

氧化石墨烯/ZIF-7复合材料的制备与性能

何乃普 张学辉 赵学瑞 乔瑶雨 李雯 赵晓竹
郭凤钊 李宗馨

Preparation and performance of graphene oxide/ZIF-7 composites

HE Naipu, ZHANG Xuehui, ZHAO Xuerui, QIAO Yaoyu, LI Wen, ZHAO Xiaozhu, GUO Fengchuan, LI Zongxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221228.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对Cd(II)的吸附

Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd(II)

复合材料学报. 2018, 35(11): 3196–3204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.002>

纳米氧化石墨烯/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of nano graphene oxide/poly(butylene succinate) composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1887–1894 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161129.003>

氧化石墨烯/呋喃树脂复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of graphene oxide/furan resin composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 278–283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.010>

原位氨基化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备及性能

Preparation and properties of in-situ aminated graphene oxide/polyimide composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1377–1385 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170725.002>

基于氧化石墨烯及其复合材料的纺织品抗菌整理研究进展

Research progress of antibacterial finishing of textiles based on graphene oxide and its composite materials

复合材料学报. 2021, 38(4): 1043–1053 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.002>

氧化石墨烯/丁腈橡胶-聚氯乙烯复合材料的隔声性能

Sound insulation performance of graphene oxide/NBR-PVC composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1401–1407 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20221228.001

氧化石墨烯/ZIF-7 复合材料的制备与性能



分享本文

何乃普^{*1,2}, 张学辉¹, 赵学瑞¹, 乔瑶雨¹, 李雯¹, 赵晓竹¹,
郭凤制¹, 李宗馨¹

(1. 兰州交通大学 化学化工学院, 兰州 730070; 2. 兰州交通大学 研究院, 兰州 730070)

摘 要: 本文采用 3 种合成路线实现了 ZIF-7 在氧化石墨烯(GO)上的原位生长, 并通过 PXRD、FTIR、SEM、TEM 和 N₂ 吸附-脱附等对氧化石墨烯/ZIF-7 复合材料(GO/ZIF-7, 简称为 GZR-*n*, 其中 *n* 代表合成路线 I、II、III)进行了表征。研究了合成路线对 ZIF-7 晶体在 GO 上的原位生长、结晶度、微观形貌和孔径大小的影响。结果显示: 通过 3 种合成路线均可实现 ZIF-7 晶体在 GO 表面及其片层间的原位生长, 且其结晶度明显增强, 部分 ZIF-7 晶体被 GO 包裹。ZIF-7 晶体形貌和粒径大小在 GZR-*n* 上的原位生长受到合成路线的影响, 其中, ZIF-7 晶体在 GZR-II 中呈 50 nm 的纳米球状颗粒, 在 GZR-I 和 GZR-III 中则形成 200 nm 的规则多面体。进一步研究了 ZIF-7、GO 和 GZR-*n* 在不同极性溶剂中的分散性能及其对有机染料的吸附性能和动力学行为。GZR-*n* 在甲醇和氯仿中表现出良好的分散性。与 ZIF-7 晶体相比, GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 对亚甲基蓝的吸附能力分别提高了 226%、302% 和 278%, 动力学模拟结果显示, GZR-II 和 GZR-III 对亚甲基蓝的吸附属于化学吸附, 而 GZR-I 对亚甲基蓝的吸附属于物理吸附。

关键词: 氧化石墨烯; 金属有机框架; ZIF-7; 复合材料; 染料吸附

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)10-5707-10

Preparation and performance of graphene oxide/ZIF-7 composites

HE Naipu^{*1,2}, ZHANG Xuehui¹, ZHAO Xuerui¹, QIAO Yaoyu¹, LI Wen¹, ZHAO Xiaozhu¹,
GUO Fengchuan¹, LI Zongxin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Research Institute, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: ZIF-7 crystals were in situ grown on graphene oxide (GO) by three synthetic routes, and the resulting graphene oxide/ZIF-7 composites (GZR-*n*) were characterized by PXRD, FTIR, SEM, TEM, and N₂ isothermal adsorption-desorption. The effects of the synthetic routes on the growth, crystallinity, microscopic morphology and pore size of ZIF-7 crystals on GO were investigated. ZIF-7 crystals were grown on the surface and sheet of GO by three synthetic routes. The crystallinity of ZIF-7 crystals on GZR-*n* was significantly enhanced and some were wrapped by GO. The shape and size of ZIF-7 crystals growing on GZR-*n* were modulated by the synthesis routes. In particular, the ZIF-7 crystals are spherical particle with a diameter of 50 nm in GZR-II. For GZR-I and GZR-III, the ZIF-7 crystals are regular polyhedron with a size of 200 nm. Additional, their dispersion properties in solvents, adsorption properties and kinetic simulations for organic dyes were explored. GZR-*n* show good dispersion in methanol and chloroform. Compared with ZIF-7 crystals, the adsorption capacities of GZR-I, GZR-II and GZR-III for methylene blue are increased by 226%, 302% and 278%, respectively. The kinetic simulations indicate that the adsorption of GZR-II and GZR-III for methylene blue are chemisorption and that of GZR-I is physical adsorption.

Keywords: graphene oxide; metal organic framework; ZIF-7; composite materials; dye adsorption

收稿日期: 2022-11-09; 修回日期: 2022-12-13; 录用日期: 2022-12-15; 网络首发时间: 2022-12-29 15:12:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221228.001>

基金项目: 甘肃省科技计划 (20YF8GA032)

Science and Technology Plan of Gansu Province (20YF8GA032)

通信作者: 何乃普, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为智能与功能高分子 E-mail: henaipu@mail.lzjtu.cn

引用格式: 何乃普, 张学辉, 赵学瑞, 等. 氧化石墨烯/ZIF-7 复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5707-5716.

HE Naipu, ZHANG Xuehui, ZHAO Xuerui, et al. Preparation and performance of graphene oxide/ZIF-7 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5707-5716(in Chinese).

金属有机框架 (Metal organic frameworks, MOFs) 是通过有机配体与金属离子配位形成的一种新型多孔晶体材料^[1]。其高孔隙率、大表面积、可调的孔隙结构等特性^[2]使其在催化^[3]、气体或液体分离^[4]、气体存储^[5]、化学传感^[6]、药物传递^[7]等领域得到了广泛的应用。为了探索其潜在的应用价值,近年来,采用溶液共混法^[8]、静电纺丝法^[9]、原位生长法^[10]和表面涂覆等其他方法^[11],将 MOFs 与 SiO₂^[12]、金属纳米颗粒^[13]和高分子^[14-16]等结合以引入新的功能或增强现有属性^[17]。

为了增强 MOFs 的吸附性能和力学性能,改善其在水中分散性差、不能长期稳定存在的问题^[18],石墨烯/MOFs 复合材料受到了极大的关注。石墨烯由于化学稳定性高,与其他介质相互作用较弱^[19],同时,石墨烯片层间的 π - π 堆叠有利于与 MOFs 之间相互作用,增强 MOFs 与石墨烯的结合^[20]。并且经过强氧化剂氧化后的石墨烯 (Graphene oxide, GO),其片层结构中含有大量羧基、羟基、环氧基等亲水基团^[21],可以很容易地分散在水和其他极性溶剂中,而且 GO 也可以作为吸附剂^[22]。因此,将石墨烯与 MOFs 复合不仅可以增强 MOFs 在水相中的稳定性及催化活性,其吸附性能和力学性能也随之加强。Kumar 等^[23]采用一锅法成功制备了 MOF-5 与 GO 的纳米复合材料 (MOF-5@GO),用于去除罗丹明 B 染料,MOF-5@GO 纳米复合材料实现了在水溶液中的稳定存在及对该染料的优良吸附和可重复使用。GO 不仅可以充当 MOFs 结合的活性位点,还可以参与 MOFs 的合成,影响其结晶度和微观形貌,进一步影响复合材料的性能^[24-25]。

ZIF-7 是由 Zn²⁺和苯并咪唑有序组装而成,由于其优异的热稳定性、化学稳定性及与染料之间的静电和氢键相互作用,使其成为一种很有前景的吸附材料^[26-28]。而 GO 表面的含氧基团容易与 Zn²⁺配位,并对染料分子表现出优异的吸附性能^[29]。研究发现,ZIF-7 晶体在 GO 凝胶上原位生长得到了复合材料 (Zx@GOG),ZIF-7 晶体的引入有效提高了复合材料对亚甲基蓝的吸附性能。本文旨在探索 ZIF-7 晶体与 GO 片层的有效结合及其复合材料性能。

本文以 3 种合成路线制备了氧化石墨烯/ZIF-7 复合材料 (GO/ZIF-7, 简称为 GZR-*n*, 其中 *n* 代表合成路线 I、II、III),研究了不同合成路线对 ZIF-7 晶体在 GO 上的原位生长及结晶度、形貌和

孔径大小的影响。进一步考察了 GZR-*n* 复合材料在不同极性溶剂中的分散性能。最后,探究了 GZR-*n* 复合材料对有机染料的吸附性能,并模拟其吸附动力学。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

六水合硝酸锌 ((Zn(NO₃)₂·6H₂O), 分析纯), 购自国药集团化学试剂有限公司; 苯并咪唑 (BIM, 分析纯), 购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 石墨 (46 μ m, 分析纯), 山东玉皇新能源科技有限公司生产; 甲醇 (分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、磷酸二氢钠 (分析纯) 和磷酸氢二钠 (分析纯), 均购自天津市大茂化学试剂厂。

1.2 ZIF-7 晶体的制备

采用溶剂热法合成 ZIF-7 晶体^[30]。将 0.163 g 苯并咪唑和 0.064 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 分别充分溶解于 10 mL 和 4 mL DMF 溶剂中。混合上述溶液, 搅拌, 得白色乳液, 室温搅拌 48 h, 离心 (转速 10 000 r·min⁻¹), 收集沉淀, 无水甲醇洗涤 3 次, 得白色粉末, 50℃ 真空干燥, 即 ZIF-7 晶体。

1.3 氧化石墨烯 (GO) 的制备

采用改良的 Hummers 方法合成 GO^[31]。具体合成步骤如下: 在 500 mL 烧杯中, 依次加入 69 mL 浓 H₂SO₄、1 g NaNO₃, 分批缓慢加入 3 g 石墨粉和 12 g KMnO₄, 冰浴 (3~5℃), 磁力搅拌 2 h。升温至 35℃, 搅拌 2 h。加入 120 mL 蒸馏水, 升温至 95℃, 搅拌 30 min, 随后加入 300 mL 蒸馏水稀释。加入 30% H₂O₂ 还原未反应的 KMnO₄, 直至反应体系中无气泡冒出。用蒸馏水反复洗涤、离心, 至上清液 pH=7, 并用 BaCl₂ 溶液检测至溶液中无 SO₄²⁻。50℃ 真空干燥 48 h, 研磨得棕褐色 GO 粉末。

1.4 GO/ZIF-7 复合材料 (GZR-*n*) 的制备

MOFs 的拓扑结构、微观形貌会受到合成方法和原料投加顺序等多个因素的影响^[32]。本文分别采用一锅法和分步法实现 ZIF-7 在 GO 上的原位生长, 见图 1。表 1 为复合材料 GO/ZIF-7 按照不同合成方法命名为 GZR-*n*。其中, GZR-I 通过一锅法合成, GZR-II 和 GZR-III 都是通过分步法合成, 其不同之处在于 GZR-II 是先将 GO 分散液与金属离子混合, 而 GZR-III 是先将 GO 分散液与苯并咪唑配体混合, 进而制备得到 GZR-*n* 系列复合材料。

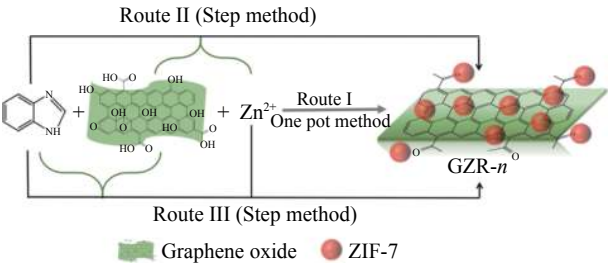


图1 采用3种合成方法制备氧化石墨烯(GO)/ZIF-7 复合材料(GZR-*n*, 其中*n*为制备过程中的合成路线)

Fig.1 Preparation of graphene oxide (GO)/ZIF-7 composites (GZR-*n*, where *n* is the synthetic route in the preparation process) by three synthetic routes

表1 GZR-*n* 的制备
Table 1 Experimental of GZR-*n*

GZR- <i>n</i> ^a	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/g	BIM/g	Route
GZR-I	0.32	0.79	I
GZR-II	0.80	1.99	II
GZR-III	0.32	0.79	III

Notes: GZR-*n*^a were prepared in N, N-dimethylformamide (DMF) dispersion of graphene oxide by three routes (The molar ratio of Zn²⁺ to benzimidazole was kept at 4 : 25); BIM—Benzimidazole.

路线 I 为一步合成法制备 GZR-I, 0.10 g GO 分散于 50 mL DMF 中, 超声 10 min。称取 0.79 g BIM 和 0.32 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 分别溶解于 50 mL 和 20 mL DMF 中, 随后一起加入 GO 分散液中, 室温磁力搅拌 48 h。离心, 并收集沉淀, 无水甲醇洗涤 3 次, 50℃ 真空干燥得到深褐色粉末, 即 GZR-I。

路线 II 为逐步合成法, GO 分散液中依次加入金属离子和有机配体制备 GZR-II。0.10 g GO 分散于 50 mL DMF 中, 超声 10 min。将 0.80 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 加入 GO 分散液中, 室温搅拌 5 h。将 1.99 g BIM 充分溶解于 125 mL DMF 中, 加入上述反应体系, 室温搅拌 48 h。离心, 并收集沉淀, 无水甲醇洗涤 3 次, 50℃ 真空干燥得到深褐色粉末, 即 GZR-II。

路线 III 为逐步合成法, GO 分散液中依次加入有机配体和金属离子制备 GZR-III。0.10 g GO 分散于 50 mL DMF 中, 超声 10 min。将 0.79 g BIM 加入 GO 分散液, 室温搅拌 5 h。0.32 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 充分溶解于 20 mL DMF 中, 加入上述反应体系, 室温搅拌 48 h。离心, 并收集沉淀, 无水甲醇洗涤 3 次, 50℃ 真空干燥得到深褐色粉末, 即 GZR-III。

1.5 测试与表征

采用 D/max-2400x 型粉末 X 射线衍射仪 (PXRD, RIGAKU, Japan) 测试样品, 并用 Cu 靶 X 射线, 扫描范围为 5°~50°。采用 VERTEX 70 型红外光谱仪 (Bruker, German) 测定, 样品采用 KBr 压片法制备。样品微观形貌采用 JSM-6701F 型冷场发射扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 观察, 加速电压为 5 kV。样品微观结构采用 TecnaiG2 型场发射透射电子显微镜 (FEI, USA) 观察, 加速电压为 120 kV。采用麦克 ASAP 2020 型物理吸附仪 (USA) 测定 N₂ 吸附-脱附数据和孔径, 样品在 200℃ 下脱气 4 h 后, 在 -196℃ 和氮气相对压力 $p/p_0=0\sim1$ 的范围内进行吸附和脱附。采用 UV-2102 PC 型可见-紫外分光光度计 (上海优尼科公司) 测量样品紫外吸收光谱。

1.6 分散性实验

将 5 mg GO、ZIF-7、GZR-*n* 分别加入 5 mL 不同极性溶剂中, 观察其分散性能。

1.7 染料吸附实验及动力学模拟

在 25℃ 下, 配制确定浓度的亚甲基蓝、甲基橙和孔雀石绿水溶液 (pH=7.0), 并利用紫外分光光度计分别在其最大吸收波长 (665 nm、449 nm 和 619 nm) 确定其浓度。将 30 mg 样品浸泡于 50 mL 染料溶液中, 每隔 1 h 取适量上清液 (在室温环境下进行吸附), 测定吸光度, 计算样品对染料的吸附量 (q_t):

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{W_0} \tag{1}$$

式中: C_0 和 C 为亚甲基蓝的初始浓度和瞬时浓度 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$); V 为亚甲基蓝溶液的体积 (mL); W_0 为复合材料的质量 (g); q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

同时, 进行了吸附动力学模拟, 准一级吸附动力学方程为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

准二级吸附动力学方程为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

其中: q_e 为吸附平衡后吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学吸附速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.8 等温吸附模拟

配制一定浓度的亚甲基蓝水溶液, 将 30 mg

样品加入 50 mL 该溶液, pH 为 7.0, 25℃ 的环境下振荡吸附 12 h, 在各样品对应波长处测定吸光度并计算其浓度。根据下式, 对两种等温线模型进行拟合。

Langmuir 等温线:

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

Freundlich 等温线:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

其中: c_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); q_m 为最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 表示吸附剂与吸附质之间的结合力; K_F 为 Freundlich 常数, 量纲为 1; $1/n$ 为 Freundlich 等温线偏离线性程度。

2 结果与讨论

2.1 GO、ZIF-7、GZR- n 的结晶性

图 2 为 GO、ZIF-7、GZR- n 复合材料的 PXRD 结果。纯 ZIF-7 晶体与标准 ZIF-7 晶体出峰位置一致^[33], GZR- n 均在对应的 2θ 位置出现了 ZIF-7 的晶面峰, 说明复合材料中含有 ZIF-7 晶体, 并且与纯 ZIF-7 晶体特征衍射峰相比, GZR- n 的特征衍射峰强度明显增强, 说明其结晶度增加。此外, 复合材料中 GO 的特征峰减弱许多, 并且向左偏移, 这是由于 GO 在超声环境下的高度分散所致^[34]。

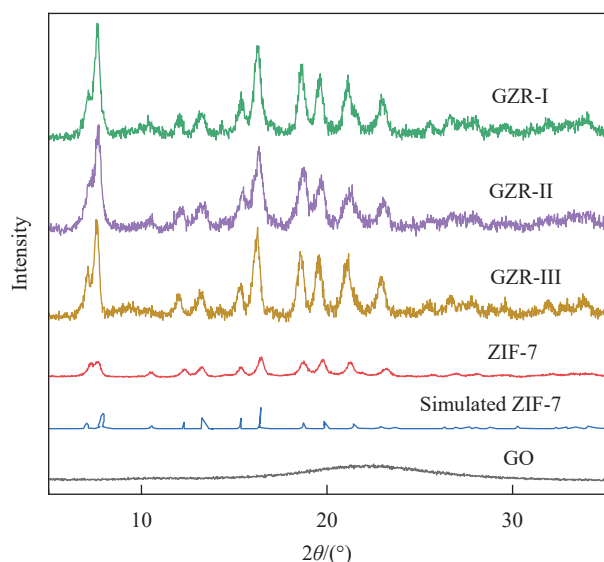


图 2 GO、ZIF-7 晶体和 GZR- n 的 PXRD 图谱

Fig. 2 PXRD patterns of GO, ZIF-7 crystals and GZR- n

2.2 GO、ZIF-7 和 GZR- n 的化学结构

图 3 为 GO、ZIF-7、GZR- n 的傅里叶变换红外

图谱。在 GZR- n 中, $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 处出现 GO 中羟基 ($-\text{OH}$) 的拉伸振动峰^[35]。同时, 在 750 cm^{-1} 、 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—H 面外弯曲振动峰、C—C 骨架振动峰、C—H 面内弯曲振动峰、C=N 伸缩振动峰^[36], 在 421 cm^{-1} 出现 ZIF-7 中 Zn—N 吸收峰^[37]。这些 ZIF-7 晶体特征吸收峰均在 GZR- n 复合材料中出现, 进一步说明石墨烯片层结构上成功负载了 ZIF-7 晶体。

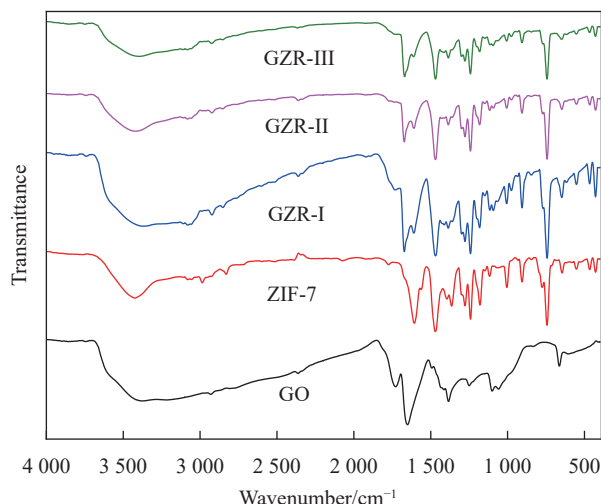


图 3 GO、ZIF-7 晶体和 GZR- n 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of GO, ZIF-7 crystals and GZR- n

2.3 ZIF-7 和 GZR- n 的比表面积和孔径分布

图 4 为 ZIF-7 和 GZR- n 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图。图 4(a) 中 ZIF-7 晶体对 N_2 的吸附-脱附等温线显示了 H3 型滞后环, 这表明 ZIF-7 晶体的孔体积可以忽略不计, 其表面都是暴露于外部的, 如图 5(b) 所示^[38]。GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 的 N_2 吸附-脱附等温线主要呈现 II 型曲线, 结合 SEM 图像 (图 5(c)~5(h)), 可以看出包覆在 ZIF-7 晶体表面的 GO 层形成的大孔结构。图 4(b) 则进一步验证了这一说法, ZIF-7 晶体的孔径大小主要分布在 0~2 nm 间, 即为典型的微孔结构。GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 孔径主要分布在 0~50 nm, 少数孔径分布在 50~130 nm, 还有极少数孔径分布在 250 nm 左右。

2.4 ZIF-7、GO 和 GZR- n 的形貌

图 5 为 GO、ZIF-7、GZR- n 的 SEM 图像。图 5(a) 显示, GO 呈现片层结构, 图 5(b) 为 ZIF-7 晶体的形貌, 呈现均一的球形纳米颗粒, 粒径约为 50 nm。图 5(c) 和 5(d) 是 GZR-I 的形貌, 与纯 ZIF-7 晶体形貌不同, GZR-I 中 ZIF-7 晶体呈现出粒径

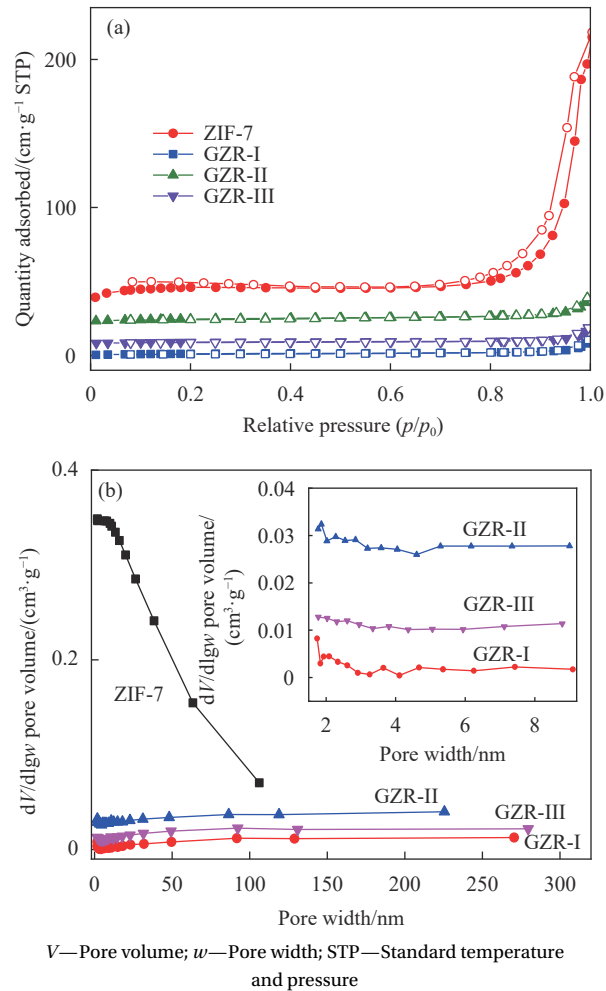


图 4 ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore distribution (b) of ZIF-7 crystals and GZR-*n*

约为 100 nm 的较规则的多面体结构, 同时呈现出 ZIF-7 晶体的堆积和粘连。图 5(e) 和 5(f) 是 GZR-

II 的形貌, 其中 ZIF-7 晶体呈现出均一的球形纳米颗粒, 粒径约为 50 nm。同时, 呈现出清晰的 GO 片层结构。图 5(g) 和 5(h) 是 GZR-III 的形貌, ZIF-7 晶体呈现出较规则的多面体结构, 粒径约为 100 nm。图 6 为 TEM 观察结果, 石墨烯片层结构中有典型的 ZIF-7 晶体颗粒。GZR-I 和 GZR-III 中 ZIF-7 晶体呈现规则的多面体结构, 粒径约为 200 nm, 而 GZR-II 中 ZIF-7 晶体粒径减小约为 50 nm。

ZIF-7 在 GO 表面及其片层间可实现原位生长, 且 GO 可实现对 ZIF-7 晶体的有效包裹。ZIF-7 晶体在 GO 基体的原位生长明显增强了其结晶度且可调控 ZIF-7 晶体形貌和粒径大小。

2.5 GZR-*n* 的分散性

图 7 为 ZIF-7、GO、GZR-*n* 在不同极性溶剂中的分散性。溶剂极性大小排序为石油醚 < 苯 < 氯仿 < 乙酸乙酯 < 甲醇 < 乙酸 < 水。如图 7(f) 和 7(g) 所示, ZIF-7 晶体在乙酸中完全分解, 在纯水中发生沉降。在极性较大的甲醇溶剂中分散性最好 (图 7(e))。GO 在乙酸和极性较小的溶剂中发生沉降, 在甲醇中分散性最好。GZR-*n* 具有 GO 和 ZIF-7 晶体的综合特性, 使其在甲醇和氯仿中表现出良好的分散性。这主要是由于 GO 表面的含氧基团与 ZIF-7 晶体中的苯并咪唑环协同作用的效果。

2.6 GZR-*n* 的染料吸附性能

分别研究了 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 对亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) (图 8)、甲基橙 (Methyl orange, MO) 和孔雀石绿 (Malachite green, MG) 的吸附性能, 结果表明, GZR-*n* 对 MB 的吸附量最大。具体吸附数据如表 2 所示。当 MB 浓度为

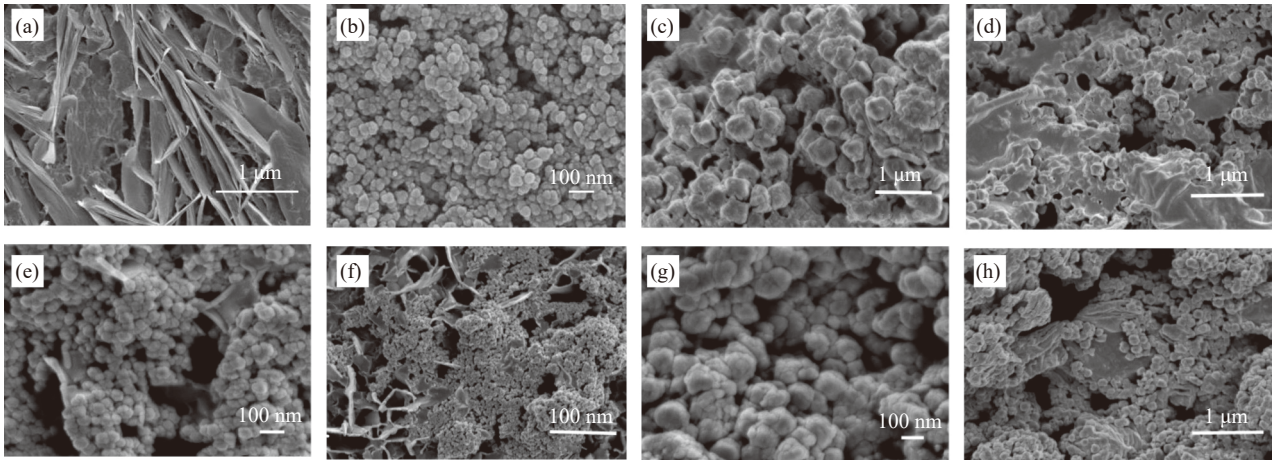


图 5 SEM 图像: (a) GO; (b) ZIF-7 crystals; ((c), (d)) GZR-I; ((e), (f)) GZR-II; ((g), (h)) GZR-III
Fig. 5 SEM images: (a) GO; (b) ZIF-7 crystals; ((c), (d)) GZR-I; ((e), (f)) GZR-II; ((g), (h)) GZR-III

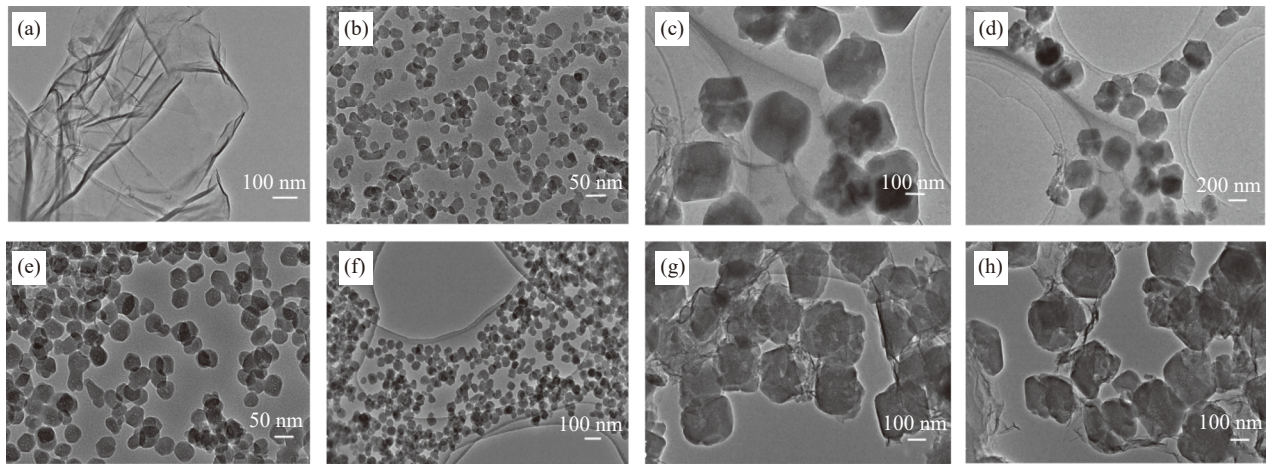


图 6 TEM 图像: (a) GO; (b) ZIF-7; ((c), (d)) GZR-I; ((e), (f)) GZR-II; ((g), (h)) GZR-III
Fig. 6 TEM images: (a) GO; (b) ZIF-7; ((c), (d)) GZR-I; ((e), (f)) GZR-II; ((g), (h)) GZR-III

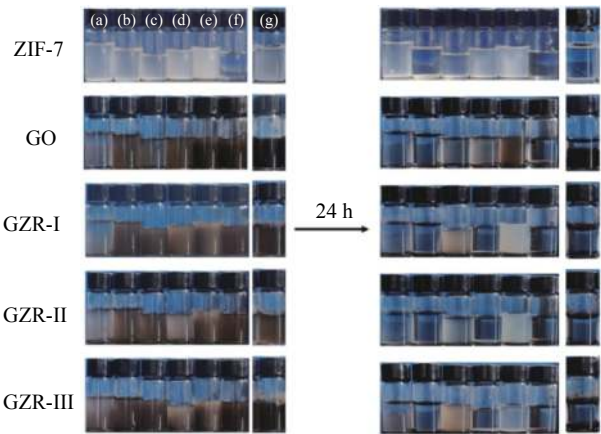


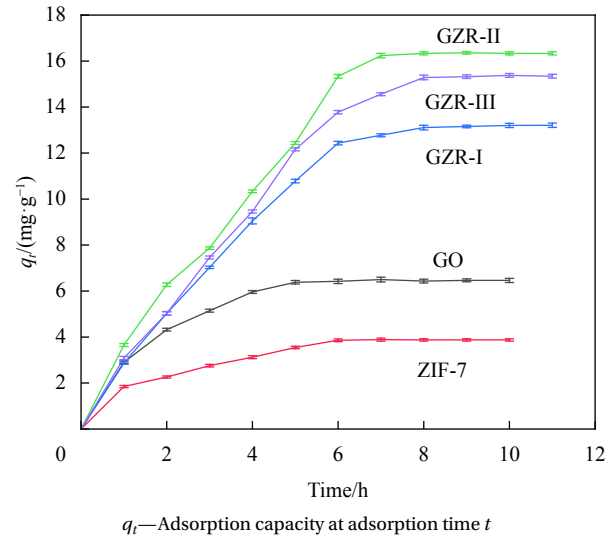
图 7 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 的分散性: (a) 石油醚; (b) 苯; (c) 氯仿; (d) 乙酸乙酯; (e) 甲醇; (f) 乙酸; (g) 水
Fig. 7 Solubility and dispersibility of GO, ZIF-7 crystals and GZR-*n*:
(a) Petroleum ether; (b) Benzene; (c) Chloroform; (d) Ethyl acetate;
(e) Methanol; (f) Acetic acid; (g) Water

0.01 mg·mL⁻¹ 时, GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 对其最大吸附量分别为 6.45、3.88、13.22、16.34 和 15.34 mg·g⁻¹。GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 相较于 ZIF-7 晶体, 最大吸附量增幅分别为 226%、302% 和 278%。GZR-*n* 对 MO 和 MG 的最大吸附量均有所下降, 这主要是由于 GO 片层边缘含氧官能团(—COOH、—OH)带有负电荷, 易于对阳离子染料 MB 发生电荷吸附, ZIF-7 晶体在 GZR-*n* 表面的均匀装饰为提高 MB 的吸附提供了额外的活性位点和结合位点(Zn²⁺)^[39], 并且 ZIF-7 晶体在 GZR-*n* 内外表面的协同效应和生长, 形成了新的孔隙, 有利于对小分子的吸附。同时石墨烯片层及苯并咪唑配体与亚甲基蓝苯环之间发生 π - π 共轭, 进一步增加了对 MB 的吸附。MO 作为典型的阴离

子染料, 带有负电荷, 与 GO 上的含氧官能团发生电荷排斥, 降低了吸附量, 因此 MO 的吸附主要是依据 GO 和 ZIF-7 晶体自身的孔隙及两者结合

表 2 GZR-*n* 对亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、孔雀石绿(MG)的平衡吸附容量 q_e

Adsorption	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		
	MB	MO	MG
GO	6.45	9.16	11.29
ZIF-7	3.88	5.56	7.01
GZR-I	13.22	11.90	11.47
GZR-II	16.34	14.61	15.76
GZR-III	15.34	13.48	11.77



q_t —Adsorption capacity at adsorption time t
图 8 GO、ZIF-7 和 GZR-*n* 对 MB 的吸附作用
Fig. 8 Adsorption of GO, ZIF-7 and GZR-*n* for MB

之后增加的新孔隙之间的物理吸附。GZR-*n* 吸附 MG 的过程属于表面吸附过程，较大的吸附量主要归因于石墨烯片层与有机配体苯并咪唑苯环结构，通过 π - π 共轭与 MG 相互作用及 MG 作为阳离子染料与 GZR-*n* 表面的氢键作用^[40]。

2.7 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 的吸附动力学模拟

采用 Pseudo-first-order 模型与 Pseudo-second-order 模型模拟 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 在 MB 浓度为 0.01 mg·mL⁻¹ 的吸附性能，如图 9 所示，具体参数见表 3。其中数据显示，GO 和 ZIF-7 晶体对 MB 的吸附过程更符合 Pseudo-second-order 模型，属于化学吸附。GO 表面的含氧官能团及 ZIF-7 晶体的活性位点，与 MB 通过化学键实现吸附，结合稳定。GZR-I 更符合 Pseudo-first-order 模型，属于物理吸附，因此是通过物理作用将 MB 吸附在 GO 表面及 ZIF-7 的孔内，属于扩散吸附过程。GZR-II 和 GZR-III 更符合 Pseudo-second-order 模型，属于化学吸附。从图 8 也可以看出 GZR-I 对

MB 的平衡吸附量低于 GZR-II 和 GZR-III，且最先到达平衡吸附点。动力学结果进一步表明 GZR-*n* 对 MB 的吸附受静电作用、 π - π 键、配位键和孔径吸附共同作用的影响^[41-42]。

2.8 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 的吸附等温线

图 10 和表 4 分别为吸附等温线模拟曲线和对应的参数。结果显示，GO 和 ZIF-7 晶体对 MB 的吸附更符合 Langmuir 吸附模型，属于单层吸附。其结果与动力学模拟吻合，主要依赖于 GO 表面的含氧官能团及 ZIF-7 晶体的活性位点对 MB 分子的化学吸附。GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 对 MB 的吸附更符合 Freundlich 吸附模型，结合图 8 吸附曲线和动力学模拟结果，GZR-I 对 MB 的吸附更符合多层物理吸附，复合材料中 ZIF-7 的结构孔隙和 GO 对 MB 存在多层吸附行为。

3 结论

本文采用原位生长法以 3 种合成路线分别制

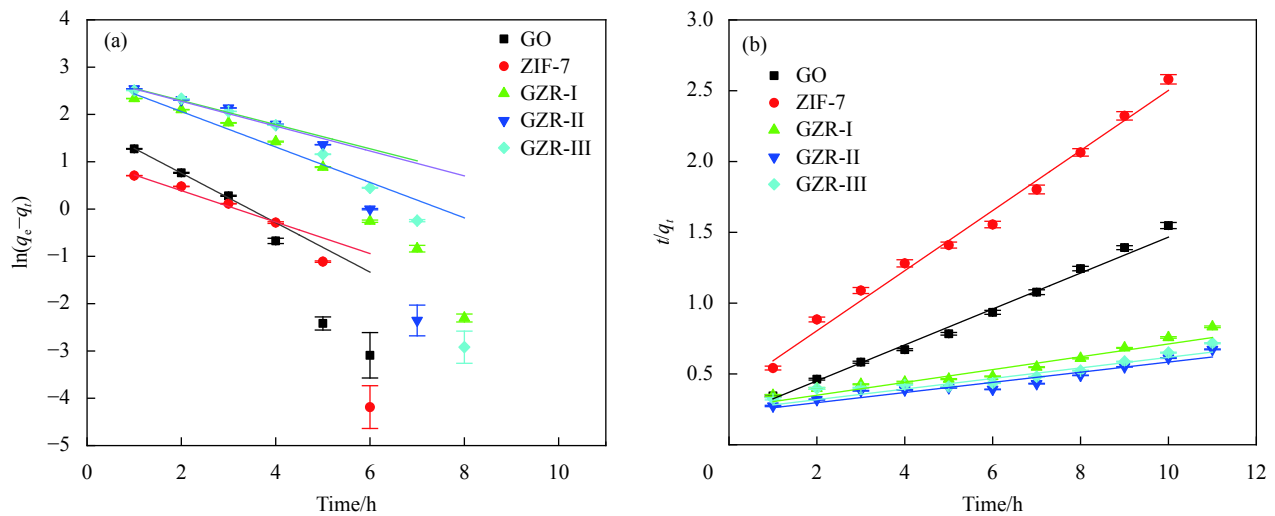


图 9 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 对 MB 吸附的伪一级动力学模拟 (a) 和伪二级动力学模拟 (b)

Fig. 9 Pseudo first-order (a) and pseudo second-order (b) kinetics simulation of MB adsorption capacity of GO, ZIF-7 crystals and GZR-*n*

表 3 GO、ZIF-7 和 GZR-*n* 对 MB 的吸附动力学参数
Table 3 Adsorption kinetic parameters of GO, ZIF-7 and GZR-*n* for MB

Sample		GO	ZIF-7	GZR-I	GZR-II	GZR-III
Experimental q_e /(mg·g ⁻¹)		6.45	3.88	13.22	16.34	15.34
Calculated q_e /(mg·g ⁻¹)		6.38	3.77	12.99	16.34	16.07
Pseudo first-order kinetic	k_1 /min	0.869	0.745	0.737	0.841	0.707
	R^2	0.960	0.799	0.951	0.848	0.890
Pseudo second-order kinetic	k_2 /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0.066	0.085	0.008	0.003	0.003
	R^2	0.994	0.979	0.939	0.905	0.895

Notes: R^2 —Fitting constant; k_1 , k_2 —Adsorption kinetics constant.

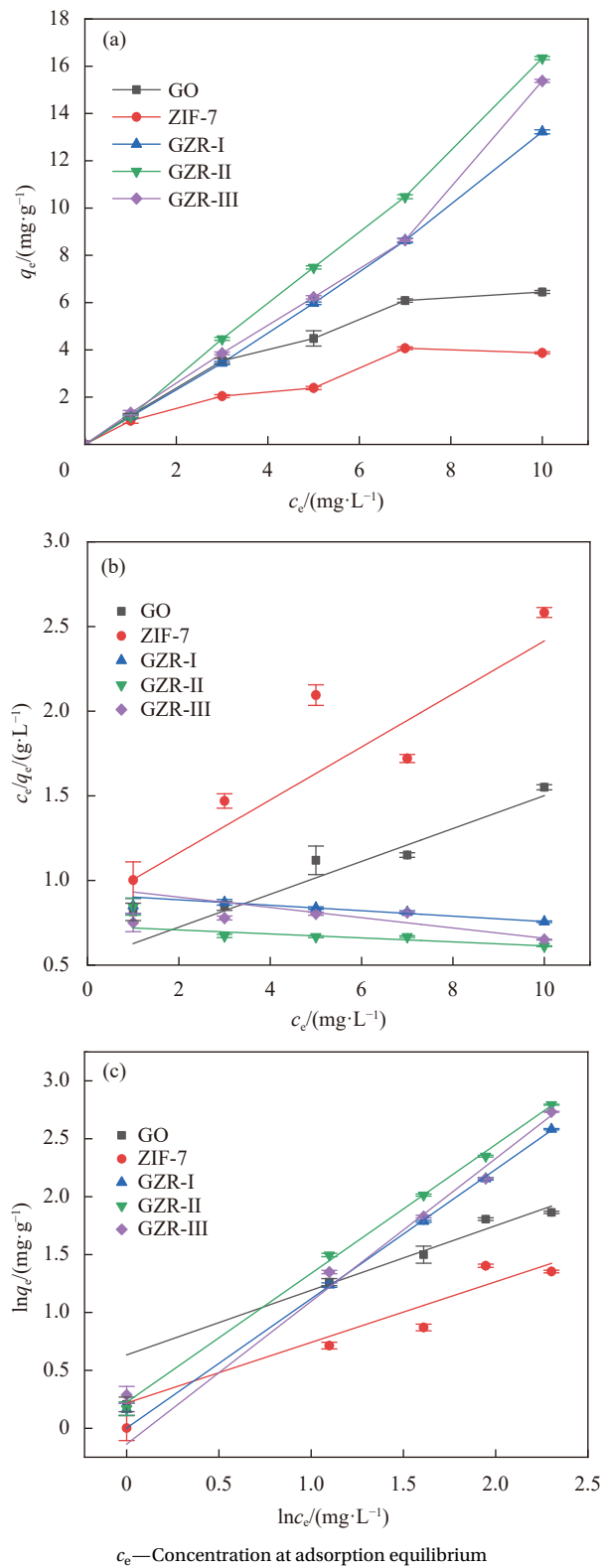


图 10 GO、ZIF-7 晶体和 GZR-*n* 对 MB 的吸附量 (a)、Langmuir 吸附等温线 (b)、Freundlich 吸附等温线 (c)

Fig. 10 Adsorption of GO, ZIF-7 and GZR-*n* for MB (a), Langmuir adsorption isotherm (b) and Freundlich adsorption isotherm (c)

备了氧化石墨烯 (GO)/ZIF-7 复合材料 (GZR-*n*, 其中 *n* 代表合成路线 I、II、III), 探究了合成路线

表 4 GO、ZIF-7 和 GZR-*n* 对 MB 的吸附等温线参数
Table 4 Adsorption isotherm parameters of GO, ZIF-7 and GZR-*n* for MB

Sample	Langmuir adsorption isotherm	Freundlich adsorption isotherm		
	R^2	K_F	$1/n$	R^2
GO	0.9379	1.884	0.5581	0.8673
ZIF-7	0.7481	1.2432	0.5238	0.7171
GZR-I	0.9843	1.002	1.1167	0.9983
GZR-II	0.8566	1.252	1.1127	0.9972
GZR-III	0.7705	1.1466	1.2329	0.9741

Notes: K_F —Freundlich constant; $1/n$ —Freundlich isotherm deviates from linearity.

对 ZIF-7 晶体在 GO 上原位生长、结晶度、微观形貌和孔径大小的影响。进一步研究了复合材料在不同溶剂中的分散性能及对有机染料的吸附性能和动力学行为。

(1) 通过 3 种合成路线均可实现 ZIF-7 晶体在 GO 表面及其片层间的原位生长, 且其结晶度明显增强, 部分 ZIF-7 晶体被 GO 包裹。

(2) GZR-II 中 ZIF-7 晶体呈现纳米球状, 粒径 50 nm, 与 ZIF-7 晶体微观形貌一致。GZR-I 和 GZR-III 中 ZIF-7 晶体呈现规则的多面体形状, 粒径 200 nm。同时, 部分 MOFs 晶体被氧化石墨烯包裹。

(3) GZR-*n* 在不同溶剂中的分散性能均有所改善, 其中, 在甲醇和氯仿中具有良好的分散性。

(4) GZR-I、GZR-II 和 GZR-III 对亚甲基蓝的吸附量较 ZIF-7 晶体分别提高了 226%、302% 和 278%。GZR-I 对亚甲基蓝的吸附符合准一级吸附动力模型, 同时符合 Freundlich 吸附模型, 属于多层物理吸附; GZR-II 和 GZR-III 对亚甲基蓝的吸附符合准二级吸附动力学模型, 属于化学吸附。

参考文献:

[1] CHENG P, WANG C H, KANETI Y V, et al. Practical MOF nanoarchitectonics: New strategies for enhancing the processability of MOFs for practical applications[J]. *Langmuir*, 2020, 36(16): 4231-4249.

[2] LI S Z, HUO F W. Metal-organic framework composites: From fundamentals to applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 7482-7501.

[3] WANG P, LI X H, ZHANG P, et al. Transitional MOFs: Exposing metal sites with porosity for enhancing catalytic reaction performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 23968-23975.

- [4] XU J, LIU J, LI Z, et al. Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(10): 4092-4099.
- [5] LI C, HE N P, ZHAO X Z, et al. Chitosan/ZIF-8 composite beads fabricated by in situ growth of MOFs crystals on chitosan beads for CO₂ adsorption[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(4): e202103927.
- [6] LIAN X, YAN B. Phosphonate MOFs composite as off-on fluorescent sensor for detecting purine metabolite uric acid and diagnosing hyperuricuria[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(12): 6802-6808.
- [7] 李禹红, 乔瑶雨, 李超, 等. ZIF-8@PDMAPMA复合材料的构筑及其性能研究[J]. *高分子学报*, 2021, 52(9): 1174-1183.
LI Yuhong, QIAO Yaoyu, LI Chao, et al. Fabrication and properties of ZIF-8@PDMAPMA composite materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(9): 1174-1183(in Chinese).
- [8] BEN T, LU C J, PEI C Y, et al. Polymer-supported and free-standing metal-organic framework membrane[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(33): 10250-10253.
- [9] FAN L L, XUE M, KANG Z X, et al. Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25272-25276.
- [10] AGUADO S, CANIVET J, FARRUSSENG D. Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(42): 7999-8001.
- [11] LEE H A, MA Y F, ZHOU F, et al. Material-independent surface chemistry beyond polydopamine coating[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(3): 704-713.
- [12] SHANG L, YU H J, HUANG X, et al. Well-dispersed ZIF-derived Co, N-co-doped carbon nanoframes through mesoporous-silica-protected calcination as efficient oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1668-1674.
- [13] CHEN L Y, XU Q. Metal-organic framework composites for catalysis[J]. *Matter*, 2019, 1(1): 57-89.
- [14] CHEN Z L, WU R B, LIU Y, et al. Ultrafine Co nanoparticles encapsulated in carbon-nanotubes-grafted graphene sheets as advanced electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1802011.
- [15] HE N P, LI C, ZHAO X Z, et al. The lamellar MOFs@polymer networks hybrids fabricated in reversed microemulsion for efficient CO₂ capture[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2021, 33(3): 750-759.
- [16] TEPLENSKY M H, FANTHAM M, POUDEL C, et al. A highly porous metal-organic framework system to deliver payloads for gene knockdown[J]. *Chem*, 2019, 5(11): 2926-2941.
- [17] YANG S L, KARVE V V, JUSTIN A, et al. Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 427: 213525.
- [18] 乔瑶雨, 张学辉, 赵晓竹, 等. 石墨烯/金属-有机框架复合材料制备及其应用[J]. *化学进展*, 2022, 34(5): 1181-1190.
QIAO Yaoyu, ZHANG Xuehui, ZHAO Xiaozhu, et al. Preparation and application of graphene/metal-organic frameworks composites[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(5): 1181-1190(in Chinese).
- [19] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183-191.
- [20] QIAO Y Y, HE N P, ZHANG X H, et al. In situ growth of MOF crystals to synthesize a graphene oxide/ZIF-7 gel with enhanced adsorption capacity for methylene blue[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(29): 14103-14111.
- [21] TKACHEV S V, BUSLAEVA E Y, NAUMKIN A V, et al. Reduced graphene oxide[J]. *Inorganic Materials*, 2012, 48(8): 796-802.
- [22] PARK S, AN J, JUNG I, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1593-1597.
- [23] KUMAR G, MASRAM D T. Sustainable synthesis of MOF-5@GO nanocomposites for efficient removal of rhodamine B from water[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(14): 9587-9599.
- [24] ZHENG Y, ZHENG S S, XUE H G, et al. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: Preparations and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(47): 1804950.
- [25] PARK J S, GOO N I, KIM D E. Mechanism of DNA adsorption and desorption on graphene oxide[J]. *Langmuir*, 2014, 30(42): 12587-12595.
- [26] CAI W X, LEE T, LEE M, et al. Thermal structural transitions and carbon dioxide adsorption properties of zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(22): 7961-7971.
- [27] XIAO T, LIU D X. Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives[J]. *Materials Today Energy*, 2019, 14: 100357.
- [28] ZHENG J, CHENG C, FANG W J, et al. Surfactant-free synthesis of a Fe₃O₄@ZIF-8 core-shell heterostructure for adsorption of methylene blue[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(19): 3960-3964.
- [29] PETIT C, BURRESS J, BANDOSZ T J. The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 1003-1011.

- 563-572.
- [30] LI S S, DAI J, YAN Q, et al. Effect of zeolitic imidazole framework (ZIFs) shells of core-shell microspheres on adsorption of Roselle red dye from water[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018, 97: 113-118.
- [31] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [32] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 933-969.
- [33] KANG C H, LIN Y F, HUANG Y S, et al. Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 438: 105-111.
- [34] YANG Q X, LU R, REN S S, et al. Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: Effective removal cationic and anionic dyes from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 202-211.
- [35] RATTANA, CHAIYAKUN S, WITIT-ANUN N, et al. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 32: 759-764.
- [36] STRANKOWSKI M, WŁODARCZYK D, PISZCZYK Ł, et al. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 2016: 7520741.
- [37] HUANG A S, LIU Q, WANG N Y, et al. Bicontinuous zeolitic imidazolate framework ZIF-8@GO membrane with enhanced hydrogen selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(42): 14686-14689.
- [38] SAHIN F, TOPUZ B, KALIPCILAR H. Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 259-267.
- [39] JIANG D N, CHEN M, WANG H, et al. The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 380: 471-483.
- [40] GUO H Y, JIAO T F, ZHANG Q R, et al. Preparation of graphene oxide-based hydrogels as efficient dye adsorbents for wastewater treatment[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 272.
- [41] 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.
- [42] JABBARI V, VELETA J M, ZAREI-CHALESHTORI M, et al. Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 774-783.