离子型共价有机框架材料的制备及其对染料的吸附性能研究

裴秀¹陈洪卓³ 李亚明^{1,2}* 罗 刚¹

(¹酒泉职业技术学院 甘肃省太阳能发电系统工程重点实验室 酒泉 735000;²兰州理工大学 有色金属先进加工与回收 国家重点实验室 兰州 730000;³山东中再生环境检测有限公司 济南 250000)

摘要 茜素红(Alizarin Red S)具有毒性高、结构复杂以及化学需氧量(COD)大的特点,是水中难处理的污染物之一。本文采用三醛基间苯三酚和溴化乙锭作为构筑单元,在溶剂热条件下合成一种二维离子型共价有机框架材料 TpEB-COF,并通过 X 射线衍射、扫描电镜和能量色散谱等对其进行结构表征。将制备的TpEB-COF 作为固体吸附剂应用对水中茜素红的吸附,考察了吸附时间和 pH 对吸附过程的影响。结果表明,TpEB-COF 对于茜素红的吸附符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附模型,吸附效率为 82.8%,最大吸附量为 828mg/g。本研究可为 COFs 材料的设计和合成提供参考,拓展了离子型 COFs 材料的应用范围。

关键词 离子型共价有机框架 茜素红 吸附 污水处理

Preparation of Ionic Covalent Organic Framework Materials and Their Adsorption Properties for Dyes

Pei Xiu¹, Chen Hongzhuo³, Li Yaming^{1,2*}, Luo Gang¹

(1 Gansu Key Laboratory of Solar Power Generation System Project, Jiuquan Vocational and Technical College,

Jiuquan, 735000; ² State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730000; ³ Shandong China

Renewable Environmental Testing Co., Ltd, Jinan, 250000)

Abstract Alizarin Red S (ARS) has the characteristics of high toxicity, complex structure, and large chemical oxygen demand (COD) value, making it one of the difficult pollutants to deal with in water. Therefore, a two-dimensional ionic covalent organic framework material TpEB-COF was synthesized by using trialaldehyde phloroglucinol and ethidium bromide as building units under solvothermal conditions and characterized by XRD, SEM and EDS. The prepared TpEB-COF was used as a solid adsorbent to adsorb ARS in water. The effects of adsorption times and pH on the adsorption process were studied. The results showed that adsorption of ARS by TpEB-COF conformed to the pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir adsorption model. The adsorption efficiency was 82.8% and the maximum adsorption capacity was 828 mg \cdot g⁻¹. This study not only lays a solid foundation for the design and synthesis of COF materials, but also expands the application scope of ionic COF materials.

Keywords Ionic covalent organic framework, Alizarin red, Adsorption, Sewage treatment

蒽醌类染料属于芳香族化合物,具有稳定的 共轭结构和良好的耐光性等特点,使其受到越来 越多的关注。但是,蒽醌类染料的特殊理化特性, 使其具有机物含量高、色度高、成分复杂和毒性大 的危害。此外,蒽醌类染料的化学结构稳定,难以 通过化学方法对其进行降解。茜素红(ARS,9, 10-二氢-3,4-二羟基-9,10-二氧-2-蒽磺酸钠,分子 式为 C₁₄H₇NaO₇S·H₂O)作为蒽醌类染料中的代 表,是一种黄棕色或橙色固体,主要是通过将茜素 磺化来制备,被广泛用作酸碱指示剂和染料。用 作纺织工业染色剂时,约有 10%~15%的茜素红 染料流失到水中形成染料废水。同时,由于茜素

^{*}联系人,**李亚明** 男,博士,讲师,E-mail: 632778418@ qq. com

国家自然科学基金项目(52075234)、甘肃省自然科学基金项目(20JR10RF814)、陇原青年创新创业人才项目(2022LQGR49)和甘肃省高等学校创新基金项目(2022B-475,2023B-430,2023B-433)资助

²⁰²³⁻⁰⁶⁻²⁶ 收稿, 2023-08-08 接受

红的分子尺寸较小,可以容易地进入到 DNA 双螺 旋碱基对之间,影响 DNA 的表达水平,增加了其 对于 DNA 的损伤,对人的身体产生严重的损害。 因此,在含茜素红染料的污水排放之前,对其中的 茜素红进行吸附去除具有重要的意义。但是茜素 红易溶于水,常规物理方法难以将其去除。因此, 给废水处理带来了一定的难度,对生态环境的可 持续发展和人们的健康造成潜在的危害。

目前,已经报道了许多去除废水中染料的方法,如混凝法、化学氧化法、光化学降解法、反渗透 法和吸附法等。由于吸附法具有去除效率高、操作 简单、成本低廉、能耗低和重复使用的优势,已成为 去除水环境中污染物最常用的技术之一。目前,各 种吸附剂如活性炭、改性农业废弃物、铝酸钙水合 物、合成水凝胶和聚阴离子交换剂等已被用于从水 中去除阴离子染料。但是这些吸附剂具有较小的 比表面积、不规则的孔径和较少的功能单元的缺 点,使其对污染物的吸附效果并不理想。因此,开 发具有比表面积大、吸附容量高、吸附时间短和高 密度功能位点的吸附材料成为迫切的需求。

共价有机框架(COFs)材料是一类由轻元素 通过共价键连接,并通过 π-π 堆积形成具有长程 有序的二维或三维网状结构有机多孔晶体材料。 由于其具有较低的密度、丰富的孔隙率、较大的比 表面积、良好的稳定性和可修饰性等优势,自问世 以来就受到了广泛的关注。迄今为止,COFs 材料 被广泛应用于气体储存、催化、电化学、荧光传感、 光热转换和分离富集等领域。此外,对孔道的精 准调控和在框架上引入活性功能位点可以拓宽 COFs 材料的应用范围。为此,研究人员通过对 COFs 材料的构筑单元的调控,采用自下而上的策 略制备了各种具有良好晶体结构的 COFs 材料。

本文采用三醛基间苯三酚和具有丰富离子功 能位点的溴化乙锭为构筑单元,通过自下而上的 策略制备了具有良好晶体结构的二维离子型 COFs材料TpEB-COF,并采用XRD、SEM和FT-IR 等分析技术对其进行结构表征。同时,详细研究 了TpEB-COF材料对茜素红染料的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

乙酸、均三甲苯、1,4-二氧六环、丙酮和四氢 呋喃(上海阿拉丁);三醛基间苯三酚(Tp)、溴化 乙锭(EB)(郑州阿尔法化工有限公司);茜素红 (ARS,上海麦克林生化科技股份有限公司)。所 用试剂均为分析纯级,未经进一步纯化直接使用; 超纯水由实验室制备。

1.2 表征方法

Maxima XRD-7000 X 射线衍射仪(采用 Cu Kα辐射, λ = 1.54184Å和 XE 检测器)对样品进 行物相分析,数据采集范围为 2 θ = 2°~40°;在 Cary 600 红外光谱仪上室温下测定 COFs 材料和 其单体的红外光谱;采用 SU8010 场发射扫描电 镜观察合成的样品的形貌;采用 U-3900 紫外可见 分光光度计对茜素红溶液的浓度进行分析。

1.3 TpEB-COF 材料的制备

通过席夫碱缩合反应合成 TpEB-COF 材 料^[1]:将 24mg(0.1mmol) Tp、59mg(0.15mmol) EB、1.0mL 均三甲苯、1.0mL 1,4-二氧六环和 0.5mL 6mol/L 乙酸的混合体系加入到 Pyrex 管 中,然后在液氮的条件下进行三个循环的脱气过 程。将脱气后的 Pyrex 管密封,120℃下反应 72h。 反应结束后,将反应产物分别用四氢呋喃和丙酮 进行洗涤,得到的固体在真空条件下干燥,最终得 到 52mg 暗红色固体粉末,产率为 71%。

1.4 吸附性能测试

用蒸馏水配制质量浓度为 1g/L 的茜素红染 料母液。实验过程中根据浓度要求对母液进行稀 释而配制所需溶液。利用紫外可见分光光度计, 以 λ_{max} = 420nm 处(茜素红的最大吸光度处)的紫 外吸收作为信号,通过对不同浓度和紫外吸收强 度之间的关系进行作图,绘制茜素红的标准曲线。 将一定量的 TpEB-COF 加入到茜素红的标准曲线。 将一定量的 TpEB-COF 加入到茜素红的溶液中, 然后进行振荡,每隔一段时间测定上层溶液的紫 外吸收,从而确定剩余茜素红的浓度。TpEB-COF 对茜素红的吸附效率 R(%)和吸附容量 $q_e(mg/g)$ 根据以下公式进行计算:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$
(1)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{2}$$

其中, C_0 和 C_e 是吸附前后茜素红的浓度(mg/L);V和 m 分别为吸附实验的溶液体积和吸附剂的质量。

2 结果和讨论

2.1 TpEB-COF 材料的合成和表征

TpEB-COF 材料是以 Tp 和 EB 作为构筑单

元,乙酸作为催化剂,经过席夫碱缩合反应而制备 (图1)。合成的 TpEB-COF 材料具有丰富的离子 功能单元和强烈的疏水特性,使其在空间效应和 亲疏水作用下,对茜素红具有良好的吸附潜力。

采用 XRD 对离子型 COFs 材料进行表征,结 果如图 2(A)所示。TpEB-COF 在 2θ = 3.72°处显 示明显的 XRD 衍射峰,表明具有较好的晶体结 构;同时材料的 XRD 衍射中没有杂峰的出现,表 明具有较好的相纯度。然后对合成的 TpEB-COF 进行了 FT-IR 的表征,结果如图 2(B)所示。从图 中可以看出,经席夫碱反应后,Tp 中的—C ==O 在 1643cm⁻¹ 处和 EB 中-NH 在 3320 和 3193 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰消失,在 1610cm⁻¹ 处出现一个归 属于—C ==N 的新的振动峰,表明 Tp 中的醛基和



图 1 TpEB-COF 的合成过程 Fig. 1 The synthesis process of TpEB-COF



Wavenumber / cm⁻¹

图 2 (A) TpEB-COF 的粉末 XRD 图谱(插图:空间填充图); (B) Tp、EB 和 TpEB-COF 的红外谱图

Fig. 2 (A) PXRD profiles of TpEB-COF (Insert: image of the space-filling diagram); (B) FT-IR of Tp, EB, and TpEB-COF

EB中的氨基发生了缩合反应生成了亚胺,证明 TpEB-COF的成功制备。

为了进一步确定 TpEB-COF 材料的成功制 备,采用¹³C CP/MAS NMR 对其进行进一步表征, 结果如图 3 所示。¹³C CP/MAS NMR 中,位于δ 153 处的化学位移表明亚胺键(—C=N)的存在, 证明通过席夫碱反应生成了亚胺键,再次证实了 TpEB-COF 材料的成功制备。



图 3 TpEB-COF 的¹³C CP/MAS NMR 谱图 Fig. 3 ¹³C CP/MAS NMR spectrum of TpEB-COF 最后, 对制备的 TpEB-COF 的形貌和存在的 元素进行表征。如图 4(A~C)所示,制备的 TpEB-COF 由纳米颗粒组成不规则形貌。通过图 4(D~F)可知,制备的材料中明显有 Br 元素的存在,再次证明 EB-COF 材料的成功制备。



图 4 (A~C) 不同尺寸下 TpEB-COF 的 SEM 照片; (D~F)C、N 和 Br 元素的 EDS 照片 Fig. 4 (A~C) SEM images of TpEB-COF under different size; (D~F) EDS images of C, N, and Br elements of TpEB-COF, respectively

2.2 TpEB-COF 对茜素红的吸附性能研究

2.2.1 pH 对吸附性能的影响

pH 是影响 TpEB-COF 对茜素红吸附效果的重要因素之一。因此实验探究了 pH = 4~10 范围内对茜素红吸附效率的影响,结果如图 5 所示。从图中可见,吸附效率于 60.4%~84.2%之间变化,在 pH = 4~8之间达到最大吸附量。当体系的 pH 大于 8 时,吸附效率迅速下降。主要是因为当 pH 小于 8 时,TpEB-COF 材料带正电荷,而茜素红 以二价或一价阴离子形式(p K_{a1} = 4.5~5.3 和 p K_{a2} = 11)存在,带负电性茜素红与带正电性 TpEB-COF 之间存在强烈的静电吸引作用,静电引力在吸附的过程中占据主要作用。当 pH 大于 8 时,体系中会有 OH⁻的存在,导致 OH⁻与茜素红存在竞争关系,使得 TpEB-COF 材料对茜素



红的吸附效率下降。因此,在强烈的静电作用下,TpEB-COF 在较宽的 pH 范围内表现出更强的吸附效率。后续吸附性能测试中选择溶液的 pH 为 6。

2.2.2 吸附时间对吸附性能的影响

探究吸附时间(0~240 min)对茜素红吸附 效率的影响,结果如图 6 所示。从图中可以看 出,在最初的 0~180 min 内,随着时间的延长, TpEB-COF 对茜素红染料的吸附效率呈现明显 的上升趋势,最大吸附率为 82.1%。当吸附时 间超过 180min 后,TpEB-COF 对于茜素红染料 的吸附效率基本保持不变,说明 TpEB-COF 上的 吸附位点被茜素红完全占据,吸附达到平衡。 因此,TpEB-COF 对茜素红染料的最佳吸附时间 为 180min。



图 6 吸附时间对吸附率的影响(TpEB-COF:5mg;茜素 红的浓度:200mg/L)

Fig. 6 Influence of adsorption time on adsorption effect (TpEB-COF: 5 mg; ARS concentration: 200 mg/L)

2.3 TpEB-COF 对茜素红的吸附动力学 模型和等温吸附模型

为了更好地理解 TpEB-COF 对茜素红的吸附 过程,采用准一级动力学模型(式(1))和准二级 动力学模型(式(2))研究 TpEB-COF 对茜素红 (200mg/L)的吸附机理^[17]。

$$\ln(q_{e} - q_{1}) = \ln q_{e} - K_{1}t \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_{1}} = \frac{t}{q_{e}} + \frac{1}{K_{2}q_{e}^{2}}$$
(2)

其中, K_1 和 K_2 分别是准一级动力学和准二级动 力学模型常数, q_1 和 q_e 分别表示 $t(\min)$ 时间和达 到吸附平衡时茜素红的浓度(mg/g)。

对实验数据的拟合结果如表 1 所示。由表可见,准二级动力学的拟合结果优于准一级动力学的拟合结果优于准一级动力学的拟合结果,其相关系数分别为 R²=0.99 和 R²=0.88。同时,如图 7 所示,根据拟合得到的线性方程计算可知,由准二级动力学方程拟合的线性方程的计算得到 TpEB-COF 对茜素红的最大吸附量与实验结果更匹配。说明 TpEB-COF 对茜素红的吸附过程与准二级动力学模型更吻合,表明吸附过程主要以化学吸附为主。





此外,采用 Langmuir 模型(式(3))和 Freundlich 模型(式(4))分析 TpEB-COF 对茜素 红的吸附过程,具体如下:

表 1 TpEB-COF 对茜素红吸附动力学参数

Tab. 1 Model parameters of adsorption kinetics of

TpEB-COF to ARS

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_{ m e}$	K_1	n ²	$q_{ m e}$	K_2	\mathbf{p}^2
/(mg/g)	$/min^{-1}$	К	/(mg/g)	$/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	ĸ
1911.84	0.029	0.88	1013.3	$22.03 * 10^{-5}$	0.99

Langmuir 模型:
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}}$$
 (3)

Freundlch 模型: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (4)

其中, C_0 和 C_e 分别代表吸附前后茜素红的浓度 (mg/L); q_e 是达到吸附平衡时茜素红的浓度 (mg/g); q_m 代表最大吸附量(mg/g); K_L 为 Langmuir模型吸附常数; K_F 和 n为 Freundlich模型的常数。



图 8 TpEB-COF 对茜素红吸附的 C_e/q_e 对 C_e 的关系 Fig. 8 The linear regression between C_e/q_e and C_e for ARS adsorption on TpEB-COF

其他实验条件不变的情况下,改变茜素红的 初始浓度(50、100、200、300、400和500mg/g),对 所得到的数据根据 Langmuir 模型和 Freundlich 模 型分别进行拟合,结果如表2所示。采用 Langmuir 模型进行拟合, R²为0.97,采用 Freundlich 模型拟合, R²为0.83。从图8和图9 的实验结果可以看出, Langmuir 模型的拟合结果 明显好于 Freundlich 模型的拟合结果,这说明 TpEB-COF 对茜素红的吸附更符合 Langmuir 模 型,即TpEB-COF 对茜素红的吸附属于单分子层 吸附过程。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的拟合数据 Tab. 2 Fitting parameters of adsorption isotherm of

Tn	EB.	CO	F to	ARS

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_{ m max}$ /(mg/g)	$\frac{k_{\rm L}}{/({\rm L/mg})}$	R^2	$K_{\rm F}$ /(mg/g)	n	R^2
893	0.04	0.97	149.46	11.36	0.83

3 结论

综上所述,本文采用三醛基间苯三酚和溴化 乙锭为构筑单元,通过席夫碱脱水缩合反应合成 了具有二维晶体结构的离子型 COFs 材料 TpEB-



 $\begin{array}{c} 6.5 \\ 6.6 \\ 5.5 \\ 5.5 \\ 5.0 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 10C_e \end{array}$

图 9 TpEB-COF 对茜素红吸附的 lnq_e 对 lnC_e 的关系 Fig. 9 The linear regression between lnq_e and lnC_e for ARS adsorption on TpEB-COF

COF,并将其应用于对水环境中茜素红染料的去除。实验结果表明,TpEB-COF对于茜素红染料的吸附主要依靠空间效应、静电和亲疏水等协同作用,对茜素红展现了较好的吸附效率。由于COFs材料的孔道和框架具有可设计的特点,可以根据水环境中污染物的特点针对性地设计具有特定功能的COFs材料,为水中污染物的高效去除提供思路。同时,具有多种功能化的COFs材料可以拓展COFs材料的应用范围,促进COFs材料的快速发展。

参考文献

- [1] Fan H, Mundstock A, Feldhoff A, et al. J. Am. Chem.
- (上接第348页)
- [11] Wang X, Yamada H, Xu C. Appl. Phys. Lett., 2005, 86 (2): 022905.
- [12] Wang D, Jiang Z, Yang B, et al. J. Mater. Sci., 2013, 49 (1): 62~69.
- [13] 操时杰. 兰氏化学手册. 北京: 科学出版社. 1991.
- [14] Li W, Hao J, Bai W, et al. J. Alloy Compd., 2012, 531: 46~49.
- [15] Zhao C, Wu H, Li F, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018,140 (45): 15252~15260.
- [16] Tutuncu G, Li B, Bowaman K, et al. J. Appl. Phys., 2014, 115(14): 144104.

Soc., 2018, 140(3): 10094~10098.

- [2] Furukawa H, Yaghi O. J. Am. Chem. Soc., 2018, 131
 (4): 8875~8883.
- [3] Xu Y, Lin Y, Chu N, et al. Chem. Eng. J. 2022, 435 (51): 134907.
- [4] Gao Q, Li X, Ning G, et al. Chem. Mater., 2018, 30(6): 1762~1768.
- [5] Li Z, Zhi Y, Feng X, et al. Chem. Eur. J., 2015, 21(2): 12079~12084.
- [6] Liu X, Huang D, Lai C, et al. Chem. Soc. Rev., 2019, 48 (12): 5266~5302.
- [7] 尚方毓,苏小红,胡昉.无机盐工业,2016,48(10):50~ 52.
- [8] 马珊,肖玲,李伟.离子交换与吸附,2010,26(3):272~ 279.
- [9] 张默馨,陈修栋,邹洪涛,等.染助剂,2018,35(2):27 ~29.
- [10] 孙莉群,贺志丽,张欣,等.大庆师范学院学报,2014, 34(3):28~31.
- [11] 王志强,张俊杰,刘相成,等.无机盐工业,2022,43 (142):24~28.
- [12] 许振钰,魏笑,金春姬,等. 化工环保,2020,40(60):45 ~50.
- [13] 王怡琴,谢学辉,郑秀林,等.化工进展,2019,38(65):
 2968~2976.
- [14] Cong L, Xie H, Li J. Adv. Energy Mater., 2017, 7 (02): 201604898.
- [15] Xie Z, Xu W, Cui X, et al. ChemSusChem, 2017, 10(8): 1645~1663.
- [17] Keeble D S, Benabdallah F, Thmos P A, et al. Appl. Phys. Lett., 2013, 102(9): 092903.
- [18] Liu H, Li Q, Li Y, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97 (7): 2076~2081.
- [19] Xu Y, Zhang K, Fu L, et al. J. Mater. Sci: Mater El., 2019, 30(8): 7582~7589.
- [20] Lu H, Liu L, Lin J, et al. Ceram. Int., 2018, 44(6): 6514~6519.
- [21] Yang Y, Guo J, Ma W, et al. J. Mater. Sci: Mater El., 2019, 30(3): 2854~2863.
- [22] Baraskar B, Kambale R, James A, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2017, 100(12): 5755~5765.

7.0