

Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 磁性纳米材料制备及对 Er(III) 吸附性能的影响

赵玉秀, 刘杰, 张宁, 张鑫, 薛志潇, 张秋露, 李倩婷

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: 采用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒, 利用 SiO₂、羧甲基-β-环糊精(CM-β-CD)对磁性颗粒的表面进行修饰, 制备了具有高吸附性能的 Fe₃O₄ 基磁性纳米材料 (Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD), 开展了单因素优化实验, 通过 TEM、Mapping、EDS、BET 等手段对磁性纳米复合材料的物化特性进行表征, 探讨了 Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 对稀土 Er(III) 的吸附行为。结果表明: 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的投加量为 1 g, 正硅酸四乙酯(TEOS)的投加量 6 mL, 氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)的投加量为 1 mL, CM-β-CD 投加量为 0.5 g 时, Er(III) 去除率最高, 可达到 95% 以上。进一步探究了吸附剂投加量、温度及转速对 Er(III) 去除率的影响。结果发现, 当接触时间为 30 min, 初始 Er(III) 浓度为 10 mg/L, 初始 pH 为 4.5, 吸附剂用量为 30 mg, 温度为 298 K, 转速为 150 r/min 时, Er(III) 的去除率约为 98%。将吸附 Er(III) 后的纳米材料用 0.1 mol/L HNO₃ 进行解吸, 解吸 20 min, Er(III) 的解吸率可达 87% 以上。采用 XPS 分析手段对 Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 吸附机制进行了初步探究。结果表明, Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 对 Er(III) 的吸附以环糊精空腔的包和作用为主, 静电吸附、化学吸附为辅。本研究可为水溶液中低浓度稀土元素的高效回收提供新方法。

关键词: 磁性; 纳米材料; CM-β-CD; 稀土; 吸附

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0730-11

1 引言

稀土是指钇(Y)、钪(Sc)和 15 种镧系金属元素, 因具有独特的物理化学性质, 而成为发展高新技术、国防尖端技术和改造传统产业不可或缺的战略资源^[1-4]。作为一种不可再生资源, 稀土资源丰富, 但分布不均。我国稀土产量占世界稀土产量的 95% 以上, 是重要的稀土产品出口大国^[5-6]。在稀土开采和应用的过程中, 由于收排系统不合理和降雨浸渍矿渣, 产生了大量含低浓度稀土元素的废水, 不仅造成了资源的浪费, 还对生态环境和人类健康造成了严重的危害^[7]。

目前, 传统稀土废水处理方法主要包括化学沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、膜分离法、生物吸附法。化学沉淀法是最广泛使用的富集方法, 具有分离效果好、操作简单等优点, 但针对复杂体系而言, 分离度不高、选择性不强^[8]。溶剂萃取法具有选择性高、分离效果好、操作和适用性强等优点而被广泛应用于水溶液中金属离子的分离和提纯, 但萃余液中油含量高, 极易产生大量含油废水, 带来二次污染^[9-10]。离子交换法是利用离子吸附树脂

从溶液中吸附金属离子, 具有处理量大、效果稳定等优点, 但存在洗脱困难, 且洗脱过程易产生大量废水、效率低等不足^[11]。膜分离法具有较高的选择性、传质推动力大、速率快等优点, 但存在液膜的稳定性差、维修成本高等不足。生物吸附法具有成本低、环境友好、处理效果好等优点, 但是存在吸附容量有限, 再生困难等缺点^[12]。综上所述, 传统方法对于这种体量大、浓度低的废水或多或少存在回收率低、分离时间长、成本高、装置维修难度大、低浓度稀土废水处理效果差且易产生二次污染等缺点, 其中最突出的特点是难以处理低浓度(≤100 mg/L)的金属废水^[13]。

磁性纳米颗粒(Fe₃O₄)在水处理领域具有比表面积大、表面活性位点多、对离子吸附反应活性高、成本效益高等优点, 特别是吸附后的磁性吸附剂易于分离回收, 是良好的吸附基体材料^[14-15]。研究者通过表面功能化修饰对其进一步改善, 这样既可以保留磁性纳米材料的特性, 还能使磁性纳米材料变得更加稳定。梁长利、李楠^[13,16]通过溶剂热法制备了磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子, 随后采用 SiO₂ 对其进行包覆形成了 Fe₃O₄@SiO₂ 核壳磁性纳米材料, 研

收稿日期: 2024-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(52174336, 21606248); 山东省重点研发计划(2018GSF117028); 山东省自然科学基金(ZR202102280404)

作者简介: 赵玉秀, 女, 1997 年生, 硕士生, 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520, 电话: 0532-80662607, E-mail: 17853157131@163.com

研究表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳磁性纳米材料对 Cu(II) 的吸附在 1500 min 时达到饱和, 去除率最高为 63%, 其对 Cu(II) 具有较好的吸附效果。Kulpa-Koterw 等^[17]制备了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ 纳米颗粒, 通过纳米复合材料悬浮液进行滴定, 从单独和混合溶液中去除了 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 离子, 研究发现, 对于 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的吸附效率为 83% 至 89%, 而对于 Pb^{2+} 离子的吸附效率略低, 达到 73% 以上的水平。Zhao 等^[18]利用二氧化硅和 3-氨丙基三甲氧基硅烷改性的 Fe_3O_4 纳米颗粒在超声波照射下制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ 纳米复合材料, 探讨了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ 对 Cr(VI) 吸附的影响因素, 发现吸附等温线符合 Freundlich 模型, 吸附符合伪二级动力学模型, 吸附热力学参数表明 Cr(VI) 的吸附是一个自发过程。综上所述, 虽然前人进行了磁性纳米材料对于金属离子吸附的相关研究, 但是尚未开展磁性纳米材料对于稀土离子吸附的研究, 且随着低浓度稀土废水的排放量日益增加, 如不加以治理, 必将带来严重的环境污染和资源的浪费, 最终危害人类的身体健康。因此, 探究磁性纳米材料对于低浓度稀土离子的分离提纯至关重要。

本研究制备了羧甲基- β -环糊精 (CM- β -CD) 修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性纳米材料。首先考察了 SDBS 投加量、TEOS 投加量、APTES 投加量及 CM- β -CD 投加量对钕吸附性能的影响, 并对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 进行了表征分析。然后, 探究了初始 Er(III) 浓度、吸附剂投加量、温度和转速对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料吸附 Er(III) 效果的影响。最后, 对吸附机制进行了初步探究, 揭示 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料对 Er(III) 的吸附机制, 本研究可为水中低浓度稀土的高效回收提供新方法。

2 实验

试剂: CM- β -CD, $\geq 99\%$ 、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, $\geq 88\%$)、正硅酸四乙酯 (TEOS, $\geq 98\%$)、氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, $\geq 98\%$)、N-羧基琥珀酰亚胺 (NHS, $\geq 98\%$)、1-乙基-(3-(2-甲基氨基丙基)碳酰二亚胺 (EDC, $\geq 95\%$) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 磷酸缓冲液 (PBS, pH=5)、六水三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、无水乙醇购自国药集团; 去离子水均为实验室制备。

仪器: 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicoletis10 型)、超高分辨扫描电镜 (SEM, Verios 5 XHR 型)、透射电镜 (TEM, Spectra Ultra 型)、多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB250Xi 型)、X 射线衍射仪 (XRD, EQUINOX 100 型), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 热重分析仪 (TGA, TG209 F3 型), 德国耐驰公司; 动态磁滞回线实验仪 (VSM, HJK2-FB310 型), 东方化玻 (北京) 科技有限公司。

Fe_3O_4 的制备: 在 250 mL 烧杯中将 75 mL 去离子水在水浴中加热至 75 °C, 向烧杯中加入 4.05 g (0.2 mol/L) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.78 g (0.133 mol/L) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后, 快速加入 15 mL ($V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}:V_{\text{去离子水}}=1:5$) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 75 °C 下反应 25 min, 之后加入 1.2 g (16 g/L) 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作为表面改性剂以减少纳米 Fe_3O_4 的团聚, 并在 75 °C 下搅拌 50 min。搅拌完成后冷却 5 min, 用去离子水和乙醇交替洗涤, 然后在 60 °C 真空下干燥过夜^[19]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的制备: 首先, 将 0.5 g Fe_3O_4 (1.25 g/L) 粒子超声分散在 400 mL 混合溶液 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=4:1$) 中。随后, 取 6 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}:V_{\text{混合溶液}}=1:67$) 和 6 mL (最好 $V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}:V_{\text{混合溶液}}=1:67$) 正硅酸乙酯 (TEOS) 加入到上述溶液混合物中并在室温下剧烈搅拌 5 h。最后, 用去离子水离心处理, 在真空干燥箱中 75~80 °C 下干燥, 即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳磁性纳米材料^[20]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的制备: 首先, 将得到的 0.5 g (100 g/L) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子在 5 mL 乙醇和 1 mL ($V_{\text{APTES}}:V_{\text{乙醇}}=1:5$) 3-(氨丙基)三乙氧基硅烷 (APTES) 的混合液中剧烈搅拌 5 h, 然后, 用去离子水离心处理, 在恒温干燥箱中 75 °C 下干燥过夜, 得到氨基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子^[20]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 的制备: 将 0.5 g (10 g/L) 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 0.5 g (10 g/L) 的 CM- β -CD 加入到含有 0.2 g (4 g/L) NHS 和 0.2 g (4 g/L) EDC 的 50 mL PBS 溶液 (0.01 mol/L, pH=5) 中, 在室温下连续搅拌 12 h 后, 将所获得的产物用去离子水彻底清洗并在 50 °C 下干燥过夜。在称取 NHS 和 EDC 时样品需要现配现用^[20], 其制备过程示意图见图 1。

所制备的磁性纳米材料采用透射电镜 (TEM, Spectra Ultra 型) 对其形貌和微观结构进行观察, 采用 EDS、Mapping 图对磁性纳米复合材料表面元素进行分析, 采用 BET 对材料的比表面积、孔径分布以及 N_2 吸附脱附曲线进行表征, 采用多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB250Xi 型) 观察吸附前后材料表面官能

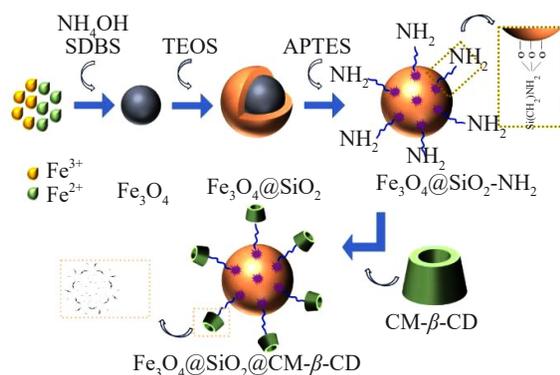


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 复合材料的制备
Fig.1 Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ composites

团、元素组成及含量的变化。

由于稀土元素的物理化学性质相似,故选择Er作为模型元素来研究稀土在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 上的吸附效果,吸附实验在恒温摇床(IKA HS 501,中国青岛)中进行。具体实验过程为:配制20 mL的初始浓度为10 mg/L的铈离子溶液,将30 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米材料置于溶液中,采用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节铈溶液的pH值。在不同时间间隔取样,用0.45 μm 针式过滤器过滤 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$,然后用铁硼钷强磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$,用紫外分光光度计于650 nm处进行吸光度测定,带入标线,得到吸附后残留Er的浓度。据公式(1)和公式(2)计算去除率 $\alpha(\%)$ 和平衡时的稀土吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 。

$$\alpha = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: α 为去除率(%), C_0 为溶液的初始浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时的浓度(mg/L), q_e 为平衡时的吸附容量(mg/g), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂的质量(g)。

解吸实验的具体步骤为:首先,将吸附Er(III)30 min后的溶液取样,测得磁性纳米材料的去除率,然后将吸附平衡后的材料过滤出来,用蒸馏水将其洗涤干净,滤干后加入到干燥的锥形瓶中,再加入洗脱剂,接着将锥形瓶置于25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温震荡摇床上振荡,然后将解吸后的磁性纳米材料过滤出来,测定溶液中Er(III)的浓度。

3 结果与分析

采用共沉淀法制备磁性材料,然后采用溶液共混法制备CM- β -CD改性的磁性纳米材料。研究了SDBS用量、TEOS用量、APTES用量、CM- β -CD用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 吸附效果的影响,探究最佳制备条件。

3.1 制备条件对材料吸附Er(III)性能的影响

3.1.1 SDBS投加量

为了探究SDBS用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 吸附Er(III)性能的影响,进行了不同SDBS用量下磁性纳米材料的制备,对比了不同SDBS用量下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 对Er(III)去除率的变化,其结果见图2。

由图2可知,在条件不变时,随着SDBS用量的增加,纳米材料的去除率先增加后减小。当SDBS用量为0.5~1 g时,纳米材料对Er(III)的去除率达到90%以上。这是因为SDBS能有效地减少 Fe_3O_4 的团聚,随着SDBS用量的不断增加, Fe_3O_4 分散度较好,后续接枝实验的效果更好,去除率更高^[21];继续增加SDBS的用量,由于 Fe_3O_4 颗粒有限,过量的SDBS易发生自聚形成自聚物,不能有效地分散磁性纳米颗粒,致使材料吸附性能下降。

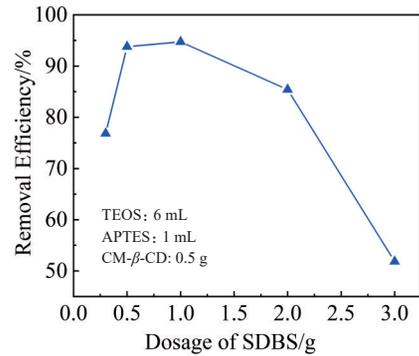


图2 SDBS用量对材料吸附Er(III)性能的影响

Fig.2 Effect of the amount of SDBS on the adsorption performance of Er(III)

且在实验中发现SDBS用量小于1 g时,虽然吸附性能相差不大,仍然存在团聚现象,为保证材料的分散性,后续实验选择1 g的SDBS的用量。

3.1.2 TEOS投加量

TEOS用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 吸附Er(III)性能具有重要的影响,考察了不同TEOS用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 吸附铈的影响,其结果见图3。

由图3可知,随TEOS投加量的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 对Er(III)的去除率缓慢升高,当投加量为6 mL时趋于平衡,去除率为94.87%。投加TEOS的主要作用为强化分散 Fe_3O_4 颗粒,防止团聚^[22]。但是投加较多的TEOS时,会降低纳米颗粒的磁强度,不利于纳米颗粒的回收,对于后续的接枝和吸附稳定性存在影响,因此,后续实验制备TEOS的投加量选择为6 mL。

3.1.3 APTES投加量

氨基在 SiO_2 表面的接枝效果会对磁性纳米材料的吸附性能产生影响。改变APTES投加量,制备5种不同的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米材料,考察了APTES投加量对Er(III)的吸附效果的影响,其结果见图4。

由图4可知,随着APTES投加量的增加,

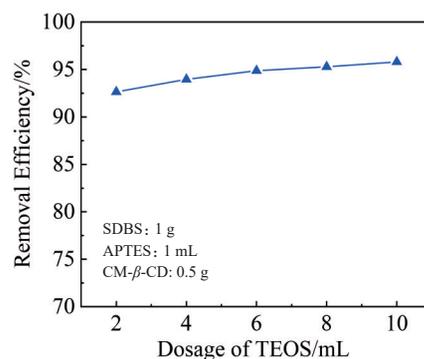


图3 TEOS用量对材料吸附Er(III)性能的影响

Fig.3 Effect of the amount of TEOS on the adsorption performance of Er(III)

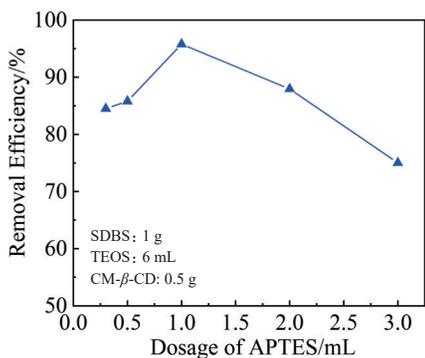


图4 APTES用量对材料吸附Er(III)性能的影响

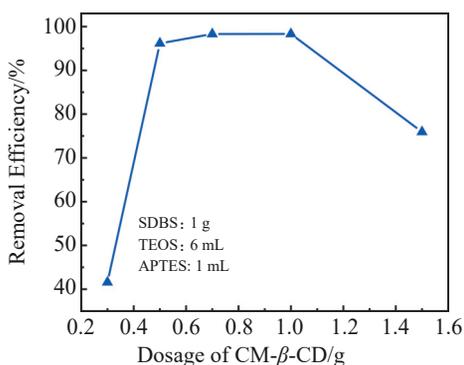
Fig.4 Effect of the amount of APTES on the adsorption performance of Er(III)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 对 Er(III) 的去除率呈现先增加后减小的趋势,当 APTES 用量为 1 mL 时,磁性纳米材料对 Er(III) 的去除率为 95.78%。这是因为在 APTES 投加量为 1 mL 时,能够使 $-\text{NH}_2$ 与 SiO_2 表面的 $-\text{OH}$ 充分接枝,使得后续氨基与羧甲基 β 环糊精接枝有足够的位点;但当 APTES 用量大于 1 mL 时,会产生许多未接枝到二氧化硅上游离在水中的氨基,导致其与磁性纳米材料上的氨基产生竞争,由此可能会导致磁性纳米材料吸附性能下降,因此,后续实验选择 1 mL 的 APTES 投加量。

3.1.4 CM- β -CD 投加量

本节研究了 CM- β -CD 用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料吸附 Er(III) 性能的影响,制备了不同 CM- β -CD 投加量的磁性纳米材料,考察不同 CM- β -CD 投加量下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 对 Er(III) 去除率的变化,其结果见图 5。

由图 5 可以看出,随着 CM- β -CD 用量的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料对 Er(III) 的去除率呈现先升高后降低的趋势^[23]。当 CM- β -CD 的添加量由 0.3 g 增加到 0.5 g 时,去除率快速增加;当 CM- β -CD 添加量为

图5 CM- β -CD用量对材料吸附Er(III)性能的影响Fig.5 Effect of the amount of CM- β -CD on the adsorption performance of Er(III)

0.5 g 时,去除率高达 96.16%。这是因为投加的 CM- β -CD 量增加,CM- β -CD 可提供较多的吸附位点,Er(III) 去除率增加;当 CM- β -CD 添加量由 0.5 g 增加到 1 g 时,去除率升高缓慢,基本保持平稳,当添加量为 1 g 时,去除率达 98.33%。当添加量由 1 g 继续增加至 1.5 g 时,去除率明显下降,CM- β -CD 的添加量为 1.5 g 时,去除率仅为 75.92%。分析其原因,可能是过量的 CM- β -CD 共同竞争 1 个吸附位点,形成不稳定的聚集体,导致接枝不稳定^[24]。因此,后续实验 CM- β -CD 投加量 0.5 g。

3.2 磁性纳米复合材料的表征

3.2.1 TEM 分析

为了探究磁性纳米材料的表面形貌及内部微观结构,利用透射电镜对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 材料的形貌和内部特征进行表征,其表征结果见图 6。

由图 6 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米颗粒表面光滑,呈现圆球形状,磁性纳米颗粒粒径较小,平均粒径约为 150 nm,磁性颗粒间略微团聚,并且发现纳米颗粒具有核壳结构,中间部分颜色深为 Fe_3O_4 纳米颗粒, Fe_3O_4 纳米颗粒外面为颜色较浅的有机包裹层,壳层透光性明显比内核好,根据 TEM 照片可观察到其壳层厚度约为 25 nm,结果表明, SiO_2 、CM- β -CD 已成功包裹在了磁性纳米复合材料表面,这一结果与 Chen 等^[25]的研究结论一致。

3.2.2 EDS 和元素面扫描分析

为了确定磁性纳米材料表面上的元素种类及在材料表面上的分布,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 进行了 EDS 元素面扫描分析,其结果见图 7。

由图 7 的 EDS 元素面扫描可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米颗粒表面上分布着 C、N、O、Si、Fe 等元素,Fe 元素的出现证明了 Fe_3O_4 的存在,Si 元素证明了材料中存在 SiO_2 ,N 元素证明了氨基接枝成功,C、O 元素的出现证明了 CM- β -CD 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 成功接枝。由表 1 可知,C、N、O、Si、Fe 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米颗粒表面上存在,其中 C、N、O、Si、Fe 等元素的含量分别为 10.33%、0.51%、58.78%、23.85%、6.53%。C、N、O 元素的出现,再次说明了 $-\text{NH}_2$ 、CM- β -CD 的成功修饰。综上所述,上述元素的存在表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 材料的成功制备,且各个元素在磁性纳米复合材料表面分布均匀^[26-27],说明了制备的材料具有较好的均一化优势,为后续吸附实验奠定了基础。

3.2.3 BET 分析

为了探究磁性纳米颗粒的比表面积、孔径大小和分布以及 N_2 吸附脱附曲线,利用 BET 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 进行了表征分析,具体表征结果如表 2 和图 8 所示。

由表 2 磁性纳米材料的比表面积和孔结构参数发现,在对 Fe_3O_4 修饰的过程中存在 2 种规律。首先,

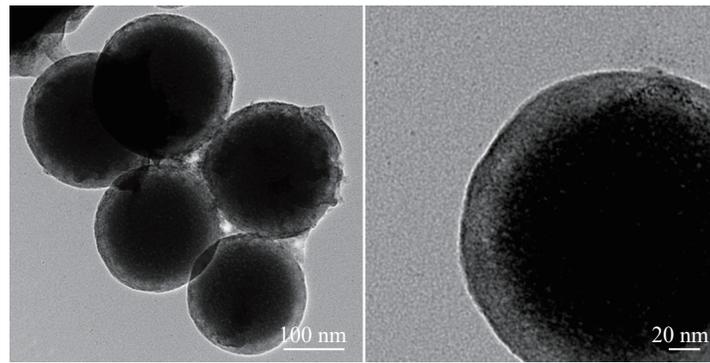


图6 $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 的TEM照片
Fig.6 TEM images of $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$

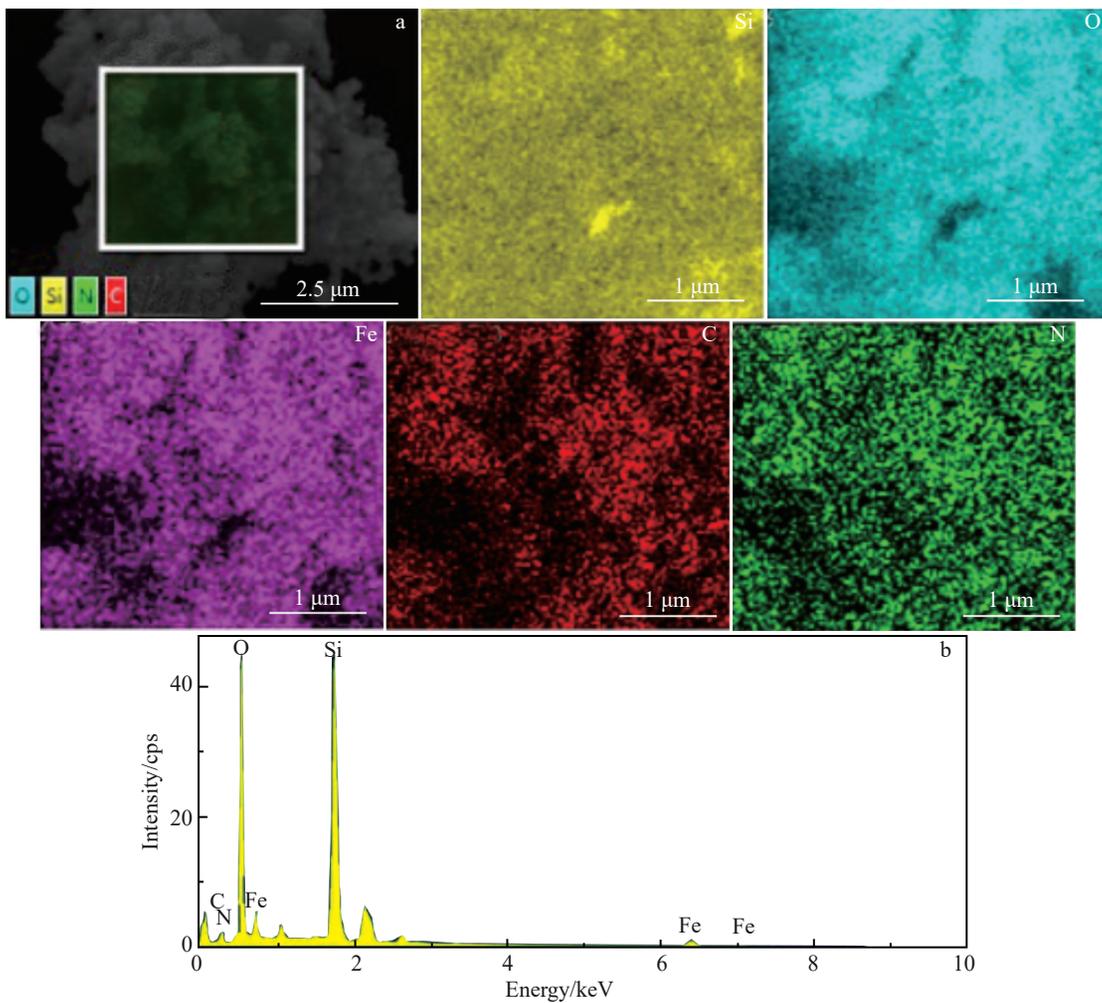


图7 $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 的SEM照片及EDS元素面扫描和EDS能谱
Fig.7 SEM image and EDS element mappings (a) and EDS spectrum (b) of $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$

CM-β-CD的比表面积仅为 1.27 m²/g, Fe₃O₄的比表面积为 50.65 m²/g, 当引入具有巨大比表面积的 Fe₃O₄后, Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 的比表面积增大为 12.29 m²/g。其次, 随着 SiO₂和 CM-β-CD 在 Fe₃O₄上的修饰, 表面产生介孔结构, CM-β-CD 还具有杯状空腔结构, 使得 Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 复合材料平均孔径

进一步增加^[28]。

图8为磁性纳米材料的N₂吸附/脱附等温线和BJH (barrett-joyner-halenda)解吸孔径分布曲线。由N₂吸附/脱附等温线可知, 在0 < P/P₀ < 0.1 低压力区时等温线出现拐点, 说明进行的是单层吸附, 材料表面有少量微孔; 在0.1 < P/P₀ < 0.8 中压力区时等温线十分平缓, 为多层吸附,

表1 图7b中EDS成分分析结果
Table 1 EDS analysis results of Fig.7b

Element	Content	
	wt%	at%
C	5.89	10.33
N	0.34	0.51
O	44.65	58.78
Si	31.80	23.85
Fe	17.32	6.53
Total	-	100

而高压区,等温线逐渐变陡,出现回滞环且没有平台出现,说明出现毛细孔凝聚现象^[29]。由图8可知,纳米磁性材料的N₂吸附/脱附等温线和回滞环分别属于IV(a)型与H₃型,H₃型回滞环所反映的结构与CM-β-CD两端开口的圆柱孔结构相吻合^[30-31]。根据IUPAC分类,材料的孔隙可分为微孔或吸附孔(<2 nm)、中孔或过渡孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)^[32]。而介孔材料的孔隙大小分布通常由

BJH理论决定,该理论基于毛细凝聚理论,使用Kelvin方程,假定孔为圆柱形管状,并且使用等温线中的解吸分支数据^[33-34],得到的孔径分布图说明所制备的Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD纳米磁性材料同样具有介孔性质及CM-β-CD成功修饰到Fe₃O₄上,最可几孔径减小且占比降低,30~100 nm孔径增加,可能是由于CM-β-CD的空腔结构及形成的聚集体。

3.3 不同实验条件对材料吸附Er(III)效果的影响

3.3.1 吸附剂投加量

在吸附过程中吸附剂投加量不仅关系到吸附效果,而且和运行成本挂钩,研究吸附剂的投加量对Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD吸附行为的影响具有重要的意义。考察了Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD纳米材料投加量对Er(III)的吸附效果的影响,其结果见图9。

由图9可知,Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD纳米材料对Er(III)的去除率随着吸附剂投加量的增加而增加。当吸附剂的投加量从5 mg提高至20 mg时,Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD

表2 CM-β-CD、Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂和Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of CM-β-CD, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD

Sample	Specific volume area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	Mean pore size/nm	Average pore size/nm
CM-β-CD	1.27	0.07	162.26	129.04
Fe ₃ O ₄	50.65	0.24	9.69	9.53
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	31.61	0.13	9.89	8.24
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CM-β-CD	12.29	0.16	7.40	27.17

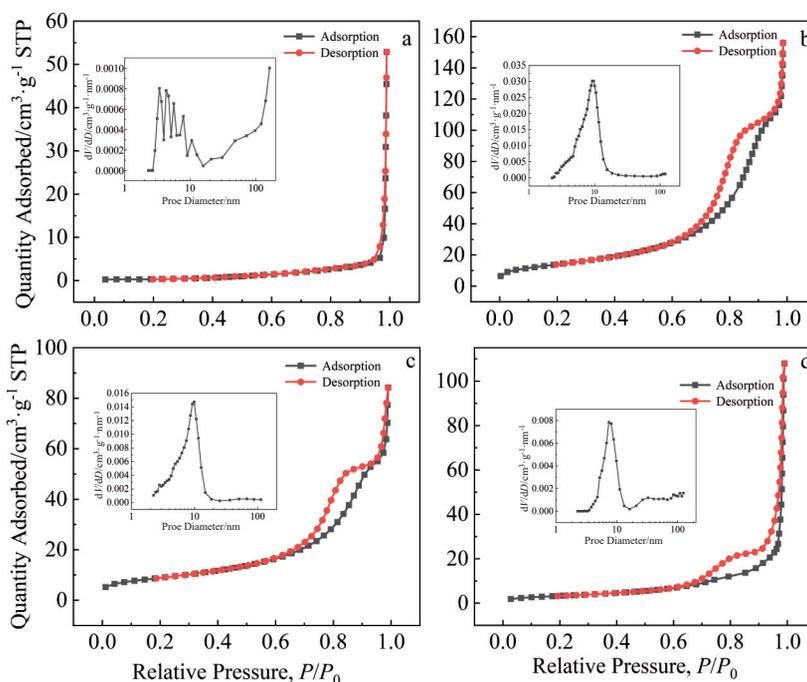


图8 CM-β-CD、Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂和Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD的氮气吸附-脱附等温线、孔径分布图

Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of CM-β-CD (a), Fe₃O₄ (b), Fe₃O₄@SiO₂ (c) and Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD (d)

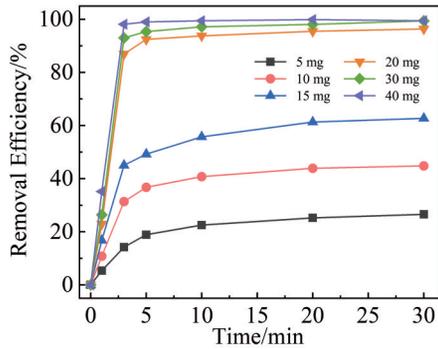


图9 吸附剂投加量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 吸附Er(III)的影响
Fig.9 Effect of adsorbent dosage on adsorption of Er(III) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ (contact time: 30 min; initial concentration: 10 mg/L; initial pH: 4.5; temperature: 298 K; rotational speed: 150 r/min)

纳米材料对 Er(III) 的去除率分别从 26.56% 增加至 96.36%; 当进一步提高吸附剂投加量时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 纳米材料对 Er(III) 的去除率达 98% 以上。这是由于在 Er(III) 浓度一定的条件下, 随着磁性纳米材料投加量的增加, 使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 材料上能够提供吸附作用的吸附位点增加, 从而导致对 Er(III) 的去除率增加, 但吸附剂投加量达到一定值后, 吸附剂对 Er(III) 的去除率无明显增加^[35]。从成本角度考虑, 考虑经济效益, 后续选择吸附剂的投加量为 30 mg。

3.3.2 温度

分子的扩散速率和材料的物理特性受温度的影响显著, 进而影响吸附效果^[11]。为了探究温度对磁性纳米材料吸附效果的影响, 在 283~313 K 温度范围内, 考察了不同温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 吸附 Er(III) 的效果的影响, 其结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 随着温度的升高, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$

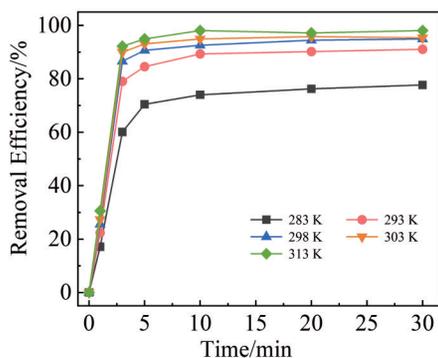


图 10 温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 吸附Er(III)的影响
Fig.10 Effects of temperature on adsorption of Er(III) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ (contact time: 30 min; initial concentration: 10 mg/L, initial pH: 4.5; adsorbent dosage: 30 mg; rotational speed: 150 r/min)

对 Er(III) 的去除率缓慢增加, 最终在 298 K 时趋于稳定。当温度由 283 K 增加 298 K 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 纳米材料对 Er(III) 去除率由 75% 增加至 95% 以上。之后再升高温度至 313 K, 去除率变化缓慢。主要有两方面原因导致此现象: 一方面, 由于环糊精空腔的存在, 对金属离子吸附造成了一定的空间位阻, 随着温度的升高, Er(III) 在溶液中的运动频率加快, 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 接触的概率增加, 有利于克服分子构型引起空间位阻, 从而在一定程度上增加了复合材料对 Er(III) 的去除率^[36-37]; 另一方面, 由于吸附过程本身是一个熵增加的吸热过程, 温度升高在一定程度上促进了反应的进行。从成本角度考虑, 后续实验在温度为 298 K 的条件下进行。

3.3.3 转速

为了探究转速对磁性纳米材料吸附效果的影响, 考察了不同转速下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 纳米材料对 Er(III) 的吸附效果的影响, 其结果如图 11 所示。

从图 11 中可以看出, 随着转速的升高, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 对 Er(III) 的去除率逐渐上升, 转速为 150 r/min 时趋于平稳。当转速从 50 r/min 增加到 150 r/min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 对 Er(III) 的去除率分别为从 53.76% 增加为 96.46%, 当进一步提高转速时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 对 Er(III) 的去除率约为 98%。这是由于在其它条件一定的情况下, 随着转速的增加, 使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 材料在水溶液中分散的更加均匀, 使其与 Er(III) 离子的接触面积增大, 从而导致磁性纳米材料对 Er(III) 的去除率增加^[38]。但为防止由于转速过大导致的溶液飞溅, 同时考虑到能耗, 转速不宜过高, 因此, 后续实验的转速选定为 150 r/min。

3.4 解吸实验

吸附剂是吸附法处理废水的主要投入成本, 因此, 研究吸附剂的解吸效果具有重要意义。主要考察了再生剂

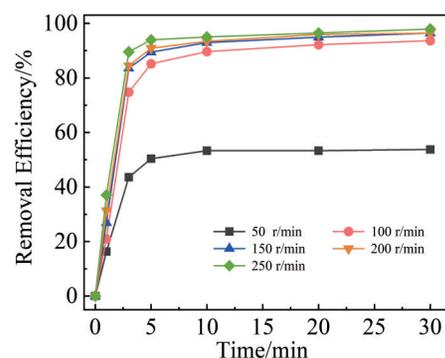


图 11 转速对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ 吸附Er(III)的影响
Fig.11 Effect of rotational speed on adsorption of Er(III) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$ (contact time: 30 min; initial concentration: 10 mg/L; initial pH: 4.5; adsorbent dosage: 30 mg; temperature: 298 K)

种类、再生剂浓度、再生时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 解吸 Er(III) 效果的影响。

3.4.1 再生剂种类

为了探究再生剂种类对磁性纳米材料再生效果的影响,利用 H_2O 、 HCl 、 HNO_3 、 NaOH 、 NaHCO_3 5 种再生剂进行了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 解吸效果的影响实验,其结果见图 12。

由图 12 可知,使用 H_2O 、 HCl 、 HNO_3 、 NaOH 、 NaHCO_3 作为再生剂的解吸率分别为 18.37%、70.50%、79.27%、41.43%、25.89%,由此可知相同浓度下, HCl 、 HNO_3 对吸附 Er(III) 后磁性纳米材料的解吸效果较好,能达到 70% 以上,其中 HNO_3 的解吸效果最佳为 80% 左右,推测其原因主要是通过酸液中 H^+ 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 所吸附的 Er(III) 置换下来,从而达到解吸再生的目的。因此,后续实验选择 HNO_3 作为再生剂。

3.4.2 再生剂浓度

为了探究再生剂浓度对磁性纳米材料再生效果的影响,在不同 HNO_3 浓度下,研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 再生效果的影响,其结果见图 13。

由图 13 可以看出,随着溶液中再生剂浓度的升高,

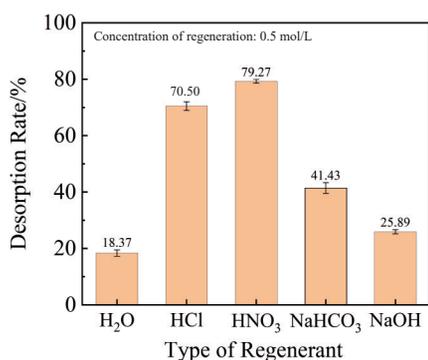


图 12 再生剂种类对解吸的影响

Fig.12 Influence of regenerant type on desorption

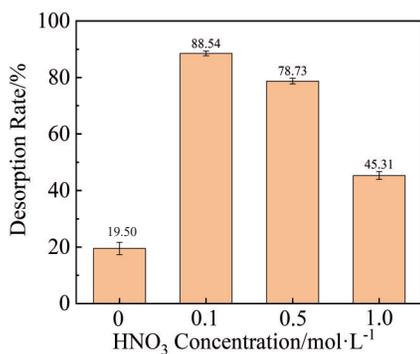


图 13 再生剂浓度对解吸的影响

Fig.13 Influence of regenerant concentration on desorption

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料的解吸率呈现先增加后降低的趋势。利用 H_2O 、0.1 mol/L HNO_3 、0.5 mol/L HNO_3 、1 mol/L HNO_3 4 种再生剂对吸附 Er(III) 后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料进行解吸,解吸率分别为 19.5%、88.54%、78.73%、45.31%。其中 0.1 mol/L HNO_3 的解吸效果最好,解吸率能达到 88.54%。实验中发现再生剂的浓度过高会导致解吸率降低,且浓度越高,解吸效果越差,推测可能是过酸的环境导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 纳米材料结构被破坏。因此,后续实验选择 0.1 mol/L HNO_3 作为再生剂。

3.4.3 再生时间

为了探究再生时间对磁性纳米材料再生效果的影响,研究再生时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 的影响实验,其结果见图 14。

由图 14 可知,随着再生时间的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性材料的解吸率逐渐升高,在 20 min 时趋于平稳。还可以看出,0.1 mol/L HNO_3 对吸附 Er(III) 后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 的解吸速度很快,在 2 min 解吸率就可达到 66.10%,且在 20 min 达到解吸平衡,此时达到最大解吸率为 87.65%,解吸平衡后,脱附率趋于稳定。分析其机制,主要是因为再生液中的 H^+ 可将磁性纳米材料中吸附的 Er^{3+} 置换下来;20 min 后,当洗脱液与磁性纳米材料充分接触后,解吸基本完成。因此,后续实验选择再生时间为 20 min。

3.5 吸附机制

为了进一步探究吸附后磁性纳米复合材料表面官能团的变化,采用 XPS 对吸附 Er(III) 后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 进行了表征分析,其结果见图 15。

由图 15 可知,对比吸附前的全谱图,在吸附后全谱图中磁性纳米材料表面有 Er(III) 元素的存在,由此推测 Er(III) 被成功吸附到材料上,进一步进行了 Er 4d 的窄谱扫描图,发现在 168.59 eV 附近出现了 Er 4d 的特征峰,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 磁性纳米材料成功吸附了 Er(III) 离子。在磁性纳米材料的 XPS 谱图中含有 Fe 2p、

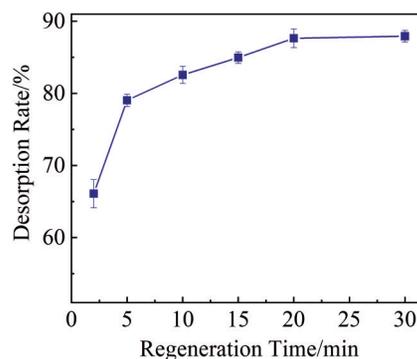


图 14 再生时间对解吸效果的影响

Fig.14 Influence of regeneration time on desorption

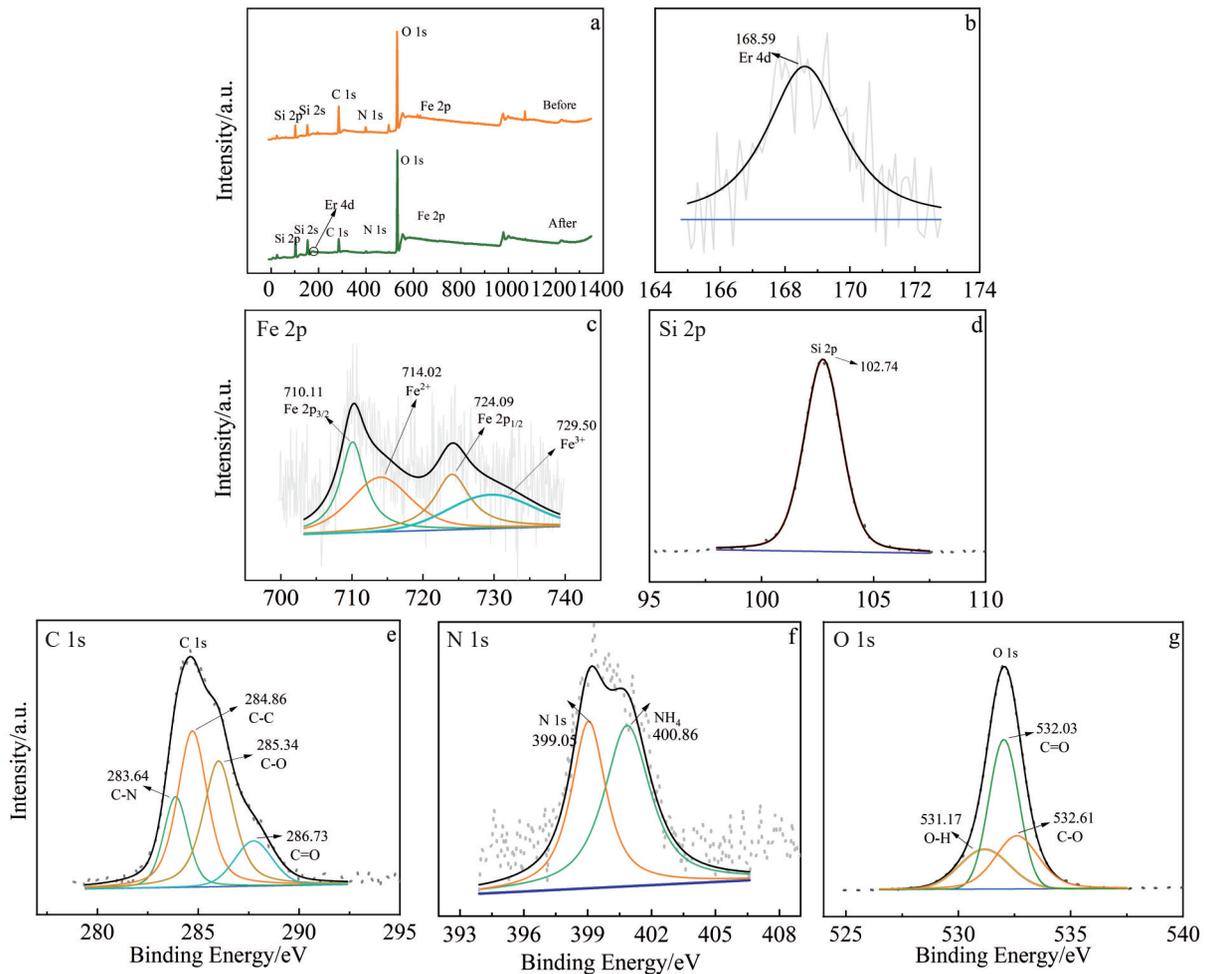


图 15 吸附Er(III)后 $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 的XPS谱
Fig.15 XPS full spectra (a) and fine spectra (b-g) of $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ after adsorption of Er(III)

Si 2p、C 1s、N 1s、O 1s对应的峰,在关于Fe的精细谱中可以观察到4个峰的位置由709.77、713.51、722.56、729.61 eV 偏移到710.11、714.02、724.09、729.50 eV,偏移度不大,由此说明了 Fe_3O_4 具有较好的稳定性,同理Si 2p的峰值由101.82 eV移至102.74 eV。C 1s、N 1s由于吸附Er(III)后也发生了相应的偏移,其中N 1s峰从398.23 eV移至399.05 eV,同时峰强度也发生了变化,说明含氮官能团不仅起到交联剂的作用,同时也是Er(III)的吸附位点^[39]。其中从O 1s的窄谱图可以看出,-OH、C=O以及C-O的吸收峰的位置分别由529.72、530.90、531.45 eV移至531.17、532.03、532.61 eV,表明-OH和-COOH基团参与了Er(III)的结合^[35]。以上结果表明,吸附Er(III)的过程中可能是 $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 表面的-OH、-COOH、-NH₂基团与Er(III)发生了静电作用。与金属离子形成络合物。此外,CM-β-CD具有大量的杯状疏水空腔结构,使其能够选择性吸附包合一定直径的金属离子,形成包合的螯合物。因此, $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 对Er(III)的吸附机制以环糊精空腔的包和作用为主,静电吸附、化学

吸附为辅。

4 结论

1)以共沉淀法制备了 Fe_3O_4 基体材料,利用 SiO_2 、-NH₂对其表面进行接枝,利用CM-β-CD对磁性纳米材料进行修饰,成功制备了 $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 材料。材料的最佳制备条件为:SDBS的投加量为1 g,TEOS的投加量为6 mL,APTES的投加量为1 mL,CM-β-CD投加量为0.5 g,在此实验条件下所制备材料的对Er(III)去除率最高,可达到95%以上。

2)在吸附剂投加量为30 mg,吸附温度为298 K,转速为150 r/min的条件下, $Fe_3O_4@SiO_2@CM-\beta-CD$ 对Er(III)的去除率约为98%。

3)将吸附后的纳米材料用0.1 mol/L HNO₃解吸时间为20 min,解吸率可达87%以上。通过XPS对吸附后的材料进行分析,CM-β-CD可以通过主客体相互作用,利用其伯羟基(-OH)、仲羟基(-COOH)、氨基(-NH₂)与金属离子形成络合物。此外,CM-β-CD具有大量的杯状

疏水空腔结构,使其能够选择性吸附包含一定直径的金属离子,形成包含的螯合物。因此,Fe₃O₄@SiO₂@CM-β-CD 对 Er(III) 的吸附机制以环糊精空腔的包和作用为主,静电吸附、化学吸附为辅。

参考文献 References

- [1] Dashti S, Sadri F, Shakibania S *et al. Minerals Engineering*[J], 2021, 161: 106694
- [2] Su Jia, Guo Xiangguang, Gao Yun *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2021, 39(10): 1273
- [3] Zhang Liang(张亮), Long Weimin(龙伟民), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3905
- [4] Lu Binjiang(吕滨江), Wang Sen(王森), Guo Feng(郭峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4516
- [5] Schlinkert D, van den B K G. *Resources Policy*[J], 2015, 46: 272
- [6] Wang Xibo, Yao Mingtao, Li Jiashuo *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2019, 216: 435
- [7] Zheng Xudong, Zhang Yi, Bian Tingting *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 381: 122669
- [8] Royer-Lavallée A, Neculita C M and Coudert L. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2020, 89: 47
- [9] Ni Shuainan, Zhang Hepeng, Liu Chenhao *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2022, 340: 130790
- [10] Chen Kunkun(陈昆昆), Li Linbo(李林波), Cao Qigao(操齐高) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 345
- [11] Kang Shuai(康帅), Qin Shenjun(秦身钧), Wang Qian(王倩) *et al. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2023(5): 66
- [12] Guo Zhiwei, Li Quan, Li Zhiyue *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2020, 562: 224
- [13] Liang Changli(梁长利), Duan Minjing(段敏静), Chen Lingkan(陈陵康) *et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2018, 36(3): 328
- [14] Abd R N F, Shamsuddin M, Lee S L *et al. Chemical Engineering Research and Design*[J], 2018, 130: 18
- [15] He Junnan, Shang Hongzhou, Zhang Xing *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 428: 110
- [16] Li Nan(李楠), Dai Hongyan(代红艳). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2021, 52(8): 8151
- [17] Kulpa-Koterwa A, Ryl J, Górnicka K *et al. Journal of Molecular Liquids*[J], 2022, 368: 120710
- [18] Zhao Deming, Liu Yiting, Wu Chunxin. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2023, 96: 106439
- [19] Zhang Le, Shao Huiping, Zheng Hang *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2016, 23(9): 1112
- [20] Lin Xinyi(林欣怡). *Enzyme-Free Electrochemical Nucleic Acid Sensing Studies Based on Host-Guest Recognition of β-Cyclodextrin*(基于β-环糊精主客体识别的无酶电化学核酸传感研究)[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022
- [21] Guo Na(郭娜). *Preparation of A Porous Magnetic Adsorbent And Its Application in Solid Phase Extraction*(一种多孔磁性吸附剂的制备及在固相萃取中的应用)[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2023
- [22] Yan Xingyu(闫兴雨), Wang Yan(王艳), Wang Shanhu(王善虎) *et al. Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报)[J], 2024, 44(2): 125
- [23] Sun Xun(孙逊). *Adsorption Performance And Mechanism of β-CD@SiO₂ Nanospheres for Rifampicin in Water*(β-CD@SiO₂ 纳米球对水中利福平的吸附性能及机理研究)[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2022
- [24] Zheng Xinying(郑欣盈). *Preparation and Properties of Starch-Crosslinked-Cyclodextrin Porous Absorbent*(淀粉交联环糊精多孔吸附材料的制备及性能研究)[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022
- [25] Chen Ben, Lin Tingting, You Haibo *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2022, 652: 129861
- [26] Wang Yiguan(王昱官), Wang Wei(王伟). *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*(低碳化学与化工)[J], 2023, 48(6): 76
- [27] Wu Enhui(吴恩辉), Li Jun(李军), Hou Jing(侯静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 308
- [28] Xiong Tingting, Zou Changjun, Lin Shuai. *Diamond and Related Materials*[J], 2023, 139: 110269
- [29] Niu Yitao(牛乙涛), Bao Guoqing(包国庆), Wu Chunxin(吴纯鑫) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2023, 40(6): 3350
- [30] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V *et al. Pure and Applied Chemistry*[J], 2015, 87(9-10): 1117
- [31] Shao Wenjie(邵文杰). *Fabrication of β-Cyclodextrin/Fe₃O₄/Graphene Oxide for the Adsorption of Heavy Metal Ions And Dyes*(β-环糊精/Fe₃O₄/氧化石墨烯的构筑及其对重金属离子和染料的吸)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019
- [32] Mishra D K, Samad K, Varma A K *et al. Journal of Natural Gas Science and Engineering*[J], 2018, 52: 25
- [33] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1951, 73(1): 373
- [34] Villarroel-Rocha J, Barrera D, Sapag K. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2014, 200: 68
- [35] Cui Can(崔灿), Niu Jiaojiao(牛姣姣), Yang Lian(杨莲) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2024, 41(3): 1378
- [36] Bao Ping(鲍萍), Jia Mingchun(贾铭椿), Xu Shengchao(徐升超) *et al. Journal of Naval University of Engineering*(海军工程大学学报)[J], 2022, 34: 28
- [37] Tahir M U, Su X T, Zhao M Q *et al. Surfaces and Interfaces*[J],

2019, 16: 43

报[J], 2023, 38: 60

[38] Zhang Chen(张琛), Liu Gengmei(刘庚玫), Wang Qiang(王强) *et al. Transactions of China Pulp and Paper*(中国造纸学

[39] Liu Fenglei, Hua Shan, Hu Qingyuan *et al. Cellulose*[J], 2022, 29(3): 1807

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ Magnetic Nanomaterials and Its Their Adsorption Properties on Er(III)

Zhao Yuxiu, Liu Jie, Zhang Ning, Zhang Xin, Xue Zhixiao, Zhang Qiulu, Li Qianting

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared by co-precipitation method, the surface of the magnetic particles was modified by SiO_2 and $\text{CM-}\beta\text{-CD}$, and Fe_3O_4 -based magnetic nanomaterials ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$) with high adsorption properties were prepared. Single factor optimization experiments were carried out, and the physical and chemical properties of magnetic nanocomposites were characterized by TEM, EDS and BET. The adsorption behavior of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ on rare earth Er(III) was investigated. The effects of adsorbent dosage, temperature and rotational speed on erbium removal rate were also investigated. The results show that when the dosage of SDBS is 1 g, the dosage of TEOS is 6 mL, the dosage of APTES is 1 mL, and the dosage of $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ is 0.5 g, the adsorption rate of Er(III) can preferably reach more than 95%. When the contact time is 30 min, the initial concentration of Er(III) is 10 mg/L, the initial pH is 4.5, the dosage of adsorbent is 30 mg, the temperature is 298 K, and the rotational speed is 150 r/min, the removal rate of Er(III) is about 98%. After the adsorption of erbium, the nanomaterials were desorbed with 0.1 mol/L HNO_3 for 20 min, and the desorption efficiency of rare earth Er(III) can be more than 87%. The adsorption mechanism of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ was investigated by XPS analysis. It is found that the adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CM-}\beta\text{-CD}$ on Er(III) is mainly by the inclusion of cyclodextrin cavity, supplemented by electrostatic adsorption and chemisorption. The results of this study can provide a new method for efficient recovery of rare earth elements with low concentration in aqueous solution.

Key words: magnetism; nano materials; carboxymethyl β cyclodextrin; rare earths; adsorption

Corresponding author: Liu Jie, Ph. D., Professor, School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, P. R. China, Tel: 0086-532-80662607, E-mail: liujie-qut@qut.edu.cn