文章编号:1674-2869(2025)03-0250-09

溶剂热法制备Co-UiO-66-NH_2及其对双氯芬酸钠吸附性能的探究

贺子航[1],宫雪枫[2],蒋 淆[1],向 珍[1],金士威*[1]
1.中南民族大学化学与材料科学学院,湖北 武汉 430074;
2.中国石油吉林石化公司,吉林 吉林 130061

摘 要:采用溶剂热法制备Zr基金属有机骨架材料UiO-66-NH_2,然后掺杂金属元素钴(Co)制备了一种复合金属有机骨架材料Co-UiO-66-NH_2,对两种材料进行表征,并比较其对双氯芬酸钠(DCF)的吸附性能。结果表明:在室温条件下,Co-UiO-66-NH_2纳米颗粒的吸附量高达202.806 mg/g,吸附的DCF的去除率达到初始浓度的94%以上,吸附平衡的时间仅需40 min。相比于UiO-66-NH_2材料,吸附性能提高21%,达到吸附平衡的时间提前了20 min。Co-UiO-66-NH_2纳米颗粒的吸附能力对吸附剂用量、初始DCF浓度、共存离子、溶液pH值敏感。拟二阶动力学模型和Langmuir模型与吸附过程拟合良好。热力学研究表明,该吸附过程是一个自发的吸热过程。

关键词:溶剂热法;金属有机骨架材料;吸附;复合材料;双氯芬酸钠;钴掺杂
中图分类号:O647.32 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202410022

Solvothermal synthesis of UiO-66-NH_2 and its adsorption performance for diclofenac sodium

HE Zihang[1], *GONG Xuefeng*[2], *JIANG Wei*[1], *XIANG Zhen*[1], *JIN Shiwei*[*1]
1. School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China;
2. China National Petroleum Corporation Jilin Petrochemical Company, Jilin 130061, China

Abstract: A zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-NH_2) was synthesized via a solvothermal method, and cobalt (Co)-doped composite MOF (Co-UiO-66-NH_2) was subsequently prepared to evaluate its adsorption efficiency for diclofenac sodium (DCF). Both materials were systematically characterized, and their adsorption behaviors were comparatively analyzed. Experimental results revealed that the Co-UiO-66-NH_2 nanoparticles exhibit a maximum adsorption capacity of 202.806 mg/g under ambient conditions, achieving over 94% DCF removal from its mother liquor and reaching adsorption equilibrium within 40 min. Compared with UiO-66-NH_2, the Co-doped variant demonstrates a 21% improvement in adsorption performance and a 20 min reduction in equilibrium time. The adsorption capacity of Co-UiO-66-NH_2 nanoparticles was found to be sensitive to the adsorbent dosage, initial DCF concentration, coexisting ions, and solution pH, and the adsorption process fitted well with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model. Thermodynamic studies further characterized the process as spontaneous and endothermic. These findings highlight the efficacy of Co doping in optimizing MOF-based adsorbents for pharmaceutical

收稿日期:2024-10-28
基金项目:国家自然科学基金(52272102);中南民族大学中央高校基本科研业务费专项(CZZ23014)
作者简介:贺子航,硕士研究生。Email:2022120341@mail.scuec.edu.cn
***通信作者**:金士威,博士,教授。Email:jinsw@mail.scuec.edu.cn
引文格式:贺子航,宫雪枫,蒋淆,等.溶剂热法制备Co-UiO-66-NH_2及其对双氯芬酸钠吸附性能的探究[J].武汉工程大学学报,2025,47(3):250-258.

pollutant removal.

Keywords: solvothermal method; metal organic framework; adsorption; composite material; diclofenac sodium; cobalt doping

近年来，药物对环境的污染问题已成为全球性的难题。其中，非甾体抗炎药（nonsteroidal antiinflammatory drugs，NSAIDs）的问题尤为突出。对双氯芬酸钠（diclofenac，DCF）是这类药物中最常用的一种，日复一日地释放到世界各地水生环境之中，使之成为最常被检测到的药物之一[1-3]。而吸附是一种可以有效去除废水中污染物的方法[4-5]。传统的吸附剂有活性炭、沸石等；新型的吸附剂有共价有机骨架、金属有机骨架（metal-organic frameworks，MOFs）等[6-8]。其中，MOFs因具有大比表面积和高吸附容量而被广泛关注。与其他MOFs相比，以Zr为金属中心、以对苯二甲酸为有机配体的UiO-66因结构中含有较强的Zr—O键而具有突出的稳定性[9]。UiO-66-NH_2是以Zr^{4+}为金属中心、以2-氨基对苯二甲酸为配体制备的MOFs材料，与UiO-66具有相同的晶体类型和拓扑结构，同样具有较强的热稳定性和化学稳定性，而氨基的引入会使其在某些方面具有更优异的性能和更易于功能化[10-11]。UiO-66-NH_2孔隙度更大，可通过与金属、氧化石墨烯等材料掺杂提高孔隙利用率，从而进一步提高其污染物吸附能力。

金属作为常用的材料改性负载物，已有实验表明，在材料中负载金属可以在一定范围内提高吸附性能[12-13]。然而将金属元素钴和氨基同时负载于Zr基MOF材料之中则鲜有报道。其中，Co^{2+}与Zr^{4+}的离子半径相近且都可作为UiO-66-NH_2的金属中心；同时Co^{2+}的引入可以在材料中形成分级多孔结构，提升材料的比表面积，提供更多的吸附点位。因此，本研究采用溶剂热法，将Co掺杂于UiO-66-NH_2中，得到一种复合金属有机骨架材料Co-UiO-66-NH_2，用于吸附水中DCF，并研究吸附过程机理。

1　实验部分

1.1　试剂及仪器

主要试剂：氯化锆（$ZrCl_4$，纯度≥98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司）；2-氨基对苯二甲酸（NH_2-H_2BDC，98%，上海麦克林生化科技有限公司）；*N*，*N*-二甲基甲酰胺（*N*，*N*-dimethylformamide，DMF，色谱纯≥99.9%，上海麦克林生化科技有限公司）、无水乙醇（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）、无水甲醇（色谱纯，美国天地试剂公司）、双氯芬酸钠（纯度≥99.9%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司）、六水氯化钴（$CoCl_2·6H_2O$，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司）；整个实验使用去离子水作为溶剂。

主要仪器：电子天平（BSA 224S-CW，赛多利斯科学仪器有限公司），台式高速离心机（H 1850型，湖南湘仪实验室仪器开发有限公司），紫外/可见分光光度计（A 380型，上海翱艺仪器），真空干燥箱（2 XZ-2型，浙江黄岩天龙真空泵厂），电热鼓风干燥箱（DHG-9076A型，天津市泰斯特仪器有限公司）。

X射线多晶衍射仪（D8 ADVANCE型，德国布鲁克公司）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）（TM 4000型，日立公司）、场发射电镜（SU 8010型，日立公司）、扫描/透射电子显微镜（scanning transmission electron microscopy，STEM）（Talos F 200X型，美国赛默飞世尔科技公司）、全自动比表面积及孔隙度分析仪（ASPA 2020 PLUS型，美国麦克仪器公司）。

1.2　样品的表征

样品的表征主要通过X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、SEM、STEM、比表面积和孔径分析（Brunner-Emmet-Teller measurements，BET）等方法进行。

1.3　实验方法

1.3.1　UiO-66-NH_2的制备　采用改良后的溶剂热法制备UiO-66-NH_2[14-15]。称取0.233 g $ZrCl_4$和0.181 2 g NH_2-H_2BDC于50 mL DMF中，以400 r/min的速度常温搅拌30 min混合均匀。之后转移至100 mL水热釜之中，120 ℃反应24 h，冷却至室温，离心。所得产物依次用DMF、无水甲醇洗涤。洗净之后转移至真空干燥箱中于60 ℃干燥12 h，得到UiO-66-NH_2。

1.3.2　Co-UiO-66-NH_2的制备　采用溶剂热法制备Co-UiO-66-NH_2[16]。称取1.678 g $ZrCl_4$和1.448 g NH_2-H_2BDC于50 mL DMF中混合均匀。再加入1.678 g $CoCl_2·6H_2O$于室温下磁力搅拌1 h。之后转移溶液至100 mL水热釜中于120 ℃反应24 h，冷却至室温，离心。所得产物依次用DMF、无水甲

醇洗涤。洗净之后转移至真空干燥箱中于60 ℃干燥12 h,得到Co-UiO-66-NH_2。

1.3.3 吸附实验 准确称取10 mg Co-UiO-66-NH_2以及配制50 mL 20 mg/L DCF溶液加入50 mL烧杯中,以400 r/min的转速匀速搅拌90 min,每隔一段时间进行取样观察,用紫外/可见分光光度计对溶液在276 nm处的吸光度进行测定。探究温度及溶液初始质量浓度ρ_0(mg/L)、吸附剂添加量、溶液pH对吸附容量q_e(mg/g)的影响,并对所得到的数据进行吸附动力学研究和等温模型拟合。

(1)温度及溶液初始浓度ρ_0对q_e影响实验。在pH=7.58的条件下,改变温度和初始质量浓度ρ_0进行吸附实验,根据式(1)计算q_e。

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

(2)吸附剂使用量及共存阴离子对q_e的影响实验。在室温、初始质量浓度为20 mg/L和pH=7.58的条件下,改变Co-UiO-66-NH_2的使用剂量和选择不同浓度NaCl、Na_2SO_4、Na_2CO_3的DCF溶液,研究不同吸附剂使用量和共存阴离子对Co-UiO-66-NH_2纳米颗粒吸附性能的影响。

(3)溶液pH对q_e的影响实验。使用1 mol/L的HCl溶液和NaOH溶液调节DCF溶液的pH值为2、4、6、8、10、12。在室温、初始质量浓度为20 mg/L和吸附剂使用量为10 mg的条件下,改变溶液的pH值,根据式(1)计算吸附容量q_e。

1.3.4 吸附动力学和吸附等温线模型研究 使用拟一级吸附动力学方程[式(2)]、拟二级吸附动力学方程[式(3)]和内扩散吸附动力学方程[式(4)]对Co-UiO-66-NH_2的吸附动力学进行描述[17]。使用Langmuir等温线模型[式(5)]、Freundlich等温线模型[式(6)]和Temkin等温线模型[式(7)]对数据进行拟合,描述ρ_e和q_e的关系,探究Co-UiO-66-NH_2的吸附机理。

$$\ln\left(q_e - q_t\right) = -\frac{K_1 t}{2.303} + \ln q_e \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_t)^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + \rho \tag{4}$$

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \tag{5}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln \rho_e \tag{6}$$

$$q_e = K_T \ln f + K_T \ln \rho_e \tag{7}$$

上述式子中,q_e(mg/g)和q_t(mg/g)分别为平衡和时间t(min)时的吸附容量。ρ_e(mg/L)为溶液的平衡质量浓度,q_m为Co-UiO-66-NH_2的最高吸附容量。K_1、K_2、K_i分别为拟一级吸附动力学速率常数、拟二级吸附动力学速率常数、内扩散吸附动力学速率常数。K_L、K_F、K_T分别为Langmuir等温线模型常数、Freundlich等温线模型常数和Temkin等温线模型常数。$\frac{1}{n}$为吸附指数,当$n>1$,代表反应容易进行;当$n<1$,则代表反应难以进行[18]。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

XRD分析可以提供制备样品的组成和结晶度信息,UiO-66、UiO-66-NH_2和Co-UiO-66-NH_2的XRD图如图1所示。可见UiO-66-NH_2、Co-UiO-66-NH_2特征峰与文献报道一致[16-19],证明了材料的成功合成。在掺入金属元素Co之后,主要衍射峰位置并没有发生变化,说明掺杂改性并没有引起UiO-66-NH_2晶体的相变,同时没有发现Co的衍射峰,说明掺杂的Co是低负载、高色散的。

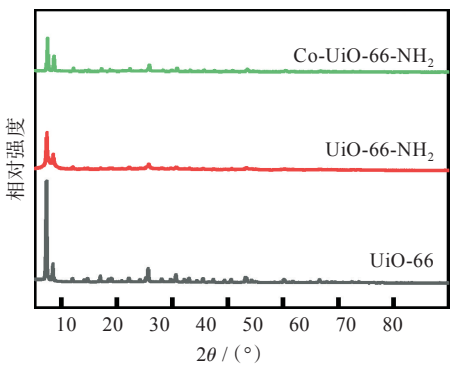


图1 UiO-66、UiO-66-NH_2和Co-UiO-66-NH_2的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of UiO-66, UiO-66-NH_2 and Co-UiO-66-NH_2

SEM图可以观察材料的微观形貌,从图2(a,b)中可知,UiO-66-NH_2呈聚块多面体立方形态,轮廓较为不规整。而从图2(d,e)可知,Co-UiO-66-NH_2则表现出不同的形态,呈现出具有分散和均匀的立方体形状。且粒径尺寸有所减小,说明Co的共掺杂改性使得粒径变小,分散性更好。从图2(f)可见,Co-UiO-66-NH_2的TEM图像未见明显颗粒,表明材料表面没有金属或者金属氧化物附着,证实了XRD的结果。利用TEM获得了Co-UiO-66-NH_2的能谱图,从Co-UiO-66-NH_2的HAADF-STEM、各元素的含量分布及EDS图(图3)中分析可知,各元素在Co-UiO-66-NH_2上分布均匀,且C、O、Zr在Co-UiO-66-NH_2上负载含量较高,Co的负

载量较低，原子分数为0.78%。

综合以上，证明本研究成功合成了Co-UiO-66-NH_2复合材料。

图4展示了Co-UiO-66-NH_2和UiO-66-NH_2的N_2吸附-脱附等温线曲线以及孔径分布图。由图4(a)可知，两种材料的N_2吸附-脱附曲线基本一致，根据IUPAC国际分类标准，两者的N_2吸附-脱附曲线均属于TypeⅠ型曲线，表明两种材料的孔结构以微孔为主。而在$p/p_0>0.9$时，N_2吸附能力迅速提高，表明两种材料中还存在着中孔和大孔结构[20]，观察SEM图，其原因可能是由于材料本身的纳米颗粒堆叠而来[20]。从图4(b)和表1可知，相比于UiO-66-NH_2，Co-UiO-66-NH_2的BET比表面积和孔容均有所增加。其可能的原因如下：(1)在相同的金属有机框架中引入两种不同的金属节点会产生更多的内部缺陷[21]；(2)Co与UiO-66-NH_2中自由的NH_2-H_2BDC在合成的过程中结合，导致在晶体结构中出现新的孔结构[22]；Co-UiO-66-NH_2在保持原有的基本形貌的同时，具有更大的比表面积和孔容，这导致Co-UiO-66-NH_2上的吸附活性位点增多，更有利于DCF的吸附扩散，进而增强孔隙填充吸附作用，有效地提高了吸附效果。

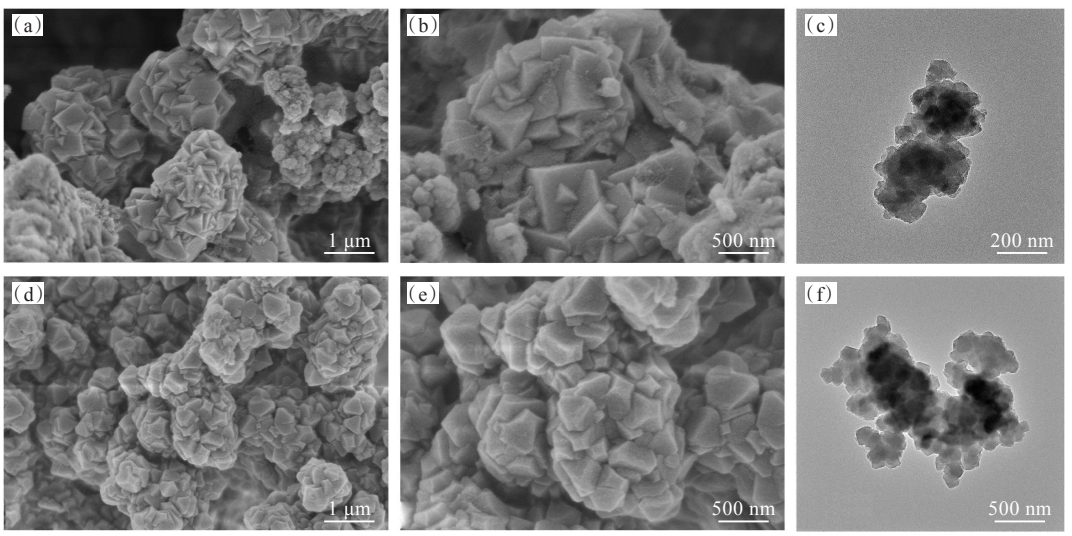


图2　UiO-66-NH_2、Co-UiO-66-NH_2的SEM及TEM图：(a、b、d、e) UiO-66-NH_2、Co-UiO-66-NH_2的SEM图；(c、f)UiO-66-NH_2、Co-UiO-66-NH_2的TEM图

Fig. 2　SEM and TEM images of UiO-66-NH_2 and Co-UiO-66-NH_2: (a, b, d, e) SEM images of UiO-66-NH_2 and Co-UiO-66-NH_2; (c, f) TEM images of UiO-66-NH_2 and Co-UiO-66-NH_2

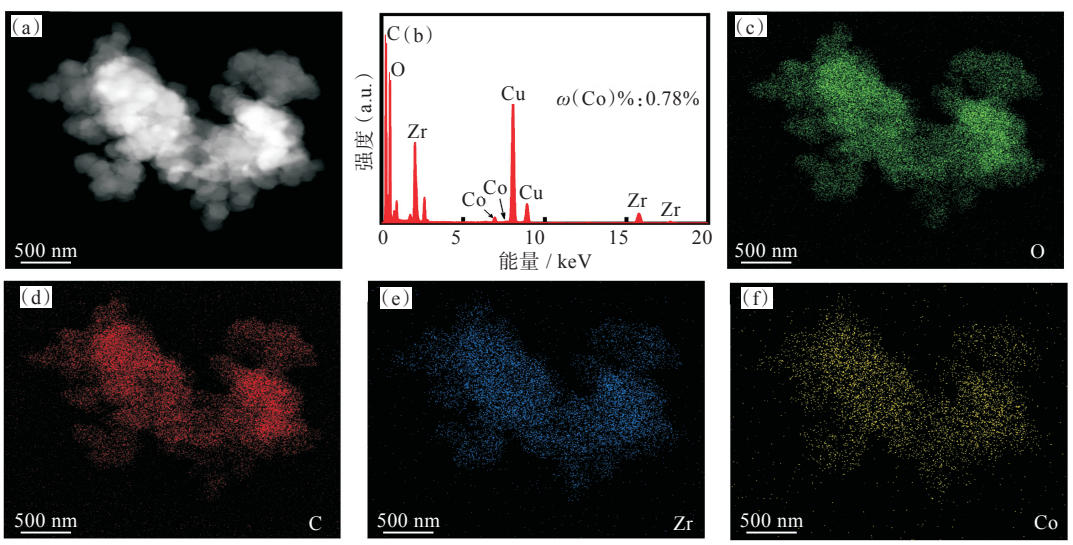


图3　Co-UiO-66-NH_2的HAADF-STEM图及元素分布图：(a) Co-UiO-66-NH_2的HAADF-STEM图，(b) Co-UiO-66-NH_2中各元素含量分布图，(c−f) Co-UiO-66-NH_2中各元素的EDS图像

Fig. 3　HAADF-STEM images and element distribution of Co-UiO-66-NH_2: (a) HAADF-STEM image of Co-UiO-66-NH_2, (b) Distribution of the content of each element in Co-UiO-66-NH_2, (c−f) EDS image of each element in Co-UiO-66-NH_2

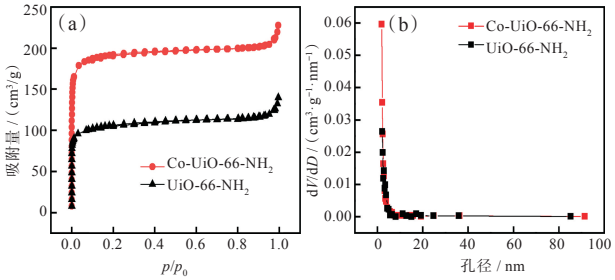


图4 (a) Co-UiO-66-NH_2及UiO-66-NH_2的N_2吸附-脱附等温线;(b) Co-UiO-66-NH_2和UiO-66-NH_2的孔径分布图

Fig. 4 (a) The N_2 adsorption-desorption isotherms of Co-UiO-66-NH_2 and UiO-66-NH_2; (b) Pore size distribution of Co-UiO-66-NH_2 and UiO-66-NH_2

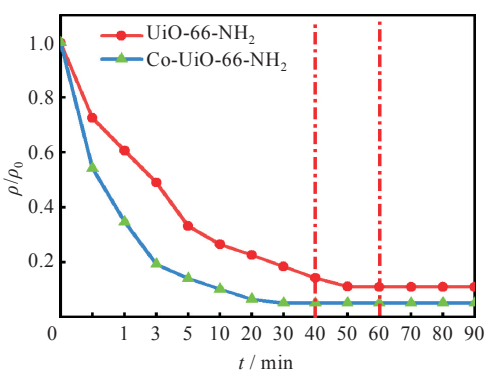
表1 合成材料的结构参数

Tab. 1 Structural parameters of composite materials

材料	比表面积 / (m^2/g)	孔容 / (cm^3/g)	平均孔径 / nm	最可几孔径 / nm
UiO-66-NH_2	343.98	0.126	4.698 8	1.8
Co-UiO-66-NH_2	613.29	0.252	4.619 9	1.7

2.2 吸附性能

图5对比了UiO-66-NH_2及Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附性能。两条曲线均显示在t = 0~10 min间快速吸附,随后趋于平缓,且在较长时间内吸附非常缓慢。在吸附初期材料表面有大量能与DCF结合的位点,随着吸附时间增加,结合位点逐渐被DCF占据,导致吸附趋于饱和,吸附量和吸附率不再发生显著变化,且Co-UiO-66-NH_2达吸附平衡的时间(40 min)以及吸附平衡时对DCF的吸附率(95.31%)均明显优于UiO-66-NH_2。吸附能力的增强可能是由于掺杂的Co元素提供了价电子,这有利于DCF与金属中心结合[23]。



注:DCF初始质量浓度为20 mg/L,pH=7.58,m=10 mg,V=50 mL。

图5 UiO-66-NH_2及Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetics curves of DCF adsorption of UiO-66-NH_2 and Co-UiO-66-NH_2

通过横向对比不同材料,可以得知材料对于DCF吸附能力强弱。由表2可知,本研究所制备的材料除了拥有较大的DCF吸附量之外,达到吸附平衡的时间也较其他材料明显降低。

表2 不同材料对DCF吸附性能的对比

Tab. 2 Comparison of DCF adsorption performances of varied materials

材料	吸附量 / (mg/g)	达到吸附平衡的时间 / min	文献
DUT-5	103.360	70	[24]
UiO-66-NH_2	357.000	60	[25]
UiO-66-Ce	110.000	80	[26]
Co-UiO-66-NH_2	202.806	40	本研究

由图6(a)可知,DCF初始质量浓度对吸附过程影响较大,在初始质量浓度10~50 mg/L范围内,随着DCF质量浓度的增加,吸附容量逐渐增大(在DCF质量浓度为50 mg/L时的吸附容量可达202.806 mg/g),这可能是由于DCF初始质量浓度越高,对浓度梯度的驱动力越大[27]。特别是当DCF质量浓度为10 mg/L时,几乎所有的DCF都在10 min内被吸附。在最初的数分钟内,Co-UiO-66-NH_2上存在丰富的吸附位点,这也是初始吸收量较高的可能原因。随着吸附的进行,溶液中的DCF与吸附在Co-UiO-66-NH_2上的DCF之间存在排斥力,导致吸附能力逐渐降低。同时,研究了温度对Co-UiO-66-NH_2吸附性能的影响,如图6(b)所示,在相同DCF初始质量浓度下,随着温度的升高,Co-UiO-66-NH_2对各浓度下DCF的吸附效率也有提升。表明一定程度的升温,可以提高吸附性能,同时提高材料的最大吸附量。

为了进一步探究Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附过程,采用拟一级、拟二级动力学方程和内扩散模型在DCF初始质量浓度为10、20、30、40、50 mg/L时进行了吸附动力学实验。拟合的吸附动力学曲线如图7所示,对应的拟合参数表如表2所示。通过比较发现,拟二级动力学模型拟合相关性较高(R^2 > 0.999),拟合效果优于拟一级动力学模型和内扩散模型。同时,采用拟二级动力学模型计算的吸附量$q_{e,cal}$与实验吸附量$q_{e,exp}$有较好的近似关系。因此,化学吸附在吸附过程中占据主导地位[28]。采用内扩散模型研究DCF在Co-UiO-66-NH_2孔隙中的扩散。如图7(c)和表1所示,在第1和第2个阶段,由于Co-UiO-66-NH_2颗粒表面存在丰富的活性位点,吸附速率快速,曲线斜率较大,且随着DCF质量浓度的增加,浓度梯度对DCF在Co-UiO-66-NH_2表面活性位点的快速扩散和吸附

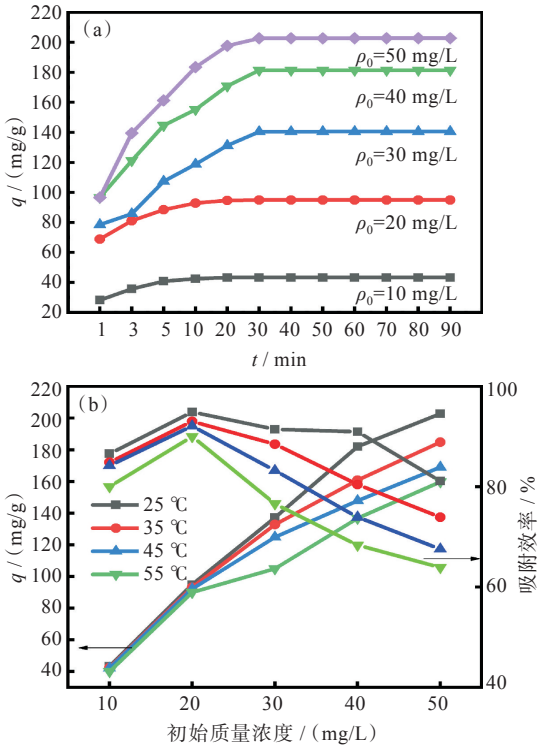


图 6　(a) DCF 初始质量浓度对 Co-UiO-66-NH_2 的吸附动力学曲线；(b) 温度对 Co-UiO-66-NH_2 吸附性能影响

Fig. 6　(a) Adsorption kinetics curves of Co-UiO-66-NH_2 at different initial DCF concentrations; (b) Effect of temperature on the adsorption performance of Co-UiO-66-NH_2

具有更强的驱动力。如表 3 所示，在第 3 阶段，曲线斜率快速下降，接近于 0，是因为活性位点被完全占据，吸附过程逐渐达到饱和状态；曲线 ρ_1、ρ_2、ρ_3 均值不为 0，说明颗粒内扩散不受单一的限速步骤控制，Co-UiO-66-NH_2 对 DCF 的吸附应既包括颗粒内扩散过程，也包括外扩散过程[29]。

为了深入了解 DCF 在 Co-UiO-66-NH_2 上的恒温吸附行为，采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 对 Co-UiO-66-NH_2 的吸附机理进行探讨，并通过拟合曲线计算吸附等温线参数。从图 8 和表 3 可知，Langmuir 模型相比于其他两种模型有较高的 R^2 值（$R^2 > 0.98$），表明它能更好地表征 DCF 的吸附行为。根据 Langmuir 模型计算，Co-UiO-66-NH_2 对 DCF 的最大吸附量为 245.098 mg/g，与实验测试值相差不大。此外，Freundlich 模型也有较好的相关性（$R^2 > 0.85$），Freundlich 常数 n 大于 2，1/n 的值（0.377 9）远小于 0.5，表明该吸附过程是一个高质量过程[30]。

研究吸附剂使用量的优化问题是进行吸附研究的必要条件。由图 9(a) 可知，随着吸附剂使用量的增加，Co-UiO-66-NH_2 对 DCF 的吸附效率也在增加，是因为吸附剂浓度越高，吸附位点越多，对 DCF 的吸附效率也就越高[31]。然而，由于吸附

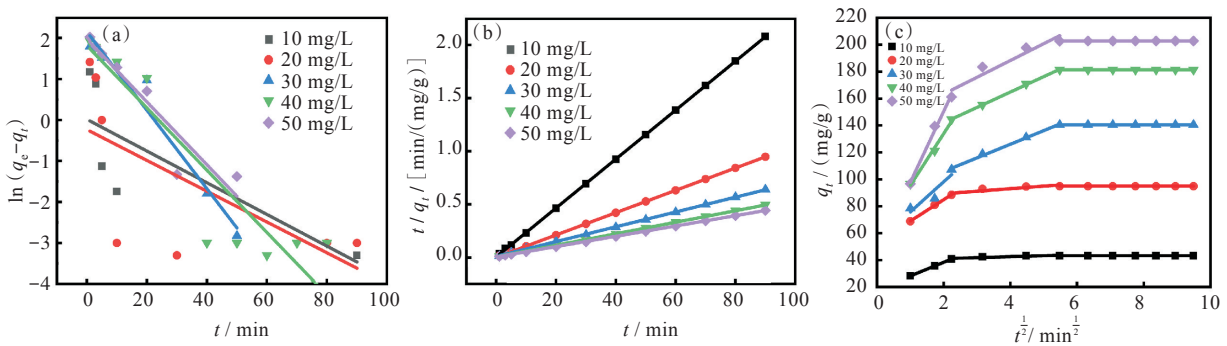


图 7　Co-UiO-66-NH_2 对 DCF 的吸附动力学模型：(a) 拟一级动力学模型，(b) 拟二级动力学模型，(c) 内扩散模型

Fig. 7　Dynamic simulation for DCF adsorption of Co-UiO-66-NH_2: (a) pseudo-first-order model, (b) pseudo-second-order model, (c) intra-particle diffusion model

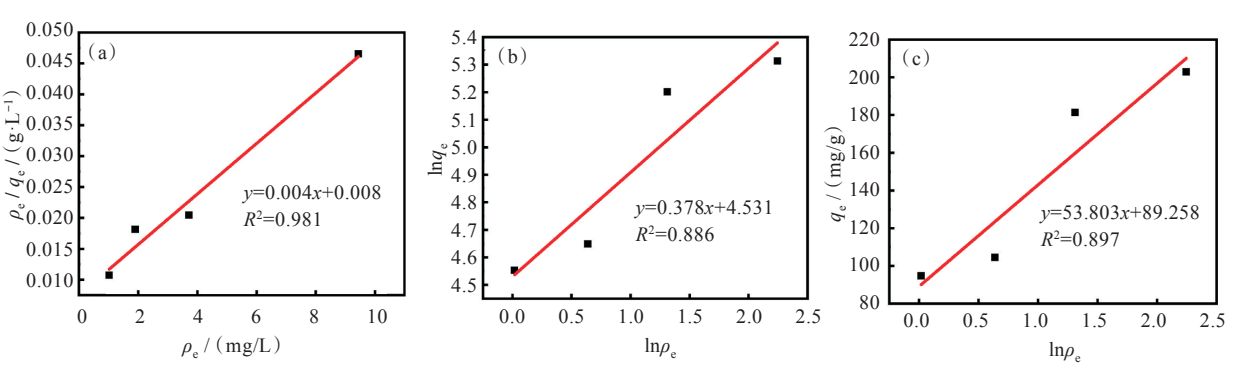


图 8　DCF 在 Co-UiO-66-NH_2 上的等温线模型：(a) Langmuir 等温线模型；(b) Freundlich 等温线模型；(c) Temkin 等温线模型

Fig. 8　Isotherm models for DCF adsorption of Co-UiO-66: (a) Langmuir, (b) Freundlich and (c) Temkin

表3 Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附动力学参数

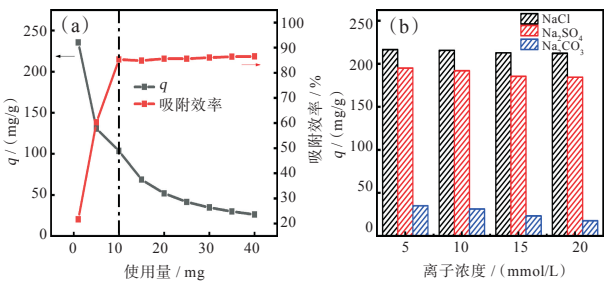
Tab. 3 Kinetic parameters for DCF adsorption of Co-UiO-66-NH_2

动力学模型		参数	初始质量浓度/(mg/L)				
			ρ_0=10 mg/L	ρ_0=20 mg/L	ρ_0=30 mg/L	ρ_0=40 mg/L	ρ_0=50 mg/L
拟一级动力学		$q_{e,cal}$ / (mg·g^{-1})	1.043	0.586	142.807	65.644	95.431
		$q_{e,exp}$ / (mg·g^{-1})	43.247	94.912	140.530	181.436	202.806
		K_1 / min^{-1}	0.089	0.086	0.220	0.175	0.176
		R^2	0.502	0.342	0.960	0.851	0.872
拟二级动力学		$q_{e,cal}$ / (mg·g^{-1})	43.422	95.147	143.472	184.842	206.185
		$q_{e,exp}$ / (mg·g^{-1})	43.247	94.912	140.530	181.436	202.806
		K_2 / [10^{-3} mg/(g· min^{-1})]	9.305	6.137	4.844	4.304	4.594
		R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
内扩散模型	步骤一	K_i / [mg/(g·min$^{-0.5}$)]	10.152	15.834	22.431	38.471	52.701
		ρ_1 /(mg·g^{-1})	39.694	53.233	53.405	57.137	45.230
		R^2	0.999	0.997	0.717	0.983	0.987
	步骤二	K_i / [mg/(g·min$^{-0.5}$)]	0.717	1.896	10.101	11.419	12.466
		ρ_2 / (mg·g^{-1})	39.694	85.448	85.745	119.253	138.484
		R^2	0.717	0.714	0.993	0.999	0.876
	步骤三	K_i / [mg/(g·min$^{-0.5}$)]	7.95×10^{-4}	1.69×10^{-4}	5.23×10^{-3}	1.50×10^{-4}	1.04×10^{-2}
		ρ_3 / (mg·g^{-1})	43.240	94.912	140.484	181.435	202.713
		R^2	0.248	0.112	0.690	0.189	0.341

剂活性位点的相互作用,吸附剂使用量与吸附量呈负相关[32]。同时可以发现,在10~40 mg的使用量下,Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附效率达到了90%以上。

而对于实际生活中的废水环境,一般都存在Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}等离子与DCF共存。从图9(b)中可知,当加入Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}后,Co-UiO-66-NH_2的吸附能力随着离子浓度的增加而逐渐降低。说明加入的共存阴离子可以完成与吸附剂活性位点的结合,且负电荷越多的阴离子与吸附剂活性位点的结合越强[33]。在CO_3^{2-}的共存环境下,Co-UiO-66-NH_2的吸附性能明显下降,原因可能是加入Na_2CO_3后溶液变为强碱性环境,OH^-会与DCF竞争Co-UiO-66-NH_2上的活性位点,且吸附剂的结构受到腐蚀,活性位点遭到破坏。导致Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附量进一步降低。

DCF的pH值对Co-UiO-66-NH_2的吸附性能和DCF的存在状态有较大影响。如图10所示,采用一系列的DCF溶液pH值来研究初始pH值对Co-UiO-66-NH_2吸附性能的影响。pH从2变为8时,吸附剂的吸附量基本一致,说明在酸性、中性和弱碱性溶液中具有较强的吸附性能和稳定性。在pH变为10时,吸附剂的吸附量急剧下降,说明吸附剂在较强的碱性环境中吸附性能和稳定性均



注:(a) DCF初始质量浓度为20 mg/L,pH=7.58,m=1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 mg,V=50 mL,(b) 使用离子为Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-},DCF初始质量浓度为20 mg/L,pH=7.58,m=10 mg,V=50 mL。

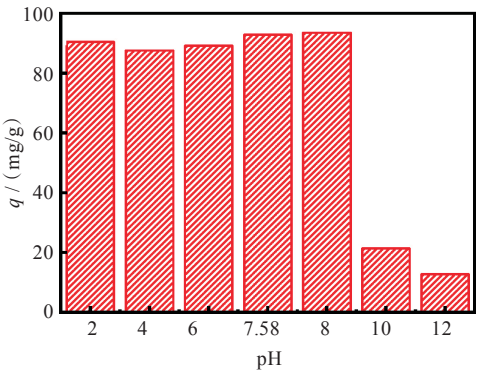
图9 (a) 不同吸附剂使用量对Co-UiO-66-NH_2吸附DCF的影响;(b) 离子共存效应对Co-UiO-66-NH_2吸附DCF的影响

Fig. 9 (a) Effect of adsorbent dosage on DCF adsorption of Co-UiO-66-NH_2; (b) Effect of coexisting ions on DCF adsorption of Co-UiO-66-NH_2

下降,这与Na_2CO_3共存阴离子条件下吸附量较低原因相吻合。

2.3 吸附热力学研究

结合吸附动力学实验及等温吸附实验数据,对Co-UiO-66-NH_2的吸附过程进行热力学数据拟合,相关拟合数据参数见表4。其中T(K)为吸附时的热力学温度;ΔG(kJ·mol^{-1})为吉布斯自由能;ΔH(kJ·mol^{-1})为焓变;ΔS(kJ·mol^{-1}·K^{-1})为熵变。由表4可知,不同温度下的ΔG均为负值,说明Co-



注：初始DCF质量浓度=20 mg/L，m=10 mg，V=50 mL。

图10　不同pH对Co-UiO-66-NH_2吸附DCF性能的影响

Fig. 10　Effect of pH values on DCF adsorption of Co-UiO-66-NH_2

表4　等温吸附模型拟合参数

Tab. 4　Fitting parameters of isotherm models

Langmuir			Freundlich			Temkin		
q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2	f	K_T	R^2
245.098	0.539	0.980	2.645	92.836	0.886	5.253	53.802	0.897

UiO-66-NH_2对DCF的吸附过程是自发的。ΔH为正值，同时ΔG随着温度的升高而逐渐降低，说明该吸附过程是吸热过程，升高温度可以提升吸附效果。$\Delta S>0$，说明吸附过程增加了体系中固液表面的混乱程度。

表5　吸附热力学模型拟合参数

Tab. 5　Fitting parameters of thermodynamic models

污染物	T / K	ΔG / (kJ·mol^{-1})	ΔH / (kJ·mol^{-1})	ΔS / (kJ·mol^{-1}·K^{-1})
DCF	298	−6.351	27.651	0.114
	308	−7.184		
	318	−8.238		
	328	−9.816		

3　结　论

综上所述，本研究基于溶剂热法制备了Zr基金属有机骨架材料UiO-66-NH_2，并将金属元素Co掺杂制备了一种复合材料Co-UiO-66-NH_2用于DCF的吸附研究。通过表征分析，Co元素的掺杂基本不会使得材料的形貌发生改变，同时使得所合成的复合材料Co-UiO-66-NH_2的粒径减小，比表面积和孔容增大，提高了孔隙利用率，提供了更多的吸附活性位点。实验结果表明，Co-UiO-66-NH_2较UiO-66-NH_2对DCF有更好的吸附性能，更短的达到吸附平衡的时间。Co-UiO-66-NH_2对DCF的吸附符合拟二级动力学模型以及Langmuir等温吸附模型，且吸附过程是放热的、自发的。该复合材料合成所需温度更低（120 ℃）、吸附时所需的使用量更少（10 mg）以及更短的达到吸附平衡的时间（40 min）。故本研究所合成的复合金属有机骨架材料对水环境中的DCF有更为高效的吸附处理效果。

参考文献

[1] ACUNA V, GINEBREDA A, MOR J R, et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example [J]. Environment International, 2015, 85: 327−333.

[2] NIKOLAOU A, MERIC S, FATTA D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(4): 1225−1234.

[3] COELHO A D, SANS C, AGUERA A, et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment [J]. Science of The Total Environment, 2009, 407(11): 3572−3578.

[4] 邵子纯，卢建，马铭潞，等. 磁性共价三嗪骨架材料对酸性橙7的吸附研究 [J]. 水处理技术，2020，46(9)：63−68.

[5] 杨承伟，何倩，叶大伟，等. 过氧化氢诱导介孔CeO_2的合成及对酸性橙7有机染料的吸附研究 [J]. 乐山师范学院学报，2020，35(12)：27−32.

[6] TIAN S H, XU S, LIU J T, et al. Highly efficient removal of both cationic and anionic dyes from wastewater with a water-stable and eco-friendly Fe-MOF via host-guest encapsulation [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117767.

[7] 唐朝春，黄从新. 共价有机框架材料吸附去除重金属离子研究进展 [J]. 水处理技术，2022，48(3)：1−6，12.

[8] ZHAN X Q, TSAI F C, XIE L, et al. Ligands-coordinated Zr-based MOF for wastewater treatment [J]. Nanomaterials, 2018, 8(9): 655.

[9] 任龙芳，高晓东，张馨月，等. UiO-66-NH_2/MoS_2@PUF的制备及其对Cr(Ⅵ)的吸附 [J]. 精细化工，2023，40(2)：398−406，447.

[10] 彭雨，吴依，杨紫微，等. UiO-66-NH_2及ZIF-8复合材料的制备及催化性能研究进展 [J]. 广州化工，2020，48(13)：4−6.

[11] 赵瑞明，叶代杰，高梓翔，等. UiO系列金属-有机骨架材料在重金属离子去除中的应用 [J]. 广东石油化工学院学报，2022，32(3)：60−64.

[12] 卜子宁，孙洋，于倩倩，等. 金属改性生物炭吸附水体中磷酸盐研究现状 [J]. 应用化工，2024，53(10)：2413−2417.

[13] 胡斌，洪玉文，付冬雪，等. 基于MOFs的Pb(Ⅱ)离

子印迹聚合物的制备及性能研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2024, 46(6): 1111-1119.

[14] LV S W, LIU J M, MA H, et al. Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 282: 179-187.

[15] AZHAR M H, NOOR T, IQBAL N, et al. CO_2 adsorption properties of Ni-BDC MOF and its 1-8 wt% g-C_3N_4/Ni-BDC MOF [J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 299: 117043.

[16] CAO J, YANG Z H, XIONG W P, et al. One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: simultaneous adsorption and photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 126-137.

[17] TSENG W C, HUSSAIN S, TSAY R Y, et al. On the adsorption kinetics of an eco-friendly surfactant n-decyl- β -D-maltopyranoside [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2023, 26(5): 645-653.

[18] ZHOU Z, LIU Y G, LIU S B, et al. Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 223-231.

[19] ZHANG X T, LIU M Y, HAN R P. Adsorption of phosphate on UiO-66-NH_2 prepared by a green synthesis method [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106672.

[20] ZHANG Z H, TAO C A, ZHAO J, et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis of UiO-66-NH_2 and its catalytic performance toward the hydrolysis of a nerve agent simulant [J]. Catalysts,2020,10(9): 1086.

[21] SALAMA R S, MANNAA M A, ALTASS H M, et al. Expression of concern: palladium supported on mixed-metal-organic framework (Co-Mn-MOF-74) for efficient catalytic oxidation of CO [J]. RSC Advances, 2024, 14(21): 14702.

[22] ZHOU K, LI D H, ZHOU C K, et al. Metal heteroatom (Mg, Cu and Co) and porous carbon co-doped MIL-101 composites with superior acetone capture capacity [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132656.

[23] HA N T T, LEFEDOVA O V, HA N N. Theoretical study on the adsorption of carbon dioxide on individual and alkali-metal doped MOF-5s [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, 90 (1): 220-225.

[24] OBESO J L, VILTRES H, FLORES C V, et al. Al (III) -based MOFs adsorbent for pollution remediation: insights into selective adsorption of sodium diclofenac [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109872.

[25] ZHUANG S T, CHENG R, WANG J L. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 354-362.

[26] REGO R M, SRIRAM G, AJEYA K V, et al. Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125941.

[27] 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.

[28] WANG P, TANG L, WEI X, et al. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II) [J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 391-401.

[29] WU Z B, ZHONG H, YUAN X Z, et al. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater [J]. Water Research, 2014, 67: 330-344.

[30] 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 Engineer-ing Journal, 2017, 313: 475-486.

[31] RRMEZANZADEH M, ASGHARI M, RAMEZ-ANZADEH B, et al. Fabrication of an efficient system for Zn ions removal from industrial wastewater based on graphene oxide nanosheets decorated with highly crystalline polyaniline nanofibers (GO-PANI): experimental and ab initio quantum mechanics approaches [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 385-397.

[32] ALMASRI D A, RHADFI T, ATIEH M A, et al. High performance hydroxyiron modified montmorill-onite nanoclay adsorbent for arsenite removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 1-12.

[33] LEI C S, ZHU X F, ZHU B C, et al. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 801-811.

本文编辑:张 瑞