

载镧钙基蒙脱土吸附剂的制备及其吸附性能研究

周凤珍 李文秋 王文静 郭惠玲*

(湖北工业大学生物工程与食品学院,发酵工程重点实验室(教育部),
湖北工业微生物学重点实验室,细胞调控与分子药物“111”引智基地,武汉 430068)

摘 要 采用 La^{3+} 和粉末状天然钙基蒙脱土(Ca-MMT)制备了载镧钙基蒙脱土(Ca-MMT@La)吸附剂,采用比表面积及孔径分析仪、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线荧光光谱仪对吸附剂比表面积、结构和化学组成进行分析,考察了吸附时间、磷酸根初始质量浓度、含磷溶液 pH、温度对其吸附性能的影响。结果表明:镧改性的 Ca-MMT 除磷效率明显提高;吸附时间为 7h 左右 Ca-MMT@La 吸附过程基本达到平衡,磷酸根去除率为 87.82%;随着磷酸根初始质量浓度的增加,去除率呈下降趋势;含磷溶液 pH 增大,磷酸根去除率先增大后减小,pH=3 时磷酸根去除率最大,达到 95.96%。根据 Langmuir 等温吸附方程推断吸附属于单分子层吸附。

关键词 载镧钙基蒙脱土,吸附剂,磷酸盐,除磷效果,表征

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0284-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.064

Preparation and adsorption property of Ca-MMT@La adsorbent

Zhou Fengzhen Li Wenqiu Wang Wenjing Guo Huiling

(School of Bioengineering and Food, Key Laboratory of Fermentation Engineering
(Ministry of Education), Key Laboratory of Industrial Microbiology of Hubei, National “111”
Center for Cellular Regulation and Molecular Pharmaceutics, Hubei University of Technology,
Wuhan 430068)

Abstract Lanthanum-modified montmorillonite (Ca-MMT@La) was prepared by loading La^{3+} into Ca-montmorillonite (Ca-MMT). The specific surface area, structure and chemical composition of Ca-MMT@La was characterized by BET, XRD, FT-IR and XRF. The effects of adsorption time, initial phosphate concentration, pH value of phosphorus-containing solution and temperature on the adsorption performance were investigated. The results showed that the removal efficiency of phosphate by Ca-montmorillonite was significantly improved after lanthanum modification. When the adsorption time was 7h, the adsorption process of Ca-MMT@La reached equilibrium, and the maximum removal efficiency reached 87.82%. With the concentration of phosphate increasing, the removal efficiency reduced. With the increase of pH value of phosphorus-containing solution, the removal efficiency increased firstly and then decreased, and the maximum removal efficiency was 95.96% at pH = 3. According to Langmuir isothermal adsorption equation, the adsorption model displayed monomolecular adsorption layer.

Key words Ca-MMT@La, adsorbent, phosphate, phosphorus removal effect, characterization

磷酸盐是一种重要的营养物质,有利于生态系统中生物的生长^[1-3]。磷酸盐广泛应用于化肥生产^[4]、洗涤^[5]和食品饮料^[6]等行业,其生产过程中不可避免地产生了大量的含磷废水^[7-9]。磷酸盐排放到环境中会造成富营养化,引起水生植物和藻类的快速生长^[10-11]以及溶解氧^[12]的耗尽,并随之导致严重的水生生物危害。因此,去除废水中的磷酸盐对

保护生态环境具有重要意义。

蒙脱土是一种低成本、易于获得的矿物,具有潜在的吸附作用,可用于去除水中磷酸盐^[13-17]和废水中的污染物,但其吸附效率较低,所以需要添加一些化合物提高其对污染物的吸附性能^[18-19]。镧系化合物或镧基复合物因具有较高的磷酸盐吸附能力^[20-22]和环保性能^[23-25]而备受关注。然而,镧是一种稀土

基金项目:国家自然科学基金项目(21401051);湖北省自然科学基金(2014CFB595)

作者简介:周凤珍(1991-),女,硕士,研究方向为纳米材料在生物医药中的应用。

联系人:郭惠玲(1980-),女,博士,副教授,研究方向为靶向纳米药物、磁性材料的分离和应用以及分子影像。

元素,镧基吸附剂的高价格可能会限制其应用^[26]。另外,镧化合物以粉末形式存在,单独使用时存在难以从液体中分离、水力流动受阻等问题^[27]。针对上述问题,本研究结合蒙脱土和镧系化合物的特性,制备出一种低成本、高效的载镧钙基蒙脱土(Ca-MMT@La)吸附剂,通过一系列分析手段对其比表面积、晶型结构、化学结构及成分进行分析,研究其对水溶液中磷酸盐的去除效率,探讨吸附时间、磷酸根初始质量浓度、含磷溶液 pH、温度对磷去除率的影响,为 Ca-MMT@La 吸附剂在水处理及污染环境修复中的应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸、硫酸、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、氢氧化钠、抗败血酸、酒石酸锑钾,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;七水合氯化镧,山东西亚化学股份有限公司;四水合钼酸铵,上海凌峰化学试剂有限公司;钙基蒙脱土(Ca-MMT),广州亿峰化工科技有限公司;去离子水,实验室自制。

离心机(H1850 型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;电子天平(AL104 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;精密 pH 计(FE20 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicilet 6700 型),美国赛默飞公司;全自动比表面积及孔径分析仪(BET, ASAP 2020M 型),麦克莫瑞提克(上海)仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型),日本理学公司;X 射线荧光光谱仪(XRF, S4 Pioneer 型),德国 Bruker 公司;紫外分光光度计(UV-1800 型),岛津企业管理(中国)有限公司。

1.2 Ca-MMT@La 吸附剂的制备

称取 20.0012g Ca-MMT 于三口烧瓶中,加入 200mL 去离子水,置于恒温磁力水浴锅中充分搅拌均匀,设置水浴温度为 80℃。称取 0.5386g 固体七水合氯化镧溶于 20mL 去离子水中,再将配制好的氯化镧溶液缓慢滴加于上述三口烧瓶,于 80℃ 反应 2h。反应结束后,冷却、抽滤,60℃ 烘干,得到 Ca-MMT@La 吸附剂。称取 3g Ca-MMT@La 加入到 500mL 磷质量浓度为 30mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中,在 pH=5.8、温度 25℃ 条件下以 125r/min 转速振荡,吸附结束后,过滤并用去离子水洗去残留的磷酸盐溶液,抽滤,60℃ 烘干,得到载磷载镧钙基蒙脱土

(Ca-MMT@La@P)样品。

1.3 分析与表征

采用全自动比表面积及孔径分析仪对 Ca-MMT@La 的比表面积进行分析;采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线荧光光谱仪分析 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的晶型结构、化学结构及成分;采用紫外分光光度计测定磷酸根的吸光度,根据标准曲线计算磷酸根浓度。

1.4 吸附剂除磷性能评价实验

在容量瓶中分别加入 0.0mL、0.10mL、0.20mL、0.60mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL 新配制的 KH_2PO_4 溶液(磷质量浓度为 2mg/L),加水定容至 10mL,再加入 0.2mL 质量分数为 10%的抗血酸溶液混匀,30s 后加入 0.4mL 钼酸盐溶液充分混匀。室温下放置 15min 后,在波长为 710nm 处测定吸光度,以水作参比。扣除空白实验吸光度后,以吸光度(A)值为纵坐标,磷质量浓度(C)为横坐标,绘制吸光度对磷酸盐浓度的标准曲线。考察含磷溶液 pH、吸附温度、吸附时间、磷酸根初始质量浓度对磷酸根去除率的影响,根据式(1)和式(2)计算去除率和吸附量。

$$w = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为磷酸根溶液初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻磷酸根溶液质量浓度,mg/L; V 为吸附溶液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g; w 为去除率,%; q 为吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 结构表征与分析

2.1.1 BET 分析

Ca-MMT@La 的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图见图 1。由图可知:Ca-MMT@La 的 N_2

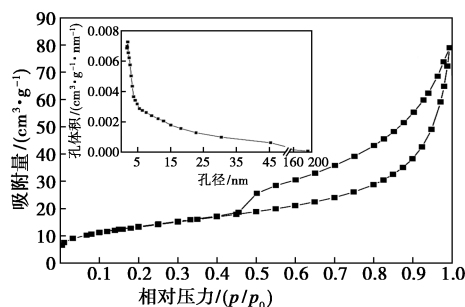


图1 Ca-MMT@La 的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图

吸附-脱附曲线有明显的滞后环,根据吸附等温线分类,该等温线属于Ⅳ型等温线,表明其具有介孔结构; N_2 在 Ca-MMT@La 吸附等温线滞后环的下端闭合点位于相对压力(p/p_0) 0.45 左右,表明其具有中等孔径。根据图中数据计算出 Ca-MMT@L 比表面积为 $48.1810\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.107402\text{cm}^3/\text{g}$,BJH 孔径为 8.91654nm 。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的 XRD 谱图。由图可知,Ca-MMT@La 在衍射角 $2\theta=6.28^\circ$ 、 19.85° 、 21.97° 、 23.81° 、 26.87° 、 28.09° 、 30.61° 、 35.64° 和 61.99° 处分别出现衍射峰。其中, 6.28° 、 19.85° 、 21.97° 和 26.87° 处为 Ca-MMT 的晶面特征衍射峰; 28.09° 处为镧的晶面特征衍射峰。与 Ca-MMT@La 在 $2\theta=21.97^\circ$ 、 23.81° 、 28.09° 处的衍射峰相比,Ca-MMT@La@P 在上述位置的衍射峰强度明显减弱,这可能是由于磷的吸附使得 Ca-MMT@La 层间键能减弱,导致其层间晶面的有序性被部分破坏。

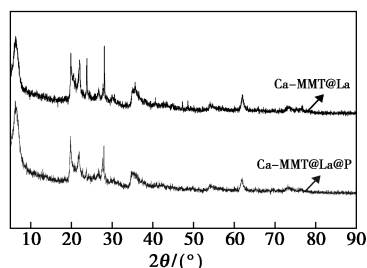


图 2 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的 XRD 谱图

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的 FT-IR 谱图。由图可知:Ca-MMT@La 在 462.90cm^{-1} 、 522.69cm^{-1} 、 1033.81cm^{-1} 处出现的特征峰主要与金属键 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动有关; 3410.05cm^{-1} 和 1635.59cm^{-1} 处的特征峰归属于 $\text{O}-\text{H}$ 拉伸振动峰和 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰,说明层间存在水分子; 788.86cm^{-1} 处的特征峰对应 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 的拉伸振动; 912.30cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 $\text{Al}-\text{O}(\text{OH})-\text{Al}$ 的伸缩振动峰; 522.69cm^{-1} 和 462.90cm^{-1} 处分别为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动峰; 522.69cm^{-1} 、 840.94cm^{-1} 、 628.78cm^{-1} 和 912.30cm^{-1} 处的特征峰分别对应 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 变形振动、 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{OH}$ 变形振动、 $\text{Al}-\text{O}$ 与 $\text{Si}-\text{O}$ 耦合振动、 $\text{Al}-\text{Al}-\text{OH}$ 变形振动。Ca-MMT@La @P 主体结构特征吸收峰与 Ca-MMT@La 基本相同,表明除磷前后主体结构仍以 Ca-MMT@La

的结构为主。

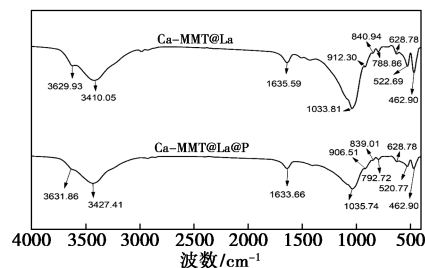


图 3 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的 FT-IR 谱图

2.1.4 XRF 分析

采用 X 射线荧光光谱仪对 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 的化学组成进行分析,结果见表 1。由表可知,Ca-MMT@La@P 中磷的含量明显高于 Ca-MMT@La,说明 Ca-MMT@La 能够有效去除水中的磷酸根。Ca-MMT@La@P 中镧和磷的含量分别为 10.18%、2.15%(质量分数),通过计算得到镧与磷的摩尔比为 1.056:1,说明磷酸根过量时,镧与磷主要存在形式为磷酸镧(LaPO_4)。

表 1 Ca-MMT@La 和 Ca-MMT@La@P 中的元素含量

元素 名称	Ca-MMT@La		Ca-MMT@La@P	
	质量分数/%	标准偏差	质量分数/%	标准偏差
Si	57.90	0.25	56.92	0.25
Al	16.22	0.18	16.01	0.18
La	10.27	0.15	10.18	0.15
Mg	3.22	0.09	3.24	0.09
Ca	2.46	0.08	2.41	0.08
P	0.0741	0.0037	2.15	0.07

2.2 Ca-MMT@La 除磷性能研究

2.2.1 吸附时间对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

为了对比 Ca-MMT 和 Ca-MMT@La 的除磷效率,通过式(1)计算吸附剂 Ca-MMT 和 Ca-MMT@La 对磷酸根的去除率。吸附时间对 Ca-MMT 和 Ca-MMT@La 除磷性能的影响见图 4。由图可知:

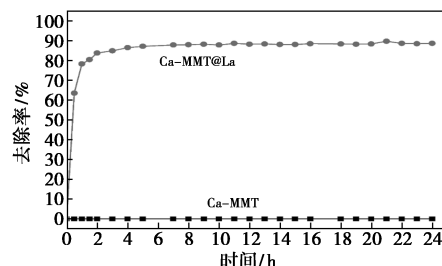


图 4 吸附时间对 Ca-MMT 和 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

Ca-MMT 对磷酸根的去除率基本为零,说明其不具有除磷效果;Ca-MMT@La 对磷酸根具有明显去除效果,且随着吸附时间的延长去除率增加,吸附 7h 左右去除率达到最大,此时吸附过程基本达到平衡,磷酸根去除率为 87.82%。

2.2.2 磷酸根初始质量浓度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

磷酸根初始质量浓度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响见图 5。由图可以看出:随着磷酸根初始质量浓度的增加,Ca-MMT@La 对磷酸根的去除率呈下降趋势。这主要是因为 Ca-MMT@La 表面的活性位点是一定的,随着磷酸根初始质量浓度的增加,吸附过程中 Ca-MMT@La 表面的活性位点逐渐被占据直至达到饱和状态,因此去除率降低。

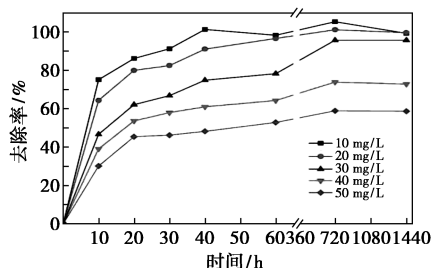


图 5 磷酸根初始质量浓度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

2.2.3 含磷溶液 pH 对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

含磷溶液 pH 对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响及溶液最终 pH 趋势图见图 6。由图可知:含磷溶液 pH 对 Ca-MMT@La 除磷性能影响很大,随着溶液 pH 的增加,磷酸根去除率先增大后减小,pH=3 时去除率达到最大,为 95.96%。去除磷酸根离子后,溶液 pH 增大,最终趋于 8.44,这与磷酸盐质子解离平衡有关^[28-29]。

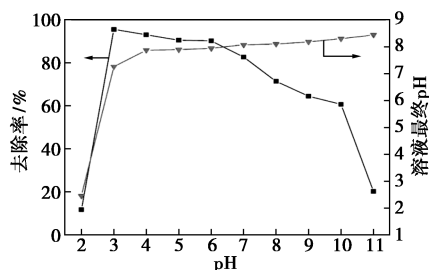


图 6 含磷溶液 pH 对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响及溶液最终 pH 趋势图

2.2.4 温度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

升高温度有利于提高磷酸根离子向吸附剂表面扩散的速率,使更多的磷酸根离子被吸附,但是温度

过高可能会破坏吸附剂结构,使其部分分解。温度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响见图 7。由图可知,在 25~50℃ 范围内,磷酸根去除率趋于稳定,由此可见 Ca-MMT@La 对磷的吸附不受温度影响。

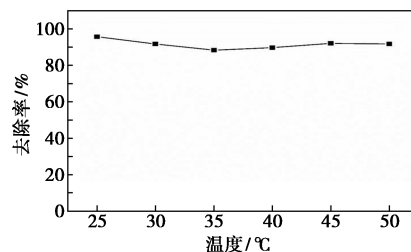


图 7 温度对 Ca-MMT@La 除磷性能的影响

2.3 吸附等温线测定

图 8 为 Ca-MMT@La 对磷酸根的吸附等温线图。利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型分别对图 8 的吸附平衡数据进行拟合,拟合曲线图见图 9。

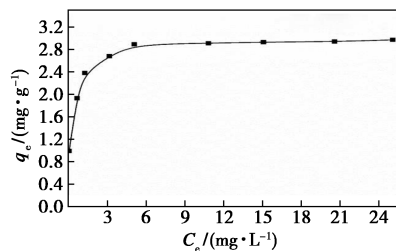


图 8 Ca-MMT@La 对磷酸根的吸附等温线图

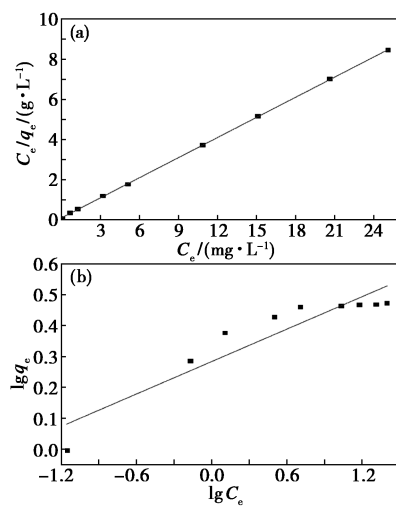


图 9 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合的曲线图

[(a)Langmuir 等温吸附模型;(b)Freundlich 等温吸附模型]

Langmuir 等温吸附方程如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (4)$$

式中: q_m 为最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时磷酸根质量浓度, mg/L; k_L 为吸附常数, L/mg, 代表吸附能力的强弱; R_L 为分离因数, 如果 $0 < R_L < 1$, 属于容易吸附; q_e 为平衡吸附量, mg/g。

Freundlich 等温吸附方程如下:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (5)$$

式中, k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, L/mg; n 为 Freundlich 吸附系数。若 $0 < 1/n < 1$, 属于容易吸附。

利用 Langmuir 等温吸附模型拟合的方程为 $y = 0.3341x + 0.097$, 相关系数 R^2 为 0.9999; 利用 Freundlich 等温吸附模型拟合的方程为 $y = 0.175x + 0.2841$, 相关系数 R^2 为 0.8699。Langmuir 等温吸附方程的 R^2 大于 0.99, 表明该模型能更好地描述 Ca-MMT@La 对磷的吸附行为, 推断该吸附属于单分子层吸附。

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对实验数据进行拟合, 拟合的相关参数见表 2。

表 2 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合的相关参数

Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
$q_m /$ (mg·g ⁻¹)	$k_L /$ (L·g ⁻¹)	R^2	$k_F /$ (L·g ⁻¹)	n	R^2
2.9931	3.4447	0.9999	1.9235	5.7143	0.8699

3 结论

(1) 使用 La^{3+} 和粉末状天然 Ca-MMT 制备出 Ca-MMT@La 吸附剂, 该吸附剂除磷效果较为理想。

(2) 吸附时间、含磷溶液 pH 和磷酸根初始质量浓度对 Ca-MMT@La 除磷效率有明显影响。吸附时间越长, 磷酸根去除率越高, 在吸附时间为 7h 左右吸附过程基本达到平衡, 磷酸根去除率为 87.82%; 随着磷酸根初始质量浓度的增加, Ca-MMT@La 对磷酸根的去除率呈下降趋势; 随着含磷溶液 pH 的增加, 磷酸根去除率先增大后减小, 在 pH=3 时去除率达到最大, 为 95.96%。

(3) Langmuir 等温吸附方程拟合的相关系数 R^2 大于 0.99, 能较准确地描述 Ca-MMT@La 的吸附行为, Ca-MMT@La 对磷的吸附属于单分子层吸附。

参考文献

[1] Zhu Z, Zeng H, Zhu Y, et al. Kinetics and thermodynamic

study of phosphate adsorption on the porous biomorph-genetic composite of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ with eucalyptus wood microstructure[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 117:124-130.

- [2] Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179:244-250.
- [3] Gilbert N. The disappearing nutrient[J]. Nature, 2009, 461:716-718.
- [4] Kratz S, Schick J, Schnug E. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany[J]. Science of the Total Environment, 2016, 542:1013-1019.
- [5] Shyla B, Mahadevaiah, Nagendrappa G. A simple spectrophotometric method for the determination of phosphate in soil, detergents, water, bone and food samples through the formation of phosphomolybdate complex followed by its reduction with thiourea[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78(1):497-502.
- [6] Savica V, Maiolino G, Calò L A. To reconsider (limit) the use of phosphate based food and beverages additives. A real need for health preservation[J]. Clinical Nutrition, 2016, 35(1):240-240.
- [7] Mandel K, Drenkovatuhtan A, Hutter F, et al. Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2012, 1(5):1840-1848.
- [8] Yan H, Huang Y, Wang G, et al. Water eutrophication evaluation based on rough set and petri nets: a case study in Xiangxi-River, Three Gorges Reservoir[J]. Ecological Indicators, 2016, 69:463-472.
- [9] García-Nieto P J, García-Gonzalo E, Fernández J R, et al. Using evolutionary multivariate adaptive regression splines approach to evaluate the eutrophication in the Pozón de la Dolores lake (Northern Spain)[J]. Ecological Engineering, 2016, 94:136-151.
- [10] Zhao Z, Song X, Wei W, et al. Influences of iron and calcium carbonate on wastewater treatment performances of algae based reactors[J]. Bioresource Technology, 2016, 216:1-11.
- [11] De Lange W J, Botha A M, Oberholster P J. Towards tradable permits for filamentous green algae pollution[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 179:21-30.
- [12] Olyae E, Abyaneh H Z, Mehr A D. A comparative analysis among computational intelligence techniques for dissolved oxygen prediction in Delaware River[J]. Geoscience Frontiers, 2017, 8:517-527.
- [13] Laís F de C, Vitor S B, Luiz C B, et al. Phosphate adsorption by montmorillonites modified with lanthanum/iron and a laboratory test using water from the Jacarepagua Lagoon (RJ, Brazil)[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2019, 30:641-657.
- [14] Dawei Q, Shuhua C, Min Q, et al. An evaluation of the adsorption dynamics of phosphate ions onto Fe(II)-montmorillon-

- ites[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2019, 43: 50-62.
- [15] Alshameri A, Yan C, Lei X. Microporous and mesoporous materials enhancement of phosphate removal from water by $\text{TiO}_2/\text{Yemeni}$ natural zeolite: preparation, characterization and thermodynamic [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2014, 196: 145-157.
- [16] Alena Tilková, Oldrich Motyka, Jana Seidlerová. Phosphate removal using non-modified and magnetically modified montmorillonite[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16: 7836-7839.
- [17] Huang Weiya, Chen Jie, He Fei, et al. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Applied Clay Science, 2015, 104: 252-260.
- [18] Tavengwa B, Lilian T, Nhamo C. Competitive sorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} from a binary aqueous solution by poly (methyl methacrylate)-grafted montmorillonite clay nanocomposite[J]. Applied Water Science, 2017, 7: 2287-2295.
- [19] Thagira Banu H, Karthikeyan P, Sankaran Meenakshi. Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution [J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 112: 284-293.
- [20] 陆岩, 刘艳磊, 姜恒, 等. 氧化镧对磷酸根的吸附及其机理研究 [J]. 化工科技, 2014, 22(1): 45-48.
- [21] 曲君, 刘彦琳, 王原. 氢氧化镧对磷酸根吸附性能的研究 [J]. 山东化工, 2018, 47(2): 10-12.
- [22] 吴华威. 碳酸镧除磷剂的制备及其吸附性能的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [23] Merschel G, Bau M. Rare earth elements in the aragonitic shell of freshwater mussel *Corbicula fluminea*, and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium in river water [J]. Science of the Total Environment, 2015, 533: 91-101.
- [24] Wang Z, Shen D, Fei S, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J]. Chemosphere, 2016, 150: 1-7.
- [25] Huang W, Zhu Y, Tang J, et al. Lanthanum-doped ordered mesoporous hollow silica spheres as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(2): 8839-8848.
- [26] Ling Z, Su W J, Yong W, et al. Phosphate adsorption from aqueous solution by lanthanum-iron hydroxide loaded with expanded graphite [J]. Environmental Technology, 2018, 39: 997-1006.
- [27] Maliyekkal S M, Shukla S, Philip L, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140: 183-192.
- [28] Liu Jianyong, Zhou Qi, Chen Junhua, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215: 859-867.
- [29] Chubar N I, Kanibolotsky V A, Strelko V V, et al. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers [J]. Colloid Surf A, 2005, 255: 55-63.

收稿日期: 2019-03-01

修回日期: 2020-03-13

单层氧化物薄膜的新型磁各向异性研究获进展

自然界中存在的材料非常丰富,人类在日常生活中分享受了各种各样大自然的馈赠,比如钻石、玛瑙、石油、煤矿、金属矿产等。世界上还有另一类材料,它们靠人工合成实现,当我们想到各种各样的材料时,通常不会想起它们,但这不代表它们不重要。薄膜就是这样的一类材料,早期人们为了节省成本,把大块单晶用微米甚至纳米厚度的薄膜来代替,大大节省了成本,同时也提高了效率,这就是芯片的来源。

现在有一种新的研究,专门用于开发新材料,不同于一般的薄膜制备,这种研究通过人为选择薄膜中的每一层原子或者分子层,像搭乐高一样做出跟自然材料完全不同的新结构,这一类研究有一个专门的名词,叫做界面调控。

以过渡金属氧化物为代表的关联电子体系,由于复杂而密切的多体相互作用,是新兴量子材料研究的重要前沿领域。而在关联氧化物量子态和量子态调控研究中,界面由于空间反演和平移对称性破缺,能够产生块体中无法实现的层展物性,因此具有很大的空间用以发展新型量子材料,不仅是基础科学产生突破性进展的重要平台,也是处于萌芽状态的关联体系电子学的基础,具有广阔的应用前景。

德国马普所 Jochen Mannhart 等曾指出:“把量子材料堆叠、放置在量子阱中,通过界面紧密联系,或者通过控制应力、电场等参数,前所未有的量子效应就成为可能”。以往放置在量子阱中的大都是多分子层,对于这些多层界面,近邻磁性层之间存在电子、自旋的交换和耦合相互作用。

一个新的科学问题是:在量子阱中的单层磁性层,不存在以上层间耦合作用时,界面磁性层中的强关联电子是否会衍生新的磁性量子态? 另一方面,关于二维铁磁材料的研究方兴未艾。在二维材料中能够稳定住长程磁序的必要

条件是磁各向异性。磁性氧化物单层是否有跟普通二维材料不一样的磁各向异性?

为了研究单分子界面层的磁性,研究人员选择自旋轨道耦合(SOC)较强的氧化物 SrRuO_3 。 SrRuO_3 具有很稳定的长程铁磁序,和较高的磁转变温度(160K)。他们通过脉冲激光沉积(PLD)制备了 $\text{SrRuO}_3/(\text{SrTiO}_3)_N$ 超晶格, N 为原子层数,最小为 1,最大为 5。结构分析发现氧八面体沿着面内方向旋转的角度远小于沿着面外方向旋转角,但旋转角均不为零。磁光克尔效应(MOKE)、极化中子反射(PNR)等磁性测试证明了铁磁性仅存在于单分子层 SrRuO_3 中。通过各向异性磁阻测试,发现当隔绝层 SrTiO_3 的厚度大于 3 层时,单层 SrRuO_3 的磁各向异性从沿着 $\langle 001 \rangle$ 方向的 2 重变为沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向的 8 重,自旋能够实现以前未知的 71 度和 109 度翻转。

通过第一性原理计算,发现在 $\text{SrRuO}_3/(\text{SrTiO}_3)_N$ 超晶格中,随着 SrTiO_3 的厚度 N 从 1 层变到 5 层, SrRuO_3 面外耦合减小,导致关联效应增强。其结果是当 SrTiO_3 的厚度大于 3 层时, SrRuO_3 单层中各个轨道上的电子分布发生改变,导致能隙打开。 SrRuO_3 单层从原本的金属态,转变到半导体态。更重要的是,轨道上电子的重新分布,会进一步影响 SrRuO_3 单层的自旋轨道相互作用,最终导致磁各向异性的改变。

该工作由中国科学技术大学教授陆亚林、副教授翟晓芳、上海纽约大学副教授陈航晖等组成的研究团队共同完成,合作者包括美国阿贡国家实验室周华、劳伦斯-伯克利国家实验室 Jinghua Guo 和 Padraic Shafer、美国国家标准测量局 Alexander Grutter、加州大学尔湾分校夏晶等人。

(新型)