文章编号：1674-8085(2015)05-0043-05

镧掺杂焙烧镁铝水滑石的制备及其吸附性能研究

*袁秋兰，林貂贞，傅银红，赵佳跃

(龙岩学院化学与材料学院，福建，龙岩 364012)

摘　要：采用共沉淀法合成出一系列镁铝镧摩尔比不同的镧掺杂水滑石(La-LDHs)，并将镧掺杂水滑石的焙烧产物(La-LDHs-450)用于刚果红染料废水的吸附。考察了镁铝镧摩尔比、吸附剂投加量、吸附温度及刚果红浓度对吸附效果的影响。实验结果表明: 对于 150 mL 20 mg/L 的刚果红模拟废水溶液，Al^{3+}/La^{3+}比为 23:1 的镁铝镧类水滑石，投放量为 20 mg，在 20 ℃下吸附 330 min，去除率可达到 91.2%。

关键词：镧掺杂水滑石；共沉淀法；刚果红；废水处理

中图分类号：O647.33　　**文献标识码**：A　　DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2015.05.009

PREPARATION AND ADSORPTIVE PROPERTY OF MAGNESIA-ALUMINA HYDROTALCITE CALCINED WITH LA-DOPED

*YUAN Qiu-lan，LIN Diao-zhen，FU Ying-hong，ZHAO Jia-yue

(College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Longyan, Fujian 364012, China)

Abstract: A series of La-doped hydrotalcite (La-LDHs) with different ratio of La^{3+}/Al^{3+} were synthesized by coprecipitation method and the removal of Congo red by calcined La-doped hydrotalcite was investigated. The effect of different ratio of La-LDHs-450, adsorbent additive amount, reaction temperature and initial dye concentration were studied. The results showed that 91.2% Congo red was adsorbed by 20 mg La-LDHs-450 (La^{3+}/Al^{3+}= 23:1) at 20 ℃ after 330 min of reaction in 150 mL Congo red solution with the concentration of 20 mg/L.

Key words: La-doped hydrotalcite; coperecipitation method; Congo red; wastewater treatment

水滑石类材料又称双金属氢氧化物(LDHs)，它是一种重要的阴离子层状无机材料，其典型的镁铝水滑石化学式为：$[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3]\cdot 4H_2O$，层板上的离子可被半径相近、电荷相近的金属离子取代而使层板电荷密度可调、层间阴离子可交换，有利于多种功能离子的引入而受到人们的广泛关注，其在吸附、催化、离子交换等方面具有巨大的应用潜力[1-3]，是现今国内外研究的热点之一。目前水滑石及其焙烧产物作为阴离子污染物（如茜素黄 GG、弱酸性染料亮蓝 R、阴离子染料酸性蓝 80、酸性红 88 等）的吸附剂已有不少报道[4-7]，且吸附效果明显。

而稀土元素因为其特殊的电子结构，近年来逐渐成为各种材料的重要掺杂元素[8]。稀土金属结构特殊，有人将稀土离子引入水滑石结构中，制备含稀土金属水滑石材料，以它为前驱体，经焙烧后可得到具有比表面积大、稀土元素分布均匀、各种金属离子之间协同良好的复合金属氧化物。稀土掺杂水滑石用于染料废水的吸附处理还鲜见报道。本研

收稿日期：2015-06-17；修改日期：2015-08-06
基金项目：福建省中青年教师教育科研项目（JA14304）；福建省大学生创新创业训练计划项目（S20141012）
作者简介：*袁秋兰(1983-)，女，福建龙岩人，讲师，硕士，主要从事应用化学研究(E-mail：yuanql@lyun.edu.cn);
林貂贞(1991-)，女，福建漳州人，龙岩学院化学与材料学院 2011 级应用化学专业本科生(E-mail：390503188@qq.com);
傅银红(1991-)，女，福建泉州人，龙岩学院化学与材料学院 2010 级应用化学专业本科生(E-mail：1262897183@qq.com);
赵佳跃(1991-)，男，福建泉州人，龙岩学院化学与材料学院 2010 级应用化学专业本科生(E-mail：84458134@qq.com).

究利用水滑石的结构特征，采用共沉淀法引入稀土离子 La^{3+}对其进行掺杂，改进水滑石的表面和结构特征，用 XRD、FT-IR 对其结构及性能进行了表征，并将其焙烧产物用于刚果红染料废水的吸附，考察其对刚果红染料废水吸附效果和影响吸附效果的因素。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪（丹东方圆仪器有限公司），测定参数：Cu 靶、Kα 辐射、角度为 3°~65°、扫描速度为 0.08°/s；360FT-IR 型傅立叶变换红外线谱仪（美国 Nicolet 仪器公司）；80-2B 型台式离心机（上海安亭科学仪器厂）；WJF-2000 型可见分光光度计（*UNICO* 公司），测定波长：499 nm。

刚果红、$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$、$La(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$、NaOH、Na_2CO_3(所有试剂均为 AR)。

1.2 La-LDHs 及 La-LDHs-450 的制备

按$(M^{2+})/(M^{3+}) = 2$的比例将$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$和$La(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$，用去离子水溶解制成混合盐溶液倒入三口烧瓶中；另按比例称取$NaCO_3$和NaOH配置成混合碱溶液，在30 ℃下滴加到盐溶液中，保持pH值在10左右。滴加完毕后温度升至70 ℃回流2 h，趁热转入反应釜中，150 ℃水热处理10 h。抽滤反复洗涤多次直至pH = 7。最后把样品在100 ℃下烘干2 h，研磨过100目筛，可得一系列比例的Mg/Al/La类水滑石La-LDHs。将制得的La-LDHs在450℃下焙烧5 h即可得Mg/Al/La复合氧化物，记为La-LDHs-450，制得的产物干燥备用。

1.3 吸附实验

在 150 mL 质量浓度为 40 $mg{\cdot}L^{-1}$的刚果红模拟染料废水中，加入 20 mg 的 La-LDHs-450，在 30℃下恒温搅拌一定时间后（每隔 30 min 测 1 次），量取吸附后的刚果红模拟染料废水溶液，高速离心取上层清液，用可见分光光度计在 499 nm 处测定其吸光度，计算 La-LDHs-450 对刚果红的去除率 η。La-LDHs-450 对溶液中刚果红的去除率 η 用下式计算：$\eta = (C_0\text{-}C)/C_0$，其中 C_0、C 分别为吸附前、后刚果红溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同 $x(Al^{3+})/x(La^{3+})$的水滑石 XRD 图谱，样品 a、b、c、d、e 均具有层状结构水滑石的 4 个特征衍射峰（d003、d006、d009 和 d110），可见其主要晶相为水滑石相。样品 a~d，峰形尖锐，谱图基线低且平稳，同一特征衍射峰对应的衍射角变化不大，晶相比较单一，说明在此条件下制得的水滑石样品晶面生长有序度高，颗粒的结晶性较好，晶体结构较为完整。随着镧掺杂量的增大，各晶面的特征衍射峰强度逐渐减弱，在 17°左右的衍射峰强度不断增强。在 $x(Al^{3+})/x(La^{3+}) = 3:1$ 时，各晶面的特征衍射峰强度最低，峰形宽化，说明大量 La 的插入使层板八面体变形，形成的类水滑石样品结晶度较差，晶格不完整。其原因可能是因为 La^{3+}的离子半径（0.106 nm）比 Al^{3+}和 Mg^{2+}的离子半径（分别为 0.050 和 0.07 nm）大得多，当 La^{3+}同晶取代 Al^{3+}和 Mg^{2+}离子进入水滑石层晶格后，会引起 Al-O 和 Mg-O 八面体发生畸变，形成的八面体比周围的铝、镁八面体大，从而使层板金属离子中心的距离增大[9]。在 33°时出现一个新峰形，可能是含镧氢氧化物的衍射峰，说明在镧含量较大的时候，部分镧可能以其他形式存在于水滑石中。La-LDHs 样品（a~e）的晶体结构参数如表 1 所示。从表 1 可以看出，随着大原子半径 La 对类水滑石中 Al 取代的增加，层间距 d003、d009 及金属阳离子间距 a、c 值都逐渐变大。当 $x(Al^{3+})/x(La^{3+}) = 3:1$ 时，La 在类水滑石晶体中的较多掺杂导致其结构松散，类水滑石化合物的特征峰减弱，层间距等晶体参数变小。

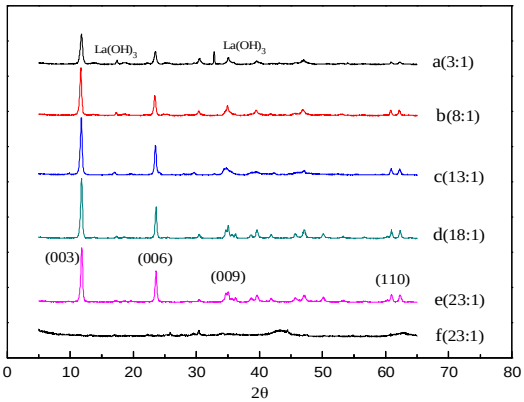

图 1 不同 $x(Al^{3+})/x(La^{3+})$的水滑石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of hydrotalcite with different $x(Al^{3+})/x(La^{3+})$

图 1 中曲线 f 为 La-LDHs 粉末在 450℃下焙烧 5 h 后的 XRD 图谱，可以看出 La-LDHs 的特征衍射峰（003)、(006)、(009)、和(110)强度很弱并发生宽化，层状结构基本消失。各衍射峰之间的比例也发生明显改变。实验同时发现，在 2θ 为 43.70° 和 62.99° 附近出现较强的衍射峰，即 MgO 所对应的特征峰，说明 La-LDHs-450 具有水滑石所不具备的介孔结构。此类结构对于材料的吸附与催化性能等具有重要影响。

表 1　不同 x(Al^{3+})/(La^{3+})类水滑石化合物的晶体参数

Table 1　The lattice parameter of hydrotalcite with different x(Al^{3+})/x(La^{3+})

样品	x(Al^{3+})/(La^{3+})	d_{003}/nm	d_{006}/nm	d_{009}/nm	d_{110}/nm	a/nm	c/nm
1	23:1	0.74693	0.37667	0.25197	0.15189	0.30378	2.24079
2	18:1	0.74880	0.37627	0.25177	0.15194	0.30388	2.24640
3	13:1	0.75245	0.37811	0.25281	0.15202	0.30404	2.25735
4	8:1	0.75647	0.37954	0.25344	0.15222	0.30444	2.26941
5	3:1	0.75065	0.37856	0.24971	0.15195	0.30390	2.25195

2.2　IR 分析

不同x(Al^{3+})/x(La^{3+})的水滑石样品的IR图谱如图2所示。从图中可以看出，a~e的红外线谱图均有水滑石的特征峰。在图2中，约在3450 cm^{-1}处出现的强而宽的峰归属于层板羟基的伸缩振动峰；在1650 cm^{-1}处出现结晶水缔合羟基的弯曲震动峰；在1380 cm^{-1}左右出现碳酸根中C-O键的对称伸缩振动的分裂峰；在1050~600 cm^{-1}范围内出现了的Al-O和Mg-O骨架振动的特征吸收峰[10]。在x(Al^{3+})/x(La^{3+}) = 3:1图谱中的1380~1500 cm^{-1}范围内出现了新的峰形，正如图1中的新出现的峰，说明此处出现了镧的氢氧合物。对于镧的掺入并没有改变水滑石的结构，谱图形状基本一致，峰形基本相同，谱峰的强度随着掺杂镧的含量的增加而逐渐变弱。

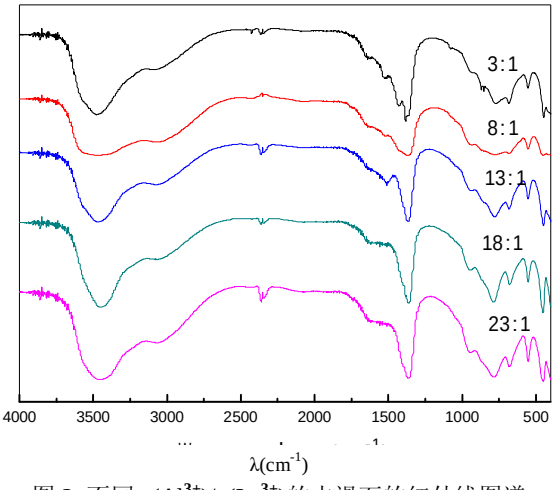

图 2　不同 x(Al^{3+})/x(La^{3+})的水滑石的红外线图谱

Fig. 2　FT-IR spectra of hydrotalcite with different x(Al^{3+})/x(La^{3+})

2.3　不同影响因素对吸附效果的影响

2.3.1　n(Mg)/n(Al)/n(La)

以不同比例的La-LDHs-450对刚果红模拟染料废水进行吸附实验，对吸附效果有较大影响。由表 2 可以看出 La-LDHs-450 对刚果红的吸附并未随着 Mg、Al、La 比例的变化呈现出规律性变化，也未随着晶面间距的增大而升高。其中 Al^{3+}/La^{3+} = 23:1 的水滑石对刚果红的脱色率最高，脱色速度最快，此时对刚果红吸附具有最佳晶面间距，为最佳配比。

表 2　不同 Al^{3+}/La^{3+} 比的 La-LDHs-450 对刚果红模拟染料废水吸附效果的影响

Table 2　The effect of Al^{3+}/La^{3+} ratio on the adsorption of Congo red by La-LDHs-450

Al^{3+}/La^{3+}	吸附后刚果红的浓度/mg·L^{-1}	去除率/%
3:1	15.388	61.5
8:1	11.892	70.3
13:1	21.464	46.3
18:1	10.812	73.0
23:1	8.204	79.5

刚果红的初始浓度为 40 mg·L^{-1}; 温度为 30 ℃; La-LDHs-450 的投放量为 20 mg; 330 min

2.3.2　染料的初始浓度

La-LDHs-450 对不同初始浓度的刚果红模拟染料废水进行吸附实验，结果如表 3 所示。由表 3 可知刚果红模拟染料废水的初始浓度为 30 mg·L^{-1} 时对刚果红模拟染料废水吸附效果最佳，去除率可以达到 90%，当刚果红模拟染料废水的初始浓度超过 30 mg·L^{-1} 时，超过了 La-LDHs-450 对刚果红的吸附能力，去除率会降低。但当刚果红染料的初始浓度低于 30 mg·L^{-1} 时，传质推动力下降不利于

吸附，故刚果红染料模拟废水吸附的最佳初始浓度为 30 mg/L。

表 3 不同的染料初始浓度对刚果红模拟染料废水吸附效果的影响

Table 3 The effect of initial concentration of dye on the adsorption of Congo red

浓度/mg·L^{-1}	吸附后刚果红的浓度/mg·L^{-1}	去除率/%
20	9.750	51.3
30	3.000	90.0
40	8.204	79.5
50	9.825	80.3
60	19.656	67.2

Al^{3+}/La^{3+} = 23:1; La-LDHs-450 的投放量为 20 mg; 温度为 30 ℃; 330 min

2.3.3 La-LDHs-450 的投放量

分别用不同投放量的 La-LDHs-450 对刚果红模拟染料废水进行吸附实验，结果如表 4 所示：当 La-LDHs-450 的投放量为 20 mg 时，La-LDHs-450 对刚果红的吸附效果达到最佳，去除率达到 90.0%。

表 4 不同的 La-LDHs-450 投放量对刚果红模拟染料废水吸附效果的影响

Table 4 The effect of La-LDHs-450 dosage on the adsorption of Congo red

La-LDHs-450/mg	吸附后刚果红的浓度/mg·L^{-1}	去除率/%
10	14.937	50.2
15	8.904	70.3
20	3.000	90.0
25	3.252	89.2
30	3.363	88.8

Al^{3+}/La^{3+} = 23:1; 刚果红的初始浓度为 30 mg·L^{-1}; 温度为 30 ℃; 330 min

随着 La-LDHs-450 的投放量逐渐增多，La-LDHs-450 对刚果红的吸附效果越来越明显，去除率逐渐提高，这是由于 La-LDHs-450 的投放量增多了，但刚果红模拟染料废水溶液的浓度不变，因此单位体积的刚果红模拟染料废水溶液接触的 La-LDHs-450 的量增多，La-LDHs-450 对刚果红的去除率也随之增大。但当投放量高于 20 mg 时，增大投放量对刚果红的吸附效果没有增加反而略有下降。因为 La-LDHs-450 用量大颗粒之间会相互吸附、团聚趋势增加，相互掩盖其表面活性位，造成与刚果红实际碰撞接触减少，反而抑制 La-LDHs-450 对刚果红的吸附。

2.3.4 吸附温度

表 5 不同的吸附温度对刚果红模拟染料废水吸附效果的影响

Table 5 The effect of temperature on the adsorption of Congo red

温度/℃	吸附后刚果红的浓度/mg·L^{-1}	去除率/%
20	2.631	91.2
30	3.000	90.0
40	3.717	87.6
50	4.620	84.7
60	5.505	81.7

Al^{3+}/La^{3+} = 23:1; La-LDHs-450 的投放量为 20 mg; 刚果红的初始浓度为 30 mg·L^{-1}; 330 min

不同吸附温度对 La-LDHs-450 吸附刚果红染料废水吸附效果有较大影响：20℃吸附效果最好，60℃时吸附效果最差。如表 5 所示：La-LDHs-450 对刚果红的吸附效果是随温度升高吸附率逐渐下降，但幅度不大，可见 La-LDHs-450 对刚果红的吸附主要为物理吸附，低温有利于物理吸附。因此，选择较低的温度下进行吸附实验，有利于水滑石的吸附且利于工业生产中的效益。

2.4 La-LDHs-450 的再生实验

将吸附刚果红后的 La-LDHs-450 过滤回收，放置马弗炉中 450℃焙烧，重新利用，对刚果红溶液进行脱色实验，对刚果红的吸附率仍可以达到 85.2%。说明镁铝镧类水滑石是一种性能良好的可循环利用的水体净化材料。

3 结论

采用共沉淀法合成了 La-LDHs，XRD 和 IR 结果表明 La-LDHs 具有典型水滑石特征衍射峰，颗粒的结晶性较好，晶体结构完整，少量 La^{3+} 进入水滑石，使水滑石层间距增大，对染料的吸附起到重要作用。镧掺杂镁铝水滑石的人工合成条件温和，常规条件下即可合成。将镧掺杂镁铝水滑石的焙烧产物 La-LDHs-450 用于刚果红染料废水吸附具有良好的吸附效果；La-LDHs-450 吸附 30 mg·L^{-1} 的刚果红的最优条件是：n(Al)/n(La)为 23:1 的 La-LDHs-450，投放量为 20 mg，20 ℃下吸附 330 min，去除率最高可达到 91.23%；焙烧态镁铝镧水滑石对刚果红染料废水的吸附在较低的温度下效果更佳，其用量少，这有利于实现工业废水的处理。

参考文献：

[1] Dadwal M, Ostwal M M, Liu P K T, et al. Adsorption of arsenic on conditioned layered double hydroxides: Column experiments and modeling[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48 (4): 2076-2084.

[2] Veronica M, Graciela B, Noema A, et al. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III)layered double hydroxide as catalyst precursor kinetic study[J]. Chem Eng J, 2008, 138(1-3): 602-607.

[3] Bhaumik A, Samanta S, Mal N K. Efficient removal of arsenic from polluted ground water by using a layered double hydroxide exchanger[J]. Indian J Chem, 2005, 44(7): 1406-1409.

[4] 袁秋兰,吴晓莉,张智军. Mg/Al/Cu 类水滑石焙烧产物对茜素黄 GG 的吸附[J]. 三明学院学报, 2013, 30(4):31-34.

[5] Zhu M X, Li Y P, Xie M, etal. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 120(1-3): 163-171.

[6] 朱茂旭,王征,李艳苹,等. 水滑石及其焙烧产物对阴离子染料酸性蓝-80 的吸附[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 371-375.

[7] 王巧巧,倪哲明,张峰,等. 镁铝二元水滑石的焙烧产物对染料废水酸性红 88 的吸附[J]. 无机化学学报, 2009, 25(12): 2156-2162.

[8] 陈文通,曾锡瑞,陈华龙,等. $[Nd(H_2O)_4(NO_3)_3]\cdot(4,4'\text{-bipy})_2\cdot H_2O$ 的合成、晶体结构和荧光[J]. 井冈山大学学报:自然科学版, 2010, 31(1):36-39.

[9] 谭群英,胡启阳,王志兴,等. 以 Ni-Mn 水滑石为前驱体制备 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 及锂过量对其性能的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 403-406.

[10] Hansen B,Curtius H, Odoj R. Synthesis of a Mg-Cd-Al layered double hydroxide and sorption of selenium[J]. Clays and Clay Minerals, 2009, 57(3): 330-337.

(上接第 23 页)

参考文献：

[1] 白国仲.Banach 空间的平均一致凸性与光滑性[J].华中师范大学学报, 2002, 36(4):416-418.

[2] 王冬,崔云安.Banach 序列空间的强端点[J].东北师大学报:自然科学版, 1996(1):13-16.

[3] 南朝勋.$l^p(X_i)$的凸性[J].数学杂志,1998,8(2)：191-196.

[4] 束立生,王建华. 置换空间 P_XX_n 的一些性质[J]. 南京大学学报数学半年刊, 1994, 11(1):50-58.

[5] Leonard I E. Banach sequence spaces[J].Journal of Mathematical Analysis and Applications,1976,54(1): 245-265.

[6] 林尤武,魏文展,唐献秀,等.局部凸空间的平均局部一致凸性和一致光滑性[J]. 广西科学,2011,18(3)：201-206.

[7] 陈利国,罗成.关于局部凸空间的中点局部一致凸性[J]. 纯粹数学与应用数学,2011,27(6):749-755.

[8] 束立生,李刚. 置换空间 P_XX_n 中几种凸性的提升[J].扬州大学学报, 1998, 1(2):10-12.