

## 亚甲基蓝在介孔二氧化硅 MCM-41 表面的吸附性能研究 ——介绍一个物理化学综合实验

边绍伟\*

东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620

**摘要:** 介绍一个物理化学综合实验。本实验以制备的有序介孔二氧化硅MCM-41为吸附剂, 研究了水溶液中亚甲基蓝在其表面的吸附性能。通过利用Langmuir和Freundlich吸附等温式对吸附数据进行分析、处理和拟合。本综合实验教学不仅促进学生对材料结构与性能的认识, 而且加强了学生对固体表面吸附过程的理解。

**关键词:** MCM-41; 物理化学; 亚甲基蓝; 吸附

**中图分类号:** G64; O6

## Adsorption Performance of Methylene Blue on Mesoporous MCM-41: An Introduction of a Comprehensive Physical Chemistry Experiment

Shaowei Bian \*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, P. R. China.

**Abstract:** This study reports a comprehensive physical chemistry experiment including MCM-41 synthesis, characterization and adsorption performance. The adsorption processes of methylene blue on MCM-41 were measured and analyzed according to Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. This comprehensive experiment could help the students understand the structure-property relationship and adsorption processes on solid surfaces.

**Key Words:** MCM-41; Physical chemistry; Methylene blue; Adsorption

针对创新型人才培养理念的不断发展和完善, 理工类本科学生需要在夯实专业课程基础知识的基础上, 进一步提高解决实际问题的独立分析能力和动手能力, 实现知识、素质和能力等三方面的协同发展。在实验课程体系中, 学生修读完基础实验后, 进一步开设综合实验, 无疑是实现上述人才培养目标的有效途径之一<sup>[1-5]</sup>。

MCM-41 是 Mobil 公司于 1992 年合成的呈现有序“蜂巢状”多孔结构(由一维线性孔道呈六方密堆积的阵列)的有序介孔二氧化硅材料<sup>[1]</sup>。MCM-41 具有极为规则的介孔孔道、较大的孔体积和巨大的比表面积( $700\text{--}1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。因此, MCM-41 在吸附、催化、环境和生物等众多领域具有良好的应用前景, 已经引起了人们的广泛关注。本文以 MCM-41 为固体吸附剂, 亚甲基蓝为吸附质, 设计了一个集材料合成与吸附性能探索为一体的物理化学综合实验。研究了亚甲基蓝在 MCM-41 表面的吸附性能。

收稿: 2019-08-26; 录用: 2019-09-11; 网络发表: 2019-10-14

\*通讯作者, Email: swbian@dhu.edu.cn

基金资助: 上海市教育委员会本科重点课程项目; 东华大学课程思政建设项目(105-20-0008058)

## 1 实验目的

- (1) 了解有序介孔二氧化硅 MCM-41 的合成与结构表征方法;
- (2) 了解可见分光光度计、比表面及孔径分析仪和透射电镜等仪器的原理与使用方法, 能够对数据进行分析;
- (3) 掌握 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式;
- (4) 掌握固体表面的吸附过程和相关理论。

## 2 实验原理

有序介孔二氧化硅 MCM-41 的合成是通过表面活性剂诱导下自组装形成的, 其结构取决于表面活性剂疏水链的长度、不同表面活性剂的浓度、有机溶胀剂和无机源等因素。MCM-41 的液晶模板合成机理主要包括两类两种: (1) 当表面活性剂浓度较大时, 先形成六方有序排列的液晶结构, 然后无机源以液晶为模板填充其中; (2) 无机离子加入后先与表面活性剂相互作用, 按照自组装方式排列成六方有序的液晶结构。无机离子与表面活性剂相互作用, 形成一个固相连续多孔结构, 此无机-有机介孔结构可以看作是表面活性剂以六方结构排列于硅基材料之中, 当表面活性剂被去除后可得到有序介孔结构<sup>[1]</sup>。

对于比表面积较大的固体多孔吸附剂, 在溶液中具有较强的吸附能力。吸附能力的大小常用吸附量  $\Gamma$  表示。 $\Gamma$  表示每克吸附剂上吸附溶质的量。在恒定的温度下, 吸附量和吸附质在溶液中的平衡浓度  $c$  有关, Freundlich 归纳出了一个有关吸附量和平衡浓度的经验公式<sup>[2,5,6]</sup>:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = kc^n \quad (1)$$

式(1)中,  $x$  是吸附质的量(mol);  $m$  为吸附剂的质量(g);  $c$  为吸附平衡时溶液的摩尔浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $k$  和  $n$  在一定温度下对一定的系统均为常数, 数值受温度、溶剂和吸附质的性质影响。对式(1)取对数, 可得下式:

$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \lg c \quad (2)$$

以  $\lg \Gamma$  对  $\lg c$  作图, 可得一条直线, 由斜率和截距可求得  $n$  和  $k$ 。

Langmuir 吸附等温式是理想的吸附方程式, 认为吸附是单分子层吸附, 吸附分子之间无相互作用, 即吸附剂一旦被吸附质占据之后, 就不再吸附。在吸附平衡时, 吸附和脱附达到平衡。设  $\Gamma_{\infty}$  为饱和吸附量。在平衡浓度为  $c$  时的吸附量  $\Gamma$  可由式(3)表示<sup>[2,5,6]</sup>:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{cK}{1+cK} \quad (3)$$

式中  $K$  为吸附平衡常数。将式(3)整理, 可得:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c \quad (4)$$

以  $c/\Gamma$  对  $c$  作图, 可得一条直线。由直线的斜率和截距可求得  $\Gamma_{\infty}$  和  $K$ 。

## 3 实验部分

### 3.1 材料与试剂

氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25% (w))、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸乙酯(TEOS)、亚甲基蓝和去离子水。

### 3.2 仪器

250 mL 三口烧瓶、回流冷凝管、磁力搅拌器、抽滤瓶、循环水泵、电子分析天平、鼓风干燥箱、

瓷舟、马弗炉、S1010 型分光光度计、JW-BK122W 型比表面及孔径分析仪和 JEM-2100 型透射电子显微镜。

## 4 实验步骤

### 4.1 介孔二氧化硅 MCM-41 的合成

首先将 102 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25% (w)) 加入到 135 mL 去离子水中, 然后加入 1.0 g CTAB。搅拌 1 h 后, 加入 5 mL TEOS, 继续搅拌 2 h。将反应产物抽滤分离, 并用水洗涤三次。所得样品在 100 °C 干燥。最后将样品放入瓷舟, 在马弗炉中于 550 °C 焙烧, 去除 CTAB, 得到 MCM-41。

### 4.2 介孔二氧化硅 MCM-41 对水溶液中亚甲基蓝染料分子的吸附性能测试

#### 4.2.1 亚甲基蓝溶液的紫外-可见光谱测试

配置浓度分别为  $3.0 \times 10^{-6}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}$ 、 $9.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$  和  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的亚甲基蓝溶液。以  $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的亚甲基蓝溶液, 在 400–800 nm 波长范围内测试亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱图, 确定最大吸收波长。在最大吸收波长处, 分别测试浓度分别为  $3.0 \times 10^{-6}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}$ 、 $9.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$  和  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的亚甲基蓝溶液的吸光度。以吸光度为横坐标, 浓度为纵坐标, 绘制工作曲线。

#### 4.2.2 亚甲基蓝的吸附性能测试

将 0.050 g 介孔二氧化硅 MCM-41 加入到 50 mL 浓度为  $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的亚甲基蓝溶液中, 保持连续搅拌。分别于 5、15、30、60、180 和 240 min 移取适量溶液, 离心后取上清液, 稀释至适当浓度, 通过分光光度法测定溶液中的亚甲基蓝溶液浓度, 考查 MCM-41 对亚甲基蓝的吸附量随时间的变化关系。将 0.050 g MCM-41 加入到 50 mL 浓度分别为  $1.5 \times 10^{-5}$ 、 $6.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.2 \times 10^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{-3}$  和  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的亚甲基蓝溶液中, 连续搅拌 3 h, 使吸附达到平衡。取适量溶液, 离心后取上清液, 稀释至适当浓度, 通过分光光度法测定亚甲基蓝溶液浓度, 考查亚甲基蓝溶液浓度对 MCM-41 吸附性能的影响。

#### 4.2.3 数据处理

- (1) 由平衡浓度  $c$  和初始浓度  $c_0$  按下式计算吸附量:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m}$$

式中  $V$  为溶液体积( $\text{dm}^3$ ),  $m$  为吸附剂质量(g)。

- (2) 绘制吸附量随吸附平衡时间的变化曲线。  
(3) 绘制吸附量随溶液中亚甲基蓝初始浓度的变化曲线。  
(4) 根据 Freundlich 吸附等温式, 以  $\lg \Gamma$  对  $\lg c$  作图, 由斜率和截距可求得  $n$  和  $k$ 。  
(5) 根据 Langmuir 吸附等温式, 以  $c/\Gamma$  对  $c$  作图, 可得一条直线。由此直线的斜率和截距求得  $\Gamma_\infty$  和  $K$ 。  
(6) 对比 Freundlich 和 Langmuir 吸附数据, 判断亚甲基蓝在 MCM-41 表面的吸附类型。

## 5 结果与讨论

### 5.1 介孔二氧化硅 MCM-41 的表征和分析

图 1(a)显示了 MCM-41 的氮气吸附脱附等温线, 其具有 IV 型等温线和回滞环特征, 表明样品具有介孔结构。MCM-41 的 BET 比表面积约为  $1296 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 1(b)显示了 MCM 的孔径分布图。利用 BJH 方法从吸附等温线计算 MCM-41 的平均孔径为 2.58 nm。

图 2 显示了 MCM-41 的透射电镜照片。从该图可以清晰看出在 MCM-41 内部存在序孔道结构, 孔道贯穿整个颗粒。

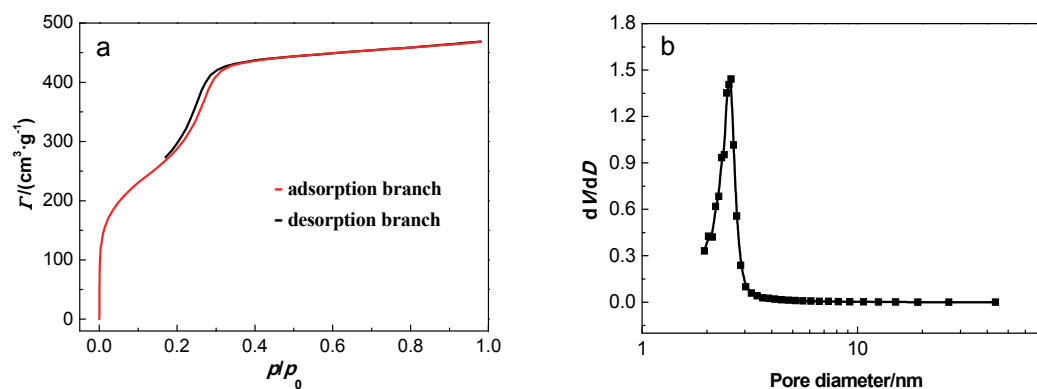


图1 介孔二氧化硅 MCM-41 的(a)氮气吸附脱附等温线和(b) BJH 孔径分布图

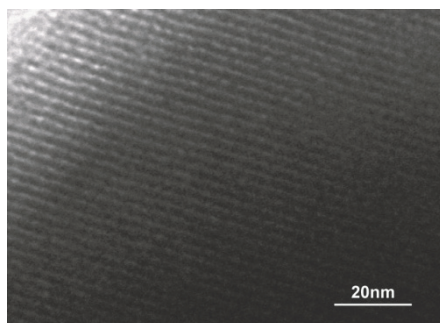


图2 介孔二氧化硅 MCM-41 的透射电镜照片

## 5.2 亚甲基蓝的吸附性能分析

(1) 吸附时间的影响: 图3所示为在室温条件下, 当吸附时间分别为5、15、30、60、180和240 min时, 亚甲基蓝在MCM-41表面的吸附性能曲线。从该图可以看出, 随着吸附时间的逐渐延长, 亚甲基蓝在MCM-41表面的吸附量逐渐增加。但当吸附时间达180 min时, 吸附量趋于平衡。

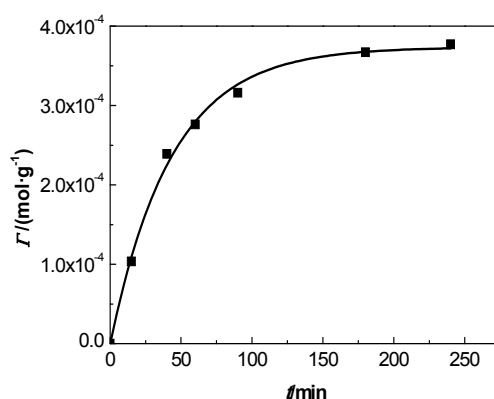


图3 吸附时间与亚甲基蓝吸附量的关系图

(2) 亚甲基蓝溶液初始浓度的影响: 分别在亚甲基蓝浓度为  $1.5 \times 10^{-5}$ 、 $6.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.2 \times 10^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{-3}$  和  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中加入MCM-41, 连续搅拌3 h使吸附达到平衡。图4所示为MCM-41对亚甲基蓝的吸附量与亚甲基蓝溶液初始浓度的关系。由该图可知, 随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加, 亚甲基蓝在MCM-41表面的吸附量逐渐增加。当亚甲基蓝溶液初始浓度

大于  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 吸附量不再增加, 趋于平衡。

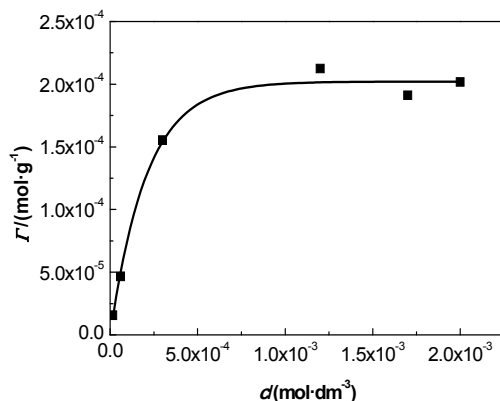


图4 亚甲基蓝溶液初始浓度与亚甲基蓝吸附量的关系图

(3) 用于描述固体在溶液中的吸附等温式模型主要为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。Langmuir 模型建立的基础是单层物理吸附。由于该模型认为物理吸附过程中能量的变化不大, 因此忽略了吸附过程中表面能的变化。Freundlich 模型吸附等温式为经验公式。该模型认为当固体表面不均匀时, 吸附过程中表面能将会发生变化。根据实验数据, 通过  $c/\Gamma$ - $c$  或  $\lg \Gamma$ - $\lg c$  是否具有线性关系, 可以判断吸附过程类型。从图 5a 和 b 中可以看出, 将实验数据通过 Langmuir 模型吸附等温式进行拟合, 其线性相关系数 ( $R^2 = 0.995$ ) 高于对应的 Freundlich 模型 ( $R^2 = 0.928$ ) 所拟合出的结果, 表明亚甲基蓝在 MCM-41 表面的吸附为单层物理吸附过程。

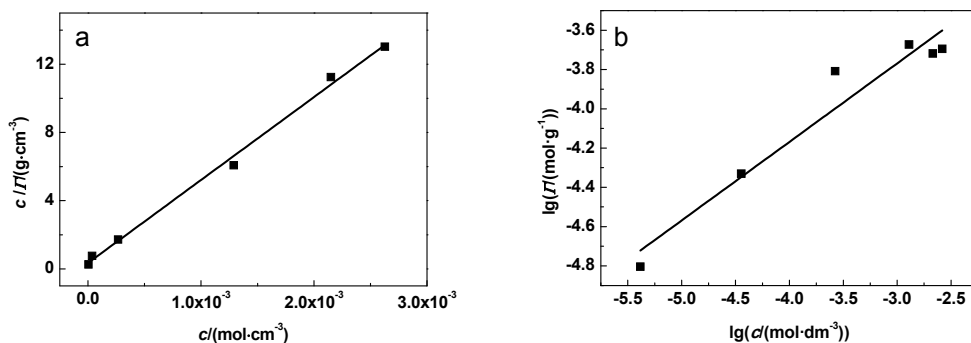


图5 (a) Langmuir 模型中  $c/\Gamma$  与  $c$  的关系图; (b) Freundlich 模型中  $\lg \Gamma$  与  $\lg c$  的关系图

## 6 实验组织与教学建议

(1) 本综合实验实施时, 要求学生单人独立完成。在实验预习阶段, 学生需要先了解 MCM-41 的合成、表征方法和注意事项, 以便能够顺利地开展和完成实验。

(2) 建议实验分两个阶段进行(大约 10 课时): 第一阶段包括 MCM-41 的合成; 第二阶段为 MCM-41 的结构表征和吸附性能测试。

(3) 对于 MCM-41 的结构表征, 应合理安排比表面及孔径分析仪和透射电镜测试时间。如果时间和实验仪器设备紧张时, 可以通过选取典型测试结果对 MCM-41 的结构进行展示讲解。

## 7 结语

本文介绍了一个以无机多孔材料合成和固体溶液吸附为特征的物理化学综合实验。实验内容主

要包括介孔二氧化硅 MCM-41 的合成和结构表征, 以及亚甲基蓝在其表面的吸附性能测试。本实验作为物理化学综合实验面向应用化学专业高年级本科生已经开设了近一学年。在实验过程中, 学生不但接触到了可见分光光度计、比表面及孔径分析仪和透射电镜等先进仪器设备, 也提高了学生的独立分析问题、解决问题的综合能力。同时也进一步促进学生更深入理解物质结构与性能关系、固体表面吸附性能等物理化学知识。

### 参 考 文 献

- [1] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 候文华. 物理化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [3] 边绍伟, 赵亚萍, 咸春颖, 沈丽, 竺海能. 大学化学, **2015**, 30 (3), 47.
- [4] 边绍伟, 张帅, 咸春颖, 沈丽, 赵亚萍, 张健. 大学化学, **2018**, 33 (12), 62.
- [5] 刘勇健, 白同春. 物理化学实验. 南京: 南京大学出版社, 2009.
- [6] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 北京: 北京大学出版社, 2002.