

多壁碳纳米管氧化改性及其对酚类吸附性能的研究

海浩¹ 王可¹ 马忆波¹ 张璟¹ 夏建新¹ 邢璇^{1,†} 王婷²

1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871;

† 通信作者, E-mail: xingxuanpku@163.com

摘要 针对目前有机废水(尤其是酚类废水)污染严重的问题, 通过混酸氧化法对多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)进行氧化改性(MWCNT-O), 并研究其改性前后对苯酚、对甲苯酚、对甲氧基苯酚、对羟基苯甲醛和对硝基苯酚5种典型酚的吸附作用。结果表明: 298 K下, 与未改性的MWCNTs相比, MWCNTs-O对5种酚类物质的吸附量均有提升。5种酚类物质在MWCNTs-O表面的吸附量有差别, 顺序为对硝基苯酚>对甲氧基苯酚>对羟基苯甲醛>对甲苯酚>苯酚。吸附过程符合Langmuir吸附等温方程, 主要为单分子层化学吸附。对MWCNTs-O进行表面官能团测试、透射电镜分析和拉曼光谱分析, 发现氧化改性后材料表面的酸性含氧官能团增多, 缠绕度降低, 整体分散性增强, 石墨化程度有所提升。通过研究分子结构与吸附量之间的关系, 发现吸附量与酚类物质的电子能量(electronic energy, EE)有显著的相关性, MWCNTs-O表面垂直的 π 电子和酚类物质的 π 电子形成 π - π 共轭作用。因此, EE可以作为酚类物质在MWCNTs-O表面平衡吸附量的预测性指标。

关键词 多壁碳纳米管; 酚类物质; 氧化改性; 吸附; π - π 共轭

Adsorption of Phenol by Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes

HAI Hao¹, WANG Ke¹, MA Yibo¹, ZHANG Jing¹, XIA Jianxin¹, XING Xuan^{1,†}, WANG Ting²

1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871; † Corresponding author, E-mail: xingxuanpku@163.com

Abstract Organic compounds pollution, especially phenolic compounds, has been a serious problem recently. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were oxidized by mixed acid oxidation method to remove phenolic compounds by adsorption. Five typical phenolic compounds including phenol, *p*-cresol, *p*-methoxyphenol, *p*-hydroxybenzaldehyde and *p*-nitrophenol were selected and to be adsorbed on MWCNTs and MWCNTs-O, respectively. Results showed that compared with the unmodified MWCNTs, the adsorption capacity of five phenolic compounds on MWCNTs-O increased significantly. The adsorption amount of five phenols on MWCNTs-O was different and the order was *p*-nitrophenol > *p*-methoxyphenol > *p*-hydroxybenzaldehyde > *p*-cresol > phenol. Adsorption isotherm data for the five phenols fitted Langmuir model well, which proved that phenolic compounds on MWCNTs was monolayer chemisorption. Surface functional groups analysis of MWCNTs-O indicated that acidic oxygen-containing functional groups increased. TEM and Raman spectroscopy showed the winding degree of MWCNTs decreased, and overall dispersion and the degree of graphitization increased. π - π conjugation between vertical π electrons on MWCNTs-O and π electrons of phenolic compounds was formed and the electronic energy (EE) could be used as indicator for phenols adsorption on MWCNTs-O.

Key words multi-walled carbon nanotubes; phenols; oxidation modification; adsorption; π - π conjugation

酚类物质广泛存在于焦化废水、炼油废水、农药废水、纺织和印染废水中, 具有毒性大和可生化性差等特点, 常规的生物处理法难以将其有效地

去除。目前, 酚类废水的处理方法主要有生化法、萃取法、氧化法、电解法、气提法、吸附法和焚烧法等。在各类处理方法中, 吸附法因成本低廉和处

理效果好等优点被广泛应用^[1]。在诸多吸附材料中,活性炭材料是最常用的吸附剂。1991年,日本科学家 Lijima^[2]首次发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs),从组成上看,CNTs具有碳原子构成的类似石墨烯的六边形格网,从结构上看,网格卷曲形成封闭有序排列的中空管状结构。CNTs分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)以及多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)两种。CNTs具有丰富的纳米空隙结构,巨大的比表面积,较高的反应活性和较多的孔隙结构等优点,因此具备优良的吸附性能,能够高效地吸附去除环境中的污染物^[3]。许多学者致力于CNTs吸附机理和改性方法的研究。张金多^[4]的研究表明有机物与CNTs之间的吸附多偏向于物理吸附,且吸附效果为取代芳烃>芳烃>脂肪族化合物。梁艳红等^[5]认为CNTs对有机物的吸附机理主要是疏水作用、 π - π 键作用、氢键作用和静电作用力等,且几种作用力可能同时存在。于飞^[6]的研究表明,适当地控制MWCNTs的表面含氧量,有利于促进MWCNTs对苯系物的吸附。辛育东等^[7]利用混酸氧化法处理MWCNTs,结果显示氧化改性后的MWCNTs结构未受到严重破坏,且吸附能力得到较大的提升。赵兴兴等^[8]探讨MWCNTs及其共混酸处理产物对氧氟沙星(ofloxacin, OFL)的吸附过程,结果表明OFL在CNTs上吸附作用力为分子间作用力,MWCNTs-O的含氧官能团为其提供较多的吸附位点。现有研究集中在CNTs的吸附和改性影响,氧化改性的CNTs对吸附酚类物质的吸附量与分子结构之间的关系有待更多的探讨。

本研究采用混酸氧化法对MWCNTs进行改性,研究不同混酸比例氧化后的MWCNTs-O对5种结构类似的酚类——苯酚(ph-H)、对甲苯酚(ph-CH₃)、对硝基苯酚(ph-NO₂)、对羟基苯甲醛(ph-CHO)和对甲氧基苯酚(ph-OCH₃)的吸附性能。利用Behom滴定法,测碳纳米管表面酸性官能团含量,同时利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和拉曼光谱对MWCNTs-O进行表征。采用Freundlich和Langmuir方程进行拟合,分析其吸附模型,并通过拟合5种酚类物质的吸附量与其分子结构参数的关系,确定影响吸附的关键因素。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中使用的5种酚类(ph-H, ph-CH₃, ph-NO₂,

ph-CHO和ph-OCH₃)、硝酸和硫酸试剂均为分析纯(国药试剂有限公司)。多壁碳纳米管(HQNANO-CNTs-010-0)购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司。实验仪器有共聚焦显微拉曼光谱系统(K-Sens)、双光束紫外可见分光光度计(TU-1901)、超纯水仪(Milli-Q Integral)、恒温振荡器(HZQ-D)、恒速水浴恒温振荡器(JDS-82A)、电热恒温干燥箱(FYL-YS-50LL)和pH计(实验室台式PH/ORP测试仪)等。

1.2 实验步骤

1.2.1 混酸改性

将78%的浓HNO₃和98%的浓H₂SO₄分别稀释并以一定的比例混合,制成改性溶液,其中1号为23.4% HNO₃溶液,2号为23.4% HNO₃和10% H₂SO₄以体积比3:1制备的混合液,3号为23.4% HNO₃和30% H₂SO₄以体积比3:1制备的混合液。将MWCNTs粉末各取2 g分别与300 mL改性溶液在500 mL锥形瓶中混合,置于超声振荡器中震荡10小时,水浴温度为70°C。将得到的MWCNTs用去离子水反复清洗至中性,干燥备用。设置未改性的MWCNTs为对照组,记为0号样品。

1.2.2 吸附实验

在50 mL碘量瓶中,分别加入25 mL浓度为200 mg/L的5种酚类化合物的水溶液,再加入25 mg的MWCNTs,在298 K温度下,于恒温振荡器中以180 r/min转速振荡,在20, 40, 60, 90, 120和180分钟时分别取样,过滤后测定滤液中酚类化合物的浓度,确定其吸附平衡的时间。

为测试MWCNTs-O的吸附性能,在50 mL碘量瓶中,分别加入3种改性的MWCNTs-O和未改性的MWCNTs 25 mg,同时加入25 mL浓度分别为10, 20, 50, 100和200 mg/L的5种酚类化合物的水溶液,在298 K温度下以180 r/min的转速在恒温振荡器中振荡至吸附平衡,过滤后测定滤液中酚类化合物的平衡浓度。

吸附量计算公式为

$$q = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

式中, q 为吸附量(mg/g), V 为吸附剂体积(L), C_0 和 C_e 分别为原溶液和平衡溶液的浓度(mg/L), m 为吸附质碳纳米管用量(g)。

1.2.3 测定方法

采用紫外分光光度法测定酚类物质的浓度,利用314 nm处吸光度测定ph-NO₂,其余4种酚类物质利用270 nm处吸光度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附结果

在室温(298 K)下,将25 mg MWCNTs置于200 mg/L的酚类溶液中(未调节pH值),180分钟之后,酚类物质在MWCNTs表面吸附达到平衡,由此确定后续实验的吸附平衡时间均为180分钟。

将未改性的MWCNTs和3种不同条件混酸改性的MWCNTs-O置于5种酚类溶液中,测试其吸附量,结果如图1所示。与MWCNTs相比,MWCNTs-O对5种酚类溶液的吸附量明显增加,且吸附效果为改性2号>改性3号>改性1号。分析MWCNTs的改性溶液中硝酸量和硫酸量配比,发现加入硝酸可

促进MWCNTs对酚类物质的吸附,在硝酸的基础上加入硫酸促进效果更佳,当硝酸和硫酸体积比为3:1时,23.4% HNO₃和10% H₂SO₄制备的混合液比23.4% HNO₃和30% H₂SO₄制备的混合液吸附效果好,这一结果与前人的研究报道^[9-12]相一致。

运用Freundlich方程(式(2))和Langmuir方程(式(3))分别对MWCNTs吸附5种酚在改性2号MWCNTs-O上的吸附等温线进行拟合:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

$$q_e = \frac{X_m \alpha_L C_e}{1 + \alpha_L C_e}, \quad (3)$$

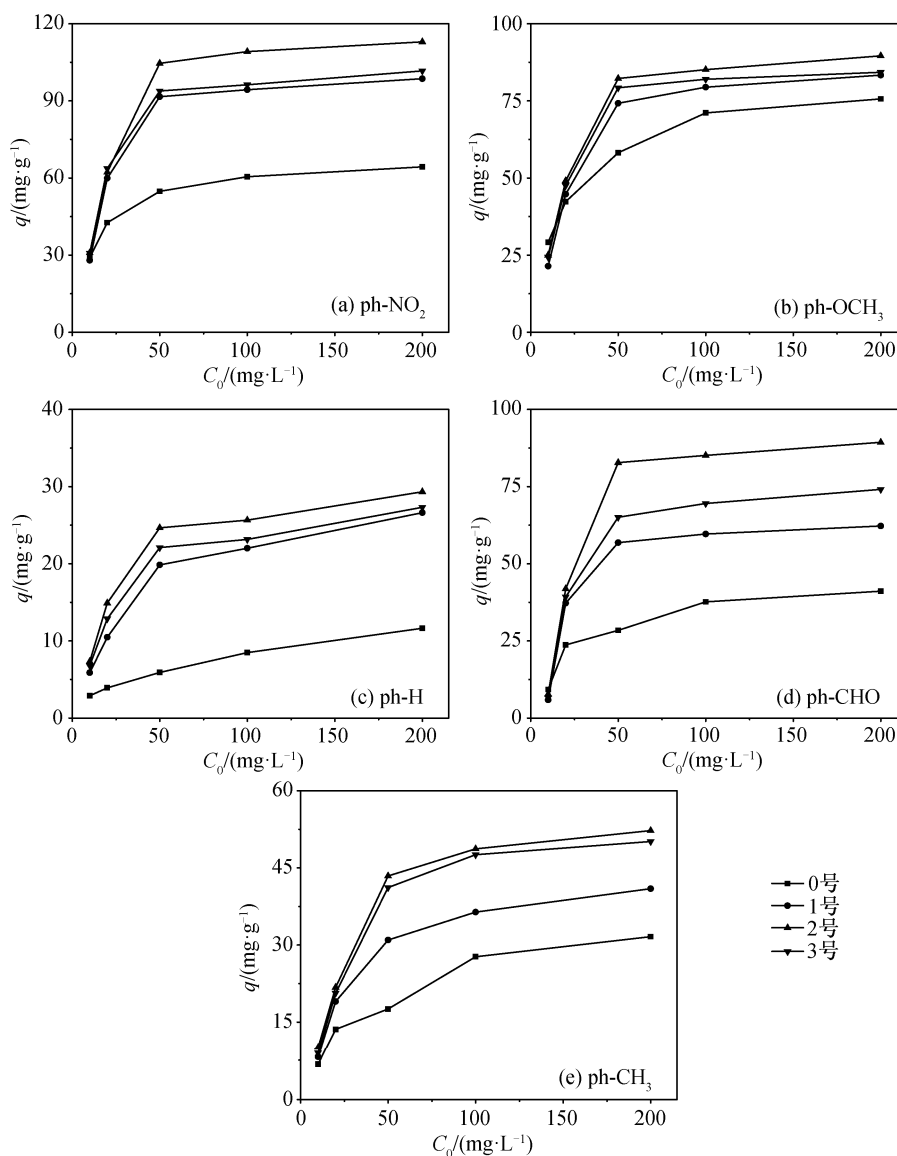


图1 MWCNTs对5种酚类溶液的吸附效果
Fig. 1 Adsorption five phenols by modified MWCNTs

式中, q_e 为平衡吸附量(mg/g), C_e 为平衡质量浓度(mg/L), K_F 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数(mg/g), n 为与吸附强度相关的 Freundlich 常数, X_m 和 α_L 分别为 Langmuir 模型的最大吸附量(mg/g)和吸附平衡常数。

MWCNTs 吸附 5 种酚的两种吸附模型常数如表 1 所示。可以看出, Freundlich 方程和 Langmuir 方程均可描述 MWCNTs 对 5 种酚的吸附, 但 Langmuir 方程拟合的结果更优, 说明 5 种酚在 MWCNTs 上的吸附主要为单分子层化学吸附。从各物质最大吸附量常数 X_m 可知, MWCNTs 对 5 种酚的饱和吸附能力 $\text{ph-NO}_2 > \text{ph-OCH}_3 > \text{ph-CHO} > \text{ph-CH}_3 > \text{ph-H}$ 。

吸附效果的提升, 一方面是因为氧化过程使原先团聚的 MWCNTs 更加分散, 导致材料吸附有机污染物的比表面积增大, 进而增加碳纳米管对有机污染物的吸附量。另一方面, 材料表面官能团的变化对吸附量的提升也有促进作用。Chen 等^[13]和郭文浩^[14]指出, 碳纳米管表面含氧官能团-COOH 和 -OH 会增强有机物与碳纳米管间的 π - π 作用, 从而增强碳纳米管对有机污染物的吸附作用。

2.2 多壁碳纳米管表面含氧量分析

根据 Boehm 滴定法^[15], 取一定量的 NaHCO_3 , Na_2CO_3 和 NaOH 溶液对 MWCNTs-O 浸泡 24 小时, 过滤去除 MWCNTs-O 后澄清的 NaHCO_3 , Na_2CO_3 和 NaOH 溶液, 以 0.01 mol/L 的 HCl 进行滴定, 计算 4 种 MWCNTs 表面含氧官能团数量, 如表 2 所示。

从表 2 可以看出, MWCNTs 的表面酸性基团数、羧基数以及酚羟基数量关系均为 2 号 > 3 号 > 1 号 > 0 号样品。改性之后的 MWCNTs 表面含氧官能团中酸性基团数量增加, 其中羧基和酚羟基引入量较大, 这些官能团之间可能形成氢键, 使其表面静电吸引力增大^[16], 与辛育东等^[7]的研究结果相一

表 1 MWCNTs 吸附 5 种酚的吸附模型常数

Table 1 Adsorption equilibrium constants of Freundlich model and Langmuir model for five phenolic compounds adsorption on MWCNTs

吸附剂	Freundlich			Langmuir		
	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$X_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	α_L	R^2
ph-OCH ₃	12.374	2.424	0.829	129.870	0.025	0.971
ph-NO ₂	15.205	2.383	0.822	169.492	0.023	0.968
ph-CHO	2.682	1.346	0.734	129.870	0.006	0.875
ph-CH ₃	3.716	1.832	0.871	102.040	0.011	0.977
ph-H	3.392	2.272	0.859	42.194	0.022	0.972

表 2 4 种 MWCNTs 表面含氧官能团

Table 2 Oxygen functional groups on the surface of four MWCNTs

样品编号	官能团数量/mol		
	酸性基团	羧基	酚羟基
0	0.121	0.097	0.004
1	0.130	0.104	0.029
2	0.143	0.107	0.039
3	0.138	0.106	0.037

致。对于吸电子基团, 当基团中电负性原子较多时, 即该基团含氧含氮数目越多, 对苯环上的电子的吸引力就越强, 致使苯环上的电子云密度越小^[13], 有机物与 MWCNTs 间的作用力越强。因此, 随着 MWCNTs 表面含氧官能团中酸性基团数量增加, 其吸附性能增强。

2.3 多壁碳纳米管透射电镜(TEM)分析

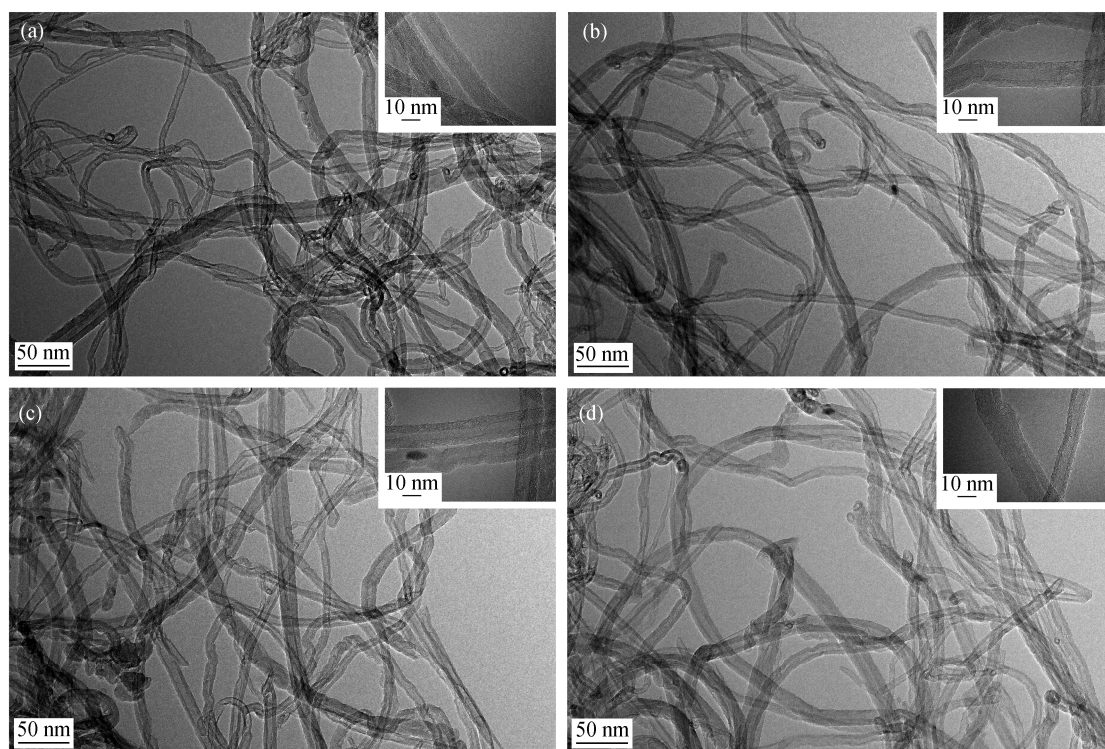
从 MWCNTs 的 TEM 图像(图 2)可以看出, 与未改性的 0 号样品相比, 1 号、2 号和 3 号样品的分散性有所上升, MWCNTs 管体之间的缠绕程度下降, 管体断开部分增加, 杂质减少。氧化改性后的 MWCNTs 保留了原来的中空管状结构^[4], 且平均外径和平均内径无明显变化。但是, 外表面被破坏而腐蚀出坑状, 产生缺陷组织, 并形成一些孔洞, 导致其上新生成大量的微孔和介孔, 使得比表面积大大增加^[6,16-17]。

2.4 碳纳米管拉曼光谱分析

改性前后 MWCNTs 的拉曼光谱如图 3 所示, 其中由 0 号到 3 号的碳管特征吸收峰 G 峰依次出现在 1573, 1587, 1584 和 1588 cm^{-1} 处, 是碳管有序度的反映; 由碳管上的缺陷或杂质引起的 D 峰则依次出现在 1336, 1345, 1345 和 1349 cm^{-1} 处, 是碳管中的缺陷和无序度的反映; D 峰强度与 G 峰强度的比值反映无序程度和缺陷密集度。与未改性的 MWCNTs 相比, 氧化改性后, D 峰与 G 峰的强度比值增大, 碳管的缺陷和无序度氧化后有所增加。

2.5 定量-构效关系模型的建立

利用 WinMopac 模型对 5 种酚类物质的分子参数进行计算, 得到的主要参数列于表 3。为了找到对吸附量影响最大的因素, 我们将吸附量数据进行预处理, 利用 SPSS 20.0 软件, 构建定量-构效关系(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)模型。采用向前优先选入相关量较高方法筛选参数



(a) 0号; (b) 1号; (c) 2号; (d) 3号

图2 氧化改性前后MWCNTs的透射电镜图像

Fig. 2 Transmission electron microscope (TEM) images of MWCNTs before and after oxidation modification

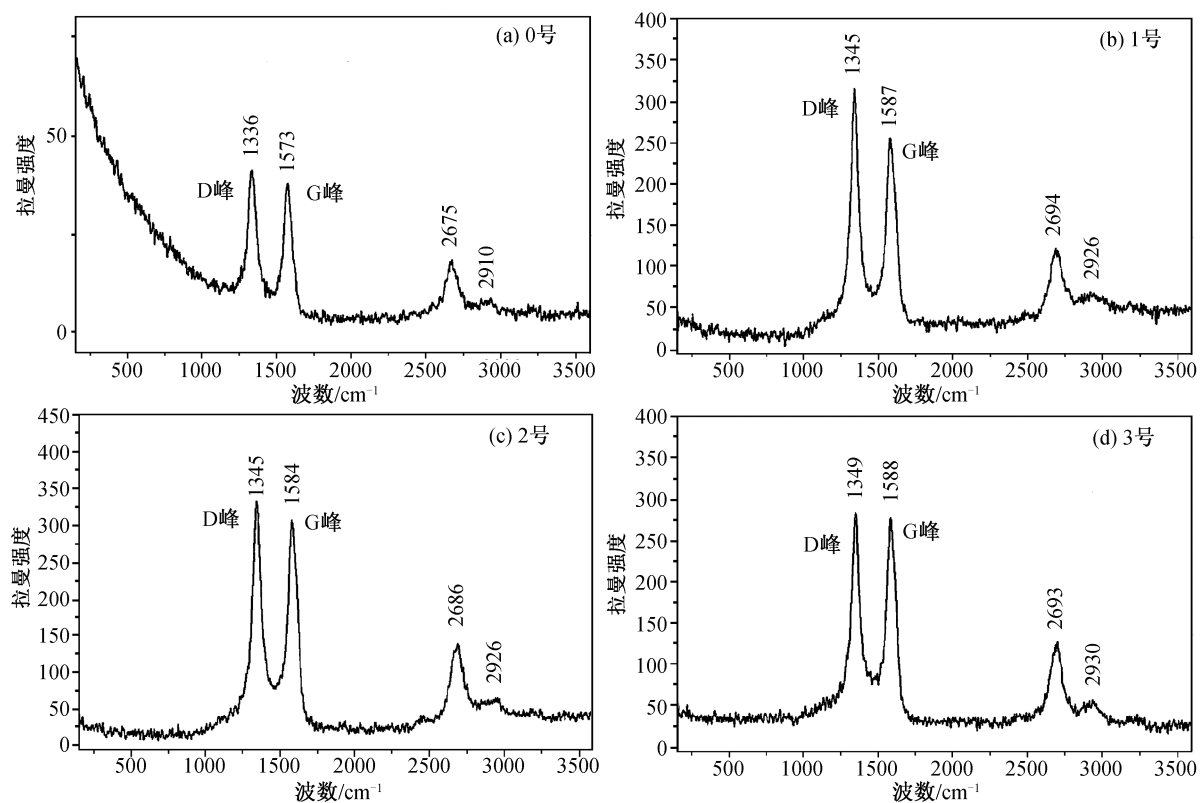


图3 氧化改性前后MWCNTs的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of MWCNTs before and after oxidation modification

(包括生成热 ΔH 、电子能量 EE、核斥能 CCR、偶极矩 μ 、未被填满的轨道、离子化潜能 IP、最高已占轨道能 E_{homo} 、最低未占轨道能 E_{lumo} 和分子质量 M)，得到 298 K 下吸附 180 分钟的平衡吸附量 q_e 与分子电子能量 EE 的相关性最高，相关系数 R^2 分别为 0.831, 0.967, 0.912 和 0.931，如图 4 所示。

对于所研究的 5 种酚类物质(ph-H, ph-CH₃, ph-CHO, ph-OCH₃ 和 ph-NO₂)，苯环上羟基对位分别引入氢、甲基、醛基、甲氧基和硝基这 5 种基团。其中，硝基和甲氧基具有较强的吸电子能力，属于吸

电子基团，会降低苯环上的电子云密度^[18-19]，而甲基和醛基具有较强的给电子能力，会增加苯环上的电子云密度。对比 5 种酚类物质的吸附量可知，吸电子基团和给电子基团都有效地提升了酚类物质在 MWCNTs 表面的吸附量。这主要是因为 MWCNTs 表面存在垂直的 π 电子轨道，其上存在大量的离域 π 电子，与酚类物质苯环上 π 电子成 π - π 共轭作用。MWCNTs 表面上大量的离域 π 电子能补充苯环大 π 键上的电子空轨道，苯环上电子云密度的增加或降低，对 π - π 共轭作用均有增强的效果，有助于有机

表 3 5 种酚类物质的主要参数
Table 3 Main parameters of five phenols

酚类物质	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	EE/eV	CCR/eV	μ/debye	未被填满的轨道	IP/eV	$E_{\text{homo}}/\text{eV}$	$E_{\text{lumo}}/\text{eV}$	$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
ph-H	-22.330	-4456.212	3285.277	1.123	18	9.114	0.398	-9.114	94.113
ph-CH ₃	-30.990	-5439.491	4193.078	1.226	21	8.951	0.330	-8.951	108.140
ph-OCH ₃	-49.017	-6820.150	5281.031	2.534	24	9.047	0.082	-9.047	124.139
ph-NO ₂	-11.123	-7859.794	6032.517	5.534	26	10.344	-1.223	-10.344	139.110
ph-CHO	-49.477	-6286.968	4778.494	2.269	23	9.592	-0.533	-9.592	122.123

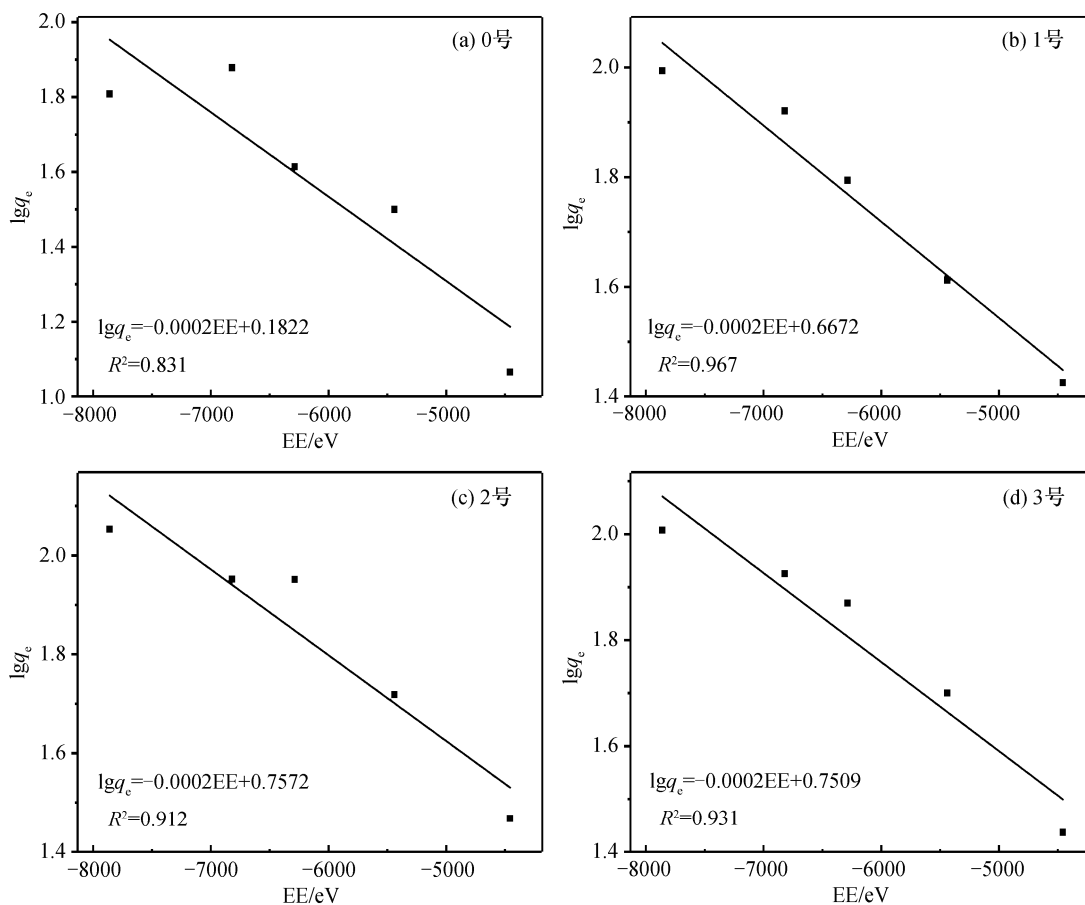


图 4 吸附量与分子结构参数拟合方程
Fig. 4 Adsorptions and molecular characteristic parameters

物在MWCNTs表面的吸附。将5种酚类物质的分子参数与吸附量进行拟合,发现电子能量与吸附量的相关性最大,且氧化改性后相关系数有所提升。因此,EE可以作为酚类物质在MWCNTs表面吸附量大小的快速评价指标。

3 结论

在298 K下,我们利用混酸氧化法对MWCNTs进行氧化改性,与未改性的MWCNTs相比,改性的MWCNTs-O对5种酚类物质的吸附量均有提升。5种酚类物质在材料表面的吸附量顺序为 $\text{ph-NO}_2 > \text{ph-OCH}_3 > \text{ph-CHO} > \text{ph-CH}_3 > \text{ph-H}$,吸附过程符合Langmuir吸附等温方程,表明吸附过程主要为单分子层化学吸附。通过测试MWCNTs-O表面酸性含氧官能团,发现氧化改性显著增加材料表面酸性基团的含量。TEM和拉曼光谱表征显示,氧化改性后,材料的缠绕度降低,整体分散性增强,材料的石墨化程度有所提升。酚类物质与材料表面 π 电子形成的 π - π 共轭作用对酚类物质的吸附有重要影响。酚羟基对位取代基推电子和吸电子能力不同,导致苯环上电子云密度有降低或增强,进而对吸附量产生影响。通过拟合5种酚类物质分子结构参数与吸附量的关系,本研究发现EE与平衡吸附量呈显著相关性,因此EE可以作为快速评价酚类物质在MWCNTs表面吸附量大小的指标。

参考文献

- [1] 孙明礼,成荣明,徐学诚,等.碳纳米管对酚类物质的吸附研究.东北师大学报(自然科学版),2004,36(4):71-75
- [2] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58
- [3] 王慧.磁性纳米材料在有机染料污染物去除中的应用研究[D].重庆:西南大学,2012
- [4] 张金多.单壁碳纳米管吸附水中有机污染物的模拟与预测[D].大连:大连理工大学,2010
- [5] 梁艳红,陈寅儒,周达诚.碳纳米管对不同分区溶解有机物的吸附研究.安全与环境学报,2012,12(3):23-27
- [6] 于飞.改性碳纳米管的制备及其对苯系物和重金属吸附特性研究[D].上海:上海交通大学,2013
- [7] 辛育东,刘晓东.碳纳米管酸氧化改性.东华理工大学学报(自然科学版),2010,33(1):75-78
- [8] 赵兴兴,于水利,王哲.氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究.环境科学,2014,35(2):663-668
- [9] 耿成怀,成荣明,徐学诚,等.不同结构的碳纳米管对苯胺吸附性能的研究.功能材料,2004,35(增刊1):2853-2855
- [10] Lu Chungsyng, Chung Yaolei, Chang Kuanfoo. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*, 2005, 39(6): 1183-1189
- [11] Yang Kun, Xing Baoshan. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: polanyi theory and its application. *Cheminform*, 2010, 110(10): 5989-6008
- [12] Peng Xianjia, Li Yanhui, Luan Zhaokun, et al. Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376(1/2): 154-158
- [13] Chen Junyi, Chen Wei, Zhu Dongqiang. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7225-7230
- [14] 邬文浩.碳纳米管对水中典型有机污染物的吸附作用及定量预测模型[D].杭州:浙江大学,2015
- [15] 毛磊,童仕唐,王宇.对用于活性炭表面含氧官能团分析的Boehm滴定法的几点讨论.炭素技术,2011,30(2):17-19
- [16] 尉美玲.碳纳米管的表面改性研究.山西化工,2017,37(2):26-28
- [17] 梁绍磊,史乐,李广芬,等.改性Hummer法制备高羧基化多壁碳纳米管及其性能研究.功能材料,2016,47(9):9207-9210
- [18] 南宁,周春生,侯新刚,等.多壁碳纳米管的改性研究.当代化工,2016,45(7):1323-1325
- [19] Bai Yingchen, Lin Daohui, Wu Fengchang, et al. Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions. *Chemosphere*, 2010, 79(4): 362-367