

介孔 C/SiO₂ 粉体的制备及对阳离子型染料的吸附

宋晓翠¹ 谷景华^{*,1} 姚红英² 滕 玮³ 张 跃¹

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

(² 复旦大学物理系, 上海 200433)

(³ 复旦大学化学系, 先进材料实验室, 上海 200433)

摘要: 采用吸附法处理染料废水需要合适的吸附剂。利用溶剂蒸发自组合法, 以甲阶酚醛树脂为碳源、介孔 SiO₂ 粉体为载体制备介孔 C/SiO₂ 粉体, 表征所制 C/SiO₂ 粉体的结构, 研究 C/SiO₂ 粉体对阳离子型染料亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 的吸附性能, 并与相同条件下制备的非负载的多孔 C 粉体以及介孔 SiO₂ 载体进行比较。结果表明, 介孔 C/SiO₂ 粉体的孔窗口为 11~18 nm, 比表面积为 303 m²·g⁻¹, 比孔容为 1.11 cm³·g⁻¹; C/SiO₂ 粉体对这两种染料吸附量均高于 C 粉体和 SiO₂ 载体; 在 pH ≤ 10 的范围内, 吸附量随 pH 值增大而显著提高。

关键词: 介孔 C/SiO₂; 吸附; 亚甲基蓝; 阳离子红 X-GRL

中图分类号: O613.71; O613.72; O643.3

文献标识码: A

文献标识码: 1001-4861(2012)06-1239-06

Mesoporous C/SiO₂ Powder: Preparation and Adsorption of Cationic Dyes

SONG Xiao-Cui¹ GU Jing-Hua^{*,1} YAO Hong-Ying² TENG Wei³ ZHANG Yue¹

(¹Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(²Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(³Department of Chemistry, Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Mesoporous C/SiO₂ powder was synthesized by solvent evaporation induced self-assembly method using resol as the carbon source and mesoporous SiO₂ powder as the support. The microstructure of the title powder was characterized. The adsorption of methylene blue and cationic red X-GRL on C/SiO₂ powder was investigated. The adsorption capacity on the title material was compared with those on mesoporous SiO₂ support and unsupported C powder synthesized under the same condition. The mesoporous C/SiO₂ powder has a pore window size of 11~18 nm, a specific surface area of 303 m²·g⁻¹, and a specific pore volume of 1.11 cm³·g⁻¹. The adsorption capacity of methylene blue and cationic red X-GRL on C/SiO₂ powder is higher than that on porous C powder or mesoporous SiO₂ support. The adsorption capacity of these two dyes on C/SiO₂ powder increases remarkably with the increase in pH value provided that the pH value of the system is pH ≤ 10.

Key words: mesoporous C/SiO₂; adsorption; methylene blue; cationic red X-GRL

0 引 言

印染废水因其有机物含量高、成分复杂、色度

深、pH 值高、水质变化较大、排放量大而成为一种公认的极难处理的工业废水^[1]。吸附法是废水处理常用的方法之一。活性炭因比表面积大、可吸附水中多

收稿日期: 2011-10-16。收修改稿日期: 2012-02-24。

国家自然科学基金(No.51178017)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gujh@buaa.edu.cn

种离子成为近年来最常用的吸附剂。然而过去常用的活性炭中孔以微孔为主,在吸附小分子有机物和金属离子方面应用较广,但在吸附大分子染料方面的应用受到了限制。

目前,已有许多研究小组制备出具有良好吸附性能的介孔碳^[2-5]。介孔碳易吸附染料分子,主要原因是介孔不仅对吸附有贡献,同时也为吸附质的扩散提供了宽敞的通道^[6]。因此,以介孔为主的碳作为吸附剂在处理染料废水方面有着良好的发展前景。虽然介孔碳对染料废水有显著的去除效果,但由于力学性能差,难以承受水处理过程中受到的剪切作用,其应用受到限制。

本研究以正硅酸乙酯为硅源、表面活性剂 P123 为模板剂、三甲基苯为溶胀剂,通过水热法制备囊泡状介孔 SiO₂ 粉体,再以酚醛树脂为碳源、介孔 SiO₂ 为载体,制备具有介孔结构的 C/SiO₂ 粉体,通过表征介孔 SiO₂、C、C/SiO₂ 粉体对亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 两种阳离子型染料的吸附性能,研究与 C 复合后介孔 SiO₂ 粉体吸附性能的改变以及 C 被负载于介孔 SiO₂ 载体上吸附性能的改变。

1 实验部分

1.1 吸附剂前驱体与载体制备

以苯酚和甲醛溶液(37%)为原料、NaOH 溶液(20%)为催化剂,制备低分子量酚醛树脂^[7]。反应物的物质的量的比为 $n_{\text{苯酚}}:n_{\text{甲醛}}:n_{\text{NaOH}}=1:2:0.1$,在 70 °C 反应 1 h 后,冷却至室温,用盐酸调节溶液至中性,在 50 °C 减压脱水,将得到的酚醛树脂配成浓度为 20% 的乙醇溶液。

以正硅酸乙酯(TEOS, SiO₂ ≥ 28%)为硅源、表面活性剂 P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, $M_w=5800$)为模板剂,三甲基苯(TMB)为溶胀剂,制备微囊泡泡沫结构介孔 SiO₂ 粉体^[8-9]。各反应物配比为 $m_{\text{P123}}:m_{\text{TMB}}:n_{\text{TEOS}}:n_{\text{HCl}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=4\text{ g}:3\text{ g}:0.041\text{ mol}:0.24\text{ mol}:7.81\text{ mol}$ 。将水热反应得到的 SiO₂ 粉体在空气中 550 °C 焙烧 3 h。

1.2 吸附剂的制备

SiO₂ 吸附剂:将 1.1 中制备的介孔 SiO₂ 粉体置于管式炉,在 N₂ 气中 900 °C 焙烧 3 h。升温过程中,室温~600 °C,升温速率为 1 °C·min⁻¹;600~900 °C,升温速率为 5 °C·min⁻¹。

C 吸附剂:将 1.0 g F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, $M_w=12600$)溶于 20.0 g 乙醇,加入 5.0 g 酚醛树脂的乙醇溶液(20%),搅拌 10 min 后,倒入培养皿中室温干

燥。将干燥后的固体置于干燥箱中在 100 °C 预聚合 24 h,置于管式炉在 N₂ 气中 900 °C 焙烧 3 h,升温制度与制备 SiO₂ 吸附剂一致。

C/SiO₂ 吸附剂:将 1.0 g F127 溶于 20.0 g 乙醇中,再加入 5.0 g 酚醛树脂乙醇溶液(20%),搅拌 10 min,得到 F127、酚醛树脂和乙醇的混合溶液。称取 1.1 中制备的介孔 SiO₂ 粉体 0.8 g 放入烧杯中,加入上述混合溶液 3.9 mL,搅拌使粉体均匀润湿,室温干燥 8 h。重复上述操作 2 次,所加溶液的量依次为 3.5 和 3.25 mL。将得到的粉体置于干燥箱中在 100 °C 预聚合 24 h,再置于管式炉,在 N₂ 气中 900 °C 焙烧 3 h,升温制度与制备 SiO₂ 吸附剂一致。

1.3 吸附剂的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2200 PC)进行物相分析,采用 Cu K α 射线 $\lambda=0.154\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 5°~90°,扫描速度 6°·min⁻¹。利用扫描电镜(FESEM, Apollo 300)观察粉体形貌,加速电压 10 kV。利用 N₂ 吸附法(Tristar 3000, Micromeritics)测粉体样品的吸附等温曲线,由吸附等温曲线的脱附支采用 BJH 法计算样品的孔窗口大小的分布。

1.4 吸附实验

称取若干份 30 mg 吸附剂置于锥形瓶中,分别加入 30 mL 不同浓度亚甲基蓝(C₁₆H₁₈C1N₃S·3H₂O, $M_w=373.9$, $\lambda_{\text{max}}=665\text{ nm}$)溶液或阳离子红 X-GRL(C₁₈H₂₃N₆Cl₂Zn, $M_w=459$, $\lambda_{\text{max}}=530\text{ nm}$)溶液,室温条件下(25 °C),以 160 r·min⁻¹ 频率振荡 6 h 后,将溶液与吸附剂离心分离,分离条件为 5 000 r·min⁻¹, 30 min。利用紫外可见分光光度计(U-3900 型)在染料的最大吸收波长处测量吸光度,通过标准曲线法确定染料溶液的浓度。根据公式(1)计算染料吸附量:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中 Q_e 是平衡吸附量(mg·g⁻¹), C_0 和 C_e 分别是染料溶液的初始浓度(mg·L⁻¹)和达到吸附平衡后溶液中染料的剩余浓度(mg·L⁻¹), V 是染料溶液的体积(L), m 是吸附剂的质量(mg)。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的微结构

XRD 表征结果表明,经过 900 °C 焙烧的 C, SiO₂, C/SiO₂ 吸附剂均为无定形物相。C 吸附剂的制

备过程与 FDU-15 相同,FDU-15 的物相为无定形^[10]。以 TEOS 为原料制备的 SiO₂, 如果不掺入其它金属氧化物, 在不超过 1 200 ℃ 的条件下焙烧可以保持无定形结构^[11]。C/SiO₂ 吸附剂为无定形物相表明, 用 C 修饰无定形 SiO₂, 相互之间在物相上没有影响。

图 1 和图 2 分别是 SiO₂ 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂的 SEM 照片, 从图中可以看出, 用 C 修饰 SiO₂ 得到的 C/SiO₂ 吸附剂与未经修饰的 SiO₂ 吸附剂相比, 在形状、粒度、团聚程度上没有可观察到的改变。

C, SiO₂, C/SiO₂ 吸附剂 N₂ 吸附等温线如图 3 所示, 其 BET 比表面积、比孔容、孔的窗口大小分布在表 1 中列出。从图 1 中可以看出, SiO₂, C/SiO₂ 吸附剂均为介孔结构, C 吸附剂中除了介孔还有较多的微孔($P/P_0 < 0.05$ 时已有很高的吸附量)。用 1.1 所列条件合成的介孔 SiO₂ 载体的孔结构具有微囊泡泡沫结构^[9], 孔的窗口尺寸小于其内部孔径。对比表 1 所

列的 C/SiO₂ 吸附剂和 SiO₂ 吸附剂的孔结构数据可知, C 修饰使介孔 SiO₂ 的比表面积、比孔容均下降, 且孔的窗口略有缩小。

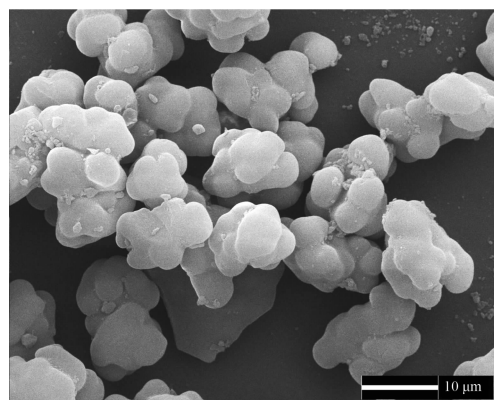


图 2 经 900 ℃ 焙烧的 C/SiO₂ 吸附剂的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of C/SiO₂ adsorbent calcined at 900 ℃

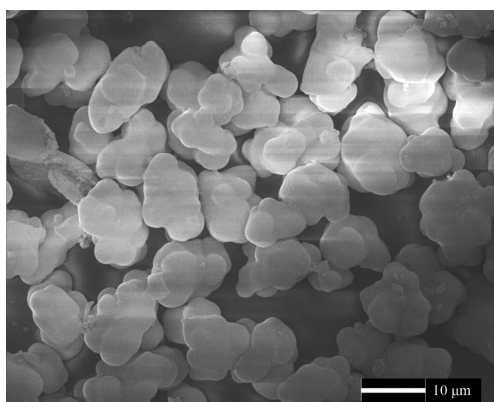


图 1 经 900 ℃ 焙烧的 SiO₂ 吸附剂的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrograph of SiO₂ adsorbent calcined at 900 ℃

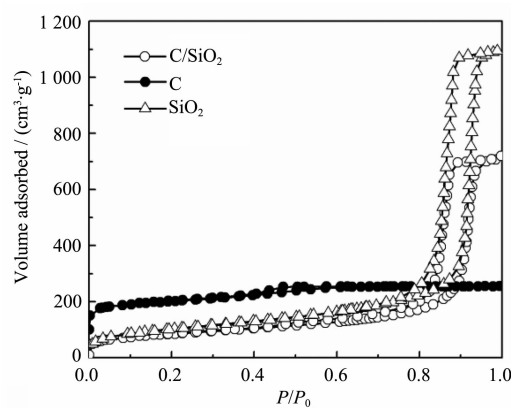


图 3 吸附剂的 N₂ 吸附等温线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of the adsorbents

表 1 吸附剂的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of the adsorbents

Adsorbent	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore window size distribution / nm
C	733	0.39	2~4
SiO ₂	376	1.69	12~19
C/SiO ₂	303	1.11	11~18

2.2 亚甲基蓝的吸附

用中性亚甲基蓝溶液进行吸附实验, 亚甲基蓝分别在 C, SiO₂, C/SiO₂ 吸附剂上的吸附等温线如图 4 所示。从图 4 中可以看到, 平衡浓度相同时, C/SiO₂ 吸附剂的平衡吸附量远高于 C 吸附剂和 SiO₂ 吸附剂的平衡吸附量。这表明, 与 C 吸附剂和 SiO₂ 吸附剂相比, C/SiO₂ 吸附剂(C 修饰的 SiO₂ 吸附剂)对亚甲基蓝有更好的去除效果。

亚甲基蓝溶液的初始浓度为 200 mg·L⁻¹, 并在吸附过程中控制溶液 pH 值为定值, 吸附时间为 6 h (达到吸附平衡), C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上亚甲基蓝的吸附量随 pH 值变化的曲线如图 5 所示。随着 pH 值增大, 亚甲基蓝的吸附量增大。在吸附过程中, 控制溶液 pH=10, 在 C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上亚甲基蓝的吸附等温曲线如图 6 所示。与中性条件下的吸附等温线(图 4)相比, 在溶液 pH=10 的条件下,

C/SiO₂ 吸附剂上亚甲基蓝的吸附量成倍增大, 而 C 吸附剂上亚甲基蓝的吸附量只是略有增加。

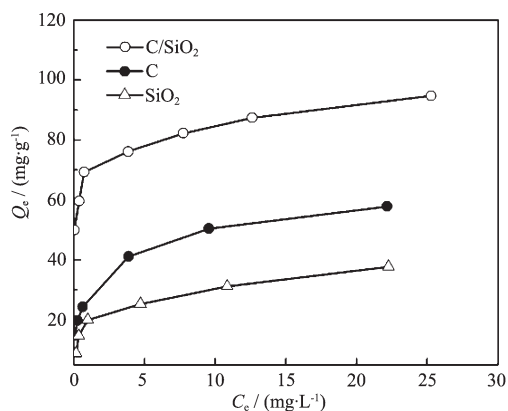


图 4 不同吸附剂上亚甲基蓝的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of methylene blue on different adsorbents

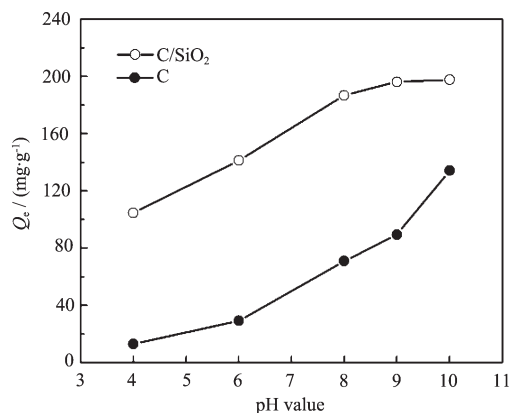


图 5 亚甲基蓝的吸附量随 pH 值的变化

Fig.5 Dependence of methylene blue adsorption on pH value

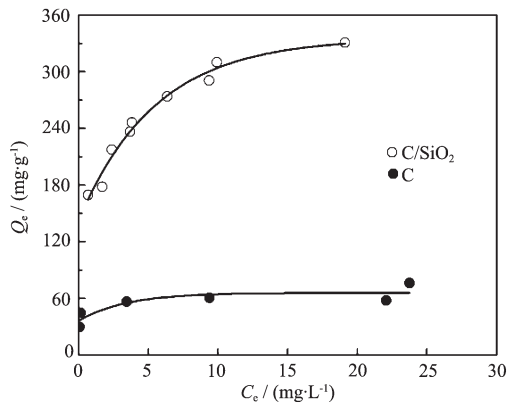


图 6 不同吸附剂上亚甲基蓝的吸附等温线(pH=10)

Fig.6 Adsorption isotherms of methylene blue on different adsorbents(pH=10)

C/SiO₂ 对亚甲基蓝的吸附量随着 pH 值的增大而增大。在 pH 值较低时, 溶液中存在大量的 H⁺, 吸附剂表面带正电荷, 亚甲基蓝为阳离子型染料, 由于静电排斥作用, 使亚甲基蓝的吸附量较低; 在碱性条件下, 溶液中存在大量的 OH⁻ 离子, 吸附剂表面带负电荷, 静电相吸作用使阳离子型的亚甲基蓝染料的吸附量增大。

2.3 阳离子红 X-GRL 的吸附

用中性阳离子红 X-GRL 溶液进行吸附实验, 阳离子红 X-GRL 溶液分别在 C, SiO₂, C/SiO₂ 吸附剂上的吸附等温线如图 7 所示。从图 7 中可以看到, 平衡浓度相同时, C/SiO₂ 吸附剂的平衡吸附量高于 C 吸附剂和 SiO₂ 吸附剂的平衡吸附量。这表明, 与 C 吸附剂和 SiO₂ 吸附剂相比, C/SiO₂ 吸附剂 (C 修饰的 SiO₂ 吸附剂) 对阳离子红 X-GRL 有更好的去除效果。

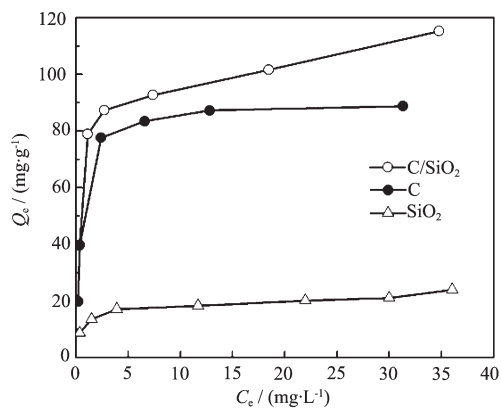


图 7 不同吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of cationic red X-GRL on different adsorbents

阳离子红 X-GRL 的溶液初始浓度为 200 mg·L⁻¹, 并在吸附过程中控制溶液 pH 值为定值, 吸附时间为 6 h (达到吸附平衡), 在 C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附量随 pH 值变化的曲线如图 8 所示。随着 pH 值增大, 阳离子红 X-GRL 的吸附量增大。在吸附过程中, 控制溶液 pH=10, C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附等温曲线如图 9 所示。与中性条件下的吸附等温线 (图 7) 相比, 在溶液 pH=10 的条件下, C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附量均显著增大。

阳离子红 X-GRL 在 C/SiO₂ 上的吸附量随 pH 值的变化趋势与亚甲基蓝在 C/SiO₂ 上吸附量的变化趋势相似, 都是随着 pH 值的增大逐渐增大, 阳离子红 X-GRL 也属于碱性染料, 其吸附量随 pH 值变

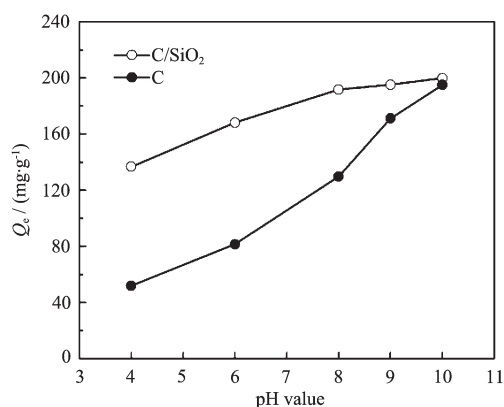


图8 阳离子红 X-GRL 的吸附量随 pH 值的变化

Fig.8 Dependence of cationic red X-GRL adsorption on pH value

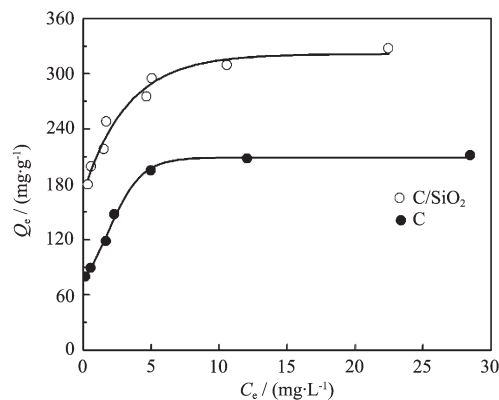


图9 不同吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附等温线 (pH=10)

Fig.9 Adsorption isotherms of cationic red X-GRL on different adsorbents (pH=10)

化的原因与亚甲基蓝相同。

2.4 影响吸附的因素

吸附剂表面性质与孔结构的影响。从图4和图7中可以看到,用C修饰表面得到的C/SiO₂与纯SiO₂的吸附性能有很大差别,表明C修饰后孔表面的性质发生了很大的变化。

图10和图11分别是以单位面积上的平衡吸附量来计算的亚甲基蓝和阳离子红X-GRL在C, SiO₂, C/SiO₂吸附剂上的吸附等温线,图10和图11显示,以微囊泡沫结构的介孔SiO₂负载的C(C/SiO₂吸附剂)与非负载型的介孔C(C吸附剂)的吸附性能也有明显差别,吸附平衡时,两种阳离子型染料在C/SiO₂吸附剂上的表面覆盖率远高于在C吸附剂上的表面覆盖率。C/SiO₂粉体对阳离子型染料亚甲基蓝和阳离子红X-GRL具有较好的吸附性能,其

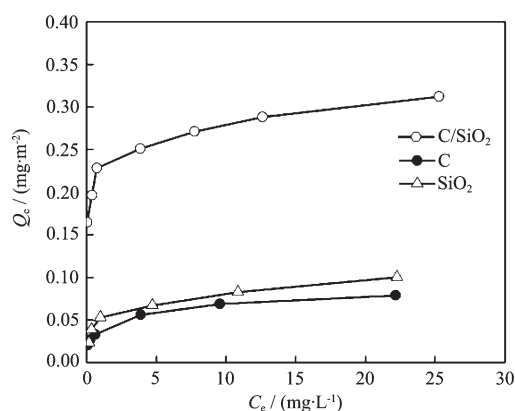


图10 不同吸附剂上亚甲基蓝的吸附等温线 (以表面积计算)

Fig.10 Adsorption isotherms of methylene blue on different adsorbents calculated by surface area

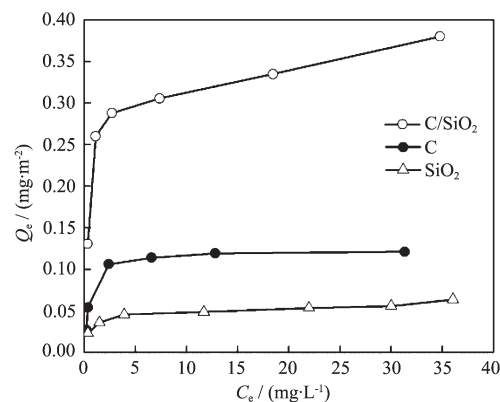


图11 不同吸附剂上阳离子红 X-GRL 的吸附等温线 (以表面积计算)

Fig.11 Adsorption isotherms of cationic red X-GRL on different adsorbents calculated by surface area

原因主要有两个:

(1) 在介孔C/SiO₂粉体中可能存在部分裸露的SiO₂表面, SiO₂表面的亲水性改善了介孔C/SiO₂粉体的亲水性,从而使C/SiO₂粉体对亚甲基蓝和阳离子红X-GRL这两种水溶性染料的吸附性能得以提高;(2) 亚甲基蓝和阳离子红X-GRL分子较大, C吸附剂中存在大量微孔并且介孔的孔径(2~4 nm)也较小,空间位阻影响了染料分子的扩散与吸附,而介孔C/SiO₂粉体的孔径较大(窗口尺寸为11~18 nm),吸附时扩散过程的空间位阻小,提高了介孔C/SiO₂粉体的表面利用率,实验结果表现为表面覆盖率增大。由此可见,对于染料分子的吸附,不仅吸附剂表面的物理化学性质影响吸附性能,吸附剂的孔结构也对吸附性能有很大影响。

染料的影响。对比图 10 和图 11 中相同吸附剂上亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 的吸附等温线,可以看出,尽管亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 均为阳离子型染料,吸附性能还是有一定差别,反映出染料与吸附剂表面的相互作用存在差异。

染料溶液浓度与 pH 值的影响。吸附等温线给出的是平衡浓度对应的吸附量,可见染料溶液的浓度是影响吸附量的,因为不同平衡浓度对应的表面覆盖率不同。随着 pH 值的增大,阳离子型染料亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 在 C 吸附剂和 C/SiO₂ 吸附剂上的吸附量增加(图 5,图 8),在 pH ≤ 10 的范围内,碱性条件下的吸附量显著高于酸性条件下的吸附量,这是因为溶液的酸碱性会改变吸附剂表面的电性质,从而影响了阳离子型染料分子的吸附。

3 结 论

采用溶剂蒸发自组装法,以甲阶酚醛树脂为碳源、微囊泡泡沫结构介孔 SiO₂ 为载体,可制备比表面积达 300 m²·g⁻¹、比孔容为 1.11 cm³·g⁻¹ 的介孔 C/SiO₂ 粉体。C/SiO₂ 粉体对阳离子型染料亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 的平衡吸附量均高于采用相同条件制备的非负载型介孔 C 粉体,并显著高于介孔 SiO₂ 载体。吸附剂的表面性质和孔结构均对染料的吸附性能有显著影响。在 pH ≤ 10 的范围内,随着染料溶液的 pH 值增大,亚甲基蓝和阳离子红 X-GRL 在 C/SiO₂ 粉体上的吸附量迅速增大,碱性条件下比中性、酸性条件下更有利于亚甲基蓝和阳离子红 X-

GRL 在 C/SiO₂ 粉体表面上吸附。

参考文献:

- [1] MA Jiang-Quan (马江权), GUO Nan(郭楠), JIANG Ai-Xia (姜爱霞), et al. *J. Jiangsu Polytechnic University (Jiangsu Gongye Xueyuan Xuebao)*, **2009**,**21**(4):29-32
- [2] Mui E L K, Cheung W H, Valix M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**130**:287-294
- [3] Yan C X, Wang C Q, Yao J F, et al. *Colloids Surf. A*, **2009**, **333**:115-119
- [4] Hao G P, Li W C, Wang S, et al. *Carbon*, **2010**,**48**:3330-3339
- [5] Yuan X, Zhou S P, Xing W, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**310**:83-89
- [6] DING Shao-Lan(丁绍兰), LI Zheng-Kun(李郑坤), WANG Rui(王睿). *Water Resources Protection (Shuiziyuan Baohu)*, **2010**,**26**(3):73-78
- [7] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18** (18):4447-4464
- [8] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. *Science*, **1998**,**279**(23): 548-552
- [9] ZHANG Li-Jie(张丽杰), GU Jing-Hua(谷景华), YAO Hong-Ying(姚红英), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2011**,**26**(9):949-954
- [10] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:7053-7059
- [11] GU Jing-Hua(谷景华), WU Bo-Ling(吴波玲), ZHANG Yue (张跃). *Rare Metal Mat. Eng. (Xiyao Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**,**36**:545-548