

MgAl 水滑石-碳纳米管复合材料的制备及其吸附盐酸四环素综合实验设计

边丽^{1,2} 林悦^{1,2} 姜乐涛^{1,2}

1.河北地质大学 宝石与材料学院, 河北 石家庄 050031

2.河北地质大学 硅酸盐固废资源化利用河北省工程研究中心, 河北 石家庄 050031

[摘要] 本论文设计了包含 MgAl 水滑石-碳纳米管复合材料的制备, 静态吸附实验评价和结构与性质表征的吸附综合实验。通过去除模拟盐酸四环素废水评价了其吸附性能, 利用 X 射线衍射和 N₂ 吸附脱附对其进行了表征, 研究了吸附性能与吸附剂结构性质之间的关系。本实验融合了多学科知识, 具有较强的适用性和可操作性, 充分调动学生做实验的积极性, 学生的创新能力和动手能力以及学科素养得到了提升。

[关键词] 综合实验; 水滑石; 碳纳米管; 吸附

DOI: 10.33142/fme.v6i6.17043

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

Design of comprehensive experiment for the Preparation of MgAlLDHs-CNTs Composite Materials and Their Adsorption of Tetracycline Hydrochloride

BIAN Li^{1,2}, LIN Yue^{1,2}, JIANG Letao^{1,2}

1. School of Gemology and Materials Science, Hebei University of Geosciences, Shijiazhuang, Hebei 050031, China

2. Hebei Engineering Research Center for Silicate Solid Waste Resource Utilization, Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei, 050031, China

Abstract: This paper designed a comprehensive adsorption experiment including the preparation of MgAl hydrotalcite-carbon nanotubes composite materials, static adsorption experiments for evaluation, and structural and property characterization. The adsorption performance was evaluated by removing simulated tetracycline hydrochloride wastewater. X-ray diffraction and N₂ adsorption-desorption were used for characterization, and the relationship between adsorption performance and the structural properties of the adsorbent was studied. This experiment with the strong applicability and operability, integrated multi-disciplinary knowledge. It fully mobilized students' enthusiasm for experiments, and enhanced students' innovative ability, practical ability and disciplinary literacy.

Keywords: comprehensive experiment; hydrotalcite; carbon nanotubes; adsorption

随着全球医药卫生领域的进步和现代畜牧养殖业的集约化发展, 抗生素作为疾病防治与治疗的重要药物, 其使用量呈现持续增长态势。近年来, 我国水环境中抗生素残留的监测数据反映出污染现状的严峻性。我国《“十四五”生态环境保护规划》明确将抗生素等新污染物纳入重点管控范畴。吸附法是目前处理抗生素废水的主要方法, 具有经济、运行可靠, 可重复使用等特点而备受关注。其中, 具有高效吸附效果的吸附剂的研发是吸附法去除抗生素废水的关键。

水滑石 (Layered Double Hydroxides, LDHs) 是一种阴离子型层状金属氢氧化物, 具有阴离子可交换性、热稳定性和记忆效应等特点而被广泛应用于吸附、催化和阻燃等研究领域。虽然水滑石对水中污染物具有吸附性能, 但是它容易发生团聚, 导致比表面积减小, 从而影响其吸附效果。因此, 一般通过与其他材料一起制备形成复合材料, 提升其吸附效果。碳纳米管 (Carbon Nanotubes, 缩写为 CNTs) 是一种常见的多孔结构特性碳材料, 具有大比表面积和多种官能团等特点, 在多个领域得到了应用。CNTs 可以与 LDHs 复合, 利用 CNTs

和 LDHs 的互补优势, 实现高效吸附一定溶质或污染物的目的。

随着经济的高速发展和高等教育的不断改革, 对大学生的教育要求已经从单纯掌握书本知识到提升动手能力和创新能力。^[1] 基于此, 以建设“双一流专业”为契机, 增加“综合研究型实验”教学, 有助于提高学生的创新素质和动手能力。本实验以 MgAlLDHs-CNTs 复合材料为吸附剂, 盐酸四环素 (Tetracycline Hydrochloride, 简称 TC) 为探针模拟吸附物质, 通过静态吸附实验研究 MgAlLDHs-CNTs 对 TC 的吸附性能, 并研究吸附剂结构性质与吸附性能之间的关系。

1 实验目的

- (1) 掌握 MgAlLDHs-CNTs 复合材料的制备方法;
- (2) 理解紫外可见分光光度计的工作原理;
- (3) 掌握 MgAlLDHs-CNTs 复合材料吸附水中 TC 的基本原理、实验方法和数据处理方法;
- (4) 了解 X 射线衍射 (XRD) 和 N₂ 物理吸附 (BET) 等表征技术的工作原理和简单操作, 能够通过表征测试数据简单分析样品结构和性质, 及其与吸附性能之间的关系。

2 实验原理

2.1 MgAILDHs-CNTs 复合材料吸附 TC 的原理

近年来医药、畜牧等领域不规范使用 TC 类抗生素,造成水体污染,威胁人类健康和生态环境。吸附法是一种高效处理废水的技术。MgAILDHs-CNTs 复合材料吸附 TC 的基本原理主要结合了两者的结构特性与化学作用,具体可从以下方面理解:

(1) 物理吸附作用——多孔结构的协同吸附

CNTs 本身具有丰富的微孔和介孔结构,比表面积大,能通过范德华力对 TC 分子进行物理吸附。而 MgAILDHs 的层状结构也存在层间空隙,与 CNTs 的孔隙形成互补,增加了复合材料的吸附位点和吸附容量。

(2) 化学吸附与静电作用

水滑石的层状化学特性: MgAILDHs 的层板带正电荷 (Mg^{2+} 、 Al^{3+} 形成的羟基层), 层间可交换阴离子 (如 CO_3^{2-})。TC 在水溶液中会离解出阴离子, 通过静电吸引与 LDHs 层板的正电荷结合, 同时可能与层间阴离子发生交换吸附; 表面官能团的作用: LDHs 表面的羟基 ($-OH$) 和 CNTs 表面的含氧官能团 (如羧基、酚羟基等), 可与 TC 分子中的极性基团 (如羟基、酰胺基) 形成氢键, 增强吸附稳定性。

(3) 协同增强效应

MgAILDHs-CNTs 复合材料中, LDHs 的层状结构与 CNTs 的多孔网络相互支撑, 不仅提高了材料的机械强度, 还减少了吸附过程中的孔道堵塞, 使 TC 分子更易扩散至内部吸附位点, 实现物理吸附与化学吸附的协同增效。

2.2 紫外可见分光光度计的工作原理

基于物质对特定波长光的吸收特性, 通过测量吸光度与溶液浓度的定量关系进行分析。其核心原理遵循朗伯-比尔定律, 仪器由光源、单色器、吸收池、检测器等组件协作完成光谱测量。

2.3 实验中涉及到的相关表征技术工作原理

(1) X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 基于布拉格方程和晶体中原子周期性排列引发的 X 射线相干衍射现象。当 X 射线与晶体材料发生相互作用时, 其衍射方向和强度可反映材料的晶体结构、晶面间距等关键信息;

(2) N_2 物理吸附 (BET) 基于多层气体吸附理论, 通过测量固体材料对氮气的吸附量来计算比表面积和孔径分布。其核心在于利用 BET 方程处理吸附数据, 主要步骤包括气体吸附、建立吸附等温线及模型计算, 适用于多孔材料的表面特性分析。

3 实验仪器与药品

实验仪器: 电子天平、集热式恒温加热磁力搅拌器、PH 计、循环真空泵、电热恒温鼓风干燥箱、玛瑙研钵, 振荡器、紫外可见分光光度计、X 射线衍射仪、比表面积分析仪等。

实验药品: 九水合硝酸铝、氯化镁、氢氧化钠、CNTs、TC、98%浓硫酸、高纯水等。

4 实验步骤

4.1 MgAILDHs-CNTs 复合材料的制备

(1) MgAILDHs 材料的制备

取若干质量的硝酸铝和氯化镁 (两者摩尔比是 1:2) 配置成 50ml 水溶液 A, 同时配置浓度是 4mol/L 的 NaOH 水溶液 B 50ml, 在搅拌的条件下, 向 A 溶液中缓慢滴加溶液 B, 使 pH 至 10, 经搅拌一定时间, 在通风橱中静置若干时间后, 经洗涤、干燥和研磨得到样品, 标记为 MgAILDHs。

(2) MgAILDHs-CNTs 材料的制备

CNTs 预处理: 取一定质量的 CNTs 置于盛有浓硫酸的烧杯中, 磁力搅拌 2h, 经洗涤干燥后, 将所得的 CNTs 磨细备用。

浸渍沉淀法: 首先, 取若干质量的硝酸铝和氯化镁 (两者摩尔比是 1:2) 配置成 50ml 溶液 A, 同时配置浓度是 4mol/L 的 NaOH 水溶液 B, 在搅拌条件下将若干质量的 CNTs 置于溶液 A 中形成悬浊液 C, 接着向悬浊液 C 中缓慢滴加溶液 B, 使 pH 至 10, 继续搅拌 2h 后, 经洗涤、干燥和研磨得到样品, 标记为 MgAILDHs-CNTs。

4.2 静态吸附实验

称取 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 吸附剂各 300mg, 分别加入到两个棕色广口瓶中 (瓶内盛有浓度 30mg/L TC 液 50ml)。将上述两个棕色广口瓶盖好塞子后, 放在 25℃、75r/min 条件下震荡 6h。然后经紫外可见分光光度计定量分析吸附平衡量。具体方法参见文献。^[2]

4.3 材料表征测试

(1) XRD: 本实验采用日本 Rigaku D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪进行材料物相测定分析。Cu/K α ($\lambda=0.154056nm$) 辐射源, 石墨单色滤光片, 工作电压为 40 kV, 工作电流 100mA, 计数器 SC。扫描速度 0.1 °/s, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$ 。

(2) BET: 比表面积和孔结构参数在 autosorb iQ Gas Sorption System 7 型物理吸附仪上测定。测定前样品先经 120℃ 真空脱气预处理 3h, 然后在 N_2 分压为 0~0.3MPa 于液氮温度 (-196℃) 下测定 N_2 的吸附量, 再于室温下进行 N_2 吸脱附实验。由 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算样品比表面积, 用 DFT 方法计算孔分布曲线。

5 结果与讨论

5.1 MgAILDHs-CNTs 复合材料对 TC 的吸附性能

图 1 是 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 对 TC 的吸附性能图。由图 1 可知, MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 对 TC 的吸附性能是不同的, MgAILDHs-CNTs 的平衡吸附量 (47.37mg/g) 大于 MgAILDHs 的平衡吸附量 (40.08mg/g), 大约高出 7 个单位。说明 MgAILDHs-CNTs 的吸附行为优于 MgAILDHs。

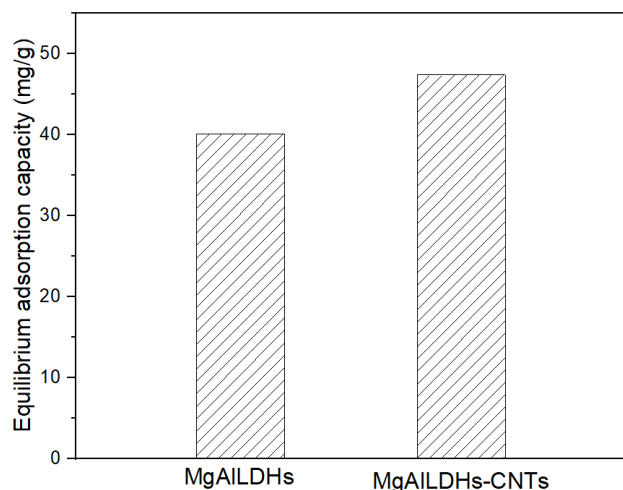


图1 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 对 TC 的吸附性能

5.2 MgAILDHs-CNTs 复合材料的 XRD 表征结果

图 2MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNT 的 XRD 图, 由图 2 可以看出, 吸附剂 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 分别在 $2\theta=12.3^\circ$, 24.3° , 35.6° , 39.8° , 46.6° , 61.7° , 62.7° 处出现了水滑石的 (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) 晶面的特征衍射峰^[3], 说明 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNT 具备水滑石结构。吸附剂 MgAILDHs-CNTs, 出现了 CNTs (002) ($2\theta=26.25^\circ$) 晶面和 (101) 晶面 ($2\theta=43.78^\circ$) 的衍射峰特征^[4]。由上述可知, 碳纳米管与水滑石复合形成 MgAILDHs-CNTs 吸附剂材料, 没有破坏水滑石的结构特征。

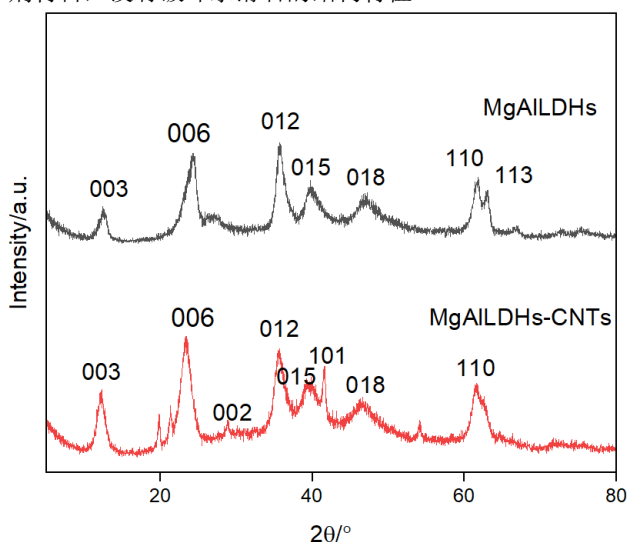


图2 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNT 的 XRD 图

5.3 MgAILDHs-CNTs 复合材料的 BET 表征结果

图 3 和图 4 分别是 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的 N_2 吸附脱附曲线图及孔径分布图。根据 IUPAC 的分类要求标准, 从图 3 可知, 吸附剂 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的吸脱附曲线是 IV 型曲线, 说明制备

所得的吸附剂材料是介孔结构材料。根据图 4 可知, 吸附剂的孔径范围主要分布在 10~60nm 之间。

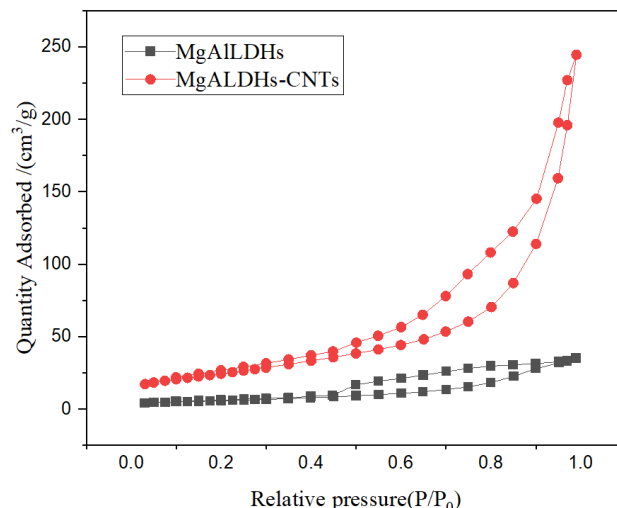


图3 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的 N_2 吸附脱附曲线图

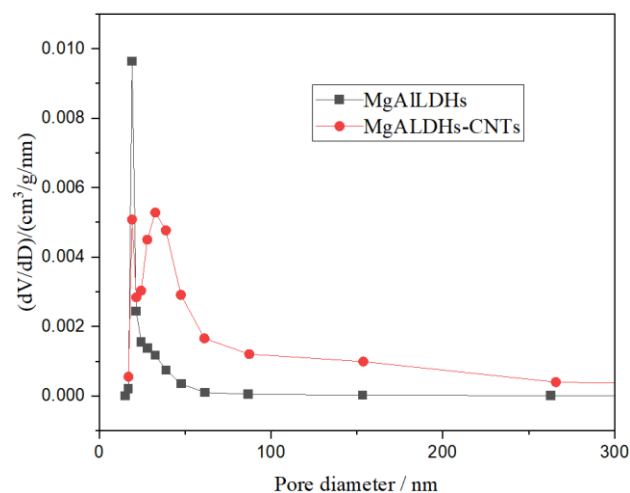


图4 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的孔径分布图

表 1 列出了 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的比表面积和织构参数。由表 1 可知, MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNTs 的比表面积分别是 $47.0760\text{m}^2/\text{g}$ 和 $124.250\text{m}^2/\text{g}$, 说明 LDHs 与 CNTs 复合提高了材料的比表面积, 增加了约 $77\text{m}^2/\text{g}$, 从而导致 MgAILDHs-CNTs 吸附位点数量较多, 结合前面的吸附实验数据, 也解释了 MgAILDHs-CNTs 吸附性能优于 MgAILDHs 的原因。

表 1 MgAILDHs 和 MgAILDHs-CNT 的比表面积和织构参数

名称	比表面积 (m^2/g)	孔体积 (cm^3/g)	孔大小 (nm)
MgAILDHs	47.076	0.064	19.069
MgAILDHs-CNTs	124.250	0.386	32.611

6 结束语

本实验是我校材料科学与工程专业的“综合实验”课程中的研究型实验部分, 课前要求学生查阅文献设计

实验方案。主要包括, 吸附剂的制备方法、静态吸附实验、紫外可见分光光度计定量分析 TC 的方法和表征手段。

本实验的课时建议安排为 18 学时, 可分三天完成, 每天完成六学时, 依次分别是①MgAlLDHs-CNTs 复合材料的制备; ②静态吸附实验; ③材料表征测试, 也就是实验 4.1、4.2 和 4.3 部分。

可以根据实验条件、实验课时和同学兴趣, 在本实验实操中做以下方向改进①在静态实验测试中, 可以考察吸附剂投加量、溶液初始浓度和 PH 等因素对吸附效果的影响; ②本实验中探针物质也可选择其他抗生素, 如金霉素等, 从而实验更具有应用性和实用性; ③还可以研究吸附动力学以及吸附剂稳定性等。

此实验可以让学生了解材料, 环境等密切相关领域的科学研究前沿, 加深对本专业科学研究的认识, 提高学生的实验实操能力和创新能力, 为以后进一步深造或工作打下坚实的基础。

项目基金: 2023 年度河北地质大学教学改革研究与实践项目 (编号: 2023J38)。

[参考文献]

- [1]杨一琼,丁乔,张晓东.环境化学综合设计实验——镁铝水滑石的制备、表征及其对水中消毒副产物的吸附作用[J].化学教育,2018,39(14):63-66.
- [2]Gao R., Huang Y., He J., et al. Preparation of MgAl layered double oxides and its adsorption kinetics for ciprofloxacin hydrochloride in water[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2022,41(6):13899-13908.
- [3]周玲.软模板法制备多级孔道水滑石及其吸附强化作用研究[D].西安:西安石油大学,2021.
- [4]陈曼,李阳,范晓彬,等.氮掺杂碳纳米管活化过二硫酸盐降解含盐废水中的双酚 A[J].化学工业与工程,2025(5):1-11.

作者简介: 边丽 (1978—), 女, 河北邯郸人, 毕业于天津大学, 副教授, 博士, 主要研究方向为无机纳米材料。