

研究论文

轻质碳酸钙加填量对PCCP/LCP-1复合材料 气体吸附性能的影响

张美云¹ 解宏滨^{1,2} 宋顺喜^{1,2,*} 聂景怡¹ 杨强¹ 谭蕉君¹ 赵梦雅¹ 鲁鹏²

(1. 陕西科技大学轻工工程国家级实验教学示范中心, 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西西安, 710021; 2. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西南宁, 530004)

摘要: 利用原位生长法制备了轻质碳酸钙(PCC)加填的植物纤维纸基(PCCP)/金属有机骨架化合物(MOFs, 即 $Zn_2(BTC)_4$, 标记为LCP-1)复合材料(PCCP/LCP-1), 探讨了PCC加填量对复合材料气体吸附性能的影响; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)和氮气吸附法(BET)研究了LCP-1与植物纤维的键合方式以及复合材料的表面形貌、比表面积、热稳定性和吸附行为。结果表明, LCP-1与植物纤维之间以酯键结合, PCC加填量的增加可使纸张纤维网络体系暴露出更多的游离羟基, 有利于提高LCP-1在PCCP表面的沉积率。此外, PCC的位阻效应降低了LCP-1在PCCP表面的生长空间, 导致LCP-1尺寸变小。BET实验表明, 与未添加PCC的复合材料相比, 添加PCC可显著提高复合材料的吸附性能, 且随着PCC加填量的增加, 复合材料的氮气吸附量也逐渐提高。

关键词: 轻质碳酸钙; 金属有机骨架化合物; 植物纤维; 吸附材料

中图分类号: TS721

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2020.01.20

金属有机骨架化合物(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种由金属离子和有机配体自组装形成的具有多孔、多通道的新型配位聚合物, 具有与传统沸石类似的结构。其因具有比表面积大、来源丰富、可修饰和易功能化的特性^[1], 被广泛应用于气体储存^[2]、分离^[3]、传感^[4]和催化^[5]等领域。与传统配合物不同, MOFs兼具无机材料的刚性和有机材料的柔性特征, 因此MOFs可与其他基体复合制备复合材料。目前, MOFs通常与刚性基材, 如金^[6]、硅^[7]、玻璃^[8]和氧化铝^[9]进行复合, 然而这些复合材料存在质量大、制备过程复杂和成本高的缺点。纸张是由天然植物纤维制备而成, 具有可回收、可降解、质轻性软和可修饰的特点。植物纤维表面含有大量游离羟基^[10], 可通过原位生长法用MOFs来修饰植物纤维, 从而制备具有多种功能的纸基功能材料^[11-12]。然而, 植物纤维表面羟基可形成大量氢键, 会导致纤维表面活性羟基数量下降, 影响MOFs与纤维之间的结合效率。轻质碳酸钙(Precipitated Calcium Carbonate,

PCC)通常作为造纸填料加入纸张中以降低纸张生产成本, 提高纸张光学性能和印刷适性。PCC属于无机矿物粉体, 它可通过位阻效应破坏纤维之间的结合, 使纸张纤维网络体系中暴露出更多游离羟基^[13-16], 为MOFs与纸张纤维结合创造有利条件。为此, 本课题组将PCC加填到植物纤维中制备纸基(PCCP), 并利用原位生长法制备PCCP/ $Zn_2(BTC)_4$ (标记为LCP-1)复合材料, 研究了PCC加填量对PCCP/LCP-1复合材料气体吸附性能的影响, 以期制备出绿色可降解、高吸附量的纸基功能材料。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

轻质碳酸钙(PCC), 由浙江某造纸企业提供, 平均粒径为 $4.5\ \mu\text{m}$ 。造纸用植物纤维采用阔叶木化学浆板, 经过磨浆机磨浆处理, 纸浆打浆度为 35°SR 。阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、无水乙醇(EtOH),

收稿日期: 2018-08-15

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0308300); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金资助(KF201701); 陕西省重点研发计划(2017GY-140); 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-02)。

作者简介: 张美云, 女, 1957年生; 教授; 主要研究方向: 高性能纤维纸基功能材料。

*通信联系人: 宋顺喜, 博士, 副教授; 主要研究方向: 高性能纸基功能材料; E-mail: 15829913710@163.com。

分析纯,均购自天津大茂化学试剂有限公司;六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、均苯四甲酸 (H_4BTC , 化学纯),均购自成都市科龙试剂有限公司。Vector-22 傅里叶红外光谱仪 (Bruker, 德国); Q500 热重分析仪 (TA, 美国); Gemini-VII-2390 全自动快速比表面积与孔隙率分析仪 (Micromeritics, 上海); S-4800 场发射扫描电子显微镜 (Hitachi, 日本); D8 Advance X 射线衍射仪 (Bruker, 德国)。

1.2 实验方法

1.2.1 不同PCC加填量纸张的制备

实验所制备的纸张定量为 65 g/m^2 。首先,对阔叶木化学浆进行充分疏解(疏解浓度 1.2%),使磨浆后的纤维充分分散,而后用自来水稀释至纸浆浓度为 0.5%,将不同质量的 PCC 填料悬浮液(固含量 10%)加入至浆料中,加填量分别为 10%、20%、30% 和 40% (相对于绝干纤维质量),搅拌 15 s 后加入助留剂 CPAM,用量为 0.02% (相对于绝干纤维质量)。混合 15 s 后,将纸料悬浮液加入至抄片器贮浆室中抄造成形,得到湿纸幅。然后,将湿纸幅压榨 4 min 并在 105°C 下烘干 5 min,得到纸张样品(添加 PCC 填料,简称为 PCCP)。另外,采用同样方法制备纯纤维纸张(不添加 PCC 填料,简称为 PFP)。

1.2.2 PCCP/LCP-1 复合材料的制备

采用原位生长法制备 PCCP/LCP-1 复合材料。将定量为 65 g/m^2 的纸张剪裁成直径为 3 cm 的圆片,称取其质量后,放置在烘箱中,设置温度为 105°C ,干燥 4 h。称取 0.5080 g (2 mmol) 均苯四甲酸,放入烧杯中,向其中加入 20 mL DMF 溶液,在室温下搅拌均匀,将纸张样品和上述溶液移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜,静置过夜。称取 1.2100 g (4 mmol) 六水合硝酸锌,量取 20 mL DMF 溶液,室温下将二者搅拌均匀,然后将上述搅拌均匀的溶液迅速移入已静置过夜后的聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜内,设置温度为 120°C ,反应 24 h。待反应釜冷却至室温后,用镊子小心取出 PCCP/LCP-1 复合材料,用 DMF 洗涤 5 次,除去多余的均苯四甲酸,再用无水乙醇洗涤数次,交换出其中的 DMF,最后将获得的 PCCP/LCP-1 复合材料放置在烘箱中,设置温度 105°C ,活化干燥 3 h,制得的不同 PCC 加填量的 PCCP/LCP-1 复合材料分别记为 10% PCCP/LCP-1、20% PCCP/LCP-1、30% PCCP/LCP-1 和 40% PCCP/LCP-1。同时,按上述制备方法制备 PFP/LCP-1 复合材料。

1.2.3 测试表征

采用 Vector-22 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 分析所制备样品的化学基团 (KBr 压片法),测量波数范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 分析所制备样品的晶体结构,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$),加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速度为 $0.2^\circ/\text{s}$,扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ 。

以文献 [17] 所述方法计算 LCP-1 在 PCCP 上的沉积率。按照式 (1) 进行计算:

$$A(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为 LCP-1 在 PCCP 上的沉积率,%; W_1 为 PCCP 的质量, g; W_2 为 PCCP/LCP-1 的质量, g。

采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌,对样品进行喷金处理,扫描电压为 3 kV。

采用 Q500 热重分析仪 (TGA) 表征样品的热稳定性能。测试条件为:氮气气氛, 60 mL/min 流速,测定温度为室温至 600°C ,以 10°C/min 的速率升温测试。

采用 Gemini-VII-2390 全自动快速比表面积与孔隙率分析仪分析所制备样品在 77 K 下的比表面积、孔径、孔分布以及孔容等性能。通过 BET 算法计算相对压力 (P/P_0) 为 0.05~0.3 之间的比表面积,孔体积和相关孔数据通过 t-plot 算法计算。所有样品的预处理为:在 105°C 下脱气 5 h。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PCCP/LCP-1 复合材料的 FT-IR 谱图如图 1 所示。 3348 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处的吸收峰是纤维素醇羟基的伸缩振动峰^[17], 875 cm^{-1} 和 749 cm^{-1} 处的吸收峰为碳酸钙的特征吸收峰^[18]; $1550\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1330\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 H_4BTC 的对称和非对称振动吸收峰, 1152 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C—H 面内、面外弯曲振动峰^[19]。根据文献 [17] 报道,酯键具有 3 个特征吸收峰,即 1740 cm^{-1} 处的吸收峰 (—C=O—键的特征峰), 1140 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 附近的吸收峰 (—C—O—C—键的特征峰)。结合图 1 可知, 1720 cm^{-1} 处的吸收峰为 —C=O—键的特征吸收峰, 1366 cm^{-1} 处的吸收峰可能是不对称 —C—O—C— 的伸缩振动峰。这些结果表明, LCP-1 通过酯键和纤维结合。从图 1 还可以看出,随着 PCC 加填量从 10%

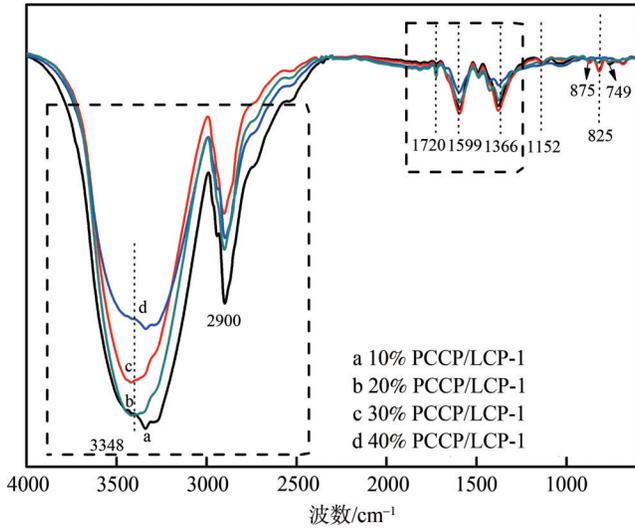


图1 PCCP/LCP-1复合材料的FT-IR谱图

提高到40%，纤维醇羟基的峰强也逐渐增大；这是由于随着PCC加填量的增加，纤维暴露出的游离羟基数目就越多，因此纤维醇羟基的峰强逐渐增大。

2.2 XRD分析

图2为不同PCC加填量的PCCP/LCP-1复合材料的XRD谱图。纤维素纤维典型的衍射峰位于 $2\theta=14.9^\circ$ 、 16.4° 、 22.7° 和 34.5° ^[17]处；其中， $2\theta=14.9^\circ$ 和 16.4° 处的衍射峰归属于(101)晶面， $2\theta=22.7^\circ$ 处的衍射峰归属于(002)晶面。如图2所示， $2\theta=14.9^\circ$ 、 16.5° 、 22.8° 和 34.5° 处的峰为纤维素的衍射峰； $2\theta=29.5^\circ$ 、 29.6° 、 29.7° 和 30.0° 处的衍射峰是PCC的特征峰^[19]； $2\theta=8.2^\circ$ 、 10.5° 、 15.2° 和 21.3° 处的衍射峰是LCP-1的特征峰^[20-21]。结合FT-IR表征的结果，进一

步证明LCP-1和PCCP形成了复合材料。

2.3 LCP-1沉积率

PCC加填量对LCP-1在PCCP表面的沉积率影响如表1所示。由表1可知，当PCC加填量为40%时，LCP-1在PCCP表面的沉积率达到最大值，为768.6%，是10% PCCP/LCP-1中LCP-1沉积率的约3倍。纸张中的纤维通过氢键结合，PCC作为无机粉体，加入到纸浆中会阻碍纤维之间的氢键结合。纸张中PCC的加填量越高，纤维之间暴露出来的游离羟基就越多，可提高LCP-1的羧基与纤维游离羟基形成酯键的几率，进而提高LCP-1在纸张表面的沉积率。

表1 LCP-1在不同加填量PCCP表面的沉积率

样品	沉积率/%
10% PCCP/LCP-1	230.0
20% PCCP/LCP-1	340.5
30% PCCP/LCP-1	733.3
40% PCCP/LCP-1	768.6

2.4 SEM分析

不同PCC加填量的PCCP/LCP-1复合材料表面形貌如图3所示。从图3可以看出，实验制备的LCP-1为立方八面体结构。随着PCC加填量的增加，通过原位生长法生长在PCCP上的LCP-1的尺寸越小、数量越多、生长也越紧密。PCCP中的PCC可通过破坏纤维之间的氢键结合^[18]而使纤维暴露出更多的游离羟基，从而使 H_4BTC （有机配体）与纤维表面游离羟基的结合几率增大，因此，单位面积纤维表面结合的LCP-1数量就会增多。而且，由于生长空间限制，

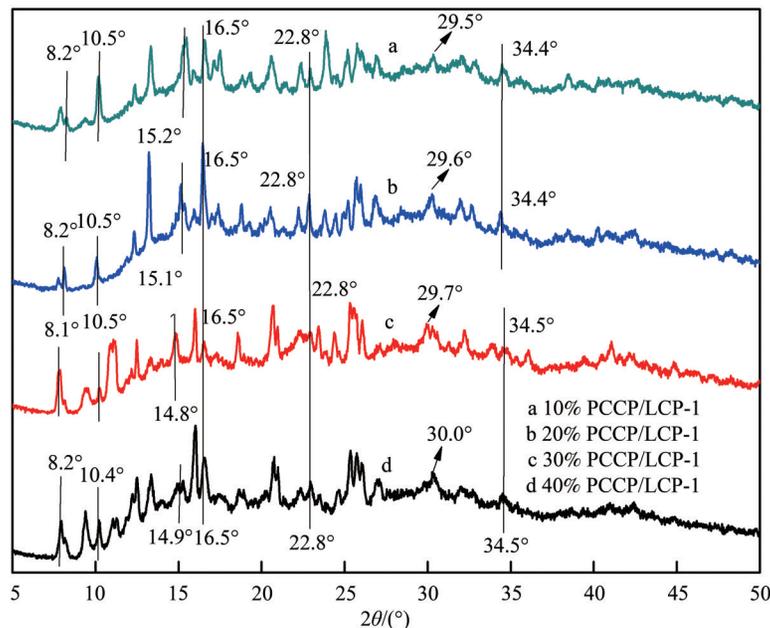
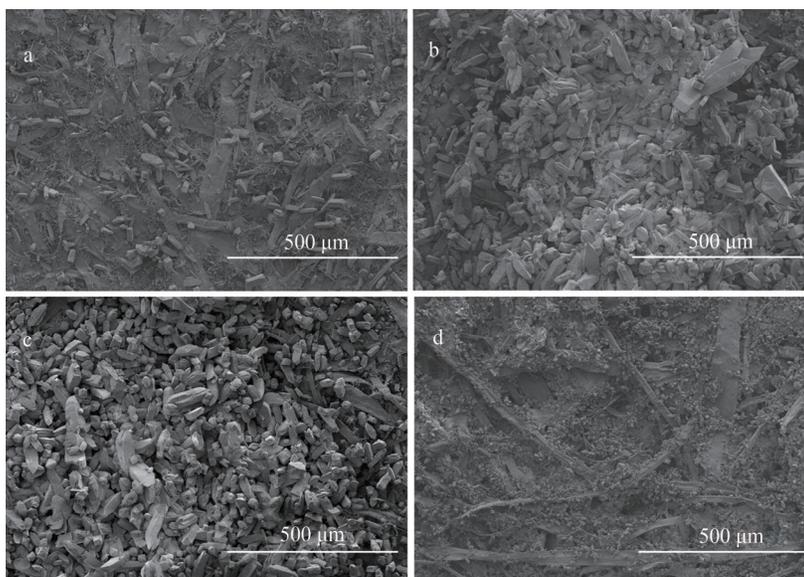


图2 PCCP/LCP-1复合材料的XRD谱图



(a) 10% PCCP/LCP-1; (b) 20% PCCP/LCP-1; (c) 30% PCCP/LCP-1; (d) 40% PCCP/LCP-1

图3 PCCP/LCP-1复合材料的SEM图像

LCP-1尺寸减小。

2.5 TGA分析

不同PCC加填量的PCCP/LCP-1复合材料的TGA曲线如图4所示。由图4可知,加填PCC能提高PCCP/LCP-1的热稳定性能。PCCP/LCP-1复合材料的热质量损失分3个阶段:第一阶段,100℃受热失去水分;第二阶段,300℃~320℃附近的灼烧质量损失为纤维的热质量损失;第三阶段,375℃~475℃附近,LCP-1的部分热分解。从图4还可以看出,相同温度下,随着PCC加填量的增加,PCCP/LCP-1复合材料的残余量越大,当PCC加填量为40%时,复合材料的残余量最大;说明PCC加填量越多,PCCP/LCP-1复合材料的热稳性越好。

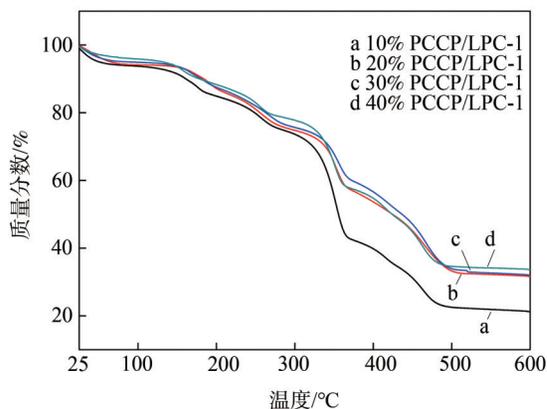


图4 PCCP/LCP-1复合材料的TGA曲线

2.6 比表面积及吸附性能分析

PFP、PFP/LCP-1、PCCP/LCP-1复合材料的吸附行为曲线如图5所示。由图5可知,制备的上述样品

等温吸附线符合I型曲线特征。在相对压力(P/P_0)为0.05~0.2时,复合材料(除PFP外)均表现出快速的氮气吸附特性。由图5还可以看出,PFP的吸附量很小,但经LCP-1修饰后,PFP/LCP-1对氮气的吸附量急剧增加,说明LCP-1与纸张结合,极大地提高了纸张吸附气体的能力。随着PCC加填量从10%提高到40%,PCCP/LCP-1复合材料的氮气吸附量逐渐增大;在 $P/P_0=0.9$ 时,40% PCCP/LCP-1的氮气吸附量达到了 $70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。因此,PCCP/LCP-1复合材料在吸附和储存气体(如 H_2 、 CO_2 、 CH_4)等领域具有潜在应用价值^[20-21]。

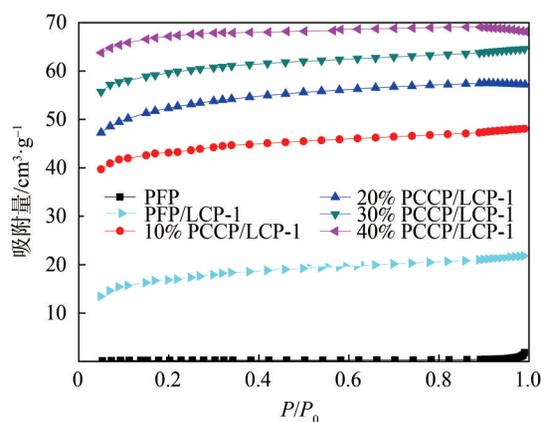


图5 PFP、PFP/LCP-1及PCCP/LCP-1复合材料的吸附行为曲线

PFP、PFP/LCP-1、PCCP/LCP-1复合材料的比表面积(S_{BET})和微孔孔体积($V_{\text{microvolume}}$)如表2所示。从表2可以看出,PCCP/LCP-1复合材料较PFP/LCP-1复合材料和PFP相比,均表现出更大的比表面积和微孔孔体

积。随着 PCC 加填量的增加, 各复合材料的比表面积和微孔孔体积增大, 表明各复合材料的吸附速率和吸附能力提高, 与吸附行为实验结果一致。这是由于, 纸张面积相同的条件下, 随着 PCC 加填量的增加, 纸张中的 LCP-1 数量增多, 尺寸变小, 则复合材料的比表面积增大, 此时复合材料中形成的微孔多而小, 即微孔孔体积增大。且 PCC 在增大复合材料比表面积的同时, 并不与吸附物质发生化学反应, 在实际生产应用中, 可被重复使用^[22]。

表 2 样品的比表面积和微孔体积

样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{microvolume}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PFP	0.7736	0.0036
PFP/LCP-1	25.8844	0.0052
10% PCCP/LCP-1	134.0946	0.0141
20% PCCP/LCP-1	163.8197	0.0795
30% PCCP/LCP-1	183.8905	0.0910
40% PCCP/LCP-1	223.8022	0.1157

3 结 论

本研究以不同轻质碳酸钙 (PCC) 加填量的纸张为基材 (PCCP), 采用原位生长法制备出了金属有机骨架化合物 (MOFs, 即 $\text{Zn}_2(\text{BTC})_4$, 标记为 LCP-1) 修饰的具有吸附功能的 PCCP/LCP-1 复合材料, 主要结论如下。

3.1 红外光谱 (FT-IR) 实验表明, LCP-1 与纸张纤维之间是以酯键的方式结合。

3.2 扫描电子显微镜 (SEM)、热重分析 (TGA) 和氮气吸附法 (BET) 实验表明, 随着 PCC 加填量的增加, 单位面积纸张上结合 LCP-1 的数量增多, 尺寸减小; 复合材料的热稳定性和氮气吸附能力提高。因此, 实验制备的 PCCP/LCP-1 纸基复合材料在气体吸附和储存方面具有潜在应用。

参 考 文 献

- [1] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis and Functionality of Metal-Organic Materials [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 44(11): 734.
- [2] He Y, Zhou W, Qian G, et al. Methane storage in metal-organic frameworks [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(16): 5657.
- [3] Hou Dandan, Liu Dahuan, Yang Qingyuan, et al. Progress of metal-organic framework-based membranes for gas separation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(8): 2907.
- [4] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1105.
- [5] Liu J, Chen L, Cui H, et al. Chem Inform Abstract: Applications of Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 45(43): 6011.
- [6] Biemmi E, Camilla Scherb A, Bein T. Oriented Growth of the Metal Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(26): 8054.
- [7] Buso D, Nairn K M, Gimona M, et al. Fast Synthesis of MOF-5 Microcrystals Using Sol-Gel SiO_2 Nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(4): 929.
- [8] Dai Y, Johnson J R, Karvan O, et al. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO_2/N_2 separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401-402: 76.
- [9] Nan J, Dong X, Wang W, et al. Step-by-Step Seeding Procedure for Preparing HKUST-1 Membrane on Porous α -Alumina Support [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(8): 4309.
- [10] Wang C, Qian X, An X. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal-organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite [J]. *Cellulose*, 2015, 22(6): 3789.
- [11] Huang A, Liu Q, Wang N, et al. Organosilica functionalized zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for CO_2/CH_4 separation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 192(3): 18.
- [12] Huang A, Bux H, Steinbach F, et al. Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2010, 122(29): 5078.
- [13] Zhang H, Hu H, Hou Q, et al. Effect of Fines from High-Yield Pulp on Filler Retention and Paper Formation in Fine Paper Production [J]. *Journal of Biobased Materials & Bioenergy*, 2010, 4(4): 372.
- [14] Zhang M, Song S, Wang J, et al. Using a Novel Fly Ash Based Calcium Silicate as a Potential Paper Filler [J]. *Bioresources*, 2013, 8(2): 2768.
- [15] Gaudreault R, Cesare N D, Van de Ven T, et al. Structure and Strength of Floccs of Precipitated Calcium Carbonate Induced by Various Polymers Used in Papermaking [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(24): 6234.
- [16] Zhu T, Yu K, Bhutto M A, et al. Synthesis of RGD-Peptide Modified Poly (Ester-Urethane) Urea Electrospun Nanofibers as A Potential Application for Vascular Tissue Engineering [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 177.
- [17] Qiang Dandan. Research on technology and mechanism of selective hydrolysis of cellulose by heteropoly acid [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2016.

- 强丹丹. 杂多酸选择性水解纤维素技术与机理的研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2016.
- [18] Song S, Zhang M, He Z, et al. Investigation on a Novel Fly Ash Based Calcium Silicate Filler: Effect of Particle Size on Paper Properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16377.
- [19] Zhou Lijiao. Study on the synthesis of MOF-5 and Ru(Pd)/AC doping [D]. Changsha: Central South University, 2012.
周丽皎. MOF-5 的合成及 Ru(Pd)/AC 掺杂研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [20] Bae T H, Lee J S, Qiu W, et al. A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2010, 49(51): 9863.
- [21] Han S, Huang Y, Watanabe T, et al. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂ [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 173(12): 86.
- [22] Abbasi A R, Yousefshahi M, Azadbakht A. Synthesis and characterization of azine-functionalized zinc cation metal-organic frameworks nanostructures upon silk fibers under ultrasound irradiation, study of pores effect on morphine adsorption affinity [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 498: 58.

Effect of Precipitated Calcium Carbonate Content on the Gas Adsorption Performance of MOFs/Cellulosic Fiber Composites

ZHANG Meiyun¹ XIE Hongbin^{1,2} SONG Shunxi^{1,2,*} NIE Jingyi¹ YANG Qiang¹
TAN Jiaojun¹ ZHAO Mengya¹ LU Peng²

(1. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Lab of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi Provincial Key Lab of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021;

2. Guangxi Key Lab of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region, 530004)

(* E-mail: 15829913710@163.com)

Abstract: Cellulosic fiber paper base containing various filler content (PCCP)/metal-organic framework compound (MOFs[LCP-1]) composite (PCCP/LCP-1) was prepared by *in-situ* growth method. The present work investigated the effect of filler precipitated calcium carbonate (PCC) content on the gas adsorption performance. The bonding modes of LCP-1 and cellulosic fibers, as well as the surface morphology, specific surface area, thermal stability and adsorption behavior of composites were characterized by FT-IR, XRD, SEM, TGA and BET. Results showed that ester bonds existed between LCP-1 and the cellulosic fibers. The increase of PCC content helped to expose more free hydroxyl groups in cellulosic paper, which was beneficial to the deposition rate of LCP-1 on the paper surface. Moreover, the addition of PCC could confine the growing space of LCP-1, resulting in the smaller size of LCP-1. Nitrogen adsorption data showed that the use of PCC could significantly improve the adsorption performance of the composite. The adsorption amount increased as the PCC addition increased from 10% to 40% compared with the composite without PCC.

Keywords: PCC; MOFs; cellulosic fiber; adsorption material

(责任编辑:杨 艳)