



移动扫码阅读

张峻中, 刘铮, 刘博, 等. 磷掺杂氮化硼气凝胶制备及其重金属离子吸附特性研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 161–169.

ZHANG Junzhong, LIU Zheng, LIU Bo, et al. Preparation of Phosphorus-Doped Boron Nitride Aerogel and Its Heavy Metal Ion Adsorption Properties[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 161–169.

磷掺杂氮化硼气凝胶制备及其重金属离子 吸附特性研究

张峻中, 刘 铮, 刘 博, 李彦龙*

(沈阳航空航天大学 能源与环境学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 基于溶胶-凝胶法和低维氮化硼(BN)组装法, 成功制备了氮化硼气凝胶($\text{BN}_{\text{aerogel}}$)和磷掺杂氮化硼气凝胶($\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$), 并将其应用于废水中重金属离子的处理。研究表明: $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 具有较大的比表面积($465.4 \text{ m}^2/\text{g}$), 引入 P 后, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 表面新增了 P-O-C 和 P-O 基团, 使重金属离子能够与吸附剂更稳定地结合。2 种气凝胶的最佳吸附温度均为 25°C ; 与 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 相比, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的吸附速率提高了 13.0%, 对 Cu^{2+} 的吸附能力提升了 14.4%; $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 338.5、413.3、253.9 和 234.8 mg/g , 其吸附过程以化学吸附主导, 同时具备物理吸附的表面单层吸附特性; 在混合重金属溶液中, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对于 Cu^{2+} 的去除效率最高, 且 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Cu^{2+} 具有一定的选择吸附性。得益于 P 掺杂提供稳定的配位环境和更多的吸附位点, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对各重金属的去除率均高于 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 。此外, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 具有超轻密度和可控结构的特点, 使其应用范围更加广泛, 更具经济优势。

关键词: 氮化硼; 磷掺杂; 气凝胶; 重金属离子; 吸附性能

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)02-0161-09

Preparation of Phosphorus-Doped Boron Nitride Aerogel and Its Heavy Metal Ion Adsorption Properties

ZHANG Junzhong, LIU Zheng, LIU Bo, LI Yanlong*

(School of Energy and Environment, Shenyang University of Aeronautics and Astronautics,
Shenyang 110136, China)

Abstract: This study developed phosphorus-doped boron nitride aerogel ($\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$) through a sol-gel method combined with low-dimensional boron nitride (BN) assembly, aiming to address the critical challenge of removing heavy metal ions in industrial wastewater. Structural characterization using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and synchrotron X-ray absorption fine structure (XAFS) demonstrated that phosphorus doping introduced P-O-C and P-O functional groups, increased the interlayer spacing of BN from 0.334 nm to 0.347 nm, and enhanced mesopore volume by 32.7%. Nitrogen adsorption-desorption isotherms further revealed a specific surface area of $465.4 \text{ m}^2/\text{g}$ and an ultralight bulk density of 0.80 mg/cm^3 , significantly lower than that of the undoped $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ (1.24 mg/cm^3). Adsorption experiments conducted at 25°C showed that $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ exhibited a Cu^{2+} adsorption capacity of 413.3 mg/g , outperforming $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ by 14.4%, with maximum capacities for

收稿日期: 2024-06-18

修回日期: 2024-07-06

接受日期: 2024-07-10

DOI: 10.20078/j.eep.20240713

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52376121)

第一作者: 张峻中(1999—), 男, 辽宁丹东人, 硕士研究生, 主要研究方向为改性氮化硼及其对重金属污染控制。E-mail: 962924086@qq.com

*通讯作者: 李彦龙(1982—), 男, 河北平山人, 教授, 主要研究方向为固废能源化与重金属污染控制研究。E-mail: liyanlong@sau.edu.cn

Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} reaching 338.5, 253.9, and 234.8 mg/g, respectively. Kinetic analysis indicated that the adsorption process followed pseudo-second-order kinetics ($R^2 > 0.985$) for $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$, driven by chemisorption via coordination bonds between metal ions and P=O groups, whereas $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ adhered to pseudo-first-order kinetics ($R^2 > 0.996$), indicative of physical adsorption. The Langmuir isotherm models ($R^2 > 0.990$) confirmed monolayer adsorption in both materials. Competitive adsorption tests in mixed solutions highlighted the selectivity of $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ for Cu^{2+} , with a selectivity coefficient $\alpha(\text{Cu/Pb})$ of 2.17, which was attributed to d-orbital electron interactions between Cu^{2+} and P-O groups. Thermodynamic studies identified 25 °C as the optimal temperature, beyond which the adsorption capacity decreased due to accelerated desorption kinetics. The superior adsorption performance of $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ was attributed to three synergistic effects: (1) phosphorus-induced active sites accelerating surface reactions, (2) optimized mesoporous structure (average pore size reduced to 2.9 nm from 3.4 nm in $\text{BN}_{\text{aerogel}}$) enhancing ion diffusion, and (3) stabilized coordination environments via P-O bonding. Furthermore, the scalable synthesis using low-toxicity precursors (boric acid, melamine, and red phosphorus) and the ultralight density of the material $<1 \text{ mg/cm}^3$ enable cost-effective fabrication and integration into dynamic filtration systems for large-scale wastewater treatment. Future research will focus on pilot-scale validation of long-term stability and mechanistic studies to elucidate the selective adsorption pathways in complex multi-ion environments.

Keywords: Boron nitride; Phosphorus doping; Aerogel; Heavy metal ions; Adsorption performance

0 引言

重金属具有毒性、持久性和生物累积性,是众所周知的环境污染物^[1]。水体中的重金属污染物严重降低了水资源质量,对环境和公众健康造成严重危害。氮化硼基吸附剂因比表面积大、结构缺陷多、热稳定性优异和官能团丰富等特征,广泛应用于能量储存、气体吸附和重金属去除等^[2-4]。氮化硼除了具有大量缺陷的 BN 多孔结构,还具有“单边”密度特征的 π 键,以此成为吸附污染物的候选材料^[5]。氮化硼基吸附剂与活性炭^[6]、壳聚糖^[7]和碳纳米管^[8]等大多数吸附剂相比,吸附能力更好。LIU 等^[9]制备了比表面积高达 $696 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氮化硼纳米片(BNNSs),其对 Pb 吸附容量为 845 mg/g 。WANG 等^[10]研究表明,多孔氮化硼纳米棒具有高比表面积和高孔隙率,对 Cu 具有良好的吸附能力。有研究表明氮化硼基吸附剂对重金属的吸附存在多种吸附机理,如 $-\text{NH}_2$ 与重金属形成络合物、 $-\text{O}-$ 与金属离子发生静电相互作用及 $\text{H}-\text{OH}$ 与金属离子之间的离子交换行为^[11-13]。LI 等^[14]总结了磷改性生物炭(P-BC)的合成方法及吸附机理,发现生物炭经 P 改性后对 Cd^{2+} 的吸附量提高近 10 倍,LI 等^[15]认为 P 提供了额外的重金属钝化固定作用从而提高氮化硼吸附性能。

氮化硼主要为粉末状,使用不便且制备成本较高,气凝胶形式的氮化硼吸附剂借助气凝胶的低密度及分散体系提高接触效率,同时因其固体结构可控使得应用场景更为广泛,间接降低使用成本。本研究使用溶胶-凝胶法和低维 BN 组装法分别制备氮化硼气凝胶($\text{BN}_{\text{aerogel}}$)和磷掺杂氮化硼气凝胶($\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$),分析其理化特性,并进行液相重金属吸附实验,探究 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 4 种典型重金属的吸附性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所有化学品和试剂均为分析纯,包括硼酸、三聚氰胺(购自阿拉丁化学试剂有限公司)、红磷(购自国药集团化学试剂有限公司)、去离子水、叔丁醇、氯化铜、氯化铅、氯化锌、氯化镉(购自麦克林化学试剂有限公司)。

1.2 吸附剂制备

将 $\text{B}:\text{N}=2:1$ (摩尔比)的硼酸和三聚氰胺溶于体积分数为 30% 的叔丁醇溶液中,经 90 °C、4 h 搅拌,超声分散,冷冻干燥获得氮化硼前驱体干凝胶,然后将其在管式炉中热解 4 h,得到白色的氮化硼气凝胶固体吸附剂,标记为 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 。

将 $\text{B}:\text{N}:\text{P}=2.0:1.0:0.5$ (摩尔比)的硼酸、

三聚氰胺和红磷混合在体积分数为 30% 的叔丁醇溶液中搅拌 6 h, 制备过程与 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 相同, 制得磷掺杂氮化硼气凝胶吸附剂, 标记为 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 。

1.3 重金属吸附实验

称取氯化铜、氯化锌、氯化铅和氯化镉分别配制单一重金属溶液, 称取等质量的 4 种重金属氯盐制备混合重金属溶液。将 50 mL 重金属溶液和 50 mg 吸附材料放至离心管中, 使用全温振荡器进行重金属吸附模拟实验, 在混合重金属模拟吸附实验中, 保持混合溶液和单一溶液浓度相同。实验结束后取上清液通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测溶液中重金属含量。

式(1)为 x 测量点 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 吸附量(Q_x , mg/g)的计算公式。

$$Q_x = \frac{(C_0 - C_x) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为吸附前溶液中重金属离子的浓度, mg/L; C_x 为 x 测量点溶液中重金属离子的浓度, mg/L; V 为重金属溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

式(2)为 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 吸附效率(η)的计算公式。

$$\eta = \frac{Q_x}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 样品测试及拟合分析方法

采用德国 Zeiss Merlin Compact 型场发射扫描电镜(SEM)对样品进行形貌表征; 使用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的晶体结构; 使用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析分子的振动类型; 通过美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射

线光电能谱仪(XPS)测定样品的元素组成和价态; 利用美国 Micromeritics ASAP 2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)测定样品的比表面积和孔径孔隙分布。使用准一级和准二级动力学模型及 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对吸附数据进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的表征分析

2.1.1 微观形貌

$\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的外观和微观形貌如图 1 所示。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 均为白色无杂质的块状固体, 表面较光滑, 有泡沫质感, 二者体密度分别为 0.80 mg/cm^3 和 1.24 mg/cm^3 。 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 由于单质 P 的掺杂, 更加紧实。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的微观形貌呈现出扁平状堆叠的三维纳米带结构, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的纳米丝更窄, 排列更加杂乱。在 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 网络结构中的细小颗粒, 是磷元素在共价键和范德华力的作用下, 附着在纳米丝骨架上提供的更多吸附位点^[16]。

2.1.2 物相、表面官能团及化学状态分析

$\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 XRD 图谱如图 2(a) 所示。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 在 $2\theta = 25^\circ$ 和 43° 附近出现的衍射峰, 分别对应于六方氮化硼的(003)晶面和(101)晶面, 表明本研究制备的氮化硼气凝胶材料结晶度较好。掺杂磷元素后, (101)晶面消失, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 XRD 衍射图谱只在 25° 附近存在(003)晶面的衍射峰, P 元素的掺杂降低了氮化硼气凝胶材料的结晶度和晶粒尺寸^[17]。

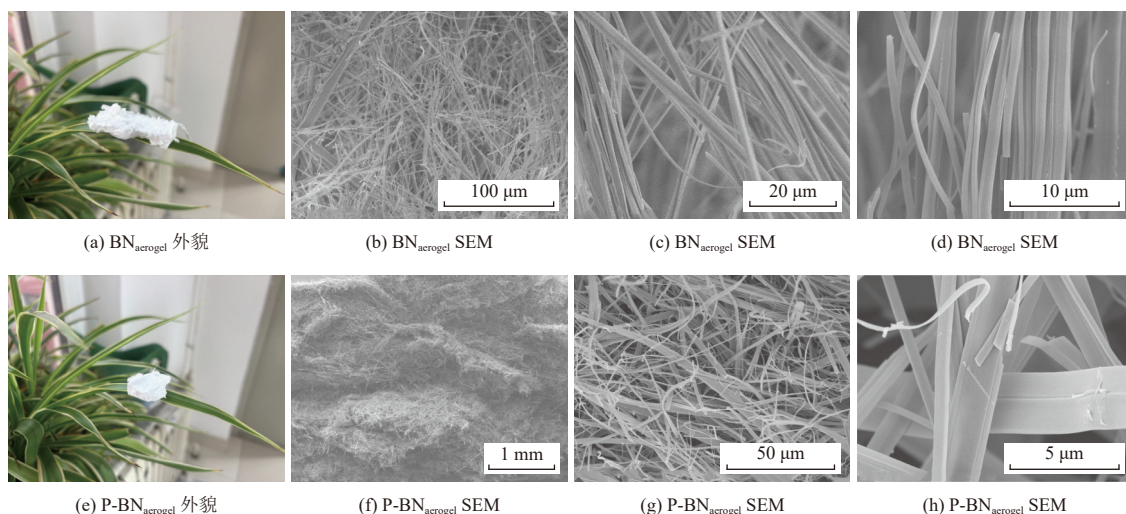
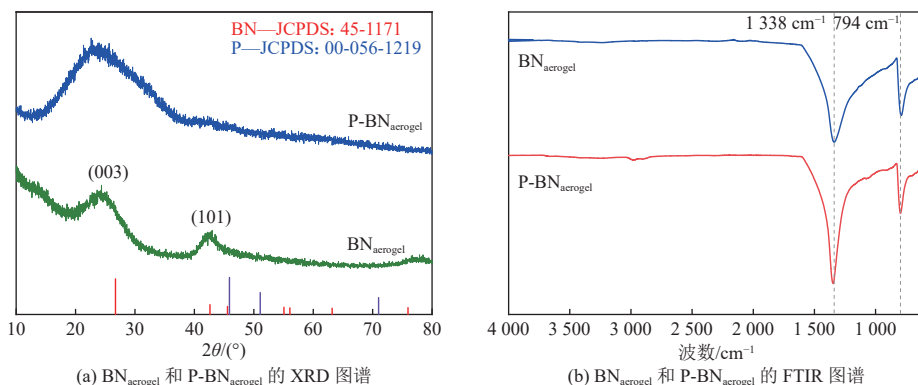


图 1 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的外观形态和 SEM 图

Fig. 1 Photos and SEM of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$

图 2 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 XRD 图谱和红外光谱Fig. 2 XRD pattern and FTIR spectra of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$

$\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的傅里叶红外图谱如图 2 (b) 所示。二者在 1338 cm^{-1} 附近出现了归属于 B—N 键的横向振动特征峰; 在 794 cm^{-1} 附近出现了归属于 B—N—B 键的面外弯曲振动峰。由于 B 和 N 的电负性不同, B—N 键具有极性, 这一性质使其可能会通过离子交换、配位络合等形式吸附重金属离子^[18], 从而增强 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的重金属吸附能力。P 的掺杂使 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 特征峰强度明显增强, 说明 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的结构稳定性得到提高, 分子间相互作用得到加强^[19]。P 的掺杂形式主要受物理形式的静电力或范德华力作用影响, 掺杂上限相对较低, 因此没检测到 P 的特征峰。

图 3 为 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 XPS 扫描谱图。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 主要由 O、N、C、B 组成, 其特征峰分别出现在结合能为 532.08、397.85、279.18、190.32 eV, 其中 B 和 N 的原子占比分别为 51.8% 和 34.7%。 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 在结合能为 134.40 eV 新增了 P 的特征峰, 同时 B 和 N 的原子占比分别降至 44.6% 和 30.8%。对 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 B 1s、N 1s、P 2p 的精细图谱进行分峰拟合, 结果如图 3(c)~(g) 所示。B 1s 拟合出对应于 B—N、B—O—N 的 2 个峰; N 1s 拟合出对应 B—N 和 $-\text{NH}_2$ 的 2 个峰; P 2p 拟合出对应 P—O 和 P—O—C 的 2 个峰, 表明 P 元素在材料高温热解合成的过程中发生了一定的氧化反应。

2.1.3 孔隙结构分析

$\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的比表面积、孔容和孔径见表 1。P 掺杂使 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的比表面积、孔容、平均孔径下降, 主要是由于 P 阻塞了氮化硼气凝胶的部分孔隙结构。二者皆为 IV 型等温线

并且具有 H4 型回滞环(图 4), 说明 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 属于中介孔固体, 且具有夹缝状介孔结构。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 的微孔孔径为 1 nm 左右, 介孔孔径集中在 2~5 nm, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 微孔孔径均集中在 0.4~0.5 nm, 介孔分布在 2~3 nm 和 10 nm 处。P 元素的引入使材料孔容降低 26%, 介孔孔径增大 16%。

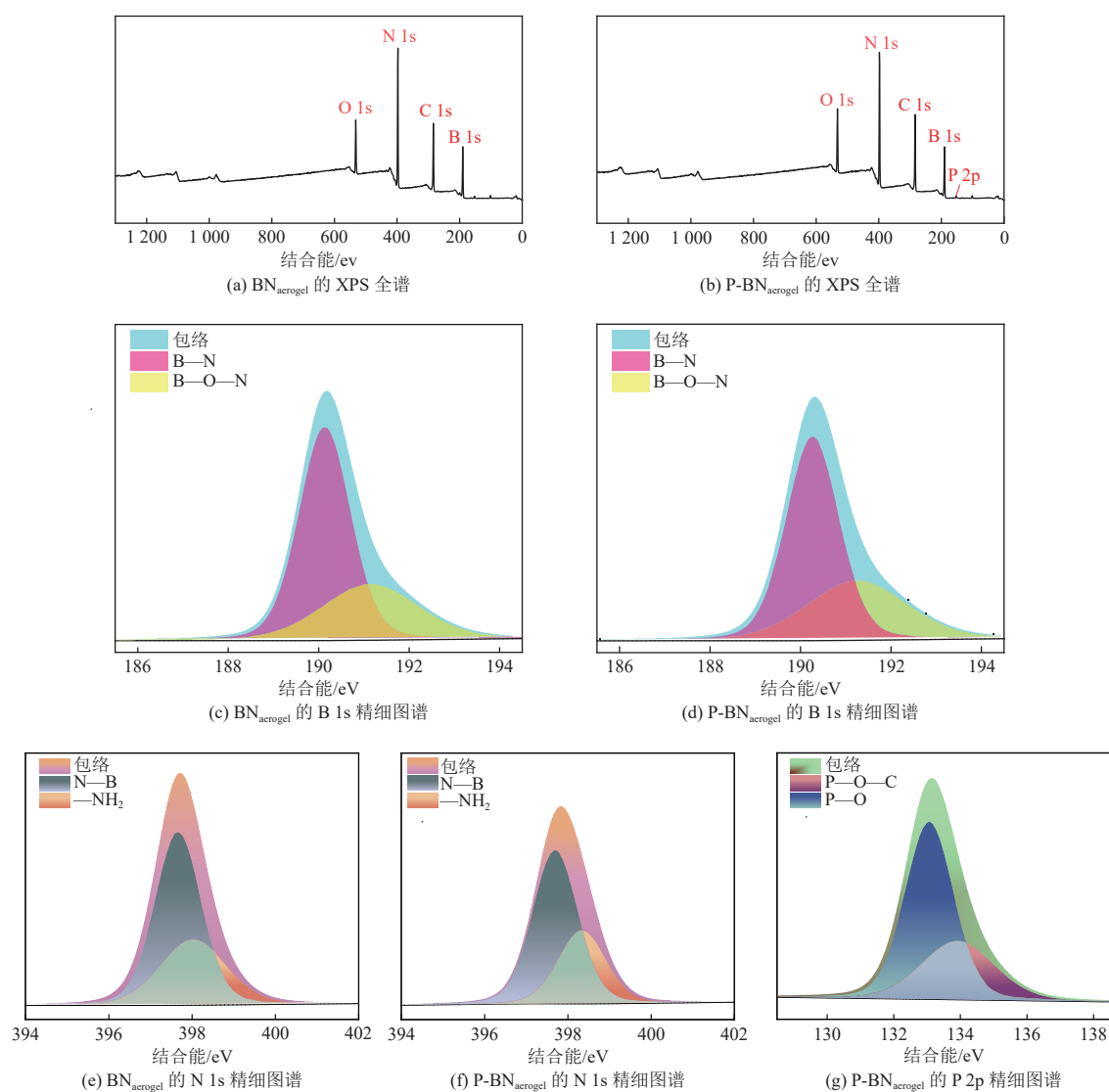
2.2 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 吸附重金属离子的影响因素

2.2.1 吸附温度对吸附重金属离子的影响

表 2 为不同温度下 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量(重金属的初始浓度为 400 mg/L, 吸附时间为 60 min)。结果显示, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的最佳吸附温度为 25 °C, 当温度超过 25 °C 后, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对重金属吸附量开始下降。随着温度升高, 分子运动逐渐加快, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 溶解度升高, 重金属发生解吸, 导致吸附量下降。在 25 °C 下, 相比于 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量分别提高了 7.4%、17.7%、6.1%、6.7%。一方面, P—O(磷酸盐-氧化物)模型可以强化磷酸盐基团与金属离子的形成, 通过提供有效的配位环境, 增强对重金属离子的吸附; 另一方面, P—O—C(磷酸盐-氧化物-碳)模型通过与原料中残炭进一步结合, 增加了吸附位点, 从而增强 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的吸附能力。

2.2.2 吸附时间对吸附重金属离子的影响

图 5 为在 25 °C、200 mg/L 重金属初始浓度条件下, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 在不同吸附时间下的重金属吸附量。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 对重金属的吸附在 30 min 时基本达到平衡, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 在前 20 min 的重金属吸附量急速增长, 具有较高的吸附速率, 而后逐渐接

图 3 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 XPS 图谱Fig. 3 XPS spectra of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 表 1 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的 BET 数据
Table 1 BET data of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$

参数	$\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$	$\text{BN}_{\text{aerogel}}$
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	465.4	669.2
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.34	0.46
平均孔径/nm	2.9	3.4
介孔平均孔径/nm	4.7	4.0

近平衡。相比 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$, $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量提高了 13.0%、14.4%、9.6%、17.7%。经动力学模型拟合(表 3), $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 更符合准一级动力学模型(平均拟合度为 0.996 50), 吸附过程以物理吸附为主, 主要依赖于静电吸附和范德华力^[20]; $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 更符合准二级动力学模型(平均拟合度为 0.985 80), 吸附过程由化学吸附主导, 该过

程不仅依赖于分子间的范德华力, 还涉及电子结构的变化和能量的转移^[21]。P 的引入使氮化硼气凝胶的吸附过程发生改变, 由物理吸附为主导转向化学吸附为主导。

2.2.3 重金属初始浓度对吸附重金属离子的影响

在不同重金属初始浓度下, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量如图 6 所示。随着重金属初始浓度增加, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量呈上升趋势, 但是吸附效率呈下降趋势。当重金属的初始浓度为 900 mg/L 时, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量分别为 293.6、326.0、241.4、229.1 mg/g, 吸附效率分别为 32.6%、36.2%、26.8%、25.5%; $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量分别为 338.5、413.3、253.9、234.8 mg/g, 吸附效率分别为 37.6%、

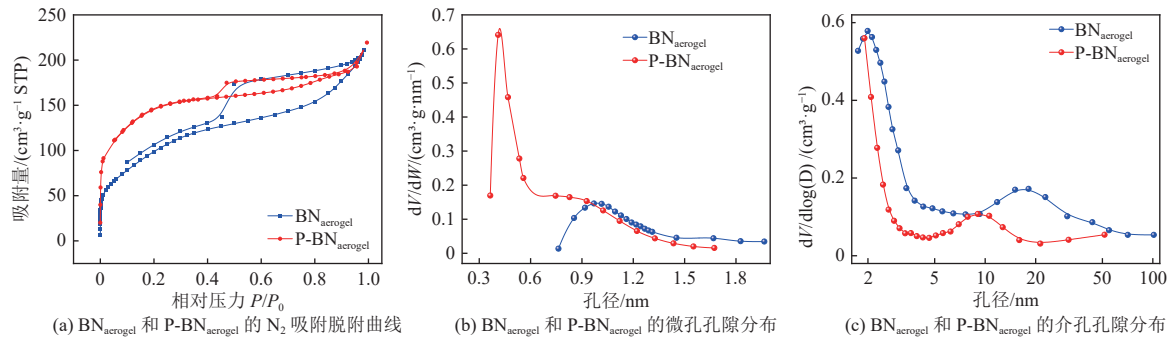


图 4 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的吸附脱附等温线和孔径分布图

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$

表 2 不同温度下 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的重金属吸附量

Table 2 Heavy metal adsorption on $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$	$\text{BN}_{\text{aerogel}}$				$\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$			
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
5	246.0	266.5	164.2	139.1	264.5	314.1	175.0	148.5
15	247.0	267.6	165.5	139.6	265.6	315.4	175.7	149.1
25	250.0	270.9	167.5	141.3	268.6	318.9	177.6	150.7
35	249.0	269.8	166.8	140.8	267.5	317.6	176.9	150.1
45	248.0	268.7	166.2	140.2	266.7	316.7	176.4	149.7

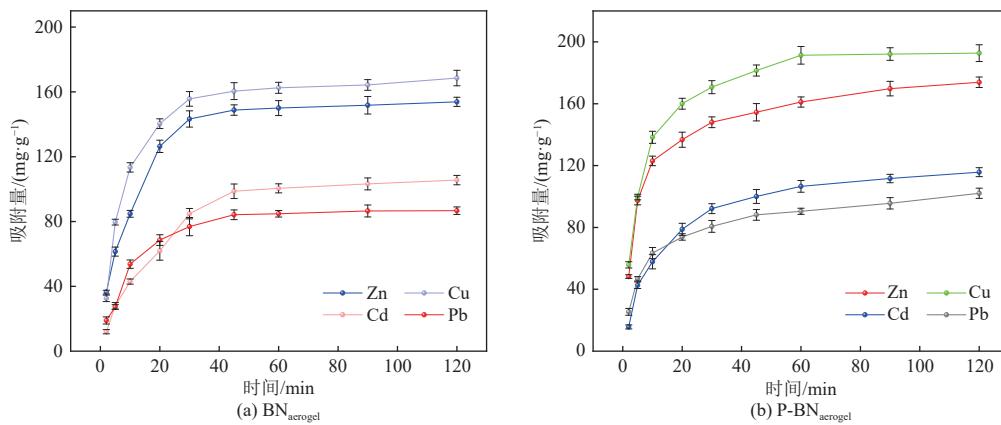


图 5 吸附时间对 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 吸附性能的影响

Fig. 5 Effects of adsorption time on the adsorption properties of $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ and $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$

45.9%、28.2%、26.1%。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 有较强的吸附力,在掺杂 P 后,对于 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附效率进一步加强。使用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型对 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的重金属吸附数据进行拟合(表 4)。 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 的吸附过程更符合 Langmuir 模型,相关性系数 R^2 均高于 0.990,因此 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程以表面单层吸附为主。

2.2.4 混合重金属环境对吸附重金属离子的影响

$\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 在单一和混合重金属环境的吸附性能对比如图 7 所示。相较于单一重金属的吸附, $\text{BN}_{\text{aerogel}}$ 和 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对混合溶液中各金属离子的去除率均有所下降, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率分别下降 25.0% 和 18.1%、27.1% 和 18.3%、25.1% 和 31.5%、21.2% 和 25.3%。相比于 $\text{BN}_{\text{aerogel}}$,引入 P 使 $\text{P-BN}_{\text{aerogel}}$ 对混合溶液中 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率提高, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率下降。就

表 3 BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附动力学参数
Table 3 Adsorption kinetic parameters of Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption by BN_{aerogel} and P-BN_{aerogel}

模型	参数	BN _{aerogel}				P-BN _{aerogel}			
		Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
—	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	200	200	200	200	200	200	200	200
—	$Q_e(\text{exp})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	153.9	168.5	105.6	86.7	173.9	192.7	115.7	102.1
—	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	151.5	162.6	105.7	85.4	159.0	184.2	109.3	91.1
准一级动力学模型	k_1/min^{-1}	0.093 53	0.119 22	0.051 62	0.088 39	0.163 79	0.144 71	0.071 60	0.120 81
	R^2	0.988	0.992	0.993	0.988	0.936	0.965	0.978	0.928
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	170.3	192.3	118.7	97.0	175.0	192.3	118.7	101.9
准二级动力学模型	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 70	0.000 65	0.000 57	0.001 15	0.001 24	0.001 24	0.000 89	0.001 53
	R^2	0.982	0.973	0.979	0.982	0.987	0.980	0.988	0.988

注: $Q_e(\text{exp})$ 为实际吸附量; Q_e 为理论吸附量; k_1 为准一级动力学方程速率系数; k_2 为准二级动力学方程速率系数。

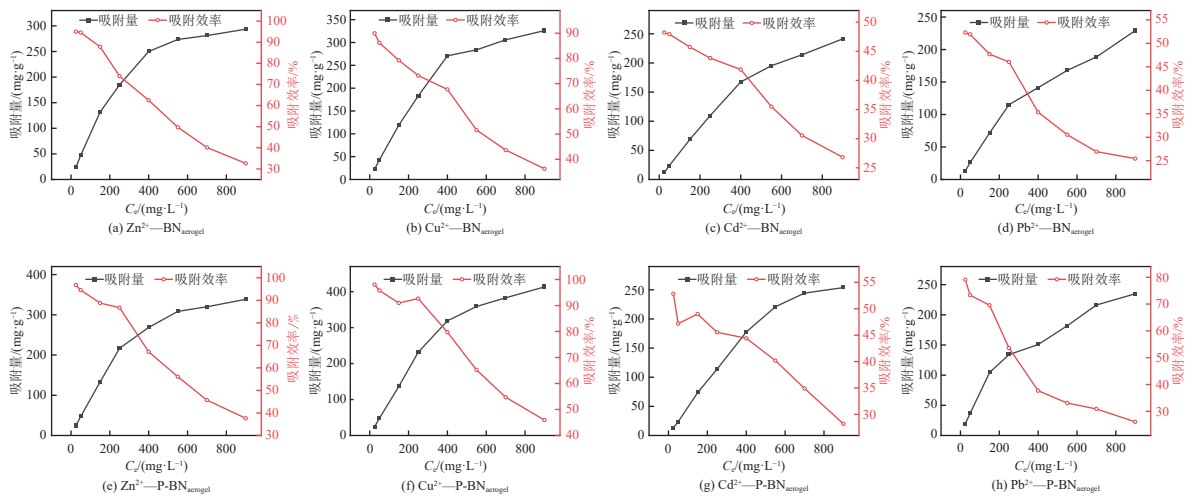


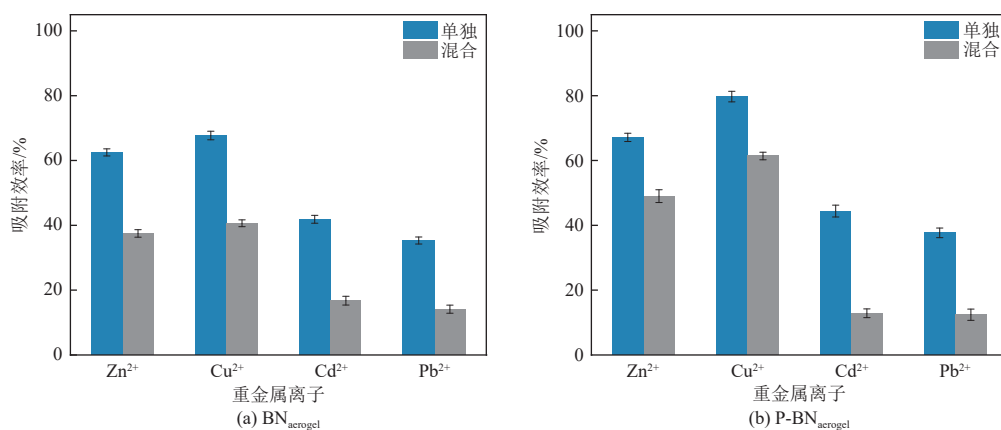
图 6 重金属初始浓度对 BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 吸附性能的影响

Fig. 6 Effects of initial concentration of heavy metals on the adsorption performance of BN_{aerogel} and P-BN_{aerogel}

表 4 BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 吸附重金属的 Langmuir 和 Freundlich 模型计算参数
Table 4 Calculated parameters of Langmuir and Freundlich model for heavy metal adsorption by BN_{aerogel} and P-BN_{aerogel}

模型	参数	BN _{aerogel}				P-BN _{aerogel}			
		Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Langmuir 模型	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	331.7	420.5	360.5	553.0	483.0	646.5	492.8	323.5
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.004 50	0.002 80	0.002 40	0.001 90	0.002 91	0.002 14	0.001 32	0.002 65
	R^2	0.993	0.997	0.994	0.998	0.991	0.991	0.990	0.986
Freundlich 模型	$1/n$	0.461 60	0.543 60	0.571 70	0.607 30	9.757 14	8.040 53	2.810 44	5.960 88
	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	12.384 10	7.878 00	5.321 70	5.912 60	0.534 85	0.591 03	0.675 79	0.544 18
	R^2	0.940	0.966	0.964	0.979	0.951	0.962	0.971	0.980

注: K_L 为 Langmuir 平衡常数; n 为温度相关系数, 当 $0 < 1/n < 0.5$ 时吸附行为易发生, 当 $1/n > 2$ 时吸附行为难以发生; K_F 为 Freundlich 常数。

图 7 BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 对混合重金属的吸附效率Fig. 7 Adsorption efficiency of mixed heavy metals of BN_{aerogel} and P-BN_{aerogel}

去除效率而言, BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 对于 Cu²⁺ 的去除效率最高, 其次是 Zn²⁺ > Cd²⁺ > Pb²⁺。

3 结 论

(1) 本文基于溶胶-凝胶法和低维 BN 组装机, 制备了 BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel}。二者体密度分别为 0.80 mg/cm³ 和 1.24 mg/cm³, 比表面积分别为 669.2 m²/g 和 465.4 m²/g, 表面均有丰富官能团和大量吸附位点。P 元素的引入使得材料结晶度降低, B—N 和 B—N—B 化学键的强度提高, 孔径降低 26%, 介孔孔径增大 16%。

(2) 25 ℃ 为最佳吸附温度, BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 对重金属离子的吸附量随温度升高先上升后下降。在此温度下, P-BN_{aerogel} 对 Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附量相比于 BN_{aerogel} 分别提高了 7.4%、17.7%、6.1%、6.7%。

(3) 在重金属初始浓度为 200 mg/L, 吸附时间 120 min, 25 ℃ 条件下, BN_{aerogel} 在 30 min 达到吸附平衡, P-BN_{aerogel} 在 25 min 前吸附量迅速上升, 而后缓慢靠近平衡。二者吸附过程分别以物理吸附、化学吸附为主导。

(4) 当重金属初始浓度为 900 mg/L 时, BN_{aerogel} 对 Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的最大吸附量为 293.6、326.0、241.4、229.1 mg/g, 而 P-BN_{aerogel} 的最大吸附量分别为 338.5、413.3、253.9、234.8 mg/g, 二者的吸附过程均为表面单层吸附。

(5) BN_{aerogel} 和 P-BN_{aerogel} 对 Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附量水平由高到低排列均为 Cu²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Pb²⁺, 这可能是 Cu²⁺ 对其他重金属的竞争作用和吸附剂的选择吸附性共同导致。

(6) P-BN_{aerogel} 在混合重金属环境中各重金属

去除率均高于 BN_{aerogel}。P-BN_{aerogel} 具有更好的 Cu²⁺ 吸附性能, 同时对 Zn²⁺ 具有更好的吸附稳定性。这归因于 P 元素提供额外的重金属钝化固定作用, 增强了对重金属的络合作用, 提供了稳定的配位环境和大量的吸附位点。

参考文献 (References) :

- [1] DONATELLO S, CHEESEMAN C R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review[J]. *Waste Management*, 2013, 33(11): 2328-2340.
- [2] CHAO Yanhong, PANG Jingyu, BAI Yan, et al. Graphene-like BN@SiO₂ nanocomposites as efficient sorbents for solid-phase extraction of Rhodamine B and Rhodamine 6G from food samples[J]. *Food Chemistry*, 2020, 320: 126666.
- [3] WU Peiwen, LU Linjie, HE Jing, et al. Hexagonal boron nitride: A metal-free catalyst for deep oxidative desulfurization of fuel oils[J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(2): 166-172.
- [4] WANG Shuo, JIA Fuchao, KUMAR P, et al. Hierarchical porous boron nitride nanosheets with versatile adsorption for water treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 598: 124865.
- [5] JIANG Daihua, CHIU P C, CHO C J, et al. Facile 3D boron nitride integrated electrospun nanofibrous membranes for purging organic pollutants[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(10): 1383.
- [6] SHARMA G, NAUSHAD M. Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: Isotherm and kinetic modelling[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 310: 113025.
- [7] ALBADARIN A B, COLLINS M N, NAUSHAD M, et al. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 264-272.

- [8] IHSANULLAH, AL KHALDI F A, ABUSHARKH B, et al. Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204: 255-263.
- [9] LIU Tao, LI Yulian, HE Junyong, et al. Few-layered boron nitride nanosheets as superior adsorbents for the rapid removal of lead ions from water[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7): 5366-5380.
- [10] WANG Meng, BAI Yongqing, ZHANG Bin, et al. Large scale fabrication of porous boron nitride microrods with tunable pore size for superior copper (II) ion adsorption[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6684-6692.
- [11] ZHU Qian, LI Zhengkui. Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 69-80.
- [12] XIE Yuanyuan, YUAN Xingzhong, WU Zhibin, et al. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe_3O_4 -carbon spheres on the removal of $\text{Pb}(\text{ II})$ and $\text{Cu}(\text{ II})$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 440-455.
- [13] ZHAO Xiaolan, WANG Yun, WU Hanyu, et al. Insights into the effect of humic acid on $\text{Ni}(\text{ II})$ sorption mechanism on illite: Batch, XPS and EXAFS investigations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 248: 1030-1038.
- [14] LI Ruizhen, ZHANG Congyu, HUI Jing, et al. The application of P-modified biochar in wastewater remediation: A state-of-the-art review[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 917: 170198.
- [15] LI Yanlong, LI Hongxi, LI Rundong, et al. Preparation of phosphorus-doped boron nitride and its adsorption of heavy metals from flue gas[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(8): 200079.
- [16] 王艳娜, 冯亚静, 郁超, 等. 氮化硼气凝胶@HKUST-1 复合材料的制备及气体吸附性能研究 [J]. 河北工业大学学报, 2024, 53(1): 53-61+88.
WANG Yanna, FENG Yajing, YU Chao, et al. Preparation and gas adsorption properties of boron nitride aerogel@HKUST-1 composites[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2024, 53(1): 53-61+88.
- [17] PAN Jingjing, WANG Jingyang. Boron nitride aerogels consisting of varied superstructures[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 2(1): 149-155.
- [18] 丁珣, 韩非. 多孔氮化硼对镉和镍的吸附及解吸特征研究 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(9): 208-212.
DING Xun, HAN Fei. Study on the adsorption and desorption characteristics of Cd and Ni by porous boron nitride[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(9): 208-212.
- [19] GOU Jian, LIU Chang, LIN Jing, et al. Densification and pelletization of porous boron nitride fibers for effective CO_2 adsorption[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(8): 11636-11643.
- [20] 李洪宇. 氮化硼气凝胶的可控合成、改性及吸附性能研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2022: 36-42.
LI Hongyu. Controlled synthesis, modification and adsorption properties of boron nitride aerogels[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2022: 36-42.
- [21] NO/RSKOV J K. Dynamical aspects of electronic structure during adsorption[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1981, 18(2): 420-426.