

MnO₂/MWNTs 纳米材料的制备 及对 Cu(II) 吸附的研究

王 斌, 赵 峰, 李 娜, 韩 帅, 严世强
(兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用液相氧化还原法制二氧化锰/多壁碳纳米管(MnO₂/MWNTs)复合材料,通过扫描电子显微镜(SEM)观察 MnO₂ 在 MWNTs 表面的负载情况, X 射线衍射仪(XRD)显示 MnO₂ 是以无定形态排列在 MWNTs 表面。MnO₂/MWNTs 相比于 MWNTs 对 Cu(II) 吸附能力提高了 100%, MnO₂ 最优负载量为 30%, 吸附过程的前 10 min 达到平衡吸附量的 70%, 80 min 达到吸附平衡。温度升高有益于吸附。pH 对吸附影响很大, 吸附量随着 pH 的上升而增加, 对 Cu(II) 脱除率甚至达到了 95.31%。

关键词: 二氧化锰; 碳纳米管; 铜离子; 吸附

中图分类号: S215

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0049-03

Oxides manganese/carbon nanotubes as adsorbent for copper(II)

WANG Bin, ZHAO Feng, LI Na, HAN Shuai, YAN Shi-qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A novel kind of manganese composite based on multiwalled carbon nanotubes (MnO₂/MWNTs) is prepared. The obtained composites show good adsorption capacity for Cu(II) from aqueous solution. SEM image of the composites depicts an entangled network of carbon nanotubes with clusters of manganese oxide attached to them. The XRD reveals manganese oxide covered MnO₂/MWNTs is an amorphous phase. The best MnO₂ loading levels is 30%, which improves the adsorption capacity (Q_e) nearly 100% compared with MWNTs. Cu(II) adsorption occurs rapidly within the first 10 minutes of contact time and come to adsorption equilibrium at 80 minutes. The Cu(II) removal capacity of MnO₂/MWNTs increases with the increase of temperature. pH value greatly influences the Cu(II) removal capacity of MnO₂/MWNTs, which can reach 95.31%. The Cu(II) adsorption efficiency of MnO₂/MWNTs enhances with the increase of pH value.

Key words: MnO₂; MWNTs; copper; adsorption

碳纳米管(CNTs)自从 Iijima 第一次合成以来^[1], 已经被运用在了许多领域。Kuo 等^[2]研究发现改性的多壁碳纳米管(MWNTs)作为一种新型吸附材料, 具有吸附废水中铜离子的功能, 但是吸附效率比较低。当 MWNTs 作为一种吸附材料的载体, 负载铝和铁的氧化物用来去除重金属离子时, 可以有效地提高去除率^[3-4]。Sahoo 等^[5]的实验表明锰的氧化物对污水中的铜离子有一定的吸附作用。Fan 等^[6]将锰的氧化物负载于活性炭上, Han 等^[7]将锰的氧化物负载于沸石上, 都提高了二氧化锰对铜离子的吸附效能。

笔者通过研制氧化多壁碳纳米管负载二氧化锰的新型吸附剂, 对痕量铜离子进行吸附研究。考察了二氧化锰负载量、吸附时间、吸附温度、pH 等因素对吸附过程的影响, 同时探讨了不同阶段吸附机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD);

Hitachi-4800S 扫描电子显微镜(SEM); 等离子体发射光谱仪(ICP, IRIS ER/S); 恒温水域振荡器; KH5200 型超声波清洗器; pH 计; 电子分析天平; 45 μm 微孔过滤器等。

1.2 实验材料

多壁碳纳米管(MWNTs); 高锰酸钾、醋酸锰、硫酸铜、浓硝酸、浓硫酸、氢氧化钠, 以上试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

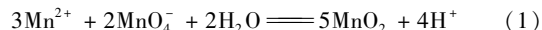
将 MWNTs 在浓硝酸中超声 10 min, 使之充分分散均匀, 并且除去大部分的催化剂颗粒。然后在搅拌条件下, 于 120℃ 油浴中氧化回流处理 4 h。砂芯漏斗过滤并用大量去离子水冲洗, 直至 pH ≈ 7, 在 100℃ 条件下干燥 24 h。采用氧化还原法使二氧化锰负载于 MWNTs 表面^[8]。现以制备 MnO₂ 质量分数为 10% 的 MnO₂/MWNTs 为例: 准确称取 1 g MWNTs, 加入 20 mL 去离子水, 室温下不停搅拌, 加入 0.1632 g 醋酸锰, 然后加入 20 mL KMnO₄ 溶液

收稿日期: 2011-07-18

作者简介: 王斌(1986-), 男, 硕士生; 严世强(1957-), 女, 大学, 教授, 硕士生导师, 主要从事精细化工方面的研究, 通讯联系人, 18993177818,

hquwangbin@163.com。

(0.13 mol/L), 继续搅拌, 溶液的颜色变为深棕色, 发生了以下反应:



悬浮液在油浴中加热到 353 K 并保持 30 min, 砂芯漏斗减压过滤, 去离子水洗涤至 $\text{pH} \approx 7$, 在 100°C 条件下干燥 24 h。改变醋酸锰的用量(分别为 0.3264、0.4896、0.6528 g), 可以分别得到 MnO_2 质量分数为 20%、30%、40% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 。

准确称取 3.9295 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制 2 000 mL 质量浓度为 500 mg/L 的铜离子溶液, 在配制过程中加入几滴浓硝酸抑制 $\text{Cu}(\text{II})$ 水解。取配制好的铜离子溶液分别稀释为 10 ~ 60 mg/L 的溶液备用, 测试时可用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH 。

1.4 负载量的优化

通过吸附实验确定 MnO_2 在 MWNTs 上的最优负载量。称取 MnO_2 的负载量为 10%、20%、30%、40% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 0.0250 g, 分别加入到 50 mL 质量浓度为 10 ~ 60 mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液的锥形瓶中, 室温下搅拌 2 h, 用 45 μm 微孔过滤器过滤, ICP 测定 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度。达到平衡后, 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附效果可表示为:

$$Q_e = [V(C_0 - C_e)]/m \quad (2)$$

其中, V 为被吸附溶液的体积, L; C_0 为溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的初始质量浓度, mg/L; C_e 为吸附后溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 质量浓度, mg/L; m 为 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 使用量, g; Q_e 为单位质量 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 吸附的 $\text{Cu}(\text{II})$ 的质量, mg/g。

1.5 吸附温度的影响

称取负载量为 30% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 0.025 g, 加入到 50 mL 质量浓度为 40 mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液中, 分别在 273、293、313、333、353 K 恒温下搅拌吸附 2 h, 过滤测定分析。

1.6 吸附时间的影响

在室温下 (298 K), 向质量浓度为 40 mg/L 的 1 000 mL $\text{Cu}(\text{II})$ 的溶液中加入负载量为 30% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 0.5 g。每隔一定时间提取样液, 过滤测定分析。

1.7 pH 对吸附的影响

用硝酸或氢氧化钠将质量浓度为 40 mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液 pH 分别调节至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0, 然后分别量取 50 mL, 加入 0.025 g 负载量为 30% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 于室温搅拌吸附 2 h, 过滤测定分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射分析

MWNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 的 XRD 衍射分析图如图 1 所示。

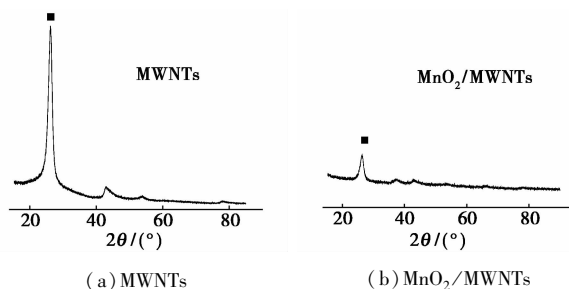


图 1 MWNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 的 XRD

由图 1 可见, 纯化的 MWNTs 存在明显的晶体特征峰 ($2\theta = 26.1^\circ$), 而 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 晶体特征峰明显弱化, 这是因为 MWNTs 表面负载了 MnO_2 , 说明 MnO_2 负载在 MWNTs 上以非晶体状态存在。

2.2 MWNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 扫描电镜分析

MWNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 扫描电镜分析如图 2 所示。

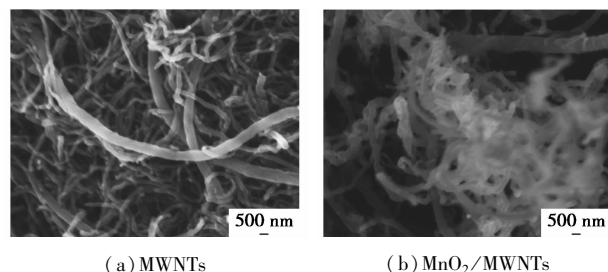
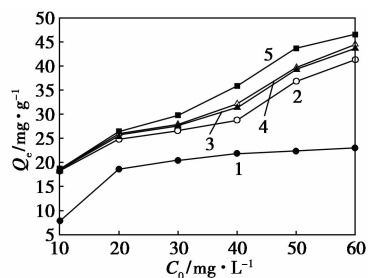


图 2 MWNTs 和 $\text{MnO}_2/\text{MWNTs}$ 扫描电镜图

图 2(a) 为 MWNTs 的 SEM 图, 可以观察到 MWNTs 经过混酸处理后, 表面比较干净, 无附着物。图 2(b) 清晰地显示了 MWNTs 表面附有 MnO_2 , MnO_2 粒子是以包覆的形式负载在 MWNTs 表面。

2.3 MnO_2 负载量的优化

MnO_2 的负载量对吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响如图 3 所示。



1—0; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—40%

图 3 MnO_2 负载量的变化对吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

由图 3 可以发现, MnO₂/MWNTs 远高于单纯的 MWNTs 对 Cu(II) 的吸附, 说明通过负载 MnO₂ 可以有效地提高对 Cu(II) 的吸附效果。负载量从 10% 增加到 30%, 对 Cu(II) 的吸附量由 41.321 mg/g 增加到 46.619 mg/g, 这是由于随着 MnO₂ 负载量的增加, MnO₂ 在 MWNTs 空隙和表面分布越来越多, 促进了对 Cu(II) 的吸附。当负载量达到 40% 时, 吸附量呈现下降的趋势, 这是因为随着负载量的逐渐提高, MWNTs 空隙和表面的 MnO₂ 越来越密集, 导致 MWNTs 的比表面积和孔径越来越小, 阻碍了吸附的进行。可以得出 MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 吸附的最优负载量为 30%。

2.4 吸附时间对吸附的影响

吸附时间对吸附效果的影响如图 4 所示。

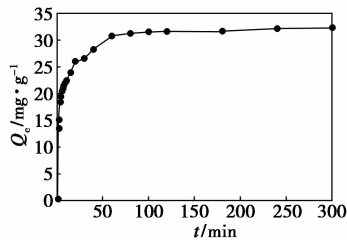


图 4 吸附时间对吸附效果的影响

由图 4 可以看出, 在实验开始的前 10 min, MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附量呈线性急剧增加, 达到平衡吸附量的 70%。随后吸附速率逐渐的变缓, 在 80 min 左右达到了吸附平衡。通过对吸附过程的分析, 可以把 MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附过程分成 3 个阶段:

第一个阶段 (t < 15 min) 可用方程表示为:

$$r_a = k_a \exp(-E_a/RT) C \theta_v \quad (3)$$

式中, r_a 为吸附速率, k_a 为吸附的指前因子, E_a 为吸附活化能, C 为 Cu(II) 质量浓度, θ_v 为活性位空置率。在一定温度下对同一个反应 k_aexp(-E_a/RT) 是常数。这个阶段的 MnO₂/MWNTs 的吸附活性位较多, 空位率 θ 很大, Cu(II) 浓度初始时也相对较大, 所以初始阶段的吸附速率很快。

第二个阶段 (15 min < t < 80 min) 可用方程表示为:

$$r = r_a - r_d = k_a \exp(-E_a/RT) C \theta_v - k_d \exp(-E_d/RT) \theta_A \quad (4)$$

式中, k_d 为脱附指前因子, E_d 为脱附活化能, θ_A 为 Cu(II) 的占位率。在这个阶段, 吸附速率的表观速率为 r 为吸附速率 r_a 与脱附速率 r_d 之差。随着 C、θ_v 的逐渐降低, θ_A 的逐渐增加, 使吸附速率下降。

第三个阶段 (t > 80 min) 可用方程表示为:

$$r = r_a - r_d = k_a \exp(-E_a/RT) C \theta_v - k_d \exp(-E_d/RT) \theta_A = 0 \quad (5)$$

当吸附速率与脱附速率相等时, 表观吸附速率为 0, 此时吸附过程达到了动态平衡。

2.5 温度对吸附影响

温度对吸附效果的影响如图 5 所示。

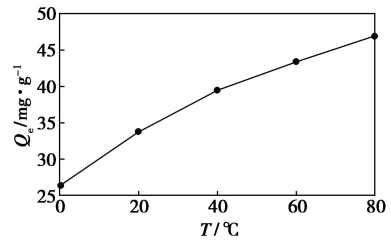


图 5 温度对吸附效果的影响

从图 5 中可以看出, MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附量随温度的升高而增大。当吸附温度在 0°C 时吸附量为 26.358 mg/g; 吸附温度为 80°C 时吸附量为 46.948 mg/g, 可见温度对 MnO₂/MWNTs 吸附 Cu(II) 有显著的影响。在温度较高的情况下, MnO₂/MWNTs 比表面有更多的位点转化为吸附活性位, 能够提供更多的吸附点, 提高吸附效果。

2.6 溶液 pH 对吸附的影响

pH 对 MnO₂/MWNTs 吸附 Cu(II) 的影响如图 6 所示。

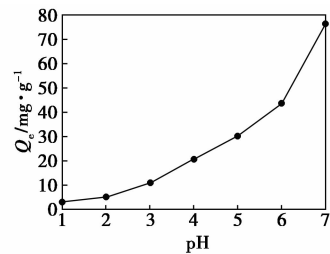


图 6 pH 对 MnO₂/MWNTs 吸附 Cu(II) 的影响

从图 6 中可以得出, 随着溶液的 pH 增加, MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附能力也逐渐的增加, 当 pH = 1 时吸附量只有 3.1 mg/g, pH = 7 时吸附量达到了 76.251 mg/g, 去除率为 95.31%。这说明 MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附受溶液 pH 影响较大。当 pH 较低时, 吸附以配位机理为主, 溶液中的 H⁺ 浓度较高, 与 Cu(II) 形成竞争吸附, 使得 MnO₂/MWNTs 对 Cu(II) 的吸附量很小。pH 较高时, 吸附是以 Cu(II) 的水解吸附甚至是 Cu(OH)₂ 沉淀机理为主, Cu(II) 水解成金属羟基离子 [Cu(OH)⁺], MnO₂/MWNTs 对金属羟基离子的

(下转第 53 页)

化学试剂有限公司,使用前升华提纯;N-甲基吡咯烷酮(NMP),购自国药集团化学试剂有限公司,使用前经 P₂O₅ 干燥后蒸馏提纯。其他药品均购自天津市富宇精细化工有限公司,直接使用。

1.2 超支化聚酰亚胺的合成

1.2.1 PI-1 和 PI-2 的合成

N₂ 氛围中,室温下加入相应量的 TAP 和 NMP,搅拌 30 min,然后加入相应量的 PMDA,见表 1。反应 48 h 后,将体系升温到 170℃,加入甲苯,利用甲苯和水的共沸以除去产生的水,反应 6 h 后升温到 180℃,除去体系中的甲苯。冷却至室温时,所得溶液在乙醇中沉析并洗涤 3 次,过滤获得粉末状产物,30℃ 真空干燥 48 h 得到 PI-1 和 PI-2 粉末。

1.2.2 PI-3 的合成

在 N₂ 氛围中,室温下加入相应量的 PMDA 和 NMP,搅拌 30 min,然后加入相应量的 TAP,见表 1。反应 48 h,酰亚胺化过程和干燥过程与 1.2.1 相同。

表 1 超支化聚酰亚胺 PI-1、PI-2、PI-3 合成过程中 TAP、PMDA、NMP 添加量

试样	m(TAP)/g	m(PMDA)/g	m(NMP)/g
PI-1	2.5	4.36	40
PI-2	2.5	6.54	53
PI-3	2.5	8.72	66

1.3 测试与表征

超支化聚酰亚胺 FT-IR 分析由美国 Perkin-

(上接第 51 页)

吸附亲和力大于金属离子,促进了对 Cu(II)的脱除。

3 结论

MnO₂ 是以无组织的非晶体状态附着于 MWNTs,对 Cu(II)吸附的最优负载量是 30%。研究发现当吸附温度提高时,有益于吸附的进行,整个吸附过程分成 3 个吸附阶段,吸附空位率、铜离子浓度共同决定不同阶段的吸附速率。pH 对吸附有很大的影响,是由配位吸附、水解吸附、沉淀机理在不同 pH 时所产生的作用。MnO₂/MWNTs 对铜离子的吸附可达 46.948 mg/g,去除率接近 95.31%。MnO₂/MWNTs 是一种优良的吸附材料,在实际的生产中有潜在的应用。

参考文献

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,1991,354(6348):56-58.

Elmer 公司 Spectrum One 型傅里叶红外光谱仪测定,KBr 压片法;¹H-NMR 分析由美国 Varian 公司的 INVOA-600 型核磁共振仪测得,TMS 为内标,DMSO-d₆ 为溶剂;TG 分析采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DETLASERIES TGA7 型热重分析仪测得,升温速度为 10℃/min,流动介质为 N₂;示差扫描量热分析(DSC)采用美国 TA 公司 Q100 热分析仪测定,N₂ 流速为 20 mL/min,升温速度为 20 K/min。

2 结果与讨论

2.1 超支化聚酰亚胺的合成

采用 TAP 作为 B'B₂ 型单体,TAP 在聚合反应中可能出现的结构如图 1 所示^[20]。由图 1 可以看出,聚合过程中 TAP 以 3 种形式存在,分别是端基(T)、线性(L)和树枝状(D)单元。因为 2-位上的氨基与 4-,6-位上氨基的反应活性不同,避免了聚合过程中凝胶的形成。对 TAP 和 PMDA 采用了 3 种不同的物质的量的比——1:1、2:3 和 1:2 缩聚合成了超支化聚酰亚胺。通过控制反应中二酐和三胺的滴加顺序及物质的量的比可以得到氨基终端、酞基终端或同时具有氨基终端和酞基终端的超支化聚酰亚胺。反应过程中有 2 种加入方式,如图 2 所示。当 B'B₂(b) 单体以 n(b)/n(a) = 1:2 加入到 A₂(a) 溶液时,可得到 A 基终端的 HBPIs;当 A₂ 单体以 n(a)/n(b) = 1:1 加入到 B'B₂ 溶液时,得到 B 基终端的 HBPIs^[10-11]。反应过程中不需要采用滴加的

[2] Kuo C Y. Water purification of removal aqueous copper(II) by as-grown and modified multiwalled carbon nanotubes[J]. Desalination, 2009,249:781-785.

[3] Li Y H, Wang S G, Cao A Y, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon physics letters[J]. Chem Phys Lett,2001,350:412-416.

[4] Peng X J, Luan Z H, Di Z C, et al. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pd(II) and Cu(II) from water[J]. Carbon,2005,43:855-894.

[5] Sahoo R N, Das S C, Reddy B R, et al. Adsorption of copper on manganese nodule residue obtained from NH₃-SO₂ leaching[J]. Hydrometallurgy,2001,62:185-192.

[6] Fan H J, Anderson P R. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon[J]. Sep Purif Technol,2005,45:61-67.

[7] Han R P, Zou W H, Li H K, et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite[J]. J Hazard Mater,2006,137(2):934-942.

[8] Ma S B, Ahn K Y. Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes[J]. Carbon,2007,45(2):375-382. ■