

不同温度下 HNO₃ 改性对活性炭吸附银的影响

刘文宏¹, 袁怀波², 吕建平¹

- (1. 合肥工业大学 化工学院, 合肥 230009;
2. 合肥工业大学 食品与生物工程学院, 合肥 230009)

摘要: 使用浓 HNO₃ 分别在常温和沸腾状态下对活性炭进行改性, 用 FTIR 和 N₂ 吸附法对活性炭进行表面分析, 使用 AAS, SEM 和 XRD 研究银在活性炭表面的吸附和分布特征。研究表明: 活性炭经常温浓 HNO₃ 改性后, 比表面积和孔容都明显提高, 而经沸腾浓 HNO₃ 改性后, 比表面积和孔容却明显减小, 但 2 种改性方式都使活性炭表面产生更多的含氧基团, 为 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的吸附还原提供更多的活性点, 从而使活性炭表面银颗粒更加密集; 常温浓 HNO₃ 改性极大地促进了 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的吸附还原, 当银离子初始质量浓度为 600 mg/L 时, 活性炭对银的吸附量是原炭的 5 倍多; 而活性炭沸腾浓 HNO₃ 改性使银的吸附量略有下降, 但银颗粒却更加细小而密集, 有利于活性炭表面纳米银颗粒的形成。

关键词: 活性炭; 银; 浓 HNO₃; 改性; 吸附

中图分类号: 0647.3

文献标识码: A

Effect of modification of activated carbon with HNO₃ at different temperatures on silver adsorption

LIU Wen-hong¹, YUAN Huai-bo², LÜ Jian-ping¹

- (1. College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. College of Biology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Activated carbon (AC) was modified by concentrated nitric acid at room temperature and under boiling condition. The AC was characterized by FTIR and N₂ adsorption technique. The adsorption and distribution of silver on AC were investigated by AAS, SEM, XRD for the preparation of AC supported with silver(AC/Ag). The results show that the surface area, micropore and mesopore volumes of carbon modified at room temperature increase, but those of carbon modified under boiling condition decrease greatly. The surface groups of AC modified at room temperature and under boiling condition (especially C—O, C=O) increase greatly, which makes silver granule on activated carbon become dense. The modification at room temperature increases the silver ion adsorption and reduction by more than 5 times when the concentration of silver ion is 600 mg/L. The modification under boiling condition makes silver granule become small and dense very much, and avails to the formation of silver nanoparticles on surface of activated carbon.

Key words: activated carbon; silver; concentrated nitric acid; modification; adsorption

随着工农业的快速发展, 环境问题日益严重, 水质恶化和空气污染威胁着人类健康。活性炭由于其具有优异的吸附和催化性能以及良好的耐酸碱性能, 在环

境治理中发挥着越来越重要的作用, 是一种高效而安全的净化水的材料。例如, 在饮用水处理中, 由于活性炭具有疏水性, 而且其比表面积巨大, 可以有效去

基金项目: 合肥工业大学科学研究发展基金资助项目(050602F)

收稿日期: 2006-09-19; 修订日期: 2006-11-29

通讯作者: 刘文宏, 博士, 讲师; 电话: 13205601219; E-mail: liuwenhong136@126.com

除水中的有机物和部分无机杂质,但细菌很容易在活性炭表面繁殖,使活性炭本身也成了污染物,从而影响净水效果。活性炭载银后不仅可以吸附自来水中的污染物,还可以抑制细菌的生长繁殖^[1-2]。在所有金属中,银对氧气有着奇异的亲和力,处在原子态的银能够吸附氧气并且成为氧化作用的催化剂,可氧化细菌和病毒,使它们脱去氢原子,同时促使硫原子形成R—S—S—R键,抑制细菌的呼吸,从而将细菌杀死^[3]。研究表明,Ag/C催化剂的载银量和比表面积越大,其杀菌活性就越强^[4-5],同时活性炭表面银颗粒的分布和粒径也会对Ag/C催化剂的杀菌活性产生重要影响。因此,研究银在活性炭表面的吸附和分布特征具有重要的意义。在此,本文作者研究不同温度下HNO₃改性对活性炭吸附银的影响,以便为高效载银活性炭的制备提供依据。

1 实验

1.1 活性炭的制备、改性与表征

将活性炭(粒径为50~150 μm)用蒸馏水洗涤多次至洗液澄清无色,然后在温度为120℃的烘箱中烘12 h,标记为AC-0,置于干燥器中备用。

称取20 g AC-0放入100 mL浓HNO₃(体积分数为65%)中,于室温(25℃)浸泡4 h,经反复过滤和清洗直至滤液pH值不变,在120℃烘箱中烘至恒重,标记为AC-O1,置于干燥器中备用。

称取10 g AC-0放入100 mL浓HNO₃(体积分数65%)中,在电热板上沸腾改性2 h。经反复过滤和清洗直至滤液pH值不变,在温度为120℃烘箱中烘12 h,标示为AC-O2,置于干燥器中备用。

活性炭氧化改性前后的比表面积和孔容用美国Coulter公司SA3100型物理化学吸附仪测定。活性炭表面官能团采用美国Nicolet IR200型傅里叶变换红外光谱仪分析。

1.2 银在活性炭表面的吸附等温线

配制Ag⁺质量浓度分别为10, 50, 100, 150, 200, 300, 450和600 mg/L的银铵溶液100 mL,分别加入0.25 g AC-0, AC-O1和AC-O2吸附4 h,用北京瑞利公司WFX-130型原子吸收分光光度计测定上层清液的浓度,按照公式(1)计算银的吸附量,并作出[Ag(NH₃)₂]⁺在活性炭表面的吸附等温线。

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m \quad (1)$$

式中 Q 为银的吸附量; ρ_0 和 ρ 分别为吸附前、后溶液中银的质量浓度; V 为溶液体积; m 为活性炭质量。

1.3 载银活性炭的表征

称取AC-0, AC-O1和AC-O2各0.4 g放入100 mL银离子质量浓度为50 mg/L的银铵溶液中,浸渍4 h后过滤,自然风干,使用日本产Rigaku D/max-rB型X射线衍射仪测定银在活性炭表面的吸附形态。用JSM-6700F场发射扫描电子显微镜研究载银活性炭表面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 浓HNO₃改性对活性炭比表面和孔容的影响

目前,关于氧化改性对活性炭比表面积和孔容的影响尚有争议。Ania等^[6]认为,在极端条件下剧烈的氧化改性腐蚀了活性炭的孔墙,破坏了孔道结构,而在适度氧化条件下,活性炭性质仅发生轻微变化。而Qiao^[7]等认为,活性炭经氧化后,活性炭比表面增大。2种浓HNO₃改性方式对活性炭比表面和孔容的影响如表1所示,其中: S_{BET} 为比表面积, V_t 为总孔容, V_{meso} 为中孔孔容, V_{micr} 为微孔孔容。从表1可以看出,活性炭经常温浓HNO₃改性后,比表面积和孔容都明显提高,而经沸腾浓HNO₃改性后,比表面积和孔容却明显减小。在常温状态下,尽管浓HNO₃可以腐蚀活性炭,引起内部孔道结构轻微塌陷,但浓HNO₃还可以溶解活性炭表面的灰分,有利于拓展孔道结构,从而使改性后比表面积略有提高。而在沸腾状态下,浓HNO₃的氧化作用过于强烈,它会强烈破坏活性炭的内部孔道结构,使比表面积和孔容降低。

表1 活性炭的比表面积和孔容

Table 1 Specific surface areas and pore volumes of activated carbon

Carbon type	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micr}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
AC-0	673	0.123	0.078	0.037
AC-O1	695	0.144	0.085	0.059
AC-O2	430	0.051	0.029	0.017

2.2 氧化改性对活性炭表面官能团的影响

Strelko等^[8-10]认为,活性炭表面氧化后,含氧基团增加。目前,人们对含氧基团增加的机理研究很少,

在此, 本文作者对其进行研究。FTIR 是表征活性炭表面官能团的有效方法^[10-12], 浓 HNO₃ 改性前后, 活性炭的傅里叶变换红外光谱如图 1 所示。其中: 在 1 631 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C=C 伸缩振动峰, 可见活性炭经浓 HNO₃ 常温氧化和沸腾状态氧化后, C=C 的吸收峰都明显减弱, 并发生了明显的红移, 而且氧化程度越强, 红移现象越明显。这表明氧化改性可以使活性炭上 C=C 基团的数量减少, 并与某些新形成的基团发生了共振。

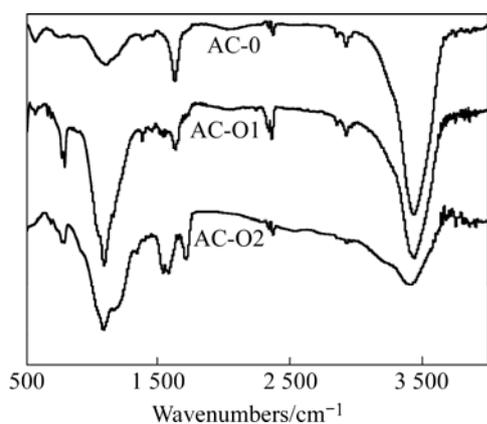


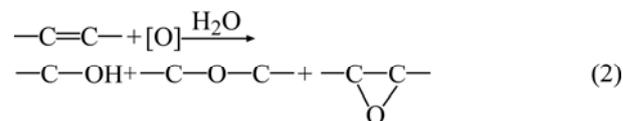
图 1 AC-0, AC-O1 和 AC-O2 样品的傅里叶变换红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of samples AC-0, AC-O1 and AC-O2

对于 C=O 基团, 活性炭经沸腾浓 HNO₃ 改性后, 在 1 713 cm⁻¹ 处出现明显的羧酸的 C=O 伸缩振动峰, 在 1 580 cm⁻¹ 处出现羧酸盐(-COO⁻)的伸缩振动峰, 在 1 539 cm⁻¹ 处出现了酰胺 N-H 的变形振动吸收峰。这表明经沸腾状态的浓 HNO₃ 改性后活性炭表面产生了羧基及其衍生基团。活性炭经常温浓 HNO₃ 氧化改性后, 在 1 650~1 736 cm⁻¹ 和 1 510~1 590 cm⁻¹ 附近也发现 2 组 C=O 的吸收峰, 但强度很弱, 表明也有少量的羧基及其衍生基团生成。

浓 HNO₃ 改性对于 C—O 基团的影响也很显著。在 1 096 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C—O 伸缩振动的特征峰, 可见, 活性炭经常温和沸腾浓 HNO₃ 氧化改性后, C—O 键的伸缩振动吸收峰都明显增强, 并且还在 1 052 和 1 165 cm⁻¹ 处出现 2 个新的 C—O 伸缩振动吸收峰。值得注意的是, 活性炭经常温和沸腾浓 HNO₃ 改性后, 在 797 cm⁻¹ 处都出现了顺式环氧醚键的伸展振动吸收峰。通过比较发现, 经沸腾浓 HNO₃ 氧化后, C—O 基团和顺式环氧醚键的伸缩振动吸收峰都比经常温浓 HNO₃ 氧化后的明显减弱。这表明在沸腾浓 HNO₃ 强氧化作用下, 活性炭上的部分 C—O 基团进一步氧化。

由图 1 可知, 活性炭表面的部分 C=C 在浓 HNO₃ 作用下, 发生了如式(2)所示的化学反应, 然后某些含氧基团再进一步氧化成羧基及其衍生基团。



2.3 银在活性炭表面的吸附等温线

伍喜庆等^[13-14]研究了活性炭改性对金、银吸附的促进作用, 在此, 本文作者研究在不同温度下 HNO₃ 改性对活性炭吸附银的影响。[Ag(NH₃)₂]⁺ 在 AC-0, AC-O1 和 AC-O2 3 种活性炭表面的吸附等温线如图 2 所示。可见, 吸附等温线是几条渐进线。活性炭经沸腾浓 HNO₃ 改性后, 银在表面的吸附量略有下降。而活性炭经常温浓 HNO₃ 改性后 [Ag(NH₃)₂]⁺ 在其表面的吸附量大大增加, 与文献[14]中的研究结果一致。当银离子质量浓度为 600 mg/L 时, 对银的吸附量是原炭的 5 倍多。活性炭经常温浓 HNO₃ 氧化改性后, 不仅比表面积略有提高, 而且产生了许多有利于银离子吸附的含氧基团, 因此, 银的吸附量提高。沸腾浓 HNO₃ 活性炭进行改性时, 其氧化程度特别强烈, 不仅使活性炭的比表面积降低, 而且使活性炭的还原性能极大降低。因此, 尽管活性炭表面在沸腾浓 HNO₃ 氧化改性后产生许多有利于银离子吸附的含氧基团, 但仍然使银的吸附量略微下降。

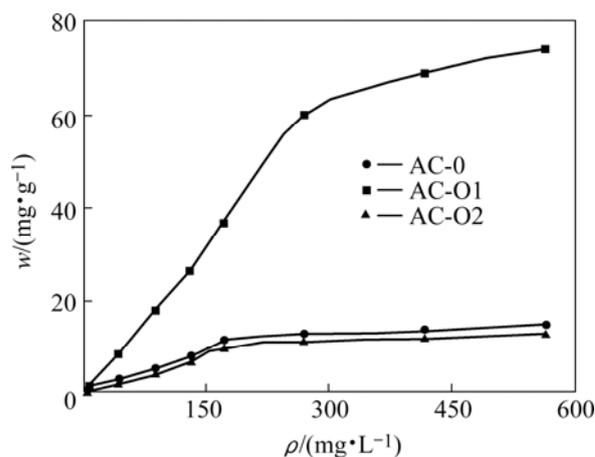


图 2 AC-0, AC-O1 和 C-O2 样品对银的吸附等温线

Fig.2 Absorption isotherms of silver on samples AC-0, AC-O1 and AC-O2

2.4 载银活性炭的 XRD 谱

银离子可以与活性炭发生氧化还原反应, 被还原成单质银而被吸附在活性炭的表面上^[14]。活性炭

经常温浓 HNO_3 氧化改性后, 其表面上产生许多新的含氧基团, 它们是否会引引起银的吸附机理发生改变(如发生离子交换吸附)还有待研究。2 种载银活性炭的 XRD 谱对比结果见图 3, 其中 AC-0/Ag 表示原始活性炭制备的载银活性炭, AC-O1/Ag 表示常温 HNO_3 改性的载银活性炭。可见, 2 种载银活性炭衍射峰的峰位置完全相同, 只是峰强度有所不同。在 2θ 为 38.04° , 44.24° 和 64.30° 附近均出现银晶体的强峰, 在 2θ 为 59.88° 和 68.09° 附近的弱峰也是银晶体的特征峰, 表明活性炭氧化改性后, 银离子仍然可以与其表面的还原性基团发生氧化-还原反应, 并吸附在活性炭的表面上。通过进一步比较发现, HNO_3 改性后银晶体的衍射峰比改性前的更强, 表明氧化改性促进了银的吸附, 这与图 2 所示的结论一致。在 2θ 为 20.74° , 26.54° 和 50.06° 附近的峰是 SiO_2 的衍射峰, 表明该活性炭上还存在一定的 SiO_2 。因此, 银在活性炭表面的吸附应包括 2 个过程: 1) 银铵溶液中的银离子被吸附到活性炭的表面上; 2) 银离子被还原成单质银并结晶。

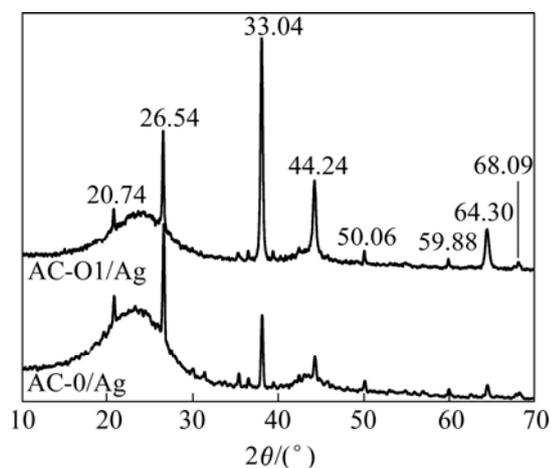


图 3 载银活性炭的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of AC/Ag

2.5 载银活性炭表面的微观形貌

图 4 所示为载银活性炭的表面形貌, 其中, 白色部分为银颗粒。可见, 在原炭表面的银颗粒比较稀疏, 大小不均匀, 平均粒径较小(图 4(a)); 活性炭经常温浓 HNO_3 改性后, 表面吸附的银颗粒比较密集, 平均粒径也较大, 并呈奇特的形状(图 4(b)); 而活性炭经沸腾浓 HNO_3 改性后, 表面吸附的银颗粒更加密集, 粒径却非常小(图 4(c)), 有利于纳米银颗粒在载银活性炭表面形成。这表明沸腾浓 HNO_3 氧化改性使活性炭表面的银颗粒更加密集, XRD 分析结果表明, 活性炭表

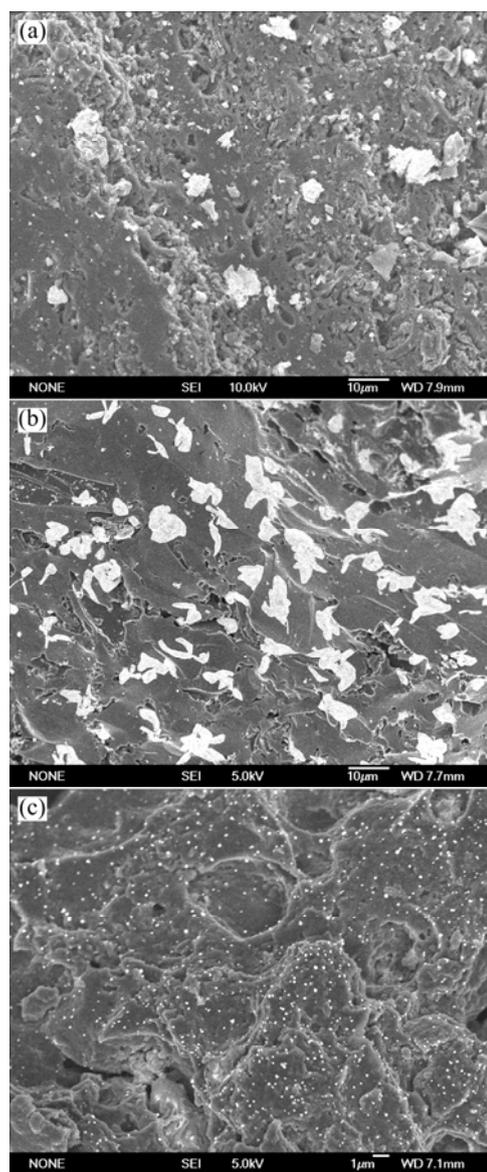


图 4 载银活性炭的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of AC/Ag: (a) AC-0/Ag; (b) AC-O1/Ag; (c) AC-O2/Ag

面的银晶体是经过吸附、还原和结晶 3 个步聚形成的。银离子只有先被吸附才能在活性炭表面上被还原和结晶。活性炭经浓 HNO_3 氧化改性后, 其表面的含氧基团明显增多, 有利于水溶液中 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的吸附。为了进一步论证活性炭表面含氧基团对 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 吸附的促进作用, 研究了活性炭表面负载柠檬酸对吸附银的影响。结果表明, 活性炭负载柠檬酸后银颗粒密集程度提高, 吸附量增大。此外, 从红外光谱中也可以看出, 活性炭经氧化改性后, 表面酸性基团增多, 在酸性环境中 Ag^+/Ag 的电极电位(0.799 V)比在碱性条件下 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ 的电极电位(0.373 V)高, 即氧化改

性后活性炭表面形成的弱酸性也会促进 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 向 Ag^+ 转化。因此, 有更多的银离子可以越过氧化还原反应的能垒, 在更多的吸附点上被还原和结晶, 从而使银颗粒更加密集。

3 结论

1) 活性炭经常温浓 HNO_3 改性后, 比表面积和孔容都明显提高, 而经沸腾浓 HNO_3 改性后, 比表面积和孔容却明显减小。但这 2 种改性方式都使活性炭表面产生更多的含氧基团, 为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的吸附提供更多的活性点, 从而使活性炭表面的银颗粒更加密集。

2) 常温浓 HNO_3 改性极大地促进了 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在活性炭表面的吸附还原, 当银离子质量浓度为 600 mg/L 时, 活性炭对银的吸附量是原炭的 5 倍多。而沸腾浓 HNO_3 改性使银的吸附量略有下降, 但银颗粒的粒径却非常小而密集, 这表明沸腾浓 HNO_3 改性有利于活性炭表面纳米银颗粒的形成。

REFERENCES

- [1] Li C Y, Wan Y Z, Wang J, Wang Y L, Jiang X Q, Han L M. Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver [J]. Carbon, 1998, 36(1): 61-65.
- [2] Wang Y Z, Wan Y Z, Cheng G X, Tao H M, Wen T H. Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver [J]. Carbon, 1998, 36(11): 1567-1571.
- [3] Kumar V S, Nagaraja B M, Shashikala V, Padmasri A H, Madhavendra S S, Raju B D, Rao K S R. Highly efficient Ag/C catalyst prepared by electro-chemical deposition method in controlling microorganisms in water [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 223(1/2): 313-319.
- [4] 陈水挟, 刘进荣, 曾汉民. 几类载银活性炭纤维抗菌活性的比较[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 26-29.
- CHEN Shui-xia, LIU Jin-rong, ZENG Han-min. Comparison of the antibacterial activity of several kinds of activated silver-supporting carbon fibers [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 26-29.
- [5] Wan Y Z, Wang Y L, Wen T Y. Effect of specific surface area and silver content on bacterial adsorption onto ACF (Ag) [J]. Carbon, 1999, 37(3): 351-353.
- [6] Ania C O, Parra J B, Pis J J. Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(3): 265-271.
- [7] Qiao W M, Korai Y, Mochida I, Hori Y, Maeda T. Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength [J]. Carbon, 2002, 40(3): 351-358.
- [8] Strelko V Jr, Malik D J, Streat M. Characterization of the surface of oxidized carbon adsorbents [J]. Carbon, 2002, 40(1): 95-104.
- [9] Tamon H, Okazaki M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics [J]. Carbon, 1996, 34(6): 741-764.
- [10] Abdel-Nasser A, Hendawy E I. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon [J]. Carbon, 2003, 41(4): 713-722.
- [11] Heinen A W, Peters J A, van Bekkum H. Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 194(3): 193-202.
- [12] Shim J W, Park S J, Ryu S K. Effect of modification with HNO_3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers [J]. Carbon, 2001, 39(11): 1635-1642.
- [13] 伍喜庆, 黄志华. 改性活性炭吸附金的性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 129-132.
WU Xi-qing, HUANG Zhi-hua. Adsorption of gold on modified activated carbon [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 129-132.
- [14] Chen S X, Zeng H M. Improvement of the reduction capacity of activated carbon fiber [J]. Carbon, 2003, 41(6): 1265-1271.

(编辑 陈灿华)