·研究论文·

文章编号：1001-5493(2024)05-0394-10 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024050394

磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的制备及其对Cd^{2+}的吸附性能研究*

刘永侠, 焦朋朋**, 王晴, 杨丹, 于晓娜, 姜东良, 王盛谕, 吴昊

(枣庄学院城市与建筑工程学院, 枣庄 277160)

摘 要：文章采用分步合成法制备了磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2，通过红外光谱仪 (IR)、X射线光电子能谱仪 (XPS)、振动样品磁强计 (VSM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对其进行了表征，同时研究了pH值、吸附时间、初始浓度和温度对Fe_3O_4@SiO_2-NH_2吸附特性的影响。结果表明：当温度为25 ℃、pH值为5.16、投加量为0.01 g、吸附时间为50 min时，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附量为173.91 mg/g；Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附属于化学吸附，准二级动力学模型能较好地拟合吸附动力学行为；Langmuir等温吸附模型能较好地描述Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附过程，基于Langmuir等温吸附模型计算获得的吸附量为175.43 mg/g，与试验测定值接近。热力学数据表明，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附是自发且吸热的过程。

关键词：磁性吸附剂，重金属，吸附机理，镉

中图分类号：X703 **文献标志码：**A

1 前 言

镉 (Cd) 作为一种致癌的剧毒重金属，因具有难以去除的特点而备受关注[1~3]。Cd^{2+}可以通过水、食物及呼吸等多种渠道进入人体，并对肝肾等器官造成不可逆的损伤[4,5]。根据世界卫生组织的规定，饮用水中Cd^{2+}含量应低于3 μg/L[1]。截至目前，去除水体中Cd^{2+}的常用方法包括吸附法、沉淀法、膜分离法、离子交换法等[6-9]。相较而言，吸附法由于具有去除率高、操作简便、成本低等优点而受到人们的重视[10]，该方法不仅可以处理大量的重金属废水，而且很少产生有毒污泥和残余污染物[11]。

吸附材料性能是影响吸附法处理重金属效果的关键因素之一[12]。磁性纳米吸附材料因具有比表面积大和磁分离容易的性能，成为处理重金属污染的优选吸附材料。然而，由于磁性Fe_3O_4纳米粒子易聚集且吸附量低，其在分离和去除金属离子方面的应用受到了限制[13]。为此，通常可以引入一些具有特定功能的物质，如SiO_2、壳聚糖等来包覆Fe_3O_4，以提高磁性Fe_3O_4纳米粒子性能[14-16]。其中，SiO_2具有良好的机械性能和耐酸碱性能，因此Fe_3O_4@SiO_2已广泛用于研究各种磁性纳米吸附材料。在此基础上，可以通过硅酸盐水解法、微乳液法在Fe_3O_4@SiO_2表面引入胺基或羧基等，使吸附剂具备良好的吸附性能[17,18]。如Liu等[19]采用聚丙烯酰胺和聚丙烯酸对Fe_3O_4@SiO_2表面进行氨基和羧基改性，制备出了氨基和羧基改性的Fe_3O_4@SiO_2并用于去除废水中Cd^{2+}，其对Cd^{2+}的最大吸附量为

* 收稿日期：2024-02-17
基金项目：山东省自然科学基金项目 (基金号ZR2021MD004); 山东省高校青创科技计划资助项目 (项目号2021KJ063);枣庄学博士科研启动基金 (基金号1020705).
作者简介：刘永侠 (1968—), 高级实验师.
**通信作者：焦朋朋, E-mail: mr.jiaopenng@163.com.
引用本文：刘永侠, 焦朋朋, 王晴, 杨丹, 于晓娜, 姜东良, 王盛谕, 吴昊. 磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的制备及其对Cd^{2+}的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(5): 394-403.
Citation: LIU Yong-xia, JIAO Peng-peng, WANG Qing, YANG Dan, YU Xiao-na, JIANG Dong-liang, WANG Sheng-yu, WU Hao. The Preparation of the Magnetic Adsorbent Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 and Its Adsorption Performance on Cd^{2+} [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(5): 394-403.

84.03 mg/g。Fayyazi等[20]制备出了磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-COC_2H_4COOH，并用其吸附Cd^{2+}，其对Cd^{2+}的最大吸附量为448 mg/g。

本研究以Fe_3O_4磁性颗粒为前体材料，采用Stöber法制备Fe_3O_4@SiO_2，利用硅烷偶联剂3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 在Fe_3O_4@SiO_2表面枝接氨基官能团，制备得到磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2，并采用红外光谱仪 (IR)、X射线光电子能谱仪 (XPS)、振动样品磁强计 (VSM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等对其性能进行了表征。结合动力学和吸附等温线解析了磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附机理，以期为磁性吸附剂的开发及其在重金属Cd污染修复方面的应用提供参考。

2　实验部分

2.1　实验试剂与仪器

试验过程中所用的主要试剂为$FeSO_4$•$7H_2O$、$FeCl_3$•$6H_2O$、$Cd(NO_3)_2$•$4H_2O$、氨水(25%)、硝酸、无水乙醇、正硅酸四乙酯 (TEOS)、正己烷和3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)，均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR，Nicolet 6700，美国赛默飞世尔科技公司)、X射线光电子能谱仪 (XPS，ESCALAB 250Xi，美国赛默飞世尔科技公司)、扫描电子显微镜 (SEM，Zeiss Sigma 300，德国蔡司公司) 和电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP，OPTIMA 8000DV，美国珀金埃尔默公司)。

2.2　磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2制备

2.2.1　Fe_3O_4制备

分别称量$FeSO_4$•$7H_2O$(2.78 g) 和$FeCl_3$•$6H_2O$(5.41 g)，并转移到装有250 mL去离子水的烧杯中，在常温下搅拌至完全溶解。然后将烧杯转移至油浴锅(温度为70~80 ℃)中，当温度至80 ℃时加入质量分数为25%的氨水60 mL，并用保鲜膜密封烧杯口，以650 r/min的转速继续搅拌1 h，然后静置30 min，倒去上层清液，用去离子水及无水乙醇清洗沉淀物4~6次，最后2次用无水乙醇清洗，然后将样品在60 ℃下真空干燥12 h，后取样、研磨、收集得到Fe_3O_4，记为A_1。

2.2.2　Fe_3O_4@SiO_2制备

将A_1样品 (1 g) 分散于由20 mL去离子水和60 mL乙醇组成的溶液中，超声分散30 min。然后边搅拌边滴加氨水 (1 mL)，继续搅拌30 min，分批次添加TEOS，TEOS与Fe_3O_4的质量比为11∶4，室温下搅拌24 h。反应结束后，用无水乙醇洗涤3~5次，除去剩余反应物，再用去离子水洗涤3~5次，将将样品在60 ℃下真空干燥12 h，备用，该样品记为A_2。

2.2.3　Fe_3O_4@SiO_2-NH_2制备

将A_2样品 (5 g) 与APTMS (5 g) 分散于100 mL正己烷中，并剧烈搅拌20 min。随后，将混合物在80 ℃下回流12 h，并使用磁铁分离所得产物，用无水乙醇洗涤3~5次，再用去离子水洗涤3~5次，将样品在60 ℃下真空干燥12 h，产物即为磁性吸附材料Fe_3O_4@SiO_2-NH_2。

2.3　Fe_3O_4@SiO_2-NH_2吸附实验

2.3.1　pH对吸附量的影响

取25 mL质量浓度为200 mg/L的Cd^{2+}溶液，加入0.01 g吸附剂，25 ℃条件下置于恒温振荡器中振荡吸附。分别调节pH值至2.0、3.0、4.0、5.0、6.0和7.0进行实验，吸附50 min后测定溶液中Cd^{2+}的浓度。

2.3.2　吸附时间对吸附量的影响

取25 mL质量浓度为200 mg/L、pH为5.16的Cd^{2+}溶液，加入0.01 g磁性吸附材料，25℃条件下置于恒温振荡器中振荡吸附，分别在1、3、5、10、25、50、90和150 min进行取样，然后测定溶液中Cd^{2+}的浓度。

2.3.3　初始浓度对吸附量的影响

取pH为5.16的Cd^{2+}溶液25 mL，加入0.01 g吸附剂，分别在25、30、35和40 ℃条件下置于恒温振荡器中振荡吸附，其中Cd^{2+}的初始浓度分别为20、40、60、80、100、150、200、300、500和700 mg/L。反应50 min后取样，测定溶液中Cd^{2+}的浓度。

2.4　数据处理与分析

2.4.1　吸附量与去除率

吸附实验结束后，将样品置于离心机中以3500 r/min离心3 min，吸取上层清液过0.45 μm滤膜，用ICP测定样品中Cd^{2+}浓度，根据式 (1) 计算吸附剂的平衡吸附量Q_e，根据式 (2) 计算去除率η。每一处理重复3次，取平均值进行计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：Q_e为平衡吸附量，mg/g；C_0和C_e分别为Cd^{2+}初始浓度和平衡浓度，mg/L；V为溶液体积，L；m为吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的质量，g；η为去除率，%。

2.4.2 吸附动力学模型

采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附动力学曲线进行拟合。

准一级动力学方程式为：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

式中：K_1为准一级吸附速率常数；q_t为在时间t时的吸附量，mg/g；q_e为平衡时的吸附量，mg/g；t为吸附时间，min。

准二级动力学方程式为：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中：K_2为准二级吸附速率常数。

2.4.3 等温吸附模型

Langmuir等温吸附模型的线性方程表达式为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

式中：C_e为吸附达到平衡时溶液中的金属离子浓度，mg/g；K_L为吸附平衡常数；q_m为最大吸附量，mg/g。

在Langmuir等温吸附模型中，分离系数(R_L)是用来评估金属离子吸附到吸附剂的合适常数，其计算公式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

式中：C_0为初始浓度，mg/g。

Freundlich等温吸附模型的线性方程表达式为：

$$\log q_e = \log K_F + \frac{\log C_e}{n} \quad (7)$$

式中：C_e为吸附平衡时溶液中的Cd^{2+}浓度，mg/g；K_F和n为吸附常数。

2.4.4 吸附热力学

热力学参数，如自由能变化(ΔG^0)，熵变(ΔS^0)和焓变(ΔH^0)可以根据以下公式计算可得。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (10)$$

式中：T为吸附温度，K；R为常数，取8.314 J/(mol•K)。

3 结果与讨论

3.1 磁性吸附材料Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的表征

Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的红外光谱如图1(a)所示。由图1(a)可以发现，3种物质均在577、1640和3420 cm^{-1}处出现了3个吸收峰，其中577 cm^{-1}处的吸收峰是Fe_3O_4粒子中Fe—O的特征吸收峰，1640 cm^{-1}和3420 cm^{-1}处的吸收峰分别为样品表面吸附O—H的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰；Fe_3O_4@SiO_2和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2均在469、804和1091 cm^{-1}处出现3个吸收峰，其中469 cm^{-1}和1091 cm^{-1}处的吸收峰分别对应Si—O—Si的伸缩振动和弯曲振动，804 cm^{-1}处的吸收峰归属于内部硅氧四面体单元的反对称伸缩振动，这表明SiO_2已经成功包裹在Fe_3O_4的表面；Fe_3O_4@SiO_2-NH_2还在1490 cm^{-1}、1560 cm^{-1}处出现2个吸收峰，其中1490 cm^{-1}处为C—H面内弯曲振动吸收峰，1560 cm^{-1}处为N—H面内弯曲振动吸收峰，这表明NH_2已经成功枝接在Fe_3O_4@SiO_2表面，制备出了Fe_3O_4@SiO_2-NH_2。Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的XPS谱图如图1(b)所示。由图1(b)可以得出，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2在523、399、284、154和105 eV处出现了结合能峰，其分别属于O1s、N1s、C1s、Si2s和Si2p的峰，这也表明已经制备出了Fe_3O_4@SiO_2-NH_2。Fe_3O_4和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的磁化曲线如图1(c)所示。由图1(c)可以得出，Fe_3O_4和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的饱和磁化率分别为61.2 emu/g和32.2 emu/g。对比2种物质的饱和磁化率可以发现，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的饱和磁化率出现了较为明显的下降。这是由于SiO_2包覆和-NH_2枝接共同导致单位质量的Fe_3O_4@SiO_2-NH_2中所含的Fe_3O_4降低。尽管Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的饱和磁化率相较于Fe_3O_4出现了大幅度的降低，但其仍能够在外源磁场作用下实现从水溶液中的分离。此外，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2颗粒的团聚效应弱于

Fe_3O_4颗粒。Fe_3O_4和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的形貌结构如图1(d)与图1(e)所示。由图1(d)和图1(e)可知，Fe_3O_4颗粒表面存在较为锐利的棱角，而Fe_3O_4@SiO_2-NH_2颗粒表面较为圆润且形状不规则，这是SiO_2的包覆和氨基官能团的枝接导致的。

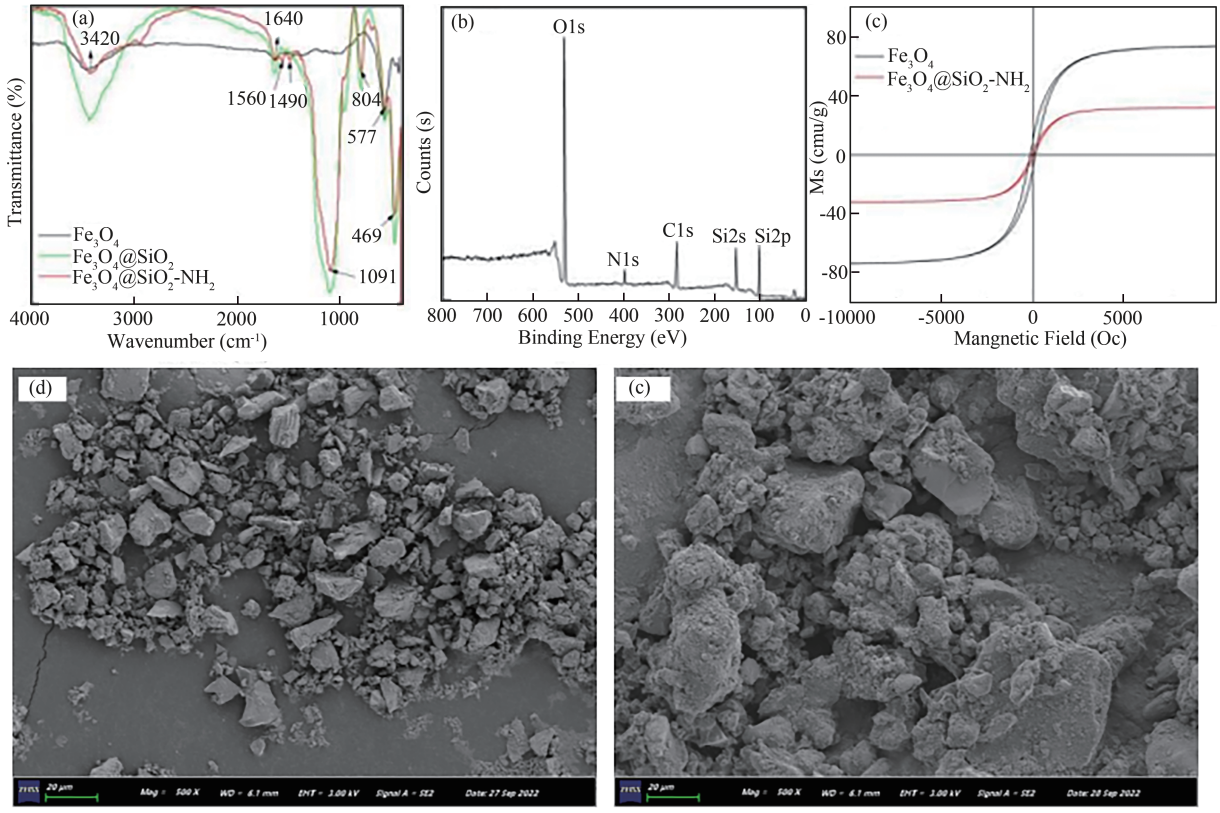


图1 材料表征: (a) Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的红外光谱图; (b) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的XPS谱图; (c) Fe_3O_4和Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的磁化曲线; (d) Fe_3O_4的扫描电镜照片; (e) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的扫描电镜照片.

Figure 1 Material characterization: (a) FTIR of Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2 and Fe_3O_4@SiO_2-NH_2; (b) XPS of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2; (c) VSM curves for Fe_3O_4 and Fe_3O_4@SiO_2-NH_2; (d) SEM image of Fe_3O_4; (e) SEM image of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2.

3.2　吸附性能分析

3.2.1　pH对吸附量的影响

pH对吸附量的影响如图2所示。在研究的pH范围内，Fe_3O_4@SiO_2对Cd^{2+}的最大吸附量远小于Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的最大吸附量。Fe_3O_4@SiO_2-NH_2在pH值为2~5的范围内，对Cd^{2+}的吸附量随pH增加而增大；当pH值为5.16时，吸附量达到最大值(173.91 mg/g)；在pH为5~7的范围内，吸附量出现下降。该规律与Sanati等[21]研究类似。Cd^{2+}去除率随pH的变化趋势与吸附量随pH的变化趋势类似。

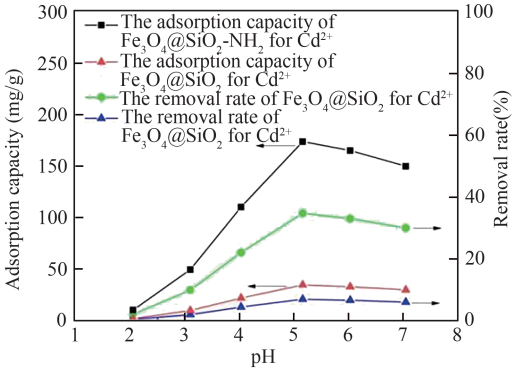


图2 pH对吸附量的影响.

Figure 2 The effect of pH on adsorption.

3.2.2　吸附时间对吸附量的影响

吸附量随吸附时间的变化如图3所示。从图中可以得出，在50 min内，Cd^{2+}吸附量随时间的变化显著；超过50 min后，吸附量的变化不明显。达到吸附平衡的时间为50 min，此时对应的吸附量为173.91 mg/g。在前50 min内，由于Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面活性点位较多，Cd^{2+}可以被快速吸附；50 min后，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面活性点位逐步被占据，导致吸附速度逐步降低，在平衡且吸附点位被占满后，进一步延长

吸附时间，吸附量不再继续增加。由于Fe_3O_4@SiO_2-NH_2吸附达到饱和后无法继续吸附Cd^{2+}，Cd^{2+}去除率随吸附时间的变化趋势与吸附量随吸附时间变化趋势基本一致。

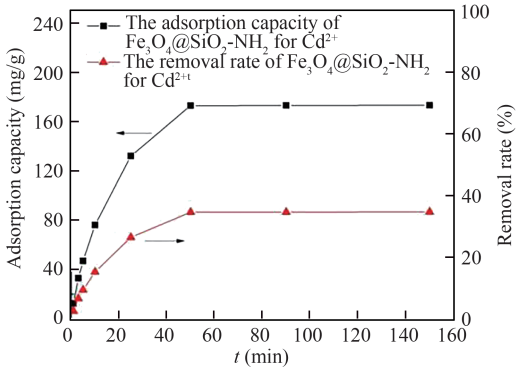


图3 吸附时间对吸附量的影响.

Figure 3 The effect of time on adsorption.

3.2.3 初始浓度对吸附量的影响

吸附量随初始Cd^{2+}浓度变化如图4所示。由图4可知，随着Cd^{2+}初始浓度的增加，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附量呈现出先快速增加后逐渐平衡的趋势，并在Cd^{2+}初始浓度为200 mg/L时基本达到最大吸附量。在此条件下，25、30、35和40 ℃对应的吸附量分别为173.91、175.58、176.65和177.88 mg/g。Cd^{2+}初始浓度低于150 mg/L时，Cd^{2+}去除率随初始浓度变化呈现基本平稳的趋势；当Cd^{2+}初始浓度超过150 mg/L时，Cd^{2+}去除率随初始浓度变化呈现下降的趋势。这是由于初始浓度超过150 mg/L时，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附量基本达到稳定，而初始浓度增加进一步增大了溶液中Cd^{2+}的总量。

3.3 吸附动力学分析

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型探究Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的动力学行为(图4)，拟合相关参数见表1。从拟合参数(R^2)和预测的吸附量(q_e)可得，准二级动力学模型能更好地拟合重金属离子吸附动力学行为。这说明Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附行为属于化学吸附[22]。

3.4 吸附等温分析

采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对等温吸附数据进行拟合，拟合曲线分别如图5(a)和图5(c)所示。拟合相关参数见表2。

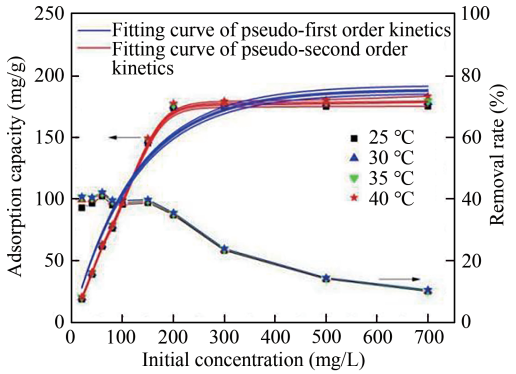


图4 Cd^{2+}初始浓度对吸附量的影响与Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附动力学曲线.

Figure 4 The effect of Cd^{2+} initial concentration on adsorption and adsorption kinetics curves of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 for Cd^{2+}.

表1 Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附动力学拟合参数.

Table 1 Adsorption kinetics model parameters for the adsorption of Cd^{2+} by Fe_3O_4@SiO_2-NH_2.

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
q_e(mg/g)	K_1(min^{-1})	R^2	q_e(mg/g)	K_2(min^{-1})	R^2
180.44	0.0441	0.7822	193.42	0.0004	0.9953

从表2可以得出，Langmuir拟合相关系数(R^2)要高于Freundlich模型，说明Langmuir模型能更好地描述Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的等温吸附过程，这也意味着吸附过程是单层和均相吸附。根据Langmuir等温吸附模型计算得到25、30、35和40 ℃条件下Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附平衡容量分别为175.43、179.53、185.53和193.05 mg/g，优于报道的吸附剂(表3)。在Langmuir等温模型中，R_L值随初始浓度的变化如图5 (b)所示，R_L均在0~1，且随着初始浓度的增加而逐渐减小。分离系数(R_L)可用来分析Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附契合度[23]。当$0<R_L<1$时，说明金属离子吸附到材料表面是适宜的；$R_L=0$时，说明吸附是不可逆转的；$R_L=1$时，说明吸附是线性的；$R_L>1$时，说明不适宜吸附[23]。显然，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}具有较好的吸附作用。在Freundlich模型中，n值为2~10、1~2和0~1分别代表良好、差和困难吸附[24]。如表2所示，在25、30、35和40 ℃条件下，对Cd^{2+}的吸附，n值分别为4.15、3.92、4.05和4.45，这说明Cd^{2+}吸附到Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面是良好吸附[23]。

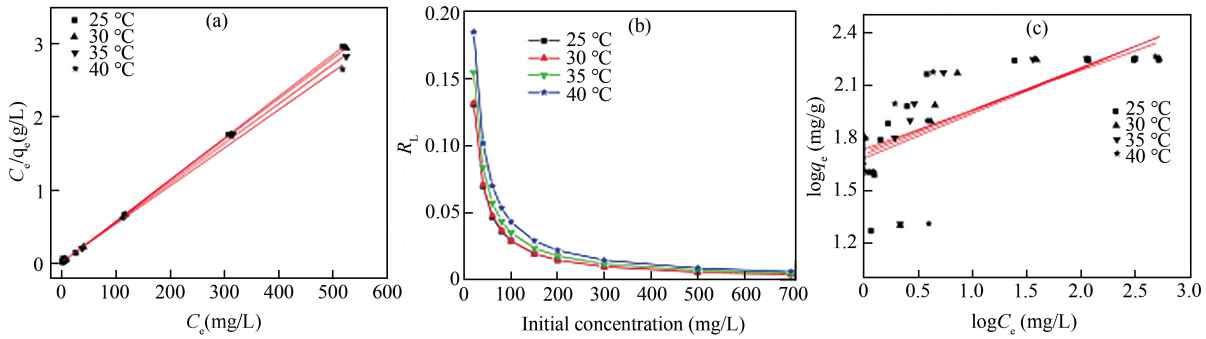


图5 吸附等温线:(a)Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附的Langmuir模型;(b)分离系数R_L随初始浓度的变化情况;(c)Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附的Freundlich模型.

Figure 5 Adsorption isotherms: (a) Langmuir isotherm model for the adsorption of Cd^{2+}; (b) The variation of separation coefficient R_L with initial concentration; (c) Freundlich isotherm model for the adsorption of Cd^{2+}.

表2 Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的等温吸附模型拟合参数.

Table 2 Isotherm modeling parameters for the adsorption of Cd^{2+} onto Fe_3O_4@SiO_2-NH_2.

模型	参数	25 ℃	30 ℃	35 ℃	40 ℃
Langmuir	q_m(mg/g)	175.43	179.53	185.53	193.05
	K_L(L/mg)	0.3314	0.3295	0.2724	0.2198
	R_L	0.04~0.13	0.04~0.13	0.05~0.16	0.06~0.19
	R^2	0.9998	0.9997	0.9996	0.9983
Freundlich	K_F[(mg/g)·(L/mg)$^{1/n}$]	52.38	48.18	50.56	54.24
	n	4.15	3.92	4.05	4.45
	R^2	0.5735	0.6085	0.5773	0.4804

表3 不同吸附剂对Cd^{2+}的吸附容量.

Table 3 The adsorption capacity of adsorbent materials for Cd^{2+}.

吸附剂	吸附容量(mg/g)	参考文献
Mag-SiO_2-Si-AN	65	[25]
Mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles	48.54	[26]
CSVT composite	147.64	[27]
OP-OH-H-25	124.90	[28]
GPAC	51.47	[29]
Mag@Fh-P	64.1	[30]
Fe_3O_4@SiO_2-NH_2	175.43	本研究

3.5　吸附热力学分析

采用式(9)对吸附实验数据进行分析，相关热力学参数见表4。从表4可以得知，ΔG^0<0，表明Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附过程是自发的。随着温度的升高，ΔG^0逐渐变小，表明升高温度有利于Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附。ΔH^0>0，说明Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附过程是吸收热量的。这主要是因为Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附为化学吸附，与准二级动力学模型拟合结果一致。ΔS^0>0说明Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附过程是熵增加的，吸附Cd^{2+}后固液界面的混乱度增加，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面结构发生了改变[31]。

表4 Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}吸附的热力学参数.

Table 4 Thermodynamic parameters for Cd^{2+} adsorption on Fe_3O_4@SiO_2-NH_2.

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 [J/(mol·K)]	ΔG^0(kJ/mol)			
		298 K	303 K	308 K	313 K
23.60	94.60	-4.60	-5.08	-5.55	-6.02

3.6　吸附机理

为探究Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附机理，测定了吸附Cd^{2+}后的XPS谱图和EDS谱图，如图6和图7所示。由图6可知，吸附Cd^{2+}后在XPS谱图中出现了Cd3d峰，EDS谱图(图7(e))

中同样出现了Cd元素，这均表明Cd元素成功地吸附在Fe_3O_4@SiO_2-NH_2上。图7(b)中Cd元素分布几乎掩盖了N元素分布，从而在图7(b)中几乎无法观察到N元素的分布情况。对比图7(c)与图7(d)，可以发现在N元素出现的区域Cd元素分布更为集中，这是由于氨基官能团的氮元素能与缺电子的Cd^{2+}通过共用电子对的形式发生配位络合作用[32]。此外，未出现N元素的区域也观察到Cd元素的分布，这是由于Fe_3O_4@SiO_2-NH_2与Cd^{2+}之间存在的范德华力发生物理吸附。

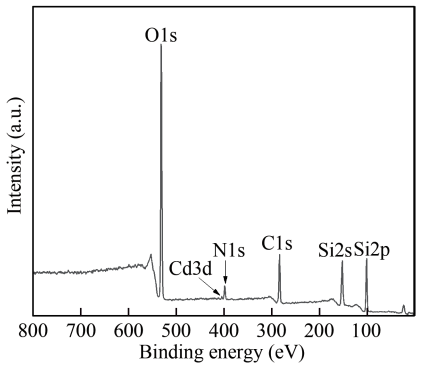


图6 吸附Cd^{2+}后Fe_3O_4@SiO_2-NH_2的XPS谱图.
Figure 6 XPS spectrum of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 after Cd^{2+} adsorption.

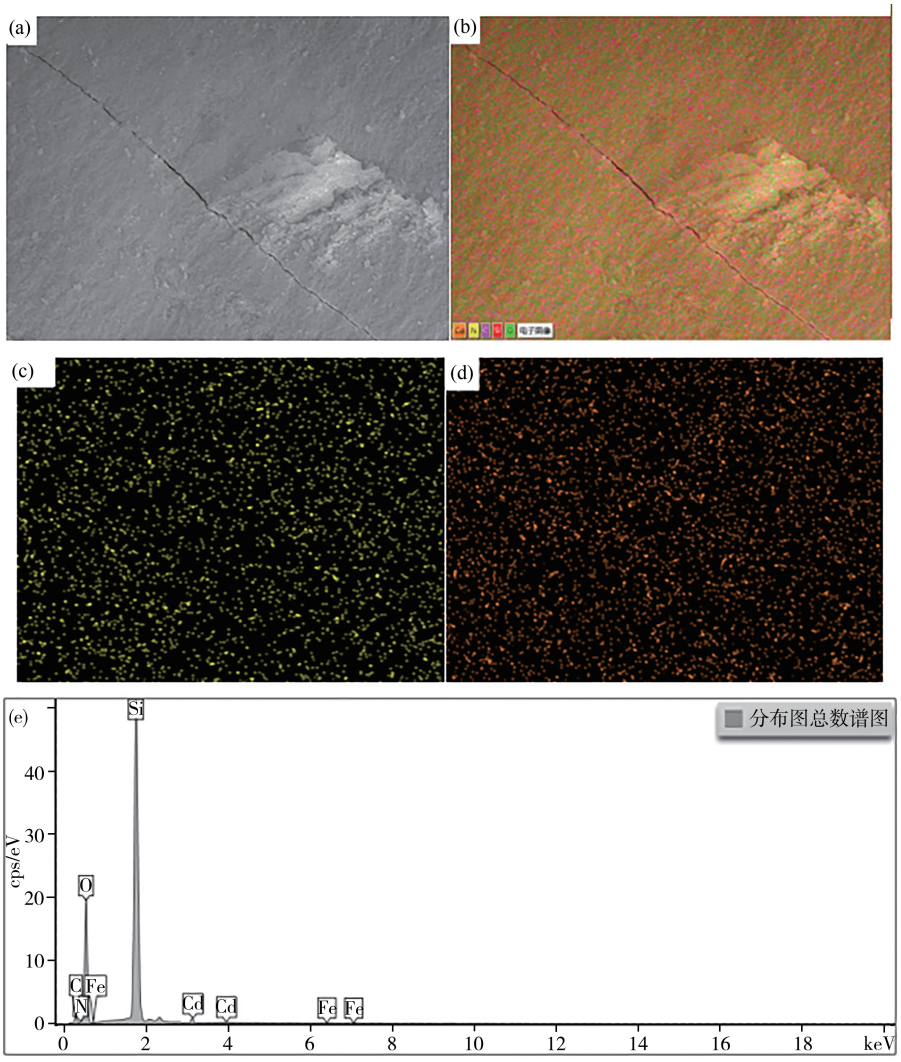


图7 吸附Cd^{2+}后Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面元素分布与能谱图: (a) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面扫描区域; (b) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面C、Si、O、N、Cd元素分布总图; (c) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面N元素分布图; (d) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面Cd元素分布图; (e) Fe_3O_4@SiO_2-NH_2表面能谱.

Figure 7 Surface element distribution and energy spectrum of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2: (a) Surface scanning area of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2; (b) Overall distribution map of C, Si, O, N, and Cd elements on surface of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2; (c) Distribution map of N elements; (d) Distribution map of Cd elements; (e) EDS of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2.

4 结　论

本研究采用分步合成法成功制备了磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2。当温度为25 ℃、pH值为5.16、投加量为0.01 g、吸附时间为50 min时，磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附量为173.91 mg/g。磁性吸附剂Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附量随pH变化呈现先增加、后降低的趋势，吸附量随初始浓度的增加先呈现快速增加、后趋于平稳的趋势，吸附量随温度的增加呈现上升趋势。准二级动力学模型能更好地拟合重金属离子吸附动力学行为，Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的吸附属于化学吸附。Langmuir模型能更好地描述Fe_3O_4@SiO_2-NH_2对Cd^{2+}的等温吸附过程，该吸附过程是单层和均相吸附。热力学数据表明吸附是自发且吸热的过程。

参考文献

1 Rahman N, Raheem A. Adsorption of Cd(II) ions on magnetic graphene oxide/cellulose modified with β-cyclodextrin: Analytical interpretation via statistical physics modeling and fractal like kinetic approach [J]. *Environmental Research*, **2024**, 243:117868.

2 Wang X X, Meng L, Hu M Y, Gao L, Lian B. The competitive and selective adsorption of heavy metals by struvite in the Pb(II)-Cd(II)-Zn(II) composite system and its environmental significance [J]. *Water Research*, **2024**, 250: 121087.

3 Wang Z J, Tian H D, Liu J, Wang J Y, Lu Q Y, Xie L. Cd(II) adsorption on earth-abundant serpentine in aqueous environment: Role of interfacial ion specificity [J]. *Environmental Pollution*, **2023**, 331:121845.

4 Dogari H, Salehi M M, Hassanzadeh-Afruzi F, Saeidirad M, Maleki A. Magnetic polyacrylonitrile-melamine nanoadsorbent (PAN-Mel@Fe_3O_4) for effective adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aquatic area[J]. *Materials Science and Engineering: B*, **2023**, 298:116871.

5 Senniappan S, Palanisamy S, Mani V M, Umesh M, Govindasamy C, Khan M I, Shanmugam S. Exploring the adsorption efficacy of *Cassia fistula* seed carbon for Cd(II) ion removal: Comparative study of isotherm models[J]. *Environmental Research*, **2023**, 235:116676.

6 秦志, 魏俊富, 孔志云, 田间, 董宇, 金戈. 基于邻苯二酚/聚乙烯亚胺共沉积改性吸附材料的制备及其对Cd^{2+}吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, **2020**, 36(1): 58-68.

7 Miao Y H, Qi S Y, Chen G, Wang X, Zhao W X, Wang J, Zhang S H,Xin B P. Efficient removal of As, Cu and Cd and synthesis of photo-catalyst from Cu-smelting waste acid through sulfide precipitation by biogenic gaseous H_2S produced by anaerobic membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 451(3): 138096.

8 李少云, 张聪宇, 陶东平. 电解质MIVM对聚合物离子交换膜体系MCl_2-M$(PSS)_2$-H_2O (M=Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+})活度系数的预测[J]. 离子交换与吸附,**2021**,37(4): 289-303.

9 李晓丽, 王雪艳, 李彦锋. H_3PO_4改性PS-EDTA树脂对水相中Cu^{2+}、Zn^{2+}和Cd^{2+}的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, **2012**, 28(3): 193-203.

10 Arul A, Kavitha S, Christus A A B, Surya V J, Ravikumar A, Sivalingam Y. Enhanced removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous systems using coated magnetic nanoparticles in activated carbon derived from corncob waste [J]. *Surfaces and Interfaces*, **2023**, 40:103095.

11 Jin S Y, Park B C, Ham W S, Pan L J, Kim Y K. Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe_3O_4-mesoporous SiO_2 core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, 531:133-140.

12 王青, 庞少峰, 王彦斌, 卢新宇, 陈奇, 聂宏杰, 朱星臣, 苏琼. 生物质复合材料吸附水中重金属离子的研究进展[J]. 功能材料,**2024**,55(2):2029-2040.

13 郭双祯. 磁性吸附材料分离电解锌渣中重金属的研究[D]. 天津: 天津大学, **2020**.

14 Kulpa-Koterwa A, Ryl J, Górnicka K, Niedziałkowski P. New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane in outer chain (Fe_3O_4@SiO_2-cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}[J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2022**, 368:120710.

15 Abouelnaga A M, Mansour A M, Hammad A B A, Nahrawy A M E. Optimizing magnetic, dielectric, and antimicrobial performance in chitosan-PEG-Fe_2O_3@NiO nanomagnetic composites[J]. *International Journal of*

Biological Macromolecules, **2024**, 260:129545.

16 Mubark A E. Sequestration of zirconium and hafnium content using magnetic cellulose/chitosan nanocomposites from waste effluents[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 58:104759.

17 牛乙涛, 包国庆, 吴纯鑫, 赵德明. 功能化纳米复合材料Fe_3O_4@SiO_2-3-氨丙基三甲氧基硅烷的制备及其对Pb(II)的吸附[J]. 复合材料学报, **2023**, 40(6):3350-3365.

18 万徐庆, 孙涵, 王磊, 王旭东, 汪婉莹, 裴添. 胺化Fe_3O_4@SiO_2纳米颗粒的制备及其对水溶液中Cr(VI)的去除[J]. 硅酸盐学报, **2022**, 50(5):1364-1374.

19 Liu Z G, Lei M, Zeng W, Li Y, Li B L, Liu D X, Liu C. Synthesis of magnetic Fe_3O_4@SiO_2-(-NH_2/-COOH) nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater[J]. *Ceramics International*, **2023**,49(12):20470-20479.

20 Fayyazi F, Haghshenas D F, Kowsari E, Ghazitabar A. Synthesis of a three-dimensional reduced graphene oxide aerogel decorated with (Fe_3O_4@SiO_2-NH_2)-COC_2H_4COOH for adsorption of heavy metal cations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2023**, 386:122512.

21 Sanati A M, Kamari S, Ghorbani F. Application of response surface methodology for optimization of cadmium adsorption from aqueous solutions by Fe_3O_4@SiO_2@APTMS core-shell magnetic nanohybrid [J]. *Surfaces and Interfaces*, **2019**, 17:100374.

22 Pang Y, Zeng G M, Tang L, Zhang Y, Liu Y Y, Lei X X, Li Z, Zhang J C, Liu Z F, Xiong Y Q. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 175: 222-227.

23 潘章超, 邹明明, 王勇. 大孔树脂吸附裸花紫珠苯乙醇苷的动力学与热力学研究[J]. 离子交换与吸附, **2024**, 40(1): 72-80.

24 Li Y J, Sui K Y,Liu R Z, Zhao X, Zhang Y, Liang H C, Xia Y Z. Removal of methyl orange from aqueous solution by calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes composite fibers [J]. *Energy Procedia*, **2012**, 16:863-868.

25 Younes A E, El-Sheikh A H, Alsmadi R B. The use of new class α-amino nitrile modified magnetic adsorbents for removal of Cd(II) from aqueous medium: Sorbent modification vs. α-amino nitrile addition to the adsorption medium[J]. *Emerging Contaminants*, **2024**, 10(1): 100261.

26 Chander S, Yadav S, Sharma H R, Gupta A. Sequestration of Cd(II) utilizing biowaste-fabricated recyclable mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nano-adsorbent: process optimization, thermodynamic investigation, simulation modeling, and feasibility for electroplating effluent[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2024**, 986: 174088.

27 Salih S S, Shihab M A, Mohammed H N, Kadhom M, Albayati N, K. Ghosh T K. Chitosan-vermiculite composite adsorbent: preparation, characterization, and competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 59: 105044.

28 Tang H Y, Zhang Y, Wu Y, Wu W Y, Bi S Y, Wu J J, Yang S T. Discard the dross and select the essence: purified orange peel with coupled alkali-acid hydrolysis as potential Cd(II)-capturing adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(3): 110033.

29 Dong C W, Zhou N, Zhang J X, Lai W N, Xu J F, Chen J L, Yu R H, Che Y P. Optimized preparation of gangue waste-based geopolymer adsorbent based on improved response surface methodology for Cd(II) removal from wastewater[J]. *Environmental Research*, **2023**, 221: 115246.

30 Fu H Y, He H F, Zhu R L, Ling L, Zhang W X, Chen Q Z. Phosphate modified magnetite@ferrihydrite as an magnetic adsorbent for Cd(II) removal from water, soil, and sediment[J]. *Science of The Total Environment*, **2021**, 764: 142846.

31 邓文谨, 姚晨曦, 林文波, 张家豪, 彭学文, 张春燕, 罗建新. 含磺酸钠聚合物微凝胶的制备及对Cu(II)和Pb(II)的吸附[J]. 塑料工业, **2023**, 51(11):170-179.

32 付欣, 蔡平雄, 潘远凤. 聚乙烯亚胺改性蔗渣纤维素/蒙脱土复合球的制备及对Cd(II)的吸附[J]. 精细化工, **2023**, 40(11): 2535-2543.

Research paper

The Preparation of the Magnetic Adsorbent Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 and Its Adsorption Performance on Cd^{2+}

LIU Yong-xia, JIAO Peng-peng*, WANG Qing, YANG Dan, YU Xiao-na, JIANG Dong-liang, WANG Sheng-yu, WU Hao

(*School of City and Architecture Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)

Abstract The magnetic adsorbent Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 was prepared using step-by-step synthesis method in the liquid phase. The prepared adsorbent Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 was characterized by infrared spectrometer (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), vibrating sample magnetometry (VSM), and scanning electron microscopy (SEM). Simultaneously, the effects of pH value, adsorption time, initial concentration, and temperature on the adsorption performance of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 were studied. The results showed that at a temperature of 25 ℃, pH of 5.16, Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 dosage of 0.01 g, and adsorption time of 50 minutes, the adsorption capacity of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 for Cd^{2+} was 173.91 mg/g. The adsorption of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 for Cd^{2+} was chemisorption. The Langmuir isotherm adsorption model better described the adsorption process of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 for Cd^{2+}. The adsorption capacity calculated by the Langmuir isotherm adsorption model was 175.43 mg/g, which was close to the experimental measurement value. Thermodynamic data indicated that the adsorption of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 for Cd^{2+} was a spontaneous and endothermic process.

Keywords Magnetic adsorbent, Heavy metals, Adsorption mechanism, Cd

* **Corresponding author:** JIAO Peng-peng, E-mail: mr.jiaopenng@163.com.