

## 硅藻土原位负载网状纳米结构硅酸镁及其对 Cr(VI)吸附性能

靳翠鑫 杜玉成\* 吴俊书 牛 炎 王学凯 李 杨

(北京工业大学材料科学与工程学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 采用  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为镁源,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作为沉淀剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂, 以水热法在硅藻土表面原位生长纳米花状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 随反应时间增加, 转变成单斜晶系网状结构  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  纳米花。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附测试、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)等测试手段对样品进行了表征, 结果显示: 反应时间为 0.5~2.0 h 时硅藻土表面以生长  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为主, 样品的比表面积为  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 反应时间至 3 h 时, 硅藻土表面  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转化成网状结构  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , 样品比表面积增大到  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 此复合结构对 Cr(VI)最大吸附量可达  $570 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**关键词:** 纳米结构; 复合吸附剂; 硅藻土; 硅酸镁; 吸附

中图分类号: O614.22; TQ424.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0621-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.076

### *In-Situ Growing Nanostructured Magnesium Silicate on Diatomite: Adsorption Properties of Cr(VI)*

JIN Cui-Xin DU Yu-Cheng\* WU Jun-Shu NIU Yan WANG Xue-Kai LI Yang

(Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The nanostructured  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  in situ grown on diatomite were first synthesized via a hydrothermal route. Moreover,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoflowers were first grown on the surface of diatomite after hydrothermal treatment for 0.5~2 h, these nanoflowers obtained the surface areas of  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . As the hydrothermal reaction time increasing to 3 h, the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoflowers were completely transformed to lattice-like structure  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  which possessed the higher surface area of  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /diatomite composite structure showed a well adsorption performance of  $570 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for Cr(VI). It is firmly believed that the adsorbent has a great significance of removing heavy metal ions in wastewater.

**Keywords:** nanostructure; composite adsorption materials; diatomite; silicate magnesium; adsorption

## 0 引 言

铬是世界上毒性最大的重金属污染物之一, 以六价铬 Cr(VI)毒性最强, 其可通过多种途径进入人体, 易于在体内积聚, 侵害人类的消化系统, 若不慎接触至皮肤上, 更会产生皮炎等皮肤病, 因此对人

体产生严重的危害<sup>[1]</sup>。铬常以酸根阴离子( $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )形式存在于水体中, 且国家要求水体含铬浓度须低于  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。我国铬污染严重, 含铬废水污染治理迫在眉睫<sup>[2]</sup>。目前治理含铬重金属污染仍存在较大难度, 最有效的处理方法为吸附法, 其成本低, 易于操作, 便于工程化应用<sup>[3-5]</sup>。但吸

收稿日期: 2018-11-24。收修改稿日期: 2019-02-22。

国家重点研发计划项目(No.2017YFB0310804)资助。

\*通信联系人。E-mail: ychengdu@bjut.edu.cn

附剂的吸附效能有限,极大地限制了吸附法的应用,因此制备具有大比表面积和丰富活性吸附基团的吸附剂,以提高对 Cr 离子的吸附容量,是吸附法处理含 Cr 重金属废水的关键。研究表明,纳米结构材料拥有丰富的表面活性官能团,纳米结构氧化铁、氧化镁、氧化铝等可高效吸附多种重金属离子,其中氧化镁对铬离子的吸附最为敏感,纳米尺度氧化镁对 Cr 离子吸附容量可达  $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  以上<sup>[6]</sup>。但由于纳米结构吸附剂尺寸太小,在使用过程中易团聚,因而影响其吸附性能,其固液分离也较困难,容易造成二次污染。在大尺度(微米级)天然多孔矿物表面负载高吸附活性的纳米结构金属氧化物,可有效解决上述问题。

硅藻土是一种具有天然有序孔结构的非金属矿物材料,孔径分布为 20~50、100~300 nm 两种等级,因此可作为优良的重金属离子吸附剂使用。然而未经加工的硅藻土比表面积较低,通常为  $25 \sim 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附容量受到限制。另外其表面结构的负电性特征使得其对水体中 Cr 酸根阴离子适应性较差。因此需对硅藻土进行表面处理改性,以大幅提高对重金属离子的吸附能力。基于上述设想,以大尺寸盘状硅藻土为基体,负载纳米结构的镁基氧化物,既可保持纳米材料本身的高吸附活性,赋予其高密度不饱和键、多类别表面功能基团等,又增加了硅藻土复合材料的比表面积,进而使得对 Cr(VI) 吸附能力大幅提升。

采用  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为镁源,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作为沉淀剂,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂,采用水热法在硅藻土表面原位制备了纳米网状结构的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  为单斜晶系,由纳米花状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转变而来。通过详细研究水热时间对形貌、物相、比表面积的影响,发现反应时间为 0.5~2.0 h 时,硅藻土表面原位生长出纳米花状结构  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 反应时间至 3 h 以上可转变为网状结构  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , 随着羟基氧化镁晶体结构与形貌的转变,样品比表面积由  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增加至  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。性能测试表明,对 Cr(VI) 的最大吸附容量分别为 430、570  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 pH=3~5、7~9 范围内,对 Cr(VI) 去除效率可达 99.95%。

## 1 实验部分

### 1.1 制备方法

首先称取 2.5 g 硅藻土放入 100 mL 烧杯中,再

加入 30 mL 去离子水,量取 5 mL 氨水(25%(w/w))加入至烧杯中。将烧杯放入水浴锅中,25 °C 搅拌 10 min。然后加入 0.01 g CTAB,继续搅拌 20 min。配制 30 mL 的  $\text{MgCl}_2$  溶液( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),通过恒流泵匀速滴加到上述硅藻土悬浊液中,继续搅拌 30 min。将所得到的悬浊液转移到容积为 150 mL 的反应釜中,在 120 °C 下反应 0.2~5.0 h。过滤、洗涤,60 °C 烘干,即可得到  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /硅藻土、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土。

### 1.2 样品分析

采用 Hitachi570 扫描电镜测试所制备样品在不同放大倍数的 SEM 图,电压为 15 kV。将样品放在无水乙醇中,用超声分散后滴加在覆于铜网的超薄碳膜上,采用 Hitachi-9000NAR 透射电镜获得样品的 TEM、HRTEM 图;使用 ASAP 2020 比表面积测试仪,于 -196 °C 测定氮气的吸附量和在室温下氮气的脱附量,采用 BET 方程计算比表面积;采用 D/MAX-Ⅱ 型 X 射线衍射仪(XRD)获得样品的 X 射线衍射图,用 Cu 靶  $K\alpha_1$  辐射,工作电流为 35 mA,工作电压为 35 kV,扫描速度  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,步长  $0.02^\circ$ ,扫描范围  $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 KBr 压片法 (1%(w/w)样品+99%(w/w)KBr),用 Petkin-Elmer1730 红外光谱仪记录了样品在  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  范围内的傅里叶变换红外光谱(FT-IR),分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ;以 Mg  $K\alpha(h\nu=1253.6 \text{ eV})$  的 X 射线为辐射源,用 VG-CLAM 4 MCD 分析仪进行 X 射线光电子能谱分析(XPS)。

### 1.3 吸附实验

量取 100 mL 一定浓度的 Cr(VI)标准溶液缓慢加入至 250 mL 锥形瓶中,用适量  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀盐酸和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠调节溶液的 pH 值,之后加入 0.1 g 实验样品( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /硅藻土、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土),在水浴锅中搅拌 10~30 min。用过滤器过滤,取下滤液,最后使用电感耦合等离子光谱仪 ICP-MS (AF1X7500)测定溶液中 Cr(VI)的浓度。

其去除率( $E$ )和吸附量( $Q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )按公式(1)和公式(2)计算。

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中  $C_0$  为初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  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分别为硅藻土及反应0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 h所得各样品的XRD图。由图1可知,曲线a为典型硅藻土非晶态特征,由于石英杂质的存在,此处出现了晶体衍射峰。曲线b、c在保留部分硅藻土特征同时,出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰,与标准卡片(PDF No.76-0667)相吻合(其晶格参数: $a=b=0.314\ 2\ \text{nm}$ ,  $c=0.476\ 6\ \text{nm}$ ),表明硅藻土存在有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体,在 $2\theta$ 值为 $18.6^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $50.9^\circ$ 、 $58.7^\circ$ 、 $62.1^\circ$ 、 $68.3^\circ$ 、 $72.1^\circ$ 处出现的尖峰,分别对应(001)、(011)、(012)、(110)、(111)、(103)、(201)晶面。随着反应时间增加到

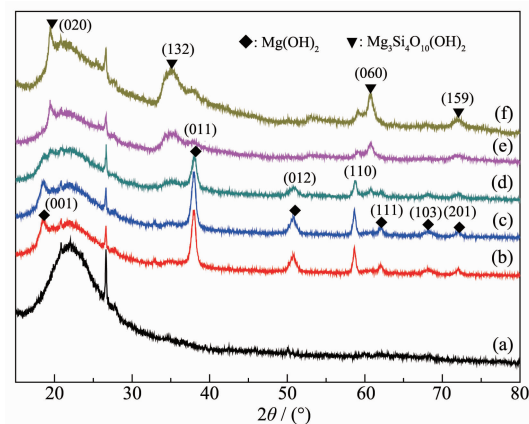


图1 (a)硅藻土及水热反应(b) 0.5、(c) 1.0、(d) 2.0、(e) 3.0和(f) 5.0 h样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of (a) diatomite, and samples obtained with hydrothermal reaction for (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0, (e) 3.0 and (f) 5.0 h

2 h后,样品出现新的衍射峰(曲线d、e、f),与标准卡片PDF No.19-0770一致,其 $a=0.528\ 7\ \text{nm}$ ,  $b=0.917\ 1\ \text{nm}$ ,  $c=1.896\ 4\ \text{nm}$ ,产物为单斜晶系 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。此时XRD图上的峰是由一系列峰组成而成的混合峰,表明在硅藻土藻盘中初期生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,随水热时间增加,样品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰逐渐减弱,并伴随有 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰出现,最终生成 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。镁的羟基氧化物在硅藻土表面生长,存在由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 向 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的晶体转变过程,即在硅藻土表面存在晶体溶解与再结晶过程<sup>[7]</sup>。

### 2.2 样品形貌分析

图2为不同水热反应时间下,镁基氧化物在硅藻土表面生长样品的扫描电镜图(硅藻盘边缘与局部放大图片)。由图2(a,b)可知,反应0.5 h时,硅藻土表面有花状颗粒生成,并以小簇团形式附着于硅藻盘上,局部放大图可见该簇团为花状结构,厚度约为1~2 nm。随着反应时间的增加,该花状结构小簇团逐渐长大,并有成花片结构的趋势(图2(c,d))。由XRD分析可知,此时硅藻土表面为氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。当反应时间增大至2 h时(图2(e,f)),小簇团长大成花片结构,厚度5~10 nm,此时物质成分仍以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主,并存在一些的 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 成分,与XRD分析相一致。反应时间增加至3 h后(图2(g,h)),硅藻土表面花片结构进一步长大,花状形貌逐渐溶解变为不完美的褶皱状,并有相互连接成网状趋势,至反应5 h后(图2(i,j)),形成稳定网状结构,其中厚度基本不变,约为3~4 nm。由此可见早期的花片二维结构完全转化为了网状的三维

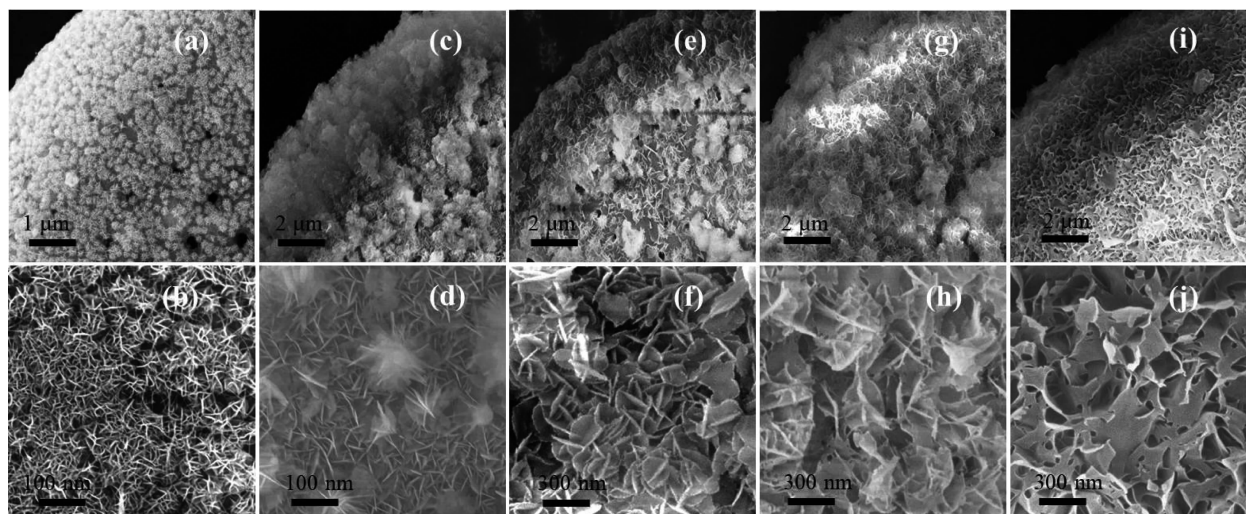


图2 不同反应时间(a, b) 0.5、(c, d) 1、(e, f) 2、(g, h) 3和(i, j) 5 h样品扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of samples obtained with hydrothermal reaction for (a, b) 0.5, (c, d) 1, (e, f) 2, (g, h) 3 and (i, j) 5 h

结构。由 XRD 分析可知,该网状结构物质成分为  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。所以在硅藻土表面镁基氧化物的生长过程中同时存在着形貌、成分、晶体结构变化:起初  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在硅藻土表面成核、生长,随着反应时间的延长,以花片状结构衬度较大处为中心进行生长,形成三维结构的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。正是这种变化过程的存在,最终导致样品比表面积大幅度增加。

图 3a 为反应时间 0.5 h 获得样品的 TEM 及 HRTEM 图,由图可知硅藻土表面分布有纳米花状结构氧化镁,并可清晰观测到晶格间距条纹,其晶

面间距为 0.236 nm,与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  标准卡片(PDF No. 76-0667)的(011)晶面间距相符合。其选区电子衍射衍射图(SAED)呈环状,表明所合成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  纳米花为多晶结构。图 3b 为反应时间 5 h 所得样品的 TEM 及 HRTEM 图;由 HRTEM 可看到其衍射条纹,其晶面间距为 0.153 nm,与单斜晶系  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  标准卡片(PDF No.19-0770)的(060)晶面间距相符合。其 SAED 衍射图案同样为环状,表明合成的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  为多晶结构。对比两图发现  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  晶体结晶较差,这与 XRD 分析相符。

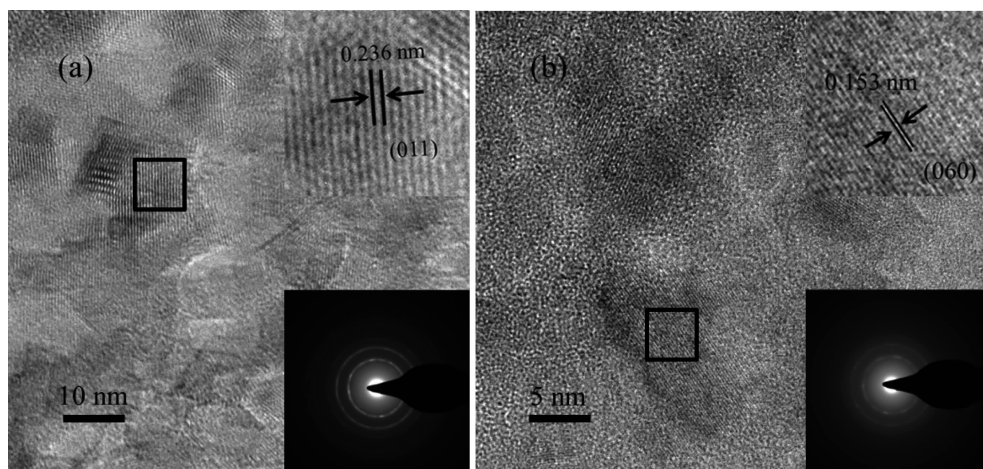


图 3 水热时间(a) 0.5 和(b) 5 h 获得样品的 TEM 及 HRTEM 图片

Fig.3 TEM and HTEM images of samples obtained at (a) 0.5 and (b) 5 h

### 2.3 $\text{N}_2$ 吸附-脱附分析

图 4(A,B)分别为样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和样品孔径分布曲线。曲线 a~c 分别为水热时间 0.5、1、5 h 所得样品,其比表面积分别为 103、180、350  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。硅藻土原土比表面积约为 28  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。纳米结构氧化镁在硅藻土表面的沉积生长,极大地增加了

硅藻土样品的比表面积。水热反应后所得样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线均为 IV 型吸附等温线,表明样品存在介孔材料特征<sup>[8]</sup>。H3 型滞回环在相对压力为 0.40~1.0 的范围内出现,该迟滞回环的形成归因于片状颗粒材料结构存在毛细凝聚情况<sup>[9]</sup>。由图 4(B)孔径分布曲线可知,样品孔径分布主要集中在 1~15

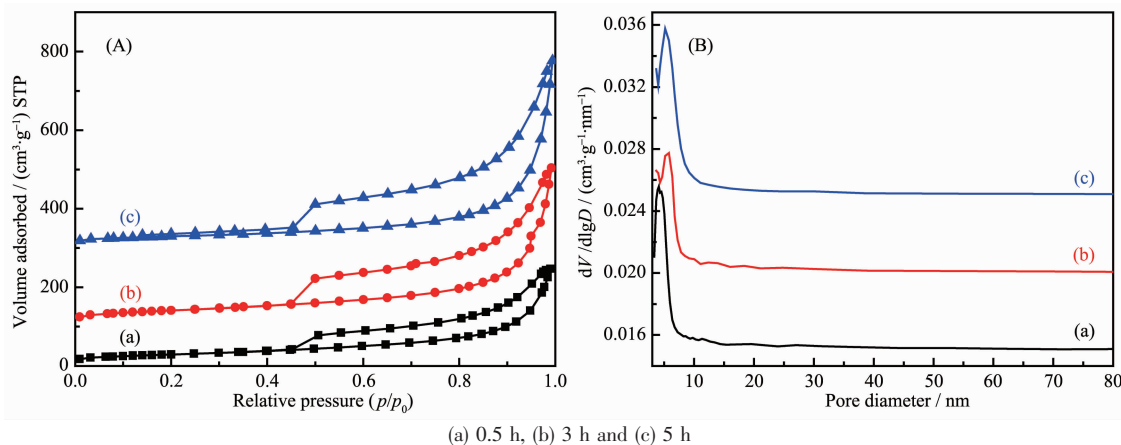


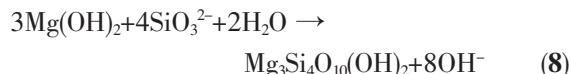
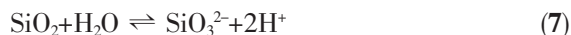
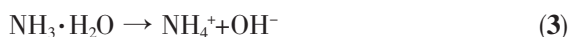
图 4 不同反应时间样品的氮气吸脱附曲线(A)及孔径分布曲线(B)

Fig.4 (A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and (B) pore-size distributions of the samples obtained at different reaction times

nm 之间,为典型的介孔材料,而硅藻土本身的孔结构特征相对减弱。原硅藻土经表面沉积生长纳米结构氢氧化镁后,样品中大孔相对减少,即伴随着水热过程的进行,样品的孔道结构逐渐由不均匀孔转化为均匀孔,这与此时生成的片状结构逐渐长大有关,表明由于硅藻土表面纳米结构氢氧化镁、硅酸镁的生成,使硅藻土原来的多孔性受到影响,这印证了氢氧化镁、硅酸镁在硅藻土表面晶体成核、晶型转变并逐渐长大的过程,与其 SEM 结果相一致。硅藻土表面沉积氢氧化镁、硅酸镁后比表面积显著增加,同时孔径分布更为集中。比表面积的增加在一定程度上会更有利于后续吸附反应的进行。

#### 2.4 硅藻土藻盘上 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 异相成核生长机理

硅藻土化学成份为非晶态  $\text{SiO}_2$ , 呈短程有序、由硅氧四面体相互桥连而成的网状结构,由于硅原子数目的不确定性,会有配位缺陷和氧桥缺陷等存在于  $\text{SiO}_2$  网络结构中<sup>[10]</sup>。因此硅藻土表面的 Si-O 键很容易结合 H 而形成 Si-OH,即表面硅羟基。表面硅羟基在水中易解离成  $\text{Si-O}^-$  和  $\text{H}^+$ ,从而使得硅藻土表面呈现负电性<sup>[11]</sup>。在水热反应过程中,氨水缓慢电离(式 3),反应初期由于氨水所提供  $\text{OH}^-$  不足生成大量的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ (式 4、5)<sup>[12]</sup>。带有正电荷的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  与带有负电荷硅藻土表面发生电荷中和,在硅藻土表面生成花状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (式 6)。  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  晶体结构的内在性质导致其定向生长的趋势不强,易于形成花状形貌。此时的花状氢氧化镁是由片状形貌自组装成,但纳米片并不是随机堆砌在一起的,而是从衬度较大的中心处向外生长<sup>[13]</sup>。当水热时间延长至 1 h,花状形貌的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  开始溶解,产生一种类似褶皱状的形貌。与此同时,硅藻土中的非晶态二氧化硅在碱性条件下开始刻蚀反应(式 7)。产生的硅酸根和溶解的氢氧化镁反应形成新物质片状单斜晶系  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (式 8)。当反应至 3 h 后,花状形貌完全消失,同时片状  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  继续生长。随反应时间延长,片状形貌逐渐变得完整。根据晶体生长和能量最低原理,此时晶体的生长受热力学和动力学因素的影响<sup>[14-15]</sup>。适宜的生长基元能够通过各向异性的化学键生长在晶体界面上,并且平衡状态下优先生长在晶体界面能较低的晶面<sup>[16]</sup>。(132)和(060)晶面最初的生长趋势较强,因此形成片状  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  晶体。



#### 2.5 Cr(VI)吸附性能研究

图 5(A)分别为在  $\text{pH}=4$ ,  $\text{Cr(VI)}$  溶液体积为 100 mL,  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土(样品 a)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /硅藻土(样品 b)、硅藻土原矿(样品 c)用量均为 0.1 g,以及在不同  $\text{Cr(VI)}$  溶液初始浓度条件下,各样品吸附  $\text{Cr(VI)}$  的容量曲线。由图 5(A)中可知,未经处理的硅藻土对  $\text{Cr(VI)}$  吸附容量较低(曲线 c),为  $37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而氢氧化镁沉积于硅藻土之后,当  $\text{Cr(VI)}$  浓度低于  $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对 Cr 的吸附容量随浓度增大而快速增加。原因在于样品表面活性官能团相对充足,尚未达到饱和和吸附。当  $\text{Cr(VI)}$  浓度在  $800 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间时,对 Cr 吸附容量随浓度增大而缓慢增长,样品表面活性吸附基团相对不足,导致增加速率显著衰减。至  $\text{Cr(VI)}$  浓度大于  $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后,达到饱和吸附状态。其中样品 a、样品 b 的饱和吸附量分别为  $570$ 、 $430 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品 a 饱和吸附量大于样品 b,原因在于样品 a 中  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  内的 Si 元素来自于硅藻土中非晶态的  $\text{SiO}_2$  溶解,导致硅藻土中硅氧四面体结构更加不完整,从而产生更多 Si-O 悬空键,进而促进  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附。

图 5(B)分别为  $\text{Cr(VI)}$  溶液体积为 100 mL,初始浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂用量为 0.1 g,样品 a、样品 b 在不同 pH 值条件下,对  $\text{Cr(VI)}$  去除率(吸附效率)关系曲线。由图 5(B)可知,随着溶液 pH 值变化,样品对  $\text{Cr(VI)}$  去除率有一定影响。就样品 a( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  沉积硅藻土)对  $\text{Cr(VI)}$  去除而言, pH 值在  $2.0 \sim 10.0$  范围内去除率均可达到 98% 以上,最高可达 100%;当  $\text{pH} < 2$ 、 $\text{pH} > 10$  时,去除率均呈现下降趋势,最低可降至 95% 以下。样品 b ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉积硅藻土)在 pH 值在  $3.0 \sim 9.0$  范围内去除率可达到 97% 以上,最高可达 99.5%,而当  $\text{pH} < 3$ 、 $\text{pH} > 9$  时,去除率均呈现下降趋势,最低可降至 95%。在相同 pH 值条件,样品 a 要好于样品 b 对  $\text{Cr(VI)}$  去除效果;在 pH 值  $2.0 \sim 10.0$  范围内,2 个样品对  $\text{Cr(VI)}$  去除率均存在 2 个最高点。其原因在于溶液 pH 值的变化能改变硅藻土的表面  $\zeta$  电位,硅藻土矿物表面存在 2 个等电点,分别为  $\text{pH}=3.5$  和  $\text{pH}=8.5$ ,当溶液 pH 值大于硅藻土

的等电点,硅藻土表面带负电,即  $\zeta$  电位变为负值;当溶液 pH 值小于其等电点,硅藻土表面带正电,即  $\zeta$  电位变为正值。硅藻土表面带正电有利于样品对 Cr(VI)酸根阴离子的辅助吸附,吸附去除率较高。当 pH>9 以后,硅藻土表面带负电,阻碍吸附剂对 Cr(VI)酸根阴离子吸附;而当 pH<3,虽然硅藻土表面带正电,但由于溶液中  $H^+$  离子浓度较高,存在与硅藻土吸附同 Cr(VI)酸根阴离子的竞争吸附,一定程度影响了对 Cr(VI)去除效果。通过对样品吸附 Cr(VI)离子前

后样品进行返溶实验,表明所制备样品稳定性较好。

到目前为至,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  样品对 Cr(VI)吸附容量吸附相比于 CoFe 层状双氢氧化物<sup>[17]</sup>、膨润土/生物炭/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ <sup>[18]</sup>、 $CoFe_2O_4$ /活性炭复合材料<sup>[19]</sup>、Ni/Mg/Al 层状双氢氧化物<sup>[20]</sup>、氧化石墨烯-二乙烯三胺- $Fe_3O_4$ <sup>[21]</sup>、球形  $BaCO_3$ <sup>[22]</sup>、 $Fe_3O_4$ - $SiO_2$ -壳聚糖-聚乙烯亚胺<sup>[23]</sup>、纯硅藻土<sup>[25]</sup>、MgO/生物炭<sup>[26]</sup>(28~236  $mg \cdot g^{-1}$ )较高,但比硫酸掺杂二氨基吡啶聚合物/氧化石墨烯(610  $mg \cdot g^{-1}$ )<sup>[24]</sup>低。表 1 中  $T_e$  为反应平衡时间。

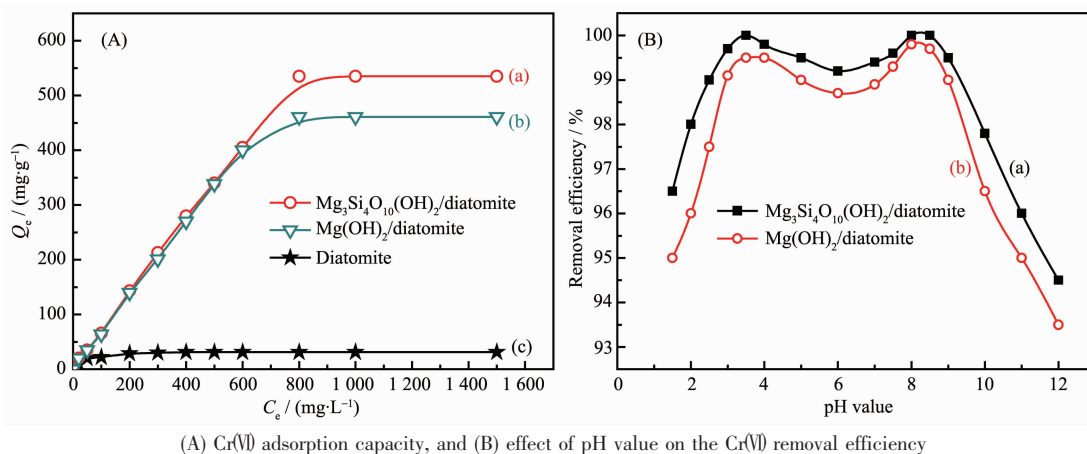


图 5 各样品对 Cr(VI)离子的吸附性能

Fig.5 Adsorption of Cr(VI) ions for the obtained samples

表 1 样品与文献报道的各种吸附剂对 Cr(VI)吸附能力比较

Table 1 Comparison on the Cr(VI) adsorption capacity of the samples and various adsorbents reported in the literature

| Sample                                                       | Concentration of Cr(VI) / ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | Surface area / ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $T_e$ / min | pH value | $Q_e$ / ( $mg \cdot g^{-1}$ ) | Reference |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|----------|-------------------------------|-----------|
| $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ /diatomite                            | 1 500                                           | 350                                   | 30          | 2~10     | 570                           | This work |
| CoFe layered double hydroxides                               | 25                                              | 168                                   | 720         | 7.5      | 28                            | [17]      |
| Bentonite/biochar/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$                      | 50                                              | 11                                    | <1          | 7~10     | 82                            | [18]      |
| $CoFe_2O_4$ /activated carbon composite                      | 150                                             | 1 062                                 | 240         | 2~3      | 83                            | [19]      |
| Ni/Mg/Al activated carbon composite                          | 100                                             | 101                                   | 100         | 7        | 103                           | [20]      |
| Amino functionalized graphene oxide decorated with $Fe_3O_4$ | 33                                              | 57                                    | 0.67        | 2~3      | 123                           | [21]      |
| Barium carbonate spheres                                     | 100                                             | 13                                    | 20          | 4~7      | 227                           | [22]      |
| $Fe_3O_4$ - $SiO_2$ -chitosan                                | 150                                             | 11                                    | 110         | 2~3      | 236                           | [23]      |
| Sulfuric acid doped polydiaminopyridine_graphene composite   | 500                                             | 328                                   | 100         | 3        | 610                           | [24]      |
| Diatomite                                                    | 200                                             | 28                                    | 30          | 5        | 30                            | [25]      |
| MgO-coated biochar                                           | 450                                             | 148                                   | 700         | 3        | 62.89                         | [26]      |

## 2.6 样品对 Cr(VI)吸附的机理分析

### 2.6.1 样品吸附 Cr(VI)前后的 FT-IR 分析

由图 6 可知,样品吸附水的 O-H 振动位于 1 630  $cm^{-1}$ <sup>[11]</sup>。由于硅藻土本身 Si-O-Si 键的不对称

伸缩震动引起了在 468 和 1 096  $cm^{-1}$  处的吸收峰<sup>[17,27]</sup>。另外 532 和 791  $cm^{-1}$  处的吸收峰是归因于 Si-O-Al 键,由硅藻原土中粘土的杂质成分引起。 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ /硅藻土样品存在 437、669、902、1 442

和  $3\,675\text{ cm}^{-1}$  五个新吸收峰。其中  $437\text{ cm}^{-1}$  归因于  $\text{MgO}_6$  八面体对称伸缩振动<sup>[28]</sup>。由 Si-O-Mg 伸缩振动引起了在  $669\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰<sup>[29]</sup>, 而 Si-O-Mg 键的存在同样表明  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  晶体通过化学键与硅

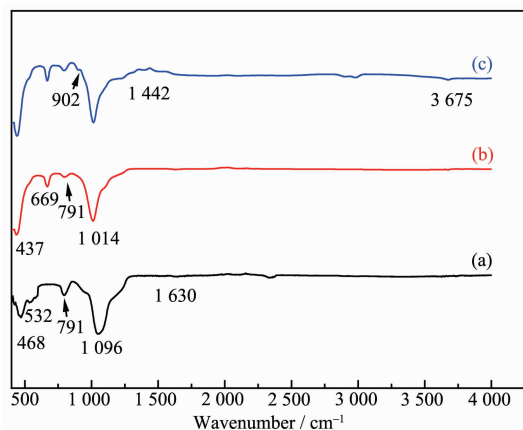


图6 硅藻土原土 (a) 以及  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土吸附 Cr(VI) 前 (b)、后 (c) 的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of (a) raw diatomite, (b) fresh  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /diatomite obtained at 5 h and (c)  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /diatomite after Cr(VI) adsorption

藻土结合在一起。在  $902\text{ cm}^{-1}$  处新的吸收峰是样品在吸附 Cr(VI) 后出现的, 这是由于吸附反应发生后 Cr-O 伸缩振动引起。位于  $1\,442\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是由于 Mg-O 键不对称伸缩振动引起的<sup>[30]</sup>。  $3\,675\text{ cm}^{-1}$  吸收峰是由  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  中 -OH 伸缩振动形成<sup>[31]</sup>。  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品中,  $1\,096\text{ cm}^{-1}$  处 Si-O-Si 键的消失, 同时伴随  $1\,014\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的出现。原因推测为镁原子的结晶引入导致 Si-O-Si 键在红外光谱中出现蓝移。吸收峰的蓝移以及吸收峰尖锐度的变化表明硅酸镁中众多官能团配位环境的变化<sup>[32]</sup>。

## 2.6.2 样品吸附 Cr(VI) 前后 XPS 分析

图 7A 表明吸附 Cr(VI) 后的 XPS 全谱图中出现微弱的 Cr 信号峰。由图 7B 中  $\text{O}1s$  谱图可知, 分别存在  $530.2$ 、 $531.0$  和  $532.6\text{ eV}$  三个峰, 归属于吸附水中氧原子、Mg-O 键、Si-O 键<sup>[33]</sup>。其中在吸附 Cr(VI) 前, 表面吸附氧(-OH)的峰值强度与晶格氧(Mg-O)相差不多, 说明在吸附剂样品表面存在大量的羟基基团。但吸附后吸附剂表面的吸附氧(-OH)强度明显减弱, 晶格氧峰值强度显著增加, 说明吸附 Cr(VI) 后, 部分吸附氧转变为晶格氧, 表明 H-O 键被  $\text{HCrO}_4^-$ 、

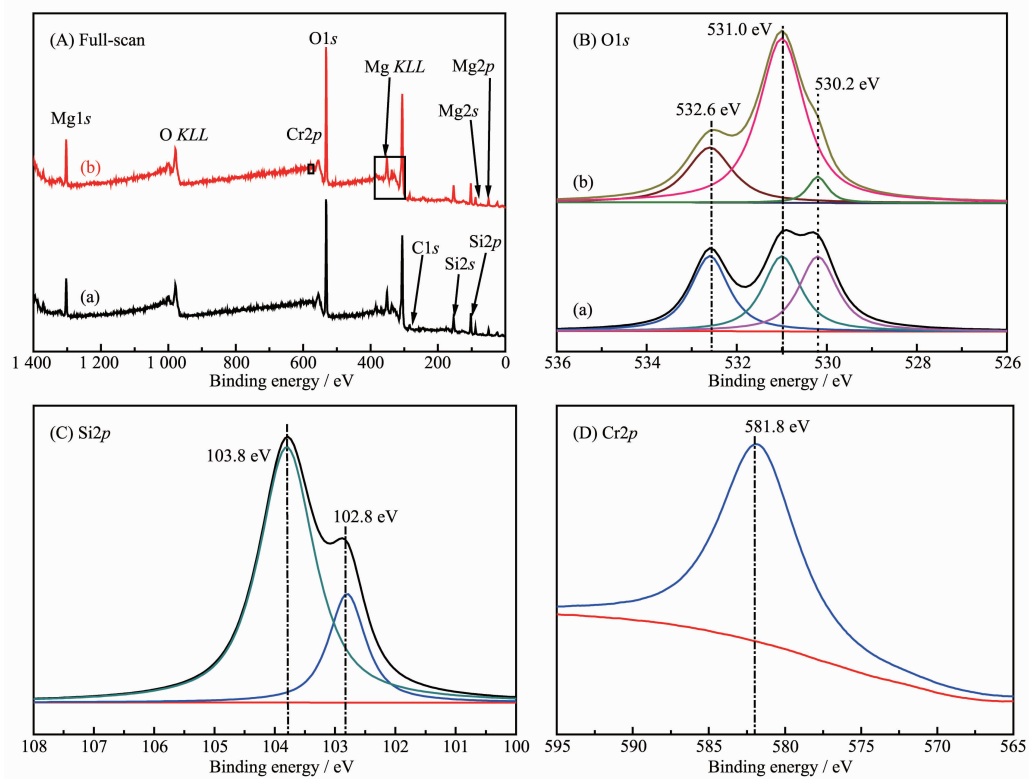


图7 水热反应 5 h 制备的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品吸附 Cr(VI) (a) 前和 (b) 后的 (A) XPS 全谱图和 (B)  $\text{O}1s$  谱图; 吸附后的 (C)  $\text{Si}2p$  和 (D)  $\text{Cr}2p$  谱图

Fig.7 (A) Full-scan and (B)  $\text{O}1s$  XPS spectra of  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /diatomite obtained at 5 h (a) before and (b) after Cr(VI) adsorption; (C)  $\text{Si}2p$  and (D)  $\text{Cr}2p$  XPS spectrum of  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /diatomite obtained at 5 h after Cr(VI) adsorption

$\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 所取代。图 7(A、C)中明显看出样品存在 Si 的特征谱线,并且  $\text{Si}2p$  轨道可以分为 103.8 和 102.8 eV 两个峰。其中 103.8 eV 来源于硅藻土中  $\text{SiO}_2$ , 102.8 eV 来源于所合成的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  中的 Si 元素<sup>[30,34]</sup>,说明硅藻土中只有  $\text{SiO}_2$  参与体系反应。在吸附后 Cr 的  $2p$  轨道主要分布在 581.8 eV 位置附近,表明  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品对  $\text{Cr(VI)}$  进行了有效吸附(图 7(D))。581.8 eV 处特征峰对应于  $\text{Cr(VI)}$ ,表明样品表面 Cr 主要以  $\text{Cr(VI)}$  形式存在。

### 3 结 论

(1) 采用  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为镁源、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作为沉淀剂,以 CTAB 为模板剂,在硅藻土表面原位生长出纳米花状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和片状网络结构的  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。

(2) 硅藻盘表层的镁基氧化物在生长过程中能够实现对形貌、晶相以及成分的控制;起始生长阶段获得的氢氧化镁,在随反应时间增加后转化为  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,转晶过程导致了样品形貌发生变化,即由纳米花片状结构转化成片状网络结构。

(3) 纳米花片状结构  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品的比表面积为  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对  $\text{Cr(VI)}$  的最高吸附容量为  $430 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;片状网络结构  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土样品的比表面积为  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对  $\text{Cr(VI)}$  的最高吸附容量为  $570 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,因此获得的镁基氧化物/硅藻土复合结构在  $\text{Cr(VI)}$  离子的去除中具有较大的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] Qi W F, Zhao Y Y, Zheng X Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **360**:470-476
- [2] Jiang B, Xin S S, Gao L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **308**:588-596
- [3] Hans R, Senanayake G, Dharmasiri L C S, et al. *Hydrometallurgy*, **2016**, **164**:208-218
- [4] Fu X F, Yang H P, Lu G H, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**, **39**:362-370
- [5] Dinda D, Kumar S S. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, **291**:93-101
- [6] Yang S L, Huang P P, Peng L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **4**(2):400-406
- [7] Joshi P, Gorski C A. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, **50**(14):7315-7324
- [8] Du Y C, Yan J, Qi M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **133**(2/3):907-912
- [9] Zhu C S, Dong X, Wang L P. *Water Air Soil Pollut.*, **2014**, **225**(6):1988
- [10] Nosrati A, Larsson M, Lindén J B, et al. *Int. J. Miner. Process.*, **2017**, **166**:29-36
- [11] Chen Y, Liu K R. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **302**:682-696
- [12] Al-Gaashani R, Radiman S, Al-Douri Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**, **521**(6):71-76
- [13] Wang K, Zhao J H, Li H Y, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016**, **61**:287-291
- [14] Sun C T, Xue D F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, **19**(19):12407-12413
- [15] Sun C T, Xue D F. *Funct. Mater. Lett.*, **2017**, **10**(3):1741001
- [16] Li H, Zhang Y J, Wang T S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(22):7878-7881
- [17] Ling F L, Ling F, Lu Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, **234**:230-238
- [18] Ruan Z H, Wu J H, Huang J F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(8):4595-4603
- [19] Qiu W M, Yang D, Xu J C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **678**:179-184
- [20] Lei C S, Zhu X F, Zhu B C, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, **321**:801-811
- [21] Zhao D L, Gao X, Wu C N, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **384**:1-9
- [22] Su Y P, Cui M F, Zhu J H, et al. *J. Mater. Sci.*, **2018**, **53**:4078-4088
- [23] Sun X T, Yang L R, Dong T T, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, **133**(10):43078
- [24] Dinda D, Saha S K. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, **291**:93-101
- [25] DU Yu-Cheng(杜玉成), WANG Xue-Kai(王学凯), HOU Rui-Qin(侯瑞琴), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2018**, **33**(5):557-563
- [26] Xiao R, Wang J J, Li R H, et al. *Chemosphere*, **2018**, **208**:408-416
- [27] Lu J, Wei X D, Chang Y, et al. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2016**, **91**(4):985-993
- [28] An D M, Ding X F, Wang Z C, et al. *Colloids Surf. A*, **2010**, **356**(1):28-31
- [29] YAN Wen-Chang(颜文昌), YUAN Peng(袁鹏), TAN Dao-Yong(谭道勇), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), **2013**, **41**(1):89-95
- [30] Yu Z C, Xu C H, Yuan K K, et al. *Ceram. Int.*, **2018**, **44**(8):9454-9462
- [31] Xian M, Liu Z M, Cheng D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, **320**:495-503
- [32] Liang H, Zhou S, Chen Y T, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2015**, **49**:105-112
- [33] Montero J M, Isaacs M A, Lee A F, et al. *Surf. Sci.*, **2016**, **646**:170-178
- [34] Qu J, Li W, Cao C Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(33):17222-17226