



## SBA-16 硅基介孔材料结构对 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附性能的影响

金政伟, 王建清, 高文华  
(天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

**摘要:** 分别采用一步法和两步法, 在不同酸性介质中设计合成了  $Im3m$  结构的 SBA-16 硅基介孔材料, 并通过 XRD、TEM、氮气吸附-脱附、 $^{29}\text{Si}$  固体核磁等手段进行了表征, 研究 SBA-16 硅基介孔材料合成条件和结构对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  吸附性能的影响. 结果表明: 在相同条件下, SBA-16 硅基介孔材料的孔径越大、比表面积越高、孔壁表面 Si-OH 的数量越多, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能越佳.

**关键词:** 立方硅基介孔材料; 吸附; SBA-16; 镉离子

**中图分类号:** TQ127.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2009)03-0013-04

### Effects of Structural Characteristics of SBA-16 Mesoporous Silica on Adsorption of Cadmium Ion

JIN Zheng-wei, WNAG Jian-qing, GAO Wen-hua

(College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** Well-ordered SBA-16 mesoporous silica materials with  $Im3m$  structure were synthesized via the one-step or two-step pathway under strongly or mildly acidic conditions. The properties of the prepared materials were confirmed by powder X-ray diffraction patterns (XRD), transmission electronic microscopy (TEM),  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and solid-state  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance ( $^{29}\text{Si}$ -NMR). The adsorption properties of the prepared SBA-16 materials were investigated by  $\text{Cd}^{2+}$  removal from aqueous solutions. The results suggest that adsorption capacity of the prepared SBA-16 materials increases with the increasing of pore size, specific surface area and the amount of remained Si-OH into silica wall whilst keeping all other conditions constant.

**Keywords:** mesoporous silica materials with cubic structure; adsorption; SBA-16; cadmium ion

与传统的微孔材料相比, 有序介孔材料由于具有允许分子进入的较大的孔径 (2 ~ 50 nm)、高的比表面积 (可以大于  $1\ 500\ \text{m}^2/\text{g}$ ) 和大的吸附容量, 在催化、吸附和分离、新型材料组装、生物和医药等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 在环境科学与工程中, 利用介孔材料强的吸附能力和其吸附选择性, 可以达到对一些重金属离子的去除和分离<sup>[4-6]</sup>. 研究表明, 采用二维结构 (即一维孔道) 的 MCM-41 作为吸附剂时, 介孔材料吸附重金属离子的性能与介孔材料本身的结构 (如孔径、比表面积等) 和合成条件 (如温度、溶液 pH、无机物种种类等) 有关<sup>[7-8]</sup>. 与 MCM-41 介孔材料相

比, 具有三维孔道结构的介孔分子筛 (如 SBA-16、FDU-12、MCM-48 等) 结构的特点是三维孔道立体交叉, 具有较高的对称性<sup>[9-10]</sup>. 从应用角度来看, 三维孔道结构介孔材料在大分子吸附、分离及催化等应用中对物料传输要优于一维孔道介孔材料, 更具有应用前景.

本文以 Pluronic F108 (PEO<sub>132</sub>-PPO<sub>50</sub>-PEO<sub>132</sub>) 为模板剂、正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源, 在不同的酸度条件下, 分别采用一步法和弱酸性两步法制备了 SBA-16 立方硅基介孔材料, 研究合成条件和结构对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  吸附性能的影响.

收稿日期: 2008-10-10; 修回日期: 2008-11-11

基金项目: 国家科技支撑计划课题 (2006BAD30B02-3); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目 (20070444)

作者简介: 金政伟 (1979—), 男, 河南洛阳人, 讲师, 博士, jzhengw@tust.edu.cn.

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

在不同的酸性环境中,以 TEOS 为硅源,以 Pluronic F108 为模板剂,采用新型两步法和传统一步法进行立方硅基介孔材料的合成。

强酸条件下 SBA-16 硅基介孔材料按照文献[11]进行合成,步骤如下:将 0.50 g F108 和 1.31 g  $K_2SO_4$  溶解在 15.00 g 2 mol/L 的 HCl 中(38 °C),搅拌 6 h 后加入 1.05 g TEOS,继续搅拌至溶液完全透明均一,在原温度下静置 24 h 后用 38 °C 去离子水洗涤,将所得的白色粉末干燥后于 400 °C 马弗炉中焙烧 6 h,焙烧时气氛为空气。样品标记为 S-SBA-16。

弱酸条件下采用两步法进行合成,步骤如下:将 0.50 g F108 溶解到 50.0 g 去离子水中(35 °C)搅拌得到模板溶液;同时在另一个反应器中加入 5.00 g pH=2.36 的盐酸溶液和 5.00 g TEOS,体系的温度为 35 °C,搅拌直到溶液呈现透明均一,将该透明溶液加入到含有 F108 的水溶液中,继续反应 24 h 后转移到高压釜中并于 100 °C 条件下放置 24 h,溶液冷却后用酸度计测定上层透明溶液的 pH,并将所得沉淀用去离子水洗涤,室温干燥后将所得样品放置在 400 °C 马弗炉中焙烧 6 h。样品标记为 Z-SBA-16。

### 1.2 样品表征

X 射线测试(XRD)采用日本理学 D/max-r C 型 X 射线衍射仪,Cu 靶, $K\alpha$  线,管电压 40 kV,管电流 50 mA。透射电子显微镜(TEM)观察采用日本日立公司 S-4200 型透射电子显微镜。氮气吸附-脱附由 Nova 4200e 型比表面仪测得,比表面积按照 BET 方法计算,孔径分布按照 BJH 模型计算。采用 Bruker MSL-400 型核磁共振仪进行固体  $^{29}Si$ -NMR 分析。

### 1.3 吸附实验

25 °C 条件下,用蒸馏水和硫酸镉( $CdSO_4$ )配制  $Cd^{2+}$  质量浓度为 25.0 mg/L 的溶液,分别取 45.0 mL 上述  $CdSO_4$  溶液加入一定量不同条件下合成的 SBA-16 硅基介孔材料,调节 pH,定时搅拌吸附后离心分离,取上清液,用日立 Z-8000 原子吸收分光光度计测定上清液中剩余  $Cd^{2+}$  浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为不同条件制备的立方硅基介孔材料焙烧后的 XRD 谱图。在  $2\theta=0.5^\circ \sim 2.0^\circ$  之间有多个衍射

峰出现,表明两种条件下所制备的 SBA-16 硅基介孔材料经过焙烧后仍然保持着较高的有序性,根据各个衍射峰的位置并对照相关的文献可将其归属为立方结构中的  $Im\bar{3}m$  结构<sup>[9-10]</sup>。不同条件下制备立方硅基介孔材料焙烧后的 TEM 照片如图 2 所示,可以清晰观察到规则排列的孔道,这与前面 XRD 的测试结果相吻合。

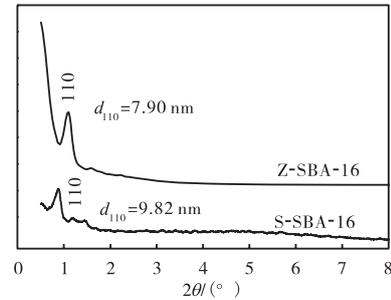
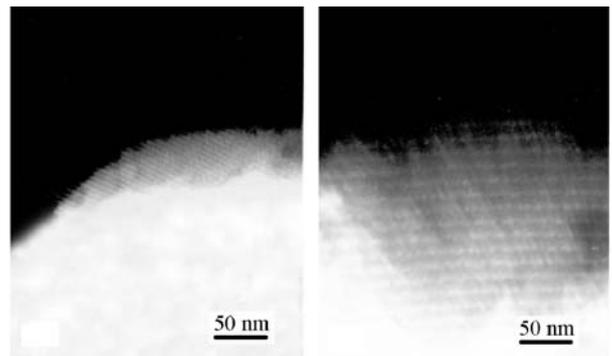


图 1 不同合成条件下制备样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the calcined samples synthesized at various conditions



(a) Z-SBA-16

(b) S-SBA-16

图 2 不同条件下制备样品焙烧后的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of the calcined samples synthesized at various conditions

表 1 为根据 XRD 结果和氮气吸附-脱附测试结果计算出的不同条件下制备样品的结构参数。由表 1 可知:S-SBA-16 硅基介孔材料的孔径、比表面积和孔容都大于 Z-SBA-16 硅基介孔材料。

表 1 不同条件下制备样品的结构参数

Tab.1 Structure parameters of the samples prepared at various conditions

样品	$a_0$ / nm	$V$ / ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$S_{BET}$ / ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$d_{pore}$ / nm	$d_w$ / nm
Z-SBA-16	11.2	0.53	593	5.60	4.10
S-SBA-16	13.9	0.61	642	7.51	4.53

注:  $a_0$  为晶胞参数;  $V$  为总孔容;  $S_{BET}$  为比表面积;  $d_{pore}$  为平均孔径;  $d_w$  为孔壁厚度。  $a_0 = \sqrt{2} d_{110}$ ;  $d_w = \sqrt{3} a_0 / 2 - d_{pore}$ 。

图 3 为不同条件下制备样品焙烧后的  $^{29}Si$  核磁共振谱图。在弱酸性环境中制备的 Z-SBA-16 硅基介

孔材料在  $\delta=-110$  附近有一个较为显著的峰(图 3a), 对应  $Q^4(\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_4)$  峰; 在  $\delta=-100$  附近的一个小峰, 对应  $Q^3(\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_3-\text{OH})$  峰. 强酸性环境中制备 S-SBA-16 硅基介孔材料, 仅在  $\delta=-110$  附近有一个较为显著的  $Q^4$  峰. 这一现象说明强酸性介质中制备的 SBA-16 硅基介孔材料孔壁中硅羟基(Si-OH)间的缩聚较为完全, 而弱酸性介质中制备的 SBA-16 硅基介孔材料孔壁中残留部分 Si-OH.

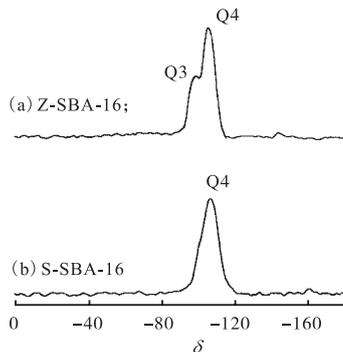


图3 不同条件下制备样品焙烧后的<sup>29</sup>Si核磁共振谱图

Fig.3 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of the calcined samples synthesized at various conditions

## 2.2 SBA-16 介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>吸附性能

图 4 为相同质量的 SBA-16 立方硅基介孔材料在不同 pH 溶液中对 Cd<sup>2+</sup>的吸附曲线.

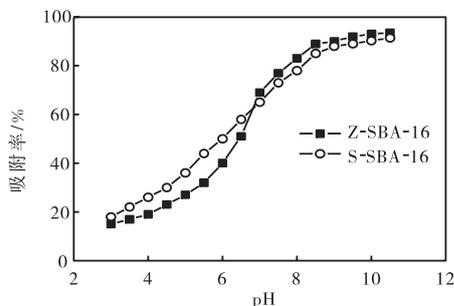


图4 SBA-16对Cd<sup>2+</sup>的吸附率与溶液的pH曲线

Fig.4 Adsorption rate of Cd<sup>2+</sup> adsorbed onto SBA-16 mesoporous silica at different pH values

可以看出,随着 pH 的增大,两种介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率均呈现出上升的趋势,说明碱性有利于提高 SBA-16 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率. 当溶液 pH<7.0 时, S-SBA-16 介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率要高于 Z-SBA-16 材料;当溶液 pH>7.0 时,Z-SBA-16 介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率要高于 S-SBA-16 介孔材料. 在当溶液 pH>9.0 后,两种介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率随着 pH 上升的趋势趋于缓慢,表明此情况下,溶液 pH 变化对介孔材料吸附 Cd<sup>2+</sup>的影响不显著. 产生此现象的原因是:随着溶液 pH 继续增加,以初始 pH=10 为例,

由 25 °C 时 Cd(OH)<sub>2</sub> 的溶度积常数  $K_{sp}=2.5\times 10^{-14}$  可知,溶液中 Cd<sup>2+</sup>质量浓度大于 0.281 mg/L 产生 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀,此时介孔吸附不再是主要因素.

pH=9.0 时介孔材料用量对溶液中 Cd<sup>2+</sup>吸附率的影响如图 5 所示. 当溶液中 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度为 25.0 mg/L 时,介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附率随着介孔材料用量的增加而增加. 但当介孔材料的用量超过 0.30 g 时,继续增加介孔材料用量对吸附率的影响不大. 此时,用 S-SBA-16 处理过的溶液中 Cd<sup>2+</sup>的剩余质量浓度为 3.73 mg/L,用 Z-SBA-16 处理过的溶液中 Cd<sup>2+</sup>的剩余质量浓度为 3.98 mg/L. 这一结果表明,在此 pH 条件下,当溶液中的 Cd<sup>2+</sup>质量浓度小于一定值时,采用增加介孔材料量来提高溶液中 Cd<sup>2+</sup>吸附率的方法意义不大. 最终两种介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>有着相近的吸附量.

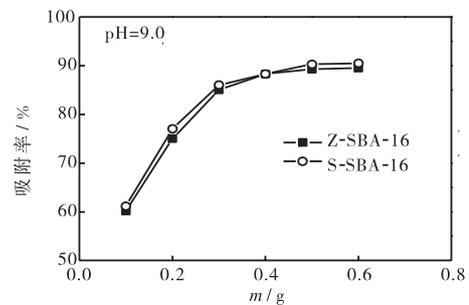


图5 SBA-16介孔材料用量对溶液中Cd<sup>2+</sup>吸附率的影响

Fig.5 Effects of the dosages for SBA-16 on adsorption rate of Cd<sup>2+</sup>

为了研究 SBA-16 结构对 Cd<sup>2+</sup>吸附性能的影响,控制溶液的 pH<10,此时硅基 SBA-16 硅基介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>吸附有物理吸附(主要为静电吸附)和化学吸附(主要为介孔孔壁表面 Si-OH 中 H<sup>+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>间的离子交换反应). 在这一过程中,介孔材料的孔径、比表面积、孔壁表面 Si-OH 的数量、溶液的 pH、硅基介孔材料的用量等因素都能对最终的吸附效果产生影响. 较大的孔径有利于介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附,较高的比表面积能提高介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量. 与 Z-SBA-16 相比,S-SBA-16 的孔径和比表面积较大,按照上述理论,S-SBA-16 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量要远大于 Z-SBA-16 的吸附量,但实验表明:相同条件下,两者对 Cd<sup>2+</sup>有着相近的吸附量(见图 5). 这是由于硅基 SBA-16 介孔材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附为两种吸附综合结果. 在硅基 SBA-16 介孔材料中,由于表面 Si-OH 的存在,介孔材料表面带负电,在酸性介质中,中和作用减小了表面负电性,结果不利于吸附带正电的 Cd<sup>2+</sup>. 与之相反,碱性介质提高了硅基介孔材料表面

的负电性,提高了对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附效果. 此外,在较低 pH 溶液中,  $\text{H}^+$  浓度较高,与重金属离子间吸附存在着竞争;随着 pH 升高,  $\text{H}^+$  的浓度降低,提高了介孔材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附效果. 在酸性介质中,高的  $\text{H}^+$  浓度使两种介孔材料通过静电和离子交换吸附  $\text{Cd}^{2+}$  能力趋于一致,此时影响介孔材料吸附能力的主要因素为孔径和比表面积,大的孔径和高的比表面积有利于材料吸附溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  (见图 4). 随着 pH 的升高 ( $\text{pH} < 10$ ), 化学吸附(离子交换吸附)  $\text{Cd}^{2+}$  占据了主导因素. 在两种硅基介孔材料中,强酸性介质中合成的 S-SBA-16 介孔材料有着较大的孔径和比表面积,但弱酸性介质中合成的 Z-SBA-16 介孔材料孔壁表面残留 Si-OH 的数量较多,正是这种结构上的差异导致两种硅基介孔材料对  $\text{Cd}^{2+}$  有着相似的吸附性能. 因此,为了提高介孔材料的吸附性能,应在孔壁上保留较多 Si-OH 的前提下尽可能提高介孔材料的孔径和比表面积.

### 3 结 论

分别采用一步法和两步法,以 Pluronic F108 为模板剂,在不同酸性介质中制备出了  $Im3m$  结构 SBA-16 硅基介孔材料,研究了两种硅基介孔材料对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  性能. 结果表明:硅基介孔材料的孔径、比表面积、孔壁表面 Si-OH 的数量、溶液的 pH、硅基介孔材料的用量等因素都能影响最终的吸附效果;在相同条件下,介孔材料的孔径越大、比表面积越高、孔壁表面残留的 Si-OH 的数量越多,对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能越佳.

#### 参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [2] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications [J]. *Nature*, 2002, 417: 813-821.
- [3] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45 (2): 3216-3251.
- [4] Ho K Y, McKay G, Yeung K L. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica [J]. *Langmuir*, 2003, 19 (7): 3019-3024.
- [5] Algarra M, Jiménez M V, Rodríguez-Castellón E, et al. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41 [J]. *Chemosphere*, 2005, 59 (6): 779-786.
- [6] Liu A M, Hidajat K, Kawi S, et al. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions [J]. *Chemical Communications*, 2000, 13: 1145-1146.
- [7] Zhao H, Nagy K L, Waples J S, et al. Surfactant-templated mesoporous silicate materials as sorbents for organic pollutants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (22): 4822-4827.
- [8] Kang T, Park Y, Yi J. Highly selective adsorption of  $\text{Pt}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  using thiol-functionalized mesoporous silica [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (6): 1478-1484.
- [9] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120 (24): 6024-6036.
- [10] Jin Z, Wang X, Cui X. A two-step route to synthesis of small-pored and thick-walled SBA-16-type mesoporous silica under mildly acidic conditions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307 (1): 158-165.
- [11] Yu C, Tian B, Fan J, et al. Nonionic block copolymer synthesis of large-pore cubic mesoporous single crystals by use of inorganic salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124 (17): 4556-4557.