

The mechanism of improving the adsorption efficiency of methyl orange by hydrothermal preparation of MHG composites

Hui Gao

Heilongjiang Institute of Industry, Jixi, Heilongjiang, 158100, China

Abstract

Methyl orange, a typical organic dye, is highly stable in wastewater and challenging to treat, necessitating the development of efficient adsorption materials. This study examines the performance of magnesium hydroxide/graphene oxide (MHG) composites prepared by the hydrothermal method in methyl orange adsorption. It analyzes how the material's structural characteristics, specific surface area, and surface functional groups influence the adsorption isotherm behavior and kinetics. The study explores the mechanisms by which π - π stacking, pore structure optimization, and the synergistic effect of functional groups enhance adsorption efficiency. This research provides experimental evidence for constructing an efficient and renewable adsorption material system, offering practical engineering applications and theoretical guidance for the effective removal of refractory organic pollutants from dyeing wastewater.

Keywords

hydrothermal method; MHG composite material; methyl orange; adsorption mechanism

水热法制备 MHG 复合材料对甲基橙吸附效能的提升机理

高慧

黑龙江工业学院, 中国 · 黑龙江 鸡西 158100

摘 要

甲基橙作为典型有机染料, 其在废水中的稳定性强, 处理难度大, 需开发高效吸附材料。文章研究了水热法制备的氢氧化镁/氧化石墨烯 (MHG) 复合材料在甲基橙吸附中的性能, 分析了材料的结构特征、比表面积与表面官能团构成对吸附等温行为和动力学特性的影响, 探讨了 π - π 堆积作用、孔结构优化及官能团协同对吸附效能提升的机理。该研究可为构建高效可再生的吸附材料体系提供实验依据, 对印染废水中难降解有机污染物的高效去除具有现实工程应用价值和理论机制指导意义。

关键词

水热法; MHG 复合材料; 甲基橙; 吸附机理

1 引言

甲基橙作为一种典型偶氮类染料, 广泛存在于印染废水中, 因其结构稳定、生物难降解而对环境构成长期威胁, 吸附法因处理高效、条件温和被视为主要去除路径。氧化石墨烯具有大的比表面积和丰富的官能团, 能有效负载功能材料形成高性能复合吸附剂, 水热法在调控材料微观结构和界面特性方面具有显著优势。构建结构稳定、吸附效率高且可循环利用的新型复合材料成为提升污染物去除能力的关键。研究以氧化石墨烯为基底, 引入氢氧化镁构建 MHG 复合材料, 系统开展结构表征、吸附行为评价及性能机制分析, 为后续吸附性能提升与材料构型优化提供数据基础与理论支撑。

【基金项目】依托黑龙江省省属本科高校基本科研业务费项目《石墨烯基纳米复合材料的制备及对印染废水的吸附性能研究》。

【作者简介】高慧 (1989-), 女, 满族, 中国河北保定人, 本科, 工程师, 从事地质资源环保研究。

2 材料制备与表征

2.1 MHG 复合材料的水热合成过程

将预先超声剥离的氧化石墨烯分散于去离子水中, 加入适量氯化镁和六氢氧化镁前驱体, 控制 pH 至弱碱性条件, 充分搅拌形成均匀前驱液, 置于密闭反应釜中于 180℃ 下水热反应 12 小时, 冷却后离心洗涤至中性, 干燥后获得黑灰色 MHG 复合材料^[1]。整个过程中通过调控 Mg 源浓度和

GO 质量分数控制复合比例,从而调节材料微观结构和表面状态,有效形成片状 GO 与纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的负载复合体系。

2.2 表面结构特征的检测方法

采用扫描电子显微镜观察材料的层状堆叠结构及氢氧化镁颗粒的分布形态,借助 X 射线衍射分析复合材料的晶体类型与结晶程度,确定 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶相特征与氧化石墨烯结构变化,傅里叶变换红外光谱用于检测合成前后羟基、羧基等表面官能团的变化,验证功能基团的引入与反应过程中的化学连接关系,不同测试结果互为印证以明确复合结构的形成及其表面功能特征。

2.3 吸附实验参数的设置依据

在吸附实验中控制初始甲基橙浓度范围为 10–100 mg/L,以评估不同浓度条件下的吸附性能,调节溶液 pH 至 3–11 用于分析酸碱条件对吸附量的影响,选用 25℃ 作为基础温度并设定不同吸附时间梯度以捕捉平衡时间点,所有条件以单变量法逐项控制,吸附容量与去除率作为评价指标,数据用于后续等温与动力学模型拟合分析材料吸附行为。

3 吸附性能评估

3.1 甲基橙的吸附等温行为

在不同初始浓度条件下测定 MHG 复合材料对甲基橙的平衡吸附量,构建吸附等温曲线,利用 Langmuir 与 Freundlich 模型对实验数据进行非线性拟合,拟合参数由最小二乘法确定,相关系数 R^2 用于评价拟合优度^[2]。Langmuir 模型中 q 与 K 分别表示最大吸附容量与结合常数, Freundlich 模型中的 K_f 和 n 值反映吸附能力与表面不均匀性。在 25℃ 下, Langmuir 模型拟合优度高于 Freundlich 模型,说明吸附过程趋向于单层吸附行为,吸附位点均匀分布。随着初始浓度升高,单位质量材料吸附量增加但去除量增长趋缓,表明高浓度下位点饱和。拟合结果中 q 大于 100 mg/g, K 值在稳定范围内变化,说明复合材料在实验浓度范围内具有较强的吸附能力, Freundlich 模型 n 值介于 1 至 2 之间,进一步验证吸附过程具有可逆性及一定程度的表面非均匀性。

3.2 吸附动力学与速率分析

吸附过程中速率控制步骤与吸附位点的作用方式密切相关,不同模型对动力学行为的拟合可反映吸附反应机制与控制类型。准一级模型假设吸附速率与未吸附量成正比,而准二级模型则基于化学吸附机制构建,其适用性可通过拟合参数与实测数据的接近程度判断。吸附过程在不同温度条件下进行以探究温度对吸附速率的影响,吸附平衡浓度和速率常数用于分析材料与染料分子之间的作用关系。下表 1 为不同温度下的动力学拟合参数。

在不同温度条件下,准一级与准二级动力学模型对吸附数据进行拟合,结果显示准二级模型在各温度下的 R^2 均高于 0.99,优于准一级模型的 0.91–0.93,表明吸附过程符合准二级速率控制特征,推断主控步骤为化学吸附。拟合吸

附量 $q_{e,cal}$ 与实测值接近,进一步验证模型适配性。 k 值随温度升高略有增大,反映温度对吸附速率有促进作用。

表 1: MHG 复合材料对甲基橙吸附的动力学模型拟合参数

温度 (°C)	模型	k 值	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
25	准一级	0.0321	84.73	0.912
25	准二级	0.0047	92.61	0.996
35	准一级	0.0355	87.12	0.917
35	准二级	0.0053	95.34	0.993
45	准一级	0.0387	88.4	0.924
45	准二级	0.0061	97.85	0.991

3.3 材料的循环使用能力

在吸附材料应用过程中,循环吸附能力与结构稳定性密切相关,连续重复使用后的性能变化可反映材料表面吸附位点的保留程度及解吸条件对结构的影响^[3]。每轮实验在相同初始浓度、pH、温度条件下进行,采用固定剂量材料与甲基橙溶液反应达到吸附平衡后,经乙醇与去离子水混合溶液浸泡完成解吸,控制解吸时间不变,重复进行吸附实验以测定不同循环轮次下的容量变化。吸附容量的逐轮变化与解吸后容量恢复值用于分析复合材料的可重复使用性能及其吸附位点的耐久性。下图 1 展示了 MHG 复合材料在五轮吸附-解吸循环中的吸附容量与解吸后恢复容量的变化趋势。

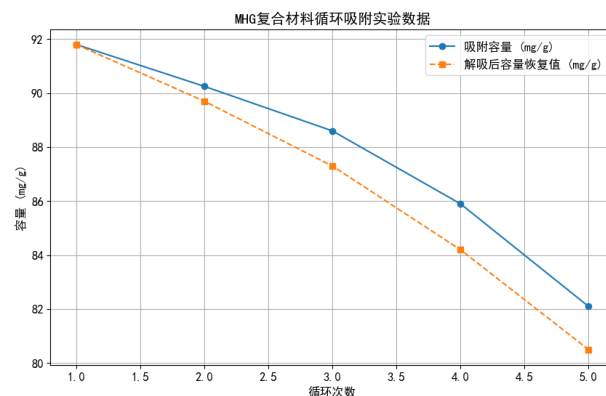


图 1: MHG 复合材料循环吸附实验数据

在连续五轮吸附-解吸实验中记录吸附容量变化,采用乙醇和去离子水混合溶液作为解吸剂,控制解吸时间为 2 小时,温度保持在 25℃。首次吸附容量达到 91.80 mg/g,第二轮开始吸附量略有下降,至第五轮下降至 82.10 mg/g,总下降幅度约为 10 mg/g,说明吸附位点略有损失但未发生结构性破坏。解吸后吸附容量恢复值与前一轮接近,说明材料在使用过程中结构稳定,可有效维持吸附活性。解吸效率较高,损耗控制在合理范围内,吸附能力在多轮循环后依然具备实用水平。

4 吸附效能提升机理分析

4.1 $\pi-\pi$ 堆积作用的增强作用

GO 表面具有高度共轭的芳香结构,能够与甲基橙分子

中的苯环形成 $\pi-\pi$ 堆积作用。在 MHG 复合结构中, 氢氧化镁的加入未破坏 GO 片层的 π 电子系统, 反而在复合反应中拉近 GO 层间距, 形成更为规整的堆叠排列结构, 从而增强 π 电子云之间的重叠程度^[4]。复合过程中形成的局部微孔和表面不规则位点有助于提高染料分子与 π 体系之间的接近度, 进一步增强 $\pi-\pi$ 相互作用的结合稳定性。

在吸附过程中, 甲基橙分子优先接近 GO 区域, 与 GO 片层表面形成面间作用, 复合材料的多层结构为分子排列提供了更大的接触界面。吸附过程中产生的静电吸引与 $\pi-\pi$ 作用并存, 但染料在 GO 表面上的有序堆积主要受到 π 电子重叠的稳定控制。吸附等温实验结果中 Langmuir 模型对数据拟合较好, 结合结构表征分析可确认复合结构在增强 $\pi-\pi$ 吸附位点方面发挥了关键作用, 有效提升甲基橙分子的结合能力与稳定吸附效果。为验证 GO 在复合过程中的层间结构变化, 可通过 XRD 图谱对比 GO 与复合材料的衍射峰位置与形态, 如下图 2 所示:

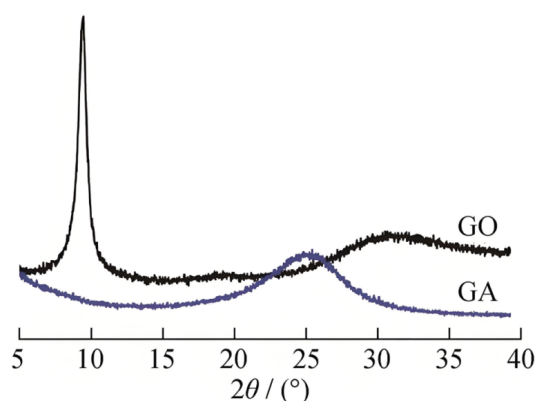


图: 2GO 与 MHG 复合材料的 XRD 图谱对比

图 2 中 GO 样品在 $2\theta \approx 10.2^\circ$ 处出现明显衍射峰, 对应其有序层状结构和较大的层间距; GA 样品 (复合材料) 在该位置的峰消失, 取而代之的是在 $2\theta \approx 25.1^\circ$ 处出现宽化衍射峰, 说明 GO 在复合过程中层间堆叠结构遭到破坏, 部分还原或结构重排后形成更紧密排列。衍射峰的变化表明复合后 GO 片层之间的排列方式发生改变, 有助于增强 $\pi-\pi$ 堆积作用, 为染料分子提供更多稳定吸附位点。

4.2 表面官能团对吸附能力的影响

氧化石墨烯表面富含羧基、羟基、环氧基等含氧官能团, 这些极性基团能够作为吸附位点与甲基橙分子发生静电作用和氢键作用。在水热反应条件下, 氢氧化镁的碱性环境促进 GO 表面部分羧基脱质子形成 $-\text{COO}^-$, 增强其与染料阳离子之间的静电吸附能力。复合过程中氢氧化镁水解产生的大量 $-\text{OH}$ 基团也稳定存在于复合材料表面, 与 GO 原有官能团协同提供多类型结合位点。表面极性基团数量的增加使复合材料在溶液中的表面电荷分布更均匀, 提升其对带电染料分子的识别和结合能力。

傅里叶变换红外光谱显示复合材料在 3400 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 附近存在明显的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 特征峰, 表明官能团在

复合后未被破坏, 并可能因复合反应进一步增强。XPS 测试中 O 1s 峰强度变化表明 GO 表面的氧含量上升, 表明氢氧化镁的引入在材料表面引发二次官能化过程。官能团在 GO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 界面处分布密集, 产生多点作用, 从而增强材料与甲基橙之间的结合能力。吸附过程中上述官能团提供静电吸引, 还可与染料分子形成稳定氢键网络, 进一步固定分子位置并维持吸附稳定性。

4.3 复合结构对比表面积的贡献

氧化石墨烯在水分散体系中易因 $\pi-\pi$ 相互作用发生片层堆叠, 导致实际比表面积远低于理论值^[5]。氢氧化镁的引入在 GO 片层间形成无序支撑结构, 阻止其紧密堆积, 促进层间孔道的形成。BET 测试数据显示, MHG 复合材料比表面积达到 $137.2\text{ m}^2/\text{g}$, 远高于 GO 的 $64.5\text{ m}^2/\text{g}$ 和 MH 的 $41.8\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容也从原始 GO 的 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 提升至复合后的 $0.36\text{ cm}^3/\text{g}$, 表明复合结构在孔道数量和空间分布方面发生明显优化。孔径分布主要集中在 $2\text{--}10\text{ nm}$ 之间, 为典型中孔结构, 适配染料分子的尺寸, 有利于分子在孔内扩散和吸附。

扫描电镜图像显示复合材料呈现片层交错与颗粒嵌入并存的微观结构, 氢氧化镁颗粒均匀分布在 GO 表面和层间区域, 有效支撑三维多孔结构的构建。该结构在溶液中可形成多级传质通道, 使甲基橙分子更容易进入内部孔隙并与吸附位点接触。在等温吸附实验中, 单位质量复合材料的吸附量高于单组分材料, 说明孔结构的开放性和传质路径的延展性对吸附性能提升具有直接影响。动力学曲线显示复合材料在初始阶段吸附速率更快, 表明材料结构促进染料分子快速扩散并稳定结合于吸附表面, 有效缩短平衡时间。

5 结论

MHG 复合材料在水热条件下形成稳定的三维复合结构, GO 与氢氧化镁的协同作用显著提升比表面积与表面官能团数量, 吸附实验中表现出较高的甲基橙去除能力。吸附等温线符合 Langmuir 模型, 动力学行为符合准二级模型, 表明吸附为以化学作用为主的单层过程。 $\pi-\pi$ 堆积作用和极性基团参与形成多点结合机制, 循环实验中材料保持较高的吸附容量与结构稳定性。复合设计为高效吸附剂构筑提供有效路径, 具备进一步工程化应用的可行性。

参考文献

- [1] 李斌.化学限域水热法石墨烯纤维及其复合材料测温性能研究[D].青岛理工大学,2023.
- [2] 陈冬丽.水热法石墨烯/氧化钒复合材料的制备及性能[J].科技与创新,2022,(22):156-159.
- [3] 陆晓挺.CTAB辅助水热法合成 LiFePO_4/C 复合正极材料的形貌与电化学性能研究[J].粘接,2022,49(02):46-48.
- [4] 马金环,魏智强,梁家浩,等.水热法合成 rGO/MoO_3 超级电容器电极复合材料[J].复合材料学报,2022,39(10):4580-4589.
- [5] 张孟丽.3D打印ABS/TPU/ CaSiO_3 骨架水热法生长 ZnO 复合材料的制备及性能研究[D].福建师范大学,2021.