

一种阴离子型三维金属有机框架材料 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (BDC = 对苯二甲酸根, Bipy = 联吡啶) 的制备及其对甲基紫的吸附性能

龚文朋 陈丹 杨水金*

(湖北师范大学化学化工学院, 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室 湖北 黄石 435002)

摘要 以2-氨基对苯二甲酸、4,4'-联吡啶配体和硝酸铜为原料,在溶剂热的条件下,合成了一种的阴离子型三维金属有机框架(MOF)材料 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (BDC = 对苯二甲酸根, Bipy = 联吡啶)。通过IR、XRD、SEM、TG、 N_2 吸附法测比表面积等技术手段表征材料的结构和性能。研究了 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 材料对甲基紫的吸附性能,探讨了甲基紫溶液的初始pH值和初始浓度以及不同吸附温度对吸附量的影响。结果表明,等温吸附模型符合Langmuir等温吸附模型,动力学符合拟二级动力学。热力学参数 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S < 0$,表明 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫的吸附是自发和放热的,在溶液pH = 9,温度为20℃条件下, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫的吸附量为60.09 mg/g,说明 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 材料可以通过氨基改性,提高其对染料的吸附能力。

关键词 三维金属有机骨架;甲基紫;吸附

中图分类号:O614.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)11-1321-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.11.170015

在纺织、皮革、纸张、印刷、染料、塑料等行业生产中,产生大量染料的工业废水,这些废水已经成为一个极为严峻的环境问题,对水资源甚至生态系统造成了严重的威胁。染料废水的处理方法主要有吸附法、氧化降解法和絮凝物沉淀法^[1]。其中,吸附法被人们广泛应用于各种废水的处理^[2]。

金属有机框架材料(MOF)可作为一种吸附剂,具有大表面积、孔隙率高、热稳定性好、孔尺寸多样、孔表面官能团功能设计可调等优点,在新兴能源和生态环境相关的储氢、捕获温室气体(CO_2 和 CH_4)和非均相催化等方面得到了较多的研究^[3-4]。同时,金属有机骨架材料可用于处理有机染料废水,在该领域研究前景广阔。目前,吸附废水中有机染料的金属有机骨架材料主要有MIL-100、MIL-101系类金属有机骨架和UIO-66等^[5-6]。离子型MOF可以通过离子交换的方式来实现对这些染料的多组分吸附和分离^[7]。

近年来,三维骨架 $\text{Zn}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (BDC = 对苯二甲酸根,4,4'-Bipy = 4,4'-联吡啶)、 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 、 $\text{Cu}(\text{BDC-OH})(4,4'\text{-Bipy})$ 、 $\text{M}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$, bdc = BDC, ted = 三乙烯二胺)^[8-11]等气体吸附和催化方面研究较多,未见在吸附染料废水方面的研究。本文采用溶剂热法,利用2-氨基对苯二甲酸、4,4'-联吡啶配体和硝酸铜在溶剂热的条件下,制备一种的阴离子型三维MOF材料 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$,并研究了材料对甲基紫(MV)吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet 5700型红外拉曼光谱仪(美国Nicolet公司),采取KBr压片法;Pert PRO型X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),由石墨单色器滤波,用铜靶 $K\alpha_1$ 辐射,在管电压40 kV,管电流40 mA的条件下测

定,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$;比表面积采用 ASAP2020 V4.03(美国麦克公司)进行测试;Pyris diamond 型 TG/DTA 热重分析仪(美国 Perkin-elmer 公司);Zeta 电势采用 Nano ZS 90(美国 Malvern 公司)进行测试;S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,天津市天力化学试剂有限公司)、2-氨基对苯二甲酸($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$,萨恩化学技术(上海)有限公司)、4,4'-联吡啶(4,4'-Bipy,上海山浦化工有限公司),以上试剂均为分析纯、无水乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲基紫(MV)均购自国药集团,均为分析纯试剂;二次蒸馏水(自制);

1.2 三维金属有机骨架 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的制备

1.2.1 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的制备 参考文献[8]方法,取 0.1143 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.473 mmol)、0.075 g H_2BDC (0.473 mmol)、0.0369 g 的 4,4'-Bipy (0.2365 mmol) 于反应釜中,加入 20 mL 乙醇和 20 mL DMF,室温下,搅拌 30 min,在恒温干燥烘箱中 90°C ,反应 24 h。反应结束后自然降至室温,得到的材料用 DMF 和正己烷交替洗涤 5~6 次。将洗好的吸附剂在 60、120 $^\circ\text{C}$ 温度下,各真空干燥 12 h,得到 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 。

1.2.2 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的制备 取 0.1143 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.473 mmol)、0.0857 g $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ (0.473 mmol)、0.0369 g 的 4,4'-Bipy (0.2365 mmol) 于反应釜中,加入 20 mL 乙醇和 20 mL DMF,室温下,搅拌 30 min,在恒温干燥烘箱中, 130°C ,反应 24 h。反应结束后,自然降至室温,得到的材料用 DMF 洗涤 5 次。将洗好的吸附剂在 60、120 $^\circ\text{C}$ 温度下,各真空干燥 12 h,得到 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 。

1.3 三维金属有机骨架 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 吸附 MV 溶液

在 MV 溶液中加入一定量的 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 进行吸附实验,由甲基紫标准曲线和下列公式计算其吸附量。

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}$$

式中, ρ_0 和 ρ_t 为 MV 初始和 t 时的质量浓度(mg/L); V 分别为溶液体积(L); m 吸附剂质量(g) 和 q_t 吸附量(mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 三维金属有机骨架复合材料 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的表征

通过红外光谱表征了 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 和 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的结构,如图 1 所示。

可见, $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的主要吸收峰与文献^[8]一致,相比而言 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 除保留了 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的基本骨架特征吸收峰,出现了新的吸收峰, 1438 cm^{-1} 附近的吸附峰为 $-\text{NH}$ 的特征峰,而 $-\text{NH}_2$ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰出现在 $3000 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处,说明氨基成功的连接在 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 上,成功制备了 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 。

通过 X 射线衍射仪表征了 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的晶体结构,如图 2 所示。从图 2 可以看出, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 XRD 主要衍射峰集中在 $2\theta = 10^\circ \sim 25^\circ$ 区间内,与文献^[8-9]基本一致,同时衍射峰强度表明 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 具有良好有序结构。

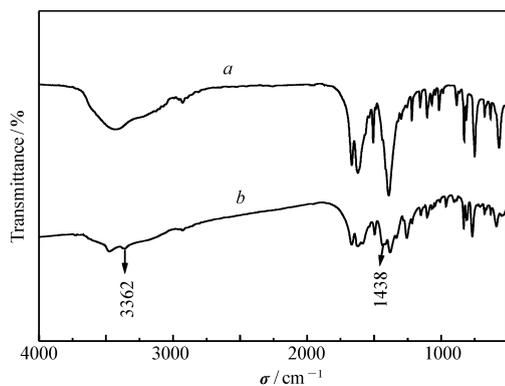
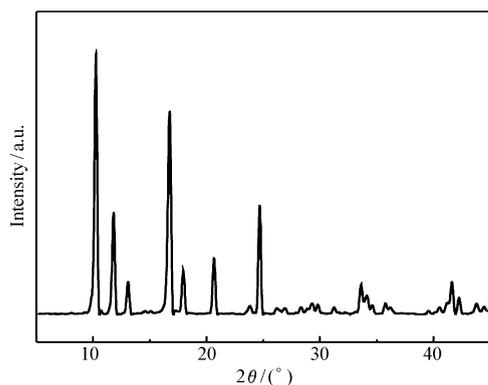
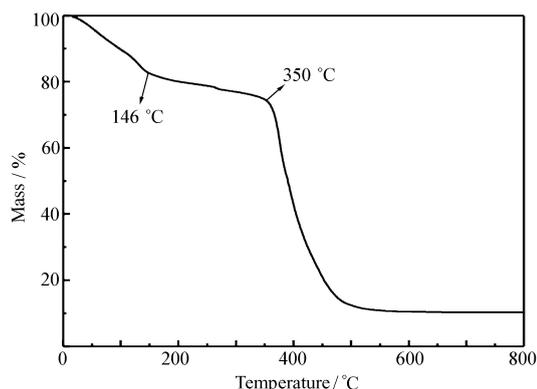


图 1 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (a)、 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (b) 的红外图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (a) and $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (b)

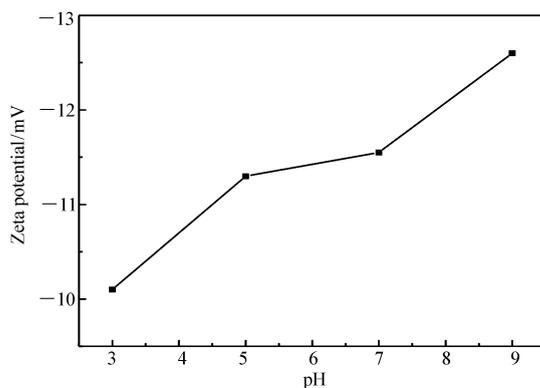
图 2 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD spectrum of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 图 3 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 TG 图Fig. 3 TG curve of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$

通过热重分析仪研究了 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的热稳性,如图 3 所示。可见,随着温度的升高, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 逐渐失重。从 17 °C 到 146 °C 是 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 失去物理吸附水、孔道中的溶剂以及未反应的原料; $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 在 350 °C 下可稳定存在。BET 表征数据详见表 1。可见,BET 比表面积为 $124.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的比表面结构参数Table 1 Structural properties of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
$\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$	124.2	0.1	0.2

$\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 Zeta Potential 分析谱图见图 4。

图 4 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 在不同 pH 值下的 Zeta 电势分析Fig. 4 Effect of pH on Zeta potential of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$

由图 4 可知, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 在水溶液中 Zeta 电势均为负值,其中在 $\text{pH} = 9$ 的情况下, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 Zeta 电势值最大,所以 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 在 $\text{pH} = 9$ 的情况下吸附甲基紫效果较好。

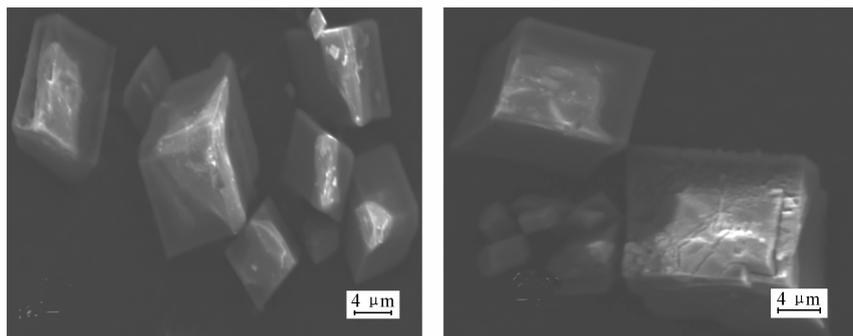
通过扫描电子显微镜观测了 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的微观形貌,如图 5 所示。可见, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 呈现为形状规则的立体结构,而且表面多孔。

2.2 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 吸附甲基紫的研究

2.2.1 甲基紫溶液的 pH 值对吸附效果的影响

取 10 mg 吸附剂,于不同 pH 值的 20 mL 15 mg/L 甲基紫溶液中振荡 2 h,在 20 °C 下考察甲基紫溶液的 pH 值对吸附效果的影响。

由图 6 可知, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫的吸附能力随溶液初始 pH 值的升高而升高。 $\text{pH} = 3$ 时吸附效果不佳,这可能与大量的 H^+ 与阳离子染料竞争吸附活性位点有关^[12]。选取甲基紫溶

图 5 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的 SEM 照片Fig. 5 SEM image of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$

液的 pH 值为 3~9 探究 pH 值对吸附效果的影响是因为当 $\text{pH} < 3$ 时,甲基紫的最大吸收波长会发生变化,而当 $\text{pH} > 9$ 时,甲基紫会分解。溶液 pH 值对吸附的影响主要是通过改变吸附剂和吸附质所带的电荷,进而影响吸附剂和吸附质之间的静电作用来实现的^[13]。

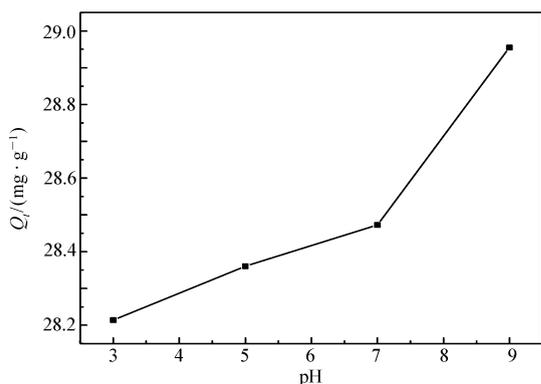


图 6 pH 值对甲基紫吸附量的影响

Fig. 6 Effect of pH on adsorption capacities of methyl violet

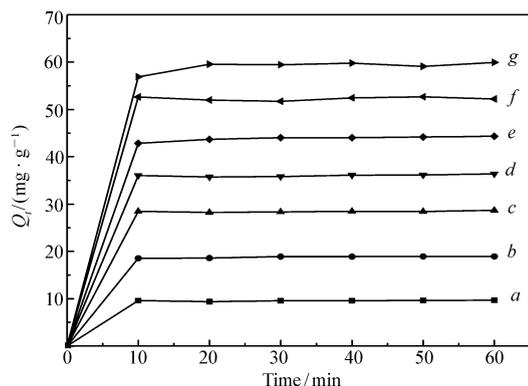


图 7 甲基紫初始质量浓度对吸附量的影响

Fig. 7 Effect of initial mass concentration on adsorption capacities of methyl violet

$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 15; d. 20; e. 25; f. 30; g. 35

2.2.2 初始质量浓度对吸附效果的影响 取 10 mg 吸附剂,于 20 mL 浓度分别为 5、10、15、20、25、30、35 mg/L 的甲基紫溶液中并调节 $\text{pH} = 9$ 进行振荡,每 10 min 测 1 次样,在 20 °C 下考察甲基紫初始质量浓度对吸附的影响。

如图 7 所示, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的吸附量 10 min 内达到吸附平衡。同时吸附量随着 MV 初始浓度的增加而增加,这是因为甲基紫溶液浓度增加,使 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 表面与甲基紫溶液主体的浓度差增加,吸附的推动力增大,从而吸附量增加^[14]。

2.2.3 温度对吸附效果的影响 取 10 mg 吸附剂,于 $\text{pH} = 9$ 浓度为 5、10、15、20、25、30、35 mg/L 的 20 mL 甲基紫溶液中,恒温振荡 6 h,考察温度对吸附效果的影响。

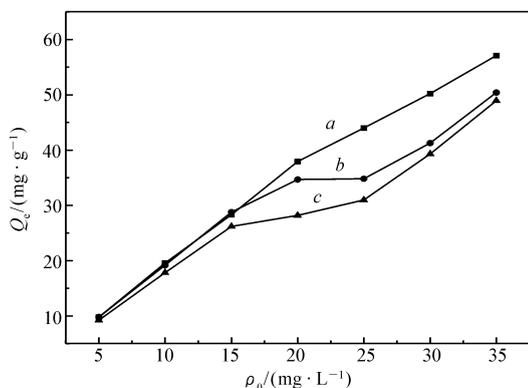


图 8 温度对甲基紫吸附量的影响

Fig. 8 Effect of temperature on adsorption capacity of methyl violet

temperature/°C: a. 20; c. 30; c. 40

由图 8 可知, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲

基紫的吸附量随着温度升高而降低,说明吸附的过程是放热的过程;可能是在较高温度下,甲基紫的溶解度增大, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 与染料间的作用减少的缘故^[15]。

2.2.4 背景离子对吸附效果的影响 取 10 mg 吸附剂,于 pH=9 浓度为 20 mg/L 的 20 mL 甲基紫溶液中,分别加入 10 mmol 的 KCl、NaCl 和 HCl,恒温振荡 1 h,考察背景离子对吸附效果的影响。

由图 9 可知,加入金属阳离子后甲基紫的吸附量均减少,这是因为溶液中存在的金属阳离子会与甲基紫竞争 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的吸附位点,从而对吸附产生干扰;加入 HCl 后甲基紫的吸附量降低了 5 mg/g,这是因为在酸性条件下材料的 Zeta 电势值较小,同时 H^+ 也与材料产生竞争吸附,从而导致吸附量下降,从而说明材料主要是通过静电作用和范德华力进行吸附作用。

2.2.5 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 与 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的吸附效果对比 分别取 10 mg $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 和 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$,于 20 mL 浓度为 20 mg/L、pH=9 的甲基紫溶液中,进行振荡,每 10 min 测 1 次样,考察 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 和 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫吸附效果对比。

由图 10 可知, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的吸附量与 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 相比提高了 15 mg/g,说明 pH=9 时, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 中的氨基质子化减弱,从而与 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 相比增加了材料的范德华力和吸附活性位点,增大了吸附效果。

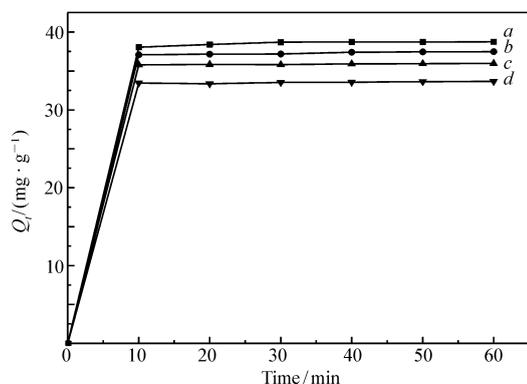


图 9 背景离子对甲基紫吸附量的影响

Fig. 9 Effect of background ion on adsorption capacity of methyl violet

a. blank; b. 10 mmol/L KCl; c. 10 mmol NaCl; d. 10 mmol HCl

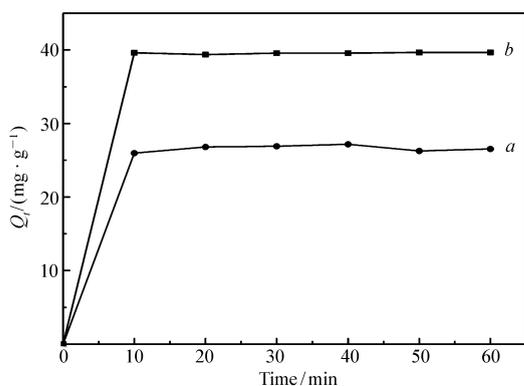


图 10 $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (a) 与 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (b) 的吸附效果对比

Fig. 10 Comparison of $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (a) and $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (b) adsorption activity

2.3 吸附等温方程的确定

在探讨温度影响的基础上,我们进一步研究了甲基紫的两种等温吸附模型(Langmuir 和 Freundlich)。其中 Langmuir 线性方程^[16]等式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \rho_e + \frac{1}{q_m K_L}$$

式中, q_e 和 q_m (mg/g) 分别是平衡时 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的吸附量和最大单层吸附量, ρ_e (mg/L) 是平衡时甲基紫的质量浓度, K_L (L/mg) 是 Langmuir 的吸附常数。将 ρ_e 对 ρ_e/q_e 作图(图 10),

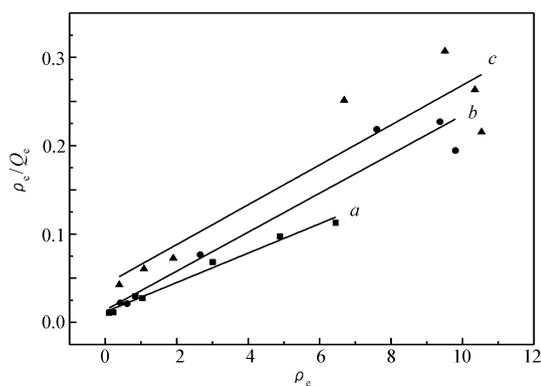


图 11 甲基紫的 Langmuir 等温吸附线

Fig. 11 Langmuir isotherm of methyl violet adsorption onto $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$

Langmuir model, T/K : a. 293; b. 303; c. 313

线性关系表明, $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 吸附甲基紫符合 Langmuir 吸附模型, 计算得到的相关参数见表 2。

表 2 甲基紫的等温吸附曲线参数

Table 2 Isotherm parameters the adsorption of methyl violet by $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ at different temperature

Temperature/K	Langmuir				Freundlich		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
293	60.09	1.404 4	0.048 81	0.993 3	29.54	2.57	0.969 1
303	45.35	1.586 3	0.043 57	0.976 4	23.71	3.33	0.930 6
313	43.64	0.524 5	0.103 7	0.926 1	15.68	2.56	0.932 2

Langmuir 等温吸附的基本特性, 可以用 R_L 的值来表示^[16]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0}$$

式中, K_L (L/mg) 是 Langmuir 等温方程的吸附常数, ρ_0 (mg/L) 为染料的初始浓度。 R_L 说明了相应的温度下吸附剂的吸附能力: $R_L > 1$ 时不利于吸附; $0 < R_L < 1$ 时为良好吸附; $R_L = 0$ 时为不可逆吸附; $R_L = 1$ 时为线性吸附。 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 在 20、30、40 °C 吸附甲基紫的 R_L 值分别为: 0.04881、0.04357 和 0.1038, 从而表明 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫的吸附是良好吸附。

Freundlich 吸附等温方程^[16]一般表示为:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln K_F$$

式中, K_F 大致的表明了吸附剂的吸附能力, $1/n$ 说明了吸附强的大小。表 2 中计算出了相关参数。

表 2 中计算出了 Langmuir、Freundlich 两种等温吸附模型的相关参数。由表中数据可知, 该实验数据更符合 Langmuir 等温吸附模型, 而且也有文献^[16]报道利用 Langmuir 等温吸附模型解释吸附剂从染料溶液中吸附染料。

2.4 吸附动力学的确定

为了探究该吸附过程的控制机制, 参考文献[16]的方法, 将实验数据通过两种动力学模型来拟合。

由表 3 可知, 在 15、20 mg/L 下 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 的拟二级动力学计算而得的线性相关系数 R^2 的数值远远高于拟一级动力学, 且拟二级动力学模型的线性相关系数 (R^2) 分别等于 1。此外, 实验值 $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) 与拟一级动力学公式计算得出的吸附量 $Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g) 完全不相符合, 而与拟二级动力学计算得到的吸附量 (表 3) 的数值相吻合。因此表明拟二级动力学模型能很好地描述 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 对甲基紫的吸附, 对甲基紫的吸附属化学吸附控制^[17]。

表 3 甲基紫在不同浓度下拟一级动力学和拟二级动力学参数

Table 3 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetics model in different initial concentration

Kinetics model	$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/\text{min}^{-1}; K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo-first-order model	15	27.29	3.47	0.571 5	0.915 7
	20	38.42	4.46	0.325 4	0.834 8
Pseudo-second-order model	15	27.29	27.74	0.258 9	1
	20	38.42	39.28	0.121 8	1

2.5 热力学参数

在 293、303 和 313 K 温度下进行 $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ 吸附甲基紫的实验, 参照参考文献[18]的方法, 计算吉布斯自由能 (ΔG°)、焓变 (ΔH°) 和熵变 (ΔS°), 得出相关热力学参数见表 4。

表 4 Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5} 吸附甲基紫的热力学参数Table 4 The thermodynamic parameters of adsorption MV onto Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5}

293 K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
	303 K	313 K		
-8.097	-6.727	-4.875	-52.28	-150.48

3 结 论

通过溶剂热法合成得到一种阴离子型三维金属有机框架(MOF)材料Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5}(BDC=对苯二甲酸根,Bipy=联吡啶),研究其对甲基紫溶液的吸附性能。结果表明,常温和 pH=9 条件下,Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5}对甲基紫的吸附效果较好,Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5}对甲基紫的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,其吸附过程由拟二级动力学模型拟合,推定属化学吸附控制。在溶液 pH=9,温度为 20 ℃ 条件下Cu(BDC-NH₂)(4,4'-Bipy)_{0.5}对甲基紫的最大吸附量为 60.09 mg/g。

参 考 文 献

- [1] Auta M, Hameed B. Modified mesoporous Clay Adsorbent for Adsorption Isotherm and Kinetics of Methylene Blue[J]. *Chem Eng J*, 2012, **198**(4): 219-227.
- [2] HE Yanping, TAN Yanxi, ZHANG Jian. An Anionic MOF for Separation of Organic Dyes via Cationic-Exchange and Size-Exclusion[J]. *Acta Chim Sin*, 2014, **72**(12): 1228-1232 (in Chinese).
何燕萍, 谭衍曦, 张健. 基于尺寸识别和离子交换实现有机染料分离的一例阴离子型 MOF[J]. *化学学报*, 2014, **72**(12): 1228-1232.
- [3] Dang D, Wu P, He C, et al. Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **132**(41): 14321-3.
- [4] CHEN Cuizhi, XU Feng, LEI Wei. Application of Functional Metal-Organic Framework Materials[J]. *Prog Chem*, 2007, **19**(9): 1345-1356 (in Chinese).
穆翠枝, 徐峰, 雷威. 功能金属-有机骨架材料的应用[J]. *化学进展*, 2007, **19**(9): 1345-1356.
- [5] Hasan Z, Jung S H. Removal of Hazardous Organics from Water Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): Plausible Mechanisms for Selective Adsorptions[J]. *J Hazard Mater*, 2015, **283**: 329-339.
- [6] YANG Chengxiong, WANG Shiwei, YAN Xiuping, et al. Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Phenols on Metal-Organic Framework Aluminum Terephthalate in Water[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(9): 1040-1046 (in Chinese).
杨成雄, 王士伟, 严秀平, 等. 金属-有机骨架对苯二甲酸酯-铝吸附水中酚类化合物动力学和热力学[J]. *应用化学*, 2016, **33**(9): 1040-1046.
- [7] Xue A, Zhou S, Zhao Y, et al. Effective NH₂-grafting on Attapulgite Surfaces for Adsorption of Reactive Dyes[J]. *Hazard Mater*, 2011, **194**(5): 7-14.
- [8] Chen Z X, Xiang S C, Arman H D, et al. Three-dimensional Pillar-layered Copper(II) Metal-Organic Framework with Immobilized Functional OH Groups on Pore Surfaces for Highly Selective CO₂/CH₄ and C₂H₂/CH₄ Gas Sorption at Room Temperature[J]. *Inorg Chem*, 2011, **50**(8): 3442-3446.
- [9] Chen B L, Liang C D, Yang J, et al. A Microporous Metal-Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(9): 1390-1393.
- [10] XU Ling. Syntheses, Structures and Properties of Coordination Polymers Containing Several Kinds of Benzene Polycarboxylate Acids[D]. Fuzhou: Fujian Institute of Research on the Structure, 2005 (in Chinese).
徐玲. 几种苯多酸金属配合物的合成、结构和性质研究[D]. 福州: 中国科学院福建物质结构研究所, 2005.
- [11] Peng L, Wu S J, Yang X Y, et al. Application of Metal Organic Frameworks M(bdc)(ted)_{0.5} (M = Co, Zn, Ni, Cu) in the Oxidation of Benzyl Alcohol[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(76): 72433-72438.
- [12] Monash P, Pugazhenth G. Adsorption of Crystal Violet Dye From Aqueous Solution Using Mesoporous Materials Synthesized at Room Temperature[J]. *Adsorption*, 2009, **15**(4): 390-450.
- [13] Sun R Q, Sun L B, Chun Y, et al. Catalytic Performance of Porous Carbons Obtained by Chemical Activation[J]. *Carbon*, 2008, **46**(13): 1757-1764.
- [14] Luo H M, Zhao X, Chen N L, et al. Research on the Adsorptive Mechanism and Capability of Modified Coke Powder to Methylene Blue[J]. *Ion Exch Adsorpt*, 2011, **27**(2): 152-159.
- [15] Iqbal M J, Ashiq M N. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution on Activated Charcoal[J]. *J Hazard Mater B*, 2007, **139**(1): 57-66.
- [16] Liu X X, Gong W P, Luo J, et al. Selective Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solution by polyoxometalate-Based

Metal-Organic Framework Composite[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **362**:517-524.

[17] Hameed B H. Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Violet Sorption by Agricultural Waste[J]. *Hazard Mater*, 2008, **154**(1/2/3):204-212.

[18] Chen S H, Zhang J, Zhang C L, *et al.* Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Derived from *Phragmites australis*[J]. *Desalination*, 2010, **252**(1/2/3):149-156.

Adsorption of Methyl Violet by an Anionic Metal-Organic Framework $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (BDC = Terephthalicacid, Bipy = Bipyridine)

GONG Wenpeng, CHEN Dan, YANG Shuijin *

(Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002, China)

Abstract 2-Aminoterephthalic acid and 4,4'-bipyridine ligand with Cu^{2+} ion was used to prepared three-dimensional (3D) anionic metal-organic framework, namely $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ (BDC = terephthalicacid, Bipy = bipyridine) by hydrothermal method. By X-ray powder diffraction pattern (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), scanning electron micrographs (SEM), thermogravimetry (TG), N_2 absorption-desorption experiment, the composition, structure, morphology, stability and toleration of $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ were characterized. The adsorption property of the composites on methyl violet (MV) from aqueous solution was investigated. The effects of experimental parameters including the temperature, initial pH value and initial concentration of MV solution were discussed. The experiment data could be well described by the Langmuir equations with pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameters $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ and $\Delta S < 0$ indicate that the MV adsorption onto $\text{Cu}(\text{BDC-NH}_2)(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ is spontaneous and endothermic, and the maximum adsorption capacity value reaches 60.09 mg/g at 193 K and pH = 9, indicating that the adsorption ability of $\text{Cu}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$ towards dyes can be improved by using amino modification.

Keywords three-dimensional metal organic frameworks; methyl violet adsorption

Received 2017-01-11; Revised 2017-02-28; Accepted 2017-04-14

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21171053), Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2014CFA131), Postgraduate Innovation Scientific Research Foundation of Hubei Normal University (No. 20160107)

Corresponding author: YANG Shuijin, professor; Tel: 0714-6515602; E-mail: yangshuijin@163.com; Research interests: functional inorganic materials