

# Mg-Al 水滑石“记忆效应”及其对 Cr(VI)阴离子吸附性能研究

赵 策, 曾虹燕, 王亚举, 刘平乐, 李玉芹, 杨永杰

(湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

**摘要:** 采用尿素法制备高结晶度 Mg-Al 水滑石(MAH), 系统研究了 Mg-Al 水滑石“记忆效应”及其对 Cr(VI) 阴离子吸附性能的影响. 通过 XRD、FT-IR、SEM、DSC 以及去卷积分析对 MAH、重构“记忆”MAH (RMAH)以及 MAH 的金属氧化物(MAO)、RMAH 的金属氧化物(RMAO)进行表征分析. 结果表明, 重构的“记忆”RMAH 和原体 MAH 均具高结晶度水滑石层状晶体结构特征, 两者晶体结构和层板电荷密度几乎无差异. MAO 仍保留层状结构, 而再次重构的 RMAO 中  $MgAl_2O_4$  尖晶石晶相增多, 仍有层状结构残留. 由于水滑石强结构“记忆效应”, 使 Mg-Al LDOs(MAO 和 RMAO)对 Cr(VI)阴离子吸附能力大大强于 Mg-Al LDHs(MAH 和 RMAH). MAO 对 Cr(VI)阴离子吸附能力高于 RMAO, 可能由于 RMAH 焙烧形成的 RMAO 中  $MgAl_2O_4$  尖晶石含量增多及层状结构消减, 导致其“记忆效应”重构能力衰减, 从而使 RMAO 对 Cr(VI)阴离子吸附能力下降.

**关键词:** Mg-Al 水滑石; 记忆效应; 铬(VI); 吸附; 衰减

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## “Memory Effect” of Mg-Al Hydrotalcites and Its Chromium(VI) Adsorption Property

ZHAO Ce, ZENG Hong-Yan, WANG Ya-Ju, LIU Ping-Le, LI Yu-Qin, YANG Yong-Jie

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Mg-Al hydrotalcite (MAH) with high crystallinity was prepared using urea method. The “memory effect” and the chromium(VI) adsorption property of Mg-Al Hydrotalcites were studied. The MAH, reconstructed MAH (RMAH), calcined MAH (MAO) and calcined RMAH (RMAO) were characterized by XRD, FT-IR, SEM and DSC as well as self-deconvolution analyses. The results showed that the MAH and RMAH possessed a layered structure of hydrotalcites with high crystallinity, and there was little difference in crystal structures and charge density of brucite-like sheets between MAH and RMAH. The brucite-like sheets were still held in MAO, and a little remained in RMAO with more  $MgAl_2O_4$ . The adsorbility of Mg-Al LDOs(MAO and RMAO) to Cr(VI) anions was substantially higher than that of Mg-Al LDHs(MAH and RMAH), mainly because of the structure “memory effect” of hydrotalcites. The adsorbility of the MAO was higher than that of the RMAO. The adsorbility decrease of the RMAO might be due to the increase of the content of spinel  $MgAl_2O_4$  phase and the decline of brucite-like sheets in RMAO that resulted in the descent of the “memory effect” reconstruction property. This newly discovery for anionic clays is useful for the decontamination of waste waters. The Mg-Al hydrotalcite can be considered as a potential material for sorption of anions in wastewater treatment systems.

**Key words:** Mg-Al hydrotalcite; memory effect; Cr(VI); adsorption; descent

收稿日期: 2010-10-10; 收到修改稿日期: 2010-11-24

基金项目: 国家重大科技专项(2009ZX07212-001-03); 国家自然科学基金(20976148); 湖南省研究生科研创新项目(CXZ010B268) Important Natural Science & Technology Specific Projects(2009ZX07212-001-03); National Natural Science Foundation of China NOS (20976148); Program for postgraduate Research Innovation of Hunan Province of China (CXZ010B268)

作者简介: 赵 策(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: cezhao1986@163.com

通讯作者: 曾虹燕, 教授. E-mail: hyzeng@xtu.edu.cn

水滑石(layered double hydroxides, LDHs), 又称层状双金属氢氧化物, 是一类重要的无机功能材料, 具有碱性特征<sup>[1]</sup>. 由于其层状结构具有层间阴离子的可交换性, 较大的比表面积, 容易接受客体阴离子, 常被用作吸附剂. 而焙烧后形成的水滑石金属氧化物(LDOs)具有独特的“记忆效应”、更大的阴离子吸附容量及比表面积等特点, 是一类重要的阴离子选择性吸附剂<sup>[2]</sup>.

近年来, 采用 Mg-Al LDHs 处理含铬(Cr(VI))废水效果显著, Cr(VI)阴离子在 Mg-Al LDHs 上的吸附可分为层间离子交换吸附和外表面吸附, 外表面的吸附主要为化学键合作用形成内层络合物和静电作用形成外层络合物<sup>[3]</sup>. Mg-Al LDOs 对 Cr(VI)阴离子的强吸附能力源于其较强的结构“记忆效应”<sup>[4]</sup>, 而探讨 Mg-Al LDHs “记忆效应”衰减与其对 Cr(VI)阴离子吸附的关系的研究较少. 因此, 从“记忆效应”引发的 Mg-Al LDHs 结构和酸碱变化出发, 对 Mg-Al LDHs “记忆效应”吸附衰减进行研究, 将为系统了解 Mg-Al LDHs(LDOs)吸附 Cr(VI)阴离子理论提供依据, 对治理水体阴离子型污染具有一定实际意义.

## 1 实验部分

### 1.1 水滑石的制备

称取 0.20 mol 分析纯的  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 0.05 mol  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 以尿素(urea)为沉淀剂 ( $n(\text{urea})/n(NO_3^-)=3/1$ ), 按文献[5]的方法制备 Mg-Al LDH 样品, 记为 MAH. MAH 样品以  $5^\circ C/min$  升温至  $500^\circ C$ , 焙烧 4 h 后冷却至室温, 获金属氧化产物 Mg-Al LDO, 记为 MAO. 常温下将 MAO 置于适量的 0.3 mol/L 碳酸钠盐溶液中恒温振荡 4 h, 所得样品经过滤、干燥, 得到“记忆”Mg-Al LDH 样品, 记为 RMAH. 将 RMAH 样品以  $5^\circ C/min$  升温至  $500^\circ C$ , 焙烧 4 h 后, 冷却至室温, 获得“记忆”金属氧化产物 Mg-Al LDO, 记为 RMAO.

### 1.2 水滑石表征方法

采用日本理学 D/MAX-3C 型粉晶衍射仪( $CuK\alpha$ , 40 kV, 30 mA, 扫描速度为  $2^\circ/min$ )进行结构分析; 用美国 PE 公司 Specrum Qne B 型傅立叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析(KBr 压片法), 波数范围为  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ; 采用日本电子株式会社 JSM-6360LV 型扫描电镜对样品表面样貌进行观察, 高真空分辨率 3.0 nm, 低真空分辨率 4.0 nm; 用

日本岛津热分析仪 DT-40 进行热分析.

### 1.3 吸附方法

用  $K_2Cr_2O_7$ (分析纯)和三次蒸馏水配制成 100 mg/L Cr(VI)母液. 分别取 200 mg 的 MAH、RMAH 和 100 mg 的 MAO、RMAO 投放到装有 100 mL、浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液烧杯中, 将烧杯放入恒温振荡器中恒温  $25^\circ C$  振荡( $150\text{ r/min}$ )24 h, 取出过滤, 测定滤液中 Cr(VI)浓度, 根据吸附前后 Cr(VI)浓度的变化计算吸附量( $Q$ ).

### 1.4 Cr(VI)阴离子浓度的测定

Cr(VI)阴离子浓度采用国家标准(GB7467)二苯碳酰二肼(DPC)光度法测定, 室温下用日本日立 U-3400 型分光光度计测定吸光度. 吸附剂对 Cr(VI)阴离子的吸附量  $Q$  计算如下:

$$Q = (C_0 - C_t)V/m$$

其中:  $C_0$  为 Cr(VI)阴离子初始浓度(mg/L);  $C_t$  为  $t$ 时刻溶液中 Cr(VI)阴离子浓度(mg/L);  $V$  为溶液的体积(mL);  $m$  为吸附剂用量(mg).

### 1.5 碱性测定方法

用 Hammett 指示剂法测定碱强度和总碱量. 碱强度测定方法: 在氮气操作箱中, 称取样品( $160\sim 212\ \mu\text{m}$ )50 mg 置于盛有 5 mL 环己烷的试管中, 加入不同 Hammett 指示剂 2~3 滴, 观察样品表面的颜色变化, 使指示剂由酸式色转为其共轭碱颜色时, 即表示该样品碱强度大于此种指示剂的  $H$  值<sup>[6]</sup>. 总碱量测定方法: 取 15 个干燥洁净的试管, 分别加入 5 mL 无水环己烷, 移入氮气操作箱中, 加入约 0.20 g 样品, 盖紧瓶塞. 用微量滴定管各加所设定等梯度体积的 0.05 mol/L 苯甲酸溶液, 盖紧瓶塞, 振荡 1 h. 分别滴加 2 滴指定的指示剂, 观察颜色变化, 当样品表面成无色, 即滴定终点. 总碱量计算如下: 总碱量=(苯甲酸体积×苯甲酸浓度)/固体碱重量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

图 1 为 MAH、RMAH 及其焙烧产物的 XRD 图谱. 从图 1 可知, MAH 和 RMAH 均有相对衍射强度较大的(003)、(006)、(009)、(110)晶面的水滑石特征衍射峰, 各衍射峰强度高、峰型尖锐、几乎无杂峰(基线平稳), (110)和(113)两衍射峰在  $2\theta=60^\circ\sim 62^\circ$  清晰可辨, 说明样品结晶度高、晶相单一、结构规整. 由表 1 可知, 样品(003)、(006)和(009)晶面衍射峰的  $d$  值之间存在良好的倍数关

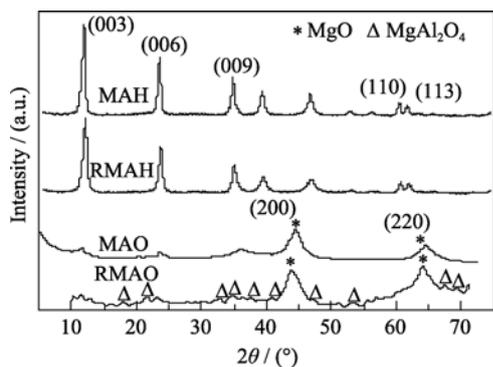


图 1 MAH、RMAH、MAO 和 RMAO 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of MAH, RMAH, MAO and RMAO

系,表明这两种样品均具较好的水滑石层状结构.

晶胞参数  $a$  为 MAH 层板上最近阳离子间的平均距离,满足  $a = 2d_{110}$  的关系式,反映了(110)晶面的原子排列密度. RMAH 和 MAH 衍射峰的  $d_{110}$  值相同,晶胞参数  $a$  值相等,电荷密度不变. 晶胞参数  $c$  代表 MAH 中层板之间的距离(晶胞厚度),与层板电荷密度、层间阴离子的大小及层与层之间静电作用的强弱直接有关,在高对称的晶系中满足  $c = 3d_{003}$  关系式<sup>[7]</sup>. 从表 1 数据得出, RMAH 衍射峰的  $d_{003}$  值略有增大,导致晶胞参数  $c$  值加大. RMAH 衍射峰的(003)及(110)晶面的半峰宽都大于 MAH 的,根据 Debye-Scherrer 公式  $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$  式中,  $D_{hkl}$  为沿垂直于晶面( $hkl$ )方向的晶粒直径;  $k$  为 Scherrer 常数(0.89);  $\lambda$  为入射 X 射线波长(CuK $\alpha$  波长, 0.15406 nm),  $\theta$  为布拉格衍射角( $^\circ$ );  $\beta$  为衍射峰的半高峰宽 FWHM(full width at half maximum). 可推测 RMAH 和 MAH 的晶粒尺寸. 从表 1 可知, RMAH 晶粒尺寸沿  $c$  轴方向和  $a$  轴方向较 MAH 均有所减小. 结果表明, MAH 通过“记忆效应”重构后形成的 RMAH, 其晶体结构较 MAH 几乎无变化, 仅在某些晶体结构参数处有细微变化.

从图 1 可知, 经过高温焙烧的水滑石 XRD 特征衍射峰不明显, 其层状结构被破坏, 晶体结构发生改变, 样品出现 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物的特征衍射峰<sup>[4]</sup>. MAO 和 RMAO 在(200)和(220)处均有 MgO 衍射峰出现. MAO 除出现 MgO 晶相外, 存留 11 $^\circ$ 、23 $^\circ$ 、35 $^\circ$  处的(003)、(006)和(009)水滑石晶面衍射峰, 说明 MAO 仍保留层状结构. RMAO 的晶相主要

由 MgO 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石晶相组成, 在  $2\theta$  为 18 $^\circ$ 、21 $^\circ$ 、32 $^\circ$ 、34 $^\circ$ 、37 $^\circ$ 、40 $^\circ$ 、46 $^\circ$ 、52 $^\circ$ 、66 和 68 $^\circ$  处均出现 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石晶相衍射峰<sup>[8]</sup>, 说明 RMAO 中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石含量增加, 在 11 $^\circ$ 、23 $^\circ$ 、35 $^\circ$  处的(003)、(006)和(009)水滑石晶面衍射峰依稀可见, 说明 RMAO 仍残存层状结构. 从表 2 可知, RMAO 的  $d_{200}$  值比 MAO 的小, RMAO 晶粒尺寸在 200 晶面方向略有增大.

图 2 为 MAH 和 RMAH 的 FT-IR 原谱图和去卷积图谱. 由图 2(A)可知, 3460  $\text{cm}^{-1}$  峰处为层板上 -OH 伸缩振动和层间水分子伸缩振动带(OH-HOH), 两样品均在此处出现强吸收峰. 1621  $\text{cm}^{-1}$  峰归属于表层吸附水和层间区域结晶水的弯曲振动特征峰, 此处 RMAH 的吸收峰较 MAH 的蓝移 20  $\text{cm}^{-1}$ , 表明 RMAH 的层间水分子有所减少<sup>[9]</sup>. 1360 和 686  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰分别对应 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的反对称伸缩振动( $\nu_3$ )和反对称弯曲振动( $\nu_4$ ). 而 781  $\text{cm}^{-1}$  处是水和 -OH 的平移振动, 553  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为 Al-O 的伸缩振动, 但 RMAH 未出现这两个吸收峰, 前者可能是 RMAH 层间水减少所致, 后者可能是 RMAH 的对称性降低的缘故.

原 FT-IR 图谱各吸收峰彼此重叠, 形成宽带吸收, 难以分辨, 可借助去卷积提高 FT-IR 图谱分辨率来分析样品化学基团微小变化. 图 2(B)、2(C)、2(D)分别为 MAH 和 RMAH 的 2600~3600  $\text{cm}^{-1}$ 、1000~1600  $\text{cm}^{-1}$ 、600~1000  $\text{cm}^{-1}$  带 FT-IR 去卷积图谱. 从图 2(B)可知, MAH 和 RMAH 均在 2856、2927  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 此处为层间水和层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 作用产生的(OH-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)振动. 从图 2(C)可知, MAH 层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的  $\nu_3$  振动在 1361  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰裂解为 1348  $\text{cm}^{-1}$  和 1408  $\text{cm}^{-1}$  峰, 并在 1051  $\text{cm}^{-1}$  处出现肩峰. 而 RMAH 并未出现裂解, 表明 RMAH 层间 H<sub>2</sub>O/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 摩尔比增大<sup>[9]</sup>, 可能由于 MAH 在焙烧过程中, 层状结构失去柱撑阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 而遭到破坏, 在重新恢复形成 RMAH 时, 由于在常温下难以提供更多能量使 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 进入并有效地排列在 RMAH 层板间<sup>[10]</sup>, 从而使 RMAH 层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的量减少. 虽然 RMAH 的层间水分子有所减少, 但 RMAH 层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的摩尔减量大于层间水的摩尔减量, 从而其导致层间 H<sub>2</sub>O/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 摩尔比增大. 同时水滑石

表 1 MAH 和 RMAH 的晶体结构参数

Table 1 Calculation of lattice parameters and basal planes for MAH and RMAH

Sample	$d/\text{nm}$				$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	FWHM <sub>003</sub> / $^\circ$	$D_{003}/\text{nm}$	FWHM <sub>110</sub> / $^\circ$	$D_{110}/\text{nm}$
	(003)	(006)	(009)	(110)						
MAH	0.7649	0.3802	0.2573	0.1523	0.3046	2.2947	0.596	13.6	0.464	20.3
RMAH	0.7675	0.3811	0.2574	0.1523	0.3046	2.3025	0.734	11.0	0.672	13.9

表 2 MAO 和 RMAO 的晶体结构参数  
Table 2 Lattice parameters and basal planes for (R)MAO

Samples	d /nm		a /nm	FWHM <sub>200</sub> /( $^{\circ}$ )	D <sub>200</sub> /nm
	(200)	(220)			
MAO	0.2096	0.1477	0.4192	1.501	5.7
RMAO	0.2094	0.1207	0.4188	1.473	5.8

层板要维持整体电荷平衡, -OH 替代  $\text{CO}_3^{2-}$  进入水滑石层板, 使层板间阴离子-OH 结合量增加, 造成水滑石层间距变大<sup>[11]</sup>, 该结果与 XRD 结果一致(图 1, 表 1).  $866\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{CO}_3^{2-}$  的面外弯曲振动( $\nu_2$ ) (图 2(D)), 由于层板-OH 振动峰的存在, 在 FT-IR 原图谱被覆盖(图 2(A)).

图 3 为 MAH、RMAH、MAO 和 RMAO 的 SEM 照片. MAH 为规整的六边形片状结构, 层板较薄, 晶粒分散性较好, 粒径较为均一( $0.8\mu\text{m}$ )(图 3(A)); RMAH 多为不规则层状结构, 部分六边形片状结构分布其间, 层状结构较紧密, 层板堆积(图 3(B)). 相对于 RMAH, MAH 的结晶度更高、结构规整, 晶相单一, 该结果与 XRD 结果一致(图 1). MAH 焙烧后生成的 MAO, 其层状结构虽被破坏, 但片状结构明晰可见, 这与 XRD 结果仍具层状结

构分析一致(图 3(C)). RMAO 的层状结构依稀可见, 大多为不规整粒状结构, 形成块状凝结(图 3(D)), 这可能与 RMAO 层板中  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石晶相含量增多和层状结构消减有关(图 1).

图 4 为 MAH 和 RMAH 的 DSC 原曲线和去卷积曲线. 由图 4(A)可知, MAH 和 RMAH 的 DSC 曲线均为典型水滑石的吸热峰(两个吸热峰). 第 1 个吸热峰发生在  $50\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 对应表面吸附水和层间水的脱除, 第 2 个吸热峰发生在  $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 对应层间  $\text{CO}_3^{2-}$  和层板-OH 的分解, 同时释放出  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  生成金属氧化物 MAO. 在约  $263\text{ }^{\circ}\text{C}$  处主要为层间水的脱除, 而在约  $434\text{ }^{\circ}\text{C}$  处主要为层板 Mg-OH 和层间  $\text{CO}_3^{2-}$  阴离子的脱除. 相对于 MAH, RMAH 的两个吸热峰均向高温偏移, 表明其热稳定性升高, 这可能与 RMAH 中存在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石晶相有关(图 1). 同时 RMAH 还在  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  处存在第 3 个微弱吸热峰, 主要为层板 Al-OH 的脱除<sup>[12]</sup>, 说明 RMAH 较 MAH 含有更多的-OH, 这与 FT-IR 及 XRD 分析结果一致(图 1, 表 1). 图 4(B)为 MAH 和 RMAH 的 DSC 去卷积曲线. MAH 在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  处具明显吸收峰, 可能由于层间水较多的缘故(图 2(A)). 由于 RMAH

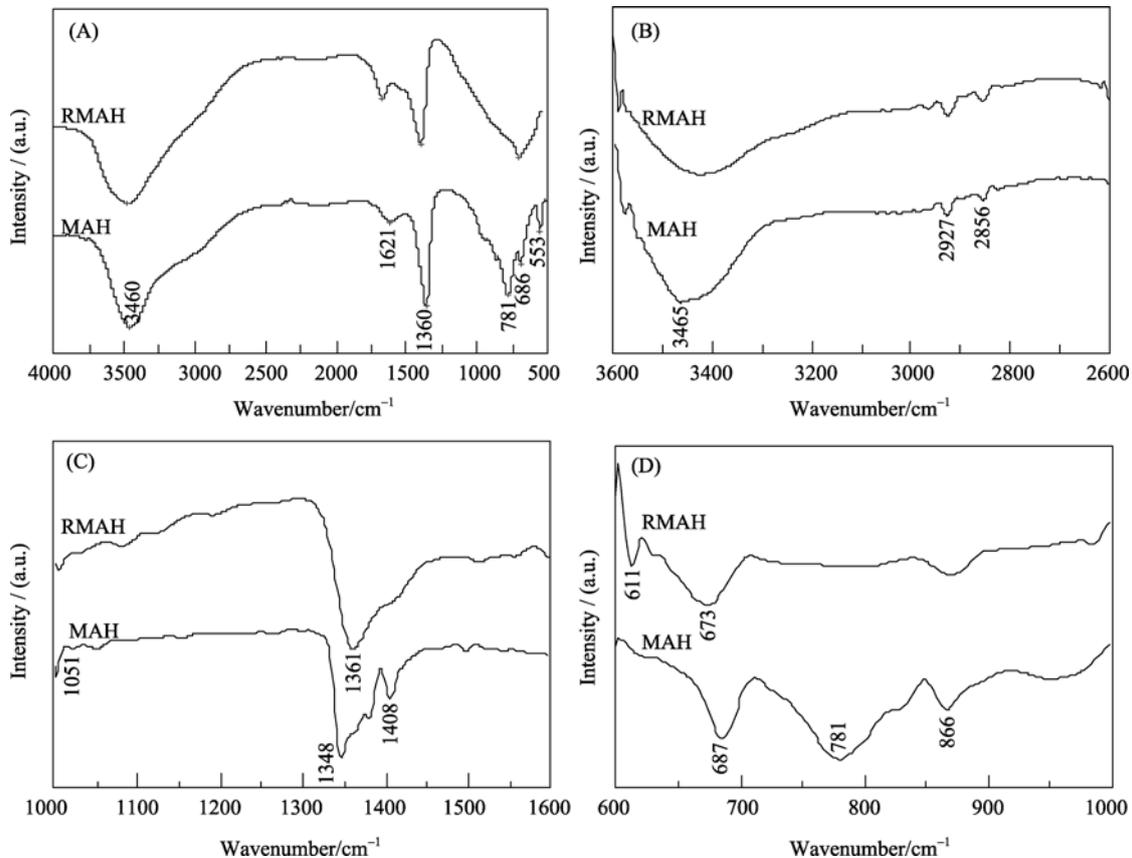


图 2 MAH 和 RMAH 的 FT-IR 谱图及其去卷积图谱

Fig. 2 Original and deconvoluted FT-IR spectra of MAH and RMAH

(A): Original FT-IR spectra in  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ; Deconvolution in (B):  $2600\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ ; (C):  $1000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ; (D):  $600\sim 1000\text{ cm}^{-1}$

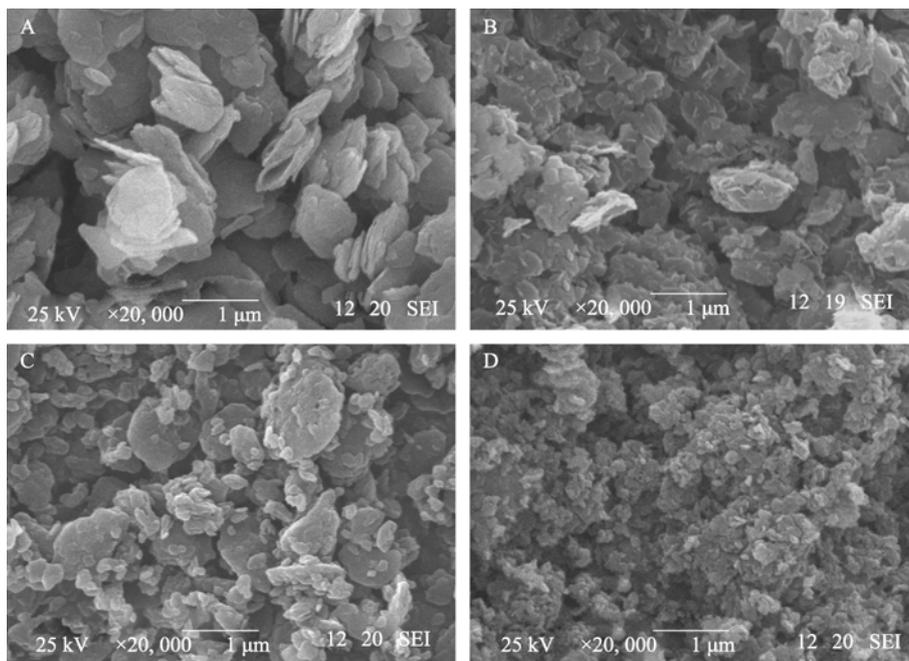


图 3 MAH(A)、RMAH(B)、MAO(C)和 RMAO(D)的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of MAH(A), RMAH(B), MAO(C) and RMAO(D)

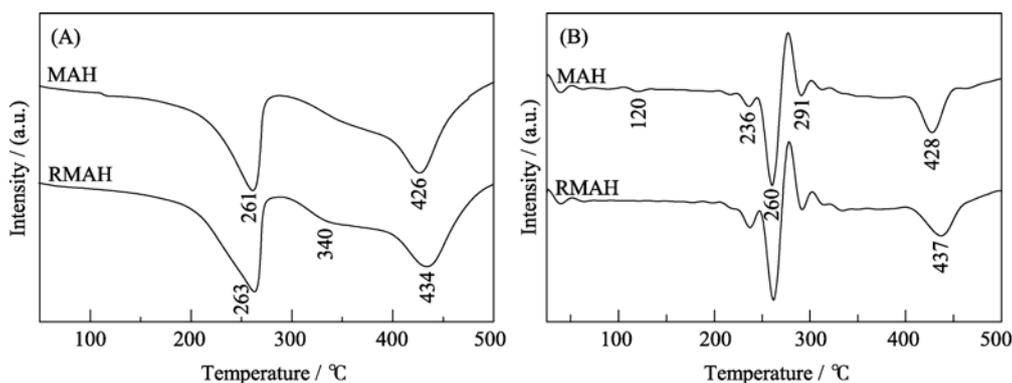


图 4 MAH 和 RMAH 的 DSC 图谱(A)及去卷积图(B)  
Fig. 4 DSC curves of MAH and RMAH(A), deconvoluted DSC of MAH and RMAH(B)

层间  $\text{CO}_3^{2-}$  减少以及热稳定相  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的形成, 导致在较高温(437°C)才基本脱除层间  $\text{CO}_3^{2-}$  和层板-OH, 表明其热稳定性升高. 这些结果进一步验证在 XRD 分析中 RMAH 中存在较多  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石晶相, FT-IR 分析中 RMAH 较 MAH 层板间  $\text{CO}_3^{2-}$  含量少而-OH 量增多的结果.

## 2.2 碱强度及总碱量

用 Hammett 指示剂法测定样品碱强度和碱量, 此四种吸附剂的碱强度为 7.2~18.4. 从图 5 中可知, 四种样品的总碱量及碱强度大小依次为  $\text{MAO} > \text{RMAO} > \text{RMAH} > \text{MAH}$ . RMAH 的总碱量明显高于 MAH 的, 说明 RMAH 碱性增强, 可能由于 RMAH 层板-OH 羟基增多的缘故(图 2(C)). MAO 较其前驱体 MAH 具有更强的碱性(图 5), 可能由于 MAO 表

面产生更多的缺陷, 这些缺陷是基团活性中心, 这些活性中心是与  $\text{Mg}^{2+}$  缔合的  $\text{O}^{2-}$  强碱性中心<sup>[13]</sup>, 且由于  $\text{Al}^{3+}$  从邻近  $\text{Mg}^{2+}$  位置处移开, 使得  $\text{O}^{2-}$  数量

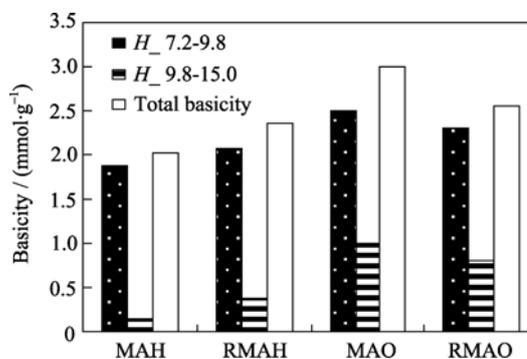


图 5 样品的碱强度和总碱量  
Fig. 5 Basicity and total basicity of samples

相对增多而产生更强的碱性, 导致焙烧后的 MAO 碱性增强. 而 MAO 的碱性高于 RMAO 的, 可能由于 RMAH 焙烧后产生较多  $MgAl_2O_4$  尖晶石晶相(图 1), 使得  $Al^{3+}$  在 RMAO 表面富集<sup>[14]</sup>, 从而削弱了其碱性, 导致 RMAO 碱性弱于 MAO.

### 2.3 吸附性能

通过对 Cr(VI) 的吸附考察 MAH、RMAH、MAO 和 RMAO 样品的吸附性能, 结果见图 6. 从图 6 可知, RMAH 的吸附能力弱于 MAH, 虽然 RMAH 层板间距略有增大(表 1), Cr(VI) 进入 RMAH 层板间位阻有所减小, 但由于 RMAH 层板阴离子  $-OH$  的增多导致其碱性增强, 从而使其层板附近的  $Cr_2O_7^{2-}$  转化为  $CrO_4^{2-}$  阴离子<sup>[4]</sup>, 导致 RMAH 单位面积吸附 Cr(VI) 阴离子数减少; 加上  $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$  对 Cr(VI) 阴离子的竞争吸附, 削弱了层板静电吸附, 使其对 Cr(VI) 阴离子的吸附性能减弱. Mg-Al LDHs (MAH 和 RMAH) 的吸附能力远远小于 Mg-Al LDOs (MAO 和 RMAO) 的, 可能因为 Mg-Al LDHs 主要靠静电吸附 Cr(VI) 阴离子, 而 Mg-Al LDOs 除静电吸附外, 主要通过吸附 Cr(VI) 阴离子和  $H_2O$  而恢复其原层状结构的强“记忆效应”来层间吸附 Cr(VI) 阴离子<sup>[2]</sup>, 结果使 Mg-Al LDOs 对 Cr(VI) 阴离子的吸附能力大大增强. RMAO 吸附能力(63.7 mg/g)较 MAO 的(68.2 mg/g)有所下降, 可能由于 RMAH 焙烧后其层状结构形成更多塌陷, 产生较多  $MgAl_2O_4$  尖晶石晶相(图 1), 正由于  $MgAl_2O_4$  形成的块状凝结, 从而使 RMAO 通过吸附 Cr(VI) 阴离子和  $H_2O$  而恢复其原层状结构难以进行完全, 导致 Cr(VI) 阴离子吸附量下降; 同时又因 MAO 仍保留层状结构(图 1, 图 3C), 结构较为规整, 吸附位点多, 使 MAO 对 Cr(VI) 阴离子的吸附量增大. 结果表明, Mg-Al LDOs 较 Mg-Al LDHs 有更大的 Cr(VI) 阴离子吸附能力, Mg-Al LDOs 主要为其“记忆效应”重构的层间吸附. RMAH 的再次焙烧形成的 RMAO, 将导致  $MgAl_2O_4$  尖晶石的形成及层状结构消减, 从而使其“记忆效应”重构能力衰减, 对 Cr(VI) 阴离子吸附力下降.

### 2.4 吸附使用寿命

图 7 为 MAO 循环利用次数对 Cr(VI) 阴离子吸附效率影响, 从图 7 看出: MAO 循环使用 4 次, 其 (RMAO-3) 对 Cr(VI) 阴离子吸附量并没有发生很大改变(仅下降 12% 左右), 这是由于“记忆”重构后的 Mg-Al LDHs 在焙烧后又重新具有结构“记忆效应”, 但由于其“记忆效应”逐渐衰减, 使 Mg-Al LDOs 对 Cr(VI) 阴离子吸附性能随使用次数增加而下降,

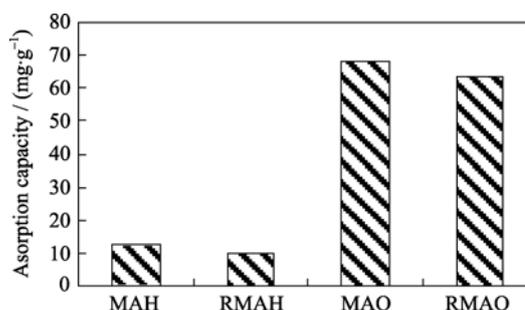


图 6 样品的吸附能力

Fig. 6 Adsorption capacity of samples

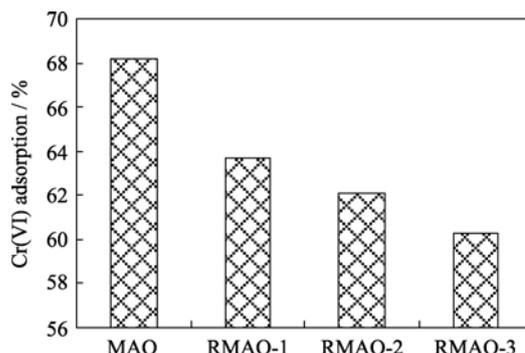


图 7 MAO 循环利用次数对 Cr(VI) 阴离子吸附效率影响

Fig. 7 Effect of repeating use cycles of MAO of Cr(VI) anion adsorption efficiency

但不明显, 表明 MAO 是一种可重复使用的性能优良的 Cr(VI) 阴离子吸附材料.

## 3 结论

重构的“记忆”RMAH 和前体 MAH 除某些晶体结构参数有细微变化外, 均具有高结晶度水滑石层状晶体结构特征, 显示出 Mg-Al LDHs 的强结构“记忆效应”. MAH 焙烧产物 MAO 仍保留其层状结构; RMAO 层状结构不明显, 但仍有层状结构残留, 其  $MgAl_2O_4$  尖晶石晶相含量增加, 导致其“记忆”重构能力衰减.

具强“记忆效应”重构性能的 Mg-Al LDOs 的 Cr(VI) 阴离子吸附能力大大高于 Mg-Al LDHs. 由于重构后再次焙烧形成的 RMAO “记忆”重构能力衰减, 其对 Cr(VI) 阴离子吸附力较 MAO 有所下降. MAO 循环使用 4 次, 仍具有较高 Cr(VI) 阴离子吸附量, 是一种可重复使用且性能优良的治理水体 Cr(VI) 阴离子污染的吸附剂.

### 参考文献:

- [1] 陆军, 刘晓磊, 史文颖, 等. 水滑石类插层组装功能材料. 石

- 油化工, 2008, **37(6)**: 539–547.
- [2] 徐淑芬, 倪哲明, 夏盛杰, 等(XU Shu-Feng, *et al.*). Mg/Al 双金属氧化物吸附 Cr(VI)的动力学和热力学机理. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2009, **37(5)**: 773–777.
- [3] 臧运波, 侯万国, 王文兴. (ZANG Yun-Bo, *et al.*) Cr(VI)在 Mg-Al 型类水滑石上的吸附-脱附性研究 I. 吸附性. 化学学报(Acta Chim Sinica), 2007, **65(9)**: 773–778.
- [4] 叶 瑛, 杨帅杰, 郑丽波, 等(YE Ying, *et al.*). 几种层状化合物对六价铬吸附性能的对比与讨论. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(6)**: 1379–1385.
- [5] 邓 欣, 曾虹燕, 冯 波. 固定化脂肪酶催化制备生物柴油条件优化. 天然产物研究与开发, 2008(**1**): 113–116.
- [6] 邹长军, 张丽颖, 姚伟宁. 超强碱催化剂碱强度( $H^+$ >37)的指示剂测定法. 分析实验室, 2005, **24(2)**: 73–75.
- [7] Aramenda M A, Borau V, Jimenez C, *et al.* Comparative study of Mg/M(III)(M=Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the Sol-Gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, **168(1)**: 156–161.
- [8] 张 波, 郑遗凡, 廖江芬, 等. Mg/Zn/Al 类水滑石的热分解和水化性能研究. 化学通报, 2006, **70(5)**: 351–354.
- [9] Pavel O D, Birjega R, Che M, *et al.* The activity of Mg/Al reconstructed hydrotalcites by "memory effect" in the cyanoethylation reaction. *Catalysis Communications*. 2008, **9(10)**: 1974–1978.
- [10] Erickson K L, Bostrom T E, Frost R L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 2005, **59(2)**: 226–229.
- [11] Dimotakis E D, Pinnavaia T J. New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. *Inorganic Chemistry*, 1990, **29(13)**: 2393–2394.
- [12] 赵 芸, 梁 吉, 李 峰, 等. 层状双金属氢氧化物的热分解及动力学研究. 清华大学学报(自然科学版), 2004, **44(2)**: 149–152.
- [13] 李大塘, 郭 军, 沈俭一, 等(LI Da-Tang, *et al.*). 焙烧温度对 Mg(Al)O 复合物结构和表面酸碱性质影响的研究. 化学物理学报(Chinese J. Chem. Phys.), 2000, **13(2)**: 220–226.
- [14] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y. Synthesis and surface acid/base properties of magnesium aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites. *Langmuir*, 1994, **10(10)**: 3902–3908.