Journal of Advances in Physical Chemistry 物理化学进展, 2026, 15(4), 333-344
Published Online November 2026 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/japc
https://doi.org/10.12677/japc.2026.154032

Hans汉斯

铁/季铵盐协同氨基化空心硅球的制备及其对全氟化合物OBS吸附性能的研究

刘子凡，靳紫涵，盛浩燃，杨紫君，赵芳雪，王梦仰，郭朋展，白红娟*

河南工业大学化学化工学院，河南 郑州

收稿日期：2026年9月30日；录用日期：2026年11月11日；发布日期：2026年11月19日

摘 要

全氟化合物具有高化学稳定性、环境持久性与生物富集性，可沿食物链逐级放大，在人体内富集，干扰人体内分泌、损伤脏器功能，对生态与人体健康构成显著威胁，其污染治理迫在眉睫。本研究以空心硅球(HHS)为载体，采用铁与双癸基二甲基氯化铵(DDAC)协同改性，制备新型吸附材料Fe-DDAC-HHS，用于去除水体中全氟壬烯氧基苯磺酸钠(OBS)。通过SEM、FTIR对材料进行了表征，系统研究吸附动力学、等温线、热力学行为，并考察离子强度与实际水体对吸附效果的影响。结果表明，改性材料保持完整硅球的空心结构，表面负载铁基活性位点并包覆季铵盐疏水长链，正电荷密度与吸附位点大幅提升。吸附过程符合准二级动力学模型，以化学吸附为控制步骤；吸附等温线与Temkin模型拟合的效果最优，为非均相表面吸附。热力学证实吸附为自发、放热、熵增过程，低温更有利。吸附以静电吸引为主导，辅以疏水缔合、氢键与弱配位络合。该材料制备简便、成本低廉、吸附性能优良，在全氟化合物污染水体治理中具有良好应用前景。

关键词

空心硅球，铁/季铵盐协同改性，全氟壬烯氧基苯磺酸钠，吸附

Preparation of Iron/Quaternary Ammonium Salt Co-Aminated Hollow Silica Spheres and Their Adsorption Performance for Perfluorinated Compound OBS

Zifan Liu, Zihan Jin, Haoran Sheng, Zijun Yang, Fangxue Zhao, Mengyang Wang, Pengzhan Guo, Hongjuan Bai*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

*通讯作者。

文章引用: 刘子凡, 靳紫涵, 盛浩燃, 杨紫君, 赵芳雪, 王梦仰, 郭朋展, 白红娟. 铁/季铵盐协同氨基化空心硅球的制备及其对全氟化合物 OBS 吸附性能的研究[J]. 物理化学进展, 2026, 15(4): 333-344. DOI: 10.12677/japc.2026.154032

Received: September 30, 2026; accepted: November 11, 2026; published: November 19, 2026

Abstract

Perfluorinated compounds exhibit high chemical stability, environmental persistence and bioaccumulation ability, which can be magnified along the food chain and accumulated in organisms. They interfere with human endocrine system, damage organ functions, and pose a significant threat to ecology and human health, making their pollution control extremely urgent. In this study, hollow silica spheres (HHS) were used as the carrier, and a novel adsorbent Fe-DDAC-HHS was prepared via synergistic modification with iron and didecyldimethylammonium chloride (DDAC) for the removal of sodium perfluorononenoxybenzene sulfonate (OBS) from aqueous solution. The material was characterized by SEM and FTIR. The adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic behaviors were systematically investigated, and the effects of ionic strength and actual water bodies on adsorption performance were examined. The results show that the modified material retains the intact hollow structure of silica spheres. The surface is loaded with iron-based active sites and coated with hydrophobic long chains of quaternary ammonium salt, leading to a significant improvement in positive charge density and adsorption sites. The adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetic model, controlled by chemisorption. The adsorption isotherm fits best with the Temkin model, indicating heterogeneous surface adsorption. Thermodynamic analysis confirms that the adsorption is spontaneous, exothermic and entropy-increasing, and is more favorable at low temperatures. The adsorption is dominated by electrostatic attraction, supplemented by hydrophobic association, hydrogen bonding and weak coordination complexation. This material features simple preparation, low cost and excellent adsorption performance, presenting promising application prospects in the treatment of water polluted by perfluorinated compounds.

Keywords

Hollow Silicon Spheres, Iron/Quaternary Ammonium Salt Synergistic Modification, Sodium Perfluorononenyloxybenzenesulfonate, Adsorbent

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)因具有优异的热稳定性、化学惰性和表面活性，自 20 世纪中叶以来被广泛应用于防水防油材料、灭火剂、电镀助剂及表面处理等领域[1]。然而，PFAS 分子中稳定的碳–氟键使其具有极强的环境持久性和生物累积性，容易在水体、土壤及生物体内长期存在，并通过食物链放大其生态与健康风险。近年来，针对 PFOA、PFOS 等典型 PFAS 的毒理学研究表明，其暴露与内分泌紊乱、免疫毒性、肝肾损伤及潜在致癌风险密切相关[2]；同时，以短链替代物为代表的新型 PFAS 同样表现出不容忽视的环境风险。因此，开发高效、经济且适用于复杂水体的 PFAS 去除技术，已成为当前环境污染控制领域的重要研究方向。

吸附法因其工艺成熟、运行简便、选择性可调以及适合低浓度污染物深度去除等优势，被认为是 PFAS 去除最具应用前景的技术之一[3]。针对阴离子型 PFAS，尤其是具有较强疏水性和电荷特征的磺酸盐类化合物，吸附材料的表面电荷、官能团类型和孔结构对去除性能具有决定性影响。已有研究表明，活性

炭、阴离子交换树脂及功能化多孔聚合物等材料对部分 PFAS 具有较好的吸附能力[4] [5]，但仍普遍存在对目标污染物选择性不足、复杂水体适应性有限及再生性能不稳定等问题。因而，如何通过材料结构设计实现静电吸附、疏水作用与特异性配位等多机制协同，是提升 PFAS 吸附效率的关键。

空心硅球材料因具有较高比表面积、可调孔径、良好分散性以及便于表面功能化等优势，在污染物吸附领域展现出较好的应用潜力。特别是引入含氮功能基团后，其对阴离子污染物的富集能力可显著增强[6]。然而，单一功能化策略往往难以同时兼顾吸附容量、选择性与环境适应性。相比之下，铁改性可通过引入活性位点、增强配位和表面络合作用提升材料对含氧阴离子或含氟污染物的亲和力；季铵盐改性则可通过表面正电荷构建和疏水链段作用强化对阴离子污染物的静电吸附与疏水缔合。将铁与季铵盐进行协同改性，有望整合二者优势，构建多机制耦合的高效吸附界面，从而提升材料对 PFAS 的去除性能[7]。

基于此，本文以全氟壬烯氧基苯磺酸钠(OBS)为目标污染物，设计并制备铁/季铵盐协同改性的空心硅球吸附材料，系统考察其对 OBS 的吸附性能、影响因素及作用机制，并结合动力学模型、等温模型及表征结果分析其吸附行为与机理。研究旨在为阴离子型 PFAS 污染物的高效去除提供一种兼具成本优势与应用可行性的材料方案，也为复杂含氟污染物水体的深度净化提供理论依据与技术支撑。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

氨水，间苯二酚，正硅酸四乙酯，无水乙醇，甲醛，六水合氯化铁，双癸基二甲基氯化铵，全氟壬烯氧基苯磺酸钠。

电子分析天平 ME204E/02、超声波清洗器 KQ-5200、紫外－可见分光光度计 TU-1810、恒温振荡箱 THZ-82、集热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S、真空干燥箱 DZF-6022、管式炉 SK-G22123K-2-820、台式高速离心机 H-1850。

2.2. 吸附的制备

2.2.1. 空心硅球(HHS)的制备

向 250 mL 的三颈烧瓶中加入 20 mL 去离子水和 60 mL 无水乙醇，再加入 3 mL 质量纯度为 28%的氨水。将三颈烧瓶固定于 25℃的集热式恒温加热磁力搅拌器上，冷凝回流。在搅拌过程中加入 0.4 g 间苯二酚，搅拌至溶解，加入 2.8 mL 的正硅酸四乙酯，搅拌 10 分钟后加入 0.56 mL 甲醛，于室温搅拌，冷凝回流 24 h。

将上述溶液转移至反应釜，100℃进行水热反应 24 h，冷却至室温后，用无水乙醇、去离子水离心洗涤 3 次，取下层固体于真空干燥箱在 70℃条件下干燥 24 h，得到红棕色固体。将红棕色固体转移到管式炉，氮气作为保护气，氮气流量为 100 mL/min，以 5℃/min 的升温速率升温至 800℃，保温 2 h，得到黑色粉末。将黑色粉末转移到烧杯，取适量的 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液，于 80℃条件下搅拌 2 h，离心洗涤至中性，转移至真空干燥箱 80℃干燥 24 h，得到空心硅球(HHS)。

2.2.2. 铁/季铵盐协同改性空心硅球(Fe-DDAC-HHS)

取 2.0 g 的 HHS 于 250 mL 烧杯，加入 100 mL 0.1 mol/l 的 HCl，25℃搅拌 30 min。将 1.5 g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 50 mL 去离子水(30℃水浴助溶)，加入 2.0 g 活化 HHS，磁力搅拌 2 h，缓慢滴加 0.5 mol/LNaOH 溶液至中性，继续搅拌 1 h，离心分离。将沉淀物转入 100 mL 聚四氟乙烯水热釜，加入 30 mL 乙醇/水混合液(V/V = 1:1)，100℃水热反应 6 h，自然冷却至室温，乙醇洗涤 3 次，80℃真空干燥 12 h。

取 0.8 g DDAC 溶于 100 mL 50%乙醇水溶液，加入 2.0 g 上述铁改性的 HHS，40℃水浴搅拌 2 h，离心分离，乙醇洗涤 3 次，60℃真空干燥 24 h 得到 Fe-DDAC-HHS。

2.3. 实验方法

2.3.1. OBS 标准曲线的绘制

配制浓度为 100 mg/L OBS 储备液，经梯度稀释获得一系列标准溶液(40、50、60、70、80 mg/L)。采用紫外－可见分光光度计在 252 nm 波长处测定各个浓度溶液的对应的吸光值。以 OBS 的浓度为自变量(x 轴)，相应吸光值为因变量(y 轴)绘制出标准曲线。经线性回归分析得到校准方程，得到 OBS 的标准曲线具体结果如图 1 所示。

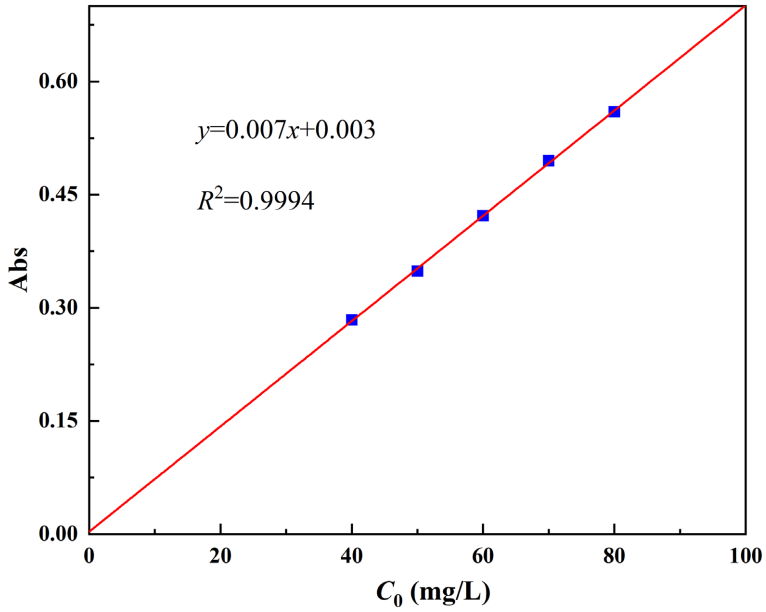


Figure 1. OBS standard curve
图 1. OBS 溶液标准曲线

2.3.2. 吸附性能测试

称量一定量的吸附剂置于 50 mL 的锥形瓶中，加入 10 mL 一定浓度的污染物溶液，以特定温度、转速在振荡箱中进行吸附实验。一段时间后测量剩余溶液中污染物的吸光度，分别计算污染物的吸附量和去除率。

污染物吸附量和去除率的计算分别采用公式(1)和公式(2)：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

2.3.3. 吸附模型

(1) 吸附动力学

本实验为探究 Fe-DDAC-HHS 对全氟壬烯磺酸基苯磺酸钠(OBS)的吸附动力学参数，设计了以下实验：取 3.5 mg 的 Fe-DDAC-HHS 加入到 10 mL 初始浓度为 50 mg/L 的 OBS 溶液中，在各自优化后的吸

附条件下进行了动态的吸附实验。通过固定时刻取样测定溶液的吸光度，并根据公式(1)计算 t 时间点的吸附剂的吸附量。为更深入了解吸附机理，本实验采用非线性曲线对实验数据进行动力学拟合分析，动力学模型相关计算公式如下：

(a) 准一级动力学模型(PFO)

$$q_t = q_e\left(1-e^{-k_1 t}\right) \tag{3}$$

(b) 准二级动力学模型(PSO)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t} \tag{4}$$

(c) Elovich 方程

$$q_t = \frac{1}{b}\ln(ab)+\frac{1}{b}\ln(t) \tag{5}$$

本实验所涉及的动力学参数定义如下：k_1 代表准一级动力学模型速率常数，单位是 1/min；k_2 代表准二级动力学模型速率常数，单位是 g/(min·mg)；q_e 代表平衡吸附量，单位是 mg/g，q_t 是 t 时刻对应的瞬时吸附量，单位是 mg/g。在 Elovich 方程中，a 代表初始吸附速率常数，b 代表和表面覆盖度相关的参数。t 是吸附反应时间，单位是 min。

(2) 吸附等温线

吸附等温线的设计如下：将 3.5 mg 的 Fe-DDAC-HHS 加入到 10 mL 浓度分别为 25、50、75、100、125 mg/L 的 OBS 溶液中，在最佳条件下进行动态吸附实验。为研究温度的影响，实验分别在 298.15 K、308.15 K 和 318.15 K 的三个温度下进行了平行实验。对实验数据进行分析，计算出相关热力学参数，并采用了三种吸附等温线模型并进行非线性拟合，具体使用的公式如下：

(a) Langmuir 吸附等温模型

$$q_e = \frac{q_e K_L C_e}{1+K_L C_e} \tag{6}$$

(b) Freundlich 吸附等温模型

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{7}$$

(c) Temkin 吸附等温模型

$$q_e = RT\ln\left(K_F \cdot C_e\right)/b \tag{8}$$

各个吸附等温线的模型参数解释如下：K_L 是 Langmuir 方程的吸附平衡常数，单位是 L/mg，C_e 是平衡吸附量。K_F 是 Freundlich 模型的吸附能力指数，单位是((mg/g) (L/mg)1/n)，n 是吸附剂表面的非均质性程度。Temkin 方程中 b 和 K_{Te} 是两个特征参数。在热力学计算中，理想气体常数 R 取 8.314 J/(mol·K)，T 是体系的绝对温度。

(3) 吸附热力学

本实验除了测定吸附等温线，还对吸附过程进行了热力学行为分析。通过计算热力学参数吉布斯自由能变(ΔG)判断该吸附过程是否自发进行，焓变(ΔH)分析该吸附过程是吸热还是放热，熵变(ΔS)分析该吸附过程中体系有序程度。通过分析这些热力学参数，能够更有力地解释在不同温度下 Fe-DDAC-HHS 对于 OBS 的吸附原理。热力学计算公式如下：

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{9}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{10}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{11}$$

其中，ΔG 是吉布斯自由能变，单位是 kJ/mol；ΔS 是熵变，单位是 J/mol；ΔH 指的是焓变，单位是 kJ/mol。

3. 结果与分析

3.1. 材料表征

(1) 扫描电子显微镜(SEM)

为直观揭示铁和季铵盐协同改性对空心硅球(HHS)微观形貌和结构特征的影响，采用扫描电子显微镜(SEM)对未改性 HHS 与 Fe-DDAC-HHS 复合改性材料进行形貌表征与对比分析，结果见图 2。

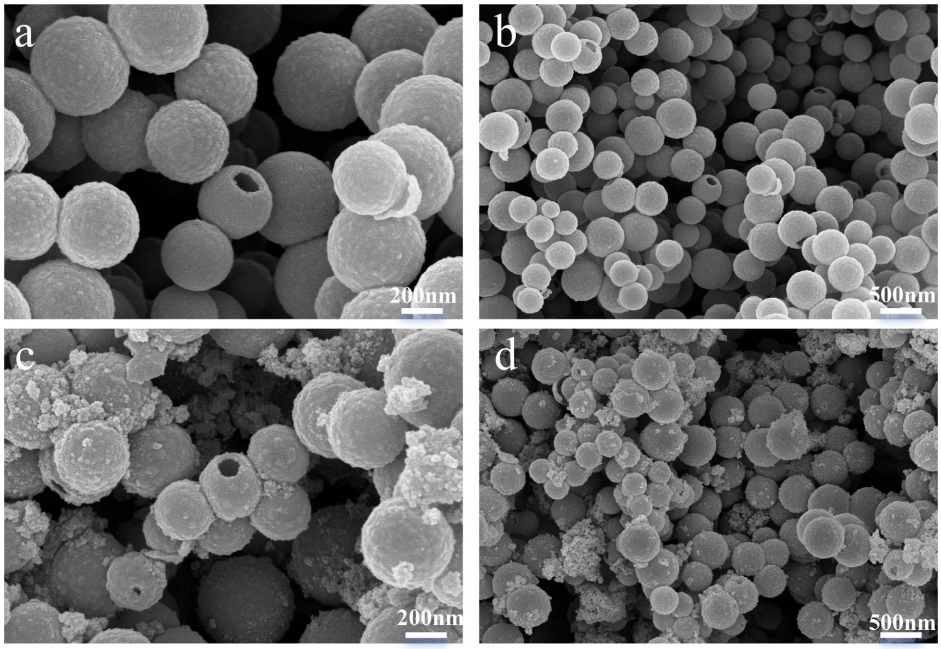


Figure 2. SEM images of HHS (a) and (b) and Fe-DDAC-HHS (c) and (d)
图 2. HHS (a)和(b)和 Fe-DDAC-HHS 的 SEM 图(c)和(d)

由图 2(a)和图 2(b)可见，未改性空心硅球(HHS)球形轮廓规则、均匀，球体分散性好，没有发生明显团聚现象，球体表面较为平滑，存在天然孔隙和轻微凹凸结构，保持了典型二氧化硅空心球的形貌。HHS 粒径分布均一，空心结构完整。没有明显颗粒负载或包覆层，说明原始硅球骨架结构规整、孔道开放但表面活性位点较少，为后续改性负载提供了稳定的基体支撑。

经 Fe 与 DDAC 协同改性后，Fe-DDAC-HHS (图 2(c)和图 2(d))的微观形貌发生显著变化，球形轮廓基本保持不变，但是表面更加粗糙。与 HHS 相比，Fe-DDAC-HHS 表面出现大量的颗粒状附着物，可能对应铁氧化物/羟基氧化物的生成；同时表面覆盖一层连续且薄的包覆膜，可能是 DDAC 季铵盐长链在硅球表面的负载形成。改性过程仍保持空心硅球的整体结构，球体仍保持良好与分散性。

上述形貌变化表明，Fe 组分以纳米颗粒形式负载在硅球表面，而 DDAC 则以薄膜状包覆，二者协同实现表面功能化。这种“颗粒负载 + 薄膜包覆”的复合结构，不仅保留了 HHS 的孔型与孔道优势，还

大幅增加了 HHS 表面吸附活性位点、正电荷密度与疏水性，为 OBS 的吸附提供了充足的结合位点与空间，与吸附性能提升结果一致。

(2) FTIR 表征

为了解 HHS 改性与 OBS 吸附过程中的官能团变化，本实验对原始 HHS、Fe-DDAC-HHS 及吸附 OBS 后的 Fe-DDAC-HHS 进行了傅里叶变换红外光谱表征，结果如图 3 所示。

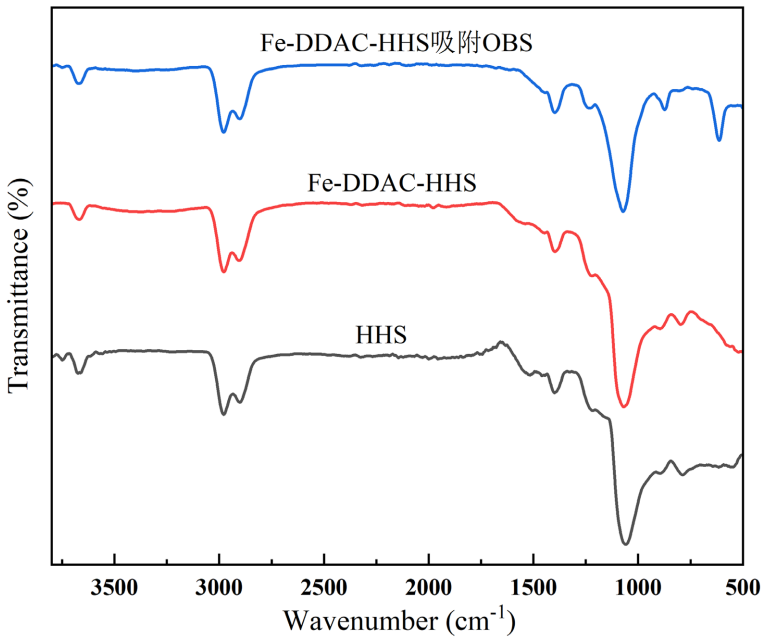


Figure 3. FTIR of HHS and before and after OBS adsorption of Fe-DDAC-HHS
图 3. HHS 和吸附 OBS 前后 Fe-DDAC-HHS 的 FTIR 光谱

空心硅球 HHS 的红外光谱中，3674.4 cm^{-1} 处的吸收峰对应表面硅羟基(Si-OH)中的 O-H 伸缩振动；1062.4 cm^{-1} 与 787.3 cm^{-1} 处的强吸收峰分别为二氧化硅骨架 Si-O-Si 键的不对称和对称伸缩振动，呈现出无定形的二氧化硅特征。

Fe 和 DDAC 的协同改性后，材料的光谱发生变化：2980.5 cm^{-1} 与 2910.2 cm^{-1} 处的吸收峰强度提升，是 DDAC 长烷基链中-CH2/-CH3 的伸缩振动；1400.2 cm^{-1} 处的吸收峰增强，对应的是季铵盐基团的 N-H 弯曲振动，说明 DDAC 已成功负载至 HHS 表面。同时，561.1 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，为铁氧化物/羟基氧化物中 Fe-O 键的伸缩振动，表明铁组分也已成功负载。此外，Si-O-Si 键的不对称伸缩振动峰由 1062.4 cm^{-1} 偏移至 1073.1 cm^{-1}，说明改性过程中存在部分 Fe 可能与硅羟基形成了 Fe-O-Si 键，但是硅球骨架结构没有被破坏。

吸附 OBS 之后，Fe-DDAC-HHS 的红外光谱发生新的变化：1238.2 cm^{-1} 处出现吸收峰，这是 OBS 分子中 C-F 键的特征伸缩振动，证明 OBS 被成功吸附至 Fe-DDAC-HHS 表面。同时，3679.7 cm^{-1} 处 O-H/N-H 峰的位移、1074.6 cm^{-1} 处 Si-O-Si 峰的偏移，以及 561.1 cm^{-1} 附近 Fe-O 键峰的变化，都表明 OBS 与材料表面的硅羟基、季铵盐基团及铁活性位点之间存在氢键、静电及配位相互作用，这些作用共同构成了 OBS 吸附的推动力。

3.2. 吸附动力学

通过图 4 中数据分析，Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 过程总体分为三个阶段。第一个阶段(20 min 之前)，

三条曲线快速上升：材料表面含有大量裸露的活性位点，而且 Fe-DDAC-HHS 的季铵正电位点和 OBS 阴离子通过快速的静电吸引结合。第二个阶段(20~60 min)，曲线的增速减慢，主要是外表面的吸附位点达到饱和，OBS 分子逐渐缓慢的进入空心硅球内部空腔，Fe-DDAC-HHS 中的羟基于 OBS 磺酸基发生配体减缓结合，同时由于孔道的空间位阻的限制作用，导致 OBS 在空心硅球内部逐渐富集，吸附速度逐渐减慢。第三个阶段(60 min 以后)，曲线趋近于完全平衡，是因为空心硅球内外表面的吸附位点都被占据，固液两相中的 OBS 达到了动态吸附－解析平衡。

随着初始的 OBS 浓度的增加，Fe-DDAC-HHS 的平衡吸附量也逐渐增加。其中初始浓度为 100 mg/L 的平衡吸附量最大，达到 110 mg/g，初始浓度为 50 mg/L 最低，达到 46 mg/g。这主要是因为初始浓度较高时，Fe-DDAC-HHS 与溶液的浓度差较大，传质推动力较大。因此，OBS 的初始浓度越高，平衡吸附量越高。K-NHPC 吸附 OBS 的动力学模型拟合如图 4 所示，动力学模型拟合数据如表 1 所示。

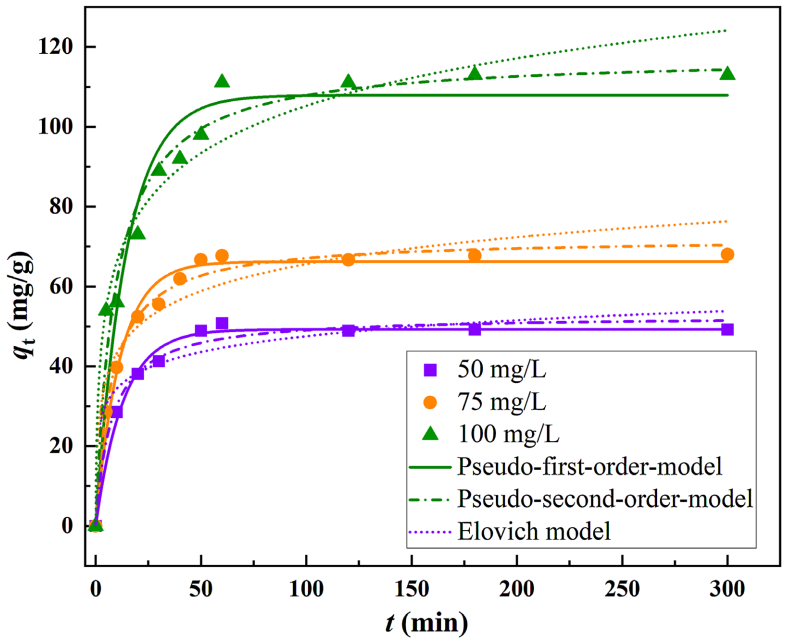


Figure 4. Kinetic curves of OBS adsorption on Fe-DDAC-HHS
图 4. Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的吸附动力学曲线

Table 1. Correlation parameters of kinetic models for OBS onto Fe-DDAC-HHS
表 1. Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的动力学模型相关参数

C_0 (mg/L)	50	75	100
准一级模型			
k_1/(1/min)	0.076 ± 0.005	0.087 ± 0.008	0.069 ± 0.011
q_e(exp)/(mg/g)	50.79	67.66	113.10
q_e(cal)/(mg/g)	49.27 ± 0.77	66.19 ± 1.29	107.91 ± 4.37
R^2	0.9899	0.9804	0.9268
准二级模型			
k_2/(g/(mg·min))	0.0025 ± 0.00047	0.0018 ± 0.00021	0.00092 ± 0.00017
q_e(cal)/(mg/g)	52.75 ± 1.42	72.11 ± 1.31	117.81 ± 3.82

续表

R^2	0.9813	0.9890	0.9685
Elovich 方程			
a	229.26 ± 383.50	81.58 ± 67.61	78.54 ± 43.71
b	0.17+0.04	0.10+0.01	0.06+0.01
R^2	0.9344	0.9273	0.9530

为了解 Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附动力学行为，通过采用三种模型在不同初始浓度下的拟合结果可知：准二级模型的拟合程度最好。准二级模型的相关系数(R^2)在 50，75 及 100 mg/L 条件下分别达到 0.9813，0.9890 与 0.9685，均高于准一级模型及 Elovich 方程。

在低初始浓度(50, 75 mg/L)条件下，准一级动力学模型的拟合相关系数(R^2)分别为 0.9899 与 0.9804，且模型预测的平衡吸附容量和实验实测值一致性较高，随着初始浓度提升至 100 mg/L，准一级模型的拟合相关系数降至 0.9268，同时理论计算值与实验实测值的偏差显著增大，说明该模型已无法准确地描述出在高浓度条件下的吸附动力学行为。Elovich 方程的拟合相关系数在各浓度下均低于 0.96，拟合地效果整体不好，表明在该吸附体系中，吸附剂表面的非均相化学吸附特征不显著，而准二级模型的计算值(117.81 mg/g)与实验值高度契合。同时，准二级模型的速率常数 k_2 随初始 OBS 浓度升高呈下降趋势，反映出高浓度下吸附位点竞争加剧导致相对速率降低。

综上，准二级模型最适于描述 Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附过程，表明该吸附主要由化学吸附机制控制，可能涉及吸附剂与 OBS 分子间的电子交换或配位作用；随着初始浓度提高，平衡吸附量显著增加，但吸附速率有所减缓。

3.3. 吸附等温线

为探究 Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的等温吸附行为特征，本研究选取 Langmuir、Temkin 及 Freundlich 这三种等温吸附模型，对不同温度条件下的吸附实验数据进行了拟合分析，Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的等温线模型拟合如图 5 所示，相关参数汇总于表 2。

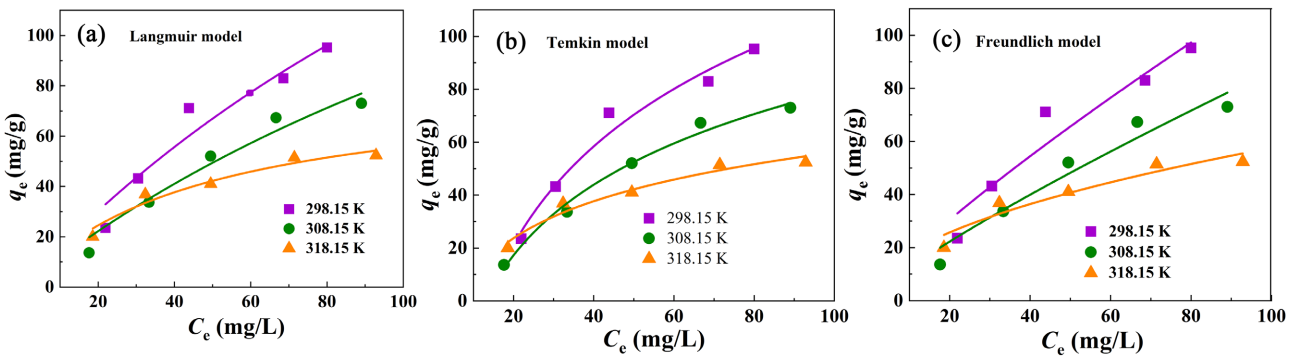


Figure 5. Isotherm fitting curves of OBS adsorption onto Fe-DDAC-HHS
图 5. Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的等温线拟合曲线

从拟合优度来看，Temkin 模型在 298.15~318.15 K 温度区间内的相关系数(R^2)都高于 0.96，整体表现优于 Langmuir 与 Freundlich 模型。这一结果表明，OBS 在 Fe-DDAC-HHS 表面的吸附行为更符合 Temkin 模型的假设，即吸附过程发生在非均相的表面，且吸附热会随表面覆盖率的增加呈线性降低趋势，且吸附过程的本质为化学吸附。

Table 2. Isotherm-related parameters for OBS adsorption onto Fe-DDAC-HHS
表 2. Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的吸附等温线拟合参数

T(K)	298.15	308.15	318.15
Langmuir			
q_m/(mg/g)	351.21 ± 166.61	269.18 ± 103.59	81.25 ± 6.93
K_L/(L/mg)	0.0047 ± 0.0028	0.0045 ± 0.0022	0.021 ± 0.0041
R^2	0.9289	0.9571	0.9497
Temkin			
K_{te}/(L/mg)	0.074 ± 0.0054	0.078 ± 0.0041	0.16 ± 0.023
b/(J/mol)	46.28 ± 3.04	66.50 ± 1.50	131.02 ± 1.43
R^2	0.9747	0.9864	0.9664
Freundlich			
K_F/((mg/g) (L/mg)1/n)	2.47 ± 1.01	1.77 ± 0.66	5.72 ± 1.42
n	0.83 ± 0.10	0.84 ± 0.08	0.50 ± 0.06
R^2	0.9182	0.9426	0.9074

Langmuir 模型的拟合结果显示，饱和吸附容量(q_m)随温度升高呈现明显的下降趋势，由 298.15 K 时的 351.21 mg/g 降至 318.15 K 时的 81.25 mg/g，这一变化反映了该吸附过程的放热属性，即升温会对吸附反应产生抑制作用。Freundlich 模型的整体拟合效果不佳，各温度下的相关系数均低于 Temkin 模型，其吸附强度参数 n 在所有测试的温度条件下均小于 1，能说明吸附过程存在非线性特征。

结合 Temkin 模型的拟合参数进一步分析发现，平衡常数 K_{Te} 会随温度升高而上升，而吸附热相关参数 b 也随温度升高而增大，这也进一步印证了该吸附体系的非均相特性。

综合上述拟合结果可以推断，Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附过程以非均相表面的化学吸附为主要机制，温度升高虽会降低材料的饱和吸附容量，这一规律与吸附剂表面带正电的季铵盐基团和带负电 OBS 之间的静电相互作用、疏水界面效应等作用机制相吻合。

3.4. 吸附热力学

Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附热力学参数如 3 所示：

Table 3. Thermodynamic parameters of OBS adsorption by Fe-DDAC-HHS
表 3. Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的热力学参数

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
298.15	−16.76		
308.15	−16.47	−16.02	2115.4
318.15	−16.81		

热力学参数主要说明了吸附过程中的能量变化和过程是否自发。采用 Van’t Hoff 方程，本实验主要计算了吉布斯自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)等关键参数(表 3)。

ΔG 是负值证实了 Fe-DDAC-HHS 对于 OBS 的吸附是自发进行的。ΔH 的负值说明该吸附过程是放热过程，而 ΔS 的正值，说明该吸附过程是熵增的过程，则反映出吸附后固液界面的混乱程度和无序性的

增加。

3.5. 吸附机理推测

Fe-DDAC-HHS 对水中 OBS 的吸附过程并不是由单一作用主导，而是根据材料结构特征与分子间相互作用力形成的协同机制。从结构基础来看，空心硅球具备开放的孔道与稳定的硅骨架结构，可为污染物扩散提供充足空间；经铁与季铵盐协同改性后，硅球表面化学环境与电荷分布发生显著优化，既保留了硅球的结构稳定性，又构建了新的活性位点，为高效吸附奠定了基础。

由于 DDAC 的负载，吸附剂表面含有了大量正电荷位点，可与以阴离子形态存在的 OBS 产生强烈静电吸引，这一作用是吸附过程的主要推动力。通过观察溶液离子强度变化、水体物质差异对吸附效果产生的规律性影响，进一步印证静电作用在吸附过程中占据主导地位。同时，DDAC 的含长链烷基结构显著提升硅球表面疏水性，可与 OBS 分子中的氟碳链形成疏水缔合，促进污染物从水相向吸附剂表面迁移富集，使吸附在复杂水体环境中还能保持一定稳定性。

硅球表面丰富的羟基基团与铁活性中心为吸附提供了更多的结合能力，硅羟基与铁羟基可与 OBS 分子中的极性基团形成氢键，增强吸附强度；铁氧化物位点则可通过弱配位作用与 OBS 发生相互作用，使吸附过程更加稳定。这些作用即使不是主要的吸附推动力，但与静电吸引、疏水缔合形成互补，使吸附容量得到明显的提高。

从动力学与热力学特征来看，Fe-DDAC-HHS 吸附 OBS 的过程更符合准二级动力学模型，表明速率控制步骤是以化学作用为主，与静电、氢键及配位作用共同主导的机制保持一致；吸附等温线更符合 Temkin 模型，反映吸附过程发生在能量不均的非均相表面，与材料 SEM 中活性位点分布不均匀的结构特征相符。吸附过程呈现放热特征，升高温度不利于吸附进行。

综合结构表征、吸附性能与热力学动力学规律可判断，Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附是静电吸引主导、疏水缔合辅助、氢键与配位作用共同作用的多机制协同过程。

4. 结论

本实验成功使用了铁/季铵盐协同作用改性空心硅球的制备技术，旨在高效地去除水体中的全氟化合物。通过对改性后空心硅球表征和研究吸附实验，获得以下结论：

相比较未改性空心硅球，采用铁和季铵盐协同改性以后的材料对 OBS 的吸附量提升了 83%，改性效果显著；Fe-DDAC-HHS 对 OBS 吸附过程中的动力学拟合更符合准二级模型，说明吸附过程主要受化学吸附控制。热力学拟合更符合 Temkin 模型，即吸附过程发生在非均相的表面；通过分析 SEM、FTIR 等表征结果，验证了 Fe-DDAC-HHS 对 OBS 的吸附是静电吸引主导、疏水缔合辅助、氢键与配位作用共同作用的多机制协同过程。

致　谢

本研究获得河南工业大学本科生科研训练(科教融汇)项目(No. KYXL2026095)及河南工业大学化学化工学院本科生创新资助计划培育项目的资助。

参考文献

[1] Jiang, L., Huang, Z., Xu, J., Zhang, L. and Du, Z. (2024) Selective Adsorption of OBS (Sodium P-Perfluorous Nonenoxybenzenesulfonate) as an Emerging PFAS Contaminant from Aquatic Environments by Fluorinated MOFs: Novel Mechanisms of F-F Exclusive Attraction. *Chemical Engineering Journal*, **484**, Article ID: 149355. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149355

[2] Xu, Y., Yu, X., Wang, X., Song, Y., Wang, W., Zhang, M., *et al*. (2024) Efficient Separation of Per- and Polyfluoroalkyl

Substances (PFAS) from Water by Aminated Polyacrylamide Hydrogel Foam. *Chemical Engineering Journal*, **501**, Article ID: 157833. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157833

[3] Zhang, D.Q., Zhang, W.L. and Liang, Y.N. (2019) Adsorption of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) from Aqueous Solution—A Review. *Science of the Total Environment*, **694**, Article ID: 133606. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133606

[4] Pranić, M., Zhou, K., Biesheuvel, P.M., van der Wal, A. and Dykstra, J.E. (2025) Temperature Impacts PFAS Adsorption on Activated Carbon. *ACS ES&T Water*, **5**, 5233-5242. https://doi.org/10.1021/acsestwater.5c00343

[5] Zhang, Y., Thomas, A., Apul, O. and Venkatesan, A.K. (2023) Coexisting Ions and Long-Chain Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Inhibit the Adsorption of Short-Chain PFAS by Granular Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **460**, Article ID: 132378. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132378

[6] Teng, Z., Han, Y., Li, J., Yan, F. and Yang, W. (2010) Preparation of Hollow Mesoporous Silica Spheres by a Sol-Gel/Emulsion Approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, **127**, 67-72. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.028

[7] 付爽. 基于季铵盐醚化木质基微塑料捕获器的制备及其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2025.