李荣华, 岳庆玲, 孟昭福,等. 2011. 氨基改性 SBA-15 有序介孔材料对Cd(Ⅱ)的吸附热力学特征研究[J]. 环境科学学报,31(6):1241-1247
Li R H, Yue Q L, Meng Z F, *et al*. 2011. Thermodynamic study of Cd(Ⅱ) ions adsorbed by amino-modified SBA-15 ordered mesoporous particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(6): 1241-1247

氨基改性SBA-15有序介孔材料对Cd(Ⅱ)的吸附热力学特征研究

李荣华[1], 岳庆玲[2], 孟昭福[1], 张增强[1,*]

1. 西北农林科技大学 理学院,杨凌 712100
2. 河南科技学院 资源与环境学院,新乡 453003

收稿日期:2010-08-27 **修回日期**:2010-10-19 **录用日期**:2010-10-21

摘要:以硅酸钠为硅源,三嵌聚合物 Pluronic P123 为模板剂,采用水热-后期接枝的合成方法,制备出氨基改性 SBA-15. 用透射电镜、X 射线衍射、氮气吸附-解吸和红外光谱等手段对其结构进行了表征. 在此基础上,以改性 SBA-15 为吸附剂,通过批实验讨论了吸附时间、体系初始 pH 值和温度等对水溶液中 Cd^{2+} 吸附的影响,并讨论了吸附过程的热力学特征. 结果表明,合成的 SBA-15 具有规则多孔特征. SBA-15 介孔材料对 Cd^{2+} 的吸附受体系 pH 控制;未改性的 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量极小,氨基改性可以显著增强 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附能力. 向 100 mL 浓度为 112.5 mg·L^{-1} 和 10 mg·L^{-1} 的 Cd^{2+} 溶液中加入 0.1 g 吸附剂,于 298 K、80 r·min^{-1}、pH = 7.0 的条件下恒温振荡 4 h, 改性 SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附很迅速,并在 30 min 内达到吸附平衡;随着体系温度的升高,改性 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量增加. 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述,在 298 K 时最大吸附量为 0.687 mmol·g^{-1}. 对吸附热力学参数 ΔG^0、ΔH^0 和 ΔS^0 的计算表明,吸附过程是吸热的自发过程. 研究表明,氨基改性 SBA-15 是一种对水体中 Cd^{2+} 具有良好吸附能力的新型吸附剂.

关键词:氨基改性 SBA-15;吸附;有序介孔材料; Cd^{2+};热力学特征

文章编号:0253-2468(2011)06-1241-07 **中图分类号**:X703 **文献标识码**:A

Thermodynamic study of Cd(II) ions adsorbed by amino-modified SBA-15 ordered mesoporous particles

LI Ronghua[1], YUE Qingling[2], MENG Zhaofu[1], ZHANG Zengqiang[1,*]

1. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100
2. College of Resources and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003

Received 27 August 2010; **received** in revised form 19 October 2010; **accepted** 21 October 2010

Abstract: The amino-modified ordered mesoporous material SBA-15 was synthesized by a hydrothermal grafting method using sodium silicate as silica source and triblock poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) copolymer Pluronic P123 as template. The synthesized mesoporous SBA-15 samples were characterized by TEM, X-ray diffraction, FTIR and N_2 adsorption-desorption. The SBA-15 and modified SBA-15 samples were used as sorbents to adsorb Cd^{2+} ions from aqueous solution. The effect of experimental parameters, such as pH, contact time and temperature were examined and the adsorption thermodynamics was also calculated. The results showed that under the same conditions, the maximum adsorption value for Cd(II) was higher than that of the unmodified mesoporous silica. The adsorption process was controlled by system pH. Adsorption equilibrium was reached within 30 minutes when 0.1 g sorbent was added into 100 mL solution which contained 112.5 and 10 mg·L^{-1} Cd^{2+} at pH 7.0, 298 K, 80 r·min^{-1} and 4 h contact time. The adsorption capacity increased with temperature. The Langmuir model can be used to describe the adsorption isotherms. The adsorption capacity of NH_2-SBA-15 was 0.687 mmol·g^{-1}, which is comparable to the adsorption capacity of various adsorbents reported in the literature. Thermodynamic parameters of the adsorption process, such as ΔG^0, ΔH^0 and ΔS^0 indicated that the overall adsorption process was endothermic and spontaneous. The study indicated that the amino-modified ordered mesoporous material SBA-15 is a potential sorbent which could be used

基金项目: 西北农林科技大学青年科研专项基金项目 (No. 08080271);陕西省自然科学基金 (No. 2005C105)
Supported by the Young Scholar Foundation of Northwest A&F University (No. 08080271) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2005C105)

作者简介: 李荣华 (1977—),男,讲师(博士生),E-mail: rh. lee@ nwsuaf. edu. cn; * **通讯作者(责任作者)**, E-mail:zhangzq58@ 126. com
Biography: LI Ronghua (1977—), male, lecturer (Ph. D. candidate), E-mail: rh. lee@ nwsuaf. edu. cn * **Corresponding author**, E-mail: zhangzq58@ 126. com

in the treatment of cadmium contaminated wastewater.

Keywords: amino-modified SBA-15; adsorption; ordered mesoporous materials; Cd^{2+}; thermodynamics

1 引言 (Introduction)

吸附法是一种极具应用潜力的污水净化技术,而在实际污水处理过程中,吸附剂的选择往往是关键.因此,寻找高效的吸附剂用于污水净化成为当前研究的热点.自 1992 年 Kresge 首次采用液晶模板途径合成(Kresge *et al.*,1992)有序介孔二氧化硅材料(Ordered mesoporous silicate materials, OMSs)以来,有关有序介孔二氧化硅材料的研究备受关注,这是由于有序介孔二氧化硅材料具有极大的比表面积,且孔径大小可调(Bagshaw *et al.*, 1995; Zhao *et al.*,1998),因而被认为是一种具有潜在应用前景的新型吸附剂(Nooney *et al.*, 2000; Beck *et al.*, 2002; 徐应明等, 2002; Lam *et al.*, 2007; Serra *et al.*, 2010).为了提高 OMSs 对水体重金属的选择吸附能力,可对其进行进一步的改性修饰.例如,可以通过共价键的形式在 OMSs 中引入含有硫或氮元素的单分子层,从而制备出对水体中重金属污染物具有良好选择性和吸附性的吸附剂(Feng *et al.*, 1997; Mureseanu *et al.*, 2010). Mercier 等(1998)研究发现,用巯丙基硅烷对 OMSs 进行改性后,其对 Hg^{2+} 的吸附量可达到 1.5 mmol·g^{-1};Liu 等(1998)采用后期接枝改性的方法用巯丙基硅烷对钙化的 MCM-41 进行了改性,发现其对 Hg^{2+} 的吸附量可达 2.52 mmol·g^{-1}.而用 1-苯甲酰—3-苯甲酰硫脲改性 MCM-41 和 MCM－48,其对 Hg^{2+} 的吸附量可达 5.0~7.0 mmol·g^{-1}(Zhang *et al.*,2003).也有研究发现,巯丙基硅烷和咪唑基硅烷改性 SBA-15 对 Pt^{2+} 和 Pd^{2+} (Kang *et al.*, 2004)、Cd^{2+} (Fang *et al.*,2005),3-氨丙基-三乙氧基硅烷改性 MCM-41 对 Cu^{2+}、Co^{2+}、Cd^{2+} 和 Ni^{2+} (Showkat *et al.*,2007; 杨静等, 2007),以及乙酰氨-膦酸脂硅烷和羟吡啶酮硅烷改性 MCM-41 对一些放射性核素均具有良好的吸附能力(Corriu *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2004; Fryxell *et al.*, 2005).

总体而言,目前的研究多集中在 OMSs 材料改性剂种类的探索方面,且针对水体中 Hg^{2+} 的吸附探讨最为普遍.而从热力学角度探讨 OMSs 材料对水体重金属离子,尤其是 Cd^{2+} 离子吸附特征方面的研究还鲜见报道.因此,本实验以硅酸钠、三嵌聚合物 Pluronic P123 等为原料,以氨丙基三甲氧基硅烷为改性剂,用水热法合成氨基改性有序 SBA-15 介孔材料,并以其为吸附剂,对水体中 Cd^{2+} 的吸附特征进行了研究,以期为氨基改性 SBA-15 在重金属污染水体的治理提供资料积累和实践依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验仪器与试剂

仪器: ORION-868 酸度计, Philips X′Pert MPDPW 3050 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) Micrometritics Tristar 3000 比表面积测定仪, Phenomenex H-9500 透射电子显微镜, Nexus FTIR 红外光谱仪, XSenes 7 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS).

试剂: H_2SO_4、HCl、KNO_3、NaOH、HNO_3、Na_2SiO_3、$CdCl_2$ 标准溶液(1000 mg·L^{-1})、对甲苯磺酸、无水乙醇、甲苯、三嵌段共聚物 Pluronic P123 (Mav ¼ 5800, EO20PO70EO20)和氨丙基三甲氧基硅烷.试剂均购自 Fisher 公司,为分析纯. 实验用水为 Milli-Q 去离子水(18.2 MΩ·cm, Millipore Co.).

2.2 SBA-15 材料的合成改性及表征

2.2.1 SBA-15 材料的合成改性 SBA-15 介孔材料的合成和改性方法参考文献(Gomez-Cazalilla *et al.*, 2007; Bae *et al.*,2009)进行.具体合成步骤为: 将 5 g 三嵌段共聚物 Pluronic P123 加入到 200 mL H_2SO_4 溶液(0.4 mol·L^{-1})中,磁力搅拌 6 h 直至溶液澄清;然后在室温下加入 0.2 g NaOH 固体,并加入 13.3 mL Na_2SiO_3-NaOH 溶液(含 27% SiO_2、14% NaOH),持续在室温下剧烈磁性搅拌 5 d,最终会出现大量凝胶,体系 pH 维持在 1 左右;所得固体经过滤,去离子水洗 3 次后在 333 K 干燥过夜;最后固体颗粒物在马弗炉中以 10 K·min^{-1} 的速度升温至 823 K 并持续灼烧 6 h,即可得到 SBA-15 介孔材料.进行改性时,把 0.5 g SBA-15 分散于 75mL 甲苯中并在 332 K 下持续搅拌 0.5 h,再加入 3.5 mg 对甲苯磺酸和 1.0 mmol 氨丙基三甲氧基硅烷;然后将混合物加热到接近回流(约 390 K)并搅拌 2 h;最后将固体过滤,并用无水乙醇洗涤 3 次后在 373 K 干燥 12 h,即可得到氨基改性有序 SBA-15 介孔材料,记作 NH_2-SBA-15.

2.2.2 SBA-15 的结构特性表征 用 Philips X′Pert MPDPW 3050 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)

仪分析材料的晶型,以 Cu Kα 靶为放射源,数据采集的范围为 $2\theta = 1 \sim 8°$,步长为 0.02°,计数时间为 5 s. 用 Micrometritics Tristar 3000 比表面积测定仪测定氮气物理吸附,测试温度 77 K. 用 Brumauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积(SBET),用 Barret-Joyner-Halenda(BJH)吸附模型计算平均孔径(DBJH). 用 Phenomenex H-9500 透射电子显微镜观察 SBA-15 材料的表面形态. 用 Nexus FTIR 红外光谱仪进行测定红外光谱,把 SBA-15 材料用 KBr 压片,测试波数为 500 ~ 3750 cm^{-1},步长为 4 cm^{-1},扫描速度为 21 次·min^{-1}. Zeta 电位的测定和计算参照文献(Gao *et al.*,2004)方法进行.

2.3　吸附试验和 Cd^{2+} 的测定方法

吸附试验采用经典的恒温振荡批处理法进行. 取 100 mL Cd^{2+} 溶液置于 250 mL 聚乙烯塑料管中,加入 0.1 g 吸附剂,调节 pH 后恒温振荡 60 min. 然后吸取 10 mL 悬液,用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤,将 5 mL 滤液保存在 2% 高纯 HNO_3 溶液中待测. Cd^{2+} 的测定用 XSenes7 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行.

2.4　数据处理

根据吸附前后溶液中的离子浓度,按式(1)计算吸附剂的单位吸附量 q_e(mmol·g^{-1}).

$$q_e = V(C_0 - C_e)/mM \qquad (1)$$

式中,V 为吸附液的体积(L),C_0、C_e 为初始和吸附平衡时的 Cd(Ⅱ)浓度(mg·L^{-1}),m 为吸附剂用量(g),M 为 Cd 的摩尔质量(g·mol^{-1}).

热力学模型拟合及热力学参数求解参考文献(李荣华等, 2009)进行. 采用 Langmuir 模型 $q_e = Q_m K_c C_e/[M(1 + K_c C_e)]$、Freundlich 模型 $\ln q_e = \ln K_f + (1/n)\ln C_e$,以 Curvexpert1.38 非线性拟合软件采用逐步逼近法对数据进行非线性拟合. 表观热力学参数 ΔG^0、ΔS^0、ΔH^0 的求取按公式(2)、(3)进行.

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_c \qquad (2)$$

$$-RT\ln K_c = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (3)$$

式中,Q_m 为最大吸附量(mmol·g^{-1}),K_f 是 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数,K_c 是反映吸附过程吸附热大小的常数(L·mol^{-1}),T 为温度(K),R 为气体常数(J·mol^{-1}·K^{-1}).

3　结果(Results)

3.1　SBA-15 介孔材料的结构特征

采用透射电子显微镜(TEM)对 SBA-15 介孔材料的表面结构进行分析(图 1),确定合成了高度规则有序的介孔材料,颗粒大小在 250 ~ 330 nm 之间.

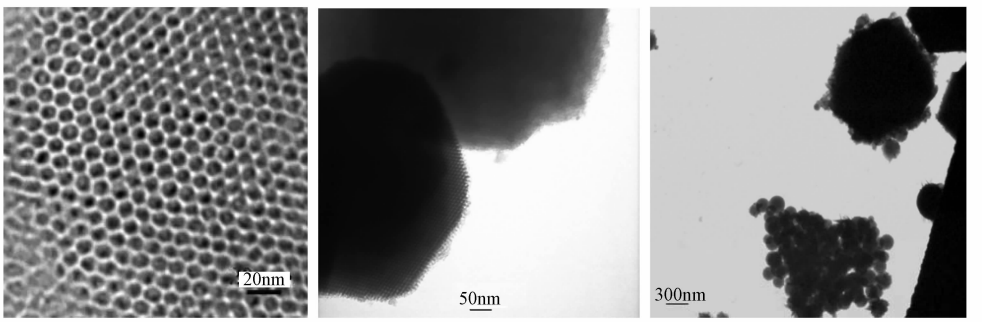


图 1　SBA-15 的 TEM 照片

Fig. 1　TEM images of SBA-15

用 N_2 吸附-解吸技术,得到了 SBA-15 介孔材料的 N_2 吸附-解吸等温线及孔径分布图(图 2). 由图 2 的曲线形状可知,合成材料为介孔材料,其中,SBA-15 的 BET 比表面积为 783 m^2·g^{-1},孔体积为 1.04 cm^3·g^{-1},孔径为 9.12 nm;NH_2-SBA-15 的 BET 比表面积为 566 m^2·g^{-1},孔体积为 0.83 cm^3·g^{-1},孔径为 7.41 nm.

合成材料的 XRD 和红外光谱分析结果见图 3. 由图 3a 的 XRD 分析可知,合成的介孔材料属六方晶系. 图 3b 中的红外光谱分析表明,样品 NH_2-SBA-15 在 1083 cm^{-1} 附近处吸收峰与 SBA-15 相比,并未发生明显位移,但峰变低且峰形变尖,说明骨架中 Si—O 成分提高,缺陷减少(徐应明等,2002). 与 SBA-15 相比,NH_2-SBA-15 出现了新的吸收峰,其中,2930 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 C—H 振动峰(徐应明等,2002). 在 3421 cm^{-1} 附近处的吸收峰为

SBA-15 中的 Si—OH 振动峰,在 1118 cm^{-1}和 1689 cm^{-1}附近很强的尖锐吸收峰为—NH_2吸收峰(Lam *et al.*, 2007; Showkat *et al.*, 2007),这表明 NH_2-SBA-15 制备成功.

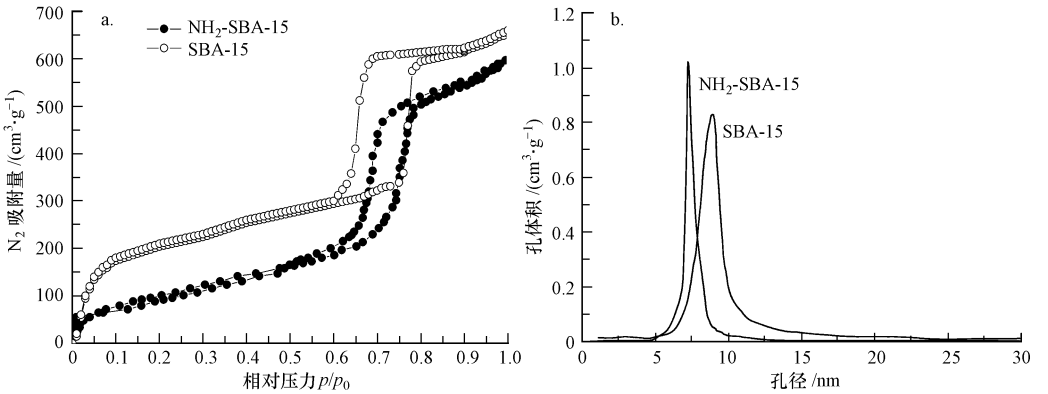


图 2 N_2吸附-解吸曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) at 77 K and pore size distributions (b)

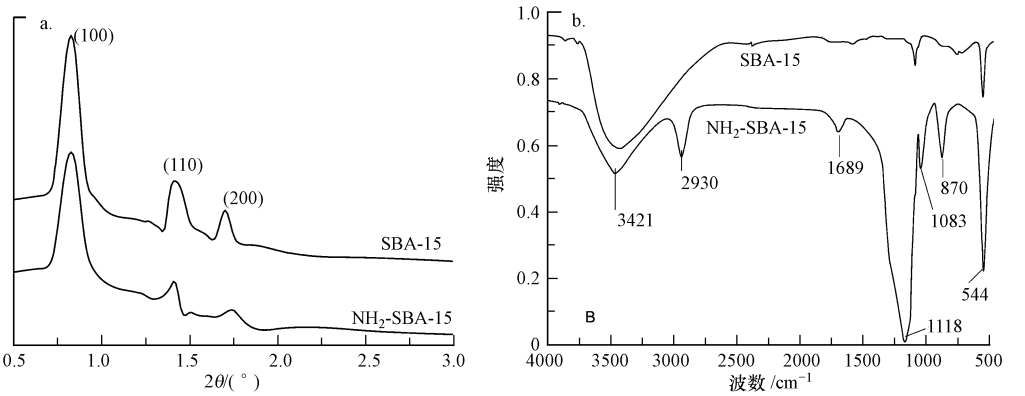


图 3 SBA-15 的 X-射线衍射参数谱图(a)和红外光谱谱图(b)

Fig. 3 X-ray diffraction plots (a) and FTIR spectra (b) of SBA-15 materials

3.2 pH 对 Cd^{2+}吸附的影响

体系 pH 对吸附 Cd^{2+}的影响结果见图 4. 在 100 mL Cd^{2+}溶液(112.5 mg·L^{-1})中加入 0.1 g SBA-15 或 NH_2-SBA-15 吸附剂,室温、80 r·min^{-1}条件下振荡 240 min. 结果表明,NH_2-SBA-15 在体系 pH 值从 2.10 增加到 3.49 的过程中,对 Cd^{2+}的吸附量逐渐增加,在 pH = 4.0 后趋于稳定,Cd^{2+}的最大吸附量为 0.674 mmol·g^{-1};对 SBA-15 而言,随着体系 pH 从 2.10 增加到 7.01,Cd^{2+}的吸附量逐渐增加,但吸附量极小,在 pH = 7.01 时仅达 0.031 mmol·g^{-1}.

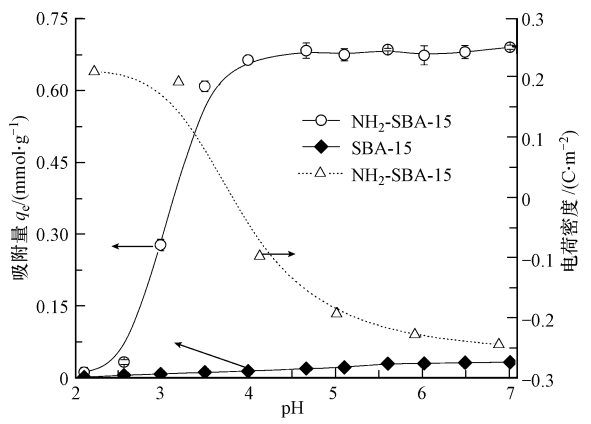


图 4 pH 对 Cd^{2+}吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH on Cd^{2+} adsorption

3.3 吸附时间对 Cd^{2+}吸附量的影响

由图 5 可知,SBA-15 对 Cd^{2+}的吸附量极小,因而在后续研究中,仅以 NH_2-SBA-15 为吸附剂进行试验. 在 100 mL 不同浓度的 Cd^{2+}溶液中加入 0.1 g NH_2-SBA-15 吸附剂,调节 pH = 7.0,室温、80 r·min^{-1}条件下振荡 240 min. 结果发现,吸附剂对 Cd^{2+}的吸附很迅速,能在 30 min 内达到吸附平衡(图 5). 为了保证吸附剂对 Cd^{2+}的吸附效率,进行热力学研究时选择吸附时间为 60 min.

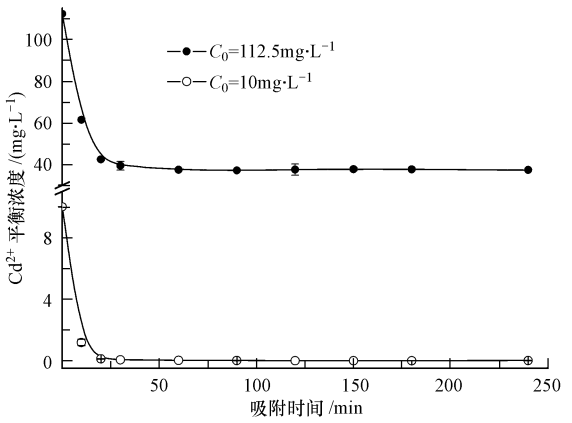


图 5　吸附时间对 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig. 5　Effect of contact time on Cd^{2+} adsorption

3.4　温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

在 100 mL 浓度为 0 ~ 400 mg·L^{-1}的 Cd^{2+} 溶液中加入 0.1 g NH_2-SBA-15 吸附剂,pH = 7.0、80 r·min^{-1}条件下振荡 4h. 结果表明,随着体系温度的升高,吸附剂对Cd^{2+} 的吸附量增加(图6). 分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验结果进行拟合,发现 Langmuir 模型的拟合效果较好(表 1),在 298 K 时 NH_2-SBA-15 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 0.687 mmol·g^{-1}.

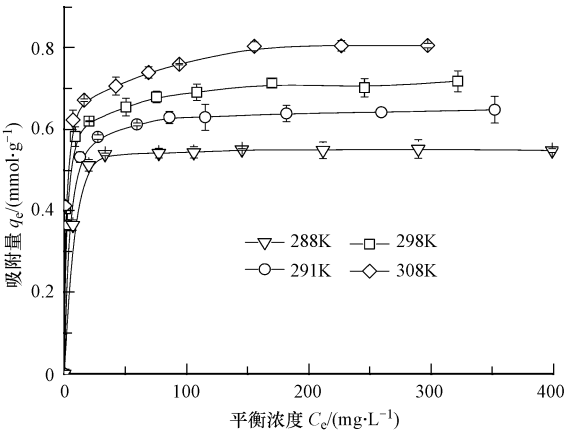


图 6　温度对Cd^{2+} 吸附的影响

Fig. 6　Effect of temperature on Cd^{2+} adsorption

表 1　吸附等温线模型拟合参数

Table 1　Parameters of Langmuir and Freundlich models

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m/(mmol·g^{-1})	K_c/(L·mol^{-1})	R^2	K_f/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	n	R^2
288	0.552	3.26×10^4	0.9876	1.25	10.14	0.7853
291	0.644	4.47×10^4	0.9994	1.31	9.21	0.8161
298	0.687	1.25×10^5	0.9954	1.32	10.53	0.9051
308	0.753	2.23×10^5	0.9976	1.57	9.73	0.9884

利用公式(3)作 ΔG 与 T 之间的曲线(图 7),并进行热力学参数求解,结果见表 2. 从表 2 可知,热力学参数 ΔG^0 为负值,说明该吸附过程自发进行;ΔH^0为正值,说明吸附过程吸热,升温有利于吸附进行.

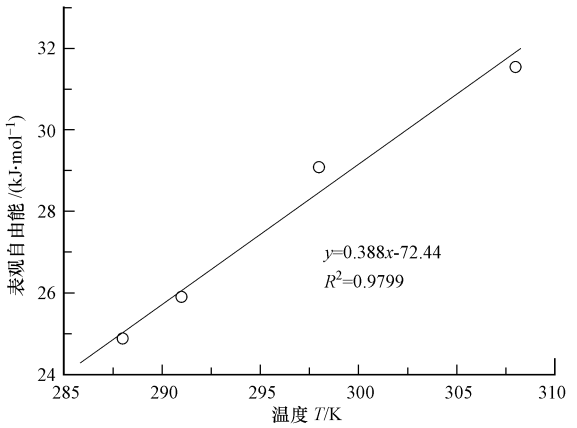


图 7　ΔG 与 T 之间的关系曲线

Fig. 7　The curve of ΔG and T

表 2　热力学参数

Table 2　Thermodynamic parameters

温度/K	ΔG^0 /(kJ·mol^{-1})	ΔH^0 /(kJ·mol^{-1})	ΔS^0 /(kJ·mol^{-1})
288	-24.89	72.44	0.388
291	-25.91		
298	-29.08		
308	-31.54		

4　讨论 (Discussion)

NH_2-SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附很迅速,并在 30 min 内达到吸附平衡. 这与其他学者用不同类型 OMSs 吸附剂的研究结果类似(Fang *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2004; Fryxell *et al.*, 2005; Aguado *et al.*, 2009). 这是由于 OMSs 类介孔材料具有极大的比表面积大,孔径均匀,吸附点位密度高等特定的表面形态特性所造成的(Feng *et al.*, 1997).

研究表明(徐应明等, 2002; Pérez-Quintanilla

et al., 2006; 杨静等, 2007),无论用 MCM-41、13X 微孔沸石还是 SBA-15,其对 Cd^{2+} 的吸附均受体系 pH 的影响很大,这一点在本实验中也得到了验证. 对未改性 SBA-15 和 NH_2-SBA-15 而言,在体系 pH 值从 2.10 到 7.01 的过程中,其对 Cd^{2+} 的吸附逐渐增强,但 NH_2-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附在 pH = 4.0 后达到恒定,Cd^{2+} 的吸附量可达 0.674 mmol·g^{-1}. 而 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量极小,在 pH = 7.01 时仅达 0.021 mmol·g^{-1}. Pérez-Quintanilla 等(2006)用 2-巯基嘧啶硅烷改性 SBA-15,其对 Cd^{2+} 的最大吸附量可达(0.99 ± 0.03) mmol·g^{-1},而未改性 SBA-15 对 Cd^{2+} 的最大吸附量仅为(0.04 ± 0.02) mmol·g^{-1},这与本研究结果相似. 说明采用改性引入官能团(如氨基)的手段可以提高 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附能力.

pH 值对 NH_2-SBA-15 吸附水体 Cd^{2+} 的影响也可从吸附机理上进行探讨. 总体而言,随溶液 pH 值增加,NH_2-SBA-15 吸附剂对水体中 Cd^{2+} 的吸附作用明显增大,且在吸附突变 pH 范围内,具有十分显著的吸附效果,这是由于这种吸附作用是属化学吸附反应(徐应明等,2002),并且这种化学吸附反应主要来自于 Cd^{2+} 与 SBA-15 表面功能团(氨基或 2-巯基嘧啶)间的络合作用(Pérez-Quintanilla *et al.*, 2006). 而 Cd^{2+} 在未改性 SBA-15、MCM-41 等硅基吸附材料表面的吸附作用为表面羟基 Si—OH 基团间的离子交换作用,且吸附作用受溶液 pH 值影响较大(徐应明等,2002),另外,Cd^{2+} 与 Si—OH 基团间的离子交换作用要比其与—NH_2 的络合作用弱很多,因此,对 Cd^{2+} 的吸附能力有限. 同样由图 5 可见,在 pH < 7.01 时,不利 Cd^{2+} 在 SBA-15 表面的吸附. 与 SBA-15 相比,虽然 NH_2-SBA-15 吸附的溶液 pH 范围变宽,但仍能观察到溶液 pH 值下降不利于 Cd^{2+} 吸附的现象,这是因为溶液中的 H^+ 对吸附点位具有竞争性作用的缘故(徐应明等, 2002). 由于在酸性条件下,NH_2-SBA-15 吸附剂上的—NH_2 官能团和 H^+ 结合形成带正电的—NH_3^+ 基团,从而对 Cd^{2+} 的吸附产生排斥. 这一点可以从图 5 中 NH_2-SBA-15 的零电位(约 pH = 3.7)可以看出.

但不同的类型的 OMSs 对 Cd^{2+} 的吸附能力也有很大差异. 例如,杨静等(2007)研究发现,MCM-41 可以吸附 77.55% 的 Cd^{2+},13X 沸石可以吸附 99.90% 的 Cd^{2+};而本研究中 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量仅 0.021mmol·g^{-1}(约 8%). 造成吸附能力差别较大原因是由于 13X 沸石属于 Fd3m 立方晶系,相邻的 β 笼间通过六方柱连接,从而形成超笼结构和三维孔道,有利于提高孔隙率(徐如人等,2005). 另外,13X 沸石晶体结构中部分硅被铝取代,还含有一些 Na^+、K^+、Mg^{2+} 等离子可以参与 Cd^{2+} 的吸附交换. 而 MCM-41 和 SBA-15 均为六方晶系 p6mm,孔道为六边形六方排列,孔的利用率相对较低(杨静等,2007). 同时,杨静等(2007)在研究中所用的 MCM-41 对 Cd^{2+} 的吸附能力显著高于本研究所用 SBA-15,这是由于 MCM-41 的比表面高达 1032 $m^2·g^{-1}$,远大于本研究所用的 SBA-15 的比表面积(783$m^2·g^{-1}$). 因为介孔材料的比表面、孔径和孔体积大小会强烈地影响其吸附能力(Mercier *et al.*, 1998).

NH_2-SBA-15 对水体中 Cd^{2+} 的吸附等温线用 Langmuir 模型拟合的结果比 Freundlich 模型好,这与徐应明等(2002)用 MCM-41,Lam 等(2007)用氨基改性 MCM-41,Pérez-Quintanilla 等(2006)用 2-巯基嘧啶改性 SBA-15 对 Cd^{2+} 的研究结果一致.

5 结论 (Conclusions)

以硅酸钠为硅源,三嵌聚合物 Pluronic P123 为模板剂,采用水热-后期接枝的合成方法,成功制备出了 SBA-15 介孔材料,表征结果表明,合成的介孔材料具有规则多孔特征. SBA-15 介孔材料对 Cd^{2+} 的吸附受体系 pH 控制;未改性 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量极小,通过氨基改性可以显著提高 SBA-15 对水体 Cd^{2+} 的吸附能力. NH_2-SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附很迅速,并在 30 min 内达到吸附平衡. 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述,在 298 K 时对 Cd^{2+} 的最大吸附量可达 0.687 mmol·g^{-1}. 吸附热力学研究表明,吸附过程是吸热的自发过程,增温有利于 NH_2-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附,其吸附机理是 NH_2-SBA-15 的表面—NH_2 与水体 Cd^{2+} 间的络合作用. 研究表明,氨基改性 SBA-15 是一种对水体 Cd^{2+} 具有良好吸附性能的新型吸附剂.

致谢(Acknowledgements):Missouri University 电子工程系纳米中心为本研究中 SBA-15 的表征提供了帮助,在此表示感谢.

责任作者简介:张增强 (1963—),男,教授,博士生导师,从事固体废弃物资源化和环境化学研究. E-mail: zhangzq58@126.com.

参考文献(References):

Aguado J, Arsuaga J M, Arencibia A, *et al*. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica [J]. Journal of Hazardous Materials, 163(1): 213-221

Bae J A, Song K C, Jeon J K, *et al*. 2009. Effect of pore structure of amine-functionalized mesoporous silica-supported rhodium catalysts on 1-octene hydroformylation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 123: 289-297

Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. 1995. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants [J]. Science, 269(5228): 1242-1244

Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al*. 2002. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. Journal of the American Chemical Society, 114(27): 10834-10843

Corriu R J P, Mehdi A, Reye C, *et al*. 2004. Preparation of ordered SBA-15 mesoporous silica containing chelating groups. Study of the complexation of Eu-III inside the pore channels of the materials [J]. New Journal of Chemistry, 28(1): 156-160

Fang G Z, Tan J, Pan X P. 2005. Synthesis and evaluation of an ion-imprinted functionalized sorbent for selective separation of cadmium ion [J]. Separation Science Technology, 40(8): 1597-1608

Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al*. 1997. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports [J]. Science, 276(5314): 923-926

Fryxell G E, Lin Y, Fiskum S, *et al*. 2005. Actinide sequestration using self-assembled monolayers on mesoporous supports [J]. Environmental Science & Technology, 39(5): 1324-1331

Gao Y, Wahi R, Kan A T, *et al*. 2004. Adsorption of cadmium on anatase nanoparticless effect of crystal size and pH [J]. Langmuir, 20:9585-9593

Gomez-Cazalilla M, Merida-Robles J M, Gurbani A, *et al*. 2007. Characterization and acidic properties of Al-SBA- 15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica [J]. Journal of Solid State Chemistry, 180(3): 1130-1140

Kang T, Park Y, Yi J. 2004. Highly selective adsorption of Pt^{2+} and Pd^{2+} using thiol-functionalized mesoporous silica [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(6): 1478-1484

Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al*. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves sythesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 359(6397): 710-712

Lam K F, Yeung K L, Mckay G. 2007. Efficient approach for Cd^{2+} and Ni^{2+} removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity [J]. Environmental Science & Technology, 41: 3329-3334

Lin Y, Fiskum S K, Yantasee W, *et al*. 2004. Incorporation of hydroxypyridinone ligands into self-assembled monolayers on mesoporous supports for selective actinide sequestration [J]. Environmental Science & Technology, 39(5): 1332-1337

Liu J, Feng X, Fryxell G E, *et al*. 1998. Hybrid mesoporus materials with functionalized monolayers [J]. Advanced Materials, 10(2): 161-164

Mercier L, Pinnavaia T J. 1998. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake [J]. Environmental Science & Technology, 32(18): 2749-2754

Mureseanu M, Reiss A, Cioatera N, *et al*. 2010. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 182(1/3): 197-203

Nooney R I, Kalyanaraman M, Kennedy G, *et al*. 2000. Heavy metal remediation using functionalized mesoporoussilicas with controlled macrostructure [J]. Langmuir, 17(2): 528-533

Pérez-Quintanilla D, Hierro I, Fajardo M, *et al*. 2006. Adsorption of cadmium (II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine [J]. Journal of Materials Chemistry, 16: 1757-1764

Pérez-Quintanilla D, Hierro I, FajardoM, *et al*. 2006. Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 89(1/3): 58-68

Serra E, Díez E, Díaz I, *et al*. 2010. A comparative study of periodic mesoporous organosilica and different hydrophobic mesoporous silicas for lipase immobilization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 132(3): 487-493

Showkat A M, Zhang Y P, Kim M S, *et al*. 2007. Analysis of heavy metal toxic ions by adsorption onto amino-functionalized ordered mesoporous silica [J]. Bulletin of Korean Chemistry Society, 28(11): 1985-1992

Zhang L, Zhang W, Shi J, *et al*. 2003. A new thioether functionalized organic-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious Hg^{2+} adsorbent [J]. Chemical Communications, 2: 210-211

Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al*. 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores [J]. Science, 279(5350): 548-552

李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 2009. 玉米秸秆对 Cr(Ⅵ)的生物吸附及热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 29(7): 1434 -1441

Li R H, Zhang Z Q, Meng Z F, *et al*. 2009. B iosorption of Cr(Ⅵ) by corn stalk biomass: thermodynamics and mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(7): 1434-1441(in Chinese)

徐如人, 庞文琴, 于吉红. 2005. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社

Xu R R, Pang W Q, Yu J H. 2005. Chemistry-Zeolites and Porous Materials[M]. Beijing: Science Press (in Chinese)

徐应明, 李军幸, 戴晓华, 等. 2002. 介孔分子筛表面功能膜的制备及对水体中铅汞镉的去除作用[J]. 应用化学, 19(10): 941-945

Xu Y M, Li J X, Dai X H, *et al*. 2002. Preparation of thiol-functionalized mesoporous molecular sieve and removal of Pb^{2+}, Hg^{2+} and Cd^{2+} in water [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 19(10): 941-945(in Chinese)

杨静, 麻晓光, Frost R L. 2007. MCM-41 介孔材料的合成条件和特性对吸附镉离子的影响[J]. 硅酸盐学报, 35(6): 750-754

Yang J, Ma X G, Frost R L. 2007. Effect of synthesis conditions and characteristics of the MCM-41 mesoporous materials on adsorption of cadmium ion [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 35(6): 750-754(in Chinese)

杨静, 麻晓光, 马鸿文, 等. 2007. 13X 微孔沸石和 MCM-41 介孔材料的合成及用于处理含 Cd^{2+} 废水[J]. 过程工程学报, 7(2): 399-403

Yang J, Ma X G, Ma H W, *et al*. 2007. Synthesis od 13X zeolite and MCM-41 mesoporous materials and treatment of Cd^{2+}-containing wastewater [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 7(2): 399-403 (in Chinese)