

# MCM-41 的化学修饰及其对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附性能

柏珊珊, 岳秀丽, 马放, 戴志飞

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, bss12345@163.com)

**摘要:** 为了改善介孔分子筛 MCM-41 的吸附性能, 通过两步化学反应依次用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和一溴代乙酸对其进行化学修饰. 采用扫描电镜、接触角、红外光谱等方法对功能化前后的介孔分子筛进行表征. 同时, 以铜离子为目标污染物, 考察了 pH 值、吸附时间和初始质量浓度对吸附剂吸附性能的影响, 探讨了介孔吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附特征. 实验结果表明: 经过羧基化表面修饰后, 介孔吸附剂吸附 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的最佳 pH 值为 6、平衡吸附时间为 40 min, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附曲线符合经典的 Langmuir 模型和理论的 Freundlich 模型, 理论最大吸附量为 38.46 mg/g.

**关键词:** MCM-41; 化学修饰; 吸附;  $\text{Cu}^{2+}$

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0954-04

## Removal of Cu(II) ions from contaminated water using chemically modified MCM-41

BAI Shan-shan, YUE Xiu-li, MA Fang, DAI Zhi-fei

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, bss12345@163.com)

**Abstract:** Nanostructured material MCM-41 was modified with 3-aminopropyl-triethoxysilane followed by bromoacetic acid. Both modified and unmodified adsorbents were characterized by SEM, contact angle, and FT-IR spectroscopy. The Cu(II) adsorption by the modified MCM-41 was investigated. At an initial concentration of 50 mg/L, the optimum conditions for the removal of copper ions were pH of 6 and contact time of 40 min. The kinetics of Cu(II) adsorption of the modified adsorbent could be described by Langmuir model and Freundlich model. The maximum adsorption capacity of Cu(II) was found to be 38.46 mg/g.

**Key words:** MCM-41; chemical modification; adsorption; copper ions

目前, 水体中重金属不断增加的趋势严重危害着人类健康. 铅、镉、铜及其化合物因广泛应用于采矿、冶炼、电子、电镀、石油、肥料制造等行业, 已成为污水中的重要污染源而备受关注<sup>[1]</sup>. 吸附法是去除废水中重金属的常用方法, 其去除重金属离子的效果主要取决于吸附剂的性能. 理想的吸附剂应具有适用范围广、吸附容量大、吸附时间

短、再生性能好和价格低廉等特点.

有序介孔二氧化硅(孔径范围 2~50 nm)具有比表面积高、孔道规整、孔径分布窄、易于引入功能化基团等特点, 作为吸附剂引起了高度关注<sup>[2-3]</sup>. 然而, 仅依靠介孔分子筛骨架, 二氧化硅的性能还远不能满足实际应用的要求. 因此, 为了提高其吸附性能, 介孔材料的功能化设计引起了人们的重视.

由于介孔分子筛孔道表面有大量具有化学反应活性的羟基, 它可以与有机硅烷缩合. 本文将通过两步化学反应依次用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和一溴代乙酸与全硅 MCM-41 介孔分子筛反应, 使其表面羧基化. 由于分子筛表面的羧基可与  $\text{Cu}^{2+}$  等过渡金属离子发生配位或螯合作用, 从而

收稿日期: 2010-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20977021);

黑龙江省自然科学基金资助项目(E-2007-12);

黑龙江省科技攻关计划资助项目(GC07C104).

作者简介: 柏珊珊(1985—), 女, 硕士研究生;

马放(1963—), 男, 教授, 博士生导师;

戴志飞(1968—), 男, 教授, 博士生导师.

大大提高选择性吸附效率。

## 1 实 验

### 1.1 全硅 MCM-41 介孔分子筛的合成

合成步骤<sup>[4]</sup>为:将 25 g 硅酸钠用 30 ml 蒸馏水溶解。将 6.4 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)加热溶解于 20 mL 的蒸馏水中,冷却至室温后,将其与硅酸钠混合后搅拌 10 min。用硫酸溶液(5 mol/L)调节混合物的 pH 值至 10,继续搅拌 80 min,使溶液变为粘稠的白色凝胶状。然后装入 100 mL 带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热反应釜内,置于烘箱中,在 130 ℃ 下晶化 72 h,取出后冷却抽滤,洗涤至中性,然后在 90 ℃ 下干燥过夜,将所得半成品置于马弗炉中,在 550 ℃ 下焙烧 5 h,即得到全硅 MCM-41 介孔分子筛。

### 1.2 MCM-41 介孔分子筛的表面修饰

采用两步后嫁接法用 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTES) 和一溴代乙酸对介孔分子筛进行修饰:

(1)将 1.0 g 煅烧过的 MCM-41 分子筛在 180 ℃ 下活化 5 h 后,置于含 50 mL 无水甲苯溶剂的烧瓶中,加入 1 mL 氨丙基三乙氧基硅烷,在 N<sub>2</sub> 保护下,130 ℃ 回流搅拌反应 48 h,冷却,过滤,同时分别用甲苯、乙醇、乙醚进行洗涤,得到氨基化的 MCM-41,室温下干燥过夜。

(2)将 1 g 一溴代乙酸溶于少量去离子水中,用 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 将 pH 值调至 7.0 左右,加入 0.5 g 氨基化的 MCM-41 后,继续调节 pH 值至 7.4,再加入体积为此时液体 2~3 倍的 pH 为 7.4 的缓冲溶液,室温搅拌 48 h,过滤,同时分别用去离子水、乙醇、乙醚进行洗涤,得到羧基化的 MCM-41。

### 1.3 样品表征

扫描电镜采用 FEI Quanta 200 型号仪器进行测定;红外光谱用傅里叶变换红外光谱仪(Varian 3100),采用 KBr 压片法测定;接触角在光学接触角仪(CAM101)上测定。

### 1.4 羧基化的介孔分子筛对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附

将羧基化介孔分子筛与 Cu<sup>2+</sup> 溶液混合振荡,达到吸附平衡后,用 0.45 μm 滤膜过滤,吸取上清液,用 ICP 测定吸附后溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的质量分数,计算吸附量  $Q$  (mg/g)。

$$Q = (C_0 - C_e) * V / m.$$

式中: $Q$  为吸附量 (mg/g); $C_0$  为溶液初始质量浓度 (mg/L); $C_e$  为溶液平衡质量浓度 (mg/L); $V$  为溶液体积 (L); $m$  为吸附剂投加量 (g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜

图 1 为 MCM-41 放大 10000 倍下的 SEM 图,由图 1 可以看出所合成的 MCM-41 呈现均匀的球状颗粒,粒径为 200~300 nm。

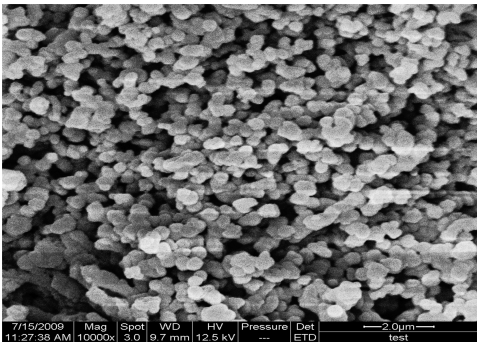


图 1 MCM-41 的 SEM 图(10000 倍)

### 2.2 接触角

接触角是表征材料表面亲水性的一个重要指标。羧基修饰前后的介孔分子筛的接触角见表 1。

表 1 材料的接触角

| 材料           | 接触角/(°) |
|--------------|---------|
| 羧基化前的 MCM-41 | 20.86   |
| 羧基化后的 MCM-41 | 34.90   |

由表 1 可见,羧基化后的 MCM-41 的接触角略大于羧基化前的 MCM-41,但仍为亲水性物质。这是由于修饰前 MCM-41 表面含有大量硅羟基,所以亲水性很强,当对其进行表面修饰后,有机官能团使其亲水性略为降低,因此接触角变大。这表明,有机基团已经成功修饰到 MCM-41 的表面。

### 2.3 傅里叶红外光谱 (FT-IR)

FT-IR 的检测结果如图 2 所示。

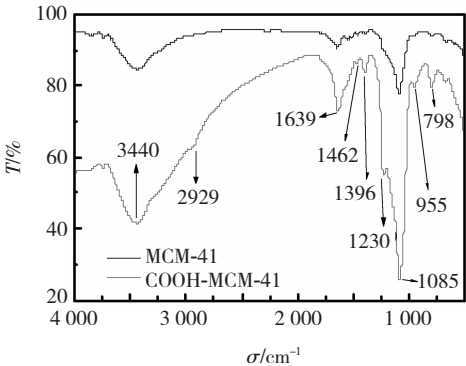


图 2 羧基化前后介孔分子筛的红外光谱

修饰前,798 cm<sup>-1</sup>和 1 085 cm<sup>-1</sup>处的峰分别归属为 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动,1 639 cm<sup>-1</sup>和 3 440 cm<sup>-1</sup>处为 -OH 的振动

吸收峰. 羧基化后, 在  $798\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,639\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度明显增加. 此外, 还出现几个新的峰,  $2\,929\text{ cm}^{-1}$  处的峰可归属为  $-\text{CH}$  的振动吸收,  $1\,440\sim 1\,210\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{OC}-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,  $955\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{OC}-\text{OH}$  的变形振动吸收峰<sup>[5]</sup>, 这说明羧基被成功嫁接到介孔分子筛 MCM-41 的表面.

## 2.4 pH 值对吸附性能的影响

pH 值是重要的介质因素, 不仅会影响吸附点解离, 而且还会影响重金属离子的溶液化学水解, 氧化还原反应和沉淀<sup>[1]</sup>. 本实验 pH 值对吸附性能的影响见图 3, 由于 pH 值为 7 时,  $\text{Cu}^{2+}$  开始沉淀, 因此选择 pH 值的范围为 2~6. 在同一温度下, 介孔吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力随着 pH 的上升明显增强, 这表明 pH 值对吸附  $\text{Cu}^{2+}$  有很大的影响. 在  $\text{pH} < 4$  时, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力较弱; 在  $\text{pH} > 5$  时, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力较强; 当 pH 为 6 时, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量最大. 这是因为在 pH 值很小的时候, 溶液中存在大量的  $\text{H}^+$  离子, 使吸附剂表面的功能基团质子化, 导致重金属离子并没有被充分吸附, 所以吸附量相对较低. 随着溶液的 pH 值的升高, 跟吸附剂表面官能团结合了的  $\text{H}^+$  会发生离解, 从而使重金属离子有效地被吸附, 所以吸附量是随着 pH 值的增大而增大的. 因此, 本实验选择最佳 pH 值为 6.

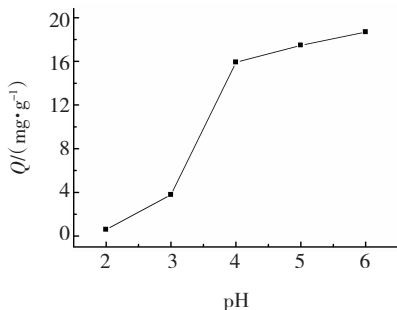


图 3 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随 pH 值的变化

吸附过程中吸附剂表面的基团流失量可以通过检测吸附前后的溶液中的 Si 的质量浓度来获得<sup>[6]</sup>, 见图 4. 当 pH 值从 2 变化到 6 的过程中, 吸附剂表面的基团流失量逐渐增加, 通过对比  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  和  $\text{COOH-MCM-41}$  的基团流失量, 可以看出投加  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  的溶液中的 Si 的释放量远远高于投加  $\text{COOH-MCM-41}$  的溶液中的 Si 的释放量, 这是由于  $-\text{NH}_2$  与  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键进行亲核攻击, 从而使键断裂<sup>[6]</sup>, 可见, 羧基比氨基更易保护吸附剂表面, 减少表面基团流失.

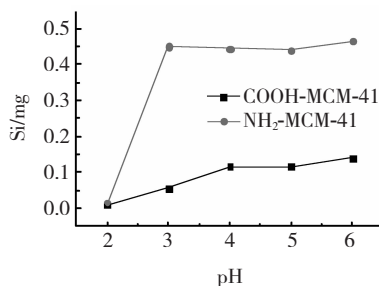


图 4 释放到溶液中的 Si 的量随 pH 值的变化

## 2.5 吸附时间对吸附性能的影响

吸附时间是影响吸附效率的重要因素, 溶液中的金属离子占据活性中心是一个渐进的过程, 需要一定的时间来使吸附达到平衡, 这段时间即所谓的吸附平衡时间. 本实验吸附时间对吸附性能的影响见图 5, 可以看出, 随着时间的推移, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量逐渐增加. 振荡初始 10 min 内, 吸附速度很快, 吸附量大幅提高; 40 min 以后吸附逐渐趋于稳定并达到动态平衡. 因此, 本实验的平衡吸附时间为 40 min.

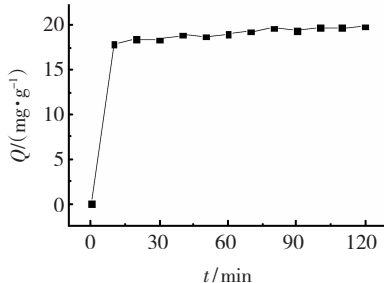


图 5 吸附时间对吸附性能的影响

## 2.6 初始质量浓度对吸附效率的影响

初始质量浓度对吸附效率的影响见图 6, 介孔吸附剂对重金属离子的吸附效率随着重金属离子的初始质量浓度的增加而减少, 当初始质量浓度  $< 20\text{ mg/L}$  时, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率达到 96 % 以上; 当质量浓度为  $178.2\text{ mg/L}$  时, 去除率仅为 41.67 %. 这主要是因为重金属离子初始质量浓度较低时, 同样投加量的吸附剂没有完全

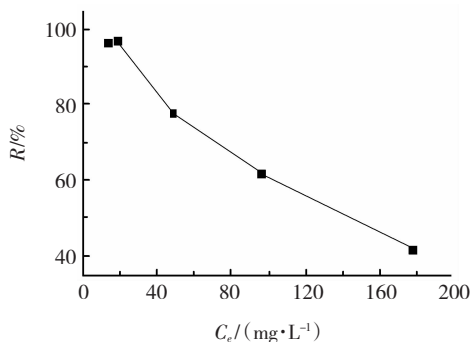


图 6 初始质量浓度对吸附效率的影响

反应, 吸附能力并没有充分发挥, 因此其吸附量还没有达到吸附剂自身的饱和吸附值, 随着重金属离子初始浓度的增大, 吸附效率逐渐降低, 重金属离子吸附量逐渐趋于饱和。

2.7 吸附等温线

吸附剂表面的吸附行为通常可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线来描述。Cu<sup>2+</sup> 在 25 ℃ 时的吸附等温线见图 7。介孔吸附剂对重金属离子的吸附量随着重金属离子的平衡质量浓度的增加而递增, 这个结果具有一定的普遍性<sup>[6-10]</sup>。

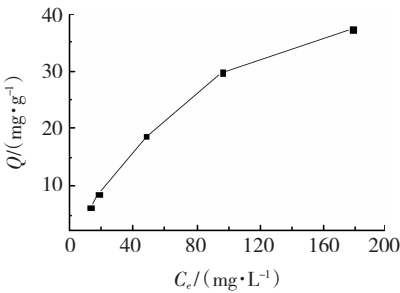


图 7 吸附等温线

将吸附等温线进行 Langmuir 型和 Freundlich 型线性拟合。Langmuir 式为

$$(C_e/Q_e) = 1/(b * Q_m) + C_e/Q_m.$$

式中: C<sub>e</sub> 为平衡质量浓度 (mg/L); b 为吸附平衡常数; Q<sub>e</sub> 为平衡时吸附量 (mg/g); Q<sub>m</sub> 为饱和吸附量 (mg/g)。

Freundlich 式为

$$\ln Q_e = \ln K + (\ln C_e)/n.$$

式中: K 为表征吸附能力的常数; n 是表示吸附趋势大小的常数。

表 2 为 Langmuir 型和 Freundlich 型拟合结果。Langmuir 型和 Freundlich 型拟合的相关系数均达到 0.95 以上, 表明吸附剂对水中 Cu<sup>2+</sup> 的吸附既符合 Langmuir 吸附等温方程又符合 Freundlich 吸附等温方程。1/n 值为 0.1 ~ 0.5 时, 表明羧基功能化介孔分子筛对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附比较容易进行, 理论模型与实验结果相吻合。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合羧基化 MCM-41 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附参数

| Langmuir               |         |                | Freundlich |         |                |
|------------------------|---------|----------------|------------|---------|----------------|
| Q <sub>m</sub> /(mg/g) | b       | R <sup>2</sup> | K          | 1/n     | R <sup>2</sup> |
| 38.46                  | 0.163 8 | 0.988 6        | 9.143      | 0.310 2 | 0.986 1        |

3 结 语

通过两步反应对介孔分子筛 MCM-41 进行羧基化表面修饰。接触角和傅里叶红外光谱结果证

明了羧基已经成功地修饰到介孔分子筛的表面上。羧基修饰后的介孔分子筛对水中的铜离子有很好的吸附效果, 而且它比氨基修饰的分子筛更易保护吸附剂表面, 减少表面基团流失, 其吸附水中 Cu<sup>2+</sup> 的最佳 pH 值为 6, 平衡吸附时间为 40 min。它对铜离子的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程。通过 Langmuir 模型拟合得出吸附剂对 Cu<sup>2+</sup> 的最大吸附量为 38.46 mg/g。

参考文献:

[1] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 33(4): 91-94.

[2] LINSSEN T, CASSIERS K, COOL P, *et al.* Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability[J]. Adv Colloid Interf Sci, 2003, 103 (2): 121-147.

[3] 吴胜举, 吴翠荣, 李风亭. 新型介孔吸附剂的制备及吸附性能[J]. 环境科学学报, 2009, 29 (9): 189701904.

[4] 陶涛. MCM-41 介孔分子筛的合成方法及催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2006.

[5] PRETSCH E. 波谱数据表: 有机化合物的结构解析[M]. 荣国斌, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 290-291.

[6] EVELIINA R, TONNI A K, JOLANTA K W, *et al.* Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents[J]. J Hazard Mater, 2009, 171 (1-3): 1071-1080.

[7] MIHAELA M, AURORA R, IOAN S, *et al.* Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1499-1504.

[8] BENHAMOU A, BAUDU M, DERRICHE Z, *et al.* Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1-3): 1001-1008.

[9] HEIDARI A, YOUNESI H, MEHRABAN Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica[J]. Chem Eng J, 2009, 153 (1-3): 70-79.

[10] GORAN D, VUKOVIĆ, ALEKSANDAR D, *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. Chem Eng J, 2010, 157(1): 238-248.

(编辑 赵丽莹)