

## 间苯二酚-甲醛基有机/碳气凝胶对水中碘分子的吸附作用

宋璐娜<sup>1</sup>, 李永峰<sup>1</sup>, 郑昱<sup>1</sup>, 王龙江<sup>2</sup>, 任宏正<sup>2</sup>, 于静文<sup>3,4\*</sup>

(1. 山西能源学院 能源化学与材料工程系, 山西 晋中 030600;

2. 中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006;

3. 潞安化工集团有限公司, 山西 长治 046204;

4. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室/煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:**以间苯二酚和甲醛为原料,通过简单的溶胶-凝胶和冷冻干燥法制得了有机气凝胶(RF500),后经高温碳化得到碳气凝胶(RFC500)。采用不同的仪器技术(红外光谱、X-射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和氮吸附实验)对材料进行表征,结果表明 RF500 和 RFC500 呈现不规则形态,属于非晶相;此外,RF500 转化为 RFC500 后,特征官能团消失,大孔含量减少,微孔和介孔增加。评估了 RF500 和 RFC500 在两种不同水环境中的 I<sub>2</sub> 吸附性能,实验表明具有富电子有机骨架的 RF500 和具有较大比表面积及丰富介孔的 RFC500 分别在 KI<sub>3</sub> 水溶液和 I<sub>2</sub> 饱和水溶液中展示出优异的吸附性能。这些气凝胶可作为核废水中放射性碘分子去除的潜在吸附剂。

**关键词:**间苯二酚-甲醛树脂;有机气凝胶;碳气凝胶;碘分子;水溶液;吸附

中图分类号:TQ424;X703 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2024)02-0416-09

## Resorcinol-Formaldehyde Based Organic/Carbon Aerogel for Molecular Iodine Adsorption from Water

SONG Luna<sup>1</sup>, LI Yongfeng<sup>1</sup>, ZHENG Yu<sup>1</sup>, WANG Longjiang<sup>2</sup>, REN Hongzheng<sup>2</sup>, YU Jingwen<sup>3,4\*</sup>

(1. Department of Energy Chemistry and Materials Engineering, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030600, China;

2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China;

3. Lu'an Chemical Group Co., Ltd., Changzhi 046204, China;

4. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization/Key Laboratory of Coal Science and Technology of Shanxi Province and Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Using resorcinol and formaldehyde as raw materials, organic aerogel (RF500) was prepared via simple sol-gel and freeze-drying methods, and carbon aerogel (RFC500) was obtained by further carbonization at high temperature. The materials were characterized by various instrumental techniques including infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nitrogen-sorption experiments. The results show that the obtained aerogels exhibit irregular morphology and belong to amorphous phase. In addition, after RF500 was converted to RFC500, the characteristic functional groups disappeared, and the content of macropores reduced with the increase of micropores and mesopores. The I<sub>2</sub> adsorption abilities of RF500 and RFC500 were evaluated in two different water environments. The experiments revealed that RF500 with electron-rich organic skeleton and RFC500 with large specific surface area and abundant mesopores show excellent adsorption properties in KI<sub>3</sub>,

收稿日期:2023-02-07;接受日期:2023-04-28

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2022L602)

作者简介:宋璐娜(1988-),女,山西太原人,博士,讲师,研究方向为碳材料的合成及应用。E-mail:sxdxsln@163.com

\* 通信作者:于静文(YU Jingwen),E-mail:469165514@qq.com

引文格式:宋璐娜,李永峰,郑昱,等.间苯二酚-甲醛基有机/碳气凝胶对水中碘分子的吸附作用[J].山西大学学报(自然科学版),2024,47(2):416-424. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2023092

aqueous solution and  $I_2$  saturated aqueous solution, respectively. These aerogels can be used as potential sorbents for the removal of radioactive iodine from nuclear wastewater.

**Key words:** resorcinol-formaldehyde resin; organic aerogel; carbon aerogel; molecular iodine; aqueous solution; adsorption

## 0 引言

21世纪,能源短缺和环境污染已成为人类社会面对的重大威胁,清洁能源和污染控制技术的发展已被社会广泛关注。核能具有超高的能量密度,排放的温室气体较少,是主要的清洁能源之一,在缓解能源危机方面展现出较大的优势<sup>[1-2]</sup>。然而,在核燃料的循环工艺中,会有少量放射性碘核素从冷却系统排放到水体中,溶解的放射性碘核素在人体富集到一定程度将有致畸、致癌的风险<sup>[3]</sup>。切尔诺贝利、日本福岛核事故的发生以及近期关于放射性废水的排海问题,使公众对放射性废物泄漏的担忧加剧。近年来如何高效、经济地处理放射性水体已成为热门话题<sup>[4]</sup>。吸附法由于其环境友好、工艺简洁等优点应用于放射性水体处理具有一定的发展潜力<sup>[5]</sup>。制备吸附容量高、稳定性好的吸附材料是针对水体中放射性碘去除的核心问题。

在实际应用中,室温下捕获和分离水中的 $I_2$ 是具有挑战性的。近年来,国内外已报道出不少针对 $I_2$ 水相去除的吸附材料,包括石墨烯气凝胶<sup>[6]</sup>、超交联有机聚合物<sup>[7-8]</sup>、柱芳烃聚合物<sup>[9]</sup>、晶态微孔有机骨架<sup>[10]</sup>、超分子有机干凝胶<sup>[11]</sup>和杯芳烃聚合物<sup>[12]</sup>等,其中以有机聚合物的种类居多。2020年,Chang课题组<sup>[7-8]</sup>介绍了一种吡啶基超交联聚合物(PTIBBL)在 $NaI_3$ 水溶液中的 $I_2$ 吸附行为,PTIBBL骨架中富电子的吡啶环通过阳离子- $\pi$ 与静电吸引的协同作用对 $I_3^-$ 进行吸附;2022年,Zhou等<sup>[13]</sup>以儿茶素修饰的三维水解胶原气凝胶(Catechin@3DCF aerogel)为吸附剂,借助儿茶素表面丰富的酚羟基对乙醇中的 $I_3^-$ 和 $I^-$ 进行吸附。气凝胶由于其孔隙结构丰富,比表面积较高及较强的吸附能力,已成为一种新型环境保护材料。受前人工作启发,将酚醛树脂有机气凝胶作为吸附剂应用于 $I_2$ 的水相吸附从机理上是可行的:酚醛树脂与儿茶素有相似的官能团,酚醛树脂骨架中大量的酚羟基可直接对液相中的 $I_3^-$ 和 $I^-$ 进行

吸引;此外,酚羟基属于供电子基,羟基氧上孤对电子占据的p轨道可离域到苯环的大 $\pi$ 键上,由此产生的p- $\pi$ 共轭效应可提高苯环电子云密度,聚合物骨架中大量富电子的苯环可通过阳离子- $\pi$ 作用诱导环境中阳离子进入聚合物内部<sup>[14]</sup>,阳离子进而通过静电作用吸引 $I_3^-$ 和 $I^-$ 。

本文具体选用间苯二酚和甲醛为原料,通过溶胶-凝胶和冷冻干燥技术制备间苯二酚-甲醛基有机气凝胶(RF500),并在此基础上碳化得到相应的碳气凝胶(RFC500),研究二者在 $KI_3$ 水溶液和 $I_2$ 饱和水溶液两种水环境中的 $I_2$ 吸附行为,并与活性炭(AC)进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与分析测试仪器

实验试剂:实验所用试剂均为市售分析纯。

分析测试仪器:日本岛津 Shimadzu FT-IR 8400 傅立叶红外光谱仪(FT-IR);日本岛津 Shimadzu XRD-6000 X-射线粉末衍射仪(XRD);日本日立 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM);日本电子 JEOL JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM);北京精微高博 JW-BK 122W 比表面积及孔径分析仪(BET);美国 Varian Cary 300 紫外可见分光光度计(UV-Vis)。

### 1.2 RF气凝胶的制备

向25 mL烧杯中依次加入间苯二酚(2.5 g, 22.7 mmol)、质量分数37%甲醛水溶液(3.7 g, 45.4 mmol)、无水碳酸钠(4.8 mg, 45.4  $\mu$ mol)和去离子水(25 mL),超声致固体完全溶解;溶液在45  $^{\circ}C$ 下搅拌30 min,之后转入50 mL带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,放入85  $^{\circ}C$ 烘箱中静置3 d,反应结束后自然冷至室温得到RF湿凝胶<sup>[15]</sup>;将其切割均匀后放入冰箱冷冻24 h<sup>[16]</sup>,接着冷冻干燥24 h,得到有机气凝胶(RF500);将其研细后放入管式炉中,在 $N_2$ 气氛下(气体流量为120 mL/min)以5  $^{\circ}C$ /min的升温速率升温至950  $^{\circ}C$ ,恒温3 h<sup>[15]</sup>,自然冷至室温后得到

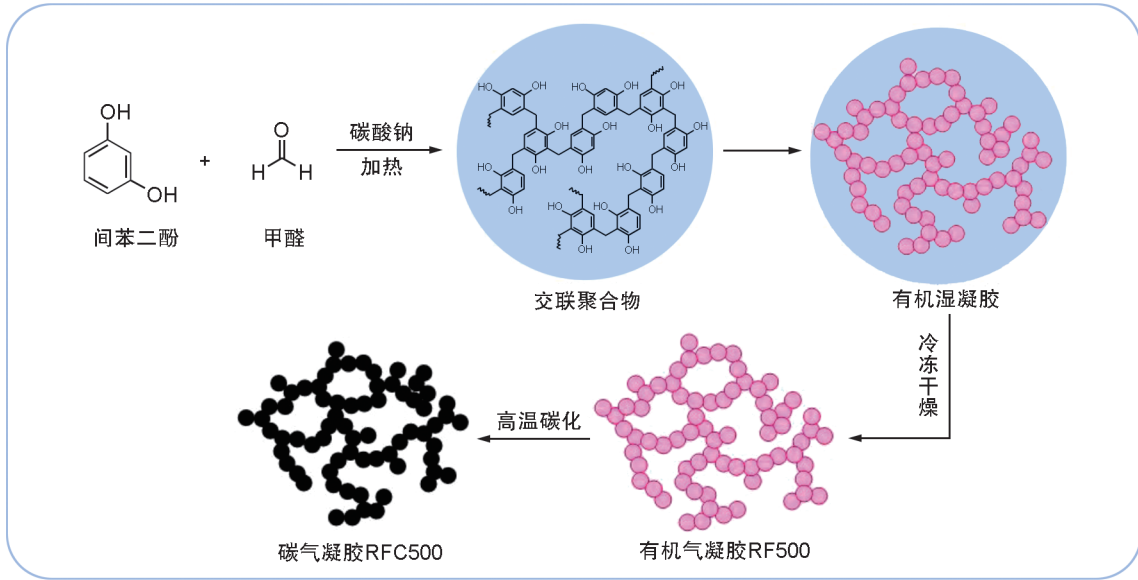


图1 RF500和RFC500的合成示意图

Fig. 1 Schematic presentation for the synthesis of RF500 and RFC500

碳气凝胶(RFC500)。图1为RF500和RFC500的合成示意图。

### 1.3 RF气凝胶在 $KI_3$ 水溶液中的吸附实验

1) 将500 mg  $KI$ 溶于3 mL去离子水,之后加入250 mg  $I_2$ 搅拌15 min至固体完全溶解,将此溶液定容于250 mL容量瓶配制成1 000 mg/L  $KI_3$ 原液。

2) 分别将1.0、1.5、2.0、2.5和3.0 mL原液定容于100 mL容量瓶配制成10、15、20、25和30 mg/L的 $KI_3$ 标准溶液,分别测定UV-Vis吸收光谱并绘制标准曲线。

3) 将20 mL  $KI_3$ 原液定容于100 mL容量瓶配制成200 mg/L  $KI_3$ 水溶液。

4) 吸附实验:室温下,于20 mL小瓶中加入磁力搅拌子和5 mg吸附剂(RF500/RFC500/AC),以500 r/min的转速搅拌,自将20 mL 200 mg/L  $KI_3$ 溶液加入小瓶开始计时,48 h后取样分析,测定吸附前后溶液的UV-Vis吸收光谱。分别根据公式(1)和(2)计算 $I_2$ 的清除率(%)和吸附量( $q_t$ , g/g)。

$$\text{清除率} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m \times 1000}, \quad (2)$$

式中: $c_0$ 为吸附前溶液浓度,200 mg/L; $c_t$ 为吸附后溶液浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,20 mL; $m$

为吸附剂质量,5 mg。

### 1.4 RF气凝胶在 $I_2$ 饱和水溶液中的吸附实验

1) 将152 mg  $I_2$ 完全溶于500 mL去离子水配制成1.2 mmol/L  $I_2$ 饱和原液。

2) 分别将10、20、30、40、50、60和70 mL原液定容于100 mL容量瓶配制成0.12、0.24、0.36、0.48、0.60、0.72和0.84 mmol/L的 $I_2$ 标准溶液,分别测定UV-Vis吸收光谱并绘制标准曲线。

3) 吸附实验:室温下,于20 mL小瓶中加入磁子和5 mg吸附剂(RF500/RFC500/AC),以500 r/min的转速搅拌,自将10 mL  $I_2$ 饱和原液加入小瓶开始计时,30 min后取样分析,测定吸附前后溶液的UV-Vis吸收光谱。分别根据公式(1)和(3)计算 $I_2$ 的清除率(%)和吸附量( $q_t$ , g/g)。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times M \times V}{m \times 1000}, \quad (3)$$

式中: $c_0$ 为吸附前溶液浓度,1.2 mmol/L; $c_t$ 为吸附后溶液浓度,mmol/L; $M$ 为碘分子摩尔质量,253.81 g/mol; $V$ 为溶液体积,10 mL; $m$ 为吸附剂质量,5 mg。

### 1.5 RF气凝胶对 $KI_3$ 水溶液/ $I_2$ 饱和水溶液的流动吸附实验

室温下,使用自制流动吸附装置,令10 mL 200 mg/L  $KI_3$ 水溶液/10 mL  $I_2$ 饱和水溶液以1 mL/min的流量流经10 mg吸附剂(RF500/RFC500/AC),测定滤液的UV-Vis吸收光谱。

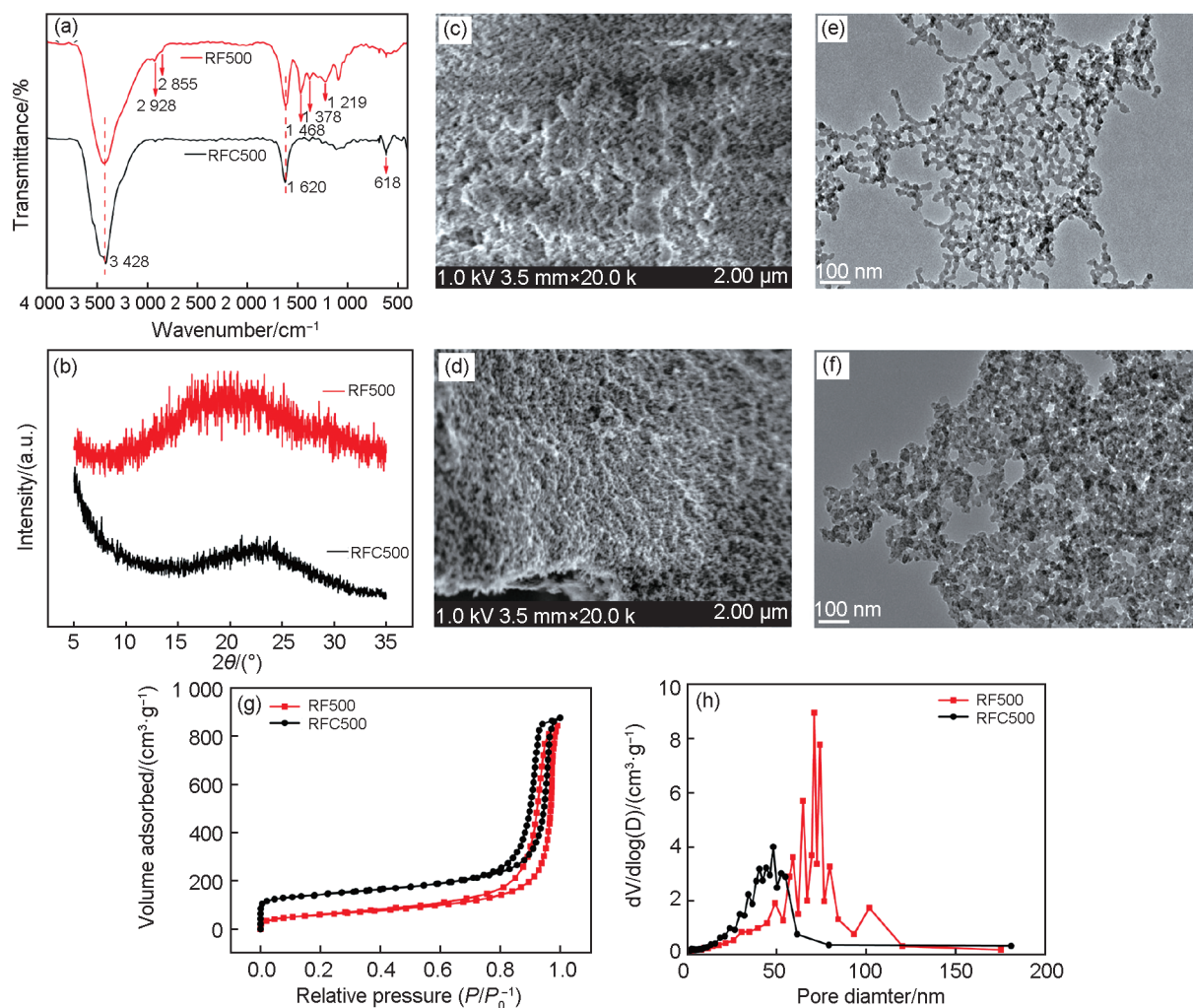


图2 RF500和RFC500的表征

(a) FT-IR谱图; (b) XRD谱图; (c) RF500和(d) RFC500的SEM图像(比例尺: 2.00  $\mu\text{m}$ ); (e) RF500的TEM图像(比例尺: 100 nm); (f) RFC500的TEM图像(比例尺: 100 nm); (g)  $\text{N}_2$ 吸/脱附等温曲线; (h) 孔径分布曲线

Fig. 2 Characterizations of RF500 and RFC500

(a) FT-IR spectra; (b) XRD patterns; (c) SEM images of RF500; (d) SEM images of RFC500 (scale bar: 2.00  $\mu\text{m}$ ); (e) TEM images of RF500 (scale bar: 100 nm); (f) TEM images of RFC500 (scale bar: 100 nm); (g)  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms; (h) Pore size distribution curves

分别根据公式(1)、(2)或(3)计算  $\text{I}_2$  的清除率(%)和吸附量( $q_t, \text{g/g}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RF500和RFC500的表征分析

#### 2.1.1 RF500和RFC500的FT-IR谱图分析

如图2(a)所示,  $3428 \text{ cm}^{-1}$ 处宽峰归属于酚羟基O-H伸缩振动(该峰可能与杂质水分子O-H伸缩振动峰重合);  $2928$ 和 $2855 \text{ cm}^{-1}$ 两处峰对应于聚合物网络中亚甲基C-H伸缩振动;  $1620 \text{ cm}^{-1}$ 处是由苯环骨架振动产生的特征峰;  $1468 \text{ cm}^{-1}$ 处峰产生于苯环骨架振动或亚

甲基C-H弯曲振动;  $1378 \text{ cm}^{-1}$ 对应于酚羟基O-H面内弯曲振动;  $1219 \text{ cm}^{-1}$ 归属于酚羟基与苯环骨架间C-O伸缩振动。FT-IR说明有机气凝胶RF500的成功合成。RFC500的FT-IR谱图中只有杂质水峰<sup>[17]</sup>( $3428, 1620$ 和 $618 \text{ cm}^{-1}$ ), 亚甲基桥、酚羟基等特征峰消失, 说明碳化后有机骨架发生了热解。

#### 2.1.2 RF500和RFC500的微观结构分析

如图2(b)所示, RF500和RFC500的XRD曲线上没有出现明显的衍射峰, 而是出现了包峰, 证明二者结构不具备长程有序性; 此外, RF500和RFC500的SEM、TEM图像均呈现出

不均匀形貌,再次证明了二者的无序非晶态结构,同时可观察到,经碳化后聚合物骨架发生了明显收缩且颗粒密集程度增大,见图2(c-f)。

2.1.3 RF500和RFC500的孔隙特性分析

样品在 120 °C 下脱气活化 12 h 后进行了比表面积及孔径分析实验。图 2(g) 为 RF500 和 RFC500 的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温曲线,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对物理吸附等温线的分类,RF500 的 N<sub>2</sub> 吸附等温曲线属于 II 型曲线,而 RFC500 的 N<sub>2</sub> 吸附等温曲线属于 I 型和 IV 型复合曲线;相比于 RF500, RFC500 在低相对压力( $P/P_0 < 0.1$ )下吸附量明显增加,表明碳化后微孔(< 2 nm)含量增加;由于毛细凝聚现象,两种气凝胶吸、脱附曲线之间均出现了明显的 H1 型迟滞回线,表明二者都含有介孔(2~50 nm)结构;在相对压力接近 1( $P/P_0 > 0.9$ )时,二者吸附等温线均向上跃升,说明大孔(> 50 nm)的存在。由孔径分布曲线可知,碳化后大孔含量减少,介孔含量明显增加,见图 2(h);此外,表 1 数据说明碳化后材料的比表面积显著增大,总孔体积略微增加,平均孔径明显减小。综上所述,

有机气凝胶 RF500 几乎不含微孔,而是以大孔为主,而碳气凝胶 RFC500 以介孔为主,同时含有一定量微孔和大孔,为多级孔结构。

表 1 RF500 和 RFC500 的孔隙特性

Table 1 Pore properties of RF500 and RFC500

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
RF500	207	1.304	25.161
RFC500	526	1.355	10.301

2.2 KI<sub>3</sub>水溶液中的吸附性能评价

由图 3(a)可知, KI<sub>3</sub> 水溶液的 2 个特征吸收波长分别为 287 nm 和 352 nm, 与文献报道数值(291 nm 和 354 nm)<sup>[7]</sup>基本一致。如图 3(b-c)所示,相应标准曲线的线性相关系数大小顺序为  $R^2(352\text{ nm}) > R^2(287\text{ nm})$ , 选取相关性最好的 352 nm 作为吸附实验的测定波长。

如图 4 所示,两种气凝胶和 AC 在 200 mg/L KI<sub>3</sub> 水溶液中吸附能力顺序为 RF500 > RFC500 > AC。此外,与石墨烯气凝胶<sup>[6]</sup>和超交联有机聚合物<sup>[7-8]</sup>相比, RF500 体现出一定的

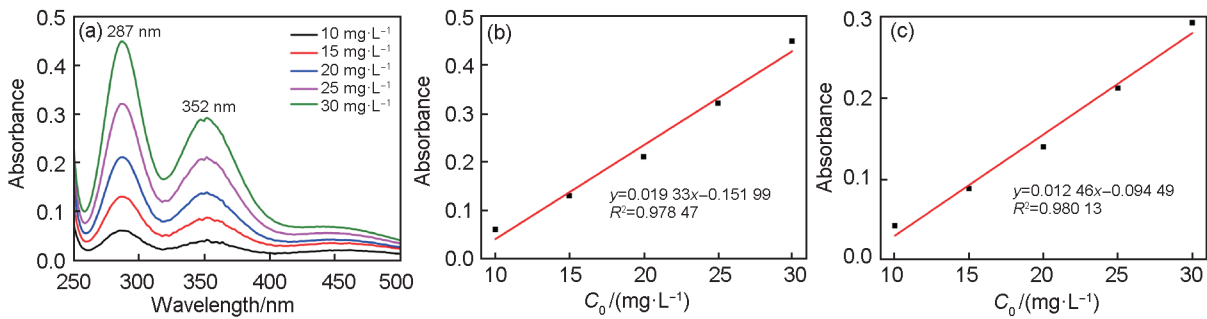


图 3 (a) 不同浓度 KI<sub>3</sub> 水溶液的 UV-Vis 光谱; (b) 287 nm 和 (c) 352 nm 处的标准曲线

Fig. 3 (a) UV-Vis spectra of KI<sub>3</sub> aqueous solutions at different concentrations; Standard curves at (b) 287 nm and (c) 352 nm

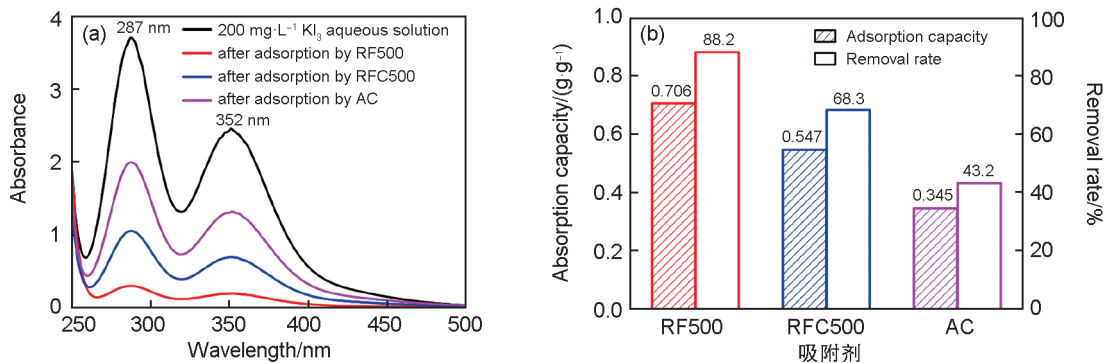


图 4 (a) RF500、RFC500 和 AC 吸附后 KI<sub>3</sub> 水溶液的 UV-Vis 光谱; (b) RF500、RFC500 和 AC 的 I<sub>2</sub> 吸附量和清除率

Fig. 4 (a) UV-Vis spectra of KI<sub>3</sub> aqueous solution after adsorption by RF500, RFC500 and AC; (b) I<sub>2</sub> adsorption capacity and removal rate of RF500, RFC500 and AC

吸附优势,见表2。

### 2.3 I<sub>2</sub>饱和水溶液中的吸附性能评价

由图5(a)可知,I<sub>2</sub>水溶液的3个特征吸收波长分别为290、354和456 nm,与文献报道数值(286<sup>[10-11]</sup>、350<sup>[10-11]</sup>和461 nm<sup>[12]</sup>)基本一致。如图5(b-d)所示,相应标准曲线的线性相关系数大小顺序为 $R^2(456\text{ nm}) > R^2(354\text{ nm}) > R^2(290\text{ nm})$ ,选取相关性最好的456 nm作为吸附实验的测定波长。

如图6所示,两种气凝胶和AC在I<sub>2</sub>饱和水溶液中吸附能力顺序为RFC500 > AC > RF500。此外,RFC500与文献报道有机吸附剂<sup>[9-11]</sup>相比,同样展示出大于90%的I<sub>2</sub>清除率,

见表3。与RF500不同,RFC500虽无富电子的有机骨架,但其较大的比表面积和丰富的孔结构有利于客体粒子的传质与富集,从而在I<sub>2</sub>饱和水溶液中有较好的吸附表现。

对比图4和图6可知,KI<sub>3</sub>水溶液中RF500对I<sub>2</sub>的清除率(88.2%)高于RFC500(68.3%),而I<sub>2</sub>饱和水溶液中RF500对I<sub>2</sub>的清除率(83.2%)却低于RFC500(96.0%),该结果与I<sub>2</sub>存在的环境有关:由图4(a)和6(a)可知,KI<sub>3</sub>水溶液以及I<sub>2</sub>饱和水溶液UV-Vis光谱图中均出现了较强的I<sub>3</sub><sup>-</sup>峰(287和352 nm,290和354 nm)<sup>[18]</sup>,表明I<sub>2</sub>在两种水溶液中的主要存在形式均为I<sub>3</sub><sup>-</sup>。对于I<sub>2</sub>饱和水溶液,I<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O发生

表2 不同吸附剂在KI<sub>3</sub>水溶液中的I<sub>2</sub>清除率总结

Table 2 Summary of I<sub>2</sub> removal rate of various sorbents from KI<sub>3</sub> aqueous solution

吸附剂种类	吸附剂名称	吸附剂质量	KI <sub>3</sub> 水溶液	吸附时间	I <sub>2</sub> 清除率	参考文献
石墨烯气凝胶	GA	10 mg	200 mg/L, 50 mL	72 h	24.0%	[6]
	N-GA	10 mg	200 mg/L, 50 mL	72 h	31.0%	
	SN-GA	10 mg	200 mg/L, 50 mL	72 h	77.0%	
超交联聚合物	PTIBBL	5 mg	200 mg/L, 20 mL (NaI <sub>3</sub> 水溶液)	48 h	67.1%	[7-8]
RF有机气凝胶	RF500	5 mg	200 mg/L, 20 mL	48 h	88.2%	本文工作
RF碳气凝胶	RFC500	5 mg	200 mg/L, 20 mL	48 h	68.3%	本文工作

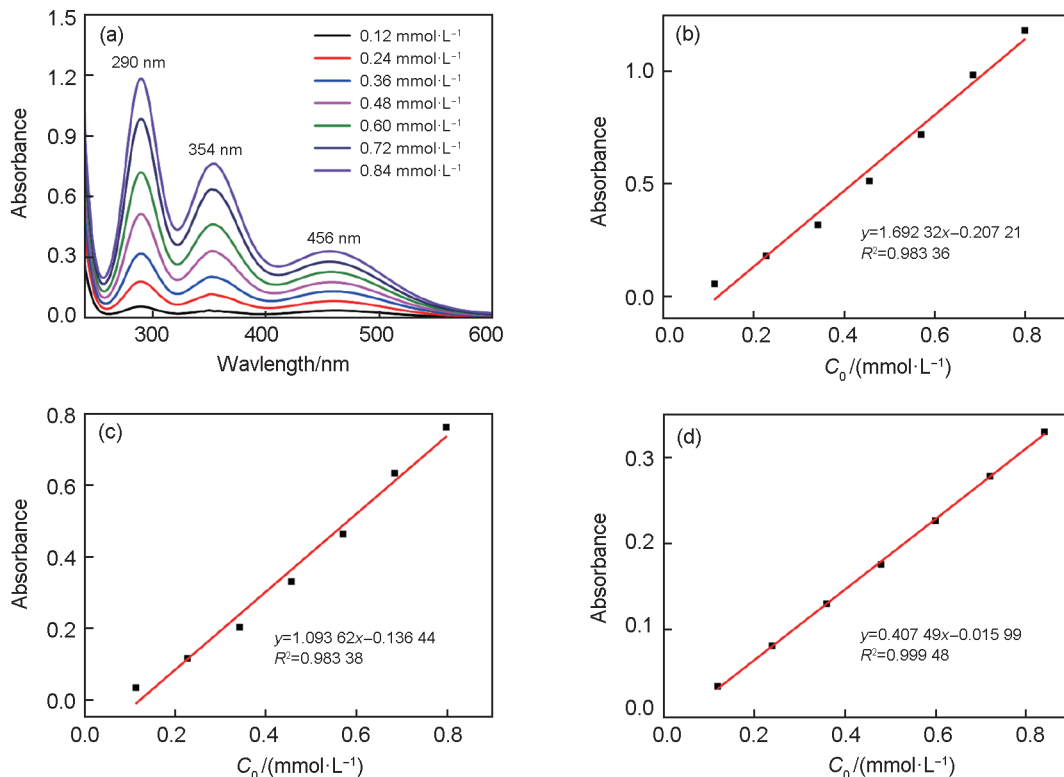


图5 (a) 不同浓度I<sub>2</sub>水溶液的UV-Vis光谱;(b)290、(c)354和(d)456 nm处的标准曲线

Fig. 5 (a) UV-Vis spectra of I<sub>2</sub> aqueous solutions at different concentrations; Standard curves at (b) 290, (c) 354 and (d) 456 nm

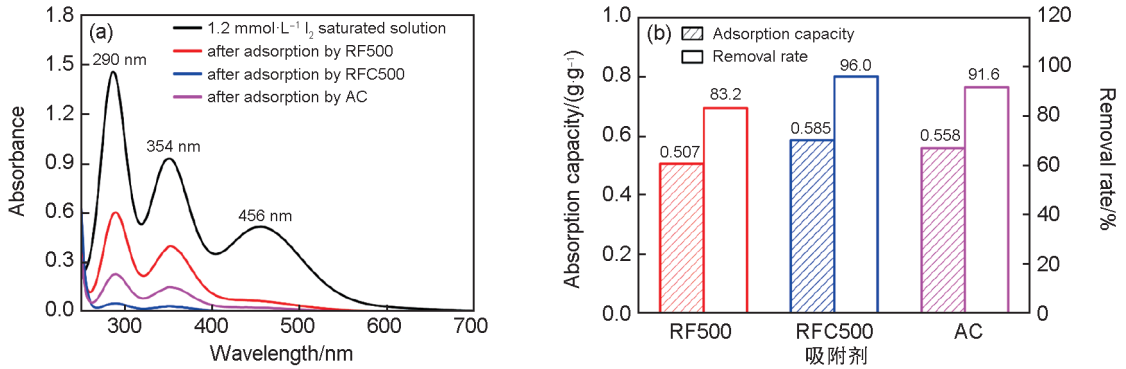


图6 (a) RF500、RFC500和AC吸附后I<sub>2</sub>水溶液的UV-Vis光谱;(b)RF500、RFC500和AC的I<sub>2</sub>吸附量和清除率

Fig. 6 (a) UV-Vis spectra of I<sub>2</sub> aqueous solution after adsorption by RF500, RFC500 and AC; (b) I<sub>2</sub> adsorption capacity and removal rate of RF500, RFC500 and AC

表3 不同吸附剂在I<sub>2</sub>水溶液中的I<sub>2</sub>清除率总结

Table 3 Summary of I<sub>2</sub> removal rate of various sorbents from I<sub>2</sub> aqueous solution

吸附剂种类	吸附剂名称	吸附剂质量	I <sub>2</sub> 水溶液	吸附时间	I <sub>2</sub> 清除率	参考文献
晶态微孔有机骨架	H <sub>c</sub> OF-1	3 mg	1.14 mmol/L, 2 mL	30 min	93.8%	[10]
				4 h	97.2%	
柱芳烃聚合物	DTTP5	3 mg	0.1 mg/mL, 3 mL	30 min	90.9%	[9]
超分子有机干凝胶	G-TP5	3 mg	1.0 mmol/L, 3 mL	60 min	96.1%	[11]
	G-TP6	3 mg	1.0 mmol/L, 3 mL	100 min	94.9%	
	G-QP5	3 mg	1.0 mmol/L, 3 mL	200 min	96.9%	
	G-QP6	3 mg	1.0 mmol/L, 3 mL	190 min	97.6%	
RF有机气凝胶	RF500	5 mg	1.2 mmol/L, 10 mL	30 min	83.2%	本文工作
RF碳气凝胶	RFC500	5 mg	1.2 mmol/L, 10 mL	30 min	96.0%	本文工作

表4 不同吸附剂在I<sub>2</sub>饱和水溶液中的I<sub>2</sub>清除率总结(流动吸附)

Table 4 Summary of I<sub>2</sub> removal rate of various sorbents from I<sub>2</sub> saturated aqueous solution (flow-through adsorption)

吸附剂种类	吸附剂名称	吸附剂质量	I <sub>2</sub> 饱和水溶液	液体流量	I <sub>2</sub> 清除率	参考文献
杯芳烃聚合物	C[4]P-BTP	10 mg	1.2 mmol/L, 10 mL	1 mL/min	93.2%	[12]
RF有机气凝胶	RF500	10 mg	1.2 mmol/L, 10 mL	1 mL/min	64.8%	本文工作
RF碳气凝胶	RFC500	10 mg	1.2 mmol/L, 10 mL	1 mL/min	94.4%	本文工作

微弱的反应生成HI ( $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$ ), HI 离解出的  $I^-$  ( $HI = H^+ + I^-$ ) 再与溶液中  $I_2$  反应生成  $I_3^-$  ( $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ ); 对于  $KI_3$  水溶液, 由于  $KI$  的引入,  $I_3^-$  直接由  $I_2$  与  $I^-$  反应而得。两种溶液的共同之处在于体系中都存在阳离子 ( $H^+$  或  $K^+$ ), RF500 的芳香体系易与  $H^+$  [19] 或  $K^+$  [20-22] 形成阳离子- $\pi$  复合物, 进而通过静电作用对  $I_3^-$  进行吸附; 然而, 两种溶液的显著区别在于  $KI_3$  水溶液中存在大量  $K^+$ , 这种富  $K^+$  环境有利于发挥 RF500 富电子芳香骨架的优势, 能有效促进阳离子- $\pi$  与静电吸引的协同作用。综上, 相比于  $I_2$  饱和水溶液, 有机气凝胶 RF500 在  $KI_3$  水溶液中对  $I_2$  的清除率更显著。

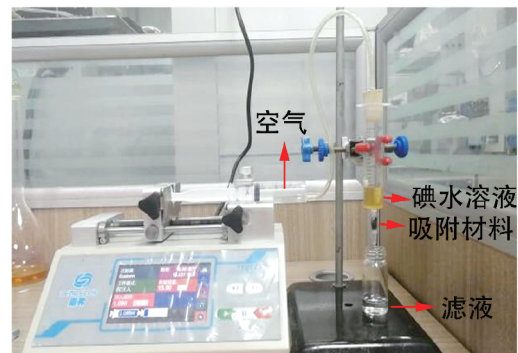


图7 流动吸附装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the flow-through adsorption setup

#### 2.4 RF 气凝胶对 $KI_3$ 水溶液/ $I_2$ 饱和水溶液的流动吸附性能评价

图7为自制流动吸附装置示意图(注:盛装

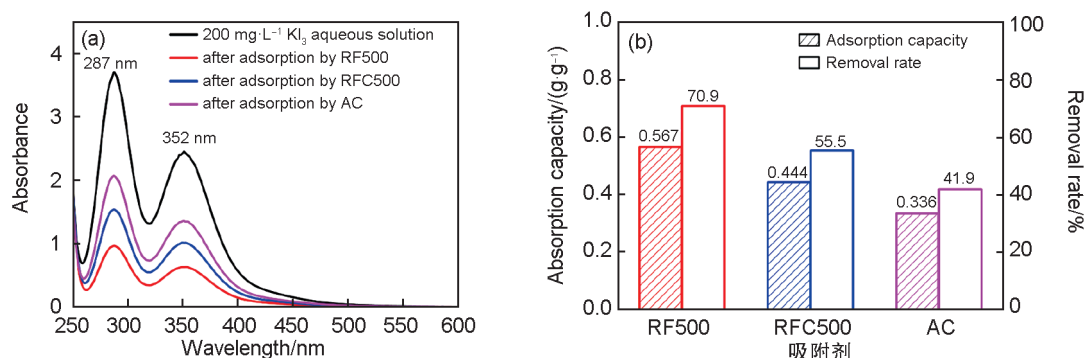


图8 (a) RF500、RFC500和AC吸附后 $KI_3$ 水溶液的UV-Vis光谱;(b)RF500、RFC500和AC的 $I_2$ 吸附量和清除率(流动吸附)

Fig. 8 (a) UV-Vis spectra of  $KI_3$  aqueous solution after adsorption by RF500, RFC500 and AC; (b)  $I_2$  adsorption capacity and removal rate of RF500, RFC500 and AC (flow-through adsorption)

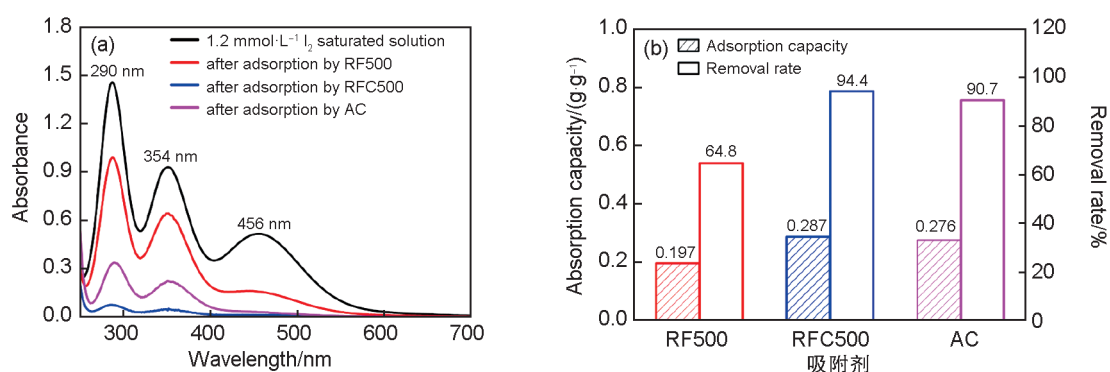


图9 (a) RF500、RFC500和AC吸附后 $I_2$ 水溶液的UV-Vis光谱;(b)RF500、RFC500和AC的 $I_2$ 吸附量和清除率(流动吸附)

Fig. 9 (a) UV-Vis spectra of  $I_2$  aqueous solution after adsorption by RF500, RFC500 and AC; (b)  $I_2$  adsorption capacity and removal rate of RF500, RFC500 and AC (flow-through adsorption)

吸附材料的容器由筒直径为0.6 cm的1 mL一次性注射器改造而成)。通过图4与图8、图6与图9两组对比可知,在流动吸附工艺下,两种气凝胶和AC对两种水环境中 $I_2$ 的清除能力大小与搅拌吸附实验结果一致,但在该工艺条件下吸附质与吸附剂接触时间较短,导致材料的整体吸附性能低于搅拌吸附。此外,由表4可知,在吸附条件(吸附剂质量、 $I_2$ 饱和水溶液体积和液体流量)相同的条件下,RFC500的 $I_2$ 清除率高于文献报道数值<sup>[12]</sup>,仍显示出较强的吸附能力。

### 3 结论

选用间苯二酚和甲醛为原料,在碳酸钠的催化作用下,经溶胶-凝胶、冷冻干燥和高温碳化过程,制备了有机气凝胶(RF500)和碳气凝胶(RFC500)。利用AC作对照,考察了RF500和RFC500在两种水环境下的 $I_2$ 吸附行为,得到如下结论:1)有机气凝胶经碳化后,骨架发生收缩,大孔含量减少,微孔和介孔含量增加,比

表面积也随之增大。2)有机气凝胶RF500依靠自身富电子芳香骨架,通过阳离子- $\pi$ 与静电吸引的协同作用,在 $KI_3$ 水溶液中展示出一定的吸附优势。3)不同于有机气凝胶RF500,碳气凝胶RFC500依靠其丰富的介孔结构和较高的比表面积,在 $I_2$ 饱和水溶液中有较好的吸附表现。4)特别指出,RF500和RFC500在流动吸附实验中仍可保持良好的吸附能力。本工作为放射性碘的水相吸附提供参考,同时也扩展了RF气凝胶的应用范围。

### 参考文献:

- [1] YU Y N, YIN Z, CAO L H, *et al.* Organic Porous Solid as Promising Iodine Capture Materials[J]. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2022, **102**(5): 395-427. DOI: 10.1007/s10847-022-01128-3.
- [2] SUN Q, AGUILA B, MA S Q. Opportunities of Porous Organic Polymers for Radionuclide Sequestration[J]. *Trends Chem*, 2019, **1**(3): 292-303. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.010.

- [3] TESHAY R A, PAN M, ZHANG D X, *et al.* Bismuth-based Materials for Iodine Capture and Storage: A Review[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, **9**(4): 105279. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105279.
- [4] XIE W, CUI D, ZHANG S R, *et al.* Iodine Capture in Porous Organic Polymers and Metal-organic Frameworks Materials[J]. *Mater Horiz*, 2019, **6**(8): 1571–1595. DOI: 10.1039/c8mh01656a.
- [5] 张晓媛. 处理含碘放射性废水新型吸附剂的制备及组合工艺开发[D]. 天津: 天津大学, 2019.  
ZHANG X Y. Synthesis of the Novel Adsorbent and Development of an Integrated Process for Treating Iodine-containing Radioactive Wastewater[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [6] LIU B B, REN X H, CHEN L, *et al.* High Efficient Adsorption and Storage of Iodine on S, N Co-doped Graphene Aerogel[J]. *J Hazard Mater*, 2019, **373**: 705–715. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.005.
- [7] HUANG M, YANG L, LI X Y, *et al.* An Indole-derived Porous Organic Polymer for the Efficient Visual Colorimetric Capture of Iodine in Aqueous Media via the Synergistic Effects of Cation- $\pi$  and Electrostatic Forces[J]. *Chem Commun*, 2020, **56**(9): 1401–1404. DOI: 10.1039/C9CC08699D.
- [8] 黄敏. 吡啶基超交联微孔聚合物的构筑及其碘吸附性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.  
HUANG M. Study on the Construction of Indole Hypercross-linked Microporous Polymer and Its Iodine Adsorption Performance[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [9] CAO J J, ZHU H T Z, SHANGGUAN L Q, *et al.* A Pillar[5] arene-based 3D Polymer Network for Efficient Iodine Capture in Aqueous Solution[J]. *Polym Chem-UK*, 2021, **12**(24): 3517–3521. DOI: 10.1039/d1py00535a.
- [10] LIN Y X, JIANG X F, KIM S T, *et al.* An Elastic Hydrogen-bonded Cross-linked Organic Framework for Effective Iodine Capture in Water[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(21): 7172–7175. DOI: 10.1021/jacs.7b03204.
- [11] LI B, WANG B, HUANG X Y, *et al.* Terphen[*n*]arenes and Quaterphen[*n*]arenes ( $n=3-6$ ): One-pot Synthesis, Self-assembly into Supramolecular Gels, and Iodine Capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(12): 3885–3889. DOI: 10.1002/anie.201813972.
- [12] XIE L H, ZHENG Z Y, LIN Q Y, *et al.* Calix[4]pyrrole-based Crosslinked Polymer Networks for Highly Effective Iodine Adsorption from Water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(1): e202113724. DOI: 10.1002/anie.202113724.
- [13] ZHU H, YU C H, WANG B, *et al.* Sponge-inspired Reassembly of 3D Hydrolyzed Collagen Aerogel with Polyphenol-functionalization for Ultra-capturing Iodine from Airborne Effluents[J]. *Chem Eng J*, 2022, **428**: 131322. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131322.
- [14] 程家高, 罗小民, 闫秀花, 等. 阳离子- $\pi$ 作用的研究进展[J]. 中国科学化学, 2008, **38**(4):269–277. DOI: 10.1007/s11426-008-0082-8.  
CHENG J G, LUO X M, YAN X H, *et al.* Research Progress in Cation- $\pi$  Interactions[J]. *Sci China Chem*, 2008, **38**(4): 269–277. DOI: 10.1007/s11426-008-0082-8.
- [15] WU J, YANG S Y, LIU Q Z, *et al.* Cu Nanoparticles Inlaid Mesoporous Carbon Aerogels as a High Performance Desulfurizer[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, **50**(10): 5370–5378. DOI: 10.1021/acs.est.5b03740.
- [16] 高靖阳. 淀粉基气凝胶的制备及其性质测定[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.  
GAO J Y. Preparation and Characterization of Starch-based Aerogel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [17] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2006:110.  
CHANG J H, DONG Q G. Principle and Analysis of Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2006:110.
- [18] 魏永巨, 刘翠格, 默丽萍. 碘、碘离子和碘三离子的紫外吸收光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(1): 86–88. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-0593.2005.01.027.  
WEI Y J, LIU C G, MO L P. Ultraviolet Absorption Spectra of Iodine, Iodide Ion and Triiodide Ion[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2005, **25**(1): 86–88. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-0593.2005.01.027.
- [19] 邹俊彦. 基于阳离子- $\pi$ 作用的多孔芳香骨架PAF-1的高密度阳离子吸附及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.  
ZOU J Y. High Density Cation Adsorption of Porous Aromatic Framework (PAF-1) via Cation- $\pi$  Interaction and Their Application[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [20] FERRETTI A, D'ISCHIA M, PRAMPOLINI G. Benchmarking Cation -  $\Pi$  Interactions: Assessment of Density Functional Theory and Möller-Plesset Second-order Perturbation Theory Calculations with Optimized Basis Sets ( $Mp2^{mod}$ ) for Complexes of Benzene, Phenol, and Catechol with  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ , and  $Cs^+$ [J]. *J Phys Chem A*, 2020, **124**(17): 3445–3459. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c02090.
- [21] BARBOUR L J, DE WALL S L, MEADOWS E S, *et al.* Experimental Evidence for Alkali-Metal Ion Cation- $\pi$  Interactions Using Bibracchial Lariat Ether Complexes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, **39**(10): 3436–3441. DOI: 10.1021/ie990780o.
- [22] PRAMPOLINI G, D'ISCHIA M, FERRETTI A. The Phenoxy Group-modulated Interplay of Cation- $\pi$  and  $\sigma$ -type Interactions in the Alkali Metal Series[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, **22**(46): 27105–27120. DOI: 10.1039/d0cp03707a.