http://pmse.scu.edu.cn

NH_2-MOF-199@粘胶复合非织造材料的制备及有机染料吸附性能

孙 辉[1,2], 李逢春[1,2], 丰江丽[1,2], 谢有秀[1,2], 王冰冰[1,2], 徐 涛[1,2], 于 斌[1,2]
(1. 浙江理工大学 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),浙江 杭州 310018;2. 浙江省现代纺织技术创新中心,浙江 绍兴 312000)

摘要: 采用原位溶剂热法在粘胶水刺非织造材料(VSN)表面合成了金属有机框架材料NH_2-MOF-199,制备了NH_2-MOF-199@粘胶水刺复合非织造材料(NH_2-MOF-199@VSN);然后,将NH_2-MOF-199@VSN经200 ℃高温煅烧,得到炭化后的NH_2-MOF-199@VSNC。结果表明,呈八面体结构的NH_2-MOF-199晶体粒子被均匀、致密地固定在VSN表面。高温炭化后,NH_2-MOF-199粒子的表面出现小孔和裂纹。与VSN和NH_2-MOF-199@VSN相比,NH_2-MOF-199@VSNC对亚甲基蓝(MB)的吸附效果最佳。当吸附溶液的温度为30 ℃,pH=7时,NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率最高,为98.42%,经5次重复吸附使用后,NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率仍有65.76%。NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附是吸热、熵增且自发的过程,与准一级吸附动力学模型相比,其对MB的吸附过程更适合用准二级吸附动力学模型描述,吸附机理以化学吸附为主,伴随着物理吸附。

关键词: 粘胶水刺非织造材料;NH_2-MOF-199;炭化;亚甲基蓝;吸附性能
中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)08-0001-10

水是人类生存必不可少的资源之一,然而,随着现代工业的快速发展和人类活动的加剧,水污染已经成为了人们所面临的难题[1]。纺织印染行业既是工业用水大户,同时也是废水排放大户,排放的废水中含有大量有机染料,毒性大且不可降解,对环境和人体健康的危害难以估量。目前,去除纺织印染废水中有机染料的主要方法有吸附分离、膜过滤、光催化等,其中,吸附去除法具有操作简单、成本低、实用性强等优点,是一种高效、经济的废水处理工艺[2]。吸附法中常用的有机染料吸附剂主要有活性炭、金属和非金属氧化物类,以及近年来新兴的金属有机框架材料(MOFs)等。

MOFs是由不同金属离子源和有机配体组合形成的晶体粒子,拥有比表面积大、孔隙率高、密度低、孔径可调以及结构可设计等优点[2,3],已在吸附、气体或液体分离、催化降解等方面广泛应用[2~4]。其中的MOF-199,又称Cu-BTC或HKUST-1,是一种高效的多孔吸附材料,在被氨基化后,得到的NH_2-MOF-199具有更高的化学稳定性,且活性位点丰富、前驱体易获得、价格低廉[5]。此外,有研究表明,在MOF-199中每个金属中心Cu^{2+}的轴向配位上含有结合的溶剂分子,这些溶剂分子可以在高温炭化处理后被消除,为客体分子(如染液中的染料分子)提供了更多的开放结合位点,表现出更强的吸附能力[6]。然而,单独使用粉末状的MOFs晶体粒子作为吸附材料处理印染废水难以对其回收再利用,且会造成管道堵塞、再次污染[7]。若将MOFs与连续的载体材料复合作为吸附材料,可以解决上述问题。

粘胶纤维是最早投入工业化生产的、产量最大的一种纤维素品种,其强力已与涤纶接近,由于其含碳量高达44.44%,也是制备碳纤维的三大原料之一[8],将其梳理成网,并经过水刺加工后,即可获得一

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0158
收稿日期:2023-09-27
基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(LTGS23E030005);浙江省"高层次特殊人才支持计划"科技创新领军人才项目(2021R52031)
通讯联系人:于斌,主要从事过滤与防护纤维材料研究,E-mail: yubin7712@163.com

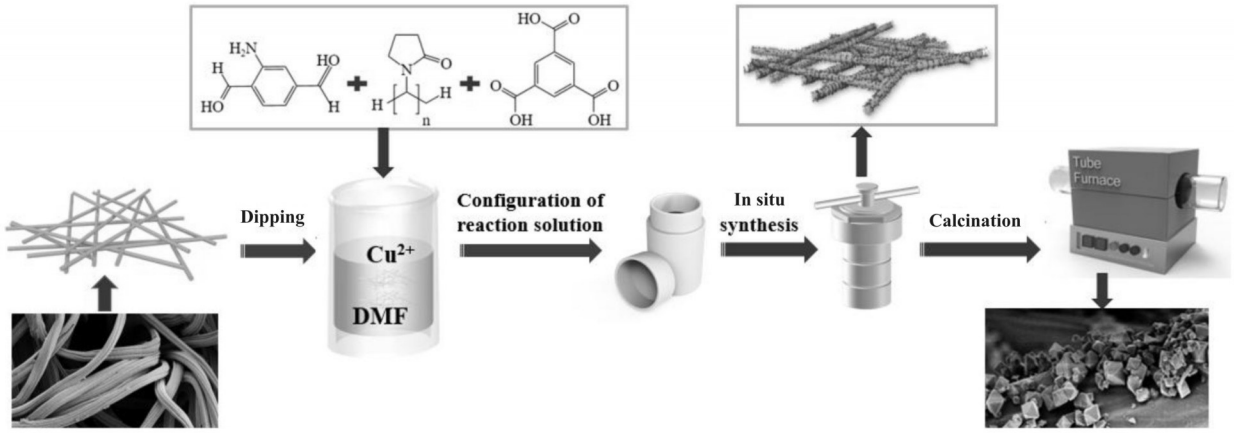


Fig. 1 Synthetic route of NH_2-MOF-199@VSNC

种连续的新型纺织材料——粘胶水刺非织造材料（VSN）。相较于传统的粘胶纤维织物，VSN产量高、成本低、生产过程清洁，已成为发展最快的一类非织造材料；并且，粘胶纤维大分子链中含有丰富的羟基（—OH），可以与合成MOFs的有机配体或金属离子源发生化学作用，这为MOFs在其表面的原位化学合成提供了基本条件。

因此，本文以VSN作为基底材料，采用一步原位溶剂热合成法在VSN表面合成了NH_2-MOF-199晶体粒子，得到NH_2-MOF-199@VSN，然后将其高温煅烧，制备出炭化的NH_2-MOF-199@VSN（NH_2-MOF-199@VSNC），考察了NH_2-MOF-199@VSNC对水溶液中有机染料亚甲基蓝（MB）的吸附性能，以及吸附溶液的温度、pH值对其吸附性能的影响，并利用吸附热力学理论和吸附动力学模型，探讨了NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附机理。旨在为开发兼具高吸附性和良好重复使用性的新型高效吸附材料提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

VSN：面密度为80 g/m^2，厚度约0.51 mm，购自于杭州诚品实业有限公司；硝酸铜水合物($Cu(NO_3)_2\cdot xH_2O$)：分析纯；1,3,5-苯三甲酸（浓度98%）、2-氨基对苯二甲酸（浓度98%）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP，分析纯）、盐酸（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）、亚甲基蓝（MB，分析纯）：均购自于上海麦克林生化有限公司；N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、乙醇：分析纯，均购自于杭州高晶试剂有限公司；去离子水：实验室自制。

1.2 NH_2-MOF-199@VSN的制备

首先，将VSN在浓度为0.01 mmol/L的稀盐酸溶液中煮沸15 min进行预处理，再用去离子水洗涤至中性，并在室温干燥至恒量，将其裁剪成2 cm×2 cm的小块备用。然后，将2.23 g $Cu(NO_3)_2\cdot xH_2O$，1.23 g 1, 3, 5-苯三甲酸和0.26 g 2-氨基对苯二甲酸依次加入40 mL的DMF溶液中并完全溶解，之后，在溶液中加入0.20 g PVP，经磁力搅拌2 h后得到反应溶液A。另取2.23 g $Cu(NO_3)_2\cdot xH_2O$溶解于40 mL的DMF溶液中，得到溶液B。将经过预处理的VSN在常温下浸渍于溶液B中60 min，再将浸渍处理后的VSN和配置好的反应溶液A一同转移到50 mL的聚四氟乙烯（PTFE）内衬高压反应釜中，在120 ℃的高温烘箱中反应15 h。反应结束后，将反应釜自然冷却至室温，将取出物用乙醇和DMF交替洗涤3次，并在80 ℃干燥至恒量，最终得到NH_2-MOF-199@VSN。

1.3 NH_2-MOF-199@VSNC的制备

首先，将上述制备好的NH_2-MOF-199@VSN在烘箱中干燥2 h以去除材料中多余的水分，然后再放置于OTF-110型管式炉中，在N_2气氛中，以2.50 ℃/min的升温速率升温至200 ℃进行煅烧炭化，保温60 min。待煅烧工序完成后，得到NH_2-MOF-199@VSNC。上述合成路线如Fig.1所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 *热场发射扫描电子显微镜表征*：采用德国Car Zeiss SMT Pte公司的UItra55型热场发射扫描电

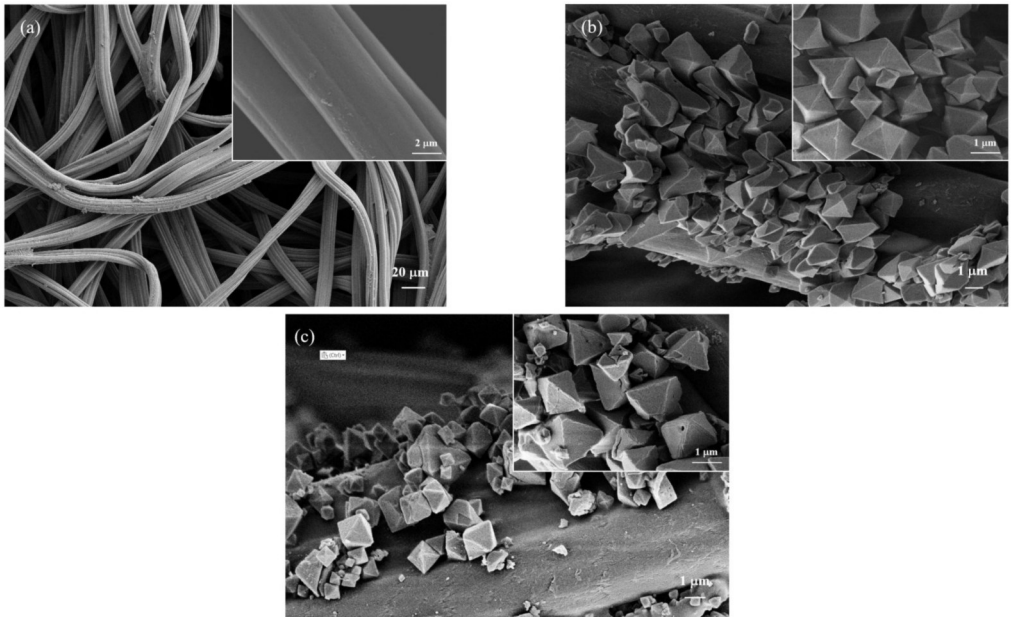


Fig. 2 SEM images of (a) VSN, (b) NH_2-MOF-199@VSN and (c) NH_2-MOF-199@VSNC

子显微镜（SEM）观察样品的形貌。测试前，样品表面喷金，扫描电压为3 kV。

1.4.2 X射线光电子能谱分析：采用德国Car Zeiss SMT Pte公司的UItra55型SEM中的X射线光电子能谱（EDS）对样品的元素组成成分进行分析。测试前，样品表面喷金，能谱扫描电压为10 kV。

1.4.3 X射线衍射分析：采用德国Bruker公司的D8 discover型X射线衍射仪（XRD）对样品进行分析，放射源为Cu K_α射线（λ=0.15406 nm），电压为40 kV，电流为40 mA，扫描速度5 (°)/min，扫描范围为2θ = 5°~70°。

1.4.4 傅里叶变换红外光谱分析：采用美国Nicolet公司的Nicolet 57000型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对样品进行表征。测试范围为500~4000 cm^{-1}，扫描频率为64次。

1.4.5 有机染料吸附性能测试：采用美国Agilent公司的Cary-60型紫外-可见光分光光度计（UV-Vis）研究吸附材料样品对水溶液中有机染料MB的吸附性能。在黑暗条件下，将MB溶解在去离子水中，得到浓度为50 mg/L的MB水溶液；然后将100 mg的吸附材料样品加入到30 mL的染液中，置于30 ℃的水浴中，并轻轻摇动溶液直至吸附过程达到平衡。在一定的吸附时间（t）下，提取3 mL溶液上清液，用UV-Vis分光光度计在MB特征峰处（664 nm）测定其吸光度，换算为t时刻MB水溶液的浓度C_t（单位mg/L）。吸附效率（Adsorption efficiency，ε）通过式(1)计算，

$$\varepsilon = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{1}$$

式中：C_0——MB水溶液的初始浓度，mg/L。

此外，取30 mL浓度50 mg/L的MB水溶液置于50 mL烧杯中，并将其放置在温度分别为20 ℃，25 ℃，30 ℃和40 ℃的水浴中，直至达到温度恒定，在黑暗环境下进行吸附实验，并用式(1)计算吸附效率，研究吸附溶液温度变化对吸附效率的影响。另外，取同样体积、浓度的MB水溶液，在吸附溶液温度为30 ℃时，用浓度均为0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节MB水溶液的pH分别为3，5，7，9和11，重复上述吸附实验，研究吸附溶液pH值变化对吸附效率的影响。

1.4.6 重复吸附性能测试：为了验证NH_2-MOF-199@VSNC循环吸附MB的重复使用性能，在最佳吸附条件下进行吸附-脱附循环实验。将完成1次吸附后的NH_2-MOF-199@VSNC在乙醇中浸泡多次至溶液无色，完成脱附后，在70 ℃真空干燥，然后再次投入MB水溶液中重复进行吸附，如此循环5次，考察NH_2-MOF-199@VSNC对MB的重复吸附性能和完成1次MB吸附后其结构变化情况。

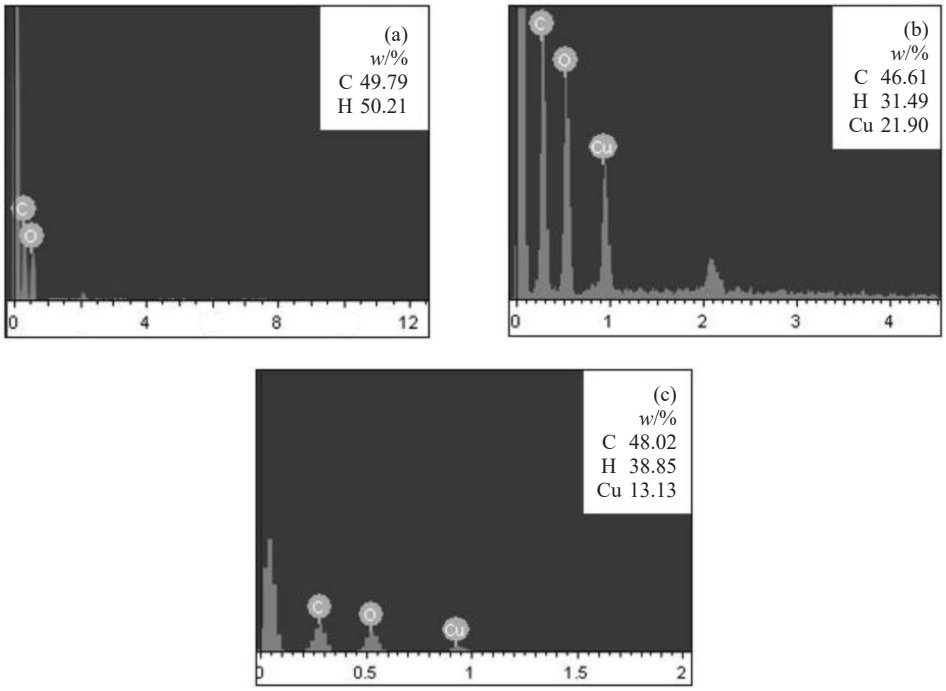


Fig. 3 EDS spectra of (a)VSN, (b) NH_2-MOF-199@VSN and (c) NH_2-MOF-199@VSNC

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

Fig.2显示了VSN，NH_2-MOF-199@VSN和NH_2-MOF-199@VSNC的SEM图。从Fig.2(a)中可以观察到，VSN中的纤维表面光滑，沿纤维轴向有细小的沟槽。从Fig.2(b)中可以看到，经原位合成后，NH_2-MOF-199晶体粒子以较高的密度被固定在VSN表面，并具有完整、规则的正八面体结构，形貌与文献报道一致[9]。在Fig.2(c)中，当经过200 ℃的煅烧炭化后，VSN表面的NH_2-MOF-199晶体仍保持八面体结构，但其表面上出现了一些微小孔洞和细小裂纹，而VSN纤维的表面形貌没有明显变化。

2.2 元素分析

Fig.3所示为VSN，NH_2-MOF-199@VSN和NH_2-MOF-199@VSNC的EDS谱图。在Fig.3(a)中可以看到，VSN中含有C，H，O元素。在Fig.3(b)中，NH_2-MOF-199@VSN中除了含有上述3种元素外，还出现了Cu元素，这说明了NH_2-MOF-199晶体粒子已经存在于VSN的表面。从Fig.3(c)可以看出，经过200 ℃的煅烧后，与NH_2-MOF-199@VSN相比，NH_2-MOF-199@VSNC中Cu元素的质量分数从21.90%下降至13.13%，这是由于经过煅烧后，NH_2-MOF-199受热分解所致[10]。

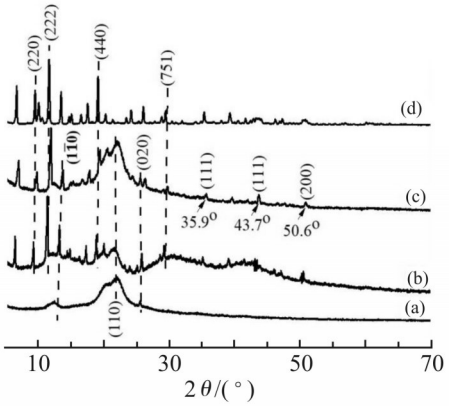


Fig. 4 XRD patterns of (a) VSN, (b) NH_2-MOF-199@VSN, (c) NH_2-MOF-199@VSNC and (d) NH_2-MOF-199

2.3 结晶结构分析

Fig.4所示为VSN，NH_2-MOF-199，NH_2-MOF-199@VSN和NH_2-MOF-199@VSNC的XRD谱图。VSN的XRD谱图中，在2θ=12.9°，21.7°和25.6°处存在3个较强的峰，归属于粘胶纤维的(1$\bar{1}$0)，(110)和(020)晶面[11]。在NH_2-MOF-199的XRD谱图中，2θ=9.4°，11.8°，19.2°和29.6°处出现的衍射峰，分别归属于NH_2-MOF-199的(220)，(222)，(440)和(751)晶面[12]。NH_2-MOF-199@VSN的XRD谱图中保留了NH_2-MOF-199和VSN的特征衍射峰，这也说明NH_2-

MOF-199已经被固定在VSN表面。经过200 ℃煅烧后，NH_2-MOF-199@VSNC的XRD谱图在2θ为22.2°处出现了与21.7°部分重合的、属于粘胶纤维的(002)炭层结构的宽衍射峰，这表明炭化后VSN中已形成了部分石墨结构[13]。进一步，在2θ=35.9°处出现了Cu_2O的(111)晶面，而在43.7°和50.6°处出现了归属于单质Cu的特征峰，分别对应于其(111)和(200)晶面，这些结果表明，NH_2-MOF-199@VSNC中同时存在Cu_2O和Cu。这是由于高温煅烧使得Cu金属中心与配体中的氧原子结合形成氧化物，但是由于炭化后材料中碳的存在使部分氧化了的Cu_2O发生了还原反应，生成了单质Cu[14]。

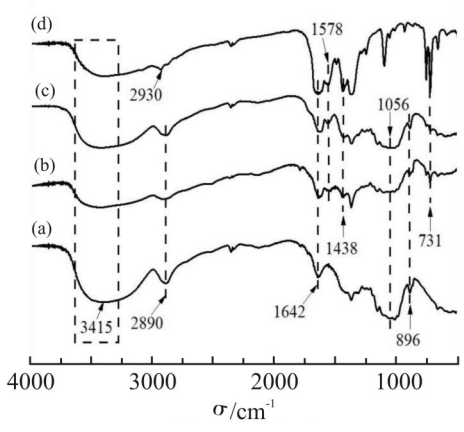


Fig. 5 FT-IR spectra of (a)VSN, (b) NH_2-MOF-199@VSN, (c) NH_2-MOF-199@VSNC and (d) NH_2-MOF-199

2.4 化学结构分析

Fig.5是VSN，NH_2-MOF-199，NH_2-MOF-199@VSN和NH_2-MOF-199@VSNC的FT-IR光谱。在VSN的FT-IR光谱中，可以看到，3415 cm^{-1}，2890 cm^{-1}，1056 cm^{-1}和896 cm^{-1}处出现红外特征峰，分别对应于粘胶纤维大分子链中的—O—H的伸缩振动、—C—H的拉伸振动、—C—O—C的拉伸振动和β-糖苷键的连接吸收峰。在NH_2-MOF-199的FT-IR光谱中，3324~3412 cm^{-1}处出现的吸收带归因于NH_2-MOF-199中的—NH_2，在2930 cm^{-1}处出现了归属于C—H的伸缩振动峰，在1438 cm^{-1}和1578 cm^{-1}处出现了分别对应于有机配体苯三甲酸中—COOH的对称和不对称伸缩振动峰，而在1642 cm^{-1}处出现了归属于有机配体2-氨基对苯二甲酸的—COOH的不对称伸缩振动峰，在731 cm^{-1}处出现了归属于Cu—O键的特征峰[15]。上述特征峰均出现在NH_2-MOF-199@VSN的FT-IR光谱中，这也表明NH_2-MOF-199已经被原位合成于VSN表面，这与EDS和XRD的结果一致。经过200 ℃的煅烧，在NH_2-MOF-199@VSNC的FT-IR光谱中，731 cm^{-1}处的Cu—O键特征峰减弱。此外，在1056 cm^{-1}处归属于VSN的—C—O—C键的振动峰以及896 cm^{-1}处的β-糖苷键的特征峰减弱，这是由于在高温煅烧时VSN中发生了C—O键和C—C键不规则断裂，以及粘胶纤维分子链间的脱水作用引起[16]。

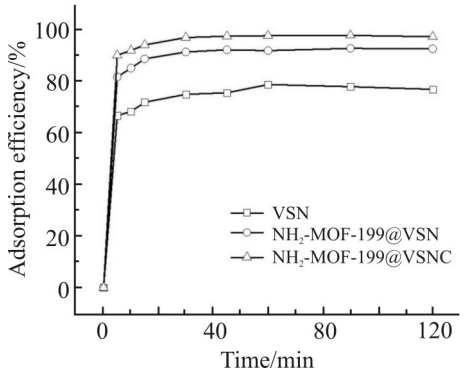


Fig. 6 Adsorption efficiency of VSN, NH_2-MOF-199@VSN and NH_2-MOF-199@VSNC for MB

2.5 有机染料吸附性能分析

2.5.1 吸附材料的影响：Fig.6为VSN，NH_2-MOF-199@VSN和NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率曲线。从图可知，达到吸附平衡后，VSN对MB的吸附效率约为75.52 %。这是由于VSN比表面积大，并且粘胶纤维大分子链中含有丰富的电负性的—OH活性基团，可以与阳离子染料MB发生静电相互作用，因此VSN具有一定的吸附MB的能力。相比之下，NH_2-MOF-199@VSN对MB的吸附效率增加到92.60 %左右，这是因为在VSN表面原位合成的NH_2-MOF-199是多孔吸附材料，导致MB与吸附活性位点的接触面积增加，从而提高了吸附效率。经过煅烧炭化后，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率进一步增加至97.30 %。这主要是由于，从SEM中可以看出，经过高温煅烧，VSN表面的NH_2-MOF-199中出现了小孔和裂纹，其规整的正八面体结构受到轻微破坏，这导致NH_2-MOF-199中更多的吸附活性位点暴露，因此吸附效率进一步增加。

2.5.2 吸附溶液温度的影响：Fig.7所示为不同吸附溶液温度下NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率曲线。从图中可以看出，随着吸附溶液温度升高，

NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率也不断增加，当吸附溶液温度为30 ℃和40 ℃时，其对MB的吸附效率已达97.30%和98.10 %。这说明温度在整个吸附过程中起着至关重要的作用，吸附温度升高，MB分子的热运动能力增强，这增加了MB分子与NH_2-MOF-199@VSNC吸附材料表面的接触机会。虽然在吸附溶液温度为40 ℃时吸附效率最高，但是在整个吸附过程中，NH_2-MOF-199@VSNC吸附材料出现了轻微溶胀、变形现象，而吸附温度为30 ℃时吸附效率与40 ℃较为接近。因此，可以认为，当吸附溶液温度为30 ℃时，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效果较佳。

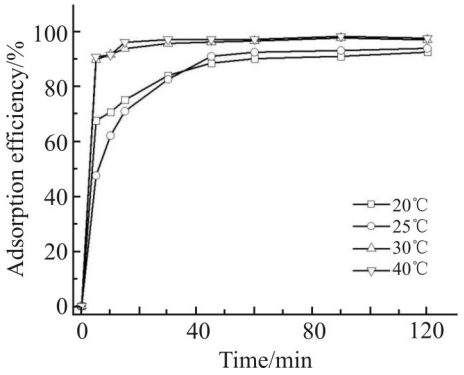


Fig. 7 Adsorption efficiency of NH_2-MOF-199@VSNC for MB at different adsorption solution temperatures

2.5.3 吸附溶液pH值的影响：Fig.8为在吸附溶液温度为30 ℃时，不同pH值吸附溶液中NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率曲线。可以看出，在pH=3和5的酸性条件下，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率都是先升高后有所降低，约120 min达到吸附平衡后分别为77.81%和83.30%。这表明在酸性吸附溶液中，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附在前40 min左右是吸附速率明显高于解吸速率，之后解吸过程占主导，直至达到吸附平衡。在pH=7的中性以及pH=9和11的碱性吸附溶液中，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率曲线变化趋势相似，在30 min前呈急速上升，之后缓慢增长，约120 min后达到吸附平衡，其中，在中性吸附溶液中NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率最高，为98.42 %。由此可见，在酸性和碱性吸附溶液中，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效果低于中性溶液。这是因为在酸性条件下时，由于—NH_2的存在使NH_2-MOF-199@VSNC表面带正电荷，而MB本身为阳离子染料，分子也呈电正性，虽然由于NH_2-MOF-199@VSNC的比表面积较大，可以对MB进行吸附，但达到一定吸附程度后两者更易出现相互排斥，导致在酸性条件下NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率较低。而在碱性条件下，由于粘胶纤维大分子链中的—OH更易表现出电负性，与MB分子所带的正电荷异性相吸，形成静电作用，因此吸附效率较酸性条件下的高。然而在碱性条件下，吸附溶液中存在的金属阳离子（Na^+）也会与NH_2-MOF-199@VSNC表面的负电荷结合，占据一定的吸附活性位点。因此，在pH=7的中性吸附溶液中NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率最高。

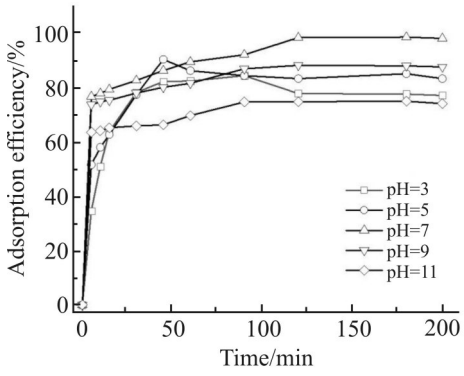


Fig. 8 Adsorption efficiency of NH_2-MOF-199@VSNC for MB at different pH values of adsorption solutions

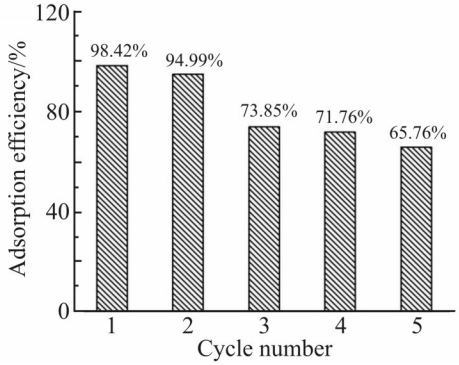


Fig. 9 Adsorption efficiency of NH_2-MOF-199@VSNC for MB during five cycles of adsorption

2.6 重复使用性能分析

Fig.9为NH_2-MOF-199@VSNC对MB的五次重复循环吸附使用时的吸附效率图。从图中可以看出，NH_2-MOF-199@VSNC在吸附MB的过程中，随着循环吸附次数的增加，NH_2-MOF-199@VSNC的MB吸附效率下降，经过5次吸附-脱附重复使用后吸

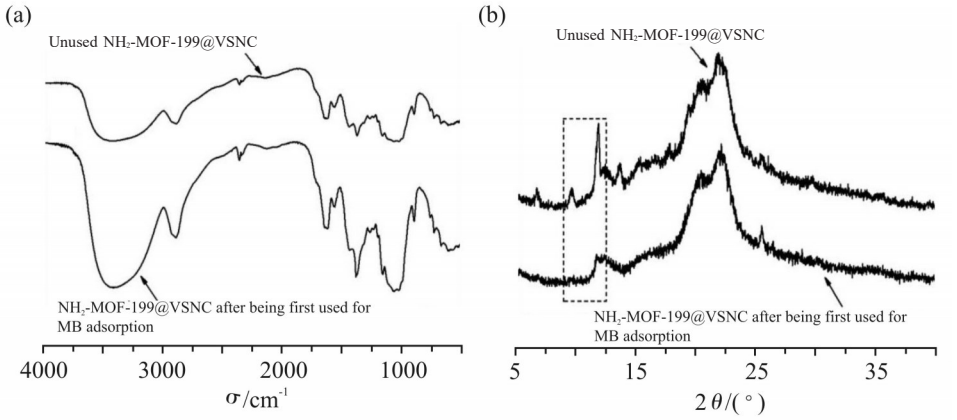


Fig. 10 (a) FT-IR spectra and (b) XRD patterns of the unused NH_2-MOF-199@VSNC and NH_2-MOF-199@VSNC after being first used for MB adsorption

Tab. 1 Adsorption thermodynamic parameters of NH_2-MOF-199@VSNC for MB

ΔH^0/(kJ·mol^{-1})	ΔS^0/(J·mol^{-1}·K^{-1})	ΔG^0/(kJ·mol^{-1})		
		293 (K)	298 (K)	303 (K)
119.27	415.45	-2.45	-4.53	-6.61

附效率仍有为65.76 %。由此可见，NH_2-MOF-199@VSNC在吸附MB的过程中有较好的重复使用性能。

2.7 结构稳定性分析

Fig.10是完成1次MB吸附后的NH_2-MOF-199@VSNC的FT-IR和XRD谱图。从图中可以看出，与未吸附的NH_2-MOF-199@VSNC相比，完成1次MB吸附后的NH_2-MOF-199@VSNC的FT-IR光谱中特征峰的位置未发生明显变化，而XRD图谱中在2θ=9.4°和11.8°处归属于NH_2-MOF-199的特征峰减弱，说明完成1次MB吸附后NH_2-MOF-199的结晶结构的完整性下降，因此导致脱附后再次使用时其吸附效率有所下降。

2.8 吸附机理分析

2.8.1 吸附热力学分析：为了探讨NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附机理，在吸附溶液温度分别为20 ℃（293 K），25 ℃（298 K）和30 ℃（303K）下，使用吉布斯自由能公式(2)和式(3)[17]，通过计算热力学相关参数，进行NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附热力学研究，

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

式中：K_d——吸附过程的热力学平衡常数，为平衡吸附量（Q_e）与平衡浓度（C_e）的比值。得到的不同温度下吸附热力学数据及线性拟合曲线见Fig.11。

根据式(2)，ΔH^0和ΔS^0值分别由Fig.11中热力学线性拟合曲线的斜率和截距计算得出，根据式(3)可计算出吉布斯自由能（ΔG^0），得到的吸附热力学参数列于Tab.1。

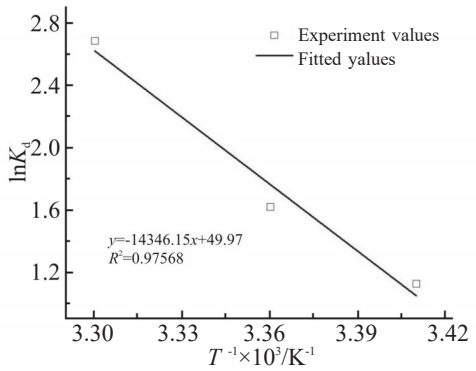


Fig. 11 Adsorption thermodynamics linear fitted curve of NH_2-MOF-199@VSNC for MB

由Fig.11和Tab.1可知，ΔH^0 >0，说明NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附过程是一个吸热的过程。根据文献报道[18]，当ΔH^0 <40 kJ/mol时，物理吸附起主导作用，而当ΔH^0 >40 kJ/mol时，吸附过程以化学吸附为主。在本文的研究中，ΔH^0=119.27 kJ/

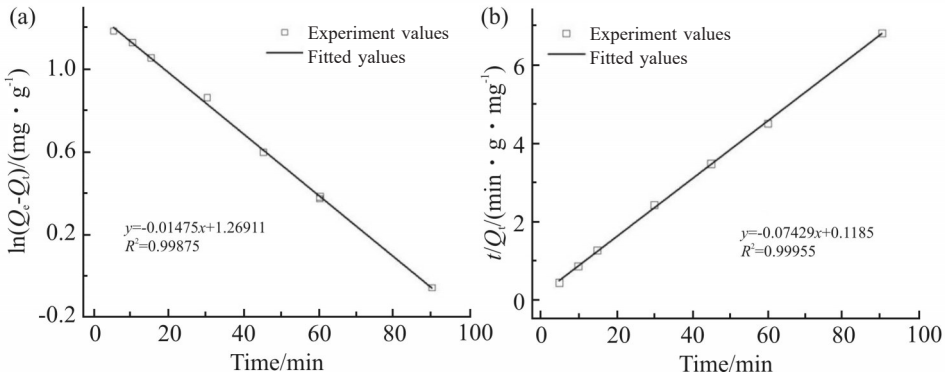


Fig. 12 Linear fitted curves of (a) pseudo first-order and (b) pseudo second-order adsorption dynamic model of NH_2-MOF-199@VSNC for MB

mol，这意味着NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附机理以化学吸附为主。此外，$\Delta S^0>0$，表示NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附伴随着在固/液界面的高度随机性[19]；$\Delta G^0<0$，说明吸附过程是一个自发过程。

2.8.2 吸附动力学分析：在吸附溶液温度为30 ℃和吸附溶液pH=7的条件下，利用下列准一级吸附动力学模型式(4)和准二级吸附动力学模型式(5)，进行NH_2-MOF-199@VSNC对MB吸附机理的深入探讨，

$$\ln(Q_e-Q_t)=\ln Q_e-k_1t \tag{4}$$

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{k_2Q_e^2}+\frac{t}{Q_e} \tag{5}$$

式中：k_1，k_2——分别为准一级和准二级动力学的吸附速率常数，g/(mg · min)；Q_t——吸附时间为t时的吸附量，mg/g；k_1和Q_e由纵坐标$\ln(Q_e-Q_t)$对横坐标t作图的斜率和截距得出，k_2由t/Q_t对t作图的截距得出。

Fig.12(a)和Fig.12(b)分别为NH_2-MOF-199@VSNC对MB的准一级和准二级吸附动力学模型线性拟合曲线。从图中看出，相对于准一级吸附动力学模型的线性拟合相关系数（R^2=0.9987），准二级吸附动力学模型的线性拟合相关系数（R^2=0.9995）更接近于1，这表明NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附过程主要是由化学吸附控制，这与吸附热力学研究的结果相符。由于MB是阳离子染料，且分子中含有芳香结构，因此，其可以通过π-π叠加与炭化后的粘胶纤维产生相互作用而实现化学吸附[20]。另外，由于NH_2-MOF-199@VSNC的多孔、高比表面积结构，吸附过程还伴随着物理吸附。

3 结论

（1）通过原位溶剂热合成法，正八面体结构的NH_2-MOF-199晶体粒子被致密地固定在VSN表面，经过200 ℃的煅烧炭化后，NH_2-MOF-199粒子表面出现小孔和裂纹。

（2）相比于VSN和NH_2-MOF-199@VSN，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率最高，在吸附溶液温度为30 ℃，pH=7的条件下，其对MB的吸附效率可达98.42%。经5次重复吸附使用后，NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附效率仍有65.76%。

（3）NH_2-MOF-199@VSNC对MB的吸附是吸热、熵增且自发的过程；其对MB的吸附过程适合用准二级吸附动力学模型描述，说明吸附机理以化学吸附占主导，伴随着物理吸附。本论文的研究可以为新型有机染料吸附材料的结构设计和开发提供实验和理论参考。

参考文献：

[1] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al*. The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. Science, 2006, 313: 1072-1077.

[2] Yang Y X, Xue Y Q, Li J, *et al*. Efficient removal of organic dyestuff in water contamination over a MOF-derived Co-based adsorbent[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2023, 8: 2195-2210.

[3] Aguila-Rosas J, Ramos D, Quirino-Barreda C T, *et al*. Copper(II)-MOFs for bio-applications[J]. Chemical Communications, 2023, 59: 11753-11766.

[4] 吴飞扬，陈琦，陈成，等. 低负载锆基MOF增强聚双环戊二烯纳

米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程，2022，38(4): 50-57.
Wu F Y, Cheng Q, Chen C, *et al.* Low-loading zirconium-based MOF reinforced polydicyclopentadiene nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022，38(4): 50-57.

[5] Hartmann M, Kunz S, Himsl D, *et al*. Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $Cu_3(BTC)_2$[J]. Langmuir, 2008, 24: 8634-8642.

[6] Wang C, Yin H, Tian P, *et al.* Remarkable adsorption performance of MOF-199 derived porous carbons for benzene vapor[J]. Environmental Research, 2020, 184: 109323.

[7] Zhang Y S, Jia H G, Wang Q J, *et al*. Optimization of a MOF blended with modified polyimide membrane for high-performance gas separation[J]. Membranes, 2022, 12: 34-45.

[8] Sun Y W, Liu S C, Cheng B H, *et al.* Fabrication and heavy metals adsorption performance of viscose-based activated carbon fibers [J]. Fibers and Polymers, 2024, 25: 1-12.

[9] Yang X Q, Yu L Q, Li L F, *et al*. Enhancing the water-resistance of MOF-199 film through incorporation of microporous organic networks for solid-phase microextraction of BTEX in aqueous environments with improved efficiency[J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1294: 342293.

[10] Ma Q, Zhang Q Q, Maimaiti T Y, *et al.* Carbonization reduces the toxicity of metal-organic framework MOF-199 to white-rot fungus Phanerochaete chrysosporium[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 106705.

[11] Karacan I, Gül A. Carbonization behavior of oxidized viscose rayon fibers in the presence of boric acid–phosphoric acid impregnation[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 7462-7475.

[12] Jiang Z W, Li Y F. Facile synthesis of magnetic hybrid Fe_3O_4/MIL-101 via heterogeneous coprecipitation assembly for efficient adsorption of anionic dyes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 59: 373-379.

[13] Tian X, Zhu S, Peng J, *et al*. Synthesis of micro-and meso-porous carbon derived from cellulose as an electrode material for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 170-178.

[14] Qiao C X, Jia W L, Zhong Q M, *et al*. MOF-derived Cu-nanoparticle embedded in porous carbon for the efficient hydrogenation of nitroaromatic compounds[J]. Catalysis Letters, 2020, 150: 3394-3401.

[15] Peikert K, Hoffmann F, Fröba M. Amino substituted $Cu_3(btc)_2$: a new metal-organic framework with a versatile functionality[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 11196-11198.

[16] Zou K Y, Li Z X. Controllable syntheses of MOF-derived materials[J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24: 6506-6518.

[17] Mohy-Eldin M S, Elkady M F, Abu-Saied M A, *et al*. Removal of cadmium ions from synthetic aqueous solutions with a novel nanosulfonated poly (glycidyl methacrylate) cation exchanger: kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 3111-3122.

[18] Fan S, Wang Y, Wang Z, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5: 601-611.

[19] Tang X, Zhang Q, Liu Z, *et al*. Removal of Cu(II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solutions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 199: 401-407.

[20] Mahmood A, Guo W, Tabassum H, *et al*. Metal-organic framework-based nanomaterials for electrocatalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6: 1600423.

Preparation of NH_2-MOF-199@Viscose Spunlaced Composite Nonwoven Material and Adsorption Performance for Organic Dyestuffs

Hui Sun[1,2], Fengchun Li[1,2], Jiangli Feng[1,2], Youxiu Xie[1,2], Bingbing Wang[1,2], Tao Xu[1,2], Bin Yu[1,2]

(*1.College of Textile Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;*
2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT: NH_2-MOF-199, a kind of metal-organic framework materials, was synthesized on the surface of viscose spunlaced nonwoven material (NH_2-MOF-199@VSN) via in situ solvothermal method to obtain NH_2-MOF-199@viscose spunlaced composite nonwoven material (VSN). Then NH_2-MOF-199@VSNC was prepared by high-temperature calcination of NH_2-MOF-199@VSN at 200 ℃. The results show that NH_2-MOF-199 crystal particles with a regular octahedral structure are uniformly and compactly immobilized on the surface of VSN. After being calcinated at high temperature, some small holes and cracks appear on the surface of NH_2-MOF-199. Compared with VSN and NH_2-MOF-199@VSN, NH_2-MOF-199@VSNC has the best adsorption capacity for methylene blue (MB) in aqueous solution. The adsorption efficiency of NH_2-MOF-199@VSNC for MB reaches the maximum of 98.42 % when the temperature of adsorption solution is 30 ℃ and the pH value is 7. After being repeatedly used five cycles, the adsorption efficiency of NH_2-MOF-199@VSNC for MB still maintains about 65.76%. The MB adsorption process of NH_2-MOF-199@VSNC is a heat-absorbing, entropy-increasing and spontaneous process. Compared with the quasi-first-order adsorption kinetics model, the adsorption process is more suitable to be described by the quasi-second-order adsorption kinetics model, indicating that the MB adsorption process of NH_2-MOF-199@VSNC is dominated by chemical adsorption and accompanied by physical adsorption.

Keywords: viscose spunlaced nonwoven material; NH_2-MOF-199; carbonization; methylene blue; adsorption performance