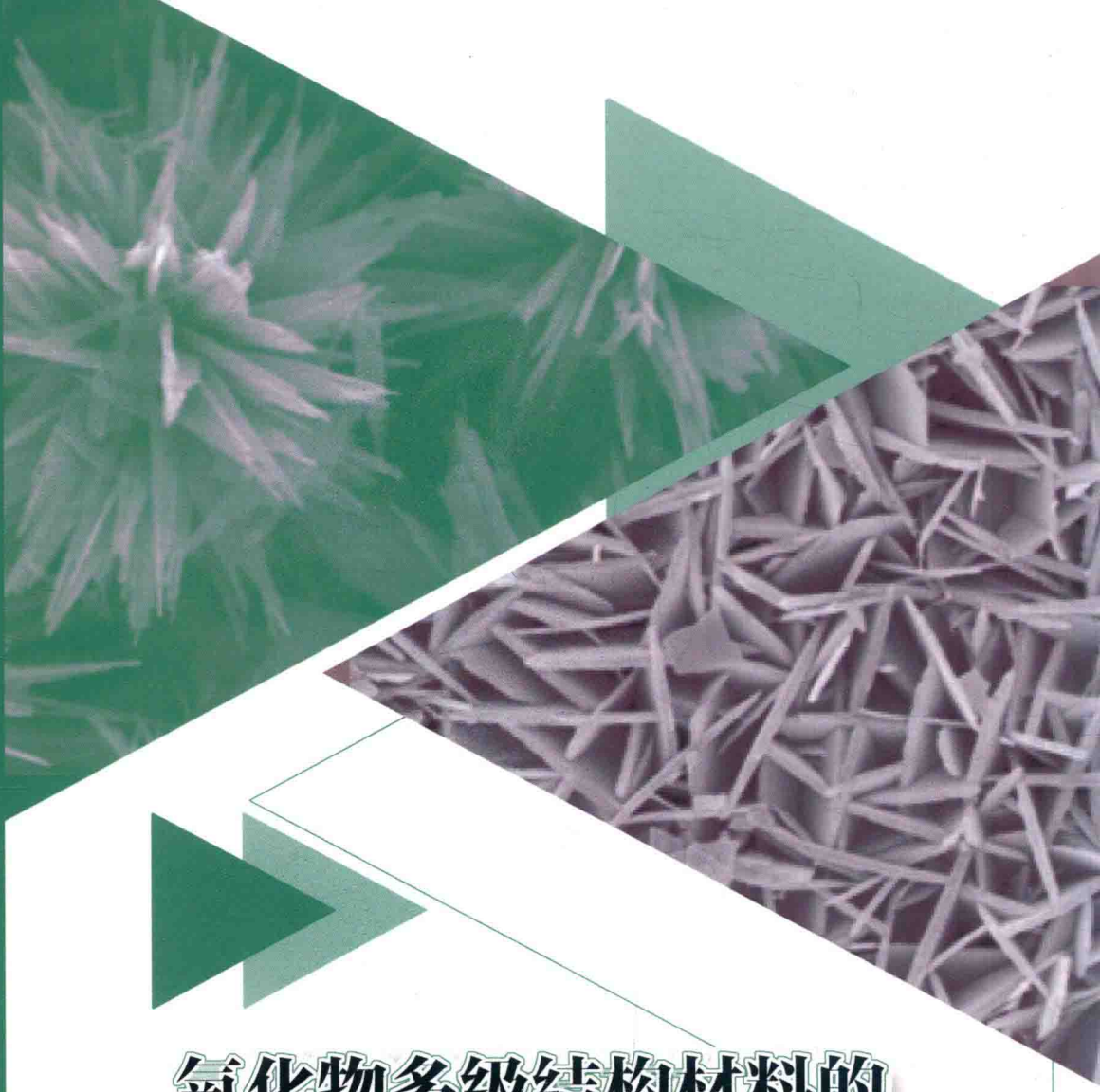


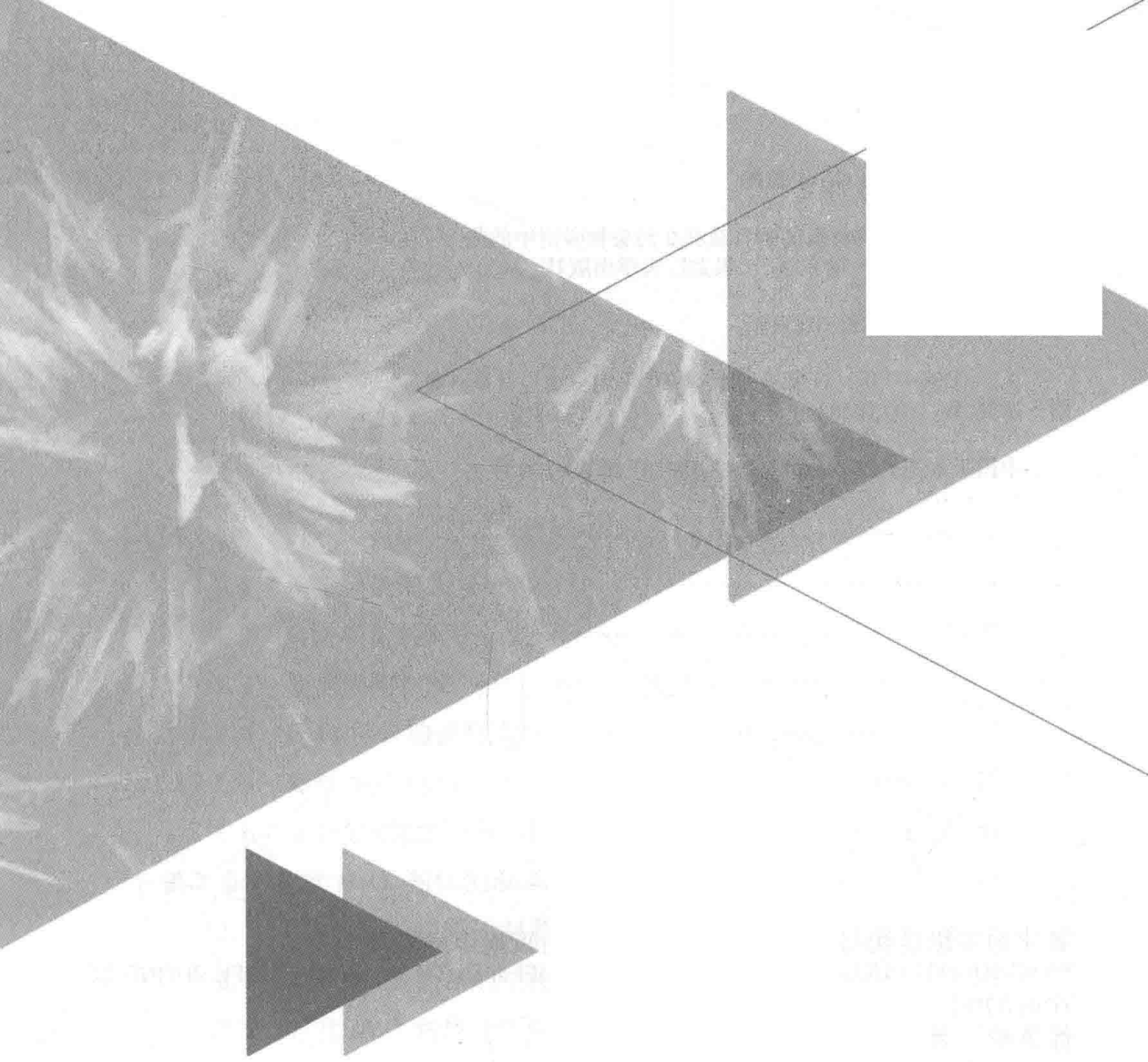


氧化物多级结构材料的 制备及其在污染物吸附中的应用

徐英明 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



氧化物多级结构材料的 制备及其在污染物吸附中的应用

徐英明 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

哈尔滨

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化物多级结构材料的制备及其在污染物吸附中的应用 / 徐英明著. — 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2018. 12

ISBN 978-7-5686-0287-7

I. ①氧… II. ①徐… III. ①氧化钼—结构材料—吸附—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 236706 号

氧化物多级结构材料的制备及其在污染物吸附中的应用

YANGHUAWU DUOJI JIEGOU CAILIAO DE ZHIBEI JI QI ZAI WURANWU XIFU ZHONG DE YINGYONG

徐英明 著

责任编辑	李 卉 肖嘉慧 李 丽
出版发行	黑龙江大学出版社
地 址	哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷	哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本	787 毫米 × 1092 毫米 1/16
印 张	12.75
字 数	202 千
版 次	2018 年 12 月第 1 版
印 次	2018 年 12 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-5686-0287-7
定 价	38.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 污染物的危害及处理方法	3
1.2 传统吸附材料	5
1.3 新型吸附材料	6
1.4 MoO_3 材料的研究进展	8
1.5 MoO_3 复合材料	25
1.6 金属氧化物阵列材料的制备方法	26
第 2 章 花状 MoO_3 粉体的制备及其吸附性能研究	39
2.1 花状 MoO_3 粉体的制备	41
2.2 花状 MoO_3 粉体的结构表征	50
2.3 花状 MoO_3 粉体的吸附性能	57
2.4 本章小结	66
第 3 章 纳米片状 MoO_3 阵列的制备及其吸附性能研究	67
3.1 MoO_3 纳米片阵列的制备	69
3.2 MoO_3 阵列的结构表征	78
3.3 MoO_3 阵列的吸附性能	82
3.4 MoO_3 阵列的吸附机理探讨	90
3.5 本章小结	95
第 4 章 纳米板状 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 复合物阵列的制备 及其吸附性能研究	97
4.1 纳米板状 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 阵列的制备	99
4.2 纳米板状 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 复合物的结构表征	108

4.3	纳米板状 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 阵列的吸附性能	116
4.4	本章小结	124
第 5 章	MgO 阵列材料的制备及吸附性能研究	127
5.1	MgO 阵列材料的制备	129
5.2	反应条件对阵列形貌及吸附性能的影响	129
5.3	MgO 阵列材料的表征	138
5.4	MgO 阵列材料的吸附性能	142
5.5	MgO 阵列材料对 Pb^{2+} 的吸附机理分析	149
5.6	本章小结	151
第 6 章	MnO_2 阵列材料的制备及吸附性能研究	153
6.1	MnO_2 阵列材料的制备	155
6.2	反应条件对阵列形貌及吸附性能的影响	155
6.3	MnO_2 阵列材料的表征	165
6.4	MnO_2 阵列材料的吸附性能	169
6.5	本章小结	175
参考文献		177
附录		193

第1章



绪 论

1.1 污染物的危害及处理方法

1.1.1 重金属和染料污染的危害

目前,环境问题已经成为人类发展中热门的话题,如何保护和优化环境,实现人类社会的可持续发展是人类最紧迫和艰巨的任务。随着各国工业和农业经济的快速发展,水资源的破坏日趋严重,越来越多被污染的废水排入水源中,并且排放量已远超环境的自净能力,水污染问题在世界上许多地方都是非常普遍的。诸如染料工业、纺织业、造纸业、塑料业、皮革制造业、原油行业和药物产业,甚至是食品行业等众多工业生产所使用的染料被认为是废水中的第一污染物,是废水中具有代表性的污染物之一。目前有十万多种染料应用于工业生产中,染料的使用不仅消耗大量的水资源,同时产生大量的有色废水,对环境造成污染,而且这些染料大多数属于合成染料,具有复杂的结构,因此更倾向于在生物体内沉积,从而使机体产生严重的紊乱和疾病。同时由于染料中的芳香族化合物可能是来自煤焦油的苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽等,所以染料污染物自然降解是十分困难的,被其污染的废水难以脱色处理,对环境造成了持续污染。染料的颜色能抑制阳光在水中的透射,降低光合作用,从而破坏水中的生态平衡,引起环境问题。染料废水具有色度高、品种多且成分复杂、化学稳定性高、毒性大、可生化性差以及含致毒性、致癌性和致突变性有机物质等特征。此外,重金属离子污染是另外一个急需解决的问题,全球每年释放到环境中的有毒重金属污染物达数百万吨,造成水体中重金属严重污染。重金属毒性很高,在生物体内的富集量很大而且不能被生物降解,同时它们没有已知的自然生物功能,往往通过食物链进入人体而影响神经、血液、胃肠、心血管和肾脏等系统功能。因此如果不对染料和重金属离子的排放进行处理,将会对人类健康和水生生物的生存造成严重的危害。

总体而言,水污染环境日益严峻,不仅引起普通民众的广泛关注,而且成为许多学者的热点研究方向。

1.1.2 污染物的处理方法

目前染料和重金属离子污染主要的治理方法有膜分离技术、化学沉淀法、离子交换法、化学氧化法、絮凝沉淀法、电化学法、生物降解法、光催化氧化法和选择性生物吸附法等。表 1-1 中列出了几种处理方法的优缺点。

表 1-1 几种处理方法的优缺点

处理方法	优点	缺点
絮凝沉淀法	易操作、成本低	污泥产量较高,在处理过程中使得成本增加
化学沉淀法	操作过程简单、在短时间 内便可沉淀、工艺较成熟	沉淀过程需要大量的沉淀剂,易造成二次污 染,且有大量的废渣生成
生物降解法	利用微生物的生长来降解 或分散水中的染料,经济 成本低,效率高	降解过程缓慢,由于微生物对营养物质、温 度、pH 值等条件需求较高,需要建立最有利的 环境,同时还存在占地面积大、管理困难等 缺点
活性炭 吸附法	效率高、吸附容量大	对分散和还原性染料无效,再生过程费用高
膜分离技术	适用于所有种类染料、设 备简单、操作容易、分离效 率高、耐腐蚀性和耐高温 性好、机械强度高	膜价格昂贵、膜材料容易堵塞且使用寿命短、 不适用于处理大量废物
离子交换法	设备简单、吸附剂再生时 没有损失、操作成本低且 安全	对分散染料无效,需生产大量树脂,化学使用 量较大,分离困难
化学氧化法	反应完全、可节约大量能 耗、反应速率快、效率高、 无二次污染等	对技术要求较高,投资成本大,处理过程昂贵
高级氧 化过程	不产生污泥,化学物质需 用量较低,有效处理顽固 染料	成本高、易产生副产物、受技术限制

续表

处理方法	优点	缺点
选择性生物吸附法	成本低、效率高、无须再生	需要化学改性
电化学法	降解效率高、处理效果稳定	对设备要求较高,消耗大,易生成二次污染
光催化氧化法	节能且效率高,操作条件容易控制,氧化能力强,不产生二次污染	中间产物和活性组分难分离

这些方法在一定领域得到了较好的应用,但仍然存在各种各样的问题。因此,需要更好的方法来解决污水中染料的处理问题。

吸附技术因其具有吸附容量大,吸附速率快、效率高,操作、分离简单,成本低,回收简单,无二次污染以及能选择性吸附某些化合物等优点在废水处理领域有重要的地位,近年来越来越受到人们的关注,并被视为除去污染物最有效的方法之一。在吸附过程中,污染物从污水中转移到固体吸附剂上。因此,吸附剂是吸附技术的关键。

1.2 传统吸附材料

1.2.1 多孔吸附材料

多孔吸附材料是最常见的吸附剂,具有多孔隙结构,比表面积大,对污染物通常有较高的吸附容量,是一类优良的吸附材料。常见的多孔材料包括活性炭、树脂、活性铝、硅胶、沸石、膨润土等。例如,活性炭是一种由碳质材料(通常为重油、煤、木质材料等)经过特殊的活化过程制成的比表面积大、吸附能力强的多孔吸附剂。但活性炭在回收利用时通常需要高温高压的过程,因此回收利用的成本大大提高,也同时限制了其实际应用。微孔树脂吸附容量低;大孔树脂对大分子染料亲和力差;其他类树脂的吸附能力也受到染料废水中无机盐的

影响。

1.2.2 无孔(少孔)吸附材料

无孔(少孔)吸附材料,如纤维材料、生物材料和矿物材料等,由于比表面积小,吸附主要发生在外表面,虽然经过表面改性可以相对提高其吸附能力,但普遍存在吸附量不高的问题。而且无孔(少孔)吸附材料在使用时,由于颗粒较小,在实际使用中需要负载到其他材料上或颗粒化成多孔的吸附剂使用。

1.3 新型吸附材料

1.3.1 纳米吸附材料

随着吸附技术的发展,吸附材料成为研究焦点,因此如何用简单的方法生产出高效的吸附剂成为研究的目标。纳米材料是指在三维空间内至少有一维处在纳米尺度范围(1 ~ 100 nm)的材料,因其具有较大的比表面积和表面吸附活性,故在环境领域具有很好的应用前景。如今,它也成了吸附材料的焦点,常见的纳米吸附材料包括:碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米二氧化钛等,其中碳纳米管和纳米二氧化钛应用较广。但碳纳米管的两端闭合,特别是自身易团聚,导致很多碳纳米管的内表面和外表面不能被有效利用,其吸附容量并不能达到期望效果,与传统的吸附剂(如活性炭和树脂)相比,碳纳米管的吸附能力还不强。因此开发新型高效吸附材料是一个重要的研究方向。

而三维纳米材料由于能够提供较大的比表面积,且具有高表面活性和强稳定性而引起了众多研究者的兴趣。开发出廉价、方便、绿色环保、容易批量生产的三维多级结构纳米材料是众多研究者长期追求的目标。

1.3.2 多级结构金属氧化物

目前,有一些报道利用三维结构金属氧化物材料吸附染料,如对于刚果红的吸附,吸附剂的种类较多。Song 等人利用 NiO 纳米花结构吸附刚果红;Zhu 等人利用花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球对刚果红进行吸附;Tian 等人合成了多级结构的多孔 MgO 吸附刚果红;Yang 等人利用 CeO_2 空心球吸附刚果红;Fei 等人利用 MnO_2 空心微球吸附刚果红;Cai 等人合成了具有纺锤结构的 Al_2O_3 吸附刚果红;等等。而对于亚甲基蓝的吸附,Liu 等人则合成了海胆状的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和花状的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其对亚甲基蓝的吸附容量分别为 $247.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $117.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由上述可知,多级结构金属氧化物在吸附方面展现出较好的吸附能力,表 1-2 为不同多级结构金属氧化物吸附剂对染料的吸附能力。

表 1-2 不同多级结构金属氧化物吸附剂对染料的吸附能力

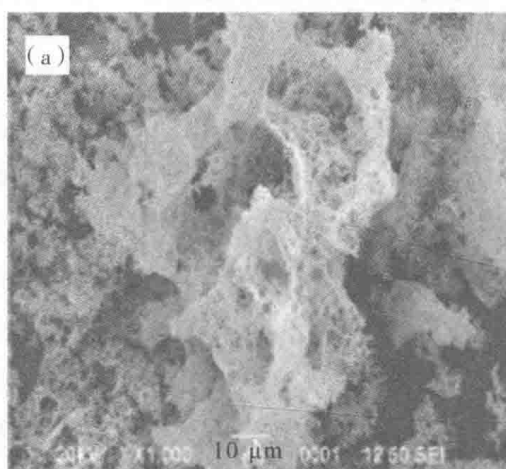
吸附剂种类	染料种类	吸附剂用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	染料浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平衡时间 / min	最大吸附量 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
NiO 纳米花	刚果红	0.5	100	40	525
Fe_2O_3 空心球	刚果红	1	100	300	195
多孔 MgO	刚果红	0.5	200	30	2409
海胆状 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	亚甲基蓝	1	100	180	247.3
花状 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	亚甲基蓝	1	100	180	117.8
CeO_2 空心球	刚果红	0.5	50	120	84
MnO_2 空心微球	刚果红	1.5	100	30	60
多级结构 Al_2O_3	刚果红	0.8	90	135	176.7
多级结构空心 NiO	刚果红	0.5	100	180	440

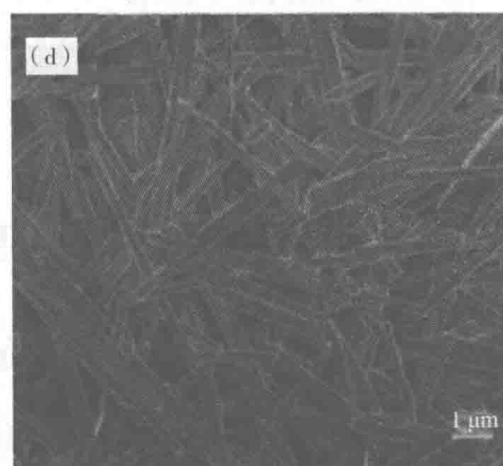
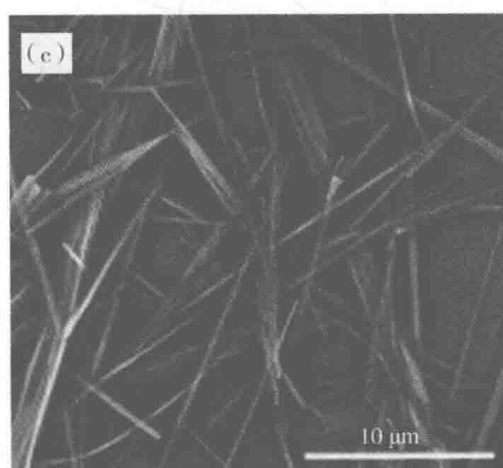
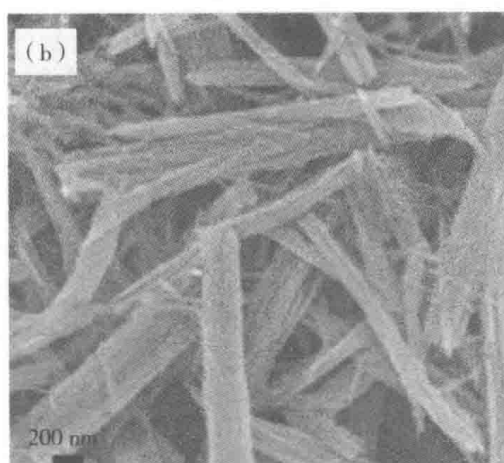
1.4 MoO_3 材料的研究进展

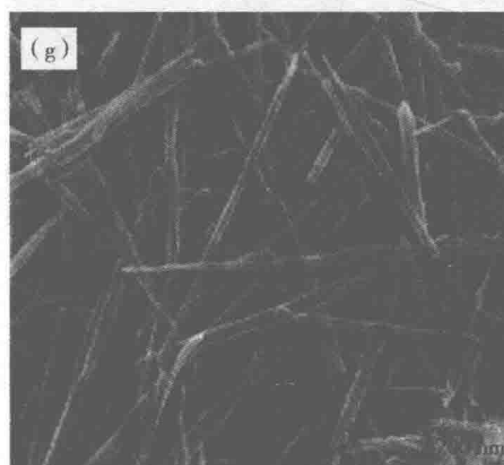
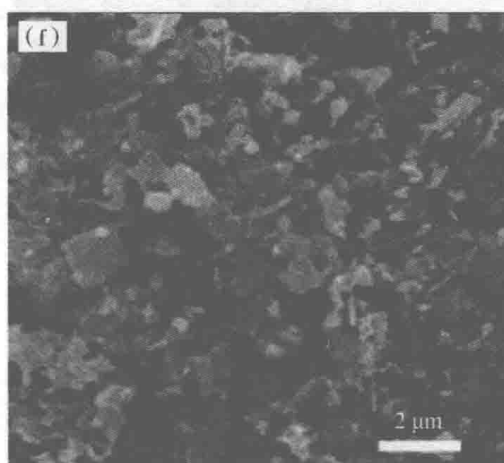
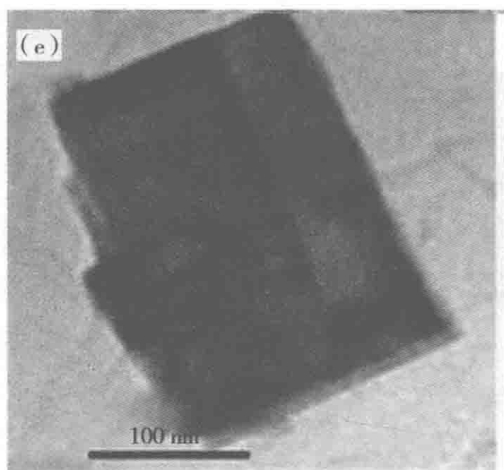
目前, MoO_3 的众多形貌已被广泛报道, 包括低维材料、多级结构材料及阵列结构材料。而纳米材料的宏观性能应用与其微观结构、形貌等有很大的关联, 很多优异的性能都与材料的特殊形貌密不可分。但目前为止, 利用多级结构 MoO_3 作为吸附材料还未见报道。

1.4.1 纳米 MoO_3 材料

目前研究的 MoO_3 材料多为零维、一维和二维的纳米材料, 如纳米粒子、纳米线、纳米带、纳米片、纳米板、纳米棒、纳米纤维以及纳米薄膜材料, 这些特殊形貌主要是通过溶剂热法、化学气相沉积法、热氧化法、静电纺丝法、溶胶-凝胶法、磁控溅射法、真空热蒸发法等获得的。图 1-1 列举了上述低维度 MoO_3 的形貌。







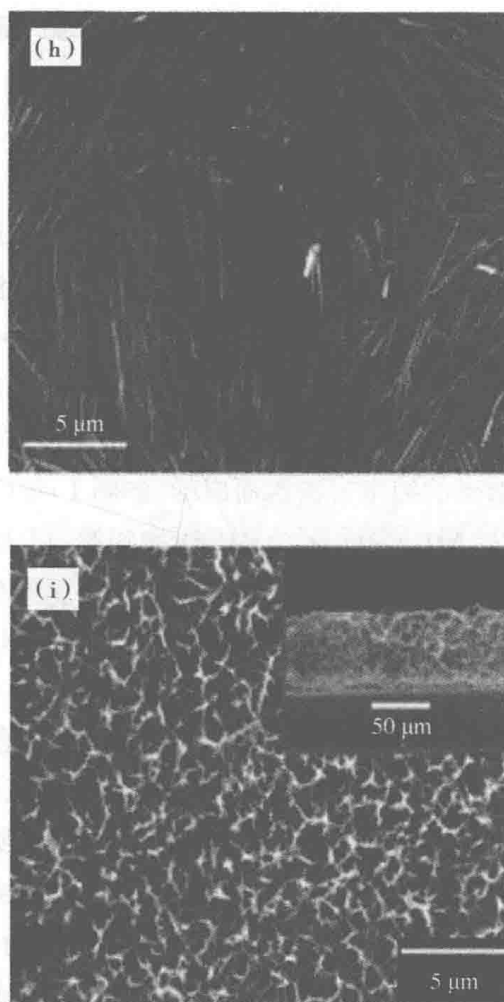


图 1-1 低维度不同形貌的 MoO_3 的 SEM 图

(a) 纳米粒, (b) 纳米线, (c) ~ (d) 纳米带, (e) 纳米片, (f) 纳米板, (g) 纳米棒, (h) 纳米纤维, (i) 纳米薄膜

1.4.2 多级结构 MoO_3 材料

1.4.2.1 花状 MoO_3 材料的制备

目前有关多级结构 MoO_3 的报道较少,主要集中在花状 MoO_3 的合成与性能研究,其花状形貌的构筑单元有纳米片、纳米带、纳米棒等一维结构。制备方法

有水热法、快速火焰法、微波水热法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、溶液自组合法、气相沉积法以及液相等。

(1) 以纳米带为构筑单元的 MoO_3 花的制备

在三维花状 MoO_3 结构中,以纳米带为构筑单元的形貌最为常见。例如,Cai 等人报道了以 Au 纳米粒子作为成核中心,通过快速火焰法形成 MoO_3 花状结构,其构筑单元是以 Au 为中心生长的大量纳米带,如图 1-2(a) 所示。Wei 等人利用微波水热法合成 MoO_3 纳米花,以金属钼为钼源,以硅为基底,在水溶液中进行微波水热反应,最后得到纳米花结构,该结构是由许多长为几微米,宽为几百纳米,厚为几十纳米的纳米带构筑而成的,如图 1-2(b) 所示。Gong 等人采用简单的水热法,以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钼源,以去离子水为溶剂形成过氧钼酸的前驱体溶液,通过调节溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)和 HNO_3 的加入量以调控 MoO_3 产物的形貌。结果在 120°C 下加入 0.8 mmol 的 CTAB 后可得到由纳米带构筑的纳米花,构筑单元宽小于 400 nm ,长 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。Mahmood 等人以 MoCl_5 、乙醇和 HMIMCl 为原材料,采用溶胶-凝胶法合成了具有混合晶相的 MoO_3 花状结构,每个纳米花结构由 $8 \sim 10$ 根纳米带构筑而成,每根纳米带的长为 $(1.0 \pm 0.5)\text{ }\mu\text{m}$,宽为 $(35.0 \pm 0.5)\text{ nm}$,如图 1-2(c) 所示。Badica 以金属钼粉为钼源,采用蒸汽运输法并通过调控反应时间合成了纳米带构筑而成的纳米花状结构,如图 1-2(d) 所示。Wang 等人将钼源替换为钼酸铵,以 CTAB 为共沉淀剂,采用共沉淀水热法合成出由单晶纳米带构筑而成的花状 MoO_3 ,纳米带长约 $11\text{ }\mu\text{m}$,宽为 $50 \sim 900\text{ nm}$ 。

