



硅酸镁铝吸附材料去除 DSP 聚醚中过渡金属离子性能研究

王建宁¹, 顾艳², 王刚强^{1,2}, 金一丰³, 吕汪洋¹, 李楠¹

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018; 2. 浙江理工大学科技与艺术学院, 浙江绍兴 312369; 3. 浙江皇马科技股份有限公司, 浙江绍兴 312363)

摘要: 二苯乙基苯酚聚氧乙烯醚(DSP 聚醚)是一种光刻胶显影液用的特种表面活性剂,其在合成过程中常会引入过渡金属离子杂质。为了吸附 DSP 聚醚中的过渡金属离子杂质,采用水热合成法制备了不同镁铝比的硅酸镁铝吸附材料,借助 SEM、TEM、BET、XPS 等测试手段对其进行表征,并进行吸附实验考察该材料在不同镁铝比及不同吸附条件下对过渡金属离子的吸附性能。结果表明:当投料镁铝比为 5:1 时,硅酸镁铝展现出最佳的吸附性能。在该镁铝比条件下,30 mg 硅酸镁铝加入 15 mg/L 的 Fe(III)溶液中,30 min 内 Fe(III)的去除率可达 95.6%;在 pH 值为 2~6 的酸性环境中,该材料仍能保持优异的吸附效率,且具备良好的循环使用性能;硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)在 DSP 聚醚水溶液中对 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II) 同样展现出优异的去 除能力,对过渡金属离子的去除率仍可保持在 95%。进一步研究发现,该硅酸镁铝材料可以通过静电吸引、物理吸附和化学吸附 3 种机制去除过渡金属离子。该硅酸镁铝材料的制备方法简单且吸附效率高,为去除 DSP 聚醚中过渡金属离子杂质提供了解决思路。

关键词: DSP 聚醚;过渡金属离子;半导体清洗;硅酸镁铝;吸附

中图分类号: X76

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)09-0634-12

引文格式: 王建宁,顾艳,王刚强,等. 硅酸镁铝吸附材料去除 DSP 聚醚中过渡金属离子性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(5):634-645.

Reference Format: WANG Jianning, GU Yan, WANG Gangqiang, et al. Research on the performance of magnesium-aluminum silicate-adsorbent materials in removing transition metal ions from DSP polyether[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(5): 634-645.

Research on the performance of magnesium-aluminum silicate-adsorbent materials in removing transition metal ions from DSP polyether

WANG Jianning¹, GU Yan², WANG Gangqiang^{1,2}, JIN Yifeng³, LÜ Wangyang¹, LI Nan¹

(1. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Keyi College of Zhejiang Sci-Tech University, Shaoxing 312369, China; 3. Zhejiang Huangma Technology Co., Ltd., Shaoxing 312363, China)

Abstract: Diphenyl styryl phenol polyoxyethylene ether (DSP polyether), a specialized surfactant employed in photoresist developers, inherently introduces transition metal ion impurities during synthesis. To address this issue, magnesium-aluminum silicate-adsorbents with different magnesium-aluminum ratios were synthesized via hydrothermal methods and characterized using SEM, TEM, BET, and XPS. Their adsorption performance was systematically evaluated under varying synthesis parameters and operational conditions. Results demonstrated the optimal performance at a magnesium-aluminum feed ratio of 5:1, where 30 mg of the adsorbent achieved 95.6% Fe(III) removal from a 15 mg/L solution within 30

收稿日期: 2024-12-18 网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划(2023C01073)

作者简介: 王建宁(2000—),女,山东淄博人,硕士研究生,主要从事硅酸镁铝吸附过渡金属离子方面的研究。

通信作者: 李楠, E-mail: linan@zstu.edu.cn

minutes. In acidic environments (pH 2-6), the material maintained excellent adsorption efficiency and recyclability. Magnesium-aluminum silicate ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) exhibited outstanding removal capability for Fe(III), Cu(II) and Zn(II), achieving a 95% removal rate for transition metal ions in the DSP polyether system. Further studies found that the magnesium-aluminum silicate material could remove transition metal ions through three mechanisms: electrostatic attraction, physical adsorption and chemical adsorption. This synthesis strategy, combined with robust adsorption efficacy, offers a practical approach for eliminating transition metal contaminants in DSP polyether systems.

Key words: DSP polyether; transition metal ions; semiconductor cleaning; aluminium-magnesium silicates; adsorption

0 引言

作为全球最大的消费电子产品生产国,中国越来越多的科研工作者把目光聚焦到了完善半导体器件制造工艺上^[1]。其中,半导体器件制造的关键步骤光刻工艺受到广泛关注。显影液作为光刻工艺的重要基础材料,其表面活性剂添加技术通过降低溶液表面张力提升了光刻胶的浸润性,因而成为该领域的研究重点^[2]。其中,二苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚(DSP 聚醚)作为光刻胶显影液专用表面活性剂,在配方中展现出卓越的分散性、润湿性和泡沫控制性能。目前国内生产的 DSP 聚醚在润湿性方面已接近国外领先水平,但在纯度上仍存在一定的差距^[3],DSP 聚醚的制备分为两个部分。由苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)与苯乙烯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)烷基化制备得到二苯乙烯基苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, 又称 DSP),通过与环氧乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)进行乙氧基化反应得到 DSP 聚醚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$)。在 DSP 与 C_2H_4 的烷基化反应中,路易斯酸催化剂(如 FeCl_3 、 CuSO_4 或 ZnCl_2)的残留问题需重点关注,若催化剂未经严格纯化或未完全回收,其携带的过渡金属离子(如 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)等)将残存于终产物 DSP 中^[4]。此类金属杂质会与光刻胶组分发生副反应,导致光刻胶性能下降^[5]。常用的过渡金属离子去除技术有化学沉淀法、离子交换法、电化学法和吸附法等。化学沉淀法能够有效去除过渡金属离子,但通常需要使用大量化学试剂,易造成环境污染,沉淀过程难以控制,导致处理效果不稳定^[6];离子交换法虽然可以选择性去除特定金属离子,但成本较高,树脂的再生和维护过程复杂,不适于大规模使用^[7];电化学法虽具有处理效率高的优点,但设备成本高、操作过程复杂,且存在引起二次污染的风险^[8]。对比以上 3 种方法,吸附法凭借低成本、高效率和操作简便的优势,结合吸附材料的可再生性,可进一步降低应用成

本并减少对环境的负面影响。

近年来,硅酸盐材料因其复杂的孔隙结构、高比表面积和优异的化学稳定性,在吸附材料领域显示出巨大的应用潜力^[9]。硅酸盐具有特定的拓扑网络结构,该结构由 TO_4 四面体连接而成(其中 T 通常代表 Si、Al 或 Ti 等元素)^[10],这些四面体是构建硅酸盐骨架的基础结构单元,也被称为构筑单元(Building unit, BU)^[11]。硅酸盐材料表面含有的羟基($-\text{OH}$)和硅氧基($-\text{Si}-\text{O}-$)等基团,可以与金属离子发生络合、配位或静电作用,实现对金属离子的吸附^[12]。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)定义,多孔材料按孔径可分为微孔($<2\text{ nm}$)、介孔($2\sim 50\text{ nm}$)和大孔($>50\text{ nm}$)3 类^[13]。其中,微孔材料因纳米级限域效应展现出高比表面积特性,有利于活性位点的密集分布;而介孔与大孔材料凭借其扩大的孔径结构,显著提升了吸附质在孔道内的传质效率^[14]。通过调控硅酸盐材料的孔结构,使其具有微孔和介孔的多孔结构,可以使吸附材料具备较大的吸附容量和较快的吸附速率。硅酸镁铝是一种含有 Si、Mg、Al 等元素的无机硅酸盐,呈现出由铝镁氧八面体和硅氧四面体构成的三维片状结构,在吸附材料、催化剂、药物载体、化妆品等领域应用广泛^[15]。硅酸镁铝的制备方法主要有矿物提取法、溶液沉淀法和水热合成法^[16]。目前多通过从凹凸棒黏土中提取来获得硅酸镁铝,但此方法成本较高,且硅酸镁铝比表面积较小、吸附效率低。以人工合成法通过结构调控可同步提升材料比表面积与吸附活性,例如廖晓峰等^[17]以水热合成法制备了一种硅酸镁铝复合纳米材料吸附材料,其比表面积达到 $179.1\text{ m}^2/\text{g}$,可以通过配位作用吸附铅离子。采用水热合成法制备的硅酸镁铝分散度较好、纯度高、形貌均匀^[18]。

为吸附 DSP 聚醚产品中的过渡金属离子杂质,本文采用水热合成法制备了一种硅酸镁铝吸附材料,对硅酸镁铝的形貌、结晶结构及比表面积进行了表征分析,优化了吸附材料的制备条件(投料镁铝

比)以及吸附条件(过渡金属离子杂质浓度、硅酸镁铝投加量、吸附时间、pH 值等),探究了该材料的循环使用性能以及在 DSP 聚醚体系中的吸附性能,并对该材料的吸附机制进行研究。本研究为 DSP 聚醚中杂质过渡金属离子的去除提供了关键技术支撑,同时拓展了多孔硅酸盐材料在有机体系杂质去除中的应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

锌标准溶液(质量浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$),氯化镁(99.0%),氯化铝(99.9%),硅酸钠(Na_2O 质量分数 $\geq 18\%$, SiO_2 质量分数 $\geq 60\%$),邻二氮菲亚铁离子指示剂(99.9%),超纯级乙酸钠(99.9%),分析纯盐酸羟胺(99%),柠檬酸钠(98.0%),氯化钾(99.5%),硼酸(99.5%),氢氧化钠(97.0%),碳酸氢钠(99.9%),锌试剂(99.9%)均购自阿拉丁试剂

有限公司;DSP 聚醚购自浙江皇马科技股份有限公司;分析纯无水硫酸铁(99.0%)和水硫酸铜(99.0%)购自上海振欣试剂厂。

1.2 吸附材料的制备

图 1 为硅酸镁铝的制备流程图。将 100 mL 浓度为 0.35 mol/L 的 MgCl_2 水溶液逐滴加至 100 mL 浓度为 0.45 mol/L 的 Na_2SiO_3 水溶液中,搅拌时间为 30 min,反应结束后得到白色悬浊液 1;将不同体积(见表 1)浓度为 0.35 mol/L 的 AlCl_3 水溶液逐滴滴入白色悬浊液 1 中,搅拌时间为 20 min,反应结束后得到白色悬浊液 2;将白色悬浊液 2 移入聚四氟乙烯反应釜,放入烘箱中进行水热反应,烘箱温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 18 h。反应结束后进行离心、洗涤、烘干,得到白色块状固体,研磨后得到的白色粉末即为不同镁铝比的硅酸镁铝吸附材料。硅酸镁和硅酸铝的制备流程同上,只需去除相应不必要的原料即可。

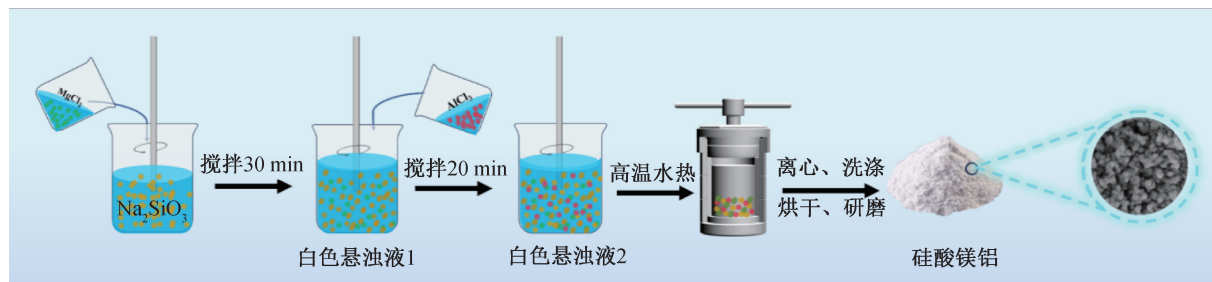


图 1 制备流程图

表 1 不同镁铝比硅酸镁铝的投料体积

镁与铝物质的量比	投料体积/mL		
	氯化镁	氯化铝	硅酸钠
2:1	100	50	140
3:1	100	33	140
4:1	100	25	140
5:1	100	20	140
6:1	100	17	140
无氯化铝	100	0	140
无氯化镁	0	20	140

1.3 吸附材料的表征

1.3.1 形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜(Gemini500,德国 Carl Zeiss 公司)对硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的表面形貌进行表征;采用透射电子显微镜(talos F200x G,美国 FEI 公司)对硅酸镁铝的微观结构进行表征。

1.3.2 结构表征

采用 X 射线二维衍射仪(D8 Discover,德国 Bruker 公司)对硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的晶体

结构进行表征,电压 40 kV ,电流 40 mA ,检测范围 $5^\circ \sim 80^\circ$;采用傅里叶红外光谱(Nicolet 5700,美国 Thermo 公司)对不同投料镁铝比的硅酸镁铝的化学结构进行分析;采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB25011,美国 Thermo 公司)检测硅酸镁铝的表面元素,X 射线源,单色 $\text{Al-K}\alpha$ 靶($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$);采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(720,美国 Agilent 公司)对硅酸镁铝中镁元素和铝元素的含量进行定量分析。采用全自动比表面积及空隙度分析仪(ASAP 2460,美国 Micromeritics 公司)通过 N_2 吸附-脱附实验检测不同投料镁铝比的硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的比表面积和孔体积,脱气温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,时间 5 h。采用 Zeta 电位测试仪(Sur PASS,奥地利 Anton Paar 公司)测试硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的表面电位。

1.4 吸附实验

采用日立 U-3900 紫外-可见分光光度计进行吸附测试,将 0.571 g 无水硫酸铁溶解定容制得 $1000 \text{ mg/L Fe(III)}$ 母液,稀释调节 pH 后得到不同初始

浓度的 Fe(III) 溶液。设计对比吸附实验:分别取 30 mg 不同镁铝比(2:1~6:1)的硅酸镁铝材料以及对照样硅酸镁、硅酸铝,分别加入 30 mL 初始浓度 15 mg/L 的 Fe(III) 溶液中,于 300 r/min 磁力搅拌条件下吸附 30 min,取上层清液进行吸附测试。采用单变量法系统研究吸附性能影响因素,固定 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$,变量条件为 Fe(III) 初始浓度 5~30 mg/L,材料投加量 10~35 mg,吸附时间 0~50 min,pH 2~6,每组实验均在 300 r/min 磁力搅拌后离心取上层清液检测。硅酸镁铝的吸附性能通常用去除率 $S(\%)$ 和吸附量 $Q(\text{mg/g})$ 表征,计算公式为:

$$S/\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

其中: C_0 为金属离子初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的金属离子初始质量浓度,mg/L; m 为吸附材料的质量,mg; V 为溶液体积,mL。

1.5 重复性使用实验

首先从溶液中离心分离硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$),将其浸入 0.1 mol/L 硝酸溶液中进行解吸附,释放金属离子,处理时间 12 h;然后,用去离子水洗涤吸附剂 3 次,再次离心分离;最后,将吸附剂干燥并补足至初始使用量,进行下次吸附实验。

1.6 DSP 聚醚水溶液中过渡金属离子的去除实验

首先配制含 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II) 质量浓

度为 15 mg/L 的模拟废水,采用 0.1 mol/L HCl 调节溶液 pH 至 5.0;随后将 27 mL 模拟废水与 3 mL DSP 聚醚混合,在 500 r/min 磁力搅拌条件下搅拌 120 min,制得 DSP 聚醚-金属离子复合溶液;最后向 30 mL 复合溶液中投加 30 mg 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 吸附剂,于 300 r/min 恒速搅拌下吸附 30 min,取上层清液进行离子浓度检测。

2 结果与讨论

2.1 表观形貌分析

图 2 为吸附材料的表观形貌图。由图 2(a) 可知,硅酸镁铝表面布满大量的球状小颗粒,彼此聚集在一起形成了松散的孔隙结构,且分布较为均匀;硅酸镁表面仅有少量的球状小颗粒,空隙结构相对较少(图 2(b));而硅酸铝为块状结构,表面并没有存在孔隙结构,镁离子和铝离子共同存在使硅酸镁铝表面形成更多的孔隙结构(图 2(c)),能有效提升其吸附效率^[19]。

图 3 为硅酸镁铝的 TEM 图、SAED 图和 EDS 图。由图 3(a) 可知,硅酸镁铝内部存在众多纳米级的孔结构,这可以为吸附杂质过渡金属离子提供更多的活性位点;图 3(b) 显示,该材料并没有出现明显衍射花样,只有弥散环,表明制备所得硅酸镁铝为无定型态^[20]。由图 3(c) 可知,硅酸镁铝中 Al(0.59%)、Mg(7.98%)、Si(27.45%)、O(64.01%) 元素分布均匀,分布几乎重合,表明硅酸镁铝成功制备。

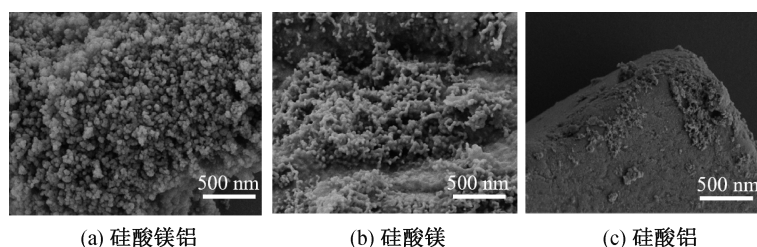


图 2 硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的 SEM 图

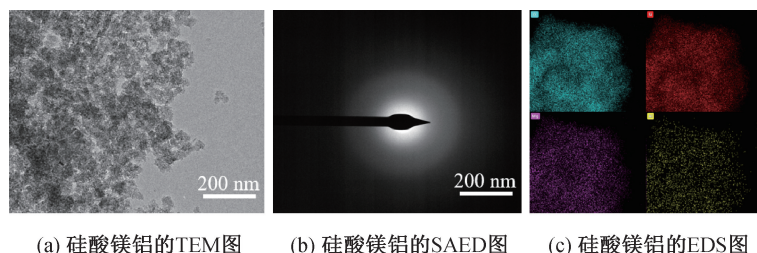


图 3 硅酸镁铝的 TEM、SAED、EDS 图

2.2 结构分析

图4为硅酸镁、硅酸铝和硅酸镁铝的XRD图谱。图4显示:3种硅酸盐材料均在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 的范围内出现特征衍射峰,这些峰属于无定型 SiO_2 的典型衍射峰^[21];硅酸镁和硅酸镁铝在 2θ 为 $31^\circ\sim 40^\circ$ 和 $57^\circ\sim 63^\circ$ 的范围内出现特征衍射峰,分别为 Mg-SiO_3 和 MgO 的典型特征衍射峰^[22],而在 2θ 为 $60^\circ\sim 70^\circ$ 没有出现 Al_2O_3 的特征衍射峰,这表明硅酸镁铝中铝的含量较低,且铝元素均匀分散^[23]。通过上述分析以及结合JCPDS卡片(PDF# 04-007-9769, PDF# 04-011-6859, PDF# 04-008-8436),说明本文制备的硅酸镁、硅酸铝及硅酸镁铝材料均为无定型结构,这与上述SEAD图显示一致。硅酸镁铝的水热合成温度较低,且镁、铝、硅3种元素同时存在,易产生无定形结构^[24]。在添加铝元素之后,硅酸镁铝仍保留了硅酸镁的特征衍射峰,这说明硅酸镁铝有较好地保留了硅酸镁吸附材料的结构特征^[25]。

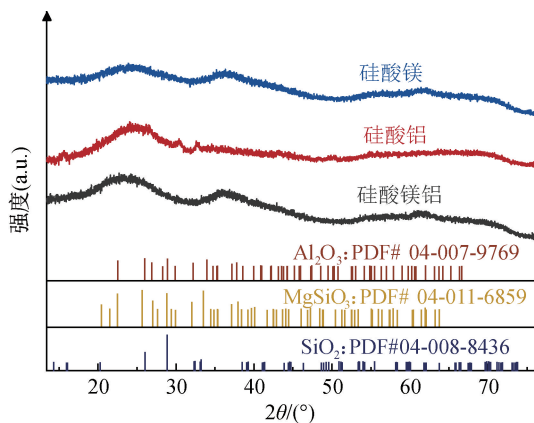


图4 硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的XRD图谱

图5为不同镁铝比的硅酸镁铝的FT-IR图谱。图5显示: $441\sim 445\text{ cm}^{-1}$ 的衍射峰归属于 Si-O-H 的伸缩振动峰^[26], $652\sim 657\text{ cm}^{-1}$ 处为 Mg-OH 的伸缩振动峰, 1002 cm^{-1} 处为 Al-O 不

对称伸缩振动峰, 906 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处对应 Si-O-Mg 和 Si-O-Al 的特征吸收峰^[27]; $3440\sim 3460$ 、 $1630\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应二分子缔合的 -OH 伸缩振动吸收和 -OH 弯曲振动峰, Si-O-Mg 和 Si-O-Al 的存在,可能是硅酸镁铝四面体结构的 Si 与 O-Mg 和 O-Al 形成了共氧交联^[28]。不同镁铝比的硅酸镁铝特征峰的位置基本一致,显示出相似的化学结构,表明这一系列硅酸镁铝材料都具有良好的吸附性能。

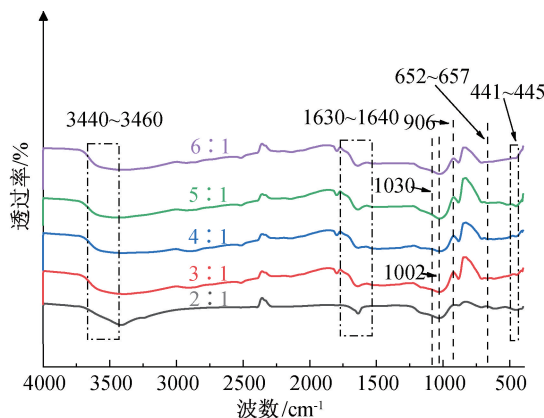


图5 不同镁铝比的硅酸镁铝FT-IR图谱

表2为硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的孔结构参数。表2显示:随着镁铝比的增加,硅酸镁铝的比表面积随之增加,当 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$ 时,达到最大($603.8\text{ m}^2/\text{g}$),且明显大于硅酸镁($17.8\text{ m}^2/\text{g}$)以及硅酸铝($17.2\text{ m}^2/\text{g}$)。硅酸镁铝的孔体积($0.9\text{ m}^3/\text{g}$)也显著大于硅酸镁($0.1\text{ m}^3/\text{g}$)和硅酸铝($0.1\text{ m}^3/\text{g}$)。硅酸镁铝孔径集中分布在 $1\sim 4\text{ nm}$ 和 $13\sim 40\text{ nm}$,平均孔径为 6.1 nm ,存在微孔和介孔结构,而硅酸镁和硅酸铝则为大孔结构,这可能是只存在单一金属的硅酸盐体系,在高温水热过程中更容易形成紧密的骨架结构,导致孔隙度较低,而硅酸镁铝中同时存在的镁离子和铝离子改善了材料的孔道结构,进而增加了其比表面积和孔体积。

表2 硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的孔结构参数

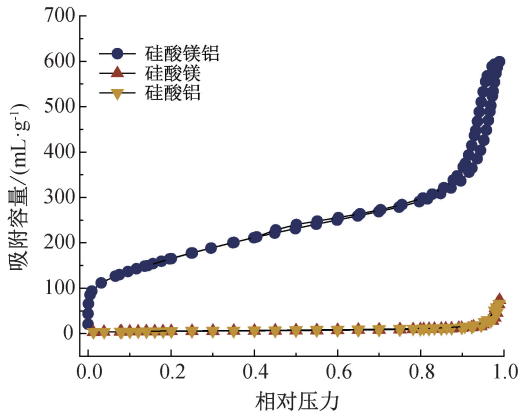
样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/ nm
硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=2:1$)	57.2	0.5	35.4
硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=3:1$)	226.3	0.6	10.1
硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=4:1$)	344.4	0.4	5.1
硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)	603.8	0.9	6.1
硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=6:1$)	147.1	0.1	0.1
硅酸镁	17.8	0.1	0.9
硅酸铝	17.2	0.1	26.5

图6为不同镁铝比的硅酸镁铝和硅酸镁、硅酸铝的吸附-脱附等温线。图6(a)显示,当

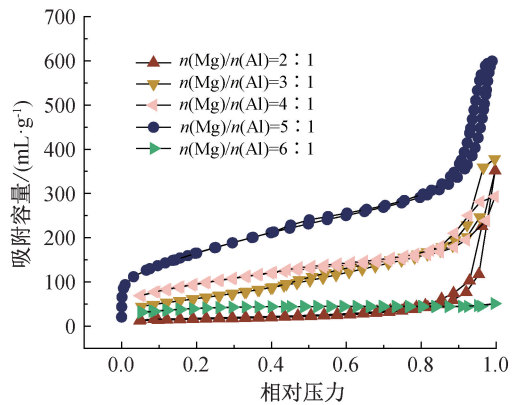
$n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$ 时,硅酸镁铝的单层饱和吸附容量为 $110.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 。图6(b)显示,当

$n(\text{Mg})/n(\text{Al})$ 为 2:1~5:1 时,硅酸镁铝的吸附等温曲线为 IV 型等温线,表现出 H1 型滞后环,这是由于介孔中 N_2 的吸附和毛细管冷凝所致,硅

酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 6:1$)、硅酸镁和硅酸铝的吸附等温曲线为 III 型等温曲线,并没有观察到滞后环^[29-30]。



(a) 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)、硅酸镁和硅酸铝

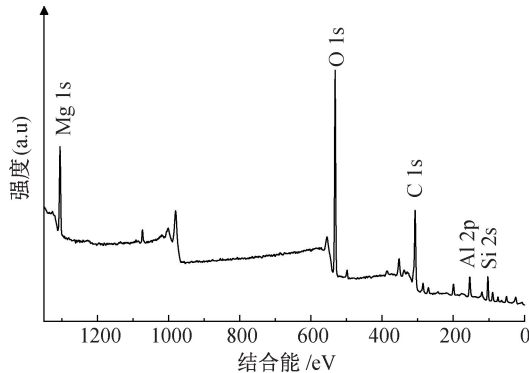


(b) 不同镁铝比的硅酸镁铝

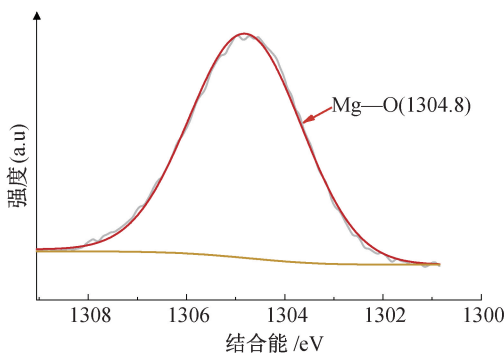
图 6 硅酸镁铝、硅酸铝和硅酸镁的吸附-脱附曲线图

图 7 为硅酸镁铝的 XPS 图谱。由图 7(a)可知,所制备的硅酸镁铝主要由 Si、Al、O、Mg 元素组成。为了进一步分析元素的键合情况以及化学价态,分别对 Mg 1s, O 1s, Si 2p 和 Al 2p 进行了高分辨率分析,由图 7(b) Mg 1s 谱图可知, Mg 1s 的峰主要拟合为 Mg—O(1304.8 eV)。由图 7(c) O 1s 谱图可知, 530.9 eV 结合能处的特征峰可被拟合为 530.9、531.8、5.8 和 5.8 eV 处的 4 个分峰,分别对应 Si—O、Mg—O、Al—O 和表面吸附水^[28,30-31]。由

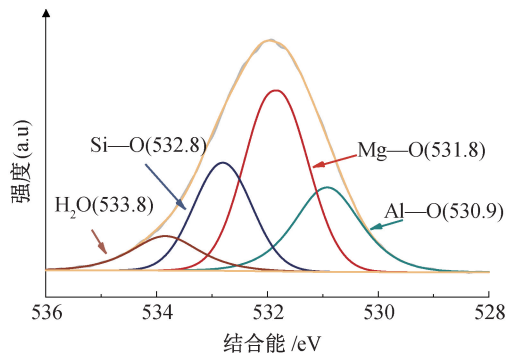
图 7(d) Si 2p 谱图可知, 10.3 eV 结合能处的特征峰可被拟合为 101.9、10.5、10.2、10.7 和 104.1 eV 处的 5 个分峰,分别对应 Si—OH、Si—O、Si—O—Si、Si—O—Al 和 Si—O—Mg^[28],其中, Si—O 有较强的共价性,通过抑制水热过程中的收缩程度,有效降低了硅酸盐材料的堆密度并优化了孔结构;由图 7(e) Al 2p 谱图可知, 74.3 eV 和 74.9 eV 处的特征峰对应的是 Al 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道,这 2 个特征峰的存在表明在硅酸镁铝中 Al 是以 Al—O 的形式存在^[21]。



(a) 硅酸镁铝的 XPS 全谱



(b) Mg 1s 谱图



(c) O 1s 谱图

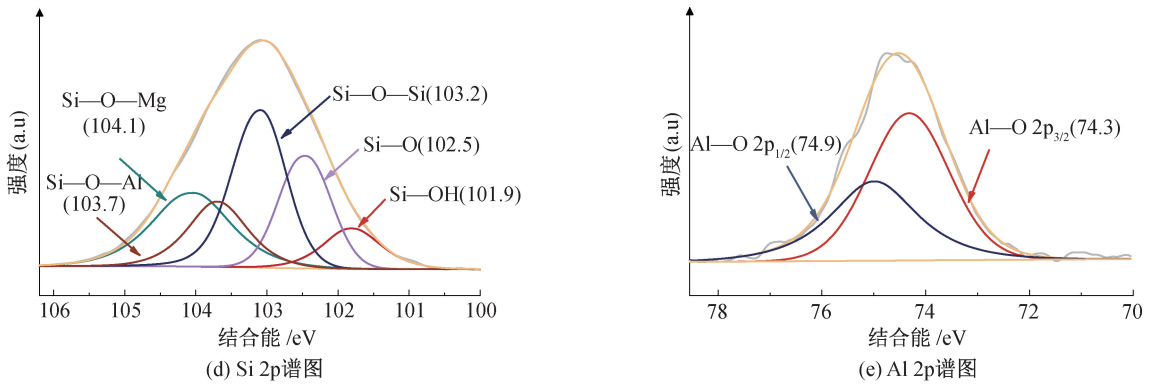


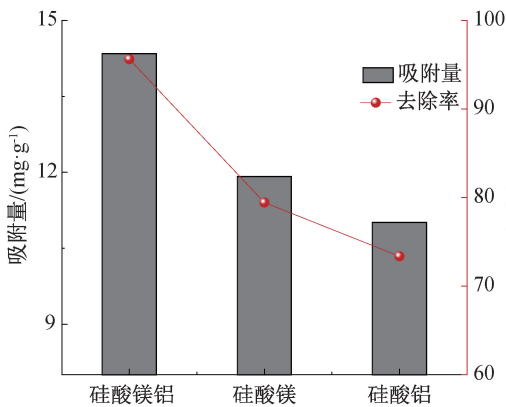
图7 硅酸镁铝的XPS图谱

2.3 吸附性能分析

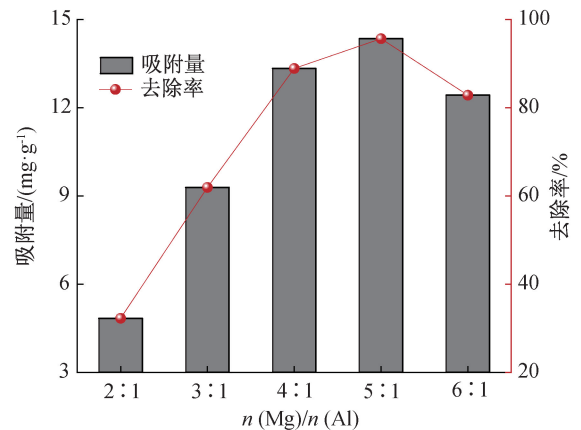
2.3.1 不同硅酸盐材料对Fe(III)吸附性能分析

图8为硅酸镁铝、硅酸铝和硅酸镁3种材料对Fe(III)的吸附效果图。如图8(a)显示,硅酸镁铝表现出最优吸附效能,其中Fe(III)去除率达95.6%,吸附容量为14.3 mg/g,显著高于硅酸镁(79.5%, 11.0 mg/g)和硅酸铝(7.4%, 11.9 mg/g)。Zeta电位测试揭示3组材料表面均呈负电性,其中硅酸镁铝表面电势最低(-44.4 mV),而硅酸镁与硅酸铝分别呈现-20.6 mV和-20.8 mV的电势特性。实验数据表明,材料表面负电势的降低与Fe(III)吸附效率的提升存在显著正相关性。

图8(b)为不同镁铝比的硅酸镁铝对Fe(III)的



(a) 硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝



(b) 不同镁铝比硅酸镁铝

图8 硅酸盐对Fe(III)的吸附效果图

2.3.2 不同吸附条件对Fe(III)吸附性能分析

图9为不同Fe(III)初始质量浓度条件下硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)对Fe(III)的吸附效果图。由图9(a)可知,随着Fe(III)初始质量浓度的增加,硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)对Fe(III)去除率从94.9%下降到71%,而吸附量则从4.8 mg/g增加至24.8 mg/g。这种现象可以归因于吸附材料表面活性位点的数量是有限的,随着金属离子质量

吸附效果图,由图可知,随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})$ 比值从低到高变化,Fe(III)去除率与吸附量呈现先增后减的非线性响应,在镁铝比5:1时达到峰值(去除率95.6%,吸附量14.34 mg/g),表明该比例下材料吸附性能达到最优化。结合上述表征可知,当 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$ 时,硅酸镁铝比表面积与孔隙结构呈协同优化状态,活性位点与表面电荷的协同分布显著提升了对金属离子的吸附效率。若镁铝比偏离此范围,可能导致层间电荷失衡、孔隙结构不均匀以及比表面积下降,进而削弱材料的吸附能力。基于上述镁铝比优化结果,为确保吸附性能影响因素的独立性分析,后续实验采用单变量控制策略,固定硅酸镁铝的 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$ 作为基准材料。

浓度的增加,活性位点逐渐趋于饱和,导致相在同一时间内的去除率下降;而单位质量的硅酸镁铝的吸附量随着Fe(III)初始质量浓度的增加而提高,这主要是高质量浓度溶液提供更强的驱动力,增加了活性位点与Fe(III)的接触几率^[31-32]。基于硅酸镁铝的吸附效率与去除率的综合考虑,后续研究将以15 mg/L作为Fe(III)的初始质量浓度。

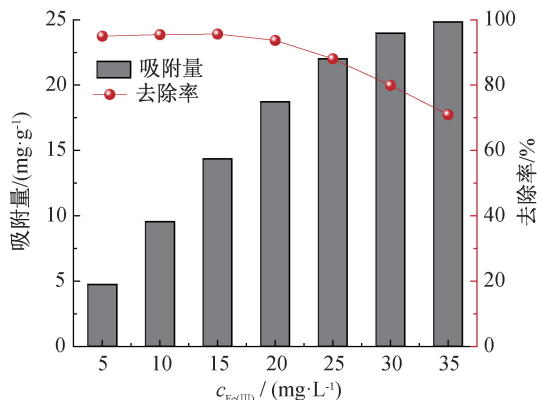
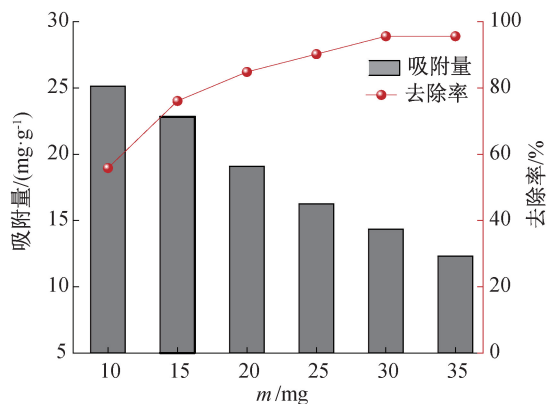
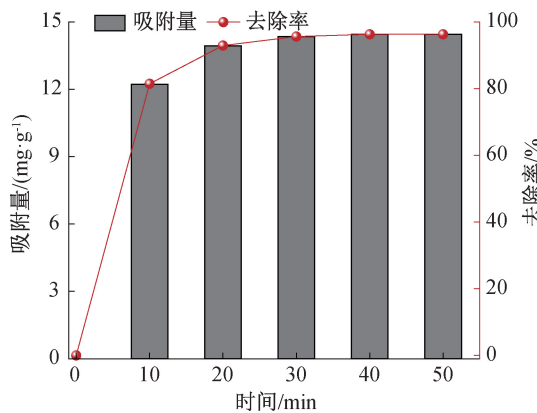
图9(b)为不同投加量的硅酸镁铝($n(\text{Mg})/$

$n(\text{Al})=5:1$)对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的吸附效果图。由图 9(b)可知,硅酸镁铝对于 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率随着投加量的增加呈现逐步上升的趋势,去除率从 55.8% 增加到 95.6%,而单位质量的吸附量则从 25.1 mg/g 下降至 12.3 mg/g 。这种现象的原因在于,随着硅酸镁铝投加量的增加,活性位点数量随之增加,导致去除率显著提高;当投加量增加到一定水平(30 mg)时,去除率变化趋于平稳并保持在 95% 以上,单位质量硅酸镁铝的吸附量因活性位点的相对过剩而逐渐降低。综合考虑吸附成本和硅酸镁铝的材料性能,选择 30 mg 作为最佳投加量。

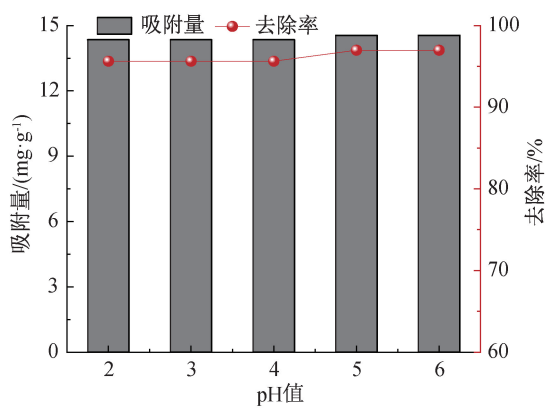
图 9(c)为不同吸附时间时硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的吸附效果图。由图 9(c)可知,随着吸附时间的增加,硅酸镁铝对吸附 $\text{Fe}(\text{III})$ 的吸附量呈现逐渐增大后趋于平缓的趋势,在 30 min 时,硅酸镁铝的吸附量达到 14.3 mg/g ,对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率为 95.6%;吸附时间超过 30 min 后,吸附量和去除率变化趋于平稳;这一现象主要是在吸附初期,硅酸镁铝表面富含大量可与 $\text{Fe}(\text{III})$ 结合的活性位点,例如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-$ 基团等,这些基团作为配体能够有效与 $\text{Fe}(\text{III})$ 发生反应。随着

时间的延长,活性位点逐渐被占据并趋于饱和状态,导致吸附速率减慢并最终趋于平稳。基于以上实验结果,选择 30 min 作为最佳吸附时间。

图 9(d)为不同 pH 值时硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的吸附效果图。溶液的 pH 值会显著影响金属离子的存在形态,从而对其吸附行为产生一定的影响。由图 9(d)可知,在酸性环境下,硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率始终保持在 95.6% 以上,吸附量稳定保持在 14.3 mg/g 以上,表明酸性环境几乎不影响其吸附性能。这种现象的原因主要在于硅酸镁铝的独特结构及其稳定性,硅酸镁铝以四面体结构为主,这种结构使具有较高的化学稳定性和热稳定性,使其在酸性环境中也能保持结构完整,不易发生溶解或脱层^[27]。此外,硅酸镁铝表面的负电荷主要来源于四面体结构中的氧原子,这使得其对 $\text{Fe}(\text{III})$ 等高电荷阳离子有较强的吸附能力^[28]。尽管酸性环境中 H^+ 的浓度升高,可能与 $\text{Fe}(\text{III})$ 竞争吸附位点,但由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 具有更高的电荷和更强的吸附倾向,硅酸镁铝对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的吸附性能几乎不受影响。

(a) $\text{Fe}(\text{III})$ 初始质量浓度(b) 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 投加量

(c) 吸附时间



(d) pH 值

图 9 不同条件下硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)的吸附效果图

2.4 重复性使用性能分析

吸附材料的循环使用性能是评估其是否适合工业应用的关键指标。图 10 为硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的循环吸附效果图。由图 10 可知:在循环 1 次时,硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率达到 96.9%, 吸附量为 14.5 mg/g, 随着吸附循环次数的增加, 其去除率和吸附量都呈现缓慢下降趋势, 这种性能下降可能归因于 2 个主要因素: 一是脱附过程中可能发生了部分硅酸镁铝材料的损失, 二是材料内部孔隙中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 并没有完全被脱附, 导致部分活性位点无法重复利用。在第 5 次循环时, 硅酸镁铝对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率仍保持在 91.6%, 吸附量也维持在在 13.7 mg/g, 这一趋势表明, 尽管硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的去除率和吸附量有所减少, 但其仍能有效去除大部分的目标杂质过渡金属离子, 维持较高的去除效率。对硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 进行了 ICP 测试, 材料中镁元素的含量为 5.79%, 铝元素的含量为 0.61%, 这表明铝元素并没有完全参与反应, 分析结果与上述 XRD 测试一致。对使用之后的硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 进行了 ICP 测试, 测试结果为: 样品中镁元素含量: 5.69%, 样品中铝元素的含量为 0.59%, 虽然硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 在使用后检测到微量镁和铝元素含量的降低, 但降幅很小, 在一定程度上说明硅酸镁铝具有良好的化学与物理稳定性。

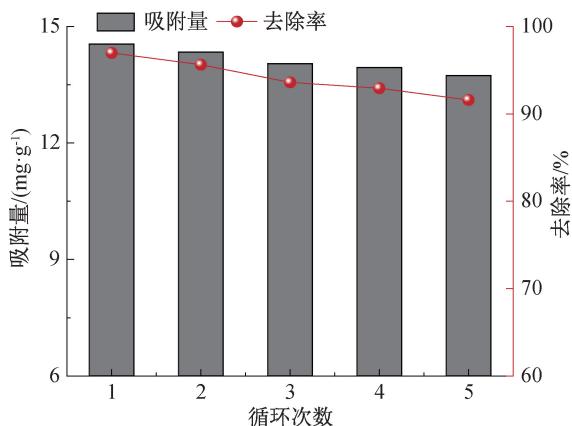


图 10 不同吸附次数条件下硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的循环吸附效果图

2.5 DSP 聚醚水溶液中过渡金属离子的去除实验分析

图 11 为硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 DSP 聚醚水溶液中的过渡金属离子 ($\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$) 的吸附效果图。由图 11 可知, 硅酸

镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 对 DSP 聚醚中 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 的去除率分别达到了 95.6%、97.7% 和 96.0%, 吸附量分别为 14.3、14.6、14.4 mg/g, 吸附后离子质量浓度降至 0.66、0.14、0.59 mg/L。硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 的出色吸附性能主要归因于其高比表面积和多孔结构, 这些特性为吸附提供了丰富的活性位点, 能够高效捕获 DSP 聚醚水溶液中的过渡金属离子; 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 的四面体结构赋予其极高的化学稳定性和机械强度, 即使在 DSP 聚醚水溶液中也能保持优异的吸附性能; 该材料对 DSP 聚醚水溶液中三种过渡金属离子去除率均保持在 95% 以上, 吸附量始终保持在 14.3 mg/g 以上, 吸附后杂质过渡金属离子质量浓度显著降低至 0.7 mg/L 以下。这进一步证明了硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 在吸附 DSP 聚醚合成过程中引入的过渡金属离子方面的卓越实用潜力。

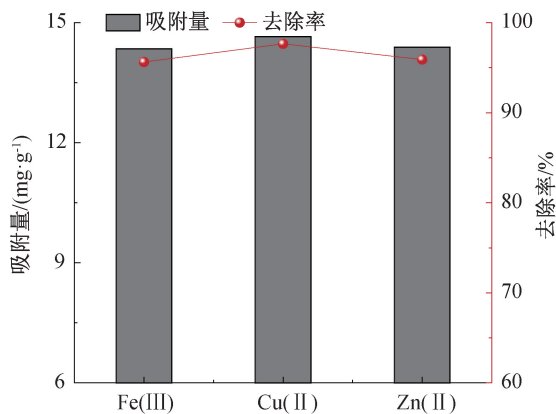


图 11 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 吸附 DSP 聚醚水溶液中过渡金属离子的吸附效果图

2.6 吸附机制分析

2.6.1 吸附等温模型和吸附动力学分析

用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程对硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$) 吸附 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 的过程进行研究^[33]。Langmuir 模型吸附方程可用式(3)表示:

$$Q = \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Freundlich 模型吸附方程可用式(4)表示:

$$Q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

其中: Q_m 为最大吸附量, mg/g; C_e 为平衡时质量浓度, mg/L; K 为 Langmuir 吸附平衡常数。 K_F 和 n 为 Freundlich 吸附平衡常数。

用准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学

方程对硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 吸附 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II) 的过程进行研究。准一级吸附动力学方程可表示为式(5):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

准二级吸附动力学方程可表示为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (6)$$

其中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g, Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g, k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的吸附速率常数。

表 3 为硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 对

表 3 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 的等温模型参数

金属离子	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Fe(III)	27.6	1216.8	0.99	0.46	328.0	0.82
Cu(II)	35.9	2896.6	0.98	0.49	47.5	0.95
Zn(II)	29.3	2346.9	0.99	0.13	474.3	0.95

表 4 为硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 对 3 种过渡金属离子的准一级和准二级吸附动力学的线性拟合数据。对 R_2 进行对比可知, 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 吸附 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II) 的过程更加符合准二级吸附动力学模型 ($R_2 = 0.99/0.99/0.99$), 表明吸附过程为化学吸附和物理吸附相结合, 其中化学吸附起主导作用^[34]。另一方面, Langmuir 等温吸附模型分析结

表 4 硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 的吸附动力学拟合参数

金属离子	准一级吸附动力学			准二级吸附动力学		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2	R^2
Fe(III)	6.48	0.07	0.90	14.95	0.02	0.99
Cu(II)	3.52	0.04	0.81	10.40	0.08	0.99
Zn(II)	3.73	0.08	0.91	14.63	0.05	0.99

2.6.2 吸附机理分析

图 12 为硅酸镁铝对过渡金属离子的吸附机理图。图 12 显示: 硅酸镁铝主要通过物理吸附、静电吸引和化学吸附 3 种主要机制来去除杂质过渡金属离子, 硅酸镁铝表面具有发达的孔隙结构和较高的比表面积, 过渡金属离子可以在其表面或者孔隙中沉积, 从而实现物理吸附。物理吸附是一个可逆过程, 主要通过范德华力或其他弱相互作用力实现, 虽然这些相互作用较弱, 但由于硅酸镁铝的高比表面积, 可显著提升吸附效率。此外, 物理吸附的可逆性表明在适当的条件下, 吸附的金属离子能够被再次释放, 这为硅酸镁铝的再生和重复使用提供了可能。静电吸引是硅酸镁铝吸附的重要机制之一, 硅酸镁

铝表面带负电荷(电势为 -44.4 mV), 这使其对带正电荷的过渡金属离子(Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)) 具有强烈的吸附能力, 静电吸引是一种非常高效的吸附机制, 能够快速捕获大量金属离子并将其富集于硅酸镁铝的表面^[36]; 硅酸镁铝还通过化学吸附进一步强化对金属离子的去除, 由 FT-IR 和 XPS 表征分析可知硅酸镁铝表面富含含氧官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 等, 这些官能团作为电子供体, 可与过渡金属离子形成牢固的配位键^[17]。另一方面, 过渡金属离子还可能与硅酸镁铝表面的 $\text{Mg}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 等基团中的氢原子发生酸碱反应, 生成稳定的金属氢氧根离子并进一步被吸附^[37]。由于化学吸附涉及化学键的形成, 与物理吸

果说明硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 吸附 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II) 的过程是单层吸附, 即每个吸附活性位点只能结合一个金属离子, 金属离子在硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 表面分布均匀。由于吸附能力受限, 当硅酸镁铝 ($n(\text{Mg})/n(\text{Al}) = 5:1$) 的活性位点被金属离子完全占据时, 吸附过程达到饱和状态时, 此时吸附和脱附的速率相等^[35]。

铝表面带负电荷(电势为 -44.4 mV), 这使其对带正电荷的过渡金属离子(Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)) 具有强烈的吸附能力, 静电吸引是一种非常高效的吸附机制, 能够快速捕获大量金属离子并将其富集于硅酸镁铝的表面^[36]; 硅酸镁铝还通过化学吸附进一步强化对金属离子的去除, 由 FT-IR 和 XPS 表征分析可知硅酸镁铝表面富含含氧官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 等, 这些官能团作为电子供体, 可与过渡金属离子形成牢固的配位键^[17]。另一方面, 过渡金属离子还可能与硅酸镁铝表面的 $\text{Mg}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 等基团中的氢原子发生酸碱反应, 生成稳定的金属氢氧根离子并进一步被吸附^[37]。由于化学吸附涉及化学键的形成, 与物理吸

附相比,化学吸附更牢固、更持久。硅酸镁铝凭借其高比表面积、多孔结构、表面负电荷和丰富的官能

团,通过物理吸附、静电吸引和化学吸附三重机制,高效去除过渡金属离子。

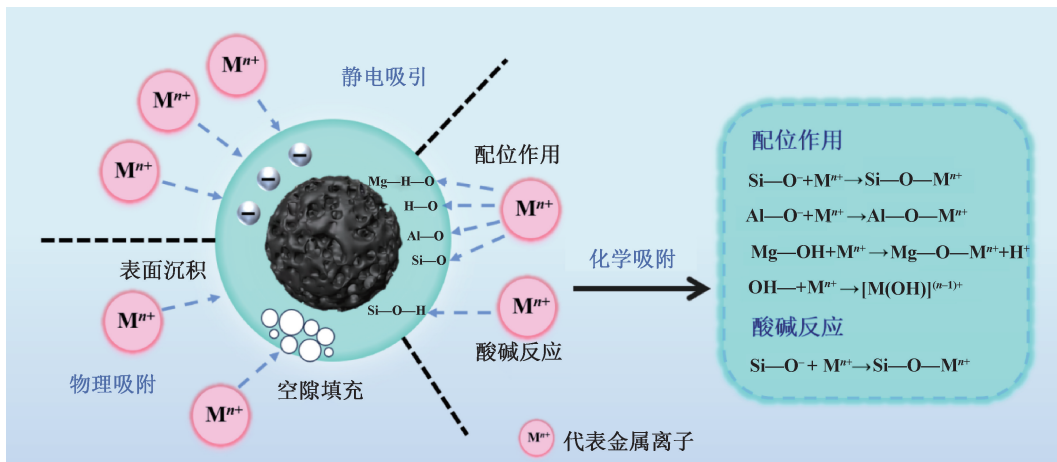


图 12 硅酸镁铝、硅酸镁和硅酸铝的吸附机理图

3 结论

本文通过水热合成法制备了硅酸镁铝吸附材料,采用 SEM、XRD、FT-IR、BET、XPS 等对其进行表征,分析不同镁铝比及吸附条件(Fe(III)初始质量浓度、吸附材料用量、吸附时间和溶液 pH 值)下该材料对过渡金属离子去除性能的影响,同时考察了该材料的循环使用性能和在 DSP 聚醚水溶液中的吸附性能,并对其吸附机制进行探究,得出的主要结论如下:

a) 相比于单一组分的硅酸镁和硅酸铝,硅酸镁铝具有较大的比表面积($603.8 \text{ m}^2/\text{g}$)和发达的孔隙结构,对 Fe(III)具有显著的去除效果;当投料镁铝比为 5:1 时,制备的硅酸镁铝对过渡金属离子的吸附效果最佳。

b) 硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)在吸附时间为 30 min,投加量为 30 mg,Fe(III)初始质量浓度为 15 mg/L 的条件下,其吸附效果最佳,对 Fe(III)的去除率为 95.6%,吸附量为 14.3 mg/g;该材料具有良好的耐酸性和循环使用性能。

c) 硅酸镁铝($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=5:1$)能够高效吸附 DSP 聚醚水溶液中杂质过渡金属离子,对 Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)的去除率均保持在 95% 以上;该吸附材料的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型,且吸附过渡金属离子的主要机理为静电吸引、物理吸附和化学吸附。

参考文献:

[1] 季洪雷,张萍萍,陈乃军,等. Micro-LED 显示的发展现状与技

术挑战[J]. 液晶与显示, 2021, 36(8): 1101-1112.

[2] Zhang C P, Tian Z Y, Ma Y. Alkylation reactions with alkylsulfonium salts[J]. Synthesis, 20, 54(6): 1478-150.

[3] Lang Y, Zhou J J, Liang H B, et al. Synergistic effects of nonionic surfactants ethoxylated alkylamines and sodium dodecyl sulfate in mixed systems [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 694: 134192.

[4] Zumpano R, Del Giudice A, Resta S, et al. Sodium lauryl ether sulfates, pivotal surfactants for formulations; Rationalization of their assembly properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133375.

[5] 张卫杰,陈金平,于天君,等. 光刻胶中金属离子的去除和定量分析[J]. 分析化学, 2021, 49(10): 1750-1757.

[6] Wang X, Qian J F, Sun Z H, et al. Synthesis, characterization, and functional evaluation of branched dodecyl phenol polyoxyethylene ethers: A novel class of surfactants with excellent wetting properties[J]. RSC Advances, 2021, 11(60): 38054-38059.

[7] Feng N, Zhao T, Zhao Y H, et al. Adsorption and aggregation behavior of aliphatic alcohol polyoxyethylene ether phosphate with different ethylene oxide addition numbers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124215.

[8] Zeng X C, Zhang G H, Zhu J F, et al. Adsorption of heavy metal ions in water by surface functionalized magnetic composites: A review [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 8(5): 907-925.

[9] Yang G. Sorption and reduction of hexavalent uranium by natural and modified silicate minerals: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(4): 2441-2470.

[10] Chen J C, Zhang M X, Wang S A. Research progress of synthesis methods for crystalline porous materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2023, 81(2): 146.

[11] Hong M, Gao J, Li T, et al. In-situ Etching Strategy for Manipulation of Hierarchical Zeolite and Its Application[J].

- Acta Chimica Sinica, 2023, 81(8): 937.
- [12] Xu W F, Zhou S X, Wang B H, et al. Efficient adsorption of Au(III) from acidic solution by a novel N, S-containing metal-organic framework [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120646.
- [13] Baldovino-Medrano V G, Niño-Celis V, Systematic analysis of the nitrogen adsorption-desorption isotherms recorded for a series of materials based on microporous-mesoporous amorphous aluminosilicates using classical methods[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2023, 68(9): 2512-2528.
- [14] Yu C W, Gu J N, Xue Y X, et al. Hierarchical molecular sieve-based Ce-Ru oxide for enhanced catalytic oxidation of chlorobenzene: Insight into the synergistic effect of Ce and Ru, the role of molecular sieve [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 185: 632-643.
- [15] Liu Q H, Fang Y P, Miao C H, et al. Preparation of ZSM-5 molecular sieve modified by kaolin and its CO₂ adsorption performance investigation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 360: 112678.
- [16] Wang S X, Niu Z, Jin D M, et al. Effect of reactivity of hydrated Portland cement on hydrothermal synthesis of xonotlite[J]. Materials, 2023, 16(4): 1578.
- [17] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb²⁺ 的吸附行为 [J]. 环境科学, 2022, 43(1): 387-397.
- [18] Mo Y F, Li C L, Li H Y, et al. Innovative construction of macroporous-mesoporous structured spherical alumina and its hydrothermal stability [J]. Particuology, 2024, 90: 429-435.
- [19] Park J S, Sunwoo Y, Chakraborty D, et al. 3D interconnected polymer/mesoporous silica nanoparticle hybrid materials with hierarchical macro/meso-structures for heavy metal adsorption [J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(16): 7503-7516.
- [20] Kravchenko M V, Khodakovska T A, Kovtun M F, et al. Inorganic sorbents based on magnesium silicates obtained by two synthetic routes [J]. Environmental Earth Sciences, 2022, 81(24): 549.
- [21] 张港, 李殿卿, 冯拥军, 等. 低密度大孔容高强度球形 SiO₂-Al₂O₃ 载体的可控制备及其载钨材料的吸/放氢循环性能 [J]. 稀有金属, 2023, 47(8): 1088-1103.
- [22] 李瑞丽, 张革, 张东媛. 硅酸镁铝吸附脱除原油中氯化物的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(4): 94-100.
- [23] Wang B, Yang H, Jin Z, et al. Effect of Al₂O₃ on viscosity and structure of SiO₂-FeO-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO slag system [J]. JOM, 2023, 75(4): 1221-1229.
- [24] Tillman L, Voskanyan A, Navrotsky A. Synthesis of mesoporous silica using a mineral silica source [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(3): 1993-1999.
- [25] Gao X, Asgar H, Kuzmenko I, et al. Architected mesoporous crystalline magnesium silicates with ordered pore structures [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 327: 111381.
- [26] Bao J, Feng Y, Pan Y, et al. Adsorption of Co²⁺ and Cr³⁺ in industrial wastewater by magnesium silicate nanomaterials [J]. Materials, 2024, 17(9): 1946.
- [27] Yan X, Zhang Q C, Rao Q X, et al. Efficient removal of nonylphenol contamination from water using optimized magnesium silicate [J]. Materials, 2022, 15(13): 4445.
- [28] Li S S, Shao J R, Ma B W, et al. Oxygen defects of MgLa-LDH enhancing electrostatic attraction and inner-sphere complexation during phosphate adsorption from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142589.
- [29] Vunain E, Njewa J B, Biswick T T, et al. Adsorption of chromium ions from tannery effluents onto activated carbon prepared from rice husk and potato peel by H₃PO₄ activation [J]. Applied Water Science, 2021, 11(9): 150.
- [30] 张轶楠, 刘恒. 简易方法合成多级孔 TNU-9 分子筛及其在甲烷无氧芳构化中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1335-1342.
- [31] 庄严, 黄超, 朱晓芳, 等. 铁碳纤维纳米二氧化铈复合材料吸附 As 的性能与机理 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(10): 5596-5606.
- [32] 丁玲, 张帅, 郑博文, 等. 溶胶凝胶法合成 Ti-Fe 复合物及其钼(VI)吸附性能 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(08): 2674-2684.
- [33] 田妮妮, 李瑞超, 姜建堂, 等. 木质素磺酸钠基水凝胶吸附剂的制备及其对刚果红的吸附性能 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(6): 882-892.
- [34] Ahmadijokani F, Mohammadkhani R, Ahmadipouya S, et al. Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125346.
- [35] 杜晓燕, 王倩, 韩伟胜, 等. 钢渣-花生壳复合活性炭制备及其甲醛脱除行为 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(7): 2286-2295.
- [36] Han C L, Deng J, Luo G S. Hydrolysis and condensation kinetic studies of mercaptopropyl trimethoxysilane using in-situ Raman spectroscopy [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143887.
- [37] Wang J H, Chung C H, Chi P W, et al. Si@C core-shell nanostructure-based anode for Li-ion transport [J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(13): 12578-12587.