

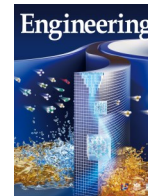


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Water Pollution Control—Article

利用商用凝胶型离子交换树脂实现超微纳米颗粒的大规模生产与高效水处理

程思凯^a, 钱杰书^b, 张孝林^{a,c,*}, 鲁振达^{c,d}, 潘丙才^{a,c}

^a School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

^b School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Xiao Ling Wei 200, Nanjing, 210094, China

^c Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China

^d College of Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2021

Revised 26 August 2021

Accepted 1 September 2021

Available online 18 November 2021

关键词

纳米尺寸效应

纳米限域

吸附

内球配位

再生

摘要

纳米技术为深度水处理提供了新的机遇。然而,高活性超微($<5\text{ nm}$)纳米颗粒材料的大规模生产仍存在挑战,且超微材料在实际水处理中也存在操作困难等问题,阻碍了纳米技术在水污染控制领域的推广应用。针对这些问题,我们提出了一种简便的解决方法,即以商用凝胶型离子交换树脂N201为载体合成超微纳米颗粒。N201是一种季铵化的毫米级聚(苯乙烯-二乙烯基苯共聚)小球。在N201中通过简单的浸渍-沉淀获得了水合氧化铁(HFO)、水合氧化锰(HMO)、硫化镉(CdS)和零价铁(ZVI)等纳米颗粒,所有纳米颗粒的尺寸都小于 5 nm 。中试生产表明该合成方法方便放大,并制备了大量 5 nm HFO颗粒。关于超微纳米颗粒的合成机理,我们认为每个在水中溶胀的N201小球内都包含连续均匀水相,使反应物可快速地扩散到树脂球内部(7 s内从小球表面扩散到中心),从而实现纳米颗粒的爆发成核,形成超窄尺寸分布的晶核。此外,交联聚合物链间还可形成狭窄的孔隙(直径 $<5\text{ nm}$),可防止在其中形成的纳米颗粒过度生长。由于N201载体具有毫米级尺寸,所制备的复合纳米材料可方便用于连续流装置中。批次实验和柱吸附测试表明,超微HFO颗粒对As(III/V)的吸附性能比约 17 nm 的HFO显著增强。本研究有望进一步促进纳米技术在实际水处理中的推广应用。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

砷(As)、重金属、磷和氟等多种无机污染物在较低浓度下对人体健康和生态环境即可产生严重危害[1–4]。然而,目前仍难以经济有效地将此类污染物浓度处理至 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平以下[5–8]。在过去的数十年中,纳米技术的快速发展为深度水污染处理提供了新机遇[9–12]。相比于传统体相材料,纳米颗粒具有超高的比表面积,在深度吸附与高效催化领域具有广阔的应用前景[13–16]。其中,

铁、锰、锆等(水合)氧化物和零价铁可以与重金属、氟和含氧阴离子结合形成内球配合物[17–20],在深度水处理领域备受关注。

通常来说,在水处理中直接使用纳米颗粒材料是不现实的,面临纳米颗粒易团聚、难操作、易流失导致潜在环境风险等水处理应用瓶颈[21–23]。为了解决这些问题,通常以“浸渍-沉积”法将纳米颗粒负载在大尺寸载体内使用[24–25]。其中,毫米级大孔树脂小球常被作为载体负载各种纳米颗粒,所制备的复合纳米材料具有优异的水

* Corresponding author.

E-mail address: XLZhang@nju.edu.cn (X. Zhang).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering, 2023, 23(4): 149–156

引用本文: Sikai Cheng, Jiesshu Qian, Xiaolin Zhang, Zhenda Lu, Bingcai Pan. Commercial Gel-Type Ion Exchange Resin Enables Large-Scale Production of Ultrasmall Nanoparticles for Highly Efficient Water Decontamination. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.09.010>

力性能和较高的机械强度，可以稳定地应用于连续流装置[22]。交联聚合物链形成笼结构有效避免了纳米颗粒的流失[26–27]，使复合纳米材料具有优异的长期除污性能。在之前的研究中，聚合物基复合纳米材料在工业废水深度处理中试应用中连续以固定床形式运行了两年以上，未观察到纳米颗粒的明显流失与除污活性的显著下降[28–29]。

纳米颗粒的吸附活性与其尺寸密切相关[30–33]。随着颗粒尺寸下降，其比表面积相应增加，可提供更多的吸附位点。更重要的是，当颗粒尺寸减小到一个超小的水平（如5 nm以下）时，更多的体相原子暴露在表面，高反应活性位点的比例大大增加[33–34]。例如，当 Fe_3O_4 粒径从300 nm减小到12 nm时，对As(III/V)的吸附量增加了12倍，残留砷浓度从每升几百微克降低到几微克[32]。我们之前的研究也发现类似的结果，2.0 nm的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 颗粒对As(V)的吸附容量相比18 nm \times 60 nm的同类材料提升14.8倍[33]。

爆发成核是水相法合成超微纳米粒子的关键[35–37]。该方法通过前驱体和沉淀剂之间的快速反应产生高过饱和度，瞬间形成大量晶核并快速消耗单体[38]。由于纳米颗粒成核活化能远高于其生长活化能，成核反应持续时间非常短，并在仍具有相当过饱和度的情况下终止，此时纳米颗粒仍可继续生长[39–40]。纳米颗粒的成核和生长在时间上基本独立，所有的纳米颗粒拥有几乎相同的生长历程，因而具有相似的形貌与尺寸。通常会使用过量的有机表面活性剂结合在纳米晶体表面，防止其团聚或进一步生长[41–43]。然而，由于反应物相对较慢的扩散动力学，在大尺寸载体内部常常难以实现过饱和度的瞬时增长和纳米颗粒的爆发成核[44]。此外，载体的孔道尺寸难以精确控制，在没有表面活性剂的稳定作用下，纳米颗粒容易团聚或向更大尺寸继续生长[45–46]。

本文报道了一种快速制备超微纳米颗粒的简便方法，即通过“浸渍-沉积法”在商用凝胶型离子交换树脂N201内负载纳米颗粒。N201是一种用季铵基团改性的毫米级（直径为0.6–0.8 mm）聚（苯乙烯-co-二乙烯基苯）小球。自20世纪40年代被发明以来，N201已经被广泛应用于水软化、污染物去除和放射性元素分离等领域[47–48]。本研究发现当N201在水中充分溶胀后，其内部以连续水相为主要组分（约占总重的55%），使得反应物可在其内部快速扩散。反应物由外表面扩散至小球中心的时间从大孔型离子交换树脂D201的226 s缩短到7 s以内，从而可在N201内实现过饱和度的瞬时增长与爆发成核。此外，N201的交联聚合物链将溶胀孔尺寸控制在5 nm以下[49]，可限制纳米颗粒的后续生长或团聚。由此制得众多亚

5 nm颗粒，包括水合氧化铁（HFO）、水合氧化锰（HMO）、硫化镉（CdS）和零价铁等。本文通过20 kg级的HFO@N201中试生产验证了该新型制备方法在超微纳米颗粒规模化制备中的应用潜力。此外，本文还考查了所得复合纳米材料在深度水处理中的应用潜力，证明其对砷的深度吸附能力明显高于17 nm材料。

2. 材料和方法

2.1. 复合纳米材料制备

N201和D201购自杭州争光实业有限公司。N201和D201结构的详细信息列于附录A中的表S1。大孔复合纳米材料HFO@D201的制备方法参照之前的研究工作[50–51]。首先，将20 g干燥的D201添加到含有 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的400 mL溶液中。将溶液在室温下搅拌6 h后，滤出树脂小球，然后将其投入到400 mL NaOH-NaCl （5wt%：5wt%）二元溶液中，用于HFO纳米颗粒的原位沉积。然后用纯水冲洗复合纳米材料数次，并在333 K下热处理6 h，得到HFO@D201。凝胶型复合纳米材料HFO@N201通过相似的方法制备，唯一不同之处在于以N201为载体材料。附录A中的文本S1描述了其他凝胶型纳米复合材料的合成细节，包括ZVI@N201、HMO@N201和CdS@N201。

2.2. 批次吸附试验

将纳米复合材料加入As(III/V)溶液以评估其吸附除砷能力。除非另有说明，HFO@D201和HFO@N201的投加量设定为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将溶液在298 K下振荡48 h以达到吸附平衡，然后测定残留砷浓度以计算As(III/V)吸收量。在整个实验过程中，使用 HCl ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 NaOH ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液将溶液的pH值保持在预设值。

2.3. 柱吸附实验

固定床吸附实验在玻璃柱（长240 mm，直径为14 mm）中进行，玻璃柱带有水浴夹套，以保持298 K的恒定温度。每根柱都装有5 mL复合纳米材料。使用蠕动泵（LongerPump BT01-100，保定）以恒定流速使溶液自上而下流经吸附柱，空床接触时间（empty bed contact time, EBCT）设置为3 min，相当于每小时20床体积（BV）。

2.4. 分析与表征

使用X射线衍射（XRD）分析仪（ARL X'TRA，瑞士）在宽角度范围（ $5^\circ\sim 80^\circ$ ）内确定纳米颗粒晶体结构。D201、HFO@D201和干燥的N201的表面积和孔结构通过

N_2 吸附-解吸测试确定，在 77 K 下使用微孔分析仪 (Auto-sorb-IQ-MP, Quantachrome, Boynton Beach, Florida, 美国) 进行。通过扫描电子显微镜 (Hitachi S-3400N II, 日本) 结合能量色散光谱 (SEM-EDS) 分析沿复合纳米材料小球的 Fe 元素径向分布。通过透射电子显微镜 (TEM, Tecnai F20, FEI, 美国) 观察纳米颗粒微观结构，并通过扫描 TEM (STEM) 获得高角度环形暗场 (HAADF) 图像。此外，在 PHI5000 VersaProbe 系统上使用单色 Al $K\alpha$ 辐射源 (1486.6 eV) 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量。使用配备组合玻璃 pH 电极 (DG115-SC, Mettler Toledo, 瑞士) 的自动滴定系统 (T50, Mettler Toledo, 瑞士) 进行电位滴定测量。

Fe(III) 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (iCAP 7400, ThermoFisher Scientific, 美国) 测定，砷浓度采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, NexION 300X, PerkinElmer, 美国) 测定。

3. 结果和讨论

3.1. 超微纳米颗粒的制备

为了阐明在超微纳米颗粒合成中 N201 的独特优势，我们采用 D201 作为对比。N201 和 D201 均由苯乙烯和二乙烯基苯悬浮共聚后依次经氯甲基化和季铵化制得[52–54]。唯一不同的是，在 D201 的共聚阶段，异丁醇作为致孔剂与苯乙烯和二乙烯基苯混合，萃取异丁醇后，在合成

的小球中形成了永久性的纳米孔[55]。从干态 N201 和 D201 的 N_2 吸附-脱附实验的孔径分布可以看出，N201 几乎不存在永久孔结构，而 D201 纳米孔丰富，孔径分布较宽，在 1~80 nm 范围内均有明显分布 (附录 A 中的图 S1)。

纳米复合材料 HFO@N201 和 HFO@D201 的制备包含以下步骤，首先 $FeCl_4^-$ 络阴离子作为金属前驱体以离子交换的形式与 N201 和 D201 的季胺基结合；随后将树脂微球投入碱液中以合成 HFO 纳米颗粒。结合 $FeCl_4^-$ 和合成 HFO 纳米颗粒后对 N201 的尺寸形态几乎无影响，但它们的颜色却分别由透明转变为棕色和黑色[图 1 (a)]。同样，负载 HFO 纳米颗粒后的 D201 也由白色转变为红棕色[附录 A 中的图 S2 (a)]。在酸消解后，测得 HFO@N201 和 HFO@D201 的含铁量分别为 $9.97\% \pm 0.10\%$ 和 $9.93\% \pm 0.04\%$ 。XRD 的结果表明两种复合材料内部的铁氧化物主要为弱结晶态的水铁矿 (附录 A 中的图 S3) [56]。在 TEM 和 STEM-HAADF 图像中进一步展现了 HFO 纳米颗粒的微观形貌[图 1 (b) ~ (c)]，HFO@N201 中的纳米颗粒远小于 HFO@D201 中的颗粒[图 S2 (b)、(c)]。基于每个样品的 TEM 图像中随机选取 200 个粒子进行统计分析，我们确定 HFO@N201 和 HFO@D201 的平均纳米颗粒尺寸分别为 (2.51 ± 0.71) nm 和 (17.61 ± 7.79) nm。

其他多种无机纳米颗粒，包括 HMO、CdS 和 ZVI 都以 N201 为载体制备对应的纳米复合材料。得到的纳米颗粒均有小于 5 nm 的超微尺寸[附录 A 中的图 S5 (a) ~ (c)]。更重要的是，在等比例放大合成条件后，成功制

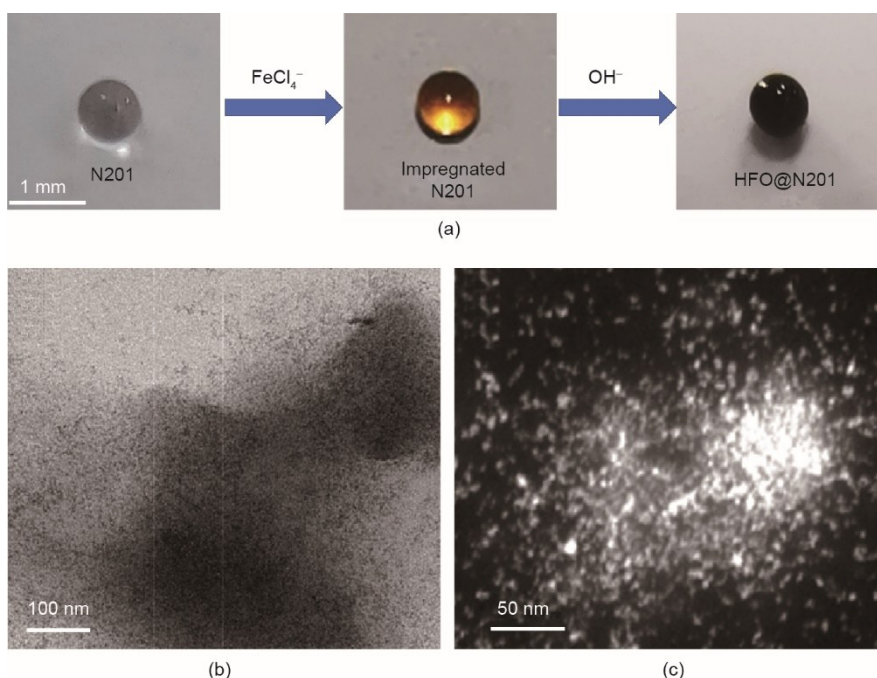


图 1. (a) N201、 $FeCl_4^-$ 预负载的 N201 和 HFO@N201 的光学照片；HFO@N201 的 TEM 图像 (b) 和 STEM-HAADF 图像 (c)。

备了 20 kg HFO@N201 复合材料[图 S5 (e)], 并且得到的 HFO 纳米颗粒仍维持超微的尺寸, 即 (3.72 ± 0.95) nm [图 S5 (d)]。

3.2. 超微纳米颗粒的合成机理

附录 A 中的图 S6 显示 FeCl_4^- 前体均匀分布在 D201 和 N201 中。经酸消解后, 测得 N201 和 D201 中 FeCl_4^- 的负载量均约为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。沉淀剂 (即 OH^-) 在微球内的快速扩散可能是 N201 内部超微纳米颗粒形成的主要原因。为了直观表示 OH^- 的扩散, N201 和 D201 小球被事先浸入酚酞溶液中, 随后取出小球并将其与 1 滴 NaOH 溶液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 接触。由于酚酞与 OH^- 反应后会立即变红, 因此可以通过小球的颜色变化来观察 OH^- 在 N201 和 D201 内部的扩散情况。如图 2 (a) 所示, OH^- 在 N201 内部扩散较快, 在 7 s 内即到达中心。相比之下, OH^- 大约需要 226 s 到达 D201 中心。沉淀剂的快速扩散使得 N201 内部的过饱和水平瞬时增加, 从而实现爆发成核产生超微纳米颗粒。至于快速扩散的机理, 当 N201 在水中膨胀时, 由于聚合物链的溶剂化, 其体积增大了 1.8 倍 (附录 A 中的图 S7) [49]。从物质平衡的角度, 溶胀后的 N201 内部主要包含连

续均匀的水相 (约占总重的 55%)。在连续水相中, 沉淀剂的扩散阻力远小于 D201 等固相材料[57–58], 保证了 OH^- 的快速扩散。

考虑到离子扩散大多是由浓度梯度驱动的, 我们还研究了 OH^- 浓度对纳米颗粒形成的影响。当负载 FeCl_4^- 后的 N201 微球投入 0.1% NaOH 溶液中, HFO 纳米颗粒主要分布在 N201 微球边缘, 平均尺寸为 14 nm [图 2 (b)], 表明此时并未发生爆发成核。随着 NaOH 溶液质量浓度提升至 5%, 纳米颗粒的爆发成核在 N201 内部占据优势, 此时形成大量 2–5 nm 的 HFO 纳米颗粒且在 N201 微球内部均匀分布[图 2 (c) ~ (e)]。在 D201 内部也有类似现象出现, 同时伴随 HFO@D201 复合材料的颜色变化[图 2 (b) ~ (e) 中的插图], 尽管其中的铁负载量均相近 (约 10%)。这些结果进一步证实了快速扩散在爆发成核和超微纳米颗粒形成中的关键作用。

除爆发成核外, N201 内部的孔结构也对超微纳米颗粒的形成做出重要贡献。之前的研究曾报道, N201 的聚合物链结构阻碍了其在水中的溶胀, 并形成直径小于 5 nm 的孔结构[49]。因此, 通过均匀成核形成的超微纳米颗粒可以被微小的纳米孔很好地稳定, 防止团聚或进一步

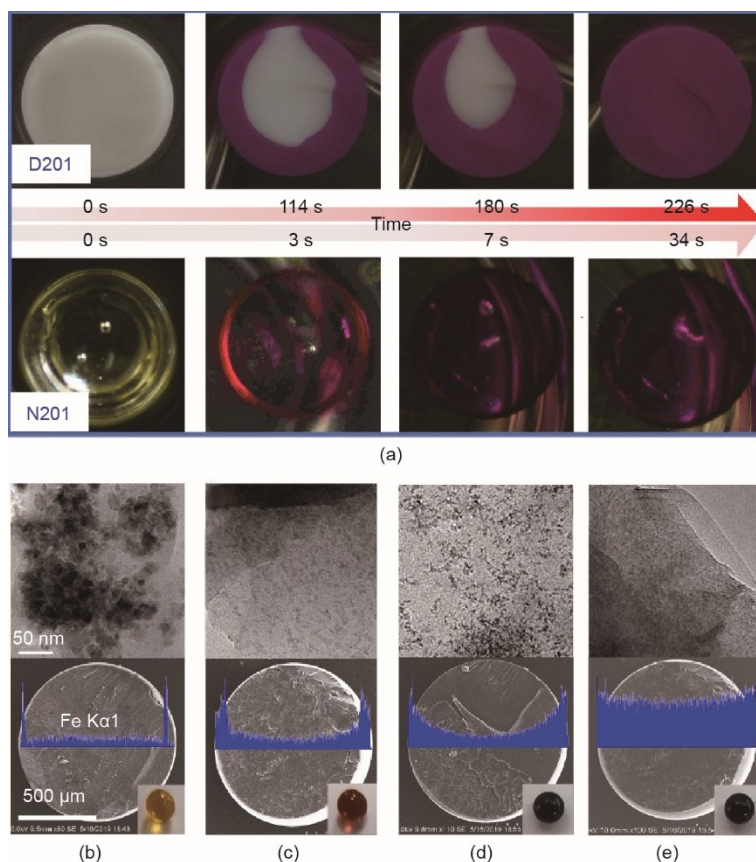


图 2. (a) 酚酞预载 D201/N201 在不同时间接触 NaOH 溶液滴后的截面光学照片; (b) ~ (e) 在不同 NaOH 浓度下制备的 HFO@N201 样品的透射电镜照片和 Fe 元素沿截面的分布 (插图: HFO@N201 的光学照片); (c) ~ (f) 分别为 0.1%、1%、3% 和 5% 的 NaOH 溶液。

生长。而在负载 FeCl_4^- 的D201中，尽管也会在10% NaOH溶液中发生纳米颗粒的爆发成核，但是形成的HFO纳米颗粒仍具有较大的尺寸（约15.4 nm）（附录A中的图S8），这归因于在D201孔结构中出现了纳米颗粒的过度生长。超微纳米颗粒合成的基本机理如图3所示。

上述研究结果证明，以凝胶型离子交换树脂N201为载体，在温和的条件下且不使用表面活性剂即可制备出超微纳米颗粒。由于凝胶型离子交换树脂具有良好的成本效益、商业可行性、化学稳定性和机械强度等特性，本研究提出的方法有望实现大规模生产。然而，由于N201载体的耐高温能力有限，该方法可能不太适用于需要煅烧形成结晶良好的材料。

3.3. 复合材料对As(III/V)的吸附性能

我们比较了HFO@N201和HFO@D201对As(III/V)的吸附性能。在298 K条件下进行批次吸附实验，得到吸附等温线。初步研究表明，N201和D201载体对As(III)的吸附可以忽略，因为As(III)在溶液中性条件下呈电中性，同时加入过量硫酸盐（ $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）来屏蔽N201和D201载体对As(V)的静电吸引。可以认为两种复合材料对As(III/V)的吸附作用归因于其中的HFO纳米颗粒。HFO@N201和HFO@D201的吸附等温线符合朗缪尔模型[式（1）]：

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

式中， Q_e 为As的平衡吸附容量（ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ）； C_e 为溶液中As的平衡浓度（ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）； Q_m 是As的最大吸附容量（ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ）； K_L 为朗缪尔吸附等温线系数。 K_L 值可以大致反映材料对目标污染物的吸附亲和力，HFO@N201对As(V)和As(III)的 Q_m 和 K_L 值均高于HFO@D201 [图4（a）、（b）]，HFO@D201对As(V)的 Q_m 和 K_L 值分别为 $98.4 \text{ mg} \cdot$

g^{-1} 和 $2.06 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ，而HFO@N201对As(V)的 Q_m 和 K_L 值分别为 $229.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.54 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。同时，以千克级生产的HFO@N201表现出与实验室合成的复合材料相似的吸附性能（附录A中的图S9）。

采用电位滴定实验得到了两种复合材料内HFO纳米颗粒的表面酸碱性质。在前期实验中，我们证明了N201和D201载体在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 、pH 3~11的溶液环境中几乎不消耗 OH^- ；因此 OH^- 的消耗都来自于负载的纳米颗粒。根据附录A中的文本S2计算净表面电荷 Q_H 值，并将其绘制成与pH的函数[图4（c）]。 Q_H 值表示 H^+ （ $Q_H > 0$ ）或 OH^- （ $Q_H < 0$ ）吸附在纳米颗粒表面的净值。HFO@N201的 Q_H 绝对值高于HFO@D201，表明HFO@N201中存在较多的质子化/去质子位点。XPS的O分峰结果表明O在HFO纳米颗粒表面存在三种状态：结合能在约530 eV的晶格氧（Fe-O-Fe）、结合能在约532 eV的端羟基氧（Fe-OH）和结合能在约533 eV的配位水分子氧[59]。值得关注的是，HFO@N201中晶格氧的占比远小于HFO@D201 [图4（d）]，这归因于其中的超微纳米颗粒的特殊结构[60]。HFO@N201相较于HFO@D201表现出的优异吸附性能，主要来自其中更小的纳米颗粒提供了更多的活性吸附位点（即Fe-OH和H-O-H）[图4（d）]。端羟基和配位水均参与了砷的吸附[61-62]。此外，HFO@N201中晶格氧（Fe-O-Fe）比例的降低与其质子/脱质子位点数高于HFO@D201相一致。

此外，我们也表征了复合材料对多种污染物的吸附性能。HFO@N201比HFO@D201表现出更高的磷酸盐吸附性能（附录A中的图S10）。同时，相较于D201内制备的HMO纳米颗粒，N201内制备的超小尺寸HMO纳米颗粒表现出对Ni(II)和As(V)更高的吸附容量（图S10）。

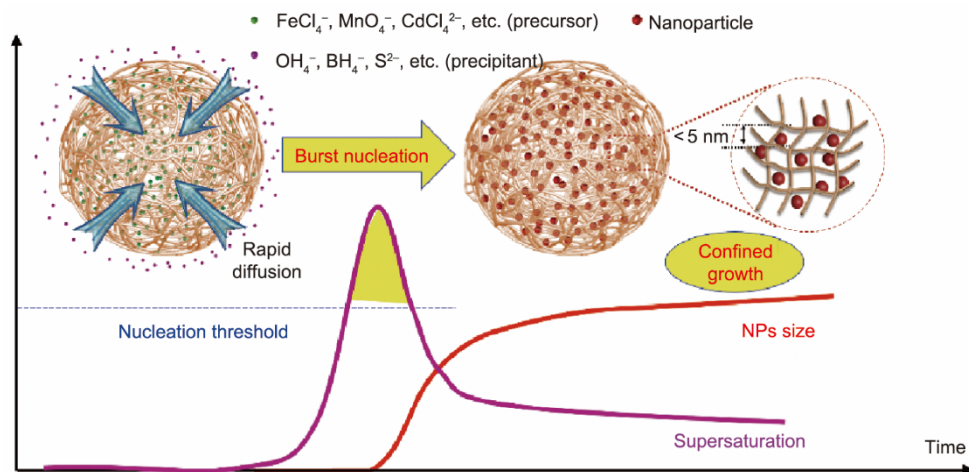


图3. N201内部超微颗粒形成机理示意图。

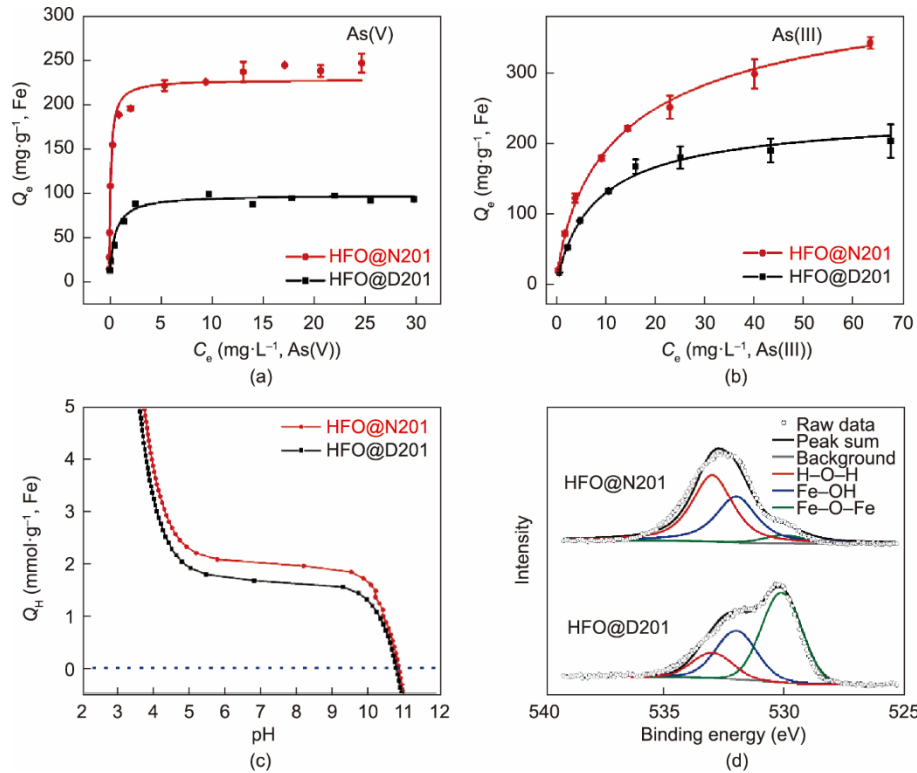


图 4. As(V) (a) 和 As(III) (b) 的吸附等温线 (固体投加量: $0.30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, $T = 298 \text{ K}$); (c) 表面净电荷 (Q_H) 随 pH 的变化; (d) HFO@N201 和 HFO@D201 的 XPS O1s 光谱。

3.4. 实际水处理应用潜力

在实际水处理中, 共存阴离子由于结构上的相似性通常会与目标污染物竞争吸附位点。HFO 纳米颗粒与 As 的内球配合物的形成几乎不受硫酸盐、氯化物和硝酸盐等常见阴离子的影响[33,62–63]。如图 5 (a) 所示, 当硫酸盐的浓度从 0 增加至 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HFO@N201 和 HFO@D201 的吸附容量都出现不同程度的降低, 这是由于硫酸盐的存在遮蔽了载体对 As 的静电吸引 (即离子交换)。即使过量硫酸盐 ($2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 共存条件下, HFO@N201 和 HFO@D201 也表现出了可观的吸附容量 ($220.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $94.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。如附录 A 中的图 S11 所示, 氯化物和碳酸氢盐由于与 As(V) 竞争 N201 和 D201 载体的静电吸引位点而抑制了其吸附能力。硅酸盐也能与氧化铁形成内球配合物[64]; 但其亲和力远弱于硅酸盐与 As(V) 的亲和力[65]。因此硅酸盐 ($<40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的存在几乎没有影响两种复合材料对 As(V) 的吸附。此外, 由于尺寸排阻, 分子量相对较大的腐殖酸分子在吸附中难以向复合材料内部扩散[66]; 因此它们的共存也几乎不影响复合材料的吸附性能。我们测定了 HFO@N201 和 HFO@D201 在 pH 1~11 的溶液中浸泡 24 h 后的铁材料溶出情况。如附录 A 中的图 S12 所示, 在 $\text{pH} > 2$ 时, HFO@N201 和 HFO@D201 均无明显的铁溶出, 这归因于纳米孔道的保护作用[33]。

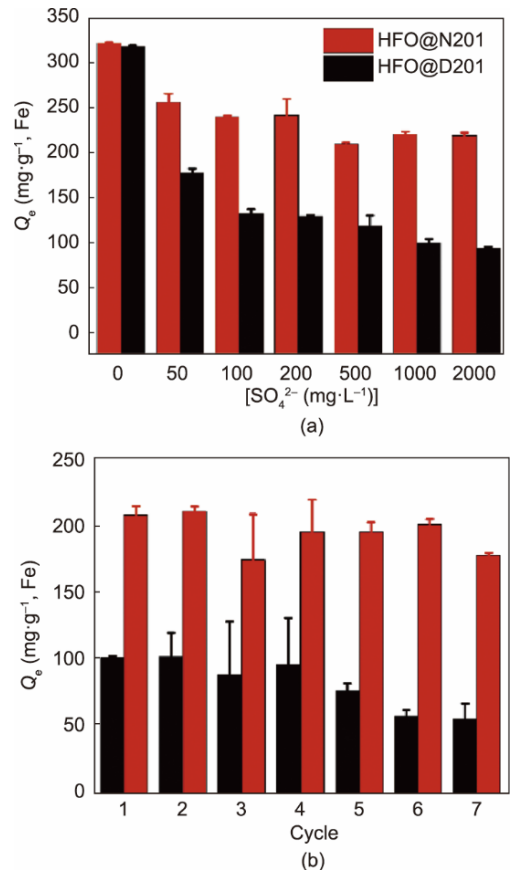


图 5. (a) 硫酸盐对 HFO@N201 和 HFO@D201 吸附 As(V) 的影响; (b) 吸附-脱附循环实验。

当pH降低至1后，HFO@D201中的铁溶出比例高达80%。而在HFO@N201中，这一比例降低至25%，这是由于N201中的超小纳米孔提供的强限域作用。在吸附后，HFO@N201和HFO@D201均可通过NaOH-NaCl(5wt%:5wt%)二元溶液再生。在碱性环境[pH > 10.8, 图5(c)]中，HFO纳米颗粒表面呈负电性，因此对砷阴离子存在强静电斥力。两种材料均可在碱液中充分再生，且在7次吸附-再生循环中吸附容量保持稳定[图5(b)]。此外，我们还测定了N201和HFO@N201在7次循环吸附-再生运行前后的磨后圆球率。从附录A中图S13的结果可以看出，循环前后材料之间没有明显的差异(>97%)，证明了N201和HFO@N201优异的机械强度。利用TEM和XRD对HFO@N201储存60天前后的HFO纳米颗粒进行了监测。HFO纳米颗粒的微观形貌和晶体结构在60天的储存中保持不变(附录A中的图S14)。其优异的储存稳定性可能是由于N201纳米孔的物理限制，阻止了HFO纳米颗粒的团聚或进一步生长。

将HFO@N201和HFO@D201分别装入玻璃柱中，考察其柱流动体系下的吸附性能。模拟地下水[详细信息见图6(b)、(c)]通过泵压自上向下流过吸附柱[图6(a)]。HFO@N201吸附柱在出水As浓度超过 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 前可处理大于4800 BV的地下水。而HFO@D201吸附柱仅能处理约1500 BV的模拟地下水。由于共存离子的干扰，单纯的N201载体依靠静电吸引几乎不具有As处理能

力，仅能处理50 BV模拟地下水[图6(b)]。使用后的材料均可通过碱液再生[图5(b)]。此外，HFO@N201和HFO@D201对As(III)[图6(c)]也具有可观的处理容量，HFO@N201可处理1200 BV含As(III)模拟地下水，HFO@D201则可处理400 BV含As(III)模拟地下水。

4. 结论

大规模合成具有高去污活性的超微纳米粒子是水污染控制中一个具有吸引力但又充满挑战的课题。在此，我们报道了在商用凝胶型阴离子交换树脂中通过简单的浸渍-沉淀法合成 5 nm 纳米颗粒的简便方法。考虑到凝胶型阴离子交换树脂在工程中的广泛应用，以及浸渍-沉淀法将金属(氧化物)纳米颗粒嵌入大块基体中的成熟使用，本文提出的合成路线也适用于其他聚合物纳米复合材料。综上所述，本研究为简单制备具有特殊反应活性的超微纳米颗粒提供了一条潜在的途径，可用于环境修复和其他应用。

致谢

感谢国家自然科学基金(51878332、21976084、21925602)和中央高校基本科研业务费的资助。

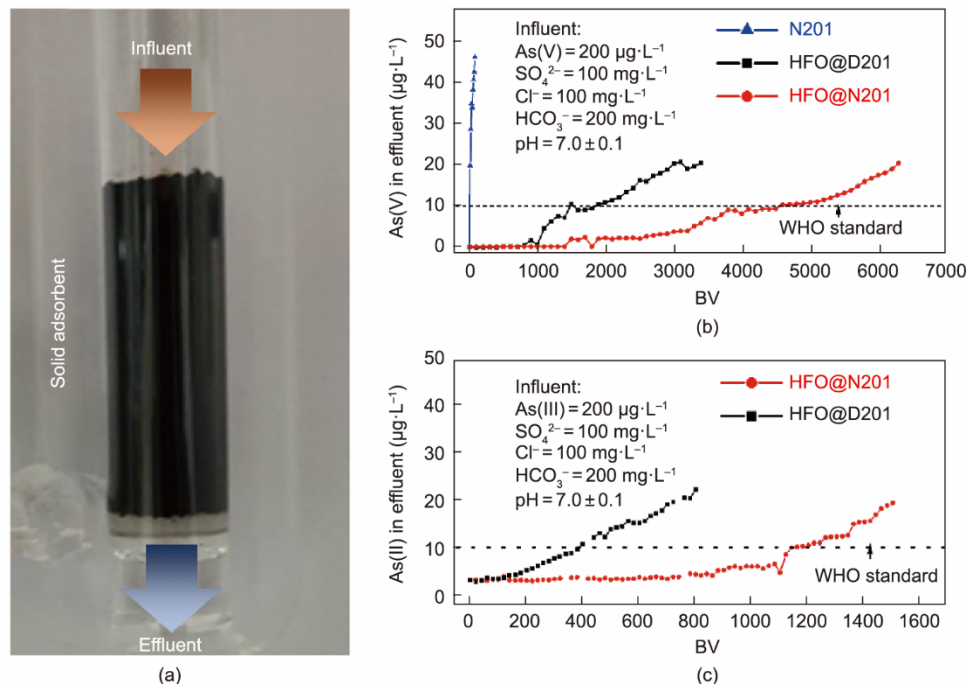


图6. 模拟地下水的柱吸附。(a) 柱吸附实验照片；(b) As(V)的处理结果；(c) As(III)的处理结果。世界卫生组织(WHO)建议饮用水中砷的限量为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [50]。

Compliance with ethical guidelines

Sikai Cheng, Jieshu Qian, Xiaolin Zhang, Zhenda Lu, and Bingcai Pan declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.09.010>.

Reference

- [1] Powley HR, Dürr HH, Lima AT, Krom MD, Van Cappellen P. Direct discharges of domestic wastewater are a major source of phosphorus and nitrogen to the mediterranean sea. *Environ Sci Technol* 2016;50(16):8722–30.
- [2] Gao L, Gao B, Xu D, Peng W, Lu J. Multiple assessments of trace metals in sediments and their response to the water level fluctuation in the Three Gorges Reservoir, China. *Sci Total Environ* 2019;648:197–205.
- [3] Tang W, Kovalsky P, He D, Waite TD. Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization. *Water Res* 2015; 84:342–9.
- [4] Zhang Q, Bolisetty S, Cao Y, Handschin S, Adamcik J, Peng Q, et al. Selective and efficient removal of fluoride from water: *in situ* engineered amyloid Fibril/ZrO₂ hybrid membranes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(18):6012–6.
- [5] Song P, Yang Z, Zeng G, Yang X, Xu H, Wang L, et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: a comprehensive review. *Chem Eng J* 2017; 317:707–25.
- [6] Ling C, Ren Z, Wei M, Tong F, Cheng Y, Zhang X, et al. Highly selective removal of Ni(II) from plating rinsing wastewaters containing [Ni-xNH₃-yP₂O₇]ⁿ complexes using N-chelating resins. *J Hazard Mater* 2020;398:122960.
- [7] Nyström F, Nordqvist K, Herrmann I, Hedström A, Viklander M. Removal of metals and hydrocarbons from stormwater using coagulation and flocculation. *Water Res* 2020;182:115919.
- [8] Wang Y, Pan T, Yu Y, Wu Y, Pan Y, Yang X. A novel peroxymonosulfate (PMS)-enhanced iron coagulation process for simultaneous removal of trace organic pollutants in water. *Water Res* 2020;185:116136.
- [9] Wang T, Zhang L, Li C, Yang W, Song T, Tang C, et al. Synthesis of core-shell magnetic Fe₃O₄@poly(*m*-phenylenediamine) particles for chromium reduction and adsorption. *Environ Sci Technol* 2015;49(9):5654–62.
- [10] Ji C, Wu D, Lu J, Shan C, Ren Y, Li T, et al. Temperature regulated adsorption and desorption of heavy metals to A-MIL-121: mechanisms and the role of exchangeable protons. *Water Res* 2021;189:116599.
- [11] Zhao DL, Japip S, Zhang Y, Weber M, Maletzko C, Chung TS. Emerging thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis: a review. *Water Res* 2020;173:115557.
- [12] Nie G, Qiu S, Wang X, Du Y, Zhang Q, Zhang Y, et al. A millimeter-sized negatively charged polymer embedded with molybdenum disulfide nanosheets for efficient removal of Pb(II) from aqueous solution. *Chin Chem Lett* 2021; 32(7):2342–6.
- [13] Zhang J, Gu D, Yang Y, Zhang H, Chen H, Dai D, et al. Influence of particle size on laser absorption and scanning track formation mechanisms of pure tungsten powder during selective laser melting. *Engineering* 2019;5(4):736–45.
- [14] Fang R, Lu C, Zhong Y, Xiao Z, Liang C, Huang H, et al. Puffed rice carbon with coupled sulfur and metal iron for high-efficiency mercury removal in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 2020;54(4):2539–47.
- [15] Wang T, Jiang Z, An T, Li G, Zhao H, Wong PK. Enhanced visible-light-driven photocatalytic bacterial inactivation by ultrathin carbon-coated magnetic cobalt ferrite nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2018;52(8):4774–84.
- [16] Guo J, Wan Y, Zhu Y, Zhao M, Tang Z. Advanced photocatalysts based on metal nanoparticle/metal-organic framework composites. *Nano Res* 2021;14(7): 2037–52.
- [17] Qu Z, Wu Y, Zhu S, Yu Y, Huo M, Zhang L, et al. Green synthesis of magnetic adsorbent using groundwater treatment sludge for tetracycline adsorption. *Engineering* 2019;5(5):880–7.
- [18] Zhang G, Liu F, Liu H, Qu J, Liu R. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: an X-ray absorption spectroscopy investigation. *Environ Sci Technol* 2014;48(17):10316–22.
- [19] Mendez JC, Hiemstra T. High and low affinity sites of ferrihydrite for metal ion adsorption: data and modeling of the alkaline-earth ions Be, Mg, Ca, Sr, Ba, and Ra. *Geochim Cosmochim Acta* 2020;286:289–305.
- [20] Razanajatovo MR, Gao W, Song Y, Zhao X, Sun Q, Zhang Q. Selective adsorption of phosphate in water using lanthanum-based nanomaterials: a critical review. *Chin Chem Lett* 2021;32(9):2637–47.
- [21] Chekli L, Phuntsho S, Roy M, Lombi E, Donner E, Shon HK. Assessing the aggregation behaviour of iron oxide nanoparticles under relevant environmental conditions using a multi-method approach. *Water Res* 2013;47(13):4585–99.
- [22] Lofrano G, Carotenuto M, Libralato G, Domingos RF, Markus A, Dini L, et al. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: an overview. *Water Res* 2016;92:22–37.
- [23] Qu X, Alvarez PJJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res* 2013;47(12):3931–46.
- [24] Ali Zadeh Sahraei O, Larachi F, Abatzoglou N, Iliuta MC. Hydrogen production by glycerol steam reforming catalyzed by Ni-promoted Fe/Mg-bearing metallurgical wastes. *Appl Catal B* 2017;219:183–93.
- [25] Yang F, Zhang S, Sun Y, Cheng K, Li J, Tsang DCW. Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. *Bioresour Technol* 2018;265:490–7.
- [26] Jin H, Zhou H, Ji P, Zhang C, Luo J, Zeng W, et al. ZIF-8/LiFePO₄ derived Fe–N–P Co-doped carbon nanotube encapsulated Fe₂P nanoparticles for efficient oxygen reduction and Zn-air batteries. *Nano Res* 2020;13(3):818–23.
- [27] Zhang Z, Tan Y, Zeng T, Yu L, Chen R, Cheng N, et al. Tuning the dual-active sites of ZIF-67 derived porous nanomaterials for boosting oxygen catalysis and rechargeable Zn-air batteries. *Nano Res* 2021;7:2353–62.
- [28] Jiang Y, Hua M, Wu B, Ma H, Pan B, Zhang Q. Enhanced removal of arsenic from a highly laden industrial effluent using a combined coprecipitation/nano-adsorption process. *Environ Sci Pollut Res Int* 2014;21(10):6729–35.
- [29] Hua M, Xiao LL, Pan BC, Zhang QX. Validation of polymer-based nano-iron oxide in further phosphorus removal from bioeffluent: laboratory and scaledup study. *Front Environ Sci Eng* 2013;7(3):435–41.
- [30] Luo Z, Castleman AW Jr, Khanna SN. Reactivity of metal clusters. *Chem Rev* 2016;116(23):14456–92.
- [31] Liu JX, Wang P, Xu W, Hensen EJM. Particle size and crystal phase effects in Fischer-Tropsch catalysts. *Engineering* 2017;3(4):467–76.
- [32] Yavuz CT, Mayo JT, Yu WW, Prakash A, Falkner JC, Yean S, et al. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science* 2006; 314(5801):964–7.
- [33] Zhang X, Cheng C, Qian J, Lu Z, Pan S, Pan B. Highly efficient water decontamination by using sub-10 nm FeOOH confined within millimeter-sized mesoporous polystyrene beads. *Environ Sci Technol* 2017;51(16):9210–8.
- [34] Qi Y, He CT, Lin J, Lin S, Liu J, Huang J, et al. Mild metal-organic-gel route for synthesis of stable sub-5-nm metal-organic framework nanocrystals. *Nano Res* 2017;10(11):3621–8.
- [35] Zhang D, Wang Y, Deng J, Wang X, Guo G. Microfluidics revealing formation mechanism of intermetallic nanocrystals. *Nano Energy* 2020;70:104565.
- [36] Zhang N, Yu SH, Abruña HD. Regulating lithium nucleation and growth by zinc modified current collectors. *Nano Res* 2020;13(1):45–51.
- [37] Su X, Chang J, Wu S, Tang B, Zhang S. Synthesis of highly uniform Cu₂O spheres by a two-step approach and their assembly to form photonic crystals with a brilliant color. *Nanoscale* 2016;8(11):6155–61.
- [38] Baronov A, Bufkin K, Shaw DW, Johnson BL, Patrick DL. A simple model of burst nucleation. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17(32):20846–52.
- [39] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew Chem Int Ed Engl* 2009;48(1):60–103.
- [40] Jiang X, Shao Y, Sheng L, Li P, He G. Membrane crystallization for process intensification and control: a review. *Engineering* 2021;7(1):50–62.
- [41] Jin R, Zeng C, Zhou M, Chen Y. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities. *Chem Rev* 2016;116(18):10346–413.
- [42] Fernández-Lodeiro C, Fernandez-Lodeiro J, Carbo-Argibay E, Lodeiro C, Perez-Juste J, Pastoriza-Santos I. The versatility of Fe(II) in the synthesis of uniform citrate-stabilized plasmonic nanoparticles with tunable size at room temperature. *Nano Res* 2020;13(9):2351–5.

- [43] Wu Z, Yang S, Wu W. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale* 2016;8(3):1237–59.
- [44] Saldanha PL, Lesnyak V, Manna L. Large scale syntheses of colloidal nanomaterials. *Nano Today* 2017;12:46–63.
- [45] Zhang Y, Kubů M, Mazur M, Čejka J. Synthesis of Pt-MWW with controllable nanoparticle size. *Catal Today* 2019;324:135–43.
- [46] Gerber IC, Serp P. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chem Rev* 2020;120(2):1250–349.
- [47] Zhang QX, Zhang ZP, Li AM, Pan BC, Zhang XL. Advance in ion exchange and adsorption resins in China. *Acta Polym Sin* 2018;(7):814–28. Chinese.
- [48] Topp NE, Pepper KW. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part I. Titration curves. *J Chem Soc* 1949;3299–303.
- [49] Corain B, Jerabek K, Centomo P, Canton P. Generation of size-controlled Pd⁰ nanoclusters inside nanoporous domains of gel-type resins: diverse and convergent evidence that supports a strategy of template-controlled synthesis. *Angew Chem Int Ed Engl* 2004;43(8):959–62.
- [50] Zhang X, Wu M, Dong H, Li H, Pan B. Simultaneous oxidation and sequestration of As(III) from water by using redox polymer-based Fe(III) oxide nanocomposite. *Environ Sci Technol* 2017;51(11):6326–34.
- [51] Zhang Y, She X, Gao X, Shan C, Pan B. Unexpected favorable role of Ca²⁺ in phosphate removal by using nanosized ferric oxides confined in porous polystyrene beads. *Environ Sci Technol* 2019;53(1):365–72.
- [52] Pan B, Xu J, Wu B, Li Z, Liu X. Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2013;47(16):9347–54.
- [53] Zhu L, Liu Y, Chen J. Synthesis of *n*-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr(VI). *Ind Eng Chem Res* 2009;48(7):3261–7.
- [54] Sherrington DC. Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chem Commun* 1998;21:2275–86.
- [55] Du Y, Fang P, Chen J, Hou X. Synthesis of reusable macroporous St/BMA copolymer resin and its absorbency to organic solvent and oil. *Polym Adv Technol* 2016;27(3):393–403.
- [56] Sun S, Gebauer D, Cölfen H. Alignment of amorphous iron oxide clusters: a non-classical mechanism for magnetite formation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(14):4042–6.
- [57] Yao ZF, Wang ZY, Wu HT, Lu Y, Li QY, Zou L, et al. Ordered solid-state microstructures of conjugated polymers arising from solution-state aggregation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(40):17467–71.
- [58] Zheng SJ, Li ZQ, Liu ZS. The fast homogeneous diffusion of hydrogel under different stimuli. *Int J Mech Sci* 2018;137:263–70.
- [59] Pan S, Zhang X, Qian J, Lu Z, Hua M, Cheng C, et al. A new strategy to address the challenges of nanoparticles in practical water treatment: mesoporous nanocomposite beads via flash freezing. *Nanoscale* 2017; 9(48): 19154–61.
- [60] Chernyshova IV, Ponnurangam S, Somasundaran P. Effect of nanosize on catalytic properties of ferric (hydr)oxides in water: Mechanistic insights. *J Catal* 2011;282(1):25–34.
- [61] Shi QT, Sterbinsky GE, Zhang SJ, Christodoulatos C, Korfiatis GP, Meng XG. Formation of Fe(III) – As(V) complexes: effect on the solubility of ferric hydroxide precipitates and molecular structural identification. *Environ Sci Nano* 2020;7(5):1388–98.
- [62] Wei Y, Wei S, Liu C, Chen T, Tang Y, Ma J, et al. Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics. *Water Res* 2019; 167: 115107.
- [63] Li H, Shan C, Zhang Y, Cai J, Zhang W, Pan B. Arsenate adsorption by hydrous ferric oxide nanoparticles embedded in cross-linked anion exchanger: effect of the host pore structure. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(5):3012–20.
- [64] Fang Z, Li Z, Zhang X, Pan S, Wu M, Pan B. Enhanced arsenite removal from silicate-containing water by using redox polymer-based Fe(III) oxides nanocomposite. *Water Res* 2021;189:116673.
- [65] Uddin MJ, Jeong YK. Review: Efficiently performing periodic elements with modern adsorption technologies for arsenic removal. *Environ Sci Pollut Res Int* 2020;27(32):39888–912.
- [66] Zhang X, Zhang L, Li Z, Jiang Z, Zheng Q, Lin B, et al. Rational design of antifouling polymeric nanocomposite for sustainable fluoride removal from NOM-rich Water. *Environ Sci Technol* 2017;51(22):13363–71.