

## $\gamma$ -AlOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 修饰硅藻土的制备与 Cs<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 吸附性能

郑广伟<sup>1</sup> 杜玉成<sup>\*1</sup> 侯瑞琴<sup>2</sup> 孙广兵<sup>1</sup> 王金淑<sup>1</sup> 吴俊书<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(<sup>2</sup> 中国人民解放军总装备部工程设计研究总院, 北京 100028)

**摘要:** 以结晶氯化铝(AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)作为铝源, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为模板剂, 采用水热法在硅藻土盘上制备了束状纳米结构  $\gamma$ -AlOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合吸附剂。采用 XRD、SEM、TEM、TG/DSC、N<sub>2</sub> 吸脱附等对样品进行了表征。研究了样品对 <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> 及 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力。研究表明, 样品  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/硅藻土对 Cs<sup>+</sup> 及 Pb<sup>2+</sup> 均具有良好的吸附性能, 两者对 Cs<sup>+</sup> 的去除率分别为 98.9% 和 99.6%; 对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量分别为 357.1、416.7 mg·g<sup>-1</sup>。两种样品对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附均符合 Langmuir 吸附模型。

**关键词:** 束状纳米结构; 复合吸附剂; 硅藻土; 吸附; 吸附模型

中图分类号: O614.115; O614.43\*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0930-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.149

## Fabrication and Highly Efficient Adsorption for Cs<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> of $\gamma$ -AlOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified Diatomite

ZHENG Guang-Wei<sup>1</sup> DU Yu-Cheng<sup>\*1</sup> HOU Rui-Qin<sup>2</sup> SUN Guang-Bing<sup>1</sup> WANG Jin-Shu<sup>1</sup> WU Jun-Shu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(<sup>2</sup>Chinese People's Liberation Army General Armament Department, Engineering Research Institute, Beijing 100028, China)

**Abstract:** The composite adsorption materials modified by wispy nanostructure  $\gamma$ -AlOOH or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared via one-step hydrothermal method by using crystalline aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) as the resource of aluminum, sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) as template and diatomite as the substrate. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TG/DSC), and N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement. The adsorption capacity for Cs<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> of the samples were investigated. It was found that the samples showed superb adsorption properties for Cs<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. The maximal removal efficiency of the  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/diatomite for Cs<sup>+</sup> were 98.9 and 99.6%, respectively, and the maximum adsorption capacities for Pb<sup>2+</sup> were 357.1 and 416.7 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. Both of the adsorption models for Pb<sup>2+</sup> were consistent with the Langmuir adsorption model.

**Key words:** wispy nanostructure; composite adsorption materials; diatomite; adsorption; adsorption model

随着核电及其他核技术的发展, 产生了大量的放射性废水, 这将对水体环境带来巨大的潜在灾难。其中, <sup>137</sup>Cs 是一种极易溶于水的放射性污染物,

其半衰期为 30.4 年<sup>[1]</sup>, 由于具有与钾离子相似的化学性质, 使其更容易进入各个生物体内, 对人类及环境造成巨大危害<sup>[2]</sup>。Pb<sup>2+</sup> 是一种广泛存在的重金属

收稿日期: 2014-12-02。收修改稿日期: 2015-02-05。

北京市自然科学基金(面上项目)(No.2142008)、国家自然科学基金(No.51225402)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: ychengdu@bjut.edu.cn, Tel: 010-67396129, 13552567929

离子,可通过生物链进入人体,影响人体内血红蛋白的形成、降低人体酶的生物活性、影响大脑和神经系统的发育<sup>[3]</sup>,是所有已知毒性物质中,文字记载最多的物质。由于其不易降解,铅离子污染会对人类造成极大的危害。因此,对污水中放射性离子及重金属离子的去除备受国内外关注<sup>[4]</sup>。目前,对水体中放射性离子及重金属离子去除的方法主要有离子交换法、化学沉降法、膜分离法、吸附法<sup>[2,5]</sup>等。由于吸附法操作简便、高效、可实现低浓度重金属的深度净化,使其成为放射性及重金属离子污染废水治理的主要方法<sup>[2,6-7]</sup>。传统的吸附剂由于各自存在难以克服的困难,在实际工业应用中受到限制。如活性炭、木质素等成本过高,高岭土、蒙脱石等吸附容量有限且不易与水体分离。因此,寻找具有高吸附容量且具有合理性价比的吸附剂成为研究的关键。

硅藻土因其具有天然的微孔结构及表面活性官能团,对重金属离子的吸附具有天然的结构优势及性价比,但天然硅藻土吸附容量较低。因此,对硅藻土进行表面修饰以提高其吸附活性及吸附容量将非常关键<sup>[8]</sup>。研究表明,有序纳米结构金属氧化物具有丰富的表面活性官能团和较大的比表面积,可高效吸附重金属离子<sup>[9-11]</sup>,但其易于团聚并难以与水体分离。因此,采用纳米结构金属氧化物修饰改性硅藻土,制备易于与水体分离的高性价比复合吸附剂,对含放射性离子或重金属离子废水的实际处理非常有意义。目前为止,以束状纳米结构氧化铝改性硅藻土所制备吸附剂,用于处理重金属离子及放射性污染物的研究,尚未见报导。

本文采用水热法在硅藻土藻盘上沉积束状有序纳米结构 $\gamma$ -AlOOH及 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在大幅度提高样品比表面积、改善吸附活性的同时,增加了对重金属离子的吸附容量。本文以 $^{133}\text{Cs}^+$ 替代 $^{137}\text{Cs}^+$ 作为污染源,实验结果表明: $\gamma$ -AlOOH/硅藻土和 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土比表面积分别为 $125\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $147\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (硅藻原土比表面积为 $31\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ),样品对 $^{133}\text{Cs}^+$ 及 $\text{Pb}^{2+}$ 都具有极好吸附性能。两种样品对 $^{133}\text{Cs}^+$ 的去除率分别为98.9%和99.6%;对 $\text{Pb}^{2+}$ 最大吸附量分别为 $357.1$ 、 $416.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

硅藻土(吉林长白)工业级;结晶氯化铝( $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )(分析纯)、尿素(分析纯),天津市福晨化学试剂

厂;十二烷基苯磺酸钠(分析纯),上海试剂厂;氨水(分析纯 25%),北京化工厂。

### 1.2 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土的制备

(1) 首先对硅藻土进行擦洗提纯处理以去除其杂质,作为样品制备时使用的原料及对比吸附实验用硅藻土原土。

(2) 混合液的配制。准确称取 $2.500\text{ g}$ 硅藻土粉体,放入盛有 $30\text{ mL}$ 去离子水的烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌器上室温下搅拌 $30\text{ min}$ ,制得硅藻土悬浮液;称取 $3.621\text{ g}$ 结晶氯化铝( $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )加入到上述悬浮液中,强力搅拌 $3\text{ h}$ 后滴加 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水,调节溶液 $\text{pH}$ 值为 $4$ ;然后称取 $0.116\text{ g}$ 十二烷基苯磺酸钠加入上述溶液,继续强力搅拌 $30\text{ min}$ ;最后加入 $1.800\text{ g}$ 尿素(尿素与氨水的总和与结晶氯化铝的物质的量之比为 $4:1$ ),强力搅拌 $30\text{ min}$ 。

(3) 水热处理。将反应液转入水热反应釜中,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 $3\text{ h}$ 。反应结束后,产物在反应釜中自然冷却,用去离子水洗涤数次,再用乙醇清洗 $3$ 次,置入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $10\text{ h}$ 备用、表征。

(3) 煅烧处理。将水热处理后的样品置于马弗炉内,设置升温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,保温温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $3\text{ h}$ ,随后随炉冷却。

### 1.3 分析与测试

利用XRD、SEM、TEM、TG/DSC、 $\text{N}_2$ 等温吸脱附对最终样品进行表征,并进行对重金属离子吸附性能的测试。XRD( $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ )采用D/MAX-II型X射线衍射仪,采用Cu靶 $K\alpha$ 辐射,弯曲石墨晶体单色器滤波,工作电流 $35\text{ mA}$ ,电压 $35\text{ kV}$ ,扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,步长 $0.02^\circ$ ;SEM采用Hitachi 570型扫描电镜;TEM、HRTEM采用JEOLJEM-2010型仪器进行观测。 $\text{N}_2$ 等温吸脱附采用美国麦克公司ASAP 2020比表面积测试仪。TG/DSC采用德国耐驰公司STA 449C进行测试,温度范围为 $20\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$ 。溶液中 $\text{Cs}^+$ 浓度采用美国热电公司ICP-MS测试, $\text{Pb}^{2+}$ 浓度采用美国热电公司ICP-AES测试。

### 1.4 吸附实验

#### (1) $\text{Cs}^+$ 的吸附

在 $250\text{ mL}$ 锥形瓶中,加入 $100\text{ mL}$ 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cs}^+$ 标准储备溶液,加入一定量( $10\sim 70\text{ mg}$ )硅藻土、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土或 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土,搅拌(搅拌棒为聚四氟乙烯塑料) $40\text{ min}$ ,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 针头过滤器过滤,取滤液,采用ICP-MS测定溶液中 $\text{Cs}^+$ 浓度。

## (2) 重金属离子 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附

本实验采用  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  模拟为重金属离子  $\text{Pb}^{2+}$  的污染源,准确配制初始浓度为 1 000、800、600、400、200、100、50、20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液,量取 40 mL 上述含  $\text{Pb}^{2+}$  溶液,分别加入 20 mg 硅藻土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土,在室温下搅拌 12 h 后离心分离,用 0.22  $\mu\text{m}$  针头过滤器过滤,采用 ICP-AES 测定溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的变化。

根据实验测得的溶液中  $\text{Cs}^+$  及  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的变化,按下式计算其吸附率或吸附量。

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m$$

式中:  $Q_e$  为平衡吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C_0$  为初始质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_e$  为平衡质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V$  为溶液体积(L);  $m$  为吸附剂质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 XRD 分析

图 1 为硅藻原土(a)、前驱体  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土(b)以及煅烧后  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土(c)的 XRD 图。由图 1(a)可知硅藻土为非晶态物质,其中个别晶体衍射峰为硅藻土中的石英杂质峰<sup>[12]</sup>;同时 XRD 图还存在一些小的杂峰,表明硅藻土存在微量杂质。图 1(b)可知,样品仍存在硅藻土非晶态特征衍射峰,但强度减弱,并出现新的衍射峰;新出现特征衍射峰与  $\gamma\text{-AlOOH}$  标准卡片 JCPDS PDF# 21-1307 吻合,其晶格常数为  $a=0.370\text{ nm}$ ,  $b=1.222\text{ nm}$ ,  $c=0.286\text{ nm}$ ,对应正交  $\gamma\text{-AlOOH}$  晶体结构。图 1(c)中样品晶体衍射峰对应立方  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体结构,其晶格常数为  $a=$

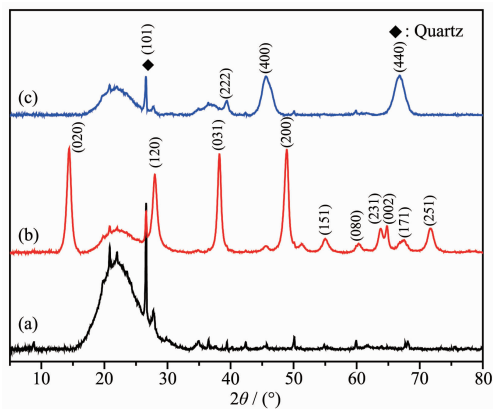


图 1 硅藻土(a)、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土(b)和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土(c)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) diatomite, (b)  $\gamma\text{-AlOOH}$ /diatomite and (c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /diatomite

0.79 nm,  $b=0.79\text{ nm}$ ,  $c=0.79\text{ nm}$ , 与标准卡片 JCPDS PDF# 10-0425 相吻合,此时正交  $\gamma\text{-AlOOH}$  晶体特征衍射峰消失,说明在硅藻土表面负载的  $\gamma\text{-AlOOH}$  在煅烧后已经转变为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

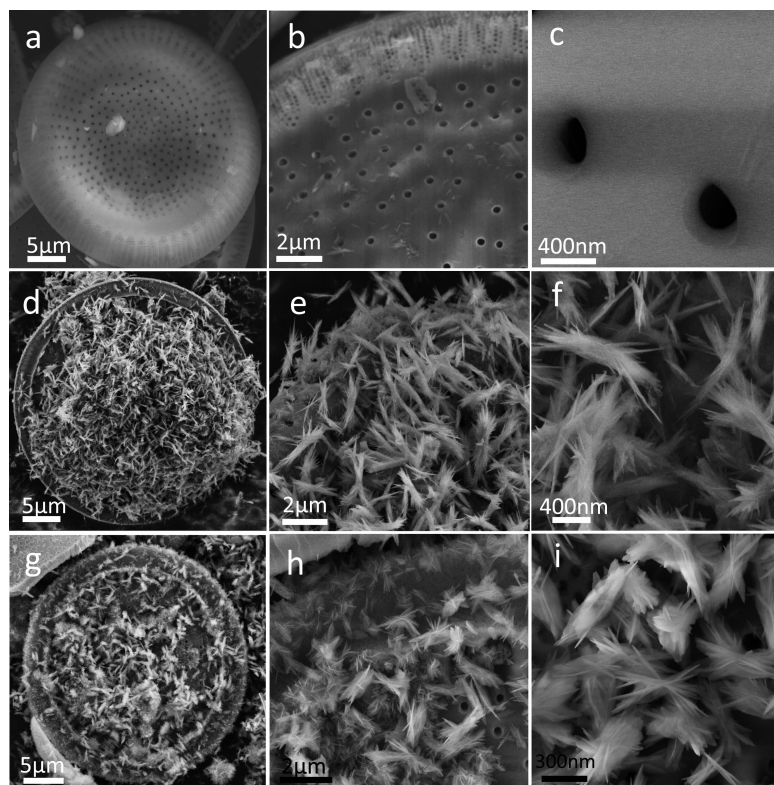
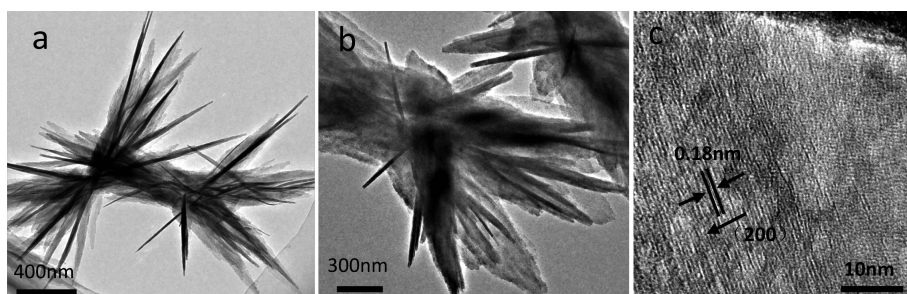
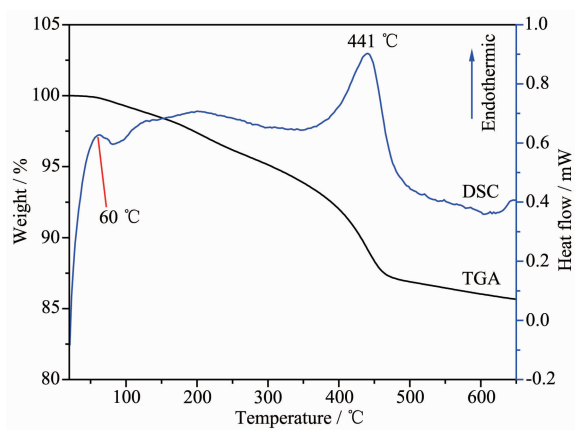
### 2.2 样品 SEM、TEM 分析

图 2 分别为硅藻原土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土样品 SEM。图 2(a-c)可清晰看到硅藻土边缘分布有大量小孔,孔径为 30~50 nm,藻盘中间分布着大孔,孔径为 200~300 nm,表明硅藻土孔结构由微孔和大孔组成。图 2(d-f)显示经过化学改性后的硅藻盘上有束状结构  $\gamma\text{-AlOOH}$ ,呈有序分布,其长度为 1.2~1.8  $\mu\text{m}$ ,宽度为 300~500 nm。图 2(g-i)显示经过煅烧后,硅藻盘的孔道结构仍保持完好,且束状结构  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  未被破坏,仍呈有序分布。结合图 3(a,b)可以看出每个束状结构簇团都由层片状的  $\gamma\text{-AlOOH}$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成。煅烧前后,束状结构均能保持完整,但煅烧后层片状结构变宽,由长 350~950 nm、宽 20~80 nm,变为长 200~700 nm、宽 40~200 nm,且煅烧后的层片状结构变得粗糙,这将增大煅烧后样品的比表面积。图 3(c) HRTEM 可清晰看到  $\gamma\text{-AlOOH}$  层片状结构的晶格条纹,其晶面间距为 0.18 nm,与标准 JCPDS PDF#21-1307 的(200)晶面间距相接近,其 SAED 衍射图案呈电子衍射环状,表明  $\gamma\text{-AlOOH}$  层片状结构为多晶结构。

### 2.3 样品差示扫描量热分析

图 4 为前驱体  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土的差示扫描量热分析(TG-DSC)曲线,用来揭示  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土在煅烧时脱水及晶相转化过程。由 DSC 曲线可以看出在 60  $^{\circ}\text{C}$  左右出现了一个吸热峰,这是由于前驱体样品脱去物理吸附水所造成,失水重量为 0.5%; 100~350  $^{\circ}\text{C}$  为第二阶段,此阶段 DSC 曲线相对平缓,前驱体样品逐渐失去结晶水,失重总量为 4.3%; 在 350~500  $^{\circ}\text{C}$  之间出现了一个强烈的吸热峰,此吸热峰是由于  $\gamma\text{-AlOOH}$  脱去羟基形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  所致,失重总量为 12.4%。在 500  $^{\circ}\text{C}$  以上温度区间 DSC 曲线没有出现较大吸热峰,TGA 曲线也没有明显下降,表明此时  $\gamma\text{-AlOOH}$  已经完全转变  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。结合图 1 样品 XRD 图没有引入其他杂质峰,图 4 样品在煅烧过程中没有出现其他的吸热峰,说明前驱体样品在制备过程中并没有引入其他物质;结合图 2 样品的 SEM 图,说明在煅烧过程中没有发生硅藻土孔道坍塌的现象,煅烧后的样品仍能保持硅藻土完整的孔道结构。



图2 硅藻土(a-c)、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土(d-f)和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土(g-i)的扫描电镜图像Fig.2 SEM images of (a-c) diatomite, (d-f)  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and (g-h)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / diatomite图3  $\gamma$ -AlOOH (a)和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)的透射电镜及  $\gamma$ -AlOOH (c)的高分辨透射电镜图像Fig.3 TEM images of (a)  $\gamma$ -AlOOH, (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c) HRTEM images of  $\gamma$ -AlOOH图4  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土的 TGA/DSC 曲线Fig.4 TGA/DSC profiles of  $\gamma$ -AlOOH/diatomite

## 2.4 样品 $\text{N}_2$ 吸脱附分析

图5分别为硅藻原土、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土样品的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线和孔径分布(BJH)曲线。由图可知3种样品的等温线近似于II型(IUPAC分类法),其中硅藻土在低压端( $p/p_0$ 为0.0~0.1)偏Y轴,说明材料与氮气有较强作用力,存在部分微孔,样品比表面积为  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔径介于1.7至320 nm之间,表明硅藻土有微孔和大孔同时存在,与SEM结果吻合。 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土样品在中压区( $p/p_0 > 0.4$ )表现为  $\text{H}_3$ 型滞后环,表明样品存在中孔结构<sup>[13]</sup>,由片状结构粒子堆积形成,这与透射电镜照片相吻合;在高压区( $p/p_0 > 0.9$ ),吸附曲线逐渐上升,

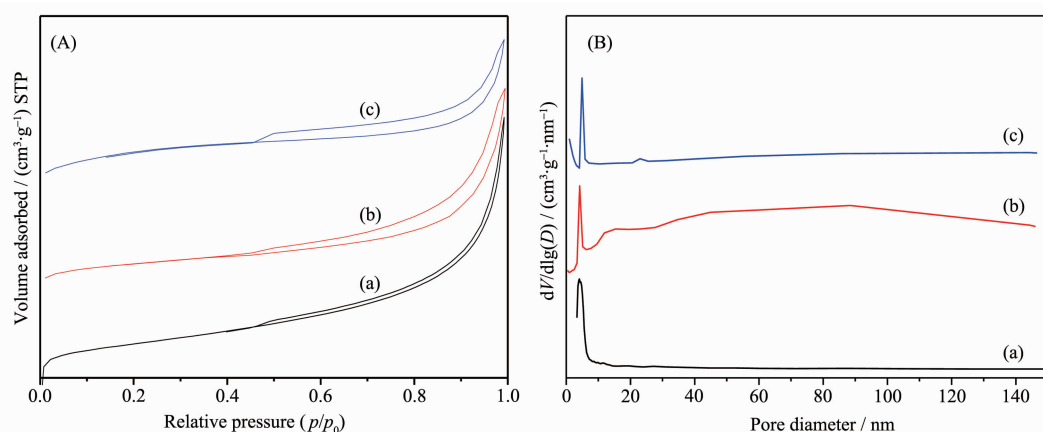


图 5 硅藻土(a)、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土(b)和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/硅藻土(c)的 N<sub>2</sub> 吸-脱附曲线(A)与孔径分布曲线(B)

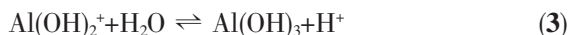
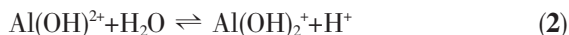
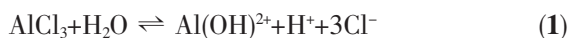
Fig.5 (A) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (B) pore size distributions of (a) diatomite, (b)  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and (c)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/diatomite

且没有达到饱和,表明样品中含有大孔结构,该样品比表面积为  $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其 BJH 曲线结果表明,平均孔径为  $11.19 \text{ nm}$ 。煅烧后  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/硅藻土在中压区为 H<sub>3</sub> 型滞后环,同时存在中孔及大孔结构,其比表面积为  $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径尺寸为  $7.13 \text{ nm}$ 。在  $\gamma$ -AlOOH 转变为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中,晶体中氢原子发生迁移并与羟基结合生成水,水分子扩散至层片状表面并发生解析,使得煅烧后的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片状结构产生较多的微孔,从而使  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性硅藻土的比表面积变得粗糙,增加了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性硅藻土的比表面积。经过  $\gamma$ -AlOOH 及  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性后的硅藻土比表面积得以大大提高,可以提供更多的吸附位点,增加了吸附剂对重金属离子的吸附容量。

## 2.5 合成机理探讨

硅藻土的化学成份为非晶态 SiO<sub>2</sub>,由硅氧四面体相互桥连而成的网状结构组成,由于硅原子数目的不确定性,导致网络中存在配位缺陷和氧桥缺陷等。因此在表面 Si-O-“悬空键”上,容易结合 H 而形成 Si-OH,即表面硅羟基。表面硅羟基在水中易解离成 Si-O<sup>-</sup>和 H<sup>+</sup>,使得硅藻土表面呈现负电性<sup>[12]</sup>。

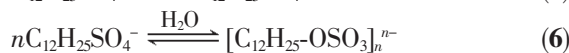
结晶氯化铝(AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)溶于水后易解离为 Al<sup>3+</sup>及 Cl<sup>-</sup>,而 Al<sup>3+</sup>在一定 pH 条件下,会与 H<sub>2</sub>O 结合生成带有不同电价的 Al 羟基氧化物,反应如下:



水解后带有正电荷的 Al 羟基氧化物[Al(OH)<sub>3-n</sub>]<sup>n+</sup>(n=1~3)与带有负电性的硅藻土表面发生电中和反

应,在硅藻盘上沉积 Al 羟基氧化物。当向溶液中滴加少量氨水时,会中和由于 Al<sup>3+</sup>水解产生的 H<sup>+</sup>,推动方程式向右进行,加速溶液中 Al<sup>3+</sup>的水解过程,可能存在少量铝羟基氧化物逐渐在硅藻土表面缺陷处形成无定型  $\gamma$ -AlOOH 亚稳相。

十二烷基苯磺酸钠加入溶液后会发生如下反应<sup>[14]</sup>:



C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na 在水溶液中容易解离生成 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>及 Na<sup>+</sup>,当达到临界胶束浓度时,溶液中的 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>会聚合形成超分子胶束[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>。胶束中的亲油基团(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-)朝内、亲水基团(-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)朝外,呈定向排列。因此,形成的超分子胶束表面带有大量负电荷。溶液中或沉积在硅藻盘上尚未被完全中和的 Al 羟基氧化物与带有负电荷的超分子胶束发生静电吸引,使 Al 羟基氧化物嵌入到超分子基团内部,形成有机-无机复合的层状结构<sup>[15]</sup>。

在溶液中加入尿素,在水热条件下发生分解,存在如下反应:



尿素在水热条件下发生分解反应逐渐生成 OH<sup>-</sup>,起到缓慢调节溶液 pH 的作用,随着反应进行,OH<sup>-</sup>逐步取代有机-无机复合前体中的阴离子表面活性剂,形成无定型的勃母石亚稳相,由于勃母石为 AlO<sub>6</sub> 八面体层状结构,层状结构由氢键结合,表面具有丰富的羟基基团,根据能量最低原理及晶体生长理论,亚稳相的勃母石将沿氢键方向优先生长,通过溶解及再结晶过程逐渐形成  $\gamma$ -AlOOH 二维

片状结构,伴随着复杂的结晶化学过程,二维片状结构逐渐卷曲自组装成为三维有序束状结构<sup>[16-17]</sup>。所形成的  $\gamma$ -AlOOH 在 500  $^{\circ}\text{C}$  下焙烧脱水得到  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并保持三维有序束状结构不变。

## 2.6 样品对 $\text{Cs}^+$ 的吸附

图 6 为在溶液  $\text{pH}=6.5$ 、100 mL 浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CsCl}$  标准储备溶液中加入一定量 (10~70 mg) 硅藻土、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土或  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土,吸附时间为 40 min 条件下,吸附剂用量对  $\text{Cs}^+$  去除率的曲线图。由图 6 可以看出,增加吸附剂的用量,  $\text{Cs}^+$  去除率均表现为初时阶段快速增加,后期增长缓慢,最终达到饱和状态,即去除率达到最大。当硅藻土的用量为 60 mg 时,硅藻土原土对  $\text{Cs}^+$  的最大去除率为 31.8%; 当  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土的用量为 60 mg 时,其对  $\text{Cs}^+$  的去除率达到 98.9%; 当  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土的用量为 50 mg 时,其对  $\text{Cs}^+$  的去除率达到 99.6%。由于硅藻土对重金属离子的吸附容量受限于其比表面积,其对  $\text{Cs}^+$  的吸附主要以物理吸附为主,限制了其对  $\text{Cs}^+$  的吸附。通过束状纳米结构  $\gamma$ -AlOOH 及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对硅藻土的改性,显著地提高了硅藻土的比表面积,提供了更多的吸附位点;同时,经过  $\gamma$ -AlOOH 及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性后的硅藻土的表面电位发生了改变,其对  $\text{Cs}^+$  的吸附不仅存在表面物理吸附,同时存在离子交换等化学吸附,大大提高了复合吸附剂的吸附能力,表明了  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对水体中放射性  $^{137}\text{Cs}^+$  的去除具有极大地潜力。有关  $\gamma$ -AlOOH 及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性后的硅藻土对  $^{133}\text{Cs}^+$  及  $^{137}\text{Cs}^+$  的吸附将在今后做系统详细的介绍。

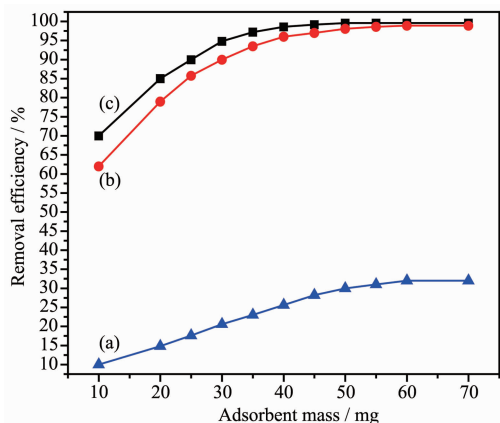


图 6 硅藻土(a)、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土(b)和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土(c)的用量对  $\text{Cs}^+$  吸附效率的影响曲线

Fig.6 Effects of adsorbent mass on the  $\text{Cs}^+$  removal efficiency of the (a) diatomite, (b)  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and (c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite

## 2.7 样品对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附

图 7 为体积为 40 mL、 $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度为 20~1 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液  $\text{pH}=4$ 、硅藻土或  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土或  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土加入量为 20 mg 时,以吸附剂平衡吸附能力( $q_e$ )对平衡吸附浓度( $C_e$ )作图,绘制的吸附等温线。可以看出,硅藻土原土对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附在较低浓度时已经接近饱和,表现为一条直线。在同一初始浓度下, $\gamma$ -AlOOH/硅藻土的平衡吸附量低于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土的平衡吸附量,两者对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附趋势相同,在初始浓度较低时,  $q_e$  增加较快,当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度较高时,  $q_e$  增加缓慢,并逐渐趋于平衡。

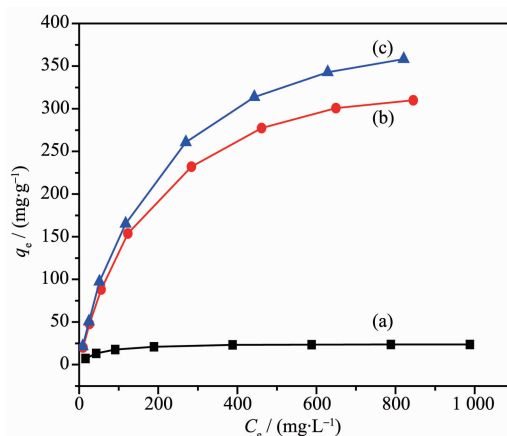


图 7 硅藻土(a)、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土(b)和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土(c)的对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of  $\text{Pb}^{2+}$  with (a) diatomite, (b)  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and (c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite as adsorbents

为了更好了解三者对  $\text{Pb}^{2+}$  的等温吸附特征,对上述等温吸附结果采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程式进行拟合。其中 Langmuir 等温吸附模型为吸附剂活性位点的单层吸附模型,发生在均相平整界面; Freundlich 等温吸附模型为多项界面吸附模型,其吸附可随  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的增加而不断增加<sup>[18-20]</sup>。两者的数学表达式可写为:

Langmuir 等温方程式:

$$C_e/q_e = 1/(q_m \times K_L) + C_e/q_m \quad (8)$$

整理得:

$$1/q_e = 1/(C_e \times q_m \times K_L) + 1/q_m (q_e = (C_0 - C_e) \times V/m) \quad (9)$$

式中,  $q_m$ : 最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_e$ : 平衡吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$ :  $\text{Pb}^{2+}$  平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_L$ : Langmuir 常数。

Freundlich 等温方程式:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

整理得:



$$\lg q_e = \lg K_F + (1/n) \lg C_e \quad (11)$$

式中,  $q_e$ : 平衡吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$ :  $\text{Pb}^{2+}$ 平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_F$ : Freundlich 常数 (与吸附能力相关);  $n$ : Freundlich 常数(与吸附强度相关)。

采用式(9)、式(11)对图 7 中的原始数据进行线性回归, 分别对各实验值进行了拟合, 各拟合曲线见图 8。

将拟合后得到的各参数值代入相应的公式, 计算出  $K_L$ 、 $n$ 、 $K_F$  及相关系数  $R^2$ , 并由以下公式计算出 Langmuir 吸附模型的分离系数:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (12)$$

式中,  $R_L$ : Langmuir 吸附模型的分离系数;  $C_0$ :  $\text{Pb}^{2+}$ 最

高初始浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 本实验用最高  $\text{Pb}^{2+}$ 浓度为  $1\,000\, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

比较表 1 两种模型的相关系数 (用来检验拟合的显著性的重要标准, 其值越大, 数据拟合性越好), 可知硅藻土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土均更符合 Langmuir 吸附模型, 说明三者对  $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附都近似于单层吸附。其中硅藻土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土的  $R_L$  分别为 0.037、0.143、0.143, 三者的分离系数  $R_L$  均介于 0~1 之间, 说明三者对  $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附均极易进行<sup>[21]</sup>。尽管三者的 Freundlich 拟合系数( $R^2$ )低于 Langmuir 拟合系数, 但其吸附指数( $1/n$ )介于 0~1 之间, 同样证明了硅藻土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅

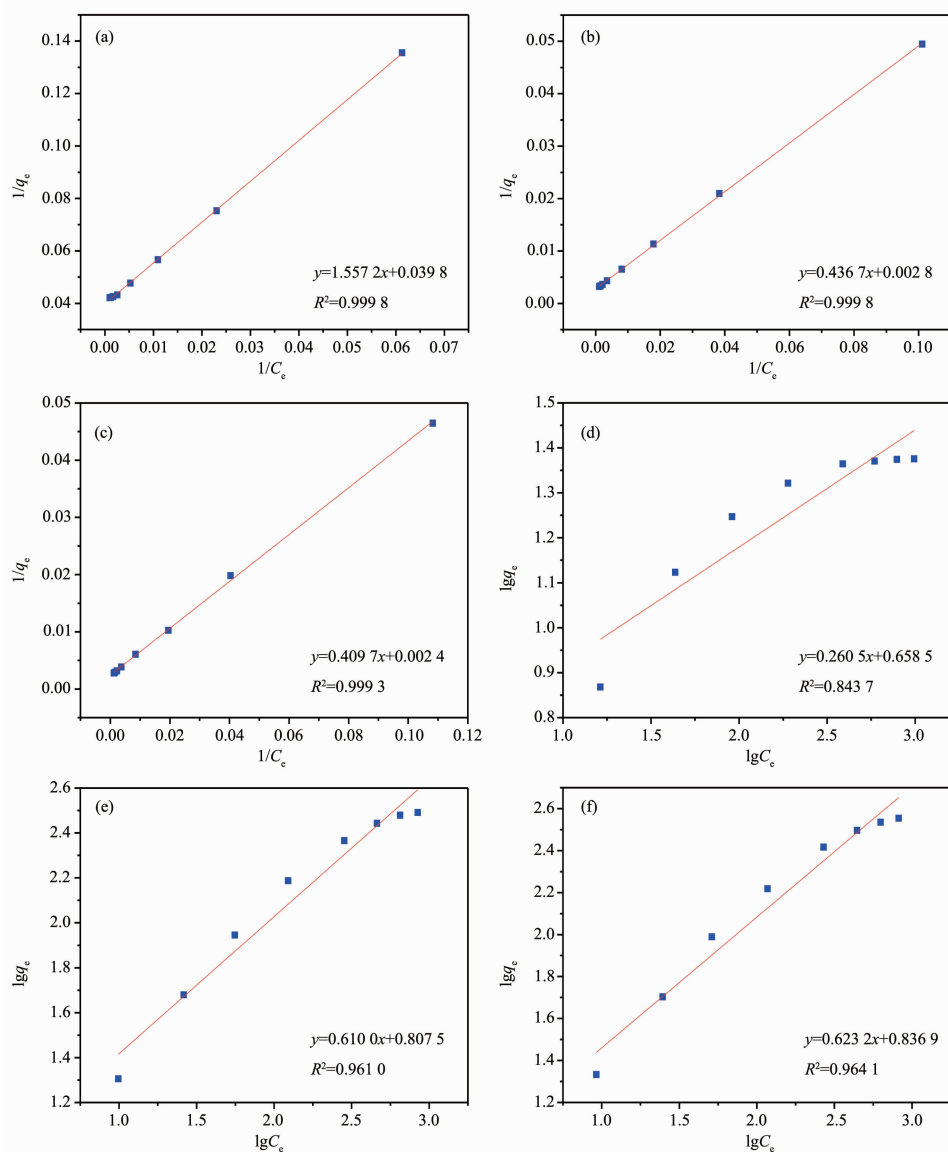


图 8 硅藻土、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的 Langmuir(a,b,c) 和 Freundlich(d,e,f) 等温方程拟合曲线

Fig.8 Langmuir adsorption isotherm of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption by (a) diatomite, (b)  $\gamma\text{-AlOOH}$ /diatomite and (c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /diatomite;

Freundlich adsorption isotherm of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption by (d) diatomite, (e)  $\gamma\text{-AlOOH}$ /diatomite and (f)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /diatomite

表 1 硅藻土、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土的 Langmuir 和 Freundlich 等温常数Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm constants of diatomite,  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite samples

| Adsorbent                                     | Langmuir model                          |       |         |       | Freundlich model                        |       |         |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------|---------|-------|-----------------------------------------|-------|---------|
|                                               | $q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $K_L$ | $R^2$   | $R_L$ | $K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $n$   | $R^2$   |
| Diatomite                                     | 25.126                                  | 0.026 | 0.999 8 | 0.037 | 4.555                                   | 1.519 | 0.843 7 |
| $\gamma$ -AlOOH/diatomite                     | 357.143                                 | 0.006 | 0.999 8 | 0.143 | 6.420                                   | 1.238 | 0.961 0 |
| $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite | 416.667                                 | 0.006 | 0.999 3 | 0.143 | 6.869                                   | 1.195 | 0.964 1 |

表 2 不同吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量Table 2 Maximum adsorption capacities of different adsorbents for  $\text{Pb}^{2+}$ 

| Adsorbent                                                      | Adsorption capacity / ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Ref.      |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| Diatomite                                                      | 25.1                                                      | This work |
| Precursor $\gamma$ -AlOOH/diatomite                            | 357.1                                                     | This work |
| Calcination $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite      | 416.7                                                     | This work |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C nanocapsules                        | 79                                                        | 4         |
| Acid-activated clays                                           | 40.75                                                     | 23        |
| Flower-like $\gamma$ -AlOOH                                    | 124.22                                                    | 24        |
| $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ -LDHs modified by KH-791 | 378.0                                                     | 25        |
| Magnetic $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @ $\text{AlO}(\text{OH})$     | 29.55                                                     | 26        |
| Hydrogel with magnetic properties                              | 321                                                       | 27        |
| 2-Line ferrihydrite                                            | 366                                                       | 28        |

藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附极易发生<sup>[22]</sup>。

由 Langmuir 吸附模型计算出硅藻土、 $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量分别为 25.1、357.1、416.7  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所制备的前驱体  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及煅烧  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量明显高于硅藻原土对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量,三者于相关文献报导吸附剂的吸附容量比较见表 2,表明  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  具有非常高的吸附能力。

## 2.8 吸附机理分析

图 9A 为  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土吸

附  $\text{Pb}^{2+}$  后的 XPS 全扫描能谱。由图可以看到硅藻土基有序纳米结构氧化铝表面有明显的 Al 特征信号峰,在 74 及 118 eV 存在 2 个信号峰,归因于 Al-O 键。除了存在明显的 Al 信号峰外,在 XPS 全扫描能谱中还存在着强烈的 Pb 信号峰,在结合能为 434、412、142、137 eV 处存在着较强的 Pb 的特征信号峰,分别对应  $\text{Pb}4d_{3/2}$ -O、 $\text{Pb}4d_{5/2}$ -O、 $\text{Pb}4f_{5/2}$ -O、 $\text{Pb}4f_{7/2}$ -O 化学键,由此可以得出  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后,  $\text{Pb}^{2+}$  与吸附剂样品发生了化学性质的吸附,即以化学键作用吸附在  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土表面。图 9(B~D)为  $\gamma$ -AlOOH/

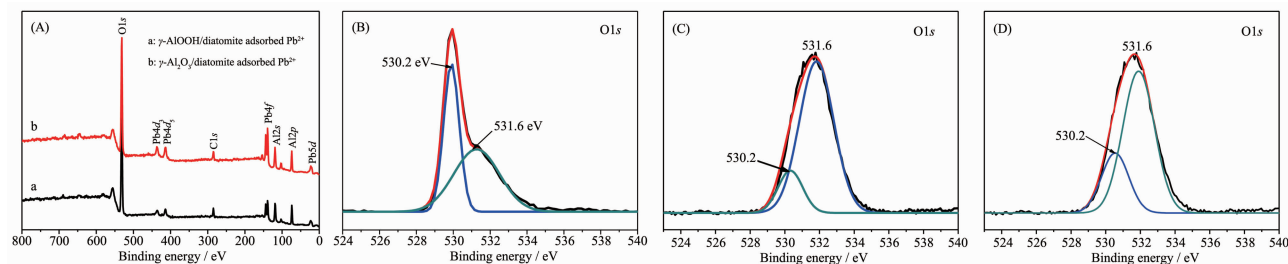


图 9  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土及  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后的 XPS 全扫描能谱(A),  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  前的 O1s 轨道能谱(B),  $\gamma$ -AlOOH/硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后的 O1s 轨道能谱(C),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后的 O1s 轨道能谱(D)

Fig.9 (A) XPS spectra of  $\gamma$ -AlOOH/diatomite and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite after  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption; (B) O1s XPS spectrum of  $\gamma$ -AlOOH/diatomite; (C) O1s XPS spectrum of  $\gamma$ -AlOOH/diatomite after  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption; (D) O1s XPS spectrum of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /diatomite after  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption



硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  前的  $\text{O}1s$  轨道能谱及  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后的  $\text{O}1s$  轨道能谱, 三者的  $\text{O}1s$  轨道能谱均可以在 530.2、531.6 eV 处卷积为 2 个信号峰, 两处信号峰分别归因于表面吸附氧(表面氧原子与氢原子结合形成 H-O 羟基基团)及晶格氧(氧原子与铝原子结合为 Al-O)。图 9B 中吸附氧的峰强度明显高于晶格氧的峰强度, 说明在  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土的表面存在大量的羟基基团, 在吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后,  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土表面晶格氧强度明显升高, 高于吸附氧的强度, 说明吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后, 部分吸附氧转变为晶格氧, 在  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土表面晶格氧不仅存在 Al-O 键, 还存在 Pb-O 键, 这说明了  $\text{Pb}^{2+}$  与吸附材料表面发生了化学吸附。

### 3 结 论

以硅藻土为基体, 采用水热法制备了束状纳米结构氧化铝复合吸附剂, 所制备的  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土样品, 比表面积分别为 125、147  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。当  $\text{Cs}^+$  初始浓度为 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Cs}^+$  的去除率分别为 98.9% 和 99.6%; 两种样品对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量分别为 357.1、416.7  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用 XPS 分析了改性硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附机理,  $\gamma\text{-AlOOH}$ /硅藻土及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /硅藻土对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附均存在化学吸附。

#### 参考文献:

- [1] Dumat C, Staunton S. *J. Environ. Radioact.*, **1999**, **46**(2):187-200
- [2] Long H, Wu P X, Yang L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, **428**:295-301
- [3] Wang L X, Li J C, Jiang Q, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:4544-4551
- [4] Cheng K, Zhou Y M, Sun Z Y, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:5854-5861
- [5] Das N, Jana R K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **293**:254-262
- [6] Mabrouk E, Mourad B. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **178**:753-757
- [7] ZHAI Shang-Ru(翟尚儒), LI Ming-Hui(李明慧), KOU Zi-Nong(寇自农), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(7):1271-1276
- [8] Du Y C, Yan J, Meng Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **133**:907-912
- [9] WANG Jun(王珺), CAI Wei-Quan(蔡卫权), WU Xuan-Jun(吴选军). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(11):2564-2570
- [10] Cao C Y, Qu J, Yan W S, et al. *Langmuir*, **2012**, **28**:4573-4579
- [11] Wang B, Wu H B, Yu L, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, **24**:1111-1116
- [12] DU Yu-Cheng(杜玉成), YAN Jing(颜晶), MENG Qi(孟琪), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**, **26**(10):1031-1036
- [13] Tian P, Han X Y, Ning G L, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2013**, **5**:12411-12418
- [14] Du Y C, Shi S L, He H, et al. *Particuology*, **2011**, **9**:63-68
- [15] Huo Q S, David I M, Ulrike C, et al. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**:1176-1191
- [16] Cai W Q, Yu J G, Jaroniec M. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:4587-4594
- [17] Cai W Q, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:14739-14746
- [18] Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, **56**:90-100
- [19] Pimolpun K, Pitt S. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2010**, **12**(2):3619-3627
- [20] Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **162**(115):365-372
- [21] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **279**:432-440
- [22] María M A, L S M, M A T, et al. *Colloid. Surf. B*, **2013**, **110**:305-312
- [23] Mabrouk E, Mourad B. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **178**:753-757
- [24] Zhang Y X, Jia Y, Jin Z, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:3005-3007
- [25] ZHAO Xiu-Qiao(赵秀巧), DONG Li-Jun(董丽君), CAO Yue(操越), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(4):817-825
- [26] Yang X L, Wang X Y, Feng Y Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:473-477
- [27] Mahmoud G A. *Monatsh. Chem.*, **2013**, **144**:1097-1106
- [28] Rout M K, Mohapatra, Anand S. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:3302-3312