

碳纳米管负载氧化铝材料的制备 及其吸附水中氟离子的研究

王曙光¹, 李延辉², 赵 丹^{1,3}, 赵华章¹, 徐才录², 栾兆坤¹, 梁 吉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, 北京 100084; 3 东北大学理学院应用化学系, 沈阳 110004)

摘要 采用碳纳米管和硝酸铝制备了碳纳米管负载氧化铝新型除氟材料。X射线衍射检测发现, 当焙烧温度低于 850 °C 时, 氧化铝为无定形态, 当焙烧温度为 1 050 °C 时, 氧化铝为 α 形态, 扫描电子显微镜观察到碳纳米管与氧化铝均匀掺杂。同时用碳纳米管负载氧化铝复合材料进行水中氟离子的吸附研究, 结果表明, 该复合材料具有优良的除氟效能。氧化铝负载量为 30%、焙烧温度为 450 °C 条件下制备的碳纳米管负载氧化铝复合材料的吸附除氟能力是 γ -氧化铝的 2.0~3.5 倍, 与 RA-410 聚合树脂的吸附除氟能力相当, 适宜 pH 范围为 5.0~9.0, 吸附等温线符合 Freundlich 方程。

关键词 碳纳米管; 负载氧化铝; 吸附; 除氟

中图分类号 O 614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)01-0095-05

自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNT)并批量生产以来, 人们不断地从各个方面探索其合成方法^[2,3]、性能与应用。如作为高性能复合材料^[4,5]、纳米管基场发射体^[6]、能量储存材料^[7]、纳米探针^[8]和催化剂载体^[9,10]等。其中, CNT 代替活性炭作为催化剂载体可显著提高催化活性^[9,10], 这方面的研究得到了越来越多的关注和重视。鉴于此, 以 CNT 代替活性炭来制备 CNT 负载氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$)复合材料, 并将其用于吸附水中氟离子, 将会得到较好的效果, 而这方面的研究尚未见报道。本文用 CNT 和硝酸铝焙烧制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料, 并用现代测试仪器对其结构进行了表征, 同时探讨了其除氟效能及除氟机理。

1 实验部分

1.1 制备方法

研究用的 CNT 材料由催化裂解丙烯法制备。透射电子显微镜(TEM)结果表明, 其平均直径为 30 nm, 长度为几百纳米到几十微米。首先, 将定量的 CNT 先后放入到浓硝酸和氢氟酸中分别浸泡 24 h 以溶解管中的金属催化剂颗粒, 洗涤过滤后再将 CNT 放入硝酸和硫酸的混合溶液(体积比 5:3)中煮沸 1 h 以除去非晶碳颗粒, 然后将 CNT 用核孔膜(孔径 2~4 μm)过滤, 反复洗涤直到 CNT 水溶液 pH 值达到 7 为止。取定量的经上述预处理的 CNT 放入到不同百分含量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 电磁搅拌混合 2 h 后将溶液放入干燥炉中, 于 100 °C 下烘干, 得到海绵状蓬松组织样品。再将其均匀铺放在石英舟内, 置于管式炉中, 在 N_2 气氛以及不同温度(250, 450, 650, 850 及 1 050 °C)下分别恒温焙烧 2 h, 冷却至室温即得到不同负载量(以 Al_2O_3 与 CNT 质量百分比计)的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料。

1.2 结构表征

分别用 LEO-1350 型扫描电子显微镜(SEM)、D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)表征 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的形貌特征, 并用比表面积测定仪(Micromeritics ASAP 2000)对样品表面物理结构进行了表征, 同时用电位分析仪(Zeta Potential Analyzer)测定了样品的等电点。

收稿日期: 2001-11-12

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(批准号: 59838300)和国家自然科学基金(批准号: 50178067)资助

联系人简介: 王曙光(1971 年出生), 男, 博士研究生, 从事环境水化学研究。E-mail: Wangshg71@263.net

1.3 吸附实验

将在不同焙烧温度下制备的不同氧化铝负载量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料定量加入到 100 mL 氟离子水溶液中, 置于 HZQ-C 恒温空气浴振荡器 $[(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}]$ 上振荡 24 h, 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 采用离子色谱法测定溶液中残余氟离子的浓度, 得到不同条件下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的吸附等温线

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料表面结构特征

图 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料研磨后的 SEM 图像。低倍 SEM 图像表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料为块状物[图 1(A)], 高倍 SEM 图像表明, Al_2O_3 与 CNT 均匀掺杂[图 1(B)]。SEM 能谱分析发现, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料中, 各种元素的原子个数比大约为 C 59.8%, Al 13.2%, O 25.4%, Si 1.4%, Ni 0.2%, 而纯 CNT 本身也含有原子个数比大约为 6%~8% 的 O, 扣除纯 CNT 中含有的 O 原子后, Al 与 O 的原子个数比接近 2:3, 与理论值吻合。

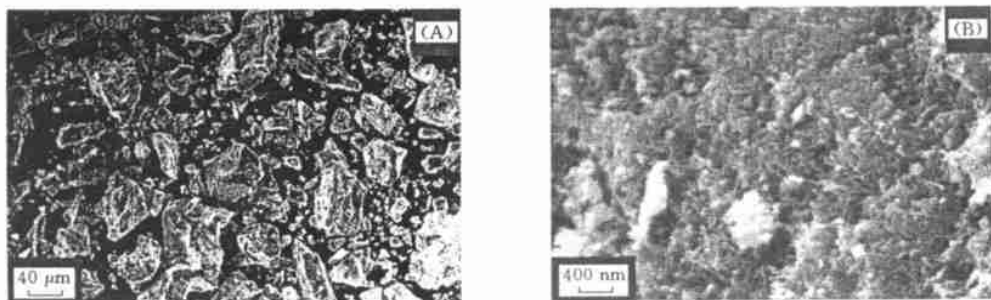


Fig 1 SEM images of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ calcined at 450°C with 30% Al_2O_3 supported

(A) Low magnification; (B) high magnification

XRD 衍射分析结果(图 2)表明, 低于 850°C 时, 恒温焙烧制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料谱图中只存在 CNT 晶体特征峰^[11], 而从无晶体氧化铝特征峰[图 2(A)]可看出, CNT 上负载的氧化铝是以无定形态存在的。在 1050°C 下恒温焙烧制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的 XRD 谱图中同时呈现出 CNT 晶体特征峰以及 α -氧化铝特征峰[图 2(B)], 表明此时 CNT 上负载的氧化铝以 α -氧化铝形态存在。

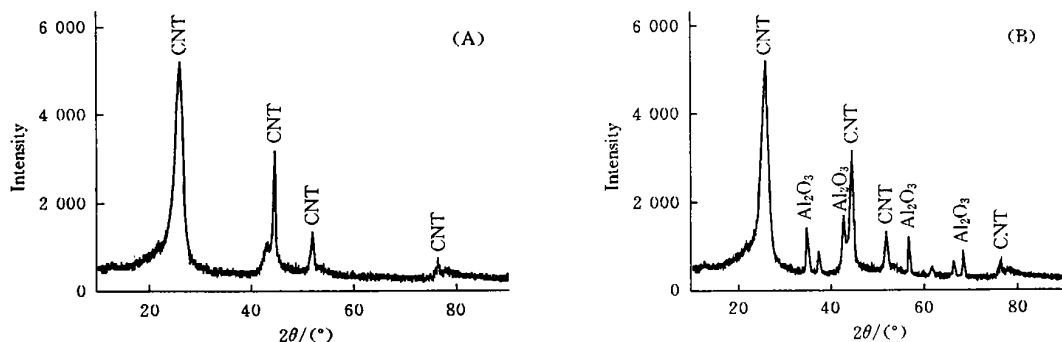


Fig 2 XRD spectra of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$

(A) $t < 850^\circ\text{C}$; (B) $t = 1050^\circ\text{C}$

采用比表面积测定仪对 450°C 恒温焙烧制备的不同 Al_2O_3 负载量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料和在不同温度下制备的 Al_2O_3 负载量为 30% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的表面物理结构特性进行表征, 结果分别列于表 1 和表 2。

由表 1 数据可见, 一旦 CNT 负载 Al_2O_3 后, 孔体积和孔径明显降低, 当 Al_2O_3 负载量为 20%~30% 时, 获得最大表面积、最小孔体积和孔径; 负载量增加到 40% 时, 表面积开始减小, 50% 时则减小到小于 CNT 表面积, 表明 Al_2O_3 负载量为 20%~30% 时, 负载的 Al_2O_3 能够均匀分布在 CNT 表面。

和孔隙中, 导致表面积显著增大 但负载量继续增加, CNT 表面负载的 Al_2O_3 密集堆积而导致表面积降低

Table 1 Physical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ with different percent of Al_2O_3 supported (calcined at 450 °C)					
Percent of Al_2O_3 supported (%)	0	20	30	40	50
Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	117	164	165	125	97
Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.406	0.177	0.176	0.202	0.223
Mean pore diameter/nm	13.9	4.31	4.26	6.46	5.05

Table 2 Physical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ calcined at different temperature (30% Al_2O_3 supported)					
Calcination temperature/°C	250	450	650	850	1 050
Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	85	165	128	123	119
Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.025	0.176	0.273	0.309	0.277
Mean pore diameter/nm	12.56	4.26	8.56	10.06	9.33

由表 2 数据可见, 当 Al_2O_3 负载量为 30% 时, 250 °C 恒温焙烧制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料具有最小孔体积和最大平均孔径从而导致表面积最小 当焙烧温度升高到 450 °C 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的表面积大幅度提高, 随温度继续升高, 表面积则逐渐下降, 但仍大于 CNT 的表面积 比较 650, 850 及 1 050 °C 三组数据发现, 尽管 650 和 1050 °C 时制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料具有相近的孔体积和平均孔径, 但 650 °C 的表面积大于 850 °C 的, 而 1 050 °C 的表面积则小于 850 °C 的 这主要是由于高温焙烧引起的 Al_2O_3 形态由无定形态转变为 α -氧化铝形态所致

采用电位分析仪测定焙烧温度为 450 °C, Al_2O_3 负载量分别为 0, 20%, 30%, 40%, 50% 下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的等电点分别为 7.5, 7.8, 8.1, 8.3, 8.6 Al_2O_3 负载量为 30%, 焙烧温度分别为 250, 450, 650, 850, 1 050 °C 的等电点分别为 3.4, 8.1, 6.0, 5.5, 7.6 结果表明, 随 Al_2O_3 负载量的增加, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的等电点逐渐增大, 而温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料等电点的影响则缺少规律性

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料的吸附除氟性能研究

在相同焙烧温度(450 °C)条件下, 以不同 Al_2O_3 负载量制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料进行吸附水中氟离子的实验, 25 °C 条件下的吸附等温线如图 3 所示 结果表明, 不同 Al_2O_3 负载量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料吸附除氟效果明显优于 CNT. 尽管 Al_2O_3 负载量分别为 20% 和 30% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料具有相似的表面物理结构, 但负载量为 30% 的吸附除氟效果明显高于负载量为 20% 的效果, 这是由高吸附性的氧化铝的增多引起的 当 Al_2O_3 负载量增加到 40% 时, 由于表面积减小而导致吸附除氟效能下降 当 Al_2O_3 负载量增加到 50% 时, 尽管表面积减小, 但由于 Al_2O_3 负载量增加而使吸附除氟效能有所回升, 但仍低于 30% 时的吸附除氟效能 因此, Al_2O_3 负载量和 CNT 表面物理结构是影响 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料吸附除氟效能的重要因素

图 4 是 Al_2O_3 负载量为 30% 时不同焙烧温度条件下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料在 25 °C 条件下吸附水中氟离子的吸附等温线 结果表明, 不同焙烧温度下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料对水中氟离

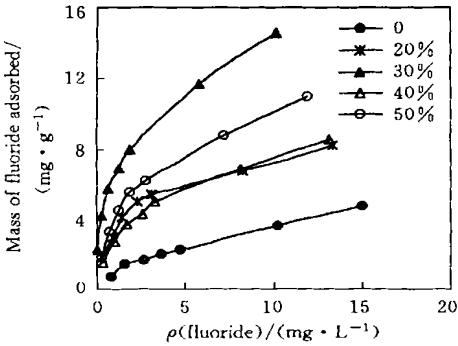


Fig 3 Adsorption isotherms of fluoride on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ with different mass fraction of Al_2O_3 supported

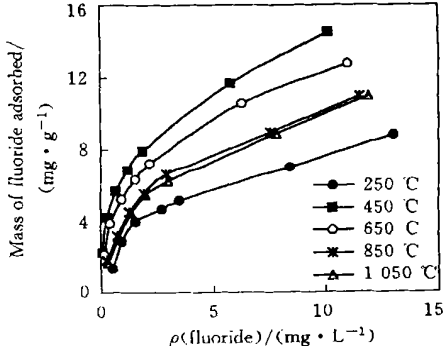


Fig 4 Adsorption isotherms of fluoride on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ calcined at different temperature

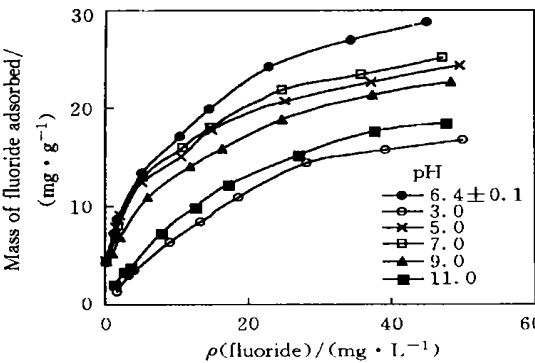


Fig 5 Effect of the solution pH on fluoride adsorption onto the Al₂O₃/CNT

子具有不同的吸附效能 在 450 °C 条件下焙烧制备的 Al₂O₃/CNT 复合材料具有最佳吸附效能,但随着焙烧温度升高,吸附效能逐渐降低 这主要是由于 Al₂O₃/CNT 复合材料负载的 Al₂O₃ 形态由无定形态转化成结晶态而导致表面吸附特性改变所致 图 5 是不同 pH 值下 Al₂O₃/CNT 复合材料(Al₂O₃ 负载量为 30%, 焙烧温度为 450 °C)在 25 °C 条件下对水中氟离子的吸附等温线 采用 Freundlich 吸附方程[式(1)]进行拟合,相关吸附参数列于表 3

Freundlich 吸附方程:

$$q = k\rho^{1/n} \tag{1}$$

式中, ρ 为氟离子的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q 为被吸附氟离子的量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k 和 n 为 Freundlich 常数

Table 3 Freundlich isotherm parameters for fluoride adsorption onto Al₂O₃/CNT

pH	K	n	R ²	pH	K	n	R ²	pH	K	n	R ²
6.4	7.10	2.64	0.99	5.0	8.24	3.71	0.98	9.0	6.34	3.13	0.96
3.0	1.12	1.35	0.97	7.0	7.06	2.99	0.98	11.0	1.86	1.59	0.99

吸附实验及拟合计算结果表明,在不同 pH 值下,氟离子在 Al₂O₃/CNT 复合材料上的吸附等温线与 Freundlich 吸附方程十分吻合.不同 pH 值下的吸附等温线表明,在 pH 值为 5.0~9.0 范围内,Al₂O₃/CNT 复合材料对水中氟离子均有显著吸附效果,只是在 pH > 11.0 及 pH < 3.0 时吸附效果变差,这主要是由于负载 Al₂O₃ 表面的两性解离特征及其表面电位特性所致.电位测定结果表明,Al₂O₃ 负载量为 30% 及焙烧温度为 450 °C 条件下制备的 Al₂O₃/CNT 复合材料表面等电点为 8.1,低于此值时趋于形成正电表面($-\text{M}-\text{OH}_2^+$),有利于 F⁻ 的吸附去除.但当 pH < 3.0 时,部分 Al₂O₃ 将被溶解为 Al³⁺,与 F⁻ 形成 AlF²⁺ 和 AlF⁺ 等带正电荷的配合物,这些配合物会与带正电荷的复合材料表面产生排斥作用从而导致复合材料除氟效能的降低.在 pH > 11.0 时,Al₂O₃/CNT 复合材料表面的 $-\text{M}-\text{OH}$ 基团将会消失,形成一个带负电的表面,与溶液中的 F⁻ 产生排斥作用,同时溶液中大量的 OH⁻ 也会与 F⁻ 竞争仅有的吸附位点^[12].因此,在强酸/碱性条件下,由于复合材料表面特性的变化而导致吸附效能降低.

将 Al₂O₃ 负载量为 30%、焙烧温度为 450 °C 条件下制备的 Al₂O₃/CNT 复合材料对水中氟离子的吸附效果与文献[13]报道的活性炭、AIC-300 活性炭、 α -氧化铝、 γ -氧化铝和 IRA-410 聚合树脂等吸附剂对水中氟离子的吸附效果作以对比,结果表明,Al₂O₃/CNT 复合材料的吸附能力是活性炭、AIC-300 活性炭及 α -氧化铝的 15~25 倍,是 γ -氧化铝的 2.0~3.5 倍.依据文献[13]的计算方法,将 1 m³ 水中的氟离子从 4 mg/L 降到 1 mg/L 以下,仅需要 Al₂O₃/CNT 复合材料 0.42 kg,与 IRA-410 聚合树脂用量相当.尽管 Al₂O₃/CNT 复合材料的表面积比活性炭和 AIC-300 活性炭的表面积小,但由于 CNT 具有纳米层状结构,其本身就是很好的吸附除氟材料^[14].同时,经过球磨氧化处理后的 CNT 的端帽被打开,使氟离子能够通过 CNT 的空腔传输到块状 Al₂O₃/CNT 复合材料中,有利于氟离子的去除.另一方面,CNT 的层间距为 0.344 nm,而氟的原子半径仅为 0.13 nm,因此 CNT 的层与层之间也为氟离子的去除提供了吸附位点,使 Al₂O₃/CNT 复合材料的吸附除氟能力有了很大的提高.

参 考 文 献

[1] Iijima S. Nature[J], 1991, 354: 56—58
[2] YANG Zhan-Hong(杨占红), WU Hao-Qing(吴浩青), LI Jing(李 晶) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, 22(3): 446—449
[3] WU Guo-Tao(吴国涛), ZHU Guang-Ming(朱光明), YOU Jin-Kua(尤金跨) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, 23(1): 98—101



- [4] Wanger H. D., Lourie O., Feldman Y. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1998, **72**: 188—190
- [5] Jin L., Bower C., Zhou O. Appl Phys Lett [J], 1998, **73**: 1 197—1 199
- [6] Wang Q. H., Setlur A. A., Lauerhaas J. M. Appl Phys Lett [J], 1998, **72**: 2 912—2 913
- [7] Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A. Nature[J], 1997, **386**: 377—379
- [8] Dai H. J., Hafner J. H., Rinzler A. G. *et al.* Nature[J], 1996, **384**: 147—150
- [9] Planeix J. M., Coustel N., Coq B. *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1994, **116**: 7 935—7 936
- [10] Chen G., Lakshmi B. B., Fisher E. R. *et al.* Nature[J], 1998, **393**: 346—349
- [11] Ma R. Z., Xu C. L., Wei B. Q. *et al.* Materials Research Bulletin[J], 1999, **34**: 741—747
- [12] Choi W. W., Chen K. Y. JAWWA. [J], 1979, **71**: 562—570
- [13] Ramos R. L., O valle-Turrubiar tes J., Sanchez-Castillo M. A. Carbon[J], 1999, **37**: 609—617
- [14] Li Y. H., Wang S., Cao A. *et al.* Chem. Phys Lett [J], 2001, **350**: 412—416

Studies on the Preparation of Alumina Supported on Carbon Nanotubes and Defluorination from Absorbed Water

WANG Shu-Guang^{1*}, LI Yan-Hui², ZHAO Dan^{1,3}, ZHAO Hua-Zhang¹,

XU Cai-Lu², LUAN Zhao-Kun¹, LIANG Ji², WU De-Hai²

(1 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2 Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3 Department of Chemistry of Science College, Northeast University, Shenyang 110004, China)

Abstract A novel material for fluoride removal, alumina supported on carbon nanotubes (Al₂O₃/CNT), was prepared from carbon nanotubes and aluminum nitrate. X-ray diffraction (XRD) spectra demonstrate that alumina was amorphous at calcination temperature lower than 850 °C while it was α -Al₂O₃ at 1 050 °C. Scanning electron microscope (SEM) images showed that the CNT and alumina were homogeneously mixed. Furthermore, the fluoride adsorption behavior on the surface of Al₂O₃/CNT was investigated. The results indicated that Al₂O₃/CNT had a high adsorption capacity. The fluoride adsorption capacity of the Al₂O₃/CNT, which was prepared under the conditions of 450 °C calcination temperature and 30% Al₂O₃ supported, was 2.0~3.5 times that of γ -Al₂O₃ and almost equals to that of IRA-410 polymeric resin. The adsorption isotherms of fluoride on Al₂O₃/CNT fit the Freundlich equation well, and optimal pH ranging from 5.0 to 9.0.

Keywords Carbon nanotubes; Supported alumina; Adsorption; Defluoride

(Ed : A, G)