

活性炭负载金纳米颗粒复合材料的 制备及吸附性能研究

郑婵^{1,2}, 李巍^{1,2}, 李玉冰^{1,2}

(1.福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118;

2.福建工程学院 材料表面技术研究所, 福建 福州 350118)

摘要: 通过改变反先驱体中氯金酸含量,用水热法实现不同数量金纳米颗粒在活性炭表面的负载。采用透射电子显微镜(TEM)、红外光谱分析仪(IR)、同步热分析仪(TG)、比表面及孔径分析仪以及紫外可见吸收光谱(UV/Vis)对所得材料的形貌、组成和结构进行表征,并对其吸附性能进行研究。结果表明:采用水热法可实现不同数量金纳米颗粒在活性炭表面的均匀负载。负载金纳米颗粒在对活性炭组成影响不大的情况下能有效提升活性炭的热稳定性。随着负载量的增加,金纳米颗粒附着在活性炭的孔洞上引起比表面积和孔隙率逐渐减小。将活性炭负载金纳米颗粒的复合物对苯酚进行吸附处理,通过调整负载金纳米颗粒的数量可对活性炭吸附性能进行有效调控。

关键词: 金纳米粒子; 活性炭; 水热法; 比表面积; 吸附性

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)03-0205-05

Preparation and absorptive properties of activated carbon loaded with gold nanoparticles

ZHENG Chan^{1,2}, LI Wei^{1,2}, LI Yubing^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2.Institute of Material Surface Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Different amounts of gold nanoparticles can be loaded onto the surface of activated carbon by changing the concentration of chlorauric acid in the reaction reagent using the hydrothermal method. The morphology, composition, structure and absorptive properties of the resulted materials were characterized by transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (IR), thermal analyzer (TG), specific surface area measurement instrument (BET) and ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-Vis). The gold nanoparticles can be homogeneously deposited onto the surface of activated carbon with the hydrothermal method, and the introduction of gold nanoparticles has little influence on the composition of activated carbon while significantly improving the thermal stability of original activated carbon. With an increasing amount of gold nanoparticles anchoring on the activated carbon, the BET specific surface area and porosity decrease gradually with more particles deposited onto the pores. When the activated carbon loaded with gold nanoparticles was used for phenol absorption, the absorptive property of activated carbon can be controlled by adjusting the amount of gold nanoparticles loaded.

Keywords: gold nanoparticles; activated carbon; hydrothermal method; specific surface area; adsorption properties

活性炭是细小黑色粉末状或颗粒状的无定型碳,孔隙结构十分发达。活性炭中微晶炭排列不规则,交叉连接之间有细孔,活化时产生碳组织缺陷,比表面积可高达 $500 \sim 2\,500 \text{ m}^2/\text{g}$,对气体和溶液中的有机和无机物杂质等都有很强的吸附能力^[1],在各行各业应用广泛^[2-3]。表面效应产生的吸附作用是活性炭最鲜明的特性之一^[4-5],目前较为公认的观点为大孔吸附的多分子层吸附,介孔吸附的毛细凝结,微孔吸附的溶积填充等^[6]。

影响活性炭吸附能力的因素除了孔隙大小和结构之外,还有化学元素组成和表面官能团的种类、数量。化学改性成为改善活性炭吸附性的常用手段^[7-8]。金纳米颗粒因其优异的力学性能、表面效应、小尺寸性能等得到广泛的关注。本文以活性炭为研究对象,通过改变先驱体中氯金酸的浓度,采用水热法实现不同数量金纳米颗粒在其表面负载,并对材料的形貌、组成、结构和吸附性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

带羧基果壳活性炭,活性炭负载金纳米颗粒复合物的制备方法如下:氯金酸 0.5 mL,质量分数为 1%、2%、3%、4%;柠檬酸钠 0.5 mL,质量分数为 0.56%,将两者混合之后加入含活性炭(110 mg)的去离子水(19.0 mL)中,超声振荡 30 min 使其均匀混合。然后将新鲜制备的冰凍硼氢化钠(0.1 mol/L, 0.6 mL)加入上述混合液中快速搅拌 2 min,所得复合物用去离子离心洗涤 5 次,去除未负载在活性炭表面的金纳米颗粒。所得样品经冷冻干燥后可进行表征。

1.2 样品表征

采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对活性炭及负载不同金纳米颗粒活性炭复合物的形貌进行分析,透射电子显微镜工作电压为 200 kV。样品分散在无水乙醇中,利用超声震荡,得到较为均匀的分散液,而后取少量分散液滴在铜网上,待溶剂完全挥发后,对样品进行分析。采用 NICOLET-6700 的红外光谱仪红外光谱(IR)对活性炭及金纳米颗粒负载活性炭复合物的组成进行表征。取一定量的样品与溴化钾(KBr)混合,经充分研磨后,使用压片机在一定压力下压制成半透明薄片。采用 STA449 F3 型同步热分析研究样

品活性炭及金纳米颗粒负载活性炭复合物的热稳定性。样品放置于氧化铝坩埚中,测试中升温速率均为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $20 \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$,气氛为氮气。采用 3Flex 型比表面孔径分析仪研究活性炭及负载金纳米颗粒活性炭复合物的孔结构。通过低温(77 K)氮气等温吸附-脱附法对材料的孔结构进行分析,测试之前,将预先干燥过的样品在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气 16 h,除去表面吸附的水分。用 BET 多点法测定比表面积值,用 BJH 法计算比表面积及孔隙率。

1.3 吸附性能的测试

采用 UV-2600 型紫外可见分光光度计在 $330 \sim 200 \text{ nm}$ 波长范围内测定 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 溶液中苯酚的吸光度,根据苯酚的标准曲线计算溶液中苯酚的含量。选择氯金酸质量分数为 1%、2%、3%、4%、5%的表面含羧基的活性炭(30 mg)分别放入烧杯中,加入 25 mL、浓度为 40 mg/L 的苯酚溶液,置于磁力在室温下搅拌器 3 h,考察其吸附效果的差异。

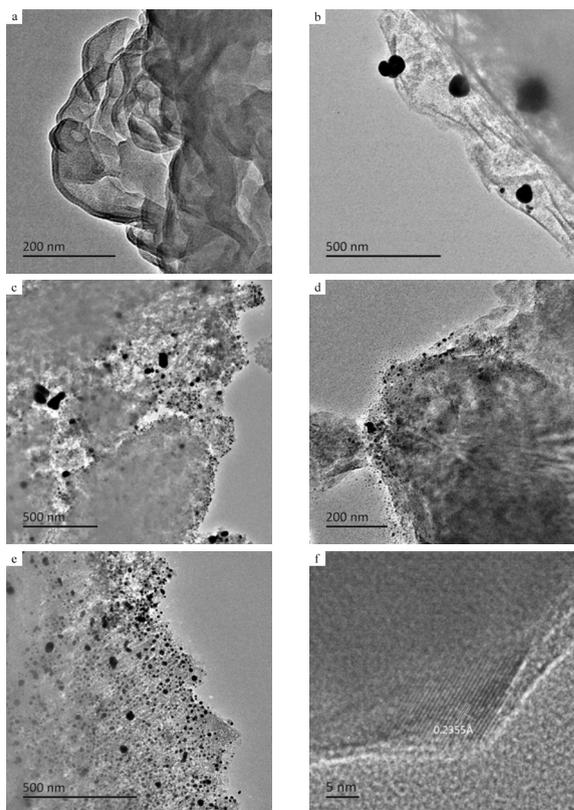
2 结果与讨论

2.1 活性炭负载金纳米颗粒复合物的形貌

图 1 为不同含量金纳米颗粒负载在活性炭表面的 TEM 图。图 1(a)可以看出,含羧基的活性炭表面清晰无杂质颗粒。采用液相还原法可实现金纳米颗粒在活性炭表面的均匀负载(图 1(b)~(e))。图 1(f)高分辨电镜照片证实活性炭为无定型纳米颗粒,图中晶面间距为 $0.233\,5 \text{ nm}$,对应金的(111)晶面。在以硼氢化钠为还原剂,柠檬酸钠为保护剂还原氯金酸形成金纳米颗粒的过程中,活性炭的引入使其表面富含的羧基基团可作为金纳米颗粒非均匀成核的核心,实现金纳米颗粒在活性炭表面的负载。当氯金酸添加量为 1% 时,所得金纳米颗粒数量较少且颗粒较大,随着先驱体中氯金酸含量的增加,活性炭表面金颗粒的数量逐渐增多、颗粒尺寸变形且趋于均匀(见图 1(c)(d)和(e))。因此,通过调整氯金酸的添加量控制活性炭表面金纳米颗粒的负载量。

2.2 活性炭负载金纳米颗粒复合物的组成

图 2 为表面负载不同金纳米颗粒数量且含羧基活性炭的 IR 谱图。从图 2(a)可知,未负载金纳米颗粒活性炭的 IR 谱图中, $3\,670 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 O—H 的伸缩振动; $2\,975 \sim 2\,845 \text{ cm}^{-1}$



(a、b、c、d、e 分别代表氯金酸质量分数为 0%、1%、2%、3%、4% 的活性炭复合物)

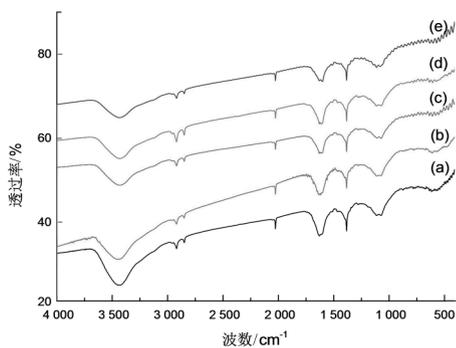
图 1 活性炭负载金纳米颗粒复合物的 TEM 照片

Fig.1 TEM photographs of activated carbon loaded with gold nanoparticles (a, b, c, d and e represent the activated carbon compounds with the chlorauric acid concentration to be 0%, 1%, 2%, 3%, 4% respectively)

处的吸收峰对应的是 C—H 的伸缩振动; 1 750~1 680 cm^{-1} 的吸收峰为 C=O 的伸缩振动; 1 300~1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—O 的伸缩振动; 1 580 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动^[9]。说明活性炭表面富含羧基。从图 2(b)~(e) 可知, 负载不同数量的金纳米颗粒对活性炭的化学组成未产生显著影响。

2.3 活性炭负载金纳米颗粒复合物的热稳定性

图 3 所示为活性炭和活性炭负载金纳米颗粒复合物(氯金酸质量分数为 4%, 0.5 mL) 的 TG 曲线。活性炭与活性炭负载金纳米颗粒复合物的 TG 曲线均可划分为 3 个阶段。第一阶段(室温~50 $^{\circ}\text{C}$) 对应的是物理吸附水的挥发而引起的失重; 第二阶段(50~630 $^{\circ}\text{C}$) 物质开始分解, 即有机基团和无机杂质发生热分解使样品质量减少; 第



(a、b、c、d、e 分别代表氯金酸质量分数为 0%、1%、2%、3%、4% 的活性炭复合物)

图 2 活性炭负载金纳米颗粒复合物红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of activated carbon loaded with gold nanoparticles (a, b, c, d and e represent the activated carbon compounds with the chlorauric acid concentration to be 0%, 1%, 2%, 3%, 4% respectively)

三阶段(630~1 000 $^{\circ}\text{C}$) 主要由化学吸附水的蒸发以及脱水造成。负载金纳米颗粒之后活性炭在 3 个阶段的失重量均减少, 第一个阶段尤为显著。可能是由于在活性炭负载金纳米颗粒复合物形成过程中, 金纳米颗粒以活性炭表面的羧基作为非均匀成核的核心, 使其暴露在空气中的羧基基团数量减少, 能吸附空气中水分子的羧基基团数量减少, 从而减少了活性炭负载金纳米颗粒中物理吸附水的含量。因此, 负载金纳米颗粒可有效提高活性炭的热稳定性。

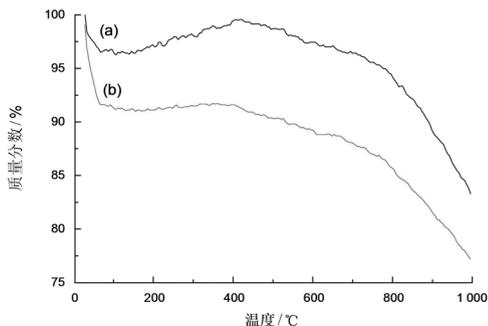


图 3 活性炭 (a) 和活性炭负载金纳米颗粒复合物 (b) 的热重曲线

Fig.3 The thermogravimetric curves of activated carbon (a) and activated carbon loaded with gold nanoparticles (b)

2.4 活性炭负载金纳米颗粒复合物的孔结构

图 4 是活性炭负载金纳米颗粒复合物的氮气吸附-脱附等温曲线,对完整的吸附和脱附过程来说,会发生吸附支与脱附支在中压区分离,而在低压区和高压区闭合成环的现象,称吸附回线或滞后环。对多孔材料来说,在吸附等温线上会出现滞后现象,参考六类常见的等温吸附线类型^[10],确定该图形符合 IV(a),为介孔材料,表示中孔固体上气体与气体间的物理吸附,达到饱和蒸汽压时,曲线较为平缓,整条曲线由吸附部分和脱附部分组成。滞回线类型为 H2(b),由颗粒堆积形成的孔造成滞回现象,每一个粒子都有两个或两个以上的近邻粒子,连接球间空隙的吸附膜形成一个环面,它起着凝聚核的作用。活性炭负载金纳米颗粒复合物与活性炭的吸附-脱附曲线形状类似,说明负载金纳米颗粒对活性炭中的孔形无显著影响,吸附量随着金纳米颗粒的增加而逐渐减少。

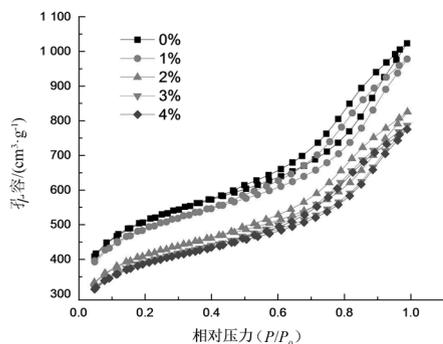


图 4 活性炭负载金纳米颗粒复合物吸附脱附曲线

Fig.4 The absorption and desorption curves of activated carbon loaded with gold nanoparticles

采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 分析 IV 型等温线的脱附分支可计算出 BET 比表面积及孔隙率^[11],图 5 为活性炭负载金纳米颗粒复合物的 BET 比表面积和孔隙率与氯金酸含量关系曲线。从图可知,随着反应先驱体中氯金酸含量的增加,复合物的比表面积和孔隙率逐渐降低。这是由于金纳米颗粒除了负载在活性炭表面外,也可负载在其空洞内部,对活性炭起到填充的作用,使得比表面积和孔隙率减小。且随着金纳米颗粒数量的增多,填充作用越明显,比表面积和孔隙率减小越多。

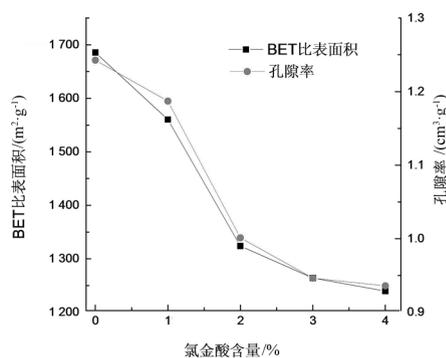


图 5 活性炭负载金纳米颗粒复合物的 BET 比表面积和孔隙率与氯金酸含量关系曲线

Fig.5 Relationship between the BET specific surface area, porosity and chlorauric acid concentration of activated carbon loaded with gold nanoparticles

2.5 活性炭负载金纳米颗粒复合物的吸附性能

利用紫外分光光度计,用 1 cm 石英比色皿、蒸馏水作空白参比,在 200~300 nm 波长范围扫描,由曲线上找出 λ_{\max} (苯酚在 270 nm 处最大的吸收波长),在选定的最大吸光下标定标准系列样品的吸光度。本实验中分别配制了 10、20、30、40 mg/L 的苯酚标准溶液,以蒸馏水空白溶液为参比,在选定的最大吸收波长下 (270 nm) 分别测定标准系列样品的吸光度,绘制吸光度对苯酚含量的校正曲线如图 6 所示。

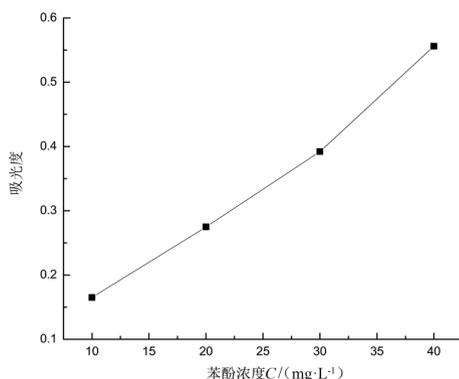


图 6 苯酚标准浓度曲线

Fig.6 Standard concentration curve of phenol

苯酚溶液的标准工作曲线(曲线经拟合)计算得到的吸光度-浓度函数关系: $A = 0.0130C + 0.0347$ (A 是吸光度, C 是溶液浓度)。

图 7 为负载金颗粒前后活性炭对苯酚的吸附

率,可以看出吸附效果随氯金酸含量的增加而逐渐增强(吸附时间为3 h,温度为25 ℃)。未负载金纳米颗粒的活性炭吸附率为56.45%,在氯金酸

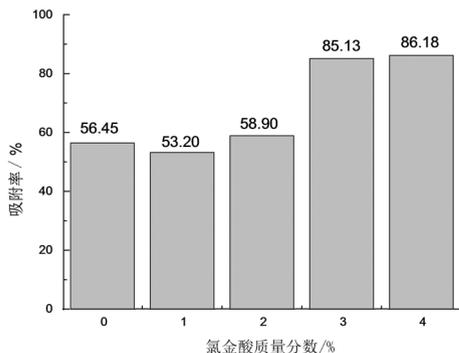


图7 活性炭负载金纳米颗粒复合物对苯酚吸附率与氯金酸含量关系曲线

Fig. 7 Relationship between the adsorption rate of phenol and chlorauric acid concentration of activated carbon loaded with gold nanoparticles

含量为1%时,由于负载金纳米颗粒数量较少,且推测有一大部分纳米金粒子填充在活性炭孔洞内,使得吸附性能有所降低,仅为53.20%。当氯金酸含量增至3%、4%时,活性炭的吸附效果显著上升,吸附率分别为85.13%和86.18%。说明负载金纳米颗粒数量的增加可显著提高活性炭的吸附性能。虽然仍有部分金粒子附着在活性炭孔洞上,但同时附着在活性炭表面的纳米金粒子数量也在提高,并且金纳米颗粒本身的纳米效应也对苯酚产生了吸附作用。

3 结语

采用水热法实现了不同数量金纳米颗粒在活性炭表面的均匀负载。负载金纳米颗粒可有效提高活性炭的热稳定性能。随着金纳米颗粒负载量的增加,活性炭复合物的比表面积和孔隙率逐渐减小。通过调整负载金纳米颗粒的数量可有效调控活性炭复合物对苯酚的吸附性能。

参考文献:

- [1] 魏建文,林志峰,何泽瑜,等.蔗渣活性炭二次活化制备及其吸附CO₂性能研究[J].无机化学学报,2017,32(1):18-24.
- [2] 王浩,李琳,王春雷,等.聚酰亚胺基高比表面活性炭及其电化学性能研究[J].无机材料学报,2017,32(11):1181-1187.
- [3] VOLPERTS A, DOBELE G, ZHURINSH A, et al. 基于硫酸为电解液的超级电容器木基活性炭电极材料的制备[J].新型炭材料,2017,32(4):319-326.
- [4] 钟永科,周斌,张成江,等.活性炭表面含氧官能团对TiO₂/AC的吸附和光催化活性的影响[J].新型炭材料,2017,32(5):460-466.
- [5] 刘海弟,李伟曼,马翔,等.负载铜的活性炭用于低浓度甲硫醇的吸附[J].无机化学学报,2016,32(6):1026-1032.
- [6] WAN Y, WANG Y, CHENG G. Preparation and characterization of activated carbon fibers supporting silver loaded mesoporous molecular sieves[J]. Carbon, 2001, 39: 1065-1616.
- [7] HAYDAR SR, FERRO-GARCIA MA, RIVERA-UTRILLA J., et al. Adsorption of p-Nitrophenol on an activated carbon with different oxidations[J]. Carbon, 2003, 41(3): 387-395.
- [8] 刘子乐,曾泽泉,杨洁杨,等.表面改性活性炭活化过硫酸盐降解苯酚[J].高等学校化学学报,2017,38(7):1241-1248.
- [9] 王宗明,何欣翔,孙殿卿,等.实用红外光谱学[M].北京:石油化学工业出版社,1978:269-273.
- [10] FIDALGO A, CIRIMINNA R, PAGLIARO LM. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid Sol-Gel catalysts[J]. Chemistry Materials, 2005, 17: 6686-6694.
- [11] CREGG SJ, SING KSW. Absorption, Surface Area and Porosity[M]. London:Academic Press, 1982.

(责任编辑:陈雯)