

高分散纳米薄水铝石和纳米氧化铝的制备及其对甲基橙的吸附性能

吴彩虹^{1,2} 郑国源^{*,1,2} 王吉林^{1,2} 莫淑一^{1,2} 邹正光^{1,2} 龙 飞^{*,1,2}

(¹ 桂林理工大学材料科学与工程学院, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

(² 桂林理工大学广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林 541004)

摘要: 以硝酸铝为铝源, 尿素为沉淀剂, 采用无模板水热法合成纳米薄水铝石(γ -AlO(OH))。在不同温度下煅烧后, 得到氧化铝产物(γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃)。利用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、氮气吸附-脱附法和紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对产物进行了表征分析。并且研究了产物对甲基橙(MO)的吸附性能, 系统地考察了吸附时间、溶液的 pH 值、甲基橙浓度及循环使用对产物吸附性能的影响。此外, 还对吸附过程进行了相关吸附理论研究。结果表明: 与其他方法所制备的产物相比, 通过该方法获得的产物的分散性更高, 形态更均匀和完整。产物为高度分散的纳米捆扎状结构。 γ -AlO(OH)对甲基橙的最大吸附量达 1 492.5 mg·g⁻¹。另外, 产物的吸附机制包含化学作用吸附机制和静电作用吸附机制等。3 种产物对甲基橙的吸附均符合 Langmuir 单分子层吸附模型, 吸附过程均符合二级动力学特征。

关键词: 材料学; 薄水铝石; 水热法; 氧化铝; 甲基橙; 吸附; 高分散纳米结构

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)03-0449-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.061

Preparation and Adsorption Properties for Methyl Orange of Highly Dispersed Boehmite and Alumina Nanostructures

WU Cai-Hong^{1,2} ZHENG Guo-Yuan^{*,1,2} WANG Ji-Lin^{1,2}

MO Shu-Yi^{1,2} ZOU Zheng-Guang^{1,2} LONG Fei^{*,1,2}

(¹*School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China*)

(²*Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China*)

Abstract: The nano boehmite (γ -AlO(OH)) was synthesized by template-free hydrothermal method with aluminum nitrate as the aluminum source and urea as the precipitant. The final products aluminum oxide (γ -Al₂O₃ and θ -Al₂O₃) were obtained by calcined at different temperatures. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microcopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transfer infrared (FTIR), nitrogen adsorption-desorption method and UV-visible Spectrophotometer (UV-Vis). The adsorption properties of the product for methyl orange (MO) was studied, and the effect of adsorption time, pH value of the solution, methyl orange concentration and recycling on the adsorption performance of the products systematically were investigated. In addition, the adsorption theory studies on the adsorption process was conducted. The results showed that the products obtained by this method are more dispersible, uniform and complete in morphology compared to the products prepared by other methods. The products were highly dispersed nano-bundled structure. The maximum adsorption of γ -AlO(OH) on methyl orange reached 1 492.5 mg·g⁻¹. The

收稿日期: 2018-10-03。收修改稿日期: 2019-01-10。

国家自然科学基金项目(No.51672052)和广西‘特聘专家’专项经费资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhengguoyuan@glut.edu.cn

adsorption mechanism of the products includes chemical adsorption mechanism, electrostatic adsorption mechanism and so on. The adsorption of MO on the three products accord with the Langmuir monolayer adsorption model, and the adsorption process are consistent with the pseudo-second-order kinetic.

Keywords: materials science; boehmite; hydrothermal method; aluminum oxide; methyl orange; adsorption; highly dispersed nanostructure

0 引言

自 20 世纪以来,由于工业化进程的加速,染料废水排放量剧增。这些废水中含有大量的芳香族、稠环芳香族或杂环化合物等有毒且难以被生物降解的物质^[1-3],并且此类物质会通过食物链进入人体,诱发癌症,严重危害人类健康。因此,如何有效降解或去除废水中的有机染料已经成为研究热点^[4-5]。去除废水中有机染料的方法有多种,如催化臭氧氧化法、高级氧化法、膜分离法、光催化降解法和吸附法^[6],其中,吸附法因去污效率高和低成本被广泛用于去除水中有机染料^[7]。

近年来,由低维纳米材料(如纳米粒子、纳米纤维、纳米带等)组成的 3D(三维)结构材料因具有优异的吸附性能受到研究者的广泛关注^[8]。其中,薄水铝石因具有片层状结构(在这结构中,1 个铝离子(Al^{3+})与周围 6 个氧离子(O^{2-})形成了 1 个变形的八面体且氧离子的共有八面体边界是由双层锯齿形的氢键相连而成的)而被广泛用作催化剂载体、助催化剂、吸附剂和药物佐剂等^[9-11]。此外,不同维度、形貌、分散性、表面性质、尺寸及组成结构单元的 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 会有不同的吸附及催化等性能。另外, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 材料还是合成纳米级 Al_2O_3 的关键前驱体。因为维度、形貌、分散性和尺寸等可以在从 $\gamma\text{-AlOOH}$ 到 Al_2O_3 的相变期间保留^[12]。因此,控制薄水铝石纳米结构的分散性和形貌不仅是改善其自身性能的因素还是改变 Al_2O_3 材料性质的关键参数。为了满足各种应用的需求,已经开发了各种方法合成薄水铝石,如溶胶-凝胶法^[13]、沉淀法^[14]和模板水热法^[15]。然而,通过这些方法所获得的样品通常具有尺寸较大、形貌不均匀和产品易结块等缺点。

我们通过水热法结合冷冻干燥手段制备了分散的纳米结构 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 。并将制备得到的前驱体在 500 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下对其进行煅烧分别生成了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此合成手段因为在其呈悬浊液状态时进行低温干燥,使所得产物的颗粒更细、分散性更

高,同时避免了传统手段中因长时间高温干燥而结块的缺点。另外,研究了所得产品对甲基橙的吸附性能,它们均表现出了高的吸附容量,这主要是因为产品具有高度分散的捆扎状结构。相比纳米氧化铝,纳米薄水铝石具有更高的吸附容量,这除了因为具有多孔结构和更高的表面正电荷,还因为在水溶液中薄水铝石表面有大量的羟基基团($-\text{OH}$),通过这些基团或基团的变形与被吸附物质发生吸附作用提高了对有机染料的吸附性能。

1 实验过程

1.1 试剂

硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分子量为 375.14), 尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 分子量为 60.06), 甲基橙(MO, 分子量为 327.35)。所用试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,且均为分析纯。所用水为去离子水(Milli-Q, 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 样品制备

将 9.38 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 50 mL 去离子水中,搅拌溶解形成溶液 A;将 3 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加入 15 mL 去离子水中,搅拌溶解形成溶液 B;在剧烈搅拌下将 B 逐滴加入 A 中,持续搅拌 15 min。然后把所得溶液移入到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,密封后置于烘箱,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 10 h。待其冷却至室温后收集内衬底部的白色沉淀,用去离子水洗涤 6 次后冷冻干燥 20 h 得到目标产物 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 。最后,将 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 分别在 500 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 得到煅烧产物。

1.3 样品表征

采用 Panalytical X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(工作电压:40 kV,工作电流:40 mA,辐射源:铜靶 $K\alpha$ 辐射,波长: $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,扫描范围: $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$)分析产物的物相组成;采用 Thermo Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪(基底:KBr)分析产物的红外光谱;采用 S-4800 型场发射扫描电镜(加速电压:0.5~30 kV)和 JEM-2100F 型透射电镜(加速电压:200

kV)表征产物的形貌与微观结构;采用 NOVA-1200e 型分析仪测量 N_2 吸附-脱附等温线($-196\text{ }^\circ\text{C}$);用多点 BET 法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型分别计算比表面积和孔结构;使用 ζ 电位仪(nano-zs)测量产物的 ζ 电位;使用 UV-3600 型分光光度计(测量范围:200~600 nm)测量溶液的吸光度。

1.4 产物的吸附性能测试

配制 50 mL $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MO 溶液,称取 50 mg 活性产物作为吸附剂加入到 MO 溶液中,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 或 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 来调节溶液的 pH 值,随后在暗室条件以 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度对前述混合液进行搅拌。在搅拌适当的时间后,从悬浮液中取出水样(3 mL)。通过离心获得离心液,并且使用 UV-Vis 分光光度计测量离心溶液的吸光度。通过下式计算瞬时吸附量 $q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和平衡吸附量 $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ ^[16]:

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

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式中, $C_0(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 是初始的 MO 浓度; $C_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $C_t(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 分别是平衡时和任意时间 $t(\text{min})$ 的 MO 浓度; $V(\text{L})$ 是溶液的体积, $m(\text{g})$ 是吸附剂的质量^[17]。

1.5 解吸实验

MO 的解吸实验使用超纯水作为清洗剂,用乙醇溶液作为解吸剂。将用过的样品用水除去未被吸附上的 MO。然后将负载了 MO 的样品加入乙醇溶液剧烈搅拌并离心。离心后,将获得的样品冷冻干燥。然后将得到的粉末样品进行连续的吸附-解吸循环。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构与形貌特征

图 1 分别为水热合成产物及不同煅烧温度产物的 XRD 图。水热合成温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 10 h,反应得到产物为单一的 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (PDF No. 21-1307)。其 XRD 图在 2θ 为 14.3° 、 38.1° 、 48.8° 、 64.8° 、 71.9° 出现的衍射峰分别对应于 (020)、(120)、(031)、(051)、(002)、(251) 晶面衍射峰。水热产物经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧之后,产物的衍射峰发生了变化,XRD 图在 2θ 为 39.4° 、 45.9° 、 66.9° 出现的衍射峰分别对应于 (111)、(200)、(220) 晶面衍射峰,对应的物相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF No. 29-0063)。产物经过 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,衍射峰强度变强, 2θ 为 32.8° 、 36.8° 、 67.5° 出现的衍射峰分别对应于 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF No. 35-0121) 的 (20 $\bar{2}$)、(111)、(215) 晶面衍射峰。由此可知, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 在经

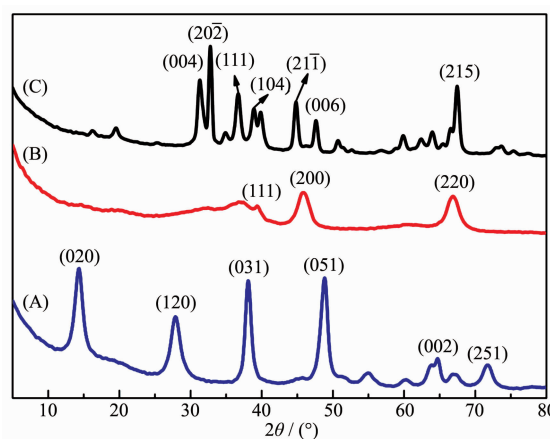


图 1 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (A)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B) 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (A), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B) and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C)

过 500 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧之后,其晶体结构发生了改变,结构由 $\gamma\text{-AlO(OH)} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变。

图 2 为 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 FTIR 图谱。由图可知,三者分别在 1633 、 1635 和 1636 cm^{-1} 处的吸收带是由于表面吸附的水分子的弯曲振动所致^[18]。在 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 谱图中,位于 3111 和 3325 cm^{-1} 的吸收带分别对应于 $(\text{Al})\text{O-H}$ 的不对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_{s} ^[19]。在 1066 cm^{-1} 处的吸收带为氢键的振动^[20]。此外,位于 481 、 636 和 749 cm^{-1} 处的峰可归属于 Al-O 键的振动^[21]。在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 FTIR 光谱中,位于 727 和 576 cm^{-1} 的吸收带可归属于四配位 Al-O 的振动。从 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 谱图中可以发现,在 $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 波数段出现了 5 个明

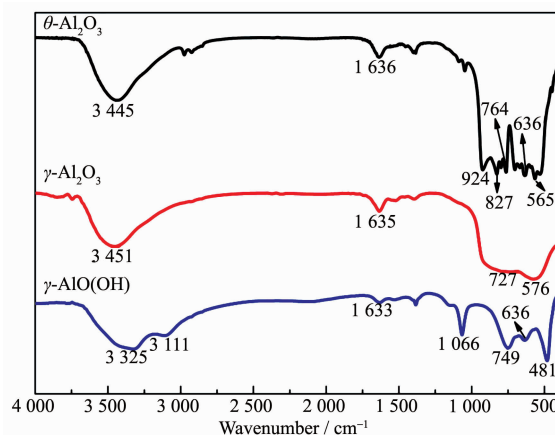


图 2 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of $\gamma\text{-AlO(OH)}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ in a range of $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$

显的特征吸收峰, 分别位于 924 、 827 、 764 、 636 和 565 cm^{-1} 处。这些峰归属于 AlO_4 以及 AlO_6 紧密结构中的 Al-O 振动。此外, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别在 $3\ 451$ 和 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是表面吸附水的 O-H 伸缩振动所致^[22]。与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 含有大量的羟基基团, 通过这些基团或基团的变形与被吸附物质发生的吸附作用能提高对染料离子的吸附容量^[23]。

图 3 中, 图 3(a~c) 为样品的发射扫描电镜图 (FESEM), (d~i) 为样品的透射电镜图和高分辨透射电镜图。图 3(a~c) 中显示所制备的样品是由纳米纤维组成的高分散的捆扎状结构, 并且这些高度分散的结构搭接形成具有大量孔洞的网络结构。这种结构对样品吸附 MO 是有利的。捆扎状结构的长度为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$, 宽度为 $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 。每个结构都是由纳米纤维 (长度为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$, 宽度为 $25\sim 85\text{ nm}$) 组装而成。与其他方法合成的产物 (如 Cai 等用无模版水热法制备的 $\gamma\text{-AlOOH}$ ^[24] 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[25]、刘辉等^[26] 用微波水热法制备的片状结构 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cai 等^[27] 用酒石酸钠介导相变法合成的勃姆石空心核/壳和空心微球) 相比, 本文所制备的产物分散性更高, 形态更均匀和完整, 结构之间呈搭接状态, 而不是其他文献所呈现的粘结状态。因此本文所制备的产物

具有更高的吸附性能。从 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM 图中可以观察到 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 经煅烧生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 样品表面出现了大量孔洞, 但当继续升温生成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 样品表面的孔洞完全消失 (图 3 (d~f))。HRTEM 图中的晶面间距 0.186 、 0.198 和 0.202 nm 分别对应 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (051) 、 (200) 和 $(21\bar{1})$ 晶面 (图 3(g~i))。

图 4(a, b) 分别为产物的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布。此外, 样品的比表面积、孔体积和平均孔径列于表 1 中。图 4(a) 表明在相对压力 (P/P_0) 为 $0.4\sim 1.0$ 的范围内出现了滞后现象, 该滞后环类型属于 IV 型, 表明所制备的 3 种样品均具有介孔结构^[28]。并且回滞环的形状类似于类型 H3, 表明样品具有狭缝状的孔^[29]。在相对压强接近 1.0 时等温线显示高的吸附值, 这是典型的介孔和大孔材料^[30]。图 4(b) 为由 BJH 方法计算的各样品的吸脱附等温线孔径分布图, 分析表明制备的样品孔径分布较窄。如表 1 所示, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积分别为 106 、 221 和 $56\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 孔体积分别为 0.133 、 0.213 和 $0.076\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; 平均孔径分别为 5.1 、 3.8 和 5.4 nm , 证实 3 种材料都形成了主要包含微孔和中孔的多孔结构。而且由 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 转变成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过程中, 比表面积和孔体积都增大, 这是由于在烧结过程

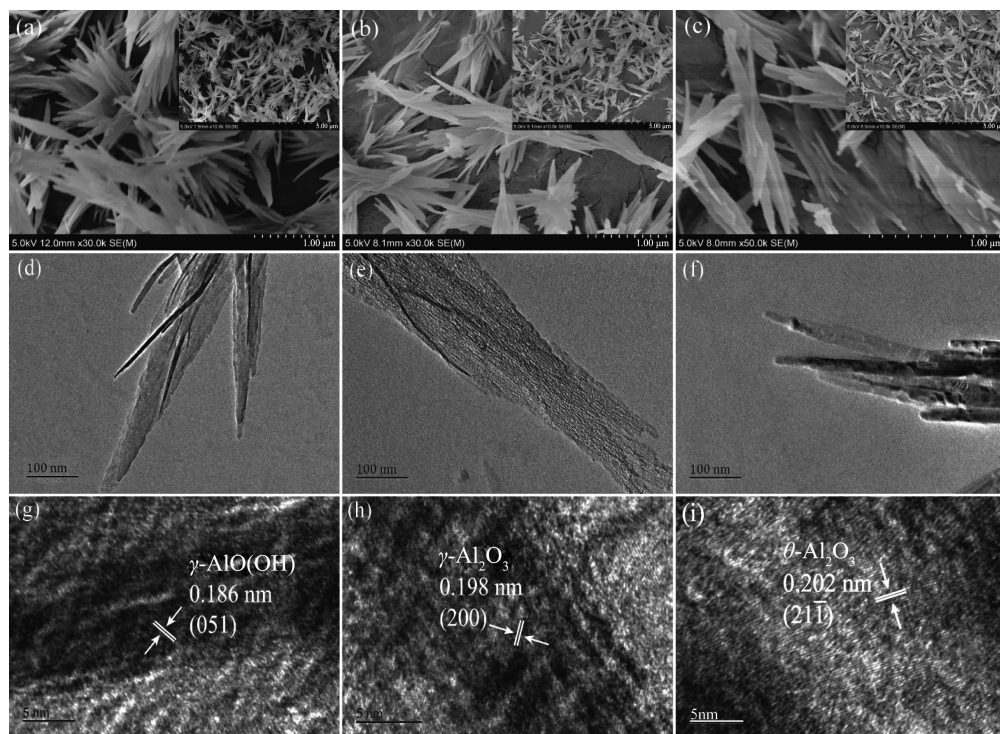
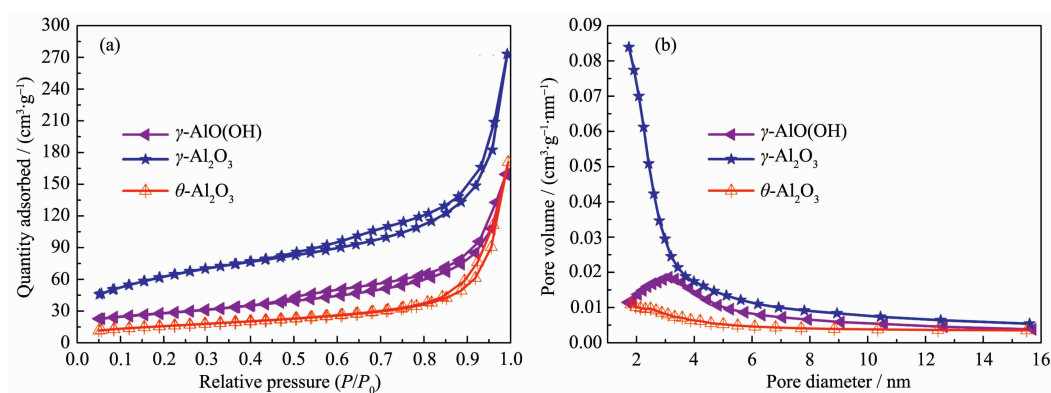


图 3 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (a, d, g), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b, e, h) 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c, f, i) 的 FESEM, TEM 和 HRTEM 图

Fig.3 FESEM, TEM and HRTEM images of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (a, d, g), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b, e, h) and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c, f, i)

图4 产物的N₂吸附-解吸等温线曲线(a)和孔径分布曲线(b)Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm curve (a) and pore size distribution curve (b) of various materials表1 γ-AlO(OH)、γ-Al₂O₃ 和 θ-Al₂O₃ 的织构性质Table 1 Textural properties of γ-AlO(OH), γ-Al₂O₃ and θ-Al₂O₃

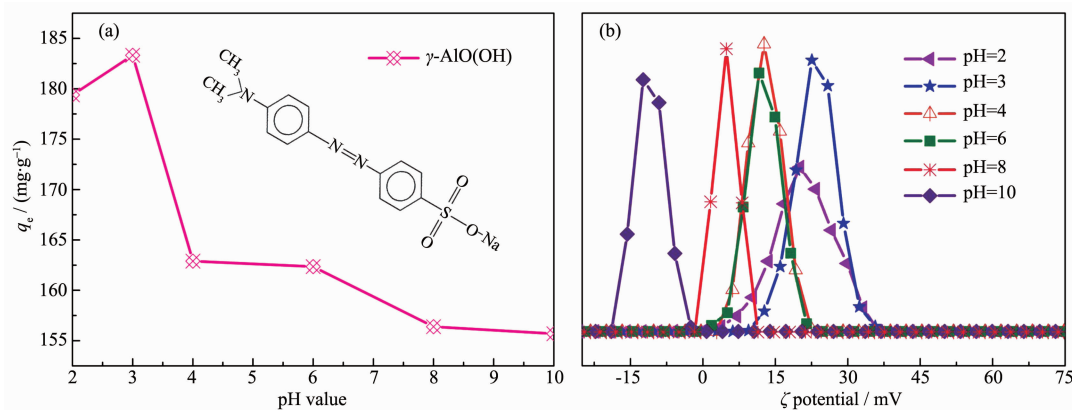
Sample	Surface area / (m²·g⁻¹)	Pore volume / (cm³·g⁻¹)	Average pore size / nm
γ-AlO(OH)	106	0.133	5.1
γ-Al ₂ O ₃	221	0.213	3.8
θ-Al ₂ O ₃	56	0.076	5.4

中 γ-AlO(OH) 中的结晶水蒸发而留下大量孔洞。然而, 当 γ-Al₂O₃ 转变成 θ-Al₂O₃ 后, 孔体积和比表面积都减小, 这可能是由于在继续升温的情况下, 氧化铝晶粒生长填满了样品的孔洞。这与 TEM 的结果保持一致。

2.2 MO 溶液 pH 值对产物吸附性能的影响

由于溶液的 pH 值会影响吸附剂的表面电荷, 溶液的 pH 值在吸附过程中起着重要作用^[31]。图 5(a) 显示了初始溶液 pH 值对 γ-AlO(OH) 吸附 MO 的影响。对于 MO 吸附, 当溶液的 pH 值从 2 增加到 3, 样

品对 MO 的平衡吸附量从 179.4 mg·g⁻¹ 增加到 183.3 mg·g⁻¹, 并且在 pH=3 时达到最高平衡吸附量。但随着 MO 溶液 pH 值的继续升高, 样品对 MO 的平衡吸附量随之下降。这表明合成后的样品倾向于在酸性溶液中能更有效地吸附 MO。当 MO 溶解在水溶液中时, 磺酸盐基团(D-SO₃Na, 图 5(a)插图)将电离成染色分子阴离子(D-SO₃⁻)和阳离子(Na⁺)^[32]。因此, 产物表面带正电荷越多对 MO 的吸附越有利。在不同初始溶液 pH 值下表征了 γ-AlO(OH) 的 ζ 电位(图 5(b))。如图 5(b)所示, 初始溶液 pH 值在 2~8 之间时



Conditions: (a) initial MO solution concentration was 200 mg·L⁻¹, adsorbent dosage was 1 g·L⁻¹ and reaction time was 210 min; (b) γ-AlO(OH) dosage was 0.2 mg·mL⁻¹

图5 (a) 初始溶液 pH 值对 γ-AlO(OH) 吸附 MO 的影响和(b) 不同初始溶液 pH 值下 γ-AlO(OH) 的 ζ 电位
Fig.5 Effect of initial solution pH value on the adsorption of MO by γ-AlO(OH) (a) and ζ potential of γ-AlO(OH) at different initial solution pH values (b)

γ -AlO(OH)表面带正电,但当 pH 值增加到 10 时 γ -AlO(OH)表面呈负电。并且 ζ 电位值从大到小为 pH=3(22.57 mV)>pH=2(20.08 mV)>pH=4(12.68 mV)>pH=6(11.63 mV)>pH=8(4.99 mV)>pH=10(-12.38 mV)。这表明 γ -AlO(OH)在 pH=3 时更有利于吸附 MO。此外,与 pH=3 相比,pH=2 时产物 ζ 电位值的减小是由于 γ -AlO(OH)在极酸的情况下表面基团发生了变化。因此,选取测试的初始 MO 溶液 pH 值为 3。

2.3 吸附动力学研究

图 6(a)为不同吸附时间对样品吸附 MO 的影响,由图可知 3 种样品在初始阶段对 MO 的吸附速率大,随后吸附速率降低。这是由于吸附剂表面上有大量的吸附位点并且吸附剂颗粒周围的流体膜之间存在大的浓度梯度,因此在开始阶段吸附速率相对较高^[33]。随着吸附时间的延长,由于固相和液相中的 MO 分子之间的排斥力,剩余的空位吸附位点很难被占据,从而导致低的吸附速率直到达到平衡^[34]。吸附平衡之后, γ -AlO(OH)、 γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 在平衡时的 MO 的吸附量分别为 183.0、100.0 和 125.0 mg·g⁻¹。

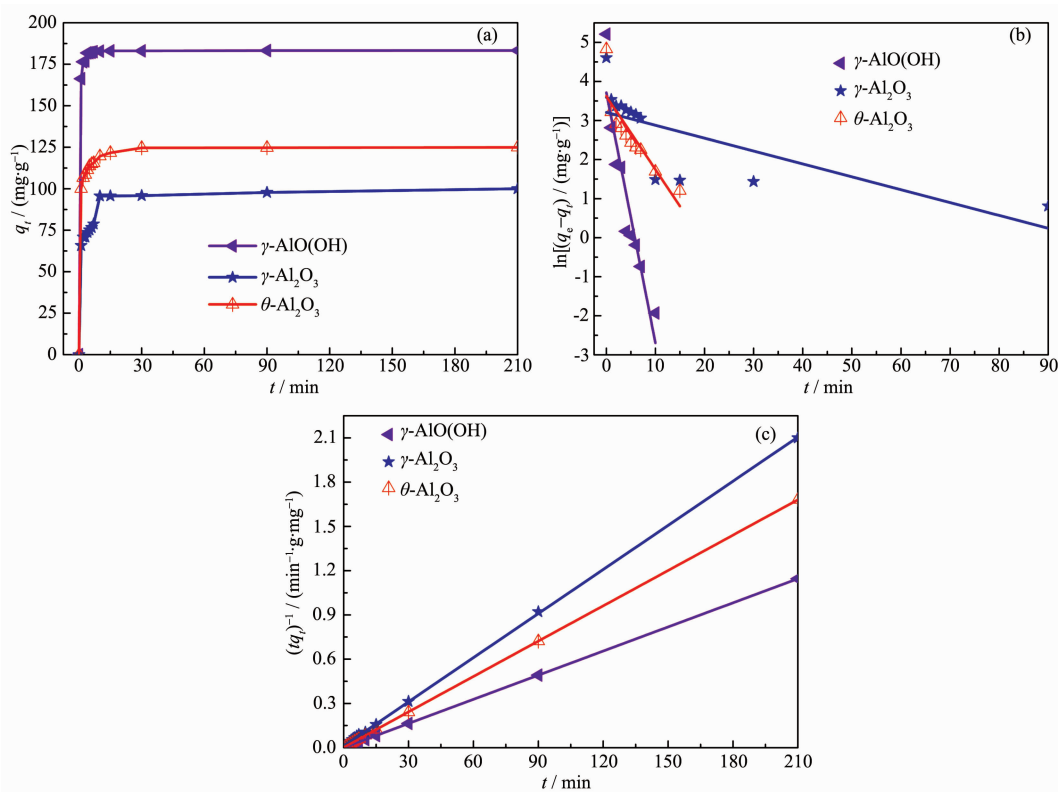
为了解 MO 在 γ -AlO(OH)、 γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 上的吸附机理,采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合。准一级和准二级动力学方程分别为方程(3)和(4)^[35]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别是准一级和准二级动力学模型的吸附速率常数^[36]。

由图 6(b)(准一级动力学模型)和图 6(c)(准二级动力学模型)的斜率和截距计算的动力学常数和相关系数总结在表 2 中。表 2 中的相关系数 R^2 表明与准一级动力学模型相比,3 种吸附剂对 MO 的吸附更符合准二级动力学模型。此外,实验所得的平衡吸附容量也非常接近从准二级模型中计算获得的平衡吸附容量。这些结果表明准二级动力学模型更适合解释样品对 MO 的吸附过程。该模型的适用性揭示了速率控制步骤涉及吸附剂活性位点和 MO 之间的化学吸附或化学键合^[37-38],然而,吸附过程中初始阶段的快速阶段涉及物理吸附^[37-38]。



Condition: adsorbent dosage was 1 g·L⁻¹, pH=3

图 6 (a) 吸附时间对各种材料吸附 MO 的影响; (b) 准一级动力学模型的线性拟合曲线; (c) 准二级动力学模型的线性拟合曲线
Fig.6 (a) Effect of contact time on MO adsorption using various materials; (b) Linear fitting curves with pseudo-first-order kinetic model; (c) Linear fitting curves with pseudo-second-order kinetic model

表2 在 γ -AlO(OH)、 γ -Al₂O₃和 θ -Al₂O₃上吸附MO的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters for the adsorption of MO onto γ -AlO(OH), γ -Al₂O₃ and θ -Al₂O₃

	Pseudo first-order				Pseudo second-order		
	q_e in experiment / (mg·g ⁻¹)	q_e in model / (mg·g ⁻¹)	k_1 / min ⁻¹	R^2	q_e in model / (mg·g ⁻¹)	k_2 / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
γ -AlO(OH)	183.0	40.9	0.640 79	0.864 71	183.5	0.110 01	1
γ -Al ₂ O ₃	100.0	24.7	0.032 99	0.483 24	100.3	0.008 58	0.999 85
θ -Al ₂ O ₃	125.0	37.4	0.187 66	0.734 32	125.2	0.020 93	0.999 99

2.4 吸附等温线

平衡吸附等温线通常描述被吸附物与吸附剂之间的相互作用。图7(a)为3种样品在不同初始MO浓度(200、300、400、500、600、700 mg·L⁻¹)下对MO的吸附等温线。通过图中发现, q_e 的值随着 C_e 的增加而增加并有逐渐变为固定值的趋势。为了评估平衡状态下MO和吸附剂之间的关系,用Langmuir和Freundlich模型分析吸附实验数据。等式表示如下:

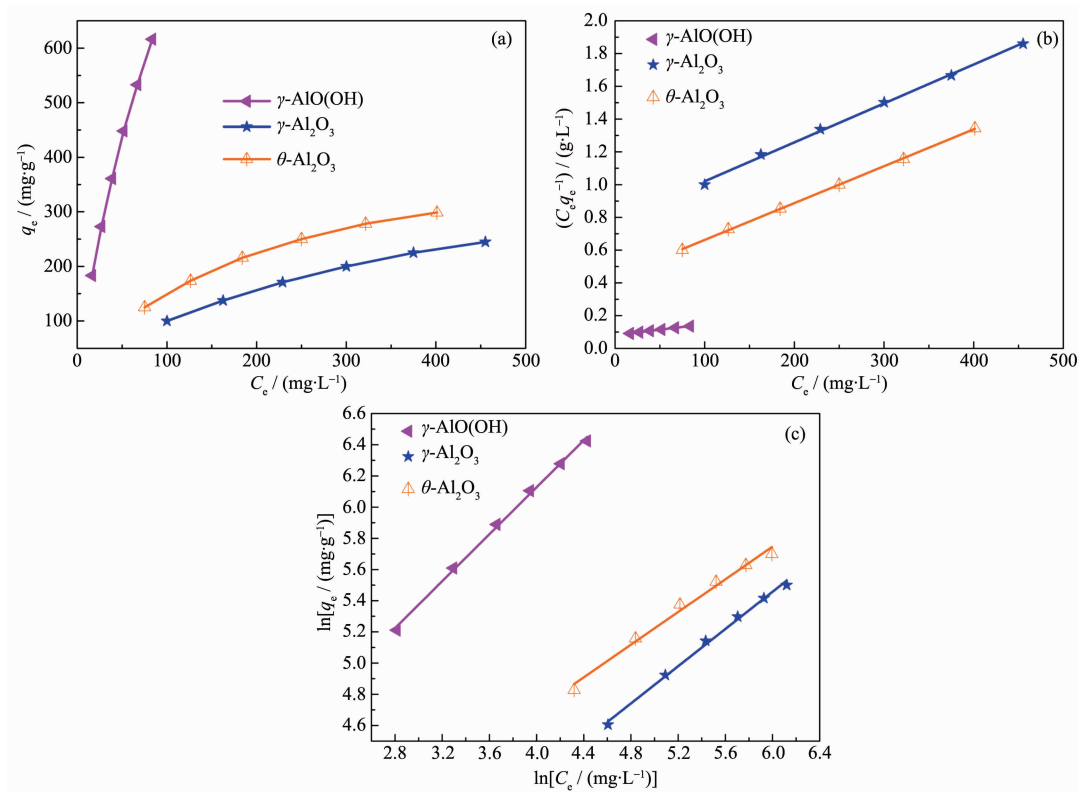
$$\text{Langmuir: } C_e/q_e = 1/(q_m K_L) + C_e/q_m \quad (5)$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \ln K_F + \ln C_e/n \quad (6)$$

式中, q_m (mg·g⁻¹)为吸附剂的最大吸附量^[39]。 K_L (L·mg⁻¹)是与吸附速率有关的Langmuir常数。 K_F [(mg·g⁻¹)(L·

mg⁻¹)^{1/n}]和 n^{-1} (无量纲)分别是与吸附容量和吸附强度有关的Freundlich常数。

拟合等温线如图7(b,c)所示。2个模型的等温线参数由方程的斜率和截距计算得到。3种吸附剂的等温线参数列于表3中。表3表明 γ -AlO(OH)对MO的最大吸附容量明显高于 γ -Al₂O₃和 θ -Al₂O₃。与Freundlich模型相比,Langmuir模型的 R^2 较高,说明材料更符合Langmuir等温吸附理论。这表明吸附是在均质吸附剂表面上形成MO的单层覆盖物^[40]。通过Langmuir方程拟合, γ -AlO(OH)的 q_m 为1 492.50 mg·g⁻¹,远高于 γ -Al₂O₃(420.20 mg·g⁻¹)和 θ -Al₂O₃(444.40 mg·g⁻¹),表明 γ -AlO(OH)对MO的吸附容量



Conditions: adsorbent dosage was 1 g·L⁻¹, pH=3, contact time was 210 min

图7 (a) 将MO吸附在所得材料上的吸附等温线; (b) 用Langmuir模型拟合的线性曲线; (c) 用Freundlich模型拟合的线性曲线
Fig.7 (a) Adsorption isotherm of MO on the obtained materials; (b) Linear fitting curves with Langmuir model;
(c) Linear fitting curves with Freundlich model

大于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此外,由 Freundlich 方程可知 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 的 K_F 最大,也表明 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 对 MO 具有更强的亲和力。而且所制备的高分散捆扎状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 对 MO 的最大吸附量远高于大多数报道的材料(表 4)。并且,与其他 $\gamma\text{-AlO}$

(OH)相比,本文的 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 对 MO 的吸附能力提高了 10 倍左右。综上所述,高分散捆扎状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 材料具有有效去除有机染料的竞争性和前景。

表 3 在 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附 MO 的 2 种等温模型的参数

Table 3 Parameters of two kinds of isothermal models of MO adsorbed on $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

	Langmuir isothermal model			Freundlich isothermal model		
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	n^{-1}	R^2
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	0.008 30	1 492.5	0.997 7	22.6	0.752 55	0.997 48
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.003 04	420.2	0.997 83	6.5	0.596 33	0.995 36
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.005 16	444.4	0.999 68	13.5	0.524	0.986 17

表 4 其他吸附剂对 MO 的最大吸附容量的比较

Table 4 Comparison of the maximum adsorption capacity for MO with other adsorbents

Adsorbent	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Reference
Walnut-like $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	97.15	[23]
Cabbage-like $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	84.93	[23]
Chitosan/ Al_2O_3 /magnetite	417.00	[41]
Leaf-like hierarchical $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	59.90	[42]
$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$	344.83	[43]
Nano-bundled $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	420.20	This work
Nano-bundled $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	444.40	This work
Nano-bundled $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	1 492.50	This work

2.5 产物的吸附机制

研究吸附机理对于更好地理解吸附剂的使用具有重要意义。通过 FTIR 和 ζ 电位表征吸附剂,推导出 MO 的去除机理,结果如图 8 所示。与 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 相比,吸附 MO 后的 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 的 FTIR 光谱有明显变化(图 8(a))。1 608 cm^{-1} 处的吸收带为 N=N 的伸缩

振动^[44],1 118 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 O=S=O 的对称伸缩振动^[44]。吸附 MO 后的 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 的 O-H 峰的移动表明氢键参与吸附过程^[45]。由以上结果可知 MO 分子固定在吸附剂表面上^[46]。

材料的吸附性能与其表面上的电荷状态有关。如图 8(b)所示,所得物质在 pH=3 下,悬浮液显示出

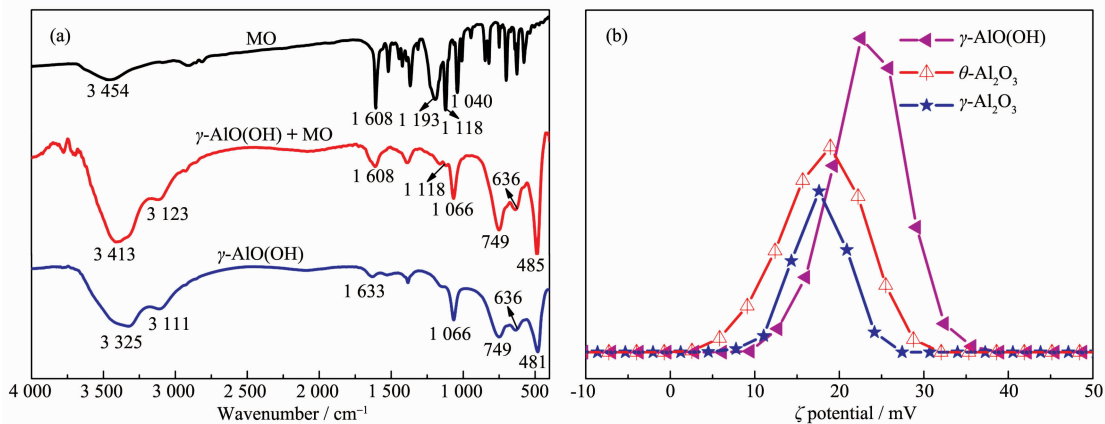
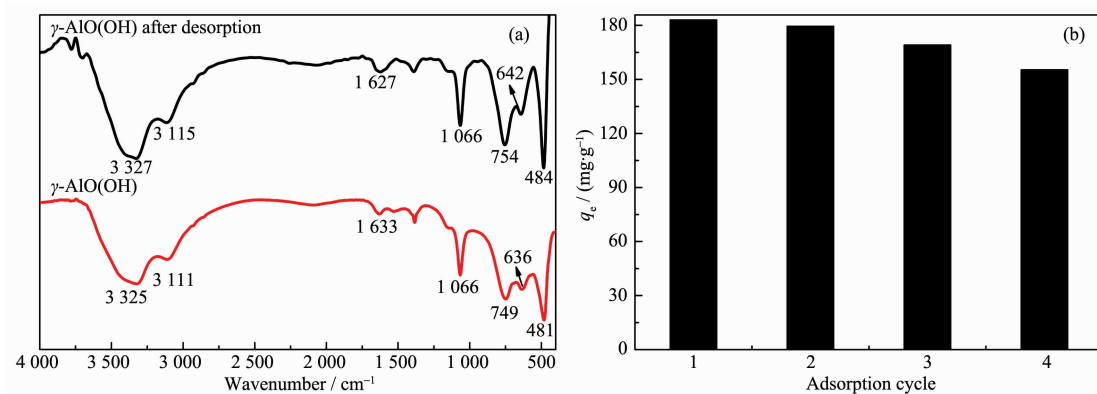


图 8 在 400~4 000 cm^{-1} 范围内 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 吸附前后的 FTIR 谱图(a)和在 pH=3 的水溶液中各种材料(0.2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)的 ζ 电位(b)
Fig.8 FTIR spectra of $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ before and after adsorption between 400 and 4 000 cm^{-1} (a) and ζ potentials of various materials (0.2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) in aqueous solution at pH=3 (b)

带正电荷的表面, γ -AlO(OH)(22.57 mV)的 ζ 电位值大于 γ -Al₂O₃(17.61 mV)和 θ -Al₂O₃(18.94 mV)。这表明 γ -AlO(OH)更有利于MO的吸附,三者吸附能力顺序为 γ -AlO(OH)> γ -Al₂O₃> θ -Al₂O₃。与纳米氧化铝相比,纳米薄水铝石具有更高的吸附容量,这除了因为具有多孔结构,还因为在水溶液中薄水铝石表面有大量的羟基基团(-OH),通过这些基团或基团的变形与被吸附物质发生吸附作用提高了对有机染料的吸附性能^[23],并且在酸性水溶液中薄水铝石表面带有比纳米氧化铝更高的正电荷,这对吸附阴离子染料MO更有利。综合以上测试结果可知,本文所制备的材料吸附机制包含化学作用吸附机制、静电作用吸附机制和物理作用吸附机制^[23,38]。



Conditions: pH=3, initial MO solution concentration was 200 mg·L⁻¹, reaction time was 210 min

图9 在400~4 000 cm⁻¹处 γ -AlO(OH)和 γ -AlO(OH)脱附后的FTIR谱图(a);回收 γ -AlO(OH)去除MO图(b)

Fig.9 FTIR spectra of γ -AlO(OH) and γ -AlO(OH) after desorption at 400~4 000 cm⁻¹ (a); Recycling of γ -AlO(OH) for removal of MO (b)

3 结 论

(1) 采用水热法一步合成高分散纳米 γ -AlO(OH),通过500和1 100℃煅烧分别得到 γ -Al₂O₃和 θ -Al₂O₃,煅烧产物的比表面积产生了变化。其比表面积变化的主要原因是产物孔隙率的变化。

(2) 采用 ζ 电位表征材料的表面电荷,结果表明:在pH=3时材料表面带正电荷最多,这更有利于吸附阴离子染料MO,且 γ -AlO(OH)表面正电荷高于 γ -Al₂O₃和 θ -Al₂O₃。

(3) 采用准一级和准二级两种动力学模型来拟合实验数据。动力学结果表明,3种产物对MO的吸附动力学遵循准二级动力学模型。此外,产物对MO的吸附符合Langmuir等温线模型。 γ -AlO(OH)的最大吸附容量高达1 492.5 mg·g⁻¹。

(4) 相比 γ -Al₂O₃和 θ -Al₂O₃, γ -AlO(OH)吸附容量

2.6 吸附剂的再生循环性能

图9(a,b)分别为 γ -AlO(OH)及其脱附后的FTIR谱图和 γ -AlO(OH)对MO吸附的循环再生性能。通过比较 γ -AlO(OH)及其脱附后的FTIR吸收带可以看出, γ -AlO(OH)在吸附过程中表现出优异的稳定性。图9(a)还表明染料的解吸率基本达到100%,因为在脱附后的FTIR光谱中没有观察到MO的特征峰。从图9(b)可知, γ -AlO(OH)的吸附容量在第4个循环时仍有155.4 mg·g⁻¹,吸附效率仍高于84.8%。容量降低是由于在洗涤染料分子时,吸附剂随着洗涤、离心而损失。由此可见, γ -AlO(OH)对MO的吸附有较好的循环可再生性能,是一种潜在的有机染料吸附剂。

的提高不仅因为其表面正电荷更高还因为其含有大量羟基基团,这些基团能与被吸附物质发生吸附作用。

(5) γ -AlO(OH)对MO有较好的吸附循环性能,在第4个循环吸附容量仍有155.4 mg·g⁻¹,吸附效率为84.8%,是一种潜在的有机染料吸附剂。

参考文献:

- [1] ZHAN Yan-Hui(詹艳慧), LIN Jian-Wei(林建伟). *Environmental Science*(环境科学), **2013**,**34**(8):3143-3150
- [2] SUN Lei-Jun(孙雷军). *Gansu Science and Technology*(甘肃科技), **2005**,**21**(8):38-40
- [3] ZHANG Hao(张浩), BAI Hong-Juan(白红娟). *Shanxi Chemical Industry*(山西化工), **2013**,**33**(1):15-19
- [4] Pourfaraj R, Jamilaldin Fatemi S, Yahya Kazemi S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**508**:65-74

- [5] SUN Chang-Xu(孙常旭). *Thesis for the Master of Heilongjiang University*(黑龙江大学硕士论文). **2012**.
- [6] Dawood S, Sen T K. *Water Res.*, **2012**,**46**(6):1933-1946
- [7] Yang Z, Ji S S, Gao W, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**408**(20):25-32
- [8] TAN Qiao(谭侨), ZHU Wei(朱玮), WEI Qi(魏琪), et al. *Journal of Hubei University of Technology*(湖北工业大学学报), **2015**,**30**(1):93-97
- [9] ZHANG Liang(张梁), CUI Chong(崔崇), WANG Xiong(王雄), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2011**,**40**(4):892-897
- [10] Vecchi S, Bufali S, Skibinski D A G, et al. *J. Pharm. Sci.*, **2012**,**101**(1):17-20
- [11] Chen X Y, Huh H S, Lee S W. *Nanotechnology*, **2007**,**18**(28):285608
- [12] Sun L B, Wu X L, Jiang W J, et al. *J. Porous Mater.*, **2012**,**19**(6):969-977
- [13] Liu J, Berg J C. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(41):4430-4435
- [14] Panias D, Krestou A. *Powder Technol.*, **2007**,**175**(3):163-173
- [15] MENG Fan-Cheng(孟范成), ZHANG Xiao-Lei(张晓磊), REN Hai-Shen(任海深), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2014**,**43**(5):1274-1279
- [16] HUANG Yun(黄云), MA Ruo-Nan(马若男), ZENG Xian-Zhe(曾宪哲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(5):925-932
- [17] Cai W Q, Hu Y Z, Chen J, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:972-977
- [18] Priya G K, Padmaja P, Warriar K G K, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**,**16**(19):1584-1587
- [19] Zhang J, Wei S Y, Jing L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(43):21680-21683
- [20] Hajjani M, Ghorbani-choghamarani A, Ghafourinejad R, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**:3066-3074
- [21] Ghorbani-Choghamarani A, Hajjani M, Tahmasbi B, et al. *J. Iran. Chem. Soc.*, **2016**,**13**(12):1-10
- [22] Wang J, Kang D, Yu X L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**264**:506-513
- [23] REN Hai-Shen(任海深). *Thesis for the Master of Chongqing University of Technology*(重庆理工大学硕士论文). **2015**.
- [24] Cai W Q, Yu J G, Mann S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**122**(1):42-47
- [25] Cai W Q, Hu Y Z, Yu J G, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**5**(5):7066-7073
- [26] LIU Hui(刘辉), LI Guang-Jun(李广军), DONG Xiao-Lan(董晓楠), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2012**,**43**(10):1251-1254
- [27] Cai W Q, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(33):14739-14746
- [28] Zhu Y, Hou H W, Tang G L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**,**2010**(6):872-878
- [29] Cai W Q, Yu J G, Gu S H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**(9):3977-3982
- [30] Nie L H, Meng A Y, Yu J G, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(102):3215(6 Pages)
- [31] Pourfaraj R, Fatemi S J, Kazemi S Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**508**:65-74
- [32] Tor A, Cengeloglu Y. *J. Hazard. Mater.*, **2006**,**138**(2):409-415
- [33] Deng L, Shi Z, Peng X X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**688**:101-112
- [34] El Hassani K, Beakou B H, Kalnina D, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2017**,**140**:124-131
- [35] YIN Quan-Lai(尹全来). *Thesis for the Master of Inner Mongolia Normal University*(内蒙古师范大学硕士论文). **2018**.
- [36] Cai W Q, Tan L J, Yu J G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**239**(3):207-215
- [37] Deng L, Shi Z, Li B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(18):7746-7757
- [38] Yan L G, Yang K, Shan R R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**448**:508-516
- [39] Cai W Q, Chen S G, Yu J G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**138**(1):167-173
- [40] Bei C, Yao L, Cai W Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**185**(2):889-897
- [41] Tanhaei B, Ayati A, Lahtinen M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**259**:1-10
- [42] Guo X R, Ren H S, Liang Q, et al. *Curr. Nanosci.*, **2015**,**11**(4):434-438
- [43] Tajizadegan H, Torabi O, Heidary A, et al. *Desalin. Water Treat.*, **2016**,**57**(26):12324-12334
- [44] Peng C, Dai J, Yin J, et al. *Aip Adv.*, **2015**,**5**(5):1-13
- [45] Jin Z X, Wang X X, Sun Y B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**49**(15):9168-9175
- [46] Wang X X, Chen Z S, Wang X K. *Science China Chemistry*, **2015**,**58**(11):1766-1773