



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201906048

中图分类号 X703

文献标识码 A

张开胜, 蔡兴国, 孔令涛, 等. 一步法低温合成二维  $CN_x$  纳米材料及其对水中重金属离子的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 884-895.

ZHANG Kaisheng, CAI Xingguo, KONG Lingtao, et al. 2-D  $CN_x$  nanomaterials synthesis at low temperature by one-step method and its performance on heavy metal ions adsorption in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 884-895.

## 一步法低温合成二维 $CN_x$ 纳米材料及其对水中重金属离子的吸附性能

张开胜, 蔡兴国, 孔令涛\*, 刘锦淮

中国科学院合肥智能机械研究所, 纳米材料与环境检测研究室, 合肥 230031

第一作者: 张开胜(1983—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 水污染控制。E-mail: kszhang@iim.ac.cn

\*通信作者: 孔令涛(1967—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 纳米净水材料与技术。E-mail: ltkong@iim.ac.cn

**摘要** 利用尿素和乙二胺四乙酸钠盐通过一步法低温固相裂解合成了二维纳米碳氮材料(2-D  $CN_x$ ), 实现了对水中重金属离子的吸附去除。系统地研究了 2-D  $CN_x$  对水中重金属离子  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的吸附性能, 其吸附动力学过程均符合准二级动力学模型, 吸附等温线更符合 Langmuir 模型。结果表明:  $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  的初始浓度均为  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下, 达到平衡时吸附量分别达到了  $79.4$ 、 $58.5$ 、 $72.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 2-D  $CN_x$  在比较广泛的 pH 范围(3.0~9.0)内对重金属离子都具有比较好的吸附效果; 吸附剂在吸附柱过滤穿透实验中表现出很好的吸附效果和可重复利用性, 且具有良好的机械稳定性。进一步的机理分析探明, 吸附主要基于材料表面的羟基和重金属离子交换及氨基与重金属离子的络合协同作用。

**关键词** 二维纳米材料; 氮化碳; 纳米吸附剂; 吸附; 重金属离子

水是地球上含量最多的一种化合物, 地球上接近 3/4 的面积覆盖着水, 水的总体积约为  $13.8\times 10^8\text{ km}^3$ <sup>[1]</sup>。随着电子科技产业和传统重工业的发展, 对采矿、冶炼、金属电镀、颜料、电池制造、冶金工业的需求也越来越多<sup>[2-4]</sup>。加工这些产品的过程中产生了许多重金属废水, 企业废水的排放造成了水环境的污染, 威胁到人类和生态系统的健康和稳定<sup>[5]</sup>。其中, 铅、镉是日常工业生产中产生为数较多的重金属污染物<sup>[6]</sup>, 世界卫生组织对这几种污染物的毒性和生态毒性进行了定义。例如, 铅是一种可以在较低浓度下对人类和环境具有较高毒性和毒副作用的物质<sup>[7]</sup>, 对于人类健康会产生各种短期和长期的毒副作用, 包括对神经、心血管、肾脏、肠胃消化、血液循环和生殖系统的影响<sup>[8]</sup>。如果铜的摄取过量, 会引起肝硬化、肠胃疾病、运动功能受阻和神经系统障碍<sup>[9-10]</sup>。镉暴露产生的污染经过肾脏器官的吸收积累会对人类产生各种各样的急慢性肾脏疾病<sup>[11]</sup>。不明原因慢性肾病(CKDu)是斯里兰卡北中部旱区高发的慢性疾病, 目前有逐渐向周边地区

收稿日期: 2019-06-12; 录用日期: 2019-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21976182, 61573334); 中国-斯里兰卡水技术研究与示范联合中心项目; 中国科学院中国-斯里兰卡联合科教中心; 安徽省重点研究与开发计划项目(1704a0802136); 安徽省科技重大专项(18030801104, 17030901069); 国家重大科学研究计划纳米专项(2011CB933700); 中国科学院重点部署项目(KFZD-SW-309)

蔓延的趋势，是影响斯里兰卡社会安定的民生问题，已受到世界卫生组织 (WHO) 等国际机构的高度关注。有关研究发现镉污染是斯里兰卡 CKDu 发病的一种潜在致病因子<sup>[12]</sup>。因此，重金属离子污染物进入环境，不能进行自然或生物降解，其在环境中通过各形态之间的相互转化，在人、动物、植物中富集，从而对环境和人的健康造成严重危害。

目前，重金属离子污染处理技术有离子交换法<sup>[13]</sup>，电化学方法<sup>[14]</sup>，膜技术<sup>[15]</sup>等，但这些方法能耗高，技术要求高，操作过程复杂，从而限制了这些技术在实际废水处理中的应用。相比较其他技术，吸附法具有操作简单、处理成本低、应用范围广等特点，在废水处理中应用最为广泛<sup>[16]</sup>。在废水处理中使用的吸附剂可以分为矿物吸附剂、有机吸附剂、生物吸附剂和纳米碳质吸附剂<sup>[17]</sup>。纳米技术是近几年发展迅速的废水新技术<sup>[18]</sup>，纳米材料具有大比表面积和高表面活性位点等特点，对于吸附去除水中的重金属离子污染物有独特的优势，在废水处理方面取得了一些效果<sup>[19]</sup>。纳米二维碳质材料因其独特的物理性质在水处理领域显示了较大的应用潜力，二维纳米材料的长度没有限制，远大于纳米级的厚度，因此，其具有更好的电子流动性和更多的吸附活性位点<sup>[20]</sup>。SHEN 等<sup>[21]</sup>成功合成了类石墨烯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  二维材料，且将其应用于水中重金属离子的吸附和去除。然而，对于废水中重金属离子的处理，如何大量地制备成本低廉、合成方法简单、吸附量高的二维碳纳米材料还存在很多的挑战。

本研究利用尿素和乙二胺四乙酸作为前躯体，通过高温固相一步合成法，大量地合成二维氮掺杂的碳基多层纳米材料 (2-D  $\text{CN}_x$ )；通过研究材料的结构特点，考察材料对废水中重金属  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能，包括等温吸附过程，时间对吸附的影响，溶液 pH 对材料吸附容量的影响；为进一步提高材料的实用化潜力，对材料进行动态吸附滤柱穿透实验，并对材料的吸附机理进行讨论，研究可为开发高效去除斯里兰卡地下水中氟、重金属等污染物的吸附剂提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

硝酸铅、四水硝酸镉、三水硝酸铜、尿素、盐酸、乙醇、氢氧化钠、乙二胺四乙酸钠均为分析纯化学试剂。此外，实验中所用水均由实验室 Milli-Q (18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) 超纯水净化装置提供。

### 1.2 材料制备

先将尿素分散充分，然后置于 60  $^{\circ}\text{C}$  干燥箱中脱水；乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 研磨充分，置于 60  $^{\circ}\text{C}$  下脱水干燥；将干燥后的尿素和 EDTA 混合均匀后，放置耐高温容器中封闭，通入氮气作为保护气。干燥后的尿素和 EDTA 按比例进行混合，在 550  $^{\circ}\text{C}$  下反应 6 h，反应完成后，冷却至室温。样品经去离子水洗涤多次，干燥后，密封保存，得到二维多孔氮掺杂活性碳，将其命名为 2-D  $\text{CN}_x$ 。

### 1.3 材料表征与分析

所制备的 2-D  $\text{CN}_x$  的晶型结构通过 X 射线衍射仪 (X'Pert ProMPD) 测定；比表面积及孔隙结构由比表面积及孔隙分析仪 (型号 Ommishop 100CX) 测定，样品比表面积是由  $\text{N}_2$  气氛下的吸附-脱附等温线 (77 K) 计算得出的，孔隙尺寸分布是由 Barrett-joyner-Halenda (BJH) 脱附等温线得出的；样品的形貌是通过加速电压为 10 kV 的 FEI sirion 200 FEG 以及型号为 FEI Tecnai G2 F20'S-TWIN 加速电压为 200 kV 的透射电子显微镜观察得到的；Zeta 电势使用 Microtrac Zeta 电位仪测定；pH 由 pH 电极 (pHb-8) 测定；普析原子吸收光谱仪用来测定  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度；吸附剂对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附前后的红外光谱由型号为 NEXUS-870 的傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测得；XPS 采用以  $\text{Al K}\alpha$  作为射线源，型号为 Thermo ESCALAB 250 的 X 射线光电子能谱仪进行测试分析。

### 1.4 吸附实验

分别称取一定量的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，加入到 100 mL 去离子水中，得到

1 000 mg·L<sup>-1</sup>的 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>母液, 备用。为研究吸附材料对污染物的去除性能, 分别考察了等温吸附过程、吸附平衡时间、溶液的 pH 与吸附量的关系。

吸附动力学实验中重金属离子的浓度均为 40 mg·L<sup>-1</sup>, 吸附剂投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup>, 以 150 r·min<sup>-1</sup> 的转速在 25 °C 下振荡反应。在一定间隔时间内取出 5 mL, 用 0.22 μm 的一次性针头将其分离, 测定溶液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度。

在吸附等温线实验的测定过程中, 吸附剂投量为 0.5 mg·L<sup>-1</sup>, pH 为 3。具体操作步骤如下: 分别称取 5 mg 合成的材料, 加入到装有 10 mL 含有 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>离子溶液 (20~150 mg·L<sup>-1</sup>) 的 15 mL 离心管中。将离心管置于摇床中, 在 150 r·min<sup>-1</sup> 和 25 °C 下振荡 24 h, 而后在离心机上以 5 000 r·min<sup>-1</sup> 的速度离心 3 min, 取上清液并将其过滤。

称取 5 mg 合成的 2-D CN<sub>x</sub>, 加入到装有 10 mL 初始浓度为 40 mg·L<sup>-1</sup> 重金属离子溶液的 15 mL 离心管中, 探究 pH 对 2-D CN<sub>x</sub> 去除 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的影响。分别调节溶液 pH 至 2~7, 将离心管放到摇床中, 在 25 °C 和 150 r·min<sup>-1</sup> 下振荡 2 h, 以达到吸附平衡, 将上清液离心并分离, 测定溶液中的重金属离子浓度。

在动态吸附柱透过实验的测定中, 使用在柱径为 1.9 cm, 长度为 20 cm 的玻璃虑柱, 2-D CN<sub>x</sub> 的填充高度为 2 cm, 填充体积为 5.8 cm<sup>3</sup>, 吸附剂质量为 3 g。重金属溶液采用上流式的流液方式, 流速设定为 1.5 mL·min<sup>-1</sup>。重金属离子的初始浓度均为 40 mg·L<sup>-1</sup>, 在实验中, 测定不同时间出水的 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup> 的即时浓度和重金属溶液母液的平均浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

实验制备的二维多孔氮掺杂活性碳 (2-D CN<sub>x</sub>) 的形貌如图 1 所示。由图 1 可见, 在高温下, 2-D CN<sub>x</sub> 产生了大量的孔洞, 存在较多的平面卷曲。通过高分辨电子透射显微镜可以观察到 2-D CN<sub>x</sub> 存在石墨微晶相和多孔结构, 且具有明显的无定形结晶结构和无序的石墨缎带结构<sup>[22]</sup>。

通过 BET 对合成的 2-D CN<sub>x</sub> 比表面积和孔隙率进行表征, 结果如图 2 所示。图 2(a) 为 2-D CN<sub>x</sub> 吸附-脱附等温线, 属于第 IV 种类型, 并且有明显的滞后循环, 表明 2-D CN<sub>x</sub> 存在介孔结构<sup>[23]</sup>。2-D CN<sub>x</sub> 材料具有较高的比表面积 (11.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)。BJH 孔隙分布同样也说明了介孔结构的存在, 材料的平均孔隙为 23 nm。

通过 XRD 和 FT-IR 光谱对 2-D CN<sub>x</sub> 的晶体结构和表面基团进行表征, 结果如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 2-D CN<sub>x</sub> 只在 27.2° 位置处存在 1 个较宽的衍射峰, 此处对应着石墨相氮化碳的 (002) 晶面, 揭示该材料为无定形的石墨结构<sup>[24]</sup>。电子透射显微镜的形貌表征结果发现, 2-D CN<sub>x</sub> 存在着层状堆叠的无定形石墨结构, 这与前面的 XRD 分析结果一致。由图 3(b) 可见, 3 000~3 650 cm<sup>-1</sup> 处峰对应着材料上的 —NH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 基团的伸缩振动峰<sup>[25]</sup>; 位于 619 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应着 2-D CN<sub>x</sub> 的 —COOH 伸缩振动的指纹峰; 位于 1 700 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应着 2-D CN<sub>x</sub> 的 —COOH 的伸缩振动峰, 位于 2 150 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应着 2-D CN<sub>x</sub> 上 —C=N 的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>。

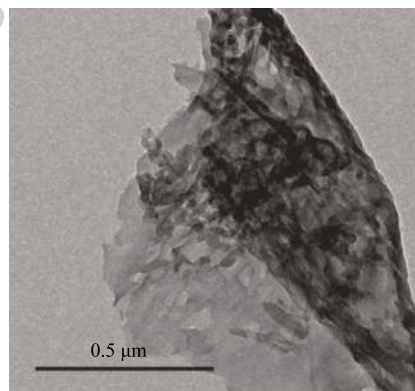
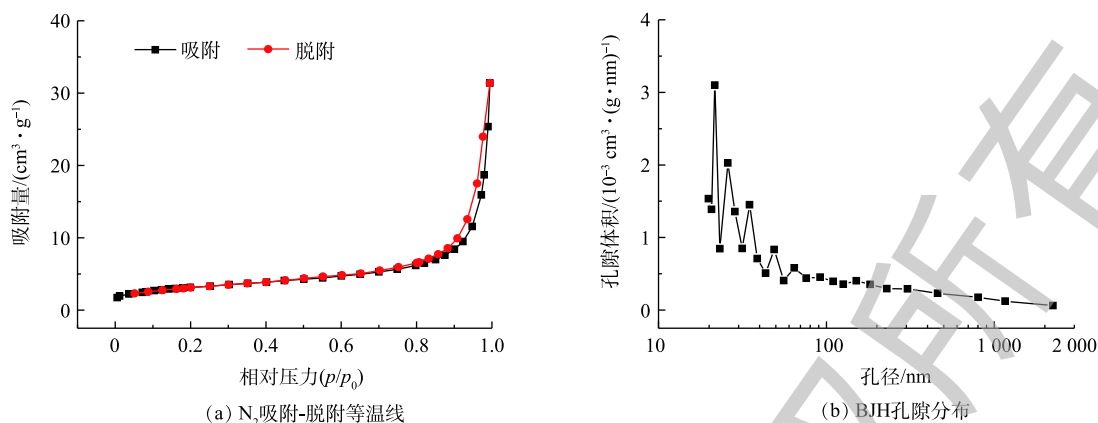
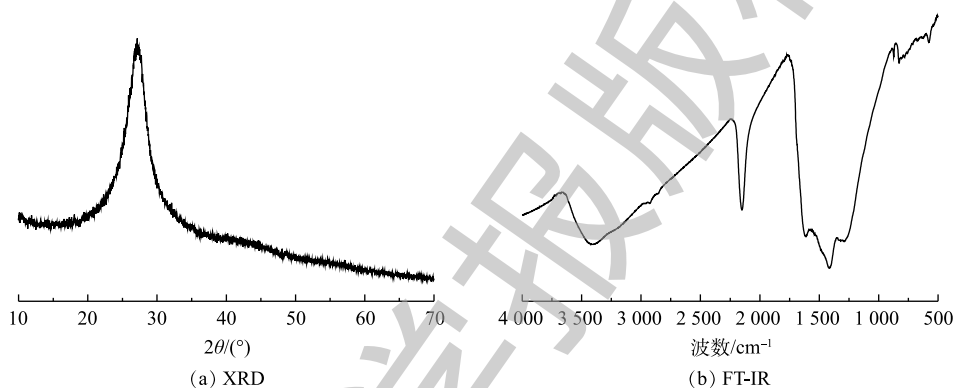


图 1 纳米材料 2-D CN<sub>x</sub> 的透射电镜照片  
Fig. 1 TEM image of 2-D CN<sub>x</sub> nanomaterials

图2 2-D CN<sub>x</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和BJH孔隙分布曲线Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and the pore-size distribution curve of the obtained 2-D CN<sub>x</sub>图3 2-D CN<sub>x</sub>材料的XRD和FT-IR图谱Fig. 3 XRD pattern and FT-IR spectra of 2-D CN<sub>x</sub>

## 2.2 重金属离子初始浓度的影响

研究不同初始浓度的重金属离子对吸附材料的吸附性能影响以及吸附材料对不同重金属离子的最大吸附效果,对吸附剂的工业化应用具有明显的实际意义<sup>[27-29]</sup>。在本研究中,重金属离子的浓度为0~150 mg·L<sup>-1</sup>。图4为2-D CN<sub>x</sub>材料对Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>吸附量随着溶液初始浓度的变化结果。可以看出,随着污染物初始浓度的增加,2-D CN<sub>x</sub>对污染物的吸附量呈升高的趋势,当重金属离子浓度从20 mg·L<sup>-1</sup>增加到60 mg·L<sup>-1</sup>时,材料2-D CN<sub>x</sub>对重金属Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>离子的吸附量从35、40、40 mg·g<sup>-1</sup>分别增加到108、66、82 mg·g<sup>-1</sup>。随着重金属离子溶液浓度的继续增加,吸附材料对污染物的吸附量变化趋势趋于平衡。由此可知,此吸附材料适合应用于低浓度的重金属废水的处理。

Langmuir吸附等温模型为单分子层吸附的经验公式; Freundlich吸附等温模型为多分子层吸附的经验公式。图4(a)为平衡吸附量与Pb<sup>2+</sup>离子平衡时浓度的吸附等温曲线。通过Langmuir和Freundlich等温模型对实验数据进行拟合分析。结果表明,吸附过程是由多相表面控制的,计算后的结果汇总在表1中。可以看出,材料去除重金属污染物的等温过程符合Langmuir等温吸附模型。根据Langmuir等温吸附模型,计算材料2-D CN<sub>x</sub>对重金属Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>离子的吸附量分别为148.4、90.6、106.8 mg·g<sup>-1</sup>,其吸附容量与目前成熟的离子交换树脂和活性炭相比(表2),2-D CN<sub>x</sub>对3种金属离子的吸附容量较大。

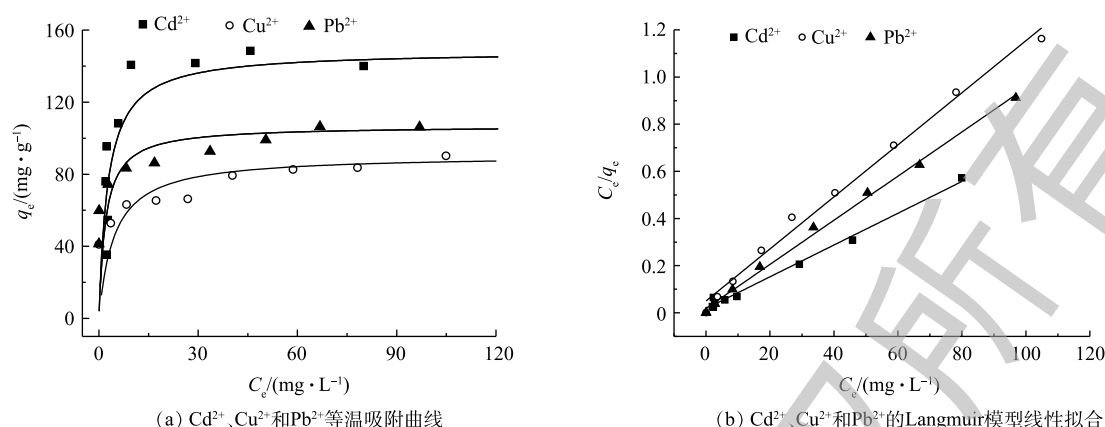


图4 不同初始浓度下 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 离子的等温吸附曲线和Langmuir模型线性拟合

Fig. 4 Adsorption isotherms of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  at different concentrations and their Langmuir model simulation

表1 不同初始浓度下 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 离子的等温吸附Freundlich和Langmuir模型的拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters for  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  on 2-D  $CN_x$  nanomaterials at different concentrations

重金属离子	温度/°C	Freundlich			Langmuir		
		$K_F/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$q_{m,car}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$
$Cd^{2+}$	26	54.1	0.266	0.518	148.4	0.373	0.991
$Cu^{2+}$	26	53.9	0.096	0.875	90.6	0.217	0.991
$Pb^{2+}$	26	68.5	0.095	0.971	106.8	0.511	0.996

### 2.3 吸附动力学

材料对污染物的吸附是在一定时间内完成的，在吸附材料与污染物的有效接触时间内，污染物需和吸附材料进行充分的接触，从而提高两者之间的相互作用<sup>[36]</sup>。对实际污染物处理过程中的吸附性能优化、设备工艺参数设定、节能减排均有重要的意义<sup>[37-38]</sup>。

图5(a)为 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 吸附量随吸附时间的变化结果(具体吸附动力学参数见表3)，图5(b)为 $t/q_t$ 对时间的拟合线性关系。由图5(a)可知，随着吸附时间的延长，材料对污染物的吸附量呈现先增加后趋于平衡的趋势。在5~10 min内，材料的吸附速率增加较快，吸附量增大；在10~30 min内，吸附量的增加变得比较缓和；在60 min后，趋于稳定。在 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 的初始浓度为 $40 mg \cdot L^{-1}$ 时，吸附剂用量为 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 。在25 °C下吸附平衡时， $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$

和 $Pb^{2+}$ 的吸附量分别达到了79.4、56.0、63.5  $mg \cdot g^{-1}$ 。材料对污染物的吸附量大小顺序为 $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ 。导致以上结果的主要原因可能与重金属离子半径、轨道能级空位电子和吸附剂材料本身官能团吸附位点作用的不同有关。

表2 不同吸附剂对 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 离子最大吸附能力

Table 2 Maximum adsorption capacities of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  adsorbed by different adsorbents

吸附剂	重金属离子	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	来源
2-D $CN_x$	$Cd^{2+}$	148.4	本研究
2-D $CN_x$	$Cu^{2+}$	90.6	本研究
2-D $CN_x$	$Pb^{2+}$	106.8	本研究
离子交换树脂(Amberjet 1500H)	$Cu^{2+}$	24.57	[30]
壳聚糖-苯硫脲树脂	$Cd^{2+}$	120	[31]
Amberlite IR-120合成树脂	$Pb^{2+}$	84.1	[32]
单宁酸固定化活性炭	$Cu^{2+}$	1.63	[33]
$ZnCl_2$ 活化活性炭	$Cd^{2+}$	1.851	[34]
$ZnO$ 负载活性炭	$Pb^{2+}$	45.74	[35]

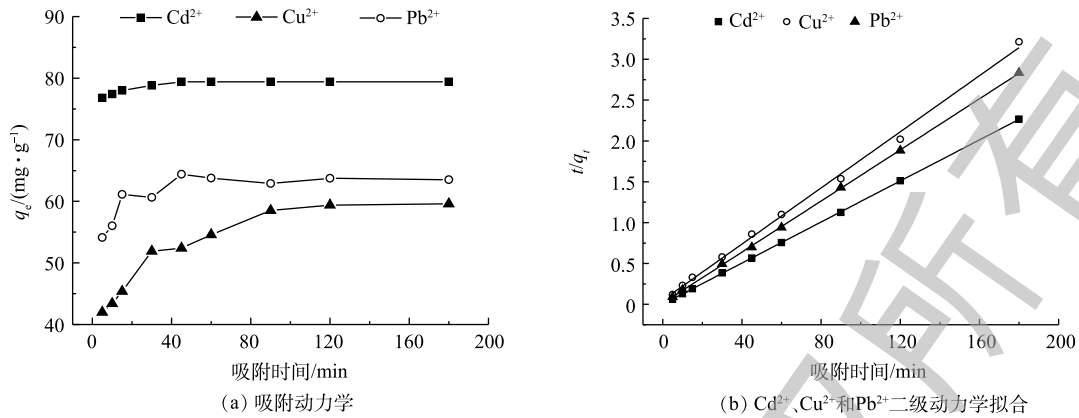


图 5 2-D CN<sub>x</sub> 对 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>的吸附动力学及其二级动力学拟合

Fig. 5 Adsorption kinetics of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> on 2-D CN<sub>x</sub> nanomaterials and their pseudo-second-order kinetic plots

表 3 2-D CN<sub>x</sub> 吸附动力学参数

Table 3 Kinetics parameters for Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> adsorption on 2-D CN<sub>x</sub>

模型	金属离子	初始浓度C <sub>0</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	q <sub>e(exp)</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	q <sub>e(cal)</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Pseudo-first-order	Cd <sup>2+</sup>	40	79.4	0.008	1.832	0.421
	Cu <sup>2+</sup>	40	56.0	0.096	0.875	0.338
	Pb <sup>2+</sup>	40	63.5	0.014	5.851	0.532
模型	金属离子	初始浓度C <sub>0</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	q <sub>e(exp)</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> /min <sup>-1</sup>	q <sub>e(cal)</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Pseudo-second-order	Cd <sup>2+</sup>	40	79.4	0.066	79.6	0.999
	Cu <sup>2+</sup>	40	56.0	0.006	58.2	0.997
	Pb <sup>2+</sup>	40	63.5	0.000 1	79.6	0.999

### 2.4 溶液 pH 对重金属吸附的影响

废水中重金属污染物的吸附量很大程度上受到溶液 pH 的影响，pH 不仅会影响重金属离子在溶液中的解离程度和离子价态，同时还会影响吸附剂表面的电荷分布<sup>[39]</sup>。因此，研究 pH 对重金属离子的吸附量变化情况，可为实际废水处理工艺过程提供操作参数<sup>[40]</sup>。图 6 为材料的 Zeta 电位随着溶液 pH 的变化结果。如图 6 所示，当 pH 低于 4.5 时，材料的表面带有正电荷，当 pH 高于 4.5 时，Zeta 电位发生明显变化，由 17.8 mV 降为 -165.5 mV。pH=4.5 为材料的电势转变点，随着材料表面电荷的变化，材料表面的性质也发生明显的变化。

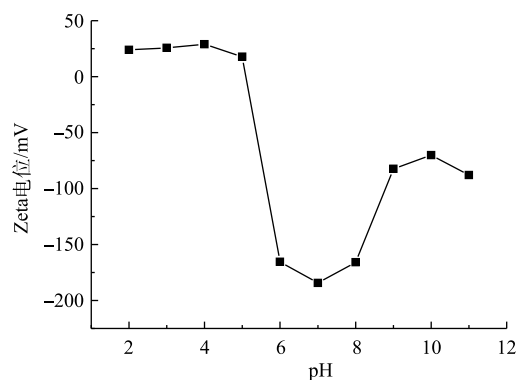


图 6 pH 对 2-D CN<sub>x</sub> 的表面 Zeta 电势的影响

Fig. 6 Effect of pH on Zeta potential of 2-D CN<sub>x</sub> nanomaterials

此外，也考察了 pH 对污染物去除性能的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可知，当溶液 pH 较低时，材料 2-D CN<sub>x</sub> 的吸附量较低，随着溶液 pH 的增加，材料的吸附量开始出现增加。材料吸附重金属 Pb<sup>2+</sup> 的结果见图 7(a)，当溶液 pH 大于 4.0 时，可以发现材料的吸附量开始明显增加。根据离

子解离平衡常数计算水中  $\text{Pb}^{2+}$  的形态分布 (图 7(d)), 可以发现, 溶液 pH 低于 5.0 时, 溶液主要以  $\text{Pb}^{2+}$  的形式存在; 但是溶液 pH 为 2.0~5.0, 材料的表面电势为正, 这是由于材料的吸附量较低所致; 当溶液 pH 增加到 7.0 时, 材料对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量达到最大。由图 7(a) 可知, 当溶液 pH 低于 4.0 时, 材料对重金属  $\text{Cd}^{2+}$  的去除量较低。但随着溶液 pH 的改变, 材料表面带有的负电荷增加, 材料的吸附量有明显的升高。当溶液的 pH 趋近于 7.0 时, 材料的吸附量趋近于平衡。同样由 2-D  $\text{CN}_x$  去除水中的重金属  $\text{Cu}^{2+}$  的结果可以发现, 当溶液的 pH 低于 4.0 时, 材料的吸附量较低, 随着溶液 pH 升高, 当溶液 pH 为 6.0 时, 材料对重金属  $\text{Cu}^{2+}$  的去除量达到最大。由  $\text{Cu}^{2+}$  离子在水中分布形态 (图 7(c)) 可知, 当 pH 低于 6.0 时,  $\text{Cu}^{2+}$  在水中主要是以离子的形式存在。在溶液 pH 低于 6.0 时, 材料可以去除溶液中大量存在的  $\text{Cu}^{2+}$ 。当溶液的 pH 继续增加时, 材料的吸附量有所下降。

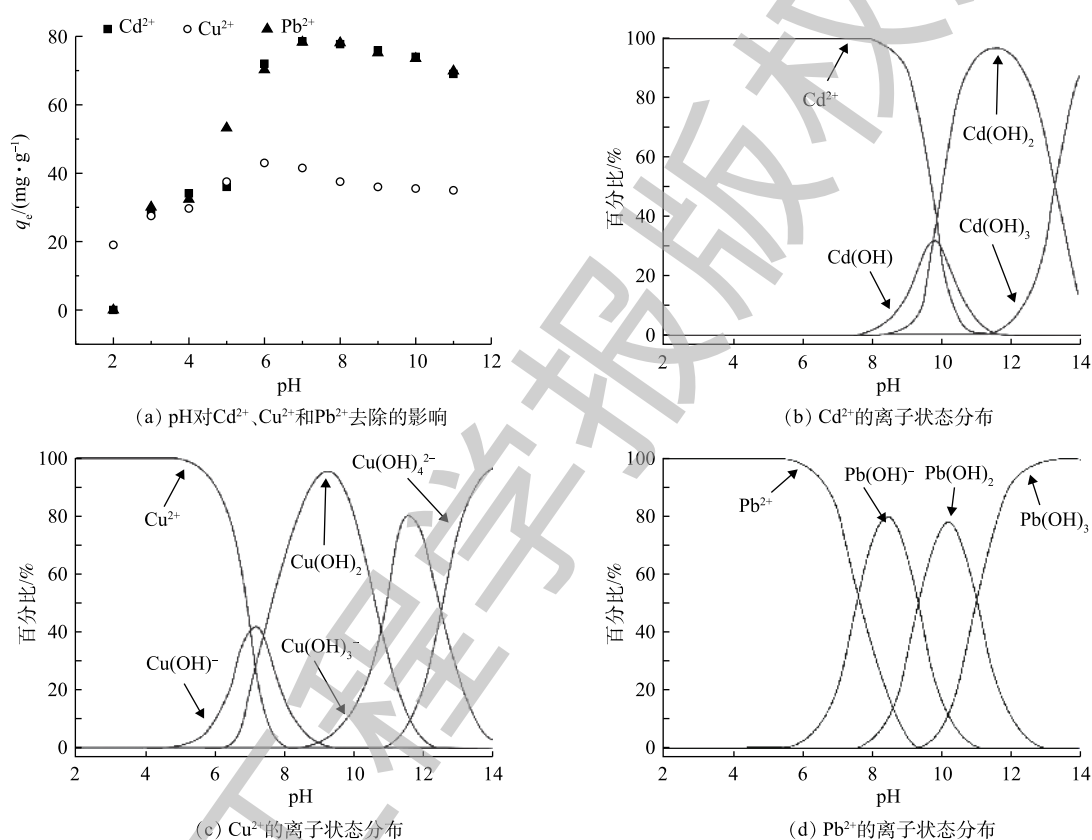


图 7 pH 对 2-D  $\text{CN}_x$  去除  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的影响和不同 pH 下  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的离子状态分布

Fig. 7 Effect of pH on the amount of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ions absorbed on the 2D- $\text{CN}_x$  and distribution of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  species at different pHs

## 2.5 吸附动态实验

吸附柱动态实验中的  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度为  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 实验结果如图 8 所示。由图 8 中可知, 重金属离子在吸附柱实验中重复循环 3 次之后, 每种离子前后的吸附柱穿透体积 (BV) 几乎没有变化。在使用吸附柱去除重金属离子的过程中, 吸附剂能够保持很好的循环稳定性。对于  $\text{Cu}^{2+}$  离子, 吸附剂处理量接近 262 BV (1 508 mL), 污染物  $\text{Cd}^{2+}$  离子处理量接近 411 BV (2 379 mL), 重金属污染物  $\text{Pb}^{2+}$  离子处理量接近 505 BV (2 918 mL)。本研究中的吸附材料具有很好的重复利用性, 这说明其具有较高的吸附和脱附效率。此外, 重金属离子在吸附柱实验中重复循环 3 次之后, 材料结构没有发生明显的变化, 这说明材料具有良好的机械稳定性。

## 2.6 吸附机理

研究吸附剂对污染物的吸附机理有利于理解吸附剂与污染物的环境行为<sup>[17]</sup>。通常可以通过离子交换、配位和沉淀的方式去除重金属离子<sup>[7,41]</sup>。通过对上述的吸附行为讨论可知, 2-D CN<sub>x</sub>对重金属离子的吸附过程主要包括材料与离子之间的配位和离子交换的形式。为进一步确认其相互作用的机理, 分别采用 FT-IR 和 XPS 分析手段, 对材料吸附重金属离子前后的表面结构变化进行表征。

材料与污染物作用前后的傅里叶红外光谱如图 9 所示。由图 9 可知, 3 000~3 650 cm<sup>-1</sup> 处峰是—NH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>, 在吸附重金属离子之后有明显的变化, 对应的 619 cm<sup>-1</sup> 处峰的指纹图谱位置在吸附了重金属离子之后出现新的伸缩振动峰, 已有研究<sup>[21]</sup>表明, 材料 2-D CN<sub>x</sub> 和重金属离子之间形成了离子键。位于 1 290 cm<sup>-1</sup> 处的—CN 振动峰在吸附了重金属离子之后消失, 可能是由于材料表面—NH<sub>2</sub> 基团和重金属离子之间发生了络合作用<sup>[26]</sup>。

为了进一步探究吸附机理, 利用 XPS 光谱对吸附前后材料表面官能团的变化进行了表征, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 在 399、531 eV 对应的 N1s、O1s 在吸附重金属离子后<sup>[42]</sup>, 其峰位均发生了明显的变化。

图 11 为 2-D CN<sub>x</sub> 中 N1s 和 O1s 的高分辨 XPS 图谱。由图 11(a) 可知, 吸附重金属污染物之前的 2-D CN<sub>x</sub> 在 398.2、398.9 和 400.9 eV 分别对应着材料上的—NH<sub>2</sub><sup>[42]</sup>、sp<sup>2</sup> 杂化的吡咯形式的 C—N—C<sup>[43]</sup> 结构和石墨共轭结构的氮<sup>[44]</sup>。从吸附重金属离子以后的材料能级的变化可知, 材料上 sp<sup>2</sup> 杂化的—NH<sub>2</sub> 的能级有明显的向高能级移动的趋势, 2-D CN<sub>x</sub> 在吸附了重金属离子之后, 材料上的一部分带有孤对电子的氮原子和重金属离子发生配位<sup>[45]</sup>, 氮原子的电子密度降低, 向高能级移动<sup>[46]</sup>。由于类石墨中的氮占比较低, 在吸附溶液重金属离子之后, 此处的峰位消失。图 11(b) 为 2-D CN<sub>x</sub> 中 O1s 高分辨谱图中位于 533.9 eV 和 532.1 eV 的峰位分别对应着 C—OH 和—OH 基团<sup>[47]</sup>。对比材料吸附重金属后的 O1s 变化可以发现, 在吸附了 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 离子之后, O1s 谱图中没有出现新的峰位<sup>[45]</sup>, Pb<sup>2+</sup> 离子在 530.8 eV 出现的新峰对应的是 Pb—O—C 基团<sup>[48]</sup>。这说明 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 主要与材料上—COOH

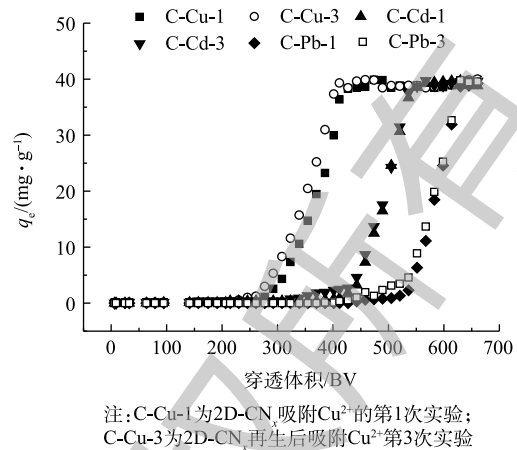


图 8 2-D CN<sub>x</sub> 吸附 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 离子的柱床过滤穿透曲线

Fig. 8 Column bed filtration penetration curve of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ions absorbed on 2D-CN<sub>x</sub>

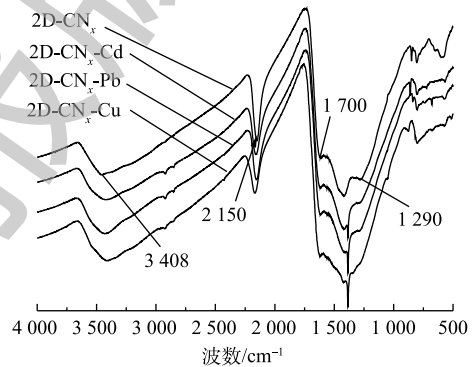


图 9 2-D CN<sub>x</sub> 吸附重金属前后 FT-IR 图谱

Fig. 9 FT-IR spectra of the obtained 2-D CN<sub>x</sub> before and after heavy metal ions adsorption

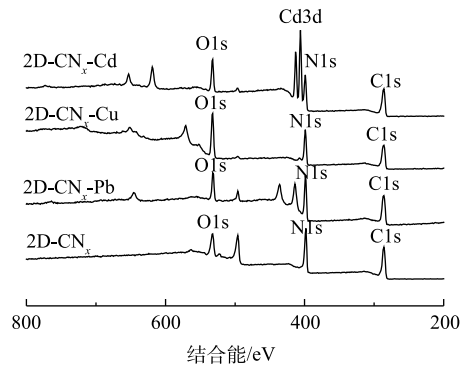


图 10 2-D CN<sub>x</sub> 吸附前后 XPS 图谱

Fig. 10 XPS spectra of the obtained 2-D CN<sub>x</sub> before and after heavy metal ions adsorption



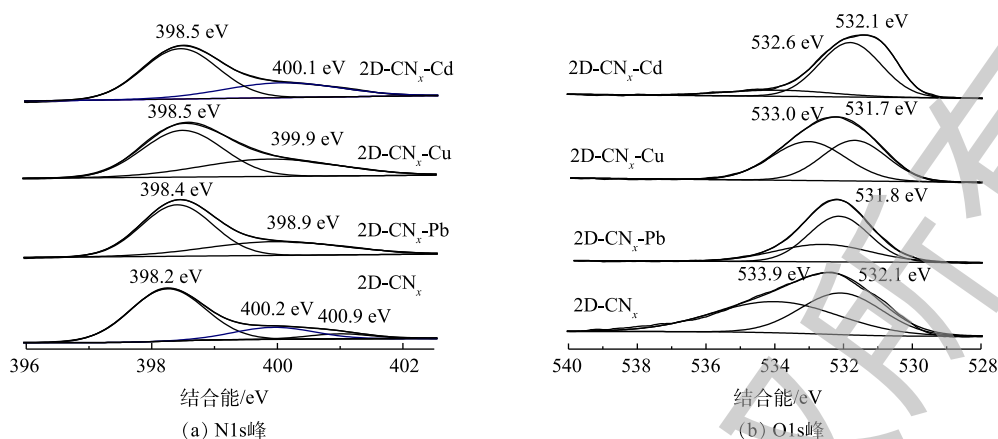


图 11 材料 2-D CN<sub>x</sub> 吸附重金属前后 N1s 峰和 O1s 峰的高分辨 XPS 谱图

Fig. 11 XPS spectra of N1s and O1s in obtained 2-D CN<sub>x</sub> before and after heavy metal ions adsorption

发生了离子交换。综上所述，材料在吸附重金属离子的过程中，羧基和重金属离子的离子交换及氨基和重金属离子的配位络合起主要作用。

### 3 结论

1) 在动力学研究中，用准一级和准二级动力学模型对吸附行为进行了模拟分析，2-D CN<sub>x</sub> 吸附重金属离子的过程符合准二级动力学模型。

2) 在重金属离子初始浓度为 40 mg·L<sup>-1</sup> 时，材料达到吸附平衡时，Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量分别达到了 79.4、56.0、63.5 mg·g<sup>-1</sup>，材料对重金属吸附量的大小顺序为 Cd<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>。材料的吸附等温线符合 Langmuir 模型。

3) 通过测定 pH 对 2-D CN<sub>x</sub> 的 Zeta 电势及其对重金属离子吸附量的影响，发现 2-D CN<sub>x</sub> 的等电点在 pH=4.0 附近，材料 2-D CN<sub>x</sub> 对重金属离子在比较广泛的 pH 范围 (3.0~9.0) 内都具有比较好的吸附效果。

4) 在吸附柱穿透实验中，可以发现吸附剂具有很好的重复利用性，可以说明吸附剂材料具有稳定的机械性能和较高的吸附和脱附效率。

5) 2-D CN<sub>x</sub> 对重金属离子吸附机理主要归因为吸附材料表面的羧基基团和重金属离子之间的离子交换以及氨基基团和重金属离子的配位作用。

### 参考文献

- [1] SOPHOCLEOUS M. Interactions between groundwater and surface water: The state of the science[J]. *Hydrogeology Journal*, 2002, 10(1): 52-67.
- [2] CHANAKYA H N, KHUNTIA H K, MUKHERJEE N, et al. The physicochemical characteristics and anaerobic degradability of desiccated coconut industry wastewater[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(12): 772.
- [3] BAKKE T, KLUNGSØYR J, SANNI S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry[J]. *Marine Environmental Research*, 2013, 92: 154-169.
- [4] GARG V K, AMITA M, KUMAR R, et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: A timber industry waste[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63(3): 243-250.
- [5] GUPTA V K, JAIN C K, ALI I, et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash: A sugar industry waste[J]. *Water Research*, 2003, 37(16): 4038-4044.

- [6] KAŞKA Ö. Energy and exergy analysis of an organic Rankine for power generation from waste heat recovery in steel industry[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 77: 108-117.
- [7] BOSCH A C, O'NEILL B, SIGGE G O, et al. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(1): 32-48.
- [8] CHANG C Y, YU H Y, CHEN J J, et al. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(3): 1547-1560.
- [9] LIU X M, SONG Q J, TANG Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463: 530-540.
- [10] MARTIN S, GRISWOLD W. Human health effects of heavy metals[J]. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 2009, 15: 1-6.
- [11] DURUIBE J O, OGWUEGBU M O C, EGWURUGWU J N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects[J]. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, 2(5): 112-118.
- [12] FU J, ZHAO C P, LUO Y P, et al. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 270: 102-109.
- [13] HE J S, CHEN J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 67-78.
- [14] PING J F, WANG Y X, WU J, et al. Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk[J]. *Food Chemistry*, 2014, 151: 65-71.
- [15] THONG Z, HAN G, CUI Y, et al. Novel nanofiltration membranes consisting of a sulfonated pentablock copolymer rejection layer for heavy metal removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13880-13887.
- [16] GUPTA V K, NAYAK A, AGARWAL S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects[J]. *Environmental Engineering Research*, 2015, 20(1): 1-18.
- [17] LIM A P, ARIS A Z. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2014, 13(2): 163-181.
- [18] QU X, ALVAREZ P J J, LI Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3931-3946.
- [19] RAY P Z, SHIPLEY H J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: A review[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38): 29885-29907.
- [20] TANHAEI B, AYATI A, LAHTINEN M, et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of methyl orange adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 1-10.
- [21] SHEN C C, CHEN C L, WEN T, et al. Superior adsorption capacity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for heavy metal ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 456: 7-14.
- [22] MADADRANG C J, KIM H Y, GAO G, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal[J]. *ACS*

- Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1186-1193.
- [23] WANG Y, LI H R, YAO J, et al. Synthesis of boron doped polymeric carbon nitride solids and their use as metal-free catalysts for aliphatic C—H bond oxidation[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(3): 446-450.
- [24] SHEN W Z, FAN W B. Nitrogen-containing porous carbons: Synthesis and application[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(4): 999-1013.
- [25] MAIYALAGAN T, VISWANATHAN B. Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(2/3): 291-295.
- [26] ROZLIVKOVA Z, TRCHOVÁ M, EXNEROVÁ M, et al. The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(11/12): 1122-1129.
- [27] LI Z, MA Z, VAN DER KUIJP T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 843-853.
- [28] RAO V V B, RAO S R M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(1): 77-84.
- [29] BOJDYS M J, MÜLLER J O, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. *Chemistry*, 2008, 14(27): 8177-8182.
- [30] RENGARAJ S, YEON J W, KIM Y, et al. Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1/2): 469-477.
- [31] MONIER M, ABDEL-LATIF D A. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg (II), Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209: 240-249.
- [32] DEMIRBAS A, PEHLIVAN E, GODE F, et al. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(1): 20-25.
- [33] ÜÇER A, UYANIK A, AYGÜN Ş F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 47(3): 113-118.
- [34] KULA I, UĞURLU M, KARAOĞLU H, et al. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3): 492-501.
- [35] KIKUCHI Y, QIAN Q, MACHIDA M, et al. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2006, 44(2): 195-202.
- [36] DĄBROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOŚCIELNY P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 91-106.
- [37] DENG X J, LÜ L L, LI H W, et al. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/2/3): 923-930.
- [38] DONG F, WANG Z Y, SUN Y J, et al. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 401: 70-79.
- [39] GARG V K, KUMAR R, GUPTA R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: A case study of Prosopis cineraria[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 62(1): 1-10.

- [40] ANBIA M, HAQSHENAS M. Adsorption studies of Pb(II) and Cu(II) ions on mesoporous carbon nitride functionalized with melamine-based dendrimer amine[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(8): 2649-2664.
- [41] ZHANG Y, ZHANG S, CHUNG T S. Nanometric graphene oxide framework membranes with enhanced heavy metal removal via nanofiltration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 10235-10242.
- [42] HAN J P, XU G Y, DING B, et al. Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5352-5357.
- [43] LI Y, HU Y, ZHAO Y, et al. An electrochemical avenue to green luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776-780.
- [44] SHINDE V P, PATIL P P. Investigation on role of monomer during electrochemical polymerization of aniline and its derivatives on low carbon steel by XPS[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 483-494.
- [45] RASINES G, LAVELA P, MACÍAS C, et al. N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions[J]. *Carbon*, 2015, 83: 262-274.
- [46] LIN Z Y, SONG M K, DING Y, et al. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(10): 3381-3387.
- [47] WU Z C, YU Y H, LIU X H. Characteristics of carbon nitride films synthesized by single source ion beam enhanced deposition system[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(9): 1291-1293.
- [48] ZHANG D Y, HAO Y, ZHENG L W, et al. Nitrogen and sulfur co-doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrochemical capacitance performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 26(1): 7584-7591.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## 2-D CN<sub>x</sub> nanomaterials synthesis at low temperature by one-step method and its performance on heavy metal ions adsorption in water

ZHANG Kaisheng, CAI Xingguo, KONG Lingtao\*, LIU Jinhuai

Nano-Materials and Environmental Detection Lab, Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

\*Corresponding author, E-mail: lkong@iim.ac.cn

**Abstract** 2-D CN<sub>x</sub> nanosheets were synthesized successfully via one-step solid-phase pyrolysis of urea and EDTA at low temperature, and they were used to remove heavy metal ions from water. Batch adsorption experiments were conducted to systematically investigate the removal performance of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. The results showed that the kinetics of heavy metal ions removal by 2-D CN<sub>x</sub> nanosheets followed the pseudo-second-order model, and the adsorption isotherms process followed Langmuir model. At the initial concentration of 40 mg·L<sup>-1</sup> for Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup>, their maximum adsorption capacities on 2-D CN<sub>x</sub> nanosheets were 79.4, 58.5, 72.8 mg·g<sup>-1</sup> when the temperature was 25 °C, respectively. The 2-D CN<sub>x</sub> nanosheets had a high adsorption performance in a wide pH range of 3.0~9.0. Further, the column sorption test indicated that the adsorbents presented good adsorption effect, mechanical stability and reusability. The adsorption mechanism of heavy metals ions onto 2-D CN<sub>x</sub> nanosheets was mainly controlled by the ion exchange between carboxyl groups and the complexation between amino groups and heavy metal ions.

**Keywords** two-dimensional nanomaterials; carbon nitride; nano-adsorbents; adsorption; heavy metal ions