生物模板法合成多孔结构氧化铈及其吸附性能研究

廉 畅[1] 李长波[1*] 赵国峥[1] 王 孝[1] 张 哲[2] 尹云智[2]

(1.辽宁石油化工大学,抚顺市 113001;2.抚顺石化公司石油二厂,抚顺市 113001)

摘 要 以壳聚糖为生物模板制备介孔纳米氧化铈材料,对合成的纳米氧化铈进行了 X 射线衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM),N_2-吸附脱附表征。以甲基橙溶液为模拟的染料废水,探究了氧化铈的用量、溶液的 pH、吸附时间等因素,对介孔氧化铈吸附甲基橙溶液的影响。结果表明:合成的纳米氧化铈具有海绵状多孔的微观结构,比表面积为 202m^2/g,空隙量为 0.199cm^3/g,平均孔径为 12.48nm,在 pH=7,纳米氧化铈用量为 0.3g,甲基橙浓度为 3mg/L,吸附时间为 30min 的条件下,对甲基橙的吸附率可达到 61.56%。

关键词 生物模板法,氧化铈,甲基橙

Preparation of cerium oxide by biological template and its adsorbent performance

Lian Chang[1] Li Changbo[1] Zhao Guozheng[1] Wang Xiao[1] Zhang Zhe[2] Yin Yunzhi[2]

(1.Liaoning Shihua University, Fushun 113001;
2.Fushun Petrochemical Company No.2 Refinery, Fushun 113001)

Abstract Taking the chitosan as template in biological template method, mesoporous cerium oxide material was prepared. The material was characterized with XRD, SEM and N_2-adsorption and desorption representation with methyl orange solution as simulated dye wastewater. Meanwhile, it researched the influence of adsorbent concentration, pH value and adsorbent time on the adsorbent behavior of simulating methyl orange solution. The result verified that the synthesised cerium oxide had spongy porous microstructure with the specific area of 202m^2/g, the void content of 0.199cm^3/g and average pore size of 12.48nm. When pH = 7, the dosage of adsorbent was 0.3g, methyl orange concentration was 3mg/L and adsorbent time was 30min, the adsorption rate to methyl orange can reach to 61.56%.

Key words biological template method, cerium oxide, methyl orange

染料废水分为染料生产废水与印染工业废水,是加工棉麻纺织类产品或染料工艺中直接产生的有色废水[1],具有色度高、可生化性差和含较多种类无机盐的特点,且染料废水苯环基、偶氮基等基团对人体危害大,严重可导致癌变[2]。

氧化铈是重要的稀土氧化物,对其的开发及应用成为科研人员关注的热点。纳米材料具有小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等许多独特的物理性质[3-4]。近年来,各种新颖的纳米结构也不断被制备出来。合成具有特殊形貌的微纳米氧化铈材料一直是科研人员探索的重要目标[5-10]。生物模板法具有绿色环保、成本低廉的特点,利用生物模板法制备具有特定结构的氧化铈纳米材料,可以使其稀土特性和纳米特性优势互补,进而发挥普通材料所不具有的优良特性。本研究以壳聚糖为模板,乙醇为分散剂,合成具有高比表面积的纳米氧化铈,其创新性在于以扩孔后的纳米氧化铈应用对染料废水的前期处理,且效果显著,合成的纳米材料具有较大的比表面积,可提高更多的吸附活性位,同时酥松多孔的纳米结构使材料的吸附催化更加简单易行。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸铈[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、氢氧化钠、盐酸、壳聚糖、柠檬酸、乙醇、甲基橙,均为分析纯,西亚试剂有限公司。

基金项目:辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2013152);国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(2012ZX07202-002)

作者简介:廉畅(1993-),女,硕士,主要研究方向为石化行业水污染控制及资源化技术。

联 系 人:李长波。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型)、电热鼓风干燥箱(101-2A 型),上海元析仪器有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;低速台式离心机(TDL-80-2B 型),金坛市科析仪器有限公司;电子天平(AL204-lC 型),巩义市予华仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,Supra55VP 型),德国蔡司公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;全自动静态物理吸附分析仪(Autosorb-IQ2-mp 型),美国康塔公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司。

1.2　纳米氧化铈的制备

称取 1g 壳聚糖粉末倒入 10%的柠檬酸溶液中,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,上海元析仪器有限公司)搅拌 3h,形成溶胶态淡黄色胶体,另称取 0.02mol 的硝酸铈溶解于 10mL 的乙醇溶液中,将壳聚糖胶态溶液与硝酸铈溶液混合,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,上海元析仪器有限公司)搅拌形成均匀胶状溶液,将胶状溶液采用电热鼓风干燥箱(101-2A 型,上海元析仪器有限公司)80℃干燥 3h,烘干后采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)400℃煅烧,得到酥松多孔的浅黄色块状物,研磨成粉末,即制得纳米氧化铈。

1.3　样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品的组分及晶体衍射峰值进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,Supra 55VP 型,德国蔡司公司)对样品的微观形貌进行表征。采用全自动静态物理吸附分析仪(Autosorb-IQ2-mp 型,美国康塔公司)对样品的孔径、表面积和孔容进行分析。

氧化铈的吸附性能测试:以甲基橙溶液作为模拟染料废水,在 150mL 锥形瓶中加入 3mg/L 的甲基橙溶液,以 3%的盐酸与 2%的氢氧化钠调节 pH,待 pH 计读数稳定后,往溶液中加入 0.2g 氧化铈粉末并采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,上海元析仪器有限公司)进行避光吸附,每 10min 取样一次,将所得样品采用低速台式离心机(TDL-80-2B 型,金坛市科析仪器有限公司)进行离心,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型,日本岛津公司)测其吸光度,改变甲基橙溶液的初始浓度(分别配制 1、2、3、4、5mg/L 甲基橙溶液,在 465nm 处测量其波长,绘制浓度与吸光度的标准曲线[11])、溶液 pH 和吸附剂用量,考察不同因素条件下氧化铈对甲基橙的吸附率。吸附量(Q)与吸附率(E)计算见式(1)、式(2)。

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \tag{1}$$

$$E = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \tag{2}$$

式中,C_0 为甲基橙溶液初始浓度,mg/L;C_e 为甲基橙溶液吸附末期浓度,mg/L;V 为甲基橙溶液的体积,mL;m 为纳米氧化铈质量,mg。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

氧化铈的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,2θ 在 20～70°之间产生 5 个典型特征峰值与晶面分别在 $2\theta = 28.72°$(d111)、$2\theta = 32.98°$(d200)、$2\theta = 47.64°$(d220)、$2\theta = 56.4°$(d311)、$2\theta = 69.32°$(d222)处生成,每个特征衍射峰与衍射标准卡上的峰值相对应,峰值尖锐,证明制得的纳米氧化铈无其他杂相,形貌为立方晶系萤石结构。

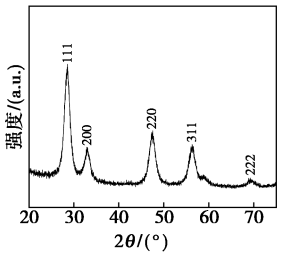

图 1　氧化铈的 XRD 谱图

2.2　SEM 分析

纳米氧化铈的 SEM 图见图 2。从图可以看出,纳米氧化铈经乙醇扩孔后,粉体较为分散,孔洞之间相连接,壁面光滑,微观呈海绵状三维结构,较好的复制了壳聚糖模板的原微观形貌,酥松的分级孔洞使得形成的纳米氧化铈具有较大的比表面积。

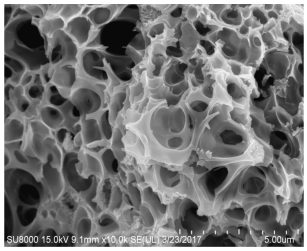

图 2　纳米氧化铈的 SEM 图

2.3　纳米氧化铈对氮气的吸附脱附分析

纳米氧化铈对氮气的吸附脱附曲线见图 3。从图可以看出,纳米氧化铈对氮气的吸附脱附曲线在 0.4～1.0MPa 压力区间有鲜明的滞后环,具有 H3 型滞后回线,总体呈朗格缪尔Ⅳ型等温线,纳米氧化

铈是一种典型的介孔材料，在低压条件下，纳米氧化铈对氮气的吸附量呈缓慢增长态势，在压力为0.8MPa条件下，纳米氧化铈对氮气的吸附量为61.56mL/g；由于氧化铈粉体中存在大量孔洞，使得吸附支曲线、脱附支曲线上升速率加快，在接近饱和的压力状态下，纳米氧化铈对氮气的吸附几乎未遇到任何限制。

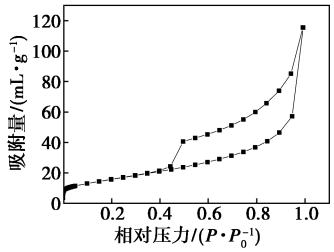

图3 纳米氧化铈对氮气的吸附脱附曲线图

2.4 比表面积、空隙量和平均孔径分析

纳米氧化铈的孔径分布图见图4。从图可以看出，合成的纳米氧化铈的孔径分布在0～30nm之间，图中的插图表明其中纳米氧化铈的孔径在2～15nm占较多，合成的纳米氧化铈属于多孔结构，通过BJH模型算得纳米氧化铈的比表面积为202m²/g，空隙量为0.199cm³/g，平均孔径为12.48nm。

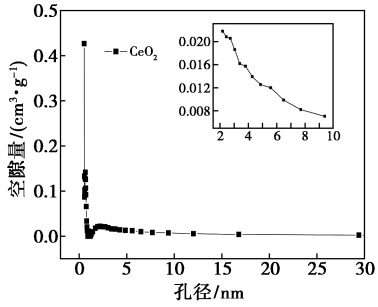

图4 纳米氧化铈的孔径分布图

2.5 吸附性能分析

在甲基橙初始浓度为3mg/L，甲基橙溶液pH=7，纳米氧化铈用量为0.3g条件下，不同吸附时间纳米氧化铈对甲基橙的吸附率曲线见图5。从图可以看出，在吸附初期(0～10min)，随着吸附时间的增加，纳米氧化铈对甲基橙的吸附率呈快速增长态势，吸附中期(10min以后至20min)，纳米氧化铈对甲基橙的吸附率呈缓慢增长态势，在吸附时间超过20min后，吸附趋于平稳，增幅基本不变，吸附达到平衡，在吸附30min条件下，纳米氧化铈对甲基橙的吸附率可达到61.56%，在60min条件下，吸附率呈下降态势。

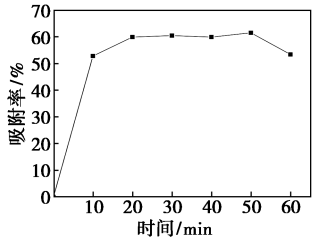

图5 不同吸附时间纳米氧化铈对甲基橙的吸附率曲线图

3 结论

(1)以壳聚糖为生物模板，硝酸铈为前驱体，并以乙醇为扩孔剂，成功制得介孔纳米氧化铈材料。制得的介孔纳米氧化铈分散性良好，呈海绵状结构，良好的复制了壳聚糖模板的微观形貌，比表面积为202m²/g，空隙量为0.199cm³/g，平均孔径为12.48nm。

(2)制得的纳米氧化铈对甲基橙具有良好的吸附性能，在甲基橙浓度为3mg/L，甲基橙溶液pH=7，纳米氧化铈用量为0.3g，吸附30min条件下，可达到吸附平衡，纳米氧化铈对甲基橙的吸附率可达到61.56%。

参考文献

[1] 周云龙，胡志彪，丁荫祥，等.竹炭对甲基橙溶液吸附行为的研究[J].材料导报(研究篇)，2009，23(1)：37-42.

[2] 张聪璐，胡筱敏，英诗颖，等.壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果[J].环境科学，2016，30(5)：1815-1817.

[3] 张姣，江学良，余露，等.水热法制备二氧化铈纳米空心球及其吸附性能研究[J].材料研究学报，2009，23(1)：355-369.

[4] Muztoba M A，Melikechi N，Rana M M，et al.Design and simulation of pyroelectric de-tectors with nanometer size spider web for low thermal conductance[J]. Microsyst Technol，2017，23：687-689.

[5] Masadeh Majed M，Karasneh Ghadah A，Al-Akhras M A，et al.Cerium oxide and iron oxide nanoparticles abolish the antibacterial activity of ciprofloxacin against gram positive and gram negative biofilm bacteriav[J].Original Research，2015，67：427-429.

[6] 黄鑫，周建飞，寥学品，等.生物模板法制备纳米材料[J].四川师范大学学报(自然科学版)，2015，38(1)：148-151.

[7] 黄新玉，李丽华，张金生，等.纳米二氧化铈的制备及应用研究进展[J].应用化工，2014，43(9)：1702-1704.

[8] 王盟盟，钱君超，张玉珠，等.生物模板法制取微纳米多孔材料[J].材料导报，2013，27(22)：197-199.

[9] 耿九光，臧文杰，李毅，等.纳米二氧化铈的制备及光催化性能[J].化工进展，2014，33(3)：720-722.

[10] 孙莹莹.活性炭纳米纤维的制备及染料脱色性能研究[D].大连：大连理工大学，2014.

[11] 田志茗，高艳丽，孙美玉，等.纳米CeO_2的制备及其吸附苯酚性能的研究[J].石油化工，2011，40(11)：1242-1245.

收稿日期：2017-04-23
修稿日期：2018-06-29