

FeBTC金属-有机凝胶的制备及其对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附性能 ——推荐一个物理化学创新实验

马莎莎¹, 杨祖金², 张建勇^{1,*}

¹ 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510275

² 中山大学化学工程与技术学院, 广州 510275

摘要: 金属-有机凝胶的制备与吸附性能研究是结合当前科研前沿研究成果设计改进的一个综合性物理化学实验。以均苯三甲酸和硝酸铁为主要原料, 通过简单混和制备FeBTC金属-有机凝胶, 并通过不同干燥方法干燥FeBTC凝胶。研究了FeBTC的组成结构, 并通过 N_2 吸附脱附测定FeBTC的比表面积。进一步研究FeBTC对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附动力学, 用于废水处理。

关键词: 金属-有机凝胶; 吸附动力学; 干燥方法

中图分类号: G64; O64

Facile Synthesis of FeBTC Metal-Organic Gel and Its Adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: A Physical Chemistry Innovation Experiment

Shasha Ma¹, Zujin Yang², Jianyong Zhang^{1,*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China.

² School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China.

Abstract: A comprehensive physical chemistry experiment has been designed about the preparation and adsorption performance of metal-organic gel based on cutting-edge scientific research. FeBTC metal-organic gel was prepared by simple mixing of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and ferric nitrate, and FeBTC was dried using different drying techniques. The structure of FeBTC was investigated. The specific surface area of FeBTC was determined through N_2 adsorption and desorption isotherms. The adsorption kinetics of FeBTC towards $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ was studied for wastewater treatment.

Key Words: Metal-organic gels; Adsorption kinetics; Drying techniques

物理化学实验的教学目的在于加深物理化学理论知识的理解, 通过实验教学掌握基本的实验技能和研究方法^[1]。凝胶、表面吸附、Brunauer-Emmett-Teller (BET)吸附等温式及比表面积测定等是物理化学胶体和界面化学部分的重要教学内容, 二级反应动力学等是化学动力学部分的重要教学内容。把相关的前沿科研成果转化为教学实验, 有利于推动教学内容的更新, 激发学生的学习兴趣, 增强学生的实践能力和创新意识。

金属-有机凝胶由金属离子和有机配体通过动态的配位键以及非共价作用力(氢键、 π - π 堆积、疏水作用、主客体作用等)组装而成^[2]。凝胶网络有大量空隙, 被大量的溶剂分子占据, 形成自支撑的

收稿: 2024-01-04; 录用: 2024-03-12; 网络发表: 2024-04-16

*通讯作者, Email: zhjyong@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学本科质量工程建设项目 2024

凝胶。凝胶材料表现出低密度、高比表面积和层次孔结构的特性，在传感^[3]、吸附^[4,5]、药物^[6]和催化^[7]等领域具有广泛应用。金属-有机凝胶具有吸附水中污染物的潜力，因为凝胶的多孔结构有利于水中的小分子或金属离子快速扩散，从而通过吸附作用将污染物固定在凝胶内。

本实验采用均苯三甲酸(H_3BTC)和九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)制备FeBTC金属-有机凝胶^[8,9]。FeBTC在干燥后可作为一种有效的去除水中重金属离子的吸附剂。FeBTC的多孔网状结构有利于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的快速传质，带电荷的凝胶网络存在吸附位点通过静电作用固定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，从而达到吸附水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的目的。本实验涉及凝胶、表面吸附、化学动力学等相关知识。该FeBTC凝胶材料的制备和吸附性能研究适用于化学和材料等专业学生的学习。通过实验学生能够加深对胶体和界面基本原理和化学动力学原理的理解，并了解学科前沿。

1 实验部分

1.1 实验目的

通过本实验的开展，了解凝胶的发展前景，了解凝胶材料表征，提升学生实验操作能力，培养创新思维。

掌握金属-有机凝胶的制备原理和方法，掌握凝胶的干燥方法，掌握吸附性能测试方法。

了解红外光谱、紫外-可见吸收光谱、X射线粉末衍射、 N_2 吸附脱附测试等现代实验技术的基本原理和操作方法。

掌握实验数据处理方法和作图技巧。学习吸附动力学的数据处理方法，及其吸附动力学模型的拟合方法和分析。

1.2 实验原理和背景

FeBTC金属-有机凝胶由 H_3BTC 和 Fe^{3+} 通过自组装形成。首先在合适条件下 H_3BTC 和 Fe^{3+} 通过配位键形成金属-有机纳米颗粒，随后金属-有机纳米颗粒通过配位键以及其他非共价作用力堆积形成三维空间多孔网状结构，同时固定溶剂于多孔结构的孔隙中，从而形成凝胶。FeBTC凝胶是通过 H_3BTC 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在乙醇中反应得到的，通过小瓶倒置法来验证凝胶的形成。FeBTC湿凝胶在353 K老化用于进一步干燥。干燥方法有亚临界 CO_2 干燥、冷冻干燥和常压干燥等(图1)。

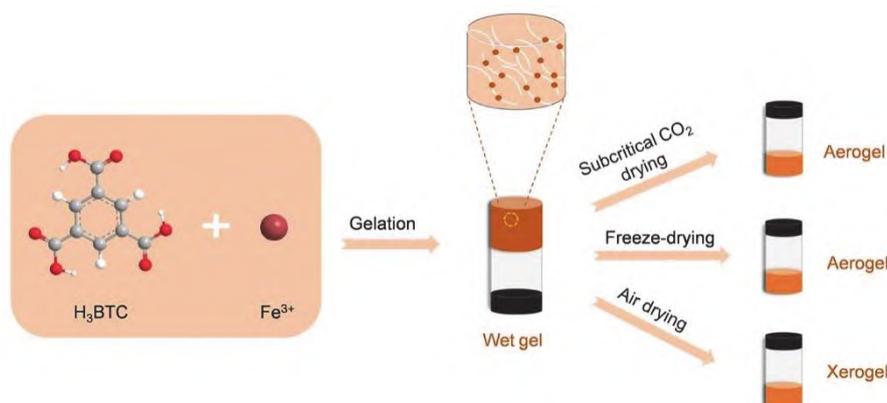


图1 FeBTC的合成示意图

进行亚临界 CO_2 干燥前，用无水乙醇进行溶剂交换以除去未反应的原料。将湿凝胶包裹在滤纸内，放入高压索氏提取器，高压罐内的亚临界液态 CO_2 会和湿凝胶中的乙醇互溶， CO_2 作为亚临界萃取的溶剂，24 h后将 CO_2 缓慢排出得到砖红色的FeBTC气凝胶，命名为FeBTC-su。

亚临界 CO_2 萃取技术用于干燥凝胶有利于保持凝胶的多孔结构。 CO_2 的临界点是304.13 K, 7.38

MPa。在处于临界点以下的压强和温度的亚临界状态下 CO_2 分子扩散性能增强，渗透性能增强。在亚临界状态下，液态 CO_2 与待干燥凝胶中的乙醇相溶。在高压罐内一定压强下利用索氏提取法原理，发生溶剂回流和虹吸作用。由于底部温度高，混合液中的 CO_2 气化后与乙醇溶剂分离，使得乙醇溶剂富集到下杯中， CO_2 到达顶部后冷却又以液态形式再次与含有乙醇的待干燥样品接触，反复循环操作。最后在减压后， CO_2 转变成气体，达到干燥凝胶的目的(图2)。

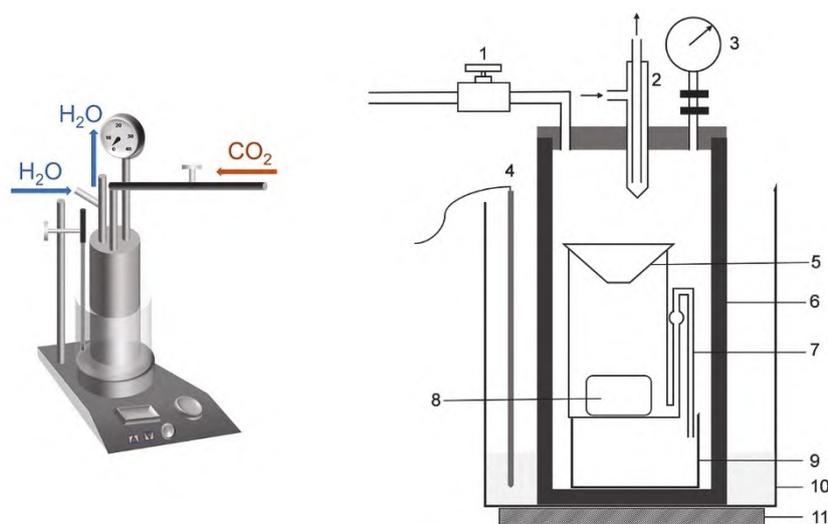


图2 亚临界干燥装置示意图

1-阀门；2-冷凝器；3-压力表；4-接触温度计；5-无颈漏斗；6-高压釜；
7-上杯；8-样品；9-下杯；10-水浴；11-加热磁力搅拌器

FeBTC湿凝胶也可以通过冷冻干燥得到气凝胶。冷冻干燥是在高真空下，利用升华原理，预先冻结的待干燥样品中的水分直接以冰态升华为水蒸气被除去，从而达到干燥的目的。在冷冻干燥前，首先把FeBTC湿凝胶用无水乙醇进行溶剂交换，然后用蒸馏水进行溶剂交换。将溶剂交换后的湿凝胶在253 K冷冻，再放置在223 K的冷冻干燥机内真空干燥，24 h后干燥得到砖红色的FeBTC气凝胶，命名为FeBTC-fd。

另外，FeBTC湿凝胶通过常压干燥得到干凝胶。FeBTC湿凝胶用无水乙醇进行溶剂交换以除去未反应的原料。随后将FeBTC湿凝胶放置在表面皿中，乙醇溶剂在常温挥发后，得到砖红色的FeBTC干凝胶，命名为FeBTC-xe。

扫描电镜(SEM)可用于表征凝胶的表面形貌特征，而透射电镜(TEM)可以揭示凝胶的内部形貌特征。TEM的空间分辨率通常比SEM更高。通过SEM和TEM形貌测试发现，FeBTC湿凝胶为直径约为20–50 nm的不规则纳米颗粒组成的交联网状多孔结构(图3)。湿凝胶经过干燥处理后，凝胶颗粒出现了不同程度的聚集现象。相比之下，亚临界 CO_2 干燥更有利于保持凝胶的微观结构。

1.3 实验试剂、材料和仪器

所有试剂自购买后使用，无需进一步纯化。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，上海麦克林生化科技有限公司；均苯三甲酸，北京百灵威科技有限公司；重铬酸钾，天津市福晨化学试剂厂；无水乙醇，广州化学试剂厂。

高压索氏提取器容积为0.75 L。

冷冻干燥采用博医康Lab-1A-50E型真空冷冻干燥机。

X射线粉末衍射采用理学D-MAX 2200 VPC型X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线，管电压40 kV，管电流26 mA)，扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，扫描范围 5° – 80° 。

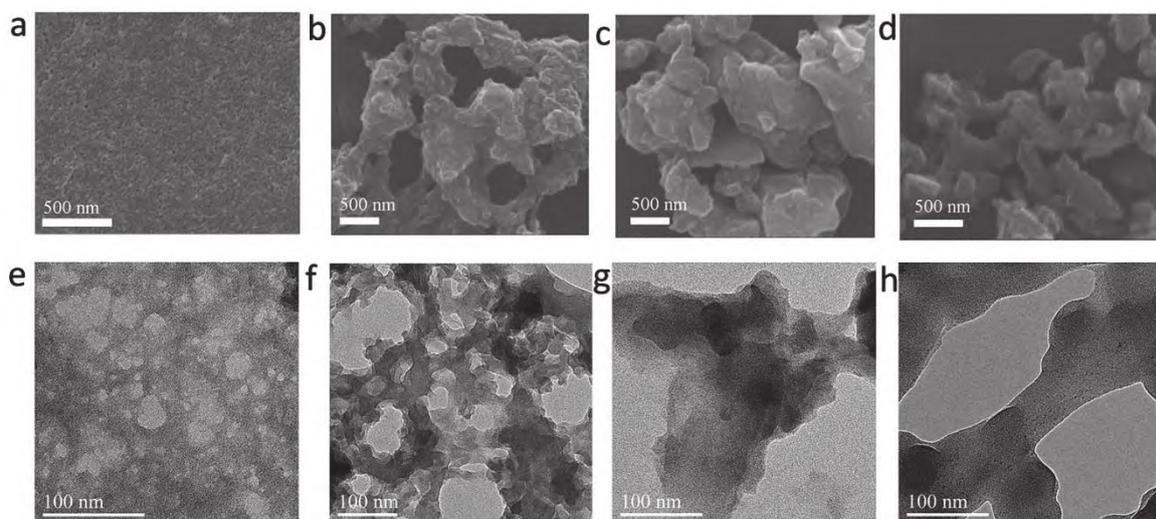


图3 (a) FeBTC湿凝胶、(b) FeBTC-su气凝胶、(c) FeBTC-fd气凝胶和(d) FeBTC-xe干凝胶的SEM形貌图，(e) FeBTC湿凝胶、(f) FeBTC-su气凝胶、(g) FeBTC-fd气凝胶和(h) FeBTC-xe干凝胶的TEM形貌图

红外光谱测定采用PerkinElmer Frontier型傅里叶变换红外光谱仪，将1–2 mg FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶、FeBTC-xe干凝胶和H₃BTC样品分别与200 mg干燥KBr在玛瑙研钵中研细混匀，置于模具中在油压机上压成透明薄片，用于测定波数范围为4000–400 cm⁻¹的红外吸收光谱图。

紫外-可见吸收光谱测试采用RIGOL Ultra-3660型紫外-可见分光光度计，扫描范围为1100–190 nm，测定吸收波长为349 nm处的吸光度。

采用ZEISS Gemini500场发射扫描电子显微镜测试样品形貌，分别称取FeBTC湿凝胶、FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶和FeBTC-xe干凝胶样品约15 mg在5 mL无水乙醇中超声分散1 h后，用移液枪移取10 μL滴涂在铝箔上，待溶剂挥发完全后测试。采用FEI Tecnai G2 Spirit型透射电子显微镜测试样品形貌，分别称取FeBTC湿凝胶、FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶和FeBTC-xe干凝胶样品约10 mg在5 mL无水乙醇中超声分散1 h后，用移液枪移取10 μL滴涂在碳支持膜上，待溶剂挥发完全后测试。N₂吸附脱附测试采用Micromeritics 3Flex型气体吸附仪进行，测试前将样品置于353 K真空干燥预处理16 h，在77 K测试吸附和脱附过程。

1.4 实验步骤

1.4.1 FeBTC-su的制备

将1.0 mL 0.75 mol·L⁻¹的Fe(NO₃)₃·9H₂O乙醇溶液加入到2.0 mL 0.25 mol·L⁻¹的H₃BTC乙醇溶液中，在冰水浴下快速搅拌5 s，在室温下静置1–2 s形成红棕色凝胶。形成的FeBTC凝胶在353 K老化2 h。置于3.0 mL无水乙醇中浸泡3 h，每小时更换三次溶剂。将湿凝胶包裹在滤纸内，放入高压罐，在冰水浴下充入270 ± 5 g CO₂，然后在底部水浴温度308 K，顶部回流冷凝温度288 K的条件下进行亚临界CO₂干燥，干燥24 h后将CO₂缓慢排出(约2–3 h)以获得相应的气凝胶FeBTC-su (0.2408 g，产率59%) (图4)。

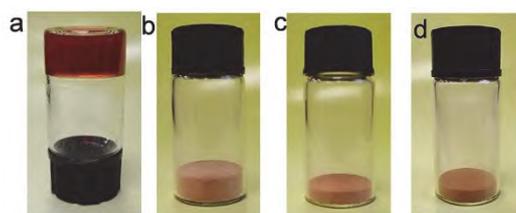


图4 (a) FeBTC湿凝胶，(b) FeBTC-su气凝胶，(c) FeBTC-fd气凝胶，(d) FeBTC-xe干凝胶

1.4.2 FeBTC-fd的制备

按照上述操作步骤制备FeBTC湿凝胶。老化后,先置于3.0 mL无水乙醇中浸泡1 h,更换三次溶剂,以除去未反应的原料。再置于3.0 mL蒸馏水中浸泡3 h,每小时更换三次溶剂,进行溶剂交换。将交换好的湿凝胶放置在253 K的冰箱中冷冻48 h,然后置于223 K的真空冷冻干燥机内,冷冻干燥24 h,最后获得相应的气凝胶FeBTC-fd (0.0612 g,产率15%) (图4)。

1.4.3 FeBTC-xe的制备

按照上述操作步骤制备FeBTC湿凝胶。老化后,置于3.0 mL无水乙醇中浸泡3 h,每小时更换三次溶剂。将湿凝胶放置在表面皿中,待乙醇溶剂常温挥发后,用隔膜泵真空抽干,得到相应的干凝胶FeBTC-xe (0.2100 g,产率51%) (图4)。

1.4.4 FeBTC对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附性能测试

1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液标准曲线的绘制。

配制浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,再分别稀释成浓度梯度为20、40、60、80、 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,在吸收波长为349 nm处测定吸光度,绘制标准曲线(图5)。

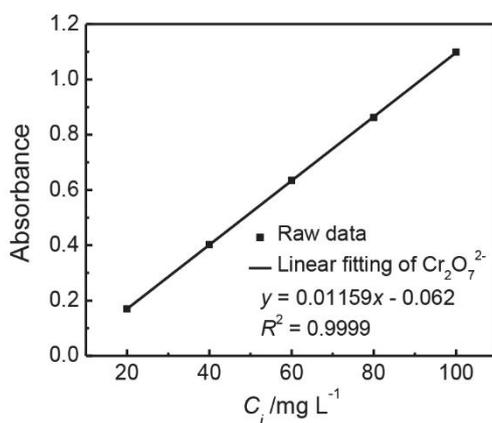


图5 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的标准曲线

2) 吸附动力学测定与分析。

分别称取10.0 mg FeBTC-su气凝胶(或FeBTC-fd气凝胶或FeBTC-xe干凝胶)于8个装有10.00 mL $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的玻璃瓶中,在303 K水浴中以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率恒温振荡0.5、5、10、30、60、120、240、480 min。取出上清液过滤,并量取3.00 mL上清液加入3.00 mL蒸馏水稀释,测试吸收波长为349 nm处的吸光度,实验重复三次。代入标准曲线,计算吸附量的公式为

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V_0}{m} \quad (1)$$

其中 q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 和 C_t 分别为待测溶液的初始浓度与 t 时刻取样时的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V_0 是溶液体积, mL; m 是投入吸附剂的质量, g。

常用的动力学模型有准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型。使用这些模型研究 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC上的动力学吸附行为。

准一级动力学模型非线性形式可以表示为

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

其中 q_e 和 q_t 分别是平衡时和任何时间 t (min)时每质量吸附剂吸收的吸附量; k_1 (min^{-1})是准一级动力学模型的速率常数。

准二级动力学模型的非线性形式表示为

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (3)$$

其中 k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)是准二级吸附动力学模型的速率常数。

颗粒内扩散模型可以表示为

$$q_t = k_{\text{id}}t^{1/2} + C \quad (4)$$

其中 k_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)是颗粒内扩散模型的速率常数, C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)是与边界层厚度相关的常数, 其中较高的 C 值对应限制边界层的影响更大。

2 结果与讨论

2.1 FeBTC的表征

从FeBTC-su的红外吸收光谱中得到, 位于 1618 cm^{-1} 处的谱带对应于BTC羧基C=O的不对称伸缩振动, 1384 cm^{-1} 对应于BTC羧基C=O的对称伸缩振动, 480 cm^{-1} 对应于羧基氧与 Fe^{3+} 配位形成的Fe—O的伸缩振动。另外 1445 cm^{-1} 对应于苯环的C—C伸缩振动。FeBTC-fd和FeBTC-xe的红外吸收光谱与FeBTC-su类似, 说明使用三种不同干燥方法得到的材料具有类似的分子结构(图6a)。对于 H_3BTC , 位于 1722 cm^{-1} 处的谱带对应于羧基C=O的伸缩振动, 1406 和 1326 cm^{-1} 对应于羧基C—O的伸缩振动, 1456 和 1043 cm^{-1} 为苯环的C—C伸缩振动, 1276 和 1107 cm^{-1} 为苯环的C—H面内弯曲振动, 苯环的C—H面外弯曲振动谱带位于 920 cm^{-1} [10]。 H_3BTC 游离羧基C=O的伸缩振动谱带位于 1722 cm^{-1} 处, 与 Fe^{3+} 配位后强度明显降低, 红移至 1624 cm^{-1} , 说明—COO与 Fe^{3+} 配位。与 Fe^{3+} 配位后谱带强度变弱, 这是因为羧基中的氧参与配位会削弱C=O键, 降低C=O键的极性, 谱带发生红移是因为C=O的振动频率减小, 谱带向低波数移动。FeBTC-su的羧基不对称伸缩振动谱带较宽, 表明FeBTC的结构中可能存在配位缺陷[11]。

用X射线粉末衍射表征FeBTC-su、FeBTC-fd和FeBTC-xe的结构(图6b)。FeBTC-su、FeBTC-fd和FeBTC-xe具有类似的衍射图, 均显示弱、宽的衍射峰, 是无定型或者微晶材料的典型特征。与已报道的金属-有机框架材料拉瓦锡材料研究所(MIL)-100(Fe)相比较, 说明FeBTC中存在非常小的结晶成分, 是具有微晶度的半结晶材料[10]。其中, 在衍射角 $2\theta = 10.5^\circ$ 处出现最强峰, 对应于MIL-100(Fe)的(228)晶面。这与微晶的各向异性结构一致。根据布拉格方程

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中, d 为晶面间距; θ 为入射X射线与晶面之间的夹角, $\theta = 5.25^\circ$, λ 为Cu K_α 波长, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$, n 为衍射级数, $n = 1$ 。将上述数据代入布拉格方程, 得到最大晶面间距 $d = n\lambda/(2\sin\theta) = 1 \times 0.15418\text{ nm}/(2\sin 5.25^\circ) = 0.84\text{ nm}$ 。

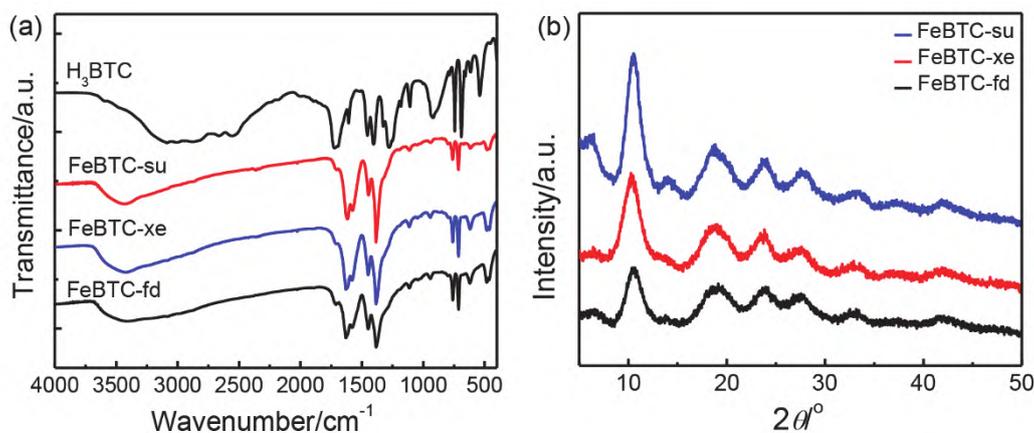


图6 (a) FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶、FeBTC-xe干凝胶和 H_3BTC 的红外吸收光谱图;
(b) FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶和FeBTC-xe干凝胶的X射线粉末衍射图

电子版为彩图, 后同

通过77 K下的 N_2 吸附实验研究了FeBTC的比表面积和孔径分布(图7)。根据IUPAC规定, FeBTC-su的 N_2 吸附-脱附等温线为典型的IV型混合吸附等温线, 在 $P/P_0 = 0.4-1$ 范围内显示为H3型滞后环。在相对压强 $P/P_0 < 0.1$ 时, N_2 吸附量快速上升, 表明凝胶中有微孔的存在; 随着压强的增加, 吸附量有一定增加, 为多层吸附过程; 在 $P/P_0 > 0.4$ 时, N_2 的吸附量增加, 为毛细凝聚过程, 吸附和脱附曲线之间存在的滞后环证明了介孔的存在; 在 P/P_0 接近于1时, N_2 的吸附量仍呈上升趋势, 证明凝胶内有大孔的存在。通过BET方法获得FeBTC-su气凝胶的比表面积为 $812 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过非局域密度泛函理论(NL-DFT)计算了总孔体积和孔径大小分布。FeBTC-su总孔体积为 $0.854 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, FeBTC-su中存在以 0.68 nm 为中心的微孔和以 5.04 nm 为中心的介孔, 此外还存在大孔。说明FeBTC-su气凝胶中存在微孔-介孔-大孔层次孔结构, 可以有效提高传质速率, 增强其在吸附领域的应用潜力。

FeBTC-fd气凝胶的比表面积为 $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积降低, 是因为在冷冻干燥过程中FeBTC的微孔结构在冰的升华过程中坍塌, 微孔结构被破坏, 导致得到大孔径的气凝胶。FeBTC-xe干凝胶的比表面积为 $679 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积下降, 这是由于常压干燥不利于FeBTC湿凝胶保持原有的介孔和大孔结构。

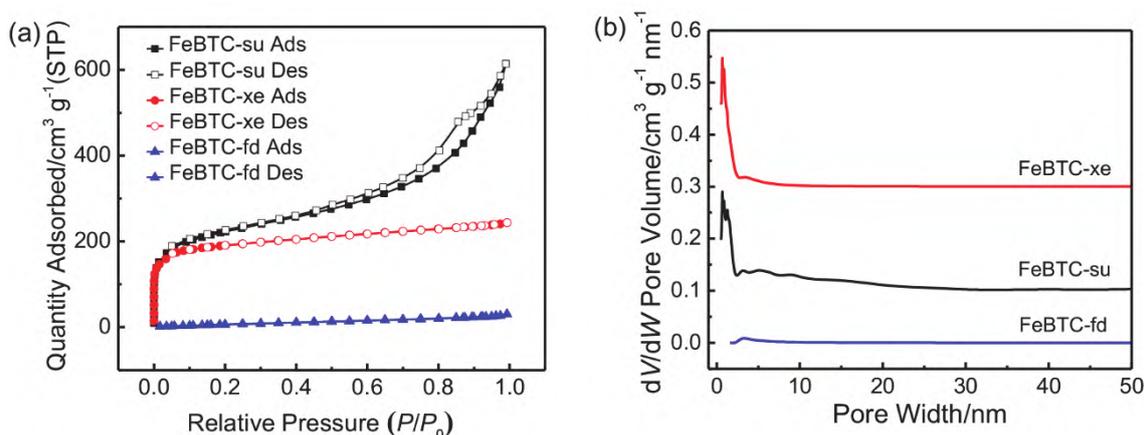


图7 (a) 77 K下FeBTC-su气凝胶、FeBTC-fd气凝胶和FeBTC-xe干凝胶的 N_2 吸附-脱附等温线;
(b) 通过非局域密度泛函理论计算的孔径分布

2.2 FeBTC对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附性能研究

将FeBTC吸附剂(FeBTC-su、FeBTC-fd和FeBTC-xe)分别加入到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, 在303 K水浴中分别振荡0.5、5、10、30、60、120、240、480 min后, 取上清液加入蒸馏水稀释, 测试吸收波长为349 nm处的吸光度, 实验重复三次。在FeBTC-su、FeBTC-fd和FeBTC-xe对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附研究中, 可以看出 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在波长为349 nm处有最大紫外吸收(图8)。随着接触时间的延长, 吸光度呈现降低趋势。相比之下, 吸光度在0-30 min降低最为迅速, 在30-120 min降低缓慢, 在120-480 min趋于平衡状态。FeBTC-su的吸附速率最快, 在30 min内可实现对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 最大程度的吸附, 平衡吸附量 q_e 可达 $60.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而FeBTC-fd和FeBTC-xe的吸附速率较为缓慢, 在120 min内能够实现 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 最大程度的吸附。通过比较得到, 三种吸附剂的平衡吸附量 q_e 为FeBTC-su ($60.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > FeBTC-xe ($56.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > FeBTC-fd ($47.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。吸附过程不仅与凝胶的比表面积和孔径有关, 还与暴露的活性位点的数量有关。凝胶的比表面积与颗粒外部扩散速度成正比, 主要影响吸附速度; 暴露的 Fe^{3+} 活性位点与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生化学吸附, 主要影响吸附能力。FeBTC-su优异的吸附性能主要是因为FeBTC存在层次孔结构, 有利于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的快速传质, 高比表面积有利于暴露更多的吸附活性位点, 增大对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附作用。而FeBTC-fd的孔径相对较大, 微孔较少, 暴露出的活性位点相对较少。而FeBTC-xe干凝胶比表面积相对较小, 缺乏介孔和大孔。

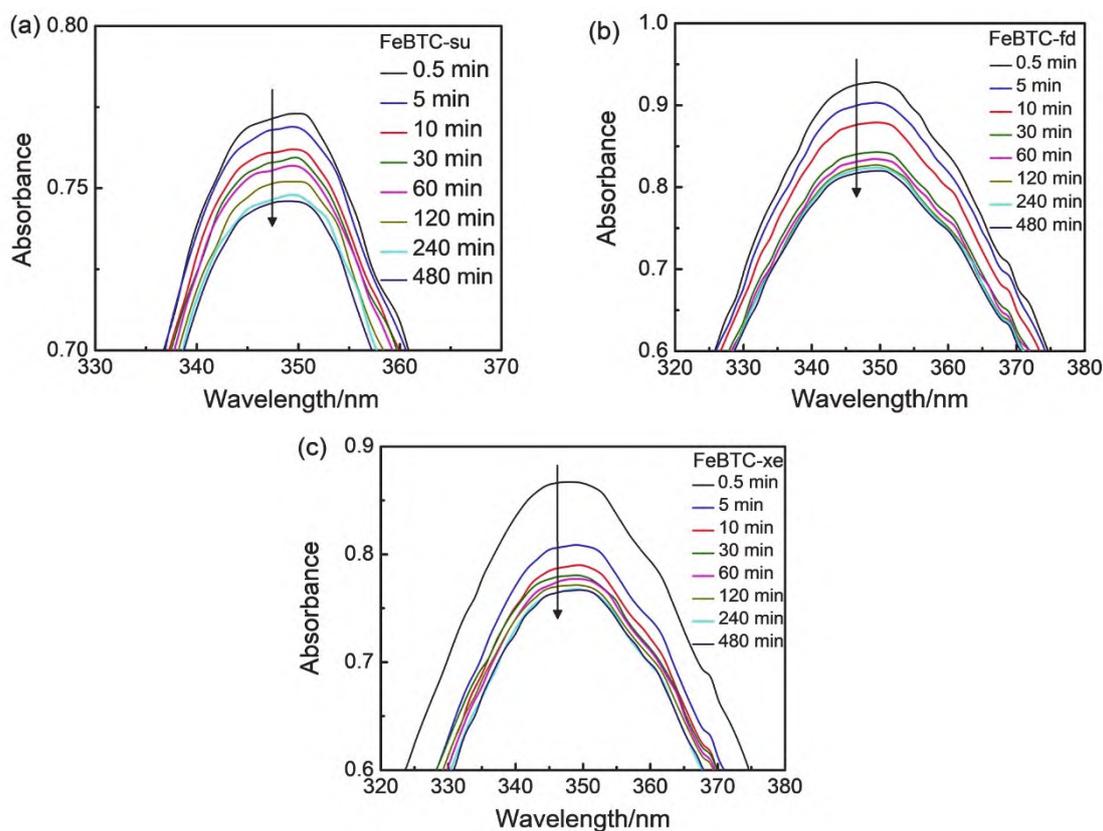


图8 (a) FeBTC-su气凝胶, (b) FeBTC-fd气凝胶和
(c) FeBTC-xe干凝胶对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附的紫外吸收光谱随吸附时间变化图

进一步研究 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC上的吸附过程发现,随着接触时间的增加,吸附过程最初较快,然后变得缓慢(图9),这可能是因为在初始阶段有大量的空位吸附位点,随后由于FeBTC上的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与体相之间的排斥力,剩余空位的表面位点难以占据。进一步采用准一级模型、准二级模型和颗粒内扩散模型进行了吸附动力学分析,用这三种动力学模型来拟合 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC吸附剂上的吸附实验数据。表1总结了四种模型的线性相关系数 R^2 和特征参数。通过比较发现, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附动力学拟合准二级模型比准一级模型和颗粒内扩散模型具有更高的线性相关系数,计算的 q_e 值更接近于实验 q_e 值。因此准二级动力学模型更适用于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC上的吸附行为,表明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC上的吸附主要为化学吸附,吸附容量与FeBTC上的活性位点数量成正比。为了进一步研究吸附过程中的扩散机制,采用颗粒内扩散模型来确定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC上的吸附动力学行为。若颗粒内扩散是唯一的限速步骤,则 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图必须经过原点。如图9d所示,该图没有通过原点,表明颗粒内扩散不是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附的唯一步骤。FeBTC对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附过程受多步机制控制,吸附过程可分为三个阶段:第一阶段称为外部扩散,即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 从本体溶液移动到FeBTC的外表面;第二阶段是颗粒内扩散,即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在FeBTC内进一步扩散到吸附位点;最后阶段为化学吸附,即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被吸附在FeBTC的活性位点上。

3 教学建议

本实验可以分为三个阶段进行教学安排:凝胶的制备、凝胶的表征和凝胶的吸附动力学测试,每个阶段需要6学时,总共需要18学时。建议学生课前查阅凝胶的相关书籍文献,理解凝胶的特点和应用。实验班同学分组进行实验,每组学生2-4人。开展实验时可根据教学目标和实验条件,选择合适的模块进行教学。通过凝胶的3种干燥方式——亚临界干燥、冷冻干燥和常压干燥得到3种凝胶材

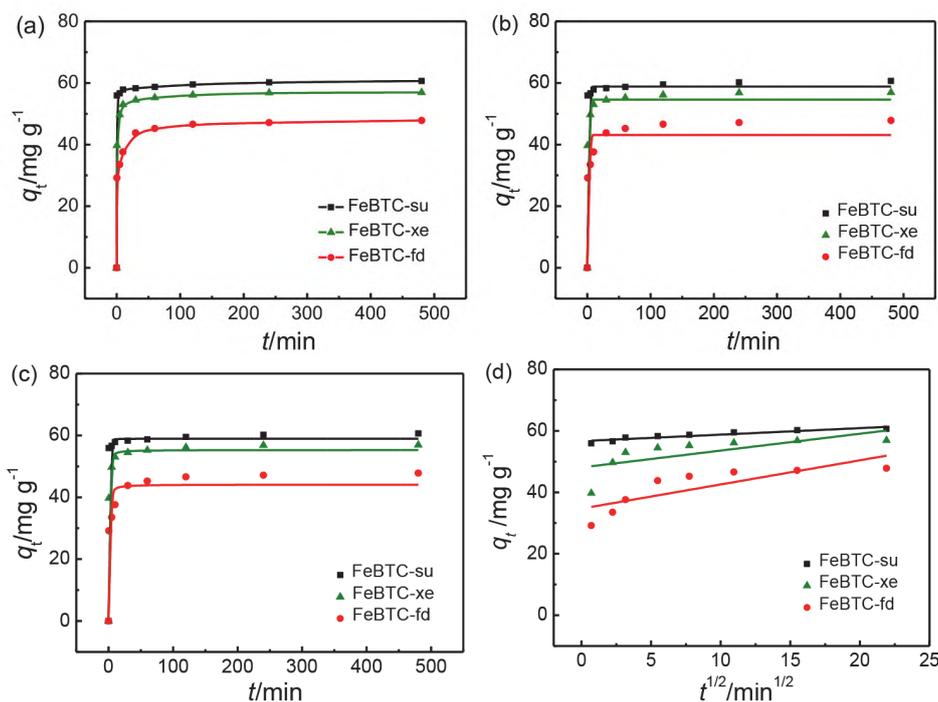


图9 FeBTC-su、FeBTC-fd和FeBTC-xe在303 K对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的(a) 吸附动力学曲线, (b) 准一级动力学模型, (c) 准二级动力学模型, (d) 颗粒内扩散模型

表1 FeBTC-su, FeBTC-fd和FeBTC-xe吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附动力学参数(303 K)

参数		FeBTC-su	FeBTC-fd	FeBTC-xe
溶液初始浓度	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	200	200	200
实验平衡吸附量	$q_{e,\text{exptl}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	60.6	47.8	56.9
准一级动力学模型	k_1/min^{-1}	6.0095	2.2641	2.5973
	$q_{e,\text{calcd}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	58.8	43.1	54.6
	R^2	0.9961	0.9048	0.9855
准二级动力学模型	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.5673	0.0699	0.0865
	$q_{e,\text{calcd}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	58.9	44.1	55.3
	R^2	0.9967	0.9321	0.9929
颗粒内扩散模型	$k_{\text{ia}}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	0.2114	0.7862	0.5485
	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	56.7	34.7	48.1
	R^2	0.8673	0.6654	0.4803

料, 可以选择制备其中的1种或2种凝胶材料并进行表征和吸附动力学测试, 或者分组同时进行不同凝胶材料的制备、表征和吸附动力学测试, 然后在各组间进行数据比较。另外由于亚临界干燥、冷冻干燥需要处理超过24 h, 建议该过程由实验员代做。在实验中融入思政教育, 从 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 造成的水污染引导学生关注水污染问题, 树立“绿水青山就是金山银山”的理念, 增强环保意识和社会责任感。

4 结语

本文介绍了一个金属-有机凝胶的研究型实验, 金属-有机凝胶是文献中报道的应用广泛的一种新材料, 是一个将科研成果引入教学的案例。实验的理论基础属于物理化学胶体与界面化学、化学

动力学的范畴。采用简单方法制备了FeBTC金属-有机凝胶，材料容易合成。FeBTC具有金属-有机纳米颗粒堆积而成的网状结构，具有层次孔结构。采用不同的干燥方法处理凝胶材料，用亚临界CO₂流体干燥得到FeBTC-su气凝胶，用冷冻干燥得到FeBTC-fd气凝胶，用常压干燥得到FeBTC-xe干凝胶。不同的干燥方式对凝胶的多孔结构和性能具有重要影响。将FeBTC用于含Cr₂O₇²⁻废水处理实验。FeBTC-su对Cr₂O₇²⁻的吸附能力最优，在温度为303 K下平衡吸附量可达到60.6 mg·g⁻¹。吸附动力学分析表明，吸附为准二级动力学模型，Cr₂O₇²⁻在FeBTC-su上的吸附主要为化学吸附，吸附容量与FeBTC-su上的活性位点数量成正比。

本实验结合了凝胶和表面吸附等胶体和界面化学方面的知识，并结合了化学动力学等多方面的知识。同时，学习吸附动力学的数据处理方法。在学生掌握制备金属-有机凝胶、凝胶干燥和吸附性能测试的基础上，理解固体比表面积的测定，培养学生对先进大型仪器的动手操作和数据分析能力，使学生在物理化学胶体和界面化学、化学动力学等实验方面得到全面系统的训练。从而提高理论水平，提升综合实验能力，拓展学生在本科学习阶段的科研视野，有利于激发学生的科研兴趣，培养化学素养和创新思维。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. *大学化学*, **2022**, 37 (6), 2108061.
- [2] Zhang, J.; Su, C.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1373.
- [3] Ding, Q.; Li, C.; Wang, H.; Xu, C.; Kuang, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 7215.
- [4] Zhao, F.; Yang, W.; Han, Y.; Luo, X.; Tang, W.; Yue, T.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2021**, 407, 126744.
- [5] You, D.; Shi, H.; Xi, Y.; Shao, P.; Yang, L.; Yu, K.; Han, K.; Luo, X. *Chem. Eng. J.* **2020**, 400, 125359.
- [6] Yang, Z.; Fu, X.; Zhou, L.; Yang, J.; Deng, T.; Chen, J.; Wen, Y.; Fu, X.; Shen, D.; Yuan, Z.; *et al.* *Chem. Eng. J.* **2021**, 423, 130202.
- [7] Sarkar, S.; Maji, P. K.; Negishi, Y.; Dutta, S.; Das, T. N.; Pan, R.; Sarkar, S. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 1455.
- [8] Wei, Q.; James, S. L. *Chem. Commun.* **2005**, 1555.
- [9] Li, L.; Xiang, S.; Cao, S.; Zhang, J.; Ouyang, G.; Chen, L.; Su, C.-Y. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1774.
- [10] Mahalakshmi, G.; V. Balachandran, V. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 124, 535.
- [11] Sapnik, A. F.; Bechis, I.; Collins, S. M.; Johnstone, D. N.; Divitini, G.; Smith, A. J.; Chater, P. A.; Addicoat, M. A.; Johnson, T.; Keen, D. A.; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, 12, 2062.