

# 氢氧化钾碱蚀法制备多孔 MgAl 氢氧化物 及其二氧化碳吸附性能

高婉, 蹇蒙, 冯艳艳\*, 李彦杰

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** **目的** 类水滑石化合物用于  $\text{CO}_2$  吸附时存在分散性差和有效比表面积低的问题。**方法** 以硝酸镁和硝酸铝为金属盐前驱体, 以尿素为沉淀剂, 采用水热法合成具有层状结构的 MgAl 水滑石, 之后利用铝物种的两性性质, 通过氢氧化钾碱蚀处理 MgAl 水滑石脱除部分铝物种以形成孔道, 从而获得多孔 MgAl 氢氧化物并用于二氧化碳的吸附。借助 X 射线衍射、扫描电镜、低温氮气吸附/脱附、红外分析等研究碱蚀时间对所得 MgAl 氢氧化物结构形貌的影响。之后, 采用热重分析仪测试样品的二氧化碳吸附性能, 并且分别采用一阶动力学模型、伪二阶动力学模型对吸附数据进行拟合。**结果** 与未碱蚀样品比较, 当碱蚀时间为 12 h 时, 样品 LDH-12 的比表面积和孔体积都有所增加, 其中比表面积由  $8.8 \text{ m}^2/\text{g}$  变为  $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这有利于吸附活性位点的暴露; 样品 LDH-12 对二氧化碳有着较优的吸附性能, 其吸附容量为  $19.6 \text{ mg/g}$ 。**结论** 碱蚀处理对样品的形貌结构及吸附性能有着很大的影响。适宜的碱蚀时间有利于样品孔结构的进一步发育, 使得更多的吸附活性位暴露, 从而较大程度地提高其对二氧化碳的吸附能力。

**关键词:** MgAl 氢氧化物; 二氧化碳吸附; 碱蚀; 比表面积; 活性位; 吸附动力学模型

中图分类号: TQ028; TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)11-0386-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.033

## Adsorption of $\text{CO}_2$ on Porous MgAl Hydroxides Prepared by Alkaline Etching of KOH Solution

GAO Wan, QIAN Meng, FENG Yan-yan\*, LI Yan-jie

(Department of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guangxi Guilin 541004, China)

**ABSTRACT:** A large amount of  $\text{CO}_2$  has caused adverse effects on people's life, and it is imperative to reduce the concentration of  $\text{CO}_2$  in the atmosphere. As an effective way to capture  $\text{CO}_2$ , hydrotalcite-like compounds have problems of poor dispersion and low effective specific surface area for use in  $\text{CO}_2$  adsorption. To address these problems, MgAl layered double hydroxides (LDHs) were firstly prepared via one-pot hydrothermal method with  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as precursors and urea as precipitator. Then, taking advantage of the amphoteric nature of Al species, MgAl hydroxides were treated by alkaline

收稿日期: 2022-09-16; 修订日期: 2023-07-15

Received: 2022-09-16; Revised: 2023-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (21606058); 广西自然科学基金 (2017GXNSFBA198193)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21606058) and the Natural Science Foundation of Guangxi (2017GXNSFBA198193)

引文格式: 高婉, 蹇蒙, 冯艳艳, 等. 氢氧化钾碱蚀法制备多孔 MgAl 氢氧化物及其二氧化碳吸附性能[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 386-393.

GAO Wan, QIAN Meng, FENG Yan-yan, et al. Adsorption of  $\text{CO}_2$  on Porous MgAl Hydroxides Prepared by Alkaline Etching of KOH Solution[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 386-393.

\*通信作者 (Corresponding author)

etching of KOH solution to remove Al species to obtain porous MgAl hydroxides with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. The morphologies and structures of porous MgAl hydroxides with various alkaline etching times were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption/desorption and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. The characterization results showed that with alkaline etching, the characteristic peaks at 2θ of 23.6°, 39.7° and 47.1° changed from narrow and sharp single peaks to double peaks. The removal of Al species led to the destruction of the characteristic peaks of MgAl hydroxides, along with the appearance of characteristic peaks of Mg(OH)<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub>. With the alkaline etching time increased, more Al species were removed, and the characteristic peaks of Al(OH)<sub>3</sub> became weaker, while the characteristic peaks of Mg(OH)<sub>2</sub> became stronger. Compared with the sample LDH-0 without alkaline etching, with the alkaline etching time of 12 h, the specific surface area and pore volume of the sample LDH-12 increased, and the specific surface area of LDH-12 changed from 8.8 m<sup>2</sup>/g to 16.6 m<sup>2</sup>/g, which was conducive to the exposure of adsorption active sites. In addition, after the alkaline etching treatment, the modified samples still maintained the regular hexagonal morphology, but the layer structure of the samples became thinner with the rougher surface, indicating that the alkaline etching could remove some Al species from the sample. With the prolongation of the alkaline etching time, the sample LDH-24 presented a regular hexagonal ring, and part of the structure began to be destroyed. CO<sub>2</sub> adsorption performances of the samples were conducted by a thermogravimetric analyzer, and the adsorption data were fitted by the first-order and pseudo-second-order models. Obviously, the adsorption of the alkaline-etched adsorbents was significantly improved, and the sample LDH-12 possessed the superior CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 19.6 mg/g. As the alkaline etching time further increased, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of LDH-18 declined. Additionally, the fitting coefficient of the pseudo-second-order model was higher than that of the first-order model, which suggested the existence of chemical adsorption. These above results show that the alkaline etching treatment had an obvious effect on the morphology and structure of the samples, and the adsorption performance of the alkaline-etched samples are greatly improved. Moreover, an appropriate alkaline etching time could advance the development of pore structure of the adsorbent and facilitate the contact between CO<sub>2</sub> molecules and the active sites over the adsorbent, thus promoting CO<sub>2</sub> capture to a large extent. Consequently, this work will be beneficial to solve the problems in traditional hydrotalcite-like compounds for CO<sub>2</sub> adsorption and have great potential and important academic significance for fabricating high-efficient CO<sub>2</sub> adsorbent materials.

**KEY WORDS:** MgAl hydroxides; CO<sub>2</sub> adsorption; alkaline etching; specific surface area; active sites; adsorption kinetic models

随着社会的快速发展, 大气中 CO<sub>2</sub> 浓度不断升高, 到如今其导致的温室效应, 已变得尤为明显, 若不加以控制, 将导致海平面不断上升, 威胁人类的发展<sup>[1-2]</sup>。目前, 人类对化石资源的依赖程度仍然很高, 化石资源的燃烧产生大量的二氧化碳, 进而加剧温室效应。因此, CO<sub>2</sub> 浓度的降低与控制刻不容缓。世界各国积极响应《巴黎协定》提出的二氧化碳零排放目标, 并且采取多种措施进行减排, 其中, 开展二氧化碳的捕集与封存技术是降低二氧化碳排放的一种有效的措施<sup>[3-5]</sup>。常用的 CO<sub>2</sub> 吸附剂有: 碳基吸附剂、沸石分子筛、金属有机骨架吸附剂 (MOFs)、水滑石类吸附剂、负载胺基吸附剂以及金属氧化物等<sup>[6-11]</sup>。由于吸附剂的制备成本低、吸附温度范围广, 进而成为研究的热点。

镁铝 (MgAl) 水滑石是一种层状金属氢氧化物, 从最先在自然界的矿物质中被发现到首次人工合成再到科技发达的今天, 水滑石的合成方法也越来越多, 主要有水热合成法、共沉淀法、插入法、焙烧还原法、溶胶-凝胶法和微波合成法等<sup>[12-17]</sup>。水滑石因

其结构和组成的可调控性具有很大的研究潜力, 在阻燃、催化、吸附、医药等领域<sup>[18-21]</sup>都有着良好的应用前景。此外, 由于原料丰富、成本低廉、制备工艺简单, MgAl 水滑石是一种理想的二氧化碳吸附材料。但由于其高度聚集的类石结构, 导致 MgAl 水滑石的二氧化碳捕获能力相对较低<sup>[22-23]</sup>。

针对这一问题, 本文拟通过调控吸附剂的制备条件以增加吸附过程中二氧化碳与吸附剂有效活性位的可利用比表面积, 从而进一步提高其吸附能力。北京化工大学孙晓明教授课题组<sup>[24]</sup>以钴铝水滑石纳米片为基体, 利用碱蚀法通过移除水滑石内部的铝离子制备得到高电容的钴基超薄纳米片材料。究其原因是在于铝离子的移除增加了材料内部的孔道, 提高了材料的有效比表面积。所以, 结合铝化合物的两性性质, 采用碱蚀法利用氢氧化钾对 MgAl 水滑石中的铝物种进行脱除以形成纳米孔道, 进而提高材料内部的可利用比表面积, 暴露更多的有效吸附位点, 从而得到高效的二氧化碳吸附剂。

因此, 本文以 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O

为金属盐前驱体,采用水热法合成层状  $\text{MgAl}$  水滑石,然后通过氢氧化钾碱蚀处理脱除部分铝物种从而形成孔道,以研究碱蚀时间对吸附剂形貌结构及二氧化碳吸附性能的影响。通过 X 射线衍射、扫描电镜、低温氮气吸附/脱附、红外光谱等对所得样品的结构形貌特征进行分析。利用热重分析仪对样品的二氧化碳吸附性能进行测试,然后借助一阶动力学方程、伪二阶动力学方程对吸附数据进行拟合,以研究二氧化碳在吸附剂上的作用机理。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

以  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为金属盐前驱体,控制  $\text{Mg}/\text{Al}$  物质的量比为 2:1 (镁铝总物质的量为 8 mmol)。将 1.37 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.00 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  以及 4.32 g 尿素溶于 70 mL 蒸馏水中,待搅拌均匀后,将溶液转移至 100 mL 反应釜中,于 120 °C 下反应 12 h。待反应结束冷却至室温后,将产物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次,最后在 80 °C 下过夜干燥。

称取上述样品 0.5 g 于 3 mol/L 氢氧化钾溶液 (50 mL) 中,搅拌 10 min 后将所得混合物转移至反应釜中,分别于 95 °C 反应 6、12、18、24 h。反应结束后,对产物离心分离,用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次至中性,之后于 80 °C 下过夜干燥。收集样品并命名为 LDH- $x$ , 其中  $x$  表示碱蚀时间,即所得样品分别命名为 LDH-6、LDH-12、LDH-18、LDH-24。另外,作为对比样品,未碱蚀处理样品命名为 LDH-0。

### 1.2 样品表征

样品的晶型结构是利用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert<sup>3</sup> Power 型衍射仪进行分析的。测试条件:靶源 Cu K $\alpha$ , 波长  $\lambda$  为 0.154 06 nm, 扫速 15 (°)/min, 扫描范围 5°~90°。

利用日本日立公司生产的 SU5000 型扫描电镜在加速电压 5.0 kV 下分析样品的微观形貌,同时借助 Bruker XFlash@6|10 型能谱仪 (EDS) 分析样品的元素含量。测试前,粘取少量样品于导电胶上,然后转入电镜中进行观察。样品的孔结构是在 TriStar II 3020 型全自动比表面积测定仪上进行的。测试条件:77 K 下进行  $\text{N}_2$  吸附/脱附。采用美国 Thermo Scientific 公司生产的 Nicolet Is10 型红外光谱仪对样品中的基团类型进行分析,测试波长范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3 吸附性能测试

利用美国 TA 公司生产的 TGA-Q500 型热重分析仪对样品的吸附性能进行测试<sup>[25-26]</sup>,装置流程如图 1 所示。试验时,将一定量的吸附剂装入托盘中,通入

氦气保护气,气流流量设定为 50 mL/min,然后以 5 °C/min 升温速率加热至吸附温度 70 °C,恒温 1 h 后,将氦气切换为二氧化碳气体 (体积分数为 99.999%),开始进行吸附试验,吸附时间为 60 min,吸附压力为 1 个大气压。

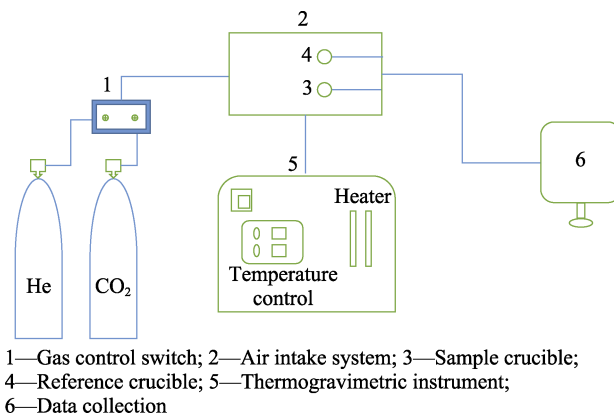


图 1 二氧化碳吸附试验流程

Fig.1 Flow chart of carbon dioxide adsorption experiment

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 2 为样品的 X 射线衍射图。对于未碱蚀样品,其纯度较高,基本没有杂相存在,对应于  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  标准谱的(003)、(006)、(012)、(015)、(018)等晶面的衍射峰。此外,34.3°、35.6°处较弱的特征峰与 35.0°处的特征峰所形成的三重峰也与  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  标准谱的特征峰相吻合,再次验证生成  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。碱蚀处理后,在衍射角约为 23.6°、39.7°、47.1°处的特征峰由窄而尖锐的单峰变成二重峰,原因在于铝物种的脱除导致  $\text{MgAl}$  水滑石的特征峰被破坏,从而分别出现  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  结构的特征峰;随着碱蚀时间的增加,越来越多的铝物种被脱除,23.6°、47.1°处  $\text{Al}(\text{OH})_3$  结构的特征峰越来越弱,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  结构的特征峰则越来越强。

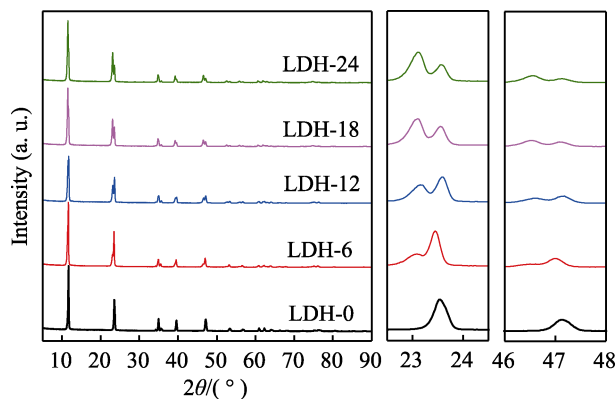


图 2 样品的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of samples



2.2 形貌分析

图 3 为样品的扫描电镜图。样品 LDH-0 呈规则的正六边形片状结构, 且表面较为平滑, 属于典型的水滑石结构。碱蚀处理后, 样品 LDH-6 依旧保持正六边形状, 但表面开始变得粗糙, 且在片的中心区域出现镂空现象, 这是由于碱蚀处理, 使得铝物种被脱

除, 水滑石的结构被破坏导致的。随着碱蚀时间的增加, 片层中心的镂空区域不断扩大, 且片层不断变薄。当碱蚀时间继续增加时, 样品 LDH-24 呈现为正六边形的环状结构, 并且部分结构开始破碎。这说明碱蚀处理能在很大程度上改变 MgAl 水滑石的表观形貌。图 4 展示了样品 LDH-0 和 LDH-12 的能谱分析, 表 1

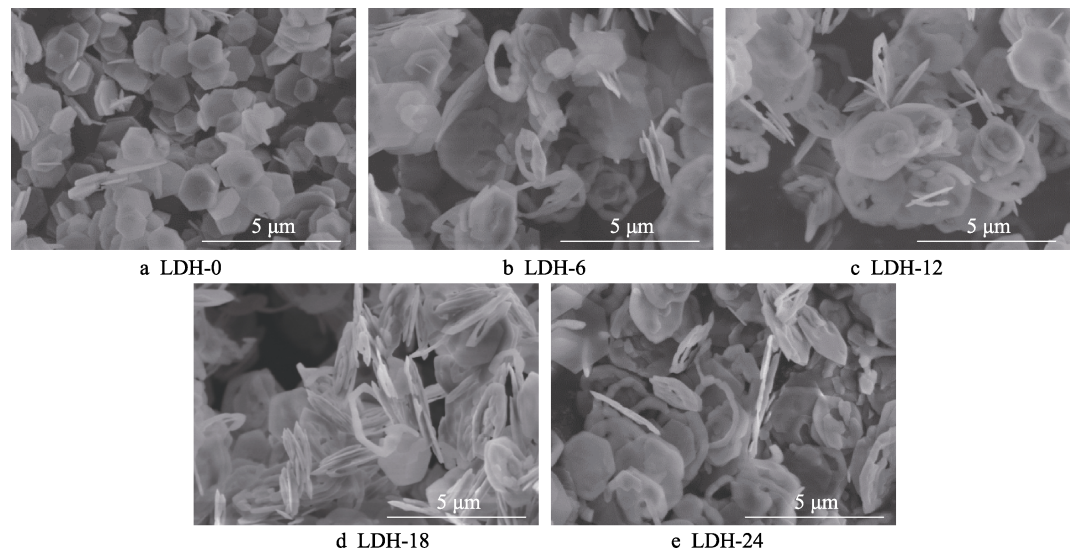


图 3 样品的扫描电镜图  
Fig.3 SEM images of samples

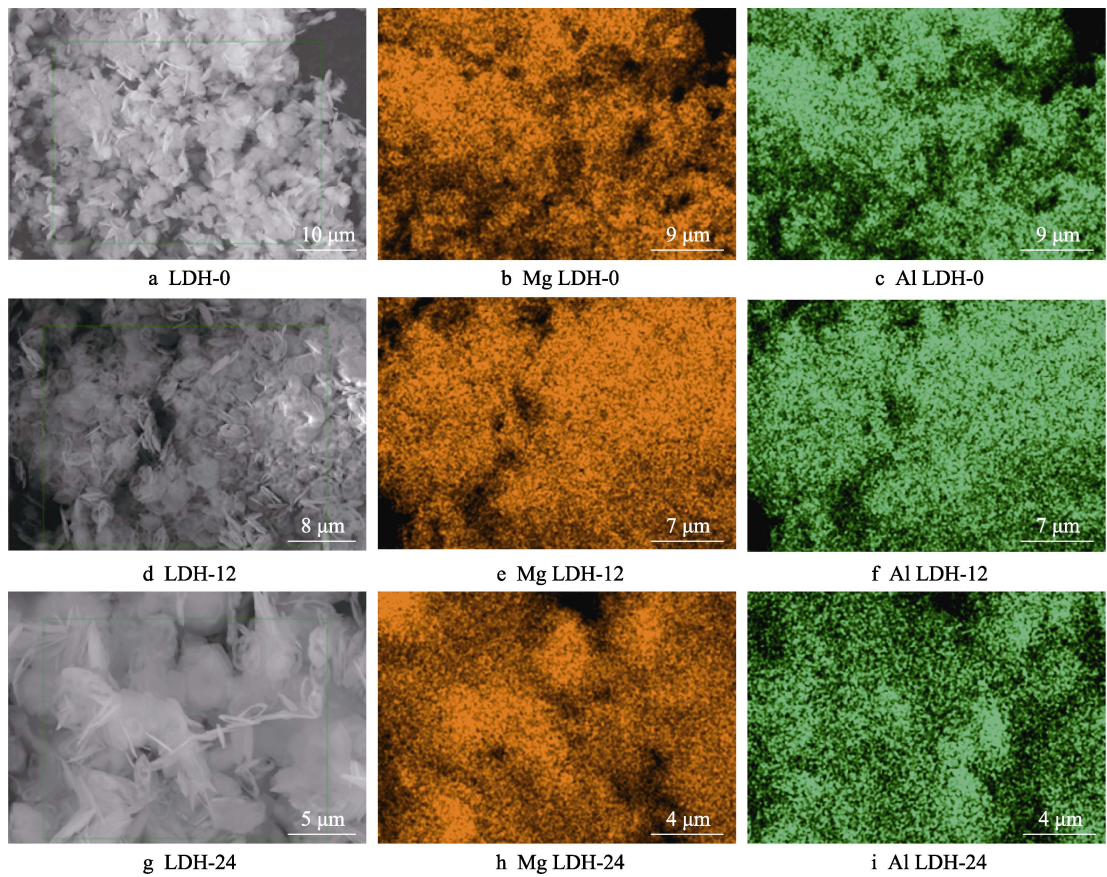


图 4 样品 LDH-0、LDH-12 和 LDH-24 的能谱分析  
Fig.4 EDS spectra of samples LDH-0, LDH-12 and LDH-24

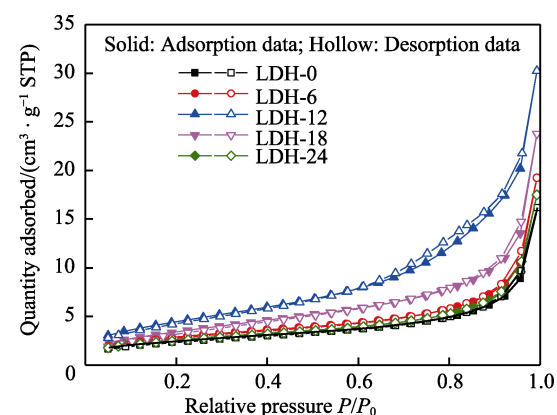
表 1 样品的元素分析  
Tab.1 Elemental analysis of samples

Sample	Atom/%		Error (3 sigma)/%		Al/Mg
	Al	Mg	Al	Mg	
LDH-0	6.93	17.18	1.56	2.75	0.403
LDH-6	6.24	16.38	0.74	3.37	0.381
LDH-12	5.87	16.06	1.47	3.83	0.365
LDH-18	3.25	9.57	0.75	3.62	0.340
LDH-24	1.86	5.68	0.77	2.24	0.327

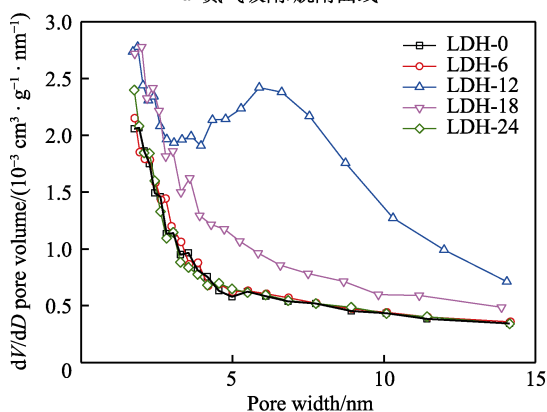
是由能谱分析得到的样品的元素分析,可以看出:随着碱蚀时间的增加,铝物种的含量逐渐降低,说明碱蚀处理对铝物种有脱除效果,这与 XRD 分析结果相符。

## 2.3 比表面积及孔体积分析

通过低温氮气吸附/脱附法研究碱蚀处理对样品孔结构的影响。图 5a 为样品的氮气吸附/脱附等温线,其形态均属于 IUPAC 的 III 型。在  $0.01 < P/P_0 < 0.98$  范围,样品对氮气具有一定的吸附量,同时存在滞后环(吸附分支与脱附分支之间形成的闭合曲线),说明材料中存在介孔;当  $P/P_0 > 0.98$  时,样品对氮气的吸附量明显增加,说明材料中含有大孔。图 5b 为根据样品的 BJH 脱附分支得到的孔径分布图。可以看出,当碱蚀时间为 12 h 时,样品 LDH-12 的孔结构得到了



a 氮气吸附/脱附曲线



b 孔径分布

图 5 样品的氮气吸附/脱附曲线和孔径分布  
Fig.5 N<sub>2</sub> adsorption/desorption curves (a) and pore size distributions (b) of samples

进一步的发展,有一些新的孔道生成;但当碱蚀时间继续延长时,孔结构遭到破坏,小于 15 nm 的孔径孔容大量减少。相应样品的孔结构参数列于表 2。随着碱蚀时间的增加,样品的比表面积与孔容呈现先增大而后减小的趋势。碱蚀时间为 12 h 时所得样品 LDH-12 的比表面积、孔容均较大,其值分别为  $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.0232 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,说明碱蚀处理能够有效改善样品的孔结构,这有利于二氧化碳在样品内部中的扩散。此外,表 2 还列出了由 BJH 脱附分支计算的平均孔径。当碱蚀时间增加到 12 h 时,样品的平均孔径从 4.57 nm (LDH-0) 增加至 5.25 nm (LDH-12);随着碱蚀时间的继续增加,样品的平均孔径减小到 4.88 nm (LDH-18)。结合样品的 SEM 和孔结构参数,可以得出:适宜的碱蚀时间有助于样品孔结构的发展,且其正六边形片状结构中心的镂空区域不断扩大,片层不断变薄;但如果碱蚀时间过长,样品的孔结构容易坍塌,微孔和介孔含量减少。所以,样品 LDH-0 和 LDH-24 的吸附/脱附曲线相似,其对氮气的吸附量较为接近,进而比表面积、孔容、平均孔径以及孔径分布也接近。

## 2.4 红外分析

图 6 为样品的红外光谱图。可以看出,所有样品有着相似的特征峰。在波长  $3450 \text{ cm}^{-1}$  处较宽的吸收峰对应的是 O—H 的伸缩振动;在波长  $1634 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 O—H 的弯曲振动;在波长  $1384 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰对应于硝酸根离子中 N—O 键的对称伸缩振动;在波长  $550 \text{ cm}^{-1}$  和  $780 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰

表 2 样品的孔结构参数  
Tab.2 Pore structure parameters of samples

Sample	BET specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/( $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH average pore size/nm
LDH-0	8.8	9.1	4.57
LDH-6	9.0	9.4	4.67
LDH-12	16.6	23.2	5.25
LDH-18	13.0	13.6	4.88
LDH-24	8.9	9.3	4.51

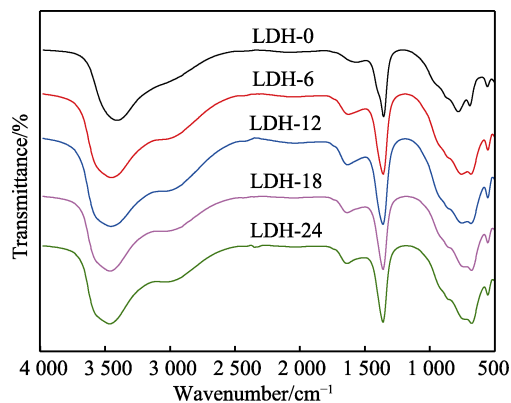


图 6 样品的红外光谱图  
Fig.6 FT-IR spectra of samples



分别对应于 Mg—OH 的弯曲振动和 Al—OH 的弯曲振动。随着碱蚀时间的增加, 780 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰越来越弱, 这是由于经过碱蚀处理后铝物种被脱除导致的。

2.5 二氧化碳吸附性能

图 7 为样品对二氧化碳的吸附曲线。碱蚀样品对二氧化碳的吸附能力均强于样品 LDH-0, 这是由于碱蚀处理后, 铝物种被脱除从而形成孔道, 使得更多的活性位点暴露出来, 有利于吸附过程的进行。样品 LDH-12 的吸附性能较好, 其对二氧化碳的吸附容量为 19.6 mg/g。当碱蚀时间过短时, 碱蚀反应不够充分, 所暴露的吸附活性位点较少; 而碱蚀时间过长, 孔结构遭到破坏, 不利于二氧化碳吸附的进行, 如碱蚀时间为 24 h 时, 样品 LDH-24 的吸附性能变差。在吸附初始阶段, 样品的吸附速率较快; 但随着吸附的进行, 吸附速率变缓, 吸附量逐渐接近饱和。所以, 根据不同的反应趋势, 二氧化碳在吸附剂上的吸附过程可分为快速反应阶段和慢速反应阶段。在快速反应阶段, 其曲线斜率较大, 表示该过程吸附速率很快<sup>[27-28]</sup>。与碱蚀样品相比, LDH-0 在快速反应阶段的吸附速率较为缓慢, 且在 10 min 后, 其二氧化碳吸附量几乎不变。碱蚀处理后, 样品在快速反应阶段对二氧化碳的吸附速率明显增强。在快速反应阶段初期, 二氧化碳与样品表面的碱性吸附位点结合; 但随着吸附过程的进行, 样品表面的吸附活性位逐渐被覆盖, 进而会阻碍样品与二氧化碳发生反应, 即碱蚀样品在 10 min 后几乎不再吸附二氧化碳。样品 LDH-12 的初始吸附速率较快, 这归因于其相对发达的孔结构及丰富的碱性吸附位点。多孔且比表面积较大的吸附剂, 促使更多的吸附位点暴露, 从而有利于 CO<sub>2</sub> 吸附性能的提高。

表 3 列出了本文与文献中所报道水滑石材料对二氧化碳的吸附性能比较。与传统制备方法相比, 在制备过程中引入有机溶剂处理、超声处理、十二烷基硫酸钠修饰、碱蚀处理等都可以提高吸附剂的吸附性能<sup>[29-32]</sup>; 但明显地, 采用碱蚀方法制备多孔 MgAl 水滑石材料, 能较大程度地提高对二氧化碳的吸附能力。此外, 碱蚀溶液的类型也会影响吸附剂对二氧化

碳的吸附行为。如文献<sup>[32]</sup>所示, 采用 3 mol/L 的 NaOH 溶液对 MgAl(Cl)进行碱蚀处理, 样品 MgAl(Cl)-6 的吸附量较碱蚀处理前相比, 吸附量增加了 136.8%。而本文采用 3 mol/L 的 KOH 溶液对 LDH-0 进行碱蚀处理; 与未碱蚀样品相比, LDH-12 的吸附量增加了 256.4%。

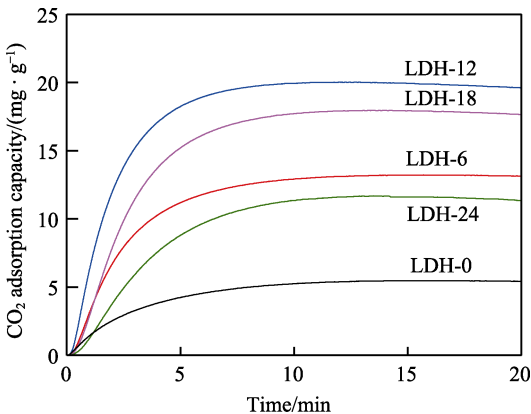


图 7 样品对二氧化碳的吸附曲线  
Fig.7 CO<sub>2</sub> adsorption curves of samples

表 3 水滑石材料对二氧化碳的吸附性能比较  
Tab.3 Comparison of CO<sub>2</sub> adsorption performance of hydrotalcite based materials

Sample	Adsorbent temperature/℃	Adsorption capacity/(mg·g <sup>-1</sup> )	Reference
LDH-12	70	19.6	This work
Cu-Al-CO <sub>3</sub> LDH	80	9.4	[29]
Mg-Al DS	70	8.8	[30]
Mg/Al SDS	80	6.2	[31]
TU-LDHs	80	13.2	[32]
MgAl(Cl)-6	75	16.1	[33]

2.6 吸附动力学分析

为了研究二氧化碳在样品上的吸附过程, 分别采用一阶吸附动力学模型、伪二阶吸附动力学模型对样品的二氧化碳吸附数据进行拟合, 结果如图 8 所示, 拟合参数列于表 4。可以看出, 一阶动力学模型对样

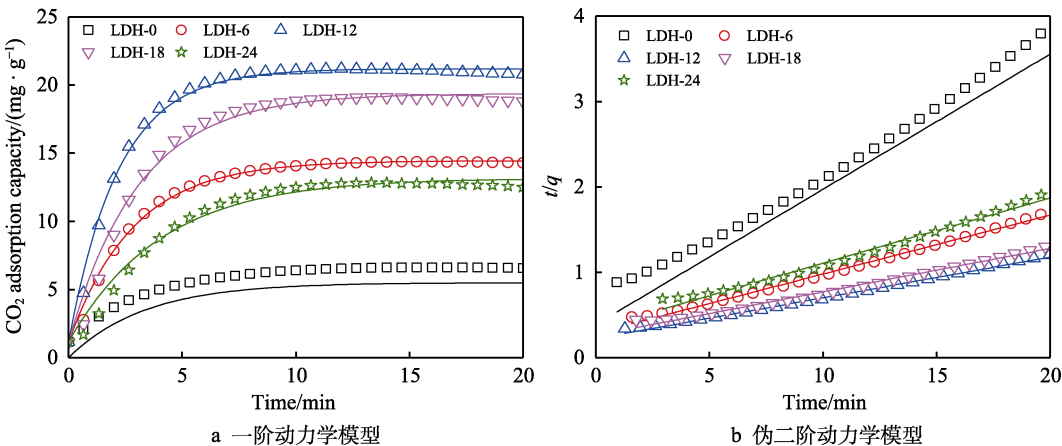


图 8 样品对二氧化碳吸附数据的动力学模型拟合曲线  
Fig.8 Fitting curves of kinetic models for CO<sub>2</sub> adsorption data of samples

表 4 样品对二氧化碳吸附数据的动力学模型拟合参数  
Tab.4 Fitting parameters of kinetic models for CO<sub>2</sub> adsorption data of samples

Sample	First-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
	$R^2$	$q_{e,1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_{e,2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
LDH-0	0.999	5.5	0.686	0.995	6.3	0.064 8
LDH-6	0.993	13.2	0.813	0.997	14.5	0.045 5
LDH-12	0.991	20.0	1.043	0.997	21.0	0.057 6
LDH-18	0.980	18.2	0.746	0.993	19.7	0.033 0
LDH-24	0.978	12.0	0.576	0.999	13.1	0.036 1

品吸附数据的拟合效果系数分别为 0.999、0.993、0.991、0.980、0.978；而伪二阶动力学模型对吸附数据的拟合效果系数分别为 0.995、0.997、0.997、0.993、0.999。由于一阶动力学模型适合于描述物理吸附过程，伪二阶动力学模型适合于描述化学吸附过程，而伪二阶动力学模型拟合曲线与试验数据的吻合度更高，说明伪二阶动力学模型更适用于描述二氧化碳在 MgAl 氢氧化物的吸附过程，表明该吸附过程中以化学吸附为主，且吸附速率受化学吸附机理的控制<sup>[33-35]</sup>。样品 LDH-0、LDH-6、LDH-12、LDH-18、LDH-24 的平衡吸附量依次为 6.3、14.5、21.0、19.7、13.1 mg/g，其中 LDH-12 的平衡吸附量最大，原因在于其发达的孔结构。孔结构的进一步发展，使得更多的有效吸附位点暴露，进而促进 CO<sub>2</sub> 与吸附位点接触，提高其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能。

### 3 结论

1) 适宜的碱蚀时间有助于样品孔结构的进一步发育，使吸附剂表面的碱性结合位点暴露，有利于酸性气体 CO<sub>2</sub> 与其结合，从而提高对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力。所以，合理调控 MgAl 氢氧化物的形貌结构对其性能发挥有着重要的意义。

2) 当碱蚀时间为 12 h 时，样品的比表面积为 16.6 m<sup>2</sup>/g、孔容为 0.023 2 cm<sup>3</sup>/g，对二氧化碳的吸附量为 19.6 mg/g。

3) 通过对吸附数据进行动力学方程拟合，结果显示，样品与二氧化碳在吸附过程中以化学吸附为主。

#### 参考文献:

- [1] BURKE T A, CASCIO W E, COSTA D L, et al. Rethinking Environmental Protection: Meeting the Challenges of a Changing World[J]. Environmental Health Perspectives, 2017, 125(3): A43-A49.
- [2] SUN Cong, KAHN M E, ZHENG Si-qi. Self-Protection Investment Exacerbates Air Pollution Exposure Inequality in Urban China[J]. Ecological Economics, 2017, 131: 468-474.
- [3] HOSSEINI S T, RAISSI H, PAKDEL M. High-Performance Carbon Dioxide Capture and Storage by Multi-Functional Sphingosine Kinase Inhibitors through a CO<sub>2</sub>-Philic Membrane[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(19): 7771-7779.
- [4] ZHANG Hong-yu, HU Jin-dou, XIE Jing, et al. A Solid-State Chemical Method for Synthesizing MgO Nanoparticles with Superior Adsorption Properties[J]. RSC Advances, 2019, 9(4): 2011-2017.
- [5] KWON H J, KWON S, SEO J G, et al. Predictive Guide for Collective CO<sub>2</sub> Adsorption Properties of Mg-Al Mixed Oxides[J]. ChemSusChem, 2017, 10(8): 1701-1709.
- [6] KOIRALA R, REDDY G K, LEE J Y, et al. Influence of Foreign Metal Dopants on the Durability and Performance of Zr/Ca Sorbents during High Temperature CO<sub>2</sub> Capture[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(1): 47-54.
- [7] AL-JEBOORI M J, FENNELL P S, NGUYEN M, et al. Effects of Different Dopants and Doping Procedures on the Reactivity of CaO-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(11): 6584-6594.
- [8] HUANG Liang, WANG Jun-ya, GAO Yan-shan, et al. Synthesis of LiAl<sub>2</sub>-Layered Double Hydroxides for CO<sub>2</sub> Capture over a Wide Temperature Range[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(43): 18454-18462.
- [9] ZHU Xuan-can, WANG Qiang, SHI Yi-xiang, et al. Layered Double Oxide/Activated Carbon-Based Composite Adsorbent for Elevated Temperature H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(30): 9244-9253.
- [10] KIM E, LEE T, KIM H, et al. Chemical Vapor Deposition on Chabazite (CHA) Zeolite Membranes for Effective Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14828-14836.
- [11] AGARWAL R A, DE D. Selective CO<sub>2</sub> Adsorption and Lewis Acid Catalytic Activity towards Naphthimidazole Synthesis by a Zn-MOF[J]. Polyhedron, 2020, 185: 114584.
- [12] WANG Wen-wen, ZHOU Jia-bin, ACHARI G, et al. Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by Hydrothermal Synthetic Layered Double Hydroxides: Adsorption Performance, Coexisting Anions and Regeneration Studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 457: 33-40.
- [13] CHUBAR N, GERDA V, MEGANTARI O, et al.

- Applications Versus Properties of Mg-Al Layered Double Hydroxides Provided by Their Syntheses Methods: Alkoxide and Alkoxide-Free Sol-Gel Syntheses and Hydrothermal Precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 284-299.
- [14] XU Z P, ZENG H C. Ionic Interactions in Crystallite Growth of CoMgAl-Hydrotalcite-Like Compounds[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4555-4563.
- [15] WANG Qiang, GAO Yan-shan, LUO Ji-zhong, et al. Synthesis of Nano-Sized Spherical Mg<sub>3</sub>Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide as a High-Temperature CO<sub>2</sub> Adsorbent[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(10): 3414-3420.
- [16] LI Shuang, RIBEIRO A M, SHI Yi-xiang, et al. Synthesis, Pelleting, and Performance Evaluation of a Novel K-Promoted  $\Gamma$ -Alumina/MgAl-Layered Double Oxide Composite Adsorbent for Warm Gas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(28): 7154-7163.
- [17] FENG Yan-yan, LI Yan-jie, YANG Wen, et al. Facile Synthesis of Nickel Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets Intercalated with Sulfate Anion for High-Performance Supercapacitor[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(2): 1260-1268.
- [18] XU Sheng, ZHANG Min, LI Si-yu, et al. Intercalation of a Novel Containing Nitrogen and Sulfur Anion into Hydrotalcite and Its Highly Efficient Flame Retardant Performance for Polypropylene[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 191: 105600.
- [19] WANG Ying, SHEN Shu-guang, LI Mei-na, et al. In Situ Growth of Highly Active MgAl Layered Double Hydroxide on  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Catalytic Hydrolysis of Urea in Wastewater[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1893-1903.
- [20] LUO Xue-wen, HUANG Zhu-jian, LIN Juan-yan, et al. Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge and In-Situ Preparation of Hydrochar/MgAl-Layered Double Hydroxides Composites for Adsorption of Pb(II)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120991.
- [21] HUDCOVÁ B, ERBEN Mi-lan, VÍTKOVÁ M, et al. Antimonate Adsorption Onto Mg-Fe Layered Double Hydroxides in Aqueous Solutions at Different pH Values: Coupling Surface Complexation Modeling with Solid-State Analyses[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 236-246.
- [22] RAMÍREZ-MORENO M J, ROMERO-IBARRA I C, HERNÁNDEZ-PÉREZ M A, et al. CO<sub>2</sub> Adsorption at Elevated Pressure and Temperature on Mg-Al Layered Double Hydroxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(19): 8087-8094.
- [23] LI Shuang, SHI Yi-xiang, YANG Yi, et al. Elevated Pressure CO<sub>2</sub> Adsorption Characteristics of K-Promoted Hydrotalcites for Pre-Combustion Carbon Capture[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 2224-2231.
- [24] LU Zhi-yi, ZHU Wei, LEI Xiao-dong, et al. High Pseudocapacitive Cobalt Carbonate Hydroxide Films Derived from CoAl Layered Double Hydroxides[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(12): 3640-3643.
- [25] THOUCHPRASITTHAI N, PINTUYOTHIN N, PONGSTABODEE S. Optimization of CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity and Cyclical Adsorption/Desorption on Tetraethylenepentamine-Supported Surface-Modified Hydrotalcite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 293-305.
- [26] PENG Jia-xi, IRURETAGOYENA D, CHADWICK D. Hydrotalcite/SBA15 Composites for Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture: CO<sub>2</sub> Adsorption Characteristics[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 24: 73-80.
- [27] ZHANG Yu, GAO Yan-shan, YU Feng, et al. Synthesis of Hierarchical Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Nanoparticles/Flakers Composite from Vermiculite/MCM-41 Hybrid with Improved CO<sub>2</sub> Capture Performance under Different CO<sub>2</sub> Concentrations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 424-432.
- [28] ZHU Xuan-can, SHI Yi-xiang, CAI Ning-sheng. High-Pressure Carbon Dioxide Adsorption Kinetics of Potassium-Modified Hydrotalcite at Elevated Temperature[J]. *Fuel*, 2017, 207: 579-590.
- [29] SHANG Shan-shan, HANIF A, SUN Ming-zhe, et al. Novel M (Mg/Ni/Cu)-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides Synthesized by Aqueous Miscible Organic Solvent Treatment (AMOST) Method for CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 285-293.
- [30] 赵雨, 田念, 王家伟, 等. 复合氨基改性 Mg-Al LDH 的制备及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(3): 659-666.
- ZHAO Yu, TIAN Nian, WANG Jia-wei, et al. Synthesis of Amine Modified Mg-Al LDH and Their CO<sub>2</sub> Adsorption Characteristics[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(3): 659-666.
- [31] 吴建方. 层状双氢氧化物制备、改性及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- WU Jian-fang. Preparation, Modification and CO<sub>2</sub> Adsorption Properties of Layered Double Hydroxides[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [32] FENG Yan-yan, NIU Xiao-di, XU Yong-hui, et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on MgAl Layered Double Hydroxides: Effect of Intercalated Anion and Alkaline Etching Time[J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30(4): 048101.
- [33] XU Yong-hui, XIAO Bao-hua, FENG Yan-yan, et al. Mn-Promoted CaO-Based Adsorbents with Enhanced CO<sub>2</sub> Uptake Performance[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 94: 104029.
- [34] SHI Xiao-yang, XIAO Hang, AZARABADI H, et al. Sorbents for the Direct Capture of CO<sub>2</sub> from Ambient Air[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(18): 6984-7006.
- [35] REDDY M B, PONNAMMA D, SADASIVUNI K K, et al. Carbon Dioxide Adsorption Based on Porous Materials[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(21): 12658-12681.