

ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备及其吸附性能研究

王凯晴^a 袁硕^a 徐王东^a 霍丹^{a,b} 杨秋林^{*,a}

侯庆喜^{*,a} 于得海^{a,c}

(^a 天津市制浆造纸重点实验室 天津科技大学轻工科学与工程学院 天津 300457)

(^b 山东华泰纸业股份有限公司 东营 257335)

(^c 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室 齐鲁工业大学(山东省科学院) 济南 250353)

摘要 基于“纤维优先”的原则,采用纤维素纳米纤丝(CNF)与金属有机骨架(MOF)制备复合材料.采用1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)对CNF进行化学交联,通过冷冻干燥处理制备气凝胶(B-CNF),接着采用原位生长法在B-CNF表面负载沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8),成功制备ZIF-8@B-CNF复合气凝胶,并将其用于亚甲基蓝(MB)的吸附.采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)以及Brunner-Emmet-Teller(BET)等对ZIF-8@B-CNF复合气凝胶进行了表征,对其吸附机理进行了研究.结果表明,ZIF-8@B-CNF复合气凝胶具有低密度、高强度等优点,当ZIF-8负载量为50%时,其密度低于 $0.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比表面积较CNF增加了14.5倍.该复合气凝胶对MB表现出优异的吸附能力,由Langmuir吸附模型得出其理论最大吸附量为 $352.59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附过程更符合准二级动力学模型,属于化学吸附.

关键词 金属有机骨架;纤维素纳米纤丝;复合气凝胶;吸附性能

Preparation and Adsorption Properties of ZIF-8@B-CNF Composite Aerogel

Wang, Kaiqing^a Yuan, Shuo^a Xu, Wangdong^a Huo, Dan^{a,b} Yang, Qiulin^{*,a}
Hou, Qingxi^{*,a} Yu, Dehai^{a,c}

(^a Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

(^b Shandong Huatai Paper Co., Ltd., Dongying 257335, China)

(^c State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract Based on the principle of “fiber first”, cellulose nanofibrils (CNF) and metal-organic framework (MOF) are utilized to prepare composite material. The CNF with high dispersibility was prepared via MgCl_2 /succinic acid hydrolysis, sodium chlorite oxidation and high-pressure homogenization, then it was chemically cross-linked with 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid (BTCA) and freeze-dried in a mold for 4 h to obtain the aerogel. The aerogel was fully esterified at $170\text{ }^\circ\text{C}$ for 2~3 min to obtain aerogel B-CNF, then Zn^{2+} and 2-methylimidazole were synthesized *in-situ* on its surface, finally, ZIF-8@B-CNF composite aerogel was successfully prepared. After that, the composite aerogel was used for the adsorption of methylene blue (MB), and the effects of adsorption conditions including adsorption time, MB concentration, pH values of the solution were discussed. The ZIF-8@B-CNF composite aerogel was characterized by SEM (scanning electron microscope), XRD (X-ray diffraction), FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), BET (Brunner-Emmet-Teller), etc., and the adsorption behavior and adsorption mechanism of MB were researched. The results showed that the ZIF-8@B-CNF composite aerogel had the advantages of low density and high surface area. When the loading capacity of ZIF-8 came up to 50%, the density of the ZIF-8@B-CNF was as low as less than $0.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and its surface area were increased by 14.5 times compared with that of the CNF aerogel. The ZIF-8@B-CNF composite aerogel showed excellent adsorption capacity for the MB, its theoretical maximum adsorption capacity was as high as $352.59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ based on the Langmuir adsorption model, demonstrating that the composite aerogel had excellent adsorption capacity. The adsorption process was in accordance with the quasi-second-order kinetic model, which belonged to the chemisorption. In addition, the adsorption behavior of MB on the composite aerogel mainly depended on the effects of electrostatic interaction, π - π stacking and hydrogen bonding.

Keywords metal-organic framework; cellulose nanofibril; composite aerogel; adsorption property

* E-mail: qiulinyang@tust.edu.cn; qingxihou@tust.edu.cn

Received March 6, 2023; published May 12, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22178273) and the Foundation of Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper (Tianjin University of Science & Technology) (No. 202201).

项目受国家自然科学基金(No. 22178273)和天津制浆造纸重点实验室(天津科技大学)基金(No. 202201)资助.

1 引言

金属有机骨架(Metal-organic framework, MOF)材料是近年来发展迅速的一种新型晶体多孔材料,它是由金属离子或含金属离子簇作为节点,具有多配位点的有机配体作为连接点,通过配位作用自组装形成的高度有序的网状骨架结构材料^[1-2]. MOF 具有比表面积高、孔隙率高、结构多样和易于调控修饰等优点,广泛用于气体存储与分离^[3]、吸附^[4]、催化^[5]、药物运输^[6]和传感器^[7]等领域. 但受自身晶体结构影响,MOF 材料一般呈粉末状,导致其在成形、加工和回收等方面存在问题^[8]. 作为 MOF 材料的典型代表,类沸石咪唑骨架(ZIF)材料所有的四面体原子都是过渡金属离子(Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等),所有的连接组分都是咪唑或其衍生物,具有较高稳定性、孔隙率,良好的热稳定性和化学稳定性^[9-10]. 其中,ZIF-8 是在常温条件以 Zn^{2+} 为中心,2-甲基咪唑为有机配体组装合成,具有独特的孔隙结构、较大的比表面积、较好的水热稳定性和易于调控修饰等优点,使其成为一种潜在的吸附剂^[11-13]. 然而,ZIF-8 具有易团聚和回收困难等问题,限制了其应用范围和效果,而将其固定在合适的基体材料上是实现其高效利用的有效途径.

纳米纤维素是指在一维尺度上为纳米级的高分子材料,具有高比表面积、高机械强度、低密度、环保再生和生物相容性等优点^[14]. 基于尺寸、形貌和制备方法不同,纳米纤维素可分为纤维素纳米晶、纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibril, CNF)、静电纺丝纳米纤维素和细菌纳米纤维素^[15]. 其中,CNF 具有较高的比表面积和较大的长径比,可制成具有三维网络结构的超轻多孔气凝胶材料,且表现出优异的力学性能,在水中也具有较稳定的物理化学特性,容易从水系统中回收,是一种潜在的 MOF 基体材料^[16-17]. 此外,CNF 表面具有大量的羟基,可通过羧化、磺化和接枝等反应引入更多的极性基团^[18],这有利于 MOF 材料在 CNF 上的负载,还能够减小负载在 CNF 上的团聚性,影响 MOF 材料的尺寸,使其保持最佳性能^[19].

有机染料广泛应用于纺织、造纸、皮革、印刷、食品、制药等行业,在工业生产过程中,会产生大量难降解的染料废水,严重危害环境和人体健康. 其中,亚甲基蓝(MB)是染料废水中最常见的污染物之一. MB 属于阳离子染料,具有相邻的芳香环结构,很难生物降解. 目前,染料废水的处理方法主要有吸附法^[20]、沉淀法^[21]、膜分离法^[22]、催化氧化法^[23]和微生物处理法^[24]等. 其中,吸附法具有成本低、操作简单、效率高等优点,被广泛应用,而常用的吸附材料有活性炭^[25]、沸石^[26]、石墨烯^[27]和吸附树脂^[28]等. 与上述传统的吸附材料相比,MOF 材料用于吸附领域具有天然的优势和广阔的应用前景,而选择合适的基体与 MOF 材料复合可以弥补 MOF 材料自身的不足之处. 目前,将 MOF 材料与其他基底材料复合用于吸附处理的研究较少,CNF 作为载体与 MOF 材料复合形成 MOF@CNF 复合材料^[29],不仅改善了 MOF 材料的缺陷,而且具有协同效应,增强复合材料的性能,拓展其应用范围.

2 结果与讨论

2.1 B-CNF 气凝胶的表征分析

交联剂用量对 B-CNF(CNF 与 1,2,3,4-丁烷四羧酸交联形成的气凝胶)的形貌和分子结构影响如图 1 和图 2 所示. 从图 1 中可以看出,添加少量 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)时,B-CNF 中出现了交联结构,但整体结构疏松;增加 BTCA 用量,BTCA 与 CNF 之间发生更多的共价交联,使得气凝胶的结构变得致密,气凝胶中出现了明显的交联结构. 当 CNF 与 BTCA 质量比($m_{\text{CNF}}/m_{\text{BTCA}}$)为 10/2 时,孔隙结构均匀且致密;当 $m_{\text{CNF}}/m_{\text{BTCA}}$ 为 10/4 时,气凝胶内部结构中 CNF 聚集体出现明显酯化现象,整体结构变的疏松、易掉渣. 由图 2(a)可知,CNF 气凝胶的密度仅为 $19 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$,随着 BTCA 添加量的增加,B-CNF 的密度呈现一定程度的增大趋势,这是因为 BTCA 形成的骨架密度大于 CNF 造成的. 当 $m_{\text{CNF}}/m_{\text{BTCA}}$

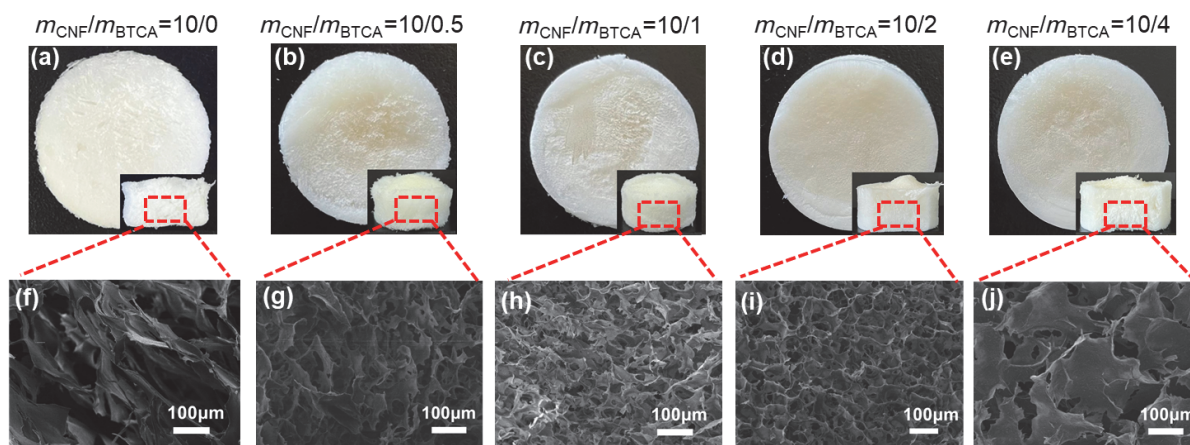


图 1 不同 CNF/BTCA 质量比的 B-CNF 气凝胶宏观形貌图(a~e)和微观形貌图(f~j)

Figure 1 Macroscopic morphology (a~e) and microscopic morphology (f~j) of the B-CNF aerogel with different CNF/BTCA mass ratios

为 10/4 时, B-CNF 气凝胶的密度为 $32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, 仍处于一个较低水平。

由图 2(b)可以看出, 随着 BTCA 用量的增加, 在 3394 cm^{-1} 附近的纤维素分子链中 O—H 伸缩振动以及 2902 cm^{-1} 附近的 C—H 伸缩振动明显减弱, 而在 1727 cm^{-1} 附近羰基(C=O)的伸缩振动特征吸收峰逐渐增强. 这是由于 BTCA 分子上的羧基与 CNF 分子上的羟基发生酯化反应生成酯键, 并且引入了少量的羧基基团(-COOH)^[30]. 基于上述分析发现, $m_{\text{CNF}}/m_{\text{BTCA}}=10/2$ 时, B-CNF 的微观形态最好, 因此在后续的研究中以 $m_{\text{CNF}}/m_{\text{BTCA}}$ 为 10/2 的 B-CNF 为基底制备复合气凝胶。

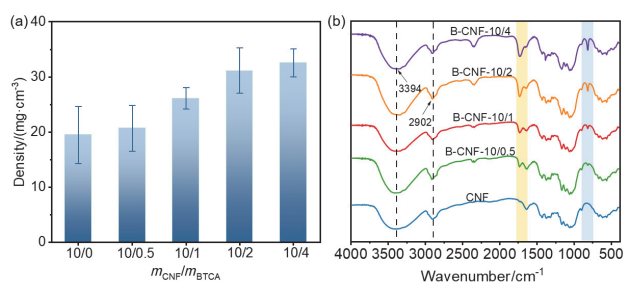


图2 不同 CNF/BTCA 质量比的 B-CNF 气凝胶的密度图(a)以及 FT-IR 图(b)

Figure 2 The density diagram (a) and FT-IR diagram (b) of B-CNF aerogels with different CNF/BTCA mass ratios

2.2 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的表征分析

2.2.1 宏观与微观形貌分析

图 3(a~d)是 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的宏观与微观形貌图. B-CNF 和 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶均具有三维的不规则多孔网络结构, 但 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶其孔隙薄壁表面更为粗糙(图 1(i)和 3(a)), 这是由于 ZIF-8 晶体在 B-CNF 表面负载造成的. Zn^{2+} 与 CNF 表面的羟基和羧基结合, 随后 2-甲基咪唑与 Zn^{2+} 配位, ZIF-8 晶体原位生长在 B-CNF 表面. 从图 3(b~d)可以看出, 在 B-CNF 表面附着有规则的多面体结构物质, 其结构与 ZIF-8 晶体的特性相吻合. 正十二面体的 ZIF-8 晶体在 B-CNF 表面均匀分布, 且没有团聚现象. 同时, CNF 的加入不仅有利于提高 ZIF-8 晶体的负载率, 而且可以防止吸附过程中 ZIF-8 晶体的脱落. 并且从图 4(a)可以看出, 当 ZIF-8 负载量达到 50% 时, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶密度仅为 $84 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这说明它具有超轻、低密度的优点。

2.2.2 X 射线衍射(XRD)分析

采用 XRD 进一步验证了 ZIF-8 在 B-CNF 表面的生长以及结晶情况, 结果见图 4(b). CNF、B-CNF、ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在 15.6° 、 22.3° 和 34.6° 三处都有纤维素 I 型的典型衍射峰^[31-32], 说明制备的气凝胶保持了纤维素原来的纤维素 I 晶型结构. 此外, 与 B-CNF 相比, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在 7.4° 、 10.5° 、 12.8° 和 18.1° 处出现了新的衍射峰^[33], 这些新的衍射峰

分别与 ZIF-8 中的(011)、(002)、(112)和(222)峰很好地吻合, 进一步证明了 ZIF-8 在 B-CNF 表面成功负载。

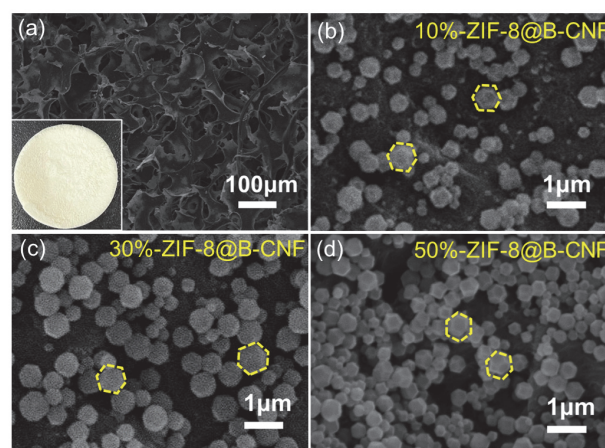


图3 (a) 30%-ZIF-8@B-CNF 宏观与微观图. (b~d) 10%-ZIF-8@B-CNF、30%-ZIF-8@B-CNF 和 50%-ZIF-8@B-CNF 的微观图

Figure 3 (a) The macroscopic and microscopic images of 30%-ZIF-8@B-CNF. (b~d) Microstructures of 10%-ZIF-8@B-CNF, 30%-ZIF-8@B-CNF and 50%-ZIF-8@B-CNF

2.2.3 分子结构分析

图 4(c)为 CNF、B-CNF、30%-ZIF-8@B-CNF 和 ZIF-8 的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)光谱图. 3401 cm^{-1} 和 2915 cm^{-1} 是纤维素分子的 O—H 和 C—H 的特征吸收峰^[34-35], 在加入 BTCA 之后上述吸收峰的信号明显减弱. 1733 cm^{-1} 是羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰, 在 B-CNF 和 30%-ZIF-8@B-CNF 中信号较强, 这是由于 BTCA 分子上的羧基和 CNF 上的羟基发生酯化反应生成酯键, 同时引入了少量的羧基基团(-COOH)造成的^[30], 这有助于增强复合材料的力学性能. 在 B-CNF 上原位合成 ZIF-8 之后, 在 757 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰, 这是由于 N—H 和咪唑环的伸缩振动, 是 ZIF-8 的典型吸收峰^[36]. 与 B-CNF 相比, 30%-ZIF-8@B-CNF 在 1733 cm^{-1} 处的羰基(C=O)振动强度有所下降, 这是因为在形成 ZIF-8 的过程中, CNF 上的 -COOH 与 Zn^{2+} 离子发生了相互作用. Zn^{2+} 与 -COOH 的结合有利于 ZIF-8 晶体的成核, 从而使得 ZIF-8 在 CNF 表面原位合成, 这种键连方式也增加了氢键的作用, 有助于增强气凝胶的力学性能。

2.2.4 Brunner-Emmet-Teller (BET) 分析

材料的比表面积是影响材料吸附能力的重要因素. CNF、B-CNF、ZIF-8 和 ZIF-8@B-CNF 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 4(d)所示. 从图中可以看出, ZIF-8 和 ZIF-8@B-CNF 的吸附-脱附等温线均表现为 I 型吸附-脱附等温线. 在低压力阶段, 随着相对压力的升高, 吸附量迅速升高, 随着到达中压力阶段, 吸附速度趋于平缓. 当相对压力小于 0.01 时, 吸附曲线迅速上升, 说明是在微孔中发生了吸附. 当相对压力为 0.4~1.0 时, 复合气凝胶曲线存在滞后环, 说明材料中介孔的存在, 且

滞后环为 H4 型, 这说明材料中有一些由层状结构产生的孔. 由图 4(d)可知, CNF 和 B-CNF 的比表面积分别为 $38.41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $107.74 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 均相对较小, 而在负载 ZIF-8 后, 复合气凝胶的比表面积明显变大, 且 ZIF-8 负载量对复合气凝胶的比表面积有严重影响. 当 ZIF-8 负载量分别为 10%、30% 和 50% 时, 复合气凝胶的比表面积分别达到了 $186.88 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $338.52 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $556.69 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 分别是 CNF 比表面积的 4.9 倍、8.8 倍和 14.5 倍. ZIF-8 是具有高孔隙率的 MOF 材料, ZIF-8 的负载不仅没有破坏复合气凝胶的形貌结构, 同时也提高了复合气凝胶的比表面积, 这有助于提升复合气凝胶的吸附性能.

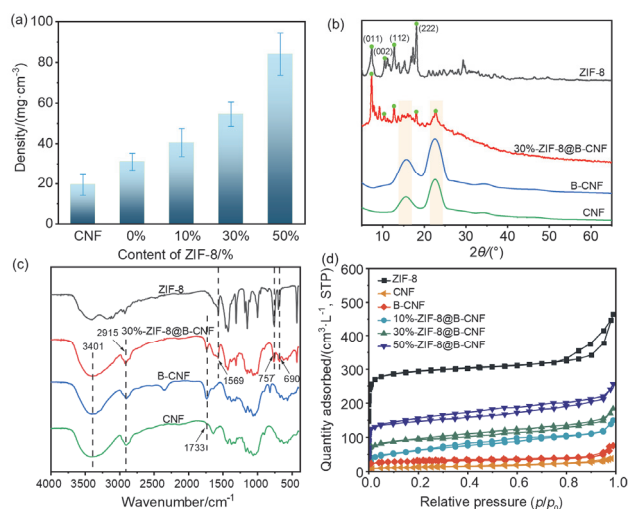


图 4 (a) ZIF-8 不同负载量的复合气凝胶的密度图. CNF、B-CNF、30%-ZIF-8@B-CNF 和 ZIF-8 的 XRD 光谱图(b)和 FT-IR 光谱图(c). (d) 不同材料的 N₂ 吸附-脱附等温线

Figure 4 (a) The density diagram of ZIF-8 composite aerogels with different loadings. The XRD spectra (b) and FT-IR spectra (c) of CNF, B-CNF, 30%-ZIF-8@B-CNF and ZIF-8. (d) The N₂ adsorption-desorption isotherms of different materials

2.2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

用 XPS 扫描了 CNF、B-CNF、30%-ZIF-8@B-CNF 和 ZIF-8, 对其化学组成与结合机制做进一步分析, 结果如图 5(a)所示. XPS 谱图表明在 30%-ZIF-8@B-CNF 中有 C、O、N 和 Zn 元素的存在, 在 281.9 eV 和 529.4 eV 处显示出两个明显的主峰, 分别对应 C 1s 和 O 1s. 与 CNF 和 B-CNF 对比, ZIF-8 和 30%-ZIF-8@B-CNF 中在 396.3 和 1019.6 eV 出现了两个新的明显的主峰, 分别对应 N 1s 和 Zn 2p. 图 5(b~d)为 O 1s、Zn 2p 和 O 1s 的精细谱图. 在图 5b 中, B-CNF 的 O 1s 精细谱图在 531.7 eV、532.5 eV 和 533.3 eV 处有三个峰, 分别对应于 O—H、C—O 和 O=C—O. 在 30%-ZIF-8@B-CNF 的 O 1s 精细谱图中存在以上三个相同的峰, 但在 531.4 eV 处出现了新的峰, 为 Zn—O. 这是由于 ZIF-8 中的 Zn²⁺与纳米纤维素分子中的氧原子之间的相互作用. 在图 5(c)中, ZIF-8 的 Zn 2p 精细谱图中的 1021.2 eV 和 1044.2 eV 的

特征峰分别为 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}, 这些结果与已有文献结果吻合较好^[37]. ZIF-8 与 B-CNF 复合之后, 在 1021.5 eV 和 1044.5 eV 出现了两个峰, 均与 Zn—O 相关, 这进一步说明了 ZIF-8 中的 Zn²⁺与纳米纤维素分子中的氧原子之间的相互作用. 此外, 在 30%-ZIF-8@B-CNF 中, Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的位置向低结合能发生了偏移, 这也归因于 Zn²⁺与纳米纤维素分子之间的相互作用. 在 ZIF-8 的 N 1s 精细谱图中, 398.1 eV、398.9 eV 和 399.9 eV 分别对应于 Zn—N 与咪唑环上的 C—N 和 C=N. 在 30%-ZIF-8@B-CNF 的 N 1s 精细谱图中, 仍能看到以上三个峰. 以上结果进一步表明, 通过 ZIF-8 中的 Zn²⁺与 B-CNF 中的氧原子的相互作用, ZIF-8 成功地与 B-CNF 结合.

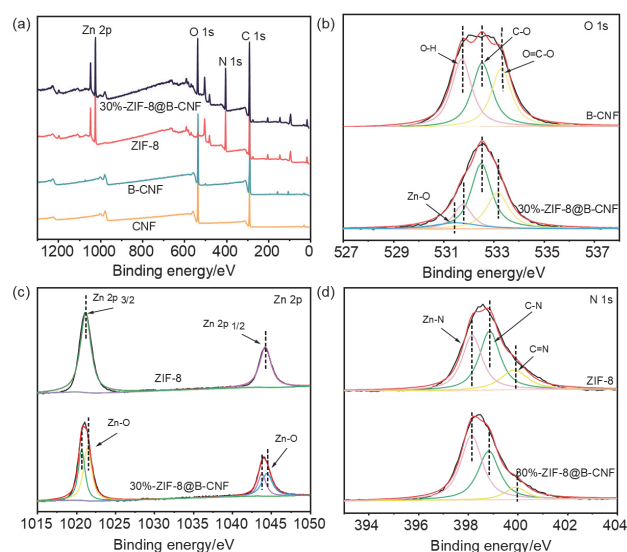


图 5 (a) CNF、B-CNF、30%-ZIF-8@B-CNF 和 ZIF-8 的 XPS 谱图. (b~d) O、Zn、N 元素的精细谱图

Figure 5 (a) XPS spectra of CNF, B-CNF, 30%-ZIF-8@B-CNF and ZIF-8 samples. (b~d) Fine spectra of O, Zn, N elements

2.3 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附性能研究

2.3.1 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在不同 pH 水环境中的稳定性测试

图 6 为对 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在不同 pH 水环境中浸泡 24 h 的稳定性测试. 首先, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行调节, 配置 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11 的水溶液, 并将其分别放置于 5 个相同的塑料盒中, 将制备得到的 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶放置于上述 5 个塑料盒中完全浸泡, 静置 24 h, 后观察其变化. 从图 6 中可以看出, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在不同 pH 值的水环境下长时间浸泡后, 气凝胶未出现变形、塌陷等问题, 且塑料盒中水溶液仍保持澄清, 未出现浑浊现象, 说明复合气凝胶表现出了良好的稳定性. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶在不同 pH 水环境中良好的稳定性, 保证了在后续进行吸附实验过程中,

不会发生因复合气凝胶的变化而带来的降低气凝胶吸附能力的问题。

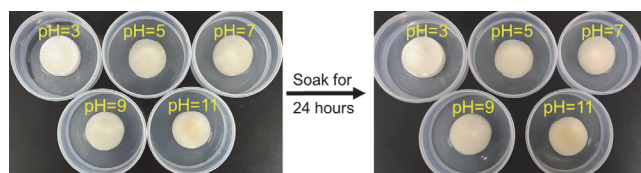


图6 ZIF-8@B-CNF复合气凝胶在不同pH水环境中浸泡24 h的稳定性测试

Figure 6 The stability of ZIF-8@B-CNF composite aerogels immersed in different pH water environments for 24 h

2.3.2 吸附时间对吸附性能的影响

分别称取 20 mg 不同吸附剂置于 100 mL 的 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡吸附, 每隔一段时间取 6 mL 吸附后的溶液在 10000 r/min 下离心 10 min, 取上清液测定其吸光度, 实验结果如图 7(a)所示。

从图 7(a)可以看出, 随着吸附时间的延长, 吸附剂对 MB 的吸附量迅速增加后趋于平缓, 后达到稳定, 这是因为在初始吸附阶段, 大量的活性位点位于气凝胶吸附剂表面, 与 MB 溶液接触之后迅速被占据, 使得吸附量在最初阶段快速增加^[38]。随着吸附过程的进行, 表面的活性位点逐渐减少, 吸附量增加变慢, 最终吸附过程和脱附过程趋于平衡^[39]。图中可以发现, CNF 和 ZIF-8 对 MB 均有一定的吸附能力, 其 Q_e 分别为 $28.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $42.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。CNF 气凝胶在水中其网络结构遭到破坏, 导致其对 MB 的吸附能力较差。ZIF-8 的孔径很小, MB 很难进入 ZIF-8 孔道中, 这导致 ZIF-8 自身对 MB 吸附量也较小。B-CNF 对 MB 具有较优异的吸附能力, 其 Q_e 为 $87.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于 CNF 和 ZIF-8 对 MB 的吸附能力, 这说明加入交联剂 BTCA 后 CNF 的吸附能力有了明显的改善。而 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的 Q_e 则高达 $125.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于 CNF 和 ZIF-8 的 Q_e 之和, 且高于 B-CNF 的 Q_e , 这说明复合气凝胶中 ZIF-8 和 B-CNF 产生了协同效应。B-CNF 具有稳定的网络结构, 对阳离子染料 MB 具有较强的吸附能力。ZIF-8 为十二面体菱形, ZIF-8 在 B-CNF 上的负载使复合材料比表面积增加, 利于改善吸附性能。因此, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附体现了复合协同效应。此外, 当 ZIF-8 负载量为 30% 时, ZIF-8@B-CNF 的吸附能力较好, 而负载量为 50%, ZIF-8@B-CNF 的吸附能力变弱, 这可能与 ZIF-8 负载量较高占据了复合材料较多的活性位点有关^[19]。

2.3.3 MB 初始浓度对吸附性能的影响

称取 20 mg 的 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶置于 100 mL 的不同浓度的 MB 溶液中, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡吸附, 每隔一段时间取 6 mL 吸附后的溶液在 10000 r/min 下离心 10 min, 取上清液测定其吸光度, 实验结果如图 7(b)所示。

从图 7(b)可以看出, MB 在复合气凝胶上的吸附量随 MB 的初始浓度的增加而增加。这一现象的原因主要

是因为随着染料初始浓度的增加, 吸附剂表面与溶液之间的质量浓度差增大, 浓度梯度的驱动力增大, 使得染料与更多吸附剂表面的吸附位点结合, 从而导致吸附量增加^[40]。当 MB 初始质量浓度达到约 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶上的吸附位点逐渐饱和, 吸附量缓慢增加, 逐渐趋于平衡。

2.3.4 溶液 pH 对吸附性能的影响

称取 20 mg 的 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶置于 100 mL 不同 pH 的 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡吸附, 每隔一段时间取 6 mL 吸附后的溶液在 10000 r/min 下离心 10 min, 取上清液测定其吸光度, 实验结果如图 7(c)所示。

pH 值是评价吸附实验效果的重要因素, pH 会影响吸附剂的表面电荷, 进而影响吸附过程。从图 7(c)可以看出, 其吸附变化趋势为先上升后下降, 并且在 $\text{pH}=7$ 时吸附剂吸附效果最好。 $\text{pH}<7$ 时, 吸附剂对 MB 的吸附量随着 pH 值的增加而增加, 这是主要和 MB 为阳离子型染料有关, 酸性条件下溶液中的 H^+ 与 MB 上的离子基团竞争吸附活性位点, 产生静电斥力, 导致吸附量较小^[41]。而随着 pH 的升高, 吸附剂表面负电位变大, 使得吸附剂对 MB 的静电引力增大, 吸附量也变大。而在 $\text{pH}>7$ 时, 吸附剂对 MB 的吸附量随着 pH 的增大而减小, 这是因为 ZIF-8 上暴露出来的 Zn^{2+} , 使得吸附剂与染料之间的静电引力减小, 吸附量变小^[42]。在碱性条件下气凝胶吸附量较小, 这可能是在较高 pH 条件下 MB 中含有的氯离子与 NaOH 交换发生置换反应, 生成 NaCl, 而生成的 NaCl 会降低 MB 在复合气凝胶上的吸附^[43]。此

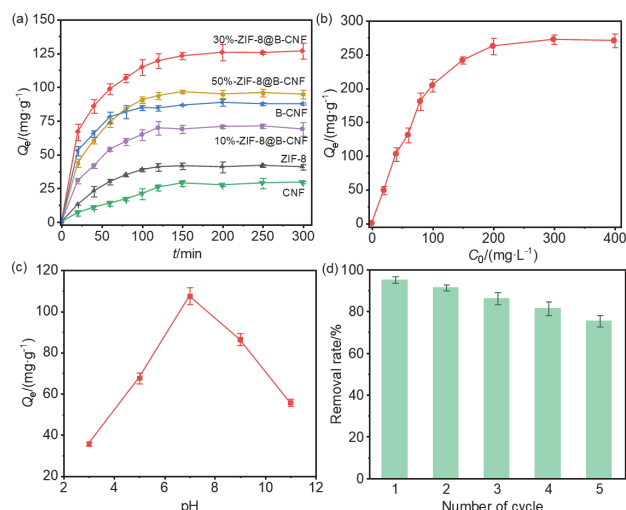


图7 吸附时间(a)、染料初始浓度(b)以及溶液 pH (c)对 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附性能的影响。(d) ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 吸附的重复利用性能

Figure 7 Effects of adsorption time (a), initial dye concentration (b) and solution pH (c) on the adsorption properties of ZIF-8@B-CNF composite aerogel. (d) The reusability of ZIF-8@B-CNF composite aerogel for MB adsorption

外, 碱性溶液中的 OH^- 与 MB 上的阳离子产生相互作用, 使得可以被吸附的 MB 分子减少.

2.3.5 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的重复使用性能

以乙醇为洗脱剂, 采用简单的洗涤工艺, 重复 5 次吸附-解吸循环实验, 考察了 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的重复使用性能. 如图 7(d) 所示, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的去除率随着循环次数的增加而降低, 在经过 5 次吸附-解吸循环实验后, 其对 MB 的去除率保持在 75% 以上, 说明 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶具有良好的重复使用性能.

2.3.6 吸附等温线模型

图 8(a) 和表 1 为吸附剂吸附 MB 的两种吸附等温线模型及其相关参数. 可以发现, Langmuir 方程的相关系数 ($R^2=0.9784$) 高于 Freundlich 方程的相关系数 ($R^2=0.9183$), 表明对 MB 的吸附过程符合 Langmuir 吸附模

型. 因此, 该吸附行为属于单分子层吸附. 基于 Langmuir 等温吸附模型, 该吸附剂对 MB 的理论最大吸附容量估计为 $352.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 并且为了更好地评估 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的吸附性能, 将 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的最大吸附量与其他相关吸附材料进行比较. 结果如表 2 所示, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶具有较高的吸附容量.

2.3.7 吸附动力学模型

图 8(b, c) 是吸附剂吸附 MB 的准一级和准二级动力学模型. 由图中和表 3 可以得出, 准二级动力学模型的相关系数 ($R^2=0.9956$) 高于准一级动力学模型的相关系数 ($R^2=0.8468$), 且拟合得到的平衡吸附量与实验测得的平衡吸附量差异更小. 由此可得, 准二级动力学更适合用于解释该吸附剂的吸附过程与机制, 说明该吸附剂的吸附行为主要是受化学吸附的影响.

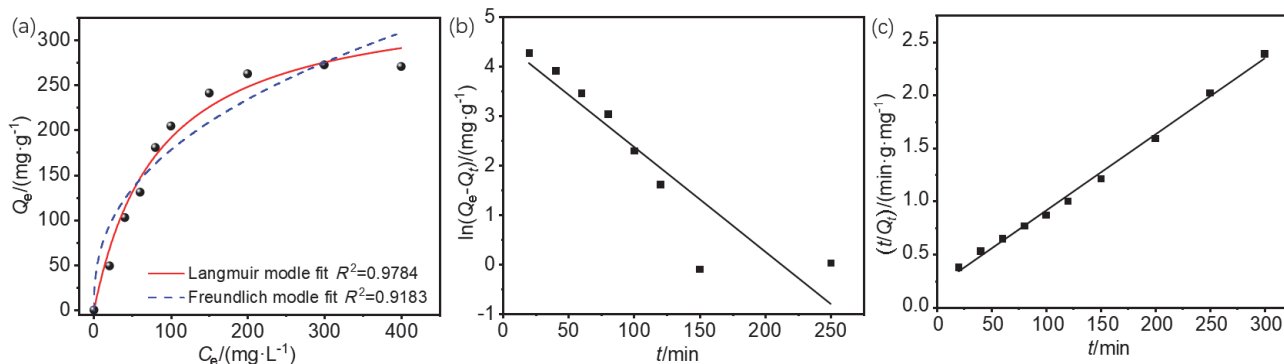


图 8 (a) ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 的准一级动力学拟合曲线(b)和准二级动力学拟合曲线(c)

Figure 8 (a) Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for MB adsorption by ZIF-8@B-CNF composite aerogel. Quasi-first-order kinetic fitting curve (b) and quasi-second-order kinetic fitting curve (c) for ZIF-8@B-CNF composite aerogel adsorption of MB

表 1 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 的吸附模型参数

Table 1 Parameters of adsorption model for ZIF-8@B-CNF composite aerogel adsorption of MB

Langmuir model			Freundlich model		
$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
352.59	0.0118	0.9784	0.3976	28.4781	0.9183

表 2 不同材料对 MB 的最大吸附量比较

Table 2 Comparison of the maximum adsorption capacity of different materials for the MB

Adsorption material	$T/^\circ\text{C}$	pH	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Reference
Magnetic activated carbon	25	10	50	169.49	[44]
Graphene oxide-chitosan composite aerogel	25	11	50	110.90	[45]
Ni-MOFs@GO composites	25	—	25	235.37	[46]
TiO ₂ -MIL-101 nano-composite	30	—	20	20.70	[47]
MIL-53(Fe)@montmorillonite	—	—	200	313.70	[48]
Waste cellulose/ZIF-8 aerogel	25	—	50	10.31	[49]
ZIF-8@B-CNF composite aerogel	25	—	60	352.59	This study

表 3 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of MB adsorption on ZIF-8@B-CNF composite aerogels

$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Quasi-first-order kinetic			Quasi-second-order kinetic		
	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
124.59	89.12	-0.0211	0.8468	139.86	0.0185	0.9956

2.4 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附机理

为了探究 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附机理, 采用 FT-IR 对 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 前后的分子结构信息进行了分析表征. 从图 9 中可以看出, ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 之后, 其 FT-IR 光谱图形状基本保持不变, 但其光谱图中峰的强度都有所下降, 特别是 422、690 和 757 cm^{-1} 处的吸收峰下降明显, 它们分别归因于 Zn—N、N—H 和咪唑环的伸缩振动, 均为 ZIF-8 的典型吸收峰^[50]. 1733 cm^{-1} 处的吸收峰归因于羰基(C=O)的伸缩振动, 也有明显下降. 这表明了 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶表面被 MB 覆盖^[51].

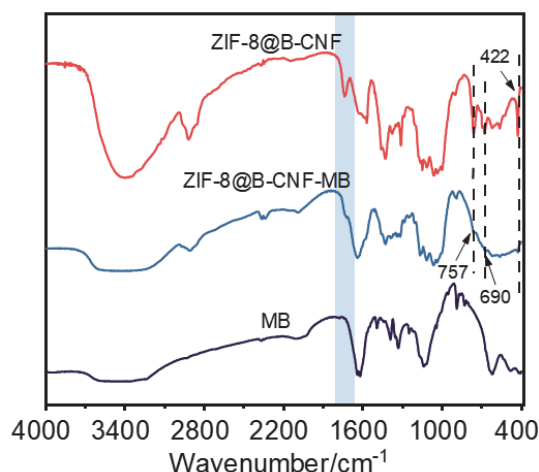


图 9 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶吸附 MB 前后的 FT-IR 光谱图
Figure 9 FT-IR spectra of ZIF-8@B-CNF composite aerogel before and after adsorption of MB

ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附机理如图 10 所示. 一个 BTCA 分子中含有四个 -COOH 基团, 每个 BTCA 分子的加入伴随着两个 -COOH 的引入^[39]. 羧基基团的引入一方面为 Zn^{2+} 提供丰富的螯合位点, 有利于 ZIF-8 晶体的成核, 另一方面, 多余的 -COOH 使气凝胶具有更多的负电荷, 而 MB 是一种阳离子染料, 使得气凝胶与 MB 分子之间存在强烈的静电相互作用, 有利于气凝胶吸附 MB 分子^[52]. 此外, ZIF-8@B-CNF 上负载的 ZIF-8 晶体分子中含有咪唑环, 其与 MB 分子中的苯环存在 π - π 堆积作用, 这也增强了 ZIF-8@B-CNF 与 MB 分子之间的结合^[53]. 气凝胶与 MB 分子中的各原子之间也存在着强烈的氢键作用^[52].

3 结论

本工作以高分散性 CNF 为原料, 经冷冻干燥和原位生长成功制备出 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶, 研究了其对 MB 的吸附特性. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶具有三维不规则多孔网络结构, 具有超超低密度、高比表面积的优点. 在 ZIF-8@B-CNF 吸附 MB 的实验中, 吸附时间、MB 的初始浓度以及 pH 均对复合气凝胶的吸附性能有一定影响. 室温条件下, 复合气凝胶的吸附等温线模型更符合 Langmuir 模型, 且由该模型计算得到其理论的最大吸附容量可达 352.59 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 该复合气凝胶的吸附行为更符合准二级动力学模型, 属于化学吸附. 复合气凝胶对 MB 的吸附行为主要依靠静电相互作用、 π - π 堆积以及氢键作用.

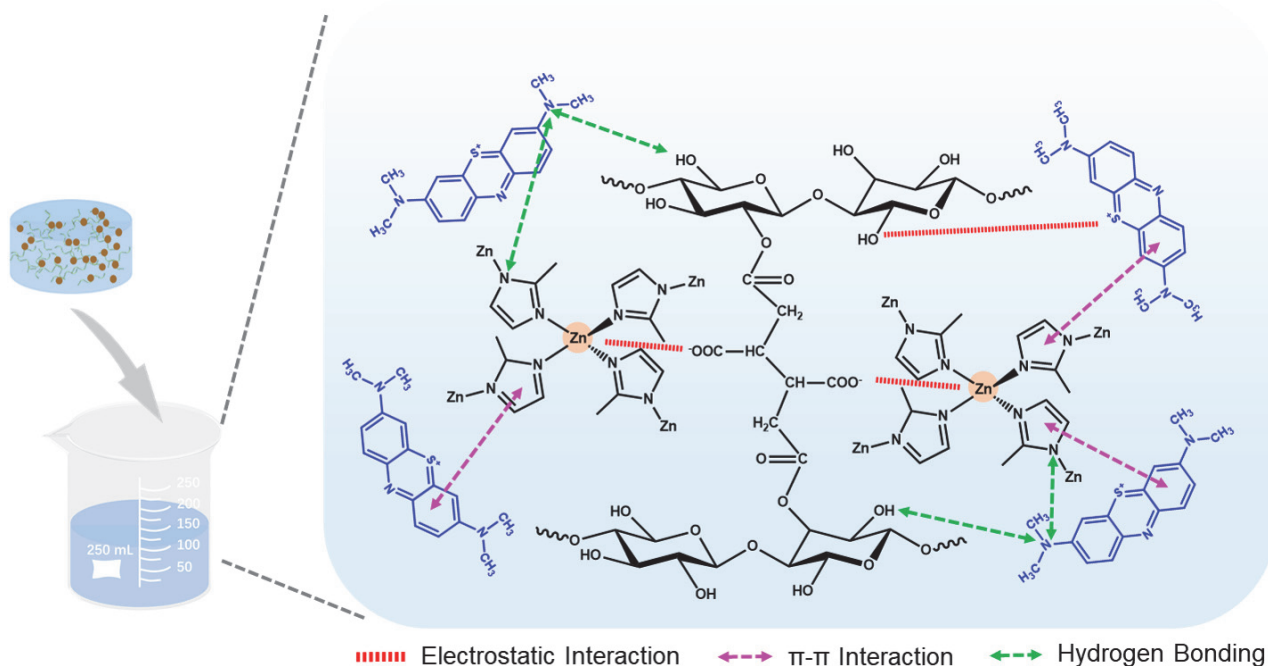


图 10 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶对 MB 的吸附机理
Figure 10 Adsorption mechanism of ZIF-8@B-CNF composite aerogel for the MB

4 实验部分

4.1 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备

4.1.1 高分散性 CNF 的制备

称取 10 g(绝干质量, o.d.)溶解浆置于反应釜中, 进行水解处理, 水解条件如下: 固液比(溶解浆的质量(g)与水的体积(mL)之比)1/15, 丁二酸 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MgCl_2 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 水解温度 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 30 min , 反应釜转速 $150 \text{ r}/\text{min}$. 反应结束后对釜内混合物抽滤, 固体部分用 500 mL 去离子水充分洗涤, 重复洗涤操作 2 次, 得到水解浆. 称取 8 g 水解浆(o.d.)置于聚乙烯袋中进行氧化处理, 氧化条件如下: 浆浓 $10\%(m_{\text{水解浆(o.d.)}}/m_{\text{去离子水}}=10\%)$, NaClO_2 10% (质量浓度, 基于水解浆), 温度 $85 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 2 h , 期间每隔 20 min 揉搓一次. 反应结束后, 进行抽滤和洗涤操作(步骤同上), 得到氧化浆. 将 5 g 的氧化浆(o.d.)用去离子水稀释至 3% 浓度($m_{\text{氧化浆(o.d.)}}/m_{\text{去离子水}}=3\%$), 充分搅拌后, 采用高压均质机在 80000 kPa 下均质 15 次, 得到 CNF.

4.1.2 B-CNF 的制备

取 40 g CNF, 按 $m(\text{CNF}):m(\text{BTCA}):m(\text{SHP})=10:2:2$ 的比例加入交联剂 BTCA 和催化剂次磷酸钠(SHP), 在 $1000 \text{ r}/\text{min}$ 下搅拌 $4\sim 8 \text{ h}$, 超声分散 10 min , 之后室温静置除去气泡后装于模具中, 在 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻 4 h , 然后冷冻干燥 48 h , 得到气凝胶. 最后将气凝胶在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 $2\sim 3 \text{ min}$, 使 CNF 与 BTCA 充分酯化, 得到气凝胶 B-CNF.

4.1.3 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备

将 B-CNF 浸泡在浓度为 $0.05\sim 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2 溶液中 12 h , 后对其进行冷冻干燥处理, 得到 $\text{Zn}^{2+}@\text{CNF}$ 气凝胶. 将上述气凝胶放入 40 mL 浓度为 $0.2\sim 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-甲基咪唑水溶液中浸泡 12 h , 后用去离子水冲洗至中性, 经冷冻干燥后最终得到 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶.

采用加权法计算了 ZIF-8 在 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶上的质量分数, 根据以下公式计算 ZIF-8 在复合气凝胶上的负载量:

$$\eta = \frac{m - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 ZIF-8 在 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶上的质量分数, %; m 为 ZIF-8@B-CNF 气凝胶的质量, mg ; m_0 为 B-CNF 气凝胶的质量, mg . ZIF-8 不同负载量的复合气凝胶记为 $\eta\text{-ZIF-8@B-CNF}$.

4.2 表征与测试

4.2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用 SEM 观察样品的表面微观形貌. 用镊子取少量样品粘贴在导电胶上, 采用离子喷涂机真空喷金, 最后用扫描电子显微镜二次电子成像模式观察样品的表

面形貌. 测试条件为: 加速电压 15 kV , 扫描电压 8 kV , 电流 9 mA .

4.2.2 XRD 分析

采用 XRD 表征分析样品的结晶结构. 测试条件为: Cu-K α 辐射, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速度 $0.2 (^\circ)\cdot\text{s}^{-1}$, 采样宽度 0.02° , 扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$.

4.2.3 FT-IR 分析

采用 FT-IR 表征分析样品的分子结构. 将样品和 KBr(质量比 1:100)混合并研磨均匀, 在压片机上压片后进行测试, 扫描波长范围 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.4 XPS 分析

采用 XPS 对样品表面元素组成、含量及键合状态进行分析. 单色化 Al-K α 射线(1350.08 eV)作为光源. 空压力始终保持在 $8\times 10^{-10} \text{ Pa}$ 左右.

4.2.5 BET 分析

采用比表面积及孔径分析仪测定样品的比表面积. 称取足够质量的样品, 其预处理脱气温度为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$, 脱气时间为 3 h , 根据得到的 N_2 吸附-脱附曲线, 利用 BET 方法计算比表面积.

4.3 MB 吸附实验

称取一定质量的 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶置于 100 mL 一定浓度和 pH(采用预先配置的 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节)的 MB 溶液中, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡吸附一定时间, 取 6 mL 吸附后的溶液在 $10000 \text{ r}/\text{min}$ 下离心 10 min , 后采用紫外分光光度计测定上清液吸光度. 根据以下公式计算 MB 的吸附量:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, Q_e 为气凝胶对 MB 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为 MB 的初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为 MB 吸附后的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为 MB 溶液的体积, L ; m 为 ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的质量, g .

4.4 吸附行为的研究

4.4.1 吸附等温线

吸附等温线表示一定温度条件下吸附剂与吸附质之间的关系, 常用的两种吸附模型为 Langmuir 模型^[54]和 Freundlich 模型^[55], 其公式分别如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{\log C_e}{n} \quad (4)$$

式中, C_e 为 MB 吸附平衡后的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为吸附能力常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; n 为与吸附强度有关的参数.

4.4.2 吸附动力学

吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附吸附质速率快慢, 通过动力学模型对数据进行拟合, 从而探讨吸附机理. 采用准一级动力学^[56]和准二级动力学^[57]模型对实验数据进行拟合分析, 公式分别如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 为气凝胶在 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

References

- [1] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [2] Zhu, H.; Yang, X.; Cranston, E. D.; Zhu, S. P. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7652.
- [3] Lu, L. X.; Zhao, L. Y.; Wei, Y. R.; Wang, H. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, *79*, 869.)
- [4] Feng, Y.; Li, Y.; Xu, M. Y.; Liu, S. C.; Yao, J. F. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 109608.
- [5] Ahsan, M. A.; Jabbari, V.; El-Gendy, A. A.; Curry, M. L.; Noveron, J. C. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *497*, 143608.
- [6] Zeng, J. Y.; Wang, X. S.; Zhang, X. Z.; Zhuo, R. X. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1156 (in Chinese). (曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, 化学学报, **2019**, *77*, 1156.)
- [7] Li, J. L.; Yuan, S.; Qin, J. S.; Pang, J. D.; Zhang, P.; Zhang, Y. M.; Huang, Y. Y.; Drake, H. F.; Liu, W. S. R.; Zhou, H. C. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9405.
- [8] Cheng, P.; Wang, C. H.; Kaneti, Y. V.; Eguchi, M.; Lin, J. J.; Yamauchi, Y.; Na, J. *Langmuir* **2020**, *36*, 4231.
- [9] Zhang, Z. H.; Zhang, J. L.; Liu, J. M.; Xiong, Z. H.; Chen, X. *Water, Air, Soil Pollut.* **2016**, *227*, 471.
- [10] Li, Y. F.; Yan, X. L.; Hu, X. Y.; Feng, R.; Zhou, M.; Han, D. Z. *J. Porous Mater.* **2020**, *27*, 1109.
- [11] Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2008**, *453*, 207.
- [12] Niu, B.; Zhai, Z. Y.; Hao, X. K.; Ren, T. L.; Li, C. J. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 946 (in Chinese). (牛犇, 翟振宇, 郝肖柯, 任婷莉, 李从举, 化学学报, **2022**, *80*, 946.)
- [13] Abdollahi, B.; Najafidoust, A.; Asl, E. A.; Sillanpaa, M. *Arabian J. Chem.* **2021**, *14*, 103444.
- [14] Isogai, A. *J. Wood Sci.* **2013**, *59*, 449.
- [15] Du, H. S.; Liu, C.; Zhang, M. M.; Kong, Q. S.; Li, B.; Xian, M. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 448 (in Chinese). (杜海顺, 刘超, 张苗苗, 孔庆山, 李滨, 咸漠, 化学进展, **2018**, *30*, 448.)
- [16] Mondal, S. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *163*, 301.
- [17] Mo, L. T.; Pang, H. W.; Tan, Y.; Zhang, S. F.; Li, J. Z. *Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, 122157.
- [18] Dhali, K.; Ghasemlou, M.; Daver, F.; Cass, P.; Adhikari, B. *Sci. Total Environ.* **2021**, *775*, 145871.
- [19] Zhu, L. T.; Zong, L.; Wu, X. C.; Li, M. J.; Wang, H. S.; You, J.; Li, C. X. *ACS Nano* **2018**, *12*, 4462.
- [20] Abdelhamid, H. N.; Mathew, A. P. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131733.
- [21] Moghaddam, S. S.; Moghaddam, M. R. A.; Arami, M. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 651.
- [22] Sachdeva, S.; Kumar, A. *J. Membr. Sci.* **2009**, *329*, 2.
- [23] El-Desoky, H. S.; Ghoneim, M. M.; El-Sheikh, R.; Zidan, N. M. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 858.
- [24] Li, Z. J.; Zhang, X. W.; Lin, J.; Han, S.; Lei, L. C. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4440.
- [25] Song, Y. R.; Wang, K. S.; An, G. Y.; Zhao, F. J.; Men, B.; Du, Z. X.; Wang, D. S. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1592 (in Chinese). (宋亚瑞, 王凯升, 安广宇, 赵法军, 门彬, 杜昭令, 王东升, 化学学报, **2022**, *80*, 1592.)
- [26] Feng, A. H.; Yu, Y.; Yu, Y.; Song, L. X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 757 (in Chinese). (冯爱虎, 于洋, 于云, 宋力昕, 化学学报, **2018**, *76*, 757.)
- [27] Peer, F. E.; Bahramifar, N.; Younesi, H. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, *87*, 225.
- [28] Wang, S. S.; Zhang, L.; Long, C.; Li, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *428*, 185.
- [29] Lu, Y.; Liu, C. Z.; Mei, C. T.; Sun, J. S.; Lee, J.; Wu, Q. L.; Hubbe, M. A.; Li, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *461*, 214496.
- [30] Sauperl O.; Stana-kleinschek, K.; Ribitsch, V. *Text. Res. J.* **2009**, *79*, 780.
- [31] Ma, X. F.; Liu, C. Z.; Anderson, D. P.; Chang, P. R. *Chemosphere* **2016**, *165*, 399.
- [32] Liu, Y. P.; Hu, H. *Fibers Polym.* **2008**, *9*, 735.
- [33] He, M.; Yao, J. F.; Liu, Q.; Wang, K.; Chen, F. Y.; Wang, H. T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *184*, 55.
- [34] Maiti, S.; Jayaramudu, J.; Das, K.; Reddy, S. M.; Sadiku, R.; Ray, S. S.; Liu, D. G. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *98*, 562.
- [35] Xu, S.; Huo, D.; Wang, K. Q.; Yang, Q. L.; Hou, Q. X.; Zhang, F. S. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *266*, 118118.
- [36] Meng, W. Y.; Wang, S. J.; Lv, H. F.; Wang, Z. X.; Han, X. W.; Zhou, Z. J.; Pu, J. W. *Bioresources* **2022**, *17*, 2615.
- [37] Zhang, S. H.; Liu, Y.; Li, D.; Wang, Q.; Ran, F. *Applied Surface Science* **2020**, *505*, 144533.
- [38] Ahmad, R.; Ansari, K. *Process Biochem.* **2021**, *108*, 90.
- [39] Do, N. H. N.; Truong, B. Y.; Nguyen, P. T. X.; Le, K. A.; Duong, H. M.; Le, P. K. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *283*, 120200.
- [40] El Haouti, R.; Ouachtak, H.; El Guerdaoui, A.; Amedlous, A.; Amaterz, E.; Haounati, R.; Addi, A. A.; Akbal, F.; El Alem, N.; Taha, M. L. *J. Mol. Liq.* **2019**, *290*, 111139.
- [41] Chen, W. J.; Ma, H. Z.; Ma, H. Z. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *158*, 1342.
- [42] Zhang, Q. L.; Cheng, Y. L.; Fang, C. Q.; Shi, J. Y.; Chen, J.; Han, H. Z. *J. Solid State Chem.* **2021**, *302*, 122361.
- [43] Chen, W. J.; Ma, H. Z.; Xing, B. S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *158*, 1342.
- [44] Abuzerr, S.; Darwish, M.; Mahvi, A. H. *Water Sci. Technol.* **2018**, *2*, 534.
- [45] Shi, Y. W.; Song, G. B.; Li, A. Q.; Wang, J.; Wang, H. A.; Sun, Y.; Ding, G. H. *Colloids Surf., A* **2022**, *641*, 128595.
- [46] Zhang, A. J.; Shan, F. J.; Ji, X. Y.; Chen, Y. Q.; Zhao, Y.; Yv, J. *New Chem. Mater.* **2023**, *51*, 233 (in Chinese). (张爱佳, 单凤君, 纪馨越, 陈玥琪, 赵宇, 喻靓, 化工新型材料, **2023**, *51*, 233.)
- [47] Chang, N.; Zhang, H.; Shi, M. S.; Li, J.; Yin, C. J.; Wang, H. T.; Wang, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *266*, 47.
- [48] Dai, F. L.; Guo, J. H.; He, Y. F.; Song, P. F.; Wang, R. M. *Clay Minerals* **2021**, *56*, 99.
- [49] Zhang, Q. L.; Cheng, Y. L.; Fang, C. Q.; Shi, J. Y.; Chen, J.; Han, H. Z. *J. Solid State Chem.* **2021**, *299*, 122190.
- [50] Zhang, H.; Zhao, M.; Yang, Y.; Lin, Y. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *288*, 109568.
- [51] Liang, Y. X.; Li, H. B.; Li, X. T.; Zhang, Q. Y.; Fei, J. Y.; Li, S. M.; Chen, S. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2022**, *113450*.
- [52] Karami, A.; Shomal, R.; Sabouni, R.; Al-Sayah, M. H.; Aidan, A. *Energ.* **2022**, *15*, 4642.
- [53] Nazir, M. A.; Najam, T.; Zarin, K.; Shahzad, K.; Javed, M. S.; Jamshaid, M.; Bashir, M. A.; Shah, S. A.; Rehman, A. U. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2021**, *3*, 1931855.
- [54] Foo, K. Y.; Hameed, B. H. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2.
- [55] Iftikhar, S.; Ramasamy, D. L.; Srivastava, V.; Asif, M. B.; Sillanpaa, M. *Chemosphere* **2018**, *204*, 413.
- [56] Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616.
- [57] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B. C.; Zhang, Q. J.; Zhang, W. M.; Zhang, Q. X. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* **2009**, *10*, 716.

(Cheng, B.)