

镍铁比对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 复合结构 吸附性能影响研究

王卫伟 于 欢 许英伟 李 蛟

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255091)

摘 要 采用原位生长法,控制组成金属离子配合比,在四氧化三铁(Fe_3O_4)表面垂直生长镍铁(Ni-Fe)层状双金属氢氧化物(LDHs),制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 复合结构,并考察其对有机染料(甲基橙和亚甲基蓝)的吸附规律。结果表明:制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的饱和磁化强度为 41.2emu/g,在室温,镍:铁的摩尔配合比为 2:1,吸附平衡时间为 48h, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 用量为 25mg/L 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量分别达到 188mg/g 和 175mg/g。

关键词 层状双金属氢氧化物(LDHs),镍铁比,复合结构,吸附性能

Influence of Ni:Fe ratio on the adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ hierarchical structure

Wang Weiwei Yu Huan Xu Yingwei Li Jiao

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091)

Abstract Based on in-situ growth method, magnetite/nickel-iron layered double metal hydroxides ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$) hierarchical structures were prepared using Ni-Fe-LDHs sheets growing vertically on the surface of Fe_3O_4 . The adsorption properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ on organic dyes (methyl orange and methylene blue) were studied. The results showed that the saturation magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ was 41.2emu/g. At room temperature, with the nickel/iron (Ni/Fe) ratio of 2:1, the adsorption equilibrium time of 48 h and the dosage of 25 mg/L, the adsorption capacities of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ for methyl orange and methylene blue were 188mg/g and 175mg/g, respectively.

Key words layered double metal hydroxides (LDHs), nickel/iron ratio, hierarchical structure, adsorption property

层状双金属氢氧化物(LDHs)具有片层结构和可交换的层间离子,是一种良好的吸附材料^[1-2]。LDHs 在生长过程中易于团聚,导致孔隙率和比表面积降低,吸附性能下降。为提高比表面积,制备的 LDHs 常为粒径较小的粉体,不利于从溶液中回收吸附剂,容易造成二次污染^[3]。LDHs 的分散性越好、比表面积越大、吸附位和吸附途径越多,越有利于不同物质在表面和内部间的传输,提高吸附性能。将 LDHs 与其他单元结合形成具有孔隙率和表面吸附位多的复合结构是提高 LDHs 吸附性能和回收性的主要途径。复合结构的性质可以通过改变组成单元的形貌、成分和排列方式进行控制,这在吸附

剂的设计与应用方面具有诱人的应用前景^[4-5]。因此,将 LDHs 与其他单元复合改善其分散性,有利于提高其吸附性能。

四氧化三铁(Fe_3O_4)是常见的矿物,具有良好的环境相容性,利用 Fe_3O_4 的磁性可以快速回收吸附剂,解决吸附剂回收和尺寸之间的矛盾。本研究以磁性 Fe_3O_4 为基体,利用其表面羟基利于与金属离子结合,采用原位生长法在 Fe_3O_4 表面垂直生长镍铁层状双金属氢氧化物(Ni-Fe-LDHs),一步合成分散性好、层间吸附硝酸根(NO_3^-)的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 磁性复合结构,在提高分散性和比表面积的同时,改善层间离子的可交换性和吸附剂的回收性

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2015BM022)

作者简介:王卫伟(1978-),女,博士,副教授,主要从事无机非金属功能材料在环境净化的研究。

能,提高吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

九水硝酸铁、六水氯化铁、六水硝酸镍、乙酸钠、乙二醇、尿素、柠檬酸三钠、甲醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(FA/JA 型),上海上平仪器公司;磁力搅拌器(CJJ-931 型),江苏金城国胜实验仪器厂;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;聚四氟乙烯反应釜(F50 型),江苏金城国胜实验仪器厂;高速离心机(TGL-16C 型),上海安亭科学仪器厂;X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE 型),德国布鲁克公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,FEI-Sirion 200F 型)、能谱仪(EDS,FEI-Sirion 200F 型),荷兰飞利浦公司;交变梯度磁强计(AGM, MicroMag 3900 型),美国普林斯顿仪器公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器公司;比表面积及孔径分析仪(BET, V-Sorb 2800P 型),北京金埃谱科技有限公司。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的制备

首先制备 Fe_3O_4 。采用电子天平(FA/JA 型,上海上平仪器公司)分别称取 1.082g 六水氯化铁和 2.856g 乙酸钠,加入到 32mL 乙二醇中。采用磁力搅拌器(CJJ-931 型,江苏金城国胜实验仪器厂)进行搅拌溶解,将溶液转移到聚四氟乙烯反应釜(F50 型,江苏金城国胜实验仪器厂)中,200℃保温 8h,冷却至室温,采用高速离心机(TGL-16C 型,上海安亭科学仪器厂)进行离心分离,水洗 3 次,醇洗 1 次,室温干燥,即制得 Fe_3O_4 。

然后通过原位生长法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 。采用电子天平(FA/JA 型,上海上平仪器公司)分别称取 0.050g Fe_3O_4 、0.315g 尿素和 0.004g 柠檬酸三钠,加入到 30mL 甲醇中,采用超声波清洗器(SK1200H 型,上海科导超声仪器有限公司)进行超声分散 20min,得到悬浮液 I,采用电子天平(FA/JA 型,上海上平仪器公司)分别称取 0.436g 六水硝酸镍和 0.303g 九水硝酸铁,溶解到 30mL 甲醇中得到均匀溶液 II,溶液 II 中镍铁摩尔配合比为 2:1,采用磁力搅拌器(CJJ-931 型,江苏金城国胜实验仪器厂)进行搅拌,将溶液 II 逐滴滴入悬浮液 I 中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃加热 48h。反应后采用高速离心机(TGL-16C 型,上海安亭科学仪器厂)进行离心分

离,水洗 3 次,室温条件下干燥,得到的产物记为样品 1($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$)。其他制备条件不变,改变溶液 II 中镍铁摩尔配合比,分别为 3:1 和 4:1,制得的产物记为样品 2 和样品 3。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,FEI-Sirion 200F 型,荷兰飞利浦公司)对样品的形貌进行观察。采用能谱仪(EDS,FEI-Sirion 200F 型,荷兰飞利浦公司)对样品进行测试。采用交变梯度磁强计(AGM, MicroMag 3900 型,美国普林斯顿仪器公司)对样品进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型,北京普析通用仪器公司)对样品进行测试。采用比表面积及孔径分析仪(BET, V-Sorb 2800P 型,北京金埃谱科技有限公司)对样品的比表面积和孔径进行测试。

吸附量计算。称取 5mg 样品加入到 12.5mL 不同浓度(10、25、50 和 100mg/L)的有机染料(甲基橙或亚甲基蓝)水溶液中,采用超声波清洗器(SK1200H 型,上海科导超声仪器有限公司)进行超声分散 10min,室温暗处放置 48h,离心,取上层清液测量样品对有机染料的吸附量。样品对有机染料的吸附量计算见式(1)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附量,mg/g; C_0 为有机染料的初始浓度,mg/L; C_e 为吸附后有机染料浓度,mg/L; V 为有机染料溶液的体积,mL; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 复合结构出现了 Fe_3O_4 和片层状结构 Ni-Fe-LDHs 的衍射峰,根据(003)晶面间距估算复合结构中 Ni-Fe-LDHs 的层

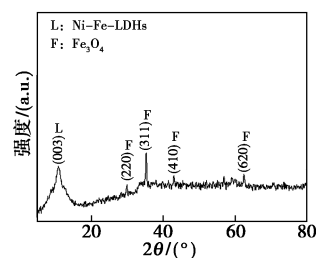


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 XRD 谱图

间距约 0.7891nm, 层间吸附的阴离子是 NO_3^- , 材料的复合过程有利于得到层间吸附阴离子 NO_3^- 的 LDHs^[6-7]。

2.2 SEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 在镍:铁的摩尔配合比为 2:1 条件下, 制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 片层较薄, 片层厚度约 30nm, 比表面积增大, 增加了大量的吸附位, 提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的吸附性能。

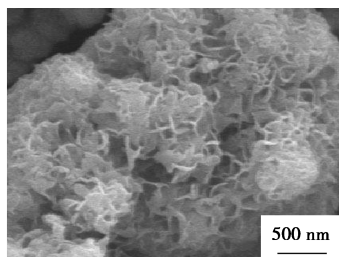


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 SEM 图

2.3 EDS 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 EDS 谱图见图 3。从图可以看出, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 中存在镍(Ni)、Fe、氧(O)元素, 这是因为复合过程引入了 Fe_3O_4 , 铁元素来自 Ni-Fe-LDHs 和 Fe_3O_4 , 镍元素来自 Ni-Fe-LDHs。

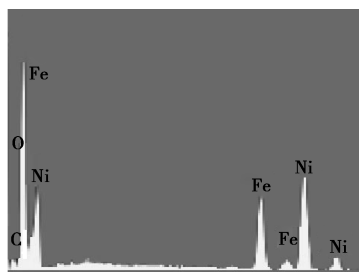


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的 EDS 谱图

2.4 磁性能分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的室温磁滞回线图见图 4。从图可以看出, 在镍:铁的摩尔配合比为 2:1 条件下, 制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的饱和磁化强度为 41.2emu/g, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的磁性能来源于 Fe_3O_4 , 并与 Fe_3O_4 的含量、尺寸和结晶程度等相

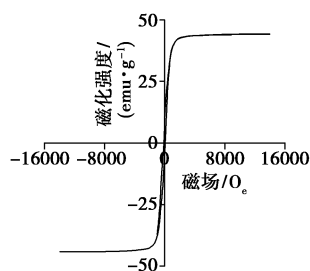


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 的室温磁滞回线图

关, 由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 具有磁性能, 在外加磁场作用下能与溶液快速分离, 可以将其回收再利用。

2.5 吸附性能分析

在室温, 镍:铁的摩尔配合比为 2:1, 吸附平衡时间为 48h 条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量曲线见图 5。从图可以看出, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 用量的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量均呈增长态势, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 用量为 25mg/L 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量分别达到 188mg/g 和 175mg/g。这主要是制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$, 具有较大的比表面积, 片层变薄, 存在大量的吸附位, 因此增强了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附性能。

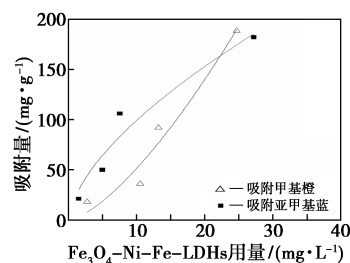


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量曲线图

3 结论

采用原位生长法在 Fe_3O_4 表面垂直生长 Ni-Fe-LDHs 片层, 制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 复合结构, 研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对有机染料(甲基橙和亚甲基蓝)的吸附机理。研究表明: 制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 为片层状, 片层厚度约 30nm, 比表面积增大, 具有大量的吸附位, 提高了吸附性能, 饱和磁化强度为 41.2emu/g, 在外加磁场作用下能与溶液快速分离, 可以将其回收再利用; 在室温, 镍:铁的摩尔配合比为 2:1, 吸附平衡时间为 48h, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 用量为 25mg/L 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-Fe-LDHs}$ 对甲基橙和亚甲基蓝的吸附量分别达到 188mg/g 和 175mg/g, 具有较好的吸附性能。

参考文献

- [1] Chowdhury P R, Bhattacharyya K G. Ni/Co/Ti layered double hydroxide for highly efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B and Acid Red G: a comparative study[J]. Photochem Photobiol Sci, 2017, 16(6): 835-839.

(下转第 211 页)