

氨基功能化 KIT-6 两步后嫁接制备及其吸附 Pb^{2+} 性能

耿琳琳 林志峰 梅德均 陈斯琪 魏建文* 廖 雷*

(桂林理工大学广西矿冶与环境科学实验中心, 桂林 541004)

摘要: 以正硅酸乙酯作为硅源, 三嵌段共聚物 P123 作为模板剂制备介孔材料 KIT-6。再采用后嫁接法, 先将 3-氯丙基三甲氧基硅烷嫁接到 KIT-6 上, 再用聚乙烯亚胺(PEI)进一步嫁接, 合成出 PEI 功能化的 PEI/KIT-6。用傅立叶变换红外光谱分析(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)、元素分析、 N_2 吸附-脱附、扫描电镜等手段进行结构的表征。用电感耦合等离子体光谱(ICP)测定材料的 Pb^{2+} 吸附性能。结果表明氨基的表面平均负载量为 $0.374 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且改性后 KIT-6 仍具有高度有序性, 并未出现孔道堵塞的现象。PEI/KIT-6 在投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 室温条件下, 吸附 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 的最佳 pH 值为 6.0; 吸附容量伴随温度的提高先增加后减小, 最佳反应温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$; 材料在 120 min 内可以达到吸附平衡, 吸附过程符合拟二级动力学方程; Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好地描述该吸附过程。吸附倾向于发生单分子层的化学吸附。

关键词: KIT-6; 铅离子; 两步后嫁接; 氯丙基功能化; 氨基功能化; PEI

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)01-0065-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.001

Amino Functionalized KIT-6: Two-Step Post-grafting and Pb^{2+} Adsorption Property

GENG Lin-Lin LIN Zhi-Feng MEI De-Jun CHEN Si-Qi WEI Jian-Wen* LIAO Lei*

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment,
Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Mesoporous material KIT-6 was prepared using tetraethyl orthosilicate as the silicon source, triblock copolymer P123 as the template. The PEI functionalized PEI/KIT-6 was prepared with two-step post-grafting method, namely, 3-chloropropyltrimethoxysilane was firstly grafted onto KIT-6 and then polyethyleneimine (PEI) was further grafted. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), elemental analysis, N_2 adsorption-desorption and scanning electron microscopy (SEM). The Pb^{2+} adsorption performance was determined by inductively coupled plasma (ICP). The results showed that the average loading of the amino groups was $0.374 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, and the modified KIT-6 remained highly ordered and no pore blockage occurred. With the dosage of $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEI/KIT-6, the optimum pH value for adsorption of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} was 6.0 at room temperature. The adsorption capacity of PEI/KIT-6 for Pb^{2+} increased firstly and then decreased with the increase of temperature, and the optimum adsorption temperature was $35 \text{ }^\circ\text{C}$. The adsorption capacity tends to reach equilibrium after 120 min. The pseudo-second-order kinetic model was found to be suited well for the entire adsorption process. Adsorption equilibrium data could be also described well by Langmuir and Freundlich isotherm models. The adsorption tends to take chemisorption of monolayer.

Keywords: KIT-6; lead ion; two-step post-grafting; chloropropyl functionalization; amino functionalization; PEI

收稿日期: 2018-08-08。收修改稿日期: 2018-10-08。

国家自然科学基金(No.51566003)、广西自然科学基金(No.2015GXNSFAA139231)和广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划资助项目。

*通信联系人。E-mail: jianwen988@126.com, 976285986@qq.com

随着电镀、冶金、印染和电子行业的快速发展,重金属污染对环境造成的破坏也越来越严重。重金属具有毒性大、隐蔽性强、易迁移、持久性等特点,且可以在生物体内累积^[1]。人接触重金属铅的途径有许多种,其中以燃烧石油产品造成的尾气铅污染最为广泛。水体低浓度铅不仅可以致死鱼类等水生生物,还可以影响水体的自净能力,长期低浓度铅暴露也会使人产生高血压、心悸气短、头痛、贫血等症状^[2]。吸附法因其具有成本低廉、操作简单、去除效果明显等较多优点而成为处理重金属废水的最常用方法。在众多吸附剂中,介孔 SiO_2 材料具有比表面积大、孔隙发达和易功能化等优点。将具有特殊功能的有机官能团负载至介孔材料上,进行有机功能化,可以获得具有介孔有序结构和良好的选择吸附性的吸附剂。因此,已有不少有机官能团修饰介孔材料并用于吸附水中铅离子、铜离子以及汞离子的研究^[3-8]。Awual 等^[9]报道了一种利用有机配体 DPDB 嫁接介孔氧化硅制备而成的功能化介孔氧化硅吸附剂,该吸附剂能快速、高选择性地与铅离子结合形成 $[\text{Pb-DPDB}]^{+}$ 配合物,从而实现水体中铅的去除。Gao 等^[10-12]通过使用 3-氯丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂将聚乙烯亚胺(PEI)固体负载到普通 SiO_2 上,制得 SiO_2/PEI 复合材料用于吸附铅离子。

与一步后嫁接法相比,两步后嫁接法克服了氨基硅烷种类的限制,使富含氨基的有机胺通过化学键固定到载体表面上,可以提高有机胺负载量,从而提高水中重金属离子的吸附量。目前氨基改性介孔材料 KIT-6 在水中重金属吸附方面的研究还鲜有报道^[13]。本文以正硅酸乙酯作为硅源,三嵌段共聚物 P123 作为模板剂制备介孔分子筛 KIT-6;再采用两步后嫁接法,即先以 3-氯丙基三甲氧基硅烷偶联剂将 KIT-6 硅烷化,再用 PEI 取代氯原子的方式进行氨基嫁接,制得具备强螯合功能的新型材料 PEI/KIT-6。然后进行结构表征,并考虑不同实验因素对材料吸附 Pb^{2+} 的影响,研究吸附动力学和吸附等温线,为工业应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂

盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、甲苯、正硅酸乙酯(TEOS)、正丁醇、聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)三嵌段共聚物(P123)、硝酸铅,纯度均为分析纯。3-氯丙基三甲氧基硅烷(质量分数为 98%)和聚乙烯亚

胺($M_n=600$,质量分数为 99%)。

1.2 实验仪器与材料表征

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)测定样品的晶体结构,辐射源 $\text{Cu K}\alpha$,波长 0.154 060 nm,管电流和电压分别为 40 mA、40 kV,扫描范围 $2\theta=0.5^\circ\sim 8^\circ$,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用美国 Nicolet 公司的 Thermo Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析样品官能团的种类,扫描波数范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用日本 Business for Enjoying Life 公司的 BELSORP-mini II 型比表面测定仪在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行氮气吸附-脱附实验测定样品的孔结构,测试前样品在液氮氮和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 3 h。采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电镜在 3.0 kV 加速电压、10 μA 工作电流和 12.1 mm 工作距离下将样品放大一定倍数,分析样品表面特征和孔隙结构。采用北京恒久实验设备有限公司的 HCT-1 型微机差热天平以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率在氮气保护下升温到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热重分析。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 EA2400 II 型元素分析仪分析样品 C、H 和 N 元素。ICP 测定采用 ICAP-7400 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.3 KIT-6 的合成和改性

将 4 g P123 加入 144 mL 水中,再加入 6.7 mL 盐酸(浓度为 36%),在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下混合搅拌 2 h 直至溶液变澄清。再加入 4.94 mL 正丁醇搅拌 1 h 后将温度升至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,在 $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下快速搅拌同时缓慢匀速滴入 9.24 mL TEOS,继续搅拌 24 h 再将混合液全部转移至反应釜中。使用 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱晶化 24 h,将反应釜取出冷却至室温,再将混合液真空抽滤,将白色粉末在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,记为 KIT-6。

将 1 g KIT-6 倒入装有 50 mL 甲苯的 250 mL 圆底烧瓶中,在室温下混合搅拌 10 min,再倒入 1 g 3-氯丙基三甲氧基硅烷混合搅拌 5 min,加入沸石,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热回流 10 h。将悬浮液冷却至室温后进行真空过滤,用无水乙醇反复冲洗白色粉末数次,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h,得到氯丙基化的 KIT-6 材料。

将 1 g PEI 加入有 25 mL 无水乙醇的锥形瓶中,在室温下搅拌 10 min,再加入 1 g 氯丙基化的 KIT-6 材料搅拌 5 min,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下用磁力搅拌 6 h。待悬浮液冷却至室温后进行抽滤,再用超纯水反复清洗得到的粉末数次后,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥,

得到最终产物,记为 PEI/KIT-6。

1.4 铅离子的吸附试验

每次取一定浓度含有铅离子的模拟废液 20 mL, PEI 改性后的 KIT-6 投加量为 0.02 g, 吸附一定时间后以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 3 min, 使用 ICP 对溶液中含有的 Pb^{2+} 浓度进行检测, 吸附容量 Q 及吸附率 R 分别用公式(1)和(2)计算。

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

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, V 是吸附实验中废水的体积(L); m 是吸附实验中吸附剂的量(g); C_0 是吸附前铅离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e 是吸附平衡后铅离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q 是计算得到的吸附剂的吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是改性前后 KIT-6 的 XRD 图。由图 1 可以看出样品 a 在 1° 附近的(211)和(220)晶面都出现明显的衍射峰, 以及一组非常弱的峰, 说明该样品拥有 $Ia3d$ 立方相介孔材料的特征, 与 Ryoo 课题组^[14]报道的 KIT-6 类似。样品 b 是用 PEI 改性后的 KIT-6, 在(211)和(220)晶面的衍射峰都有所减弱, 并且向右发生了位移, 这可能是 PEI 分子嫁接在 KIT-6 表面, 并且占据了部分孔道所致。但嫁接 PEI 后样品仍有明显的特征峰(峰强仅有轻微的减弱), 表明本实验中 PEI 的嫁接对材料结构的有序性影响不大。

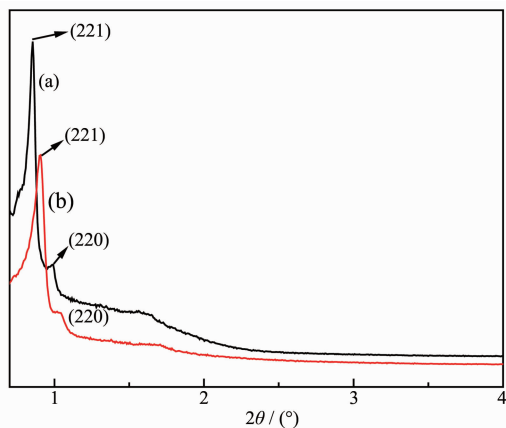


图 1 KIT-6 (a) 和 PEI/KIT-6 (b) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of KIT-6 (a) and PEI/KIT-6 (b)

2.2 热重分析

图 2 是改性前后 KIT-6 的热重曲线图。由图 2

可知, KIT-6 材料在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下有一段失重, 归因于 KIT-6 材料表面和孔道中所含水的去除。从 200 到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内发生的失重是因为模板剂的去除所造成的。由图可见, PEI/KIT-6 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之下发生的失重也是由脱除吸附材料附着的水引起的, 从 200 到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的失重可能是 PEI/KIT-6 表面含有的功能化基团及模板剂发生了热解。

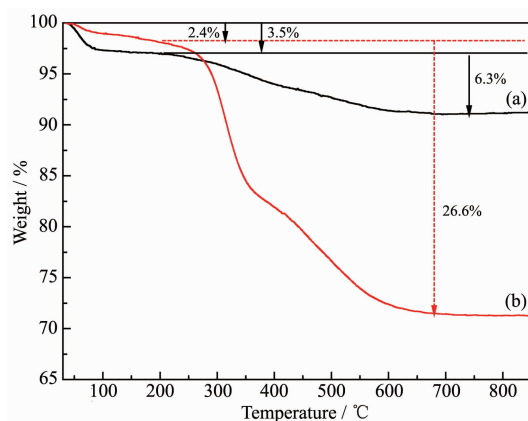


图 2 KIT-6 (a) 和 PEI/KIT-6 (b) 的 TG 曲线图

Fig.2 TG curves of KIT-6 (a) and PEI/KIT-6 (b)

2.3 元素分析

表 1 是 3 种材料的元素分析结果。通过测定硅烷偶联剂嫁接后的 KIT-6 与 PEI 嫁接后的 KIT-6 中的 N 含量, 可以分析出改性后 KIT-6 中的氨基含量。从表 1 中能够看出嫁接了 3-氯丙基三甲氧基硅烷后, 样品中所含的 C 有所提高, 但是 N 含量并未出现显著变化, 这是由于硅烷偶联剂中并不含有氨基。负载 PEI 后, 样品中 C 含量进一步升高, 而 N 含量明显增加, 表明 PEI 成功负载到 KIT-6 上。由元素含量计算得出, 氨基在材料表面的平均负载量是 $0.374\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该数据稍低于热重测试, 也许是由于 KIT-6 材料吸收了环境中的水份, 使得实际测量值偏大, 从而使求得的氨基负载量也相应偏低。

表 1 样品的元素分析

Table 1 Elemental analysis of the samples

Sample	Element content / %			Average N load on the surface / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	C	H	N	
KIT-6	3.2	1.62	0.04	—
KIT-6-Cl	11.71	2.59	0.05	—
PEI/KIT-6	18.17	3.86	5.23	0.374

2.4 比表面积与孔径分析

图 3 是改性前后 KIT-6 的孔径和 N_2 吸附-脱附曲线。由图 3 可知, 改性前后 KIT-6 的物理吸附曲

线均表现为Ⅳ型等温线,保持介孔材料的结构特征^[14]。PEI 改性材料的孔径分布相对改性前变窄,说明改性后材料的孔径均一分布,仍保持材料的有序性,这与 XRD 表征结果一致。由于 PEI 嫁接到载体 KIT-6 表面,造成了比表面积、孔容和孔径发生不同程度的变化,这些物理特性变化如表 2 所示。KIT-6 和 PEI/KIT-6 的最可几孔径分别为 8.06 和 7.06 nm,表明 PEI 的嫁接未引起孔道堵塞。

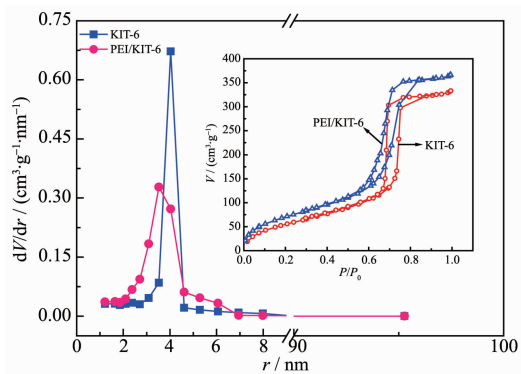


图 3 KIT-6 改性前后的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of KIT-6 before and after modification

表 2 样品的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of the samples

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{BET} / nm
KIT-6	205	0.55	8.06
PEI/KIT-6	246	0.60	7.06

2.5 FT-IR 分析

图 4 是 3 种材料的 FT-IR 分析结果。从图 4 可以看出,在 3 300~3 500 cm^{-1} 波数内出现了一个宽度较大的吸收带,是由材料表面的 Si-OH 伸缩振动所引起的^[15],说明 3 种材料都拥有羟基。在 2 930 cm^{-1} 附近出现甲基的对称及反对称伸缩振动峰^[16]。而在 1 639 cm^{-1} 处的峰是由样品中物理吸附水的羟基形成的弯曲振动所造成^[17]。合成的样品材料均有 3 个明显的特征峰:在 1 079 cm^{-1} 位置所形成的峰强度较大,这是由 Si-O-Si 键的反对称振动形成的;在 798 cm^{-1} 附近的峰则是 Si-O-Si 键的对称振动引起的;而 463 cm^{-1} 附近的吸收峰则是由 Si-O-Si 的弯曲振动所引起的^[18-20]。这些特征峰佐证了 KIT-6 骨架的存在,也说明经 PEI 改性后的材料并未破坏 KIT-6 原本的骨架结构。此外,1 467 cm^{-1} 为 $-CH_2$ 弯

曲振动峰^[21]。与 KIT-6 相比,KIT-6-Cl 在 990 cm^{-1} 附近的吸收峰强度减弱,而 PEI/KIT-6 在该位置的吸收峰消失,归因于 KIT-6 表面的 Si-OH 基分别与 3-氯丙基三甲氧基硅烷和 PEI 发生了化学反应,导致材料表面的硅羟基减少。

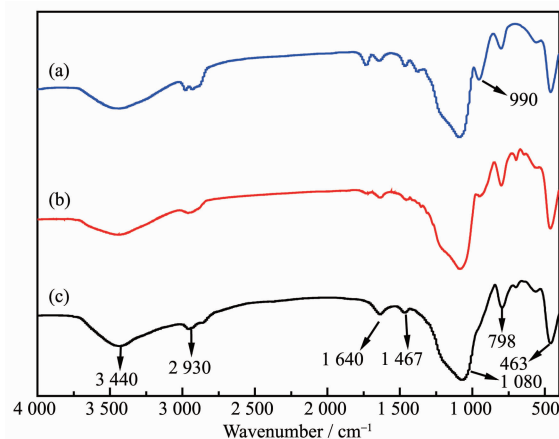


图 4 KIT-6 (a), KIT-6-Cl (b)和 PEI/KIT-6 (c)的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of KIT-6 (a), KIT-6-Cl (b) and PEI/KIT-6 (c)

2.6 改性前后 KIT-6 的微观形貌

图 5 是 KIT-6 和 PEI/KIT-6 不同放大倍率的 SEM 图,图 5(a)和图 5(b)分别是 KIT-6 放大 300 和 1000 倍后的 SEM 图,由这 2 张图可以看到合成的 KIT-6 材料呈现坚硬如岩石的无定形形貌,这与 Prabhu 等^[22]的报道一致。图 5(c)和图 5(d)分别为 PEI 改性后的 KIT-6 放大 300 和 1 000 倍的 SEM 图,由这 2 张图可以看出通过 PEI 改性后的 KIT-6 的表面形貌没有发生明显变化。KIT-6 和 PEI/KIT-6 的平均粒径分别是 47 和 52 μm ,说明 PEI 的嫁接轻微地扩大了材料的粒径。

2.7 不同因素对 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 性能的影响

图 6 是不同 pH 值条件下(2.0~6.0),PEI/KIT-6 的 Pb^{2+} 吸附容量的变化曲线。由图 6 可见温度相同时(25 $^{\circ}C$),PEI/KIT-6 对铅离子的吸附容量随 pH 值的上升显著提高,说明 pH 很大程度影响 PEI/KIT-6 对铅离子吸附性能。当 $pH < 4.0$ 时,PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附能力较弱;当 $pH \geq 4.0$ 时,PEI/KIT-6 对铅离子有较强的吸附能力;当 $pH = 6.0$ 时,PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附容量最高。当 pH 值较小时,水溶液中存在较多 H^+ , H^+ 使 PEI/KIT-6 表面负载的功能团质子化,导致铅离子不能被完全吸附,因此吸附容量比较小。而伴随 pH 值的上升,原来与 PEI/KIT-6 材料上有机基团结合的氢离子重新脱离,导致铅离子又

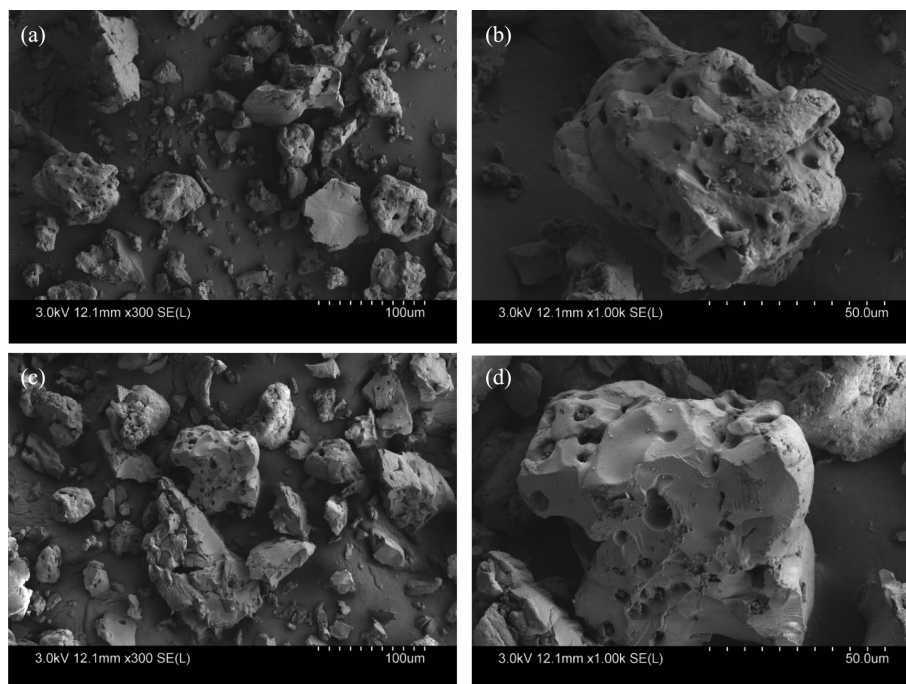
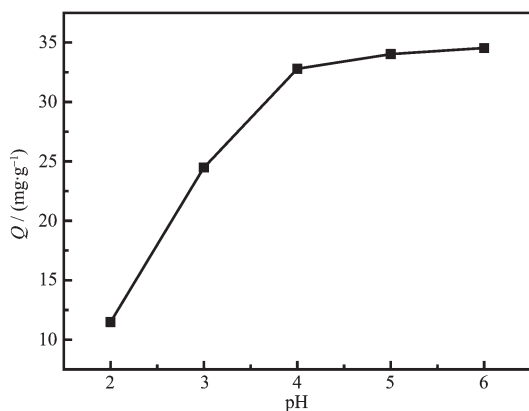


图 5 KIT-6 (a, b)和 PEI/KIT-6 (c, d)的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of KIT-6 (a, b) and PEI/KIT-6 (c, d)

Temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$, Initial concentration: 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 图 6 PEI/KIT-6 在不同 pH 值下对 Pb^{2+} 的吸附量Fig.6 Adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6 at different pH values

可以被充分地吸附,所以 PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附容量会伴随 pH 值的升高而不断升高。

图 7 是体系温度(20~45 $^{\circ}\text{C}$)与 Pb^{2+} 吸附容量的关系图。从图 7 可以看出,随着体系温度上升,PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附容量会慢慢增大,体系温度达到 35 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸附容量出现最大值。这可能是由于随着反应体系温度的升高,等压热效应更为明显,使得 Pb^{2+} 与吸附剂 PEI/KIT-6 的碰撞概率增大,吸附过程由动力学控制,平衡向吸附方向移动,导致吸

附量增加。这也说明该吸附过程是吸热反应。超过 35 $^{\circ}\text{C}$ 后,虽然温度继续上升,但吸附量却减小,因为 Pb^{2+} 过于活跃,吸附过程转由热力学控制,平衡转向解吸方向,使得固定在吸附剂 PEI/KIT-6 孔道内的 Pb^{2+} 重新扩散到水中,导致吸附量减小。但考虑到工程应用,我们选择室温(25 $^{\circ}\text{C}$)为最佳温度。

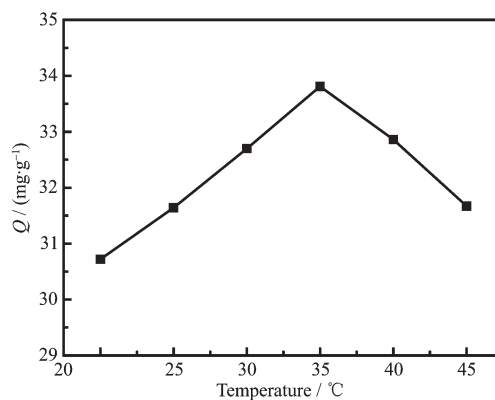
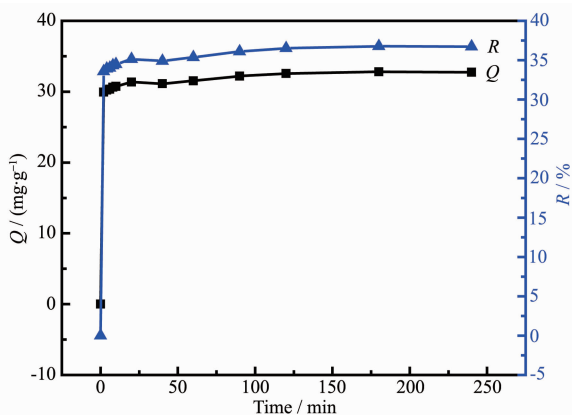
pH=6.0, Initial concentration: 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 图 7 PEI/KIT-6 在不同温度下对 Pb^{2+} 的吸附量Fig.7 Adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6 at different temperatures

图 8 是铅离子吸附量随时间(10~240 min)变化图。由图 8 可见,随时间增加,PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附量逐步提高。PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附可大致分成 2 个阶段:反应前 10 min 是第一阶段,这一过程主

要是表面吸附,反应过程迅速,吸附量提升较大;第二阶段则以渐进吸附为主,反应开始减缓,120 min 后吸附反应逐步达到平衡状态。这是由于吸附反应初期 PEI/KIT-6 上含有大量吸附位点,浓度差形成了较大的传质推动力, Pb^{2+} 更易被 PEI/KIT-6 吸附,随着时间增加,PEI/KIT-6 表面堆积大量 Pb^{2+} ,吸附位点减少,影响了铅离子的运动,导致吸附成非线性。



Temperature: 25 °C, pH=6.0, Initial concentration: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 吸附量随时间的变化

Fig.8 Effect of time on adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6

在相似条件下(25 °C 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),氨基修饰材料对 Pb^{2+} 吸附性能也有了不小的研究。Shao 等^[23]用 3-氨丙基三乙氧基硅烷嫁接介孔 SBA-15,发现在 pH=5.0、投加量为 0.67 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,其 Pb^{2+} 吸附量接近 25 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;Yin 等^[24]用 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷修饰正硅酸乙酯包裹的四氧化三铁粒子,发现在 pH=6.0、投加量为 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,其 Pb^{2+} 吸附量接近 45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;Zhai 等^[25]用溶胶-凝胶法将氨丙基三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯和线型聚甲基含氢硅氧烷混合制备成氨基修饰的介孔硅凝胶材料,发现在投加量为 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,其 Pb^{2+} 吸附量为 42.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由以上文献对比可以看出,在相似或相同条件下,本文以两步后嫁接制备的氨基功能化 KIT-6 材料的吸附性能与以上材料相近。

2.8 吸附动力学研究

通过拟一级和拟二级动力学方程对图 8 的原始数据进行拟合。

拟一级动力学模型表达式为:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

拟二级动力学模型表达式为:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

其中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附饱和时 PEI/KIT-6

对 Pb^{2+} 的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 和 k_2 分别为拟一级和拟二级速率常数,单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

图 9 和图 10 分别是 PEI/KIT-6 的拟一级和拟二级动力学拟合曲线。

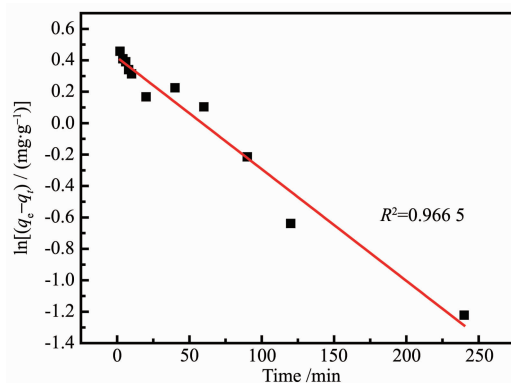


图 9 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 的拟一级动力学方程曲线

Fig.9 Pseudo-first-order kinetic equation curve for adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6

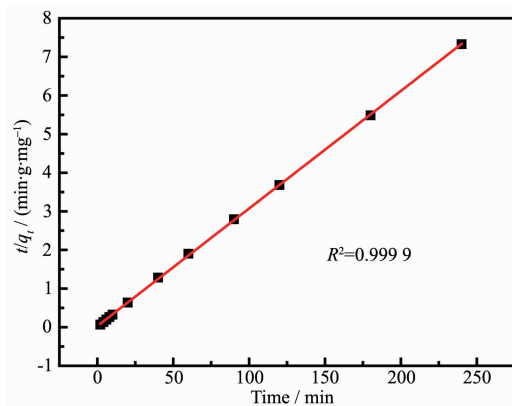


图 10 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 的拟二级动力学方程曲线

Fig.10 Pseudo-second-order kinetic equation curve for adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6

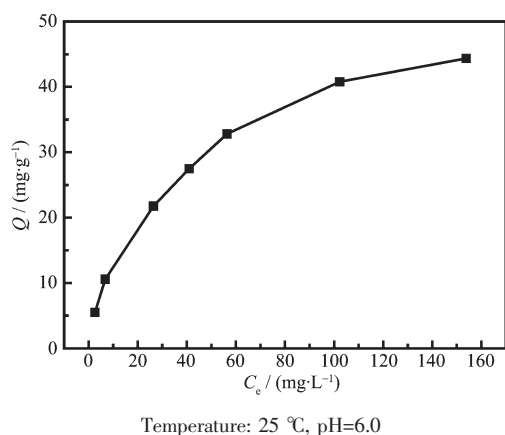
表 3 是 2 种模型分析拟合得到的动力学数据和相关系数。由图 9、图 10 和表 3 可以看出,用拟一级模型分析得到的线性关系并不是很好,拟一级模型不足以阐明 Pb^{2+} 在 PEI/KIT-6 上的吸附过程。而用拟二级模型分析得到的理论计算值(q_e^{cal})相当接近实际测试值(q_e^{exp}),而且相关系数大于 0.99,这表明 PEI/KIT-6 对铅离子的吸附反应与拟二级模型所对应的反应机理较吻合,是化学吸附过程控制了吸附反应的快慢。 Pb^{2+} 首先通过液膜到达 PEI/KIT-6 的表面,然后扩散到 PEI/KIT-6 的内孔道,直到吸附平衡。该过程中 Pb^{2+} 与氨基发生化学反应,被氨基上的氮原子所固定^[26]。温度升高使吸附容量增加也表明铅离子与氨基的结合是一种化学过程。

表 3 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 的动力学参数Table 3 Kinetic parameters for adsorption of Pb^{2+} on PEI/KIT-6

Model	Parameter	PEI/KIT-6
Pseudo-first-order	$q_e^{\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.52
	k_1 / min^{-1}	0.007 1
	R^2	0.966 5
Pseudo-second-order	$q_e^{\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	33.3
	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.031
	R^2	0.999 9
	$q_e^{\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	32.81

2.9 吸附等温线研究

图 11 是 PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附等温线。通过 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程对图 11 的原始数据进行拟合。

图 11 PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附等温线Fig.11 Adsorption isotherms of Pb^{2+} on PEI/KIT-6

Langmuir 等温线模型表达式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (5)$$

Freundlich 等温线模型表达式为:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

其中, $Q_{\max}$ 和 b 分别为最大吸附量和 Langmuir 吸附常数, 单位分别为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, K_f 和 n 分别为 Freundlich 平衡吸附常数和特征常数, K_f 单位为 $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 12 和图 13 分别是 PEI/KIT-6 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合曲线。

表 4 是 Langmuir 及 Freundlich 型线性分析拟合数据。由图 12、图 13 和表 4 可以看出, 通过 2 类等温吸附方程分析得到的线性系数都超过 0.98, 这说明该 2 种吸附模型均可用来阐明 PEI/KIT-6 对铅

离子的吸附过程, 但是 Langmuir 模型的线性相关性更好, 表明其吸附倾向于发生单分子层吸附。在 25 °C 下, 用 Langmuir 吸附模型分析所得的理论最大吸附量为 $52.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且由 Freundlich 模型计算得到 $1 < n < 10$, 这说明改性后的材料 PEI/KIT-6 易于吸附 Pb^{2+} , 与实际测试结果相似。

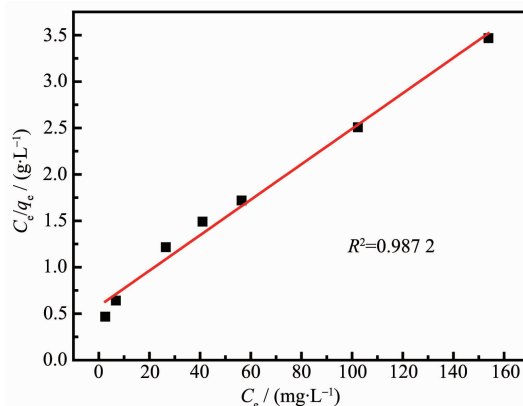
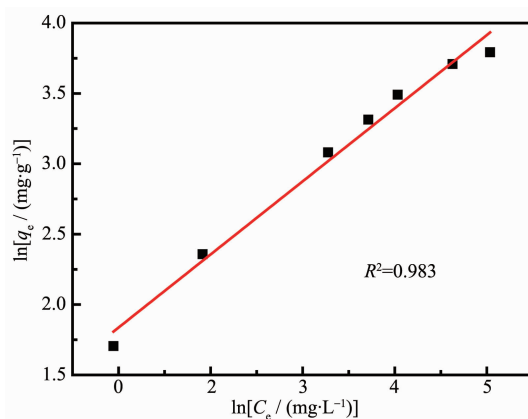
图 12 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 等温方程拟合Fig.12 Langmuir isotherm equation fitting for adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6

图 13 PEI/KIT-6 的 Freundlich 等温方程拟合

Fig.13 Freundlich isotherm equation fitting for adsorption of Pb^{2+} by PEI/KIT-6表 4 PEI/KIT-6 吸附 Pb^{2+} 的等温线参数Table 4 Isotherm parameters for adsorption of Pb^{2+} on PEI/KIT-6

Model	Parameter	PEI/KIT-6
Langmuir	$Q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	52.63
	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.019
	R^2	0.987 2
Freundlich	$K_f / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	3.706
	n	1.961
	R^2	0.983

3 结 论

以 3-氯丙基三甲氧基硅烷和 PEI 为改性剂,采用两步后嫁接法,成功将 PEI 嫁接到 KIT-6 材料上,PEI 的嫁接并未破坏材料结构的有序性。PEI 的氨基负载量为 $0.374 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,负载后 PEI/KIT-6 的比表面积、孔容和孔径分别为 $246 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 7.06 nm ,PEI 的嫁接并未引起孔道堵塞。将 PEI/KIT-6 用于吸附 Pb^{2+} ,其吸附投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 起始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,室温条件下吸附最佳 pH 值为 6.0;平衡吸附时间为 120 min,吸附过程符合拟二级动力学模型;吸附容量随温度的提高先增加后减小,最佳温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$;Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好地描述 PEI/KIT-6 对 Pb^{2+} 的吸附过程,其中基于 Langmuir 吸附模型分析所得的理论最大吸附量为 $52.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;吸附倾向于发生单分子层的化学吸附。本方法制备过程相对简单,具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Southichak B, Nakano K, Nomura M, et al. *Water Res.*, **2006**, **40**(12):2295-2302
- [2] Navas-Acien A, Guallar E, Silbergeld E K, et al. *Environ. Health Perspect.*, **2007**, **115**(3):472-482
- [3] Kumar P, Gulianti V V. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, **132**(1):1-14
- [4] Brown J, Mercier L, Pinnavaia T J. *Chem. Commun.*, **1999**, **1**(1):69-70
- [5] Bois L, Bonhomme A, Ribes A, et al. *Colloids Surf. A*, **2003**, **221**(1/2/3):221-230
- [6] Lam K F, Chen X, Fong C M, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, **112**(17):2034-2036
- [7] Wu Z, Webley P A, Zhao D. *Langmuir*, **2010**, **26**(12):10277-10286
- [8] WEI Jian-Wen(魏建文), WANG Ji-Hua(王记华), ZHAO Song-Sheng(赵松盛), et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), **2016**, **31**(5):449-453
- [9] Awual M R, Hasan M M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, **196**(13):261-269
- [10] LI Yan-Bin(李延斌), GAO Bao-Jiao(高保娇), AN Fu-Qiang(安富强). *Environmental Chemistry*(环境化学), **2008**, **27**(4):463-467
- [11] AN Fu-Qiang(安富强), GAO Bao-Jiao(高保娇), LIU Qing(刘青). *Chemistry*(化学通报), **2006**, **69**(3):201-206
- [12] Gao B J, An F Q, Liu K K. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **253**(4):495-500
- [13] Shariati S, Khabazipour M, Safa F. *J. Porous Mater.*, **2017**, **24**(1):129-139
- [14] Kleitz F, Choi S H, Ryoo R. *Chem. Commun.*, **2003**, **9**(17):2136-2137
- [15] Jiang Y J, Gao Q M, Yu H G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, **103**(1/2/3):316-324
- [16] Mello M R, Phanon D, Silveira G Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **143**(1):174-179
- [17] Wang W L, Yang X X, Fang Y T, et al. *Appl. Energy*, **2009**, **86**(2):170-174
- [18] Zhang D Q, Duan A J, Zhao Z, et al. *J. Catal.*, **2010**, **274**(2):273-286
- [19] Solberg S M, Kumar D, Landry C C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(51):24331-24337
- [20] Xia Y D, Mokaya R. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(5):863-870
- [21] Singh B, Polshettiwar V. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(18):7071-7071
- [22] Prabhu A, Kumaresan L, Palanichamy M, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**, **360**(1):59-65
- [23] SHAO Yan-Qiu(邵艳秋), LU Yuan-Xuan(芦原萱), FU Wen-Ting(付文婷), et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), **2016**, **35**(11):3649-3653
- [24] YIN Jia-Xing(尹甲兴), WANG Xue-Zhao(王雪兆), QI Lian-Huai(齐连怀), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2013**, **44**(17):2511-2515
- [25] 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
- [26] Vasiliev A N, Golovko L V, Trachevsky V V, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, **118**(1/2/3):251-257