普鲁士蓝类似物修饰多孔陶瓷球的制备及其 As 吸附能力

崔光 郭宜娇 刘培生*

(北京师范大学核科学与技术学院 北京 100875)

摘要 通过粉末烧结和添加造孔剂法制备了直径为 3~5 mm 的多孔陶瓷球, 烧结温度为 1573 K, 烧结时间 1 h. 利用碱处理法对该多孔陶瓷球进行了脱硅处理, 降低了多孔陶瓷表面的 Si/Al 的物质的量之比, 并且利用扫描电镜对碱处理前后多孔陶瓷球的表面形貌进行了表征. 通过脱硅后陶瓷球与亚铁氰化钾溶液的反应, 对多孔陶瓷球进行了表面修饰, 在其表面生成了蓝色的普鲁士蓝类似物, 并且利用 X 射线粉末衍射分析、X 射线能谱分析和红外光谱分析对该蓝色物质进行了表征. 利用砷酸二氢钠为砷源研究了修饰后陶瓷球的 As 离子吸附能力.

关键词 多孔陶瓷; 粉末烧结; 脱硅; 普鲁士蓝类似物; 砷吸附

Preparation of Prussian Blue Analogue Modified Porous Ceramic Balls and Its Application in As Adsorption

Cui, Guang Guo, Yijiao Liu, Peisheng*

(College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Porous ceramic ball with the size of 3~5 mm was prepared by powder sintering and space-holder method at 1573 K for 1 h. A desilication process was adopted to decrease the Si/Al molar ratio of porous ceramic ball surface. After being alkaline treated in 1 mol/L NaOH solution for 10 h, Si/Al molar ratio of porous ceramic ball surface was decreased from 4.5 to 1.76. Surface topography of the desilicated and undesilicated porous ceramic balls were investigated by scanning electron microscopy (SEM). In the SEM images of desilicated porous ceramic ball, plenty of nanoparticles about 30 nm were observed. The reveal of the 30 nm nanoparticles means that the amorphous phase which was generated in the sintering process was greatly dissolved into the NaOH solution. A Prussian blue analogue was synthesized on the surface of the desilicated porous ceramic balls by the reaction between desilicated porous ceramic balls and potassium ferrocyanide solution. The Prussian blue analogue on the surface of desilicated porous ceramic ball was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared absorption spectrum (IR), which showed that a kind of Al-Fe Prussian blue analogue was fabricated on the surface of the desilicated porous ceramic balls. The mechanism of the formation of Al-Fe Prussian blue analogue on the surface of desilicated porous ceramic ball was also investigated, which showed that the desilication process plays an important role in the formation of Al-Fe Prussian blue analogue. By the desilication process, the Si/Al molar ratio of porous ceramic ball surface was greatly decreased, which means more Al-activity sites were generated. With the mixture of desilicated porous ceramic balls and potassium ferrocyanide solution, the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ was bonding to the Al atoms on the surface of desilicated porous ceramic ball and the Al-Fe Prussian blue analogue was generated. The As adsorption capacity of Prussian blue analogue modified porous ceramic ball was also investigated with NaH_2AsO_4 as arsenic source.

Keywords porous ceramic; powder sintering; desilication; Prussian blue analogue; As adsorption

1 引言

普鲁士蓝是一种非常古老的材料, 对其最初的研究可以追溯到 18 世纪初期^[1,2]. 从那时起, 人们制备了大量的普鲁士蓝类似物, 例如 Ni-Fe 普鲁士蓝类似物、Co-Fe 普鲁士蓝类似物、Cu-Fe 普鲁士蓝类似物等^[3~6]. 这些普鲁士蓝类似物都和普鲁士蓝一样具有面心立方结构. 大多数的研究都集中于利用普鲁士蓝类似物中的 K 离子与溶液中重金属离子的交换, 实现对重金属离子的吸附^[7,8]. 砷离子是一种有毒的重金属离子, 近年来,

砷污染对人们的健康造成了越来越大的危害并且造成了污染地区的经济损失. 目前对于普鲁士蓝类似物吸附重金属的研究多集中在利用粉末状普鲁士蓝类似物对液体中的重金属离子进行吸收^[9,10]. 这种方法虽然效率较高, 但在实际操作中存在不同程度的实施难度, 而且粉末样品的再次回收十分困难, 吸砷后的粉末不能及时的回收会对自然界造成二次污染. 在本实验中, 我们把多孔陶瓷球与普鲁士蓝类似物相结合, 通过对多孔陶瓷球的脱硅处理, 在其表面成功生长出了 Al-Fe 普鲁士蓝

* E-mail: liu966@263.net

Received October 8, 2012; published November 14, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2009SD-26) and Testing Funds of Beijing Normal University (C10).

项目受中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2009SD-26)和北京师范大学测试基金(C10)资助.

类似物. 相比粉末材料, 多孔陶瓷球具有易回收, 耐酸碱和耐高温等特点.

2 结果与讨论

2.1 多孔陶瓷球表面脱硅

不同脱硅时间下碱溶液中和陶瓷球表面的 Si/Al 的物质的量之比如图 1 所示. 从碱溶液中 Si/Al 物质的量的比的变化(图 1a)可以看出, 随着碱处理时间的增加, 碱液中 Si/Al 物质的量的比由 4.4 增至 8.2; 相应的, 多孔陶瓷表面的 Si/Al 物质的量的比由 4.5 减至 1.76. 这种变化说明, 在碱溶液浸泡下, 陶瓷球中高硅组分被溶解到碱液中, 从而使得多孔陶瓷球表面硅的含量减少, 铝的含量相对增加, 陶瓷球的颜色也由黄褐色变为浅黄色.

图 1 (a)碱溶液和(b)多孔陶瓷球表面 Si/Al 的物质的量之比随时间变化曲线

Figure 1 Si/Al molar ratios of (a) filtrate and (b) surface of porous ceramic

脱硅前后多孔陶瓷球表面形貌如图 2 所示, 从脱硅前陶瓷球表面放大 1000 倍的电镜照片(图 2B1)可以看出, 由于该多孔陶瓷球是由沸石粉末高温烧结而成, 因此其呈现出典型的粉末烧结的特点, 其含有大量的直径为 10 μm 左右的大颗粒. 从放大倍数为 5000 倍的电镜照片(图 2B2)可以看出, 这些 10 μm 左右的颗粒被玻璃态物质所覆盖. 玻璃态物质的出现说明在高温烧结过程中析出了非晶态的玻璃相. 在放大倍数为 200000 倍的电镜照片(图 2B3)中, 可以观察到这些 10 μm 左右的大颗粒实际包含有大量的细小晶粒, 但由于玻璃态物质的生成, 这些细小晶粒被掩盖在其中.

经过脱硅处理后, 大颗粒表面玻璃态物质基本消失, 大量直径为 1 μm 左右的细小的球状晶粒裸露出来(图 2A2). 对 1 μm 左右的球状晶粒进一步放大发现(图 2A3), 其包含有更细小的直径为 30 nm 左右的晶粒, 这些细小晶粒正是我们在图 2B3 中所观察到的被掩盖的晶粒. 这说明, 经过脱硅处理, 沸石球表面的玻璃态物质被溶解到

了碱溶液中, 大大地增加了陶瓷球的表面积. 这也从侧面证明, 高温烧结过程中析出的玻璃态含硅量相对较高. 这一析出过程类似于玻璃的烧结过程, 是由于沸石中的大量 Si 原子和少量 Al 原子与碱金属离子高温烧结而形成的.

图 2 脱硅前后陶瓷球表面扫描电镜照片

Figure 2 SEM pictures of desilicated and undesilicated ceramic balls

2.2 普鲁士蓝类似物修饰多孔陶瓷球

修饰后和未修饰陶瓷球的 XRD, XPS 和 IR 图谱如下图 3 所示. 除此之外, 我们按照其他文献中所述的方法制备了普鲁士蓝^[11], 并分别测定了其 XRD, XPS 和 IR 谱线作为参考. 从图 3 中的 XRD 衍射曲线可以看出, 所制备的普鲁士蓝具有标准的 fcc 型衍射曲线, 与文献中描述相符合^[11].

通过对比未修饰陶瓷球和修饰后陶瓷球的 XRD 图谱可以看出, 修饰后的多孔陶瓷球在 $2\theta = 15.36^\circ, 23.8^\circ, 35.3^\circ, 67.2^\circ$ 和 74.9° 出现了多个衍射峰, 其位置与普鲁士蓝的特征结构峰相对应, 说明在修饰后陶瓷球表面生成了一种普鲁士蓝的类似物. 而未修饰的多孔陶瓷球只含有长石相的衍射峰, 说明经过高温烧结后, 多孔陶瓷球中的丝光沸石成分转变为了长石相. 将修饰后陶瓷球与未修饰陶瓷球的 XPS 曲线谱对比后可以看出, 修饰后陶瓷球在 708.2 和 397.8 eV 处出现了明显的发射峰, 其分别对应于 Fe_{2p3} 和 N_{1s} 的发射峰. 该特征图谱与普鲁士蓝的 XPS 图谱相符合, 而在未修饰陶瓷球表面并没有观察到类似峰位的出现. 在普鲁士蓝的 IR 图谱中, 可以在 2200 和 530 cm^{-1} 处观察到明显的吸收峰, 其分

别对应于 CN 和 Al-CN 的红外吸收^[12]. 并且在修饰后陶瓷球的 IR 图谱上也观察到了相同位置的吸收峰, 而在未修饰陶瓷球表面没有类似峰位的出现.

图3 修饰前后多孔陶瓷球 XRD, XPS 和 IR 图谱

Figure 3 XRD, XPS and IR spectra of modified and unmodified ceramic balls (a) Prussian blue; (b) unmodified porous ceramic balls; (c) modified porous ceramic balls

通过以上分析我们可以确定在陶瓷球表面生成了一种具有和普鲁士蓝具有类似结构的蓝色物质, 由于在反应过程中无其他杂离子的进入, 因此可推定该物质应该为一种 Al-Fe 的氰化物. 在相同的条件下, 我们使用未脱硅陶瓷球代替脱硅后陶瓷球进行了对比实验. 通过将未脱硅陶瓷球放入 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液中, 并加入 3 mL 的 1 mol/L 浓盐酸静置 8 h 的对比实验发现, 相同条件下,

未脱硅陶瓷球表面只能形成极少量的蓝色物质, 这说明陶瓷球表面的 Al 原子是形成这种普鲁士蓝类似物的必要条件, 脱硅陶瓷球由于表面 Al 原子相对含量的增加, 从而使其能与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液充分反应. 由此, 我们对该种普鲁士蓝类似物的生成机理进行了推测, 如图 4 所示.

图4 普鲁士类似物修饰多孔陶瓷球制备机理

Figure 4 Mechanism of the formation of Prussian blue analogue modified porous ceramic ball

从图 4 中可以看出, 脱硅过程使得多孔陶瓷球表面的大量 Al 原子活性位暴露于溶液中. 不仅如此, 在碱处理的过程中, 脱硅后陶瓷球表面为了维持电中性, 表面裸露的 Al 原子与溶液中的 OH^- 结合, 形成 Al-OH 键. 随着 HCl 的加入, 处于 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液中的陶瓷球表面 OH 根逐步脱离表面 Al 原子, 从而使得 $Fe(CN)_6^{4-}$ 离子团与裸露的 Al 原子位发生键合, 生成蓝色的 Al-Fe 普鲁士蓝类似物.

2.3 普鲁士类似物修饰多孔陶瓷球对 As 离子的吸附

在 pH=7.2 条件下, 研究了 PBA-陶瓷球对 As 离子吸附率随时间的变化, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 在最初吸附的 2 h 内, 砷吸附率快速增加, 在吸附 24 h 后, 吸附基本达到平衡, 此时 PBA-多孔陶瓷球对砷的吸附率可达 82%. 该吸附曲线的模式与离子交换模式相符合^[13,14], 说明 PBA-多孔陶瓷球表面上普鲁士类似物中的 K 离子与溶液中砷离子发生了离子交换.

图5 普鲁士类似物修饰多孔沸石球对 As 离子的吸附

Figure 5 As adsorption of Prussian blue analogue modified porous ceramic ball

3 结论

成功制备了普鲁士蓝类似物修饰的多孔陶瓷球. 通过扫描电镜对脱硅前后多孔陶瓷球进行了表征, 发现在经过碱溶液的处理后, 陶瓷球表面高硅的玻璃态组分被溶解到碱溶液中, 大量 30 nm 左右的微小晶粒暴露出来, 同时也提高了陶瓷球表面的 Al 原子相对浓度和比表面积, 其表面 Si/Al 的物质的量之比由 4.5 减少至 1.76. 在修饰后多孔陶瓷球的 XRD 图谱中观察到了明显的普鲁士蓝类似物特征峰, 在 XPS 曲线中观察到了 Fe_{2p3} 和 N_{1s} 的特征发射峰, 并且在 IR 光谱中观察到了 CN 和 Al-CN 特征红外吸收峰. 以上结果表明脱硅过程造成的陶瓷球表面 Al 原子相对含量增加是生成普鲁士蓝类似物的必要条件. 修饰后陶瓷球对 As 离子的吸附在 24 h 后达到平衡, As 离子吸附率可达 82%.

4 实验部分

4.1 多孔陶瓷球的制备

采用粉末烧结法制备了多孔沸石球. 将造孔剂(直径 1 mm 左右聚乙烯球)/天然沸石粉/粘合剂(去离子水)按照体积比为 2:2:1 的配比放入成球机中, 旋转搅拌 1 h, 形成直径 3~5 mm 的包裹有聚乙烯球的沸石球颗粒. 将该沸石球放入烘箱中 373 K 干燥 2 h, 随后放入马弗炉中, 升温至 1573 K, 保温 1 h, 随炉冷却至室温, 即可制得直径 3~5 mm, 宏孔孔径 1 mm 左右的多孔陶瓷球. 球体直径可通过改变粘合剂的比例和搅拌时间进行调节. 所用沸石粉末为天然丝光沸石粉.

4.2 多孔陶瓷球表面脱硅

采用碱处理法对多孔陶瓷球进行了表面脱硅处理^[15]. 将 5 g 多孔陶瓷球放入 1 mol/L NaOH 溶液中, 超声振荡 10 min 后 353 K 恒温浸泡 2 至 10 h. 将陶瓷球滤出, 经去离子水冲洗至滤出液 pH<8, 置于烘箱中 373 K 干燥 16 h, 获得浅黄色脱硅多孔陶瓷球.

4.3 表面修饰

将 5 g 脱硅多孔陶瓷球放入 50 mL 0.1 mol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中, 超声振荡 30 s 后, 逐滴滴入浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液 3 mL, 室温静置 8 h. 将修饰后的多孔陶瓷球滤出, 用去离子水冲洗至滤出液为无色, 随后置于烘箱中 373 K 干燥 24 h, 获得了普鲁士蓝类似物(PBA)修饰的蓝色多孔陶瓷球. 通过测量负载前后

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中 Fe 离子含量, 获得了陶瓷球表面普鲁士蓝类似物负载量, 如下所示:

$$\text{负载量} = [(A-a) \times V \times M_1] / m_2$$

其中 A 和 a 分别为负载前后 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中 Fe 离子摩尔含量, V 为负载所用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的体积. M_1 为普鲁士蓝类似物 $\text{KAl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 分子量, m_2 为多孔陶瓷球投入量. 经计算得负载量为 0.022 g/g.

4.4 As 吸附测试

利用砷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液为砷源, 研究了 PBA-陶瓷球的 As 离子吸附能力, 砷溶液浓度为 2.34 $\mu\text{g/L}$. 每 100 mL 砷溶液中 PBA-陶瓷球的加入量为 1 g. 测定了不同吸附时间下砷溶液的浓度, 计算了 PBA-陶瓷球对砷离子的吸附率.

4.5 性能测试

利用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测定了脱硅过程中碱溶液中的 Si/Al 物质的量之比和不同吸附时间下砷溶液的浓度. 通过扫描电镜观测了脱硅前后陶瓷球的表面形貌, 利用扫描电镜自带的 X 射线能谱仪标定了陶瓷球表面 Si/Al 物质的量之比. 利用 X 射线粉末衍射分析(XRD)、X 射线能谱分析(XPS)和红外光谱分析(IR)对烧结前后和修饰前后的陶瓷球进行了表征.

References

- [1] Karyakin, A. A. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813.
- [2] Zhang, X. L.; Sui, C. H.; Gong, J.; Yang, R.; Luo, Y. Q.; Qu, L. Y. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 9030.
- [3] Sinha, S.; Humphrey, B. D.; Bocarsly, A. B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 203.
- [4] Humphrey, B. D.; Sinha, S.; Bocarsly, A. B. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 736.
- [5] Gao, Z.; Wang, G.; Li, P.; Zhao, Z. *Electrochim. Acta* **1992**, *36*, 147.
- [6] Ishizuka, S.; Kato, S.; Okamoto, Y.; Sakurai, T.; Akimoto, K.; Fujiwara, N.; Kobayashi, H. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *216*, 94.
- [7] Pedro, A.; Lehmann, F.; Favari, L. *Clin. Toxicol.* **1984**, *22*.
- [8] Ganzerli Valentini, M. T.; Meloni, S.; Maxia, V. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1427.
- [9] Le Gall, B.; Taran, F.; Renault, D.; Wilk, J.-C.; Ansoborlo, E. *Biochimie* **2006**, *88*, 1837.
- [10] Thompson, D. F.; Church, C. O. *Pharmacotherapy* **2001**, *21*, 1364.
- [11] Beall, G. W.; Milligan, W. O.; Korp, J.; Bernal, I. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2715.
- [12] Khan, N. A.; Baber, N.; Zafar Iqbal, M.; Mazhar, M. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1283.
- [13] Ebner, A. D.; Ritter, J. A.; Navratil, J. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1615.
- [14] Grant, A. W.; Campbell, C. T. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, *55*, 1846.
- [15] Mitchella, S.; Bonillab, A.; Pérez-Ramírez, J. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *127*, 278.

(Zhao, C.)