

粉煤灰衍生水合硅酸钙 PEI 改性及吸附去除 Cu(II)与催化降解有机污染物

汤亚^{1,2}, 孙盛睿², 樊佳^{1,2}, 杨庆峰³, 董满江², 寇佳慧¹, 刘阳桥²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 中国科学院 上海高等研究院, 上海 201210)

摘要:随着工业的快速发展, 相关制造领域排放的污水重金属铜离子污染愈发严重。与此同时, 催化领域对铜金属资源的需求却不断增加。本研究利用粉煤灰和改性剂聚乙烯亚胺(PEI)制备了低成本改性水合硅酸钙(PCSH), 用于吸附水溶液中的铜离子(Cu(II)), 并进一步碱处理固定于表面的 Cu(II), 形成铜基活性材料用于有机污染物的催化降解。相比于未改性的样品(CSH), PCSH 对 Cu(II)的饱和吸附容量提高 100%, 高达 588 mg/g。研究发现, 这主要是因为添加 PEI 有利于形成较大的比表面积、优良的孔隙结构以及 Cu(II)与-NH₂之间的强络合。从 PCSH 获得的铜基催化剂呈现纺锤形多孔形貌, 作为催化剂分别用于活化过硫酸氢钾(PMS)氧化降解罗丹明 B(RhB)和活化硼氢化钠(NaBH₄)还原降解 4-硝基苯酚(4-NP), 速率常数达到 0.7135 /min (pH (7.0±0.3); [RhB]= 20 mg/L; [PMS]= 0.12 g/L; [催化剂]= 0.8 g/L)和 11.47×10⁻³ /s (pH (11.0±0.3); [4-NP]= 10⁻⁴ mol/L; [NaBH₄]= 5×10⁻³ mol/L; [催化剂]= 0.167 g/L), 是 CSH 催化剂体系的 20 和 19 倍。本工作利用固体废弃物粉煤灰实现了水溶液中铜元素的再利用, 为水中污染物的有效处理和利用提供了新启示。

关键词: 粉煤灰; 水合硅酸钙; 铜离子吸附; 聚乙烯亚胺; 过硫酸氢钾

中图分类号: X522 文献标志码: A

PEI Modified Hydrated Calcium Silicate Derived from Fly Ash and Its Adsorption for Removal of Cu (II) and Catalytic Degradation of Organic Pollutants

TANG Ya^{1,2}, SUN Shengrui², FAN Jia^{1,2}, YANG Qingfeng³,
DONG Manjiang², KOU Jiahui¹, LIU Yangqiao²

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

Abstract: With the rapid development of industry, copper metal pollution in wastewater discharged from related manufacturing fields has become increasingly serious. Meanwhile, demand for copper metal resources in the field of catalysis is increasing. In this study, low-cost modified calcium silicate hydrate (PCSH) was prepared using fly ash and

收稿日期: 2023-04-28; 收到修改稿日期: 2023-05-29; 网络出版日期: 2023-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(51878647, 52272082); 太仓市基础研究计划(TC2020JC08); 江苏省高等学校重点学科建设(PAPD)

National Natural Science Foundation of China (51878647, 52272082); Taicang Basic Research Program (TC2020JC08); Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD)

作者简介: 汤亚(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: tangya153@163.com

TANG Ya (1998-), male, Master candidate. E-mail: tangya153@163.com

通信作者: 刘阳桥, 研究员. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; 寇佳慧, 教授. E-mail: koujiahui@163.com

LIU Yangqiao, professor. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; KOU Jiahui, professor. E-mail: koujiahui@163.com

modifier polyethyleneimine (PEI) for the adsorption of heavy metal copper ions(Cu(II)) in aqueous solution, and then the Cu(II), immobilized on the surface, was further treated with alkali to form copper-based active material for catalytic degradation of organic pollutants. Compared with unmodified sample (CSH), the maximum adsorption capacity of PCSH for Cu(II) was increased by 100% with the maximum of 588 mg/g. The main reason was that the addition of PEI facilitated formation of larger specific surface area, excellent pore structure and strong complexation between Cu(II) and $-\text{NH}_2$. The copper-based catalysts, which obtained from PCSH exhibiting spindle-shaped porous morphology, could catalyze the oxidative degradation of rhodamine B (RhB) by activating potassium peroxymonosulfate (PMS) and the reduction of 4-nitrophenol (4-NP) by activating sodium borohydride (NaBH_4), with rate constants of 0.7135/min (pH (7.0 \pm 0.3); [RhB]= 20 mg/L; [PMS]= 0.12 g/L; [catalyst]= 0.8 g/L) and $11.47 \times 10^{-3}/\text{s}$ (pH (11.0 \pm 0.3); [4-NP]= 10^{-4} mol/L; [NaBH_4]= 5×10^{-3} mol/L; [catalyst]= 0.167 g/L), respectively, about 20 and 19 times as large as those of CSH catalyst system, respectively. The present work achieves the reuse of copper element in aqueous solution by using solid waste fly ash, which provides new insights into effective treatment and utilization of pollutants in water.

Key words: fly ash; calcium silicate hydrate; Cu(II) adsorption; polyethyleneimine; potassium peroxymonosulfate

电镀、冶金、化工等行业的工业废水中存在高浓度的铜离子,某些行业的铜离子浓度甚至高达 550 mg/L,难以自然降解,容易引起低血压、肝炎、急性肾衰竭等疾病^[1]。另外,铜基材料作为贵金属的可行替代物,在许多领域显示出良好的催化活性和稳定性,如废水催化氧化、催化还原、光催化制氢和汽车尾气处理等^[2]。过去十年来,催化领域的全球铜金属的消耗量大幅增加,特别是用于激活过氧硫酸氢钾以及加速硼氢化钠降解污染物方面^[3-4]。鉴于污水环境中铜的泛滥和催化剂领域的巨大需求,将废水中的铜离子转化为铜基催化剂不仅可以解决吸附剂的二次污染问题,还可以开发廉价优质的催化剂。

吸附法的操作简单且效率高,是去除废水中铜离子的重要手段^[5]。常用的吸附剂包括活性炭、沸石、高分子材料以及水合硅酸钙。其中,水合硅酸钙因可通过离子交换和表面络合固定重金属离子表现出显著的吸附能力而备受关注^[6-7]。然而,合成高质量的水合硅酸钙一般需要昂贵的原料,且使用后的恢复再生过程极其复杂,如若处理不当,极易造成二次污染^[8]。2018 年,有研究者对吸附铜离子后的水合硅酸钙进行了 300 °C 的热处理,将其转化为光催化材料^[9]。Chen 等^[10]利用水合硅酸钙吸附了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等典型重金属,并成功将其转化为固碳催化材料。此外,共价有机框架(COFs)和金属有机框架(MOFs)纳米材料在通过吸附-催化策略去除溶液中有机/无机污染物的过程里也表现出巨大的应用潜力^[11]。这些工作证实了将“金属污染物”转化为“催化材料”的可行性。在异相催化领域,载体材料会对活性物质的结构及催化性能产生重要影

响^[12]。作为载体的水合硅酸钙,在“金属污染物”转化为“催化材料”过程中起到的桥接作用会显著影响最终催化材料的性能。一方面,水合硅酸钙的吸附量决定了其对废水中铜离子的利用率以及后续铜基催化剂中活性物质负载量;另一方面,吸附的铜离子在水合硅酸钙表面的分布也会决定后续催化物质的分散性、结晶性甚至形态,从而影响催化性能。

常规吸附剂处理金属污染物的性能较差,对目标污染物的选择性吸附也有待提高。已有研究表明,功能化改性处理可以提高复合吸附材料的性能,如 COF 基复合材料与氮化物基复合材料等^[13-14]。本研究利用粉煤灰脱硅液、廉价的氢氧化钙和少量的聚乙烯亚胺(PEI)添加剂,在温和条件下合成了改性水合硅酸钙。聚乙烯亚胺(PEI)是一种具有线性或支链结构的水溶性聚合物,由于其聚合物链上有大量的活性基团(一级和二级氨基),对重金属离子,尤其是铜离子有很强的螯合能力^[15]。另外,大分子支链型 PEI 具有较强的空间位阻效应,可通过影响层状水合硅酸钙的正常堆叠有效干预晶体的成核生长过程。

本工作针对所制备样品进行一系列的表征、性能测试以及拟合分析,有望探索出“金属污染物”到“催化材料”转化过程中影响水合硅酸钙桥接作用的控制因素。

1 实验方法

1.1 实验试剂

氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铅

($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、盐酸(HCl)和罗丹明 B(RhB, AR)、过氧硫酸氢钾(PMS, 4.5%活性氧)、五水硫代硫酸钠(AR)由国药化学试剂有限公司提供。4-硝基苯酚(4-NP, AR, 99%)、硼氢化钠(NaBH_4 , 98%)、对苯醌(BQ)购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。叔丁醇(TBA)、叠氮化钠(NaN_3)、乙醇(EtOH)购买自泰坦科技。聚乙烯亚胺(PEI, 50%, 支链型, 分子量 750 kDa)购自 Honeywell Fluka。粉煤灰来自嘉兴市某发电厂, 其主要化学成分(质量分数)为: SiO_2 (48.25%)、 Al_2O_3 (24.04%)、 Fe_2O_3 (6.41%)、 CaO (11.25%)、 TiO_2 (1.12%)、 MgO (1.47%)、 Na_2O (1.54%)、 SO_3 (2.72%)。

1.2 样品制备

5 g 粉煤灰和 8 g NaOH 混合后在 600 °C 马弗炉中热处理 2 h, 冷却至室温后, 加入适量的去离子水搅拌, 静置过夜, 过滤沉淀物后得到 SiO_2 浓度为 6 mg/mL 的脱硅溶液。100 mL 脱硅溶液与 0.1 g 改性剂 PEI 的混合物加热至 60 °C 后, 加入 50 mL 质量浓度 1.5% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液, 使 $n(\text{Ca}) : n(\text{Si})=1$ 。随后, 将温度升高到 80 °C, 继续反应 2 h。反应结束后依次用蒸馏水和乙醇清洗, 真空烘干得到 PCSH。在相同条件下, 不添加改性剂得到 CSH。

将 0.2 g CSH (或 PCSH) 分散于 100 mL 的 1 g/L Cu(II) 溶液中吸附 30 min 后过滤, 并用去离子水和乙醇进行清洗, 得到 CSH-Cu (或 PCSH-Cu)。将其分散在 20 mL 的 1.25 mol/L NaOH 溶液中, 60 °C 反应 2 h 后, 清洗干燥收集得到 CSH-Cu-c (或 PCSH-Cu-c)。

1.3 样品表征

用电感耦合等离子体质谱仪(ICP, 725 ICP-OES, Agilent)测量脱硅溶液的硅离子浓度。用布鲁克 Advance D8 衍射仪测量样品的 X 射线衍射(XRD)图谱, 扫描速度为 2 (°)/min, 扫描范围为 10°~80°。利用扫描电子显微镜(FESEM, Magellan 400)观察样品的形貌并进行 SAED 分析。使用 Micromeritics ASAP 2460 在 77 K 下通过 N_2 吸附-解吸等温线测量 Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)孔径尺寸。在布鲁克 EQUINOX55 FT-IR 光谱仪上采用 KBr 颗粒测试方法记录傅里叶变换红外图谱(FT-IR)。此外, 利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific KAlpha)表征样品表面的元素和价态。

1.4 性能测试

1.4.1 吸附批实验

用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节测试溶液的 pH。所有的吸附实验都在 25 °C 下 250 r/min

转速的摇床上进行, 吸附剂的用量保持为 0.5 g/L。实验一式三份进行, 取平均值。所取样经针式过滤器过滤后, 用 HACH2800 水质分析仪分析清液中 Cu(II) 浓度。根据公式(1)计算样品对 Cu(II)的吸附能力:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$

其中, q_e 为平衡吸附量(mg/g), C_0 和 C_e 分别为 Cu(II) 的初始浓度和平衡浓度(mg/L), V 是溶液的体积(L), M 代表吸附实验中吸附剂的质量(g)。为探讨干扰金属离子对样品吸附 Cu(II)的影响, 设置了样品在 Cu(II)初始浓度固定($C_{\text{Cu}}=20$ mg/L), 并且 Zn(II)与 Pb(II)浓度相同($C_{\text{Zn}}=C_{\text{Pb}}=10, 20, 30$ mg/L)的三元金属溶液中的吸附试验。

1.4.2 催化性能测试

RhB 降解试验 将 40 mg 催化剂在 50 mL 浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液(pH 7.0±0.3)中搅拌均匀, 加入 50 μL PMS 溶液 (0.12 g/mL)后开始反应。在特定时间取样, 并用少量五水合硫代硫酸钠固体快速淬灭。所取样经针式过滤器过滤后, 采用 752N 型紫外分光光度计测量其在 554 nm 处的吸光度来确定残余 RhB 浓度。

4-NP 降解试验 将 10 mg 催化剂在 60 mL 浓度为 0.1 mmol/L (0.0139 g/L)的 4-NP 溶液中搅拌均匀(pH (11.0±0.3))。随后加入 3 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaBH_4 溶液开始反应。所取溶液过滤后测量其在 400 nm 处的吸光度来确定残余 4-NP 浓度。残余浓度(C)与吸光度(A)的计算公式为:

$$C = A \times C_0 / A_0 \quad (2)$$

其中, A_0 、 C_0 分别为污染物溶液的初始吸光度和初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1(a)为样品的 XRD 图谱。CSH 样品在 $2\theta=29.5^\circ$ 、 32.1° 、 34.1° 、 43.3° 处出现了一系列对应于水合硅酸钙 $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ (JCPDS 29-0329)的宽衍射峰; 在 $2\theta=23.1^\circ$ 、 29.4° 、 36.0° 、 39.4° 和 43.2° 处出现的特征峰对应于方解石 CaCO_3 (JCPDS 47-1743)。PCSH 中的特征峰均对应于水合硅酸钙, 表明引入 PEI 对 CaCO_3 的形成具有显著的抑制作用, 可有效提高产品的纯度。此外, PCSH 中衍射峰的强度较弱, 峰形比 CSH 相的宽化, 这意味着样品的结晶度较低, 其主要成分为无定形水合硅酸钙。

样品的 FT-IR 图谱如图 1(b)所示。CSH 样品在 3462 cm^{-1} 处的峰归因于水中羟基的伸缩振动, 并且

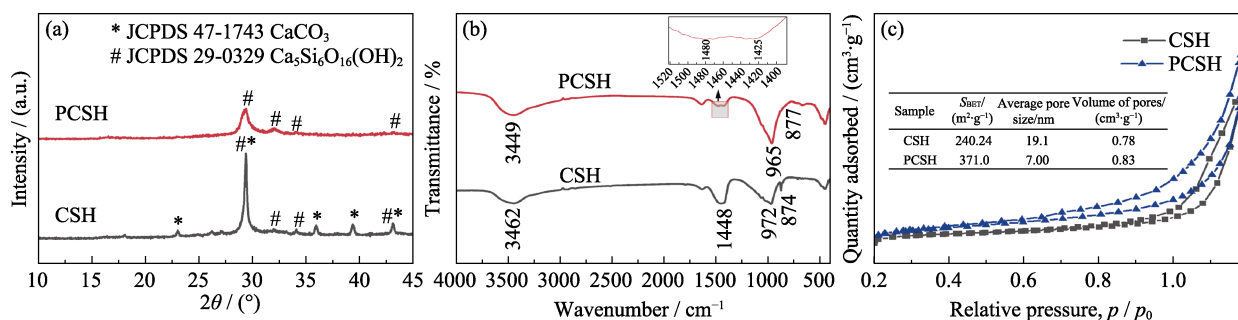


图 1 CSH 与 PCSH 的(a) XRD 图谱, (b) FT-IR 图谱以及(c) N_2 吸附脱附曲线
Fig. 1 (a) XRD patterns, (b) FT-IR spectra and (c) N_2 adsorption-desorption isotherms of CSH and PCSH

其 Si-O-Ca 振动峰出现在 972 cm^{-1} 处^[16]。PCSH 样品由于存在 PEI 的 N-H 伸缩振动峰, 使 3449 cm^{-1} 处峰的强度和宽度增加; 其在 1480 cm^{-1} 处新形成的峰应归于 $\text{SiO} \cdots \text{H} \cdots \text{NH}_2^+$ 氢键系统中 NH_3^+ 的对称变形^[17], 证明 PEI 通过氢键作用与水合硅酸钙成功接枝^[18]。此外, PCSH 的 Si-O-Ca 伸缩振动峰转移至 965 cm^{-1} , 说明引入 PEI 对水合硅酸钙结构产生了影响。此外, CSH 样品在 1448 和 874 cm^{-1} 处出现了 CO_3^{2-} 的特征峰, 而 PCSH 样品中这两个峰的强度非常微弱。

CSH 和 PCSH 的 N_2 吸附脱附等温线如图 1(c) 所示, 均属于典型的具有 H3 型滞后环的 IV 型吸附曲线, 其中 PCSH 在 $p/p_0=0.4\sim 1.0$ 的相对压力范围内的滞后环更加明显, 表明其具有更多的介孔结构。用 BJH 方法计算 CSH 和 PCSH 的平均孔径(D_{BJH})、累积孔体积(V_{BJH})和比表面积(S_{BET}), 结果见图 1(c) 插图。PCSH 的 V_{BJH} 达 $0.83 \text{ cm}^3/\text{g}$, 高于 CSH 的 $0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。PCSH 的平均孔径只有 7 nm , 仅为 CSH (19.1 nm) 的三分之一。更多小孔径使 PCSH 比表面积达到 $371 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 CSH ($240 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 1.5 倍以上。

利用 SEM 观察样品的微观形貌。从图 2(a, b) 可见, CSH 微观形貌主要由层状水合硅酸钙堆积组

成的尺寸为 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 的不规则多孔花状聚集体。而 PCSH 的聚集体尺寸在数百纳米和 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 之间。与 CSH 相比, PCSH 中的层状结构厚度更薄, 尺寸更小, 并且具有更多的开放性孔隙结构(图 2(c, d)), 这与 N_2 吸附脱附表征分析结果一致。此外, CSH 样品中还存在光滑立方体颗粒, EDS 分析结果(图 S1)显示其为 CaCO_3 , 而 PCSH 中则未观察到类似颗粒(图 S2)。

上述表征结果充分证明, 在水合硅酸钙合成过程中加入 PEI, 显著影响了杂质含量及产物的微观形貌。长支链型大分子聚合物 PEI 不仅与硅酸根离子产生氢键作用影响其活度, 同时其具有的空间位阻效应还会在合成反应中对水合硅酸钙晶体的成核生长以及层状结构的分散与堆积产生极大影响, 进而诱导形成小尺寸的高度多孔层状结构^[19]。此外, PEI 支链结构上的大量络合性氨基对游离 Ca^{2+} 离子的识别结合则有效抑制了 CaCO_3 的形成。总之, 加入 PEI 提高了水合硅酸钙纯度, 并通过调控显微结构引入了更为丰富的吸附位点。考虑到 PCSH 中残余 PEI 对 Cu(II) 离子的强选择性螯合作用, 其对 Cu(II) 有望展示出高吸附能力^[20]。

2.2 样品的吸附性能

图 3(a) 为样品吸附量随时间的变化曲线。吸附实验在 Cu(II) 溶液为 100 mg/L 、吸附剂用量为 0.5 g/L 、初始 pH 6 的条件下进行。所有样品的吸附量在 $5\sim 20 \text{ min}$ 内迅速增加, 这是由高浓度差与大量未反应活性位点共同导致。当接触时间从 20 min 延长到 30 min , 由于溶液与吸附剂表面之间的 Cu(II) 浓度差逐渐减小, 样品吸附量的上升趋势也随之变缓。当接触 30 min 时吸附达到平衡, CSH 与 PCSH 的吸附量分别达到 127 和 195 mg/g , 去除率分别为 64% 和 97% , PCSH 显示出显著的吸附优势。

图 3(b) 显示了 pH 对 PCSH 吸附能力的影响, Cu(II) 的初始浓度为 300 mg/L , 吸附剂用量为 0.5 g/L , 吸附 4 h 后取样。在低 pH ($\text{pH } 2\sim 4$) 下, PCSH 的吸附性能变差, 这是由于在低 pH 下 PCSH 的官能团

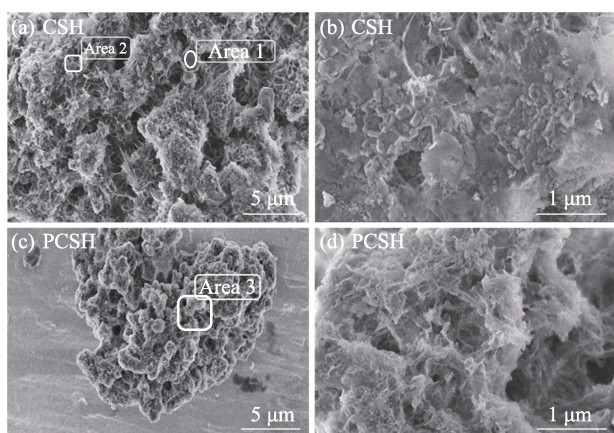


图 2 (a, b) CSH 与 (c, d) PCSH 的不同放大倍率 SEM 照片
Fig. 2 Different magnification SEM images of (a, b) CSH and (c, d) PCSH

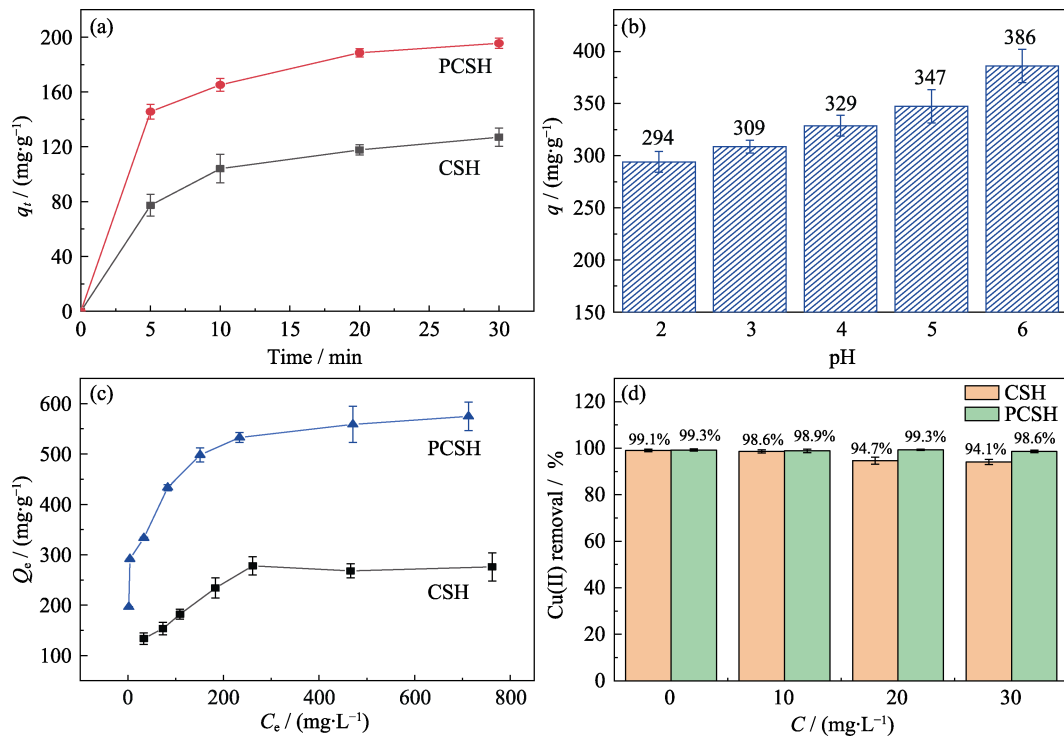


图 3 样品吸附性能表征

Fig. 3 Adsorption characteristics of samples

(a) Variation of adsorption capacity of samples with time; (b) Effect of pH on the adsorption capacity of PCSH; (c) Adsorption isotherms of samples; (d) Variation of adsorption capacity of samples with initial concentration of Zn(II)-Pb(II)

(-NH₂)与氢离子反应发生质子化, 削弱了 PCSH 与 Cu(II)离子的络合作用, 此时的吸附途径主要为依靠比表面积与孔结构的离子交换。在 pH 5~6 范围, PCSH 表面官能团被激活, 活性官能团与金属离子开始产生配位作用, 从而使 PCSH 的吸附性能明显增加。此外, 由于 pH>6.0 时溶液中产生明显的沉淀现象, 后续实验的 pH 设定为 5.0。

Cu(II)的初始浓度范围在 100~1000 mg/L 之间, 调整初始 pH 为 5.0±0.3, 吸附剂用量为 0.5 g/L, 吸附 4 h 后取样。如图 3(c)所示, 所有样品对 Cu(II)的平衡吸附量在低初始浓度时均迅速上升, 而随着浓度提升, 样品吸附量上升速率逐渐减缓。CSH 与 PCSH 分别在初始浓度为 900 和 1000 mg/L 时接近吸附上限, 吸附量分别为 276 与 575 mg/g。对样品的吸附等温线分别利用 Langmuir 模型(公式 3)和 Freundlich 模型(公式 4)进行拟合:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

其中, C_e 为平衡浓度(mg/L), q_e 为平衡吸附量(mg/g), q_m 为饱和吸附量(mg/g), K_F 为 Freundlich 吸附常数(mg/g), n 为吸附强度, K_L 为 Langmuir 吸附平衡常

数(L/mg)。

拟合曲线和拟合参数如图 S3 和表 S1 所示。样品在 Langmuir 等温模型中的相关系数 R^2 (CSH, $R^2=0.9945$; PCSH, $R^2=0.9982$)均高于 Freundlich 模型(CSH, $R^2=0.867$; PCSH, $R^2=0.9450$)。因此, 可以认为 Cu(II)离子通过单层吸附均匀分布在材料的粗糙表面上。根据 Langmuir 模型可知, CSH 和 PCSH 的理论饱和吸附容量分别为 294 和 588 mg/g, 接近实验值 276 和 575 mg/g。并且 CSH 与 PCSH 在 Langmuir 等温模型中吸附常数 K_L 分别为 0.0200、0.0563(介于 0 和 1 之间), 这表明吸附过程是平稳且自发的。将本工作中样品的理论饱和吸附量与已报道的吸附剂的性能进行比较(表 S2), 其中 PCSH 表现出最高的吸附能力。

为探讨水合硅酸钙在多元金属水溶液中对 Cu(II)的吸附特性, 测试了其在不同干扰离子初始浓度($C_{Zn}=C_{Pb}=10, 20, 30$ mg/L)的三元金属溶液中对 Cu(II)($C_{Cu}=20$ mg/L)的去除能力^[21]。初始 pH 调整为 5.0±0.3, 吸附剂用量为 0.5 g/L, 吸附 30 min 后取样。如图 3(d)所示, 在无干扰离子存在的情况下, CSH 与 PCSH 对溶液中 Cu(II)的去除率分别为 99.1%和 99.3%。在 Cu-Zn-Pb 溶液中, 当 Zn(II)-Pb(II)初始浓度由 10 mg/L 增大至 30 mg/L 时, CSH 与

PCSH 的 Cu(II)去除率分别由 98.6%、98.9%降低至 94.1%、98.6%，整体呈现下降趋势，这是由于溶液中 Zn(II)与 Pb(II)的存在导致了竞争吸附。与 CSH 相比，PCSH 去除率的下降幅度十分微弱，这可能是氨基对 Cu(II)的强选择性吸附发挥了作用。上述结果表明，在 Zn(II)与 Pb(II)存在的情况下，CSH 与 PCSH 对 Cu(II)吸附能力仍然保持在较高的状态，并且 PCSH 具有更强的抗干扰能力。

2.3 吸附机理

为探究吸附机理，对吸附后的样品进行了 XRD 测试，如图 4(a)所示。CSH-Cu 和 PCSH-Cu 在 $2\theta=16.2^\circ$ 、 17.6° 、 32.2° 和 39.4° 处均出现了一组对应于碱式氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)_3$, JCPDS 77-0116)的特征峰，这表明 PEI 改性对所吸附 Cu 的物相组成无影响。但 PCSH-Cu 的 XRD 峰强明显高于 CSH-Cu，这与 PCSH 对 Cu(II)吸附能力更强的结果一致。

图 4(b~d)为吸附后样品的 XPS 谱图。吸附后两个样品的全谱(图 4(b))中均出现了 Cu2p 特征峰。同时，Ca2p 特征峰强度与吸附前相比有所减弱，表明在吸附过程中均发生了离子交换。图 4(c)为样品的 Cu2p_{3/2}精细谱。在 CSH-Cu 中，Cu2p_{3/2}和相应的卫星峰分别出现在 933.1~935.3 和 942.5~944.6 eV 范围内。相比于 CSH-Cu，PCSH-Cu 发生了红移现象

(Cu2p 的峰向低结合能处移动了约 0.2 eV)，这表明 Cu(II)离子在结合过程中与相应的活性官能团相互作用(Cu-Cl、Cu-OH 从-NH₂ 获得电子以补偿电荷)^[22]。为了进一步确认 PCSH 固定金属离子的吸附机制，对吸附前后 PCSH 的 N1s 精细光谱进行分析。如图 4(d)所示，在 PCSH 的 399.7 eV 结合能处检测到属于-NH₂/-NH⁻基团的 N1s 峰^[23]。吸附 Cu(II)离子后，PCSH-Cu 的 N1s 结合能移动到更高的位置(从 399.7 eV 到 399.9 eV)，这表明 PCSH 对 Cu(II)的化学吸附与 N 元素相关。正如前面所述，PEI 对 Cu(II)的选择性高于其他金属，当 PCSH 接触 Cu(II)后，可能会有部分与 Ca²⁺离子结合的氨基与其解离，转而与 Cu(II)离子发生结合，进一步使 N1s 结合能受到影响。以上结果说明，离子交换对不同水合硅酸钙样品吸附过程均有所贡献。而对于 PCSH，除优异的微观结构可以提供大量活性位点外，PEI 的氨基还显著增强了其化学吸附强度。上述因素共同作用，使 PCSH 展现出较强的 Cu(II)吸附能力。

2.4 催化性能

对吸附后的样品进行碱处理得到 CSH-Cu-c 和 PCSH-Cu-c。图 5 为处理前后样品的 SEM 照片。图 5(a)显示 CSH-Cu 保留了 CSH 的形貌特征，呈现出片状堆积结构。而对于 PCSH-Cu (图 5(b))，除原有的层

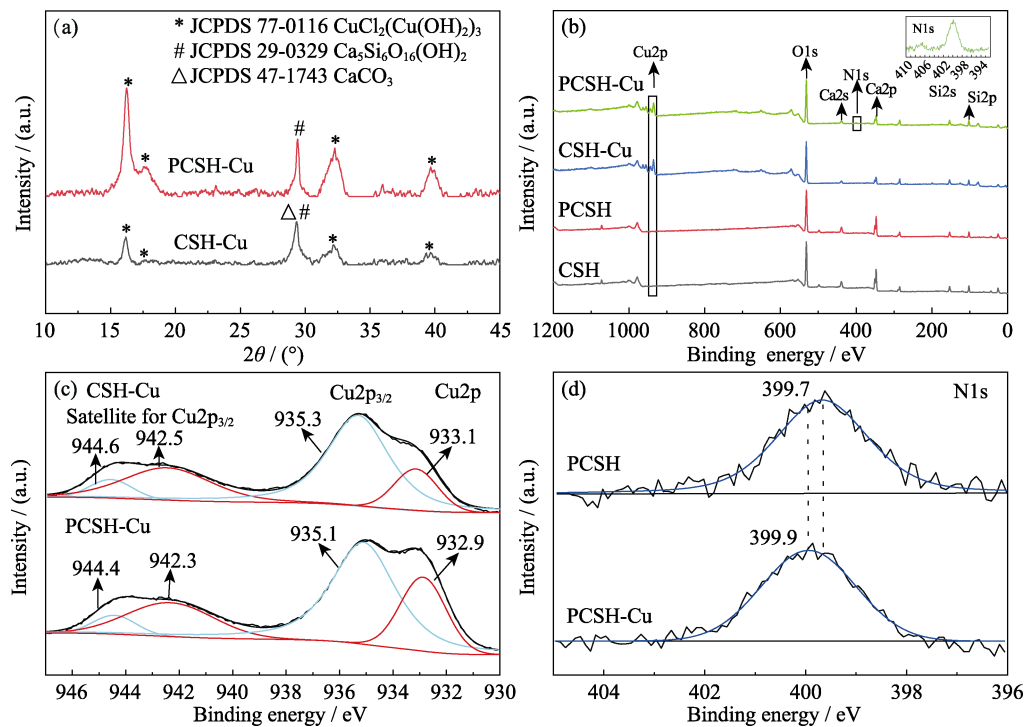


图 4 吸附 Cu 后样品的表征

Fig. 4 Characteristics of Cu-absorbed samples

(a) XRD patterns; (b) Survey scans and high-resolution scans of (c) Cu2p, (d) N1s XPS spectra

状结构外, 还在相邻片层结构之间的高能角和边缘处出现了大量由微小的纳米颗粒组成的直径为 100~150 nm 球形颗粒。PCSH-Cu 中所选区域的 EDS 结果显示, 点 1 处球状颗粒与点 2 处层状结构的元素组成比例相近(图 S4), 表明溶液中的 Cu(II)离子与吸附剂表面的氨基官能团结合后形成了由铜盐组成的球形颗粒。

大量的 Cu(II)离子被固定在 PCSH 的表面, 通过简单的碱处理可将其转化为水合硅酸钙-Cu-c 复合材料。CSH-Cu-c (图 5(c))的形貌未发生明显变化。而对于 PCSH-Cu-c (图 5(d)), 其前驱体表面的球形颗粒在处理后的转化成为由纳米棒组成的纺锤形多孔形貌。小尺寸纳米棒之间的堆叠诱导产生大量微小狭缝结构, 可以提供更多的活性位点, 并有利于反应过程中的传质。

通过分析碱热处理后样品的 XRD 图谱(图 6(a))可以得知, CSH-Cu 与 PCSH-Cu 中的碱式氯化铜在处理后的几乎全部转化为 Cu(OH)₂ (JCPDS 72-0140)与少量 CuO (JCPDS 80-1916)的混合物。此外, 与碱处理前样品相比, CSH-Cu-c 与 PCSH-Cu-c 在 $2\theta=29^\circ$

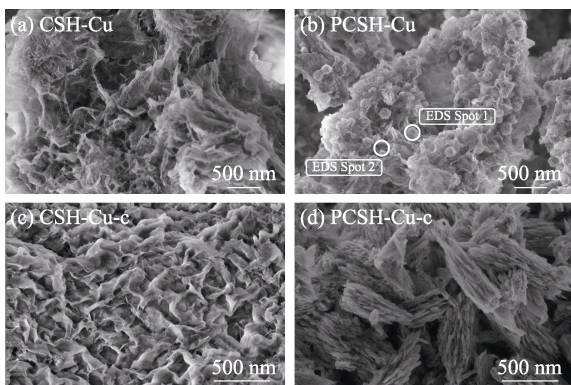


图 5 (a) CSH-Cu, (b) PCSH-Cu, (c) CSH-Cu-c, (d) PCSH-Cu-c 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a) CSH-Cu, (b) PCSH-Cu, (c) CSH-Cu-c, and (d) PCSH-Cu-c

附近归属于水合硅酸钙的主峰消失。这可能是由于吸附过程中样品内部的大量 Ca(II)被溶液中 Cu(II)的离子交换所替换, 随后样品中这些具有结构支撑作用的 Cu(II)在碱热处理过程中参与反应, 进而破坏样品的基础晶体结构框架。

碱热处理后样品的红外光谱如图 6(b)所示, 样品在 3321~3575 cm⁻¹之间的吸收峰, 归属于表面自由水、金属氢氧化物(Cu(OH)₂)以及金属氧化物(CuO)的羟基伸缩振动^[24]。由于基础晶体结构框架被破坏, CSH-Cu-c 在 972 cm⁻¹处与 PCSH-Cu-c 在 965 cm⁻¹处的 Si-O-Ca 振动峰减弱, 并且样品均在 694 cm⁻¹处出现了归属于新形成的 Si-O-Si 对称伸缩振动峰^[25-26]。此外, PCSH-Cu-c 在 1480 cm⁻¹处归属于 NH₃⁺的对称变形峰依然存在, 表明 PEI 与样品之间的结合十分稳定。

将 CSH-Cu-c 和 PCSH-Cu-c 用于催化 PMS 降解 RhB, 具体实验条件为 RhB, 20 mg/L; PMS, 0.12 g/L; 催化剂, 0.8 g/L; pH (7.0±0.3)。为比较降解反应动力学, 使用准一级反应动力学模型(公式(5))来描述 RhB 和随后的 4-NP 的降解。

$$\ln(A_t / A_0) = -k \times t \quad (5)$$

其中, A_0 和 A_t 分别为初始时刻和 t 时刻降解产物的吸光度, k 是准一级速率常数。

如图 7(a)所示, 没有催化剂, RhB 的降解非常缓慢; 添加 CSH-Cu-c 催化剂, 样品降解加快, 但 20 min 的降解率也仅达到 32%。相比之下, PCSH-Cu-c 对 PMS 的激活作用最为显著, 6 min 内对 RhB 的降解率达到 85%。表 1 比较了 PCSH-Cu-c 与文献报道其他催化剂的催化反应速率常数。本工作的 PCSH-Cu-c 的降解速率常数最高, 为其他文献报道结果的 3~50 倍(表 1)。

为充分发挥 PCSH-Cu-c 快速降解染料的优势, 将样品分散在水中并使用聚酯膜过滤悬浮液中的样

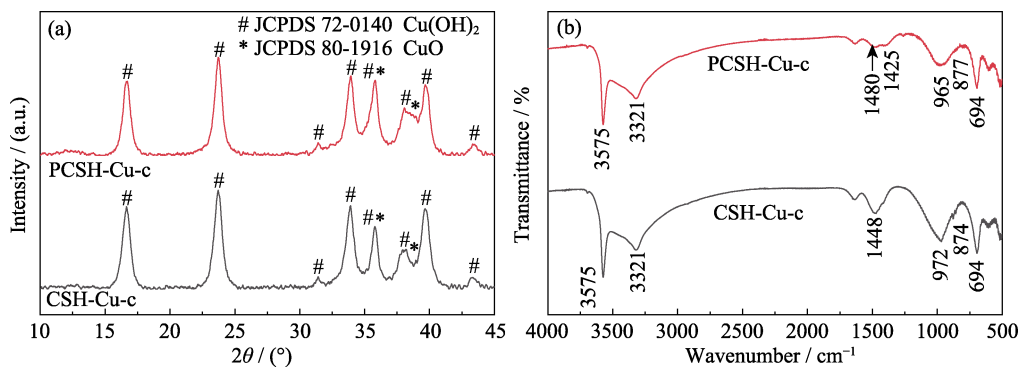


图 6 CSH-Cu-c 与 PCSH-Cu-c 的(a) XRD 和(b) FT-IR 图谱

Fig. 6 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of CSH-Cu-c and PCSH-Cu-c

品粉末, 制备得到一种简易催化膜(PCSH-Cu-c-M)。以 1 mg/L 的 RhB 溶液作为降解对象, 在液体流速为 3 mL/min 的膜催化装置中测试其催化效率。如图 7(b) 所示, RhB 溶液的颜色在经过简易催化膜后基本消失。处理后溶液的 RhB 浓度测试结果显示, RhB 的降解率在溶液通量为 15~45 mL 范围区间内由 90% 迅速下降至 73.6%(图 7(c))。这可能是由于 PCSH-Cu-c 颗粒在聚酯膜上的附着力较差, 从而造成简易催化膜的结构被水溶液破坏(本实验中未使用成膜剂)。随后, 由于 RhB 对催化剂的污染以及其他因素的影响, 其降解效率随着溶液通量的增加而缓慢下降。以上测试结果表明 PCSH-Cu-c 对于 PMS 具有显著的活化作用, 并且 PCSH-Cu-c-M 在实际应用领域中表现出极大的潜力。

通过 XPS 对反应前后 PCSH-Cu-c 表面元素和化学状态的变化进行了表征。如图所示, 样品中的铜离子(图 8(a))与氧空位含量(图 8(b))均发生变化, 表明都参与了反应。据相关文献报道, 金属基催化剂中活性位点的特征, 如表面羟基、金属离子与氧空位会对 PMS 活化产生重要作用^[31]。反应前样品的 Cu2p 与 O1s 分峰结果分别如图 8(c, d)所示。根据理论计算, PCSH-Cu-c 中的 Cu⁺与氧空位含量分别为 32.3%、64.6%, 显著高于 CSH-Cu-c 的 23.1%、47.7%。以上表明, 与 CSH-Cu-c 相比, PCSH-Cu-c 在催化反应中具有更多的活性位点。

为进一步探究 PCSH-Cu-c 活化 PMS 机制, 在相同的 RhB 降解实验条件下, 本研究分别使用不同的自由基捕获剂(TBA: 羟基自由基($\cdot\text{OH}$); EtOH: $\cdot\text{OH}$

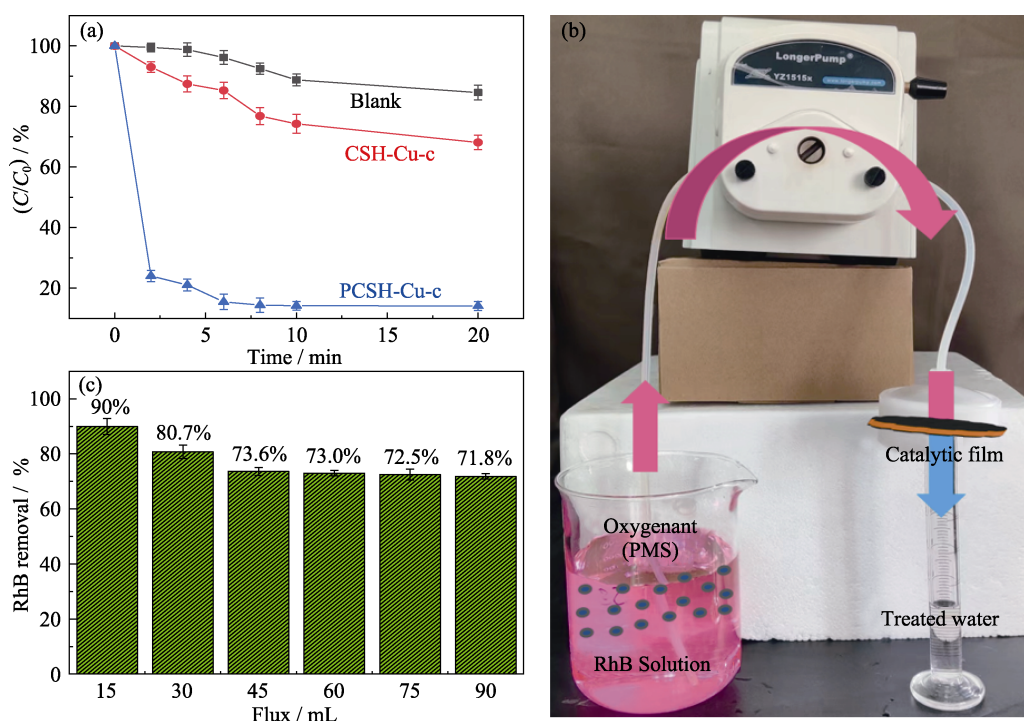


图 7 CSH-Cu-c 和 PCSH-Cu-c 催化 PMS 降解 RhB 的性能

Fig. 7 Degradation of RhB by PMS with CSH-Cu-c and PCSH-Cu-c

(a) RhB residue percentage; (b) Photo of catalytic device; (c) Catalytic performance of PCSH-Cu-c-M

表 1 不同材料催化 PMS 降解 RhB 的速率常数(k)

Table 1 Rate constants (k) for the degradation of RhB by PMS with different catalysts

Catalyst	$C_1/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{PMS}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{RhB}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	k/min^{-1}	Ref.
MPC	1	0.616	20	0.013	[27]
$\alpha\text{-MnO}_2/\text{Pal}$	0.1	0.1	20	0.0204	[28]
Vis/ BiVO_4	0.5	0.616	10	0.04	[29]
rGO-CoPc	0.3	0.616	10	0.288	[30]
CSH-Cu-c	0.8	0.12	20	0.036	This work
PCSH-Cu-c	0.8	0.12	20	0.7135	This work

C_1 , C_{PMS} , and C_{RhB} are the concentrations of catalyst, PMS and RhB, respectively

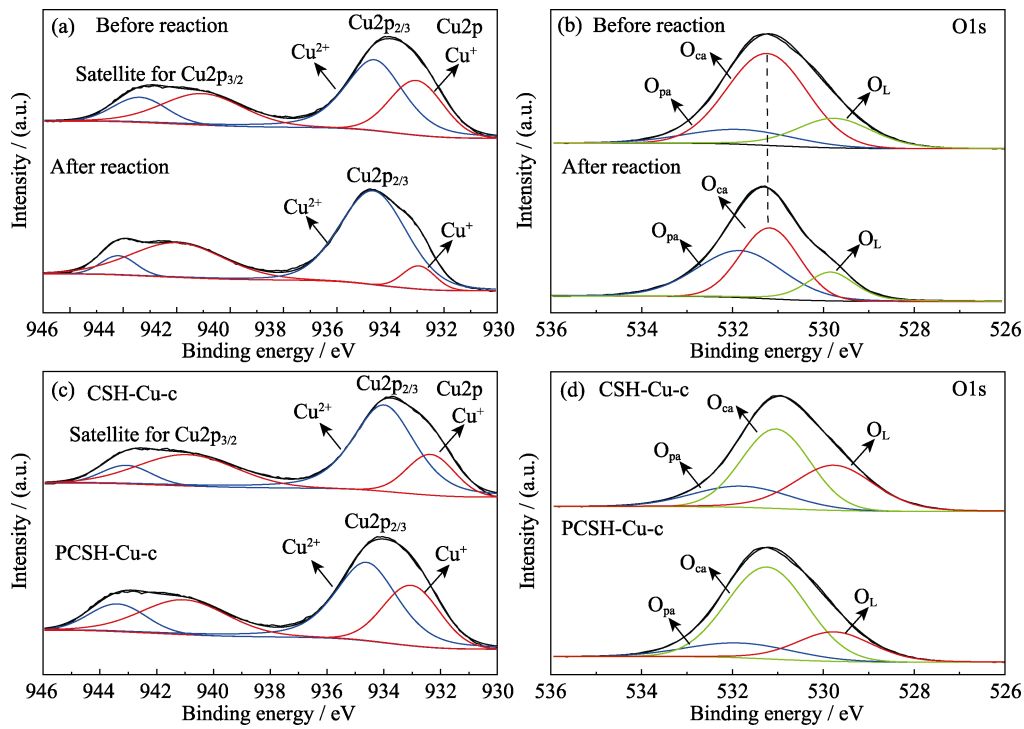


图 8 样品表面元素和化学状态表征

Fig. 8 Surface elements and chemical status of samples

(a) Cu2p and (b) O1s XPS spectra of PCSH-Cu-c before and after reaction; (c) Cu2p and (d) O1s XPS spectra of CSH-Cu-c and PCSH-Cu-c before reaction

和硫酸根自由基(SO₄^{•-}); NaN₃: 单线态氧(¹O₂); BQ: 超氧自由基(•O₂⁻)进行了催化实验^[32]。如图 9 所示, 加入 BQ 与 NaN₃ 均使样品的降解效率大幅下降; 加入 TBA 后降解率小幅下降, 而加入 EtOH 使下降程度更加明显。测试结果表明, •OH、¹O₂、SO₄^{•-}和•O₂⁻均参加了降解反应, 并且•O₂⁻是主要活性物质。

据相关研究报道, 过渡金属离子、金属氧化物和羟基化金属物可以通过还原作用激活 PMS, 产生大量具有强氧化性的羟基自由基、单线态氧、超氧自由基、硫酸根自由基, 从而有效降解有机污染物^[33-35]。铜基催化剂的活化机制为^[36]:

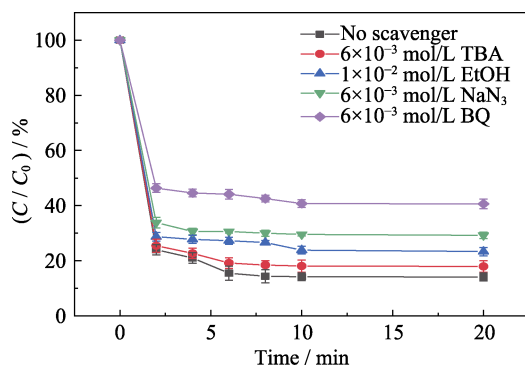
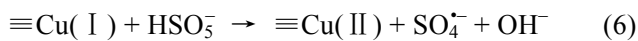
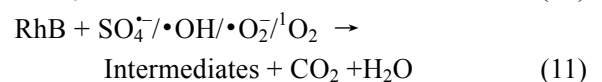
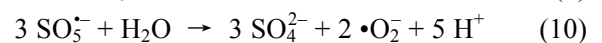
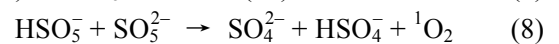
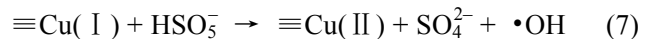


图 9 PCSH-Cu-c 自由基捕获试验

Fig. 9 Free radical capture experiments of PCSH-Cu-c



此外, PMS 的活化能力还会受到催化剂中金属成分的负载量以及形态分布影响。本工作所制催化剂中含有大量的金属活性成分, 并且未经高温处理, 具有良好的晶型结构与小尺寸的晶粒分布, 因此表现出优异的催化能力。

进一步将 CSH-Cu-c 和 PCSH-Cu-c 用于催化 NaBH₄ 还原降解 4-NP 实验, 具体条件: [4-NP]=10⁻⁴ mol/L; [NaBH₄]=5×10⁻³ mol/L; [催化剂]=0.167 g/L; pH (11.0±0.3)。NaBH₄ 将 4-NP 降解为 4-氨基苯酚的机制较为复杂, 在金属催化剂体系中, 可能是通过金属离子完成氢化物转移(从 BH₄⁻到 4-NP), 从而促使还原反应高效进行^[37]。图 10 显示使用 PCSH-Cu-c 作为催化剂, 3 min 内 4-NP 的降解率达到 87%, 反应混合物的亮黄色几乎变成无色(图 10 插图)。值得注意的是, 本实验在较低浓度的还原剂(n(NaBH₄): n(4-NP)=50: 1)和催化剂条件下取得了理想的实验结果(表 2)。

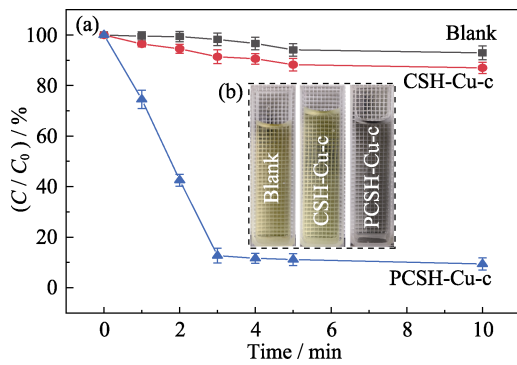


图 10 4-NP 剩余浓度随时间的变化曲线

Fig. 10 Change of 4-NP residue percentage

Inset: photograph of the 4-NP solution after 3 min degradation

表 2 不同材料催化 NaBH_4 降解 4-NP 的速率常数(k)Table 2 Rate constants (k) for the degradation of 4-NP by NaBH_4 with different catalysts

Catalyst	$C_1/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{NaBH}_4}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{4\text{-NP}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$k/(\times 10^{-3}, \text{s}^{-1})$	Ref.
CuO NLS	0.307	10	0.12	0.36	[38]
Ag-NP/C	0.333	6.667	4.7×10^{-2}	1.69	[39]
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{rGO}/\text{PVP}$	2.5	62.5	0.125	2.3	[40]
Pd-FG	0.5	10	0.1	2.35	[41]
CSH-Cu-c	0.167	5	0.1	0.61	This work
PCSH-Cu-c	0.167	5	0.1	11.47	This work

C_1 , C_{NaBH_4} , and $C_{4\text{-NP}}$ are the concentrations of catalyst, NaBH_4 , and 4-NP, respectively

上述结果表明,由 PCSH 吸附剂制备的催化剂在不同领域都表现出显著的催化性能,这是因为样品表面含有大量的有效催化活性成分,并且 PCSH-Cu-c 的形态较为均匀,分散性较高,呈现出有利于传质的微观结构。上述工作既证实了“金属污染物转化为催化材料”的实际应用潜力,又揭示了桥接材料水合硅酸钙的相关性质对催化能力的重要影响。

3 结论

本工作利用粉煤灰为硅源制备的改性水合硅酸钙作为中间桥接材料,探索了一条将水溶液中的铜元素转化为催化剂活性物质的途径。结果证明 PEI 对 CaCO_3 的形成有显著限制作用。与 CSH 相比,PEI 的空间位阻作用使 PCSH 呈现出大比表面积 ($371 \text{ m}^2/\text{g}$)、细微孔径、高度多孔的优异显微结构,为样品与吸附质的接触提供了更多的活性位点。结合氨基官能团对 Cu(II) 的高选择性络合,使 PCSH 对 Cu(II) 的吸附量高达 588 mg/g 。因此,相应催化

剂的有效成分含量与形态也得到了改善。以 PCSH 为桥接材料制得的催化剂在 PMS 氧化反应(6 min 时 RhB 降解率达到 85%)和 NaBH_4 还原反应(3 min 时 4-NP 降解率达到 87%)中表现出优异的催化性能。本工作提供了一种适用于多领域的铜基高效催化剂,实现了“金属污染物”转化为“催化材料”的可持续发展策略,同时具有原料成本低、制备工艺简单、应用范围广等多种优点,将有助于环境领域的治理改善。

参考文献:

- [1] CHEN H, WANG X, LI J, *et al.* Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(11)**: 6073.
- [2] GAWANDE M B, GOSWAMI A, FELPIN F X, *et al.* Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in review catalysis. *Chemical Reviews*, 2016, **116(6)**: 3722.
- [3] KOHANTORABI M, MOUSSAVI G, GIANNAKIS S. A review of the innovations in metal- and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **411**: 127957.
- [4] ADITYA T, JANA J, SINGH N K, *et al.* Remarkable facet selective reduction of 4-nitrophenol by morphologically tailored (111) faceted Cu_2O nanocatalyst. *ACS Omega*, 2017, **2(5)**: 1968.
- [5] TONG T, ZHAO S, BOO C, *et al.* Relating silica scaling in reverse osmosis to membrane surface properties. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51(8)**: 4396.
- [6] BERA A, TRIVEDI J S, KUMAR S B, *et al.* Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **343**: 86.
- [7] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92(3)**: 407.
- [8] SUN L, WU J, WANG J, *et al.* CO_2 -assisted ‘Weathering’ of steel slag-derived calcium silicate hydrate: A generalized strategy for recycling noble metals and constructing SiO_2 -based nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **622**: 1008.
- [9] SHAO N, TANG S, LIU Z, *et al.* Hierarchically structured calcium silicate hydrate-based nanocomposites derived from steel slag for highly efficient heavy metal removal from wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(11)**: 14926.
- [10] CHEN L, WANG X, CHEN Y, *et al.* Recycling heavy metals from wastewater for photocatalytic CO_2 reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **402**: 125922.
- [11] CHEN Z, LI Y, CAI Y, *et al.* Application of covalent organic frameworks and metal-organic frameworks nanomaterials in organic/inorganic pollutants removal from solutions through sorption-catalysis strategies. *Carbon Research*, 2023, **2(1)**: 8.
- [12] TAUSTER S J, FUNG S C. Strong metal-support interactions-occurrence among binary oxides of groups IIA-VB. *Journal of Catalysis*, 1978, **55(1)**: 29.
- [13] GU H, LIU X, WANG S, *et al.* COF-based composites: extraordinary removal performance for heavy metals and radionuclides from aqueous solutions. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, **260(1)**: 23.
- [14] WANG X, LI X, WANG J, *et al.* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions

- from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 260.
- [15] GUO H, SUN P, LIANG Y, *et al.* In-situ fabrication of polyelectrolyte-CSH superhydrophilic coatings via layer-by-layer assembly. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **253**: 198.
- [16] MEISZTERICS A, ROSTA L, PETERLIK H, *et al.* Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114(38)**: 10403.
- [17] KLONKOWSKI A M, GROBENLA B, WIDERNIK T, *et al.* The coordination state of copper(II) complexes anchored and grafted onto the surface of organically modified silicates. *Langmuir*, 1999, **15(18)**: 5814.
- [18] GODIYA C B, REVADEKAR C, KIM J, *et al.* Amine-bilayer-functionalized cellulose-chitosan composite hydrogel for the efficient uptake of hazardous metal cations and catalysis in polluted water. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **436**: 129112.
- [19] VICENNATI P, GIULIANO A, ORTAGGI G, *et al.* Polyethylenimine in medicinal chemistry. *Current Medicinal Chemistry*, 2008, **15(27)**: 2826.
- [20] NOSRATI A, LARSSON M, LINDEN J B, *et al.* Polyethylenimine functionalized mesoporous diatomite particles for selective copper recovery from aqueous media. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, **166**: 29.
- [21] HUANG Y, WU H, SHAO T, *et al.* Enhanced copper adsorption by DTPA-chitosan/alginate composite beads: Mechanism and application in simulated electroplating wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **339**: 322.
- [22] CHADWICK D, KAROLEWSKI M A. Calibration of XPS core-level binding-energies-influence of the surface chemical-shift. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1981, **24(2)**: 181.
- [23] SUTIRMAN Z A, SANAGI M M, ABD KARIM K J, *et al.* Equilibrium, kinetic and mechanism studies of Cu(II) and Cd(II) ions adsorption by modified chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, **116**: 255.
- [24] PENG B, SONG T, WANG T, *et al.* Facile synthesis of Fe₃O₄@Cu(OH)₂ composites and their arsenic adsorption application. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **299**: 15.
- [25] ZHAO C M, WANG G C, LI S L, *et al.* Reaction pathway led by silicate structure transformation on decomposition of CaSiO₃ in alkali fusion process using NaOH. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, **25(11)**: 3827.
- [26] ZHANG S, ZHANG X, BAI C, *et al.* Effect of TiO₂ content on the structure of CaO-SiO₂-TiO₂ system by molecular dynamics simulation. *ISIJ International*, 2013, **53(7)**: 1131.
- [27] ZHU K, LIU C, XIA W, *et al.* Non-radical pathway dominated degradation of organic pollutants by nitrogen-doped microtube porous graphitic carbon derived from biomass for activating peroxymonosulfate: performance, mechanism and environmental application. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **625**: 890.
- [28] HUANG C, WANG Y, GONG M, *et al.* α -MnO₂/palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, 2020, **230**: 115877.
- [29] LIU Y, GUO H, ZHANG Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by BiVO₄ under visible light for degradation of Rhodamine B. *Chemical Physics Letters*, 2016, **653**: 101.
- [30] MARINESCU C, BEN ALI M, HAMDI A, *et al.* Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: a highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for Rhodamine B and pentachlorophenol degradation. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **336**: 465.
- [31] ZHAO Y, AN H, FENG J, *et al.* Impact of crystal types of AgFeO₂ nanoparticles on the peroxymonosulfate activation in the water. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53(8)**: 4500.
- [32] QIN Q, QIAO N, LIU Y, *et al.* Spongelike porous CuO as an efficient peroxymonosulfate activator for degradation of Acid Orange 7. *Applied Surface Science*, 2020, **521**: 146479.
- [33] LAN Q, SUN S R, WU P, *et al.* Co-doped CuO/visible light synergistic activation of PMS for degradation of Rhodamine B and its mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(11)**: 1171.
- [34] XIAO R, LUO Z, WEI Z, *et al.* Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2018, **19**: 51.
- [35] DUAN X, SU C, MIAO J, *et al.* Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **220**: 626.
- [36] ZHAO Y, WANG H, LI X, *et al.* Recovery of CuO/C catalyst from spent anode material in battery to activate peroxymonosulfate for refractory organic contaminants degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **420**: 126552.
- [37] SINGH C, GOYAL A, SINGHAL S. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. *Nanoscale*, 2014, **6(14)**: 7959.
- [38] BHATTACHARJEE A, AHMARUZZAMAN M. Green synthesis of 2D CuO nanoleaves (NLs) and its application for the reduction of p-nitrophenol. *Materials Letters*, 2015, **161**: 79.
- [39] TANG S, VONGEHR S, MENG X. Carbon spheres with controllable silver nanoparticle doping. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(2)**: 977.
- [40] YANG T, ZOU H Y, HUANG C Z. Synergetic catalytic effect of Cu_{2-x}Se nanoparticles and reduced graphene oxide coembedded in electrospun nanofibers for the reduction of a typical refractory organic compound. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(28)**: 15447.
- [41] WANG Z, XU C, GAO G, *et al.* Facile synthesis of well-dispersed Pd-graphene nanohybrids and their catalytic properties in 4-nitrophenol reduction. *RSC Advances*, 2014, **4(26)**: 13644.

补充材料:

粉煤灰衍生水合硅酸钙 PEI 改性及吸附去除 Cu(II)与催化降解有机污染物

汤亚^{1,2}, 孙盛睿², 樊佳^{1,2}, 杨庆峰³, 董满江², 寇佳慧¹, 刘阳桥²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 中国科学院 上海高等研究院, 上海 201210)

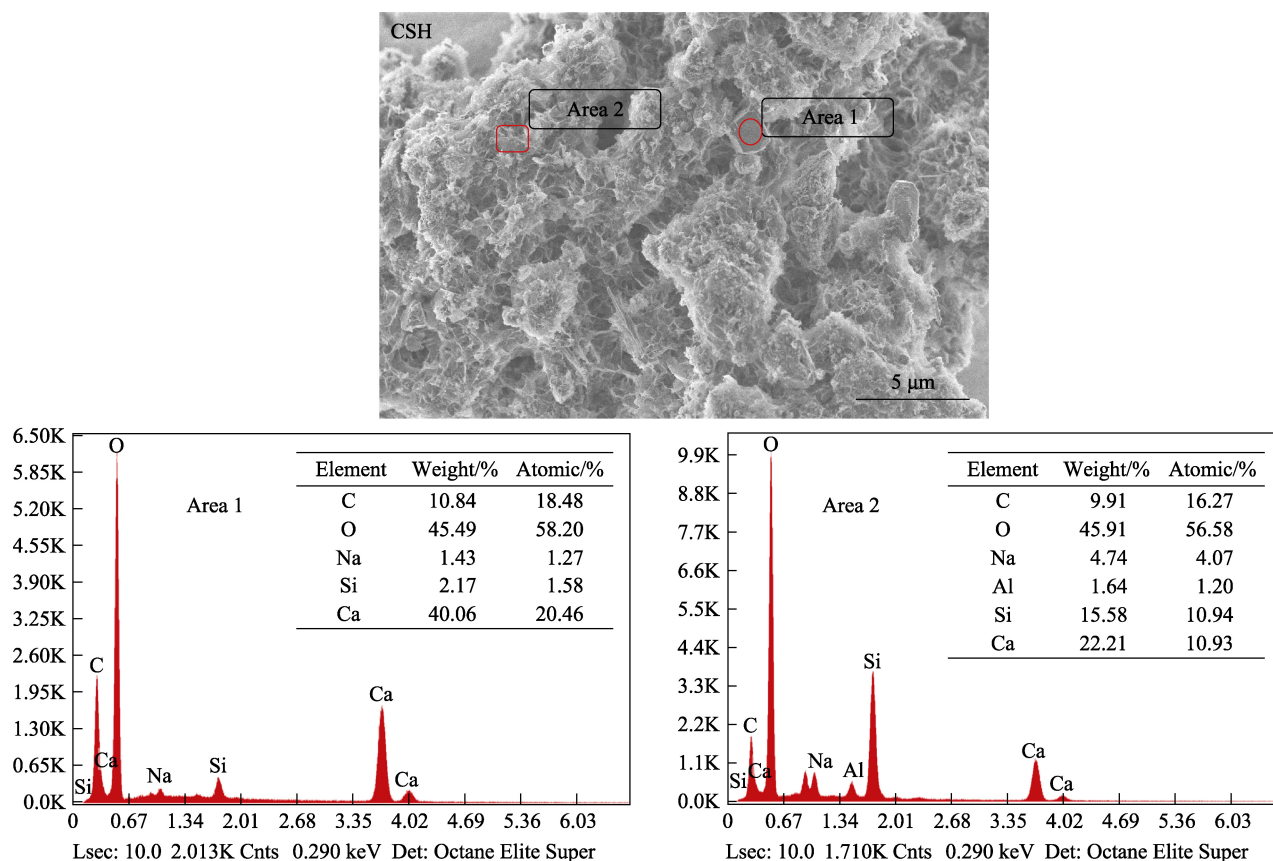


图 S1 CSH 的 EDS 分析
Fig. S1 EDS analyses of CSH

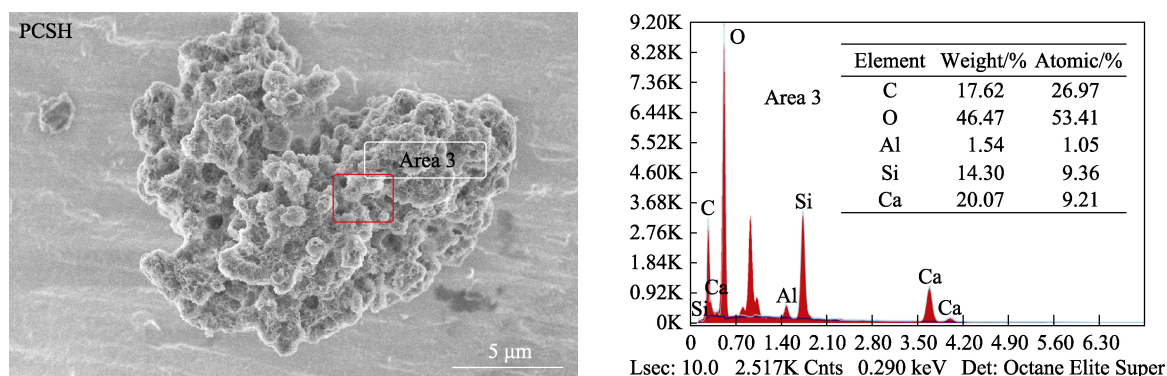


图 S2 PCSH 的 EDS 分析
Fig. S2 EDS analysis of PCSH

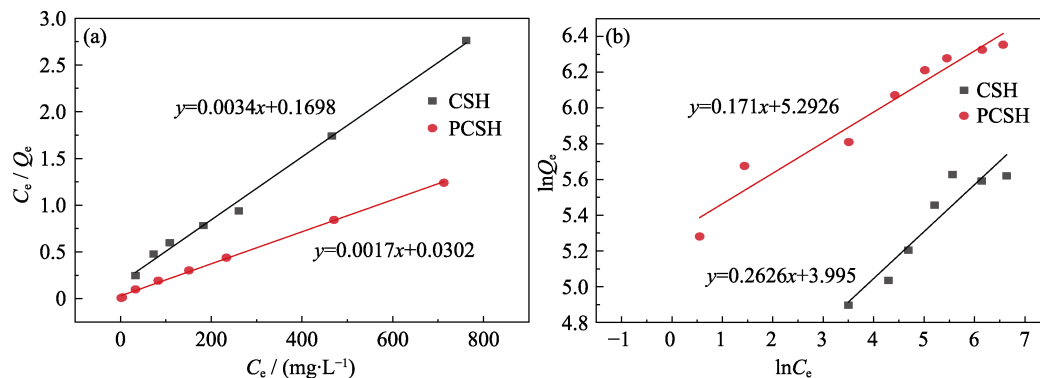


图 S3 CSH 与 PCSH 在(a) Langmuir 模型和(b) Freundlich 模型中的吸附等温线拟合
Fig. S3 Linear fitting curves of (a) Langmuir model and (b) Freundlich model for isotherms of CSH and PCSH

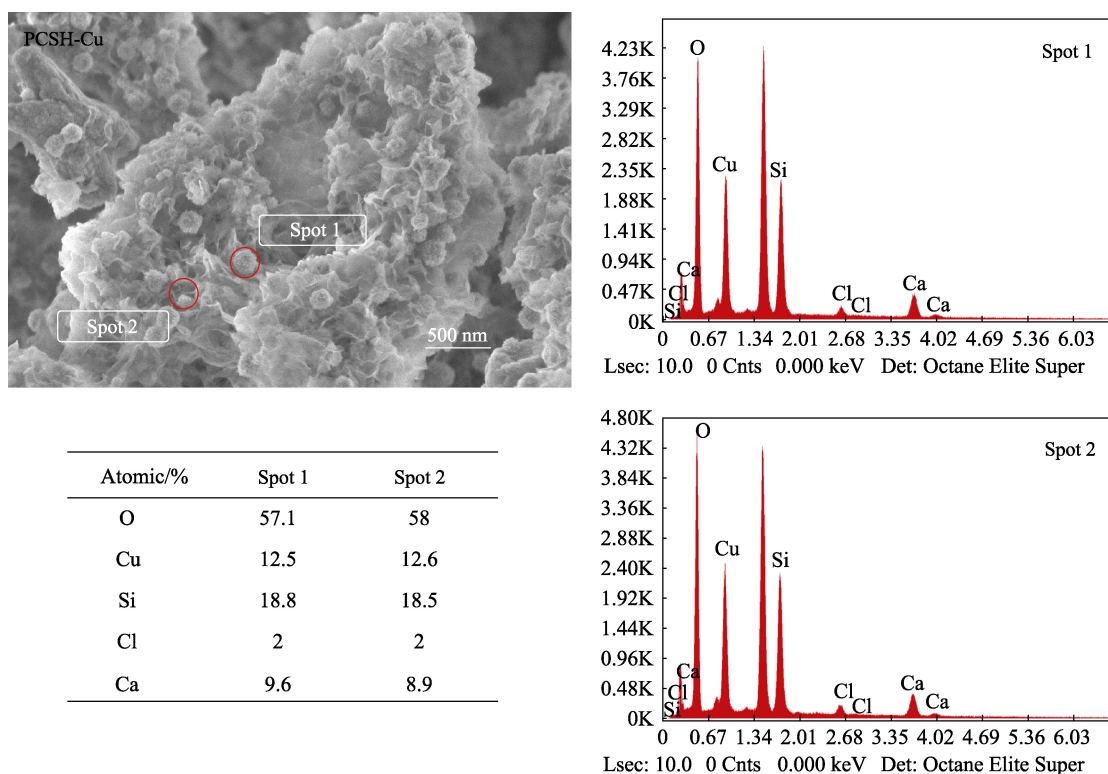


图 S4 PCSH-Cu 的 EDS 分析
Fig. S4 EDS analyses of PCSH-Cu

表 S1 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合参数

Table S1 Langmuir and Freundlich isotherm fitting parameters

Sample	Langmuir model			Freundlich model		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
CSH	294.10	0.0200	0.9945	3.810	54.00	0.8670
PCSH	588.23	0.0563	0.9982	5.848	198.86	0.9450

表 S2 文献中报道的各种吸附剂对 Cu(II) 的最大吸附能力比较

Table S2 Comparison of maximum adsorption capacities of various sorbents as reported in the literature for Cu(II)

Sample	$q / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Ref.
Activated carbon	10	921	[S1]
Modified SBA-15 mesoporous silica	46	317	[S2]
MCM-48	126	511	[S3]
Citrate-LDH	137	8	[S4]
Mesoporous silica	153	462	[S5]
Humulus scandens-derived biochars	221	450	[S6]
Steel slag-derived CSH	244	77	[S7]
Amorphous molybdenum sulphide	259	28	[S8]
NPCS-PEI	276	491	[S9]
CSH	294	240	This work
PCSH	588	371	This work

参考文献:

- [S1] MACIAS-GARCIA A, GOMEZ CORZO M, ALFARO DOMINGUEZ M, *et al.* Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu(II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **328**: 46.
- [S2] MURESEANU M, REISS A, STEFANESCU I, *et al.* Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere*, 2008, **73(9)**: 1499.
- [S3] ANBIA M, KARGOSHA K, KHOSHBOOEI S. Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, **93**: 779.
- [S4] HAI NGUYEN T, LIN C-C, WOO S H, *et al.* Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Applied Clay Science*, 2018, **154**: 17.
- [S5] SANTHAMOORTHY M, THIRUPATHI K, PERIYASAMY T, *et al.* Synthesis of bifunctional groups-integrated mesoporous silica hybrid adsorbent for simultaneous removal of Hg^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 2022, **29**: 101808.
- [S6] BAI X, XING L, LIU N, *et al.* Humulus scandens-derived biochars for the effective removal of heavy metal ions: Isotherm/Kinetic study, column adsorption and mechanism investigation. *Nanomaterials*, 2021, **11(12)**: 3255.
- [S7] WANG S, PENG X, TANG L, *et al.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the formation of calcium silicate hydrates: from amorphous to crystalline phases. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2018, **33(5)**: 1150.
- [S8] FU W, JI G, CHEN H, *et al.* Engineering anion resin based amorphous molybdenum sulphide composite for treatment of authentic acid mine drainage. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8(5)**: 104072.
- [S9] LIU T, GOU S, HE Y, *et al.* N-methylene phosphonic chitosan aerogels for efficient capture of Cu^{2+} and Pb^{2+} from aqueous environment. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **269**: 118355.