

大尺寸 SiO_2 大孔材料的表面改性及其吸附性能

张 群, 梁云霄*, 张育淇

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 以具有三维骨架结构的环氧树脂大孔聚合物为整体型模板, 利用硅酸酯原位溶胶-凝胶过程和高温烧结法制备出大尺寸 SiO_2 大孔材料, 通过水热法用铝酸钠对材料进行表面改性, 得到铝掺杂 SiO_2 大孔材料(Al-SiO_2), 并用 SEM、FTIR 和 XPS 对大孔材料进行了表征. 以 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 为模拟污染物, 研究改性大孔材料的吸附性能. 结果表明: 改性大孔材料对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 均具有良好吸附能力; Al-SiO_2 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 $71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $138 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.100 g Al-SiO_2 对 $100 \text{ mL } 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液中 Pb^{2+} 的去除率达到 95.3%, 重复使用 3 次后的去除率保持在 89.8%.

关键词: 大尺寸 SiO_2 大孔材料; 表面改性; 吸附

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2012) 03-0092-05

吸附法是去除废水中重金属离子的有效方法, 活性炭、多孔材料、天然粘土矿物及生物材料已成为去除废水中重金属离子的常用吸附剂^[1-4]. 硅基介孔材料具有比表面积高、易于引入功能化基团等特点, 作为吸附剂已引起了广泛关注^[5-7]. 大孔材料不仅可以采用后嫁接或共缩聚法在其表面或孔道中引入各类有机官能团, 从而实现在催化、生物分子的固定、化学传感、药物缓释、色谱固定相等领域的应用^[9-10], 还具有良好的化学选择性和优良的通透性, 可以快速完成吸附和解吸过程^[11]. 但目前对大孔材料的研究一般集中在制备方法、制备工艺条件及一些基本性质的测定等方面, 对其应用性能方面的报道则相对较少^[8], 也未见 SiO_2 大孔材料作为吸附剂去除水体中重金属离子的报道.

笔者以具有三维骨架结构的环氧树脂大孔聚合物为整体型模板, 制备了大尺寸 SiO_2 大孔材料. 为改善该 SiO_2 大孔材料对重金属离子的吸附性能, 通过水热法用铝酸钠对其进行了表面改性, 同时采用各种表征手段对改性前后材料的表面结构和性质进行了研究, 并以 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 为模拟污染物, 初步探讨了改性大孔材料的吸附性能.

1 实验部分

1.1 大尺寸 SiO_2 大孔材料的制备^[12-13]

取 18.0 g 聚乙二醇 1000、14.0 g 聚乙二醇 2000 和 16.0 g 环氧树脂混合加热熔化, 在强烈搅拌下迅速加入 4.0 g 二乙烯三胺, 将反应液体倒入聚四氟乙烯模具中, 在 70°C 固化反应 3 h, 澄清溶液经相分离过程变成乳白色固体, 取出后用水浸泡、反复洗涤以除去聚乙二醇, 并于常温下干燥, 所得到的白色固体即为具有三维骨架结构的多孔聚合物.

将上述的聚合物模板于 60°C 下干燥 2 h, 置于正硅酸四乙酯溶液中浸泡 3 h, 然后, 于 50°C 下在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 气氛中放置 12 h, 使正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO_2 , 将得到的复合物先在 60°C 下干燥 2 h, 去除反应生成的乙醇及吸附的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后置于马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度煅烧至 820°C , 并维持 30 min, 去除聚合物模板后, 即可得到与聚合物模板外形、尺寸一样的整体型的 SiO_2 大孔材料.

1.2 SiO_2 大孔材料的表面改性

将制备好的 SiO_2 大孔材料(长 10 cm、宽 3 cm、

收稿日期: 2012-04-12.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 前期专项 (2010CB635116); 宁波市社会发展项目 (2011C50052); 宁波大学王宽诚基金.

第一作者: 张 群 (1987-), 女, 山东滨州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 无机功能材料. E-mail: qunzhang2010@126.com

*通讯作者: 梁云霄 (1965-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要研究方向: 无机功能材料. E-mail: liangyunxiao@nbu.edu.cn

厚0.3 cm)切割成长和宽为0.3~0.4 cm的块状。取1 g于80℃下干燥2 h,置于含50 mL、0.3 mol·L⁻¹铝酸钠溶液水热反应釜的聚四氟乙烯内衬中,在120℃下反应12 h,自然冷却后,取出SiO₂大孔材料,用去离子水反复冲洗,干燥后得到铝掺杂的SiO₂大孔材料(Al-SiO₂)。

1.3 样品表征

扫描电镜采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)进行测定;采用岛津/Kratos AXIS-ULTRA DLD型多功能X射线光电子能谱(XPS)对铝酸钠表面改性大孔材料的成分进行分析;FTIR光谱在PROTEGE460 E.S.P Nicolet型红外光谱仪上进行,采用KBr压片法测定。

1.4 Cu²⁺和Pb²⁺的吸附

Cu²⁺和Pb²⁺吸附过程是在室温下、间歇操作完成的。将表面改性后的SiO₂大孔材料与一定浓度的Cu²⁺和Pb²⁺溶液混合后置于振荡器上,在转速为50 r·min⁻¹下振荡一定时间后,用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析吸附前后溶液中Cu²⁺和Pb²⁺的浓度,用(1)式计算Cu²⁺和Pb²⁺的吸附量,用(2)式计算大孔材料对Cu²⁺和Pb²⁺的去除率:

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m, \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中, Q 为吸附量, mg·g⁻¹; R 为去除率, %; C_0 为溶液初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_t 和 C_e 分别为吸附时间为 t 和吸附平衡时溶液的质量浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂投加量, g。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂大孔材料的表征

2.1.1 扫描电镜

图1(a)和(b)分别为铝掺杂前后SiO₂大孔材料

的SEM图。从图1中可以看出,大孔材料的孔道相互贯通,其孔径约为1 μm, SiO₂大孔材料在铝掺杂后仍保持了原有的骨架结构,孔道未被破坏。实验结果表明:随着反应温度升高、反应时间延长和铝酸钠浓度增大,铝的掺杂量随之增多,但当温度达到150℃、时间超过6 h、铝酸钠浓度大于0.4 mol·L⁻¹时,可造成部分骨架结构的破坏。

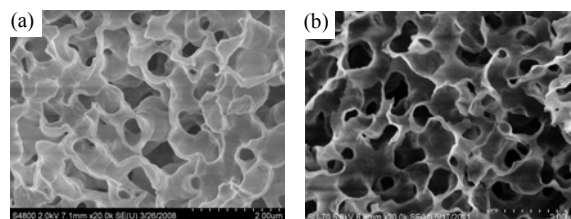


图1 铝掺杂前后SiO₂大孔材料的SEM图

2.1.2 X射线光电子能谱分析

图2为铝掺杂后SiO₂大孔材料的XPS测定结果, O1s的结合能为532.7 eV, Si2p的结合能为103.4 eV, 分别与纯SiO₂凝胶中O1s的结合能(532.8 eV)和Si2p的结合能(103.2~103.7 eV)相符合。Al2p的结合能为74.1 eV, 低于Al₂O₃和Al(OH)₃中Al2p的结合能(分别为74.3 eV和74.4 eV)。表1为铝掺杂后SiO₂大孔材料的表面物质构成情况, Al的原子百分数占7.38%, 质量分数占10.11%。

表1 Al-SiO₂的物质构成

元素	原子百分数/%	质量分数/%
O	66.79	54.24
Si	19.11	27.24
Al	7.38	10.11
Na	6.72	8.41

2.1.3 傅里叶红外光谱(FTIR)

从图3可知, 3 438 cm⁻¹为Si-O-H中O-H的伸缩振动峰, 说明SiO₂大孔材料表面存在大量羟基,

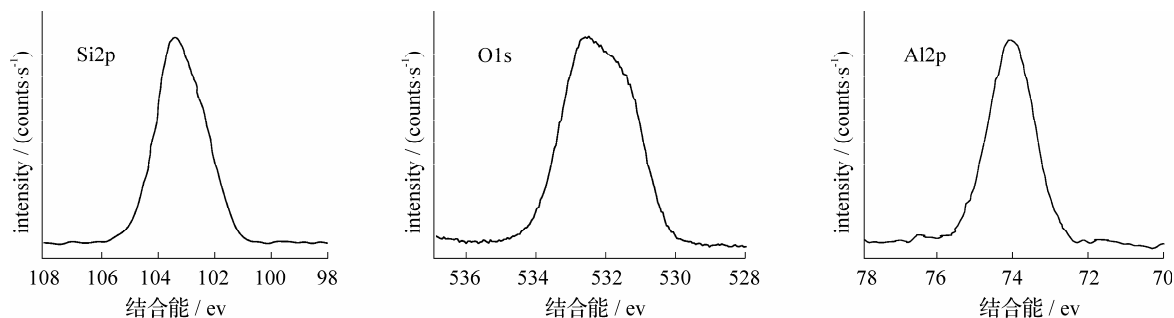


图2 Al-SiO₂的XPS谱图

$1\,099\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动, 805 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 为 Si-O 的对称伸缩振动. $3\,000\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为 SiO_2 表面羟基的伸缩振动吸收峰^[14].

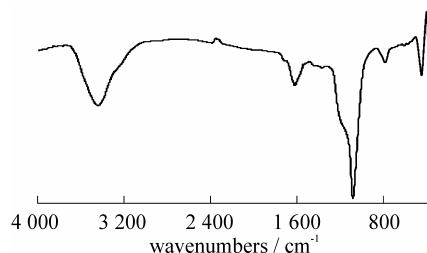


图3 SiO_2 大孔材料的红外光谱图

2.2 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的平衡吸附

溶液的 pH 值对重金属离子的吸附效率可产生重要影响, 相关研究已有许多文献报道. 由于溶液中 H^+ 的竞争, 通常情况下, 吸附剂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 值的升高而增大, 但当 pH 值接近 7 时会产生氢氧化物沉淀. 因此, 本实验直接选定 pH 值为 6.3(对于 Cu^{2+}) 和 6.4(对于 Pb^{2+}).

从图 4 可知, 随吸附时间增加, 吸附剂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量增加, 初始吸附速度很快, 随着时间推移, 吸附逐渐趋于稳定, 吸附平衡时间为 3.5 h.

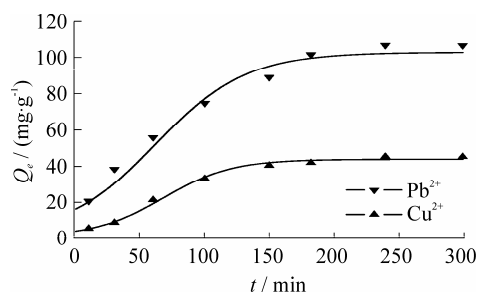


图4 吸附时间对吸附作用的影响

2.3 初始浓度对吸附效率的影响

初始浓度对吸附效率的影响如图 5 所示. 吸附效率随着初始浓度的增加而降低. 对于 100 mL 初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液时, 0.100 g Al-SiO₂ 对

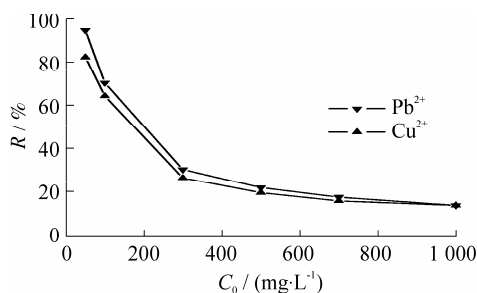


图5 初始浓度对吸附效率的影响

Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别达到 82.7% 和 95.3%; 当初始浓度大于 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率均降为 40% 以下. 主要原因是因为在重金属离子初始质量浓度较低时, 吸附量没有达到吸附剂自身的饱和吸附值, 随着重金属离子初始浓度的增大, 离子吸附量逐渐趋于饱和, 吸附效率逐渐降低.

2.4 吸附等温线

吸附剂表面的吸附行为通常可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线来进行描述. 多孔材料对重金属离子的吸附量随着重金属离子的平衡质量浓度的增加而递增, 这具有一定的普遍性^[15-18]. 图 6 为 Al-SiO₂ 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线, 拟合所得各参数列于表 2. 由表 2 可以看出, 用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟和得到的相关系数都在 0.93 以上. Freundlich 方程可以更好地描述 Pb^{2+} 在大孔材料上的吸附行为, $n > 1$, 说明吸附容易进行, $n(\text{Pb}^{2+}) > n(\text{Cu}^{2+})$, 说明 Al-SiO₂ 对 Pb^{2+} 的吸附能力比 Cu^{2+} 强. 根据 Langmuir 模型计算得到 Al-SiO₂ 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的理论最大吸附量分别为 $71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $138\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

介孔材料作为吸附剂去除溶液中的金属离子

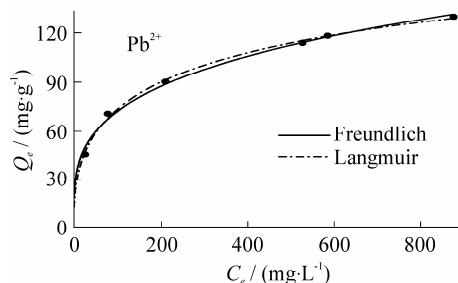
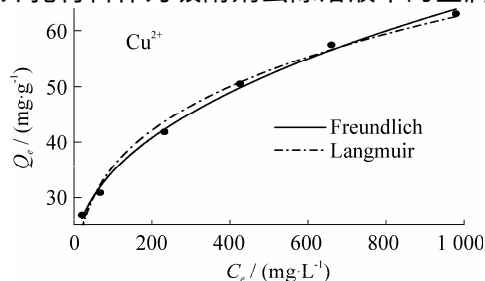


图6 Al-SiO₂ 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线

表2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线常数

	Langmuir			Freundlich	
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	R^2
Pb^{2+}	138	0.0122	0.938	5.09	0.973
Cu^{2+}	71	0.0072	0.937	3.93	0.992

已经多见报道. MCM-41 的比表面积在 $1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右^[19], 功能化修饰后对 Cu^{2+} 最大吸附量为 $38.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20]; SBA-15 比表面积在 $700\sim 1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[21], 功能化修饰后对 Pb^{2+} 最大吸附量为 $193\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[22], 而本实验所用 SiO₂ 大孔材料的比表面积为 $130\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Al-SiO₂ 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 $71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $138\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其单位表面的吸附量约是上述 2 种介孔材料的 5~14 倍. 这说明与介孔材料相比, 大孔材料更易于功能化修饰, 孔道表面功能化基团覆盖率更大. 与三维有序大孔材料相比^[8-9], 本研究所用的 SiO₂ 大孔材料制备成本低、机械强度高、水热稳定性好, 并可根据需要制备成各种不同形状.

3 结论

(1) 以具有三维骨架结构的环氧树脂大孔聚合物为整体型模板制备出大尺寸 SiO₂ 大孔材料. 采用无机改性方法得到改性大孔材料 Al-SiO₂, 利用 SEM、XPS 和 FTIR 对改性大孔材料进行了表征.

(2) 以 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 为模拟污染物, 探讨了 Al-SiO₂ 的吸附性能. Al-SiO₂ 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 均有良好的吸附能力, 吸附作用符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 对 Pb^{2+} 最大吸附量为 $138\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(3) 大尺寸 SiO₂ 大孔材料比介孔材料易于表面改性, 易于从溶液中分离出来. 由于它还具有制备成本低、机械强度高、水热稳定性好、可制备成整体型不同形状的优点, 对其孔道表面进行合理修饰或改性, 该材料将有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 佟雪娇, 李九玉, 袁金华, 等. 稻草炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附作用[J]. 环境化学, 2012, 31(1):64-68.
- [2] 李芙蓉, 何玉凤, 王荣民, 等. 黄原酸化膨润土对的吸附性能[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 746-750.
- [3] Hao Y M, Chen M, Hu Z B. Effective removal of Cu(II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles[J]. J Hazard Mater, 2010, 184 (1/3):392-399.
- [4] 陈德翼, 郑刘春, 党志, 等. Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 存在下改性玉米秸秆对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 环境化学, 2008, 28(3):379-382.
- [5] 武贺娟, 翟尚儒, 李明慧, 等. 非传统表面活性剂制备硅基介孔材料新进展[J]. 化工进展, 2010, 29(5):890-895.
- [6] 文建湘, 倪忠斌, 孙竹青, 等. 硅基介孔材料的制备与应用研究进展[J]. 化学世界, 2006, 9:568-572.
- [7] 郭风, 朱桂茹, 高从堦. 氨基功能化介孔二氧化硅的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2012, 27(2):134-138.
- [8] 李艳华, 曾冬铭, 黄可龙. 有序大孔材料的制备及其应用[J]. 化学进展, 2008, 20(3):245-252.
- [9] Zhu G, Yang Q, Jiang D, et al. Synthesis of bifunctionalized mesoporous organosilica spheres for high-performance liquid chromatography[J]. Chromatogr. A, 2006, 1103(2):257-264.
- [10] Zhu G, Jiang D, Yang Q, et al. Trans-(1R,2R)-Diamino-cyclohexane functionalized mesoporous organosilica sphere as chiral stationary phase[J]. Chromatogr. A, 2007, 1149 (2):219-227.
- [11] 王浩, 赵大方, 李效东, 等. 有序大孔材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(1):107-108.
- [12] Zhang Ruifeng, Long Nengbing, Zhang Lele. Preparation of 3-dimensional SiO₂ structures via a templating method[J]. Thin Solid Films, 2009, 517:6677-6680.
- [13] 龙能兵, 张瑞丰. 大尺寸 TiO₂/SiO₂ 大孔材料的制备及光降解性能[J]. 无机化学学报, 2009, 25(7):1153-1158.
- [14] 袁金芳, 李健生, 顾娟, 等. 氨基功能化短孔道有序介孔材料 H₂N-Zr-Ce-SBA-15 的合成及吸附性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(6):1711-1716.
- [15] Eveliina R, Tonni A K, Jolanta K W, et al. Removal of Co (II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1/3):1071-1080.
- [16] Benhamou A, Baudu M, Derriche Z, et al. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1/3):1001-1008.
- [17] Mihaela M, Aurora R, Ioan S, et al. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation[J]. Chemosphere, 2008, 73(9):1499-1504.
- [18] Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica[J]. Chem Eng J, 2009, 153(1/3):70-79.
- [19] 郭卓. 介孔功能材料合成和性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2005.
- [20] 柏珊珊, 岳秀丽, 马放, 等. MCM-41 的化学修饰及其对 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42 (6):954-957.
- [21] 罗劭娟. 有序介孔材料的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [22] 肖文香. 基于氨基功能化介孔硅的 Pb^{2+} 选择性吸附[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(8): 2-3.

Surface Modified Large-sized SiO₂ Macroporous Materials and their Adsorption Properties

ZHANG Qun, LIANG Yun-xiao*, ZHANG Yu-qi

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract: Large-sized SiO₂ macroporous materials are prepared using a three-dimensional (3D) skeletal epoxy resin macroporous polymer as template through an in situ sol-gel process of ethyl silicate and a subsequent calcination at high temperature. The SiO₂ macroporous materials are modified with sodium aluminate through hydrothermal method. The Al-doped SiO₂ macroporous materials (Al-SiO₂) are obtained and characterized by SEM, FTIR and XPS. Cu²⁺ and Pb²⁺ are selected as simulative pollutants, the adsorption properties of the modified SiO₂ macroporous materials are investigated. The results show that the modified macroporous materials have satisfactory adsorption capacity for Cu²⁺ and Pb²⁺. Using Al-SiO₂ as adsorbents, the maximum adsorption capacities of Cu²⁺ and Pb²⁺ are 71 mg·g⁻¹ and 138 mg·g⁻¹, respectively. The removal efficiency of Pb²⁺ is found to be 95.3% at an initial concentration of 50 mg·L⁻¹, 100 mL aqueous solution and 0.100 g Al-SiO₂. After 3 cycles of adsorption, 89.8% removal efficiency of Pb²⁺ is maintained.

Key words: Large-sized SiO₂ macroporous materials; surface modification; adsorption

(责任编辑 章践立)



(上接第 37 页)

Reference:

- [1] Shen Guang-xing. On radication of r -circulant matrix[J]. Numerical Calculation and Computer Applications, 2004(2):122-127.
- [2] Lu Chen-bo, Gu Chuan-qin. The computation of the square roots of circulant matrices[J]. Applied Mathematics and Computation, 2011, 1(18):6819-6829.
- [3] Ding Fei, Zhang Yan-hui. Some characteristics of r -circular matrix[J]. Journal of Taizhou Polytechnical Institute, 2005, 5(4):44-46.

一种计算 r -循环矩阵平方根的新算法

高 瑜, 祝小雯, 岑建苗*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 研究了 r -循环矩阵的简化形式, 提出了一种计算 r -循环矩阵平方根的新算法, 该方法无需计算 r -循环矩阵的特征值, 计算时只需要矩阵乘法的迭代.

关键词: r -循环矩阵; 主平方根; 简化形式; Schur 分解

(责任编辑 史小丽)