

氨基酸辅助制备CaWO₄空心球及吸附Pb²⁺性能

刘科麟, 丁津津*, 王 淼*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年4月25日; 录用日期: 2024年6月18日; 发布日期: 2024年6月27日

摘要

本论文以甘氨酸(Gly)为配体和结构导向剂, 采用水热法制备了纳米微粒组装的直径约为4 μm的CaWO₄空心球。SEM结果表明, 氨基酸及反应时间对产物的形貌有重要影响。N₂吸附-脱附结果表明, CaWO₄空心球的BET表面积高达114.94 m²/g。原子吸收光谱结果表明CaWO₄空心球对Pb²⁺有良好的吸附性质, 与Langmuir吸附等温线拟合结果一致, 最大吸附量为41.68 mg/g。CaWO₄独特的中空结构和较大的比表面积赋予了CaWO₄空心球在重金属吸附领域有广阔的应用前景。

关键词

CaWO₄, 空心球, Pb²⁺吸附, 吸附剂

Amino Acid-Assisted Synthesis CaWO₄ Hollow Microspheres and Adsorption Property for Pb²⁺

Kelin Liu, Jinjin Ding*, Miao Wang*

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

Received: Apr. 25th, 2024; accepted: Jun. 18th, 2024; published: Jun. 27th, 2024

Abstract

By using glycine as a ligand and structure-directing agent, nanoparticles-assembled CaWO₄ hollow microspheres with a diameter of 4 μm were prepared via a hydrothermal method. SEM results showed that the morphologies of the products were sensitive to the glycine and reaction time. N₂ adsorption-desorption results indicated that the BET-specific surface area of the CaWO₄ hollow microspheres was as high as 114.94 m²/g. The atomic absorption spectra results showed that the

*通讯作者。

CaWO₄ hollow microspheres exhibited excellent adsorption properties for Pb²⁺ adsorption, which was agreed with the Langmuir adsorption isotherm, and the maximum adsorption capacity was 41.68 mg/g. The unique hollow structures together with large specific surface areas might endow CaWO₄ hollow microspheres with wide application prospects in heavy metal ions removal.

Keywords

CaWO₄, Hollow Microsphere, Pb²⁺ Adsorption, Adsorbents

Copyright © 2024 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

工业废水中常含有重金属离子 Cd²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺、Hg²⁺等,具有高毒性、持久性、难以降解等特性,对生态环境和人类日常生活构成了极大的威胁和损害[1] [2],因此,寻求并发展高效地去除水体中重金属离子的方法显得极为重要。目前人们处理水体中的重金属离子方法众多,且各有优势。其中,吸附法作为一种成本较低、操作简易、去除效果优良、不会造成二次污染的方法,不仅拥有显著的脱色效果,还能吸附废水中的重金属离子[3]。吸附法的关键在于吸附剂的使用,但目前很多吸附剂仍然有着造价昂贵、吸附效率较低等缺点,所以探寻价格低廉、拥有更大吸附量且制备过程简单的新型吸附剂迫在眉睫。

CaWO₄可被用作稀土元素掺杂磷光体的主体材料、可在电子器件中用作激光基质材料,在光学材料等方面都有广泛的应用[4] [5] [6]。研究者们通过水热法、溶剂热法、凝胶-溶胶法等多种方法成功制备了各种形貌的 CaWO₄ 纳米材料[7] [8] [9],如 Meng 等人[7]成功用水热法研究出了 3D 球状的 CaWO₄ 纳米材料,Chen 等人[8]通过溶剂热法合成了 CaWO₄ 的球形纳米颗粒,Hou 等人[9]通过凝胶-溶胶法也合成了具有一定形貌的 CaWO₄ 纳米材料。但从经济和环境友好的角度来看,开发温和、低成本的合成策略有效设计并合成具有特定形貌和高性能 CaWO₄ 纳米材料仍是一个挑战。本论文通过水热法制备 CaWO₄ 空心球,通过改变反应条件(如反应时间、氨基酸用量)来改变晶体的形貌,并研究 CaWO₄ 空心球对重金属 Pb²⁺的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂

Na₂WO₄·2H₂O、无水 CaCl₂、甘氨酸、无水乙醇、Pb(NO₃)₂均为分析纯化学试剂,以上药品均购自于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 仪器

常温常压下,在 Bruker D8-advance X-粉末射线衍射仪(Cu K α radiation $\lambda = 0.15418$ nm)上表征产物的晶相和纯度。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)研究样品的形貌等微观结构。使用比表面积分析仪进行 N₂ 吸附-脱附等温线测试,并通过采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)的计算方法可以得到样品的比表面积。在室温下,原子吸收光谱仪(Jena nova A350/ZEnit650p)测出所得试样里剩余 Pb²⁺的浓度。

2.3. CaWO₄ 空心球的制备

向装有 25 mL 蒸馏水的烧杯中加入 1 mmol 无水 CaCl₂ 和 2 mmol 甘氨酸, 搅拌 10 min 至反应物完全溶解, 加入 1 mmol Na₂WO₄·2H₂O, 再搅拌 20 min 将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高压水热釜中密封, 150℃ 恒温加热 12 h, 自然冷却至室温后, 将产物转移至离心管中离心, 再用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤三次, 然后于 70℃ 下干燥 3 h。在其他条件不变的情况下, 改变反应参数, 如反应时间(1 h、6 h)和氨基酸的用量(0 mmol)进行一系列的对比实验。

2.4. 对 Pb²⁺ 吸附性能的研究

首先配置 100 mg/L 的 Pb²⁺ 溶液。取 40 mL 稀释后的 Pb²⁺ 溶液(10 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L)分别置于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mg 的 CaWO₄ 磁力搅拌, 转速为 700 rpm 搅拌 60 min, 每隔 10 min 吸取 2 mL 上层清液于离心管中, 离心除去吸取的少量吸附剂。最后使用原子吸收光谱检测所得试样里剩余 Pb²⁺ 的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. CaWO₄ 空心球的晶相及形貌表征

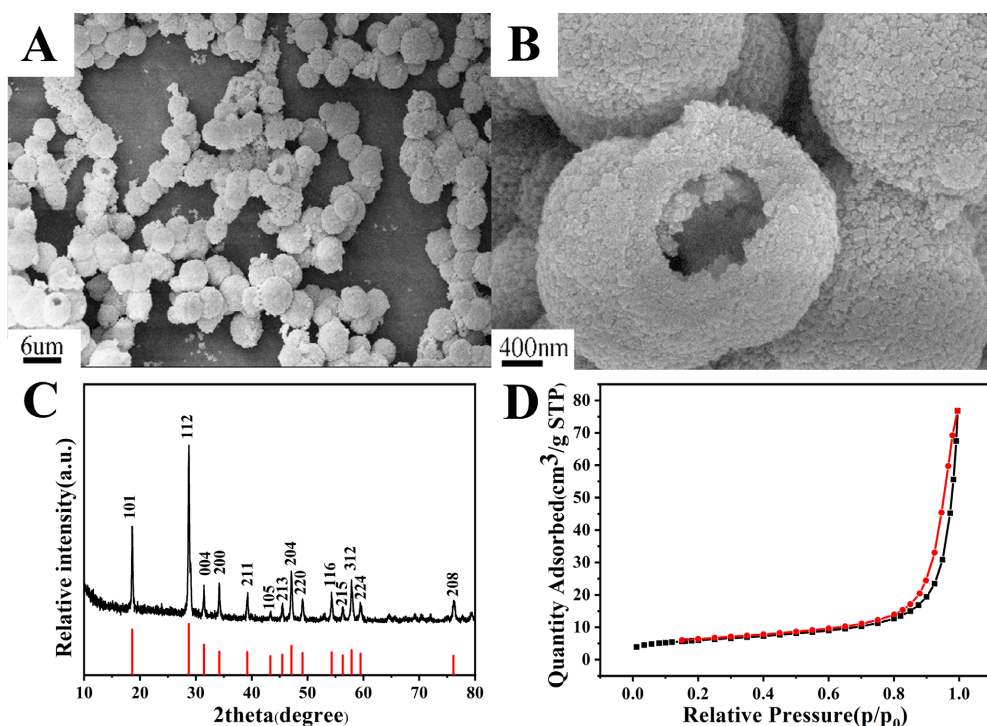


Figure 1. (A~B) SEM images and (C) XRD pattern of the typical CaWO₄, (D) N₂ adsorption-desorption isotherm
图 1. (A~B) CaWO₄ 空心球的 SEM 图, (C) XRD 图, (D) N₂ 吸附脱附等温线

用扫描电子显微镜对样品形貌进行表征, 图 1(A)~(B) 为产物的 SEM 图像。从低倍扫描电镜图像中可以看出, 产物是由大量粒径约为 4 μm 的空心微球组成, 微球粒径均匀, 分散性良好。放大的 SEM 图像显示, 微球的表面略粗糙, 是由许多纳米颗粒团聚而成, 从开口的空心球来看, 壳层厚度约为其直径的 1/8。采用 XRD 对该样品进行表征, 其结果如图 1(C) 所示。与标准 JCPDS 卡片对照后发现所制得产物的衍射峰都可以很好的与四方晶相 CaWO₄ (JCPDS: 41-1431) 对应, 并且 XRD 图中强而窄的特征衍射峰说明

了产物的结晶度较高。图 1(D)为制备的 CaWO_4 空心球样品的 N_2 吸附-脱附等温线, 图中黑色线代表吸附线, 红色线代表解吸线。可以发现产物 CaWO_4 的吸附脱附等温线为 III 型并且有 H3 型吸附滞后环。滞后现象的存在说明产物中存在孔隙, 这也与 SEM 观测的结果一致。空心 CaWO_4 的 BET 表面积为 $114.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3.2. 反应条件对产物的形貌的影响

本文研究了氨基酸用量对产物的影响, 与不加入 Gly 所得样品进行对比。XRD 结果如图 2(A)所示, 两个样品的衍射峰均归属为四方晶相 CaWO_4 , 且未添加 Gly 的样品衍射峰更尖锐, 表明样品尺寸与结晶度相比空心球要更高。两种产物的 SEM 结果如图 2(B)~(C)所示, 在不添加甘氨酸的条件下, 产物是直径约为 $5 \mu\text{m}$ 的实心微球, 微球表面光滑, 且团聚现象明显。图 2(C)为加入 2 mmol 甘氨酸得到产物的 SEM 图。因此我们推测在有氨基酸参与反应时, Ca^{2+} 与甘氨酸中的羧基最初形成配合物, 而后加入的 WO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 反应形成 CaWO_4 纳米粒子, 最初形成的纳米颗粒聚集并生长成微球状, 随着反应时间的延长, 微球从内部缓慢溶解, 纳米粒子从内核向表面转移, 最后形成空心球。可见空心微球的形成是自组装和 Ostwald 熟化过程的结合, 而甘氨酸分子用作配体与结构导向剂, 在 CaWO_4 空心球形成过程中发挥重要作用。

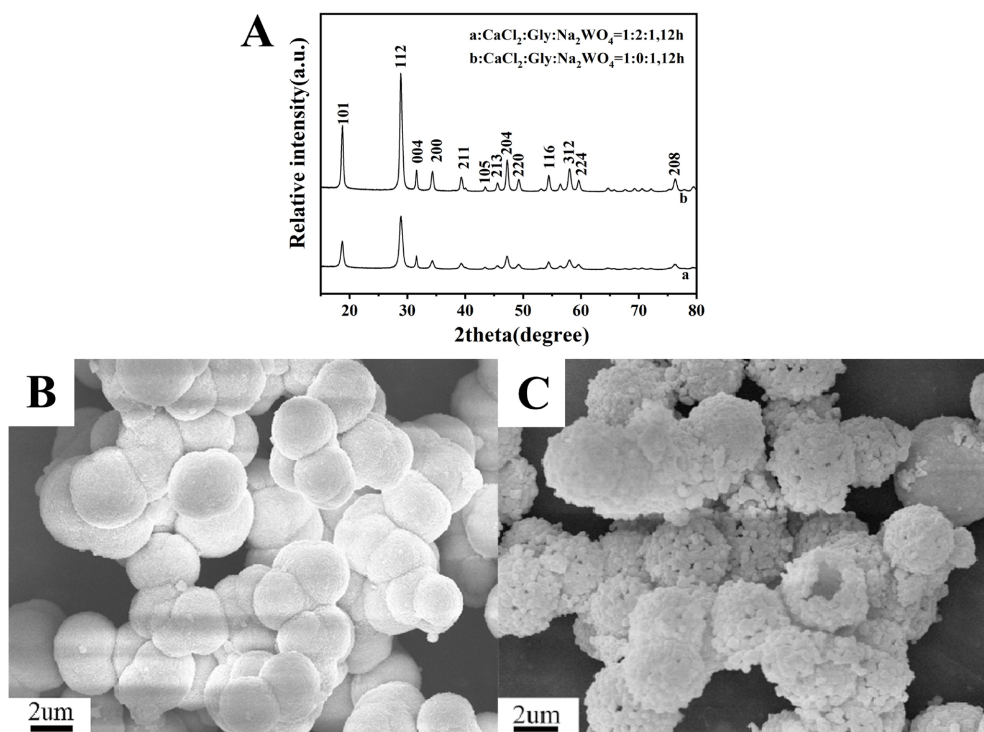


Figure 2. XRD (A) and SEM (B~C) images of the products obtained from different amount of Gly
图 2. 不同甘氨酸用量所得产物的 XRD 图(A)及 SEM 图(B~C)

研究了反应时间(1 h、6 h)对产物的影响。XRD 结果如图 3 所示, 不同反应时间得到的样品均是四方晶相 CaWO_4 , 因此改变反应时间对产物的晶相无明显影响。对比发现, 反应 1 h 后样品的衍射峰强度较弱, 表明产物 CaWO_4 的结晶度不高, 6 h 后衍射峰的强度增大, 表明产物的尺寸增大或结晶度提高。不同时间产物的 SEM 结果如图 3(B)~(D)所示。反应 1 h 时(图 3(B)), 生成了不规则的纳米颗粒, 其中许多颗粒聚集成簇。反应时间增长到 6 h 后, 原先团聚的纳米微粒生长成了光滑的微球, 所得微球尺寸均匀,

约为 3 μm (图 3(C))。由此从 XRD 和 SEM 的变化和差异推测, CaWO_4 微球的形成是一个晶体成长的过程, 时间的增长会使材料从 1D 的纳米颗粒逐渐成长为 3D 的纳米微球, 微球的表面有洞, 单个微球的壳层厚度约为微球直径的三分之一。如图 3(D)所示, 继续增加反应时长至 12 h 可以得到粒径约为 4 μm 的空心微球, 壳层厚度为 500 nm。由此可得, 空心球的形成其实是一个溶解-再结晶的过程, 反应时间对于产物的形貌有很大的影响。随着反应时间的增长, CaWO_4 由不规则纳米颗粒聚集成的团簇逐渐转变为由纳米颗粒组装成的空心球。

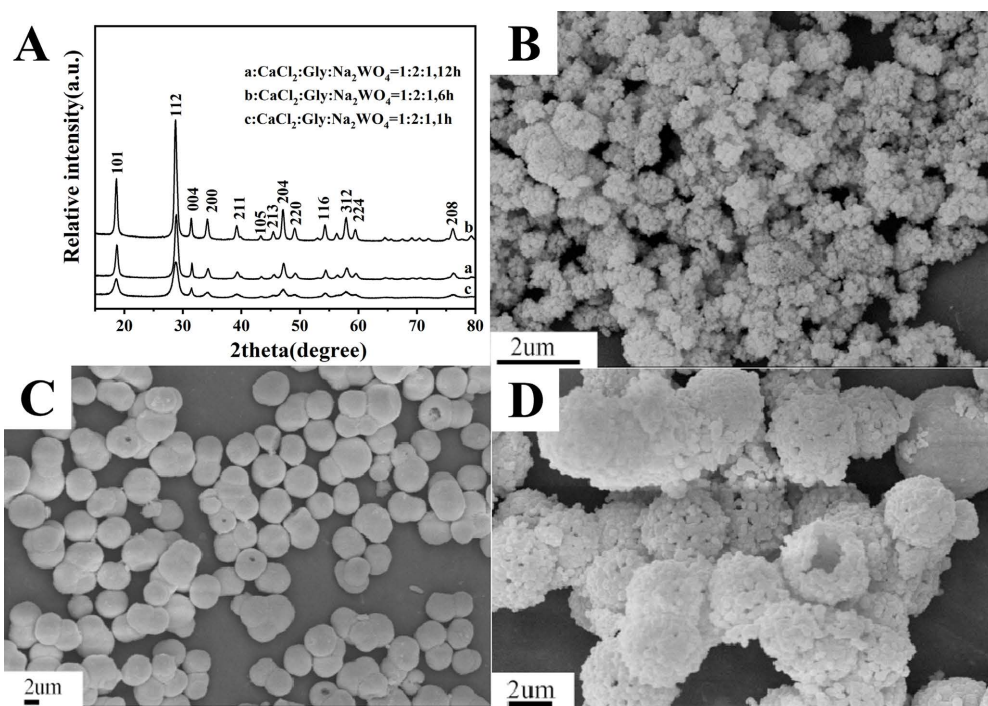


Figure 3. XRD (A) and SEM (B~D) images of the products obtained from different reaction time
图 3. 不同反应时间所得产物的 XRD 图(A)及 SEM 图(B~D)

3.3. CaWO_4 吸附性能研究

研究了 CaWO_4 空心球对不同浓度的硝酸铅溶液的吸附性能。从图 4(A)可以观察到, 在加入吸附剂后最初的 10 min, CaWO_4 对不同浓度的 Pb^{2+} 溶液吸附都很快, 去除率的增长速率最快。随着吸附时间的增长, 去除率增速变缓, 60 min 时吸附到达了平衡, Pb^{2+} 的最大去除率分别为 97.7%。溶液的浓度至 25 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 发现吸附效果明显降低, 这可能是由于 CaWO_4 空心球上的活性吸附位点数不足以吸附更多的 Pb^{2+} 。对实验数据采用动力学模型进行拟合, 图 4(B)所示, 相关系数 R^2 都接近于 1, 因此不同浓度的 Pb^{2+} 吸附过程均能够与准二级动力学模型贴合。图 4(C)为 CaWO_4 空心球吸附不同浓度 Pb^{2+} 的实验数据拟合, 其相关系数 R^2 为 0.9995, 这表明 CaWO_4 吸附 Pb^{2+} 的过程用 Langmuir 吸附等温线来描述比较合适。根据 Langmuir 吸附等温线计算出样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 41.68 mg/g。另外, 我们研究了不同形貌的 CaWO_4 对 Pb^{2+} 的吸附效果, 结果如图 4(D), 发现了空心球样品对于 Pb^{2+} 的吸附效果更加良好, 在 60 min 后对 25 mg/L Pb^{2+} 的去除率能够达 62%, 实心微球样品去除率只达到了 20.8%。两者去除率差异较大的可能原因是纳米颗粒组装而成的 CaWO_4 空心球比起实心微球具有更大的比表面积, 能够提供更多的吸附位点, 吸附更多的 Pb^{2+} , 且空心微球拥有更高的孔隙率, 有利于 Pb^{2+} 进入其内部的空腔结构, 因此更有利于 Pb^{2+} 的吸附。用 XRD 对吸附 Pb^{2+} 后的回收样品进行了表征。由于 PbWO_4 和 CaWO_4 的特征衍射

峰有重合, 因此, 我们推测在吸附过程中, CaWO_4 与 Pb^{2+} 发生化学键合作用, 生成了新的物相 PbWO_4 , 说明 Pb^{2+} 在样品表面发生化学吸附。

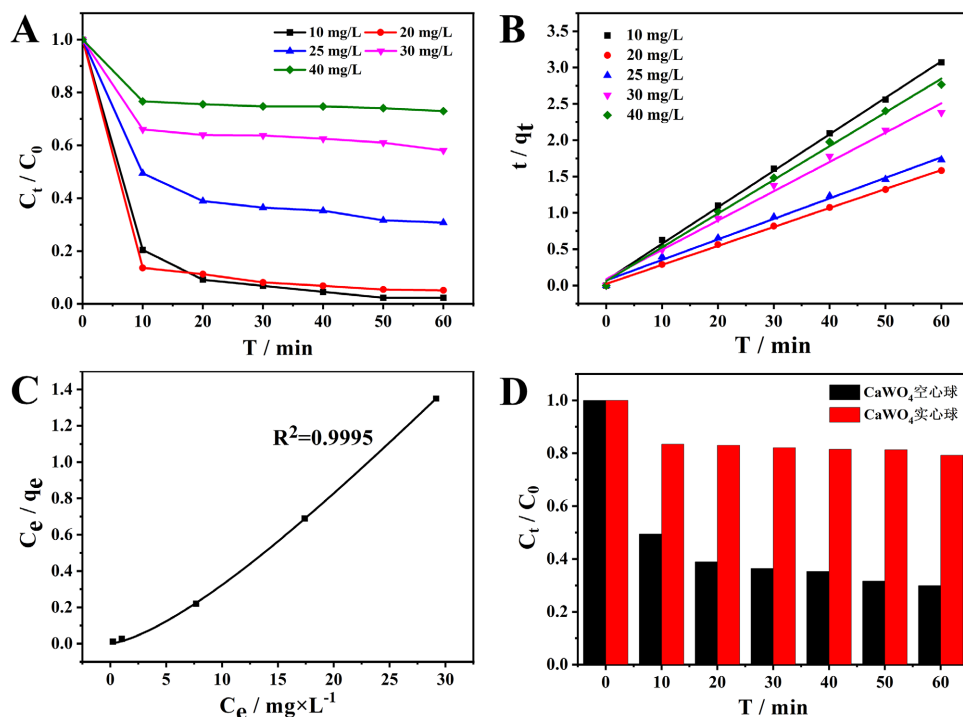


Figure 4. (A) Adsorption percentage of Pb^{2+} solution (10–40 mg/L); (B) The pseudo-second-order kinetic model; (C) Langmuir model; (D) Shape-dependent comparison of adsorption efficiency for Pb^{2+} (25 mg/L)

图 4. Pb^{2+} (10–40 mg/L) 的去除率曲线(A); (B) 准二级动力学拟合曲线; (C) Langmuir 拟合模型; (D) 不同形貌的 CaWO_4 对 25 mg/L Pb^{2+} 的去除率对比图

4. 结论

采用简易的水热法制备了由纳米颗粒组装而成的 CaWO_4 空心球。反应时间及氨基酸对产物的形貌、晶相均有重要影响。本文研究了 CaWO_4 对不同浓度的重金属 Pb^{2+} 的吸附性能, 发现 CaWO_4 空心球能够高效吸附 Pb^{2+} 溶液, 60 min 就能达到吸附平衡且吸附率高达 97.7%, 对实验数据进行处理分析发现吸附过程更贴合准二级动力学和 Langmuir 吸附模型。除此之外, 本文还对比了不同形貌 CaWO_4 的吸附性能, CaWO_4 独特的中空结构和较大的比表面积赋予了 CaWO_4 空心球良好的吸附性能, 因此 CaWO_4 空心球吸附效果强于 CaWO_4 实心球。本论文为设计合成低成本、高性能的吸附剂材料提供了一条途径, 所得的 CaWO_4 空心球可用于铅离子去除领域。

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(2023103041010)的支持。

参考文献

- [1] 冯江涛, 王桢钰, 闫炫冶, 等. 吸附去除水体重金属离子的影响因素研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(2): 1-16.
- [2] 邵德毅. 吸附法处理重金属废水污染的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(7): 57-59.

- [3] 王金花. 纳米 CaWO_4 的制备及其特性的研究[D]: [博士学位论文]. 烟台: 烟台大学, 2013.
- [4] Cho, W.S., Yashima, M., Kakihana, M., *et al.* (1995) Room-temperature Preparation of the Highly Crystallized Luminescent CaWO_4 Film by an Electrochemical Method. *Applied Physics Letters*, **66**, 1027-1029. <https://doi.org/10.1063/1.113563>
- [5] Nagirnyi, V., Feldbach, E., Jönsson, L., Kirm, M., Lushchik, A., Lushchik, C., *et al.* (1998) Excitonic and Recombination Processes in CaWO_4 and CdWO_4 Scintillators under Synchrotron Irradiation. *Radiation Measurements*, **29**, 247-250. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(98\)00017-1](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(98)00017-1)
- [6] 蔡少华, 党华, 李沅英, 等. 水热法合成 CaWO_4 荧光体的研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 26-28.
- [7] 孟范成, 董亚博, 李秀峡, 等. 球状 3D 结构 CaWO_4 纳米材料水热制备及荧光性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(11): 17-20.
- [8] Chen, S.J., Li, J., Chen, X.T., *et al.* (2003) Solvothermal Synthesis and Characterization of Crystalline CaWO_4 Nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, **253**, 361-365. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(03\)01089-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(03)01089-3)
- [9] Hou, Z.Y., Li, C.X., Yang, J., *et al.* (2009) One-Dimensional CaWO_4 and $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Nanowires and Nanotubes: Electrospinning Preparation and Luminescent Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, Article No. 2737. <https://doi.org/10.1039/b818810f>