

ADSORPTION OF CONTAMINANTS
BY CARBON NANOTUBES

碳纳米管 对污染物的吸附

陈光才 著



化学工业出版社

ADSORPTION OF CONTAMINANTS
BY CARBON NANOTUBES

碳纳米管 对污染物的吸附



ISBN 978-7-122-18064-3



9 787122 180643 >

销售分类建议: 化学/环境化学

定价: 49.00元

013070070

TB383

196

ADSORPTION OF CONTAMINANTS
BY CARBON NANOTUBES

碳纳米管
对污染物的吸附

陈光才 著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1677909

TB383
196

050050310

本书主要介绍了有机污染物和重金属共存时在碳纳米管上吸附的相互影响、吸附位点及作用机理。向读者奉献的是近年来本领域研究所取得的最新数据、观点和创新之处。主要内容包括：碳纳米管概述；碳纳米管对污染物的吸附概述；研究吸附常用模型和波谱技术；复合污染及研究问题的提出；碳纳米管表面性质；碳纳米管对2,4,6-三氯酚、阿特拉津、敌草隆和敌草腈的吸附；金属离子对有机物在碳纳米管上吸附、解吸的影响；污染物吸附的光谱学表征及重金属抑制有机物吸附的机理等。

本书适于环境化学、环境分析和污染生态学等领域的科学工作者、工程技术人员、研究生，特别是从事污染物环境风险评估和碳纳米材料环境应用的广大科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管对污染物的吸附/陈光才著. —北京：
化学工业出版社，2013.9

ISBN 978-7-122-18064-3

I. ①碳… II. ①陈… III. ①碳-纳米材料-污染物-吸附 IV. ①TB383②X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第173013号

责任编辑：傅聪智

文字编辑：糜家铃

责任校对：宋 玮

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张9½ 字数201千字 2013年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：49.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

自从 Iijima 发现碳纳米管以来,由于其独特的物理、化学性质,在量子计算机、传感器、生物医药材料、催化剂载体及环境保护等领域有了广泛的应用。碳纳米管作为吸附剂,对金属离子和疏水性有机化合物有很强的吸附能力。碳纳米管对环境污染物的优越的吸附性能,使得探讨污染物的理化性质与碳纳米管的形态结构和表面特性之间的关系成为研究热点。

当前,对碳纳米管吸附污染物的研究,大多关注单一体系中某一种有机污染物或者重金属的吸附作用和可能机理,而对环境中重金属和有机污染物大量共存并相互影响的可能研究不足。单一污染物体系不能充分反映土壤和水体环境中广泛存在的占支配地位的重金属和污染物共存的复杂体系。在复合污染体系中,重金属和有机污染物之间有可能相互作用从而影响其吸附行为。针对单一污染物的环境行为并建立模型的研究思路已不能适应环境科学研究发展的需要。因此复合污染的研究已成为当前环境科学领域的研究热点。

针对重金属对有机污染物或者有机污染物对重金属在碳纳米管上吸附的影响及相关机理,作者展开了系统研究。研究结果揭示了有机污染物和重金属共存时在碳纳米管上吸附、解吸的相互影响和吸附位点,在分子水平上阐明复合污染物交互影响的作用机理。该成果对于复合污染物的环境行为、环境控制及碳纳米材料的环境应用、环境行为评价等方面均具有一定的意义。

本研究得到了中国科学院生态环境研究中心单孝全先生的指导,得到了中国林业科学研究院马乃训、张建锋研究员的支持。硕士生杨泉泉对第一章内容进行了补充。作者所在单位中国林业科学研究院亚热带林业研究所,也给予了大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金青

年基金“有机质和重金属对抗生素在多壁碳纳米管上吸附的影响”
(21207157)的部分资助。

由于作者水平有限,对诸多问题的认识还欠深刻,书中存在的缺点
和不妥之处,恳请读者批评指正。

作者
2013年6月

目 录

CONTENTS

第一章 总论	1
第一节 碳纳米管概况	1
一、碳纳米管的概念	1
二、碳纳米管的发现	1
三、碳纳米管的分类	2
四、碳纳米管的应用	2
第二节 碳纳米管对污染物的吸附	3
一、碳纳米管对金属离子的吸附	3
二、有机污染物在碳纳米管上的吸附	7
三、碳纳米管对有机质的吸附	12
四、碳纳米管在土水环境中的迁移行为	16
五、小结	19
第三节 吸附及相关理论	19
一、吸附及相关概念	19
二、吸附等温线模型	20
三、吸附动力学模型	23
第四节 研究吸附常用的光谱技术	25
一、傅里叶变换红外光谱	25
二、同步辐射吸收光谱	26
第五节 复合污染	29
参考文献	30
第二章 碳纳米管的性质	39
第一节 碳纳米管来源及处理	39
第二节 形貌表征	40
一、形貌表征方法	40
二、形貌表征结果	41
第三节 比表面积和孔结构	42
一、测定方法	42
二、测定结果	43

第四节 傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱	46
一、测定方法	46
二、测定结果	46
第五节 表面含氧官能团	49
一、测定方法	49
二、测定结果	51
参考文献	53

第三章 碳纳米管对有机污染物的吸附 56

第一节 2,4,6-三氯酚的吸附	56
一、材料与方法	57
二、结果与讨论	59
三、小结	64
第二节 阿特拉津的吸附	64
一、材料与方法	66
二、结果与讨论	67
三、小结	77
第三节 敌草隆的吸附	77
一、材料与方法	78
二、结果与讨论	80
三、小结	86
第四节 敌草腈的吸附	86
一、材料与方法	87
二、结果与讨论	88
三、小结	94
参考文献	94

第四章 重金属与有机物在碳纳米管上的共吸附 99

第一节 Cu^{2+} 与 2,4,6-三氯酚在碳纳米管的相互作用	99
一、材料与方法	100
二、结果与讨论	101
三、小结	104
第二节 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 与阿特拉津吸附解吸的相互影响	105
一、材料与方法	105
二、结果与讨论	106
三、小结	110

第三节 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 与敌草隆和敌草腈的共吸附	110
一、材料与方法	111
二、结果与讨论	112
三、小结	118
参考文献	119

第五章 污染物吸附的光谱学特征..... 122

第一节 重金属吸附的分子环境表征	122
一、材料与方法	122
二、结果与讨论	124
三、小结	129
第二节 有机污染物吸附的分子环境表征	129
一、材料与方法	130
二、结果与讨论	130
三、小结	135
第三节 重金属影响有机物吸附的分子机理	135
参考文献	136

第六章 展望

第一节 本书总结	138
一、结论	138
二、创新之处	139
第二节 研究展望	139

表格索引

图幅索引

第一章

总论

本章主要介绍了碳纳米管的概念、发现、分类及应用，综述了近年来碳纳米管对环境污染吸附研究的进展，介绍了吸附及相关概念、常用的吸附模型及分子环境技术，并对复合污染问题进行了介绍。

第一节 碳纳米管概况

一、碳纳米管的概念

碳纳米管又称巴基管，由石墨原子单层绕同轴缠绕而成或由单层石墨圆筒沿同轴层层套构而成的管状物 (Endo M et al., 1995)。其直径一般在一到几十个纳米之间，长度则远大于其直径。碳纳米管作为一维纳米材料，重量轻，六边形结构连接完美，具有许多异常的力学、电学和化学性能。

二、碳纳米管的发现

1991年，日本 NEC 公司物理学家 Iijima 通过高分辨电子显微镜观察电弧蒸发石墨产物时，发现了尺寸为纳米级的、有 2~50 层石墨层片卷曲而成的、具有中空结构的新型碳晶体，即碳纳米管 (Iijima, 1991)。碳纳米管完全由碳原子构成，是继石墨、金刚石和 C_{60} 之后又一种碳的同素异形体，其直径为纳米量级，长度一般达几百微米或毫米量级，最长可达分米量级。1993 年，Iijima 和 Bethune 研究小组同时报道合成了结构十分简单的单壁碳纳米管 (Iijima and Toshinari, 1993; Bethune et al., 1993)。

三、碳纳米管的分类

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 是由石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体, 每个管状层由碳六边形构成, 与石墨结构相似。其中碳原子以 sp^2 杂化为主, 管的曲率导致部分以 sp^3 杂化。按石墨层数分为单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) 和多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs), 单壁碳纳米管的直径大致在 1~6nm, 最小直径大约为 0.5nm, 与 C_{36} 分子的直径相当, 是典型的一维纳米材料。

多壁碳纳米管由若干个单层管同心套叠而成, 层数在两层到几十层之间, 层间距约为 0.34nm, 比石墨的单层片距 (0.335nm) 稍大, 直径在几个纳米到几十纳米, 长度一般在微米量级, 最长者可达数毫米。

双壁碳纳米管是多壁碳纳米管的一种特殊形式, 由两层石墨烯片按照一定螺旋角度卷曲而成的双层管状结构。双壁碳纳米管内外层管的间距与内外层碳纳米管的螺旋角有关, 随螺旋角不同而改变, 其值可在 0.33~0.42nm 之间变化 (Charlier et al., 1996)。较大的层间距使双壁碳纳米管的电子能带结构与多壁碳纳米管不同, 而与单壁碳纳米管接近。

四、碳纳米管的应用

自从 Iijima (1991) 发现碳纳米管以来, 由于其独特的物理、化学性质, 已经在能源储存、量子计算机、分子开关、传感器、特殊材料组成、生物医药材料、催化剂载体及环境保护等领域有了广泛的应用。随着其应用范围的不断扩大, 碳纳米管的使用量也在连年攀升, 从 2007—2008 年间全球共合成了约 350t 的碳纳米管 (Mueller and Nowack, 2008), 到目前的年产数千吨 (De Volder, 2013), 预计明年的全球市场份额将达到 10 亿美元, 年增幅近 60% (Liu et al., 2013)。纳米材料的大规模商业化生产和应用, 必然导致大量的纳米材料进入环境中。所以, 纳米材料的环境行为、毒性与归趋等可能的环境风险已经引起了人们的关注。

碳纳米管的环境应用主要包括作为吸附剂、固相萃取、高通量膜、污染预防和环境的原位修复等领域。碳纳米管作为吸附剂, 对金属离子

和疏水性有机化合物有很强的吸附能力,对很多污染物质的吸附能力优于活性炭。碳纳米管具有较强的吸附能力,其吸附驱动力既包括常规的疏水作用、偶极力以及扩散作用驱动的表面吸附力,也包括纳米尺度物质的 π 电子极化、 π - π 电子供体-受体作用,减少吸附剂表面能的异质性以及孔填充的缺乏等特性。碳纳米管对环境污染物质优越的吸附性能,使得探讨污染物的理化性质与碳纳米管的形态结构和表面特性之间的关系成为研究的热点之一。控制合成工艺和选择性引入官能团可以弥补常规吸附材料的不足,制备出对特定污染物具有优越吸附性能的功能材料以更好地处理环境有毒物质。

第二节 碳纳米管对污染物的吸附

碳纳米管具有独特的物理、化学性质,主要表现在奇异的电学、力学性质和优良的吸附性能。作为吸附材料,碳纳米管在环保领域作为吸附剂、高通量膜、环境污染治理以及污染的原位修复等方面具有巨大潜力,吸引了人们的大量关注。生产工艺的改良使得碳纳米管的价格大幅度降低,环境应用逐渐成为可能。商业化的规模生产,会导致大量碳纳米管进入到环境中。尽管碳纳米管的疏水性很强,但环境中广泛存在的有机质使得碳纳米管在一定条件下能够稳定悬浮在水体中,从而导致其移动性的增强,环境风险大大增加(Hyung et al., 2007)。越来越多的研究表明,碳纳米管暴露的环境风险和毒理效应(Kang et al., 2007)不仅跟碳纳米管内在的特性有关,还跟吸附在其表面的有毒污染物有关(Kam et al., 2004)。基于以上原因,对碳纳米管及其吸附的污染物的迁移、归趋特性进行研究正在成为一个重要的环境课题。本章主要从碳纳米管对环境污染物质重金属和有机物的吸附行为、主要影响因素及可能的机理以及碳纳米管在土水环境中的迁移行为等方面进行概述。

一、碳纳米管对金属离子的吸附

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子是水体中最常见的重金属污染物,这些重金属离子的含量超标,能够对人体和水生生物产生严重的毒害作用,是水处理中重点去除的污染物。碳纳米管对金属离子表现出较强的吸附能力。

1. 吸附能力

碳纳米管对水溶液中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子和放射性元素 $^{243}\text{Am}^{3+}$ 具有良好的吸附效果。根据 Rao 对近来发表的二价重金属离子在碳纳米管上吸附数据的比较结果 (Rao et al., 2007), 碳纳米管对单一体系中重金属的吸附容量大致遵循 $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序。对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的研究表明, 单壁碳纳米管的吸附能力要优于多壁碳纳米管 (Lu and Liu, 2006; Lu et al., 2006)。原因在于氧化处理的单壁碳纳米管表面含有更多作为吸附位点的含氧官能团, 或者在 pH 值为 7 时, 单壁碳纳米管的 Zeta 电位低于多壁碳纳米管, 因而比多壁碳纳米管具有更大的静电引力。与常规吸附剂相比, 未经氧化处理的碳纳米管对几种重金属的吸附容量, 要低于蟹壳和微生物物质对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} , 铁矿渣对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} , 改性壳聚糖对 Cu^{2+} 的吸附。然而, 经过氧化处理后, 碳纳米管对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附能力要显著高于巨绿藻、棕榈壳活性炭、活性炭布、地衣、飞灰、高岭石、松针、粒状活性炭 (GAC) 和强化活性炭 (PAC) (Rao et al., 2007)。

碳纳米管用 HNO_3 、 NaOCl 、 KMnO_4 溶液进行氧化处理后, 对金属离子的吸附能力显著增加。氧化处理一方面能够除去碳纳米管中的杂质, 打开碳纳米管封闭的末端, 提高碳纳米管的比表面积; 另一方面也在碳纳米管本身存在的五角形或者七角形缺陷位点处引入大量的含氧官能团, 例如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 或者 $-\text{C}=\text{O}$, 这些官能团的存在提高了碳纳米管的亲水性 (Shim et al., 2001), 增加了碳纳米管表面的电负性, 同时氧原子能够为金属离子的吸附提供孤对电子而提高了碳纳米管的离子交换能力 (Li et al., 2002)。

2. 吸附机理

碳纳米管吸附金属离子的机理一般归结为静电引力、吸附沉积和化学键合作用三个方面。一般而言, 重金属离子和碳纳米管表面官能团的化学键合作用是主要的吸附机理 (Lu and Liu, 2006; Lu et al., 2006)。碳纳米管表面的羧基和酚羟基与溶液中的金属离子发生离子交换。随着吸附的进行, 碳纳米管表面释放 H^+ , 导致溶液 pH 值降低。这又可能进一步使溶液里游离态金属离子的浓度变大, 促进了吸附的进行并逐步达到平衡。Li 等 (2003) 报道氧化后碳纳米管通过吸附沉积作用和静电引力来吸附金属离子。Lu 和 Chiu (2006) 发现溶液的 pH 值较高时

能产生更强的静电引力,并能增加 Zn^{2+} 在纯化碳纳米管表面的吸附。Wang 等 (2005) 对放射性元素 $^{243}\text{Am}^{3+}$ 的研究表明,氧化后的碳纳米管能够高效吸附 $^{243}\text{Am}^{3+}$, 吸附率取决于 pH 值而几乎不受离子强度的影响,同时也不容易发生解吸;其主要原因在于 $^{243}\text{Am}^{3+}$ 在碳纳米管表面通过化学吸附或化学络合作用形成稳定的络合物。

3. 影响吸附的主要因素

(1) 碳纳米管的性质

吸附剂的性质对于溶液中金属离子的吸附起着重要作用。Li 等 (2006) 比较了硝酸氧化处理的四种不同表面形态的碳纳米管对溶液中 Pb^{2+} 的吸附,发现以镍催化甲烷为原料的碳纳米管对 Pb^{2+} 的吸附能力最强,其次是镍催化的丙烯为原料的碳纳米管,铁催化的二甲苯为原料的碳纳米管,铁催化的甲苯为原料的碳纳米管。以镍催化甲烷为原料的碳纳米管的吸附能力主要归因于表面的缺陷,硝酸氧化后能够比较容易地引进官能团,可以提供更多的化学吸附位点。通过化学处理改变碳纳米管的表面物理化学性质,能够改善碳纳米管吸附金属离子的性能。Chiu 等 (2005) 发现不同氧化剂处理后的碳纳米管对 Zn^{2+} 的吸附能力不同,从大到小的顺序为: $\text{NaOCl} > \text{KMnO}_4 > \text{HNO}_3 > 30\text{mL HNO}_3 + 10\text{mL H}_2\text{SO}_4 > \text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ 。Li 等 (2003) 用 KMnO_4 、 HNO_3 和 H_2O_2 溶液处理的碳纳米管,发现用 KMnO_4 处理的碳纳米管对 Cd^{2+} 的吸附能力最强,其次是 HNO_3 和 H_2O_2 处理的碳纳米管。

碳纳米管对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子的吸附能力与碳纳米管表面的酸性基团密切相关,而与比表面积、孔容和平均孔径没有直接的相关性。金属离子在碳纳米管上的吸附量随着表面的总酸性基团,例如羧基、内酯基和羟基数量的增加而增加,说明碳纳米管对金属离子的吸附是化学吸附而非物理吸附占支配地位的界面过程。

(2) 溶液性质

溶液的物理化学性质,例如温度、pH 值、离子强度和表面活性剂等能够影响碳纳米管对金属离子的吸附能力。

① 温度的影响 吸附过程中的温度对于吸附速率和吸附容量有很大的影响。 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附容量随着温度的升高而迅速增加 (Lu et al., 2006; Li et al., 2005),说明吸附是一个吸热反应,较高温度下达到最大吸附量的 50% 所需要的时间 (t_{50}) 大大减少, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附动力学可以用准二级动力学模型很好拟合,拟合的速率常数随着温度

的升高而增加。这可以解释为温度升高增加了金属离子的扩散速率,同时减小了溶液的黏性,使得金属离子容易穿过碳纳米管的外边界层而进入孔内进行吸附。

② 溶液 pH 值的影响 对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的研究表明,溶液 pH 值在 1~8 范围内,吸附量随着 pH 值的升高而增加, pH 值在 8~11 范围内吸附量变化很小,并达到最大吸附量,在 pH 值大于 12 后吸附量则急剧下降 (Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006)。pH=8~11 是碳纳米管吸附溶液中 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的有利范围。溶液中 pH 值的作用可以从碳纳米管表面的电性和吸附质的离子化程度、离子形态两个方面来考虑 (Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006)。根据溶液 pH 值的不同,二价金属离子 (M^{2+}) 可能以 M^{2+} 、 $\text{M}(\text{OH})^+$ 、 $\text{M}(\text{OH})_2$ 和 $\text{M}(\text{OH})_3^-$ 等形态存在 (Chen et al., 2006)。在 $\text{pH} \leq 8$ 时, Ni^{2+} 总是以阳离子 M^{2+} 的形式存在,而 M^{2+} 的去除主要靠吸附完成。因此,随着 pH 值的升高, H^+ 对碳纳米管上与 M^{2+} 相同的吸附位点的竞争减少,导致了更多的 M^{2+} 被吸附。并且,碳纳米管表面在较高的 pH 值下,电负性更大,这又导致对 M^{2+} 的静电引力增加。pH 值在 8~11 范围内,部分 M^{2+} 以水合离子 [$\text{M}(\text{OH})^+$ 和 $\text{M}(\text{OH})_2$] 的形式存在,这部分离子的溶解度较小,对于 M^{2+} 的最大程度的去除发挥了部分作用。当 pH 值大于 12 后,镍离子主要以 $\text{M}(\text{OH})_3^-$ 的形式存在, M^{2+} 去除率的降低一方面是由于 OH^- 和 $\text{M}(\text{OH})_3^-$ 在碳纳米管上相同的表面位点上的竞争加强了;另一方面则是由于充满负电荷的环境使碳纳米管表面和 $\text{M}(\text{OH})_3^-$ 产生静电斥力。

③ 离子强度及竞争离子的影响 离子强度影响溶质和水相之间的亲和性,对于金属离子在碳纳米管上的吸附一般起负作用。Lu 和 Liu (2006) 发现水溶液中 Ni^{2+} 的吸附随着离子强度的增加而减少。然而,当 NaClO_4 溶液的离子强度大于 0.05mol/L 时,这种影响变小。碳纳米管对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附也随着离子强度的增加而降低 (Li et al., 2003)。金属离子在碳纳米管上吸附量的降低可以归结为离子强度加强了对碳纳米管表面双电层的压缩。氧化处理的碳纳米管对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的单一、两个或者三个离子共存的吸附结果表明,碳纳米管对这些金属离子的单独吸附和竞争吸附能力都遵循 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序,但是竞争离子的存在降低了碳纳米管对目标金属离子的吸附能力 (Li et al., 2003)。竞争吸附是废水处理中要考虑的重

要影响因素,因为废水处理的目标金属离子和其他可吸附离子一般是混合存在的。

④ 表面活性剂的影响 Tan 等(2008)研究了阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDBS)和 Ni^{2+} 在多壁碳纳米管上的吸附。结果表明,SDBS 的存在能够促进 Ni^{2+} 的吸附。吸附在碳纳米管上的 SDBS 改善了碳纳米管的表面,使得碳纳米管管束解离成单个个体的形式并稳定存在,同时 Ni^{2+} 能够与部分吸附在碳纳米管的 SDBS 结合,这都能促进碳纳米管对 Ni^{2+} 的吸附。

二、有机污染物在碳纳米管上的吸附

有机污染物作为水体污染物的重要组成部分,对水生生物、人体都有着极大的危害,因此去除水体中的有机污染物是处理有害废水的重要任务之一,也是碳纳米管有较大应用潜力的方向之一。目前的研究表明,碳纳米管对水体中的有机污染物有优良的去除效果(曹德峰等,2008),吸附机理与常规吸附剂如活性炭等有许多不同之处。

1. 吸附能力

对二噁英的吸附表明(Long and Yang, 2001),在 Henry 定律适用的低浓度范围内,碳纳米管的吸附量要比活性炭高 10^{34} ,因而去除二噁英的效率要高于活性炭。二噁英的解吸温度、解吸能量和 Langmuir 常数,多壁碳纳米管明显高于活性炭和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,原因在于碳纳米管表面与二噁英分子中两个苯环可能发生了强烈的相互作用,而进入碳纳米管团聚体微孔中的二噁英分子与孔的表面也发生这种强烈的作用使其脱附难度加大。碳纳米管对水中三卤甲烷的吸附表明(Lu et al., 2005; 2006),与粉末活性炭相比,碳纳米管吸附三卤甲烷的效率更高,能够在更短时间内达到较大容量的吸附平衡。虽然纯化处理的碳纳米管比表面积是粉状活性炭的 $1/3$,但吸附能力却是活性炭的 2 倍。沈秀娥(2009)对硝基化合物(间二硝基苯、间硝基甲苯、对硝基酚和硝基苯)和抗生素(磺胺噻唑和环丙沙星)的研究表明,碳纳米管上的吸附是一个快速的吸附过程,吸附动力学过程符合准二级动力学方程,吸附速率要大于活性炭等其他多孔性含碳材料。碳纳米管对吸附多环芳烃如萘、菲和芘的吸附研究表明,吸附是可逆和非线性的,吸附能力以单壁碳纳米管最大,多壁碳纳米管次之,富勒烯最小,三种碳纳米材料的吸附容量要比土壤、沉积物高 2 个数量级以上(Yang et al., 2006a)。

对有机物的吸附研究表明,碳纳米管具有较快的平衡速率、较强的吸附能力和较广的有效吸附 pH 范围。碳纳米管对有机物的吸附驱动力,也包括与常规吸附剂类似的疏水作用、偶极力以及扩散作用等作用力所决定的吸附能 (Aleen-King et al., 2002)。另外,较高的吸附容量可以归结为碳纳米管与芳香性吸附质之间的 π 电子极化、 π - π 电子受体-供体等相互作用 (Long and Yang, 2001; Chen et al., 2007)。碳纳米管表面能的异质性程度较低以及较少的孔填充过程 (Papirer et al., 1999; Peng et al., 2003), 则决定了碳纳米管能够较快地达到吸附平衡。

2. 吸附机理

碳纳米管的外表面以及微孔是发生吸附的主要可能位点。碳纳米管对多环芳烃 (萘、菲和芘)、双酚 A 和雌二醇的吸附量与碳纳米管的比表面积和微孔有极好的相关性 (Yang et al., 2006a; Pan et al., 2008), 因而, 碳纳米管的外表面以及微孔吸附的位点都是吸附位点。Yang 等通过多环芳烃如萘、菲和芘的单溶质吸附、多溶质的竞争吸附的分析 (Yang et al., 2006b), 提出碳纳米管的外表面是发生吸附的主要位点。

对萘、酸性除草剂和蛋白质 (Gotovac et al., 2007; Pyrzynska et al., 2007; Chen et al., 2003) 的研究表明, 疏水作用是这些有机物在碳纳米管上吸附的主要机理。如果疏水作用是有机物在碳纳米管上吸附的唯一作用机理, 那么吸附量就可以用疏水参数例如 K_{ow} (辛烷-水分配系数) 或者 K_{HW} (十六烷-水分配系数) 来预测。但是, 疏水作用不能完全解释有机物在碳纳米管上的吸附。例如, Chen 等 (2007) 报道碳纳米管的吸附亲和力与几种芳香化合物的疏水性之间相关性很差, 并且, K_{HW} 归一化后的几种有机物在碳纳米管的吸附系数差别超过 1000 倍 (Pan et al., 2008)。因此, 有机物与碳纳米管之间的作用除了疏水作用外, 可能存在其他作用。

碳纳米管对多种芳香化合物的吸附说明, 硝基芳香化合物 (电子受体) 与碳纳米管表面高度极化的石墨层 (电子供体) 之间存在 π - π 电子授受体作用, 同时非极性芳香化合物与碳纳米管表面 π 电子之间存在耦合作用 (Chen et al., 2007)。Chen 等 (2007) 的研究结果还表明, 羟基化合物分子中的羟基能够充当电子供体促进羟基化合物与 π 电子缺乏的石墨层表面之间形成强烈的 π - π 电子授受体。另外, 萘胺与碳纳米管