

多级结构 α - MoO_3 空心微球的构筑及其对有机染料的吸附性能

隋丽丽¹, 王润¹, 赵丹², 申书昌¹, 孙立¹,
徐英明², 程晓丽², 霍丽华²

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 具有多级结构的半导体金属氧化物, 其特有的立体空间结构使材料具有超高活性, 在吸附领域具有应用潜力。研究采用简单的一步溶剂热法制备了空心球状的 MoO_2 前驱体, 400 °C 热处理后得到多级结构 α - MoO_3 空心微球。空心球的直径为 600~800 nm, 由宽度约 70 nm 的纳米棒构筑而成。该球状 α - MoO_3 纳米材料对亚甲基蓝(MB)染料具有优良的吸附性能。当 α - MoO_3 吸附剂用量为 0.5 g/L、MB 染料浓度为 20 mg/L、吸附时间为 5 min 时, 移除率可达到 73.40%。吸附 60 min 时, 吸附达到平衡, 此后移除率为 97.53%~99.65%。该吸附动力学过程符合拟二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型拟合, 最大吸附量为 1543.2 mg/g。 α - MoO_3 微球由于多级且中空的纳米结构, 对 MB 染料具有用量少、吸附速率快和吸附完全等特点。该材料可以用于吸附废水中其他有机染料。

关键词: 多级结构; α - MoO_3 空心球; 溶剂热法; 亚甲基蓝; 吸附性能

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Construction of Hierarchical α - MoO_3 Hollow Microspheres and Its High Adsorption Performance towards Organic Dyes

SUI Li-Li¹, WANG Run¹, ZHAO Dan², SHEN Shu-Chang¹, SUN Li¹,
XU Ying-Ming², CHENG Xiao-Li², HUO Li-Hua²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Hierarchical semiconducting metal oxide is highly active due to its special stereostructure, which is potential adsorbent for dye contaminants. Precursors of MoO_2 hollow spheres were successfully synthesized *via* a simple and one-step solvothermal method. And hierarchical α - MoO_3 hollow microspheres were obtained after subsequent calcination at 400 °C. Diameters of the α - MoO_3 microspheres were about 600–800 nm which were assembled by nanorods with a width of 70 nm. The as-obtained α - MoO_3 nanomaterials presented excellent adsorption performance for methylene blue (MB). MB removal percentage attained 73.40% in the first 5 min when the concentration of α - MoO_3 absorbent was 0.5 g/L in MB solution at the concentration of 20 mg/L. The equilibrium was established after adsorp-

收稿日期: 2018-03-30; 收到修改稿日期: 2018-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(21771060, 51802167); 黑龙江省青年科学基金(QC2018015); 黑龙江省教育厅资助项目(135109206, 135209221); 黑龙江省普通本科高等学校青年人才培养计划(UNPYSCT-2016088)
National Natural Science Foundation of China (21771060, 51802167); Youth Science Foundation of Heilongjiang Province (QC2018015); Heilongjiang Educational Department (135109206, 135209221); University Nursing Program for Young Scholars with Creative Talents in Heilongjiang Province (UNPYSCT-2016088)

作者简介: 隋丽丽(1980-), 女, 副教授. E-mail: sui_leelee@126.com

通讯作者: 霍丽华, 教授. E-mail: huolihua@hlju.edu.cn

tion for 60 min, and the removal percentages stabilized in the range of 97.53%–99.65%. Their adsorption kinetics was well fitted to a pseudo-second-order model. The adsorption isotherm conformed to Langmuir isotherm model, and the maximum uptake capacity was 1543.2 mg/g. The α -MoO₃ microspheres are cost-effective, fast and complete for MB removal owing to its hierarchical and hollow nanostructures, which also can be employed for adsorption of other organic dyes in waste water.

Key words: hierarchical structure; α -MoO₃ hollow microsphere; solvothermal method; methylene blue; adsorption performance

随着工业技术的发展,工业废水的排放导致环境污染日益严重。据统计,全球每年排放超过 10 万种商业染料,排放总量超过 7×10^5 吨,这些染料多数为合成的有机染料,具有较强的毒性、诱变以及致癌性,不能被生物降解,而且在生物体内累积容易引起疾病及生物功能紊乱,对人类及生物的生存产生极大的危害。所以,废水排放之前,必须有效地去除其中的染料。目前,处理废水中有机染料的方法主要有生物法、吸附法、化学氧化法、光催化降解法和膜分离法等^[1-3],吸附法以其简单、高效和低成本的优势而受到广泛关注。金属氧化物纳米材料具有优良的物理及化学稳定性和独特的表面活性,在吸附领域表现出潜在的应用价值。已报道的 MgO^[4]、NiO^[5-6]、Fe₂O₃^[7]和 WO₃^[8]等多孔纳米材料对染料具有良好的吸附性能,但金属氧化物纳米材料在吸附过程中存在易团聚、可利用的比表面积小、吸附性能受 pH 和温度影响较大等缺点,限制了其在染料吸附领域的应用。

材料性能主要由其显微结构、构成方式和种类决定。控制半导体金属氧化物的形貌是提高材料性能的有效手段。多级结构是指由一种或多种低维纳米结构单元构建的具有多维度的纳米或微米结构^[9]。这种特有的空间结构不仅能保持低维构筑单元原有的物理及化学特性,还可以改善纳米材料易团聚等诸多不利影响,而且这种相互支撑、交联的骨架立体结构可以提供更多的活性表面,更有利于电子传输以及吸附分子吸附在材料表面,在催化、电存储、吸附和传感器等诸多领域展示出广阔的应用前景。

MoO₃ 是一种环境友好的 n 型半导体金属氧化物,在催化剂^[10]、吸附^[11]和气体传感器^[12]等领域得到了广泛研究与应用。目前,对 MoO₃ 的研究多集中在纳米片、纳米带、纳米棒、纳米粒子等低维纳米结构上,而关于多级结构 MoO₃ 的报道则相对较少,主要集中在由纳米颗粒组成的空心球和由低维纳米带、纳米纤维、纳米片构筑的花型 MoO₃ 上^[13-17]。但是,多级结构氧化钼纳米材料的制备通常比较复杂,

有时需要引入模板剂和表面活性剂,后续处理比较繁琐,而且目前对多级结构 MoO₃ 材料在染料吸附方面的研究报道也极少。因此,有必要探索简单的构筑多级结构 MoO₃ 纳米材料的合成方法,并将其应用于吸附领域。

本工作采用简单的溶剂热法设计合成了 MoO₂ 空心球前驱体,经煅烧后得到多级结构 α -MoO₃ 空心微球,以亚甲基蓝(MB)为目标染料,在室温和自然光条件下,测试了该纳米材料对 MB 的吸附性能,研究了 MB 初始浓度、吸附剂用量和吸附时间对吸附性能的影响,并确定了较佳的吸附测试条件。

1 实验方法

1.1 多级结构 α -MoO₃ 空心球的制备

称取 0.14 g 乙酰丙酮氧钼放入 50 mL 称量瓶中,加入 30 mL 正丁醇,超声 10 min,使乙酰丙酮氧钼均匀分散在正丁醇溶剂中;然后在磁力搅拌下,逐滴滴加 5 mL 1 mol/L HNO₃,搅拌 1 h 后,将上述混合溶液转移至 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密封后在 220 °C 反应 12 h,自然冷却至室温。将反应釜中的黑色沉淀依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤 5 次,60 °C 烘干得到 MoO₂ 前驱体,再将 MoO₂ 前驱体在 400 °C 空气气氛下热处理 2 h,得到白色的 α -MoO₃ 空心微球材料。

1.2 吸附性能测试

在称量瓶中加入 20 mL 一定浓度的 MB 染料溶液,然后称取一定质量的 α -MoO₃ 微球吸附剂倒入 MB 溶液中,室温磁力搅拌一定时间后,悬浮液用高速离心机离心 1 min,离心速度为 8000 r/min,用滴管吸取上层清液置于石英比色皿中,以蒸馏水作参比,用紫外-可见分光光度计在波长 400~800 nm 范围内扫描,并在最大吸收波长 664 nm 处读取其吸光度值 A 。吸附剂 α -MoO₃ 微球对 MB 的吸附效率用移除率表示,计算公式如下:

$$\text{移除率} \quad D(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

式中, C_t 为吸附 t 时的染料浓度(mg/L), C_0 为染料的初始浓度(mg/L)。

$$\text{吸附容量} \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附容量(mg/g), V 为染料溶液的体积(mL), m 为吸附剂的质量(mg)。

2 结果与讨论

2.1 组成和物相

为了确定溶剂热法合成得到的前驱体和煅烧后产物的晶相和纯度, 采用 XRD 技术对其进行分析。图 1 为前驱体和 400 °C 热处理产物的 XRD 图谱, 其中曲线 a 为前驱体的 XRD 图谱, 与 MoO_2 标准卡片(JCPDS 65-5787)一致, 说明前驱体为纯相的 MoO_2 。为了得到稳定的 α - MoO_3 , 将前驱体在空气中 400 °C 煅烧 2 h, 产物的 XRD 图谱如曲线 b 所示, 所有的衍射峰与正交相 α - MoO_3 标准卡片(JCPDS 05-0508)相吻合, 而且衍射峰很强且尖锐, 说明产物的结晶度很高。

图 2 为前驱体 400 °C 煅烧产物的红外吸收光谱

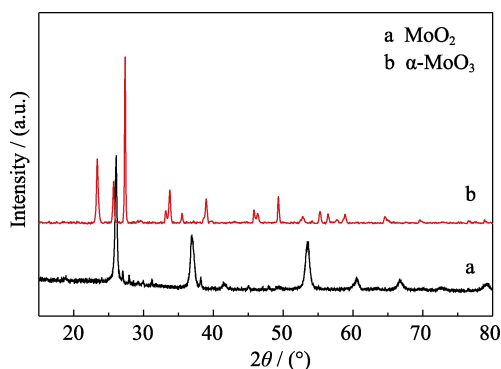


图 1 前驱体(a)和 400 °C 煅烧 2 h 后产物(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the precursor (a) and the product calcined at 400 °C in air for 2 h (b)

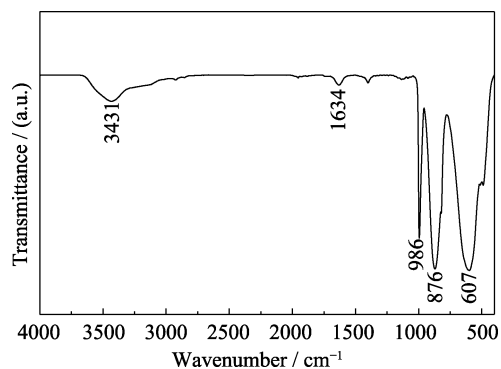


图 2 前驱体在 400 °C 空气中煅烧 2 h 后产物的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectrum of the product calcined at 400 °C in air for 2 h

图, 在波数 3431 和 1634 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于样品吸附水分子的 O-H 键的伸缩和弯曲振动^[18], 在 986 cm^{-1} 处的吸收峰由 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动产生, 876 cm^{-1} 处的吸收峰对应 $\text{Mo}_2\text{-O}$ 化学键的振动模式, 607 cm^{-1} 处的吸收峰对应 $\text{Mo}_3\text{-O}$ 的伸缩振动^[19-20]。以上分析表明, 前驱体 MoO_2 在空气煅烧转变为纯相的 MoO_3 。以上结果进一步验证了上述 XRD 结论。

2.2 形貌和精细结构

图 3 为球形前驱体和 400 °C 热处理煅烧产物的 SEM 照片。由图 3(a)可见, 前驱体的形貌为球状, 分散性较好, 直径为 600~800 nm。由高倍率放大 SEM 照片(图 3(b))可以看出, 前驱体微球是由粒径约为 70 nm 的纳米粒子构筑而成, 由破裂的球壳判断, 微球呈空心结构。图 3(c)为煅烧得到的 α - MoO_3 微球的 SEM 照片, 可以看出微球的空心结构没有发生变化, 但是微球的构筑单元由前驱体的纳米粒子转变为宽度~70 nm 的纳米棒。

采用 TEM 观察多级结构 α - MoO_3 空心球的精细结构, 结果如图 4 所示。图 4(a)和(b)为 α - MoO_3 空心微球的 TEM 照片, 由图 4(a)可见, α - MoO_3 微球具有

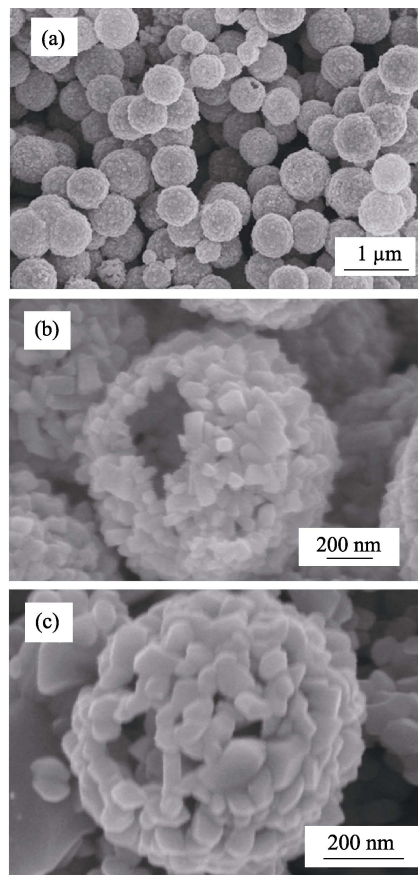


图 3 前驱体微球(a)~(b)和 α - MoO_3 微球(c)的 SEM 照片
Fig. 3 Typical SEM images of precursor (a, b) and α - MoO_3 microspheres (c)

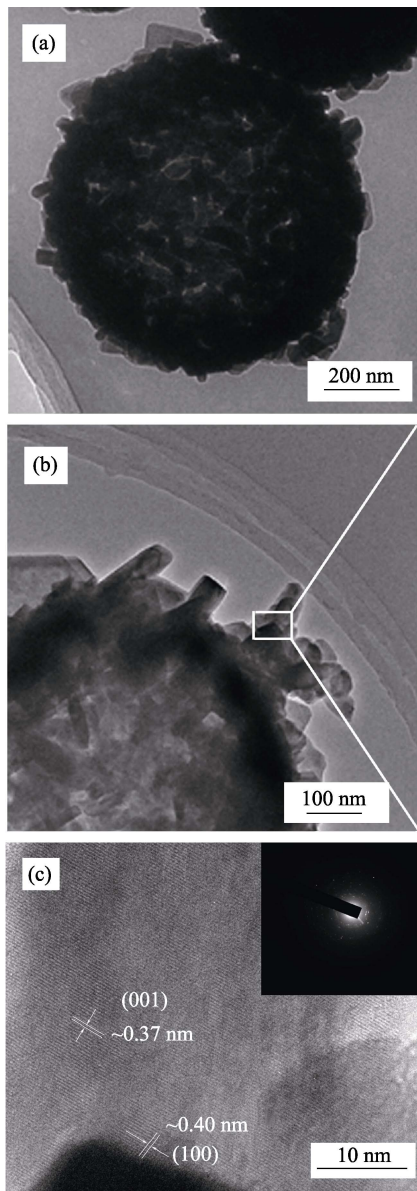


图 4 α - MoO_3 空心微球的 TEM 照片(a)~(b), HRTEM 照片(c) 和 SAED 照片((c)中插图)

Fig. 4 Typical TEM (a, b), HRTEM (c) images and SAED pattern (inset in (c)) of α - MoO_3 hollow microspheres

空心结构, 其构筑单元为纳米棒, 这与 α - MoO_3 微球的 SEM 照片(图 3(c))相符合。由图 4b 可以更清晰地看出构筑单元的纳米棒直径为 70 nm, 长约 100 nm, 而且棒与棒相互堆叠, 使空心球的边缘非常粗糙。由高分辨透射电镜(HRTEM)照片可以清楚地测得晶格条纹间距为 0.37 和 0.40 nm, 分别与正交相 α - MoO_3 的(001)和(100)晶面的晶面间距相吻合, 进一步说明煅烧产物为 α - MoO_3 微球(图 4(c))。选区电子衍射(SAED)表明所合成的空心 α - MoO_3 微球为多晶结构(图 4(c)插图)。

为了探究材料的比表面积和孔径分布, 对制备的 α - MoO_3 微球进行 N_2 吸附-脱附测试。如图 5 所示,

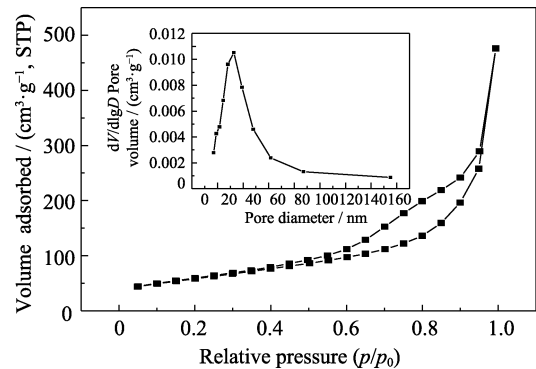


图 5 α - MoO_3 空心微球的 N_2 脱附-吸附等温曲线及其孔径分布图(插图)

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution plot (inset) of α - MoO_3 hollow microspheres

α - MoO_3 微球的 N_2 脱附-吸附曲线为 IV 型等温线 H3 型回滞环, 比表面积为 $199.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 5 的插图为 α - MoO_3 微球的孔径分布图, 孔径尺寸在 40 nm 左右, 为介孔结构。综上分析, 制备的多级结构 α - MoO_3 空心微球具有较大的比表面积和多孔结构, 这将有利于其对染料的吸附。

2.3 吸附性能

2.3.1 吸附剂用量的影响

吸附剂 α - MoO_3 空心球的用量分别为 5、7、10 和 13 mg 时, 在 5~240 min 范围内, 对 20 mL 浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液的吸附性能进行测试, 结果如图 6(a)所示。从图 6(a)可以看出, 在相同的吸附时间内, 随着 α - MoO_3 用量增加, 吸附剂对染料溶液中 MB 的移除率逐渐提高, 并且 α - MoO_3 微球用量为 10 和 13 mg 的样品对 MB 溶液的吸附曲线的趋势基本相同, 从吸附开始到 15 min 吸附速度较快, 然后逐渐趋缓, 60 min 时达到吸附平衡, 随着吸附时间的延长, 材料对 MB 的移除率均在 98% 以上。吸附剂 α - MoO_3 用量达到 10 mg 后, 再增加吸附剂用量对 MB 的吸附没有影响, 可能是由于单位时间内, 材料单位面积上吸附的 MB 分子处于饱和的动态吸附脱附平衡。本实验中吸附浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液(20 mL)时, α - MoO_3 的最佳用量为 10 mg, 即 0.5 g/L。

2.3.2 染料初始浓度的影响

α - MoO_3 空心球吸附剂用量为 10 mg (0.5 g/L) 时, 在不同吸附时刻对不同浓度 MB 染料的吸附性能见图 6(b)。由图可以看出, 在相同吸附时刻, 相对于其他浓度的 MB 溶液, α - MoO_3 空心球对 20 mg/L 的 MB 溶液的移除率均最高, 吸附速率最快, 当吸附 15 min 时对 MB 的移除率可达 82.95%; 当吸附 30 min 时, 对 MB 的吸附比较完全, 移除率为 92.22%;

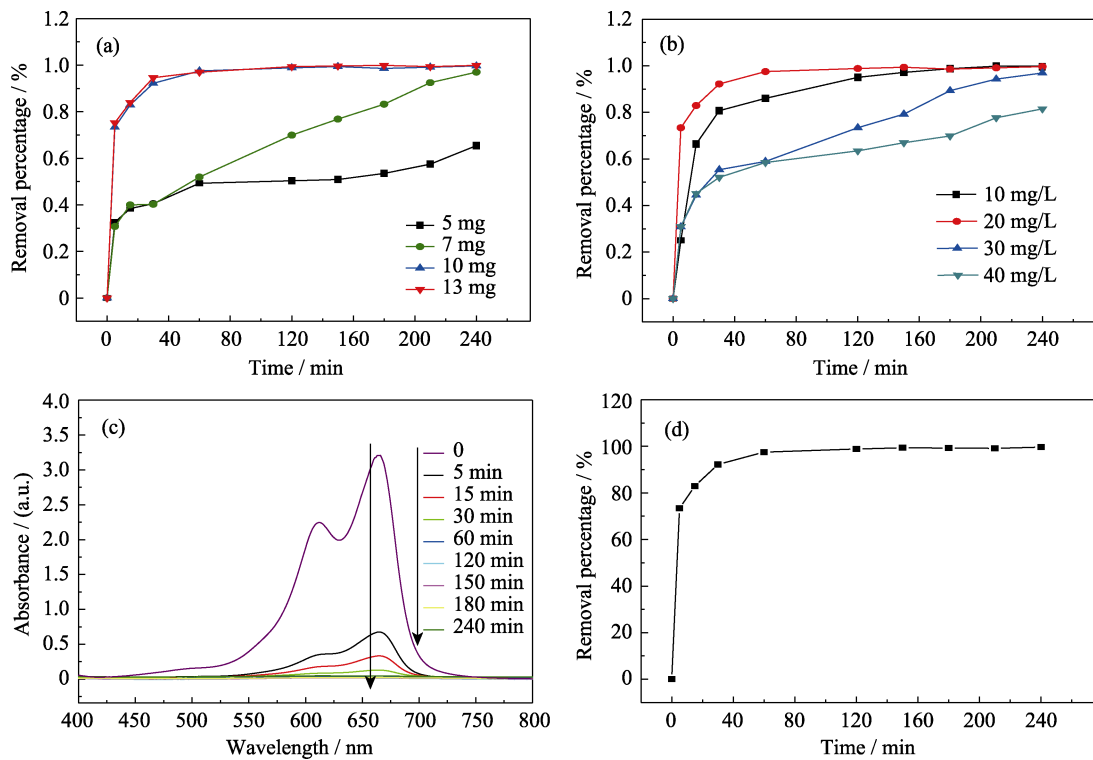


图 6 吸附剂用量(a)和 MB 染料浓度(b)对 α - MoO_3 微球吸附性能影响曲线, 不同吸附时间 α - MoO_3 微球对 MB 染料的紫外-可见光谱图(c)和移除率曲线(d)

Fig. 6 Effect of adsorbent dosage (a) and concentration of MB (b) on the adsorption performances of α - MoO_3 hollow microspheres, UV-Vis spectra (c) and removal percentage curves (d) of α - MoO_3 to MB for different contact times

当吸附时间延长至 60 min 时, 吸附趋近于平衡, 此后移除率均高于 97.00%, 说明在此吸附条件下 α - MoO_3 空心球对浓度为 20 mg/L MB 的吸附效果最佳。

2.3.3 吸附时间的影响

图 6(c)为不同吸附时刻, 10 mg 的 α - MoO_3 (0.5 g/L) 对浓度为 20 mg/L 的 MB 的 UV-Vis 光谱图。在吸附最初的 5 min 内, MB 的移除较快, 随后减缓, 吸附 60 min 后, 吸光度变化不大。结合相同条件下吸附时间对移除率的影响(图 6(d)), 可以发现, 仅吸附 5 min 时 α - MoO_3 微球对 MB 的移除率就达到了 73.40%, 这可能由于刚吸附时, 微球内外表面有大量的活性空位, 随着吸附时间的延长, 吸附位置趋于饱和, 染料分子很难再被吸附到 α - MoO_3 微球表面, 使得

吸附速率变慢, 当吸附时间达到 60 min 时, 吸附达到平衡, 此后移除率在 97.53%~99.65%。

2.3.4 吸附动力学

吸附动力学用来描述吸附过程的吸附速率, 是表示吸附效率最重要的特性之一^[8,21]。为了研究 MB 染料在 α - MoO_3 空心球表面的扩散机理, 利用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对此吸附过程进行分析。拟一级和拟二级动力学模型如图 7 所示, 相关吸附动力学参数见表 1。

一级动力学方程适用于液-固相吸附系统, 是最早用于描述吸附速率的动力学模型, 二级动力学方程用于说明化学吸附及离子交换反应, 公式分别表达为:

表 1 α - MoO_3 空心微球对 MB 的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of MB on the samples of α - MoO_3 hollow microspheres

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{e\cdot\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-second-order			Pseudo-first-order		
		$q_{e\cdot\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\times 10^{-3}, \text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{e\cdot\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\times 10^{-3}, \text{min}^{-1})$	R^2
10	19.97	20.83	4.10	0.9996	6.98	10.13	0.6385
20	39.86	40.16	10.90	0.9999	5.34	20.45	0.8994
30	58.16	59.85	0.63	0.9907	44.67	13.04	0.9456
40	65.22	65.10	0.82	0.9903	36.89	9.30	0.9308

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中, $q_e(\text{mg/g})$ 为吸附平衡时的吸附容量, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$ 分别为一级和二级动力学吸附速率常数。

结合图 7 和表 1, 可以发现二级动力学平衡时吸附容量的计算值 $q_{e\text{-cal}}$ 与实验值 $q_{e\text{-exp}}$ 相符合, 线性相关系数 R^2 均大于 0.99(图 7(b)), 高于相同条件下一级动力学线性相关系数(图 7(a)), 说明拟二级动力学模型可以更好地描述 $\alpha\text{-MoO}_3$ 样品对 MB 染料的动力学过程。

2.3.5 吸附等温线

吸附等温线是用来描述材料平衡吸附能力的一种数学模型, 可以体现吸附剂与染料分子间的吸附作用。其中 Langmuir 模型是基于吸附位置为同质的假设, 每一个吸附位置适合一个吸附分子, 吸附为单层覆盖模式^[22]; 而 Freundlich 模型是一种在异质界面上的多层且可逆的吸附模式^[1,5]。Langmuir 和 Freundlich 吸附模型分别表达如下:

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

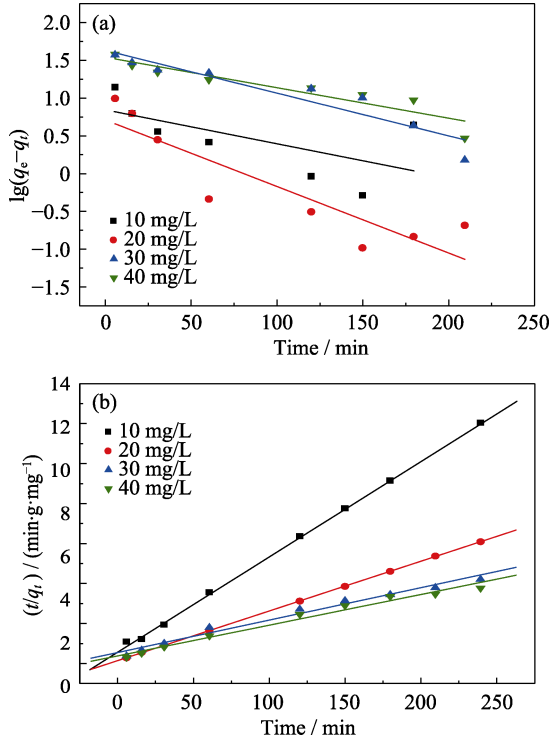


图 7 $\alpha\text{-MoO}_3$ 空心球对不同浓度 MB 吸附过程的拟一级动力学方程(a)和拟二级动力学方程(b)拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) sorption kinetics for different concentrations of MB onto $\alpha\text{-MoO}_3$ hollow microspheres

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

式中, $C_e(\text{mg/L})$ 为吸附平衡时的染料浓度, $q_e(\text{mg/g})$ 为平衡浓度时的染料吸附量, $q_m(\text{mg/g})$ 为吸附剂的最大吸附容量, $K_L(\text{L/mg})$ 为 Langmuir 吸附平衡常数, $K_F(\text{L/g})$ 和 n 分别为 Freundlich 吸附常数和吸附指数。

本实验将吸附剂的用量固定为 10 mg, 分别对 20 mL 浓度范围为 100~600 mg/L 的 MB 溶液吸附 24 h, 得到 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 如图 8 所示, 线性拟合所得相关吸附热力学参数见表 2。通过对比图 8(a)和(b), 并结合表 2 可以看出 $\alpha\text{-MoO}_3$ 微球对 MB 的吸附更符合 Langmuir 模型, 其线性拟合相关系数 R^2 为 0.9978(图 8(a)), 而 Freundlich 模型线性拟合的相关系数 R^2 仅为 0.9035(图 8(b)), 说明 $\alpha\text{-MoO}_3$ 微球对 MB 的吸附更遵循 Langmuir 吸附等温模型, 即 $\alpha\text{-MoO}_3$ 空心球对 MB 的吸附为单层吸附过程, 且所有的吸附位置具有同一性^[23-24]。此外, Langmuir 吸附等温线可以用分离因数 R_L 表示^[23-24]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

式中 $C_0(\text{mg/L})$ 为染料最高初始浓度, K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数。 R_L 可以表示吸附等温线的类型, 本实验的 R_L 为 0.0014, 即 $0 < R_L < 1$, 进一步表明

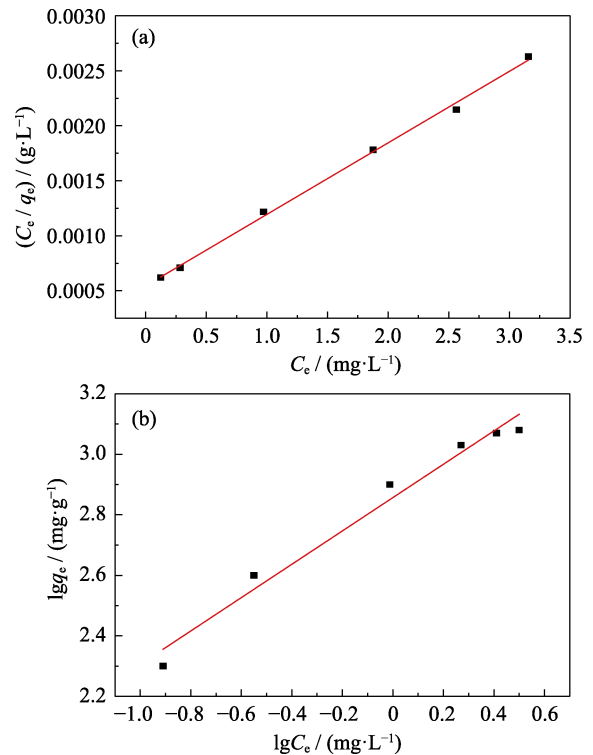


图 8 $\alpha\text{-MoO}_3$ 空心微球吸附 MB 的 Langmuir (a)和 Freundlich (b)吸附等温线

Fig. 8 Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherm curves for adsorption of MB by $\alpha\text{-MoO}_3$ hollow microspheres

表 2 α - MoO_3 空心微球对 MB 的吸附热力学参数
Table 2 Adsorption isotherm parameters of α - MoO_3 hollow microspheres to MB

Adsorption	Langmuir model				Freundlich model		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
MB	1543.2	1.19	0.0014	0.9978	724.44	1.82	0.9035

表 3 不同金属氧化物吸附剂材料对 MB 染料的最大吸附容量比较

Table 3 Comparison of the maximum adsorption capacities for MB on adsorbents of different metal oxides

Adsorbent	Maximum adsorption capacity, $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.
Hierarchical α - MoO_3 hollow microspheres	1543.2	This work
WO_3 nanotube	75.0	[26]
WO_3 nanorods	73.0	[27]
WO_3 hollow spheres	138.9	[28]
Hierarchical WO_3 hydrates	274.3	[8]
SiO_2 nanoparticles	679.9	[29]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ nanospheres	128.5	[30]

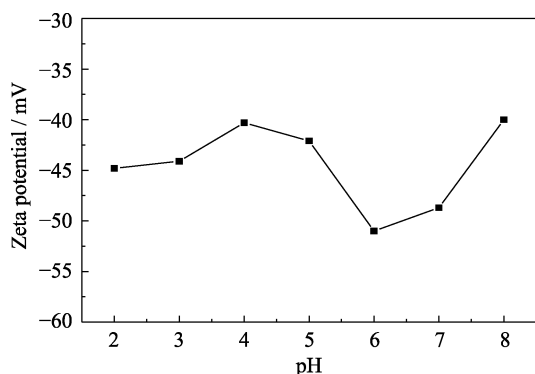


图 9 不同 pH 条件下 α - MoO_3 空心微球表面 Zeta 电位图
Fig. 9 Zeta potential of α - MoO_3 hollow microspheres at different pH

α - MoO_3 微球对 MB 的吸附过程遵循 Langmuir 吸附模型^[23-24], 且由 Langmuir 吸附等温线线性拟合的斜率求得 α - MoO_3 微球对 MB 的最大吸附量为 1543.2 mg/g, 高于其他金属氧化物材料对 MB 的吸附值(见表 3)。超高的吸附容量是由于 α - MoO_3 微球的多级且中空的纳米结构, 其内外表面提供了更多的活性中心, 更有利于电子的传输, 从而增强了阳离子染料(MB)和 MoO_3 表面负电荷之间的静电引力^[25], 使 α - MoO_3 对 MB 的吸附量增加。吸附剂与 MB 染料之间的作用力可以由 α - MoO_3 微球的表面 Zeta 电位加以说明。图 9 为在不同 pH 条件下测得的 α - MoO_3 微球表面 Zeta 电位, 可以发现 pH=2~8 时, α - MoO_3 表面的 ζ 电势均为负值, 说明其

表面带有负电荷, 与带正电荷的 MB 吸附质之间存在静电相互作用。

3 结论

通过简单的溶剂热法并经热处理得到形貌新颖的多级结构 α - MoO_3 空心微球。在室温且自然光条件下, 将 α - MoO_3 空心微球用于吸附水中的 MB 染料, 当 α - MoO_3 吸附剂用量为 0.5 g/L 时, 对浓度为 20 mg/L 的 MB 染料的吸附性能较佳。在最初的 5 min 内, 吸附速率较快, 移除率可达到 73.40%。吸附 60 min 时, 吸附达到平衡, 此后移除率为 97.53%~99.65%。该吸附动力学过程符合拟二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型拟合, 表明 α - MoO_3 空心微球对 MB 的吸附为同质的单层吸附过程。多级且中空的纳米结构使 α - MoO_3 微球对亚甲基蓝(MB)具有超高的吸附容量, 最大吸附量可达到 1543.2 mg/g。因此, 多级结构 α - MoO_3 空心微球在吸附及其他领域具有很高的研究及应用价值。

参考文献:

- [1] KUMAR K Y, ARCHANAR S, VINUTH T N, *et al.* Superb adsorption capacity of hydrothermally synthesized copper oxide and nickel oxide nanoflakes towards anionic and cationic dyes. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, 2017, **2(2)**: 183–191.
- [2] JIN Y J, LI N, LIU H Q, *et al.* Highly efficient degradation of dye pollutants by Ce-doped MoO_3 catalyst at room temperature. *Dalton Trans.*, 2014, **43(34)**: 12860–12870.
- [3] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Res.*, 2016, **91**: 156–173.
- [4] TIAN P, HAN X Y, NING G L, *et al.* Synthesis of porous hierarchical MgO and its superb adsorption properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(23)**: 12411–12418.
- [5] RONG X S, QIU F X, QIN J, *et al.* A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to Congo Red azo-dye from aqueous solution of $\text{NiO}/\text{graphene}$ nanosheets adsorbent. *J. Indust. Eng. Chem.*, 2015, **26**: 354–363.
- [6] SONG L X, YANG Z K, TENG Y, *et al.* Nickel oxide nanoflowers: formation, structure, magnetic property and adsorptive performance towards organic dyes and heavy metal ions. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(31)**: 8731–8736.
- [7] ZHU D Z, ZHANG J, SONG J M, *et al.* Efficient one-pot synthesis of hierarchical flower-like α - Fe_2O_3 hollow spheres with excellent adsorption performance for water treatment. *Appl Surf. Sci.*, 2013, **284**: 855–861.
- [8] LIU B X, WANG J S, WU J S, *et al.* Controlled fabrication of hi-

- erarchical WO_3 hydrates with excellent adsorption performance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(6)**: 1947–1954.
- [9] LEE J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview. *Sens. Actuators, B*, 2009, **140(1)**: 319–336.
- [10] LIU Y, FENG P Z, WANG Z, *et al.* Novel fabrication and enhanced photocatalytic MB degradation of hierarchical porous monoliths of MoO_3 nanoplates. *Sci. Rep.*, 2017, **7(1)**: 1845–1854.
- [11] WANG M, SONG X X, CHENG X L, *et al.* Highly selective and efficient adsorption dyes selfassembled by 3D hierarchical architecture of molybdenum oxide. *RSC Adv.*, 2015, **5(104)**: 85248–85255.
- [12] SUI L L, ZHANG X F, CHENG X L, *et al.* Au-Loaded hierarchical MoO_3 hollow spheres with enhanced gas sensing performance for the detection of BTX (benzene, toluene, and xylene) and the sensing mechanism. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(2)**: 1661–1670.
- [13] ZHANG J, SONG P, LI J, *et al.* Template-assisted synthesis of hierarchical MoO_3 microboxes and their high gas-sensing performance. *Sens. Actuators, B*, 2017, **249**: 458–466.
- [14] XIA Y C, WU C S, ZHAO N Y, *et al.* hierarchical nanostructures for excellent performance ethanol sensor. *Mater. Lett.*, 2016, **171**: 117–120.
- [15] YAN H H, SONG P, ZHANG S, *et al.* Facile fabrication and enhanced gas sensing properties of hierarchical MoO_3 nanostructures. *RSC Adv.*, 2015, **5(89)**: 72728–72735.
- [16] WANG S T, ZHANG Y G, MA X C, *et al.* Hydrothermal route to single crystalline α - MoO_3 nanobelts and hierarchical structures. *Solid State Commun.*, 2005, **136(5)**: 283–287.
- [17] YU X Y, ZHANG G X, LU Z Y, *et al.* Green sacrificial template fabrication of hierarchical MoO_3 nanostructures. *CrystEngComm*, 2014, **16(19)**: 3935–3939.
- [18] LIANG R L, CAO H Q, QIAN D, *et al.* MoO_3 nanowires as electrochemical pseudocapacitor materials. *Chem. Commun.*, 2011, **47(37)**: 10305–10307.
- [19] JIAN J B, LIU J L, PENG S J, *et al.* Facile synthesis of α - MoO_3 nanobelts and their pseudocapacitive behavior in an aqueous Li_2SO_4 solution. *J. Mater. Chem. A.*, 2013, **1(7)**: 2588–2594.
- [20] CHEN D L, LIU M N, YIN L, *et al.* Single-crystalline MoO_3 nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(25)**: 9332–9342.
- [21] XU B Y, LI Y, WANG G F, *et al.* *In situ* synthesis and high adsorption performance of $\text{MoO}_2/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ and $\text{MoO}_2/\text{MoS}_2$ composite nanorods by reduction of MoO_3 . *Dalton Trans.*, 2015, **44(13)**: 6224–6228.
- [22] LEI C S, ZHU X F, ZHU B C, *et al.* Hierarchical NiO– SiO_2 composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. *J. Colloid Inter. Sci.*, 2016, **466**: 238–246.
- [23] ZHANG P P, MA X M, GUO Y M, *et al.* Size-controlled synthesis of hierarchical NiO hollow microspheres and the adsorption for Congo red in water. *Chem. Eng. J.*, 2012, **189–190(5)**: 188–195.
- [24] DHANAVEL S, NIVETHAA E A K, DHANAPA K, *et al.* α - MoO_3 /polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent. *RSC Adv.*, 2016, **6(34)**: 28871–28886.
- [25] MA Y, JIA Y L, JIA Z B, *et al.* Facile synthesise α - MoO_3 nanobelts with high adsorption property. *Mater. Lett.*, 2015, **157**: 53–56.
- [26] LI J, LIU X H, HAN Q F, *et al.* Formation of WO_3 nanotube-based bundles directed by NaHSO_4 and its application in water treatment. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(7)**: 1246–1253.
- [27] ZHU J, WANG S L, XIE S H, *et al.* Hexagonal single crystal growth of WO_3 nanorods along a [110] axis with enhanced adsorption capacity. *Chem. Commun.*, 2011, **47(15)**: 4403–4405.
- [28] JEON S, YONG K. Morphology-controlled synthesis of highly adsorptive tungsten oxide nanostructures and their application to water treatment. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(45)**: 10146–10151.
- [29] PERES E C, SLAVIERO J C, CUNHA A M, *et al.* Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, **6(1)**: 649–659.
- [30] SAINI J, GARG V K, GUPTA R K. Removal of methylene blue from aqueous solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag/\text{SiO}_2$ nanospheres: synthesis, characterization and adsorption performance. *J. Mol. Liq.*, 2018, **250**: 413–422.