

多孔 SiO₂@金纳米复合材料的制备 及其吸附性能研究

饶艳英 李章良 麻 聪 戴煌光

(莆田学院环境与生物工程学院,福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室,
生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室,莆田 351100)

摘 要 采用湿化学法制备了新型多孔 SiO₂@金纳米复合材料并对其结构进行了表征,研究了该复合材料对 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)的吸附性能,并对吸附过程中的动力学数据进行拟合。结果表明,用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型拟合的相关系数分别为 0.9652、0.9764;用 Lagergren 准一级吸附动力学方程拟合的相关系数为 0.951;合成的多孔 SiO₂@金纳米复合材料具有较强的吸附性能,能有效吸附水中的 PCB77。

关键词 多孔材料,金纳米材料,SiO₂,多氯联苯,吸附

Preparation of porous silica@gold nanocomposite and their adsorption property

Rao Yanying Li Zhangliang Ma Cong Dai Huangguang

(Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-toxicological Effects & Control for
Emerging Contaminants, Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas,
Fujian Provincial University, College of Environmental and Biological Engineering,
Putian University, Putian 351100)

Abstract A new type of porous silica@gold nanocomposites was prepared by wet chemical method and its structure was characterized. The adsorption properties of PCB77 on the nanocomposites were explored. The kinetic data results showed that the fitting coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms models were 0.9652 and 0.9764, respectively. The correlation coefficient was 0.951 with quasi-first order adsorption kinetics. The nanocomposites had strong adsorption performance and can effectively adsorb PCB77 in water.

Key words porous material, gold nanomaterial, silica, polychlorinated biphenyl, adsorption

近年来,随着化学工业的迅速发展,水中污染物的种类和数量急剧增加。这些污染物主要包括有毒有机物、重金属、氨氮等,它们分布广且毒性大,不仅降低了水体的自净能力,危害水生物的生存,而且极易在生物体内富集并通过食物链放大,最终严重危害人类的健康。多氯联苯具有高毒性、持久性、生物蓄积性等特点,被列为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中规定的首批控制消除的 12 类污染物之一^[1]。多氯联苯进入水环境的主要途径包括废物排放、垃圾焚烧和工业焚烧、挥发和干湿沉降等,造成水体环境的污染^[2]。多氯联苯在环境中经历了系列迁移转化过程,可被植物和水生生物吸收,并通

过食物链、食物网的传递和富集,对人类健康和生态环境造成严重危害^[3]。本研究选用具有代表性的多氯联苯(3,3',4,4'-四氯联苯,PCB77)作为污染物,通过湿化学法制备多孔 SiO₂@金纳米复合材料并研究其对 PCB77 的吸附效果和规律,为治理多氯联苯污染提供理论依据,对于防治环境污染和保护生态环境具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸(HAuCl₄)、正硅酸四乙酯(TEOS)、无水乙醇、氨水、无水碳酸钾(K₂CO₃)、硼氢化钠

基金项目:福建省教育厅科技项目(JK2016035, JAT160425);福建省自然科学基金项目(2016J05043);莆田学院科技项目(2018060);莆田学院大学生创新创业计划项目(201711498040)

作者简介:饶艳英(1982-),女,博士,讲师,从事环境污染检测研究工作。

(NaBH₄)、异丙醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂(KH-550)、PCB77 均为分析纯。

透射电子显微镜(TEM, JEM-2100EX 型, 工作电压 120kV), 日本 JEOL 公司; 扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Ultra-Plus 型, 工作电压 15kV), 德国 Zeiss 公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1750 型), 日本岛津公司。

1.2 多孔 SiO₂@金纳米复合材料制备过程

1.2.1 多孔 SiO₂ 的制备

将 0.7mL TEOS 加入含 58.5mL 无水乙醇的锥形瓶中, 混合均匀后加入 27.8mL 去离子水、16.5mL 异丙醇和 15.4mL 氨水, 在室温下机械搅拌^[4]。待锥形瓶内出现白色浑浊后再滴加 6.3mL TEOS, 于室温下搅拌反应 4h, 离心后用去离子水洗涤 5 次, 得到 SiO₂ 微球悬浊液。

按 $n(\text{PVP}):n(\text{SiO}_2)=10:1$ 称取 PVP, 溶解在 SiO₂ 微球悬浊液中, 于 100℃ 恒温 3h, 使 SiO₂ 微球表面充分包裹 PVP^[5], 得到 PVP/SiO₂。待 PVP/SiO₂ 冷却至室温, 在持续搅拌的条件下, 将 75mL NaOH 水溶液(质量浓度 0.15g/mL)滴加到 300mL PVP/SiO₂ 中, 反应 1.5h 后离心, 洗涤 5 次, 得到多孔 SiO₂^[6]。将刻蚀后的多孔 SiO₂ 放入烘干箱干燥 3h, 研磨成粉末放入马弗炉煅烧 4h, 冷却之后加入少许无水乙醇超声分散 1h, 向反应瓶中加入 KH-550(占 SiO₂ 质量 10%)搅拌 5h。离心后用无水乙醇洗涤 5 次, 得到氨基功能化改性的多孔 SiO₂。

1.2.2 金纳米粒子的制备

用 NaBH₄ 作还原剂制备金纳米粒子(粒径 3~5nm), 制备过程如下: 将 1g HAuCl₄ 放入 100mL 容量瓶配成质量浓度 0.01g/mL 的 HAuCl₄ 溶液, 用棕色试剂瓶保存, 保存温度 6℃。将 400mL 在 6℃ 预冷 3h 的去离子水加入玻璃瓶, 置于磁力搅拌器中, 在快速搅拌条件下迅速加入 6mL HAuCl₄ 溶液, 待混合均匀后加入 2mL 0.2mol/L 的 K₂CO₃ 溶液, 搅拌约 20min 后快速加入质量浓度为 0.5mg/mL 的 NaBH₄ 溶液 18mL。反应溶液由淡黄色变为深黑色再变为酒红色, 说明有金纳米粒子生成^[7]。继续搅拌一段时间后置于 6℃ 冰箱保存备用。

1.2.3 K₂CO₃-HAuCl₄ 生长液的制备

称取 100mg 无水 K₂CO₃ 溶于 400mL 去离子水中, 搅拌 10min 后加入 6mL 质量浓度为 0.01g/mL 的 HAuCl₄ 溶液, 搅拌直到溶液由淡黄色变为无色。将制备的 K₂CO₃-HAuCl₄ 生长液置于 6℃ 冰箱保存备用。

1.2.4 多孔 SiO₂@金纳米粒子的制备

将 5mL 经氨基功能化改性的多孔 SiO₂ 加入 400mL 金纳米粒子中搅拌 1~2h, 使得金纳米粒子充分覆盖多孔 SiO₂ 表面, 在转速 1000r/min 条件下离心分离 5min, 然后缓慢倒掉上层清液(留约 1/5), 取下层液体得到多孔 SiO₂@金纳米粒子^[7]。

1.2.5 多孔 SiO₂@金纳米复合材料的制备

将 5mL 多孔 SiO₂@金纳米粒子溶液置于广口瓶中, 加入 400mL 生长液搅拌均匀, 最后加入 300μmol/L 过氧化氢(H₂O₂), 溶液颜色逐渐变深至蓝绿色, 生长大约 30min 后, 对反应溶液(按 405mL 计算)进行离心分离, 用去离子水洗涤 3 次, 烘干后得到多孔 SiO₂@金纳米复合材料粉末^[8]。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸光度测定

配制质量浓度为 0.018mg/L 的 PCB77 溶液 100mL, 用紫外-可见分光光度计对其光谱波峰进行定位^[9], 经过测定确定其吸收峰在波长 193nm 处。对 PCB77 溶液进行稀释, 稀释后质量浓度分别为 0.008, 0.013, 0.018, 0.023, 0.028, 0.033, 0.038, 0.043, 0.048mg/L, 在波长 193nm 处进行吸光度测定, 记录数据, 绘制标准曲线。

1.3.2 吸附量计算

以多孔 SiO₂@金纳米复合材料为吸附剂, 与配制好的 PCB77 溶液混合并于 25℃ 恒温振荡, 分别吸附 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210min, 取样品进行吸光度测定, 计算吸附量。

1.3.3 吸附等温线测定

平行称取不同质量的多孔 SiO₂@金纳米复合材料, 加入到 100mL 锥形瓶中, 然后加入 20mL 配制好的 PCB77 溶液, 密封后放入 25℃ 恒温振荡器振荡, 根据吸附动力学实验^[10], 确定吸附平衡时间为 180min, 待吸附平衡后对样品进行前处理, 测定吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 多孔 SiO₂@金纳米复合材料的生长过程

采用湿化学法制备多孔 SiO₂@金纳米复合材料, H₂O₂ 介导多孔 SiO₂@金纳米复合材料的生长过程如下: 首先用 PVP 包裹 SiO₂, 然后加入 NaOH 溶液刻蚀 1.5h 得到多孔 SiO₂。用硅烷偶联剂 KH-550 对多孔 SiO₂ 进行表面修饰使其表面带正电, 再通过静电吸附作用将带负电的胶体金纳米粒子吸附在多孔 SiO₂ 表面。以 H₂O₂ 为还原剂, 将 AuCl₄⁻

还原成 Au^0 , 以多孔 SiO_2 表面的金纳米粒子为成核位点, 选择性地沉积在多孔 SiO_2 表面的金纳米粒子上, 使金纳米粒子逐渐长大且彼此间间距逐渐减小, 最终形成表面粗糙的多孔 SiO_2 @金纳米复合材料^[7]。

2.2 形貌及结构分析

图 1 为 SiO_2 、多孔 SiO_2 的 TEM 图。由图 1(a)可知, SiO_2 粒度均匀, 直径约为 500nm, 且单分散性良好。由图 1(b)看出, 用 PVP 包裹, 在 24℃ 条件下用 NaOH 溶液刻蚀 1.5h 制备的 SiO_2 呈多孔结构, 经刻蚀后仍保持球形结构。由于表面包裹了一层 PVP, NaOH 只能通过表面细微的空隙扩散到 SiO_2 内部, 使其保持球形外观的同时又具有多孔结构^[11]。实验过程中, 为制备出球形结构多孔 SiO_2 , 必须严格控制反应温度、反应时间、PVP 及 NaOH 用量等各项参数。

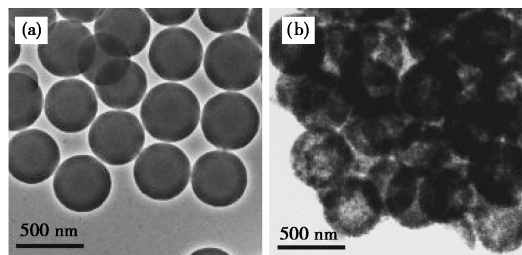


图 1 SiO_2 (a) 和多孔 SiO_2 (b) 的 TEM 图

实验过程中用硅烷偶联剂 KH-550 对多孔 SiO_2 进行氨基化, 使 SiO_2 表面带有氨基, 然后通过静电吸附作用将金纳米粒子吸附到 SiO_2 表面, 形成 SiO_2 @金纳米粒子, 为 SiO_2 @金纳米复合材料的生长提供电位点^[12], 为 H_2O_2 还原出来的 Au^0 提供附着位点。随着反应体系中 H_2O_2 浓度的增加, 多孔 SiO_2 /金纳米粒子表面的金纳米粒子逐渐长大, 形成表面粗糙的多孔 SiO_2 @金纳米复合结构^[13]。图 2 为多孔 SiO_2 @金纳米粒子、多孔 SiO_2 @金纳米复合材料的 SEM 图。从图 2(a)可知: 制备的多孔 SiO_2 @金纳米粒子的 SiO_2 表面为多孔结构, 并吸附少量金纳米粒子。从图 2(b)可以看出: 多孔 SiO_2 @金纳

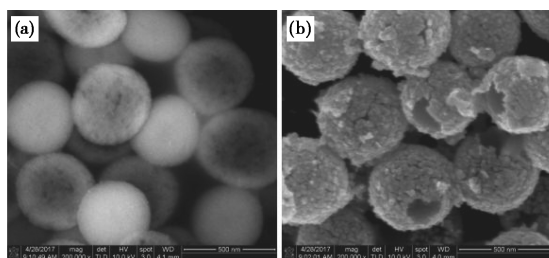


图 2 多孔 SiO_2 @金纳米粒子(a)和多孔 SiO_2 @金纳米复合材料(b)的 SEM 图

米复合材料表现出多孔材料的特点, 具有较大的比表面积及强吸附性能; 其次表面粗糙的多孔 SiO_2 @金纳米复合材料具有很强的表面增强拉曼性能, 利用该材料的双重优点可制备出优异的表面增强拉曼基底用于环境中污染物的检测。

2.3 吸附性能研究

2.3.1 PCB77 溶液标准曲线的绘制

根据 1.3.1 节实验方法, 以 PCB77 的质量浓度为横坐标, 以吸光度为纵坐标, 绘制 PCB77 溶液标准曲线(见图 3)。从图可知, PCB77 的吸光度随其质量浓度的增加而增加, 并呈现线性关系, 相关系数 R^2 为 0.9965, 标准方程为 $y = 16.394x$, 所以在吸附实验中可以通过测定 PCB77 吸光度来确定其吸附后的质量浓度。

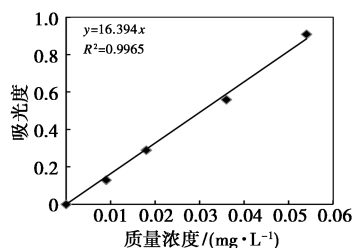


图 3 PCB77 溶液标准曲线

2.3.2 多孔 SiO_2 @金纳米复合材料吸附 PCB77 的吸附动力学研究

根据 1.3.2 实验方法进行吸附实验, 严格按照时间间隔取样检测, 通过计算确定多孔 SiO_2 @金纳米复合材料每个时间点的吸附量, 以吸附时间为横坐标, 吸附量为纵坐标, 绘制吸附量-时间曲线(见图 4)。由图可以看出: 在 0~120min 之间吸附量增加较快, 而在 180min 之后吸附量不再增加, 吸附速率基本趋于 0, 可以认为快速达到了吸附平衡, 说明多孔 SiO_2 @金纳米复合材料对 PCB77 有强烈的吸附作用, 短时间内即可达到吸附平衡。为确保充分吸附, 确定吸附平衡时间为 180min。

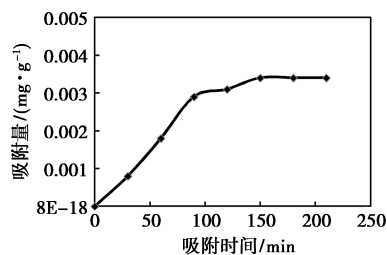


图 4 多孔 SiO_2 @金纳米复合材料的吸附量-时间曲线图

Lagergren 准一级吸附动力学模型的线性方程^[14] 见式(1):

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_f}{2.303} t \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_f 为吸附速率常数, mg/(g·min)。

以吸附时间 t 为横坐标, $\lg(q_e - q_t)$ 为纵坐标作图, 得到 Lagergren 准一级吸附动力学拟合曲线(见图 5)。从图可以看出, Lagergren 准一级吸附动力学模型拟合的相关系数 R^2 为 0.951, 采用该模型可较好地描述多孔 SiO₂@金纳米复合材料对 PCB77 的吸附过程。

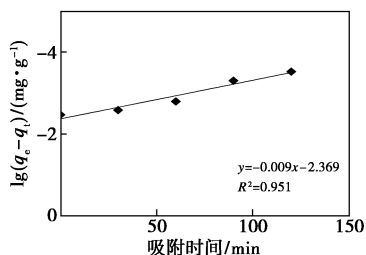


图 5 Lagergren 准一级吸附动力学拟合曲线

2.3.3 等温吸附动力学研究

根据 1.3.3 节实验方法进行等温吸附曲线的测定^[15], 并根据式(2)计算平衡吸附量:

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

式中, V 为吸附质溶液体积, L; C_0 为溶液中吸附质的初始质量浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时吸附质的质量浓度, mg/L; m 为样品质量, g。

吸附等温线有 3 种类型, 本研究采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型拟合 PCB77 在多孔 SiO₂@金纳米复合材料中的吸附等温线。

Freundlich 吸附等温方程表达式见式(3):

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, k 为常数, L/g; n 为吸附指数。

利用 Freundlich 吸附等温模型的线性方程进行拟合, 得到的拟合曲线见图 6。

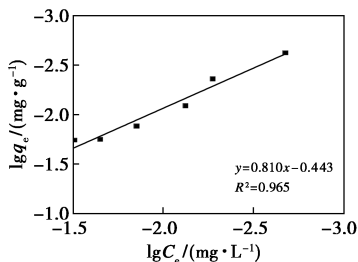


图 6 利用 Freundlich 方程拟合的吸附等温曲线

Langmuir 吸附等温方程表达式见式(4):

$$q_e = \frac{bq_0C_e}{1 + bC_e} \quad (4)$$

式中, q_0 为吸附剂的最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 平衡常数, L/mg。

利用 Langmuir 吸附等温模型进行拟合, 得到的拟合曲线见图 7。

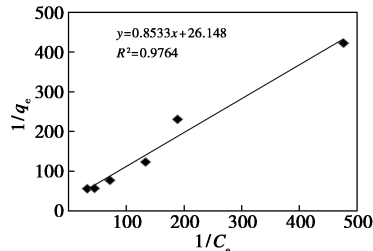


图 7 利用 Langmuir 模型拟合的吸附等温曲线

表 1 为 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型的相关参数。从表可知, 利用 Freundlich 吸附等温模型拟合的相关系数 $R^2 = 0.9652$, 说明多孔 SiO₂@金纳米复合材料吸附 PCB77 的过程比较复杂, 存在多层吸附^[16], 吸附指数 $n = 1.234$, n 值介于 1 和 2 之间, 说明多孔 SiO₂@金纳米复合材料易于吸附 PCB77。利用 Langmuir 吸附等温模型拟合的相关系数 $R^2 = 0.9764$, 相关性较好, 最大吸附量为 0.038 mg/g。相关系数 $R^2 > 0.97$ 说明 PCB77 很可能是以单分子层吸附到多孔 SiO₂@金纳米复合材料上^[9]。由于 Langmuir 模型存在最大吸附极限, 通常认为其吸附为单分子层吸附。该模型只考虑吸附质和吸附剂之间的作用, 忽略了吸附质分子间的相互作用^[17]。本研究合成的多孔 SiO₂@金纳米复合材料是在生长液中生长后得到的, 一定意义上吻合 Langmuir 模型的假设。

表 1 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型的相关参数

Freundlich 模型			Langmuir 模型		
R^2	k	n	b	q_0	R^2
0.9652	0.36	1.234	30.64	0.038	0.9764

3 结论

采用湿化学法合成多孔 SiO₂, 再用原位生长法将金纳米粒子沉积在 SiO₂ 表面制备出多孔 SiO₂@金纳米复合材料。研究了多孔 SiO₂@金纳米复合材料对 PCB77 的吸附动力学过程, 用 Lagergren 准一级吸附动力学方程拟合的相关系数 R^2 为 0.951, 说明该复合材料的吸附过程符合一级吸附动力学; 利用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型拟合的

相关系数 R^2 分别为 0.9652、0.9764。结果表明多孔 SiO_2 @金纳米复合材料吸附效果好,可快速达到吸附平衡,在治理多氯联苯持久性污染方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 彭伟, 谯华, 方振东, 等. 多氯联苯污染土壤修复技术研究进展[J]. 化学与生物工程, 2014, 24(6): 9-14.
- [2] 司雄元. 纳米材料对 PCB77 的吸附与降解研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
- [3] 刘清浩, 郭金春, 蔡宇廷, 等. 氨基化 SiO_2 荧光微球的制备及其表征[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2130-2134.
- [4] 严红梅, 丁冬梅, 汪晶, 等. 胶态二氧化硅和多孔二氧化硅作为黄芩苷固体分散载体的比较[J]. 中国中药杂志, 2014, 13: 2484-2488.
- [5] 杨超. 介孔氧化硅纳米材料对核酸的吸附和释放性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [6] 薛俊国. 金、银与 SiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米颗粒的制备[D]. 长春: 东北师范大学, 2007.
- [7] Rao Y Y, Tao Q, An M, et al. Novel and simple route to fabricate 2D ordered gold nanobowl arrays based on 3D colloidal crystals[J]. Langmuir, 2011, 27(21): 13308-13313.
- [8] Yang S K, Cai W P, Kong L C, et al. Surface nanometer-scale patterning in realizing large-scale ordered arrays of metallic nanoshells with well-defined structures and controllable properties[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(15): 2527-2533.
- [9] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在土壤中的吸附行为[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 284-288.
- [10] Khlebtsov B, Khlebtsov N. Enhanced solid-phase immunoassay using gold nanoshells: effect of nanoparticle optical properties[J]. Nanotechnology, 2008, 19(43): 435703.
- [11] 刘清浩, 郭金春, 蔡宇廷, 等. 氨基化 SiO_2 荧光微球的制备及其表征[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2130-2134.
- [12] Rao Y Y, Chen Q F, Dong J, et al. Growth-sensitive 3D ordered gold nanoshells precursor composite arrays as SERS nanoprobe for assessing hydrogen peroxide scavenging activity[J]. Analyst, 2011, 136(4): 769-774.
- [13] Dong J, Chen Q F, Rong C H, et al. Minimally invasive surface-enhanced raman scattering detection with depth profiles based on a surface-enhanced raman scattering-active acupuncture needle[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(16): 6191-6195.
- [14] Ding S M, Feng X H, Wang Y T, et al. Equilibrium and kinetic analysis of adsorption for dyestuff by cross-linked chitosan porous microbeads[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(2): 127-130.
- [15] Trivedi H C, Patel V M, Patel R D. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate[J]. European Polymer Journal, 1973, 9(6): 525-531.
- [16] 史蕊, 李依丽, 尹晶, 杨珊珊. 玉米秸秆活性炭的制备及其吸附动力学研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3428-3432.
- [17] 王海波, 刘应书, 李子宜, 等. 活性炭脱除 SO_2 吸附动力学模型及数值模拟[J]. 煤炭学报, 2015, 40(1): 203-211.
- 收稿日期: 2018-01-26
修稿日期: 2019-01-22
- *****
- (上接第 243 页)
- [6] Mahmood T, Ali R, Naeem A, et al. Potential of used camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H_3PO_4 : optimization using response surface methodology[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 109: 548-563.
- [7] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3670-3678.
- [8] Tounsadi H, Khalidi A, Abdennouri M, et al. Activated carbon from diplotaxis harra, biomass: optimization of preparation conditions and heavy metal removal[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 59: 348-358.
- [9] 朱玲, 康春莉, 田涛, 等. 氯化锌法制备山核桃壳-玉米秸秆混合基活性炭[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(23): 115-121.
- [10] Hassan A F, Elhadidy H. Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 955-963.
- [11] 杨晓霞, 郑小峰, 郭延红. 枣核基活性炭的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 1075-1080.
- [12] 肖信彤, 许丹, 陈卓, 等. 生物质海绵基活性炭纤维吸附苯酚性能研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(4): 22-25.
- [13] Wang Y X, Ngo H H, Guo W S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal[J]. Science of the Total Environment, 2015, 533(15): 32-39.
- [14] Lan Y K, Chen T C, Tsai H J, et al. Adsorption behavior and mechanism of antibiotic sulfamethoxazole on carboxylic-functionalized carbon nanofibers encapsulated Ni magnetic nanoparticles[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2016, 32(37): 9530-9539.
- [15] Ya2n B, Niu C H, Wang J. Kinetics, Electron-donor-acceptor interactions, and site energy distribution analyses of norfloxacin adsorption on pretreated barley straw[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1211-1221.
- 收稿日期: 2018-01-04
修稿日期: 2018-03-06