

玻璃纤维滤膜基纳米钛酸锶钡的制备 及其对 Cd^{2+} 吸附行为

张 东¹, 袁志刚², 关 欣¹, 张文杰¹

(1. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110168)

(2. 辽宁沈通风机制造有限公司, 辽宁 铁岭 112509)

摘 要: 采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备玻璃纤维滤膜基纳米钛酸锶钡 (BBST), 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 进行表征。并系统地研究玻璃纤维滤膜基钛酸锶钡对水中 Cd^{2+} 吸附行为。结果表明, 纳米钛酸锶钡通过 Si-O-Ti 和 B-O-Ti 键与玻璃纤维滤膜结合, 成为新型多孔块体吸附剂。当介质的 pH 值为 4~8 时, 该吸附剂对水中的 Cd^{2+} 具有很强的吸附能力, 吸附容量为 $9.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 其吸附行为符合 Freundlich 吸附等温模型和 HO 准二级动力学方程式, 吸附过程焓变 (ΔH) 为 $17.241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 各温度下的自由能变 (ΔG) 均小于零, 熵变 (ΔS) 均为正值, 该吸附过程是自发的吸热物理过程。

关键词: 钛酸锶钡; 玻璃纤维滤膜; 吸附行为; Cd^{2+}

中图分类号: O647.3; TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2207-05

钛酸锶钡是一种重要的电子陶瓷材料, 具有优良的光、电和磁性能, 广泛应用于微型电容器、铁电存储器以及电光器件等^[1]。笔者将纳米钛酸锶钡粉体应用于水中重金属离子的吸附^[2~4]。但是, 由于纳米粉体颗粒细微, 存在着易团聚失活, 不易在水中沉降, 回收再利用较困难等缺点, 限制其在实际中的应用。笔者曾通过对钛酸锶钡粉体表面修饰的方法, 制备出易回收和选择性好的吸附材料, 克服了单纯纳米粉体的缺点^[5,6]。本实验以玻璃纤维滤膜为基础, 采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备易回收的玻璃纤维滤膜基纳米钛酸锶钡, 用于水中 Cd^{2+} 的吸附, 系统地研究了吸附行为, 确定最佳吸附条件和洗脱条件, 并将其应用于水中 Cd^{2+} 的吸附及 Cd^{2+} 的富集回收。

1 实 验

实验所用仪器为 TAS-990AFG 型原子吸收分光光度计(AAS)。S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM)。PANalytical X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪。WQF-410 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。DTGS 检测器。

实验所用试剂有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrCO_3 、柠檬酸、 H_2O_2 和钛酸四丁酯; 玻璃纤维滤膜: 重量法测定 TSP/IP 专用。镉标准储备液($0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$): 用 CdSO_4 按常规方法配

制, 使用时稀释成所需浓度工作液。不同 pH 值的水: 用稀硝酸或稀氨水在酸度计上调制。所用试剂无特殊说明均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

按文献[7,8]方法制备钛酸锶钡 (BST) 溶胶待用。

将玻璃纤维滤膜用 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸浸泡, 水洗至无 Cl^- , $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干活化 2 h 后浸渍到制备好的钛酸锶钡溶胶中 15 min, 用镊子取出, 平放于瓷板上, 于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。重复上述操作 3 次后, 于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 空气氛围煅烧 2 h, 干燥器内冷至室温, 得到多孔玻璃纤维滤膜基钛酸锶钡块体 (简称 BBST)。

采用 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构; 采用扫描电镜观察表面形貌; 用傅里叶变换红外光谱仪测试红外光谱图 (KBr 压片法)。

取一定量 Cd^{2+} 置于 50 mL 具塞刻度比色管 (刻度已校准) 中, 调 pH 值到 5, 用 pH 值为 5 的水定容, 加入 0.1 g 的 BBST, 密塞, 振荡吸附 20 min, 静止 2 min, 用火焰原子吸收分光光度计测上清液中 Cd^{2+} 的含量, 计算吸附量。

按上述步骤吸附后, 弃去上清液, 用 pH 值为 5 的水洗涤沉淀两次, 加入 5 mL 洗脱剂, 振荡洗脱 10 min, 用火焰原子吸收分光光度计测洗脱液中 Cd^{2+} 的含量, 计算回收率。

收稿日期: 2008-11-24

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (81664)

作者简介: 张 东, 男, 1974 年生, 工程师, 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168, 电话: 024-24680345, E-mail: sylgdxdong@sina.com

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维滤膜基钛酸锶钡的表征结果

图 1 为玻璃纤维滤膜及 BBST 的 X 射线衍射图谱。从图 1 可以看出，玻璃纤维滤膜（图中 A）负载钛酸锶钡后（图中 B），出现了钙钛矿型钛酸锶钡晶体的衍射峰。由 XRD 半高宽法（HFMW），根据 Scherrer 公式，可计算出钛酸锶钡晶体的平均粒径为 19 nm^[2]。

图 2 为玻璃纤维滤膜和 BBST 的扫描电镜照片。从图 2 可以看出，钛酸锶钡是以玻璃纤维为母板，平面结晶成具孔叶片状固体。

图 3 为玻璃纤维滤膜 900 °C 煅烧 2 h 前后和 BBST 吸附 Cd²⁺ 前后的红外光谱图。玻璃纤维滤膜（谱线 1）在 3442 和 1647 cm⁻¹ 附近的吸收为表面吸附水的 O-H 伸缩振动和弯曲振动吸收；在 1410 和 702 cm⁻¹ 附近分别为 O-B-O 的反对称伸缩和弯曲振动吸收；1055 和 482 cm⁻¹ 附近分别为 Si-O-Si 键的反对称伸缩和弯曲振动峰；779 cm⁻¹ 附近为 O-Si-O 伸缩振动^[9]。经 900 °C 煅烧后玻璃纤维滤膜已熔融，冷后凝结，1410 cm⁻¹ 附近的 O-B-O 的反对称伸缩移动到 1437 cm⁻¹ 附近，482 cm⁻¹ 附近 Si-O-Si 键的弯曲振动峰移动到 457 cm⁻¹ 附近（谱线 2），说明高温下，玻璃纤维的结构发生了微弱变化，但是无新的物质生成。负载钛酸锶钡后（谱线 3），在 569 和 430 cm⁻¹ 附近，分别出现了 Ba/Sr-TiO 的伸缩振动和弯曲振动，说明了钛酸锶钡的存在，这与 XRD 表征结论完全吻合；在 1236 和 930 cm⁻¹ 附近分别出现了两个新的吸收峰，应分别归属为 B-O-Ti 和 Si-O-Ti 的伸缩振动吸收，而 O-B-O 和 Si-O-Si 的反对称伸缩分别向低频方向移动到 1429 和 1034 cm⁻¹ 附近，这是由于 Ti 与玻璃网络中的 B-O 和 Si-O 发生作用，减弱了 B-O 键和 Si-O 键的强度。可见钛酸锶钡晶体是通过 B-O-Ti 和 Si-O-Ti 键与玻璃纤维结合^[10]。在 964 cm⁻¹ 附近出现的肩峰为 Si-O 反对称伸缩振动吸收。当 BBST 吸附了 Cd²⁺ 后（谱线 4 和 5），在 1194, 1115

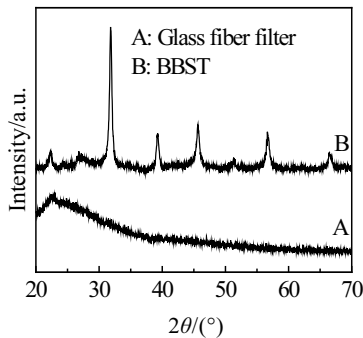


图 1 玻璃纤维膜和 BBST 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of glass fiber filter and BBST

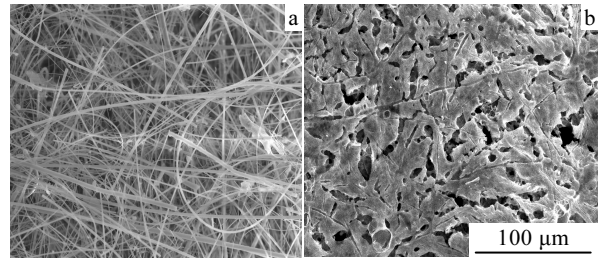


图 2 玻璃纤维膜和负载纳米钛酸锶钡后的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of glass fiber filter (a) and BBST (b)

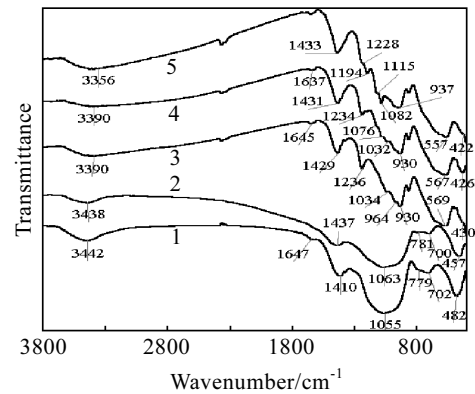


图 3 试样的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectrograms of the samples (1— glass fiber filter; 2— calcined glass fiber filter at 900°C; 3— BBST; 4— BBST adsorbing Cd²⁺ (4 mg·g⁻¹); 5— BBST adsorbing Cd²⁺ (8 mg·g⁻¹))

和 1082 cm⁻¹ 附近出现了随吸镉量增大而增强的吸收峰。这是由于 BBST 吸附了 Cd²⁺ 以后，表面带正电荷，在静电力作用下，溶液中的阴离子（SO₄²⁻）也吸附在表面，以使表面电荷平衡。该处的吸收正是由吸附在 BBST 表面的 CdSO₄ 引起的（硫酸盐的 650~600 cm⁻¹ 吸收被 Ba/Sr-Ti-O 吸收峰掩盖）^[11]。吸附 Cd²⁺ 后，964 cm⁻¹ 附近的肩峰逐渐减弱，说明 Si-O 可能参与了吸附；随着吸镉量的增加，1429 cm⁻¹ 附近的 O-B-O 伸缩振动吸收向高波数方向移动，B-O-Ti 和 Ba/Sr-Ti-O 的伸缩振动向低波数方向移动，但 Δ 值都很小。说明吸附作用存在，但是无化学键作用产生^[12]。

2.2 静态吸附实验

2.2.1 pH 值对 Cd²⁺ 吸附的影响

取 1.0 mg Cd²⁺ 置于 50 mL 比色管中，分别调到不同的 pH 值，再用相应的 pH 值水定容至 50 mL，按实验方法分别测定 BBST 对 Cd²⁺ 的吸附量。同时分别测定玻璃纤维滤膜煅烧前后对 Cd²⁺ 的吸附能力，结果如图 4 所示。图 4 表明，玻璃纤维滤膜煅烧前后对 Cd²⁺

基本都不吸附；而 BBST 对 Cd²⁺的吸附率受 pH 值影响很大。pH 值增大，则吸附率增大。当 pH 值为 4~8 时，吸附率达到最大（见图 4），实验选用 pH 值为 5。

2.2.2 振荡时间对 Cd²⁺吸附的影响

不同温度下，振荡吸附不同的时间，分别测定吸附量，结果见图 5。图 5 表明：温度对达平时间影响较大。温度升高，则达平时间缩短，而吸附量增加不大。实验选用振荡吸附 20 min。

2.2.3 吸附等温线及吸附热力学

对于固液体系的吸附行为，常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式来描述^[5]。两式经变形分别为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

式中， q_e 为平衡吸附量 (mg·g⁻¹)， q_m 为饱和吸附量 (mg·g⁻¹)， C_e 为平衡浓度 (mg·L⁻¹)， K_L ， K_F 和 n 均为常数。图 6 为不同温度下的等温吸附曲线。根据图 6 中数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程式进行拟合所得参数见表 1。

从拟合相关系数可见，在所研究的浓度和温度范围内，BBST 对 Cd²⁺吸附行为很好地符合 Freundlich 吸附等温模型($R^2 > 0.99$)。常数 n 均大于 1，说明在研究范围内均为优惠吸附过程^[2]。

吸附过程的焓变、自由能变和熵变，可以根据吸附等温方程推导出。根据 Van't Hoff 方程，得出的等量吸附焓变可以通过下式计算：

$$\ln C_e = -\ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

式中， ΔH 为吸附焓变， R 为理想气体常数， T 为绝对温度， K_0 为常数，以 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 作图，有

$$\ln C_e = 2073.7 \frac{1}{T} - 6.6365 \quad (R^2 = 0.996) \quad (4)$$

可通过斜率求出吸附焓变(ΔH)。

由 Gibbs 方程结合 Freundlich 吸附等温方程，吸附的自由能变可用式 (5) 求得：

$$\Delta G = -nRT \quad (5)$$

式中 n 为 Freundlich 方程中的常数。

与吸附相关熵的变化 (ΔS) 可以通过 Gibbs-Helmholtz 方程计算得到：

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

得到等量吸附焓变、自由能变和熵变列于表 2。

$\Delta H > 0$ ，说明该吸附是吸热过程，但 $\Delta H < 40$ kJ·mol⁻¹，说明该过程无新的化学键作用，以物理吸附

为主，这与红外光谱表征的结论一致；各温度下自由能变 ΔG 均小于零，表明 BBST 吸附水中的镉离子是自发过程，且温度越高，自发程度越大； ΔS 均为正值，这是由于在吸附镉的同时，SO₄²⁻也被吸附，同时置换了吸附剂上的水分子，即所谓的“溶剂置换作用”，因为水分子的体积比 CdSO₄ 的体积小得多，所以在置换过程中，被置换的水分子远多于 CdSO₄，导致表现为熵的增加^[13]。

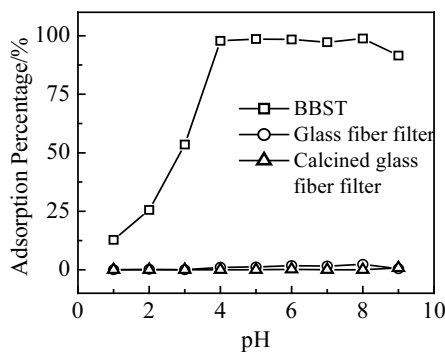


图 4 pH 值对吸附的影响

Fig.4 Effect of pH value on adsorption

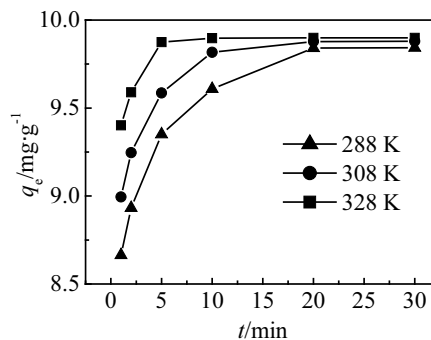


图 5 不同温度下振荡吸附时间对吸附量的影响

Fig.5 Effect of contact time on cadmium ion adsorption at various temperatures

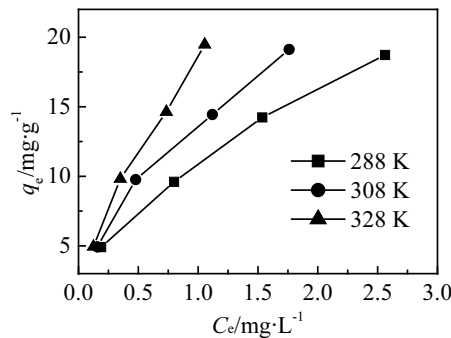


图 6 不同温度下的等温吸附曲线

Fig.6 Adsorption isotherms at different temperatures

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合参数
Table 1 Fitted parameter of Langmuir and Freundlich isotherm equations

T/K	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
288	25.25	0.96	0.9466	1.94	11.31	0.9968
308	26.53	1.28	0.9719	1.81	13.97	0.9964
328	31.75	1.34	0.9537	1.58	18.49	0.9973

表 2 等量吸附焓变, 吉布斯自由能变和熵变
Table 2 Isosteric enthalpy changes, Gibbs free energy changes and entropy changes of adsorption

Temperature/K	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
288		-5.8087	80.032 5
308	17.241	-6.7526	77.900 3
328		-7.9557	76.818 4

2.2.4 动力学分析

常用于描述吸附动力学方程的数学模型^[5]有 Lagergren 准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

HO 准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

式中, q_e 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_t 为 t 时刻吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_1 为一级吸附速率常数 (min^{-1}), K_2 为二级吸附速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

根据图 5 数据, 分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和以 t/q_t 对 t 作图, 进行回归分析. 各温度下的拟合结果表明, Cd^{2+} 在 BBST 上的吸附动力学符合 HO 准二级动力学方程 (R^2 均大于 0.999). 二级动力学常数 K_2 与温度之间关系式可根据 Arrhenius 公式的变形形式求得:

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

式中, K_2 为二级动力学常数, K_0 为常数, E_a 为活化能, T 为温度, R 为理想气体常数.

以 $\ln K_2$ 对 $1/T$ 作图, 得回归方程为

$$\ln K_2 = -3985.2 \frac{1}{T} + 12.886 \quad (R^2 = 0.9459),$$

根据直线斜率, 求算吸附活化能为 $33.1330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对于表观活化能小于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的吸附, 一般可称为快速吸附反应, 吸附在室温下即可很快完成^[5].

2.2.5 静态吸附容量

根据图 6 中数据, 308 K 温度下, 当 Cd^{2+} 的初始浓度为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, BBST 对 Cd^{2+} 的静态吸附容量为 $9.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 比文献[2]报道纳米钛酸锶钡粉体吸附量高近 10 倍. BBST 对 Cd^{2+} 的吸附容量大, 是一种非常理想的吸附材料.

2.2.6 吸附剂的再生方法

吸附后, 分别用不同浓度的硝酸溶液 (浓度 $0.05 \sim 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 Cd^{2+} 洗脱. 结果表明, 用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 5 mL, 振荡洗脱 5 min 洗脱率最高, 达到 100%. 洗脱后, 将 BBST 烘干重复使用 10 次, 吸附能力未见明显下降. 说明该吸附剂具有较强的稳定性.

3 结 论

1) 采用络合溶胶-凝胶法可以制备出多孔玻璃纤维滤膜基钛酸锶钡块体 (BBST).

2) 将其应用于水中 Cd^{2+} 的吸附, 当介质 pH 值为 4~8 时, 吸附容量为 $9.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附行为符合 Freundlich 吸附等温模型和 HO 准二级动力学方程式, 吸附过程焓变 (ΔH) 为 $17.241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 各温度下的自由能变 (ΔG) 均小于零, 熵变 (ΔS) 均为正值, 该吸附过程是自发的吸热物理过程.

3) 吸附后, 可用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液洗脱, 再生后吸附剂可重复使用, 而且可以实现 Cd^{2+} 的富集回收.

参考文献 References

[1] Jiang Zhaohua(姜兆华), Li Yanping(李延平), Li Wenxu(李文旭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 859

[2] Su Huidong(苏会东), Zhang Dong(张东). *Journal of Chemical Industry Engineering*(化工学报)[J], 2006, 57: 2892

[3] Zhang Dong(张东), Su Huidong(苏会东), Gao Hong(高虹). *Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2007, 27(4): 7

[4] Zhang Dong(张东), Su Huidong(苏会东), Gao Hong(高虹). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2008, 28(1): 218

[5] Zhang Dong(张东), Su Huidong(苏会东), Gao Hong(高虹) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2007, 65(22): 2549

[6] Zhang Dong(张东), Su Huidong(苏会东), Gao Hong(高虹). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2008, 28(3): 693

[7] Mao Chaoliang, Dong Xianlin, Zeng Tao. *Materials letters*[J], 2007, 61(8-9): 1633

[8] Wang Zheng, Jiang Shenglin, Li Guangxing *et al. Ceramics International*[J], 2007, 33(6): 1105

[9] Gan Fuxi(干福熹), Huang Guosong(黄国松), Lin Fengying(林凤英). *Acta Optica Sinica*(光学学报)[J], 1984, 4(4): 339

[10] Sony Xiaolan(宋晓岚), Yang Guanzhong(杨贯中). *Journal of Hunan University*(湖南大学学报)[J], 1998, 25(4): 45

[11] Wu Jinguang(吴瑾光). *FTIR Technology and Applications in Recent Years, Former Volume*(近代傅里叶变换红外光谱技

- 术及应用(上卷)[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994: 267
- [12] Sheng Fenling(盛芬玲), Dou Huiyuan(窦惠源), Niu Jinlong(牛金龙) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry*(核化学与放射化学)[J], 1991, 13(2): 82
- [13] Wei Ruixia(魏瑞霞), Chen Jinlong(陈金龙), Chen Lianlong(陈连龙) *et al.* *Chemical Research In Chinese Universities* (高等学校化学学报)[J], 2004, 25: 2095

Preparation of Strontium-Barium Titanate Based on Glass Fiber Filter and Its Adsorption Behavior for Cadmium Ion

Zhang Dong, Yuan Zhigang, Guan Xin, Zhang Wenjie

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

(2. Liaoning Shentong Blower Factory, Tieling 112509, China)

Abstract: Strontium-barium titanate based on glass fiber filter (BBST) was prepared by the citrate acid complex sol-gel method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR). The adsorption behavior of BBST for cadmium ion in distilled water was investigated. The results show that the strontium-barium titanate could bond with glass fiber filter through Si-O-Ti and B-O-Ti bonding to produce a new sort of porous block adsorbent. The cadmium ion could be quantitatively retained in the medium with pH value range of 4-8, and the capacity of adsorption was $9.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The adsorption behavior followed Freundlich adsorption isotherm model and HO pseudo-second-order kinetic equation. The enthalpy changes (ΔH) of the adsorption process was $17.241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. At various temperatures, Gibbs free energy changes (ΔG) were negative, and entropy changes (ΔS) were positive. These showed that the adsorption of cadmium ion by BBST was endothermic and spontaneous physical process.

Key words: strontium-barium titanate; glass fiber filter; adsorption behavior; cadmium ion

Biography: Zhang Dong, Engineer, Shool of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, P. R. China, Tel: 0086-24-24680345, E-mail: sylgdxdong@sina.com