



HKUST-1@MoS₂ 热解产物的制备及其对水中磺胺嘧啶的吸附性能

董瑞海¹, 胡小佳², 韩爱钊³, 邓林¹, 施周^{1,✉}

1. 湖南大学土木工程学院, 水安全保障技术及应用湖南省工程研究中心, 长沙 410082; 2. 湖南省建筑设计院集团股份有限公司, 长沙 410017; 3. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司, 长沙 410014

摘要 以典型铜基金属有机框架材料 HKUST-1 为基底材料, 采用外层复合 MoS₂ 和高温热解的方法制备了一种新型吸附剂 HK-M-300。通过 SEM、XRD、BET、FTIR、XPS 等手段对吸附剂进行表征分析, 优化了吸附剂制备过程中的原料复合比例和热解温度。对 HK-M-300 吸附磺胺嘧啶 (SDZ) 的性能进行了系统研究, 考察了吸附剂投加量、pH、共存离子 (Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻) 等因素对吸附性能的影响。结果表明, 制备的 HK-M-300 稳定性和吸附性能显著提高, 当吸附剂投加量为 0.2 g·L⁻¹, SDZ 的质量浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, HK-M-300 在 180 min 内对 SDZ 的去除率高达 96%, 该数值比将 HKUST-1 直接热解制备的 HK-300 提高了 54%, 而吸附剂使用后溶液中的 Cu 金属泄漏量减少至 HK-300 的 13%。拟二阶动力学模型可以更好地阐明吸附过程, 吸附等温线可用 Sips 和 Freundlich 模型很好拟合。氢键作用和 $\pi-\pi$ 相互作用是 HK-M-300 对 SDZ 吸附的主要机理。

关键词 金属有机框架材料; 二硫化钼; 复合材料; 磺胺嘧啶; 吸附

新污染物的出现引起了人们对生态环境健康、饮用水安全的广泛关注^[1-3]。新污染物主要包括环境内分泌干扰物、全氟化合物、抗生素、微塑料等^[4-8]。抗生素是治疗动物和人类细菌感染最常用的药物^[9], 但由于生物机体对抗生素的吸收和代谢率较低, 大量抗生素随尿液、粪便等排出体外而进入水环境中^[10], 严重威胁生态环境和人体健康^[7, 11, 12]。在众多抗生素中, 磺胺嘧啶 (sulfadiazine, SDZ) 由于具有成本较低和抗菌活性广谱等优点而在人类和畜禽感染治疗中被大量使用, 然而 SDZ 在环境中的长期残留会改变微生物群落, 加速抗生素耐药基因的传播, 对人类健康和生态安全构成严重威胁^[13], 因而现阶段亟需开发绿色高效的水体中抗生素类污染物去除技术。用于去除水中抗生素类污染物的方法主要有吸附法^[14]、膜分离^[15]、微生物法^[16]、高级氧化法^[17] 等。其中, 吸附法因其高效、操作方便、成本低廉而受到广泛研究和应用^[14], 也被认为是从水体中去除不同污染物最有效的方法之一^[18]。常见的吸附材料有碳材料、聚合物、粘土等^[19]。

金属有机框架材料 (metal organic frameworks, MOF) 是一种由金属离子或金属簇与桥连的有机配体通过自组装连接形成一维、二维或三维网络结构的纳米材料^[20]。MOF 具有超高比表面积、可调的孔隙率、易于修饰的结构和丰富的活性位点^[21-23], 被广泛应用于传感、催化、分离和药物输送等领域^[24-26]。HKUST-1 作为一种铜基 MOF, 具有成本较低、比表面积大和热稳定性好等优点^[27], 近年来已被应用于金属和有机污染物的吸附^[28], 然而 HKUST-1 结构中 Cu 与 O 的配位键较弱, 在水中使用时骨架结构易被破坏, 高比表面积和孔径丧失, 这不仅导致使用效果下降, 还会产生较高的 Cu 离子泄露^[29-31], 阻碍其在水处理领域的应用^[32]。将 MOF 在氮气保护下热解^[33] 和构筑复合材料^[34] 是克服上述缺陷的有效策略。TRAN 等^[35] 将 HKUST-1 在 700 °C 下热解制备了 Cu/Cu₂O/CuO@C, 提高了对四环素和环丙沙星的吸附能力; ZHANG 等^[34] 成功将 MoS₂ 复合在 Cu₂O 纳米立方体表面, 将铜离子泄漏量从 3.97 mg·L⁻¹ 减少到 0.57 mg·L⁻¹。

二硫化钼 (MoS₂) 是一种典型的过渡金属硫化物, 具有类似于石墨烯的二维层状结构, 被广泛用作光电

收稿日期: 2024-09-29 录用日期: 2024-12-24

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (52270004)

第一作者: 董瑞海 (2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水质净化与水污染控制, 15838437005@163.com ✉通信作者: 施周 (1961—), 男, 博士, 教授, 研究方向为水质净化与水污染控制, shiz261@hnu.edu.cn

催化剂、晶体管和光伏器件等领域^[36], 由于特殊的层状结构和高比表面积的特性, 也被用作吸附材料^[37], 但 MoS₂ 易聚集从而影响吸附位点的暴露^[38], 与其它材料复合可以增加 MoS₂ 分散程度从而提高吸附能力, LI 等^[38] 将 MoS₂ 与 Fe₂O₃ 复合制备了 MoS₂@Fe₃O₄/Fe_{1-x}S, 大幅度提高了材料的光降解和吸附能力。

基于上述背景, 本研究选取典型 Cu 基金属有机框架材料 HKUST-1 作为基底材料, 采用溶剂热法在其表面原位生长 MoS₂ 纳米片形成复合材料, 而后再将复合材料在 N₂ 保护下热解制备了新型吸附剂 HK-M-300。吸附实验结果表明, HK-M-300 不仅具有较好水稳定性、较高的吸附性能, 而且在吸附污染物过程中不会产生大量 Cu 离子的泄漏。通过调整 HKUST-1 与 MoS₂ 的复合比例和热解温度, 优化了复合吸附剂的最佳制备工艺, 以 SDZ 作为目标污染物, 系统研究了 HK-M-300 吸附 SDZ 的影响因素、吸附过程中的动力学和吸附等温模型, 进一步结合材料表征结果, 阐明其可能的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验原料

三水合硝酸铜 (Cu(NO₃)₂·3H₂O)、二水合钼酸钠 (Na₂MoO₄·2H₂O)、硫代乙酰胺 (C₂H₅NS)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄) 购自国药集团化学试剂有限公司; 1,3,5-苯三甲酸 (H₃BTC)、磺胺嘧啶 (SDZ)、四环素 (tetracycline, TC)、香豆素 (coumarin, CM)、磺胺甲噁唑 (sulfamethoxazole, SMX) 购自麦克林试剂有限公司, 以上所用试剂均为分析纯。高效液相色谱 (HPLC) 级乙腈 (acetonitrile)、甲醇 (methanol) 和乙酸 (acetic acid) 购自 Sigma-Aldrich 公司。使用湖南中沃水务 ZWM-PA1-10 制备去离子水。

1.2 实验装置

管式炉 (TL1200, 南京博蕴通仪器科技有限公司); 电热鼓风干燥箱 (101-3AB, 湖南湘鲁科学仪器); 水浴恒温振荡器 (SHZ-82A, 常州市国旺仪器制造有限公司); pH 计 (雷磁 PHS-3C, 上海仪电科学仪器); 高效液相色谱仪 (Agilent 1200 HPLC, 美国安捷伦公司); 原子吸收光谱仪 (AA-7000, 日本岛津公司)。

1.3 吸附剂制备

1) HKUST-1 的制备。称取 1.5 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解于 35 mL 超纯水中, 称取 1.0 g H₃BTC 溶解于 35 mL 乙醇中, 将 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液缓慢加入 H₃BTC 溶液中并连续搅拌 30 min, 随后将蓝色混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中, 在 110 °C 下反应 16 h, 反应完成后自然冷却至室温, 过滤收集蓝色粉末产物并用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 最后在 60 °C 下真空干燥 12 h 得到产物 HKUST-1。

2) HK-M-300 的制备。将一定量的 HKUST-1 加入 50 mL 超纯水中并搅拌 30 分钟以分散均匀, 将 200 mg Na₂MoO₄·2H₂O 和 400 mg C₂H₅NS 溶解在 70 mL 乙醇中, 随后将分散好的 HKUST-1 溶液加入上述溶液并搅拌 60 min, 将棕色混合溶液转移至 2 个 100 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中, 在 200 °C 下反应 24 h, 冷却至室温后, 过滤收集黑色产物并洗涤干燥, 命名为 HKUST-MoS₂, 将 HKUST-MoS₂ 在 N₂ 保护下, 以 3 °C·min⁻¹ 的升温速率升至所需温度并保持 2 h。将得到的产物命名为 HKUST-MoS₂-x-y, 其中 x=1、2、3、4 分别代表步骤 2) 中加入 90、180、270、360 mg 的 HKUST-1; y=300、450、600 分别代表管式炉煅烧步骤升温至 300、450 和 600 °C, 本研究采用的吸附剂 HKUST-MoS₂-3-300, 简称为 HK-M-300。

3) MoS₂-300 的制备。在步骤 2) 中不加入 HKUST-1, 其余步骤均相同, 制备了 MoS₂-300。

4) HK-300 的制备。将 HKUST-1 直接在 N₂ 保护下以 3 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 300 °C 并保持 2 h, 得到的黑色产物命名为 HK-300。吸附剂制备步骤见图 1。

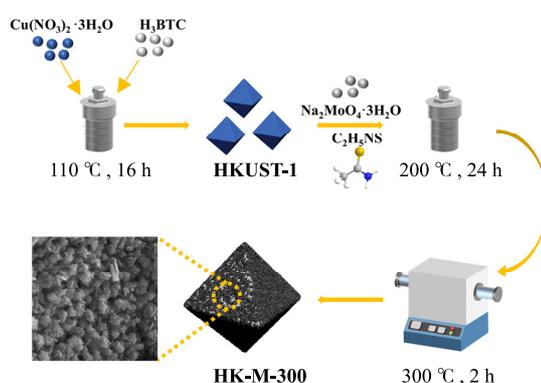


图 1 HK-M-300 的制备步骤

Fig. 1 Synthesis route of HK-M-300

1.4 表征仪器与分析方法

通过场发射扫描电子显微镜 (AMBER GMH, 捷克 TESCAN 公司) 观察材料表面结构和形貌特征; 采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (ASAP 2460, 美国 Micromeritics 公司) 检测材料的比表面积和孔径分布; 采用 X 射线衍射仪 (Empyren, 荷兰 PANalytical 公司) 分析材料的晶体与组分; 采用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet iS20, 美国 Thermo Fisher 公司) 分析材料表面官能团及其变化; 采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB Xi+, 美国 Thermo Scientific 公司) 分析材料的元素组成和化学形态。

采用高效液相色谱仪 (Agilent 1260 HPLC, 美国安捷伦公司), 配置 Athena C18-WP 液相色谱柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm) 和 VWD 检测器分析样品中 SDZ 浓度。检测条件为: 流动相 A (乙腈) 和 B (0.1% 乙酸水) 体积比 30:70; 流速 1.0 mL·min⁻¹; 柱温维持 30 °C, 检测波长 270 nm。使用原子吸收光谱仪 (AA-7000, 日本岛津公司) 测定吸附剂使用后水样中 Cu 的质量浓度。

1.5 吸附实验方法

1) 吸附剂去除水中 SDZ 实验步骤。将 10 mg 吸附剂投加到含有 50 mL 质量浓度为 5 mg·L⁻¹ 污染物溶液的烧杯中, 在 200 r·min⁻¹ 和 298 K 的条件下搅拌 180 min, 准确在预设时间取样, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 使用高效液相色谱仪测定样品污染物浓度。反应结束后, 取 5 mL 溶液过 0.22 μm 滤膜, 使用原子吸收光谱仪测定 Cu 泄漏量。本文所有吸附实验数据均为 3 次有效平行实验数据的平均值。

各影响因素实验条件及方法: 吸附剂投加量: 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g·L⁻¹; 污染物初始 pH: 3、5、6.39 (未调节)、7、9、11 (使用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 溶液将污染物溶液调节至相应 pH); 共存阴离子影响: 考察 NO₃⁻、CO₃²⁻、Cl⁻ 和 PO₄³⁻ 离子; 不同污染物: SDZ、四环素 (TC)、香豆素 (CM)、磺胺甲噁唑 (SMX)。

2) 吸附动力学实验。将 10 mg HK-M-300 投加到装有 50 mL 不同质量浓度的 SDZ 溶液中, SDZ 的初始质量浓度分别为 25、10 和 20 mg·L⁻¹, 不调节溶液 pH, 在 200 r·min⁻¹ 和 298 K 的条件下搅拌 300 min, 准确在预设时间取样, 使用高效液相色谱仪测定样品污染物浓度。根据式 (1) 计算吸附量, 通过拟一阶 (式 (2)) 和拟二阶动力学模型 (式 (3)) 拟合实验结果, 探究吸附剂对 SDZ 吸附的动力学过程。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_t 是 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹; C_0 是初始 SDZ 的质量浓度, mg·L⁻¹; C_t 是 t 时刻 SDZ 的质量浓度, mg·L⁻¹; V 是 SDZ 溶液的体积, L; m 是吸附剂的投加量, g;

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = q_e \times \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (3)$$

式中: q_e 是吸附平衡时的吸附量, mg·g⁻¹; q_t 是 t 时刻对 SDZ 的吸附量, mg·g⁻¹; t 是吸附时间, min; k_1 、 k_2 分别是拟一阶、拟二阶反应速率常数, min⁻¹、g·(mg·min)⁻¹。

3) 等温吸附实验。将 10 mg HK-M-300 投加到盛有 50 mL SDZ 不同初始质量浓度 (5~40 mg·L⁻¹) 的玻璃锥形瓶中, 放入水浴恒温振荡器中, 在 260 r·min⁻¹ 和 298 K 的条件下振荡 24 h 以达到吸附平衡, 取样后使用高效液相色谱仪测定吸附后溶液中剩余 SDZ 浓度, 分别通过 Langmuir 模型 (式 (4))、Freundlich 模型 (式 (5)) 和 Sips 模型 (式 (6)) 拟合实验结果。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (6)$$

式中: q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L·mg⁻¹; K_F 是 Freundlich 吸附常数, mg^(1-1/n)·L^{1/n}·g⁻¹; $1/n$ 为吸附强度; K_S 是 Sips 常数, L·mg⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图2是HKUST-1和HK-M-300的SEM表征结果。图2(a)的图像表明本研究合成的HKUST-1具有典型的正八面体形貌,表面光滑, HKUST-1的尺寸在10~40 μm。由图2(b)可知,在经过溶剂热反应和热解之后的HK-M-300保留了正八面体的基本形貌,与HKUST-1相比, HK-M-300的表面变得十分蓬松粗糙,这有利于其对污染物的吸附。放大后由图2(c)可见正八面体表面存在大量呈片状结构的MoS₂纳米片。

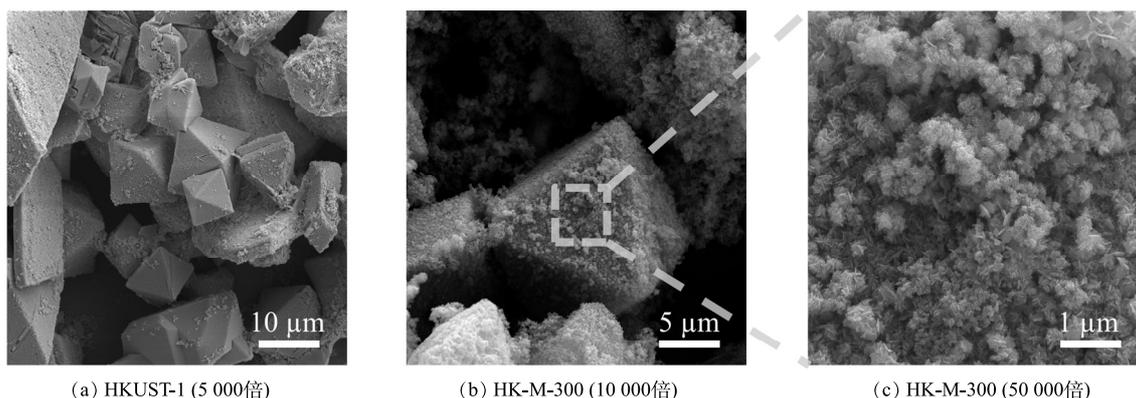


图2 HKUST-1和HK-M-300的SEM图

Fig. 2 SEM images of HKUST-1 and HK-M-300

2.2 晶体结构分析

图3展示了HKUST-1、HK-300和HK-M-300的XRD图谱。如图3(a)所示,对于纯HKUST-1,在衍射角11.6°、17.3°、19.0°和25.9°处有明显的特征峰,分别对应HKUST-1的(222)、(511)、(440)、(731)晶面。在复合材料HK-M-300的XRD图谱中, HKUST-1的特征峰消失,而在27.8°、32.1°、36.1°、46.1°、54.7°等位置出现了新的衍射峰,分别对应Cu₂S的(111)、(200)、(210)、(220)、(311)晶面,表明在制备过程中, HKUST-1中的Cu与TAA中的硫源发生反应形成了Cu₂S,而在14.1°、39.5°、49.4°、55.4°等位置出现了对应于MoS₂(002)、(103)、(105)、(106)晶面的衍射峰,这一结果进一步证实MoS₂成功复合到材料表面。

而在HKUST-300的XRD图谱中,属于HKUST-1的特征衍射峰基本得到保留,局部放大后的图谱见图3(b),在衍射角36.4°、42.3°、61.4°处的特征峰分属于Cu₂O的(111)、(200)、(220)晶面,表明将HKUST-1直接在300℃下热解形成了Cu₂O。

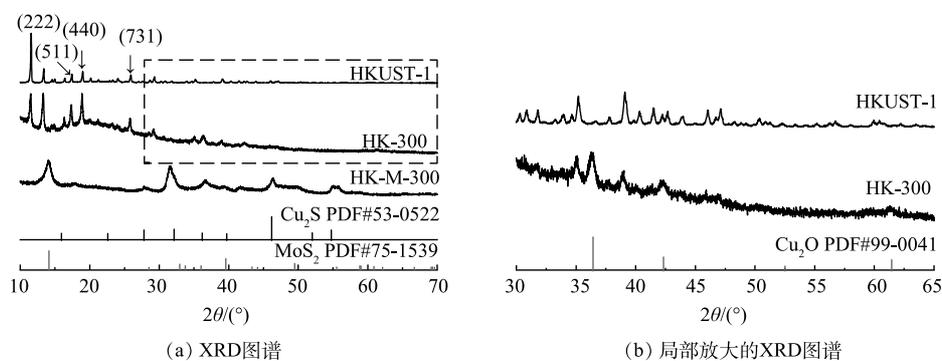


图3 HKUST-1、HK-300和HK-M-300的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of HKUST-1, HK-300 and HK-M-300

2.3 比表面积及孔径分布分析

如图4(a)所示, HKUST-1的 N_2 吸附脱附等温线呈现I型和IV型组合曲线, 该曲线在较低的相对压力下吸附体积显著增加, 表明材料内部存在大量微孔; 当相对压力升高时, 吸附脱附曲线出现明显的H4型滞后环, 表明材料中有介孔存在, 对应的孔径分布图进一步证明具有微孔和介孔结构。HK-M-300的 N_2 吸附脱附等温线如图3(b)所示, 其符合IV型曲线。当相对压力在0.5~1时, 吸附质发生毛细凝聚现象, 出现H3型滞后环, 表明复合材料HK-M-300中有介孔结构存在, 其孔径分布图也证实了复合材料具有分层多孔结构。如表1所示, HKUST-1的比表面积高达 $1\,695.79\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而HK-M-300比表面积为 $43.49\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能是因为 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件导致金属-有机框架结构产生塌陷, 也可能是由于材料制备过程中产生的 Cu_2S 堵塞了部分孔道。表中数据显示, HK-M-300具有更大的介孔孔容($0.237\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 且其平均孔径为 21.87 nm , 远高于HKUST-1(1.53 nm), 这种孔径结构为大分子有机污染物的进入和吸附提供了良好通道^[39]。

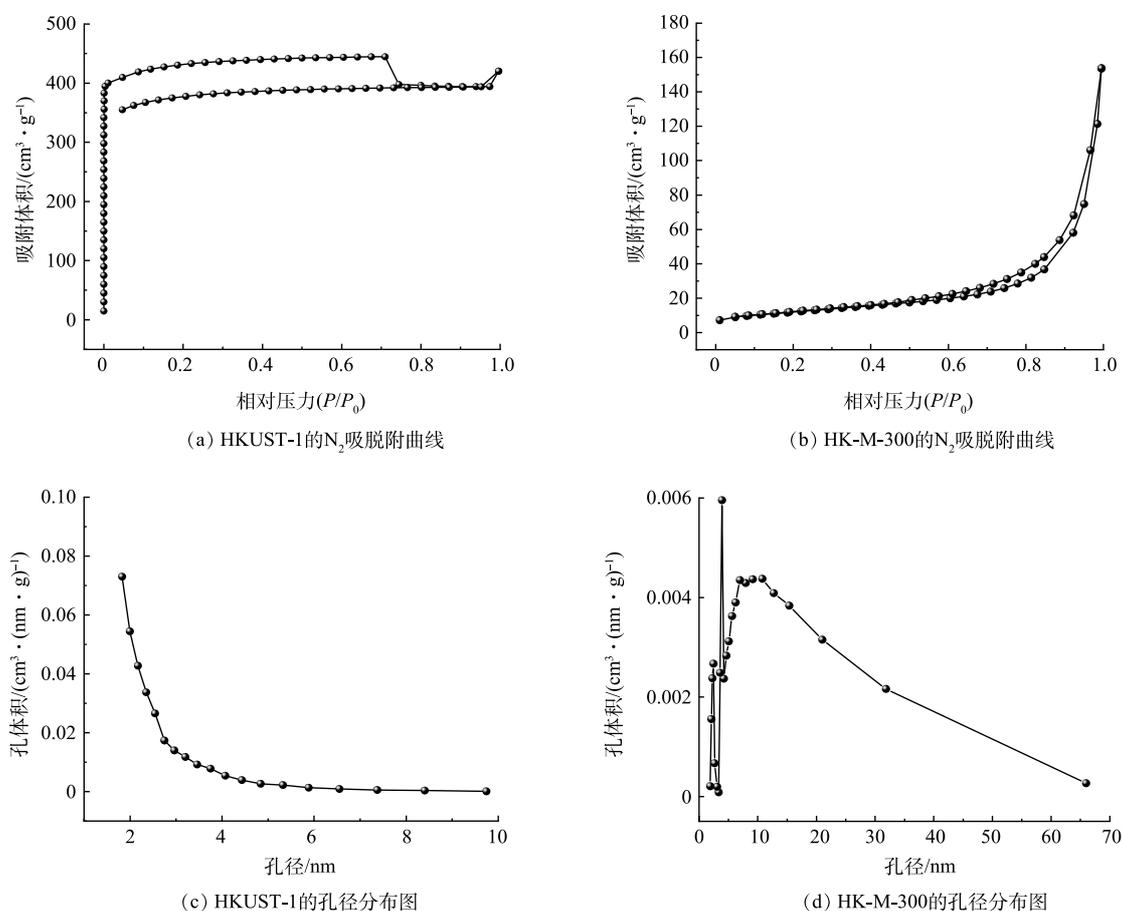


图4 HKUST-1和HK-M-300的 N_2 吸附脱附曲线及孔径分布图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of HKUST-1 and HK-M-300

表1 HKUST-1和HK-M-300的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of HKUST-1 and HK-M-300

样品	BET比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	外比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	介孔孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
HKUST-1	1 695.79	116.57	0.650	0.071	1.53
HK-M-300	43.49	37.20	0.238	0.237	21.87

2.4 表面官能团分析

HKUST-1、HK-300 和 HK-M-300 的 FTIR 图谱如图 5 所示。对于 HKUST-1, 在 3 440、1 648、1 375、1 440 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应—OH 伸缩振动、C=O 伸缩振动、O—H 弯曲振动、C=C 伸缩振动, 它们来源于 MOF 的有机配体 H₃BTC^[40], 在 740 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Cu—O 伸缩振动产生^[41]。复合材料 HK-300 的 FTIR 图谱与 HKUST-1 的很相似。而在 HK-M-300 的 FTIR 图谱中, 源于 HKUST-1 的上述特征吸收峰峰强减弱或消失, 这可能是材料表面复合的 MoS₂ 阻断了相应官能团的红外吸收, 而在 3 440 cm^{-1} 处出现的宽而强的吸收峰可能是由于材料表面吸附水分子的—OH 伸缩振动产生^[41], 在 480~610 cm^{-1} 的较宽吸收峰归属于 Mo—S^[42] 和 Cu—S^[43]。

2.5 XPS 分析

本研究采用 XPS 测试分析复合材料的元素组成和化学键。由图 6(a) 中的 XPS 总谱可知, 与 HK-300 相比, 除 Cu2p、O1s、C1s 峰之外, 在 HK-M-300 中出现峰强较高的 Mo3d 和 S2p 的峰, 这表明 MoS₂ 已成功与 HKUST-1 复合。由图 6(b) 可知, HK-M-300 的 O1s 高分辨 XPS 图谱可拟合为: C=O 键 (530.5 eV)、O=C—O 键 (531.8 eV) 和 C—OH 键 (533.7 eV)^[44]。如图 6(c) 所示, C-1s 的高分辨 XPS 图谱可分为 C=C 键 (284.83 eV)、C—O 键 (285.92 eV) 和 π — π^* 键 (290.0 eV) 3 个峰^[44-46]。Cu2p 的分峰拟合结果是典型 Cu(I) 图谱^[47], 结合 S2p 和 Mo3d 的分峰结果, 表明 HK-M-300 中形成了 Cu₂S 和 MoS₂, 这与 XRD 图谱的分析结果一致。

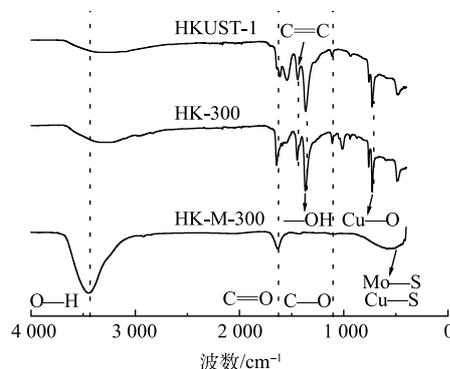
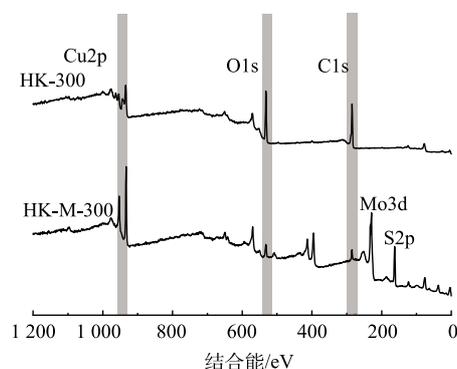
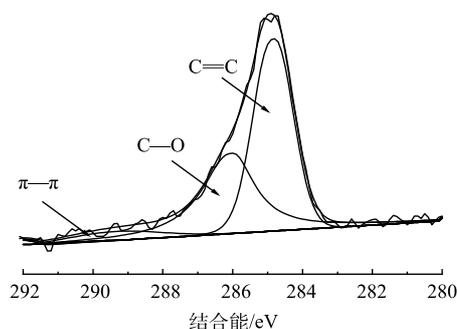


图 5 HKUST-1、HK-300 和 HK-M-300 的傅里叶红外光谱图

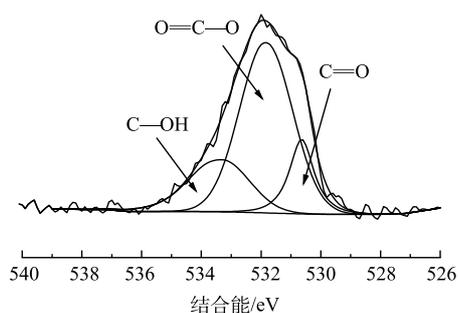
Fig. 5 FTIR spectra of HKUST-1, HK-300 and HK-M-300



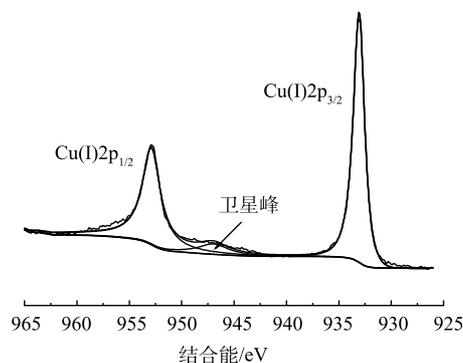
(a) HK-300和HK-M-300的XPS总谱



(b) HK-M-300 C1s精细谱



(c) HK-M-300 的 O1s 精细谱



(d) HK-M-300 的 Cu2p 精细谱

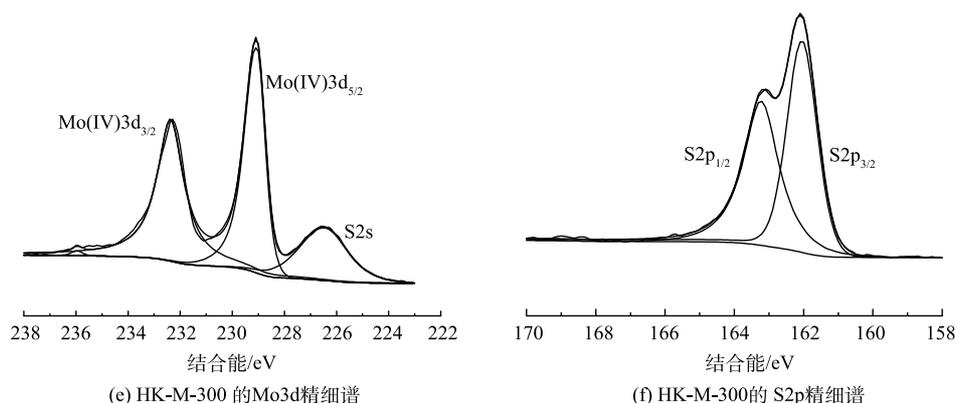


图 6 HK-M-300 的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of HK-M-300

2.6 污染物去除研究

1) 复合材料 HK-M-300 的制备条件优化。本研究优化了 HK-M-300 制备过程中 HKUST-1 与 MoS_2 的比例、热解温度, 复合材料去除水中 SDZ 的效果如图 7(a) 所示。可见, 随着复合材料中 HKUST-1 的比例提升, 其对 SDZ 的吸附效果呈现出先增加, 后降低的趋势。这可能是因为随着 HKUST-1 比例的降低, 材料表面的含氧官能团相对少且被过量 MoS_2 纳米片覆盖导致吸附位点不足, 吸附效果不理想, 而当 HKUST-1 的比例过高, 材料表面的 MoS_2 无法有效保护其内部结构免受水的侵蚀, 从而导致吸附效果降低。在 300、450、600 $^{\circ}\text{C}$ 下热解制备的材料吸附效果如图 7(b) 所示。可见, 热解温度不是影响吸附效果的主要因素。综合考虑吸附性能和经济因素, 选取 HK-Mo S_2 -3-300 作为本实验的主要研究对象, 简称 HK-M-300。

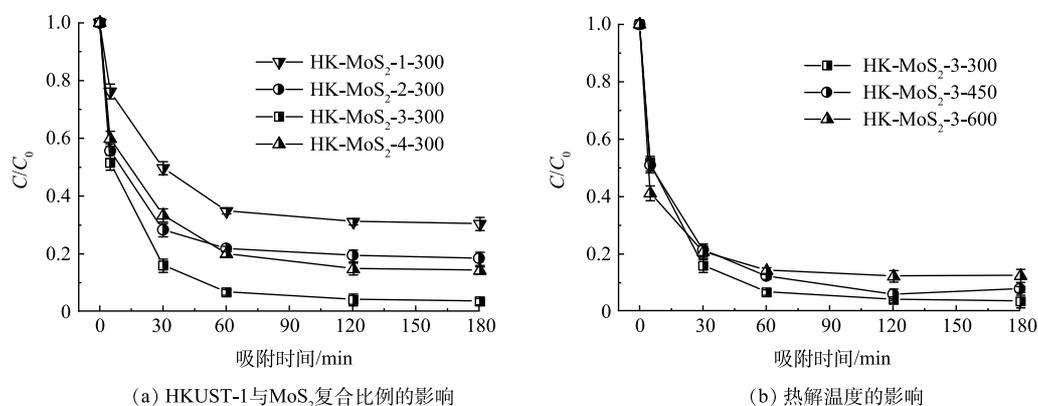


图 7 不同制备条件对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of different preparation conditions on SDZ adsorption

2) HK-M-300 吸附 SDZ 的影响因素分析。如图 8(a) 所示, 在温度 298 K、吸附剂投加量 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和吸附时间 180 min 的条件下, MoS_2 -300 对 SDZ 几乎没有吸附效果, HK-300 和 HKUST-Mo S_2 对 SDZ 的吸附去除率分别为 42% 和 51%, 而 HK-M-300 对 SDZ 的去除率高达 96%, 表明复合 MoS_2 和高温热解是提升材料稳定性, 提高 SDZ 吸附性能的有效方法。图 8(b) 所示为不同 HK-M-300 投加量对 SDZ 吸附效果的影响, 当 HK-M-300 投加量从 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SDZ 去除效率从 52% 提升至 96%, 这是因为投加量的提升带来更多吸附位点与 SDZ 结合, 从而提高其去除率。而当投加量加大至 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其前 30 min 对 SDZ 的去除速率更快, 但在 180 min 的吸附时间内与投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的去除率相当, 故考虑经济因素, 后续实验均采用 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量。pH 是吸附过程的重要影响因素, 本研究考察了溶液初始 pH 在 3~11 内变化时, HK-M-300 对 SDZ 的吸附效率的变化, 结果如图 8(c) 所示。当 pH 在 5~9 内, HK-M-300 可以保持对 SDZ 的较高去除率, 而在极端酸、碱条件, 即 $\text{pH}=3$ 和 11 时, 材料对 SDZ 的去除

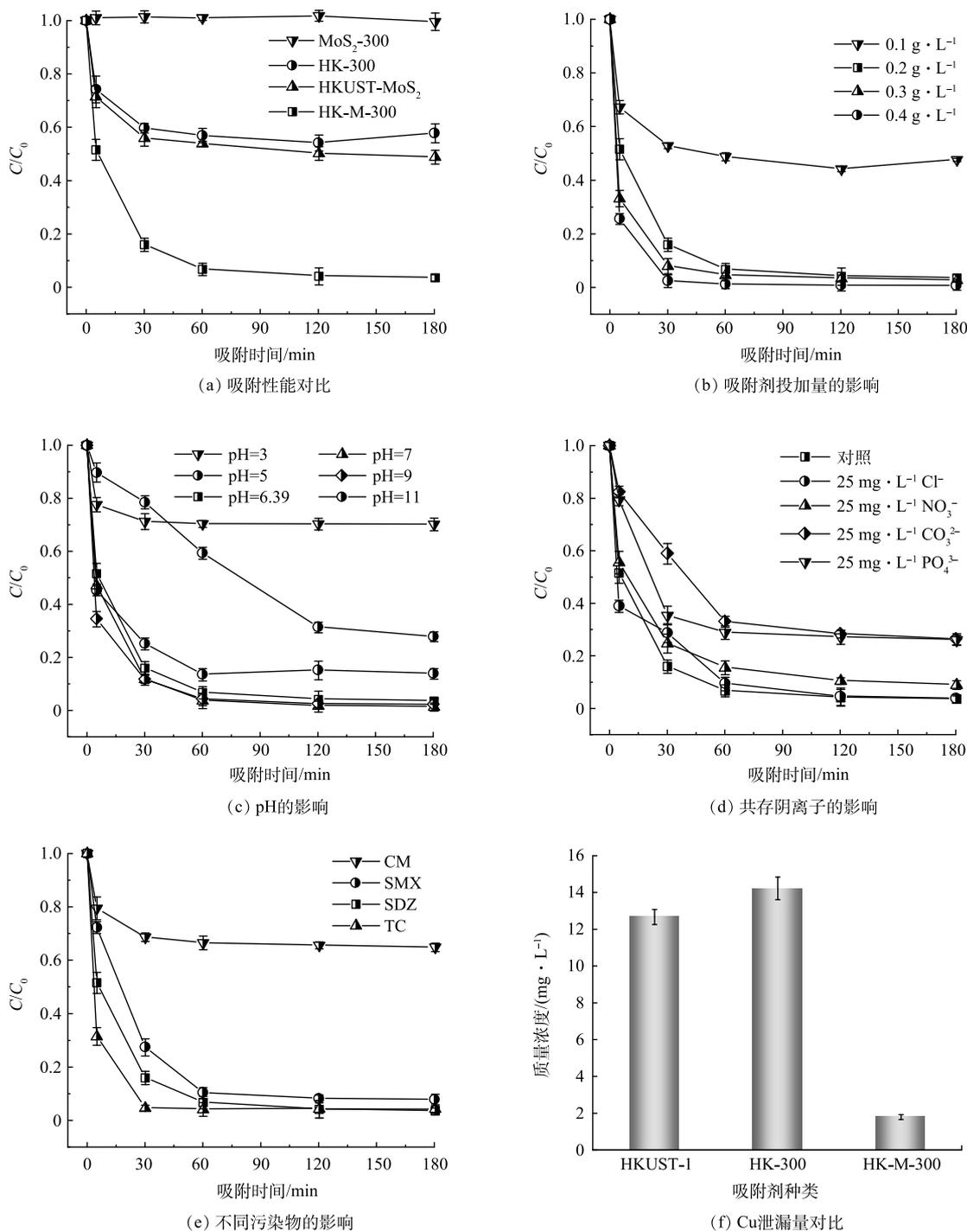


图 8 HK-M-300 吸附 SDZ 的影响因素

Fig. 8 Influences on SDZ adsorption by HK-M-300

率分别降低至 30% 和 72%，表明偏酸与偏碱性条件均不利于吸附过程的进行。此外，实际水体中通常含有各种阴离子，他们可以通过竞争吸附的方式干扰吸附效果^[48]。图 8(d) 反映了 Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻和 PO₄³⁻对吸附效果的影响。可见，Cl⁻和 NO₃⁻对吸附过程的影响有限，而 CO₃²⁻和 PO₄³⁻对吸附存在较明显的抑制作用，分别检测了含有 CO₃²⁻和 PO₄³⁻的 SDZ 溶液 pH，pH 由对照组的 6.39 分别升高至 10.35 和 10.45，这导致 SDZ 去除率的降低。HK-M-300 对不同污染物的吸附效果如图 8(e) 所示，HK-M-300 对 SMX 和 TC 的去除率分别为 92% 和 95%，而对 CM 的吸附效果不佳（35%）。图 8(f) 反映了不同吸附剂使用后溶液中 Cu 的

泄漏量,可见对 HKUST-1 直接热解不能有效减少 Cu 的泄露,而 HK-M-300 使用后 Cu 泄漏量大幅减少至 $1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于欧盟和世界卫生组织对饮用水中 Cu 含量的限值 ($2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2.7 吸附动力学

本研究采用拟一阶和拟二阶动力学模型拟合实验结果,结果如图 9 和表 2 所示。显然,在吸附过程的初始阶段, HK-M-300 的吸附点位充足,因而吸附速率较高;而随着吸附过程的进行,吸附点位逐渐饱和,吸附效率有所减弱。结合表 2 的拟合结果, HK-M-300 对 SDZ 的吸附过程更符合拟二阶动力学模型 ($R^2 > 0.99$), 且其计算吸附量与实际吸附量更接近,表明吸附过程是物理和化学共同作用的结果,且化学吸附是其主要的吸附机制^[49]。

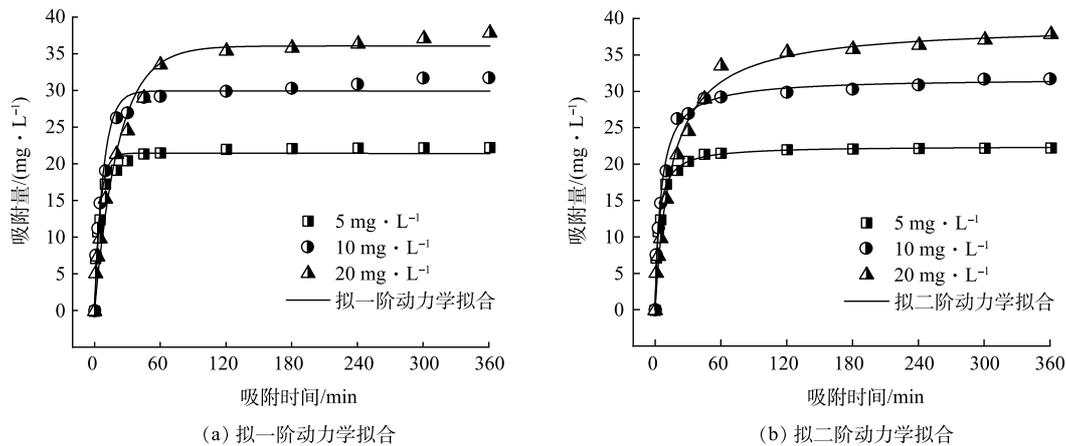


图 9 HK-M-300 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 9 Adsorption kinetics fitting curve of HK-M-300

2.8 吸附等温线

本研究分别用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Sips 模型对等温吸附实验结果进行拟合,拟合曲线和参数分别如图 10 和表 3 所示,结果表明 Freundlich 和 Sips 等温吸附方程与实验结果均有较好的相关性 ($R^2 > 0.95$), 且 Sips 模型的拟合相关性最高,这表明吸附过程是均匀/单层吸附和非均匀/多分子层吸附共同作用的结果^[18], 而吸附强度 $0 < 1/n < 0.5$, 这表明吸附过程良好,吸附质易于吸附^[50]。

2.9 吸附机理

HK-M-300 吸附 SDZ 前后的 O1s 和 C1s 高分辨 XPS 图谱的变化如图 11 所示,在吸附污染物后,材料表面的 C—O 相对含量由 39.3% 升高至 44.3%、C—OH 相对含量由 20.0 升高至 31.2%、C=O 相对含量由 15.3% 升高至 20.7%,表明材料表面含氧官能团参与了吸附过程。而 C1s 图谱中 $\pi-\pi^*$ 键的出现及相对含量的升高表明芳香环的 π 电子系统之间存在相互作用,可能是 HK-M-300 与 SDZ 之间的 π 共轭作用提高了吸附效果。材料对不同污染物的吸附效果见图 8(f), SDZ 和 SMX 结构中都含有 $-\text{NH}_2$, TC 结构中有 $-\text{NH}_2$ 和多个 $-\text{OH}$ 基团,这有利于 HK-M-300 的含氧官能

表 2 HK-M-300 的吸附动力学拟合参数

Table 2 Adsorption kinetics fitting parameters of HK-M-300

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
5	0.199 3	21.457	0.962 7	0.014 1	22.494	0.991 0
10	0.123 4	29.945	0.968 6	0.005 9	31.806	0.990 2
20	0.045 5	36.055	0.978 6	0.001 7	39.194	0.992 1

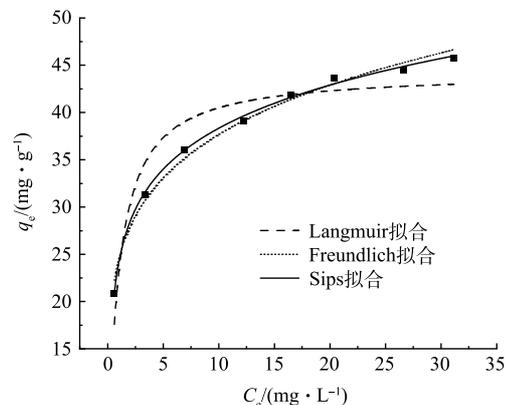


图 10 HK-M-300 的吸附等温线拟合曲线

Fig. 10 Fitting curve of adsorption isothermal by HK-M-300

表 3 HK-M-300 的吸附等温线拟合参数
Table 3 Adsorption isotherm fitting parameters for HK-M-300

Langmuir			Freundlich			Sips			
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	$K_s/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$
44	1.076 2	0.888 0	24.464	0.187 7	0.987 5	72	0.365 6	0.997 5	0.487 0

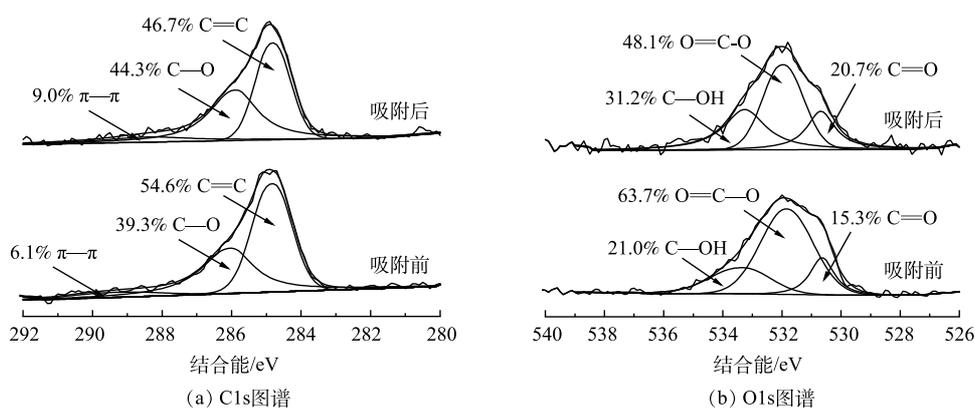


图 11 HK-M-300 吸附 SDZ 前后的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of HK-M-300 before and after SDZ adsorption

团与这些污染物形成分子间氢键，而 CM 结构中无—OH 和—NH₂ 等基团，这是其不能被 HK-M-300 有效去除的重要原因。不同污染物的吸附效果差异表明氢键作用是吸附的重要机理之一。HK-M-300 吸附 SDZ 的机理如图 12 所示，综合分析表征结果、吸附模型拟合和批量实验结果，认为 HKUST-1 对 SDZ 的吸附是以化学吸附为主，均匀/单层吸附和非均匀/多分子层吸附共同作用的结果，其主要的吸附动力为氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用。

3 结论

1) 本研究以 HKUST-1 为基底材料，使用溶剂热法在其表面成功复合 MoS₂，进一步通过热解制备了吸附剂 HK-M-300，优化了制备过程中 HKUST-1 与 MoS₂ 的比例和热解温度。制备的 HK-M-300 稳定性和吸附性能显著提高，在吸附剂投加量为 0.2 g·L⁻¹，SDZ 溶液质量浓度为 5 mg·L⁻¹ 的条件下，HK-M-300 可以在 180 min 内吸附去除超过 96% 的 SDZ。

2) HK-M-300 在水环境中的最佳使用 pH 为 5~9；使用后溶液中 Cu 金属泄漏量与 HKUST-1 相比减少至 1.8 mg·L⁻¹，低于欧盟和世界卫生组织对生活饮用水中 Cu 含量的限值。

3) Freundlich 和 Sips 等温吸附模型能很好地描述 HK-M-300 对 SDZ 的吸附过程，Sips 模型拟合的最大理论吸附量为 72 mg·g⁻¹，HK-M-300 对 SDZ 的吸附符合拟二阶动力学模型。

4) HK-M-300 对 SDZ 吸附的主要机理为氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用。

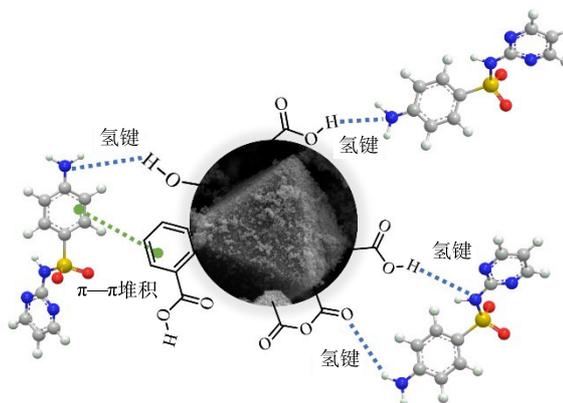


图 12 HK-M-300 吸附 SDZ 的机理

Fig. 12 Adsorption mechanism of SDZ by HK-M-300

参考文献

- [1] JOSEPH L, JUN B M, JANG M, et al. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 928-946.

- [2] BOLONG N, ISMAIL A F, SALIM M R, et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal[J]. *Desalination*, 2009, 239(1): 229-246.
- [3] CHEN Y X, LIN M W, ZHUANG D. Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 133932.
- [4] 李秋爽, 於方, 曹国志, 等. 新污染物治理进展及“十四五”期间和长期治理思路研究[J]. *环境保护*, 2021, 49: 13-19.
- [5] KABIR E R, RAHMAN M S, RAHMAN I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 40(1): 241-258.
- [6] BARBO N, STOIBER T, V. NAIDENKO O, et al. Locally caught freshwater fish across the United States are likely a significant source of exposure to PFOS and other perfluorinated compounds[J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115165.
- [7] AL AUKIDY M, VERLICCHI P, JELIC A, et al. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 438: 15-25.
- [8] SU L, XUE Y, LI L, et al. Microplastics in Taihu Lake, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 711-719.
- [9] CARVALHO I T, SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario[J]. *Environment International*, 2016, 94: 736-757.
- [10] JJEMBA P K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(1): 113-130.
- [11] RYU J, OH J, SNYDER S A, et al. Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(5): 3239-3251.
- [12] NGOC HAN T, REINHARD M, GIN K Y-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review[J]. *Water Research*, 2018, 133: 182-207.
- [13] DUAN Y, ZHOU S, DENG L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine via g-C₃N₄/carbon dots nanosheets under nanoconfinement: Synthesis, Biocompatibility and Mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104612.
- [14] PENG X, HU F, ZHANG T, et al. Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 924-934.
- [15] PHOON B L, ONG C C, SAHEED M S M, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122961.
- [16] CHENG D L, NGO H H, GUO W S, et al. Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1664-1682.
- [17] WANG J-S, YI X-H, XU X, et al. Eliminating tetracycline antibiotics matrix via photoactivated sulfate radical-based advanced oxidation process over the immobilized MIL-88A: Batch and continuous experiments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133213.
- [18] ZHANG X, ZHANG Y, NGO H H, et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137015.
- [19] GULEN B, DEMIRCIPI P. Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2: 1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1206: 127659.
- [20] YEO Z Y, CHAI S P, ZHU P W, et al. An overview: synthesis of thin films/membranes of metal organic frameworks and its gas separation performances[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(97): 54322-54334.
- [21] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73(1): 3-14.
- [22] SUN K, LYU Q, ZHENG X Y, et al. Enhanced water treatment performance of ceramic-based forward osmosis membranes via MOF interlayer[J]. *Water Research*, 2024, 254: 121395.
- [23] LI J, LIN G, ZHONG Z, et al. A novel magnetic Ti-MOF/chitosan composite for efficient adsorption of Pb (II) from aqueous solutions: Synthesis and investigation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 129170.
- [24] ANIK Ü, TIMUR S, DURSUN Z. Metal organic frameworks in electrochemical and optical sensing platforms: a review[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(3): 196.
- [25] WANG H, YUAN X, WU Y, et al. Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174-175: 445-454.
- [26] KUNDU T, MITRA S, PATRA P, et al. Mechanical Downsizing of a Gadolinium(III)-based Metal-Organic Framework for Anticancer Drug Delivery[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2014, 20(33): 10514-10518.
- [27] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, et al. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n[J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [28] CONDE-GONZÁLEZ J E, PEÑA-MÉNDEZ E M, RYBÁKOVÁ S, et al. Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1)[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 659-666.
- [29] ZHANG W, HU Y, GE J, et al. A Facile and General Coating Approach to Moisture/Water-Resistant Metal-Organic Frameworks with Intact Porosity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 16978-16981.
- [30] WANG T, ZHU H, ZENG Q, et al. Strategies for Overcoming Defects of HKUST-1 and Its Relevant Applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(13): 1900423.
- [31] GOYAL P, PARUTHI A, MENON D, et al. Fe doped bimetallic HKUST-1 MOF with enhanced water stability for trapping Pb(II) with high adsorption capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133088.
- [32] PAN J, BAI X, LI Y, et al. HKUST-1 derived carbon adsorbents for tetracycline removal with excellent adsorption performance[J]. *Environmental Research*, 2022, 205: 112425.
- [33] LIU B, SHIOYAMA H, AKITA T, et al. Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5390-5391.

- [34] ZHANG H, DENG L, CHEN J, et al. How MoS₂ assisted sulfur vacancies featured Cu₂S in hollow Cu₂S@MoS₂ nanoboxes to activate H₂O₂ for efficient sulfadiazine degradation?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137364.
- [35] TRAN T V, NGUYEN D T C, NGUYEN T T, et al. Metal-organic framework HKUST-1-based Cu/Cu₂O/CuO@C porous composite: Rapid synthesis and uptake application in antibiotics remediation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101319.
- [36] LIU J, DONG C C, DENG Y X, et al. Molybdenum sulfide Co-catalytic Fenton reaction for rapid and efficient inactivation of *Escherichia coli*[J]. *Water Research*, 2018, 145: 312-320.
- [37] ZENG Z, YE S, WU H, et al. Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 206-217.
- [38] LI J, ZHANG X, WANG T, et al. Construction of layered hollow Fe₃O₄/Fe_{1-x}S @MoS₂ composite with enhanced photo-Fenton and adsorption performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3): 103762.
- [39] ZHOU Q, JIANG X, GUO Y, et al. An ultra-high surface area mesoporous carbon prepared by a novel MnO-templated method for highly effective adsorption of methylene blue[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 519-529.
- [40] SANI N A A, LAU W J, ISMAIL A F. Polyphenylsulfone-based solvent resistant nanofiltration (SRNF) membrane incorporated with copper-1, 3, 5-benzenetricarboxylate (Cu-BTC) nanoparticles for methanol separation[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(17): 13000-13010.
- [41] SELLAOUI L, EDI-SOETAREDO F, MOHAMED M, et al. A novel application of HKUST-1 for textile dyes removal in single and binary solutions: Experimental investigation combined with physical modelling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 147958.
- [42] NAGARAJU G, THARAMANI C N, CHANDRAPPA G T, et al. Hydrothermal synthesis of amorphous MoS₂ nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2007, 2(9): 461-468.
- [43] DUTTA S, RAY C, MALLICK S, et al. A Gel-Based Approach To Design Hierarchical CuS Decorated Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Enhanced Peroxidase-like Activity Leading to Colorimetric Detection of Dopamine[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(41): 23790-23800.
- [44] WU S, WEN G, SCHLOEGL R, et al. Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 1567-1571.
- [45] YU F, BAI X, LIANG M, et al. HKUST-1-Derived Cu@Cu(I)/Cu(II)/Carbon adsorbents for ciprofloxacin removal with high adsorption performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120647.
- [46] JUNG K-W, KIM J-H, CHOI J-W. Synthesis of magnetic porous carbon composite derived from metal-organic framework using recovered terephthalic acid from polyethylene terephthalate (PET) waste bottles as organic ligand and its potential as adsorbent for antibiotic tetracycline hydrochloride[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 187: 107867.
- [47] WANG S, YANG S. Spectroscopic characterization of the copper sulphide core/shell nanowires[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2001, 16(1): 37-40.
- [48] XIA S M, DENG L, LIU X, et al. Fabrication of magnetic nickel incorporated carbon nanofibers for superfast adsorption of sulfadiazine: Performance and mechanisms exploration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127219.
- [49] 裴曼一, 李梅, 裴建川, 等. 铁铜改性稻壳炭对双氯芬酸钠吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2024, 18: 737-746.
- [50] 韩融, 王成杰, 郭亚凯, 等. 污泥-赤泥混合生物炭的制备及对环丙沙星的吸附研究[J]. *安全与环境学报*, 2023, 23: 2069-2080.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of HKUST-1@MoS₂ pyrolysis products and its performance on sulfadiazine adsorption from aqueous solutions

DONG Ruihai¹, HU Xiaojia², Han Aizhao³, DENG Lin¹, SHI Zhou^{1*}

1. College of Civil Engineering, Water Security Technology and its Application Hunan Engineering Research Center, Changsha 410082, China; 2. Hunan Provincial Architectural Design Institute Co., Ltd. Changsha 410017, China; 3. Power China Zhongnan Engineering Corporation Limited, Changsha 410014, China

*Corresponding author, E-mail: shiz61@hnu.edu.cn

Abstract A type of new adsorbent (HK-M-300) was prepared by using a typical copper-based metal-organic skeleton material of HKUST-1 as the base material, MoS₂ as the outer layer compounded material and a high-temperature pyrolysis method. SEM, XRD, BET, FTIR, XPS and other methods were used to characterize the physical and chemical properties of the adsorbents, the composite ratio of raw materials and pyrolysis temperature during the adsorbent preparation were optimized. The adsorption performance of sulfadiazine (SDZ) on HK-M-300 was systematically studied, and the effects of adsorbent dosage, pH, and coexisting ions (Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ and PO₄³⁻) on the adsorption performance were also investigated. The results showed that the stability and adsorption performance of the prepared HK-M-300 increased significantly. When the adsorbent dosage was 0.2 g·L⁻¹ and the mass concentration of SDZ solution was 5 mg·L⁻¹, higher than 96% of the SDZ could be adsorbed by HK-M-300 within 180 min, which was 54% higher than that of HK-300 prepared by direct pyrolysis of HKUST-1, moreover, the leakage of Cu metal in the solution treated with HK-M-300 adsorbent was reduced to 13% of that treated with HK-300. The pseudo-second order kinetic model could better fit the adsorption process, and the adsorption isotherm could be well fitted by the Sips and Freundlich models. Hydrogen bonding and π — π interactions were the main mechanisms for the adsorption of SDZ by HK-M-300.

Keywords metal-organic framework materials; molybdenum disulfide; composite materials; sulfadiazine; adsorption