

富勒烯(C_{60})在纳米碳管和无机矿物中的吸附

陈璇莉, 李浩, 吴敏*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 环境土壤科学重点实验室, 昆明 650500)

摘要:为了揭示纳米碳管和无机矿物与富勒烯(C_{60})的相互作用机理,采用溶剂交换法制备出富勒烯胶体悬浮液,选取三种多壁纳米碳管:[羟基化多壁纳米碳管(MH)、羧基化多壁纳米碳管(MC)、石墨化多壁纳米碳管(MG)]和五种无机矿物:[二氧化硅(SiO_2)、蒙脱土 K10(ML-K10)、蒙脱土 KSF(ML-KSF)、高岭土 325(KL-325)、高岭土 6000(KL-6000)]作为吸附剂,通过批量吸附试验方法研究了富勒烯在不同吸附剂上的吸附行为。结果显示,三种纳米碳管和五种无机矿物均对富勒烯有一定的吸附能力,且 Freundlich 模型对其吸附行为具有较好的拟合度。在三种纳米碳管中,由于静电作用和疏水作用使得石墨化多壁纳米碳管(MG)对富勒烯的吸附能力最强;而五种无机矿物对富勒烯的吸附能力也存在差异:ML-KSF>ML-K10 \approx KL-6000>KL-325 \approx SiO₂。这可能与无机矿物本身的结构和性质有关。

关键词:富勒烯(C_{60}); 纳米碳管; 无机矿物; 吸附

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)07-1366-06 doi:10.11654/jaes.2014.07.016

Fullerene(C_{60}) Adsorption by Nanotubes and Inorganic Minerals

CHEN Xuan-li, LI Hao, WU Min*

(Key Laboratory of Environmental Soil Science, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Because of their broad applications, fullerenes (C_{60}) have raised concerns over the environmental safety. In this study, interactions of fullerene with environmental materials (carbon nanotubes and inorganic minerals) were examined in batch adsorption experiments. Solvent exchange method was used to produce fullerene colloidal suspensions. Three types of multi-walled carbon nanotubes: hydroxylation of multi-walled carbon nanotubes (MH), carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MC), and graphitized carbon nanotubes (MG) and five types of inorganic minerals: silica (SiO_2), montmorillonite K10 (ML-K10), montmorillonite KSF (ML-KSF), kaolin 325 (KL-325) and kaolin 6000 (KL-6000) were chosen. Isotherms of fullerene on carbon nanotubes and inorganic minerals could be described better by Freundlich than by Langmuir models. Of carbon nanotubes, MG had the highest single-point adsorption capacity (K_d) and the strongest adsorption of fullerene because of the electrostatic and hydrophobic interaction. Among inorganic minerals, ML-KSF showed the greatest single-point capacity and intensity of adsorption, probably due to the presence of hydrophobic oxygen atom interlayer and positive and negative charges on the edges. Fullerene adsorption on kaolin (KL-6000 and KL-325) was closely related with the surface area.

Keywords: fullerene (C_{60}); carbon nanotubes; inorganic minerals; adsorption

自 1985 年发现富勒烯(C_{60})以来^[1],由于其具有密度小、不导电、热稳定性高、强度高以及高电子亲和力等特性而被广泛应用^[2-4]。富勒烯在制造、运输、应用和处置等过程中,不可避免地会以不同的形式释放到

环境中^[5]。虽然其在水中的溶解度很低,约为 $1 \times 10^{-9} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6],但是经长期搅拌^[7-8]或溶剂交换^[6,9]处理后 C_{60} 很容易在水溶液中形成富勒烯胶体聚合悬浮液,而悬浮液中所含有的富勒烯颗粒物表面具有负电性,颗粒间由于静电排斥作用使得该悬浮液较稳定^[7,9],这种稳定的悬浮液常常被称作 nC_{60} 。迄今为止,已有大量文献报道富勒烯对微生物、水生鱼类甚至人类细胞都有危害^[10-16]。为了准确地评估富勒烯的环境风险以及有

收稿日期: 2013-12-22

作者简介: 陈璇莉(1988—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境土壤化学。E-mail: 707947932@qq.com

* 通信作者: 吴敏 E-mail: minwup@hotmail.com

效地控制环境污染,研究富勒烯在环境中的迁移、转化行为是很有必要的。

土壤作为重要的自然环境要素之一,很容易被人类活动所损害。近年来已有人探究了富勒烯在自然界土壤中的迁移及其相互作用^[7],但由于土壤是一个很复杂的体系,到目前为止关于富勒烯与其相互作用的机理还很模糊,要了解其内在规律仍需要进一步探究。无机矿物是土壤的重要组成成分,而二氧化硅、蒙脱土和高岭土在土壤中的储量较丰富,尤其是蒙脱土和高岭土这两种黏土矿物,因其比表面积大和特殊的晶体结构而具备优良的吸附性能。除此之外,它们对环境无污染,是一类环境友好,很有发展前景的优质吸附剂。同样地,伴随着纳米技术的发展,具有分子极细孔、比表面积大等特点,纳米碳管也是一种很好的吸附材料,它可以应用于污水处理以去除有害物质。不同的纳米碳管和无机矿物,因其结构和性质的差异可以为研究它们对富勒烯的吸附机理提供更多的视角。

本实验制备了稳定的富勒烯胶体悬浮液,并选取羟基化多壁纳米碳管(MH)、羧基化多壁纳米碳管(MC)、石墨化多壁纳米碳管(MG)这三种多壁纳米碳管作为第一类吸附剂,同时选取二氧化硅(SiO₂)、蒙脱土 K10(ML-K10)、蒙脱土 KSF(ML-KSF)、高岭土 325(KL-325)、高岭土 6000(KL-6000)这五种无机矿物作为第二类吸附剂,用于研究这两类吸附剂与富勒烯胶体悬浮液相互作用后的吸附行为。通过分别比较不同多壁纳米碳管和不同无机矿物对富勒烯的吸附行为,并对其主要的吸附机理进行探讨,为富勒烯的环境行为和风险评估提供理论依据和参考信息。

1 材料与方法

1.1 实验材料

富勒烯(C₆₀)纯度为 99.9%(河南濮阳永新富勒烯科技有限公司);有机溶剂甲苯和二氯甲烷均为色谱纯(美国天地试剂有限公司);氯化钠纯度大于 99.5%(四川西陇化工有限公司)。

本研究选取了三种纳米碳管和五种无机矿物作为吸附剂。三种多壁纳米碳管包括羟基化多壁纳米碳管(MH)、羧基化多壁纳米碳管(MC)和石墨化多壁纳米碳管(MG),纯度大于 95%(中国科学院成都有机化学有限公司),这三种纳米碳管结构均一,性质较稳定,且各自的比表面积、憎水性特征和表面存在的官能团都有差异,这些差异可能会影响它们与富勒烯的

吸附行为。五种无机矿物包括二氧化硅(SiO₂, 3.34 m²·g⁻¹)和蒙脱土 K10(ML-K10, 240.00 m²·g⁻¹)、蒙脱土 KSF(ML-KSF, 10.00 m²·g⁻¹)、高岭土 325(KL-325, 1.08 m²·g⁻¹)、高岭土 6000(KL-6000, 11.54 m²·g⁻¹),均购于上海晶纯试剂有限公司。蒙脱土和高岭土各选两种,虽同属于一种矿物类型,但其比表面积存在差异,而比表面积的大小可能会影响无机矿物对富勒烯的吸附能力。

1.2 富勒烯胶体悬浮液的制备

本实验采用溶剂交换法制备富勒烯胶体悬浮液(nC₆₀)。称量 100 mg 纯度为 99.9%的 C₆₀ 于 500 mL 的烧杯中,往烧杯中加入有机溶剂甲苯 100 mL,然后将其放入超声机中进行超声,直到 C₆₀ 完全溶解。之后缓慢地、分批地向烧杯中加入去离子水,此时溶液分层较明显,溶解有 C₆₀ 的甲苯浮在上层,下层为去离子水。继续进行超声处理以促进两层液体混合,数小时后甲苯基本挥发完,溶液变为单层的棕黄色,同时观察到有褐色的富勒烯残渣浮在溶液表面或附着在烧杯内壁。静置一整夜后,初步形成富勒烯胶体悬浮液。将制备好的富勒烯胶体悬浮液置于旋转蒸发仪上进行缓慢的旋转蒸发,在真空下压强约为 0.08 MPa 时进行水浴蒸发,水浴锅的温度约为 40 ℃。旋转蒸发后的浅黄色悬浮液用 0.45 μm 的滤膜进行过滤,即得到浅黄色的富勒烯胶体悬浮液(nC₆₀)。

1.3 萃取与定量

在对富勒烯胶体悬浮液定量之前,首先进行液液萃取^[8],具体方法为:在 40 mL 小玻璃瓶内先后加入 1 mL 富勒烯胶体悬浮液(nC₆₀)、1 mL NaCl 溶液(2%)、3 mL 甲苯,密封后将其放入平衡箱内使三种液体完全混合,经 2~3 h 后取出玻璃瓶,让其静置 2 h,直到甲苯和水层分离。为了得到较高的萃取率(99%),抽取上清液后,再在玻璃瓶内加入与之前相等体积的甲苯,重复上面的步骤进行二次萃取后再抽取上清液。用高效液相色谱(HPLC,安捷伦-1200)对上清液中吸附质的紫外吸收峰进行检测(波长 λ=335 nm),根据峰面积和标线即可计算出富勒烯的浓度。

1.4 残留有机溶剂的检测

先前的研究表明,在用溶剂交换法制备富勒烯胶体悬浮液时残留的有机溶剂会对污染物的化学、生物、环境行为有贡献^[9]。因此,本实验用气相色谱质谱联用仪(GC/MS,安捷伦-7890A)检测了样品中残留的甲苯^[9]。先取 3 mL 的富勒烯胶体悬浮液,再用等体积的二氯甲烷进行萃取,萃取后取下层的含有甲苯的二

氯甲烷进行检测。具体条件:实验所用毛细管石英柱型号为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),He(纯度 99.999%)作为载气,流速 1 mL·min⁻¹,N₂ 作为尾吹气。程序升温过程:首先 40 °C 保持 2 min,然后以 20 °C·min⁻¹ 升温至 150 °C,保持 2 min。进样量为 1 μL,分流比为 50:1,检测模式为先用标样全扫描(45~450 m/z)模式,再用选择性离子扫描,EI 源能量为 70 eV,所用谱库为 NIST08 标准谱库。经该仪器检测后未发现有机苯残留。

1.5 批量吸附试验

分别采用批量吸附实验对富勒烯胶体悬浮液在三种多壁纳米碳管和五种无机矿物中的吸附特性进行研究。先称取三种多壁纳米碳管各 1 mg 于 8 mL 的样品瓶中,后加入不同浓度(在 0~5 mg·L⁻¹ 的浓度范围内取 6~7 个点)的富勒烯胶体悬浮液。同理,称取五种无机矿物各 20 mg 于 8 mL 的样品瓶中,再加入不同浓度的富勒烯胶体悬浮液。通过预备试验选定适宜的固液比,以保证富勒烯在多壁纳米碳管和无机矿物上的吸附率在 20%~80% 之间,pH 范围为 6~7.5。每个浓度点有两个平行样,样品瓶加盖内垫聚四氟乙烯垫片的盖子。样品在(25±0.5)°C、80 r·min⁻¹、避光条件下旋转振荡 7 d;平衡后,于 2000 r·min⁻¹ 转速下离心 8 min。分别取 1 mL 样品、1 mL 2% 的 NaCl 和 3 mL 甲苯进行萃取,将其放入平衡箱内使三种液体完全混合,2~3 h 后取出玻璃瓶,让其静置 2 h,直到甲苯和水层分离。取上清液于测样瓶中,用高效液相色谱检测并绘制吸附等温线。

1.6 数据处理

根据实验数据绘制吸附等温线,采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对吸附数据进行拟合。

Freundlich 模型: $\lg Q_e = \lg K_F + N \cdot \lg C_e$

Langmuir 模型: $Q_e = Q^0 b C_e / (1 + b C_e)$

式中: Q_e 为吸附质的固相浓度,mg·g⁻¹; C_e 为吸附质的液相浓度,mg·L⁻¹; N 为非线性指数; $\lg K_F$ 为 Freundlich 吸附系数,(mg·g⁻¹)/(mg·L⁻¹) N ; Q^0 为 Langmuir 模型的吸附量,mg·g⁻¹; b 为 Langmuir 吸附系数,L·mg⁻¹。

拟合效果通过可调可决系数 r_{adj}^2 来进行比较。

$$r_{\text{adj}}^2 = 1 - \frac{(m-1)(1-r^2)}{m-n-1}$$

式中: m 是拟合曲线中数据点的个数; n 是拟合方程中的参数个数。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线的拟合

本研究采用 Freundlich 和 Langmuir 两种模型对富勒烯在三种多壁纳米碳管和五种无机矿物上的吸附等温线进行了拟合,结果列于表 1。由表 1 可知, Freundlich 的可调可决系数 r_{adj}^2 在 0.93~0.99 范围内,用 Langmuir 模型进行拟合时, MH 碳管的 r_{adj}^2 只有 0.738 7,而且 Langmuir 拟合得到的 Q^0 和 b 值偏差较大。这说明 Freundlich 模型对富勒烯在纳米碳管和无机矿物上的吸附具有较好的拟合度。

三种纳米碳管和五种无机矿物对富勒烯都有一定的吸附能力,但富勒烯在不同吸附剂上的 $\lg K_F$ 值不同。这表明每一种物质都有各自的物理化学特性,进而导致不同物质之间有不同的吸附特性。然而,不能直接用 $\lg K_F$ 值来进行比较,因为该值与 N 值有关^[20]。因此本研究采用 $\lg C_e$ 分别为 0.1、0.5 mg·L⁻¹ 时的单点吸附系数(K_d)来定量地比较富勒烯在不同纳米碳管和不同无机矿物上的吸附。由表 1 可以看出,在三种纳米碳管中, MG 碳管对富勒烯的单点吸

表 1 纳米碳管和无机矿物吸附等温线拟合

Table 1 Models fitting fullerene adsorption isotherms on carbon nanotubes and inorganic minerals

| 吸附质 | 吸附剂 | Freundlich Model | | | Langmuir Model | | | $K_d/L \cdot \text{kg}^{-1}$ | |
|-----------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| | | $K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^N]$ | N | r_{adj}^2 | $Q^0 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $b / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ | r_{adj}^2 | $\lg C_e = -0.5 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\lg C_e = 0.1 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C ₆₀ | MH | 3.01±0.02 | 0.39±0.03 | 0.930 2 | (2.93±0.72)×10 ³ | 0.49±0.90 | 0.738 7 | 2.08 | 0.90 |
| | MC | 3.13±0.02 | 0.87±0.03 | 0.983 6 | (5.33±0.01)×10 ¹¹ | (2.53±0.01)×10 ⁻⁹ | 0.987 2 | 1.55 | 1.31 |
| | MG | 3.80±0.02 | 0.58±0.02 | 0.981 5 | (1.81±0.15)×10 ⁴ | 0.64±3.45 | 0.983 3 | 10.05 | 5.68 |
| | SiO ₂ | 1.79±0.02 | 1.04±0.04 | 0.982 8 | (1.38±3.39)×10 ¹⁰ | (5.56±0.01)×10 ⁻⁹ | 0.957 7 | 0.06 | 0.06 |
| | ML-K10 | 3.07±0.02 | 1.12±0.03 | 0.991 2 | (1.62±3.45)×10 ¹¹ | (7.52±0.01)×10 ⁻⁹ | 0.958 2 | 1.02 | 1.21 |
| | ML-KSF | 4.58±0.10 | 1.18±0.05 | 0.976 1 | (1.50±0.57)×10 ⁴ | 0.64±0.27 | 0.995 3 | 30.94 | 39.77 |
| | KL-325 | 1.82±0.02 | 1.30±0.04 | 0.986 9 | (1.17±9.17)×10 ¹⁰ | (7.30±0.01)×10 ⁻⁹ | 0.971 3 | 0.05 | 0.07 |
| | KL-6000 | 3.28±0.05 | 1.36±0.07 | 0.971 4 | (2.11±5.67)×10 ¹¹ | (7.70±0.01)×10 ⁻⁹ | 0.943 1 | 1.25 | 2.08 |

附系数最高,因此MG碳管对富勒烯的吸附能力最强。同理,在五种无机矿物中,蒙脱土KSF对富勒烯的吸附能力最强。

2.2 富勒烯在纳米碳管上的吸附

经 Freundlich 模型拟合后,将富勒烯在纳米碳管上的吸附等温线及表面积标准化后的吸附等温线绘于图 1 中。从图 1A 很明显地观察到,不同的纳米碳管对富勒烯的吸附不一样,相比于 MH、MC 碳管, MG 碳管对富勒烯的吸附最强。之前我们对 MH、MC 碳管和 MG 碳管作了一些元素表征数据,如表 2 所示,可知三种纳米碳管之间的差别主要在于各自不同的元素含量和比表面积。

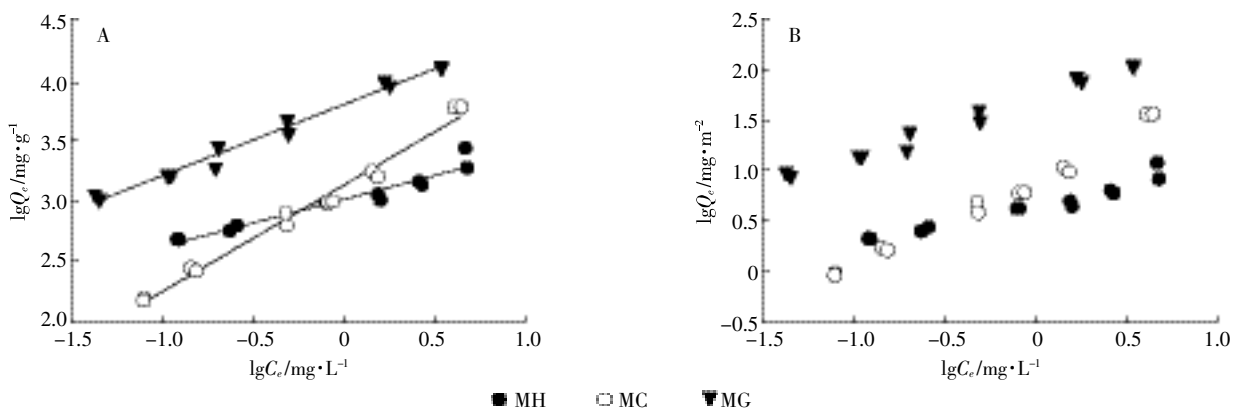
从表 2 可见,三种纳米碳管的氧含量依次为 MH>MC>MG,即相比于 MH、MC 碳管, MG 碳管具有最低的氧含量,表明 MG 具有较高的憎水性表面^[21]。同时富勒烯在水中的溶解度很低,具有较高的疏水性,能够通过范德华力与憎水性的纳米碳管表面相互作用,相比于 MH、MC 碳管,憎水性最强的 MG 碳管对富勒烯的吸附最强。三种纳米碳管的比表面积依次为 MH>MC>MG(表 2),考虑到表面积对吸附的影响,所有吸附等温线均通过表面积标准化处理后重新展示于图 1B。比较图 1A 和图 1B 发现,纳米碳管对富

勒烯的吸附强弱与纳米碳管的比表面积大小似乎没有很直接的关系。虽然 MG 碳管的比表面积最小,但 MG 表面不带电及其较高的疏水性使得 MG 碳管表面更适合于吸附富勒烯。另外,在实验的 pH 范围内(6~7.5),MH、MC 碳管表面主要为负电荷(pH_{ZPC}=4),MG 碳管则不带电,而富勒烯胶体悬浮液中颗粒物的表面带负电,静电排斥作用导致了富勒烯与 MH、MC 之间的吸附弱于不带电的 MG 碳管。

从非线性指数 N 来看,由于纳米碳管表面吸附点位能量的不均一性^[22],富勒烯分子在所有纳米碳管上的吸附都表现为明显的非线性吸附($N=0.39\sim 0.87$)。比较富勒烯在三种多壁纳米碳管上的吸附可以发现,富勒烯在 MH 上表现出了更强的非线性吸附($N=0.39$),可能是由于 MH 多壁纳米碳管表面的羟基官能团分布较为不均一所致。

2.3 富勒烯在无机矿物上的吸附

经 Freundlich 模型拟合后,富勒烯在无机矿物上的吸附等温线及标准化处理后的吸附等温线见图 2。由图 2A 观察到,五种无机矿物均对富勒烯产生一定的吸附,但不同的无机矿物对富勒烯的吸附能力不一样,大致表现为:ML-KSF>ML-K10 \approx KL-6000>KL-325 \approx SiO₂。从表 1 中非线性指数 $N(1.04\sim 1.36)$ 可知,



$\lg Q_e$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为吸附平衡吸附质固相浓度; $\lg C_e$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为吸附平衡吸附质液相浓度

$\lg Q_e$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is adsorbate concentrations on solid phase; $\lg C_e$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) is adsorbate concentrations in aqueous phase at equilibrium

图 1 富勒烯在纳米碳管上的吸附等温线(A)及表面积标准化的吸附等温线(B)

Figure 1 Adsorption isotherms of fullerene on carbon nanotubes based on mass(A) and surface area(B)

表 2 纳米碳管的性质

Table 2 Characteristics of carbon nanotubes

| CNTs | C/% | H/% | O/% | N/% | SA/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | pH _{ZPC} | ID/nm | OD/nm | L/ μm |
|------|-----|-----|------|-----|------------------------------------|-------------------|-------|-------|------------------|
| MH | 94 | 2.7 | 2.9 | 0.2 | 228 | 4.0 | 3~5 | 8~15 | <50 |
| MC | 97 | 2.7 | 0.5 | 0.2 | 164 | 4.0 | 3~5 | 8~15 | <50 |
| MG | 98 | 1.5 | <0.1 | 0.2 | 117 | — | 3~5 | 8~15 | <50 |

富勒烯分子在所有无机矿物上的吸附都是非线性吸附。相比于高岭土和二氧化硅,蒙脱土对富勒烯的吸附能力较强,其中蒙脱土 KSF 最强,可能是与蒙脱土 KSF 层间疏水性氧原子面的大小及其边沿的正负电荷分布有关。蒙脱土和高岭土都是自然界中储量丰富的黏土矿物,二者的主要区别在于黏土矿物晶型构成存在差异。蒙脱土由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧四面体而形成二维层状结构,属 2:1 型的黏土矿物,其内层空间具有可交换的阳离子,没有氢键,具有较强的膨胀性能。而高岭土是性能比较稳定的 1:1 型黏土矿物,层间不存在可交换的阳离子,层与层之间靠氢键结合^[23]。由于晶型结构的差异,2:1 型的蒙脱土相比于 1:1 型的高岭土,可以为富勒烯提供更多的吸附位点。

另外,五种无机矿物的比表面积不同,即:ML-K10>KL-6000>ML-KSF>SiO₂>KL-325。表面积也会对吸附产生影响,因此将所有吸附等温线进行表面积标准化处理后展示于图 2B。先前的研究报道吸附能力与吸附剂表面积具有一定的相关性,即比表面积越大,吸附能力越强。由图 2B 可以看出,高岭土 325 和高岭土 6000 这两种矿物对富勒烯的吸附行为是符合这一规律的。由于高岭土 6000 的比表面积大于高岭土 325 的(11.54 m²·g⁻¹ vs. 1.08 m²·g⁻¹),较大的比表面积具有较多的吸附位点,在单位面积上高岭土 6000 对富勒烯的吸附能力强于高岭土 325。但是就蒙脱土 K10 和蒙脱土 KSF 这两种矿物而言,它们对富勒烯的吸附能力与其表面积并没有正相关关系。同样地,网状的 SiO₂ 对富勒烯的吸附行为也不能直接用其比表面积来说明。关于这方面的解释还有待进一步的探究。

黏土矿物属于土壤矿物,因此在层表面和层边沿存在大量的铝结合羟基面,且矿物在晶格内由于离子替代而带有负电荷^[24]。此外,蒙脱土层间和高岭土层间都具有两面疏水性的氧原子面,它们可以吸附疏水性较强的富勒烯。所以黏土矿物层间疏水性的氧原子面的大小及暴露程度很可能就会影响到无机矿物对富勒烯的吸附行为。虽同属于一种黏土类型,但不同无机矿物层间的疏水性氧原子面大小及其暴露程度的多少可能会影响其对富勒烯的吸附行为。更多关于同种和不同矿物间吸附能力的差异比较,及其与富勒烯(C₆₀)相互作用的机理还有待深入分析。

在黏土矿物边沿和表面位点由于硅铝层键的断裂,存在分布不均匀的正负电荷^[26-27],带负电的富勒烯

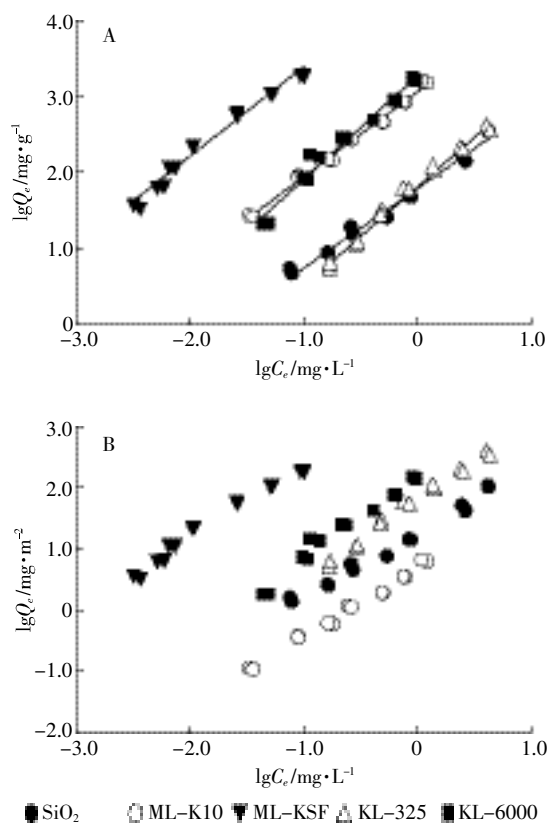


图2 富勒烯在无机矿物上的吸附等温线(A)及表面积标准化的吸附等温线(B)

Figure 2 Adsorption isotherms of fullerene on inorganic minerals based on mass(A) and surface area(B)

就会因静电作用而与无机矿物结合。同时,有研究发现^[26],在黏土矿物表面也存在不带电荷的区域,其具有疏水特性,不同的矿物类型具有不同的表面电荷分布以及疏水特性,也许它们可以为矿物的吸附行为提供一点线索。因此,推测无机矿物本身的结构和性质会影响其对富勒烯的吸附能力,但具体的吸附机制还需要进一步的探究。

3 结论

(1)三种多壁纳米碳管和五种无机矿物均对富勒烯有一定的吸附能力,且 Freundlich 模型对其吸附行为具有较好的拟合度。

(2)在三种纳米碳管中,MG 对富勒烯的吸附能力明显强于 MH、MC 碳管,静电作用和疏水作用是主要的吸附机理。

(3)五种无机矿物对富勒烯的吸附能力存在差异,具体表现为 ML-KSF>ML-K10≈KL-6000>KL-325≈SiO₂。这可能与无机矿物本身的结构和性质有关。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀:Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318:162-163.
- [2] Kadish K, Ruoff R S. Fullerenes:Chemistry, physics and technology[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15:646-647.
- [3] Colvin V L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials[J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(10):1166-1170.
- [4] Schubert S, Kim Y H, Menke T, et al. Highly doped fullerene C₆₀ thin films as transparent stand alone top electrode for organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 118:165-170.
- [5] Wiesner M R, Lowry G V, Alvarez P, et al. Assessing the risks of manufactured nanomaterials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(14):4336-4345.
- [6] Fortner J D, Lyon D Y, Sayes C M, et al. C₆₀ in water: Nanocrystal formation and microbial response[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(11):4307-4316.
- [7] Brant J, Lecoanet H, Hotze M, et al. Comparison of electrokinetic properties of colloidal fullerenes (nC₆₀) formed using two procedures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17):6343-6351.
- [8] Duncan L K, Jinschek J R, Vikesland P J. C₆₀ colloid formation in aqueous systems: Effects of preparation method on size, structure, and surface charge[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 42(1):173-178.
- [9] Deguchi S, Alargova R G, Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in water. Preparation and characterization[J]. *Langmuir*, 2001, 17(19):6013-6017.
- [10] Lyon D Y, Fortner J D, Sayes C M, et al. Bacterial cell association and antimicrobial activity of a C₆₀ water suspension[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(11):2757-2762.
- [11] Lyon D Y, Adams L K, Alvarez P J, et al. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(14):4360-4366.
- [12] Oberdorster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(10):1058-1062.
- [13] 朱小山, 朱琳, 郎宇鹏, 等. 人工纳米材料富勒烯(C₆₀)低剂量长期暴露对鲫鱼的氧化伤害[J]. *环境科学*, 2008, 29(4):855-861. ZHU Xiao-shan, ZHU Lin, LANG Yu-peng, et al. Oxidative damages of long-term exposure to low level fullerenes (C₆₀) in *Carassius auratus* [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(4):855-861.
- [14] Isakovic A, Markovic Z, Todorovic M B, et al. Distinct cytotoxic mechanisms of pristine versus hydroxylated fullerene[J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 91(1):173-183.
- [15] Dhawan A, Taurozzi J S, Pandey A K, et al. Stable colloidal dispersion of C₆₀ fullerenes in water: Evidence for genotoxicity[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23):7394-7401.
- [16] Tao X J, He Y L, Fortner J D, et al. Effects of aqueous stable fullerene nanocrystal (nC₆₀) on copper (trace necessary nutrient metal): Enhanced toxicity and accumulation of copper in *Daphnia magna*[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(9):1245-1252.
- [17] Wang Y G, Li Y S, Kim H J, et al. Transport and retention of fullerene nanoparticles in natural soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(6):1925-1933.
- [19] Xiao Y, Chae S R, Wiesner M R. Quantification of fullerene (C₆₀) in aqueous samples and use of C₇₀ as surrogate standard[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170:555-561.
- [20] Maples R D, Hilburn M E, Murdianti B S, et al. Optimized solvent-exchange synthesis method for C₆₀ colloidal dispersions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 370(1):27-31.
- [21] Hou J, Pan B, Niu X, et al. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to pyrene and bisphenol A[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9):2826-2832.
- [22] Zhang D, Pan B, Zhang H, et al. Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes[J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44(10):3806-3811.
- [23] Wang Z Y, Yu X D, Pan B, et al. Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes[J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44(3):978-984.
- [24] 武庭瑄, 周敏, 万建新, 等. 膨润土和高岭土对四环素吸附的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(5):914-918. WU Ting-xuan, ZHOU Min, WAN Jian-xin, et al. Influence of Montmorillonite and Kaolinite on Tetracycline adsorption[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2009, 28(5):914-918.
- [25] Newman, A C D. Chemistry of clays and clay minerals[M]. London: Mineralogical Society, 1987.
- [26] Peng X, Wang J, Fan B, et al. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1):210-214.
- [27] Fortner J D, Solenthaler C, Hughes J B, et al. Interactions of clay minerals and a layered double hydroxide with water stable, nano scale fullerene aggregates (nC₆₀)[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 55:36-43.