

阴离子型有机化合物在 LDHs 上的动力学和热力学研究

薛继龙 钱萍萍 倪哲明^{*,1}

(浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 杭州 310014)

摘要: 考察了水滑石焙烧产物 MgAl-LDO 吸附 3 种阴离子染料 Acid Red 88(AR88)、Acid Orange 3(AO3)、Acid Violet 90(AV90)过程中的热力学和动力学机理,并在不同温度下探究该吸附过程的热力学参数。实验结果表明:MgAl-LDO 对染料阴离子的吸附过程复合 Langmuir 吸附等温模型,且为自发、放热的过程。3 种染料在 MgAl-LDO 上的吸附过程均符合准二级反应动力学模型,且该吸附过程是由 MgAl-LDO 与阴离子染料之间的反应速率控制而不是两者之间的扩散作用。计算所得的吉布斯自由能绝对值在 7~15 kJ·mol⁻¹,这主要是由染料阴离子与 MgAl-LDHs 层板的氢键作用产生,结合 Materials Studio 5.5 软件模拟染料分子在 MgAl-LDHs 上的排列分布,推测 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附机理是表面吸附(占优势)与层间插层的协同作用。

关键词: 镁铝水滑石; 阴离子染料; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: O614.24¹; O614.3¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)05-1009-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.023

Kinetics and Thermodynamics for Anionic Dye Adsorption on Calcined Layered Double Hydroxides

XUE Ji-Long QIAN Ping-Ping NI Zhe-Ming^{*,1}

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The adsorption thermodynamics and mechanism of acid red 88 (AR88), acid orange 3 (AO3) and acid violet 90(AV90) on MgAl Layered double hydroxides with 3:1 Mg/Al molar ratio were investigated. The adsorption isotherms were measured at different temperatures, and the functions of thermodynamics were also calculated. The results indicated that the adsorption process on MgAl-LDO were well consistent with the Langmuir equation and were also spontaneous and exothermic. Three kinetics models were used to describe the kinetics experimental data, and it was found that the pseudo-second order kinetics model was best fitted. The Gibbs free energy was calculated to be 7 to 15 kJ·mol⁻¹ because of Hydrogen bonds between the layers and dye molecular. According to the calculation of Materials Studio5.5, the mechanism of adsorption process was that most dye anions were adsorbed on the surface of MgAl-LDO accompanied with intercalated into the layer.

Key words: MgAl-layered double hydroxides; anionic dye; kinetics; thermodynamics

0 引 言

水滑石(Layered Double Hydroxides,简称 LDHs)是一类具有特殊层状构型的功能材料。其通式为: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{(A^{n-})_{x/n}} \cdot mH_2O]^{[1]}$,由带正电荷的

主体层板和负电荷的层间阴离子组成。其中 M(II)和 M(III)分别代表主体层板上的二价和三价金属阳离子,M(II)和 M(III)离子分别与层板羟基组成主体层板最小单元 MO₆八面体结构;下标 x 为物质的量之比 $n_{M(III)}/(n_{M(II)}+n_{M(III)})$,A 代表层间可交换的阴离子, n

收稿日期:2013-04-24。收修改稿日期:2013-07-31。

浙江省自然科学基金(No.Y406069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jchx@zjut.edu.cn

为离子 A 的氧化数, m 为结晶水的数目^[2], 主体层板和层间阴离子间主要通过静电作用力和氢键稳定结合。研究发现, 在吸附阴离子化合物过程中, 层板的正电性有利于促使阴离子与 LDHs 结合吸附在其表面; 同时, 因其特殊的层状结构, 使得水相中的阴离子与 LDHs 层间阴离子发生离子交换, 部分阴离子进入 LDHs 层间。因此, 阴离子在水滑石上的吸附机理一直被作为研究的热点^[3-5]。目前, 在研究 LDO 吸附复杂阴离子还原成 LDHs 体系的同时^[6-8], 其层间阴离子排布、水分子结构等信息难以用实验表征方法得到。大多数学者^[9-10]利用 Materials Studio 计算模拟得到层间阴离子的尺寸大小, 并结合实验数据可以推测出被吸附染料阴离子的排布方式, 进而得出 LDO 对阴离子染料的去除机理。

AR88、AO3、AV90 隶属于阴离子染料, 含有偶氮键和复杂的芳香环结构, 在水溶液中易电离生成稳定的有机阴离子, 因其色度高、可生化性差、化学成分复杂被全球公认为难处理高浓度有机废水之一。鉴于此, 许多研究人员利用不同吸附剂如活性炭、棕榈果、自然沸石、粉煤灰和蒙脱石^[11-14]等对其进行处理, 虽然取得一定的效果, 但出于吸附剂投放量多、单位吸附量低而未能广泛应用。本文在 LDHs 和

LDO 特殊层状结构和优异吸附性能基础上, 选择 AR88、AO3、AV90 模拟染料废水作为吸附客体进行研究, 着重研究其在 MgAl-LDO 上的吸附动力学和热力学性能, 比较三者在水滑石上的吸附特性, 并利用 Materials Studio 5.5 计算软件构建水滑石周期性模型, 优化染料分子尺寸, 进一步模拟染料阴离子在 MgAl-LDHs(LDO) 体系中的吸附位置, 并与实验数据结合讨论吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验药品

六水合硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、九水合硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠 NaOH 、碳酸钠 Na_2CO_3 、盐酸 HCl , 以上药品均为分析纯。

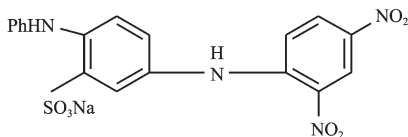
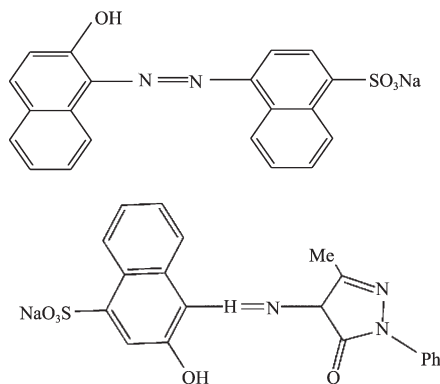
酸性红 88(AR88) 分子式: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$, 分子量: $400.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

酸性橙 3(AO3) 分子式: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_7\text{S}$, 分子量: $452.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

酸性紫 90(AV90) 分子式: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_1$, 分子量: $446.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.2 MgAl-LDO 样品的制备

采用双滴共沉淀法^[15], 以硝酸镁和硝酸铝为原



料, 在 $\text{pH}=9.0$ 条件下制得 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Al}}=3:1$ 的镁铝碳酸根水滑石, 记为 MgAl-LDHs。

将上述样品在 450°C 马弗炉中焙烧 6 h, 冷却, 破碎, 过 60~80 目筛(177~250 μm), 得到镁铝水滑石焙烧产物, 记为 MgAl-LDO。保持干燥, 备用。

1.3 吸附实验

在一组 250 mL 的三口烧瓶中加入 50 mL 一定浓度的阴离子染料水溶液, 各放入一定量的吸附剂 MgAl-LDO, 置于恒温水浴槽中, 在不同的温度下匀

速搅拌一定时间, 在 $3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 10 min, 取上层清液用岛津 2550 紫外可见分光光度计在最大波长 (AR88、AO3、AV90 分别为 503, 373, 524 nm) 处测定。分别根据式(1)和式(2)计算吸附剂对溶液中染料的吸附容量 $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 和去除率 η 。

$$Q_e = (C_i - C_e)V/m \quad (1)$$

$$\eta = (C_i - C_e)/C_i \times 100\% \quad (2)$$

其中, $C_i(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为初始和平衡时溶液染料的浓度, $V(\text{L})$ 为溶液的体积, $m(\text{g})$ 为吸附

剂的投加量。

1.4 样品表征

MgAl-LDHs、MgAl-LDO 以及达到吸附平衡的 LDHs (AR88-LDHs, AO3-LDHs, AV90-LDHs) 经过干燥处理后用于如下的表征:

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, λ 为 0.154 2 nm, 角度范围 $5^\circ \sim 80^\circ$)测定样品的晶体结构。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构(样品与 KBr 的质量比为 1:100)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

对前驱体 MgAl-LDHs 及 MgAl-LDO、AO3-LDHs、AV90-LDHs、AR88-LDHs 的 XRD 表征见图 1。由图 1c 可见在低 2θ 角处存在 3 个峰形尖锐、强度大的特征衍射峰,分别对应于 LDHs 的(003)、(006)和(009)特征晶面,与文献^[16]报道基本一致,表明层状结构的 MgAl-LDHs 合成成功。XRD 图的基线低平并且峰形窄,说明所合成的 MgAl-LDHs 前驱体具有良好的晶型和较高的层间规整度,计算所得 MgAl-LDHs 上下层板间的层间距为 0.780 nm。从图 1d 中可以发现,经过焙烧处理后, MgAl-LDHs 特征晶面(003)、(006)、(009)所对应的特征峰消失, MgAl-LDHs 层间阴离子和层间水在高温下被脱除,同时导致层状材料 MgAl-LDHs 层板塌陷,而且图中只有 MgO 和 AlO 所对应的特征峰亦表明 MgAl-LDHs 焙烧后生成复合双金属氧化物 MgAl-LDO,由于在 MgAl-LDO 中 Al_2O_3 以无定形态存在,图中并未出现 Al_2O_3 所对应的特征峰信号,这与文献的报道是一致的。图 1a, 1b, 1e 分别为 MgAl-LDO 吸附染料 AO3、AV90、AR88 后的表征图。从图中可以发现 MgAl-LDO 在水相氛围中可以吸附溶液中的染料阴离子和水分子进行层板重构还原成 MgAl-LDHs,染料阴离子部分插层入 MgAl-LDHs 层间成为层间阴离子,这被称之为 LHDs 的“结构记忆效应”^[17]。MgAl-LDO 在吸附染料阴离子重新恢复 MgAl-LDHs 同时伴随着层间阴离子的交换,随着半径较大的染料离子插层进入水滑石层间, LDHs 发生层板扩张,显著表现为层间距的增大及红外谱图中对应官能团的振动峰强度增强。依据布拉格定律 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 计算得到复原水滑石(AO3-LDHs、AV90-LDHs、AR88-LDHs)的层间距分别 0.826、0.827、0.835 nm, 这表明有部分染料在 MgAl-LDO 进

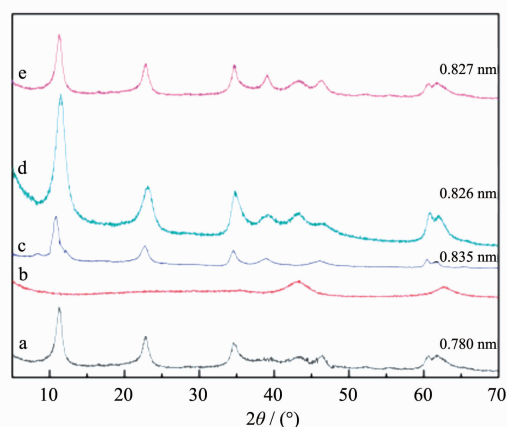


图 1 (a) LDHs (b) LDO (c) AR88-LDHs (d) AO3-LDHs (e) AV90-LDHs 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) AO3-LDHs, (b) AV90-LDHs, (c) LDHs, (d) LDO, (e) AR88-LDHs

行层板重构时插层进 MgAl-LDHs 层间。

对 MgAl-LDHs、MgAl-LDO、AO3-LDHs、AV90-LDHs、AR88-LDHs 的 FTIR 表征见图 2。图中 2a 为 LDHs 的红外吸收谱图,在 3483 cm^{-1} 处存在较明显的吸收,这与层间羟基中氢键的伸缩振动有关;在 1635 cm^{-1} 处出现结晶水中 $-\text{OH}$ 的弯曲振动峰,在 1384 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动峰。低波数区 $500 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 M-O 的晶格振动,以及 M-O-M 和 O-M-O 的弯曲振动^[18]。图 2b 为 LDO 的红外吸收谱图,与图 2a 相比较, $-\text{OH}$ 的氢氧键伸缩振动峰和 CO_3^{2-} 的振动峰减弱; 660 cm^{-1} 的振动峰消失。从层间水和 CO_3^{2-} 中 $-\text{OH}$ 及 C-O 引起的振动峰强度减弱可以看出,经过焙烧,大部分水滑石层

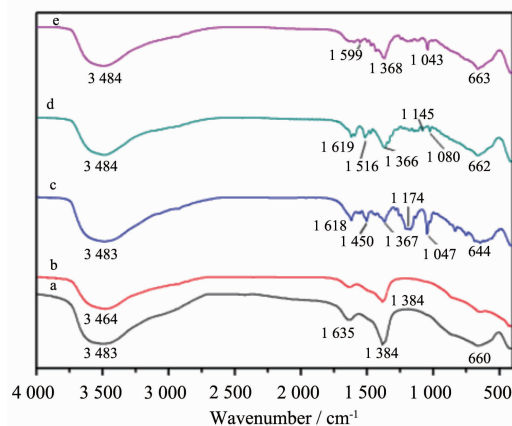


图 2 (a) LDHs (b) LDO (c) AR88-LDHs (d) AO3-LDHs (e) AV90-LDHs 的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of (a) LDHs, (b) LDO, (c) AR88-LDHs, (d) AO3-LDHs, (e) AV90-LDHs

板结构破坏。图2c,2d,2e 分别是 AO3-LDHs、AV90-LDHs、AR88-LDHs 的谱图,经过层板重构复原成 LDHs 后,3 483 cm^{-1} (3 484 cm^{-1}),1 367 cm^{-1} (1 366, 1 368 cm^{-1})等水滑石所对应的特征峰重新出现,这表明水滑石层状结构已经恢复;且 2c 图中在 1 618 和 1 450 cm^{-1} 处有萘环和-N=N-的振动峰,2d 图中在

1 619 和 1 516 cm^{-1} 处有苯环和 C-NO₂ 的振动峰,2e 图中在 1 599 cm^{-1} 处有杂环分子中-C=N-的伸缩振动峰,且三者 在 1 174 和 1 047 cm^{-1} 附近均伴有 SO₂ 弯曲振动和伸缩振动峰的出现。这表明,红外分析结果也证明已经有部分染料阴离子插层进入水滑石的层间。

表 1 LDHs 中的原子轨道布局

Table 1 Atomic orbital populations of LDHs

System	H	O	C	Al	Mg	Cu
Initial electron distribution	1s ¹	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ²	3s ² 3p ¹	2p ⁶ 3s ²	3d ¹⁰ 4s ¹
Mg ₃ Al-LDHs	1s ^{0.62}	2s ^{1.88} 2p ^{5.21}	2s ^{0.84} 2p ^{2.39}	3s ^{0.59} 3p ^{0.98}	2p ^{5.95} 3s ^{0.39}	—

表 2 LDHs 中 Mg-O 与 Al-O 的键长

Table 2 M-O(M=Mg, Al) bond lengths (nm) of LDHs

System	Bond	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	< L >
Mg ₃ Al-LDHs	Al-O	0.192 3	0.192 6	0.193 1	0.193 4	0.193 9	0.194 6	0.193 3
	Mg-O	0.205 3	0.206 6	0.208 3	0.209 1	0.209 7	0.210 2	0.208 2

通过原子轨道布局分析,可确定不同原子间成键情况以及不同原子轨道在化学键中的作用。本文构建 MgAl-LDHs 周期性模型,并通过理论计算所得原子轨道、M-O(M: Mg, Al)八面体键长和键角之间的差异性。初始各原子轨道的电子分布为:O 为 2s²2p⁴,H 为 1s¹,C 为 2s²2p²,Mg 为 3s²2p⁶,Al 为 3s²3p¹,在周期性模型层间引入碳酸根进行优化,优化后的轨道布局如表 1 所示。MgAl-LDHs 中大部分 Mg、Al 的 p 轨道被氧原子定域,而两者的 s 轨道则发生离域,推测 Mg、Al 离子和羟基氧之间构成的八面体结构中,离子键和共价键并存。同时,为考察水滑石层板构筑的稳定性,我们分析了 MgAl-LDHs 中各 MO₆(M=Mg, Al)八面体的 6 个 M-O 键键长值(L₁-L₆)及对上下两层板各个 M-O 键的平均值^[19]。由表 2 可得,在 MgAl-LDHs 中,Mg-O 和 Al-O 键有长短之分,数值呈连续性变化,且 Mg-O 比 Al-O 的键长较长,这与经典理论一致^[20]。这表明,MgAl-LDHs 中层板主要由 Mg-O-Mg 和 Al-O-Al 构成的 MO₆(M=Mg, Al)八面体组成,结构类似于水镁石 Mg(OH)₆。

3.2 吸附等温模型及热力学参数

吸附等温线是指在一定温度下溶质分子在两相界面上进行的吸附过程达到平衡时它们在两相浓度间的关系曲线。吸附量、吸附强度和平衡浓度等作为液固吸附过程中衡量吸附性能特性的参数,都受到温度特性的制约。因此,在研究 MgAl-LDO 对染料吸

附性能时,必然对温度和吸附等温曲线进行研究。在一定温度下,分离物质在液相和固相中的浓度关系即吸附等温线可用吸附方程式来表示^[21]。液固吸附处理中常采用 Langmuir(方程 3)和 Freundlich(方程 4)吸附模型对 MgAl-LDO 吸附染料阴离子的过程进行拟合。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \text{ or } \lg Q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (4)$$

其中, $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示阴离子染料的平衡吸附量, $Q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示单层理论最大吸附量, $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为溶液中阴离子染料的平衡浓度, K_F , n 和 K_L 为经验常数。

从表 3 所给的拟合结果可以发现,当处于低温状态下时,Langmuir 常数 $b(b=K_L Q_m)$ 和 Freundlich 常数 K_F 数值最大,并随着温度升高而下降,由此推测 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附过程为放热反应。当液固两相环境温度升高时,一方面无序分子热运动影响溶质分子在两相间的吸附,另一方面 MgAl-LDO 吸附染料离子产生的热量进一步抑制染料在 LDO 表面或层间的吸附。因此,MgAl-LDO 对染料的吸附性能随着温度的升高而下降,结合两个吸附模型中线性相关系数 R^2 的数值,推断 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附过程更符合 Langmuir 模型。

判断一个吸附过程热力学上的可行性,可以采

表 3 LDO 吸附 AR88, AO3, AV90 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of AR88, AO3, AV90 by LDO

	$T / ^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
AR88	25	2 000	0.185	0.984 0	0.283 7	516.25	0.888 6
	35	2 000	0.143	0.939 3	0.517 2	303.51	0.935 5
	45	3 333.33	0.081	0.972 1	0.746 7	267.41	0.975 4
	55	2 000	0.084 7	0.971 7	0.442 0	312.97	0.904 6
AO3	25	5 000	0.039 2	0.969 1	0.640 1	288.36	0.949 3
	35	10 000	0.012 8	0.928 9	0.510 1	313.66	0.763 7
	45	5 000	0.016 4	0.943 1	0.586 3	199.16	0.848 9
	55	1 666.67	0.027 2	0.962 5	0.593 9	77.66	0.971 0
AV90	25	3 333.3	0.027	0.852 4	0.308 5	612.04	0.786 2
	35	5 000	0.009	0.920 3	0.423 3	317.44	0.811 6
	45	5 000	0.005 3	0.866 5	0.555 6	149.95	0.818 8
	55	3 333.33	0.004 2	0.990 2	0.561 3	81.15	0.996 5

表 4 MgAl-LDO 吸附 AO3, AV90, AR88 的热力学参数

Table 4 Gibbs free energy, enthalpy, entropy changes associated with AO3,AV90, AR88 adsorbed on LDO

T	AR88			AO3			AV90		
	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
25	-14.661 9			-13.085 6			-11.13		
35	-14.488 7	-19.41	-15.71	-12.435 5	-39.31	-87.55	-9.82	-49.65	-129.12
45	-14.811 9			-11.656 9			-8.69		
55	-14.004 4			-10.401 2			-7.21		

用 Langmuir 常数计算该吸附过程的热力学参数,并从该吸附过程的热力学参数比如标准自由能($\Delta G^\ominus$),吸附焓($\Delta H^\ominus$)及吸附熵($\Delta S^\ominus$)反应出温度对该过程吸附性能的影响。采用下述的方程(5)^[22]来计算上述数值:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln b \quad (5)$$

R 表示理想气体常数, T 表示温度 (K), b 为 Langmuir 常数, $b = K_L Q_m$ 。

根据范特霍夫方程(Van't Hoff model) $\ln b = \frac{\Delta S^\ominus}{R} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT} - \frac{\Delta G^\ominus}{RT}$ (6), 采用线性回归的方法, 用 $\ln b$ 对 $1/T$ 作图, 得到一条线性相关系数良好的直线, 由斜率及截距可以求得 $\Delta H^\ominus$ 及 $\Delta S^\ominus$, 相关的一些参数列于表 4。 $\Delta H^\ominus$ 为负值说明 MgAl-LDO 吸附酸性染料是一个放热过程, 且 $\Delta H^\ominus$ 均小于 $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这说明 MgAl-LDO 对染料分子的吸附过程为物理吸附并未造成化学键的断裂, 未达到化学键断裂所放出的能量 60

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。吸附自由能 $\Delta G^\ominus$ 值可以反应吸附过程推动力大小, $\Delta G^\ominus$ 的绝对值越大, 表明吸附推动力越大。文献中提到, 物理吸附的自由能 ($-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小于化学吸附 ($-400 \sim -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[23], 从表 4 可以看出, 在 $25 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 间, MgAl-LDO 对 3 种染料吸附过程的 $\Delta G^\ominus$ 在 $-7 \sim -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 表明 MgAl-LDO 吸附阴离子染料的过程是自发的物理吸附。而 $\Delta S^\ominus$ 为负值说明在吸附过程中, 原本自由分散在水相中的染料阴离子以一定的排布方式插层进水滑石层间, 整个体系的自由度降低。

3.3 吸附动力学模型

动力学模型可预测 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附速率并推测可能的反应机理。在 $\text{pH}=10$ 条件下, 改变反应温度 $T=25, 35, 45, 55 \text{ }^\circ\text{C}$, 分别测定不同温度下 MgAl-LDO 对阴离子染料溶液在 t 时刻的吸附容量 $Q_t (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$, 并根据准一级速率方程(7)、准二级速率方程(8)和 Elovich 方程(9)^[24], 作图并进行线

性拟合,所得拟合直线便为 T 温度下,该吸附过程满足的动力学线性关系,同时根据拟合直线的斜率和截距求得相关参数。

$$\text{一级动力学方程 } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\text{二级动力学方程 } t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (8)$$

$$\text{Elovich 方程 } Q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t \quad (9)$$

其中: Q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附的时间; k_1 为准一级速率常数(min^{-1}); k_2 为准二级速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); α ($\text{mg} \cdot$

$\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 为初始吸附速率; β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) 为降解常数。

表 5 为各温度下用 3 种不同动力学模型对 MgAl-LDO 吸附阴离子染料过程进行拟合所得的结果。从表 5 可以看出:准二级反应动力学模型拟合所得的理论吸附量更接近于实验值,且在 25~55 $^{\circ}\text{C}$ 间,其线性相关系数最大,因此,推测 MgAl-LDO 对酸性染料的吸附动力学过程最符合准二级速率方程,溶质分子在两相间的吸附速率受到吸附剂投放量和阴离子染料初始浓度的共同影响。

表 5 准一级动力学模型、准二级动力学模型和扩散模型的动力学速率常数(k_1 , k_2)和相关系数(R^2)

Table 5 Kinetic parameters (k_1 and k_2) and correction coefficient (R^2) for the pseudo-first-order, the pseudo-second-order kinetic model and Elovich model

	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pseudo-First-order				Pseudo-second-order			Elovich
			$Q_{\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Q_{\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$Q_{\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot$ $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	R^2
AR88	25	200	978.157 9	432.51	0.012 4	0.929 1	1 000	6.17×10^{-5}	0.999 9	0.666 8
	35	200	966.809 2	283.64	0.028 9	0.872 3	1 000	7.69×10^{-5}	0.999 9	0.648 5
	45	200	951.513 2	336.5	0.045 8	0.954 7	1 000	2.63×10^{-4}	0.998 1	0.979 0
	55	200	935.559 2	2 265.84	0.064 8	0.951 4	1 000	3.85×10^{-4}	0.997 9	0.825 0
AO3	25	200	974.487 5	3 053.98	0.023 8	0.920 2	1 111	6.38×10^{-5}	0.995 7	0.924 6
	35	200	961.329 6	1 725.38	0.041 0	0.976 9	1 000	3.03×10^{-4}	0.999 0	0.718 5
	45	200	945.124 7	210.67	0.080 9	0.851 3	1 000	5.56×10^{-4}	0.999 8	0.608 8
	55	200	791.080 3	204.51	0.121 4	0.974 1	833.3	8.0×10^{-4}	0.999 8	0.678 4
AV90	25	700	2 755.438	1 100.48	0.032 4	0.965 5	2 500	3.72×10^{-5}	0.997 6	0.735 6
	35	700	2 702.729	1 591.13	0.032 6	0.986 3	2 500	5.33×10^{-5}	0.999 4	0.855 3
	45	700	2 661.979	2 006	0.034 0	0.967 2	2 500	9.41×10^{-5}	0.999 5	0.888 1
	55	700	2 017.313	735.61	0.042 3	0.973 1	2 000	1.04×10^{-4}	0.999 7	0.952 0

为推测吸附反应的控速过程,采用 Arrhenius 公式 $k_2 = A e^{-E_a/(RT)}$ (10) 计算反应活化能 E_a 。其中, R 是理想气体常数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为热力学温度(K), A 为常数。用 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图并进行线性拟合,根据其斜率便可计算其活化能。如图 3 所示,MgAl-LDO 吸附 AO3、AV90、AR88 过程的活化能分别为 67.23, 29.83, 54.56 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此该吸附过程是由 MgAl-LDO 与阴离子染料之间的反应速率控制而不是两者之间的扩散作用。

3.4 吸附机理

MgAl-LDO 在水相氛围中易吸收溶液中的阴离子,重构水滑石的层板结构而复原形成 MgAl-LDHs,因此,在考虑阴离子染料在吸附剂上的吸附机理时,需要分别研究 MgAl-LDHs 和 MgAl-LDO 两种材料的性质。首先,LDHs 和 LDO 具备优异的表面性质,MgAl-LDHs 的比表面积为 $40 \sim 120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,经

过 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,层间水分子和阴离子逸出,经由主体层板在材料表面形成大量的孔隙,LDHs 逐渐转化为金属组分分散均匀的双金属复合氧化物 MgAl-

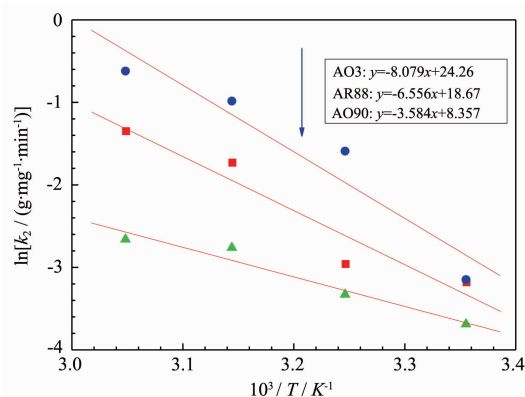


图 3 LDO 对酸性染料吸附中 $\ln k_2$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\ln k_2$ and $1/T$ for adsorption of acid dye

LDO, 比表面积增大至 $223.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 为 3 种阴离子在 LDHs 和 LDO 表面吸附提供良好的条件。其次, 以金属离子与羟基组成的八面体为最小单元结构所构成的水滑石主体层板带正电荷, 同时, 层板上的羟基形成复杂的氢键网络, 两者协同作用在阴离子染料的吸附过程中, 使得部分染料阴离子与主体层板以静电作用力和氢键紧密结合, 牢固地被吸附在 LDHs 层板上。第三, 鉴于水滑石材料的“结构记忆效应”, LDO 在重构复原成具有特殊层状构型的 LDHs 时, 部分染料阴离子以离子交换和吸附的形

式进入 LDHs 层间从而形成染料插层水滑石, 由于阴离子染料的分子尺寸不同, 它们在 LDHs 层间的分子排布各异, 染料插层 LDHs 最明显的区别在于层间距的扩大和红外表征中官能团特征峰的出现。XRD 表征图谱中, 吸附阴离子染料后的水滑石其层间距由于某种原因增大了将近 0.055 nm , 且通过红外光谱表征证实, 染料插层水滑石中含有 S-O 基和 N=N 基的特征振动; 此外, LDHs 本身呈碱性, 染料阴离子呈酸性, 相互间的酸碱作用也一定程度上增强 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附性能。

表 6 AR88, AO3, AV90 分子的通道高度, 长轴(a)、短轴(b)以及分子的厚度(c)
Table 6 Gallery height, long axis, short axis and the thickness of AR88, AO3, AV90

	gallery height / nm	a / nm	b / nm	c / nm
AR88	0.335	1.325 0	0.840 0	0.283 5
AO3	0.326	1.545 0	0.708 5	0.495 0
AV90	0.327	1.538 5	1.225 0	0.728 5

为了验证这个推测, 我们运用 Materials Studio 5.5 软件, 基于量子力学方法, 对 AR88、AO3、AV90 分子尺寸大小进行精确计算。具体参数设置如下: 选用 Castep 程序模块, 在 LDA-CA-PZ 基组水平对模型进行几何全优化, 原子电子采用超软赝势, 计算精度为 medium(能量收敛到 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 每个原子上的力低于 $0.5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 公差偏移小于 0.02 nm), 截止能为 300 eV ^[25], 自洽场计算的误差为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 能带结构在布里渊区 k 矢量的选取分别是: AV90 为 $2 \times 3 \times 1$ 、AO3 为 $3 \times 4 \times 1$ 、AR88 为 $7 \times$

2×2 , 基态能量选用 Pulay 密度混合算法^[26], 电子自旋极化设置为 0, 整体电荷数为 -2 , 同时优化晶胞, 其它参数设置为程序的默认值^[27]。对 AR88、AO3、AV90 分子的长轴、短轴以及分子的厚度进行计算得到对应的数据分别如下表 6 所示。AR88、AO3、AV90 阴离子厚度分别为 0.335 、 0.326 、 0.327 nm , 而 LDHs 层间通道高度为 0.365 nm , 可以发现三种阴离子的离子厚度与水滑石层间通道相近, 故推测 AR88、AO3、AV90 三者以单分子层平行进入水滑石层间, 具体吸附模型如图 4 所示。

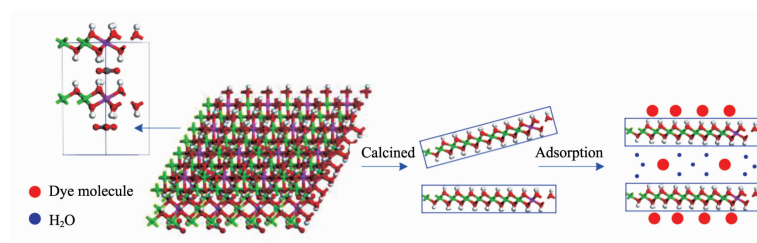


图 4 AR88, AO3, AV90 在 MgAl-LDO 上的吸附机理示意图

Fig.4 Mechanism of AR88, AO3, AV90 adsorption on MgAl-LDO

4 结 论

(1) 采用共沉淀法合成的 MgAl-LDHs 具备优异的表面性质和特殊层状结构, 焙烧后生成 MgAl-LDO 因其“结构记忆效应”, 在恢复 LDHs 层状结构的过程中吸附染料阴离子于材料表面和 LDHs 层

间, MgAl-LDO 对 3 种阴离子染料均具备优异的吸附性能。

(2) 吸附热力学研究表明, $\Delta G^\ominus$ 为负值且位于 $-7 \sim -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 区间, 表明染料阴离子在 MgAl-LDO 上的吸附过程是一个自发的物理吸附过程; 三种染料的 $\Delta H^\ominus$ 均为负值且绝对值随着染料分子式

量增大而增加,表明吸附过程为放热;吸附过程自由度 $\Delta S^\ominus$ 的变小为染料在 LDO 上吸附的推动力。

(3) 吸附动力学研究表明, MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附符合准二级动力学模型, 反应活化能分别为 67.23, 29.83, 54.56 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明该吸附是由两者间的化学反应速率控制而不是两者之间的扩散作用。

(4) 经实验和理论计算相结合, 证明 MgAl-LDO 对阴离子染料的吸附是表面吸附与层间插层协同作用的结果, 染料阴离子以单分子层平行插层进入水滑石层间。

参考文献:

- [1] Paul J S, Ulla G N, Zhehong G, et al. *Science*, **2008**, **321** (113):113-117
- [2] ZHU Hai-Feng(祝海峰), TANG Ping-Gui(唐平贵), FENG Yong-Jun(冯拥军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(4):662-668
- [3] WANG Qiao-Qiao(王巧巧), NI Zhe-Ming(倪哲明), ZHANG Feng(张峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(12):2156-2162
- [4] CHENG Shu-Yan(程淑艳), XIE Xian-Mei(谢鲜梅), LIAO Jia-You(廖家友), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(12):2220-2224
- [5] Guo Y W, Zhu Z L, Qiu Y L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **239**:279-288
- [6] Bouraada M, Belhafaoui F, Ouali M S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **163**:463-467
- [7] Rafael M, Mustapha B, Christine T G, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2009**, **333**:120-126
- [8] DUAN Xue(段雪), ZHANG Fa-Zhi(张法智). *Poor Layer Assembly and Functional Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.
- [9] XUE Ji-Long(薛继龙), CAO Gen-Ting(曹根庭), NI Zhe-Ming(倪哲明). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(6):1117-1124
- [10] Guo Y W, Zhu Z L, Qiu Y L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **219**:69-77
- [11] Yuan X Y, Wang Y F, Wang J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **221**:204-213
- [12] ZHANG Hui(张慧), QI Rong(齐荣), DUAN Xue(段雪). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2002**, **18**(8): 833-838
- [13] ZHAO Xiu-Qiao(赵秀巧), DONG Li-Jun(董丽君), CAO Yue(操越), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(4):817-825
- [14] ZHAO Ming-Yue(赵明月), JIN Song-Zhe(金松哲), WU Hua(吴化), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(10):2186-2192
- [15] Huang Z J, Wu P X, Lu Y H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, **246**:70-78
- [16] Xu X, Xie L S, Li Z W, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **221**:222-229
- [17] SONG Xiao-Cui(宋晓翠), GU Jing-Hua(谷景华), YAO Hong-Ying(姚红英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(6):1239-1244
- [18] Seftel E M, Mertens M, Cool P. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, **134**:274-285
- [19] YANG Hao(杨皓), GONG Mao-Chu(龚茂初), CHEN Yao-Qiang(陈耀强). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(6):1053-1058
- [20] Catherine E H, Alan G S. *Inorganic Chemistry, Pearson Education Limited*. England, **2001**.
- [21] Yu X Y, Luo T, Jia Y, et al. *Nanoscale. Res. Lett.*, **2012**, **4**: 3466
- [22] Fernando P S, Beatriz N C, Liliane M N. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **215**:122-127
- [23] Wu X M, Wang Y L, Xu L L. *Desalination*, **2010**, **256**:136
- [24] NI Zhe-Ming(倪哲明), YU Wei-Hua(俞卫华), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*(高校化学工程学报), **2005**, **19**:223-227
- [25] Ceperley D M, Alder B. *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, **45**:566
- [26] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**:7892
- [27] Kresse G, Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**:11169