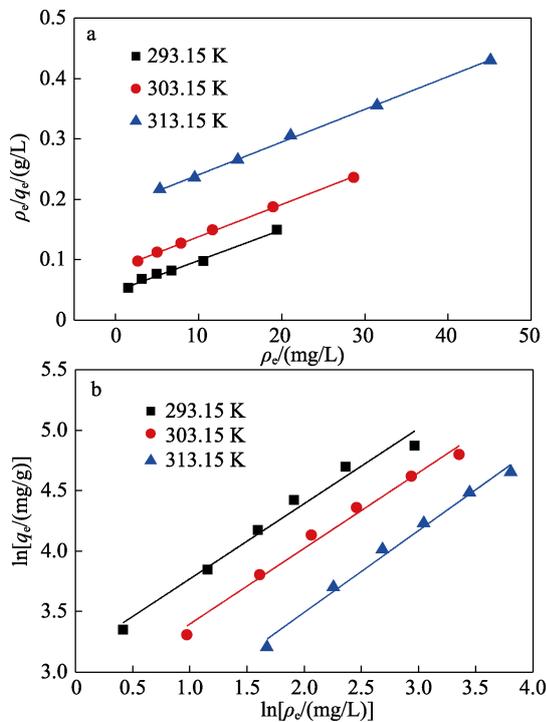
表 4 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的动力学模型参数

Table 4 Kinetic parameters of Cr(VI) adsorption onto UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

Cr(VI)质量浓度/(mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2
30	0.521	13.217	0.9477	0.201	31.546	0.9998
50	0.349	26.874	0.9815	0.131	46.729	0.9986
70	0.378	31.173	0.9844	0.096	65.789	0.9983
100	0.482	33.489	0.9840	0.146	92.593	0.9993

2.2.4 吸附等温线

图 7 为 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附等温线，相关参数列于表 5。



a—Langmuir 模型；b—Freundlich 模型

图 7 拟合的 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附等温线

Fig. 7 Fitted adsorption isotherms of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

由表 5 可知，对于 Cr(VI) 的吸附来说，不同温

度 (293.15、303.15、313.15 K) 下 Langmuir 模型的等温线相关系数 (R^2) 分别为 0.990、0.999 和 0.999，均高于 Freundlich 模型的 R^2 (0.979、0.988、0.989)，说明 Langmuir 模型能够更好地描述 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附过程^[26]。因此，在忽略吸附层之间的相互作用和金属离子之间相互作用的情况下，UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 为单分子层吸附。此外，Freundlich 模型拟合参数 $1/n$ 为 0.622、0.626 和 0.676，说明 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附反应容易进行，并且不同温度下 n 均 > 1，说明该材料适合用于从水中吸附 Cr(VI)。

表 5 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附等温参数

Table 5 Adsorption isotherm parameters of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$b/(\text{L/g})$	$q_m/(\text{mg/g})$	R^2	$1/n$	$K/[(\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n}]$	R^2
293.15	0.106	196.08	0.990	0.622	3.15	0.979
303.15	0.063	188.68	0.999	0.626	2.77	0.988
313.15	0.029	185.19	0.999	0.676	2.14	0.989

2.2.5 吸附热力学

UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对重金属离子的吸附热力学参数计算结果见表 6。从表 6 可以看出，UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的吸附为放热反应。ΔG < 0，表明吸附是自发进行的。ΔS < 0 说明随

着吸附的进行, 固液界面的无序性逐渐降低。

表 6 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of adsorption of Cr(VI) onto UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

T/K	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(kJ/(mol·K))
293.15	-4.715		
303.15	-3.494	-40.536	-0.1222
313.15	-2.272		

2.2.6 对 Cr(VI) 的选择性吸附

采用 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对实验室制革废水中 Cr(VI) 的吸附性能进行了探究, 结果见图 8。

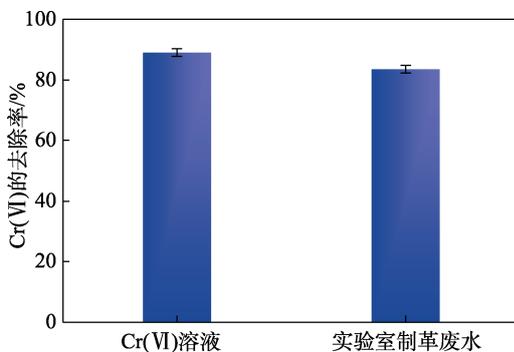


图 8 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 溶液和实验室制革废水中 Cr(VI) 的去除

Fig. 8 Removal of Cr(VI) in Cr(VI) solution and laboratory tanning wastewater by UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

由图 8 可见, 共存离子对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附性能产生了略微的影响, 这可能是由于制革废水中的杂质离子竞争地占据了 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附活性位点, 因此, 水体中的其他共存离子对 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附性能略有影响, 但总体来说, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 能够在杂质离子存在下吸附重金属 Cr(VI), 说明其对吸附 Cr(VI) 具有潜在的应用价值。

2.3 循环吸附性能

2.3.1 循环使用后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的吸附性能

按 1.3.16 节方法, 考察了 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

对 Cr(VI) 的循环吸附, 结果见图 9。由图 9 可知, UiO-66-NH₂@PUF 对 Cr(VI) 的去除率随循环次数的增加而逐渐降低, 其中再生效果的降低可归因于不完全解吸和吸附位点的减少。经过循环 5 次后, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的去除率保持在 83%, 仍然具有较佳的吸附能力, 表明所合成的 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 无需复杂的离心过滤或磁选, 即可方便回收。解决了 UiO-66-NH₂ 材料对污染物吸附范围小并不易回收的问题, 使多孔载体负载 UiO-66-NH₂ 材料的重复利用成为可能, 避免了处理废水时带来的二次污染。

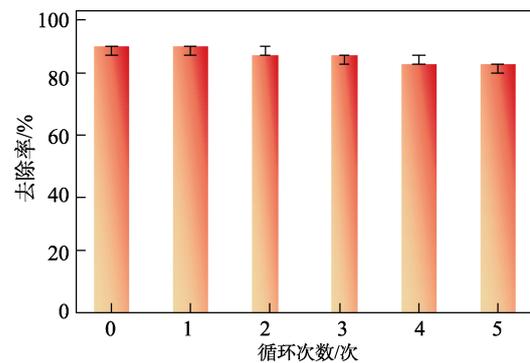


图 9 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI) 的循环吸附
Fig. 9 Cyclic adsorption of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF to Cr(VI)

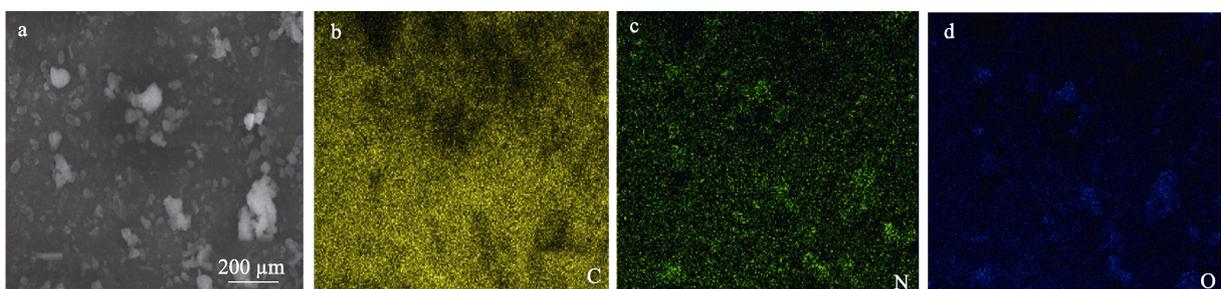
2.3.2 循环吸附前后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 结构表征

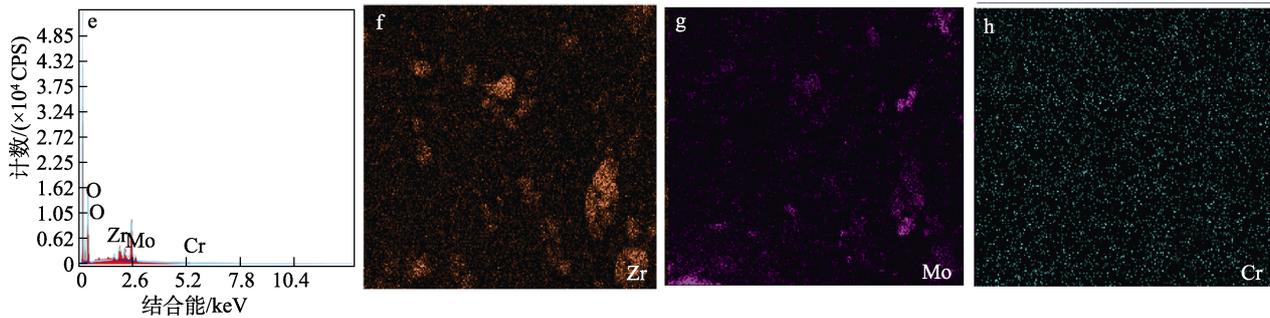
吸附剂不仅应该具有良好的吸附能力和循环利用性, 吸附剂的稳定性也是水处理中的主要问题。图 10 为吸附 Cr(VI) 后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 SEM 和 EDS 元素映射图。

由图 10a 可以看出, 在吸附 Cr(VI) 后, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的表面仍有许多颗粒, 说明负载的 UiO-66-NH₂/MoS₂ 粒子并没有从基底材料上脱落。由图 10e 可以看出, UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的结构中出现了 C、O、N、Mo、Zr 和 Cr 化学元素, 进一步证实了被吸附物质 Cr(VI) 的存在。

2.3.3 循环吸附后的负载率分析

通过等离子体耦合发射光谱法检测收集吸附 Cr(VI) 之后的残留溶液中 Zr(IV) 的质量浓度, 结果如表 7 所示。





a—吸附 Cr(VI)后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 SEM 图；b—C 元素分布图；c—N 元素分布图；d—O 元素分布图；e—吸附 Cr(VI)后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 EDS 图；f—Zr 元素分布图；g—Mo 元素分布图；h—Cr 元素分布图

图 10 吸附 Cr(VI)后 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的 SEM 和 EDS 元素映射图

Fig. 10 SEM and EDS element mapping images of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF after absorbing Cr(VI)

表 7 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 处理后的 Zr 质量浓度
Table 7 Zr mass concentration in Cr(VI) solution after treatment with UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF

样品	Zr(IV)质量浓度/(mg/L)
纯水 ^①	0.0780
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF 吸附循环 1 次后的 Cr(VI)溶液 ^②	0.0785
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF 吸附循环 2 次后的 Cr(VI)溶液	0.0817
UiO-66-NH ₂ /MoS ₂ @PUF 吸附循环 3 次后的 Cr(VI)溶液	0.0821

①UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 浸入纯水 24 h 后的溶液；② UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 吸附 Cr(VI) 24 h 后测定得到。

从表 6 可以看出，仅检测到少量的 Zr(IV)浸出，UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 吸附循环 1 次后，Cr(VI)溶液中 Zr(IV)的质量浓度为 0.0785 mg/L，说明吸附过程中 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 具有出色的化学稳定性。其质量浓度低于检测限，表明吸附过程中 Zr(IV)的泄漏可忽略不计，说明 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 具有出色的化学稳定性。

3 结论

在 UiO-66-NH₂ 中掺杂 MoS₂，增加吸附剂活性位点，然后以 PUF 为基底材料，成功制备了 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF。对其结构、表面形貌、孔隙率、热性能进行了表征。并将其用于水中金属 Cr(VI)的吸附，研究不同因素对吸附性能的影响及其吸附机理。结果表明，UiO-66-NH₂/MoS₂ 可以通过原位生长法成功且均匀地负载在 PUF 上。PUF 负载 UiO-66-NH₂/MoS₂ 之后，孔隙率由 PUF 的 25.53% 提升至 80.00%。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 的热稳定性提高，而且 UiO-66-NH₂/MoS₂ 的负载率为 28%，增加了 PUF 的比表面积，同时有效提高了 PUF 的吸附性能。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI)的吸附实验结果表明，在 pH=4 时的吸附容量达到最大，为

125 mg/g。UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI)的吸附过程符合二级动力学模型，该吸附过程主要是单层吸附；UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI)的吸附过程是自发的放热过程。在 5 次循环吸附后，UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 对 Cr(VI)的去除率仍能达到 83%，而且在 1 次循环吸附后，Zr(IV)质量浓度为 0.0785 mg/L，说明 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 具有良好的稳定性。本研究为 UiO-66 基微纳米粉体材料的固定化提供了技术支撑和科学依据，并且 UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF 结构设计的多功能性使其可作为一种高效吸附材料应用于废水中 Cr(VI)的去除。

参考文献：

- [1] YU J P (于节平), WANG H B (王海博). Research progress on adsorption and fixation of heavy metals in water by biochar[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2020, 49(11): 1408-1411.
- [2] VO T S, HOSSAIN M M, MO H, *et al.* Heavy metal removal applications using adsorptive membranes[J]. Nano Convergence, 2020, 7: 36.
- [3] WANG Y T (王延涛), GUO B (郭贝), ZHAO Z H (赵志辉). Experimental study on *in situ* remediation technology of chromium contaminated soil[J]. China Environmental Protection Industry (中国环保产业), 2021, (1): 61-64.
- [4] ZHANG B A (张步爱), LIU L Q (刘良琼). Relationship between trace elements and blood glucose in patients with diabetes[J]. Medical Diet and Health (医学食疗与健康), 2020, 18(23): 204-206.
- [5] LIU J M (刘建明), QI Z Y (齐昭英), LIU S K (刘善科), *et al.* Relationship between trace elements and plant nutrition and human health[J]. Chemical Fertilizer Industry (化肥工业), 2016, 43(3): 85-90.
- [6] YANG Y (杨颖), ZHOU J (周俊), LI L (李璐), *et al.* Research status and prospect of electrochemical treatment of refractory wastewater[J]. Journal of Hunan City University (湖南城市学院学报), 2020, 29(6): 73-78.
- [7] MIN H Y, FOW K L, CHEN G Z. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures[J]. Green Energy & Environment, 2017, 46(3): 218-245.
- [8] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. ChemInform, 2012, 43(16): 1091-1099.
- [9] NATARAJAN S, MAHATA P. Inorganic structures and nets in metal-organic frameworks (MOF)[J]. Cheminform, 2010, 41(28): 218-245.
- [10] RANI L, KAUSHAL J, SRIVASTAV A, *et al.* A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(12): 89-92.

(下转第 447 页)