

# 静电纺丝法制备碳纳米纤维及其吸附性能

潘新颖<sup>1</sup>, 南辉<sup>1</sup>, 韦浩民<sup>1</sup>, 王刚<sup>2</sup>, 林红<sup>3</sup>, 陈慧媛<sup>1</sup>

(1. 青海大学, 青海 西宁 810016)

(2. 青海民族大学, 青海 西宁 810007)

(3. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 以石墨烯、石墨粉、碳纳米管等材料为碳源, 采用静电纺丝技术, 随后经稳定和碳化过程, 制备得到 3 种不同的碳纳米纤维。研究了碳纳米纤维在不同吸附条件下对铬离子的吸附性能。结果表明, 碳纳米管纳米纤维表面粗糙度大且其石墨化程度最好, 晶体结构更有序, 比表面积也最高, 这一特点有利于增大吸附材料对铬离子的吸附性能; 在 pH=3, 温度为 25 °C 时, 碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI) 的吸附量能达到 52.8 mg/g。且循环使用 5 次后, 其吸附率能达到初次吸附的 60%, 碳纳米管纳米纤维表现出最好的吸附性能。

**关键词:** 静电纺丝; 碳纳米纤维; 重金属离子; 吸附

中图分类号: TB383; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0567-05

随着全球工业化的迅速发展, 重金属离子(如 Pb(II)、Cr(VI)、Cu(II)、Cd(II))污染已经成为一个严重的环境问题<sup>[1-5]</sup>, 对人类健康及环境可持续发展产生极大的危害。因此, 从水溶液中去除重金属离子受到了科研工作者的广泛关注。传统去除重金属离子的方法有膜分离法、化学还原法、混凝法、电解法和沉淀法<sup>[6-10]</sup>。这些方法能耗高、效率低、难以达到排放要求或引起二次污染, 而吸附法以其成本低、效率高、应用广泛和易于操作等优点受到了研究人员的重视。吸附法的关键是需要吸附性能好、容量大、效率高的吸附剂<sup>[11-15]</sup>。近年来, 由于静电纺丝技术的开发, 纳米纤维材料得以迅速发展。静电纺丝法制得的纳米纤维具有直径较小、比表面积大、吸附速度快、易于脱附回收及可循环使用等优点<sup>[16-21]</sup>, 在重金属离子的治理中展现了良好的应用前景。

本研究选择石墨烯、石墨粉、碳纳米管等材料, 采用静电纺丝技术, 制得石墨烯/聚丙烯腈、石墨粉/聚丙烯腈、碳纳米管/聚丙烯腈复合纳米纤维, 经稳定和碳化过程, 分别得到石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维、碳纳米管纳米纤维, 测试了其在不同 pH 值、温度和多次循环使用后对金属离子的吸附性能, 并对 3 种材料的吸附性能进行了比较。

## 1 实验

将石墨烯(1%, 质量分数, 下同)、石墨粉(5%)和碳纳米管(1%)分别溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 再分别加入聚丙烯腈(PAN,  $M_w = 150\ 000$ , Sigma)(5%), 在 60 °C 下磁力搅拌 4 h, 得到粘稠状溶液, 作为静电纺丝前驱体。在室温下进行静电纺丝, 电压为 60 kV, 纺丝距离为 15 cm, 得到聚合物纳米纤维。将聚合物纳米纤维置于管式炉中, 在空气中 250 °C 预氧化 2 h, 然后在氩气氛中, 450 °C 稳定 2 h, 900 °C 碳化 2 h, 升温速率均为 5 °C/min, 最终得到石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维和碳纳米管纳米纤维。

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi4300)、透射电子显微镜(TEM, HT7700)观察纤维形貌; 通过 X 射线衍射仪(XRD, BrukerD8)分析样品物相, Cu K $\alpha$  辐射源; 利用 Renishaw 拉曼光谱分析仪(Raman)分析样品的晶体结构有序度; 通过比表面积测试仪(Quantachrome, 3H-2000)测试样品的比表面积及孔径分布; 采用 UV-Vis 吸收光谱仪(Hitachi U-3900)分析材料对铬离子的吸附性能。

配制 100 mL 的初始浓度为 0.5 mg/L 的铬离子溶液, 将 0.2 g 纳米纤维置于溶液中, 用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 水溶液调节 pH, 测试吸附时间对吸附量的影响。用紫外可见分光光度计检测吸附后的离子浓度。按下式计算<sup>[22]</sup>:

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: 青海省科技厅项目(2017-GX-106, 2017-GZ-794)

作者简介: 潘新颖, 女, 1993 年生, 硕士, 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016, 电话: 0971-5310423, E-mail: panxinying1122@163.com

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{M} \quad (1)$$

式中,  $C_0$  为溶液中铬离子的初始浓度 (mg/L),  $C_f$  为吸附后溶液中铬离子的浓度 (mg/L),  $V$  为溶液体积 (L),  $M$  为纳米纤维的质量 (g)。

将吸附后的纳米纤维浸泡在 20 mL 0.01 mol/L 的 HCl 溶液中进行脱附, 搅拌 4 h, 取出, 再用去离子水洗涤至中性, 100 °C 下烘干, 作下一次吸附性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米纤维的 SEM 和 TEM 分析

图 1a、1b、1c 分别为石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维和碳纳米管纳米纤维的 SEM 图。可以看到, 石墨烯纳米纤维具有明显的不规则褶皱结构, 石墨粉纳米纤维表面较为光滑, 且直径分布相对均匀, 约 200 nm, 表面有结节。碳纳米管纳米纤维表面较为粗糙, 且纤维粗细不均, 直径分布宽。图 1d, 1e, 1f 为对应的 TEM 图, 从图 1f 中可以观察到, 碳纳米管纳米纤维表面粗糙度增大, 应该更有利于对重金属离子的吸附。

### 2.2 碳纳米纤维的 XRD 和 Raman 分析

为了进一步分析样品的晶体结构和结晶性能, 采用 XRD 和拉曼光谱进行分析。从图 2a 的 XRD 图谱中可以看到, 在 20° 到 30° 之间有 1 个馒头峰出现, 归

属 (002) 晶面, 表明存在无定型碳<sup>[23]</sup>。其中碳纳米管纳米纤维的峰形较为尖锐, 说明结晶性能较好。从图 2b 的拉曼光谱中可以看到, 所制备样品在 1350 和 1580  $\text{cm}^{-1}$  处均各有 1 个峰, 分别对应于  $\text{sp}^2$  石墨结构碳和  $\text{sp}^3$  无序结构碳, 称为 D 峰和 G 峰。通常用 D 峰和 G 峰的比值  $R=I_D/I_G$  来表征材料中的石墨化程度<sup>[24]</sup>。当  $R$  值越小时, 表明纳米纤维的晶体结构越有序。通过计算, 石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维、碳纳米管纳米纤维对应的  $R$  值分别为 1.13, 1.39, 0.98。由此可以得出, 碳纳米管纳米纤维结晶性能较好, 这与 XRD 结果一致。

### 2.3 碳纳米纤维的比表面积和孔径分析

在 77 K 条件下对样品进行了  $\text{N}_2$  吸/脱附实验来分析样品的比表面积和孔径分布特征, 结果如图 3 所示。不同样品的吸/脱附曲线形态上略有差异, 但整体上接近 IV 型等温吸附曲线。在相对压力  $P/P_0=0.4$  处有 1 个明显的滞后环, 表明材料中有一定量的中孔和大孔隙存在。同时, 在相对压力较低区域没有明显的吸附, 推断材料中几乎不存在微孔。石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维、碳纳米管纳米纤维的比表面积分别为 251, 206, 324  $\text{m}^2/\text{g}$ 。一般来说, 比表面积越大, 越有利于对 Cr(VI) 的吸附。图 3b 是孔径分布曲线。石墨烯纳米纤维、石墨粉纳米纤维、碳纳米管纳米纤维的孔径分别为 19.137, 19.158, 17.096 nm, 说明纤维中

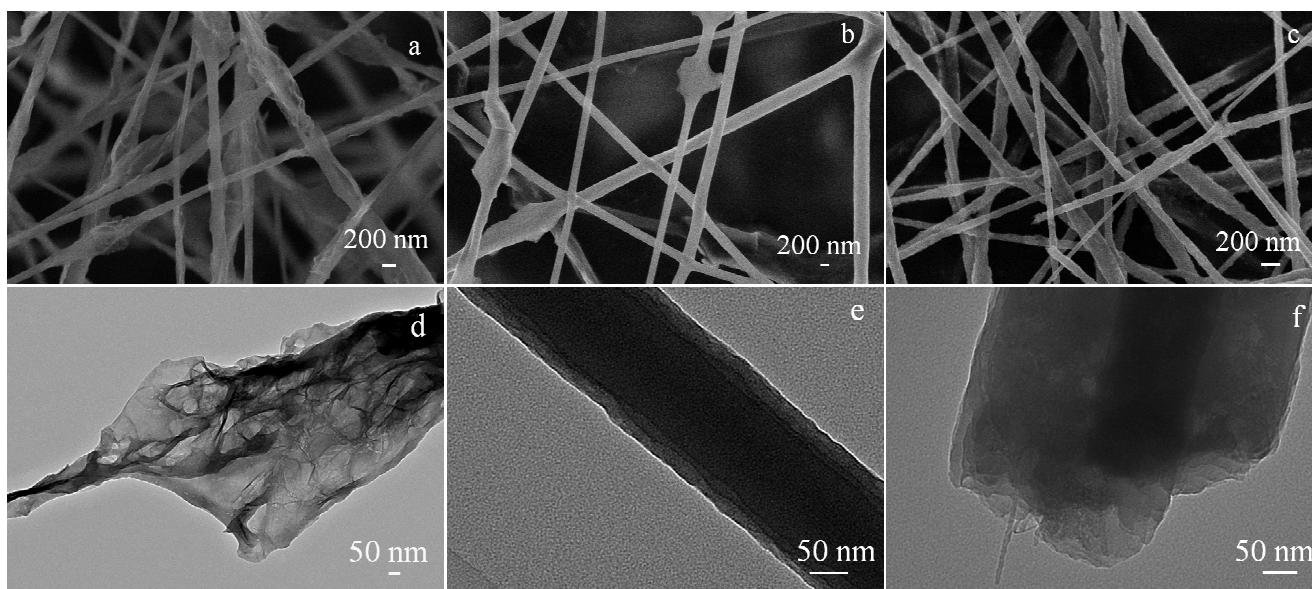


图 1 所制备样品的 SEM 图及对应的 TEM 图

Fig.1 SEM images (a~c) and corresponding TEM images (d~f) of graphene-based nanofibers (a, d), graphite powder-based nanofibers (b, e), and carbon nanotubes-based nanofibers (c, f)

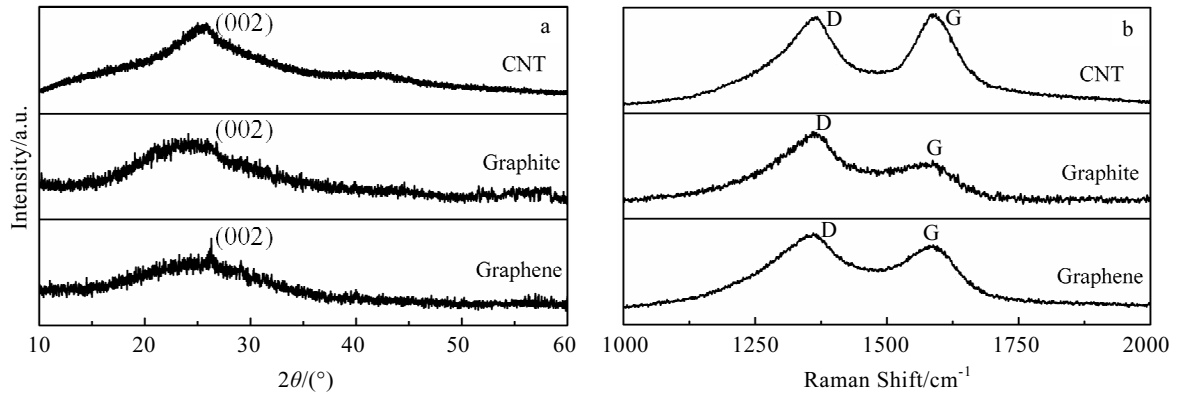


图 2 所制备样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱

Fig.2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of all samples

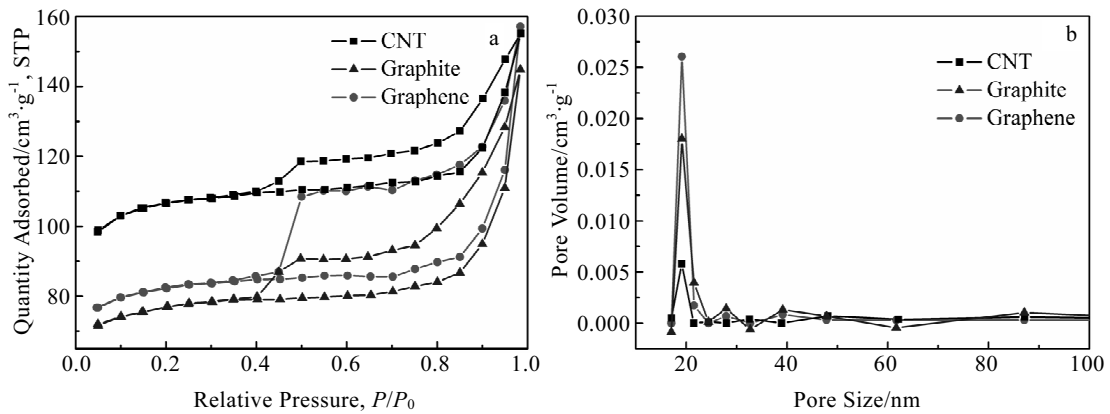
图 3 所制备样品的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of all the samples

存在大量的介孔。

#### 2.4 碳纳米纤维对重金属 Cr(VI) 的吸附性能分析

吸附时间对吸附量 ( $q_t$ ) 的影响结果如图 4a 所示。可以看出, 前 30 min 的吸附速率最快, 在此阶段, 重金属离子与吸附材料的吸附位点快速结合, 吸附量在前 3 h 内不断增加, 在 3 h 以后, 基本达到吸附平衡。碳纳米管纳米纤维、石墨烯纳米纤维和石墨粉纳米纤维的平衡吸附量分别为 52.8, 42.7 和 20.5 mg/g。图 4b 给出了 5 次解吸附结果。由图知, 随着洗脱次数的增加, 材料的吸附能力有所下降。洗脱 5 次后, 碳纳米管纳米纤维的吸附量能够达到第 1 次吸附量的 60%, 石墨烯纳米纤维的吸附量能够达到第 1 次吸附量的 50%, 石墨粉纳米纤维能够达到第 1 次吸附量的 35%。结果表明, 碳纳米管纳米纤维具有较好的重复使用性能。在后续的研究中, 重点探究实验条件对碳

纳米管纳米纤维吸附性能的影响。

图 4c 给出了不同温度下 (25, 35, 45 °C) 碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI) 吸附性能的影响。可以看出, 在一定范围内, 随着温度的升高, 碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI) 的吸附量有所增大。不同 pH 值下, 碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI) 的吸附能力的影响如图 4d 所示。在酸性条件下, 六价铬离子主要以  $\text{HCrO}_4^-$  的形式存在。可以看到, pH=3 时, 碳纳米管纳米纤维的吸附量最大。当 pH 大于 3 时, 碳纳米管纳米纤维对重金属离子的吸附能力呈下降趋势。这是因为, 在酸性条件下, 纳米纤维表面的羟基被质子化, 与六价铬离子的化合物  $\text{HCrO}_4^-$  有很强的静电吸附作用。当 pH 小于 3 时, 大量的  $\text{Cl}^-$  会占据吸附位点, 和  $\text{HCrO}_4^-$  形成吸附竞争的关系, 所以在 pH=2 的时候吸附量下降。

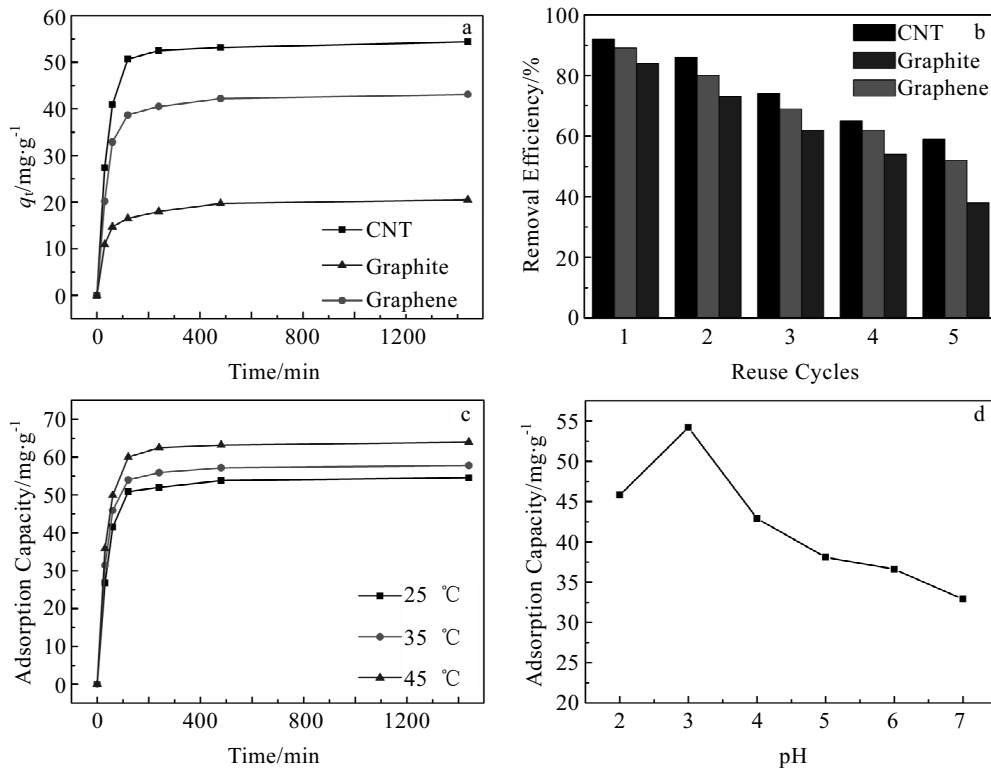


图 4 吸附时间对吸附量的影响；所制备样品的 5 次循环使用效率；碳纳米管纳米纤维在不同温度下对 Cr(VI)吸附量的影响；碳纳米管纳米纤维在不同 pH 值下对 Cr(VI)吸附量的影响

Fig. 4 Effect of time on Cr(VI) ion removal efficiency (a); effect of recycling adsorbents on Cr(VI) ion adsorption (b); effect of carbon nanotubes-based nanofibers on Cr(VI) ion removal efficiency at different temperatures (c) and pH values (d)

### 3 结 论

1) 相比于石墨烯纳米纤维和石墨粉纳米纤维，碳纳米管纳米纤维表面粗糙度较大且其石墨化程度最好，晶体结构也更有序。其比表面积最大，达到  $324 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) 碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI)的吸附效果最好。在  $\text{pH}=3$ ，温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时，碳纳米管纳米纤维对 Cr(VI)的吸附量能达到  $52.8 \text{ mg/g}$ 。且吸附量随温度的升高而增大。另外，循环使用 5 次后，其吸附率能达到初次吸附的 60%。

#### 参考文献 References

[1] Wang Futao, Pan Yuanfeng, Cai Pingxiong *et al.* *Bioresource Technology*[J], 2017, 241: 482  
 [2] Kyzas George Z, Bomis George, Kosheleva Ramonna I *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 356: 91  
 [3] Wang Xingqi, Liu Wenxia, Tian Jian *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2: 2599

[4] Li Xing, Liu Yang, Zhang Chenlu *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 336: 241  
 [5] Ihsanullah, Abbas Aamir, Al-Amer Adnan M *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2016, 157: 141  
 [6] Fang Xiaofeng, Li Jiansheng, Li Xin *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 314: 38  
 [7] Fakhre Nabil A, Ibrahim Bnar M. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2018, 343: 324  
 [8] Tang Xiaomin, Zheng Huaili, Teng Houkai *et al.* *Desalination and Water Treatment*[J], 2014, 57(4): 1733  
 [9] Colantonio Natalie, Kim Younggy. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2016, 311: 134  
 [10] Fan Honglei, Zhou Shaofeng, Jiao Weizhou *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2017, 174: 1192  
 [11] Balgis Ratna, Murata Hiroyuki, Goi Yohsuke *et al.* *Langmuir* [J], 2017, 33: 6127  
 [12] Beck Rika J, Zhao Yong, Fong Hao *et al.* *Journal of Water Process Engineering*[J], 2017, 16: 240  
 [13] Zhang Lei, Zeng Yuexian, Chen Zhengjun. *Journal of Mole-*

- cular Liquids*[J], 2016, 214: 175
- [14] Li Xueying, Zhou Haihui, Wu Wenqin *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 448: 389
- [15] Uddin Mohammad Kashif. *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 308: 438
- [16] Mao Xianwen, Simeon Fritz, Rutledge Gregory C *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25: 1309
- [17] Lin Yongxing, Cai Weiping, Tian Xingyou *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21: 991
- [18] Kampalananwat P, Supaphol P. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(12): 3619
- [19] Xu Jinwei, Liu Chong, Hsu Po-Chun *et al. Nano Letters*[J], 2016, 16(2): 1270
- [20] Shaulsky Evyatar, Nejati Siamak, Boo Chanhee *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2017, 530: 158
- [21] He Zhangxing, Li Manman, Li Yuehua *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 281: 601
- [22] Wang Jianqiang, Pan Kai, He Qiwei *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 244-245: 121
- [23] Li Liye, Liu Pengcheng, Zhu Kongjun *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 235: 79
- [24] Wang Hongkang, Lu Xuan, Li Longchao *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8: 7595

## Preparation of Carbon Nanofibers via Electrospinning Technique and Its Adsorption Properties

Pan Xinying<sup>1</sup>, Nan Hui<sup>1</sup>, Wei Haomin<sup>1</sup>, Wang Gang<sup>2</sup>, Lin Hong<sup>3</sup>, Chen Huiyuan<sup>1</sup>

(1. Qinghai University, Xining 810016, China)

(2. Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China)

(3. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Carbon nanofibers were produced using graphene, graphite powder and carbon nanotubes as carbon sources by nozzle-less electrospinning followed by stabilization and carbonization process. The adsorption performance of carbon nanofibers to Cr(VI) ions under different test conditions was studied. It is found that carbon nanotubes-based nanofibers exhibit a large surface roughness, the best degree of graphitization, more ordered crystal structure, and the largest specific surface areas, which help to increase the adsorption performance of adsorbent materials to Cr(VI) ions. The adsorption capacity to Cr(VI) ions can reach 52.8 mg/g at pH=3, and  $T=25$  °C. Moreover, the adsorption capacity can be about 60% of the initial adsorption capacity after five cycles.

**Key words:** nozzle-less electrospinning; carbon nanofibers; heavy metal ions; adsorption

---

Corresponding author: Chen Huiyuan, Professor, School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, P. R. China, Tel: 0086-971-5310423, E-mail: huiyuanchen97@163.com