

## 软模板法制备三维花状 MgAl-LDH 及其吸附性能

黄 云<sup>1</sup> 马若男<sup>1</sup> 曾宪哲<sup>1</sup> 相明雪<sup>1</sup> 崔锡俊<sup>1</sup> 章 萍<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 南昌大学资源环境与化工学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031)

(<sup>2</sup> 南昌大学环境检测中心, 南昌 330031)

**摘要:** 采用软模板法, 以十二烷基硫酸钠(SDS)为模板剂, 经水热合成制得三维花状双金属(MgAl)氢氧化物(3D-MgAl LDH)。通过 XRD、FT-IR、SEM 及 TEM 等表征手段, 研究了原料 Mg/Al 物质的量之比、SDS 浓度及反应时间对产物微观结构和表面形貌的影响规律, 并初步探讨了 3D-MgAl LDH 的形成机理。结果表明, 当  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$ , SDS 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 水热反应时间为 6 h 时, 可形成结晶度良好、花球形貌完整, 纳米片厚度均一的三维花状 LDH。在 3D-MgAl LDH 的形成过程中, SDS 既以阴离子形态参与 LDH 形成, 又因其类球状胶束特性附着在已形成的 LDH 表面或边缘诱导 LDH 纳米片交叉生长形成三维花状。吸附实验表明, 3D-MgAl LDH 对非离子型有机污染物具有良好的吸附作用, 最大吸附量约为  $31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 去除率达到 100%。

**关键词:** 三维花状; 镁铝 LDHs; 软模板; 吸附; 萘

中图分类号: O614.23<sup>1</sup>; O614.3<sup>1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0925-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.132

## Preparation by Using Soft Template and Adsorption Properties of Three-Dimensional Flower-like MgAl-LDH

HUANG Yun<sup>1</sup> MA Ruo-Nan<sup>1</sup> ZENG Xian-Zhe<sup>1</sup> XIANG Ming-Xue<sup>1</sup> CUI Xi-Jun<sup>1</sup> ZHANG Ping<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization (Ministry of Education),

School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(<sup>2</sup>Environmental Testing Center of Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Three-dimensional flower-like LDH (3D-MgAl LDH) microspheres were successfully synthesized via hydrothermal method. The sodium dodecylsulfate was used as soft template. The effect of Mg/Al mole ratio, the concentration of SDS and the reaction time on the crystallinity, composition and morphology of 3D-MgAl LDH were investigated by XRD, FT-IR, SEM and TEM. The results show that the optimal condition for uniform 3D-MgAl LDH microspheres with high crystallinity, regular flower-like morphology and thickness uniformity of nanosheets are as follows,  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$ , the concentration of SDS was  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , and reaction time of 6 h. In addition, the growth mechanism of 3D-MgAl LDH was also inferred, SDS was used for intercalated anion to form LDH as well as could form micelles that bond to the outside surfaces and plate edges of LDH, which induced LDH nanosheet cross-growth. Finally, the adsorption activity present that 3D-MgAl LDH exhibits great adsorption capacity of *ca.*  $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for naphthalene and the removal rate of 100%.

**Keywords:** three-dimensional flower-like; Mg-Al LDH; soft template; adsorption; naphthalene

收稿日期: 2018-01-04。收修改稿日期: 2018-03-21。

国家自然科学基金(No.214167014, 21767018)、江西省杰出青年人才(No.20171BCB23017)、中国博士后科学基金第 61 批面上项目(No.2017M184133)和南昌大学研究生创新专项资金(No.CX 2017289)资助。

\*通信联系人。E-mail: zhangping@ncu.edu.cn

## 0 引言

以水滑石为代表的双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs),是一类阴离子型二维层状粘土矿物,其结构单元是由相互平行且带正电荷的主层板及用以平衡层板正电荷的阴离子、水分子组成,化学式通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ,其中 $M^{2+}$ 和 $M^{3+}$ 分别代表层板上二价和三价金属阳离子, $A^{n-}$ 为层间阴离子<sup>[1-4]</sup>。二维LDHs多为六方片状<sup>[5-6]</sup>,形貌单一,比表面积小。近年来,为满足LDHs在储能、吸附、催化等方面的实际需求<sup>[7-10]</sup>,将二维LDHs转变成多孔、比表面积更大的三维LDHs的研究已受到越来越多的关注。目前,三维LDHs的合成主要集中于结构重建、原位生长、剥离自组装等方法<sup>[11-13]</sup>。技术上虽已取得长足进步,但仍迫切需要寻找一种操作简单、形貌可控的制备方法。

软模板法是利用有机分子或高分子聚合物作为模板剂(如表面活性剂、生物分子等),通过有机-无机材料之间的相互作用,在无需复杂设备条件下,自组装形成介孔、中空材料的制备方法<sup>[14-16]</sup>。软模板法能有效控制材料的形貌、结构和尺寸,且合成过程简单、模板剂多样,目前已有研究者将其引入三维LDHs制备中。如Sun等<sup>[17]</sup>利用柠檬酸钠作为模板制备出Ni-Al LDH微球,用作 $N_2$ 吸附;von Hoessle等<sup>[18]</sup>将磺化三聚氰胺甲醛缩聚物作为模板,制备出花状CaAl-LDH微球,用于铝酸三钙水化影响研究。这些研究大多探讨合成控制因素对三维LDH结构的影响,鲜少涉及到软模板剂参与三维LDHs形成机理的探讨。此外,作者前期研究发现,将表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)作为改性剂可将二维LDHs表面亲水性转变为憎水性,提高其对水体中非离子型污染物的去除效果<sup>[19]</sup>。因而采用表面活性剂作为模板形成的三维LDHs作为环境中非离子有机污染物的吸附材料的研究尚未见报道。

因此,本研究采用软模板法,选取SDS为模板剂,以硝酸镁、硝酸铝和尿素为原料,在水热合成条件下,通过SDS与反应物离子的相互作用,合成出三维花状MgAl-LDH(3D-MgAl LDH)。通过系统探究Mg/Al物质的量之比,SDS浓度及水热反应时间等对3D-MgAl LDH结构、形貌的影响,探讨3D-MgAl LDH形成机理。此外,以萘作为非离子型污染物代表,通过等温吸附实验,考察3D-MgAl LDH对其吸附性能,为经软模板法合成的三维LDHs作为去除

水体中有机污染物的环境材料提供理论支持。

## 1 实验方法

### 1.1 3D-MgAl LDH的制备

采用水热法制备3D-MgAl LDH。称取1.6 mmol  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和0.8 mmol  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 于50 mL去离子水中配成混合盐溶液(溶液A);称取0.48 g尿素溶解在溶液A中。将30 mL浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的SDS溶液与溶液A快速混合,激烈搅拌后超声30 min。所得白色悬浊液转移至内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,150 °C下水热反应6 h。反应后,产物离心,洗涤,干燥。

按照上述方法,改变反应条件,制备一系列3D-MgAl LDH,探究反应条件对3D-MgAl LDH形成的影响。反应条件如下:(1)调节 $n_{Mg}/n_{Al}=2, 1, 1/2$ 和 $1/3$ ;(2)设定SDS浓度依次为 $0.01, 0.1$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;(3)水热反应时间依次设定为1, 3, 6和12 h。

此外,采用共沉淀方法<sup>[20]</sup>,在 $n_{Mg}/n_{Al}=2$ 和SDS浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下制备二维MgAl LDH(2D-MgAl LDH),用作对比萘去除率实验。

### 1.2 产物表征

采用德国BRUKER公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构,Cu靶 $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ,管电压40 kV,管电流50 mA,扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ;美国Thermo公司NICOLET 5700型红外光谱分析仪(FT-IR)分析样品官能团;日本JEOL JSM 6701F场发射扫描电镜带能谱仪(SEM)对样品形貌进行分析,工作电压5 kV;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)表征样品形貌,工作电压200 kV。美国PE公司Optima 8000型电感耦合等离子体反射光谱仪(ICP-OES)分析样品溶液组分。

### 1.3 3D-MgAl LDH的吸附性能测试

#### 1.3.1 吸附动力学研究

称取0.015 g 3D-MgAl LDH样品投加至15 mL萘初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中,于室温下水浴振荡,定时取样,混合物经离心分离后,上清液在 $\lambda=219 \text{ nm}$ 波长下测量吸光度值,以确定萘的残余量。

3D-MgAl LDH吸附萘的吸附量( $q_e$ )的计算方法按式(1)<sup>[21]</sup>进行。

$$q_e = (C_0 - C_t)V/m \quad (1)$$

式中 $C_0$ 和 $C_t$ 分别为萘的初始浓度和时间 $t$ 时的浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); $V$ 为萘溶液的反应体积(L); $m$ 为3D-MgAl LDH吸附剂的用量(g); $q_e$ 为吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

### 1.3.2 吸附等温曲线研究

称取 0.015 g 3D-MgAl LDH 投加至 15 mL 不同浓度萘溶液( $10\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )中,于室温下水浴振荡 8 h 后离心分离,上清液吸光度测试及萘吸附量计算同上,并绘制吸附量对平衡浓度的等温吸附曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mg/Al物质的量之比对 3D-MgAl LDH 形成的影响

图 1 为不同 Mg/Al 物质的量之比条件下合成产物的 XRD 图。从图中可以看出, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$  和 1 时,均在  $3.24^\circ$ 、 $6.68^\circ$ 、 $10.01^\circ$  及  $60.65^\circ$  处出现了对应 LDHs 的 (003), (006), (009) 和 (110) 晶面特征衍射峰<sup>[22]</sup>。在  $2\theta=20.45^\circ$  处出现了代表 SDS (PDF No.39-1996) 的特征峰(用 # 表示)。上述结果表明, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$  或 1 时,可形成晶态良好的 3D-MgAl LDH。然而,随着 Al 含量增大( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$  或  $1/3$ ),产物中出现了大量铝的氢氧化物(PDF No.49-0133,用  $\Delta$  表示)和铝的硫氧化物(PDF No.22-0006,用  $\blacklozenge$  表示)的特征峰,并且代表 LDH 晶面特征峰和 SDS 的特征峰消失,说明当反应体系中 Al 含量过多时,LDH 主层板上金属比例失衡,导致 LDH 无法形成。

图 2 为不同 Mg/Al 物质的量之比条件下合成产物的 FT-IR 图谱。由图可知,当  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$  和 1 时,分别在  $3\,530$  和  $3\,510\text{ cm}^{-1}$  处出现了强而宽的吸收峰,这是由层板羟基和层间水分子伸缩振动引起的。 $2\,962\sim 2\,856\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动峰为  $-\text{CH}_2$  对称和反对称伸缩振动峰; $1\,210\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{S}=\text{O}$  较强的特

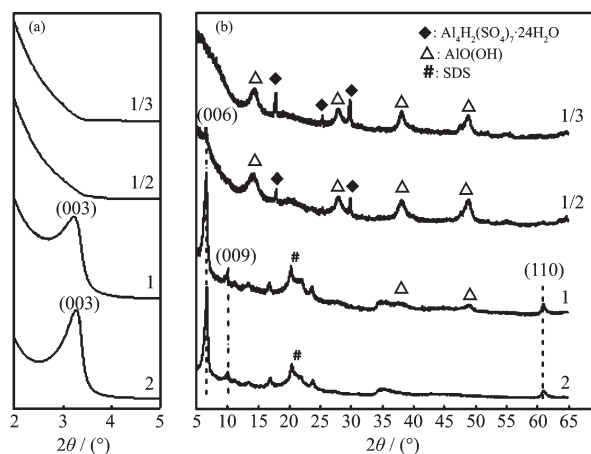


图 1 不同 Mg/Al 物质的量之比( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ )的 3D-MgAl LDH 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of 3D-MgAl LDH with different ratios of  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$  from  $2^\circ\sim 5^\circ$  (a) and  $5^\circ\sim 65^\circ$  (b)

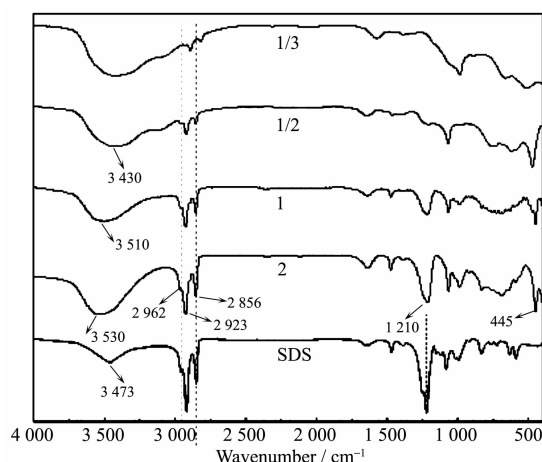
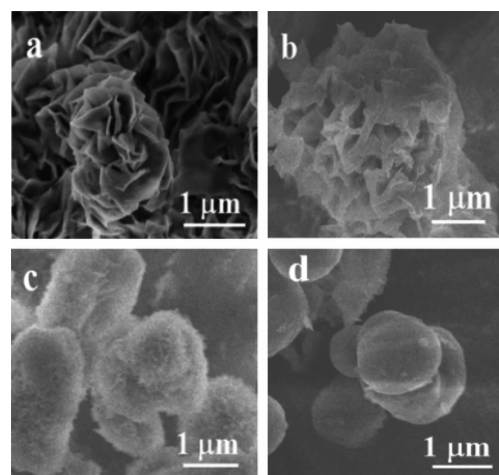


图 2 不同 Mg/Al 物质的量之比( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ )的 3D-MgAl LDH 的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of 3D-MgAl LDH with different ratios of  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$

征吸收峰,表明样品中含有 SDS。 $445\text{ cm}^{-1}$  处出现代表 LDH 主层板结构的金属氧键  $\text{M}-\text{O}$  的伸缩振动峰(M 为 Mg 或 Al),与文献中报道一致<sup>[23]</sup>。然而,随着 Al 含量增加( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$  或  $1/3$ ),在  $3\,530\sim 3\,510\text{ cm}^{-1}$  处未出现 OH 伸缩振动峰,表明产物中不含羟基基团和层间水,即片层结构消失;同时,代表 SDS 的特征振动峰变弱( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$ )或发生明显偏移( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/3$ ),上述结果进一步证实了 XRD 分析的结果。

图 3 为不同 Mg/Al 物质的量之比条件下合成产物的 SEM 图。由图 3a 可以看出,产物是由无数 LDH 纳米片交叉聚集形成的花状微球,且花球形貌



(a) 2, (b) 1, (c) 1/2 and (d) 1/3

图 3 不同 Mg/Al 物质的量之比( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ )的 3D-MgAl LDH 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of 3D-MgAl LDH with different ratios of  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$

表 1 样品中 Mg、Al 和 SDS 的含量  
Table 1 Mg, Al and SDS content of samples

| Sample                            | $n_{\text{Mg}}'/n$ | $n_{\text{Al}}'/n$ | $n_{\text{SDS}}'/n$ | $n_{\text{Mg}}'/n_{\text{Al}}'$ | $n_{\text{SDS}}'/n_{\text{Al}}'$ |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$   | 45.37%             | 20.55%             | 34.08%              | 2.2                             | 1.65                             |
| $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1$   | 33.80%             | 26.12%             | 40.07%              | 1.29                            | 1.53                             |
| $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$ | 5.85%              | 75.35%             | 18.80%              | 0.08                            | 0.21                             |
| $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/3$ | 3.22%              | 100.34%            | 10.89%              | 0.03                            | 0.11                             |

良好。此外,纳米片尺寸均一,厚度约为 56 nm,层片间有明显空隙。当  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1$  时,花球尺寸变大,层片间出现堆叠,厚度增加至 100 nm,层片结构不及前者明显。而当  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$  时,产物表面出现大量微小碎片,形貌发生明显变化。进一步增加 Al 含量后( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/3$ ),产物表面微小碎片彻底消失,形成表面光滑的圆球。这是由于 Mg/Al 物质的量比失衡后,无法生成 LDH 纳米片。

为了进一步探究 Mg/Al 物质的量之比对合成产物的影响,将图 1 所示的样品溶解于 25%(w/w)稀硝酸进行了 ICP 分析,计算结果如表 1 所示。由表可知, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$  和 1 的样品实际 Mg/Al 物质的量比值( $n_{\text{Mg}}'/n_{\text{Al}}'$ )分别为 2.2 和 1.29,与实验初始设定  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$  相差不大,此时,SDS 的实际百分含量( $n_{\text{SDS}}'/n$ )分别为 34.08%和 40.07%。当  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1/2$  和 1/3 时, $n_{\text{Mg}}'/n_{\text{Al}}'$  的值分别仅为 0.08 和 0.03,SDS/Al 物质的量比值( $n_{\text{SDS}}'/n_{\text{Al}}'$ )降为 0.21 和 0.11,数值远小于前 2 组样品的比值。结合 XRD 分析结果,表明当 Al 含量过高时,无法形成 LDH 纳米片,并会影响 SDS 与 LDH 之间的相互作用,这一点将在后文 SDS 浓度对 3D-MgAl LDH 形成的影响进行详细论述。基于上述研究结果,选取  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$  时制备的样品用于对 SDS 浓度及水热反应时间影响的实验研究。

## 2.2 SDS 浓度对 3D-MgAl LDH 形成的影响

图 4 为不同 SDS 浓度条件下合成样品的 XRD 图。从图中可看出,所有样品均出现了相对强度较大的(003)、(006)、(009)和(110)晶面特征衍射峰,且当 SDS 浓度为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,其层间距  $d_{(003)}$  为 2.72 nm,3D-MgAl LDH 的主层板厚度为 0.48 nm,以及 SDS 溶于水后产生的 DS-烷基链长度为  $1.85 \text{ nm}^{[24]}$ 。通过计算晶面间距与主层板厚度之差可得层内通道高度 2.24 nm,其值介于单个和双个有机阴离子链长之间,因而推断出 SDS 阴离子在层板间为双分子垂直于层板形成交错有序的排布模式<sup>[25]</sup>,形成有机阴离子插层的 LDH。

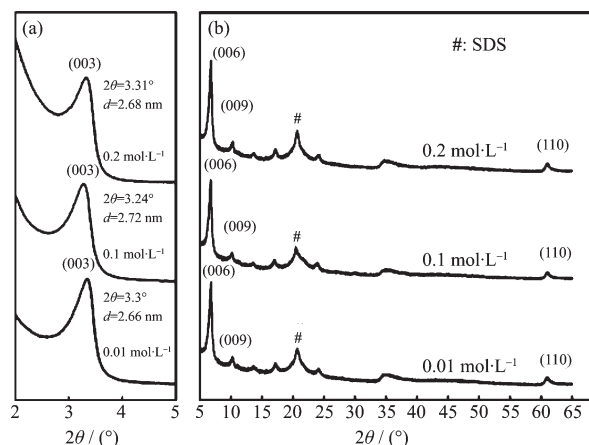


图 4 不同 SDS 浓度合成的 3D-MgAl LDH 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of 3D-MgAl LDH at different concentrations of SDS from  $2^\circ\sim5^\circ$  (a) and  $5^\circ\sim65^\circ$  (b)

图 5 为不同 SDS 浓度条件下合成样品的 FT-IR 图谱。由图可知,3 组样品的 FT-IR 图谱基本一致,特征峰与图 2 分析结果相一致,表明 3 组样品均为有机 LDH。值得注意的是,本课题组前期研究发现,SDS 仅作为有机阴离子取代 LDH 层间无机阴离子时,FT-IR 图谱在  $3\ 636$  和  $3\ 480 \text{ cm}^{-1}$  处会出现 2 个

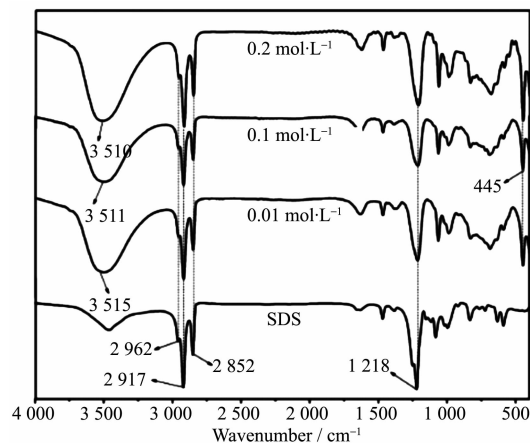


图 5 不同 SDS 浓度合成的固样的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR spectra of 3D-MgAl LDH at different concentrations of SDS

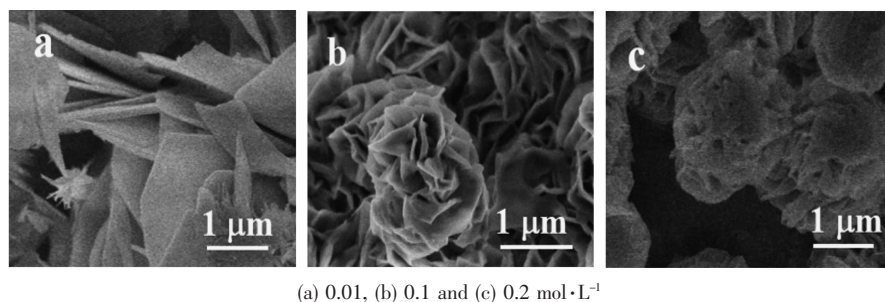


图6 不同 SDS 浓度下合成的 3D-MgAl LDH 的 SEM 图

Fig.6 SEM images of 3D-MgAl LDH at different concentrations of SDS

单峰<sup>[26]</sup>,分别代表羟基基团和水分子,此发现区别于 3D-MgAl LDH 在  $3\,530, 3\,500\text{ cm}^{-1}$  处出现的强而宽的振动峰,该结果表明三维 LDH 层板上的羟基基团和水分子存在的化学环境与二维 LDH 不同,说明部分 SDS 通过静电作用吸附在 LDH 主层板外表面或者 LDH 层板边缘,改变了 LDH 主层板上的化学环境<sup>[25]</sup>。

为了进一步探究 SDS 浓度对 3D-MgAl LDH 形成的影响,不同 SDS 浓度条件下合成样品的 SEM 图如图 6 所示。当 SDS 浓度为  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,产物主要表现为不规则弯曲纳米片(LDH),且纳米片之间有一定的堆叠。当 SDS 浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,纳米片之间存在明显空隙,可进行弯曲、交叉生长,最终自组装形成形貌良好的三维花球。当 SDS 浓度提高至  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,产物表面层片结构不及前者明显,LDH 层片间的空隙变小,甚至消失。由此说明产物形貌的改变与 SDS 的浓度有关。结合 XRD、FT-IR 结果可以看出,当 SDS 浓度较低时( $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),DS 作为阴离子优先插层形成有机 MgAl LDH 纳米片,剩余少量 SDS 存留在溶液中或纳米片表面。因残留 SDS 浓度较低,与 LDH 纳米片之间的作用力相对较弱,仅能够将 LDH 纳米片表面变弯曲。当 SDS 浓度过高时( $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),除作为阴离子插层外,过量的 SDS 游离在 LDH 纳米片边缘或者吸附在主层板外表面,高浓度 SDS 与 LDH 纳米片之间相互作用变强,促进三维花球的形成。但由于 SDS 本身具有凝聚性<sup>[22]</sup>,SDS 浓度越高,凝聚现象越严重,从而导致纳米片之间堆叠现象加重,因此图 6c 显示样品中由单个纳米片形貌组装成的花状结构被圆块状结构取代。

### 2.3 水热反应时间对 3D-MgAl LDH 形成的影响

为了探究反应时间对 3D-MgAl LDH 形成的影响,图 7(a,b)分别是产物在  $2^\circ\sim 5^\circ$  和  $5^\circ\sim 65^\circ$  的 XRD

图。从图中可以看出,水热反应时间除 1 h 外,合成的产物均在  $2\theta=3.31^\circ, 6.68^\circ, 10.01^\circ$  和  $60.65^\circ$  处出现了对应于 3D-MgAl LDH 的(003)、(006)、(009)和(110)晶面的衍射峰, $d$  值约为 2.7 nm。且随着反应时间的延长(图 7a),代表(003)晶面的特征峰的强度逐渐增强,半峰宽随之变窄,说明合成的产物随着时间的延长结晶度变好,晶粒尺寸逐渐变大。

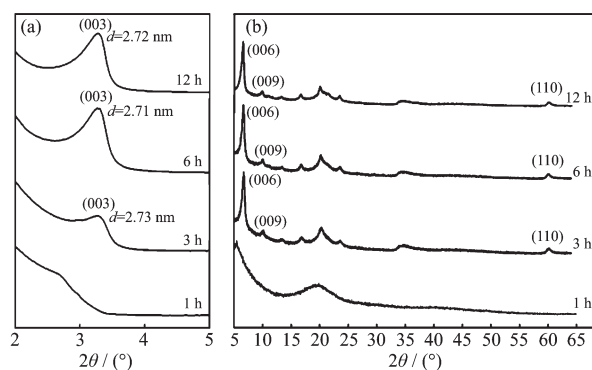
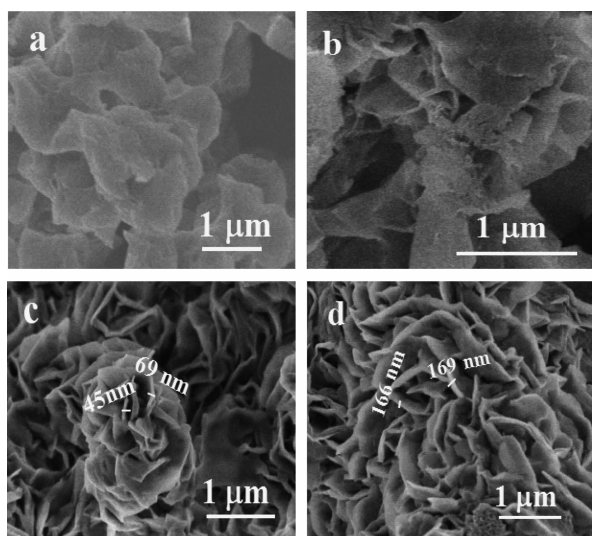


图7 不同反应时间合成的 3D-MgAl LDH 的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of 3D-MgAl LDH prepared at different reaction times from  $2^\circ\sim 5^\circ$  (a) and  $5^\circ\sim 65^\circ$  (b)

图 8 为不同反应时间条件下合成样品的 SEM 图。由图 8a 可知,当反应时间为 1 h 时,样品表面较为光滑,呈不规则的块状结构;当反应时间为 3 h 时,样品表面开始出现层片,初见花球雏形(图 8b);当水热反应时间延长至 6 h 时(图 8c),其花球状较前者更为规整,纳米片清晰可见,交叉生长,最终形成完整的三维花球。花球直径约在  $1.5\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ,纳米片厚度约为 69 nm。反应时间继续延长至 12 h 时(图 8d),纳米片进一步交叉生长,厚度增至 169 nm,单个花球消失。这是由于反应时间过长,纳米片继续生长,导致其厚度增加,纳米片之间的空隙减小,相互连接,致使单个花球消失。因此,三维花状 LDH 的形



(a) 1, (b) 3, (c) 6 and (d) 12 h

图 8 不同反应时间合成的 3D-MgAl LDH 的 SEM 图

Fig.8 SEM images of 3D-MgAl LDH at different reaction times

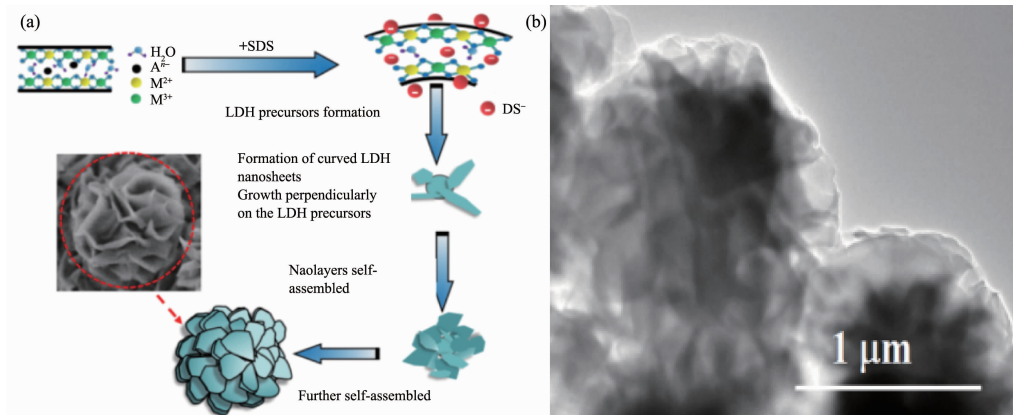


图 9 3D-MgAl LDH 形成机理示意图 (a)及最佳合成条件下样品 TEM 图 (b)

Fig.9 Schematic illustration of the formation mechanism (a); TEM image of 3D-MgAl LDH (b)

## 2.4 3D-MgAl LDH 对萘去除性能研究

图 10a 为 2D 和 3D-MgAl LDH 对萘的去除率效果图。由图可知,3D-MgAl LDH 对初始浓度为  $31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的萘溶液去除率为 100%, 而 2D-MgAl LDH 对其去除率仅为 50%左右, 说明三维结构提高了 LDHs 对萘的去除效果。故本工作深入研究了 3D-MgAl LDH 对萘的吸附行为。图 10b 为  $25^\circ\text{C}$  时, 溶液实际初始浓度为  $31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下 3D-MgAl LDH 对萘的吸附动力学曲线。由图 10b 可知吸附量随着时间的延长而迅速增加, 反应在 30 min 左右达到平衡。3D-MgAl LDH 对萘的平衡吸附量约为  $30.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用常见的一级动力学方程(式(2))、二级动力学方程(式(3))<sup>[28]</sup>:

成受反应时间的影响,最佳水热反应时间为 6 h。

基于上述分析,本研究提出了三维花状 MgAl LDH 的可能生长机理(图 9a)。在水热反应过程中, SDS 的作用主要有 2 个方面: 一方面 DS-作为有机阴离子插层,合成有机 LDH 纳米片,同时,在此过程中受到 Mg/Al 物质的量比的影响,即合适的 Mg/Al 物质的量比组成的 LDH 主层板提供正电荷与 DS-通过静电作用结合形成有机 LDH。另一方面, SDS 作为一种常见的阴离子表面活性剂,以合适的浓度溶于水后自身会形成类球状胶束,即疏水基聚集在一起形成内核<sup>[27]</sup>,亲水基与溶液中水接触形成外核,故而 SDS 的亲水基可与 LDH 主层板上的羟基基团或者 LDH 纳米片边缘水相接触,诱导纳米片之间交叉生长,最终形成三维花状 LDH。最佳合成样品的 TEM 图( $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$ , SDS 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 水热反应时间 6 h) 表明 3D-MgAl LDH 层片结构明显,三维花球完整,结晶度高,尺寸均一(图 9b)。

$$q_t = q_e [1 - \exp(-bt)] \quad (2)$$

$$q_t = q_e \cdot bt / (1 + bt) \quad (3)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $t$  为反应进行时间(min),  $q_e$  为平衡吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $b$  为各动力学方程常数,对图 10b 数据进行曲线拟合。所得结果见表 2。由表 2 可知,3D-MgAl LDH 对萘的吸附符合一级

表 2 3D-MgAl LDH 对萘的吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of kinetics curve for naphthalene adsorption by 3D-MgAl LDH

| Kinetic equation    | Parameter                               |                       |         |
|---------------------|-----------------------------------------|-----------------------|---------|
|                     | $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $b / \text{min}^{-1}$ | $R^2$   |
| Pseudo first-order  | 30.22                                   | 0.26                  | 0.919 9 |
| Pseudo second-order | 30.87                                   | 0.04                  | 0.833 3 |

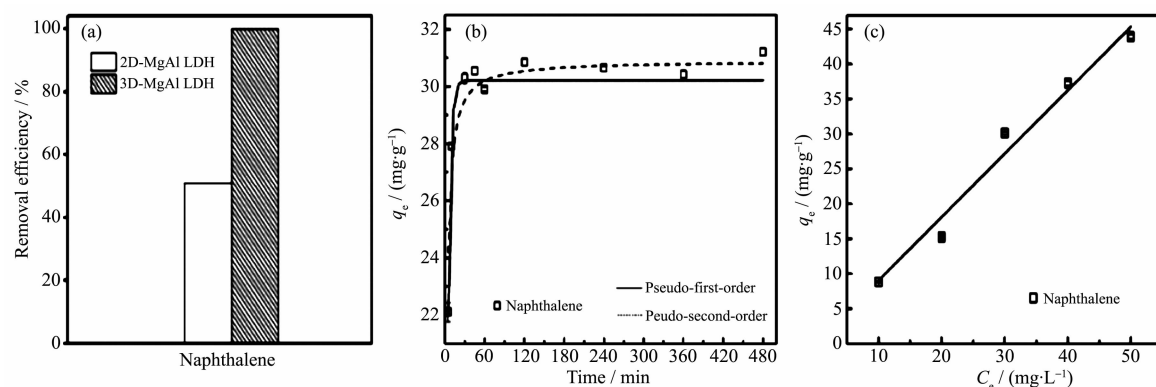


图 10 2D, 3D-MgAl LDH 对萘去除率柱状图 (a)、3D-MgAl LDH 对萘的吸附动力学曲线 (b) 及吸附等温线 (c)

Fig.10 Remove efficiency of 2D and 3D-MgAl LDH (a), kinetics (b) and isotherms (c) of naphthalene adsorption on 3D-MgAl LDH

反应动力学方程,  $R^2=0.9199$  ( $R^2$  为相关系数), 一级反应动力学模型拟合得到的最大吸附量为  $30.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与实验结果 ( $30.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 相近。

图 10c 为 3D-MgAl LDH 对萘的等温吸附曲线。从图中可明显看出, 3D-MgAl LDH 对萘的等温吸附曲线呈线性, 吸附量随着萘初始浓度的增加而增大, 对萘的吸附率达到了 90%。大量研究表明, 当吸附介质的有机碳含量大于 0.5% ( $w/w$ ) 时, 吸附介质上的有机碳是有机物的唯一重要的吸附相<sup>[29]</sup>, 因此可将多相模型简化为单相模型进行处理<sup>[30]</sup>。3D-MgAl LDH 样品中有机碳的含量经计算, 约为 59%, 故 3D-MgAl LDH 中的有机碳含量大于 0.5%, 因此可采用单相模型处理。假设 3D-MgAl LDH 对萘的吸附是由分配作用所致, 等温吸附曲线可用线性吸附模型表示:

$$Q_p = K_p C_e \quad (4)$$

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (5)$$

式中  $Q_p$  为有机物在 3D-MgAl LDH 上的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  为有机物在水中的平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $K_p$  为 3D-MgAl LDH 对萘的分配系数,  $K_{oc}$  为有机碳标化过的分配系数,  $f_{oc}$  为 3D-MgAl LDH 的有机碳百分含量 ( $w/w$ )。

对图 10c 等温吸附数据进行线性拟合, 拟合方程为  $y=0.9064x$ ,  $R^2=0.9773$ , 接近于 1, 说明 3D-MgAl LDH 对萘的吸附符合该线性吸附模型, 即 3D-MgAl LDH 对萘的吸附符合分配作用, 3D-MgAl LDH 对萘有溶解作用, 且其吸附效果与萘在水中的溶解度和辛醇-水分配系数有关。常温下, 萘在水中的最大溶解度为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[31]</sup>, 本研究中 3D-MgAl LDH 对萘最大去除量约为  $31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 去除率高达 100%, 表明 3D-MgAl LDH 可作为高效去除水环

境中的非离子型污染物的环境材料。

### 3 结论

(1) 本研究以 SDS 作为软模板剂, 经水热处理成功合成了结晶度高, 形貌均一的 3D-MgAl LDH。3D-MgAl LDH 呈花球状, 直径在  $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ , 纳米片厚度约 69 nm。

(2) Mg/Al 物质的量比, SDS 浓度和水热反应时间均会影响 3D-MgAl LDH 的形成。其中  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$ , SDS 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 水热反应时间为 6 h 时, 有利于合成出花状形貌完整、片层厚度均一的 3D-MgAl LDH。

(3) 3D-MgAl LDH 对萘最大吸附量约为  $31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 去除率高达 100%; 3D-MgAl LDH 对萘吸附的动力学方程属一级反应动力学方程, 吸附等温拟合符合线性方程, 表明其作用机理为分配作用。3D-MgAl LDH 对非离子型污染物表现出良好的吸附性能, 其在废水处理方面具有潜在的应用价值。

### 参考文献:

- [1] Zou Y D, Wang P Y, Yao W, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**, **330**: 573-584
- [2] Valente J S, Pfeiffer H, Lima E, et al. *J. Catal.*, **2011**, **279**(1): 196-204
- [3] Li D L, Lu M M, Cai Y B, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2016**, **133**: 243-250
- [4] Zhang K, Wang W H, Kuai L, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**, **225**: 303-309
- [5] Sun Z Y, Jin L, Shi W Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **161**(1/2): 293-300
- [6] ZHANG Ping(章萍), HUANG Yao(黄尧), WANG Tian-Qi(王

- 天琪), et al. *Journal of Nanchang University: Engineering & Technology*(南昌大学学报:工科版), **2013**,**35**(3):222-226
- [7] Xu Z P, Jin Y G, Liu S M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**,**326**(2):522-529
- [8] Wang C, Ma B, Xu S M, et al. *Nano Energy*, **2017**,**32**:463-469
- [9] Zhang L J, Chen R, Hui K N, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**, **325**:554-563
- [10] Li Y, Liu S T, Chen W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**712**: 139-146
- [11] Wang Y, Dou H, Wang J, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**327**: 221-228
- [12] Kim J E, OH J H, Kotal M, et al. *Nano Today*, **2017**,**14**:100-123
- [13] Zubair M, Daud M, Mckay G, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2017**, **143**:279-292
- [14] Lu L, Li J, Ng D H L, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2017**,**46**: 315-323
- [15] Li H G, Inukal K, Takahashi Y, et al. *J. Asian Ceram. Soc.*, **2017**,**5**(2):216-225
- [16] He X J, Yu H H, Fan L W, et al. *Mater. Lett.*, **2017**,**195**:31-33
- [17] Sun T, Wang J J, Khoso N A, et al. *Mater. Lett.*, **2017**,**191**: 61-64
- [17] Sun Y Y, Zhou J B, Cai W Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **349**:897-903
- [18] von Hoessle F, Plank J, Leroux F. *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**,**80**:112-117
- [19] ZHANG Ping(章萍), QIAN Guang-Ren(钱光人), WANG Tian-Qi(王天琪), et al. *Chinese Journal of Environmental Engineering*(环境工程学报), **2013**,**7**(10):3708-3712
- [21] Li H, Li J, Xu C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**698**:852-862
- [22] El Hassani K, Beakou B H, Kalnina D, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2017**,**40**:24-131
- [23] Sun H X, Chu Z Y, Hong D H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**658**:561-568
- [24] Zhang P, Wang T Q, Qian G R, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2015**,**149**:166-172
- [25] Zhao H T, Nagy K L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**274**(2): 613-624
- [26] Tao Q, Yuan J, Frost R L, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2009**,**45** (4):262-269
- [27] Zhang P, Qian G R, Xu Z P, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**367**(1):264-271
- [28] Sun X M, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(5):597-601
- [29] Wang T Q, Zhang P, Wu D S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**443**:65-71
- [30] Chen C P, Zhou W J, Yang Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **240**:487-493
- [31] Zhu L Z, Ruan X X, Chen B L, et al. *Chemosphere*, **2008**, **70**(11):1987-1994