

改性碳纳米管的表面特性及其对 Pb^{2+} 的吸附性能

王曙光^{1)*} 李延辉² 宫小燕¹ 赵华章¹ 栾兆坤¹ 徐才录² 吴德海²

(¹)中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; (²)清华大学机械工程系、汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084. * 联系人, E-mail: wsg@sdu.edu.cn)

摘要 采用硝酸酸煮法氧化改性了碳纳米管, 红外光谱仪的测定结果表明改性碳纳米管表面引入了羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{C}=\text{O}$)等官能基团, 比表面仪测定结果显示改性碳纳米管表面积略有增加. 采用改性碳纳米管进行了吸附 Pb^{2+} 的研究, 结果表明其吸附除 Pb^{2+} 效能较未改性的碳纳米管有了显著提高, 在所实验的温度范围内吸附等温线符合 Langmuir 方程, 反应级数为三级.

关键词 碳纳米管 氧化改性 除铅

自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNT)并能够批量生产以来^[2], CNT 这种新型材料在性能和应用方面得到了广泛的研究. 它具有很高的力学性能, 独特的电子性能, 大的长径比和高的化学稳定性等优点, 使其在很多方面具有广阔的应用前景, 如: 作为复合材料的增强基^[3], 场发射体^[4], 储氢材料^[5], 微电子元件^[6], 催化剂载体^[7]和吸附材料等. 其中, CNT 在环保领域的潜在应用研究刚刚起步. Long 等研究发现 CNT 对二噁英污染物具有优异的吸附效能, 其 Langmuir 吸附常数高达 2.7×10^{52} , 而活性炭仅为 1.3×10^{18} ^[8], 表明了 CNT 在吸附去除微量有机污染物方面具有潜在的应用价值. 但有关 CNT 去除水中重金属离子的研究尚未见报道.

本文采用硝酸酸煮进行氧化改性了 CNT, 应用现代测试仪器对其进行了分析表征, 并以 Pb^{2+} 为例, 对改性 CNT 吸附去除水中重金属离子的性能进行了初步研究.

1 实验方法

(i) 表面改性方法. 试验采用的 CNT 材料是由催化裂解丙烯法制备. 透射电子显微镜(TEM)(图 1)观察表明, 该 CNT 平均直径为 30 nm, 长度为几百纳米到几十微米. 将上述方法制得的碳纳米管 5.0 g 放入 100 mL 浓硝酸中, 在 140℃ 下煮沸 1 h. 冷却至室温后用核孔膜(孔径为 2 ~ 4 μm)真空过滤并反复洗涤至滤液 $\text{pH} = 7$ 为止. 然后将经上述改性处理的 CNT 放入干燥炉中 100℃ 烘干备用.

(ii) 表面特性表征. 采用 Sp3-100 型红外光谱仪测定改性前后 CNT 样品的表面官能团, 同时用

Micromeritics ASAP 2000 比表面分析仪对样品表面物理结构进行表征.

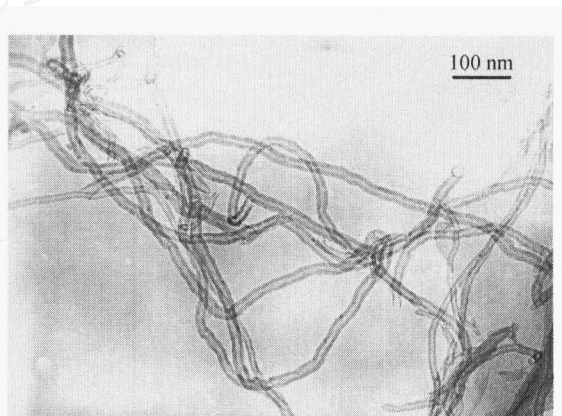


图 1 CNT 的 TEM 图像

(iii) 吸附实验. 称取 0.1 g CNT 样品加入到 100 mL 不同浓度的 Pb^{2+} 水溶液中, 置于 HZQ-C 恒温空气浴振荡器上在不同温度下振荡 24 h, 用 0.45 μm 滤膜过滤后采用原子吸收法测定溶液中 Pb^{2+} 浓度, 得到了不同温度条件下的吸附等温线. 称取 2.0 g CNT 加入到 2000 mL Pb^{2+} 浓度为 10 mg/L 的水溶液中, 在搅拌器上连续搅拌定时取样, 并用 0.45 μm 滤膜迅速过滤分离后用原子吸收法测定溶液中 Pb^{2+} 浓度, 得到 CNT 吸附 Pb^{2+} 的吸附速率曲线.

2 结果与讨论

2.1 改性 CNT 的分析表征

CNT 经硝酸酸煮进行氧化改性后, CNT 表面上

引入了各种官能团,如羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{C}=\text{O}$)等. CNT 改性前后的红外波谱曲线如图 2 所示,对比图中的谱线可以看出,未改性的 CNT 表面几乎没有官能团,而改性的 CNT 表面产生了大量的官能团.在图中波数为 3500 cm^{-1} 左右存在的波峰表明 CNT 表面有羟基存在,而 1720 cm^{-1} 左右的波峰表明有羰基存在.

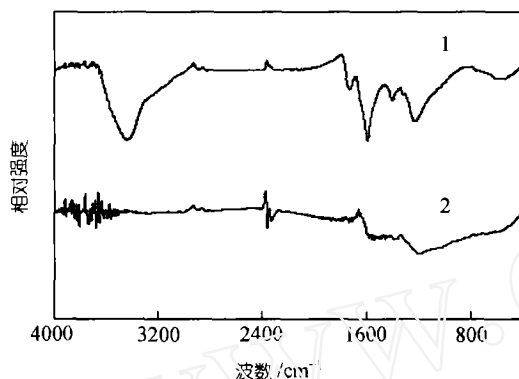


图 2 CNT 改性前后的红外波谱图
1—改性的 CNT, 2—未改性的 CNT

采用 Micromeritics ASAP 2000 对 CNT 的表面物理结构进行了表征,测得未改性的 CNT 的表面积为 $134\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.406\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 3.9 nm . 改性处理后的 CNT 的表面积为 $145\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.398\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 3.5 nm .

2.2 CNT 吸附水中 Pb^{2+} 的吸附等温线及吸附速率曲线

图 3 的结果表明未经改性处理的 CNT 吸附去除 Pb^{2+} 效果微弱, 而经改性处理后的 CNT 吸附去除

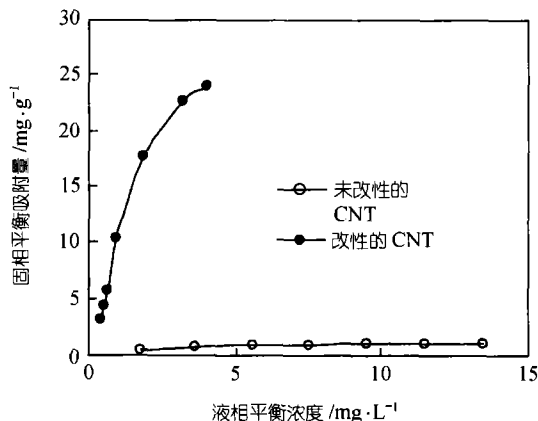


图 3 CNT 改性处理前后对 Pb^{2+} 的吸附等温线, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pb^{2+} 的能力显著提高, 这是因为硝酸酸煮在 CNT 表面产生了大量官能团, 一方面增加了 CNT 的亲水性, 有利于对水溶性金属离子的吸附去除^[9], 另一方面生成的羟基、羰基等官能团可与 Pb^{2+} 发生表面络合作用, 从而强烈吸附去除水中的 Pb^{2+} . 硝酸氧化性酸煮使 CNT 表面积增加也是改性 CNT 吸附去除 Pb^{2+} 效果显著提高的原因之一.

图 4 是改性 CNT 在不同温度下的吸附等温线, 实验结果采用 Langmuir 方程进行拟合计算, 结果表明改性 CNT 在不同温度下吸附 Pb^{2+} 的吸附等温线均与 Langmuir 方程相吻合, 相关系数 >0.9 . 同时由实验结果可见随着温度的升高, 吸附去除 Pb^{2+} 的效果提高, 说明此吸附过程吸热.

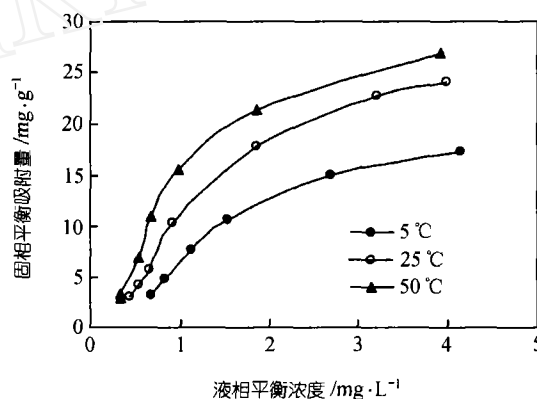


图 4 改性 CNT 在不同温度下的吸附等温线

图 5 是改性 CNT 吸附水中 Pb^{2+} 的吸附速率曲线, 结果表明在很短的时间内吸附即达到平衡. 以浓度 c 的负 2 次方对反应时间 t 作图得一直线, 说明反应为三级反应.

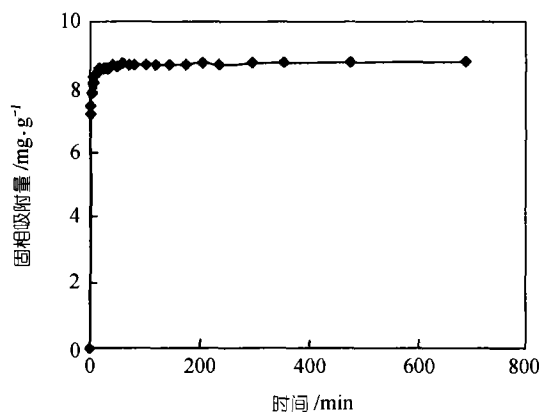


图 5 改性 CNT 吸附 Pb^{2+} 的吸附速率曲线

3 结论

硝酸酸煮法制备得到了改性碳纳米管, 由于改性碳纳米管表面引入了羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{C}=\text{O}$)等官能基团, 同时表面积增加导致改性碳纳米管吸附 Pb^{2+} 的效能较未改性的碳纳米管显著提高, 吸附等温线符合 Langmuir 方程, 反应级数为三级。

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 50178067)。

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56 ~ 58
- 2 Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992, 358(6383): 220 ~ 222
- 3 Ajayan P M, Stephan Q, Redlich P H, et al. Carbon nanotubes as

removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, 1995, 375(6532): 564 ~ 567

- 4 der Heer W A, Chatelain A, Ugarte D A. Carbon nanotubule field-emission electron source. *Science*, 1995, 270(5239): 1179 ~ 1180
- 5 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1997, 386(6623): 377 ~ 379
- 6 Collins P G, Zettl A, Bando H, et al. Nanotube nanodevice. *Science*, 1997, 278(5335): 100 ~ 103
- 7 Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(17): 7935 ~ 7936
- 8 Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(9): 2058 ~ 2059
- 9 Dabrowski A. *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*. Netherlands: Elsevier, 1999. 777 ~ 805

(2002-03-12 收稿, 2002-11-11 收修改稿)

· 书 讯 ·

《绿色化学——理论与应用》

著者: P. T. 阿纳斯塔斯 J. C. 沃纳

译者: 李朝军 王东

出版单位: 科学出版社

出版日期: 2002 年 9 月

定价: 15.00 元

绿色化学是近年来在国际上兴起的一门热点学科, 其目标是既从根本上保护环境, 又能推进工业生产的发展。与传统化学和化工污染后治理的模式不同, 绿色化学的宗旨是从流程的始端就对污染进行控制和治理, 对可持续发展和人类生活的改善具有重要意义。

本书是绿色化学的经典之作, 首次从科普的层面介绍了绿色化学的定义、原理、评估原则以及应用实例, 体现了绿色化学的精髓。

本书由绿色化学的倡导者和强有力的推动者——美国总统科技政策顾问 P. T. Anastas 博士等创作, 由 2001 年美国绿色化学挑战奖学术奖得主李朝军教授等翻译。文字通俗易懂, 是化学、化工、环境科学、生命科学等领域的科技工作者及大专院校相关专业师生的一本难得的参考书。

《新大学化学》

(普通高等教育“十五”国家级规划教材)

主编: 曲保中 朱炳林 周伟红

出版单位: 科学出版社

出版日期: 2002 年 8 月

定价: 28.00 元

全书共 12 章, 包括化学反应基本规律, 溶液与离子平衡, 氧化还原反应与电化学, 物质结构基础, 金属材料, 无机非金属材料, 有机高分子化合物与高分子材料, 工业用油, 化学与能源, 化学与环境保护, 化学与生命, 化学与生活。前四章属于化学原理部分, 是本书的基础; 后八章是科学技术和社会生活中重大的且贴近人们生活的几个独立的课题。

在保证教学内容的科学性、准确性的基础上, 本书向读者提供了化学学科最新的科技信息和 20 世纪末、21 世纪初的主要成果。通过“科苑导读”和“网络导航”这两个全新栏目为学习者开辟了全新的视野, 提供了更便捷的信息通道, 使其可以通过 Internet 进入更广阔的知识海洋。

本书可作为普通高等教育非化学化工、非冶金类专业公共课的化学基础课教材, 也可供广大自学者和工程技术人员参考。