



原位生长 HKUST-1 的羧化壳聚糖/硅烷复合气凝胶的制备及其对刚果红的吸附性能

金美辰,朱朝威,侯雪斌,韩建,史晨
(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018)

摘要:为解决印染废水处理中吸附材料去除能力不足及回收困难的问题,开发了一种高效、可回收的吸附材料用于印染废水处理。以羧化壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMCS)为基体,采用溶胶-凝胶法与冷冻干燥技术,构建羧化壳聚糖/硅烷气凝胶(CSAP),并利用原位生长法将铜基金属有机框架(Cu-based MOFs, HKUST-1)负载于气凝胶上,成功制备了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶吸附剂,并对其形貌、结构与热稳定性进行表征;以刚果红(Congo red, CR)为模型污染物,分析 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 的吸附行为,探讨其吸附作用机理。结果表明:HKUST-1 成功负载于 CSAP 气凝胶骨架中,所得 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶具有高比表面积以及良好的热稳定性和力学稳定性。在染料初始质量浓度 800 mg/L、pH 值 10~12、40 ℃、吸附剂用量 15 mg 的条件下, HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对刚果红的实际最大吸附量可达 1107.27 mg/g,吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型;经过 5 次吸附-脱附循环后,材料仍能保持 82% 以上的吸附容量,表现出良好的再生性能与结构稳定性。该研究制备的 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶兼具高比表面积、优异的吸附性能和良好的循环使用潜力,可为多糖基 MOF 复合材料在污水处理中的应用提供新思路。

关键词:气凝胶;吸附;刚果红;铜基金属有机框架;羧化壳聚糖

中图分类号: TS 102.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2026) 09-0561-12

引文格式:金美辰,朱朝威,侯雪斌,等. 原位生长 HKUST-1 的羧化壳聚糖/硅烷复合气凝胶的制备及其对刚果红的吸附性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2026,55(5):561-572.

Reference Format: JIN Meichen, ZHU Chaowei, HOU Xuebin, et al. Preparation of in-situ growth HKUST-1 carboxylated chitosan/silane composite aerogel and its adsorption performance toward Congo red[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2026,55(5):561-572.

Preparation of in-situ growth HKUST-1 carboxylated chitosan/silane composite aerogel and its adsorption performance toward Congo red

JIN Meichen, ZHU Chaowei, HOU Xuebin, HAN Jian, SHI Chen

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To address the problems of insufficient removal capacity and difficulty in recycling adsorbent materials in the treatment of dyeing and printing wastewater, a highly effective, recyclable adsorbent material has been developed for the treatment of dyeing and printing wastewater. Using carboxylated chitosan (CMCS) as the matrix, a carboxylated chitosan/silane aerogel (CSAP) was fabricated through sol-gel and freeze-drying processes. A copper-based metal-organic framework (Cu-based MOFs, HKUST-1) was subsequently loaded onto the aerogel via an in-situ growth method, yielding the composite aerogel

收稿日期: 2025-12-30 网络出版日期: 2026-04-01

基金项目: 浙江省自然科学基金白马湖实验室联合基金项目(LBMHZ24B060005); 浙江省大学生科技创新活动计划项目(11150031662566); 浙江省自然科学基金青年项目(LQN26F050016)

作者简介: 金美辰(2000—),女,山东日照人,硕士研究生,主要从事气凝胶吸附方面的研究。

通信作者: 史晨, E-mail: chenshi2021@zstu.edu.cn

HKUST-1@CSAP adsorbent. The morphology, structure, and thermal stability of the material were systematically characterized. Furthermore, Congo red (CR) was used as a model pollutant, the adsorption behavior of Congo red on the HKUST-1@CSAP composite aerogel was investigated, and its underlying adsorption mechanism was explored. The results show HKUST-1 was successfully incorporated into the CSAP aerogel framework, and the resulting HKUST-1@CSAP composite aerogel exhibited a high specific surface area together with good thermal and mechanical stability. Under the conditions of an initial dye concentration of 800 mg/L, a pH of 10-12, a temperature of 40°C, and adsorbent dosage of 15 mg, the HKUST-1@CSAP composite aerogel had a maximum practical adsorption capacity of 1107.27 mg/g for Congo red. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model. After five adsorption-desorption cycles, the material retained over 82% of its adsorption capacity, demonstrating excellent regenerability and structural stability. With its high specific surface area and outstanding adsorption performance, and reusability, the HKUST-1@CSAP composite aerogel provides new perspectives on the application of polysaccharide-based MOF composites in wastewater treatment.

Key words: aerogel; adsorption; Congo red; HKUST-1; carboxylated chitosan

0 引言

随着现代工业技术的快速发展,工业废水排放量持续增加,水污染问题日益突出^[1]。其中,印染废水由于色度高、成分复杂且难以降解,已成为当前水环境污染的主要来源之一。刚果红(Congo Red, CR)是一种典型的阴离子型偶氮染料,具有结构稳定、不易自然降解的特点,其代谢过程中可产生具有致癌性的联苯胺,易通过食物链进入生物体内,长期摄入可能导致基因突变和严重的健康隐患^[2]。因此,开发高效、便捷的废水处理技术以去除CR染料,对印染废水的治理至关重要^[3]。

印染废水处理方法通常包括吸附法、光催化、膜分离、混凝沉淀、化学氧化及磁分离法等。吸附法因操作简便、经济高效且环境友好,被认为是处理印染废水最具潜力的技术之一^[4]。相比于传统吸附剂(活性炭、沸石、黏土及金属氧化物纳米颗粒等),金属有机框架(Metal-Organic frameworks, MOFs)具有高度有序的多孔结构、超高比表面积以及良好的化学可调性,可提供更多吸附位点以实现更高的吸附容量,成为当前的研究热点。王蕾等^[5]制备的HKUST-1金属有机框架化合物,对CR染料的吸附效果较好,吸附效率达到582.03 mg/g,但无法进行循环利用;王楠等^[6]采用原位沉淀法制备了Ag₂CO₃/Cu₂O微球形复合材料,对酸性橙的最大吸附量为240.17 mg/g,但经过3次吸附-解吸循环后,其吸附效率下降至71.6%,表明该材料的循环稳定性和可重复利用性仍待提高。在众多MOFs中, HKUST-1具有典型的双核铜簇结构,在脱除溶剂分子后可暴露大量的不饱和Cu²⁺配位位点,这些位点能与CR分子中的氨基、磺酸基等位点发生配

位结合,显著提升化学吸附能力。与传统吸附剂主要依赖单一物理吸附机制不同, HKUST-1可通过开放金属位点配位、 π - π 相互作用及静电作用与孔道吸附等多重机制协同作用,获得更高的吸附容量。然而, HKUST-1通常以粉末形式存在,实际水处理过程中易分散、难回收,会造成二次污染等问题^[7]。因此,将HKUST-1材料与其他基体材料复合,在保持其高活性吸附位点的同时提升可回收性与循环利用性能,是当前研究的关键方向之一。

气凝胶材料具有高孔隙率、大比表面积以及三维网络结构等特性,易于回收与循环利用,成为重要的吸附剂载体。但单一材质气凝胶的吸附容量往往有限,虽然其提供了良好的多孔骨架,但表面官能团种类和数量通常不足,对污染物缺乏足够强且特异性的结合位点。为了在气凝胶中引入更多的吸附活性位点,研究人员通常选用功能性高分子作为构建单元。羧化壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMCS)分子是典型的功能性高分子,富含氨基和羧基,可通过静电作用和氢键作用与染料分子发生多点协同结合,在水体污染物去除方面表现出良好的应用潜力。魏娜娜等^[8]制备了纤维素/壳聚糖磁性气凝胶,实现了对吸附剂的回收利用,但该材料对CR染料的吸附量有限,最大单分子层吸附量为304 mg/g; Su等^[9]采用海藻酸钠/羧化壳聚糖/蒙脱石为基体制备气凝胶,并通过聚乙烯胺改性显著提高了其对亚甲基蓝和CR的吸附性能。因此,将羧化壳聚糖通过与纳米颗粒或其他聚合物进行化学反应,有望提高其吸附性。为使HKUST-1颗粒在三维气凝胶骨架上更稳定,减少使用过程中的脱落流失,可引入硅烷偶联剂(3-aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)对CMCS进行交联改性。硅烷偶联剂作

为羧化壳聚糖/硅烷气凝胶(CSAP)的交联组分,可以提高材料在水相环境中的抗溶胀能力,并促进 HKUST-1 在骨架上的均匀分散生长,提升 HKUST-1 颗粒的固定化程度与界面结合强度,从而防止颗粒脱落与流失,为后续 HKUST-1 的稳定负载提供更可靠的载体基础^[10]。

基于上述背景,本文以羧化壳聚糖为基体,利用硅烷偶联剂作为交联剂,通过溶胶-凝胶法与冷冻干燥技术构建了具有稳定三维网络结构的 CSAP 气凝胶,利用原位生长法将 HKUST-1 颗粒负载于气凝胶中,制备了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶吸附剂,对 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的结构和性能进行了表征;分析吸附剂用量、溶液温度及 pH 值等因素对 CR 吸附的影响,并结合吸附动力学、吸附等温线模型,深入探讨了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 的吸附行为与作用机理,以期 MOF 复合气凝胶吸附材料在污水处理中的应用提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-苯三甲酸(H₃BTC)、乙醇(EtOH)、氢氧化钠(NaOH)、氯化氢(HCl)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O,99%)、甲醇(CH₃OH)和 3-氨丙基三甲氧基硅烷,均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

电子天平(CP213,上海青海仪器有限公司);机械搅拌机(R30A,杭州惠创仪器设备有限公司);超声波清洗机(KQ5200DE,昆山市超声仪器有限公司);真空干燥烘箱(DZF-6050,上海和呈仪器制造有限公司);冷冻干燥机(SCIENTZ-12 N/A,宁波新芝生物科技股份有限公司);差速离心机(YB-TG1W,上海弗鲁克科技发展有限公司);热场发射扫描电子显微镜(Ultra55,德国 Zeiss 公司);红外光谱分析仪(iS50,美国 Nicolet 公司);X 射线衍射仪(A8 Advance,德国 Bruker AXS 公司);X 射线光电子能谱仪(ESCALABXi+,赛默飞世尔科技有限公司);热重分析仪(TGA 550,美国铂金-埃尔默公司);电子万能材料试验机(Instron 5943,美国 Instron 公司);全自动比表面和微孔孔径分析仪(Autosorb TQ2-MP,美国 Quantachrome 公司);紫外-可见分光光度计(CRAY 4000,Agilent(中国)科技有限公司)。

1.2 CSAP 的制备

将 1.12 g 羧化壳聚糖溶于 16 mL 去离子水中,

搅拌 2 h,反应后得到透明溶液;加入 0.33 g 的 3-氨丙基三甲氧基硅烷,继续搅拌 2 h,并超声波处理 20 min 以促进溶液均匀混合,将所得混合溶液引入聚四氟乙烯的模具中,于-196 ℃的液氮中冷冻成型;在真空条件下冷冻干燥 48 h,使冰晶升华,获得 CSAP 气凝胶。

1.3 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的合成

将 0.4 gCSAP 气凝胶加入由 1.1 gCu(NO₃)₂·3H₂O 配置的 20 mL 去离子水溶液中,于室温反应 24 h,随后加入溶有 0.8 g 均苯三甲酸的 20 mL 乙醇溶液;将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 70 ℃烘箱内反应 24 h,反应完成后取出气凝胶,并用甲醇洗涤未负载的 HKUST-1 颗粒;将 HKUST-1/CSAP 复合气凝胶真空冷冻干燥 24 h,得到 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶。HKUST-1@CSAP 复合气凝胶制备流程及 HKUST-1 在 CSAP 气凝胶骨架上的原位生长及配位作用示意图如图 1 所示。

1.4 吸附性能测试

配制质量浓度为 2000 mg/L 的刚果红母液。通过逐级稀释配置初始浓度分别为 10、30、50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800 mg/L 的 CR 溶液,采用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 水溶液调节染料的 pH 值。采用 UV-Vis 分光光度法测定吸附前后溶液中的 CR 浓度,具体方法参考文献[11]。依据式(1)—(2)计算去除效率和吸附量:

$$R_e/\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \times V \tag{2}$$

其中: R_e 为去除效率,%; q_e 为气凝胶对 CR 的吸附量,mg/g; C_0 为溶液的初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时刻的质量浓度,mg/L; C_t 为某一时刻的 CR 质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; M 为吸附时使用的吸附剂量,g。

用准一级动力学、准二级动力学(式(3)—(4))对实验数据进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \tag{4}$$

其中: q_t 为不同吸附时间的吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 为吸附速率常数; q_m 为饱和状态下气凝胶对 CR 的吸附量,mg/g。

用 Langmuir、Freundlich 等温模型(式(5)—

(6))对实验数据进行拟合:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{5}$$

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m) \tag{6}$$

其中: K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, L/mg.

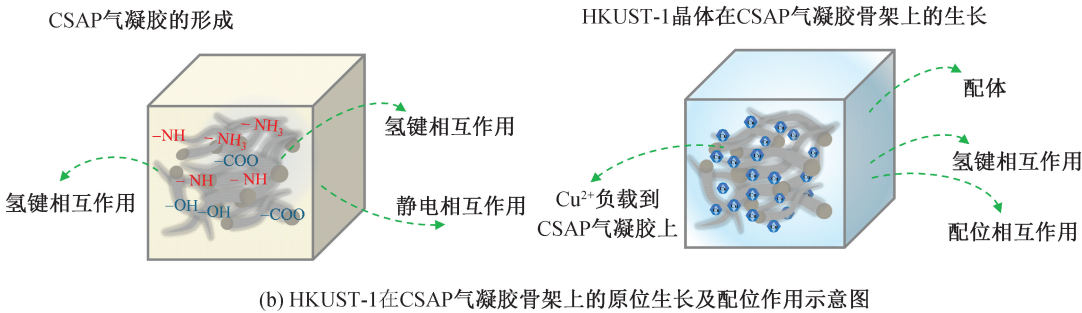
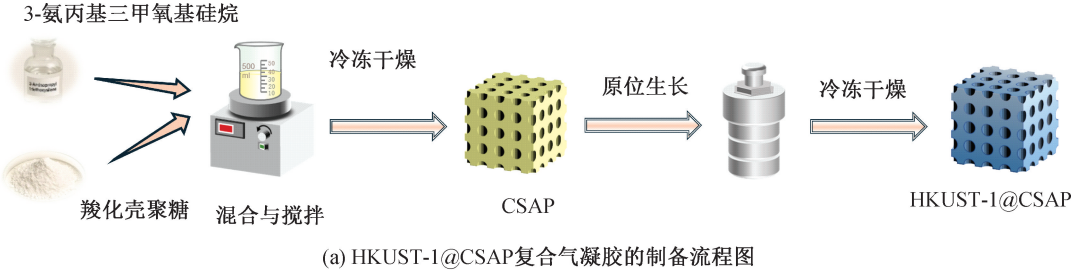


图 1 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的制备流程及 HKUST-1 在 CSAP 气凝胶骨架上的原位生长及配位作用图

1.5 表 征

采用热场发射扫描电子显微镜观察样品微观形态,测试前将样品固定于样品台表面,经镀金处理增强导电性,电压为 20 kV,镀金时间为 120 s;采用傅里叶变换红外光谱表征复合气凝胶制备过程中官能团的变化,测试范围为 4000~500 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次;采用 X 射线衍射测量分析样品的晶体结构,电压为 40 kV,扫描范围为 5°~40°;采用 X 射线光电子能谱谱图中的峰位准确识别元素,并以 284.8 eV 作为结合能校正标准;采用热重分析仪测试气凝胶的热稳定性,在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率由室温升至 800 °C;采用 N₂ 吸附-脱附系统测定样品的比表面积与孔隙分布,样

品测试前于 120 °C 真空脱气 12 h;采用万能材料试验机测量气凝胶的力学性能,在室温条件下以 5 mm/min 的压缩速率进行压缩测试。所有统计分析工作(包括动力学与等温数据拟合及图表制作)均使用 Origin(2024 版)软件完成。

2 结果与讨论

2.1 表观形貌分析

图 2 为 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1 @CSAP 的 SEM 图。从图 2 可以看出:CSAP 呈现出具有大孔的层状结构,该结构可能与冷冻干燥过程中冰晶的定向生长及升华有关,其中形成的内部大孔有利于 HKUST-1 颗粒的负载^[12];合成的

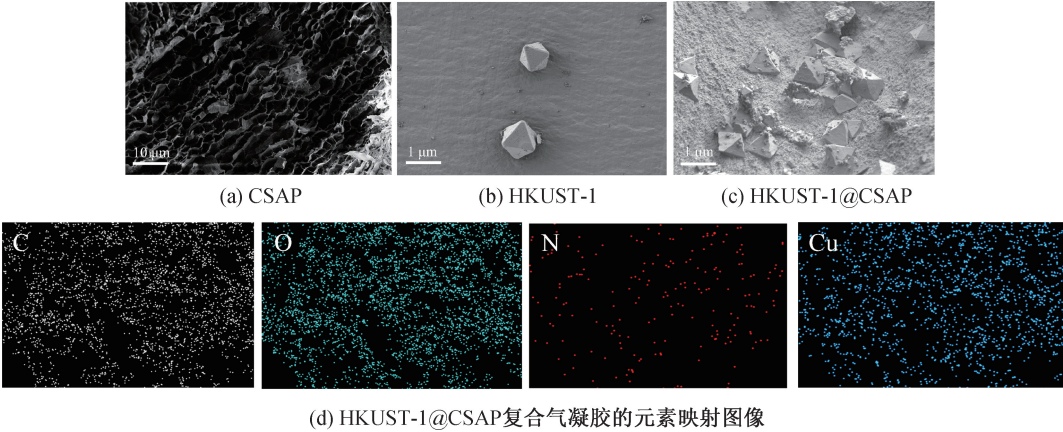


图 2 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的微观结构图和元素映射图像

HKUST-1 颗粒具有八面体形状,且没有发生聚集,这与文献[13]报道相一致,表明已成功制备 HKUST-1 颗粒;气凝胶包覆 HKUST-1 颗粒,则证实了 HKUST-1 在气凝胶基体内成功合成。此外,图 2(d)中的元素映射图像显示:C、N、O、Cu 元素在 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶表面分布较为均匀,其中 Cu 元素的均匀分布,表明 HKUST-1 颗粒在气凝胶中具备良好的分散性。

2.2 结构分析

图 3(a)为 CSAP、HKUST-1、HKUST-1@CSAP 复合气凝胶和吸附 CR 后 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析图,反映了各阶段官能团和化学键的变化。从图 3(a)可知:HKUST-1 的特征吸收峰分别位于 746、1205、1387、1502 cm^{-1} 和 1656 cm^{-1} ,746 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 Cu—O 键的伸缩振动^[14],1205 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—O—Cu 键的振动模式,1387 cm^{-1} 与 1502 cm^{-1} 处的吸收峰分别源于羧根基团(COO—)的对称与不对称伸缩振动^[15],1656 cm^{-1} 处的吸收峰则归因于苯环中 C=C 键的伸缩

振动;在 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的红外光谱中,上述 HKUST-1 特征峰均清晰可见,表明 HKUST-1(Cu)颗粒成功负载到 CSAP 气凝胶基质中^[16];复合气凝胶中 HKUST-1 的特征吸峰收仍然存在,表明吸附后 HKUST-1 骨架未发生明显破坏。

图 3(b)为 CSAP、HKUST-1、HKUST-1@CSAP 复合气凝胶和吸附 CR 后 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的 XRD 分析图。图 3(b)显示:在 CSAP 气凝胶的光谱中,20°附近出现了波峰,同时光谱中没有明显的衍生物峰,这表明聚合物是无定形的;合成的 HKUST-1 晶体特征峰位于 6.64°(200)、9.5°(220)、11.6°(222)、13.4°(440)、17.5°(511)和 20.12°(660),与文献[17]的报道一致;HKUST-1@CSAP 复合气凝胶包含了 HKUST-1 和 CSAP 的特征衍射峰,说明 HKUST-1 晶体负载于 CSAP 上;吸附后的样品仍能保持 HKUST-1 的主要衍射峰位置基本不变,仅强峰出现一定程度的降低,这与孔道被染料分子占据、晶体表面覆盖以及复合骨架中无定形聚合物背景增强有关。

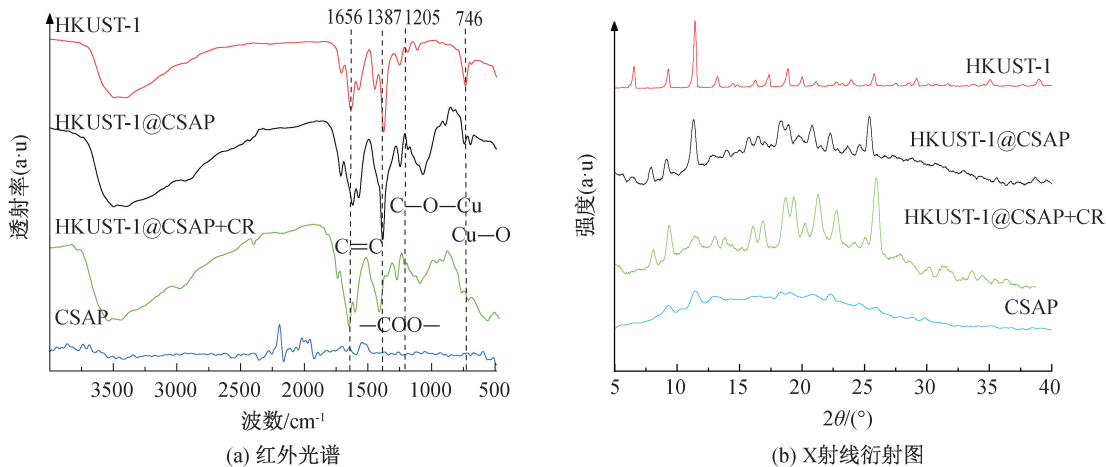


图 3 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的红外光谱图和 X 射线衍射图

图 4 为 CSAP、HKUST-1、HKUST-1@CSAP 的 XPS 图谱,由图 4 可知:与 CSAP 气凝胶相比, HKUST-1@CSAP 复合气凝胶在 XPS 全谱图中除 C、N、O 信号外,在约 935 eV 附近出现明显 Cu 2p 特征峰,表明 HKUST-1 已成功引入复合气凝胶体系;复合后 C 1s 与 O 1s 峰的相对强度及结合能位置均发生可观测位移,说明材料表面化学环境因 HKUST-1 的引入而产生了变化。在 C 1s 谱图中, CSAP 气凝胶的谱峰可拟合为 3 个主要组分,284.6 eV 处的 C—C/C=C 键、286.2 eV 处的 C—O/C—N 键和 288.6 eV 处的 O—C=O 键,这些含氧与含氮

官能团的存在,为后续与金属有机框架之间的相互作用提供了活性位点^[18](见图 4(a))。在 O 1s 谱图中, HKUST-1@CSAP 在 531.3 eV 处出现归属于 Cu—O 键的特征峰,532.8 eV 处的峰则对应 C—O/C=O 键;与 CSAP 相比, HKUST-1@CSAP 中增强的 C—O 峰进一步证实了有机碳基质与金属间形成了有效的界面相互作用(见图 4(b))。从图 4(c)—(d)可以看出: N 1s 谱呈现位于 398.4 eV 与 400.8 eV 处 2 个拟合峰,分别对应 —NH₂ 和 (—NH₃⁺),说明了材料中氮物种以中性氨基为主,并伴随部分质子化状态^[19];在 Cu 2p 谱图中,

HKUST-1 与 HKUST-1@CSAP 均在 934.7 eV (Cu 2p_{3/2})和 954.6 eV(Cu 2p_{1/2})处呈现出 Cu²⁺ 特

征峰,并伴有 942~944 eV 的卫星峰,与典型 Cu²⁺ 氧化态的光谱特征一致^[20]。

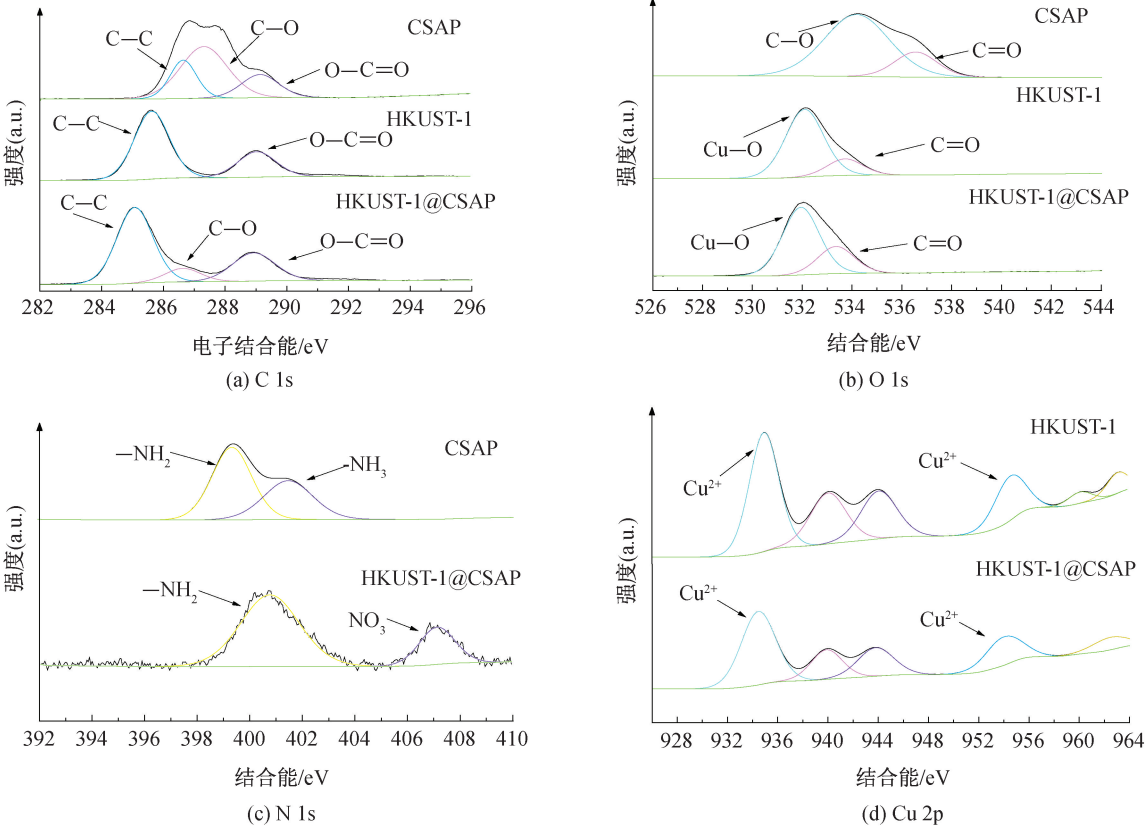


图 4 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的 XPS 谱图

通过热重分析对 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的热稳定性进行评估,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出:CSAP 约在 171 °C 开始出现明显的失重,该阶段主要对应于羧化壳聚糖分子链的热分解^[21]; HKUST-1@CSAP 的残碳率为 35.62%,要明显高

于 CSAP 的 29.24%,这说明, HKUST-1(其自身残碳率为 39.81%)的引入及硅烷偶联剂形成的交联结构,有效限制了多糖链段的热运动,增强了材料整体的热稳定性^[22],表明了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶比 CSAP 气凝胶具有更优异的热稳定性。

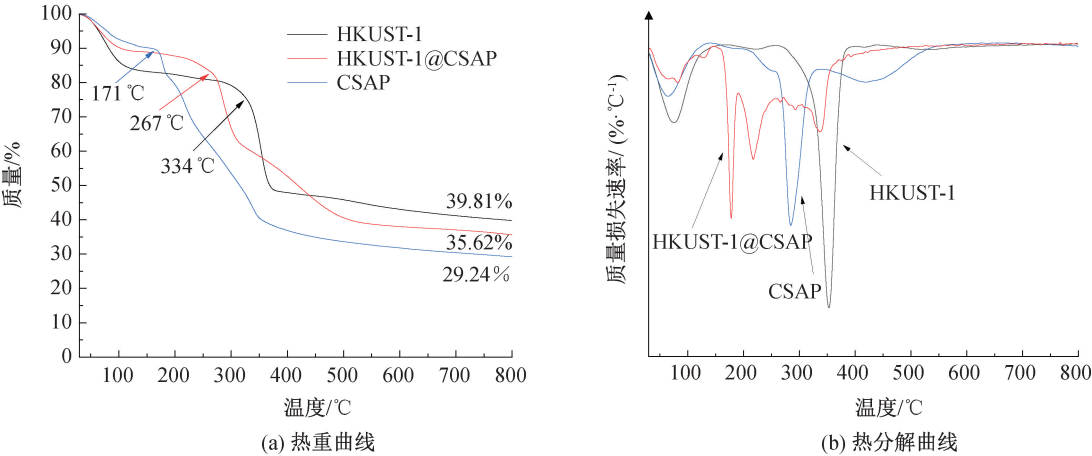


图 5 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的热重和热分解图

图 6(a) 为 HKUST-1、CSAP、HKUST-1 @ CSAP 的氮气吸附-脱附等温线,从图 6(a)可以看出:HKUST-1 的等温线呈典型的 I 型特征,表明其

以微孔结构为主^[23]。CSAP 的等温线吸附容量较低,且在整个相对压力范围内呈现近似线性关系,反映出其本身孔隙结构较少,主要为少量大孔,比表面

积有限。CSAP 的比表面积仅为 $3.38 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的比表面积显著提高至 $516.69 \text{ m}^2/\text{g}$, 这一显著差异主要源于高比表面积的 HKUST-1 晶体成功负载到气凝胶基体中, 其丰富的微孔结构极大地增加了材料的有效吸附界面, 从而显著提升了复合材料的整体比表面积与吸附潜能^[24]。

图 6(b) 为 CSAP 与 HKUST-1@CSAP 的压缩应力-应变曲线。从图 6(b) 可以看出: HKUST-1@CSAP 在低应变区 ($0 \sim 10\%$) 呈现更高应力响

应, 表明其初始压缩模量与小形变承载能力增强, 说明 HKUST-1 负载对骨架具有一定的增强与支撑作用。随应变增大, HKUST-1@CSAP 曲线出现波动, 提示骨架在较大形变下发生局部塌陷; 相比之下, CSAP 在更高应变范围内保持较稳定的应力并可承受更大形变。总体而言, HKUST-1 负载提升了气凝胶的小形变刚度, 而基体在大形变阶段表现出更好的形变适应性, 上述结果为材料在吸附运行与循环再生过程中的形貌保持提供了力学依据。

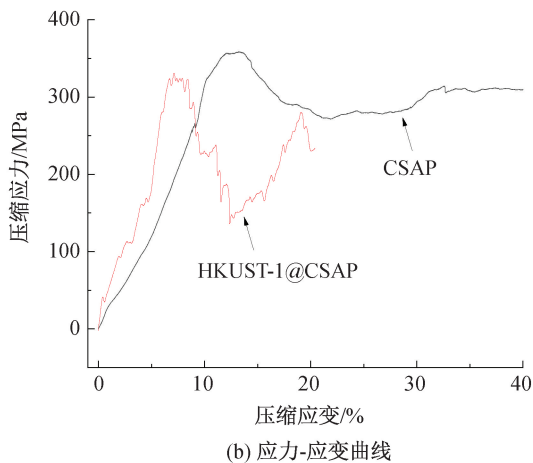
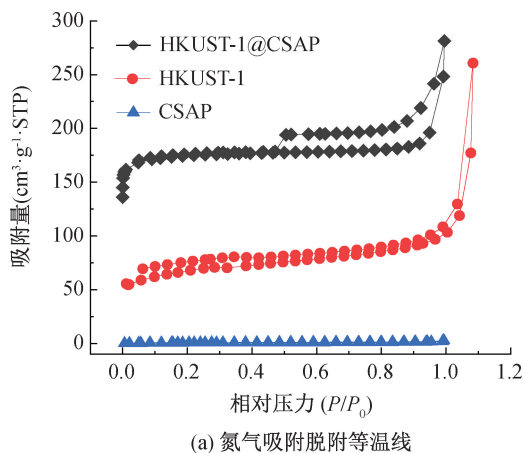


图 6 CSAP、HKUST-1 和 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的吸附-解吸等温线和应力-应变曲线

2.3 吸附性能分析

2.3.1 温度和时间对吸附性能影响

图 7 展示了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶在不同温度下的吸附动力学曲线, 从图中可以看出: 在 $0 \sim 700 \text{ min}$ 吸附初始阶段, 由于材料表面存在大量可利用的吸附位点, 吸附容量呈现快速上升的趋势; $700 \sim 1700 \text{ min}$, 随着活性位点逐渐被占据, 吸附速率明显减缓, 并在约 2000 min 后基本达到吸附平衡; 在相同初始浓度条件下, 20°C 时的平衡吸附容量约为 667.91 mg/g ; 温度升至 30°C 时, 吸附容量提高至约 996.19 mg/g , 40°C 时进一步增至 1107.27 mg/g , 这表明升高温度有利于增强吸附质分子的扩散速率, 降低溶液黏度, 提高其与材料表面吸附位点之间的有效碰撞频率与相互作用强度, 推动吸附过程向更高吸附容量的方向进行^[25]。

2.3.2 吸附剂用量和 pH 值对吸附性能的影响

在初始浓度为 300 mg/L , 体积为 10 mL 等固定条件下, 考察了吸附剂用量变化对去除率和吸附量的影响, 结果如图 8(a) 所示。图 8(a) 显示: 随着吸附剂用量的增加, 吸附容量逐渐减少 (从 659.05 mg/g 到 128.41 mg/g), 说明在较低剂量的复合气

凝胶下, 复合气凝胶所有活性位点几乎被充分利用, 随着剂量的增加, 只有部分活性位点被染料分子占据, 导致吸附能力下降。而去除效率逐渐提升 (从 44% 升至 94%), 这是因为高剂量的复合气凝胶提供了更多官能团和吸附位点, 从而提高了染料去除率。

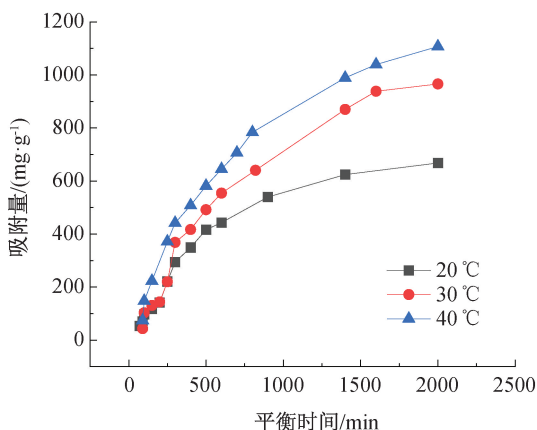


图 7 不同温度对 CR 吸附性能影响

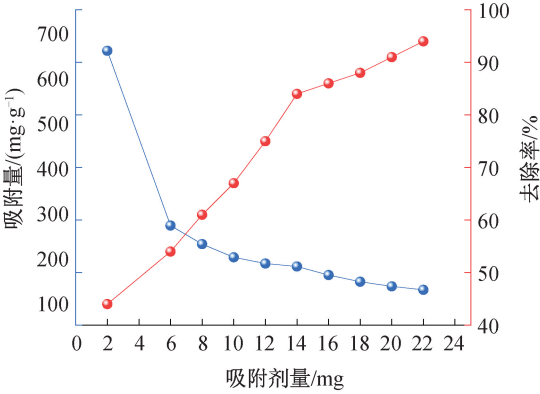
溶液 pH 值对吸附容量的影响如图 8(b) 所示。在初始质量浓度为 300 mg/L , 体积为 10 mL 、吸附剂量为 15 mg 的条件下, HKUST-1@CSAP 复合

气凝胶对 CR 的吸附容量随初始 pH 的升高呈先增加后趋于稳定的变化趋势。当 pH=3 时,吸附量达到最低值;随着 pH 值的升高,吸附量逐渐增加,并在 pH=10~12 范围内趋向稳定。说明了在酸性条件下复合气凝胶表面官能团易发生质子化,导致部分活性位点被抑制;而在较高 pH 条件下,去质子化作用增强,促进了复合气凝胶与 CR 分子之间的相互作用。

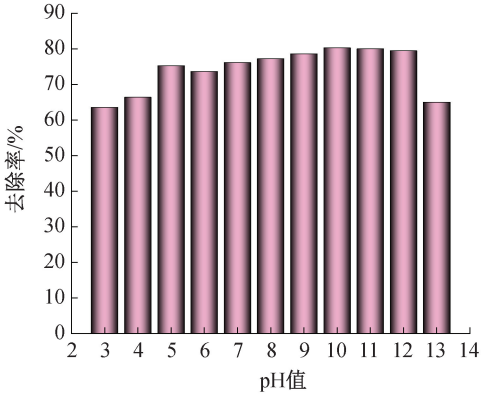
为进一步分析 pH 值在吸附过程中的变化情况,设置了不同对照组进行 pH 漂移实验,吸附体系(CR+HKUST-1@CSAP)、染料对照组(CR+无HKUST-1@CSAP)、材料对照组(无CR+HKUST-1@CSAP)、空白对照组(无CR+无HKUST-1@CSAP)仅有去离子水。从图 8(c)可以看出,不含吸附剂的对照组 pH 的差值基本维持在 0 附近,而含 HKUST-1@CSAP 的体系 ΔpH 随初

始 pH 升高而逐渐降低,说明该复合气凝胶在吸附过程中具有一定的 pH 调节作用^[26]。

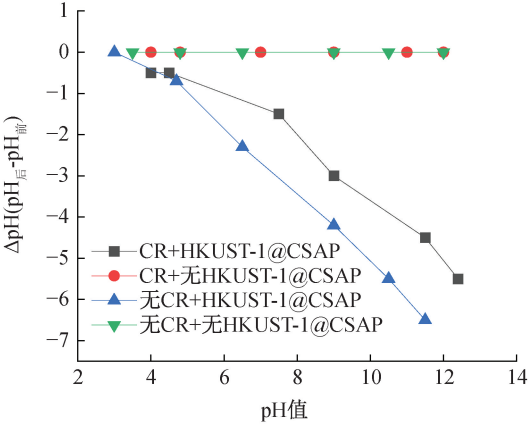
在初始质量浓度分别为 50、100 mg/L 和 200 mg/L 时,考察了 CSAP、HKUST-1 及 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶的平衡吸附性能,从图 8(d)可以看出:CSAP 在 3 种初始浓度范围内的平衡吸附量始终较低,表明其主要发挥支撑与载体作用;HKUST-1 具有一定吸附活性,但由于粉末颗粒在水溶液中易发生团聚,其活性位点难以充分暴露,吸附性能受到一定限制。相比之下, HKUST-1@CSAP 的平衡吸附量在各浓度下均明显高于 CSAP 和 HKUST-1,说明复合气凝胶表现出更优的吸附性能。这主要是由于 CSAP 的三维多孔骨架提高了 HKUST-1 的分散性并降低了传质阻力,同时其表面活性官能团与 HKUST-1 开放金属位点之间的协同作用增强了对 CR 的吸附。



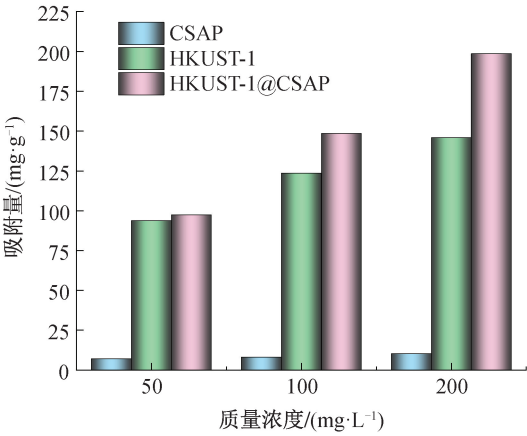
(a) 吸附剂用量对吸附性能影响



(b) pH值对于吸附性能影响



(c) pH值漂移与溶出



(d) 三者吸附剂的吸附能力对比

图 8 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶吸附性能的影响

2.3.3 吸附动力学

准一级动力学模型通常用于描述吸附质与吸附剂之间的可逆物理吸附过程,准二级动力学模型则更适用于描述吸附质与吸附位点之间以化学作用为主的吸附过程。如图 9(a)所示,准一级模型的线性

拟合相关性较差,实验数据点分布较为离散。相比之下,图 9(b)中准二级模型的线性相关性更高,且计算得到的平衡吸附量更接近实验值,说明该模型能够准确描述吸附过程。此外,吸附初期速率较快,表明材料表面存在较多可利用活性位点;随着吸附

进行,活性位点逐渐被占据,吸附速率逐步降低并最终达到平衡。上述结果表明 HKUST-1@CSAP 对

于 CR 的吸附过程主要依靠化学官能团相互作用,从而实现染料分子的高效去除与废水净化^[27]。

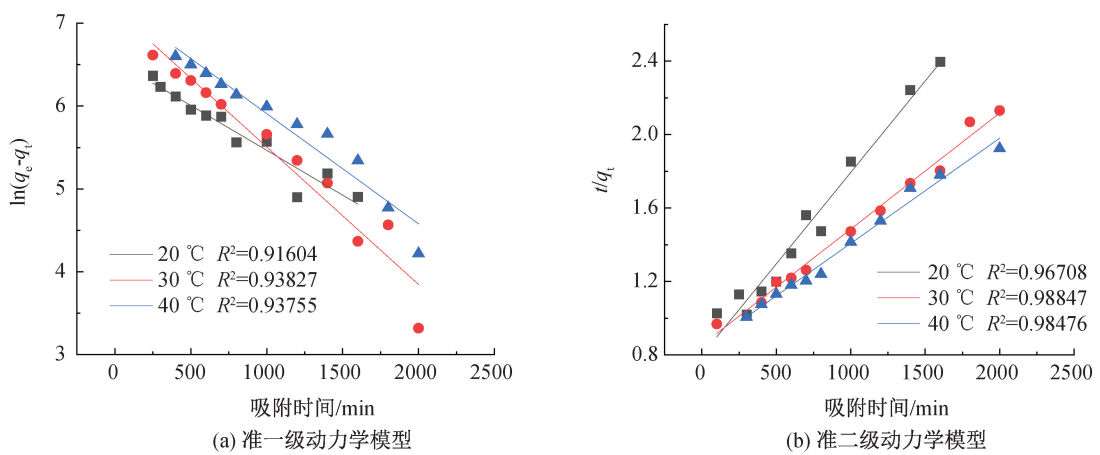


图 9 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 染料的吸附动力学模型拟合曲线

2. 3. 4 吸附等温线分析

为了更好地解释 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 的吸附机理,采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型分析复合气凝胶的吸附等温曲线。其中,Langmuir 模型是基于单层、均匀和有限吸附位点的假设,Freundlich 模型则适用于描述吸附剂表面非均匀、吸附位点分布不均的吸附体系,本文利用上述两种模型对不同温度下的吸附数据进行拟合。结果如图 10 所示,在 20 °C 和 30 °C 条件下,Langmuir 模型具有更高的相关系数,说

明吸附过程主要表现为发生在相对均一活性位点上的单分子层吸附;而在 40 °C 条件下,Freundlich 模型拟合效果略优,说明在较高温度条件下,材料表面活性位点的能量分布差异对吸附过程的影响有所增强,吸附行为呈现出一定的非均匀性。通过比较 2 者等温模型的线性相关系数 (R^2),可以看出 Langmuir 模型对复合气凝胶吸附 CR 行为的拟合效果更优,能更准确描述其吸附过程。这表明该吸附过程更倾向于在吸附剂表面上发生单分子层吸附^[28]。

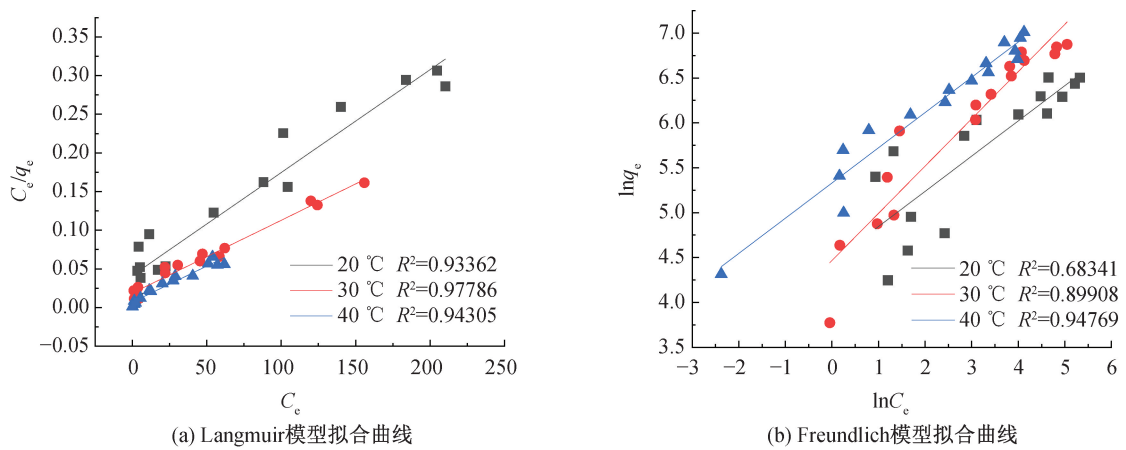


图 10 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 染料的等温吸附模型拟合曲线

2. 3. 5 可重复利用性

吸附剂的可回收性是评估实际和工业生产可行性的关键指标。为了评估 HKUST-1@CSAP 气凝胶的可重复使用性,在 pH 值 12、初始 CR 质量浓度 50 mg/L 条件下进行连续 5 个吸附-解吸循环实验,每个循环吸附 12 h,结果如图 11 所示。图 11 显示:经历 5 次循

环后,HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 的吸附容量略有下降,仍能保持初始吸附容量 82%,表明该复合气凝胶具有优异的可重复使用性和再生性^[29]。此外,表 1 对比了其他吸附材料对 CR 的吸附性能,HKUST-1@CSAP 复合气凝胶具有更显著的吸附性能优势,进一步体现了在印染废水处理中的潜力。

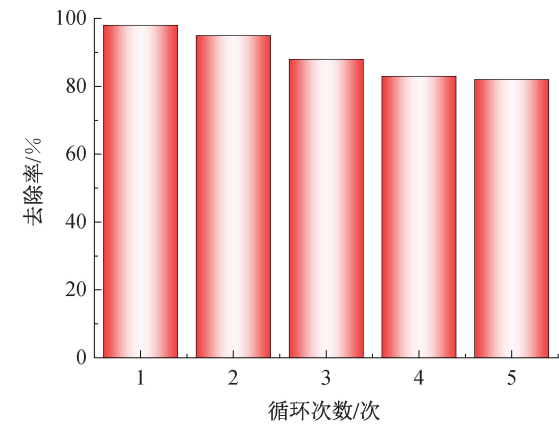


图 11 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶对 CR 染料的再生性

表 1 不同吸附剂对 CR 吸附性能

吸附剂	吸附量/ (mg·g ⁻¹)	文献 来源
棉秆皮微晶纤维素/壳聚糖气凝胶	48.75	[30]
羧甲基纤维素/海藻酸钠/ZIF 气凝胶	135.28	[31]
壳聚糖/菠萝叶纳米纤维素	141.84	[32]
纤维素/壳聚糖磁性气凝胶	304	[8]
氨丙基咪唑离子液体修饰纤维素气凝胶	478.96	[33]
三维纤维素/MoS ₂ 气凝胶	334.92	[34]
CaCO ₃ /甲壳素气凝胶	226.4	[35]
MgO/钙藻酸盐复合材料	344.8	[36]
羧化壳聚糖/硅烷偶联剂 HKUST-1 气凝胶	1107.27	本文

3 结 论

本文针对印染废水处理中吸附材料去除能力不足及回收困难的问题,以羧化壳聚糖为基体,通过与硅烷偶联剂交联制备 CSAP 气凝胶,采用原位生长法在 CSAP 气凝胶骨架上负载 HKUST-1,得到 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶,系统考察了温度、溶液 pH 值、吸附剂投加量等因素对其吸附 CR 染料性能的影响,主要结论如下:

a)HKUST-1@CSAP 复合气凝胶具有较高的吸附容量和吸附速率,在 pH 值为 10~12、温度为 40 ℃、初始质量浓度为 800 mg/L,吸附剂用量为 15 mg 时,其对 CR 的试剂最大吸附量可达 1107.27 mg/g,表明该复合气凝胶具有较高的吸附容量和良好的去除效率。

b)吸附动力学和等温吸附结果表明, HKUST-1@CSAP 对 CR 的吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型,表明该吸附过程以化学吸附为主,且吸附主要以单分子层形式发生于吸附剂表面。结合材料结构特征分析可知,CSAP 气凝胶的三维多孔网络结构为染料分子的扩散与传

质提供了有利通道,而 HKUST-1 的引入则显著增加了材料表面的活性位点,二者协同促进了吸附性能的提升。

c)HKUST-1@CSAP 复合气凝胶具有一定再生利用能力,经 5 次吸附-解吸循环后,其对 CR 的吸附量仍保持在原始值的 82%,说明该材料具有较好的循环稳定性和可重复利用性。

综上所述,本研究通过溶胶-凝胶法与冷冻干燥技术构建了具有稳定三维网络结构的 CSAP 气凝胶,并采用原位生长法成功制备了 HKUST-1@CSAP 复合气凝胶吸附剂,增强了对 CR 染料的吸附容量及循环稳定性,可为染料污染物的高效去除及新型复合吸附材料的设计开发提供了理论依据和实验参考。

参考文献:

[1] Kaur H, Devi N, Siwal S S, et al. Metal-organic framework-based materials for wastewater treatment: superior adsorbent materials for the removal of hazardous pollutants [J]. ACS Omega, 2023, 8(10): 9004-9030.

[2] 费诗羽, 胡亚男, 高诗特, 等. 多糖修饰 PNC-224 气凝胶的制备及对废水中染料吸附性能的研究[J]. 山西化工, 2024, 44 (11): 10-13.

[3] Solayman H M, Hossen M A, Abd Aziz A, et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: a review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11 (3): 109610.

[4] da Silva Alves D C, Healy B, de Almeida Pinto L A , et al. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments [J]. Molecules, 2021, 26(3): 594.

[5] 王蕾, 张金苗, 吕建波, 等. HKUST-1 晶格空位的构建及对偶氮染料吸附的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1334-1345.

[6] 王楠, 张兵宇, 朱柯莹, 等. Ag₂CO₃/Cu₂O 复合材料的制备及其对染料的吸附性能[J]. 上海第二工业大学学报, 2025, 42 (3): 239-247.

[7] Naseer M, Nazir S, Kausar A, et al. Enhanced removal of cationic dyes using copper-based MOF-graphene oxide composite: Synthesis, characterization and performance evaluation [J]. Chemical Engineering Science, 2025, 307: 121362.

[8] 魏娜娜, 刘碟, 马政, 等. 纤维素/壳聚糖磁性气凝胶的冻融法制备及其对染料吸附性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(2): 53-60.

[9] Su H Z, Qiu W P, Deng T R, et al. Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu(Ⅱ) contaminants

- [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125321.
- [10] Saigl Z, Tifouti O, Alkhanbashi B, et al. Chitosan as adsorbent for removal of some organic dyes: a review[J]. Chemical Papers, 2023, 77(5): 2363-2405.
- [11] Zenasni M A, Meroufel B, Merlin A, et al. Adsorption of congo red from aqueous solution using CTAB-kaolin from bechar algeria[J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2014, 4(6): 332-341.
- [12] Li X, Xu K, Bi Y Y, et al. HKUST-1 in-situ loaded ultrastable covalently crosslinked agarose aerogel with solvothermal for highly efficient removal of methylene blue[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 282: 136837.
- [13] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [14] Aranda I, Salgado S, Martín P, et al. Atmospheric degradation of 3-ethoxy-1-propanol by reactions with Cl, OH and NO_3 [J]. Chemosphere, 2021, 281: 130755.
- [15] Sun Y, Cheng S A, Lin Z F, et al. Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121307.
- [16] Kleba J, Zheng K, Duraczyńska D, et al. Insights into HKUST-1 metal-organic framework's morphology and physicochemical properties induced by changing the copper(II) salt precursors[J]. Materials, 2025, 18(3): 676.
- [17] Gargiulo V, Policicchio A, Lisi L, et al. CO_2 capture and gas storage capacities enhancement of HKUST-1 by hybridization with functionalized graphene-like materials [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(7): 5291-5302.
- [18] Lau V W, Lu C F, Putri Wijaya N, et al. Can X-ray photoelectron spectroscopy characterize photocatalytically relevant defects in graphitic carbon nitride re-examining peak assignment and quantification using model compounds [J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(19): 9762-9774.
- [19] Du J C, Zhou C L, Yang Z J, et al. Conversion of solid $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ into HKUST-1 metal-organic frameworks: Toward an under-liquid superamphiphobic surface [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 363: 282-290.
- [20] Idriss H. On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531-532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications[J]. Surface Science, 2021, 712: 121894.
- [21] Jagódko P, Matus K, Łamacz A. On the HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO composites: the impact of synthesis method on physicochemical properties[J]. Molecules, 2022, 27(20): 7082.
- [22] Wijaya C J, Ismadij S, Apamarta H W, et al. Statistically optimum HKUST-1 synthesized by room temperature coordination modulation method for the adsorption of crystal violet dye[J]. Molecules, 2021, 26(21): 6430.
- [23] Horvat G, Pantić M, Knez Ž, et al. A brief evaluation of pore structure determination for bioaerogels[J]. Gels, 2022, 8(7): 438.
- [24] Martínez-Sanz M, Ström A, Lopez-Sanchez P, et al. Advanced structural characterisation of agar-based hydrogels: Rheological and small angle scattering studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 115655.
- [25] Tran H N. Applying linear forms of pseudo-second-order kinetic model for feasibly identifying errors in the initial periods of time-dependent adsorption datasets[J]. Water, 2023, 15(6): 1231.
- [26] Tran H N, Lima E C, Juang R S, et al. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: a comparison study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106674.
- [27] Liu Q, Yu H H, Zeng F M, et al. HKUST-1 modified ultrastability cellulose/chitosan composite aerogel for highly efficient removal of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117402.
- [28] 顾依怡, 李玉妹, 孙绍刚, 等. 纳米纤维素/壳聚糖磁性气凝胶染料吸附剂的制备及性能 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(S2): 113-117.
- [29] Kanmaz N, Demircivi P. Construction of novel HKUST-1 supported vermiculite composite for excellent enhancing of malachite green adsorption [J]. Dyes and Pigments, 2024, 226: 112153.
- [30] 邵彦峥, 孙将皓, 魏春艳, 等. 棉杆皮微晶纤维素/壳聚糖气凝胶纤维及其吸附性能 [J]. 大连工业大学学报, 2022, 41(6): 433-437.
- [31] 申艳敏, 吴光辉, 余彩华, 等. 羧甲基纤维素/海藻酸钠/ZIF67 气凝胶的制备及性能研究 [J]. 河南化工, 2025, 42(4): 26-30.
- [32] 曹茵茵, 钟鑫萍, 谭明辉, 等. 壳聚糖/菠萝叶纳米纤维素复合气凝胶对刚果红的吸附性能[J]. 水处理技术, 2025, 51(2): 92-98.
- [33] 宋文琦, 霍文娟, 杨金腾, 等. 氮丙基咪唑离子液体修饰纤维素气凝胶吸附剂对刚果红的清除研究: 高性能与吸附机理[J]. 材料导报, 2022, 36(12): 202-208.
- [34] Qiu S J, Zhang H, Sang M, et al. Fabrication of a 3D cellulose/ MoS_2 aerogel for efficient and regenerative adsorption of Congo red[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(7): 401.
- [35] Qin Q, Li M, Lan P, et al. Novel CaCO_3 /chitin aerogel: Synthesis and adsorption performance toward Congo red in aqueous solutions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 786-792.
- [36] Cui M F, Li Y H, Sun Y, et al. Study on adsorption performance of MgO /calcium alginate composite for Congo red in wastewater[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(12): 3977-3987.

团队介绍

韩建教授团队长期致力于高性能产业用纺织材料、功能性纤维材料及纺织复合材料的前沿探索与产业化应用,研究方向涵盖产业用纺织材料(如交通运输用、建筑用膜结构材料、污水处理等)、功能性纤维材料开发以及现代纺织工程技术等多个领域。团队包括教授1名,副教授2名,硕博研究生20余名。韩建教授担任浙江省“产业用纺织材料制备技术”重点实验室主任及浙江省“产业用纺织材料技术”重点科技创新团队负责人;近五年发表论文30余篇,申请专利10余项。团队科研成果丰硕,承担了国家科技支撑项目、科技部国际科技合作项目、浙江省重大科技专项等多项重要课题。其中,“超大容量高效柔性差别化聚酯长丝成套工程技术开发”项目成果荣获2014年国家科技进步奖二等奖,该技术显著降低了聚酯纤维的生产成本,提升了国际竞争力。此外,团队还获得了浙江省科技进步奖二等奖、中国纺织工业联合会科技进步奖等多项。

(责任编辑:张会巍)