

二氧化硅负载高分散纳米零价铁:硫脲诱导合成及其 Ni(II) 吸附特性与机理研究

师东阳¹, 刘淑萍², 武晓芳¹, 左晶莹¹, 李燕¹, 张灵¹, 田莹莹¹, 苏光¹

(1.河南工学院 材料科学与工程学院;新乡市水处理节能减排工程技术研究中心;
河南省线缆先进材料与智能制造重点实验室,河南 新乡 453003;
2.河南师范大学 图书与档案信息中心,河南 新乡 453007)

摘要:以氨基化二氧化硅($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$)为载体,以硫脲作为结构控制剂,采用液相还原法合成了具有高分散 Fe^0 负载的 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料用于水体重金属去除.借助扫描电镜(SEM)、元素能谱分析(EDS)、X射线衍射(XRD)等表征手段对 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 进行了结构组成表征,分析了 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 负载 Fe^0 过程中,硫脲的缓释作用对 Fe^0 尺寸的影响.同时系统研究了投加量、初始质量浓度、反应时间等因素对 Ni(II) 去除率的影响.吸附实验证实, $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的吸附容量和去除率分别达到 362 mg/g 和 90.5%,与未采用硫脲辅助制备的样品相比得到了较大幅提升(308 mg/g 和 76.9%).最后,利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析反应前后样品中镍元素价态演变,结合吸附动力学模拟,证实 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的吸附为化学吸附主导的过程.

关键词:纳米零价铁;氨基化二氧化硅;硫脲;Ni(II)

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2026)05-0119-08

由于重金属的生物蓄积性和毒性,水环境中的重金属离子去除难度大、成本高^[1].2017年,镍及其合金被世界卫生组织癌症研究机构列为2B类致癌物.当镍元素蓄积到阈值后,会引发心血管疾病、哮喘和呼吸道癌等疾病^[2-3].纳米材料吸附去除水体中重金属是当前研究方向之一.其中纳米零价铁(nZVI)因具有较高的比表面积、较小的颗粒尺寸、强还原性以及环境友好等特点,被广泛用于去除环境中的污染物^[4].但由于 nZVI 的本征磁性和高表面能,在实际应用中出现易氧化以及易团聚等问题导致活性降低.因此,亟须对 nZVI 进行改性从而协同提升其活性和稳定性.目前应用较为广泛的改性技术主要有固体负载^[5]、金属掺杂^[6]以及硫化改性^[7].于嘉璐等^[8]以凹凸棒为载体,制备了凹凸棒负载的 nZVI 复合材料,提高了 nZVI 的分散性,减少了团聚情况,从而增强了其在实际应用中的活性和稳定性.Schrick 等^[9]制备了 Ni/Fe 双金属掺杂纳米复合材料并研究其对四氯乙烯的降解效果,发现该体系相较于普通的零价铁,双金属材料对污染物的去除速率更高. Shi 等^[10]在合成纳米零价铁的过程中,通过硫脲的缓释作用制备出了零价铁纳米簇,该纳米簇对对硝基苯酚表现出了非常高的催化还原性能.

收稿日期:2025-02-11;**修回日期:**2025-05-14.

基金项目:国家自然科学基金(22206046);河南省自然科学基金(262300420243;242300421645);河南省线缆先进材料与智能制造重点实验室开放课题(CAMIM2025008).

作者简介:师东阳(1979—),男,河南许昌人,河南工学院教授,博士,主要研究方向为环境污染治理、环境功能材料的制备及应用.

通信作者:师东阳, E-mail: 2007011@hait.edu.cn; 苏光, E-mail: 13781909400@163.com.

引用本文:师东阳, 刘淑萍, 武晓芳, 等. 二氧化硅负载高分散纳米零价铁: 硫脲诱导合成及其 Ni(II) 吸附特性与机理研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2026, 54(5): 119-126. (Shi Dongyang, Liu Shuping, Wu Xiaofang, et al. Thiourea-mediated synthesis of highly dispersed silica-supported nano zero-valent iron: adsorption performance and mechanistic understanding for Ni(II) removal[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2026, 54(5): 119-126. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.02.11.0001.)

近年来,在 nZVI 改性中,固体负载改性应用较为广泛.传统的负载材料大多选择膨润土^[11]、生物炭^[12]为载体,nZVI 的负载主要通过静电作用构建.但是,这种方法并不能有效控制 nZVI 的颗粒尺寸以及分布情况. Shi 等^[13]通过将二氧化硅氨基功能化,发现氨基化的 SiO₂ 可以和 Fe³⁺ 发生配位作用,使得 nZVI 颗粒均匀的负载在 NH₂-SiO₂ 表面.但是这种方法还不能精准控制纳米零价铁的分散性及颗粒大小.在此研究基础上,将 Fe³⁺ 负载到 NH₂-SiO₂ 表面后加入 pH 为 12 的硫脲溶液,由于硫脲在强碱条件下能够缓慢释放 S²⁻, S²⁻ 会与 NH₂-SiO₂ 表面吸附的 Fe³⁺ 反应形成 FeS 纳米中间体,后加入 NaBH₄ 即可将 FeS 还原成粒径在 20 nm 左右的高分散 Fe⁰ 纳米粒子.该方法既能够抑制 nZVI 的团聚,又能够减小 Fe⁰ 的粒径,精准控制其形貌结构和分散性.因此,本研究在氨基化二氧化硅负载改性的基础上加入硫脲做缓释剂,在氨基化二氧化硅表面生成了高分散 Fe⁰ 颗粒,即 Well-Dispersive-Fe⁰@NH₂-SiO₂ (简称为 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂),并研究了其对水中重金属 Ni(Ⅱ) 的去除性能及影响因素.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV2355 紫外可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司),Feb-90 恒温摇床(上海振容科学仪器有限公司),扫描电子显微镜(SEM)(德国,Zeiss,Supra-40),透射电子显微镜(TEM)(日本,JEOL,JEM-2100),X 射线衍射仪(德国,Bruker D8-ADVANCE),X 射线光电子能谱仪(美国,EscaLab 250Xi).

六水合三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)、氢氧化钠(NaOH)购买于国药集团化学试剂有限公司,硫脲(CH₄N₂S)、硼氢化钠(NaBH₄)、丁二酮肟(C₄H₈N₂O₂)、硅酸四乙酯(Si(OC₂H₅)₄)和(3-氨丙基)三甲氧基硅烷(C₆H₁₇NO₃Si)购买于上海阿拉丁试剂有限公司,二氯化镍(NiCl₂)购买于西陇科学股份有限公司.

1.2 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 及对对比样品的制备

取 0.54 mL(3-氨丙基)三甲氧基硅烷溶解到 6 mL 乙醇中,然后向该混合溶液加入 100 mL 去离子水,常温下搅拌 15 min,将含有 1.8 mL 硅酸四乙酯和 6 mL 乙醇的混合液滴加到上述溶液中,当溶液逐渐成为乳白色后(NH₂-SiO₂),继续搅拌 10 min,得到 NH₂-SiO₂ 溶液.称取 0.212 g FeCl₃ · 6H₂O 添加到上述乳白色溶液中,同时为抑制三价铁离子的水解,用 0.1 mol/L 的盐酸溶液调节 pH 至 1.7,继续搅拌 30 min,得到 Fe³⁺@NH₂-SiO₂ 溶液.将 0.010 g 硫脲和 0.024 g 氢氧化钠加入到 10 mL 去离子水中充分溶解,随后将此溶液逐滴滴加到 Fe³⁺@NH₂-SiO₂ 溶液中,继续搅拌 15 min,得到 FeS@NH₂-SiO₂ 溶液.最后,将 0.252 g 的 NaBH₄ 加入到上述溶液中,当溶液中有气泡和黑色沉淀产生时,证明有 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 纳米粒子生成.用磁铁分离出所得产物,随后经乙醇和水的混合溶液清洗 3 次,真空干燥箱 30 ℃ 下烘干 3 h 即可.

nZVI 的制备:称取 0.212 g FeCl₃ · 6H₂O 溶于 100 mL 去离子水中,用 0.1 mol/L 的盐酸溶液调节 pH 至 1.7,持续搅拌 30 min 后将 0.252 g 的 NaBH₄ 加入到上述溶液中.反应结束后利用磁铁分离产物,后续清洗干燥过程同 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂.

Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的制备过程与 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 相似,区别为制备过程中不添加硫脲与氢氧化钠.

1.3 吸附实验

在实验开始前进行预实验以排除 NH₂-SiO₂ 载体对实验的影响,设置 NH₂-SiO₂ 投加量 3.60 g/L,加入到 200 mg/L 20 mL 的 Ni(Ⅱ)溶液中,反应 30 min 后采用丁二酮肟分光光度法测定溶液中的 Ni(Ⅱ)质量浓度^[14],发现 NH₂-SiO₂ 对 Ni(Ⅱ)的去除效率<5%,所以排除后续实验中 NH₂-SiO₂ 对实验结果的影响.重金属 Ni(Ⅱ)的去除率(R)和吸附材料的吸附容量(q)计算式如下.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \tag{1}$$

式中,R 为溶液中 Ni(Ⅱ)的去除率(%),C₀ 为 Ni(Ⅱ)的初始质量浓度(mg/L),C_t 为吸附材料处理 t 时间后 Ni(Ⅱ)的质量浓度(mg/L).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \tag{2}$$

式中, q 为吸附材料对 Ni(Ⅱ) 的吸附容量(mg/g), C_e 为吸附达到平衡时 Ni(Ⅱ) 的质量浓度(mg/L); V 为吸附反应溶液的体积(L), m 为所用吸附材料的质量(g).

1.3.1 批量吸附实验

本实验通过比较相同条件下不同样品对 Ni(Ⅱ) 的去除率来考察对 nZVI 的改性效果.同时进行批量吸附实验探究不同初始质量浓度和不同投加量对 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 去除 Ni(Ⅱ) 的影响.为保证实验溶液的一致性,配制 1 g/L 的 Ni(Ⅱ) 溶液做储备液,实验时将储备液稀释到不同质量浓度.吸附实验在 50 mL 锥形瓶中进行.首先,称取不同质量的 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 加入到一定体积不同质量浓度的 Ni(Ⅱ) 溶液中进行反应,然后放在摇床中震荡,转速设置 150 r/min.最后,在一定时间后取出 1 mL 溶液用 0.45 μm 滤头过滤后测定剩余 Ni(Ⅱ) 的质量浓度.

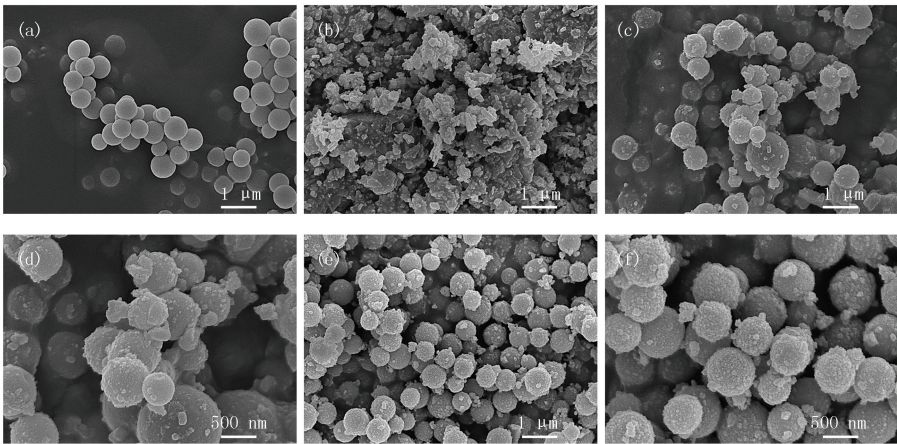
1.3.2 吸附动力学模拟

设定 Ni(Ⅱ) 初始质量浓度为 200 mg/L,WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的质量浓度均为 0.5 g/L.动力学实验在 50 mL 锥形瓶中进行.称取相同质量的 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 分别加入到 7 份 20 mL Ni(Ⅱ) (200 mg/L) 溶液中混合均匀,置于摇床中在 150 r/min 条件下震荡.在不同的时间节点取出 1 mL 反应溶液用 0.45 μm 滤头过滤后测定剩余 Ni(Ⅱ) 的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 表征与分析

为了探究 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的形貌特征和样品改性效果,采用扫描电镜(SEM)对样品进行表征分析.图 1(a)为 NH₂-SiO₂ 扫描电镜图,可知生成的 NH₂-SiO₂ 小球平均直径在 250 nm 左右,表面光滑且分散性较好,可以作为良好的负载材料.图 1(b)为 nZVI 扫描电镜图,nZVI 粒径处于 50~100 nm 之间,由于 nZVI 的高表面能和本身磁性导致 nZVI 团聚为链状,这是限制 nZVI 应用的主要因素.图 1(c)和(d)为 Fe⁰@NH₂-SiO₂ 扫描电镜图,通过氨基的配位作用,nZVI 被均匀地负载到 NH₂-SiO₂ 表面,明显改善了 nZVI 的团聚现象,且 nZVI 平均粒径缩小到 20 nm 左右.图 1(e)和(f)为 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 扫描电镜图,可以看出相较于图 1(d),图 1(f)中 nZVI 的分布明显更加均匀,且粒径降低到 5~10 nm.这是由于硫脲的加入使得 NH₂-SiO₂ 表面生成均匀的 FeS 晶体(图 2),后加入 NaBH₄ 使得 nZVI 均匀地生长在 NH₂-SiO₂ 表面.从改性前后样品形貌上分析,NH₂-SiO₂ 负载和硫脲改性相结合是有效的,对于改善样品团聚、缩小样品粒径具有明显的效果.



(a) NH₂-SiO₂; (b) nZVI; (c-d) Fe⁰@NH₂-SiO₂; (e-f) WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂

图1 样品的扫描电镜照片
Fig.1 SEM images of samples

2.2 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 合成机理

采用扫描电镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对样品合成过程的中间产物 FeS@NH₂-SiO₂ 和最终产物

WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 进行了分析.由图 2 可以看出,二氧化硅小球表面负载大量分散的片状晶体,且分散均匀.图 3 为 FeS@NH₂-SiO₂ 和 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的能谱图.由图 3 可知,FeS@NH₂-SiO₂ 和 WD-Fe⁰@NH₂-SiO 都含有 Fe、O、Si、C、Cl 等元素,O 元素和 Si 元素主要来自于 NH₂-SiO₂,Fe 元素主要来自于 FeS 和 nZVI 成分.另外,FeS@NH₂-SiO₂ 还含有 Cu 和 S 元素,Cu 元素来源于表征时布样的铜网,S 元素可能来源于 FeS.这说明合成过程中出现了 FeS 中间体,经过还原反应后 FeS 转变为 Fe⁰.另外,样品中出现的 C、Cl 等元素来自于制备样品时使用的试剂.

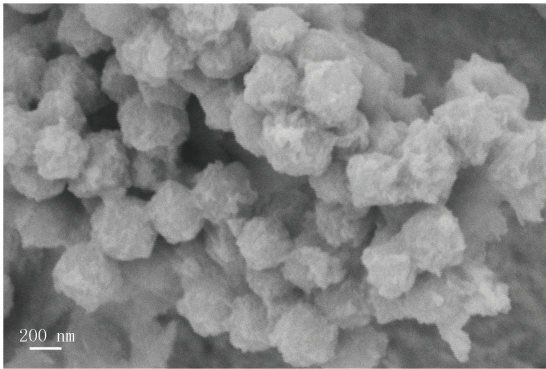


图2 FeS@NH₂-SiO₂的扫描电镜图
Fig.2 SEM images of FeS@NH₂-SiO₂

图 4 为不同样品的 XRD 表征结果.在 NH₂-SiO₂ 的 XRD 谱图中,21°~24°之间的衍射峰为 SiO₂ 信号峰.在 nZVI 的 XRD 谱图中,44.7°的衍射峰属于 Fe⁰ (JCPDS06-0696)的(100)晶面^[15],没有观察到其他衍射峰.在 Fe⁰@NH₂-SiO₂ 和 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的谱图中相同位置也能检测到相似的 Fe⁰ 信号峰和无定形 SiO₂ (JCPDS 29-0085)信号峰,相较于 Fe⁰@NH₂-SiO₂,WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 的 Fe⁰ 信号峰左移且强度发生变化,这可能是由于硫脲的加入改变了 Fe⁰ 尺寸,这与 SEM 图观察到的颗粒结构形貌变化相一致.

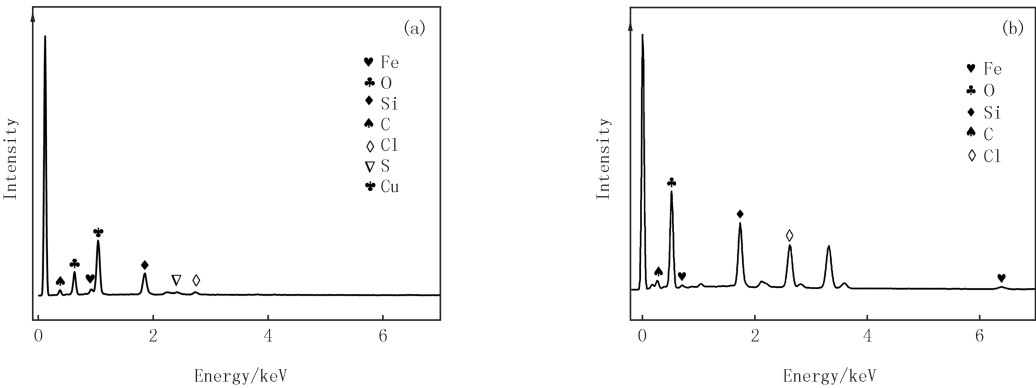


图3 FeS@NH₂-SiO₂ (a)和WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ (b)的EDS能谱图
Fig.3 EDS images of FeS@NH₂-SiO₂ (a) and WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ (b)

图 5 为 NH₂-SiO₂、Fe⁰@NH₂-SiO₂ 和 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 3 种纳米样品的 FT-IR 光谱图.可以看出,1 054 cm⁻¹处的吸收峰可对应于二氧化硅中的 Si—O—Si 不对称伸缩振动^[13],而 1 555 cm⁻¹处的吸收峰则与氨基的弯曲和伸缩振动有关^[13].进一步验证了 NH₂-SiO₂ 的成功合成以及其具有作为 Fe⁰ 载体的潜力.

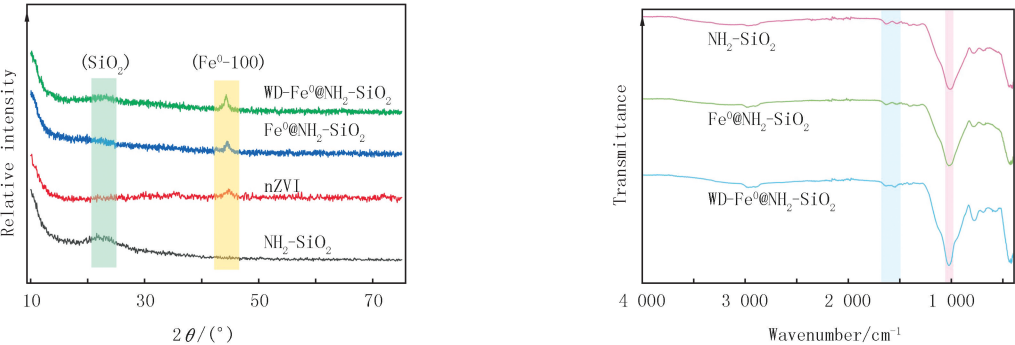


图4 不同样品XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of different samples

图5 不同样品FT-IR图谱

Fig.5 FT-IR patterns of different samples

以上表征表明氨基化二氧化硅负载的 Fe⁰ 纳米颗粒分布更加均匀,粒径更小,这归因于硫脲在合成过程

中 S^{2-} 的缓释效果.在合成过程中,硫脲在碱性水溶液中能够发生水解,可缓慢释放 S^{2-} ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{CN}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)^[16].当硫脲溶液逐滴滴加到 $\text{Fe}^{3+}@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 溶液中后,由于 S^{2-} 浓度非常低, FeS 晶体缓慢生长在氨基化二氧化硅表面($2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{FeS} + \text{S}$)^[10],形成 FeS 纳米中间体颗粒.随后,加入 NaBH_4 还原 FeS 为 Fe^0 ,从而制备出高分散的 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料.

2.3 对 Ni(Ⅱ) 的去除性能及影响因素

为了探究 3 种样品的最优投加量,设置 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的质量浓度为 100 mg/L ,体积为 20 mL ,样品投加量分别为 $0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5\text{ g/L}$ (以 nZVI 质量计算),在转速为 150 r/min 的摇床中反应 25 min 后取样测定其吸光度,结果如图 5(a) 所示.在样品投加量为 0.1 g/L 时, nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除率分别为 26.0% 、 45.0% 、 72.0% ,改性后样品性能得到较大提升.当样品投加量增加到 0.5 g/L 时, nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除率分别达到了 67.4% 、 95.4% 、 100% ,这是由于增加投加量使得活性点位也相应增加,更多的活性点能够去除更多的 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$,说明在此条件下 0.5 g/L 为最优投加量.在最优投加量的基础上探究对不同质量浓度 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的吸附效果,设置样品投加量为 0.5 g/L , $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 溶液质量浓度分别为 $50, 100, 150, 200, 250, 300\text{ mg/L}$,在转速为 150 r/min 的摇床中反应 25 min 后取样测定其吸光度,结果如图 6(b) 所示.在 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 质量浓度为 50 mg/L 时, nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除率分别为 71.5% 、 100% 、 100% ,当 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 质量浓度增加到 300 mg/L 时, nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除率分别为 45.7% 、 57.0% 、 76.8% .这是由于当 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的质量浓度增大时,会有更多的 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 离子占据材料表面的活性点位并发生吸附,但活性点位有限.综合分析,选择在样品投加量为 0.5 g/L , $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的质量浓度为 200 mg/L 时进行后续实验.

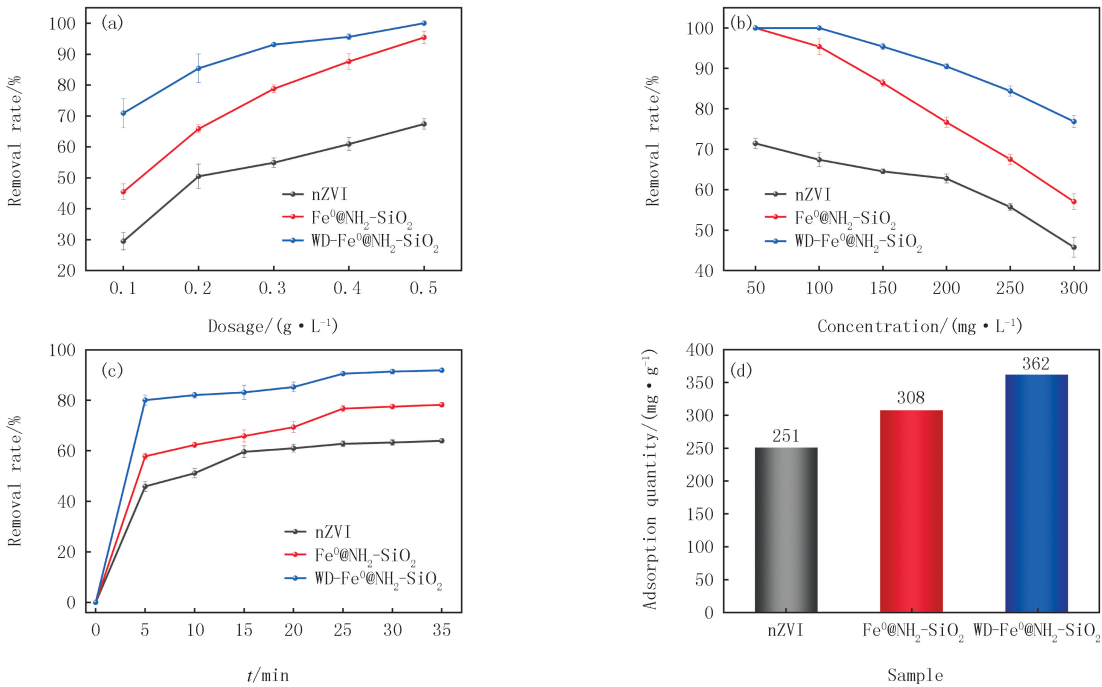


图6 不同投加量(a)、不同质量浓度(b)、不同时间(c)对Ni(Ⅱ)去除率的影响,不同样品对Ni(Ⅱ)的吸附量(d)

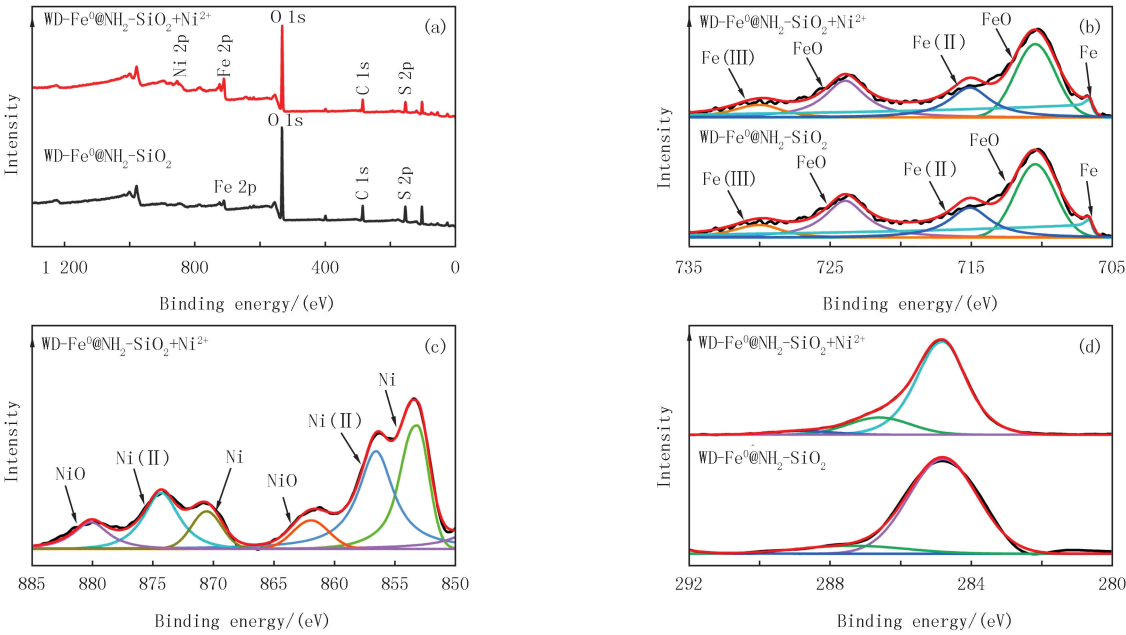
Fig. 6 Effect of different dosage(a), different concentration (b), different time(c) on removal rate of Ni(Ⅱ), adsorption capacities of Ni(Ⅱ) by different materials(d)

测试 nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 3 种样品在不同吸附反应时间对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除率.在反应第 $0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35\text{ min}$ 时取样测定其吸光度,结果如图 6(c) 所示.3 种样品在反应前 5 min 为快速反应阶段, $5\sim 25\text{ min}$ 为缓慢上升阶段, 25 min 后反应基本达到平衡. nZVI 、 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 达到反应平衡时对 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 的去除效率分别为 62.8% 、 76.9% 、 90.5% ,折合为 nZVI 吸附量分别是 $251, 308, 362\text{ mg/g}$,如图 6(d) 所示. $\text{WD-Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 的性能相较于 nZVI 和 $\text{Fe}^0@\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 分别提

升了 44.1%和 17.7%，这是由于 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 的负载和硫脲的作用使得 nZVI 粒径变小且分散均匀，与 Ni(II) 的接触面积有较大提升，从而 nZVI 更易与 Ni(II) 发生吸附反应。

2.4 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的去除机理

为了探究 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的去除机理，对反应前后样品进行 XPS 表征分析，结果如图 7 所示。图 7(a)为 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 反应前后总谱图，反应前后均能检测出 Fe 2p 的结合能，且反应后样品检出 Ni 2p 的结合能。其中图 7(b)为 Fe 2p 精细谱图，结合能在 707.6、710.8、715.1、724.1、730.3 eV 处分别对应为 Fe^0 、FeO 的 2p_{3/2}、 Fe(II) 、FeO 的 2p_{1/2} 和 Fe(III) [17-19]。反应前后均能检出 Fe^0 的峰值，反应前样品中出现 Fe 的其他价态是因为样品被氧化，反应后样品中出现 Fe 的其他价态是因为样品的氧化以及 Fe^0 与 Ni(II) 发生了氧化还原反应。图 7(c)为 Ni 2p 精细谱图，结合能在 852.6 eV 处对应金属镍，在 857.1、864.4 eV 处对应为 2p_{1/2} 的 Ni(II) 和 NiO，在 870.2、873.8、880.1 eV 处对应为 2p_{3/2} 的金属镍、 Ni(II) 和 NiO [15]。金属镍峰值的出现说明了 Fe^0 将部分 Ni(II) 进行还原，反应后样品中出现的 Ni(II) 主要是由于样品表面吸附的 Ni(II) 还有部分没有发生氧化还原反应。反应后样品中同时检测出零价镍和 Ni(II) 说明 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 去除 Ni(II) 的过程同时存在化学还原和物理吸附。采用 C 1s(284.8 eV)标准峰对 XPS 谱图进行结合能校正。图 7(d)为 C 1s 精细谱图，结合能在 284.8、286.6 eV 处对应为 C 1s 的 C—C 和 C—O。



(a) 总谱图; (b) Fe 2p; (c) Ni 2p; (d) C 1s.

图7 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 与 Ni(II) 反应前后XPS图

Fig. 7 XPS spectra of $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ before and after reacting with Ni(II)

为了进一步验证 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的去除机理，采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对 Ni(II) 的去除过程进行拟合 [20]，根据图 6(c) 的实验数据进行动力学模型拟合，拟合结果如图 8 所示。其中图 8(a)为 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 的动力学拟合图，准一级动力学拟合相关系数 R^2 为 0.918，准二级动力学拟合相关系数 R^2 为 0.999。其中图 8(b)为 $\text{Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 的动力学拟合图，准一级动力学拟合相关系数 R^2 为 0.984，准二级动力学拟合相关系数 R^2 为 0.993。准一级动力学模型适用于物理吸附主导的初期过程，而准二级动力学模型更适合化学吸附或整个吸附过程的描述，因为零价铁的强还原特性，所以 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$ 对 Ni(II) 的去除过程还是以准二级动力学模型(化学吸附)为主导，这与反应理论以及 XPS 元素价态分析结果一致。

3 结论

本文以氨基化二氧化硅为载体负载 nZVI，同时以硫脲作为缓释剂控制其生长，制备了 $\text{WD-Fe}^0\text{@NH}_2\text{-SiO}_2$

SiO₂ 复合材料.借助 SEM、EDS、XRD、XPS 多种表征手段对样品进行表征分析,结果显示,加入硫脲控制生长后,二氧化硅小球表面出现大量分散的 FeS 片状晶体,FeS 经还原后生成了粒径 5~10 nm 的 Fe⁰ 颗粒,证明经硫脲改性后,二氧化硅表面成功负载了分散且超小的零价铁纳米颗粒.本研究还考察了不同反应条件如样品投加量、初始 Ni(Ⅱ)质量浓度、反应时间等因素对 Ni(Ⅱ)去除率的影响.吸附实验证实,随着吸附样品加入量的增加,反应体系中 Ni(Ⅱ)去除率逐步提高,且大部分 Ni(Ⅱ)的去除在 5 min 内完成.另外,WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 对模拟废水中 Ni(Ⅱ)的去除效率相较于 nZVI 和 Fe⁰@NH₂-SiO₂ 分别提升了 44.1% 和 17.7%,WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 对 Ni(Ⅱ)的最大吸附容量达到 362 mg/g.最后,利用 X 射线光电子能谱(XPS)对反应前后样品元素价态进行分析,结合 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 对 Ni(Ⅱ)吸附动力学模型,推测出 WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ 对 Ni(Ⅱ)的去除机制以化学吸附为主导.

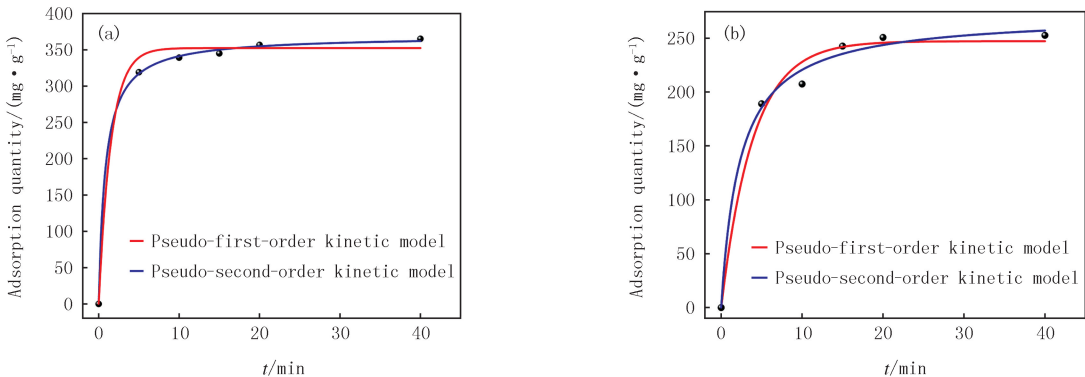


图8 吸附动力学拟合图WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ (a)和Fe⁰@NH₂-SiO₂ (b)
Fig. 8 Fitted plot of adsorption kinetics WD-Fe⁰@NH₂-SiO₂ (a) and Fe⁰@NH₂-SiO₂ (b)

参 考 文 献

[1] 张元培,王家宏,黄金明,等.磁性介孔碳负载纳米零价铁的制备及其去除高盐废水中 Cr(Ⅲ)有机配合物[J].无机化学学报,2024,40(9):1731-1742.
Zhang Y P, Wang J H, Huang J M, et al. Preparation of magnetic mesoporous carbon loaded nano zero-valent iron for removal of Cr(Ⅲ) organic complexes from high-salt wastewater[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 40(9):1731-1742.

[2] Boughrara L, Sebba F Z, Sebti H, et al. Removal of Zn(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) heavy metal ions by new alginic acid-ester derivatives materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272:118439.

[3] Genchi G, Carocci A, Lauria G, et al. Nickel; human health and environmental toxicology[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(3):679.

[4] Zhang J, Zhao X Q, Wang W L, et al. Characterization and mechanism of p-nitrophenol removal based on modified nanoscale zero-valent iron electrocoagulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 678:132520.

[5] 赵博,陈芳,米世灿,等.缓释型活性炭负载纳米铁(nZVI-C)对废水中 Cr(VI)的去除性能及机制[J].环境工程学报,2024,18(7):1872-1880.
Zhao B, Chen F, Mi S C, et al. Performance and mechanism of Cr(VI) removal from wastewater by sustained-release nZVI-loaded activated carbon(nZVI-C)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(7):1872-1880.

[6] 吴世红,李靖,张扬,等.铁基双金属催化剂活化过硫酸盐(PMS)去除诺氟沙星性能研究[J].应用化工,2024,53(6):1329-1332.
Wu S H, Li J, Zhang Y, et al. Study on the removal performance of norfloxacin by activated peroxydisulfate(PMS) over iron-based bimetallic catalysts[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(6):1329-1332.

[7] 陈宗定,孔祥科,许春雪,等.硫化纳米零价铁在地下水修复中的研究进展[J].中国环境科学,2024,44(7):3682-3697.
Chen Z D, Kong X K, Xu C X, et al. Research advances in groundwater remediation by sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. China Environmental Science, 2024, 44(7):3682-3697.

[8] 于嘉璐,卢美霞,何苗苗,等.生物炭和凹凸棒土负载纳米零价铁去除水中六价铬的性能与机理研究[J].环境科学学报,2024,44(7):127-136.
Yu J L, Lu M X, He M M, et al. Study on the performance and mechanism of hexavalent chromium removal from water by BC and ATP supported nano-zero-valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(7):127-136.

[9] Schrick B, Blough J L, Jones A D, et al. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(12):5140-5147.

- [10] Shi D Y, Zhu G F, Zhang X D, et al. Ultra-small and recyclable zero-valent iron nanoclusters for rapid and highly efficient catalytic reduction of p-nitrophenol in water[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1000-1010.
- [11] 王亚浩. 膨润土负载硫化改性纳米零价铁的制备及其对水体中对硝基苯酚去除的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
WANG Y H. Preparation of bentonite-supported vulcanization modified nano zero-valent iron and its removal of P-nitrophenol from water [D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [12] Zhang S Q, Kong Z A, Wang H, et al. Enhanced nitrate removal by biochar supported nano zero-valent iron (nZVI) at biocathode in bioelectrochemical system(BES)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133535.
- [13] Shi D Y, Zhu G F, Zhang X, et al. Decorating of ultra small and recyclable nanoscale zero-valent iron on $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ for enhanced high-performance removal of water pollutants[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782: 183-192.
- [14] Bahram M, Khezri S, Khezri S. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of nickel in water samples using dimethylglyoxime[J]. *Current Chemistry Letters*, 2013, 2(1): 49-56.
- [15] Wu Y W, Yue Q Y, Gao Y, et al. Performance of bimetallic nanoscale zero-valent iron particles for removal of oxytetracycline[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69: 173-182.
- [16] Mokili B, Froment M, Lincot D. Chemical deposition of zinc hydroxosulfide thin films from zinc(II)-ammonia-thiourea solutions[J]. *Le Journal de Physique IV*, 1995, 5(C3): 261-266.
- [17] Xu H, Tian W G, Zhang Y J, et al. Reduced graphene oxide/attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron removal of acid red 18 from aqueous solution[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(12): 388.
- [18] Shen W L, Zhang B, Zhu B H, et al. Preparation of a novel modified nanoscale zero valent iron particles and its decolorization of methyl orange solution[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(33): 15752-15761.
- [19] Yang J J, Ma T X, Li X Q, et al. Removal of heavy metals and metalloids by amino-modified biochar supporting nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2018, 47(5): 1196-1204.
- [20] Shakir K, Elkafrawy A F, Ghoneimy H F, et al. Removal of rhodamine B (a basic dye) and Thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation[J]. *Water Research*, 2010, 44(5): 1449-1461.

Thiourea-mediated synthesis of highly dispersed silica-supported nano zero-valent iron: adsorption performance and mechanistic understanding for Ni(II) removal

Shi Dongyang¹, Liu Shuping², Wu Xiaofang¹, Zuo Jingying¹,
Li Yan¹, Zhang Ling¹, Tian Yingying¹, Su Guang¹

(1. School of Materials Science and Engineering; Xinxiang Engineering Research Center for Wastewater Treatment Energy Saving and Emission Reduction; Henan Key Laboratory of Advanced Cable Materials and Intelligent Manufacturing, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2. Center for Library and Archives, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: A well-dispersed Fe^0 -loaded composite material, $\text{WD-Fe}^0 @ \text{NH}_2\text{-SiO}_2$, was successfully synthesized via the liquid-phase reduction method using $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ as a carrier and thiourea as a structure-directing agent for efficient removal of heavy metals from aqueous solutions. The structure and composition of $\text{WD-Fe}^0 @ \text{NH}_2\text{-SiO}_2$ were characterized by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectrometry(EDS), and X-ray diffraction(XRD). The influence of thiourea's slow-release behavior on controlling the particle size of Fe^0 during immobilization onto $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ was systematically investigated. A systematic investigation was conducted to evaluate the effects of dosage, initial concentration, and reaction time on the Ni(II) removal efficiency. The adsorption experiments demonstrated that the adsorption capacity and removal efficiency of $\text{WD-Fe}^0 @ \text{NH}_2\text{-SiO}_2$ for Ni(II) were 362 mg/g and 90.5%, respectively, representing a significant improvement compared with those prepared without thiourea(308 mg/g and 76.9%). Finally, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) was employed to investigate the valence state evolution of nickel in the samples before and after adsorption. Integrated with kinetic modeling, the results confirm that Ni(II) adsorption onto $\text{WD-Fe}^0 @ \text{NH}_2\text{-SiO}_2$ proceeds predominantly via chemisorption.

Keywords: nano zero-valent iron; amino-functionalized silica; thiourea; Ni(II)