

溶剂热法制备CeVO₄空心球及其对Pb²⁺的吸附性质研究

秦 瑛, 李祖琨, 史飞凡, 崔 莹, 王丹琪, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年4月11日; 录用日期: 2023年5月1日; 发布日期: 2023年5月15日

摘 要

以水和丙三醇(GL)的混合溶液为溶剂, 以L-天冬氨酸(L-Asp)为结构导向剂, 采用溶剂热法可制备了由纳米棒自组装而成的空心CeVO₄微球。BET结果表明, 由纳米棒组装而成的CeVO₄空心微球的比表面积高达57.16 m²/g。该CeVO₄空心微球对Pb²⁺的吸附性能优越, 吸附过程属于化学吸附, 经Langmuir拟合, 其理论最大吸附量可达343.6 mg/g。因此CeVO₄空心微球在重金属废水处理方面有潜在的应用价值。

关键词

CeVO₄, L-天冬氨酸, 溶剂热法, 空心球, 吸附性能

Preparation of CeVO₄ Hollow Spheres by Solvothermal Method and Their Adsorption Properties on Pb²⁺

Ying Qin, Zukun Li, Feifan Shi, Ying Cui, Danqi Wang, Tongming Sun*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Apr. 11th, 2023; accepted: May 1st, 2023; published: May 15th, 2023

Abstract

Employing mixed solution of water and glycerol (GL) as solvent, self-assembled hollow CeVO₄ microspheres were prepared by solvothermal method with L-aspartic acid (L-Asp) as structure directing agent. The results showed that the specific surface area of CeVO₄ hollow microspheres as-

*通讯作者。

文章引用: 秦瑛, 李祖琨, 史飞凡, 崔莹, 王丹琪, 孙同明. 溶剂热法制备 CeVO₄ 空心球及其对 Pb²⁺ 的吸附性质研究[J]. 分析化学进展, 2023, 13(2): 157-163. DOI: 10.12677/aac.2023.132019

sembled from nanorods was as high as 57.16 m²/g. CeVO₄ hollow microspheres assembled by nanorods have excellent adsorption performance for Pb²⁺. The adsorption process belongs to chemical adsorption. By Langmuir fitting, the theoretical maximum adsorption capacity can reach 343.6 mg/g. Therefore, CeVO₄ hollow microspheres have potential application value in heavy metal wastewater treatment.

Keywords

CeVO₄, L-Aspartic, Solvothermal Method, Hollow Microspheres, Adsorption Performances

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 重金属浓度大幅增加, 主要来源于集约化农业、采矿活动和工业废水排放, 造成严重的环境污染[1]。目前主要采用化学沉淀法[2]、离子交换法[3]和吸附法[4] [5] [6]等处理重金属废水。其中吸附法具有灵活、操作简单且经济等优点, 得到了广泛关注。但现有吸附材料存在处理效率低、吸附平衡时间长、共存离子影响大等缺点, 因此需要开发低成本、高效稳定、快速处理的吸附剂。

中空结构的微/纳米材料具有大表面积、低密度、高负载能力和高效的光收集能力等特性, 在重金属离子吸附领域具有潜力。目前, 不同形貌的 CeVO₄ 纳米材料在锂电池存储、电化学储氢和催化剂领域都已得到相应的研究, 但在吸附领域的研究还不多, 故本论文欲探究其在吸附领域的应用效果。从吸附角度来看, 由纳米级单元组装的空心结构具有较大的比表面积和更多的活性位点, 有利于反应物与 CeVO₄ 表面更好的接触和污染物迁移, 因此, 合成形貌可控的 CeVO₄ 空心微球具有重要的研究价值。

氨基酸可以控制和改变产物的形貌, 是一种优良的结构导向剂, 氨基酸辅助法已被用于制备多种纳米材料[7] [8] [9] [10]。氨基酸辅助法在合成不同形貌的无机纳米材料方面已经得到了许多应用。然而, 使用氨基酸辅助法合成空心微球的研究却不多。本论文将采用溶剂热法, 以 L-Asp 为结构导向剂, 通过改变实验变量, 选择性地合成 CeVO₄ 空心球, 并研究其对重金属铅离子的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

Ce(NO₃)₃·6H₂O、L-Asp 和丙三醇均为分析纯。

2.2. 样品表征

物相分析采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE), Cu K α 为辐射源(=1.54178 Å); 采用场发射扫描电镜(Hitachi S-4800)和透射电镜(JEOL-2100F)检测样品的微观形貌和尺寸; 通过 ASAP-2020C 测量样品的比表面积。

2.3. 样品制备

量取 1 mmol Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 1.0 mmol L-Asp 分散在 6 mL 丙三醇和 18 mL 蒸馏水中, 并在室温下搅拌溶液 30 min, 再加入 1 mmol NH₄VO₃, 搅拌直至全部溶解。将溶液转移至内有聚四氟乙烯衬套的水

热釜中, 150°C干燥箱中加热 12 h。通过离心 10 min (5000 r·min⁻¹ 转速)收集和分离产物, 并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 将所得样品在 70°C干燥 3 h。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析和 N₂ 吸附 - 脱附等温线表征

图 1(a)为在 6 mL 丙三醇和 18 mL 水混合溶液中 150°C加热 12 h 制得的 CeVO₄ 的 XRD 图。图中所有的衍射峰均与四方晶系的 CeVO₄ (JCPDS: 12-0757)相匹配。在实验的误差范围内, 没有明显的杂峰存在。

图 1(b)为 CeVO₄ 空心微球的 N₂ 吸附-脱附等温线, 属于 H3 型滞回线的 IV 曲线, 说明产物具有空心结构。当溶剂为 6 mL 丙三醇和 18 mL 水的混合溶液时, 加入 1 mmol L-Asp, 反应温度为 150°C, 反应时间为 12 h 时, 通过计算得出制得的由纳米棒组装而成的具有空心结构的 CeVO₄ 微米球的 BET (多分子层吸附模型)比表面积达到 57.16 m²/g, 比表面积大, 能够在反应中提供更多的吸附活性位点, 所以说 CeVO₄ 有望成为一种理想的吸附剂。

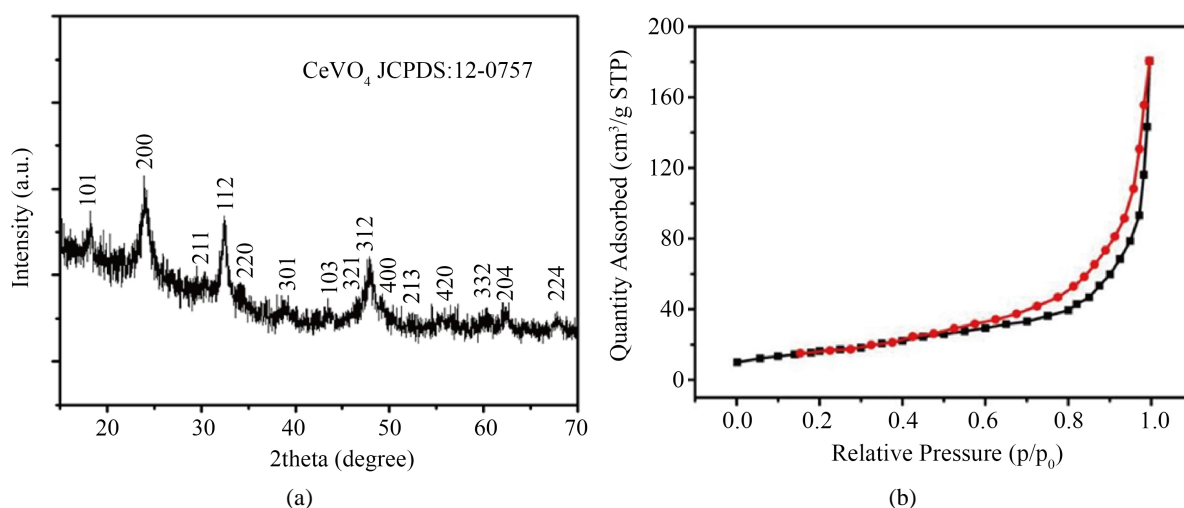


Figure 1. (a) The XRD patterns and (b) N₂ adsorption-desorption isotherms of the CeVO₄ hollow microspheres
图 1. (a) CeVO₄ 空心微球的图和(b) N₂ 吸附 - 脱附等温线

3.2. SEM 和 TEM 表征

图 2 为在 6 mL 丙三醇和 18 mL 水混合溶液中 150°C加热 12 h 制得的 CeVO₄ 的 SEM 图 2(a)~(c)和 TEM 图 2(d), 图 2(e)。如 2a 低倍 SEM 图, 发现有许多表面粗糙的微球, 平均直径大约为 2.5 μm。如图 2(b)高倍 SEM 图, 看出 CeVO₄ 微球为球壳厚度约为 500~600 nm 的空心结构。如图 2(c)高倍 SEM 图, 晶体表面为平均长度为 30~40 nm 的纳米棒。TEM 图像(如图 2(d), 图 2(e))再次证明制备出的 CeVO₄ 样品是由纳米棒自组装而成的空心微球。L-Asp 在 CeVO₄ 空心微球的形态的形成中起着关键作用。鉴于 L-Asp 中存在丰富的羧基和氨基, 羧基和氨基之间的强相互作用(即氢键配位和静电作用)可能是其自组装结构形成的主要动力。

3.3. CeVO₄ 空心微球对铅离子吸附性质研究

随时间变化的 t 时刻的吸附量 q_t (mg/g)和平衡时 CeVO₄ 空心微球对 Pb²⁺吸附量 q_e (mg/g)按公式(1)和(2)计算:

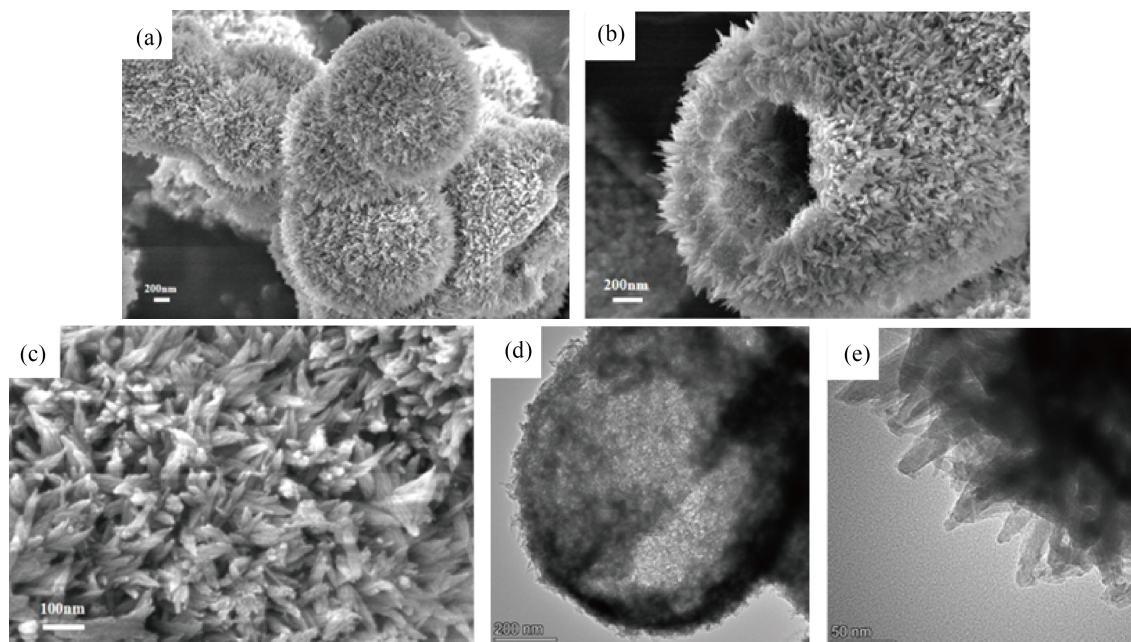


Figure 2. The SEM (a)~(c) and TEM (d)~(e) images of as-obtained CeVO₄ hollow microspheres
图 2. CeVO₄ 空心微米球的 SEM 图(a)~(c)和 TEM 图(d)~(e)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

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

CeVO₄ 空心微球对 Pb²⁺ 去除率根据公式(3)计算:

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100\% \quad (3)$$

C₀ 和 C_e (mg/L) 分别对应初始时间 t₀ 和平衡时间 t 时水溶液中的 Pb²⁺ 浓度。V (L) 和 m (g) 分别表示 Pb²⁺ 溶液的体积和 CeVO₄ 的质量。

Langmuir 等温方程见公式(4):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + C_e \left(\frac{1}{q_m} \right) \quad (4)$$

q_e 为平衡时吸附 Pb²⁺ 的量(mg/g), C_e 为平衡时 Pb²⁺ 溶液浓度(mg), b 为 Langmuir 常数(L/mg), q_m (mg/g) 为最大吸附容量。

准二级方程为公式(5):

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

q_e 和 q_t (mg/g) 分别表示平衡时刻和 t 时刻吸附量, K₂ 为准二级方程的速率常数。

如图 3(a), 50 mg/L Pb²⁺ 溶液在 15 min 内完全去除, 其它浓度溶液在 100 min 后达到平衡, Pb²⁺ 的去除率随着 Pb²⁺ 浓度增加从 99.91% 下降到 68.21%。如图 3(b), 当初始 Pb²⁺ 浓度从 50 mg/L 增加到 250 mg/L 时, 吸附量从 99.93 mg/g 增加到 341.2 mg/g。可见随着 Pb²⁺ 初始浓度的升高, 去除率逐渐降低, 吸附量

增加, 最终趋于稳定。如图 3(c), Langmuir 拟合的相关系数为 0.9995, Pb^{2+} 的吸附过程符合 Langmuir 模型, 为单分子层吸附且吸附均匀, 理论最大吸附量 q_m 为 343.6 mg/g, 与实际测量的吸附量相差不大。

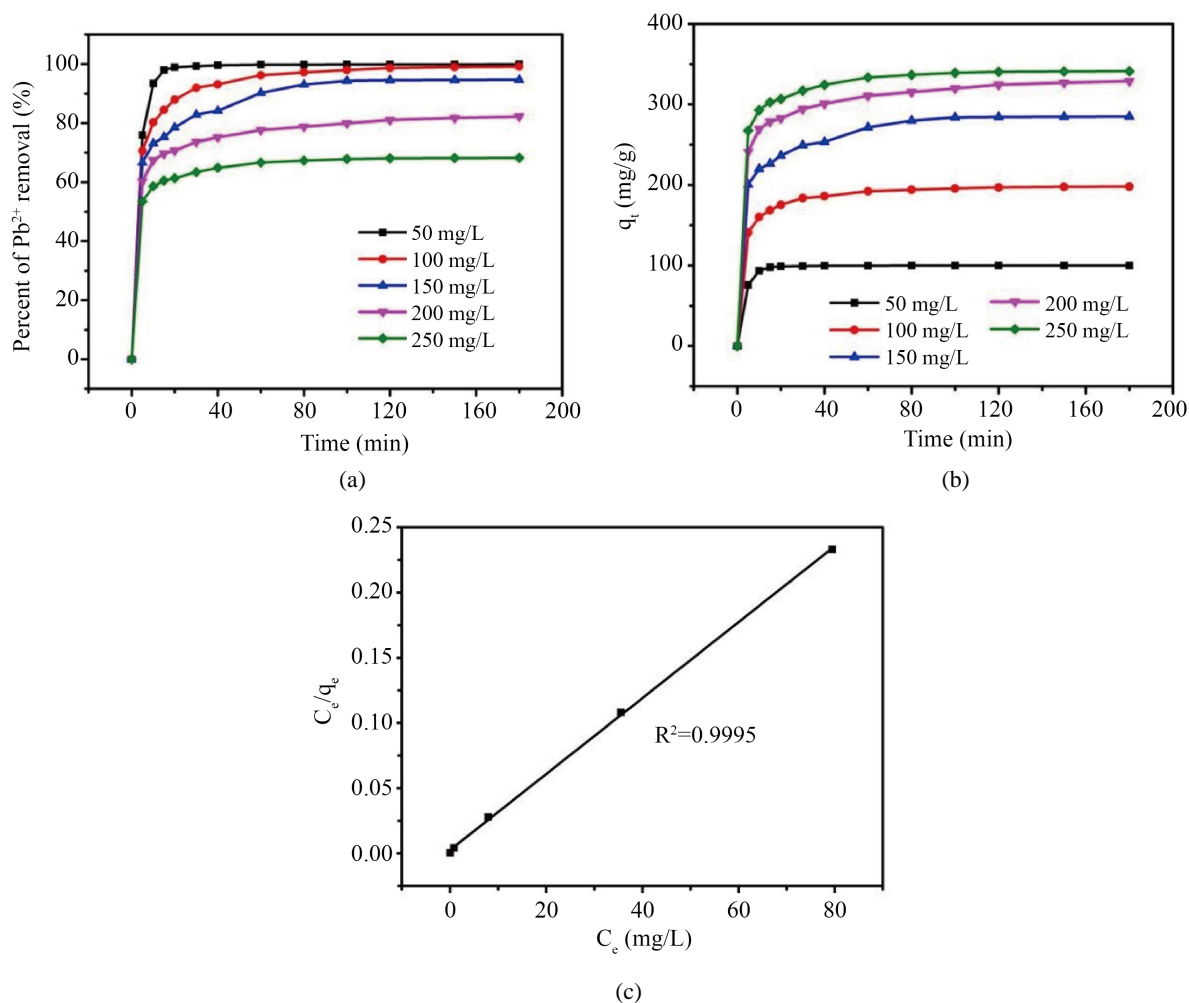


Figure 3. (a) The removal rate; (b) Adsorption capacity of nanorods-assembled CeVO_4 hollow microspheres towards Pb^{2+} ; (c) Langmuir isothermal adsorption curve

图 3. 由纳米棒组装成的 CeVO_4 空心微球对(a) Pb^{2+} 的去除率; (b) Pb^{2+} 的吸附容量随时间变化曲线; (c) Langmuir 等温吸附曲线

Table 1. Relevant parameters of the quasi-secondary kinetic model

表 1. 准二级动力学模型的相关参数

C_0 (mg/L)	准二级动力学模型		
	K_2 (mg/(g·min))	q_e (mg/g)	R^2
50	2.075×10^{-2}	100.3	0.9999
100	2.267×10^{-3}	200.0	0.9998
150	1.021×10^{-3}	290.7	0.9993
200	1.073×10^{-3}	331.1	0.9995
250	1.630×10^{-3}	344.8	0.9999

表 1 数据表明, 准二级的 R^2 都接近 1, 计算的 q_e 值与实验数据吻合较好, Pb^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型。由纳米棒组装成的 CeVO_4 空心微球对 Pb^{2+} 的吸附是化学吸附。

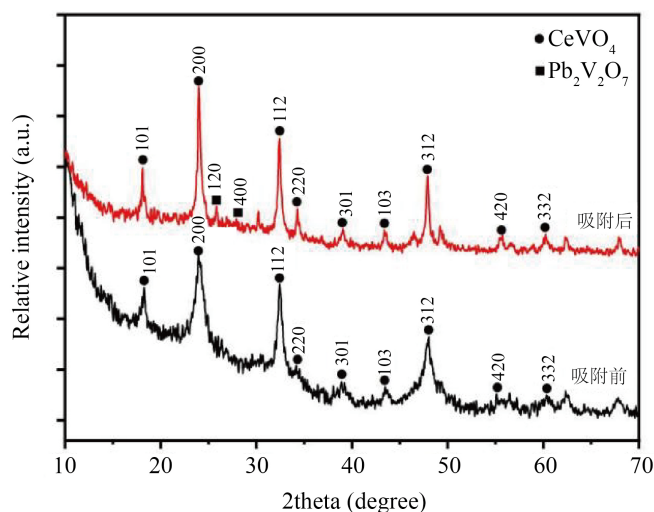


Figure 4. XRD comparison of the products before and after adsorption

图 4. 吸附前后产物的 XRD 对比图

通过对由纳米棒组装成的 CeVO_4 空心微球吸附前后的 XRD 进行对比(如图 4), 发现吸附 Pb^{2+} 之后样品由 CeVO_4 转变为 CeVO_4 和 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 测出了 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的特征衍射峰, $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的生成说明 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 CeVO_4 发生了化学反应, 再次证明该吸附属于化学吸附。

4. 结论

以 L-Asp 为结构导向剂, 通过溶剂热法制备了纳米棒自组装而成的空心微球的 CeVO_4 , 并详细研究了对产物对 Pb^{2+} 的吸附性能。经拟合发现纳米棒组成的 CeVO_4 空心微球对 Pb^{2+} 的吸附过程符合二级动力学模型和 Langmuir 模型, 对 Pb^{2+} 的最大吸附量可达 343.6 mg/L。这一工作为今后可控合成 CeVO_4 空心微球及其应用提供了新的实验依据。

基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)的支持。

参考文献

- [1] Liu, Z.Y., Fei, Y., Shi, H.D., *et al.* (2022) Prediction of High-Risk Areas of Soil Heavy Metal Pollution with Multiple Factors on a Large Scale in Industrial Agglomeration Areas. *Science of the Total Environment*, **808**, 151874. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151874>
- [2] Tanong, K., Tran, L.H., Mercie, G., *et al.* (2017) Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the Unsorted Spent Batteries Using Solvent Extraction, Electrodeposition and Precipitation Methods. *Journal of Cleaner Production*, **148**, 233-244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.158>
- [3] Li, W.A., Peng, Y.C., Ma, W., *et al.* (2022) Rapid and Selective Removal of Cs^+ and Sr^{2+} Ions by Two Zeolite-Type Sulfides via Ion Exchange Method. *Chemical Engineering Journal*, **422**, 136377. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136377>

-
- [4] 张静, 苏敏, 刘曦茹, 等. 多孔磁性材料的合成及吸附废水中重金属离子的研究[J]. 江西化工, 2021(6): 44-46.
- [5] 邸松. TiO₂基纳米阵列薄膜电极光电催化氧化处理含氰废水[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2017.
- [6] 王艳春, 曾效舒, 敖志强, 等. 热还原石墨烯的制备及其对重金属 Pb²⁺的吸附性[J]. 材料工程期刊, 2017(10): 6-11.
- [7] Lin, S.W., Guo, Y.X., Li, X., *et al.* (2015) Glycine Acid-Assisted Green Hydrothermal Synthesis and Controlled Growth of WO₃ Nanowires. *Materials Letters*, **152**, 102-104. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.099>
- [8] Park, S.Y., Kim, K.I., Park, S.P., *et al.* (2016) Aspartic Acid-Assisted Synthesis of Multifunctional Strontium Substituted Hydroxyapatite Microspheres. *Crystal Growth & Design*, **16**, 4318-4326. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00420>
- [9] 李彬, 陈星炜, 张天永, 等. 色氨酸辅助合成光催化活性增强的球形纳米 TiO₂ [J]. 化工进展, 2018, 37(1): 175-181.
- [10] Chen, Y.F., Fu, G.T., Li, Y.Y., *et al.* (2017) L-Glutamic Acid Derived PtPd@Pt Core/Satellite Nanoassemblies as an Effectively Cathodic Electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 3774-3779. <https://doi.org/10.1039/C6TA09451A>