

doi: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.002

# MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒及其对Cu(II)的吸附特征

于文彬<sup>1</sup>, 覃宗华<sup>1</sup>, 周楼<sup>1,2</sup>, 许善胜<sup>1,2</sup>, 于文霖<sup>3</sup>, 万泉<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州师范学院 化学与材料学院, 贵州 贵阳 550018; 3. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西壮族自治区 桂林 541004)

**摘要:** 本研究通过共沉淀法制备了MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒 (MCM-41/Mag), 并研究了其结构、热稳定性及对Cu(II)的吸附特征。MCM-41/Mag中磁铁矿纳米颗粒分布在MCM-41的外表面及介孔孔道内,  $w(\text{磁铁矿})$ 为17.33%的负载型样品 (MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>) 的比表面积为631.6 m<sup>2</sup>/g, 远高于纯磁铁矿纳米颗粒 (Mag-NPS) 的91.1 m<sup>2</sup>/g, 这归因于磁铁矿纳米颗粒在MCM-41上良好的分散性及载体巨大的比表面积。DSC结果表明MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中磁铁矿的相变温度显著高于Mag-NPS。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu(II)在120 min可达到平衡, 其吸附等温线符合Sips模型, 最大吸附量为10.44 mg/g, 吸附机理包括化学吸附和物理吸附, 部分Cu(II)可与磁铁矿表面形成Fe—O—Cu共价键, 部分Cu(II)通过静电作用吸附在样品表面。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中单位磁铁矿对Cu(II)的最大吸附量可达62.78 mg/g, 显著高于文献报道的其他铁(氢)氧化物。由于其快的吸附速率和高吸附能力, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>可作为Cu(II)吸附材料用于水体中重金属离子的去除。本研究结果有助于拓展磁铁矿在环境治理领域的应用并为开发性能良好的重金属吸附剂提供理论参考。

**关键词:** 磁铁矿; 负载; 吸附; 重金属; Cu(II)

**中图分类号:** P579; TB383 **文献标志码:** A

**第一作者:** 于文彬, 男, 1986年生, 副研究员, 博士, 从事矿物学研究. E-mail: yuwenbin@mail.gyig.ac.cn

## Preparation of the MCM-41 supported magnetite nanoparticles and their adsorption characteristics on Cu(II)

YU Wenbin<sup>1</sup>, QIN Zonghua<sup>1</sup>, ZHOU Lou<sup>1,2</sup>, XU Shansheng<sup>1,2</sup>, YU Wenlin<sup>3</sup>, WAN Quan<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Education University, Guiyang Guizhou 550018, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi Zhuang Autonomous Region 541004, China)

**Abstract:** The MCM-41 supported magnetite nanoparticles (MCM-41/Mag) were prepared by using the co-precipitation method. The structure, thermal stability, and Cu(II) adsorption characteristics of the MCM-41/Mag have been investigated in this paper. Magnetite nanoparticles in the MCM-41/Mag are distributed on the outer surface and in the mesoporous mesopore channels of the MCM-41. The supported sample containing 17.33% magnetite (MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>) has a specific surface area of 631.6 m<sup>2</sup>/g, which is much higher than that (91.1 m<sup>2</sup>/g) of the pure magnetite nanoparticles (Mag-NPS). This result was attributed to the good dispersion of magnetite nanoparticles on the MCM-41 and the large specific surface area of the supporter (MCM-41). The DSC results show that the phase transition temperature of magnetite in the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> is obviously higher than that of the Mag-MPS. The adsorption of Cu(II) by the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> can reach equilibrium at

收稿日期: 2022-11-30

基金项目: 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合基础[2019]1318号)

\*通信作者, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

120 min, with the adsorption isotherm of MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> fitting well with the Sips model, and a maximum adsorption amount of 10.44 mg/g. The adsorption mechanisms include chemisorption and physical adsorption. Part of Cu(II) could be adsorbed on magnetite nanoparticle surface by the Fe—O—Cu bond, and part of Cu(II) was adsorbed on the sample surface by the electrostatic attraction. The maximum adsorption of Cu(II) by unit magnetite in the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> was 62.78 mg/g, which is significantly higher than those of other Fe (hydro)oxides reported in the literature. Due to the fast adsorption rate and high adsorption capacity, the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> can be used as an adsorbent for removing heavy metal ions from water. The results of this study are helpful to expand the application of magnetite in the field of environmental treatment and could provide a theoretical reference for the development of new heavy metal adsorbents with good adsorption performance.

**Keywords:** Magnetite; Support; Adsorption; Heavy metal, Cu(II)

由于对人体健康及生态系统的危害, 重金属污染不断受到研究的关注。Cu(II)是一种重要的重金属污染物, 会引起人体胃肠道紊乱、腹泻、肝脏和肾脏损伤等<sup>[1]</sup>。Cu(II)可通过矿区生产、染色、造纸、石油、电镀等工业过程进入水体和土壤<sup>[2,3]</sup>, 对生态环境造成危害。去除重金属离子的方法有化学沉淀法、离子交换法和吸附法等, 其中吸附法因具有操作简单、高效、节能等优势, 是目前重金属离子去除最常用的方法<sup>[4,5]</sup>。近年来, 不少研究利用矿物吸附剂去除水体中的重金属离子, 取得了良好的去除效果<sup>[5-9]</sup>。

磁铁矿是一种常见的铁(氢)氧化物矿物, 广泛分布于土壤、大气气溶胶、淡水和海水的底泥中<sup>[10]</sup>。由于其强的吸附和氧化还原活性、且易于在外加磁场中分离和回收的特性, 磁铁矿在Cu(II)、Cr(VI)、Hg(II)和As(V)等重金属离子去除方面的研究被相继报道<sup>[11-15]</sup>。其中, Wang等报道了磁铁矿纳米颗粒对Cu(II)具有良好的去除能力, 并归因于磁铁矿纳米颗粒高的比表面积和反应活性<sup>[11]</sup>。然而, 纳米颗粒在水体中极易团聚, 且磁铁矿具有磁性, 在水中的团聚更加显著, 这极大的制约了磁铁矿纳米颗粒的反应活性及其在重金属去除领域的应用。

将磁铁矿纳米颗粒负载于载体表面是改善其团聚问题的有效途径。硅藻土<sup>[13]</sup>、有机聚合物<sup>[16]</sup>、沸石<sup>[17]</sup>、黏土矿物<sup>[18]</sup>、双金属氧化物<sup>[19]</sup>等已被用于负载磁铁矿纳米颗粒; 由于在载体表面具有更好的分散性, 所获得的负载型磁铁矿表现出比纯磁铁矿更好的吸附性、磁性和缓释性等物理化学性质。其中, 载体的性质是影响负载型磁铁矿性质的重要因素之一。

MCM-41是一种有序介孔孔道结构的二氧化硅材料, 具有孔径均一、比表面积巨大(~1000 m<sup>2</sup>/g)、(水)热稳定性高等特点, 在吸附分离、催化、传感器、药物缓释等众多领域具有重要的应用, 也是常用的载体材料<sup>[20,21]</sup>。然而, 利用具有巨大比表面积MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒用于Cu(II)的吸附研究却鲜有报道。

本文以MCM-41为载体, 通过共沉淀法在其表面和介孔孔道内负载磁铁矿纳米颗粒, 制备MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒, 利用XRD、TEM、N<sub>2</sub>吸脱附、DSC、XPS等分析测试手段对所制备的负载型磁铁矿吸附剂进行结构表征, 并研究其对Cu(II)的吸附性能及机理。本研究有助于扩展磁铁矿在环境修复领域的应用并为开发性能良好的重金属吸附剂提供理论参考。

## 1 实验与方法

### 1.1 样品制备

本研究所用试剂均为分析纯, MCM-41购自Sigma-Aldrich, 样品制备、溶液配置及吸附实验均使用去离子水(18.2 MΩ·cm, 25 °C)。MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒系列样品采用共沉淀法制备, 具体制备步骤如下: 向去离子水中持续通入氩气30 min并同步搅拌制取无氧水, 取200 mL无氧水水

浴加热至60 °C, 并保持通氩气状态; 向上述无氧水中按照质量比0.2 g/0.03 g, 0.2 g/0.3 g, 和0.2 g/3 g 分别加入MCM-41和铁源试剂 (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O固体, 两者摩尔比保持为2:1), 保持通氩气状态, 以700 r/min搅拌5 min, 然后使用1.5 mol/L的氨水调节其pH为8, 继续搅拌30 min; 离心、使用无氧水洗滌, 获得的固体于40 °C真空干燥12 h, 得到MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒样品。按照添加铁源量的不同, 制得样品分别标记为MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>, 和MCM-41/Mag<sub>3</sub>。纯磁铁矿纳米颗粒采用相似步骤制备, 制备过程中不添加MCM-41, 所获得的纯磁铁矿纳米颗粒标记为Mag-NPS。

## 1.2 样品表征

XRD测试在Panalytical Empyrean型多功能衍射仪上完成, 采用连续扫描模式, 步长为0.026°, 每步计数时间为30 s, 管电压为40 kV, 管电流为40 mA。TEM测试在FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN型场发射透射电子显微镜上完成, 工作电压为200 kV; 样品的制备方法如下, 取一定量待测样品分散在无乙醇中, 超声分散5 min后, 用滴管将一滴悬浊液滴加在铜网上, 铜网自然晾干后上机测试。N<sub>2</sub>吸脱附测试在Quantachrome Autosorb-iQ2-MP型气体吸附仪上完成, 样品测试前先在200 °C真空脱气12 h, 然后再转移到测试端进行测试。样品的比表面积使用BET法计算获得, 总孔体积基于相对压力约为0.99的氮气吸收量获得, 孔径分布使用NLDFT模型获得<sup>[22]</sup>。

样品热稳定性分析在NETZSCH STA 449 F3 Jupiter型热分析仪上完成, 使用氧化铝坩埚, 空气气氛, 加热速率10°C/min。样品带电性测试使用Brookhaven Omni型高灵敏度Zeta电位仪完成。XPS分析使用Thermo Fisher Scientific Escalab 250型X射线光电子能谱仪完成, 测量电压为1486.8 eV, 宽扫通能为100 eV, 窄扫通能为30 eV, 所有谱峰的结合能都按照C1s线的能量 (284.8 eV) 进行标定。

## 1.3 吸附实验

吸附实验在25 °C下进行, Cu<sup>2+</sup>溶液使用Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶于去离子水配制, 固液比固定为20 mg/10 mL, 动力学实验时Cu<sup>2+</sup>初始浓度C<sub>0</sub>为10 mg/L, 溶液初始pH调为5.0, 搅拌时间为1~1440 min, 每个搅拌时间后, 取一定量的上清液, 用0.45 μm PES膜过滤, 稀释至一定浓度范围后, 使用原子吸收光谱仪测定吸附后溶液中Cu<sup>2+</sup>浓度C<sub>t</sub>(mg/L)。使用NaNO<sub>3</sub>作为背景电解质, 开展离子强度对Cu<sup>2+</sup>吸附的影响, 背景电解质浓度为0.01 mol/L。Cu<sup>2+</sup>的去除率 (E, %) 使用公式(1)进行计算:

$$E(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

使用0.1 mol/L的NaOH和0.1 mol/L的HNO<sub>3</sub>调节Cu<sup>2+</sup>溶液的初始pH值约为3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5和6.0, 开展pH对吸附的影响研究; 吸附等温线测试时, 设置Cu<sup>2+</sup>初始浓度C<sub>0</sub>分别为1、3、5、10、15、20、30、40 mg/L, 调节溶液初始pH为5.0, 吸附时间固定为1440 min。Cu<sup>2+</sup>平衡吸附量 (q<sub>e</sub>) 通过公式(2)进行计算。

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m \quad (2)$$

式中, C<sub>e</sub>(mg/L)为吸附平衡时溶液中Cu<sup>2+</sup>浓度, V(L)为溶液体积, m(g)为吸附剂质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

X射线衍射 (XRD) 表征结果显示, 载体MCM-41的XRD图谱在22°左右存在宽而弥散的衍射峰 (图1(a)), 表明MCM-41为无定型二氧化硅。所制备的纯磁铁矿纳米颗粒 (Mag-NPS) 的XRD图谱 (图1(e)) 与磁铁矿的标准卡 (JCPDS:19-0629) <sup>[6]</sup>吻合, 且不含其他杂质峰。MCM-41负载磁

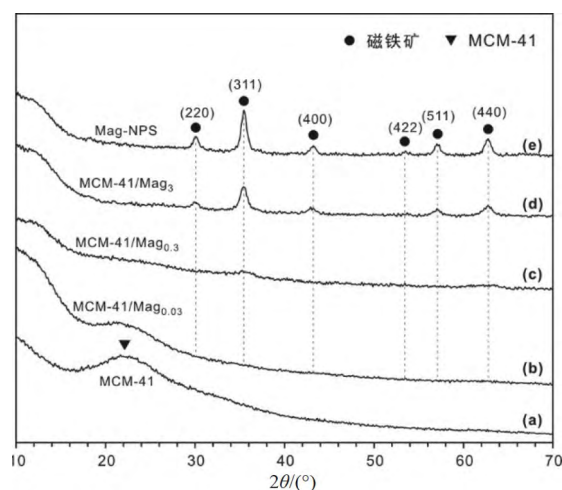
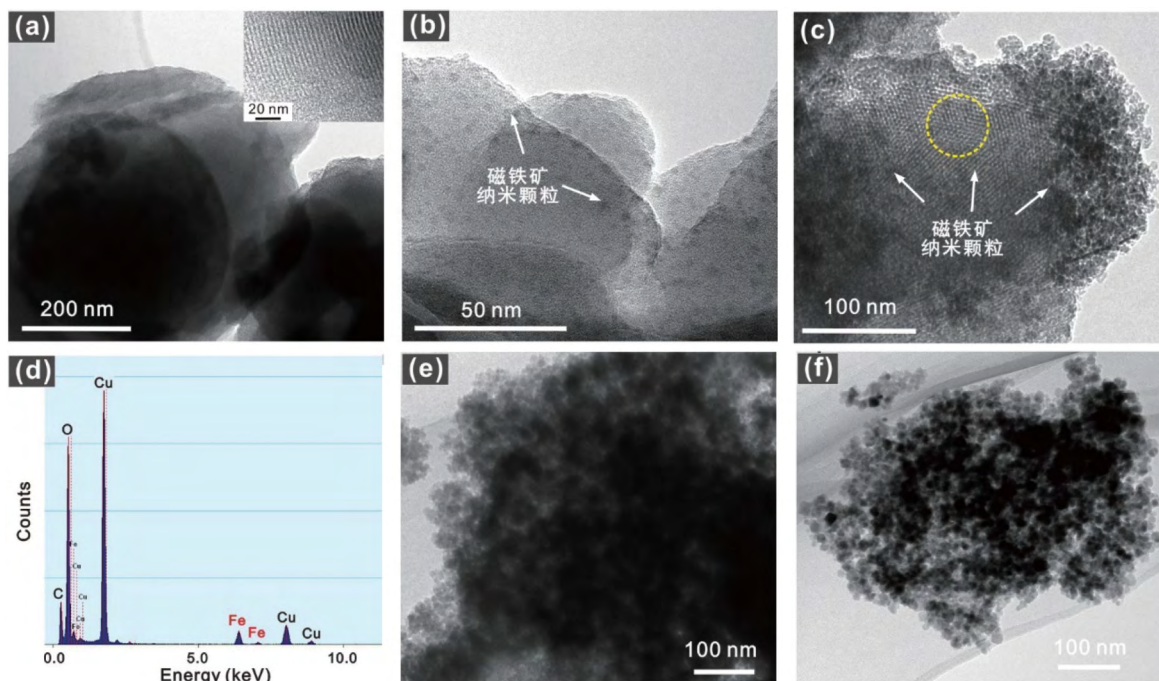


图1 MCM-41、MCM-41负载磁铁矿(MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>和MCM-41/Mag<sub>3</sub>)及Mag-NPS的XRD图谱  
Fig. 1. The XRD spectra of the MCM-41, MCM-41 supported magnetite samples (MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>, and MCM-41/Mag<sub>3</sub>), and Mag-NPS

铁矿样品的XRD图谱随制备过程中铁源添加量的增加,磁铁矿的特征衍射峰逐渐增强(图1(b)~(d)):MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>的XRD图谱中没有出现磁铁矿的特征峰(图1(b)),这可能是由于此样品中磁铁矿含量较低或粒径较小所致(参见TEM结果,图2b);MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的XRD图谱中在35.4°出现了归属于磁铁矿311晶面的衍射峰(图1(c));MCM-41/Mag<sub>3</sub>的XRD图谱中磁铁矿的特征衍射峰进一步增强(图1d)。上述结果表明随制备过程中铁源添加量的增加,MCM-41负载磁铁矿样品中磁铁矿的含量逐渐增多。

TEM结果显示,载体MCM-41为球形颗粒(图2a),具有规则的纳米孔道(图2a插图)。MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>中只有少量粒径小于5 nm的磁铁矿纳米颗粒均匀地分布在MCM-41载体表面(图2b),这也是该样品的XRD图谱中未出现磁铁矿特征峰的原因。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中磁铁矿纳米颗粒明显增多,载体表面可观察到分布较均匀的磁铁矿纳米颗粒(图2c);此外,在该样品中选择载体外表面未观察到明显磁铁矿纳米颗粒的区域进行EDS能谱分析,结果发现有Fe元素的信号峰出现(图2d),这表明载体MCM-41纳米孔道内可能存在更小粒径的磁铁矿纳米颗粒。MCM-41/Mag<sub>3</sub>中磁铁矿纳米颗粒显著增多,并出现了较为严重的团聚现象(图2e)。Mag-NPS的TEM图显示纯磁铁矿样品中纳米颗粒团聚非常严重(图2f)。考虑到样品中磁铁矿的含量及分布情况,下文将主要选择样品MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>开展进一步研究。

根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)最新分类<sup>[23]</sup>,载体MCM-41的N<sub>2</sub>吸脱附等温线属于IV(b)型(图3a),表明MCM-41具有窄的介孔分布;孔径分布曲线显示MCM-41的介孔孔径为3.5 nm(图3b)。载体MCM-41及其负载磁铁矿纳米颗粒后的比表面积和总孔体积数据列于表1。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的氮气吸脱附等温线显示其氮气吸附量在整个P/P<sub>0</sub>范围内较载体MCM-41显著降低,这是由于MCM-41的部分孔结构被磁铁矿纳米颗粒堵塞、比表面积降低所致(表1)。孔径分布曲线显示MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>存在3个主要孔径分布区域,其中心区域分别位于在0.8、3.1和6.9 nm(图3b)。其中,0.8和3.1 nm处的孔可能是由于MCM-41的介孔孔道部分被磁铁矿颗粒填充后孔径减小形成的新孔,可以预期由于纳米空间的限制作用,孔道内的磁铁矿颗粒将拥有小的粒径、也很可能拥有高的吸附活性;6.9 nm处的孔可能为载体外表面磁铁矿纳米颗粒堆积形成的孔。Mag-NPS的N<sub>2</sub>吸脱附等温线属于II型,并具有H3型回环(图3a),回滞环是由于氮气分子在介孔中发生毛细凝聚现象而造成<sup>[24]</sup>。孔径分布曲线显示Mag-NPS在



a. MCM-41; b. MCM-41/Mag<sub>0.03</sub>; c. MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>; d. 图中黄色圆形区域的EDS能谱; e. MCM-41/Mag<sub>3</sub>; f. Mag-NPS

图2 TEM图 (a~c, e~f) 和EDS能谱图 (d)

Fig. 2. TEM images of the MCM-41 (a), MCM-41 supported magnetite samples (b-e, d is the EDS spectrum of the yellow circle area in figure c), and Mag-NPS (f)

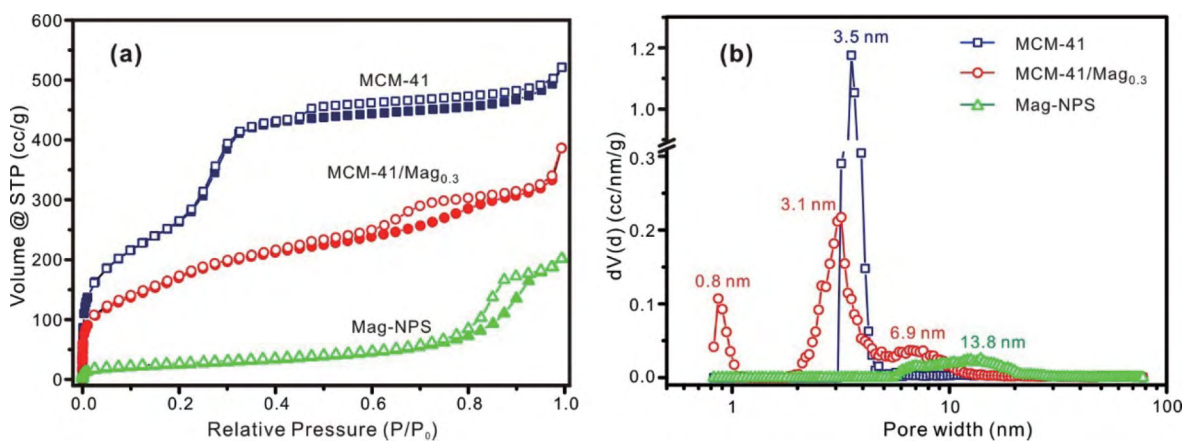


图3 样品的N<sub>2</sub>吸脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 3. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution curves(b) of the samples

表1 样品的孔结构参数及MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中Fe元素和磁铁矿的含量

Table 1. The textural parameters of different samples and Fe element and magnetite contents of the sample MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	总孔体积/(mL/g)	w(Fe) <sup>a</sup> /%	w(磁铁矿) <sup>b</sup> /%
MCM-41	971.5	0.8060	—	—
MCM-41/Mag <sub>0.3</sub>	631.6	0.5979	12.54	17.33
Mag-NPS	91.1	0.3122	—	100

注: <sup>a</sup>样品中Fe元素含量, w(Fe) (%) ; <sup>b</sup>样品中磁铁矿含量, w(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>b</sup> (%) , 使用公式:  $w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = w(\text{Fe}) \times (55.845 \times 3 + 16 \times 4) / (55.845 \times 3)$  来计算该样品中磁铁矿的含量。

13.8 nm左右具有宽的介孔分布，归属于纯磁铁矿纳米颗粒堆积形成的孔。

MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中磁铁矿的含量可由该样品中Fe元素的含量计算获得，其中Fe元素的含量使用EDS定量测定，由表1可知，该样品中 $w(\text{磁铁矿})$ 为17.33%。

由样品的DSC曲线图(图4a)可知，Mag-NPS的DSC曲线在172 °C存在一个放热峰，这对应于磁铁矿氧化生成磁赤铁矿的过程；594 °C处较尖锐的放热峰归属于磁赤铁矿相变生成赤铁矿<sup>[25]</sup>。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的DSC曲线显示其放热峰均较Mag-NPS更弱(图4b)，这是由于该样品中 $w(\text{磁铁矿})$ 较低(17.33%)，且载体MCM-41的吸放热现象不显著(图4c)。由MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的DSC曲线(图4b)可知，负载于载体MCM-41上后，磁铁矿氧化生成磁赤铁矿的放热峰增大至278 °C；磁赤铁矿相变生成赤铁矿的放热峰增大至855 °C，这说明负载于MCM-41上显著提高了磁铁矿的热稳定性。这可能是由于MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中磁铁矿纳米颗粒具有更好的分散性，且部分磁铁矿纳米颗粒存在于MCM-41的介孔孔道内，MCM-41的孔壁可在加热过程中对孔道中的磁铁矿纳米颗粒起到保护作用，因而提高了其热稳定性。

图5为样品的zeta电位随pH的变化曲线，由图可知，所有样品的zeta电位随pH的增大逐渐由正值减小为负值。载体MCM-41的等电点(IEP)约为3.6，负载磁铁矿纳米颗粒后，MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的IEP(3.8)略有增加，但其值小于纯磁铁矿的IEP(图5)。当溶液pH>3.8时，MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>带负电。

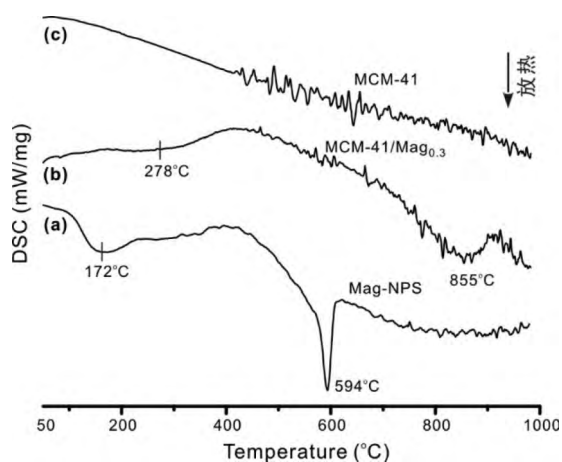


图4 MCM-41、MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>及Mag-NPS的DSC曲线  
Fig. 4. The DSC curves of the MCM-41, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>, and Mag-NPS

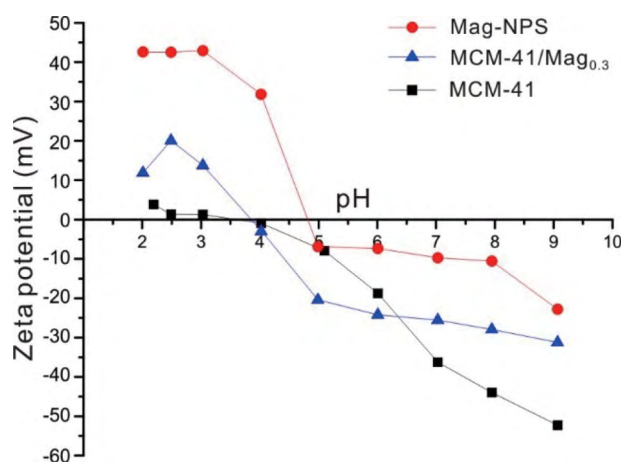


图5 样品的zeta电位随pH变化曲线  
Fig. 5. Variations of the zeta potentials of the samples with pH values

## 2.2 Cu<sup>2+</sup>吸附性能

由Cu(II)在不同pH值下的形态分布图可知<sup>[26]</sup>，在pH值3.0~6.0范围内，Cu<sup>2+</sup>是Cu(II)的主要存在形式，其他存在形式基本可忽略。图6a为溶液初始pH值对样品吸附Cu<sup>2+</sup>的影响曲线，由图可知，随pH的增大，所有样品对Cu<sup>2+</sup>的去除率均逐渐增大，这与吸附剂的离子化程度有关<sup>[27]</sup>。当pH在3.0附近时，三种吸附剂对Cu<sup>2+</sup>的去除率均很低，这是因为在较强酸性条件下溶液中H<sup>+</sup>浓度较高，会与Cu<sup>2+</sup>形成竞争吸附<sup>[28]</sup>。当溶液初始pH由3.0增大至4.0时，MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>对Cu<sup>2+</sup>的去除率迅速增大至97%，之后随pH值的增大到6.0，去除率缓慢增加。pH值由3.0增大至6.0时，Mag-NPS对Cu<sup>2+</sup>的去除率不断增大，至pH约为6.0时，去除率约为70%。值得注意的时，当pH<3.8时，MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>

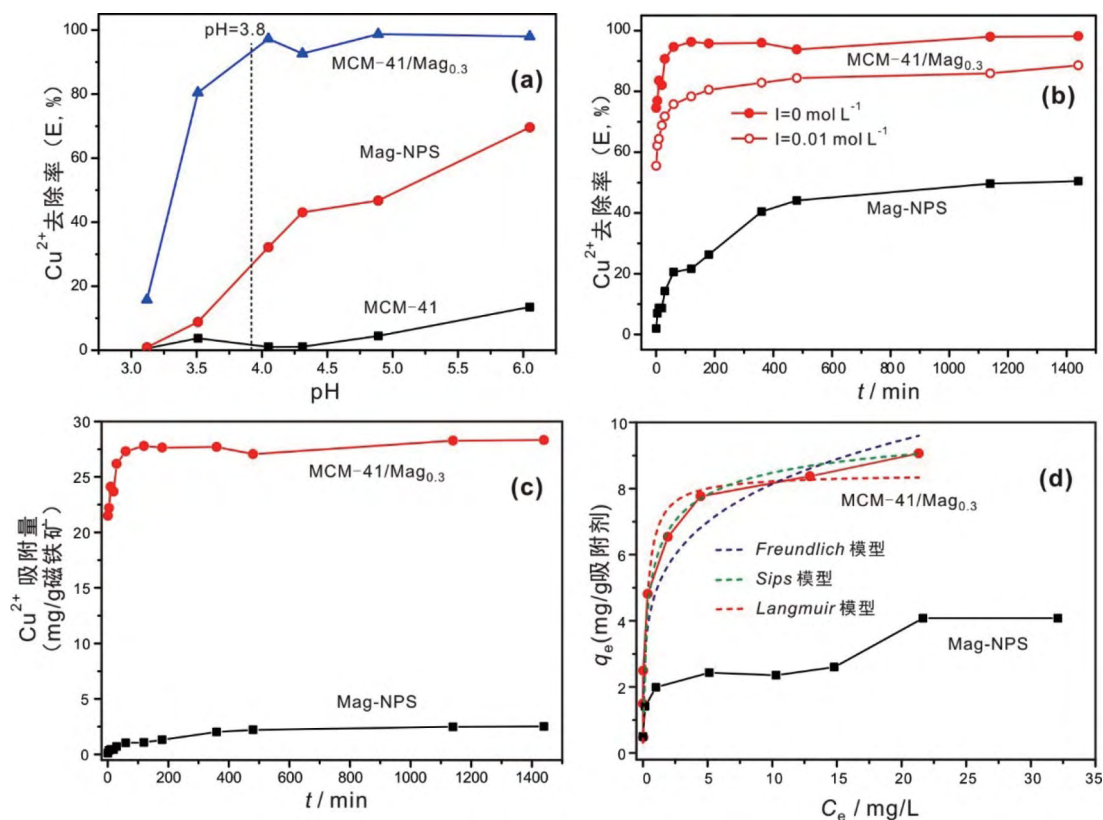


图6 溶液初始pH对样品吸附Cu(II)的影响 (a), 搅拌时间与离子强度对样品Cu(II)去除率的影响 (b), 搅拌时间对样品中单位质量磁铁矿的Cu(II)吸附量的影响 (c) 和样品对Cu(II)的吸附等温线 (d)

Fig. 6. (a) Effect of initial solution pH values on the adsorption of Cu(II) on different samples; (b) effect of agitation times and ionic strengths on the Cu(II) removal efficiency of different samples; (c) effect of agitation times on the normalized Cu(II) uptake to actual magnetite content; and (d) the Cu(II) adsorption isotherms of different samples

和Mag-NPS均带正电 (图5), 此时它们对Cu<sup>2+</sup>较高的去除率说明两个样品吸附Cu<sup>2+</sup>并不完全依靠静电引力; 但随pH的增大, 样品对Cu<sup>2+</sup>的去除率逐渐增大说明了静电引力对Cu<sup>2+</sup>的吸附有贡献。pH值在3.0~6.0范围内, 载体MCM-41对Cu<sup>2+</sup>的去除率均较低, 这说明了MCM-41对Cu<sup>2+</sup>的吸附较弱, 这与前人的报道一致, 化学成分为SiO<sub>2</sub>的样品 (如MCM-41<sup>[20]</sup>, 石英<sup>[29]</sup>, 硅藻蛋白石<sup>[13]</sup>等) 对Cu<sup>2+</sup>的吸附均较弱。考虑到Cu<sup>2+</sup>在中性和碱性溶液中可能水解生成Cu(OH)<sub>2</sub>沉淀, 不利于吸附研究<sup>[11,30]</sup>, 因此, 本文后续实验均在pH值约为5.0开展。

图6b是纯磁铁矿纳米颗粒和MCM-41负载磁铁矿对Cu<sup>2+</sup>的去除率随搅拌时间的变化曲线, 由图可知, 纯磁铁矿纳米颗粒对Cu<sup>2+</sup>的去除比较缓慢, 在360 min时去除率为40.44%, 搅拌时间增加至780 min时去除率仅增加了9.22%, 搅拌时间为1140 min时, 去除率趋向于平衡, 为50.49%。相比而言, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>的速度明显变快, 搅拌时间为120 min时吸附已到达平衡, 此时的去除率达96.32%, 显著高于Mag-NPS的去除率。当背景电解质浓度为0.01 mol/L时, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>对Cu<sup>2+</sup>的去除率较没有背景电解质的情况下明显降低 (图6b), 这是由于离子强度增大屏蔽了吸附剂表面电势, 压缩了双电层<sup>[31]</sup>, 使得MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>与Cu<sup>2+</sup>之间的静电引力减弱所致。该结果也说明了部分Cu<sup>2+</sup>是依靠静电引力吸附在MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>固体表面。为比较MCM-41负载磁铁矿与纯磁铁矿纳米颗粒吸附Cu<sup>2+</sup>的效率, 将MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>按照其实际磁铁矿含量对Cu<sup>2+</sup>的吸附量进行标化, 结果见图6c; 由于载体MCM-41对Cu<sup>2+</sup>的吸附极弱, 因此MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中来自载体对Cu<sup>2+</sup>的吸附被忽视。由图6c可知, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中单位磁铁矿对Cu<sup>2+</sup>的吸附量可达28.3 mg/g, 是纯磁铁矿

(2.5 mg/g)的11.3倍。这说明将磁铁矿纳米颗粒负载在具有巨大的比表面积MCM-41上,既有利于提高其吸附速率也可提高其吸附量。

图6d为MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>和Mag-NPS对Cu<sup>2+</sup>的吸附等温线,由图可知, Mag-NPS的最大吸附量( $q_m$ )为4.08 mg/g,小于Wang等合成的磁铁矿纳米颗粒的最大吸附量(8.90 mg/g)<sup>[11]</sup>,这是由于本文中的磁铁矿纳米颗粒的粒径较Wang等合成的磁铁矿纳米颗粒的粒径大所致。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的吸附等温线显示随Cu<sup>2+</sup>平衡浓度的增加平衡吸附量不断增加,分别使用Langmuir模型, Freundlich模型以及Sips模型<sup>[32]</sup>对MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的吸附等温线进行拟合。其中, Sips模型拟合程度最好(图6d),该模型是Langmuir和Freundlich两种模型的结合,这说明MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>与Cu<sup>2+</sup>之间的相互作用可能是不均匀表面上的多层吸附,是静电引力和其他作用力共同作用的结果<sup>[33]</sup>。由Sips模型拟合获得MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>的 $q_m$ 为10.44 mg/g(表2),将其按照样品中实际磁铁矿含量换算为单位磁铁矿对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量( $q_{m-s}$ )为62.78 mg/g磁铁矿,该值显著高于文献报道的其他铁(氢)氧化物对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量(表2)。这说明所制备的MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>具有作为Cu<sup>2+</sup>高效吸附剂的潜力。

表2 MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>的Sips模型拟合结果及文献中其他铁(氢)氧化物吸附Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量

Table 2. Langmuir equation parameters for Cu<sup>2+</sup> adsorption on the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> and comparison of maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) for Cu<sup>2+</sup> with various iron (hydrogen) oxides

样品	Sips模型参数		样品	$q_m$ /(mg/g)	参考文献
	$q_c = \frac{q_m K C_e^m}{1 + K C_e^m}$				
MCM-41/Mag <sub>0.3</sub>	$K/(\text{L/mg})^{1/m}$	1.24	针铁矿	10.78	[34]
	$m$	0.52	磁赤铁矿	34.00	[35]
	$q_m$ /(mg/g)	10.44	无定型Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	[36]
	$R^2$	0.93	磁铁矿	8.90	[11]

### 2.3 Cu<sup>2+</sup>吸附机理

MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>之后的XPS宽谱中出现了Cu的信号峰(图7a),这说明Cu被吸附到了样品表面。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的Fe 2p谱图在结合能为711.7 eV和724.9 eV附近呈现出双峰(图7b),分别归属于Fe的2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>峰。将MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>的Fe 2p谱图进行分峰拟合,以Fe的2p<sub>3/2</sub>峰为例,该峰可拟合为结合能在711.3和713.5 eV的两个峰(图7b),分别对应于磁铁矿中的Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup><sup>[37]</sup>。吸附Cu<sup>2+</sup>后, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu的Fe 2p谱图没有发生明显变化(图7b),这说明吸附过程中磁铁矿的Fe元素未发生价态变化。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu的Cu 2p谱图在结合能为933.3 eV和953.1 eV处表现为不对称双峰(图7c),分别归属于Cu的2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>峰。通过分峰拟合, Cu的2p<sub>3/2</sub>峰可拟合为结合能为935.0和933.3 eV的两个峰(图7c)。其中, 935.0 eV与根据文献报道的自由态Cu<sup>2+</sup>的结合能接近,该峰对应的是弱吸附态的Cu<sup>2+</sup>,这部分Cu<sup>2+</sup>可能是通过静电引力吸附在磁铁矿表面; 933.3 eV对应的吸附态的Cu<sup>2+</sup>相对于自由态Cu<sup>2+</sup>的结合能明显降低,这说明该部分Cu<sup>2+</sup>是通过化学键吸附的Cu<sup>2+</sup>;该部分Cu<sup>2+</sup>可能与磁铁矿表面形成了Fe—O—Cu化学键,由于Cu与O成键, Cu的电子云密度增加,使得其结合能下降。这与前人报道的磁铁矿可与Pb<sup>2+</sup>通过内圈络合形成Pb—O共价键的结果类似<sup>[6]</sup>。上述结果表明MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>的机理既包括化学吸附也包括物理吸附。

## 3 结论

本研究通过共沉淀法制备了MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒(MCM-41/Mag),并研究了其结



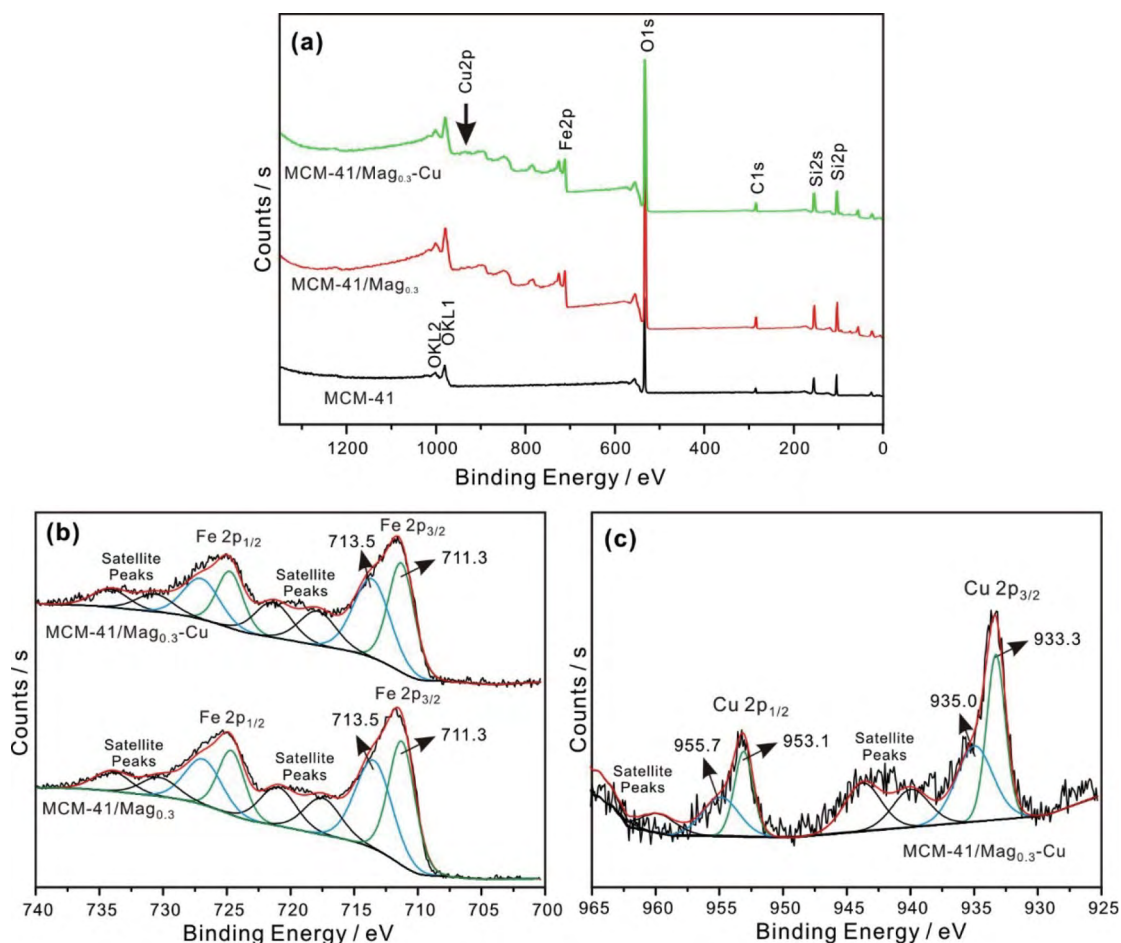


图7 MCM-41、MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>及其吸附Cu<sup>2+</sup>后(MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu)的XPS宽扫图谱(a); MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>和MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu的高分辨率XPS Fe 2p窄扫图谱(b); MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu的高分辨率XPS Cu 2p窄扫图谱(c)

Fig. 7. (a) The XPS spectra of the MCM-41, MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> and MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu, (b) the high-resolution XPS Fe 2p spectra of the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub> and MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu, (c) the high-resolution XPS Cu 2p spectra of the MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>-Cu

构、热稳定性及其对Cu<sup>2+</sup>的吸附性能。结果表明MCM-41/Mag中磁铁矿纳米颗粒分布在MCM-41的外表面及介孔孔道内, 相对于纯磁铁矿纳米颗粒(Mag-NPS), MCM-41/Mag中的磁铁矿具有更好的分散性。 $w(\text{磁铁矿})$ 为17.33%的负载型样品(MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>)的比表面积可达631.6 m<sup>2</sup>/g, 远高于Mag-NPS的91.1 m<sup>2</sup>/g。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中的磁铁矿在加热过程中由磁铁矿相变为磁赤铁矿及赤铁矿的温度均显著高于Mag-NPS。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>吸附Cu<sup>2+</sup>在120 min可达到平衡, 其吸附等温线符合Sips模型, 最大吸附量为10.44 mg/g, 吸附机理包括化学吸附和物理吸附, 部分Cu<sup>2+</sup>与磁铁矿表面形成Fe—O—Cu共价键, 部分Cu<sup>2+</sup>通过静电作用吸附在MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>样品表面。MCM-41/Mag<sub>0.3</sub>中单位磁铁矿对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量可达62.78 mg/g, 显著高于文献报道的其他铁(氢)氧化物。由于其良好的热稳定性、快的吸附速率和高的吸附能力, MCM-41负载磁铁矿纳米颗粒可作为Cu<sup>2+</sup>吸附材料用于水体中重金属的去除。

#### 参考文献:

- [1] Sparks D.L. Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces[J]. Elements 2005, 1, 193–197.
- [2] Wang X S. Hu, H, Sun C. Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions using Na - mordenite[J]. Separation Science and Technology 2007, 42: 1215–1230.
- [3] 段曼莉, 李志健, 刘国欢, 等. 改性生物炭对土壤中Cu<sup>2+</sup>吸附和分布的影响[J]. 环境污染与防治, 2021, 43: 150–155+160.

- [4] Sun Q, Guo X, Guo B, et al. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and methylene blue by Al-incorporated magadiite[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 231: 106745.
- [5] 姬翔, 丁竑瑞, 黎晏彰, 等. 磁铁矿协同增强磁黄铁矿去除水体中六价铬[J]. *矿物学报*, 2021, 41(02): 120–126.
- [6] 谭豫鼎, 何宏平, 梁晓亮, 等. 类质同像置换对磁铁矿吸附Pb(II)性能的影响[J]. *矿物学报*, 2018, 38(01): 64–73.
- [7] 何宏平, 郭龙泉, 谢先德, 等. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 1999, 19(02): 231–235.
- [8] 刘欢, 陆现彩, 李磊, 等. 合成施威特曼石吸附 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 的实验研究[J]. *矿物学报*, 2011, 31(04): 668–675.
- [9] 王砚, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及其与锰氧化度和吸附位点的关系[J]. *环境科学*, 2011, 32(10): 3128–3136.
- [10] 李瑛. 类质同像置换对磁铁矿与游离态Fe(II)耦合体系还原性能的制约及其机理研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2019.
- [11] Wang X S, Zhu L, Lu H J. Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions[J]. *Desalination*, 2011, 276: 154–160.
- [12] Zhang M, Pan G, Zhao D, et al. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 3509–3514.
- [13] Yuan P, Liu D, Fan M D, et al. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 173: 614–621.
- [14] Zou C, Liang J, Jiang W, et al. Adsorption behavior of magnetic bentonite for removing Hg(II) from aqueous solutions[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 27587–27595.
- [15] 赵谨. 天然磁铁矿与褐铁矿处理含Hg(II)、Cd(II)、Cr(VI)废水实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2003.
- [16] Kang Y S, Risbud S, Rabolt J, et al. Brewster Angle Microscopy Study of a Magnetic Nanoparticle/Polymer Complex at the Air/Water Interface[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 4345–4349.
- [17] Arruebo M, Fernández-Pacheco R, Irusta S, et al. Sustained release of doxorubicin from zeolite-magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4057–4064.
- [18] Galindo-González C, de Vicente J, Ramos-Tejada M M., et al. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 4410–4419.
- [19] 余广达. 铈锆氧化物负载磁铁矿和水铁矿—腐殖酸共沉淀物处理重金属废水的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [20] Niu Y, Yu W, Qin Z, et al. Adsorption characteristics of copper ion on nanoporous silica[J]. *Acta Geochimica*, 2019, 38: 517–529.
- [21] 吴宇昊, 张健, 龙超. MCM-41孔径对负载MnOx催化氧化甲苯性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(04): 373–382.
- [22] Yu W, Xu H, Roden E E, et al. Efficient adsorption of iodide from water by chrysotile bundles with wedge-shaped nanopores[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105331.
- [23] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [R]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87, doi:10.1515/pac-2014–1117.
- [24] 谭道永, 曲天晨, 董发勤, 等. 管状埃洛石的微结构对其负载活性的制约[J]. *矿物学报*, 2018, 38(04): 80–87.
- [25] Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions[M], Occurrences and Uses*, 1996.
- [26] Escudero C, Gabaldon C, Marzal P, et al. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes[J]. *J Hazard Mater* 2008, 152: 476–485.
- [27] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, et al. Arsenic adsorption onto hematite and goethite[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12: 876–881.
- [28] 姜彬慧, 丽丽, 赵研, 等. pH值对天然磁铁矿吸附水中 $Pb^{2+}$ 的影响及吸附机制研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(23): 3392–3396.
- [29] Tang C, Cai L. The effect of surface heterogeneity between  $\alpha$ -quartz and  $\alpha$ -cristobalite on adsorption behaviors toward  $Cu^{2+}$  solution[J]. *Colloids Surf., A*, 2021, 609: 25651.
- [30] Fan S, Chen J, Fan C, et al. Fabrication of a  $CO_2$ -responsive chitosan aerogel as an effective adsorbent for the adsorption and desorption of heavy metal ions[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 126225.
- [31] Kraepiel A M, Keller K, Morel F M. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals[J]. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32: 2829–2838.
- [32] Manu V, Haresh M M, Hari C, et al. Adsorption of  $Cu^{2+}$  on Amino Functionalized Silica Gel with Different Loading[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48: 8954–8960.
- [33] 张锦. GO&FeCu复合材料对水中As(III)/As(V)吸附性能及机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [34] Zhong-lei X. Adsorption of Cu(II) on Synthetic Fe,Mn,Al-Oxides Minerals and Its Influencing Factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science* 2008.
- [35] Rajput S, Singh L P, Pittman C U, et al. Lead ( $Pb^{2+}$ ) and copper ( $Cu^{2+}$ ) remediation from water using superparamagnetic maghemite ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 492: 176–190.
- [36] 王强, 魏世强, 黄玉明. 无定形氧化铁-胡敏酸复合胶体对 $Cu^{2+}$ 的吸附特征[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(06): 752–756.
- [37] Liu D, Wang C, Song Y, et al. Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using  $CuFe_2O_4$ /Sepiolite catalyst: Efficiency and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 647–656.