



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200081

## SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物的低温吸附性能

孙红梅, 牛沐文, 米国梁, 王晨阳, 赵羿伟, 吴燕, 彭啸  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 利用水热反应法制备 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>, 再经由煅烧处理得到其煅烧产物. 通过氮气吸附脱附、热重、FTIR、XRD 以及粒径分布等表征 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物的结构特征, 研究其在低温环境下 (5 °C) 对甲基橙溶液的吸附性能. 结果表明: SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 的最佳掺杂量为 0.030 0 g, 为 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 总质量的 8%. SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物在低温环境下吸附甲基橙的最大饱和吸附量分别为 104 mg/g、311 mg/g, 分别是活性炭的 1.39 倍和 4.15 倍, 且吸附过程与 Freundlich 等温吸附模型拟合良好. SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物是一种有潜在应用价值的低温吸附材料.

**关键词:** ZIF-67; 介孔二氧化硅; 二硫化钼; 甲基橙; 低温吸附

**中图分类号:** X703.5      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2021)03-0006-06

## Adsorption Properties of SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> and Its Calcined Products at Low Temperature

SUN Hongmei, NIU Shuwen, MI Guoliang, WANG Chenyang,  
ZHAO Yiwei, WU Yan, PENG Xiao  
(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University  
of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In this study SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> was prepared by hydrothermal reaction, and its calcined product was then obtained through calcination treatment. The structures of SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> and its calcined product were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption. Thermogravimetry, SEM, XRD, FTIR and particle size distribution, and their adsorption performance of methyl orange solution under low-temperature environment (5 °C) were studied. The results of the study show that the optimum doping amount of SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 was 0.030 0 g, which was 8% of the total mass of SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>. The maximum saturated adsorption capacity of SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> and its calcined products to methyl orange at low temperature were 104 mg/g and 311 mg/g, which were 1.39 times and 4.15 times that of the active carbon, respectively, and the adsorption process fit well with the Freundlich isotherm adsorption model. The results suggest that SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> and its calcined products are potential low-temperature adsorption materials.

**Key words:** ZIF-67; mesoporous silica; molybdenum disulfide; methyl orange; low-temperature adsorption

有机染料甲基橙被广泛应用于纺织、印染等行业中,但由于其排放会造成水体富营养化,且会危害人体健康<sup>[1]</sup>,因此,去除水体中的甲基橙刻不容缓.吸附法是能有效处理有机废水的方法之一<sup>[2-4]</sup>,而活性炭(AC)是最常用的吸附材料,其在常温环境下去除有机物性能优异,对阴离子型染料甲基橙的饱和吸附

量可以达到 384 mg/g<sup>[2,5]</sup>;但温度对其吸附性能干扰显著<sup>[6-7]</sup>,低温水体中(低于 10 °C)活性炭吸附性能急剧下降,限制了其在去除有机污染物方面的应用.我国北方大部分地区水体长期处于低温环境中,给污水治理带来许多困难,因此有必要研发在低温水体环境中对有机污染物具有优良吸附性能的材料.

收稿日期: 2020-05-24; 修回日期: 2020-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21806122); 大学生创新创业训练计划资助项目(201710057053, 201810057027)

作者简介: 孙红梅(1994—),女,河南人,硕士研究生; 通信作者: 彭啸,讲师, pengxiao@tust.edu.cn

沸石咪唑酯骨架-67(ZIF-67)具有比表面积大、孔径可调、稳定性强等优点,更容易吸附阴离子型染料;但是,由于其固有的微孔特性,用作吸附剂时传质速率较慢,限制了在吸附领域的应用<sup>[2,8-11]</sup>。介孔二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)微球因独特的孔道结构而具有一定的吸附性能,且无毒,可控<sup>[12-13]</sup>。二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)因自身特殊的层状结构而被应用于吸附、润滑、能量储存等领域<sup>[14-15]</sup>。ZIF-67、介孔二氧化硅微球及二硫化钼虽均具有一定的吸附性能,但是单独作用时吸附效果并不理想。为了提高材料的吸附效果,科研工作者们致力于复合材料的合成。煅烧处理是增大材料比表面积、得到多孔材料的有效方法,同时也是提升吸附性能的有效手段<sup>[16-17]</sup>。

本文通过水热反应法制备了 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 新型复合材料,将其煅烧处理后得到煅烧产物,对其性能进行表征,并将其作为吸附剂,研究在低温环境下(5℃)其对不同浓度的甲基橙溶液的吸附性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

六水合硝酸钴,分析纯,广东瀚江化学试剂有限公司;2-甲基咪唑,分析纯,天津市科龙化工试剂厂;无水乙醇,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;氨水,分析纯,天津化学试剂一厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,天津市博迪化工股份有限公司;正硅酸乙酯、钼酸钠,分析纯,天津福晨化学试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硫脲,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 介孔二氧化硅微球的制备

依次向烧杯中加入 100 g 去离子水、20 g 无水乙醇、0.900 0 g 浓氨水(28%)、0.800 0 g CTAB,超声处理 30 min,然后 200 r/min 搅拌 30 min;随后将 30 g 无水乙醇和 1.500 0 g 正硅酸乙酯的混合溶液加入上述溶液,于 30℃下搅拌 2 h,离心,洗涤,干燥,制得介孔二氧化硅微球。

#### 1.2.2 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 的制备

将 0.291 3 g 六水合硝酸钴和 0.492 6 g 2-甲基咪唑分别溶解在 15 mL DMF 与水( $V_{\text{DMF}}:V_{\text{水}}=1:5$ )的混合溶剂中,然后将 0.015 0 g 介孔二氧化硅加入至六水合硝酸钴溶液中,超声分散 30 min;将此溶液加入至 2-甲基咪唑溶液中,匀速搅拌 30 min,在室温

下静置 12 h,经离心洗涤后于 80℃下真空干燥 12 h,制得 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67。

#### 1.2.3 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物的制备

分别称取 0.020 0、0.025 0、0.030 0、0.035 0、0.040 0 g SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 加入至 12 mL 体积分数为 50%的乙醇溶液中,超声分散 30 min;加入 0.456 0 g 硫脲和 0.484 0 g 钼酸钠于上述溶液中,搅拌均匀后转移至水热反应釜,于 220℃下反应 24 h,利用乙醇洗涤反应产物,在 70℃下真空干燥 24 h,得到 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>。将 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 置于温度为 600℃的管式炉中,在氮气气氛下煅烧 4 h,得到其煅烧产物。

## 1.3 表征方法

### 1.3.1 比表面积测试

采用美国康塔仪器公司 AUTOSORB-IQ 型化学吸附仪测定不同 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 加入量的 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 的比表面积、孔容、孔径,选出最佳加入量的 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>。对最佳加入量下制得的 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及煅烧产物进行氮气吸附-脱附曲线、孔容、孔径的测试。

### 1.3.2 热重测试

采用美国 TA 仪器公司 Q50TGA 型热重分析仪分析复合材料的热稳定性。

### 1.3.3 FTIR 测试

采用德国布鲁克公司 TENSOR-27 型红外光谱仪测试 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67、SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>(最佳加入量)及煅烧产物的红外光谱。

### 1.3.4 XRD 测试

采用日本岛津公司 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67、SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>(最佳加入量)及煅烧产物进行晶型结构分析。

### 1.3.5 粒径分布测试

采用英国马尔文公司 Nano-ZS90 型激光粒度仪测试 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67、SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>(最佳加入量)及煅烧产物的粒径分布。

## 1.4 吸附实验

将 0.020 0 g 不同吸附剂样品(SiO<sub>2</sub>@ZIF-67、SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub>(最佳加入量)及其煅烧产物)添加到不同质量浓度的甲基橙溶液中(20、40、60、80、100 mg/L),利用 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液将 pH 调节至 7。在 5℃的低温环境下搅拌,直至达到吸附平衡,离心得到上层溶液,采用上海美谱达仪器有限公司 UV-1800 型分光光度计通过分析其在 464 nm 处的吸光度来评估甲基橙的质量浓度。吸附量的计算

方法见式(1).

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $q$  为吸附量, mg/g;  $\rho_0$  为初始质量浓度, mg/L;  $\rho$  为平衡质量浓度, mg/L;  $V$  为添加溶液的体积, L;  $m$  为吸附剂的质量, g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积及孔径

不同  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量的  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的比表面积、孔容及孔径测试结果见表 1. 由表 1 可知:  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  的最佳加入量为 0.030 0 g, 也就是  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  总质量的 8%. 随着  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量的增加,  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的比表面积呈现先增加后减小的趋势, 主要是由于  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量过小时,  $\text{MoS}_2$  在  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  表面形成, 大量的  $\text{MoS}_2$  会进入  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  的内部, 从而堵塞孔道结构; 而  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量过大时, 可能会影响  $\text{MoS}_2$  的形成或发生团聚, 进而导致比表面积减小.  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的孔容和孔径呈现先增加后减小的趋势, 在  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量为 0.030 0 g 时达到最大.  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  加入量为 0.030 0 g 时  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  煅烧产物的比表面积、孔容、孔径分别为  $642 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $7.6 \text{ nm}$ , 与煅烧前相比, 比表面积、孔容、孔径均有所增大.

表 1  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的比表面积、孔径、孔容

Tab. 1 Specific surface area, pore size and pore volume of  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$

样品	$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 加入量/g	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
1 #	0	85	3.22	3.2
2 #	0.020 0	302	3.01	4.7
3 #	0.025 0	409	3.38	5.4
4 #	0.030 0	526	4.52	7.1
5 #	0.035 0	458	4.23	6.1
6 #	0.040 0	413	4.20	5.3

$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及煅烧产物的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线分别如图 1 和图 2 所示. 由图 1 可知:  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  的氮气吸附-脱附曲线属于 I 型等温线, 说明具有微孔, 结合图 2 可以看出,  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  以微孔为主.  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及煅烧产物的氮气吸附-脱附曲线 IV 型等温线, 带有滞后环, 表明微孔和介孔共存; 结合图 2 可以看出,  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  介孔结构增多, 主要是由于二硫

化钼为介孔结构.  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的煅烧产物在经过煅烧后微孔基本消失, 主要以介孔结构为主. 介孔结构的存在会使它的吸附性能增强, 原因是甲基橙分子更容易进入介孔结构内部.

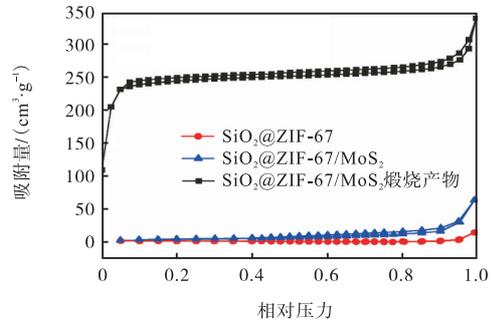


图 1 不同样品的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 1  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curve of different samples

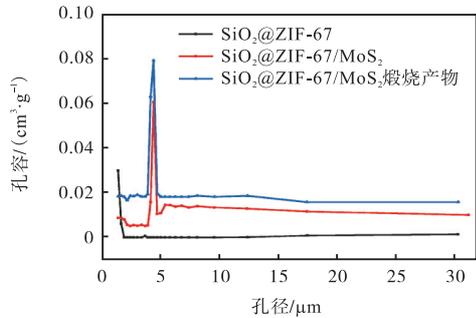


图 2 不同样品的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution curves of different samples

### 2.2 热重分析

图 3 为  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的 TG-DTA 图,  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  之前失重的原因主要是乙醇的挥发, 在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  发生的失重主要是由样品中水的挥发所造成的, 在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  之后失重的原因是二氧化硅中十六烷基三甲基溴化铵以及 ZIF-67 中 2-甲基咪唑的分解, 分解过程曲线中有明显的吸热峰, 总失重约为 18.8%.

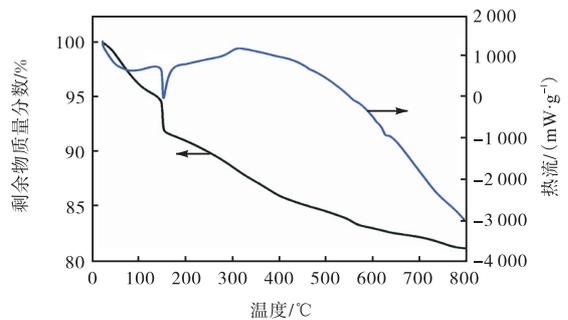


图 3  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  的 TG-DTA 图

Fig. 3 TG-DTA diagram of  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$

### 2.3 FTIR 表征

$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及煅烧产物的红外光谱图如图 4 所示。

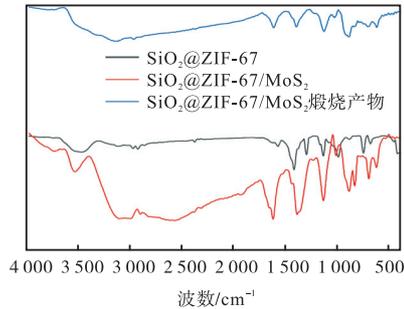


图 4 不同样品的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of different samples

由图 4 可以看出： $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  在  $600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  范围内的一系列谱带可归因于与咪唑环的拉伸或弯曲有关， $2922$  和  $2853 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于十六烷基三甲基溴化铵的  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的伸缩振动；在此基础上， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  在  $500 \text{ cm}^{-1}$  左右的峰对应于  $\text{Mo-S}$  的振动，说明成功加入  $\text{MoS}_2$ ；煅烧产物中， $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的峰均消失，证明煅烧过程中十六烷基三甲基溴化铵被完全去除，十六烷基三甲基溴化铵的去除有利于增大  $\text{SiO}_2$  的比表面积。 $470$ 、 $796$ 、 $1100$ 、 $3500 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{SiO}_2$  的吸收峰。

### 2.4 XRD 分析

$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的 XRD 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出： $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  在  $2\theta = 7.22^\circ$ 、 $10.32^\circ$ 、 $12.64^\circ$ 、 $14.60^\circ$ 、 $16.38^\circ$ 、 $17.94^\circ$ 、 $22.04^\circ$ 、 $24.40^\circ$ 、 $26.58^\circ$  处显示出 ZIF-

67 的特征衍射峰，且结晶度较好。 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  在  $2\theta = 14.5^\circ$ 、 $35.9^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $44.2^\circ$ 、 $58.4^\circ$  处的峰分别对应二硫化钼的标准卡片 (002)、(311)、(103)、(331)、(008) 晶面，表明成功合成了  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$ 。 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  煅烧产物在  $35.9^\circ$  处的衍射峰比煅烧之前有所增强，并且在  $45^\circ$  处形成新的特征衍射峰，说明有新的结晶面生成。

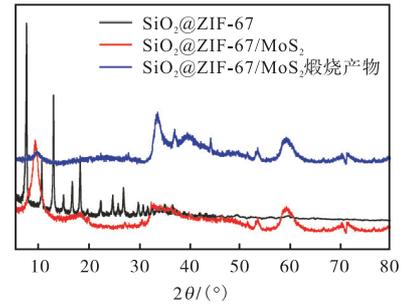


图 5 不同样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of different samples

### 2.5 粒径分布分析

$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的粒径分布如图 6 所示。从图 6 中可以看出： $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物均属于纳米级粉体， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  主要分布在  $450 \text{ nm}$  附近， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  粒径主要分布在  $480 \text{ nm}$  附近，粒径有所增大，主要是由于  $\text{MoS}_2$  在  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}$  表面生长，增大了复合材料的粒径。煅烧产物粒径主要分布在  $420 \text{ nm}$  附近，相对于煅烧前粒径有所降低，主要是由于煅烧处理使材料中的有机物挥发，使粒径减小。

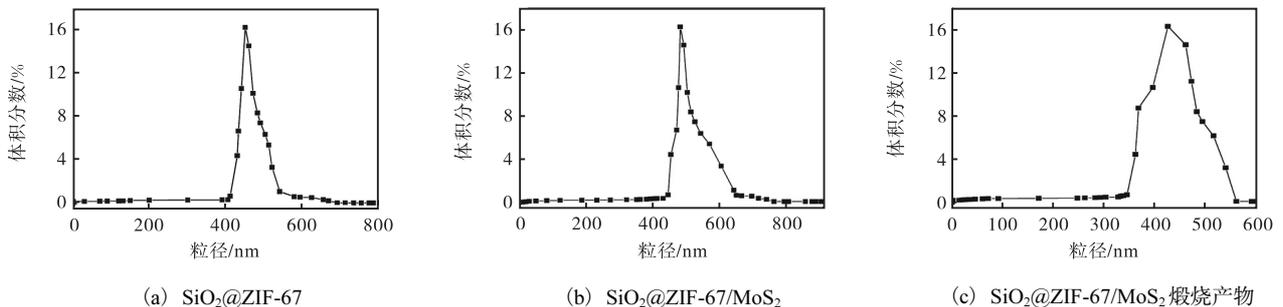


图 6 不同样品的粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of different samples

### 2.6 吸附等温线分析

$5^\circ\text{C}$  下， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的吸附等温线如图 7 所示。从图 7 中可以看出： $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的吸附量随甲基橙质量浓度的增加而增加， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅

烧产物的最大饱和吸附量分别为  $104 \text{ mg/g}$ 、 $311 \text{ mg/g}$ ，而 AC 的最大饱和吸附量为  $75 \text{ mg/g}$ ， $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的最大饱和吸附量是 AC 的 1.39 倍和 4.15 倍。 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  煅烧产物的吸附能力相比于煅烧前大大提升，是煅烧前的

2.99 倍,原因是煅烧后材料的比表面积增加,从而导致材料的吸附位点增加.  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的吸附性能在低温环境下均优于 AC,说明  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物在低温吸附领域有广阔应用前景.

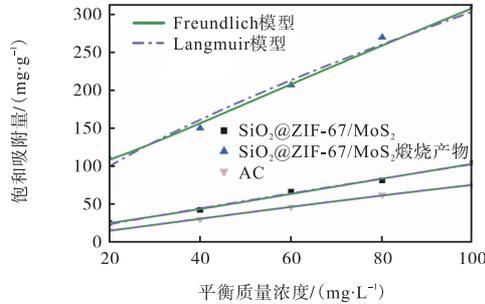


图 7 不同样品的吸附等温线 (5 °C)

Fig. 7 Adsorption isotherms of different samples (5 °C)

通过 Langmuir 模型 (式 (2)) 和 Freundlich 模型 (式 (3)) 对吸附过程进行拟合,拟合过程所得参数见表 2 和表 3.

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{\rho_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (3)$$

式中:  $\rho_e$  为平衡时甲基橙的质量浓度, mg/L;  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 平衡常数;  $q_{\max}$  为饱和吸附量, mg/g;  $1/n$  为与材料表面不均匀性有关的因素;  $K_f$  为 Freundlich 的平衡常数.

表 2 不同样品的吸附 Langmuir 方程系数

Tab. 2 Adsorption parameters of Langmuir equation of different samples

样品	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$	104	0.000 7	0.989 9
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$ 煅烧产物	311	0.000 3	0.969 7
AC	75	0.001 3	0.998 8

表 3 不同样品的吸附 Freundlich 方程系数

Tab. 3 Adsorption parameters of Freundlich equation of different samples

样品	$1/n$	$K_f/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$	0.457 8	6.345 2	0.992 0
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$ 煅烧产物	0.404 0	33.134 3	0.984 1
AC	0.575 4	2.676 2	0.999 1

从表 2 和表 3 中看出, Langmuir 方程的相关系数均大于 0.96, Freundlich 方程的相关系数均大于 0.98,说明吸附等温方程更符合 Freundlich 模型.

### 2.7 吸附动力学分析

$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  及其煅烧产物的吸附量随时

间变化的曲线如图 8 所示. 由图 8 可知:  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  在前 90 min 内迅速吸附甲基橙,并在 420 min 左右达到吸附平衡,而  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  煅烧产物在前 180 min 内快速吸附,480 min 左右达到吸附平衡. 煅烧后,材料的吸附速率和饱和吸附量均得以提升.

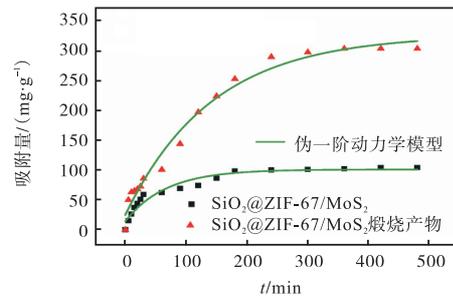


图 8 不同样品的吸附动力学图 (5 °C)

Fig. 8 Adsorption kinetics diagram of different samples (5 °C)

通过伪一阶动力学模型 (式 (4)) 进行拟合,参数见表 4.

$$Q = Q_e (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

式中:  $Q$  表示时间为  $t$  时的吸附量;  $Q_e$  为饱和吸附量;  $K$  为吸附速率常数.

表 4 不同样品的吸附动力学参数

Tab. 4 Adsorption kinetic parameters of different samples

样品	$K/\text{min}^{-1}$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$	$8.625 \times 10^{-4}$	100.764 3	0.942 6
$\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$ 煅烧产物	$7.659 \times 10^{-4}$	317.683 4	0.980 2

由表 4 可知: 相关系数  $R^2$  均在 0.9 以上,表明吸附过程与伪一阶动力学模型拟合良好,即吸附过程以物理吸附为主. 在初始阶段,甲基橙可以快速吸附到表面上或进入吸附剂的内部孔中. 随着时间的延长,复合材料的活性位点逐渐被占据,甲基橙在复合材料中的扩散阻力持续增加,吸附速率降低.

### 2.8 温度对吸附性能的影响

在低温环境下 ( $< 10\text{ }^\circ\text{C}$ ), 温度对吸附剂的吸附性能造成了影响,以质量浓度为 100 mg/L 的甲基橙溶液为例进行分析,结果如图 9 所示. 从图 9 中可以看出,吸附剂的饱和吸附量均随温度升高而增大,其中,  $\text{SiO}_2@\text{ZIF-67}/\text{MoS}_2$  煅烧产物即使在  $1\text{ }^\circ\text{C}$  下,仍具有非常优异的吸附性能. 这可能是因为材料的比表面积较大和结构稳定性较好,在低温环境下内部的孔道结构未发生明显的变化,而 AC 在低温环境下可能由于热胀冷缩而使孔道结构发生一定的收缩,不利于

甲基橙分子进入孔道结构,因此饱和吸附量较低。

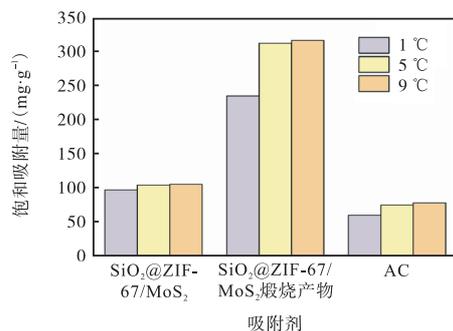


图9 不同温度下吸附剂的吸附性能比较

Fig. 9 Comparison chart of adsorption performance of adsorbents at different temperatures

### 3 结论

(1) 经水热反应法制备的 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 为介孔材料, SiO<sub>2</sub>@ZIF-67 掺杂量为 0.030 0 g, 是 SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 总质量的 8% 时, SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 的比表面积、孔容、孔径达到最大值, 其煅烧产物的比表面积增大。

(2) 在低温环境下 (5 °C), SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物吸附甲基橙, 最大饱和吸附量分别为 104 mg/g、311 mg/g, 分别是 AC 的 1.39 倍、4.15 倍; 煅烧处理使得材料在低温环境下的吸附性能显著提升; SiO<sub>2</sub>@ZIF-67/MoS<sub>2</sub> 及其煅烧产物是一种有潜在应用价值的低温吸附材料。

#### 参考文献:

- [1] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275: 121-135.
- [2] Yang Q X, Lu R, Ren S S, et al. Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: Effective removal cationic and anionic dyes from water[J]. The Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 202-211.
- [3] 李朝宇, 张潇, 吕佳佳, 等. 石墨烯/SiO<sub>2</sub> 气凝胶对苯、甲苯水溶液的吸附[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 972-979.
- [4] 王玮, 苟乐, 吴鸣, 等. 复合气凝胶的制备及对甲苯的吸附试验[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(10): 1396-1399.
- [5] Juang R S, Yei Y C, Liao C S, et al. Synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 90: 51-60.
- [6] 吴博, 黄戒介, 张荣俊, 等. 活性炭(焦)低温吸附催化脱除 H<sub>2</sub>S 的基础研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 355-359.
- [7] 单宝田, 张爱滨, 胡立阁, 等. 沸石对重金属废水中 Cu(HN<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(4): 207-209.
- [8] Liu Y, Goncalves A A S, Zhou Y, et al. Importance of surface modification of  $\gamma$ -alumina in creating its nanostructured composites with zeolitic imidazolate framework ZIF-67[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 526: 497-504.
- [9] Qian X K, Ren Q B, Wu X F, et al. Enhanced water stability in Zn-doped zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) for CO<sub>2</sub> capture applications[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(2): 657-661.
- [10] Lee M W, An S, Song K Y, et al. Polyacrylonitrile nanofibers with added zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7) to enhance mechanical and thermal stability[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(24): 245307.
- [11] Nian P, Li Y, Zhang X, et al. ZnO nanorod-induced heteroepitaxial growth of SOD type Co-based zeolitic imidazolate framework membranes for H<sub>2</sub> separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(4): 4151-4160.
- [12] 单炜军, 王伟, 王宝鑫, 等. 以硅酸钠为前驱物采用间隔自组装法制备有序介孔 SBA-15[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2012(10): 1415-1418.
- [13] Yan B, Tong W. Recent advances in fabrication and sustained/controlled-release application of hollow silica microspheres[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(12): 1269-1278.
- [14] 陈秀云, 周欢, 黄永葵, 等. MoS<sub>2</sub> 的制备及其吸附甲基橙性能[J]. 辽东学院学报: 自然科学版, 2015, 22(4): 229-233.
- [15] 徐海燕. 二硫化钼纳米片的制备及其吸附性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [16] 邹秋月, 杨萍, 王燕, 等. 牡蛎壳煅烧物对刚果红的吸附研究[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(6): 48-50.
- [17] 王莉娟. 镁铝水滑石及其煅烧产物吸附溶液中重金属阴离子的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

责任编辑: 周建军