

新型介孔分子筛 Sr - MCM - 41 的合成及其吸附性能的研究*

张艳丽¹, 方静华², 王家强¹, 鲍慈光¹

(1. 云南大学 化学与材料工程学院, 云南 昆明 650091; 2. 云南大学 实验中心, 云南 昆明 650091)

摘要:在碱性条件下,以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,硝酸锶为无机源,用水热法合成了新型介孔分子筛 Sr - MCM - 41,对其用 AFM, XRD 进行了表征,结果表明:产物在小角散射区内出现衍射峰,可以确认其中存在介孔结构.产物中大部分是海绵状的介孔物质,属于缺乏长程有序的晶相排列.并研究了其对 2 种水溶性染料甲基紫和碱性品红的吸附性能.介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对甲基紫和碱性品红溶液的吸附均符合 Freundlich 吸附等温式.最大吸附量分别为 186 mg/g 和 172 mg/g,具有较好的脱色能力.

关键词:介孔分子筛;表征;水热法;吸附

中图分类号:O 647.33 **文献标识码:**A **文章编号:**0258 - 7971(2005)04 - 0357 - 04

1992 年美国 Mobil 公司的 Kregse 等^[1]首次合成出 M41S 系列氧化硅基介孔分子筛,由于它具有较大的孔径,较高的比表面积和壁厚以及较高的热稳定性和水热稳定性,因此一诞生就得到国际物理学、化学与材料界的高度重视,并得到迅速的发展,成为跨学科的研究热点之一^[2].目前,介孔分子筛在许多领域有着广泛的应用,例如用于防晒化妆品、作为催化剂^[3]、吸附分离剂以及制备多功能器件(纳米反应器、光学器件、生物分离膜和色谱填料).特别是由于介孔材料具有巨大的孔容以及其组成可以灵活调节,所以介孔材料可用于选择性的吸附气体、液体乃至键合金属离子.

含水溶性有机染料的废水具有污染度高、色度深,可生化性差、处理难度大等特点^[4-7].国内外已试过多种脱色技术,如化学混凝法,离子交换法,臭氧氧化法, H₂O₂ - Fenton 试剂法、生物化学法等对其进行处理,但处理效果尚不理想,需要研究和开发新的处理技术.本文在 MCM - 41 系列氧化硅基介孔分子筛的基础上通过改性,合成出了未曾见报道的掺杂 Sr 的 MCM - 41,即一种新型介孔分子筛 Sr - MCM - 41,并且将其用做吸附剂,对甲基

紫和碱性品红 2 种水溶性有机染料的吸附脱色性能进行研究.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂 所用试剂氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯、硝酸锶、盐酸等均为分析纯.

1.1.2 仪器 ML - 902 定时恒温磁力搅拌器, HQ 恒温摇床, 721 型分光光度计, PHS - 3C 型精密 pH 计, 800 型电动离心沉淀器, SPA - 400 SPM unit 型扫描探针显微镜, D/max - 3B Rigaku 型 X 射线衍射仪.

1.2 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 的合成及表征

1.2.1 合成 参照文献[1]的方法,称取一定量的氢氧化钠溶解于一定体积的蒸馏水中,再按 5:1 的质量比慢慢加入十六烷基三甲基溴化铵,搅拌并加热至完全溶解,待溶液冷却至室温,再逐滴加入一定量的正硅酸乙酯,最后逐滴加入一定量一定浓度的硝酸锶水溶液进行改性处理,连续搅拌 2 h,装入聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中在 85 ℃ 下晶化

* 收稿日期:2004 - 07 - 01

基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2003E0007R;2003E0004Q).

作者简介:张艳丽(1980 -),女,陕西人,硕士生,主要从事分析化学方面的研究.

5 d. 取出过滤,用蒸馏水洗涤至中性后干燥,最后在马福炉中于 550 °C 下灼烧 24 h 得到介孔分子筛 Sr - MCM - 41 的产物.

1.2.2 产物表征 所得产物用 SPA - 400 SPM unit 型扫描探针显微镜和 D/max - 3B Rigaku 型 X 射线衍射仪表征其结构及形貌.

1.3 吸附实验 参照文献[8]的方法,用常规化学方法配制一定浓度的甲基紫和碱性品红染料溶液,加入一定量的介孔分子筛 Sr - MCM - 41,振荡吸附平衡后,用 721 型分光光度计测定残液的浓度.吸附量按下式计算

$$Q = (C_0 - C) \times V / m,$$

式中 Q : 吸附量, mg/g; C_0 : 吸附前染料质量浓度, mg/L; C : 吸附后染料质量浓度, mg/L; V : 溶液体积, L; m : 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 质量, g.

1.3.1 最佳吸附 pH 值和吸附平衡时间的测定 分别移取一定浓度的甲基紫或碱性品红溶液于

200 mL 烧杯中,用盐酸和氢氧化钠调节至不同的 pH 值,分别倒入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入一定量的介孔分子筛 Sr - MCM - 41,在室温下振荡 4 h,待吸附达到平衡后取出,用离心沉淀器离心分离,取上清液测定吸光度 A ,求得平衡质量浓度 (mg/L);在上述条件下,振荡一定时间,测定吸光度 A ,求得不同时间溶液的质量浓度 (mg/L).

1.3.2 吸附等温线的测定 在选定的 pH 条件下,按 1.3.1 的操作步骤,测定吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 产物的 X 射线衍射测定结果 实验测得产物的 X 射线衍射谱如图 1(a), (b) 所示.

2.1.2 产物的原子力显微镜测定结果 实验测得产物的原子力显微镜照片如图 2 所示.

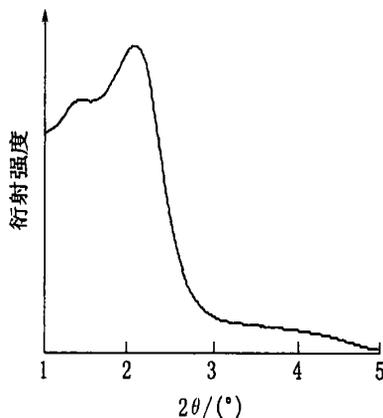


图 1(a) 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 小角度 X 射线衍射谱图

Fig. 1 (a) The low-range XRD of Mesoporous molecular sieve Sr - MCM - 41

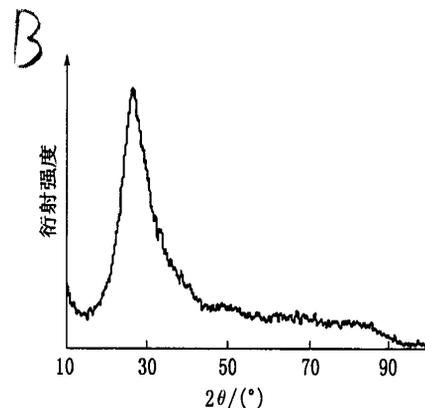


图 1(b) 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 大角度 X 射线衍射谱图

Fig. 1 (b) The wide-range XRD of Mesoporous molecular sieve Sr - MCM - 41

2.1.3 最佳吸附 pH 值和吸附平衡时间的测定结果 实验测得室温下不同 pH 值条件下介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对不同染料吸附的平衡质量浓度 随 pH 变化的结果如图 3, 4 所示;一定 pH 值条件下介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对不同染料吸附时染料质量浓度 随时间 t 变化的情况如图 5, 6 所示.

2.1.4 吸附等温线的测定结果 实验测得的吸附等温线如图 7, 8 所示.

2.2 讨论

(1) 由图 1(a) 可见,合成的产物在小角度区域内出现衍射峰,可以确认其中存在介孔结构^[9]. 由图 1(b) 可见,在大角度区域内有衍射峰出现,但峰不够尖锐,说明产物结晶状态不是很好. 由图 2 可见,产物中仅有部分结晶较好,大部分是海绵状的介孔物质,属于缺乏长程有序的晶相排列^[10],与有关文献报道的情况类似.

(2) 由图 3, 4 可以看出甲基紫溶液在 pH = 5 时吸附平衡质量浓度最小,说明此时介孔分子筛

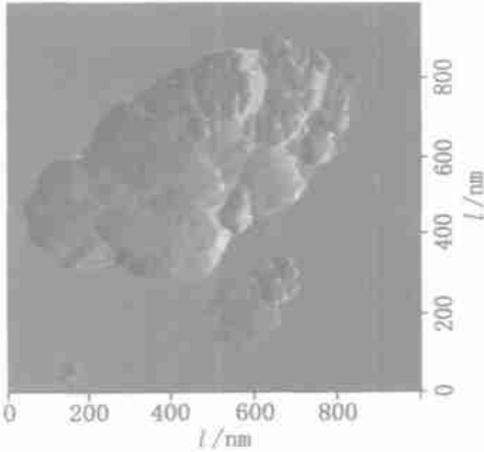


图 2 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 的 SEM 图

Fig. 2 The scanning electric mirror of mesoporous molecular sieve Sr - MCM - 41

Sr - MCM - 41 对甲基紫具有最大吸附量;碱性品红溶液在 pH = 8 时的平衡质量浓度最小,说明此时碱性品红具有最大吸附量.可认为介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对这 2 种染料吸附的最佳 pH 值分别为甲基紫 pH = 5 和碱性品红 pH = 8.

(3) 由图 5, 6 可以看出甲基紫溶液在 pH = 5 时达到吸附平衡需要 140 min, 而碱性品红溶液在 pH = 8 时达到吸附平衡只需要 10 min. 碱性品红能很快达到吸附平衡的原因可能是因为碱性品红的分子量比甲基紫的分子量小, 所以分子的直径也较小, 能够很快地进入吸附剂的孔道中而达到吸附平衡.

(4) 由介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对甲基紫和碱性品红溶液的吸附等温线可得, 二者的平衡吸附量 (Q) 的对数与平衡质量浓度 (ρ) 的对数之间的关

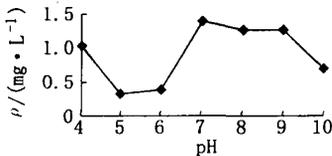


图 3 甲基紫溶液的 pH- 曲线

Fig. 3 The pH- curve of methylviolet

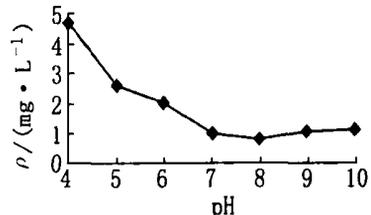


图 4 碱性品红溶液的 pH- 曲线

Fig. 4 The pH- curve of fuchsin basic

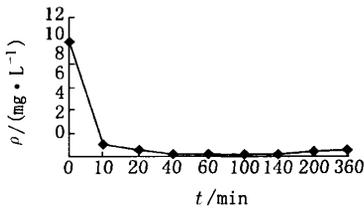


图 5 甲基紫溶液质量浓度随时间变化曲线

Fig. 5 The t - curve of methylviolet

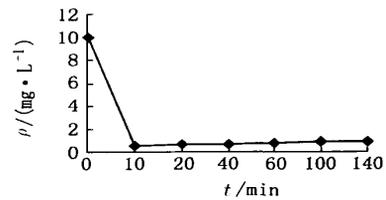


图 6 碱性品红溶液质量浓度随时间变化曲线

Fig. 6 The t - curve of fuchsin basic

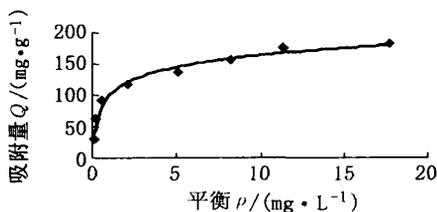


图 7 甲基紫溶液的吸附等温线

Fig. 7 The adsorption isotherm of methylviolet

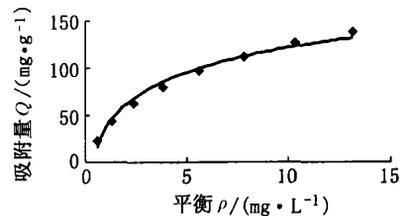


图 8 碱性品红溶液的吸附等温线

Fig. 8 The adsorption isotherm of methylviolet

系均为直线关系. 相关系数分别为 0.997 3 和 0.993 2. 二者均符合 Freundlich 吸附等温式 $= K^{-1/n}$. 对于甲基紫 $K=10.33$, $n=1.30$; 碱性品红 $K=39.3$, $n=1.97$, 说明新型介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对甲基紫和碱性品红溶液的吸附能力都较强. 测得甲基紫的最大吸附量为 186 mg/g, 碱性品红的为 172 mg/g, 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对这 2 种染料均具有较好的脱色能力.

3 结 语

X 射线衍射和扫描探针显微镜对合成的新型介孔分子筛 Sr - MCM - 41 的结构和形貌表征表明, 产物在小角散射区内出现衍射峰, 可以确认其中存在介孔结构. 产物中大部分是海绵状的介孔物质, 属于缺乏长程有序的晶相排列. 用合成的介孔分子筛 Sr - MCM - 41 吸附甲基紫和碱性品红 2 种水溶性染料, 结果表明甲基紫在 pH = 5 时 140 min 吸附可达平衡, 碱性品红在 pH = 8 时 10 min 吸附即达平衡. 由 2 种染料的吸附等温线可以看出, 二者均符合 Freundlich 等温吸附方程, 介孔分子筛 Sr - MCM - 41 对 2 种水溶性染料均有较强的吸附脱色能力, 对甲基紫的最大吸附量为 186 mg/g, 碱性品红为 172 mg/g.

参考文献:

[1] KREGSE C T, LENOWEIZZ M E, ROTH W J, et al.

Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by a liquid crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359: 710—712.

- [2] YING J Y, MEHNERT C P, WENG W S, et al. Synthesis and application of supramolecular-templated mesoporous materials[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 56—77.
- [3] DEEVI S C, SIKKA V K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications[J]. Inter Metallics, 1996, 4: 341—357.
- [4] 苏玉萍. 活性染料印染废水混凝脱色研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(2): 88—90.
- [5] 魏宏斌. 水中有机污染物物理化学处理技术的现状及发展[J]. 上海环境科学, 1997, 16(4): 15—18.
- [6] 李硕文. 活性炭吸附—— H_2O_2 氧化法处理染色废水的实验研究[J]. 化工环保, 1997, 17(3): 131—134.
- [7] DONLAGIC J, LEVEL J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(9): 1294—1302.
- [8] 陈水挾, 吴常清, 陆 耘, 等. 剑麻基活性炭纤维对水中染料的吸附研究[J]. 合成纤维工业, 1998, 21(3): 22—24.
- [9] DAVID L O, ANTHONY K. Building large porphyrin arrays: pentamers and nonamers[J]. Chem Commun, 1996, 13: 1657—1658.
- [10] HUANG Y Y, MCLARTHY T J, SACHTLER W M H. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure[J]. Appl Catal A, 1996, 148: 135—154.

Study on the synthesis adsorption of mesoporous molecular sieve Sr - MCM - 41

ZHANG Yan-li¹, FANG Jing-hua², WANG Jia-qiang¹, BAO Ci-guang¹

(1. Department of Chemistry and Mater Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Experiment Center of Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: In basic condition, mesoporous sieve Sr - MCM - 41 is synthesized successfully through mixing cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a template with strontium nitrate ($Sr(NO_3)_2$) as the inorganic source and ethyl silicate as the silica source by hydrothermal synthesis. The products are characterized by XRD and SEM techniques and the adsorption abilities are studied by the adsorption of dyes of methylviolet and fuchsine. The results indicate that the products display the diffraction peak in the low-range angle, the evidence of the mesoporous structure. And the most of the products are of sponge state that is short of the long-range ordered crystal structure. The adsorption of the dyes of methylviolet and fuchsine is in accordance to Freundlich isothermal equation. The biggest adsorption amount of methylviolet is 186 mg/g and of fuchsine is 172 mg/g respectively.

Key words: mesoporous sieve; characterize; hydrothermal synthesis; adsorption