

氧化碳纳米管对水体中汞的吸附性能研究

陈光辉¹ 崔皓¹ 殷俊¹ 李荣华² 郑建中^{1*}

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093;
2. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100)

摘要 采用 $H_2SO_4-HNO_3$ 混酸对多壁碳纳米管 (MWCNTs) 进行氧化处理, 并详细研究了氧化后碳纳米管 (OCNTs) 对水中汞 (II) 的吸附性能。结果表明, 经氧化后的 OCNTs 对汞 (II) 的最大吸附容量从氧化前的 16.7 mg/g 增至 147 mg/g; 溶液 pH 值对 OCNTs 的吸附性能有显著影响, 最佳吸附 pH 值范围为 3~6, 较低或较高的 pH 值均会抑制 OCNTs 对汞 (II) 的吸附性能; 同时氯离子的存在也会抑制汞 (II) 的吸附。

关键词 碳纳米管 氧化 汞吸附 混酸

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)07-1473-04

Adsorption characteristics of oxidized carbon nanotubes for mercury (II) removal from aqueous solution

Chen Guanghui¹ Cui Hao¹ Yin Jun¹ Li Ronghua² Zheng Jianzhong¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were oxidized by mixing sulfuric acid and nitric acid and the adsorption properties of the oxidized product (OCNTs) for Hg(II) were examined. Results showed that the maximum adsorption capacity of OCNTs substantially increased from 16.7 mg/g to 147 mg/g. Solution pH had a major impact on Hg(II) adsorption by OCNTs and optimal adsorption happened at pH 3~6. Existence of chloride ions decreased Hg(II) adsorption because of the formation of aqueous Hg-Cl complex.

Key words carbon nanotubes; oxidation; mercury adsorption; mixed acids

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 是由一系列碳五元环和六元环卷曲而成的, 具有管状结构的一种新型碳纳米材料。与传统材料相比, CNTs 具有机械强度高、吸收能力强、热稳定性好和电磁学性能好等优良性能, 同时还具有中空的内腔和层状结构以及表面容易被修饰等优点, 因此 CNTs 在气体吸附^[1]、催化剂载体^[2]和金属纳米化合物^[3]等方面有着潜在的应用前景。近年来的一些研究结果表明, 通过氧化处理对 CNTs 进行改性制备氧化碳纳米管 (OCNTs), 能够显著提高其对水体中 Pb^{2+} ^[4,5]、 Zn^{2+} ^[6]、 Cd^{2+} ^[5,7]、 Ni^{2+} ^[8] 和 Cu^{2+} ^[5] 等重金属离子的吸附能力。但有关 OCNTs 对水体中常见重金属污染物 Hg 的吸附性能的研究还鲜见报道。此外, 氧化前后碳纳米管物化性质的变化及水化学条件对汞吸附性能的影响也具有重要的研究价值。

为此, 本文采用 $H_2SO_4-HNO_3$ 混酸 (体积比 3:

MWCNTs) 进行了氧化处理, 并研究了氧化前后材料物化性质的变化及其对材料汞吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用的多壁碳纳米管 (L. MWNTs-2040) 购自深圳碳纳米港有限公司, 超滤膜 PES-100 (聚醚砜, 截留分子量 10 000) 购自中国科学院上海应用物理研究所, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (纯度 99%) 购自 Sigma-Aldrich 公司, 硫酸 (分析纯)、硝酸 (分析纯) 均购自南京化学试剂有限公司。所有溶液均采用电阻

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20540420542, 20377021)

收稿日期: 2010-03-10; 修订日期: 2010-04-15

作者简介: 陈光辉 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事水污染治理研究工作。E-mail: cgh057@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: szheng@nju.edu.cn

1) 对多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes,

率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

1.2 碳纳米管的预处理、氧化改性及表征

碳纳米管的预处理及氧化方法按照文献[9]进行,即将碳纳米管样品置于 1 mol/L 的 HNO_3 溶液中搅拌清洗 72 h ,在超滤杯中用超纯水洗至中性后, 80°C 真空干燥至恒重,记为 CNTs。然后将 4 g CNTs 置于 150 mL $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 混酸(体积比 3:1)中,混合均匀后于 70°C 回流 8 h ,之后用 NaOH 中和体系中过量的酸,然后在超滤杯中用超纯水洗去碳纳米管样品表面残留的盐分,残渣于 80°C 真空干燥至恒重,产物记为 OCNTs。

氧化前后碳纳米管的物化性质主要通过比表面积测定、透射电镜等手段进行分析比较。上述表征分别在比表面积测定仪(ASAP 2020M + C, Micromeritics, 美国),透射电镜(JEM-2100, JEOL, 200 kV , 日本)上完成。

1.3 吸附实验

采用经典的批处理法进行,即准确称取 10 mg 吸附剂置于 50 mL 聚丙烯螺口离心管中,加入一定浓度的汞溶液(控制特定的水化学条件),混匀后置于控温振荡培养箱($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 150 r/min)中平衡一定时间,过 2 层 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,用原子荧光光谱法(AF-600 型原子荧光光谱仪,北京瑞利分析仪器公司)分析滤液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

碳纳米管氧化处理前后的透射电镜照片如图 1 所示,其中(a)为氧化前的碳纳米管,(b)为氧化后碳纳米管,图中黑色颗粒物为碳纳米管内部的金属催化剂。由图 1 可知,氧化处理不但没有破坏碳纳米管的管状结构,而且经过强酸氧化处理后碳纳米管内大部分的金属催化剂被去除了。

表 1 CNTs 及 OCNTs 的物化性质

Table 1 Physicochemical properties of CNTs and OCNTs

样品名	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)
CNTs	122.9	0.28
OCNTs	133.8	0.36

表 1 列出了氧化前后碳纳米管比表面积、孔径的变化情况。测定结果表明,氧化后的碳纳米管 OCNTs 的 BET 比表面积和孔容均有所增加,这可能

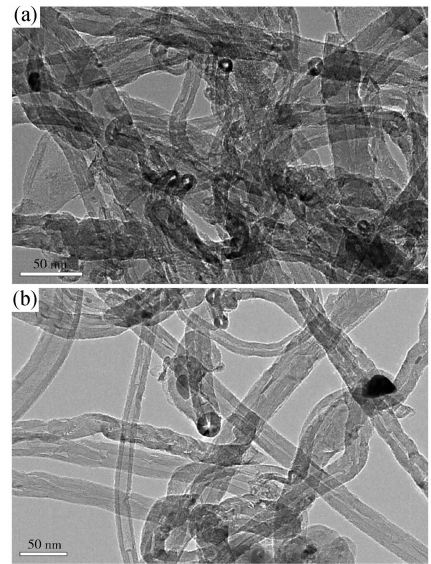


图 1 氧化前后碳纳米管的透射电镜照片

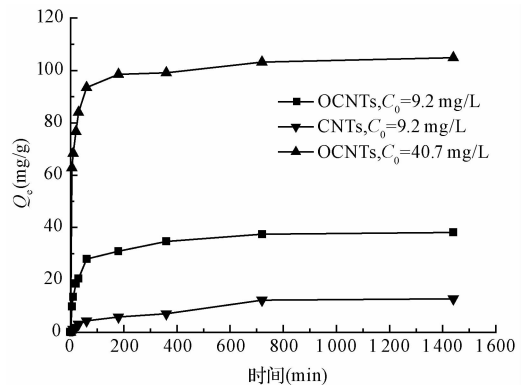
Fig. 1 Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of CNTs (a) and OCNTs (b)

是由于氧化后碳纳米管发生断裂,两端的端帽被打开^[10],且原本被金属催化剂堵塞的管道得到疏通引起的。

2.2 氧化前后碳纳米管对汞的吸附

2.2.1 吸附动力学

由碳纳米管对汞的吸附动力学曲线(图 2)可知,经混酸氧化后碳纳米管对水中汞的吸附能力显著提高,并且整个吸附过程进行得很快。当水中汞的初始浓度为 40.7 mg/L 时,OCNTs 对汞的吸附在 200 min 左右就基本达到平衡。而较大的吸附容量主要得益于材料氧化后表面增加的含氧官能团。



(离子强度 0.1 mol/L NaNO_3 , pH 5.5,

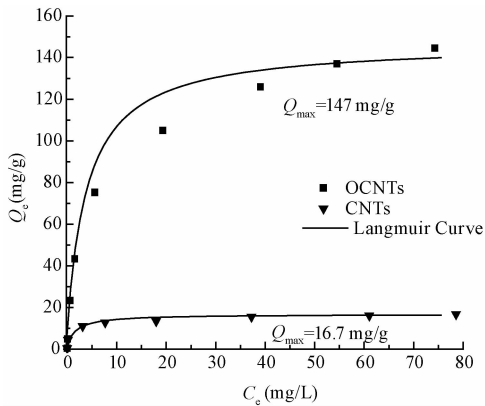
2 mmol/L 醋酸/醋酸钠溶液缓冲, 25°C)

图 2 氧化前后碳纳米管对汞的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic curves of $\text{Hg}(\text{II})$ on CNTs and OCNTs

2.2.2 氧化改性前后碳纳米管对汞的吸附性能比较

图 3 比较了氧化改性前后碳纳米管对 Hg(II) 的吸附能力。由图 3 可知,未经氧化的碳纳米管的 最大吸附容量为 16.7 mg/g,而经氧化改性后,碳纳 米管对 Hg(II) 的最大吸附容量可增至 147 mg/g。



(离子强度 0.1 mol/L NaNO₃, pH 5.5,
2 mmol/L 醋酸/醋酸钠溶液缓冲, 25 °C)

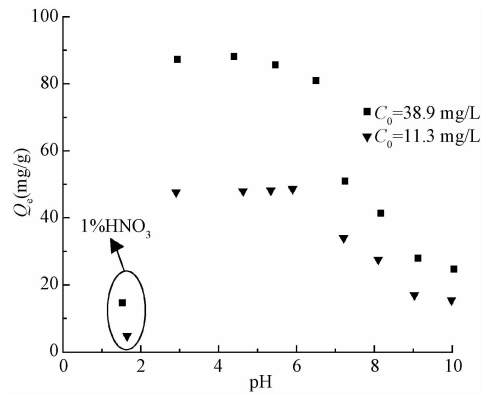
图 3 氧化改性前后碳纳米管对汞的吸附能力差异

Fig. 3 Adsorption isotherms of Hg(II)
on OCNTs and CNTs

氧化后碳纳米管对汞吸附能力的提高可能是由 于以下几点原因:(1)氧化后碳纳米管表面生成了 大量的含氧官能团,如羟基(—OH)、羧基(— COOH)等^[11],而这些含氧官能团能够与水体中的 Hg(II) 发生络合作用,或者是在碳纳米管表面形成 复杂的沉积物,从而使水体中的 Hg(II) 得以分离 去除^[8,12]。(2)由于这些含氧官能团的引入,增强 了碳纳米管的亲水性,使得吸附剂能在水中更好地 分散^[11],从而增大了污染物与吸附剂之间的接触几 率;此外碳纳米管比表面积和孔容的增加也提高了 其对 Hg(II) 的吸附能力。

2.2.3 溶液 pH 值对吸附性能的影响

图 4 表明,溶液 pH 值对 OCNTs 的汞吸附能力 有显著影响,在 pH 值 3~6 范围内,OCNTs 有较好 的吸附能力,pH 低于 3 或高于 6 均会抑制其吸附效 果。例如,在较低的汞初始浓度 ($C_0 = 11.3$ mg/L) 下,OCNTs 对汞的吸附性能有一个最佳的 pH 值范 围(3~6),此时吸附容量约为 48 mg/g;而在含 1% HNO₃ 的溶液中,OCNTs 对汞的吸附能力受到明显 的抑制,吸附容量迅速降至 5 mg/g 左右;当 pH > 6 时,随着溶液 pH 值的升高,OCNTs 对汞的吸附能力



(离子强度 0.1 mol/L NaNO₃, 25 °C,
pH 为吸附平衡时溶液的 pH 值)

图 4 溶液 pH 值对 OCNTs 汞吸附性能的影响

Fig. 4 Impact of solution pH on Hg adsorption by OCNTs

明显下降。当将溶液中汞的初始浓度增至 38.9 mg/L 时,pH 值对 OCNTs 吸附性能的影响也表现出 类似的趋势。

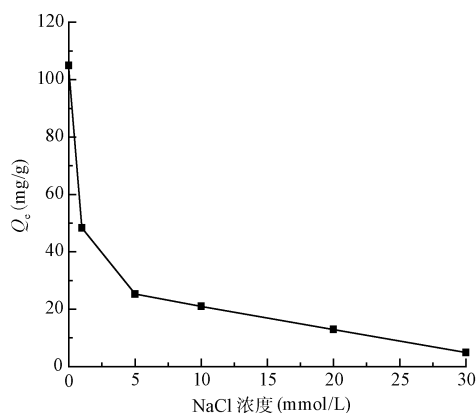
OCNTs 的汞吸附能力随 pH 的变化,与汞在水 中的存在形态密切相关^[13]。对于汞污染物来说,一 般羟基络合汞(Hg—OH)比 Hg²⁺ 更易被吸附。在 pH 值 3~5 范围内,随 pH 值升高,络合物(Hg (OH)⁺、Hg(OH)₂) 的浓度急剧升高^[14],因而在此 范围内 OCNTs 对汞的吸附能力最强;当 pH < 3 时, 溶液中的汞主要以 Hg²⁺ 存在,同时由于 H⁺ 的竞争 吸附致使吸附容量急剧下降。在碱性条件下,汞的 存在形态基本没有变化(主要为 Hg(OH)₂),因此 OCNTs 吸附能力的变化可能源于材料表面活性位 点的减少及表面荷电特性的变化^[15]。

2.2.4 氯离子对吸附性能的影响

由图 5 可知,在实验条件下,氯离子对 OCNTs 吸附汞有强烈的抑制作用。随着氯离子浓度的升 高,OCNTs 的吸附能力急剧下降,当氯离子浓度升 高至 30 mmol/L 时,吸附容量 Q_e 降至 5 mg/g 左右。 以往的研究^[16]表明,氯离子能与汞生成游离性更强 的 Hg-Cl 络合物,从而将其滞留在溶液中;同时相比 于其他高效的汞吸附剂,OCNTs 上的活性位点相对 较少,且含氧基团与汞结合力较弱,因此溶液中存在 的氯离子能够极大地抑制 OCNTs 对汞的吸附能力。

3 结 论

多壁碳纳米管(MWCNTs)经 H₂SO₄-HNO₃ 混酸 (体积比 3:1) 氧化处理后,可以提高其对水中汞的



($C_0 = 40.7 \text{ mg/g}$, 离子强度 0.1 mol/L NaNO_3 , 25°C)

图5 氯离子对 OCNTs 汞吸附性能的影响

Fig. 5 Impact of Cl^- on Hg adsorption by OCNTs

吸附能力,最大吸附容量从氧化前的 16.7 mg/g 增至氧化后的 147 mg/g 。溶液的 pH 值对 OCNTs 的吸附性能有很大的影响,最佳吸附 pH 值范围为 $3 \sim 6$,较低或较高的 pH 值均会抑制 OCNTs 对汞的吸附能力。溶液的 pH 值主要通过影响汞在水中的存在形态以及吸附剂表面的荷电性等物化性质来影响吸附效果。同时由于氯离子能与汞形成 Hg-Cl 络合物,因此氯离子的存在也会抑制 OCNTs 的汞吸附性能。

参考文献

- [1] Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, **1997**, 386(27): 377-379
- [2] Gao C., Vo C. D., Jin Y. Z., *et al.* Multihydroxy polyfunctionalized carbon nanotubes: Synthesis, derivatization, and metal loading. *Macromolecules*, **2005**, 38(21): 8634-8648
- [3] 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
- [4] Wang H. J., Zhou A. L., Peng F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. *Materials Science and Engineering A*, **2007**, 466(1): 201-206
- [5] Li Y. H., Ding J., Luan Z., *et al.* Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, **2003**, 41(14): 2787-2792
- [6] Lu C., Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61(4): 1138-1145
- [7] Li Y. H., Wang S., Luan Z. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, **2003**, 41(5): 1057-1062
- [8] Lu C., Liu C. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2006**, 81(12): 1932-1940
- [9] Liu Jie, Rinzler Andrew G., Dai Hongjie, *et al.* Fullerene pipes. *Science*, **1998**, 280(5367): 1253-1256
- [10] Anna Stafiej, Krystyna Pyrzynska. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, **2007**, 58(1): 49-52
- [11] Shim J. W., Park S. J., Ryu S. K. Effect of modification with HNO_3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, **2001**, 39(11): 1635-1642
- [12] Lu C., Chiu H., Liu C. Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45(8): 2850-2855
- [13] Das S. K., Das A. R., Guha A. K. A study on the adsorption mechanism of mercury on aspergillus versicolor biomass. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(24): 8281-8287
- [14] Yin Y. J., Allen H. E., Li Y., *et al.* Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter. *J. Environ. Qual.*, **1996**, 25(4): 837-844
- [15] Li Y. H., Wang S., Wei J., *et al.* Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 357(3): 263-266
- [16] Daughney C. J., Siciliano S. D., Rencz A. N., *et al.* Hg(II) adsorption by bacteria: A surface complexation model and its application to shallow acidic lakes and wetlands in Kejimikujik national park, Nova Scotia, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36(7): 1546-1553