

改性纳米粒子及高分子吸附材料的研究进展

刘勇智¹ 陈国力^{1*} 王雅珍² 殷广明¹

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院分析测试中心, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 综述了改性纳米 TiO_2 、纳米 ZnO/CuO 、纳米 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、氧化石墨烯、纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、赤铁矿及高分子吸附材料的研究进展。重点介绍了改性纳米粒子及高分子吸附材料的制备。同时,对改性纳米粒子及高分子吸附材料的应用进行了概述,并提出了改性纳米粒子及高分子吸附材料的未来发展前景。

关键词 改性纳米粒子,改性高分子,吸附材料,应用

Research progress of modified nanoparticles and polymeric adsorbent

Liu Yongzhi¹ Chen Guoli¹ Wang Yazhen² Yin Guangming¹

(1.Center of Analysis and Test,College of Chemistry and Chemical Engineering,
Qiqihar University,Qiqihar 161006;2.College of Materials Science and Engineering,
Qiqihar University,Qiqihar 161006)

Abstract Research progress of the modified nano- TiO_2 , nano- ZnO/CuO , nano- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, graphene oxide, nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /hematite and polymer composite adsorption materials were reviewed.The preparation of modified nano-particles and polymer adsorption materials were introduced.At the same time,the application of modified nano-particles and polymer adsorption materials were summarized,and the future development prospects were also presented.

Key words modified nanoparticle,modified polymer,adsorption material,application

使用吸附剂一直被认为是一种控制污染源的高效方法,为此研究者开发了多种类型的吸附剂来去除废水、空气和土壤中的污染物。目前,已开发的吸附剂适用于大多数污染物。纳米粒子由于具有较大的比表面积且结构灵活性而具备独特的物理化学性能,因此被广泛应用于太阳能电池、锂离子电池、催化剂、吸附剂等。同时,高分子类吸附剂也是研究的前沿及重点,由于高分子化合物物理及化学性质的多样性,对于各种污染物有不同的吸附机理,为了更好的发挥纳米粒子和高分子类化合物的性质,研究者将他们进行改性,笔者综述了改性纳米粒子和改性高分子材料的主要方法。

1 纳米粒子吸附材料

1.1 改性纳米 TiO_2

Li 等^[1]将四异丙醇钛和油胺通过热分解的方

法制备二氧化钛(TiO_2)纳米微球(TTIP),为了避免光催化的影响,在没有光照的条件下将其分散在不同浓度下的亚甲基蓝(MO)水溶液中,考察其吸附能力,结果表明,TTIP:MO(摩尔比,下同)=1:2时,吸附量为 184mg/g;TTIP:MO=1:8时,吸附量为 114mg/g;TTIP:MO=1:32 时,吸附量为 88mg/g。Geng 等^[2]用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)改性 TiO_2 制备 APTS- TiO_2 ,再将丙烯酰氯、三乙胺和 APTS- TiO_2 反应制备丙烯酰胺-APTS- TiO_2 (AA-APTS- TiO_2)。以 AA-APTS- TiO_2 作为吸附剂对扑灭津(propazine)做了选择性吸附实验,结果表明,当吸附剂浓度为 6.8076mg/g 时,吸附扑灭津的最大量为 11mg/L。Sun 等^[3]将 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)接枝活性碳(AC)生成 HS/AC,然后将 HS/AC 与 TiCl_4 反应生成了 $\text{TiO}_2/\text{HS/AC}$ 纳米复合材料,以其作为光催化剂及吸附剂可有效

基金项目:国家自然科学基金项目(21376127);黑龙江省自然科学基金(B201312)

作者简介:刘勇智(1964-),副教授,主要从事材料的性能研究。

联系人:陈国力(1986-),实验师,主要从事高分子材料研究。

地降解及吸附亚甲基蓝(MB),结果表明,当MO浓度为1mg/L的时候降解率可接近100%。Garza-Arévalo等^[4]通过溶胶-凝胶法将异丙醇钛与硝酸铁反应生成 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$,将其作为吸附剂,在可见光下将As(III)氧化,来评估 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 对As(V)的吸附能力, $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 在持续太阳光辐射下可以去除被污染的地下水中的As,因其具有化学稳定性,可重复使用,当 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 质量分数为1.0%,光照1.25h时,对As(V)吸附率最大可达到1.5mg/L。Mohamed等^[5]将 FeCl_3 与柠檬酸钠混合溶解在乙二醇中,再加入乙酸钠反应生成 Fe_3O_4 纳米粒子,将 Fe_3O_4 与正硅酸乙酯(TEOS)在乙醇、水、氨水溶液中反应生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核-壳产物, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇、水、氨水中与钛酸丁酯(TBT)反应,生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 核-双壳产物,并研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 对吸附水和饮料中Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)和Pb(II)的吸附能力,结果表明,对Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)和Pb(II)的最大吸附量分别为125、137、148和160mg/g。Zhong等^[6]将 SbCl_3 、S与 TiO_2 纳米管反应,生成了 TiO_2 纳米管/ Sb_2S_3 ,可以有效的吸附甲基橙和罗丹明B,吸附4h对甲基橙的最大降解率为83.3%,吸附2.5h对罗丹明B的最大降解率约为80.7%。Liu等^[7]将HCl与 TiCl_4 反应生成 TiO_2 微球, TiO_2 与 AgNO_3 反应生成 $\text{Ag}_2\text{O-Ag/TiO}_2$ 复合材料,能够高效吸附水中的 I^- ,结果表明,初始浓度为220mg/L的 I^- 被吸附300min后,吸附量为207mg/g。Sui等^[8]通过溶胶-凝胶法将钛酸四丁酯(TBT)和 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、正硅酸乙酯(TEOS)在乙醇溶液中反应生成了 $\text{Pr-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料,用于罗丹明B(Rhb)的吸附,结果表明,在紫外光照射下,Rhb(5mg/L)的光降解效率大于95%,可见光照射下,光降解效率为90%,该复合材料在工业染料废水的处理方面具有广阔的应用前景。Giovannetti等^[9]用二-四丁铵顺式-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钕(II)(N719)包覆纳米 TiO_2 微球,目的在于吸附纺织污水中的亚甲基蓝,实验结果表明,吸附100min时,吸附量达到最大为 $0.65 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,具有优良的吸附效果,并具有可回收性。

1.2 改性纳米ZnO/CuO

Wang等^[10]将硝酸和硝酸锌与沸石(4A)在高温下反应生成ZnO包覆沸石的吸附剂来吸附腐殖酸(HA),结果表明,吸附剂在 $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时的最大吸附容量约为60mg/g,具有很高的吸附能力,可以

广泛应用在污水处理中。André等^[11]分别将乙酸铜通过溶剂热合成法、沉淀法、前驱体煅烧法合成了CuO-Sol、CuO-Prec、CuO-Cal作为Cr(VI)的吸附剂,探讨了在不同温度下的吸附效果。结果表明,通过Langmuir吸附等温模型,在 25°C 下CuO-Sol、CuO-Prec、CuO-Cal的最大吸附量分别为245.70mg/g、170.65mg/g、3.44mg/g,说明CuO-Sol具有很好的吸附效果,当温度从 10°C 升到 70°C ,吸附量从179mg/g增加到335mg/g。Sher等^[12]将溶解在壳聚糖(CS)溶液中的纳米材料CuO逐渐滴加在 NH_4OH 溶液中制备壳聚糖/氧化铜(CS/CuO)复合微球,结果表明,CS/CuO作为吸附剂表现出对Mo有较强的吸附能力和选择性,吸附180min时, $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$,吸附率约为95%。

1.3 改性纳米 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Amene等^[13]通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CuO}$ 纳米复合材料,并用复合材料作为吸附剂来去除水溶液中的亚甲基蓝(MO),结果表明降解率可达到98%。Zheng等^[14]通过干燥和焙烧制备 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂,目的用于吸附水中的有机污染物草甘膦, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 通过微波-紫外线(MW-UV)照射,形成MW-UV体系,结果表明,当 Al_2O_3 占 MnO_x 质量比为10%时,降解率约为90%,用于处理有机污染物有很大的潜力。

1.4 改性氧化石墨烯

Subbaiah等^[15]以草酸与氧氯化锆合成草酸锆(Zr-O_x)复合物,将 Zr-O_x 与氧化石墨烯反应,生成草酸-氧化石墨烯-锆($\text{O}_x\text{-GO-Zr}$)复合物,该复合物可以有效地去除 F^- ,结果表明,在室温下,吸附18min时,观察到的最大脱氟容量为9.70mg/g。Hamid等^[16]将石墨通过一种简单的氧化方法合成氧化石墨(GO),再将 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在氨水溶液中反应生成 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(Fe_3O_4 , MNPs),加入正硅酸乙酯(TEOS)在乙醇/水、氨水溶液中反应生成 SiO_2 包覆 Fe_3O_4 的产物($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 与GO在NaOH溶液中反应生成一种新的吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{GO}$,用来吸附几种环境水中富集的As(III)和As(V),ICP结果表明As(III)测试浓度为7.51mg/g,As(V)测试浓度为11.46mg/g。Kumar等^[17]将石墨氧化成氧化石墨烯(GO),然后加入二氯亚砷和二甲基甲酰胺生成酰氯改性的GO(GO's-COCl),将壳聚糖和 GO's-COCl 在乙酸溶液中反应生成新型吸附剂,用于吸附As(V),结果表明这种

吸附材料具有 3 倍的再生和稳定性周期。Kumar 等^[18]将石墨氧化成氧化石墨(GO),GO 与巯基苯并噻唑反应,生成了具有巯基功能化的 GO,将其作为吸附剂吸附 Hg(II),结果表明,其能成功的吸附鱼组织内的 Hg,吸附剂的用量在 0.01~0.10g 范围,20mL 的样品中对汞的最大吸附率为 99.5%。

1.5 改性纳米 Fe₂O₃/Fe₃O₄/赤铁矿

Ayse 等^[19]将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 在乙醇溶液中与正硅酸乙酯(TEOS)反应制备了硅包覆 γ-Fe₂O₃ 的纳米粒子(Si-γ-Fe₂O₃),研究结果表明 Si-γ-Fe₂O₃ 对亚甲基蓝有很好的吸附效果。Sarita 等^[20]将 FeCl₃·6H₂O、FeCl₂ 和 NH₄OH 制备了 Fe₃O₄ 纳米粒子,将 Fe₃O₄ 包覆沙之后作为纳米吸附剂来吸附 As(III),对于去除饮用水中的有害元素 As 提供了一种经济可行的方法。Soumya 等^[21]在高碱性溶液中合成了赤铁矿,将其老化后用于吸附钼酸盐中的 Mo,并与未老化的赤铁矿进行吸附对比实验,结果表明赤铁矿的老化越长对 Mo 的吸收量越大。Soumya 等^[22]在碱性条件下合成赤铁矿,用于吸附砷酸盐中的 As,通过 ICP-MS 分析表明在老化过程中赤铁矿表面吸附 As 的浓度变化为 0~2.247μg/g。

2 改性高分子材料

Ge 等^[23]制备了聚乙烯亚胺(PEI)复合材料作为高效和可重复使用的吸附剂,用于吸附重金属 Cu(II),结果表明,通过吸附等温线得出对 Cu(II)最大吸附量为 285.7mg/g,具有良好的稳定性,说明这种吸附剂将是一种新型高性能且具有发展潜力的污水处理和金属污染治理环保材料。Bahareh 等^[24]研究并制备了一种新型的 4A-沸石/聚乙烯醇(PVA)作为吸附剂,用于吸附不同浓度的亚甲基蓝溶液。Zhao 等^[25]将 Pd 和 γ-Al₂O₃ 在丙酮溶液中反应制备了 Pd/Al₂O₃,聚乙烯醇(PVA)与 Na₂PdCl₄ 反应制备了 Pd-PVA 胶体,然后与 Pd/Al₂O₃ 反应制备了 Pd-PVA/Al₂O₃,产物用于吸附水相中的硝酸盐和铵,结果表明,pH=5.5±0.5, T=(21±1)℃,对 NO₂⁻ 的吸附率约为 96%。Yu 等^[26]将聚合的乙烯基苄基氯接枝到纤维素微球上,再加入 NH(C₂H₅)₂ 进行氨基化,合成了一种新型的氨基纤维素微球吸附剂,其在 2mol/L 的 NaCl 溶液中对 Cr(VI)有很好的吸附能力,结果表明,浓度为 6177mg/g Cr(VI)被吸附 1h 后,吸附容量为 129mg/g。Shahid 等^[27]将硝酸钴与十六烷基三甲

基溴化铵溶解在乙醇、水溶液中,再加入 NH₄OH 和正硅酸乙酯反应生成 Co-MCM,将壳聚糖与 Co-MCM 在冰乙酸介质中反应生成壳聚糖-Co-MCM 复合膜作为吸附剂吸附有机染料(刚果红、甲基橙、靛蓝胭脂红),结果表明,对甲基橙和靛蓝胭脂红的吸附率约可达到 80%,对刚果红吸附率约可达到 50%。Shadpour 等^[28]用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷改性 α-MnO₂,生成 α-MnO₂-APTS,再与壳聚糖(CS)于交联剂戊二醛的作用下生成了 α-MnO₂-APTS/CS 纳米复合材料,结果表明,不添加交联剂戊二醛对 Pb(II)的吸附率可达到 90.56%,添加交联剂戊二醛吸附率可达到 59.93%。Jia 等^[29]以过氧化苯甲酰为引发剂将聚乙烯醇、苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、交联剂二乙烯基苯通过自由基聚合的方法合成高分子化合物,再与已在 DMF 溶液中搅拌 2d 的三正丁基磷反应,生成了 PPMs 吸附剂,通过固相萃取,用 HPLC-ICP-MS 检测其吸附环境水中的 As(III)、二甲基砷酸(DMA)、一甲基砷酸(MMA)和 As(V)的效果,结果表明,对 As(III)、二甲基砷酸(DMA)、一甲基砷酸(MMA)和 As(V)的最低检出限分别为 1.2mg/L、0.96mg/L、0.82mg/L 和 0.91mg/L;相对标准偏差分别为 3.9%、5.6%、3.2%和 4.5%。Zhang 等^[30]将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和尿素聚乙烯吡咯烷酮(PVP)反应生成了 CeCO₃OH 纳米微球,用来吸附并去除水里的 F⁻,这项研究表明,CeCO₃OH 纳米微球可以高效的去除饮用水中的氟化物,在 pH=7.0 时,最大吸附量为 45mg/g,并且可以发展成为一项非常可行的技术。

3 展望

(1)改性纳米粒子及高分子吸附材料还需进一步深入研究,寻找或合成新型的吸附剂,为废水、空气和土壤中污染物的处理开辟新的途径。

(2)未来的研究方向和重点是纳米粒子及高分子材料改性的新途径,改变现有吸附性能单一的弊端,使吸附剂的研发向多功能化的方向发展。

参考文献

- [1] Li Wenting, Shang Chunli, Li Xue. A one-step thermal decomposition method to prepare anatase TiO₂ nanosheets with improved adsorption capacities and enhanced photocatalytic activities[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 2223-2233.
- [2] Geng Haoran, Miao Shanshan, Jin Shefeng, et al. A newly de-

- veloped molecularly imprinted polymer on the surface of TiO_2 for selective extraction of triazine herbicides residues in maize, water, and soil [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407: 8803-8812.
- [3] Sun Zhenya, He Xiaojun, Du Jianhua, et al. Synergistic effect of photocatalysis and adsorption of nano- TiO_2 self-assembled onto sulfanyl/activated carbon composite [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 21733-21740.
- [4] Garza-Arévalo J I, García-Montes I, Reyes M H, et al. Fe doped TiO_2 photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 73: 145-152.
- [5] Mohamed A H, Zeid A A, Ahmed M E, et al. Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis [J]. *Talanta*, 2016, 154: 539-547.
- [6] Zhong J S, Wang Q Y, Liang H, et al. Improving the visible light photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes upon decoration with Sb_2S_3 microcrystalline [J]. *Materials Characterization*, 2015, 109: 95-99.
- [7] Liu Shuaishuai, Wang Na, Zhang Yuchang, et al. Efficient removal of radioactive iodide ions from water by three-dimensional $\text{Ag}_2\text{O-Ag/TiO}_2$ composites under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 284: 171-181.
- [8] Sui Guozhe, Li Jinlong, Liu Tao, et al. Preparation and photocatalytic performance of a $\text{Pr-SiO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposite for degradation of aqueous dye wastewater [J]. *Mater Express*, 2016, 6(1): 1-9.
- [9] Giovannetti R, D'Amato C A, Zannotti M, et al. Visible light photoactivity of Polypropylene coated Nano- TiO_2 for dyes degradation in water [J]. *Photochem Photobiol Sci*, 2016, 15: 920-927.
- [10] Wang Lingling, Han Changseok, Mallikarjuna N N, et al. An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 283-290.
- [11] André E N, Amanda S G, Arquimínio B S N, et al. CuO synthesized by solvothermal method as a high capacity adsorbent for hexavalent chromium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects*, 2016, 498: 161-167.
- [12] Sher Bahadar Khan, Fayaz Ali, Tahseen Kamal, et al. CuO embedded chitosan spheres as antibacterial adsorbent for dyes [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 113-119.
- [13] Amene Nezam, Saffar-Teluri A, Hassanzadeh-Tabrizi S A. The high efficiency of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CuO}$ nanocomposites as an adsorbent: synthesis and dye removal efficiency [J]. *Res Chem Intermed*, 2016, 42: 4999-5011.
- [14] Zheng Tong, Sun Yanlong, Lin Yongdong, et al. Study on preparation of microwave absorbing $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbent and degradation of adsorbed glyphosate in MW-UV system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 68-74.
- [15] Subbaiah Muthu Prabhu, S S D Elanche Zhiyan, Giehyeon Lee, et al. Defluoridation of water by graphene oxide supported needle-like complex adsorbents [J]. *J Inorg Organomet Polym*, 2016, 26: 834-844.
- [16] Hamid Rashidi Nodeh, Wan Aini Wan Ibrahim, Imran Ali, et al. Development of magnetic graphene oxide adsorbent for the removal and preconcentration of As(III) and As(V) species from environmental water samples [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 9759-9773.
- [17] Kumar Santhana Krishna A, Jiang Shiuh-Jen. Chitosan-functionalized graphene oxide: a novel adsorbent for efficient adsorption of arsenic from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016(4): 1698-1713.
- [18] Kumar Santhana Krishna A, Jiang Shiuh-Jen, Tseng Wei-Lung. Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for Hg(II) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016(4): 2052-2065.
- [19] Ayse Z A, Guler S. The synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and using as adsorbent [J]. *Polym Bull*, 2016, 73: 2353-2372.
- [20] Sarita Kango, Rajesh Kumar, et al. Low-cost magnetic adsorbent for As(III) removal from water: adsorption kinetics and isotherms [J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188: 60-73.
- [21] Soumya D, Hendry M J. Adsorption of molybdate by synthetic hematite under alkaline conditions: effects of aging [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 28: 194-201.
- [22] Soumya D, Essilfie-Dughan J, Hendry M J. Arsenate adsorption onto hematite nanoparticles under alkaline conditions: effects of aging [J]. *J Nanopart Res*, 2014, 16: 2490-2501.
- [23] Ge Hao, Huang Hailong, Xu Min, et al. Cellulose/poly(ethylene imine) composites as efficient and reusable adsorbents for heavy metal ions [J]. *Cellulose*, 2016, 23: 2527-2537.
- [24] Bahareh Baheri, Raziye Ghahremani, Mohammad Peydayesh, et al. Dye removal using 4A-zeolite/polyvinyl alcohol mixed matrix membrane adsorbents: preparation, characterization, adsorption, kinetics, and thermodynamics [J]. *Res Chem Intermed*, 2016, 42: 5309-5328.
- [25] Zhao Yingnan, Nidadavolu Koteswara Rao, Leon Lefferts. Adsorbed species on Pd catalyst during nitrite hydrogenation approaching complete conversion [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 102-110.
- [26] Yu Tianlin, Liu Siqi, Xu Min, et al. Synthesis of novel aminated cellulose microsphere adsorbent for efficient Cr(VI) removal [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 125: 94-101.