

多壁碳纳米管/纳米四氧化三铁-聚乙烯醇微球的制备及其吸附性能研究

杨 根 冯彦房 薛利红 何世颖 杨林章*

(江苏省农业科学院农业资源与环境研究所,
农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室,南京 210014)

摘 要 为去除水体中不同类型污染物,制备了一种多功能的多壁碳纳米管(MWCNTs)/纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)-聚乙烯醇(PVA)微球(MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA)微球,并对 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球进行了表征,探索 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对铜离子(Cu^{2+})和磺胺嘧啶(SM)的吸附性能。研究表明:制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球饱和磁通量为 16.18 emu/g;在初始温度为 25℃,MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球用量为 1g/L 条件下, Cu^{2+} 溶液初始 pH=10,吸附平衡时间为 4h,MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 Cu^{2+} 的吸附率最高达到 96.5%,平衡吸附量达到 76mg/g;SM 溶液初始 pH=4,吸附平衡时间为 2h,MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 SM 的吸附率最高达到 65.9%,平衡吸附量达到 43mg/g。制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 Cu^{2+} 和 SM 具有较好的吸附性能。

关键词 多壁碳纳米管,聚乙烯醇,磁性,制备,吸附

Preparation and adsorption performance of MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA microsphere

Yang Bei Feng Yanfang Xue Lihong He Shiyong Yang Linzhang

(Institute of Resources and Environment, Key Laboratory of Agro-Environment in Downstream
of Yangtze Plain, Ministry of Agriculture and Rural, Jiangsu Academy of Agriculture Sciences,
Nanjing 210014)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and Fe_3O_4 nanoparticles-polyvinyl alcohol (Fe_3O_4 -PVA) microspheres were composited to adsorb different kinds of water pollutants. MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA were developed via three steps: 1. Fe_3O_4 -PVA microspheres prepared by the inverse suspension cross-linked reaction were animated; 2. MWCNTs were carboxylated; 3. through the esterification reaction, MWCNTs and Fe_3O_4 -PVA microspheres were composited. The morphology, composition and magnetism of MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA were characterized by FT-IR, XPS and VSM. The application of adsorption properties on copper ions and sulfadiazine in water were investigated. The results showed that MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA with saturation magnetization intensity of 16.18 emu/g were prepared successfully. The adsorption balance time for copper ions and sulfadiazine was 4h and 2h ($T=25^\circ\text{C}$, the dosage was 1g/L) respectively. For copper ions, the maximal adsorption rate was 96.5% (pH=10) and the adsorption capacity was 76mg/g (pH=10). While for sulfadiazine, the maximal adsorption rate was 65.9% (pH=4) and the adsorption capacity was 43mg/g (pH=4).

Key words MWCNTs, PVA, magnetism, preparation, adsorption

日益频繁的工农业等生产致使过量的污染物(重金属污染物、有机污染物等)进入水体,它们时刻威胁人类健康及生态环境^[1-2],亟需采取有效的手段去除。利用吸附法高效低耗去除处理水体中的污染物一直是科研人员关注的热点与焦点^[3-6]。

有别于传统碳素材料,碳纳米管呈纳米级管状结构,分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管(MWCNTs)等。MWCNTs 的独特微观结构使得其具有特殊的电磁学、力学和热学性能,在复合材料、能量储存转化、生物医药和环境保护等领域受到广泛关注^[7]。碳纳米

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201503106);江苏省农业科技自主创新基金(CX(15)1004)

作者简介:杨根(1992-),女,硕士,研究实习生,主要研究方向为环境吸附材料。

联系人:杨林章(1957-),男,博士,研究员,主要从事农业面源污染物去除。

管利用自身的 π - π 电子共轭效应可有效吸附有机污染物^[8],对重金属离子,则需要一定的改性修饰才能提升吸附能力^[9-10]。由于 MWCNTs 的成本和潜在的生物毒性,回收 MWCNTs 是极其必要的。利用磁性可以实现 MWCNTs 的有效回收,其中磁性负载的常见方法是:采用四氧化三铁(Fe_3O_4)/二氧化硅(SiO_2)共修饰等^[11]。

聚乙烯醇(PVA)无毒、易得和价格低廉^[12-13]。在反相悬浮交联制备 PVA 微球过程中,加入纳米 Fe_3O_4 粒子,制得纳米 Fe_3O_4 -PVA 微球^[14-15]。本研究采用酯化反应,将 MWCNTs 与纳米 Fe_3O_4 -PVA 微球复合,此制备方法不仅赋予 MWCNTs 良好稳定的磁性,利于吸附剂的回收,而且微球表面丰富的羟基增强了 π - π 的电子共轭效应,更有助于与重金属离子结合,拓宽了吸附剂的应用范围^[16-18]。可用于吸附水体中的铜离子(Cu^{2+})和磺胺嘧啶(SM)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MWCNTs,南京先锋纳米材料科技有限公司;浓硝酸(HNO_3)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓盐酸(HCl)、PVA、液体石蜡、石油醚、环氧氯丙烷(EPC)、乙二胺(EDA)、氢氧化钠(NaOH)、五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、磷酸(H_3PO_4)、三乙胺,国药集团化学试剂有限公司;1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺(EDC)、N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)、四丁基溴化铵(TBAB)、戊二醛(50%,GA)、碘胺嘧啶(SM),Sigma-Aldrich 化学试剂公司;双重去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;高速台式离心机(TGL-16G 型),上海安亭科学仪器有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Avatar 370 型),美国尼高力公司;双频磁化率仪(VSM, Bartington MS2 型),英国伯灵顿公司;X 射线能谱分析仪(XPS, QUANTAX200 型),德国布鲁克公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkinelmer OPTIMA 8000 型),美国热电公司。

1.2 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球的制备

(1)称取 1g PVA、0.1g Fe_3O_4 磁性粒子(制备方法见参考文献^[19])混匀在 10mL 去离子水中,采用水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)沸水浴搅拌 1h,冷却至 60°C ,加入 20mL 液体

石蜡,搅拌 2h,加入 0.5mL 的 HCl 溶液和 1mL GA,搅拌 30min,然后采用石油醚清洗,采用高速台式离心机(TGL-16G 型,上海安亭科学仪器有限公司)离心分离得固体产物后投入到 100mL 0.1mol/L HCl 溶液,加入 4mL EPC,搅拌 2h 后,加入 1g NaOH 、0.1g TBAB,10mL EDA,再持续搅拌 2h,蒸馏水过滤并清洗干燥,即制得氨基化纳米 Fe_3O_4 -PVA 微球。

(2)称取 2g MWCNTs、100mL HNO_3 与 100mL H_2SO_4 混匀,采用水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)在氮气气氛条件下, 50°C 搅拌混合物 3h,冷却后采用去离子水洗 pH 为中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,即制得氧化 MWCNTs。

(3)称取 1g Fe_3O_4 -PVA 微球、2g 氧化 MWCNTs、0.2g EDC、0.14g NHS 与 200mL 去离子水混匀,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 2h 后,将磁铁放在容器壁外,收集被磁铁吸附的固体,清洗 2 次后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,即制得 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Avatar 370 型,美国尼高力公司)对样品结构进行测试。采用双频磁化率仪(VSM, Bartington MS2 型,英国伯灵顿公司)对样品进行饱和磁通量测试。采用 X 射线能谱分析仪(XPS, QUANTAX200 型,德国布鲁克公司)对样品元素含量进行测试。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkinelmer OPTIMA 8000 型,美国热电公司)对样品进行吸附性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

MWCNTs 和 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,相比较 MWCNTs

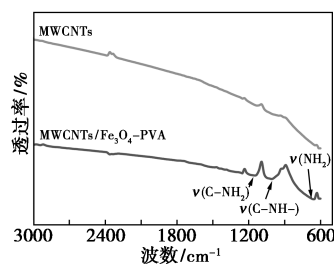


图 1 MWCNTs 和 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球的 FT-IR 谱图

的谱线, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球在 1150cm⁻¹ 和 1077cm⁻¹ 处都出现了 2 个吸收峰, 这是 C—NH₂ 和 C—NH—的振动峰, 而出现在 638cm⁻¹ 的吸收峰是 —NH₂ 变形振动的特征峰。说明 MWCNTs 和 Fe₃O₄-PVA 微球成功复合。

2.2 XPS 分析

MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的 XPS 谱图见图 2。从图可以看出, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球有 2 个较突出的峰, 分别对应着碳元素和氧元素; 而在 400eV 附近出现峰, 说明制得的 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球中含有一定量的氮元素; 另外 285.9eV 峰源于制备过程中 Fe₃O₄-PVA 的氨基和氧化 MWCNTs 的羧基酯化缩合成 C—N, O(1s) 由 C—O(531.4eV)、C=O(532eV)、—OH(533eV) 以及 Fe₃O₄-PVA(530.1eV) 等 4 个峰组成, 其中 530.1eV 峰证实了 Fe₃O₄ 的存在; N(1s) 由 C—N(401.5eV) 和 —NH₂(399.5eV) 组成, 以上能谱峰充分说明成功制得 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球。

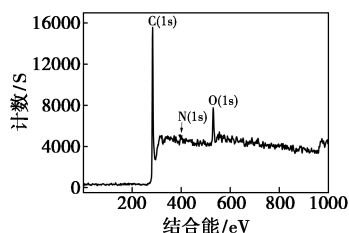


图 2 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的 XPS 谱图

2.3 饱和磁通量分析

MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的磁滞曲线见图 3。从图可以看出, 随着矫顽力的增加, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的饱和磁通量呈快速增长后, 增长态势趋缓, 最终达到饱和, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的饱和磁通量为 16.18eum/g。研究结果表明: 制得的 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球具有良好的磁性。

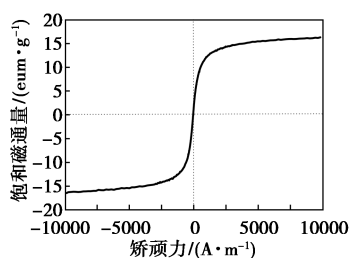


图 3 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的磁滞曲线图

2.4 吸附性能分析

2.4.1 吸附时间对吸附 Cu²⁺ 和 SM 的影响

在初始温度为 25℃, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA

微球用量为 1g/L 条件下, 吸附时间对吸附 Cu²⁺ 和 SM 的影响见图 4。从图可以看出, 在初始温度为 25℃, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球用量为 1g/L 条件下, 在吸附初期 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 Cu²⁺ 和 SM 的吸附呈快速增长态势, 这是因为吸附刚开始的时候 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球上有丰富的吸附位点, 之后随着吸附时间的延长 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球上的吸附位点逐渐被填满, 吸附速度放缓, 最后直到吸附平衡, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 Cu²⁺ 和 SM 的吸附平衡时间分别为 4h 和 2h, 平衡吸附量分别达到 76mg/g 和 43mg/g。

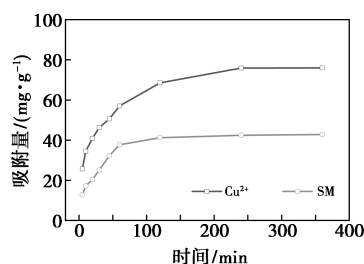


图 4 吸附时间对吸附 Cu²⁺ 和 SM 的影响

2.4.2 Cu²⁺ 和 SM 初始溶液 pH 对吸附的影响

在初始温度为 25℃, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球用量为 1g/L 条件下, 溶液初始 pH 对吸附 Cu²⁺ 和 SM 的影响见图 5。从图可以看出, 在初始温度为 25℃, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球用量为 1g/L 条件下, 随着 Cu²⁺ 溶液初始 pH 增长, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 Cu²⁺ 的吸附率呈增长态势, 在 Cu²⁺ 溶液初始 pH=10 条件下, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 Cu²⁺ 的吸附率最高达到 96.5%, 这是因为在 Cu²⁺ 溶液初始 pH 较低条件下, H⁺ 与 Cu²⁺ 竞争, 占据了 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球的吸附位点, 随着 pH 增大, H⁺ 逐渐减少, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 Cu²⁺ 的吸附能力增大^[16]; 随着 SM 溶液初始 pH 增长, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 SM 的吸附率呈增长态势, 在 SM 溶液初始 pH=4 条件下, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 SM 的吸附率最高达到 65.9%, 随着 SM 溶液初始 pH 继续增长, MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球对 SM 的吸附率呈下降态势, 这是因为 MWCNTs/Fe₃O₄-PVA 微球主要利用 π - π 电子共轭效应, 氢键和静电作用等吸附 SM^[19], 由于 SM 具有两性特征, 在不同 pH 条件下存在阳离子、中性分子和阴离子 3 种形态, 在 pH=2 条件下, SM 主要以阳离子形态存在, 静电作用是吸附 SM 的主要机制, 在 pH 介于 2~7 之间时, 部分 SM 去质子化, 以非离解态为主, 特别是在

pH=4 条件下, SM 的表面分子间 π - π 作用最强, 同时 SM 的疏水性也最强, 因此 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 SM 的吸附能力最强, 随着 SM 溶液 pH 的增加, 且在 pH 大于 7 条件下, SM 完全去质子化, 在溶液中呈阴离子形态, 阴离子含量逐渐增加, π - π 作用减弱且表面负电静电排斥增强, 因此 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 SM 的吸附能力逐渐降低。

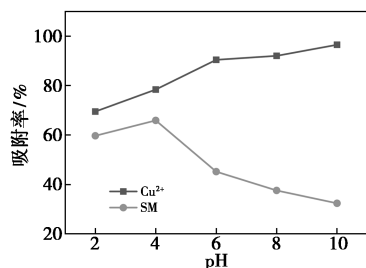


图 5 溶液初始 pH 对吸附 Cu^{2+} 和 SM 的影响

3 结论

(1) 通过酯化反应将 MWCNTs 与纳米/ Fe_3O_4 -PVA 微球复合, 成功制得 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球。

(2) 制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球具有良好稳定的磁性, 饱和磁通量为 16.18 emu/g。

(3) 制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 Cu^{2+} 和 SM 具有较好的吸附性能。在初始温度为 25℃, MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球用量为 1g/L, Cu^{2+} 溶液初始 pH=10, 吸附平衡时间为 4h 条件下, MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 Cu^{2+} 的吸附率最高达到 96.5%, 平衡吸附量达到 76mg/g; SM 溶液初始 pH=4, 吸附平衡时间为 2h, MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 SM 的吸附率最高达到 65.9%, 平衡吸附量达到 43mg/g。

(4) 制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 -PVA 微球对 Cu^{2+} 的吸附能力随着 pH 增大而增大, 对 SM 则反之。主要原因是吸附机理的差异, 吸附 Cu^{2+} 通过氨基等基团配位作用, 吸附 SM 则是 π - π 电子共轭效应, 氢键和静电作用等共同作用。

参考文献

[1] Zhu C Q, Liu F Q, Zhang Y H, et al. Nitrogen-doped chitosan- $\text{Fe}(\text{III})$ composite as a dual-functional material for synergistically enhanced co-removal of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ based on adsorption and redox[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 579-587.

[2] Gene-Fuhrman H, Mikkelsen P S, Ledin A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater; experi-

mental comparison of 11 different sorbents[J]. Water Research, 2007, 41: 591-602.

- [3] 杨根, 白雪, 顾海鑫. 磁性吸附材料的制备及其在污水处理中的应用[J]. 环境工程, 2015(4): 25-29.
- [4] 修瑞瑞, 何世颖, 宋海亮, 等. 改性硅藻土负载纳米零价铁去除水中硝酸盐氮[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3888-3894.
- [5] Xie J, Meng W, Wu D, et al. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 231/232: 57-63.
- [6] 疏瑞文, 杨莹莹, 王鑫, 等. PAM/AMPS/GO 纳米复合水凝胶的制备及染料吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 161-163.
- [7] 陈守刚, 刘丹, 王洪芬. 改性碳纳米管/壳聚糖复合材料的制备及防污性能[J]. 化工学报, 2016, 66(11): 4689-4695.
- [8] Chen M, Qin X, Zeng G. Single-walled carbon nanotube release affects the microbial enzyme-catalyzed oxidation processes of organic pollutants and lignin model compounds in nature[J]. Chemosphere, 2016, 163: 217-226.
- [9] Yu J G, Zhao X H, Yang H, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes[J]. Science of the Total Environment, 2014, 482/483: 241-251.
- [10] 王莹, 贺岩峰. 利用碳纳米管吸附溶液中金属离子的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 32-33.
- [11] Zhou Lixin, Pan Shengdong, Chen Xiaohong, et al. Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe_3O_4 @ SiO_2 -MWCNTs coreshell magnetic microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 257: 10-19.
- [12] Huang Z, Chen G, Zeng G, et al. Polyvinyl alcohol-immobilized phanerochaete chrysosporium and its application in the bioremediation of composite-polluted wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 289: 174-183.
- [13] Zhao D, Yu Y, Chen J P. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by zirconium, phosphate and PVA[J]. Water Research, 2016, 101: 564-573.
- [14] Rashidi S, Ataie A. Structural and magnetic characteristics of PVA/ CoFe_2O_4 nano-composites prepared via mechanical alloying method[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 80: 321-328.
- [15] Mallakpour S, Javadpour M. An innovative strategy for the production of novel magnetite poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with double-capped synthesized Fe_3O_4 nanoparticles with citric acid and vitamin C[J]. Composite Interfaces, 2015, 22(9): 867-884.
- [16] Bai X, Yang B, Gu H, et al. Design of multi-N-functional magnetic PVA microspheres for the rapid removal of heavy metal ions with different valence[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(7): 1809-1819.
- [17] Hua Z L, Yang B, Chen W, et al. Surface functionalized magnetic PVA microspheres for rapid naked-eye recognizing of copper(II) ions in aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 226-235.
- [18] Bai X, Ye Z F, Qu Y Z, et al. Immobilization of nanoscale Fe_0 in and on PVA microspheres for nitrobenzene reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 1357-1364.
- [19] Yang W B, Zheng F F, Xue X X. Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 362(2): 503-509.

收稿日期: 2017-06-13

修稿日期: 2018-07-18