

以 ZIF-8 为模板的 Cu-Zn@C 制备与吸附性能

朱玉琦¹, 陈凯伟¹, 张佳莉¹, 陈九玉², 杨毅¹

(1. 南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 为了提高材料对水体中放射性碘离子的吸附性能,以双金属 Cu-Zn ZIFs 为前驱体,煅烧制备金属铜掺杂多孔碳 (Cu-Zn@C) 复合材料,利用 SEM、XRD 等方法对材料进行表征。结果表明:Cu 的引入不会破坏 ZIF-8 的结构,经高温碳化后,材料的形貌无明显变化;Cu 的引入有利于提高多孔碳材料对碘离子的吸附性能;酸性条件有利于 Cu-Zn@C 对碘离子的吸附,在 pH=3 时,吸附容量达到 230 mg/g;在大量干扰离子存在时 Cu-Zn@C 仍能对碘离子具有较高的吸附容量。

关键词: 类沸石咪唑骨架;多孔碳;碘离子;吸附

中图分类号:TB333

文献标志码:A

Preparation and adsorption properties of Cu-Zn@C with ZIF-8 template

ZHU Yuqi¹, CHEN Kaiwei¹, ZHANG Jiali¹, CHEN Jiuyu², YANG Yi¹

(1. School of Environment and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to improve the adsorption performance of the materials on radioactive iodide ions in water, metal-copper doped porous carbon (Cu-Zn@C) composites were prepared by calcination using bimetallic Cu-Zn ZIFs as precursors, and characterized by SEM and XRD methods. The results show that the introduction of Cu does not damage the structure of ZIF-8 and the morphology of the material does not change significantly after high temperature carbonization. The introduction of Cu is beneficial to improve the adsorption performance of the porous carbon material for iodine ions. Acidic conditions are favorable to the adsorption of iodine ions by Cu-Zn@C, with an adsorption capacity of 230 mg/g at pH=3. In addition, the adsorption capacity of iodine ions is still high in the presence of a large number of interfering ions.

Keywords: zeolite imidazole skeleton; porous carbon; iodide anion; adsorption

随着人类活动的扩大和核工业的蓬勃发展,核污染问题受到广泛的持续关注。其中放射性碘作为我国核工业早期对环境造成污染的一个关键原因和核素,对人类的身体健康有较大的威胁,所以受到学者的较多关注。同时放射性碘在生物实验、疾病治疗,特别是甲状腺癌的治疗中也会产生大量放射性碘污染废物,在某种程度上加剧了放射性碘对地球环境的污染程度,因此有效处置和储放射碘对公共安全至关重要^[1]。

一般来说,碘主要存在于放射性废水中,如碘离子。目前,能够用于碘离子去除的方法主要有共沉淀法、吸附法、催化氧化法和离子交换法等。相比较而言,吸附法由于具有工艺简单、能耗低、清洁等优点,因此被认为是处理水体中放射性碘离子强有力的方法。目前各种吸附材料已经广泛用于碘离子的去除,比如碳基材料、双层氢氧化物、离子交换树脂等。由于这些材料缺少碘离子的结合位点,因此使得碘离子不能被高效且有选择性地去除。

收稿日期:2021-11-17,修回日期:2021-12-15。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:11805101、51908240;江苏省自然科学基金项目,编号:BK20181064;中央高校基本科研业务费专项资金项目,编号:30921013110;江苏省凹土重点实验室开放课题项目,编号:HPK202001;江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室开放课题项目,编号:KHK2004。

第一作者简介:朱玉琦(2001—),男,研究方向为环境功能材料。E-mail:1023185283@qq.com。

通信作者简介:杨毅(1973—),男,研究员,博士,博士生导师,研究方向为环境功能材料。E-mail:yangyi@njut.edu.cn。

铜基功能材料具有价格低、毒性小等特点,有望成为未来大规模应用的候选材料。此外 Cu^+ 与 I^- 可以形成热力学稳定的 CuI ,使得铜对碘离子的吸附具有一定的优势,然而 Cu_2O 单独存在时,容易被氧化成 CuO ,从而减弱了对 I^- 的强化学吸引力。单质铜是可以产生活性自由基的金属,在酸性条件下会生成 Cu^+ ,理论上对 I^- 有较强的吸附能力^[2]。

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs),具有超大的比表面积、较高且可调的孔隙率、普通化学方法可修饰等突出优点^[3-4],其结构模式有特殊的孔道结构特征,超越了传统多孔材料组成的孔隙,在众多领域有很广阔的应用前景^[5]。金属-有机骨架材料可以应用于放射性核素的吸附,具体的性能可以根据今后具体需要来研究^[6],并且在氮气气氛下,通过高温碳化会使多孔碳材料在金属原位点直接负载上单质金属。合成方法简单,孔隙均匀分布,金属负载率较传统方法高。

鉴于此,本文中通过高温碳化 Cu-Zn ZIFs(类沸石咪唑骨架材料)得到 Cu-Zn@C 复合材料,利用 SEM、XRD 等测试手段对合成的材料进行了表征,研究 Cu-Zn@C 复合材料对碘离子的去除性能。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器设备

试剂材料:硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)(均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,南京化学试剂股份有限公司);2-甲基咪唑、氯化钠(NaCl)、碘化钠(NaI)(均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司)。

仪器设备:Bruker-AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司);FEI Quanta 250F 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI 公司)。

1.2 材料制备

1) ZIF-8 的制备。方法参考文献^[7],以 2-甲基咪唑为配体,以 Zn 为金属中心,利用溶剂法合成 ZIF-8。将质量为 5.9 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到体积为 200 mL 的去离子水中,搅拌至完全溶解,此为溶液 A。将质量为 229.6 mg 的 CTAB 加入到体积为 64 mL 的去离子水中,适当加热搅拌至完全溶解,此为溶液 B。将质量为 90.8 g 的 2-甲基咪唑加入到体积为 1 400 mL 的去离子水中,搅拌至完全溶解。保持搅拌状态,将溶液 A 和溶液 B 缓慢加入,并在室温下持续搅拌 2.5 h,得到白色溶液,然后经 11 000 r/min 离心分离,乙醇洗涤 3 次,在真空干燥箱中温度为 70 °C 条件下干燥 7 h,研磨所得白色粉末为 ZIF-8。

2) Cu@ZIF-8 的制备。以 2-甲基咪唑为配体,利用 Cu 占据部分 Zn 的金属中心点位,Cu 与 Zn 的物质的量比为 1:9,运用一步法合成了 Cu@ZIF-8。将质量为 6.5 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 0.533 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到体积为 200 mL 的去离子水中,搅拌至溶解得到蓝色溶液 A;将质量为 229.6 mg 的 CTAB 加入到体积为 64 mL 的去离子水中,适当加热,搅拌溶解,得到溶液 B;再将质量为 90.8 g 的二甲基咪唑加入到体积为 1 400 mL 的去离子水中,搅拌至完全溶解。保持搅拌状态,将溶液 A 和溶液 B 缓慢加入,并在室温下持续搅拌 2.5 h,将得到的蓝色溶液经 11 000 r/min 离心分离,并用乙醇洗涤 3 次,在真空干燥箱中温度为 70 °C 条件下干燥 7 h,最后研磨得到蓝色粉末,即为 Cu@ZIF-8。

3) Zn@C 和 Cu-Zn@C 材料制备。根据对 ZIF-8 热重分析发现,当温度超过 600 °C 其质量损失已基本完成,为确保样品完全碳化,将热处理温度确定为 650 °C。在 N_2 气氛下,分别取上述制得的 ZIF-8 和 Cu@ZIF-8,于温度为 650 °C 条件下煅烧 2 h,制得样品 Zn@C 和 Cu-Zn@C。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪对样品的物相组成进行测试,扫描角度 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 。通过对样品的 XRD 测试得出样品的物相信息,确定是否制备成功以及是否成功负载金属。采用扫描电子显微镜对样品进行微观结构研究。

1.4 吸附测试

吸附测试中,均使用非放射性的 I^{127} 来代替放射性 I^{131} ,因为它们具有相同的电子构型和势能面,通常表现出相同的化学性质。吸附测试研究了样品对水体中碘离子的吸附动力学、等温吸附性、不同

pH 条件以及干扰离子的影响下的吸附效果,在温度为 25 ℃ 条件下进行,其中碘的质量浓度为 1 g/L,重复 3 次。

利用紫外分光光度计,测定样品在波长为 227 nm 处的吸光度,可以根据标准曲线求得溶液中碘离子的质量浓度^[8]。样品对碘离子的吸附平衡容量计算公式为

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m, \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附平衡容量, mg/g; ρ_0 为碘离子初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为碘离子平衡质量浓度, mg/L; V 为碘离子溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

图 1 所示为 ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 碳化前后的 SEM 图像。从图 1(a)、(c) 可以看出, ZIF-8 和 Cu@ ZIF-8 均为正立方体形貌,铜的掺杂对 ZIF-8 结构没有明显影响,并且颗粒尺寸集中在 110 ~ 130 nm 范围内。

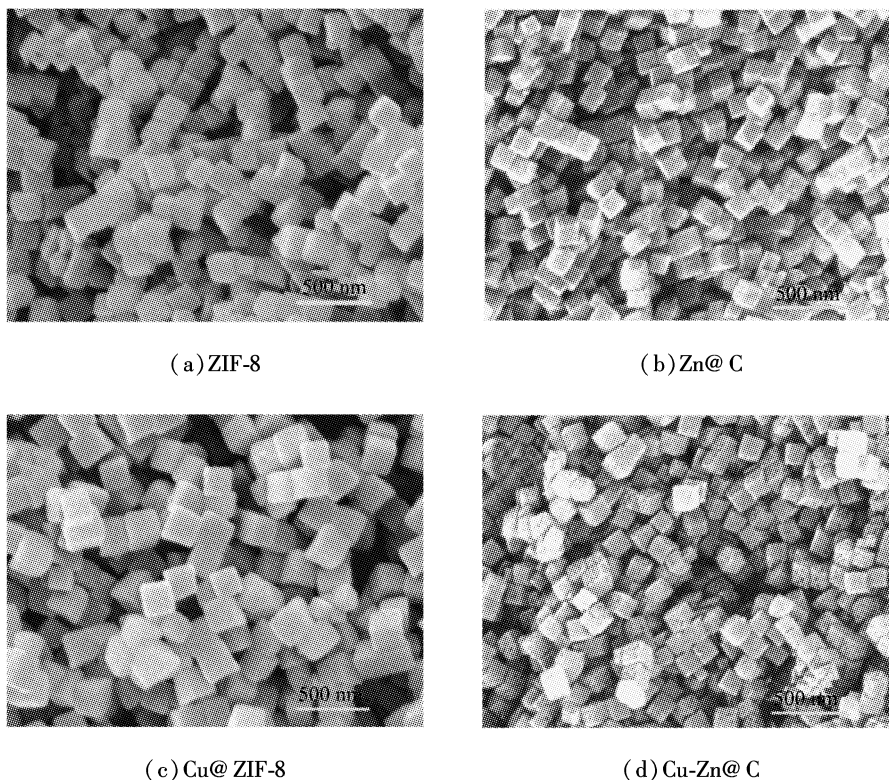


图 1 ZIF-8 及其掺杂铜与碳化前后样品的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of ZIF-8 and its derived samples

通过 SEM-EDS 对 Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 所含元素进行了测试。Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 主要含有 C、N、O 等元素。计算得出了样品中各元素的质量分数,结果列于表 1。对于 Zn@ C,样品中含有大量的 C、N 元素和少量的 O、Zn 元素。Cu 引入后,除含有上述元素外,还出现了 Cu 元素。

煅烧处理后得到的 Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 基本形貌仍旧为正立方体,如图 1(b)、(d),颗粒尺寸集中在 90 ~ 110 nm 之间。在温度为 650 ℃ 的条件下碳化后,样品碳化成为多孔碳。有研究认为,煅烧的温度越高,颗粒的团聚越明显^[9],碳化后的细颗粒聚结形成的多孔碳比表面积会显著增加,并且碳化后会出现大量的介孔^[10]。不同之处在于,Cu-Zn@ C 由于 Cu 的存在和碳的气化导致表面出现了大量的微孔,高温状态下原有的 ZIF-8 结构发生一定的坍塌,重新聚合形成大孔。

表 1 Zn@ C 及 Cu-Zn@ C 中元素质量分数					
Tab. 1 Content percentage of elements in Zn@ C and Cu-Zn@ C					%
吸附剂	C	N	O	Cu	Zn
Zn@ C	70.50	22.56	4.75		2.18
Cu-Zn@ C	68.98	19.72	3.03	6.41	1.87

图 2 所示为热处理碳化后样品孔径分布和等温吸附-脱附曲线,其中图 2(a)为热处理碳化后样品 Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 的孔径分布图。根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 分析计算,ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 的孔径主要分布在 0 ~ 4 nm,且集中分布在 2 ~ 3 nm,证实 ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 孔结构以微孔为主。图 2(b)所示为 ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 碳化后的 N₂ 等温吸附-脱附曲线图。从图中可以看到,均呈现出 IV 型等温线并带有 H4 滞后环,表明碳化后的材料以介孔为主^[10-12]。

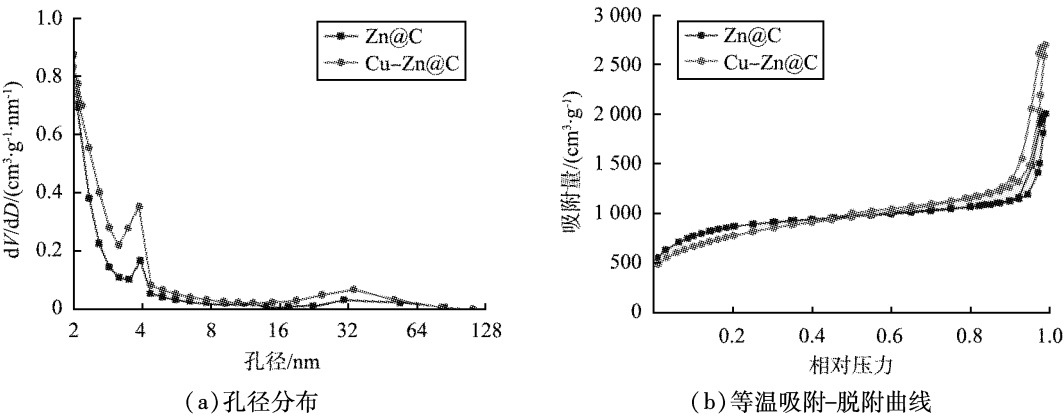


图 2 热处理碳化后样品孔径分布和等温吸附-脱附曲线

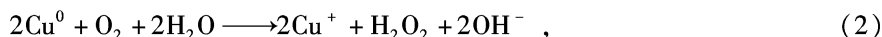
Fig.2 Pore size distribution and isothermal adsorption-desorption curves of samples after carbonization by heat treatment

根据 N₂ 吸-脱附曲线,计算了 ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 碳化前后的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积及孔体积,结果如表 2 所示。从表中可以看出,ZIF-8 的 BET 比表面积为 1 748.9 m²/g,比孔容为 0.665 cm³/g。当 Cu 引入后,BET 比表面积和比孔容减小。高温碳化后,Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 的 BET 比表面积较碳化前有明显增加,分别为 2 789.0、3 074.1 m²/g。碳化过程中样品中部分组分气化,因此样品 BET 比表面积增大。

表 2 ZIF-8 及 Cu@ ZIF-8 碳化前、后样品的 BET 比表面积及比孔容		
Tab.2 BET surface area and pore volume of ZIF-8 and Cu@ ZIF-8 before and after carbonization		
样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	比孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
ZIF-8	1 748.9	0.665
Cu@ ZIF-8	1 411.0	0.606
Zn@ C	2 789.0	0.193
Cu-Zn@ C	3 074.1	0.465

对 ZIF-8、Cu@ ZIF-8 碳化后的 Zn@ C、Cu-Zn@ C 样品进行了 XRD 测试,以探究其物相结构,结果见图 3。由图 3(a)可以看出,碳化后得到了新的特征峰(对比 ZIF-8 的衍射谱图),2 θ 处于 43.43°、50.50°、73.12°位置的衍射峰为 Cu 特征峰(JCPDS-PDF#04-0836),表明 Cu@ ZIF-8 材料碳化后 Cu-Zn@ C 中的铜以单质形式存在。为了分析 Cu-Zn@ C 对碘离子的吸附情况,对吸附碘离子后的 Zn@ C 和 Cu-Zn@ C 进行了 XRD 测试,结果如图 3(b)。与图 3(a)相对照发现,其特征峰显示铜仍以单质形

式存在。



推测 Cu 在吸附过程中起着催化剂的作用^[12], 从而使 Cu-Zn@C 比 Zn@C 对碘离子的吸收性能更好, 本文中后面关于吸附容量的对比研究结果也证实了此推测。

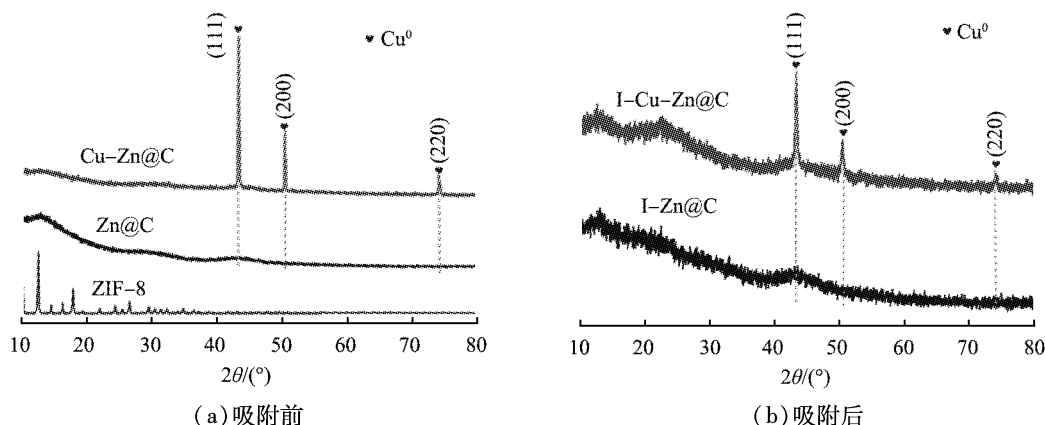


图3 Cu-Zn@C 与 Zn@C 吸附碘离子前、后的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of Cu-Zn@C and Zn@C before and after adsorbing iodide ions

2.2 吸附性能

为了对比 Zn@C 和 Cu-Zn@C 的吸附容量, 配制体积为 20 mL 的碘离子初始质量浓度分别为 0、30、60、90、120、150、180、210 mg/L 的溶液, 然后将质量为 20.0 mg 的吸附剂加至上述溶液中, 超声 5 min 后置于恒温摇床(温度为 25 ℃)并以 180 r/min 的振荡速度振荡 6 h。振荡结束后取一定量浑浊液经孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤后, 采用紫外可见分光光度计在波长为 227 nm 处测量滤液中碘离子的质量浓度。

图 4 所示为 Zn@C 和 Cu-Zn@C 材料对碘离子的等温吸附线。由图可知, 随着溶液中碘离子平衡质量浓度的增加, Zn@C 的吸附容量先快速增加, 平衡质量浓度达到 50 mg/L 后吸附容量增加速度明显放缓, 其最大的吸附容量为 82.0 mg/g。对于 Cu-Zn@C 复合材料, 吸附容量先快速增加, 平衡质量浓度 20 mg/L 后增加的速度明显变缓, 最大吸附容量为 95.1 mg/g。对比可知, Cu-Zn@C 的吸附达到最大要比 Zn@C 快, 吸附速率更快, 最大吸附容量也比 Zn@C 的大。

为了进一步探究 Cu-Zn@C 对碘离子的吸附特性, 利用图 4 中 Cu-Zn@C 对碘离子的等温吸附线数据, 分别选用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合, 结果如图 5 所示。2 种模型的表达式分别见式(4)和式(5):

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} , \quad (4)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln K_f , \quad (5)$$

式中: q_m 为理论上最大吸附容量(单层吸附), mg/g; b 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_f 和 n 为 Freundlich 的特征吸附常数。

如图 5(a) 所示, Langmuir 等温线和在测试的质量浓度范围内, 其线性相关系数为 0.999, 线性相关性非常好, 表明 Cu-Zn@C 对碘离子的吸附符合 Langmuir 吸附模型^[13-14], 并且理论最大吸附容量 q_m 为 90.9 mg/g, 实际吸附容量符合理论值。该模型利用一个无量纲量 R_L 来描述材料的吸附强度^[15], 其表达式为

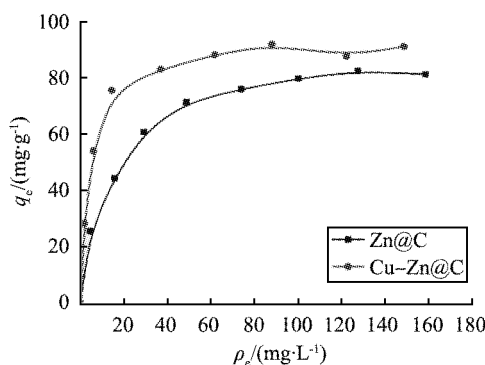
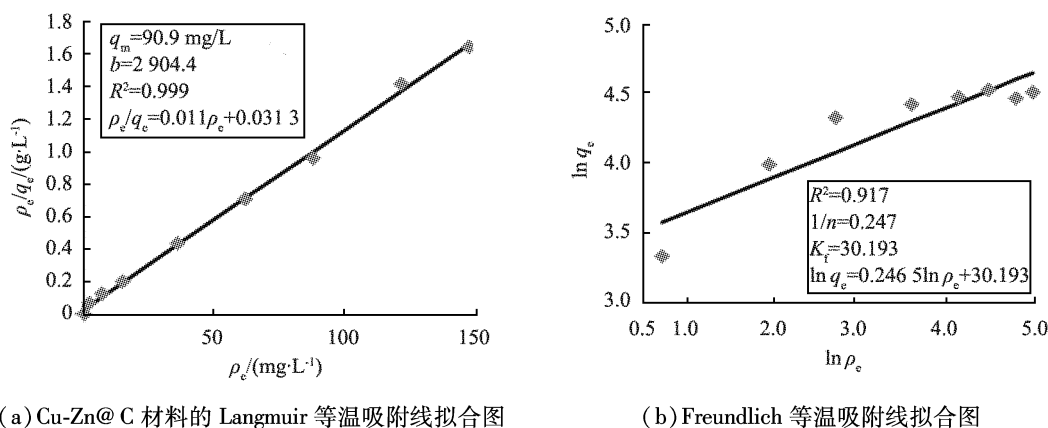


图4 Zn@C 和 Cu-Zn@C 材料对碘离子的等温吸附线

Fig. 4 Iodine ion adsorption isotherms of Zn@C and Cu-Zn@C materials



(a) Cu-Zn@C 材料的 Langmuir 等温吸附线拟合图

(b) Freundlich 等温吸附线拟合图

图5 Cu-Zn@C 材料的等温吸附线拟合模型

Fig. 5 Iodine ion adsorption isotherms of Zn@C and Cu-Zn@C materials

$$R_L = \frac{1}{1 + b\rho_0}, \quad (6)$$

式中: ρ_0 为碘离子的起始质量浓度, mg/L。吸附反应正向发生的容易程度可由 R_L 的值的大小表示: 当 $R_L < 0$ 时, 几乎不发生吸附反应; 当 $R_L = 0$ 时, 吸附过程不可逆; 当 $0 < R_L < 1$ 时, 吸附反应可以进行且较为容易; 当 $R_L = 1$ 时, 吸附反应非常容易且线性相关^[15]。在本实验中, 初始质量浓度 ρ_0 为 210 mg/L, b 值为 2 904.4 (如图 5(a))。由 R_L 表达式代入数据可以求得 R_L 的值为 1.64×10^{-6} , 非常小接近于 0, 因此说明复合材料对碘离子的吸附较容易进行, 且吸附几乎不可逆, 即不容易发生解吸现象。当采用 Freundlich 方程拟合时, 其线性相关系数 R^2 为 0.917, 如图 5(b), 表明 Cu-Zn@C 对碘离子的吸附不符合 Freundlich 吸附模型。

为了进一步了解 Cu-Zn@C 的吸附动力学特性, 配制体积为 200 mL 的含碘离子质量浓度为 210 mg/L 的溶液, 向上述溶液中加入质量为 0.2 g 的吸附剂。室温下持续搅拌的过程中, 每隔一定时间取样 2 mL, 采用孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤后测定滤液中碘离子质量浓度。以横坐标为吸附时间, 纵坐标为吸附容量, 绘制吸附动力学曲线图, 结果如图 6 所示。由图可知, Cu-Zn@C 复合材料对碘离子的吸附在 90 min 时达到平衡, 其平衡吸附容量达到 90 mg/g。

为了了解 Cu-Zn@C 对碘离子的吸附特性, 利用图 7 中吸附动力学曲线数据, 采用假二阶方程模型进行拟合^[16]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (7)$$

式中: t 为时间, s; q_t 为时间 t 时的吸附容量, mg/g; K_2 为假二阶方程的速率常数。

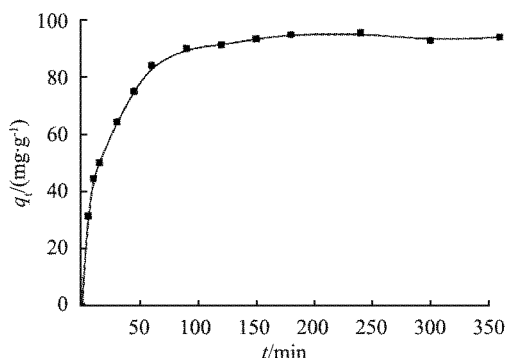


图 6 Cu-Zn@C 材料对碘离子的吸附动力学曲线

Fig. 6 Kinetic adsorption of Cu-Zn@C material for iodide ions

拟合得到的假二阶方程模型为^[17]

$$\frac{t}{q_t} = 0.01059t + 0.016 \quad (8)$$

线性相关系数 R^2 为 0.996, 表明具有良好的拟合效果; 对应的理论吸附容量 q_e 为 94.4 mg/g, 与试验的平衡吸附容量 90 mg/g 十分接近。由于假二阶方程模型通常用来描述化学吸附为主要方式的吸附过程^[12], 由此可知在 Cu-Zn@C 吸附的初始阶段吸附反应的活化能变化较大, 随着吸附达到容量平衡, 材料表面的活化能降低, 表明此时化学吸附占主导地位。

2.3 干扰离子及 pH 值对吸附性能的影响

由于酸碱性能对 Cu 的催化效果有显著的影响^[18], 本文中研究了在不同 pH 值条件下 Cu-Zn@C 对碘离子吸附容量。首先, 在温度为 298 K 条件下配制 5 份体积为 20 mL、碘化钠质量浓度为 210 mg/L 的溶液, 利用盐酸和氢氧化钠调节 pH 为 1、3、5、7、9、11; 然后, 分别加入质量为 20.0 mg 的 Cu-Zn@C 吸附处理 6 h; 最后, 通过分光光度法计算出在不同 pH 条件下的碘离子吸附容量, 结果如图 7 所示。

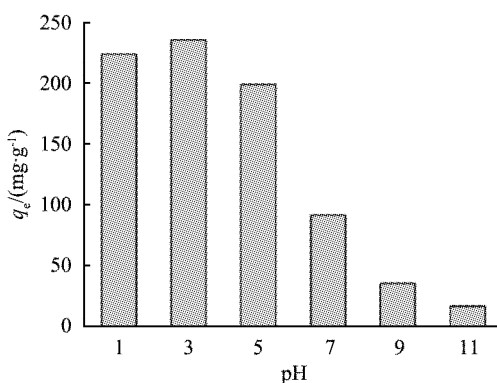


图 7 pH 对 Cu-Zn@C 吸附碘离子的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption of iodide ions on Cu-Zn@C

由图可知, pH 变化对 Cu-Zn@C 的吸附容量影响明显, 当溶液为中性时吸附效率为 90 mg/g。在碱性条件下, 吸附效率随 pH 升高而减小, 表明溶液碱性增强时会显著抑制吸附效率。酸性条件会显著增加吸附效率, 且 pH 越小吸附效果越好。分析认为酸性溶液中的单质 Cu 容易在原位产生 Cu^+ ^[19], 直接生成难溶性电解质 CuI; 并且产生的 Cu^+ 会在溶液中迅速氧化成 Cu^{2+} ^[9], 氧化性的 Cu^{2+} 和还原性的 I^- 之间发生氧化还原反应生成了难溶的 CuI 沉淀, 使酸性溶液条件下的吸附容量显著增加。由于 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O 的电子对的氧化电动势随 pH 的增大而降低^[20], 因此在碱性条件下 Cu 对 I^- 的催化吸附作用产生负面效果。为了达到理想的吸附效果, 吸附时需要控制溶液体系为酸性条件。酸性增强容易引起 Cu-Zn@C 样品中金属元素的流失, 导致样品结构坍塌等不利影响, 因此, pH 为 1 时的吸附容量反而略

低于 pH 为 3 时。

为了解干扰离子对 Cu-Zn@C 吸附碘离子的影响,本文中研究了在水体中存在大量 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 时样品的吸附容量变化。在温度为 298 K 条件下配制 5 份体积为 20 mL、碘离子质量浓度为 210 mg/L 的溶液,其中 1 份作为空白对照,其余 4 份分别添加质量浓度均为 2 100 mg/L(为碘离子浓度 10 倍)的干扰离子 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 。然后分别加入质量为 20.0 mg 的 Cu-Zn@C 吸附 6 h,最后通过分光光度法计算出样品在不同干扰离子条件下对碘离子的吸附容量,结果如图 8 所示。

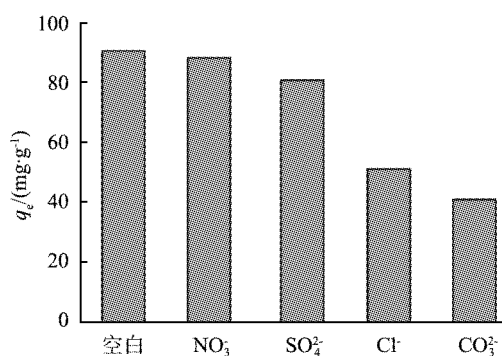


图 8 干扰离子对 Cu-Zn@C 吸附碘离子的影响

Fig. 8 Effect of interfering ions on Cu-Zn@C adsorption of iodide ions

由图可知,当溶液中存在干扰离子时,Cu-Zn@C 复合材料对碘离子的吸附容量从 90 mg/g 分别降低为 87、82、51、41 mg/g。表明当溶液中存在 Cl^- 、 CO_3^{2-} 时,会使吸附材料的吸附效果有较大的衰减, SO_4^{2-} 对溶液中碘离子吸附抑制效果其次,溶液中 NO_3^- 对材料吸附碘离子影响很小。对比空白样品而言,尽管吸附过程由于溶液中干扰性阴离子的存在会在一定程度上被抑制,但对碘离子的吸附保持在 50% 以上,表明这种材料在干扰离子的质量浓度为碘离子的 10 倍时对碘离子仍保持着可观的选择性,因此,该材料可以在复杂体系中选择性去除碘离子。

3 结论

1) 采用 Cu@ZIF-8 作为中间体材料,对其在 N_2 气氛下温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 时煅烧制得了对碘离子有吸附性能的 Cu-Zn@C 的吸附材料。

2) 样品吸附 I^{127} 前后的 XRD 图对比表明铜以单质 Cu 形式存在。

3) Cu-Zn@C 对碘离子有较大的吸附容量,吸附 90 min 后,平衡吸附容量为 90 mg/g。

4) 样品在溶液 pH 为 3 ~ 7 的范围都表现出良好的吸附效果,pH 越小吸附效果也越好。

5) 溶液中的干扰性阴离子质量浓度为碘离子的 10 倍时,会对碘离子吸附效果有一定的抑制作用,但影响不大,表明该材料可以吸附复杂水体中的碘离子。

参考文献 (References):

- [1] EVRON J M, ESFANDIARI N H, PAPALEONTIOU M. Cancer incidence and mortality following treatment of hyperthyroidism with radioactive iodine [J]. Current Opinion in Endocrinology, Diabetes and Obesity, 2020, 27: 323 – 328.
- [2] CHEN J, GU A, MIENSAH E D, et al. Cu-Zn bimetal ZIFs derived nanowhisker zero-valent copper decorated ZnO nanocomposites induced oxygen activation for high-efficiency iodide elimination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416(10): 126097.
- [3] HASAN Z, JHUNG S H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 329 – 339.
- [4] YANG X B, QIU L Q, LUO X T. ZIF-8 derived Ag-doped ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2018, 8: 4890 – 4894.

- [5]覃建炯,余芳,陈元涛,等. CoZn-ZIF/MgAl-LDHs 制备及其对碘吸附性能的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 410–416.
- [6]王孝娃,汪勇,涂彧. 金属-有机骨架材料用于放射性核素吸附[J]. 科学通报, 2014, 59(34): 3353–3361.
- [7]毛晓妍,王玉新,汪翰阳,等. 沸石咪唑酯骨架(ZIFs)的制备及性能研究进展[J]. 当代化工, 2018, 47(8): 1698–1701.
- [8]CHEN J, GAO Q, ZHANG X, et al. Nanometer mixed-valence silver oxide enhancing adsorption of ZIF-8 for removal of iodide in solution[J]. Science of the Total Environment, 2018, 646(Pt. 1–1660): 634–644.
- [9]WEN G, WANG S J, MA J, et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275(2): 193–199.
- [10]王春宇,张晶,张青云,等. ZIF-8 基多孔碳的制备及吸附性能[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 299–304.
- [11]ZHAO D Y, HUO Q S, FENG J L, et al. Nonionic triblock and sturdy block copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(24): 6024–6036.
- [12]DIN I U, SHAHARUN M S, NAEEM A, et al. Revalorization of CO₂ for methanol production via ZnO promoted carbon nanofibers based Cu-ZrO₂ catalytic hydrogenation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 39: 68–76.
- [13]MALIK A S, ZAMAN S F, AL-ZAHRANI A A, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH and in-depth DRIFT analysis for PdZn/ZrO₂ and CaPdZn/ZrO₂ catalysts [J]. Catalysis Today, 2020, 357: 573–582.
- [14]SPRYNSKY M, BUSZEWSKI B, TERZYK A P, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 304(1): 21–28.
- [15]GUPTA V K, JAIN R, MALATHI S, et al. Adsorption-desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using de-oiled mustard and its comparison with charcoal[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 348(2): 628–633.
- [16]HAN R, ZOU W, WANG Y, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2007, 93(3): 127–143.
- [17]POOTS V, MCKAY G, HEALY J J. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent[J]. Water Pollution Control Federation, 1978, 50(5): 926–935.
- [18]JC A, AG A, EDM A, et al. Core-shell ZnO@Cu₂O encapsulated Ag NPs nanocomposites for photo oxidation-adsorption of iodide anions under visible light[J]. Separation and Purification Technology, 2021.
- [19]PENG Z, JING Z, ZHANG Y, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 344: 1209–1219.
- [20]KHATAEE A, GHOLAMI P, SHEYDAEI M, et al. Preparation of nanostructured pyrite with N₂ glow discharge plasma and the study of its catalytic performance in the heterogeneous Fenton process[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(6): 5221–5230.

(责任编辑:吴敬涛)