

MFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH核壳结构的构建及其处理染料废水的性能研究(M=Fe, Zn, Co, Ni)

研究生：闫前江；导师：王强 教授



研究背景

近现代工业的快速发展，使得染料废水排放量加剧，染料品种繁多，结构复杂，化学稳定性越来越强。吸附作为处理方法之一，传统吸附剂存在物质分离效率低、成本高、吸附效果不足等缺点，将新型多功能材料类水滑石与磁性材料结合后形成的复合材料吸附剂具有易分离、无污染、效率高等优点。

研究内容

1. MFe₂O₄磁性颗粒的制备；
2. Mg₃Al-CO₃ LDH在MFe₂O₄颗粒表面的垂直负载；
3. MFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH吸附剂的表征及对染料弱酸黄4R的吸附性能测试；

研究方法

通过溶剂热法制备MFe₂O₄磁性纳米颗粒

通过共沉淀法负载Mg₃Al-CO₃ LDH

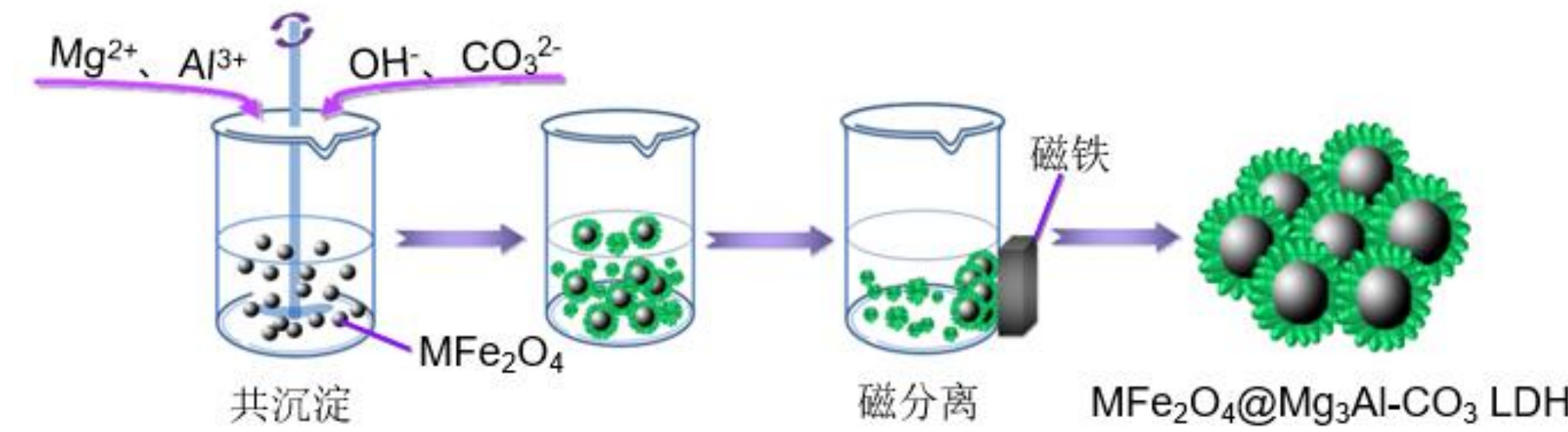


图1 MFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH制备示意图

吸附剂的表征

X射线衍射仪(XRD)，场发射扫描电镜(FE-SEM)，透射电镜(TEM)，振动样品磁强计(VSM)，比表面及孔径分析仪(BET)，红外分析仪(FTIR)

吸附剂对染料弱酸黄4R的吸附性能测试

吸附剂在一定温度和时间条件下煅烧后用于染料的吸附，通过可见光分光光度计，紫外可见光分光光度计(UV-Vis)等仪器方法表征吸附性能。

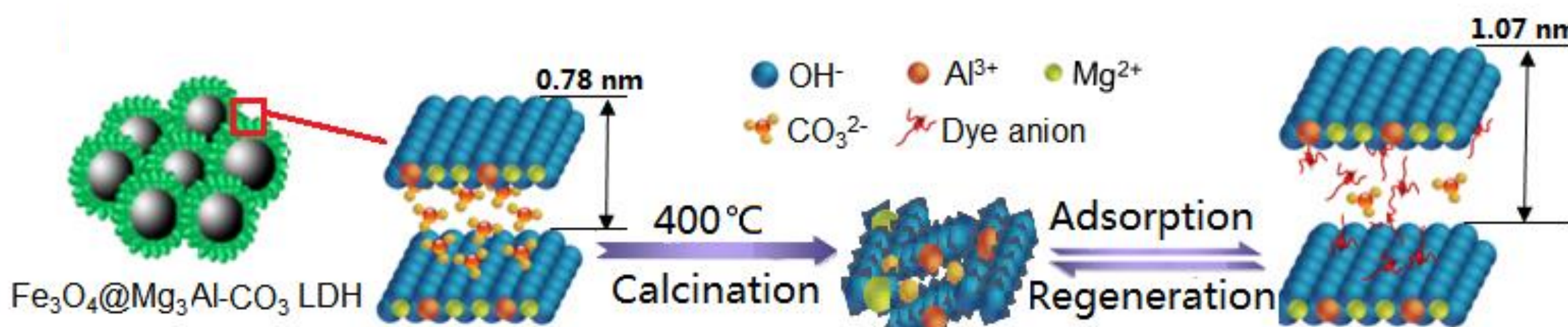


图2 Mg₃Al-CO₃ LDH壳结构在煅烧、吸附、重建过程中的变化示意图

结果分析

通过溶剂热法制备了粒径约为330 nm的MFe₂O₄的磁性颗粒，并在其表面负载了厚度约200 nm的花瓣状镁铝类水滑石。

所制备的吸附剂对弱酸黄4R在不同制备条件和吸附条件下表现出不同的性能，对染料最高吸附量可达2016 mg/g，表现出很好的循环使用性和磁分离效果。

形貌结构表征分析

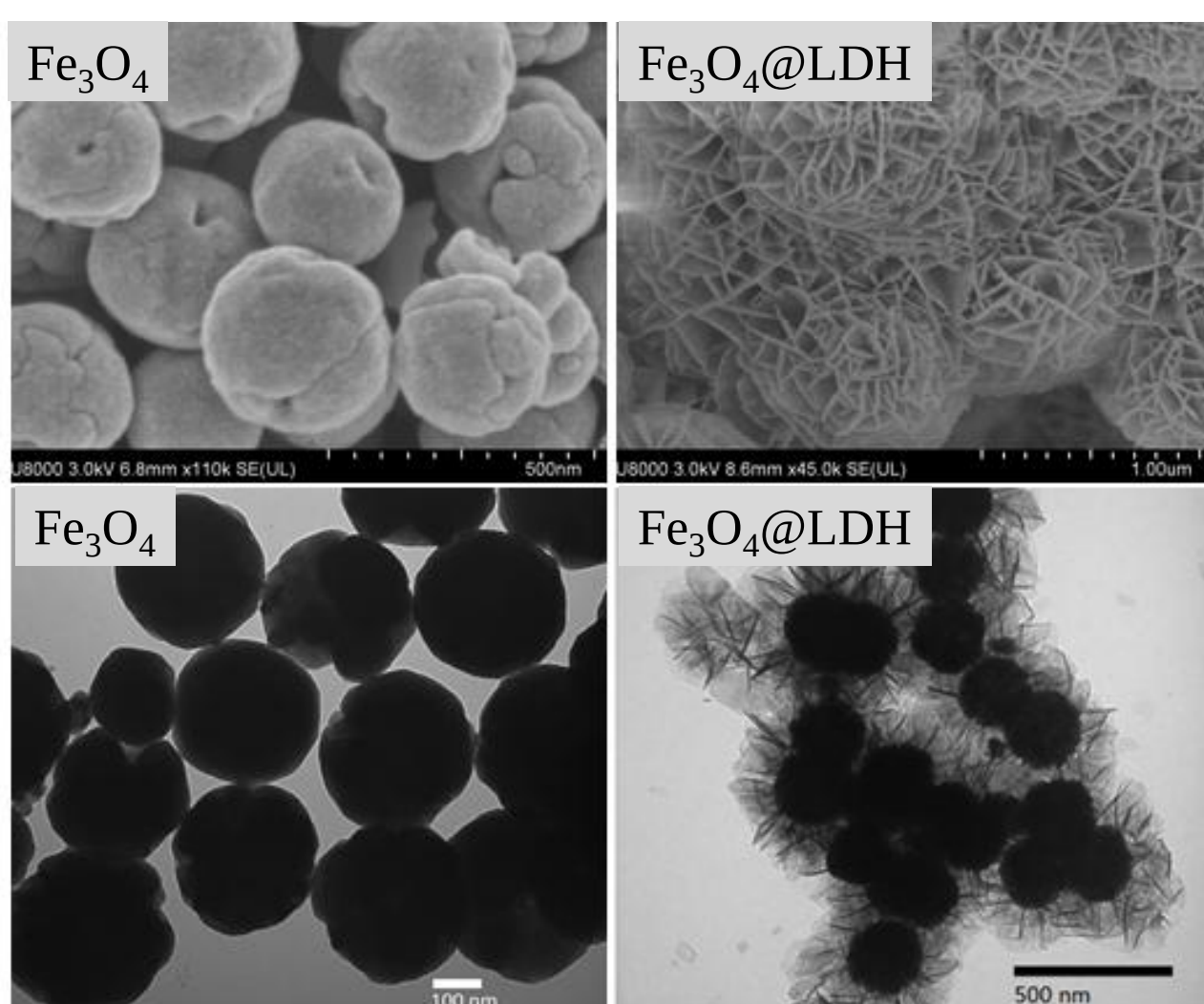


图3 Fe₃O₄和Fe₃O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH的SEM和TEM图

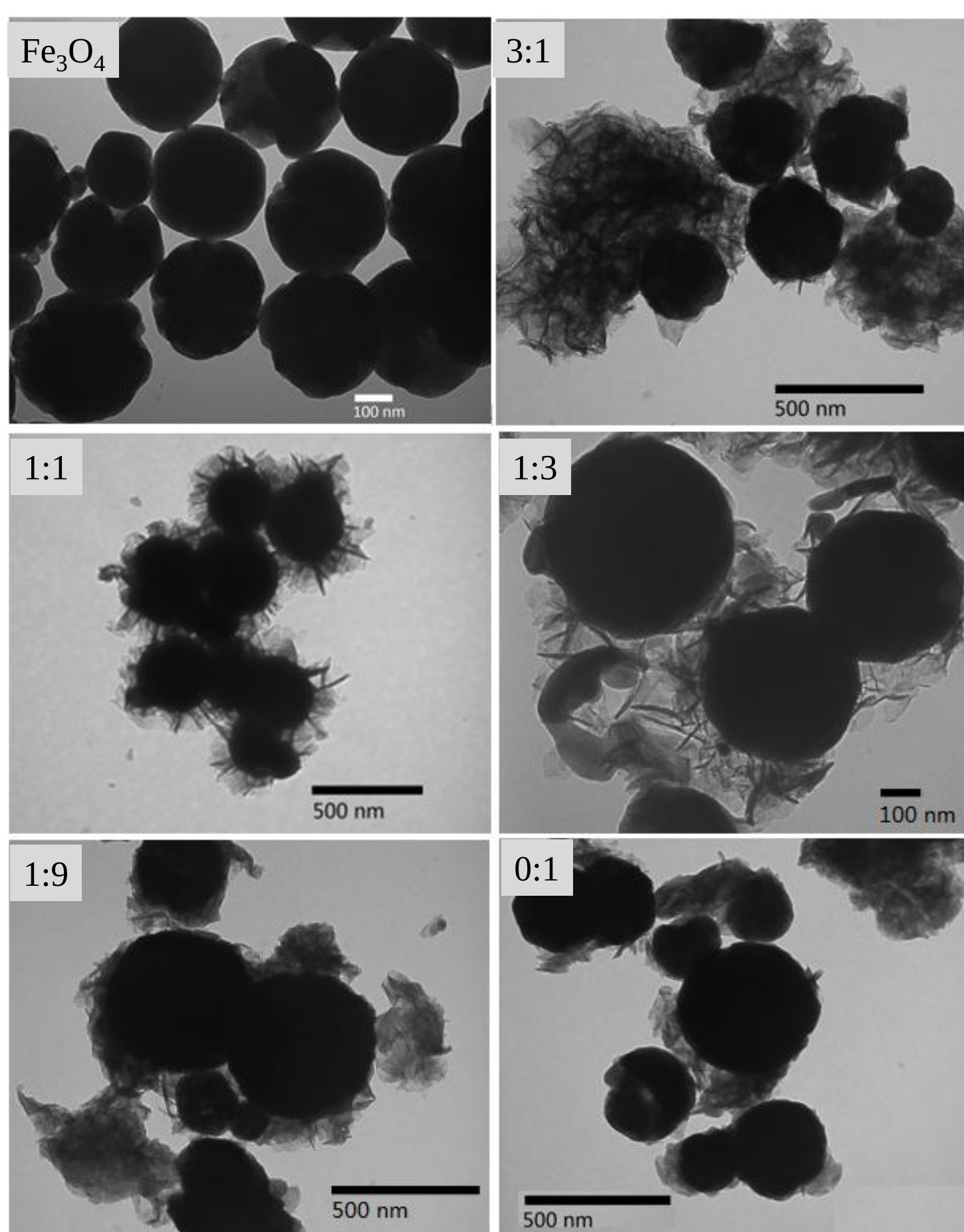


图4 Fe₃O₄和Fe₃O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH (不同甲醇/水比例制备条件)的TEM图

- Fe₃O₄颗粒呈球状，粒径约为330 nm；Mg₃Al-CO₃ LDH在Fe₃O₄表面垂直生长，呈花瓣状，瓣状厚度约为30 nm；
- 甲醇/水的比例对LDH的负载影响较大，最佳比例为1:1。

物相表征及热稳定性分析

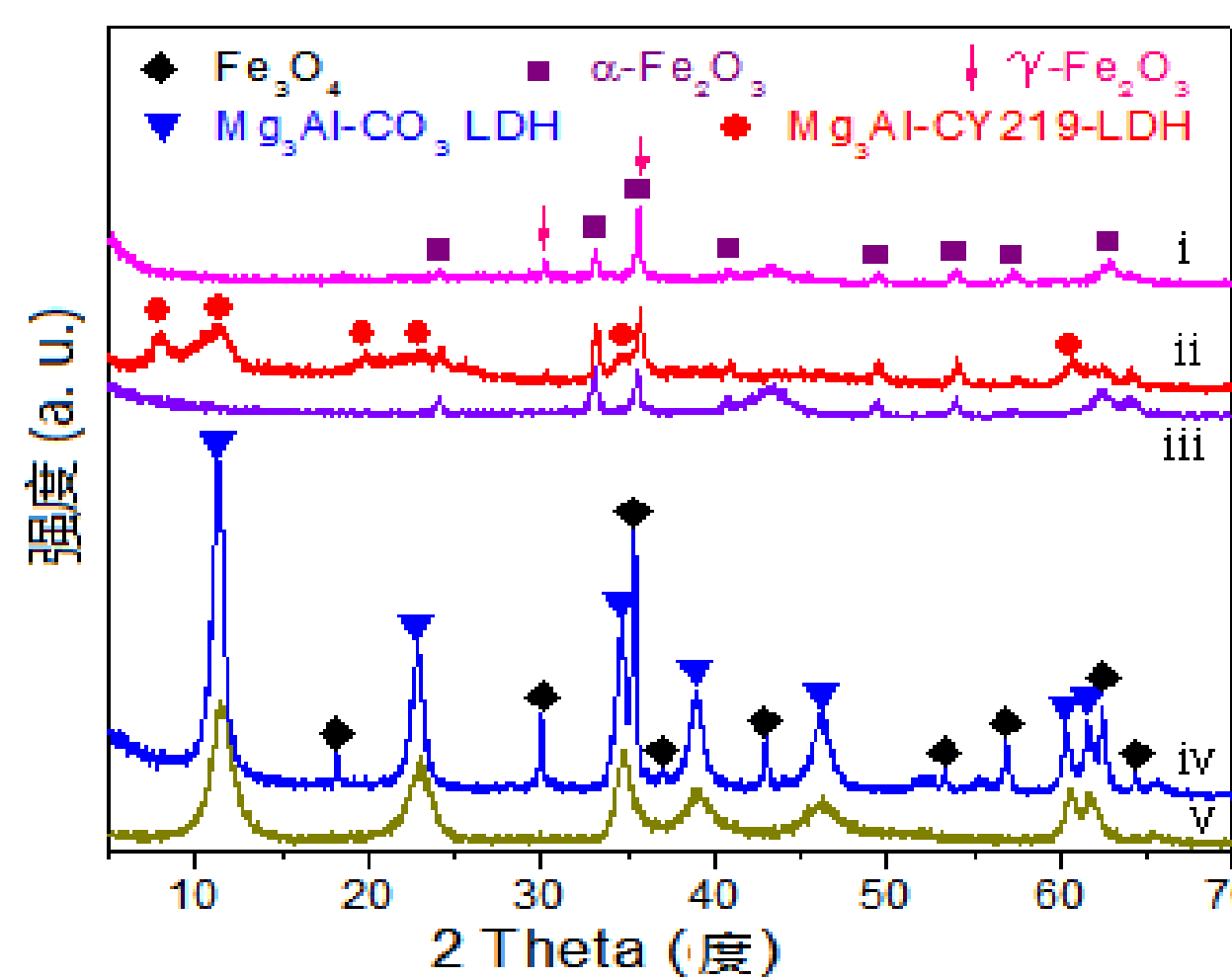


图5 各相X射线衍射 (XRD) 图谱

表1 MFe₂O₄在不同温度下煅烧5 h后的物相组成

煅烧温度	25 °C	200 °C	400 °C	700 °C
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃
NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄

➢ Fe₃O₄@LDH在吸附使用过程中Fe₃O₄被逐渐氧化，LDH则展现了其层状结构坍塌重建的“记忆效应”。

➢ 热稳定性：NiFe₂O₄ > CoFe₂O₄ > ZnFe₂O₄ > Fe₃O₄

磁性表征分析

表2 MFe₂O₄在不同温度下煅烧后磁化强度变化一览表

磁化强度 (emu/g)	Fe ₃ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄
25 °C	91.23	98.13	44.77	84.77
排序 (25 °C)		ZnFe ₂ O ₄ > Fe ₃ O ₄ > CoFe ₂ O ₄ > NiFe ₂ O ₄		
400 °C	15.13	62.47	33.35	76.78
排序 (400 °C)		CoFe ₂ O ₄ > ZnFe ₂ O ₄ > NiFe ₂ O ₄ > Fe ₃ O ₄		
700 °C	0.57	1.15	30.29	54.72
排序 (700 °C)		CoFe ₂ O ₄ > NiFe ₂ O ₄ > ZnFe ₂ O ₄ > Fe ₃ O ₄		

➢ 表示各项在一定温度下与常温下相比，饱和磁化量的下降率。

➢ 吸附剂具有很好的磁分离效果，分离速度快、效率高。

➢ 在高温（400~700 °C）下，CoFe₂O₄磁化强度最高；是作LDH磁性载体的首选。

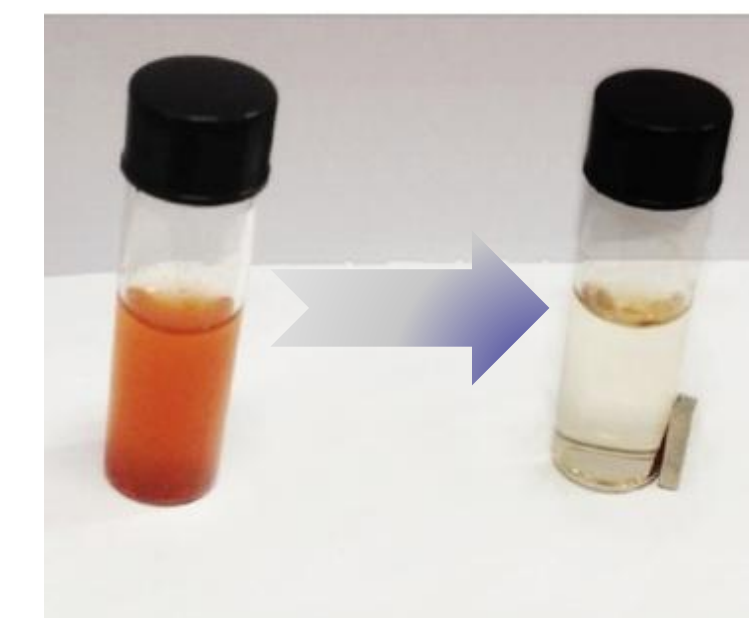


图6 磁分离前后对比实验图

吸附性能测试分析

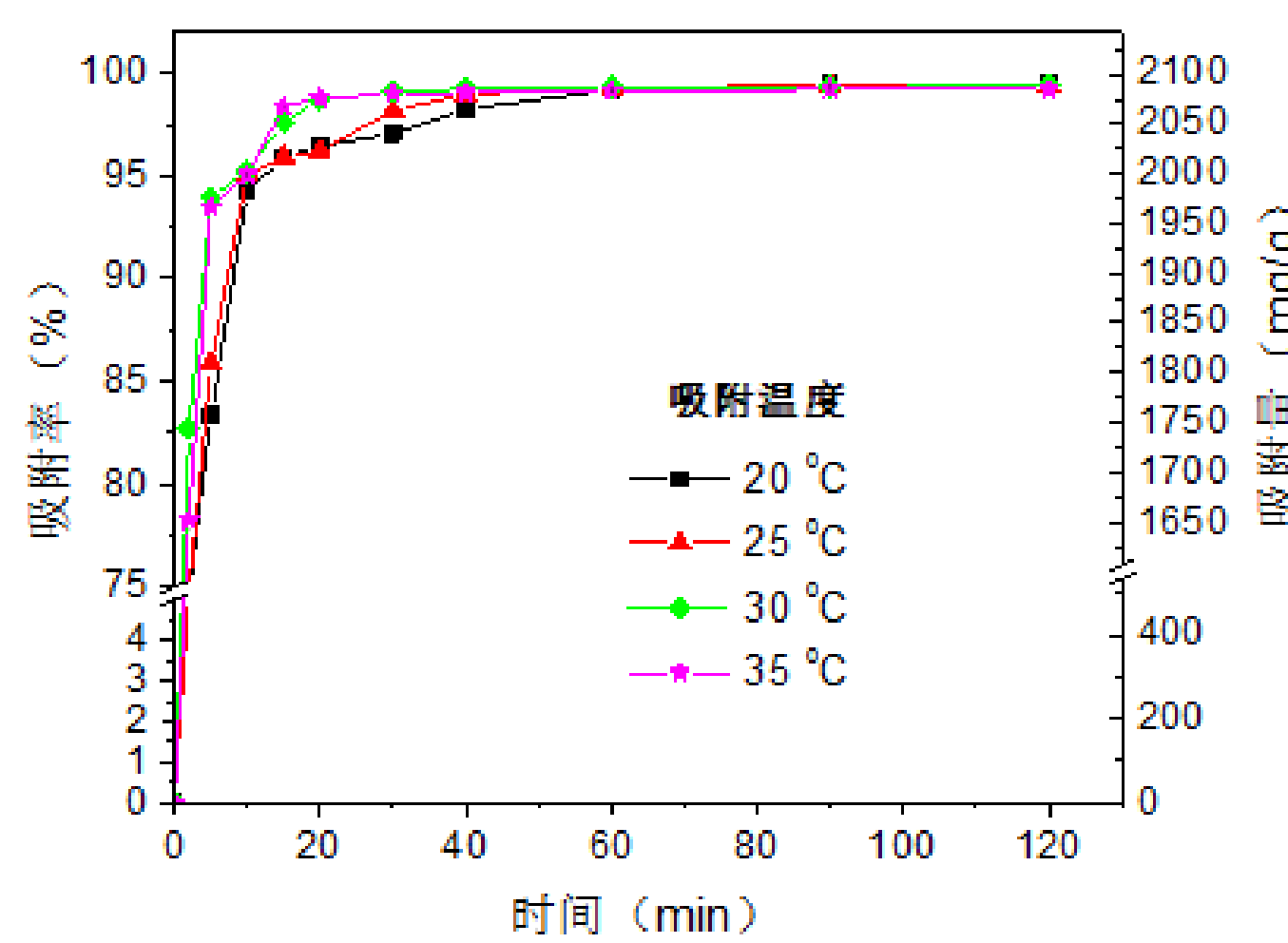


图7 吸附温度对吸附剂CoFe₂O₄@LDH性能的影响

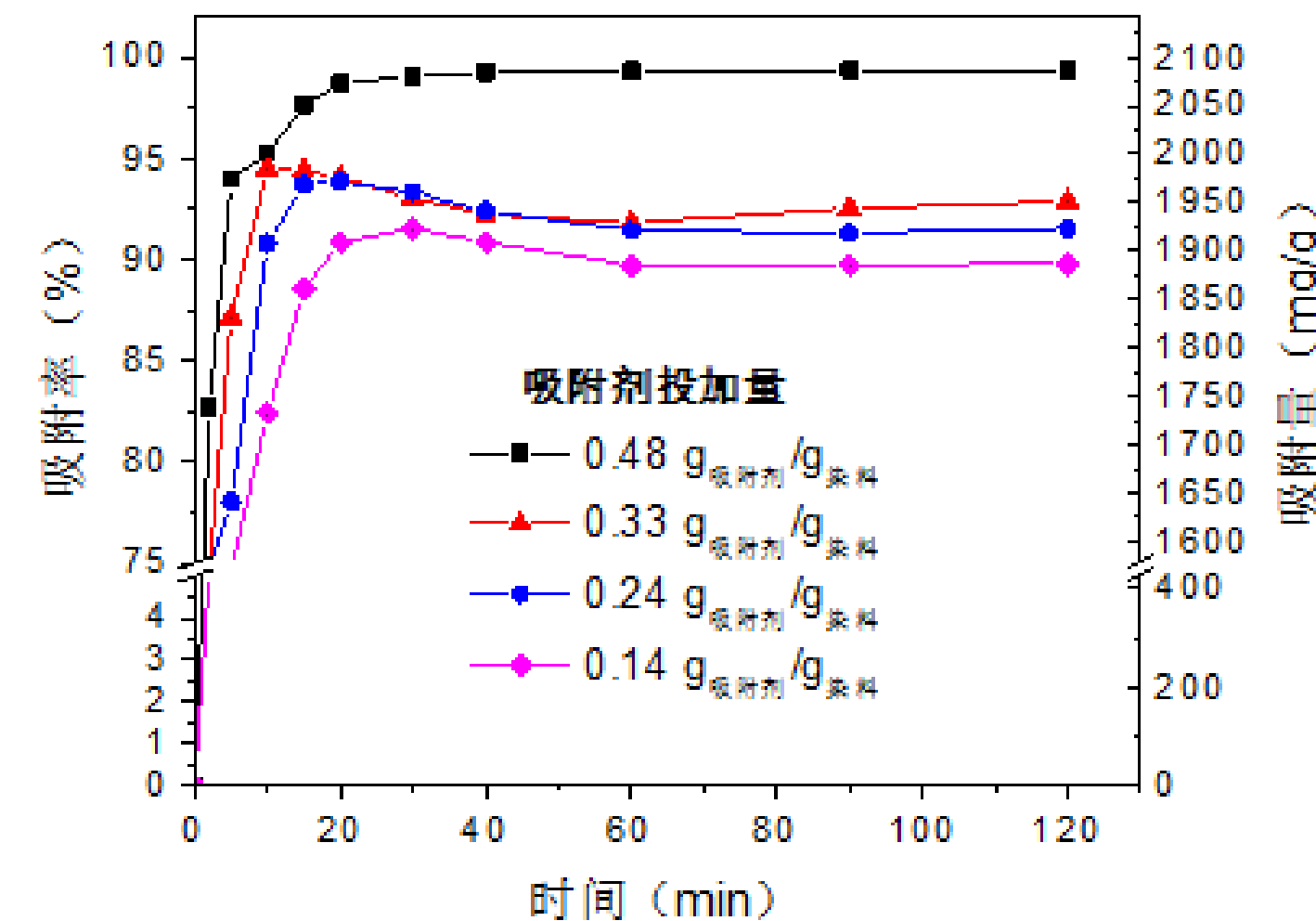


图8 吸附剂CoFe₂O₄@LDH投加量对吸附性能的影响

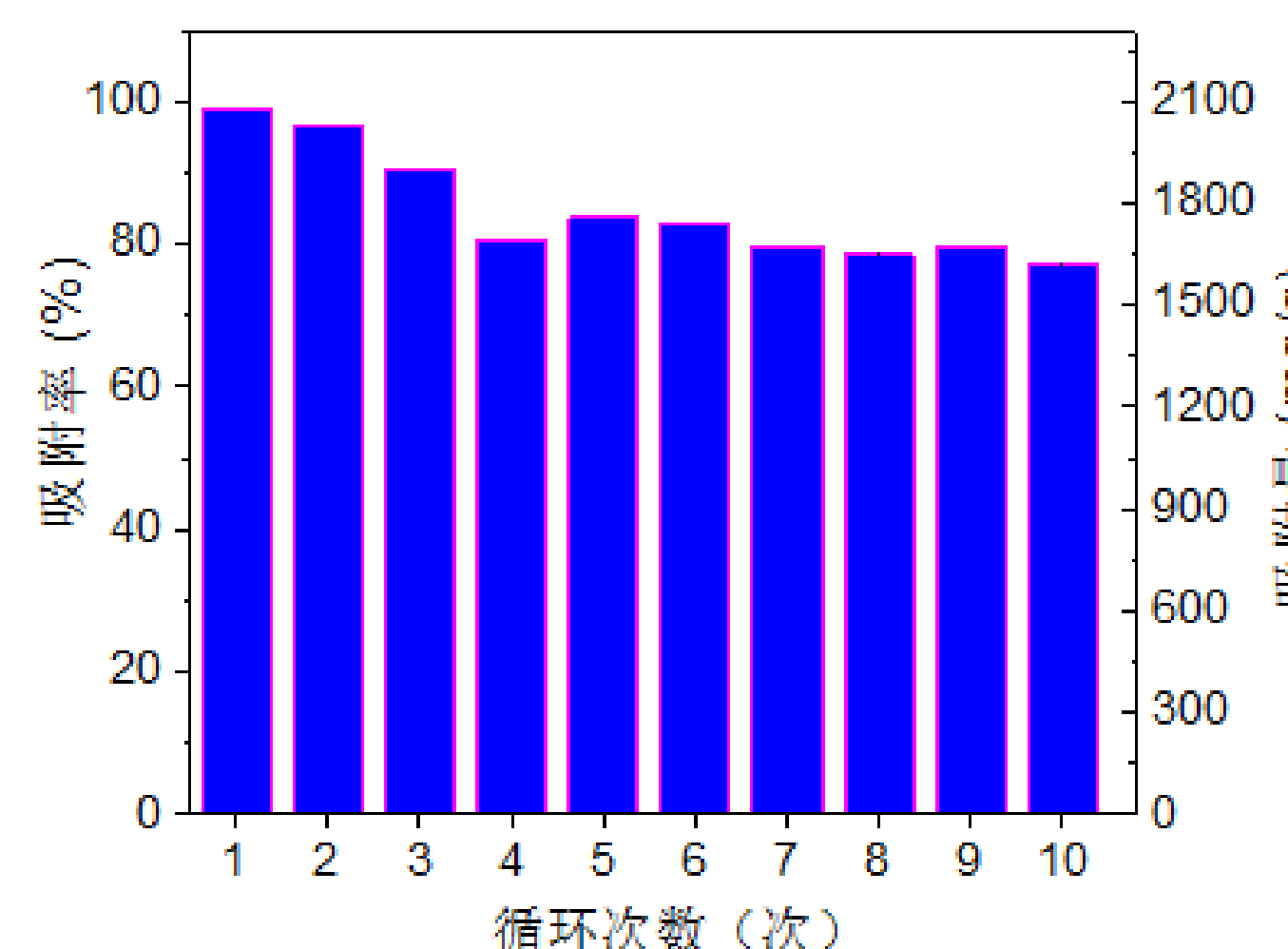


图9 吸附剂CoFe₂O₄@LDH循环使用性测试

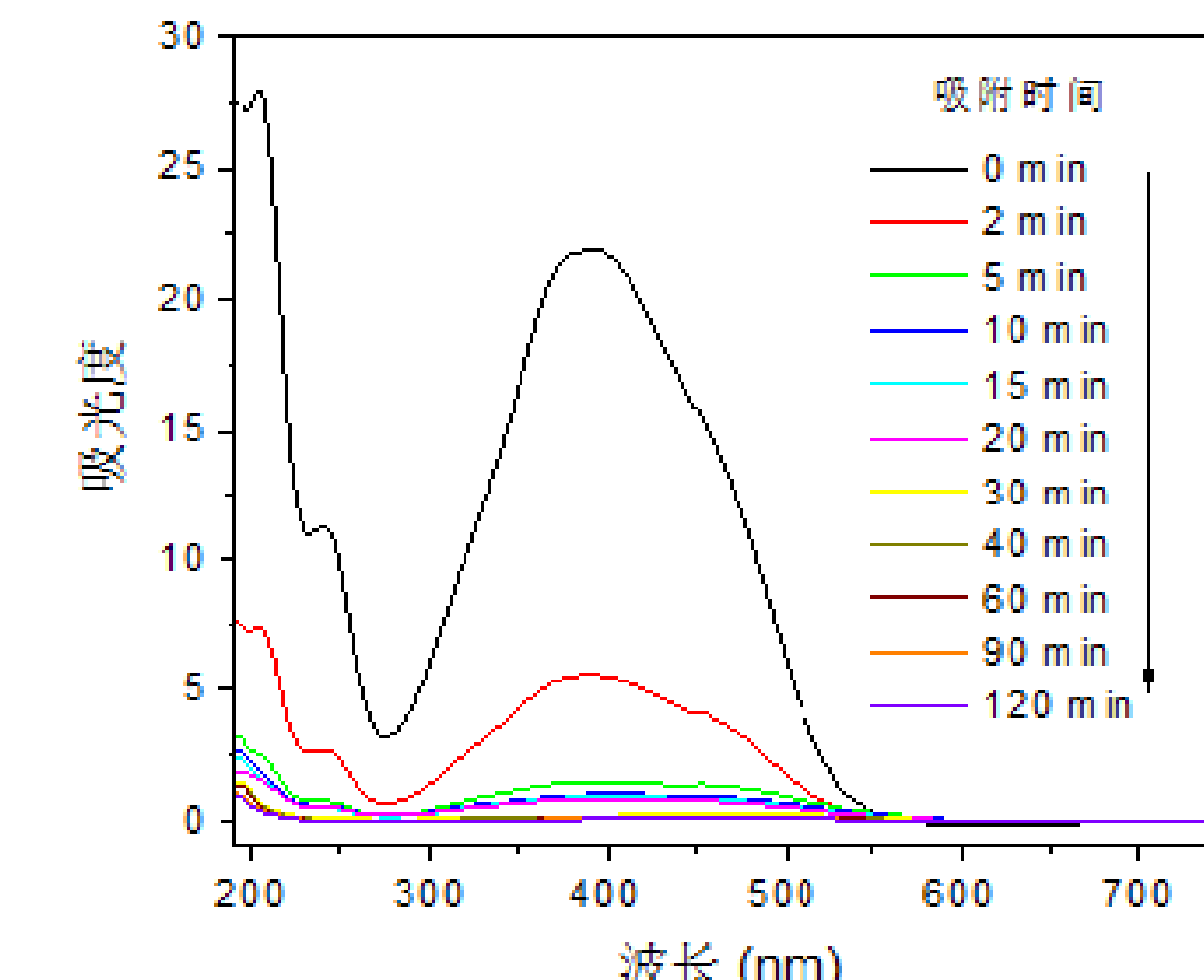


图10 染料弱酸黄4R降解过程的UV-Vis图谱

结论

1. 通过溶剂热法可以值得均相单一的球状纳米颗粒MFe₂O₄，粒径介于300~400 nm之间，进一步可以制备结构形貌较为理想的核壳结构材料MFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ LDH。
2. LDH在MFe₂O₄表面呈垂直生长形态，覆盖厚度与30~100 nm，LDH花瓣状结构厚度约为30 nm，LDH的负载大大增加了材料的比表面积和总孔体积
3. 综合比较分析热稳定性及磁性，CoFe₂O₄更适合作为LDH负载的磁性载体
4. 吸附剂的最佳制备及吸附条件：老化温度（30~60 °C）、老化时间（0.5~48 h）、甲醇/水（1:1）、Mg/Al溶液浓度（C(Al) = 15 mmol/L）、吸附温度（20~35 °C）、离子强度（0.001~0.01 mol/L）、溶液pH（7.0~9.0）、煅烧温度（400 °C）、吸附剂投加量（1.13 g(Fe₃O₄@Mg₃Al-CO₃ CLDH)/g(染料)；0.48 g(CoFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ CLDH)/g(染料)。
5. Fe₃O₄@Mg₃Al-CO₃ CLDH和CoFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ CLDH对弱酸黄4R染料的去除率分别为92.8%（吸附量为1392 mg/g）和99.6%（吸附量为2016 mg/g）；循环平衡吸附量分别为1024 mg/g和1680 mg/g。CoFe₂O₄@Mg₃Al-CO₃ CLDH是一种高效清洁的吸附剂，充分体现了LDH的“记忆效应”和材料的磁效应。

课题来源：国家自然科学基金

研究成果

Q. J. Yan, Z. Zhang, Y. L. Zhang, A. Umar, Z. H. Guo, D. O'Hare, Q. Wang*. Hierarchical Fe₃O₄ Core-Shell Layered Double Hydroxide Composites as Magnetic Adsorbent for Anionic Dyes Removal from wastewater[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 25(2015) 4182–4191. (IF= 2.94)