

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.01.001

氧化铝-碳多孔复合纤维制备及其亚甲基蓝吸附性能

赵义侠, 张子杰, 田涛, 徐云滔, 李雅芳
(天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为解决工业生产中大量染料废水的处理问题, 基于静电溶液喷射纺丝技术和高温烧结技术制备氧化铝-碳复合多孔纤维, 并将其用于可溶性染料亚甲基蓝的吸附, 分析煅烧温度、内外液流速比、升温速率对纤维形貌和吸附性能的影响。结果表明: 煅烧温度 800 °C、升温速率 3 °C/min、内外液流速比 1:2 的条件下所制备的氧化铝-碳复合纤维(PACF-800)的连续性好, 纳米纤维的多孔结构最为完善, 比表面积为 349.3 m²/g, 最可几孔径为 3.5 nm, 具有最优吸附性能, 在 10 min 时达到了 99.7% 的吸附效率, 不同 MB 初始质量浓度条件下 PACF-800 的平衡吸附效率均在 99% 以上, 在污染物吸附领域有着广阔的应用前景。

关键词: 多孔结构; 氧化铝-碳纤维; 静电溶液喷射; 亚甲基蓝; 吸附

中图分类号: TS174.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)01-0001-09

Preparation of alumina-carbon composite porous fibers and their adsorption capacity for methylene blue

ZHAO Yixia, ZHANG Zijie, TIAN Tao, XU Yuntao, LI Yafang
(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To address the treatment of large quantities of dye wastewater in industrial production, the alumina-carbon composite porous fibers were prepared based on electro-blowing spinning technology and high-temperature sintering technology, and then applied to the adsorption of soluble dye methylene blue. The effects of calcination temperature, internal-external liquid flow rate ratio and heating rate on the fiber morphology and adsorption performance were analyzed. The results demonstrated that the porous alumina-carbon composite fibers (PACF-800) fabricated under optimized conditions (calcination temperature 800 °C, heating rate 3 °C/min, internal-external liquid flow rate ratio 1:2) exhibited excellent continuity and well-developed porous nanostructures. The optimized fibers showed a specific surface area of 349.3 m²/g with the most probable pore size of 3.5 nm. PACF-800 displayed superior adsorption performance, achieving 99.7% adsorption efficiency within 10 min. Under different initial MB concentrations, PACF-800 maintained equilibrium adsorption efficiencies above 99%, demonstrating the significant potential in pollutant adsorption applications.

Key words: porous structure; alumina-carbon fibers; electro-blowing spinning; methylene blue; adsorption

工业生产会产生大量的工业废水, 其中染料废水的污染问题备受关注^[1]。目前针对染料废水的处理方法, 主要有化学氧化法^[1]、膜分离法^[2]和吸附法^[3]等。其中, 吸附法因为其操作简便、对染料的选择性好以及无二次污染等特点得到了越来越多的关注^[4]。

多孔 γ -Al₂O₃ 因其具有较大的比表面积和较窄的纤维孔径分布, 在吸附领域得到广泛的应用, 也被称

作活性氧化铝^[5-6]。 γ -Al₂O₃ 吸附性能稳定, 置于水环境中其吸附效能不受影响, 同时兼具优异的力学强度与耐磨性能。将其用作吸附剂时, γ -Al₂O₃ 可以通过高温热处理等手段使其吸附能力循环再生, 实现吸附剂的重复利用^[7-8]。Bin 等^[9]制备了由超细 Al₂O₃-SiO₂ 纤维组成的静电纺丝自支撑膜, 用于对活性红-120 染料进行吸附, 该柔性自支撑膜具有良好的可重复使用性能。

收稿日期: 2025-03-17

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(2021M691965)

第一作者: 赵义侠(1986—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为新型纤维及其非织造材料。E-mail: carlkarl1234@163.com

通信作者: 李雅芳(1984—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为功能性纺织品、智能可穿戴材料。E-mail: zhaoyixia@tiangong.edu.cn

Wang 等^[10]利用三嵌段共聚物为结构导向剂,制备了介孔氧化铝纤维,对刚果红染料最大吸附量达到 781.3 mg/g。但当前已见诸报道的多孔氧化铝纤维都存在纤维脆性大、易破碎等问题,影响了纤维的实际应用。因此,开发新型连续多孔氧化铝纤维十分有必要^[11]。

静电溶液喷射纺丝技术(electro-blowing spinning, EBS)又被称作静电溶吹法,是将静电纺丝法的电场力与溶液喷射纺丝法中的高速气流结合起来,对纺丝溶液进行牵伸,可高效生产微纳纤维^[12-13]。Zhou 等^[14]通过静电溶液喷射纺丝技术,结合高温煅烧,成功制备了柔性的介孔硅掺杂的氧化铝超细纤维。Zhao 等^[15]通过调配纺丝溶液的参数,成功利用静电溶液喷射纺丝技术制备了多孔二氧化铈/氧化铜/氧化铝($\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)复合多孔纤维。

多孔碳材料因其具有高比表面积、表面官能团丰富等特点,在污染物去除方面具有较大的潜力^[16]。多孔碳材料对污染物的吸附主要是通过静电吸附、表面共沉淀、表面络合以及化学吸附等方式^[17]。Li 等^[18]制备了生物质多孔碳负载纳米零价铁(nZVI)用于吸附水中砷(As)污染物,结果表明,在 pH 值为 7 时,该材料在 4 次循环后对 As 的去除率仍保持在 80%以上。Yang 等^[19]从废弃生物质中制备多孔碳材料用于去除左氧氟沙星,结果表明,多孔碳材料在 10 min 时对左氧氟沙星污染物去除效率超过 99%,最大吸附量达到了 754.1 mg/g。

基于此,本文以聚四氟乙烯(PTFE)作为致孔模板、以氧化铝凝胶作为皮层纺丝液、以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液作为芯层纺丝液,结合静电溶液喷射纺丝工艺以及氮气保护下的高温烧结技术,制备多孔氧化铝-碳复合纤维(porous alumina-carbon fibers, PACFs),探究不同内外液流速、煅烧温度以及升温速率对纤维形貌和亚甲基蓝(MB)吸附效果的影响,以期多孔复合吸附材料的制备提供实验数据和理论支撑。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

原料:聚四氟乙烯浓缩分散液(PTFE)、六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、铝粉、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乳酸、冰乙酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;胶体硅溶胶、亚甲基蓝(MB),均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

设备:静电溶液喷射纺丝设备,实验室自制;Gemini SEM500 型场发射扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;Ultim Max 65 型特征 X 射线能谱仪分析,英国 Ox-

ford 公司;NOVA 2200e 型比表面积分析仪,美国 Quantachrome 公司;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;U-2000 型 UV-vis 分光光度计,日本 Hitachi 公司。

1.2 氧化铝-碳多孔复合纤维前驱体制备

1.2.1 多孔氧化铝前驱体纺丝液的制备

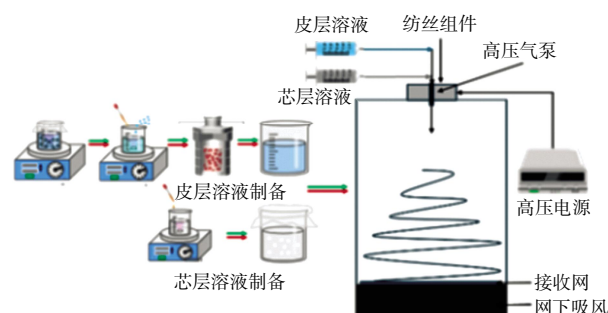
将 10 g 六水合氯化铝和 5 g 铝粉溶解在蒸馏水中,于 80 °C 条件下高速搅拌 6 h 后获得澄清的溶液;溶液冷却后加入 5 g 正硅酸乙酯,60 °C 条件下添加 0.5 g 乳酸以及 0.05 g 冰醋酸,搅拌 2 h 后静置脱泡得到淡黄色氧化铝前驱体溶液。取 9.5 g PTFE 乳液滴入 1.6 g PVP 水溶液(质量分数 16.7%)中,在室温下连续搅拌,获得致孔液。最后,通过搅拌将氧化铝前驱体溶液与致孔溶液混合,保证溶胶中 PTFE 的质量分数为 22%,室温下搅拌 2 h 形成稳定的溶液,获得多孔氧化铝前驱体纺丝液。

1.2.2 多孔碳前驱体纺丝液的制备

取 24.6 g 蒸馏水置于烧杯中,利用磁力搅拌器以恒定速率搅拌,同时将 5.4 g PVP 加入蒸馏水中,在室温下搅拌 4 h 得到质量分数为 18%的 PVP 溶液;将 70 g PTFE 浓缩分散液(质量分数 60%)加入制备好的 PVP 溶液中搅拌 4 h 形成多孔碳前驱体纺丝液。

1.2.3 多孔氧化铝-碳复合纤维前驱体的制备

实验室自制的纺丝组件及静电溶液喷射纺丝设备如图 1 所示。



(a) 纺丝组件



(b) 静电溶液喷射纺丝设备

图 1 纺丝流程及纺丝组件示意

Fig.1 Schematic of spinning process and components

多孔氧化铝-碳复合纤维前驱体的具体制备步骤为:调节纺丝箱体内部的湿度至 30%以下;将多孔氧化铝前驱体胶体作为外液、多孔碳前驱体作为内液装入带有同轴针头的注射器中;将电压为 15 kV 的高压电源与针头相连接,接收网接地,并通过高压空气阀调节气压至 0.1 MPa;利用注射泵将纺丝液从针头中推出,纺丝液在高速气流以及电场力的作用下拉伸细化,纺丝液中的溶剂挥发,纺丝射流固化形成纤维^[13],最后在接收装置上收集得到多孔氧化铝-碳前驱体纤维。本文在同等条件下制备了多孔氧化铝前驱体纤维,以便进行性能比较。

1.3 氧化铝-碳多孔复合纤维的制备

对多孔氧化铝碳前驱体纤维进行热处理工艺制备 PACFs。将氧化铝前驱体纤维在 60 °C 的烘箱中干燥 2 h,然后将其置于管式炉中,在氮气氛围下,以 3 °C/min 升温速率在不同最高温度(600、800、1 000 和 1 200 °C)、不同内外液流速比(1:1、1:2、1:5、1:10)和不同的煅烧速率(3、5、10 °C/min)下进行煅烧处理,并保温 2 h。冷却后获得 10 种目标产物,分别记为 PACF-600、PACF-800、PACF-1000、PACF-1200、1:1 PACF、1:2 PACF、1:5 PACF、1:10 PACF、PACF-3、PACF-5、PACF-10。在 3 °C/min、最高温度 800 °C 下制备单独多孔氧化铝纤维作为对照。表 1 为纤维制备工艺参数。

表 1 纤维制备工艺参数

Tab.1 Parameters of fiber fabrication process

样品名称	溶液流速/(mL·h ⁻¹)		升温速率/(°C·min ⁻¹)	最高煅烧温度/°C
	皮层	芯层		
1:1 PACF	20	20	3	800
1:2 PACF	20	10	3	800
1:5 PACF	20	4	3	800
1:10 PACF	20	2	3	800
PACF-600	20	10	3	600
PACF-800	20	10	3	800
PACF-1000	20	10	3	1 000
PACF-1200	20	10	3	1 200
PACF-3	20	10	3	800
PACF-5	20	10	5	800
PACF-10	20	10	10	800

1.4 测试与表征

(1) 纤维形貌:取少量不同条件制备的氧化铝-碳多孔复合纤维和前驱体纤维,采用 Gemini SEM500 型场发射扫描电子显微镜观察上述纤维的形貌。

(2) 元素含量:使用 Ultim Max 65 型特征 X 射线能谱仪(EDS),分析不同工艺制备的氧化铝-碳多孔复合纤维及其前驱体纤维的表面元素含量。

(3) 比表面积:采用 NOVA 2200e 型比表面积分析仪,通过 N₂ 吸附-脱附等温线确定不同工艺参数下所制备的氧化铝-碳多孔复合纤维和前驱体纤维的比表面积,并测定 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布。

(4) 红外光谱:采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪对不同煅烧温度的多孔氧化铝-碳复合纤维及其前驱体进行红外表征,扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

(5) 亚甲基蓝吸附:采用亚甲基蓝(MB)作为吸附实验的目标有机污染物,分别使用不同条件下所制备的氧化铝-碳多孔复合纤维进行吸附 MB 试验。将 100 mg PACF 添加到 20 mL 的 MB 溶液中,在水浴中震荡一定的时间后,对溶液进行抽滤,并从过滤后的液体中取出 2 mL 溶液,利用 U-2000 型 UV-vis 分光光度计测量 MB 在 664 nm 的吸光度来确定所取溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 元素组成分析

氧化铝-碳前驱体纤维中 PTFE 掺杂分布情况是实现多孔结构均匀分配的主要因素。利用 EDS 分析前驱体纤维及煅烧后纤维表面的元素分布,结果如图 2—图 3 所示。

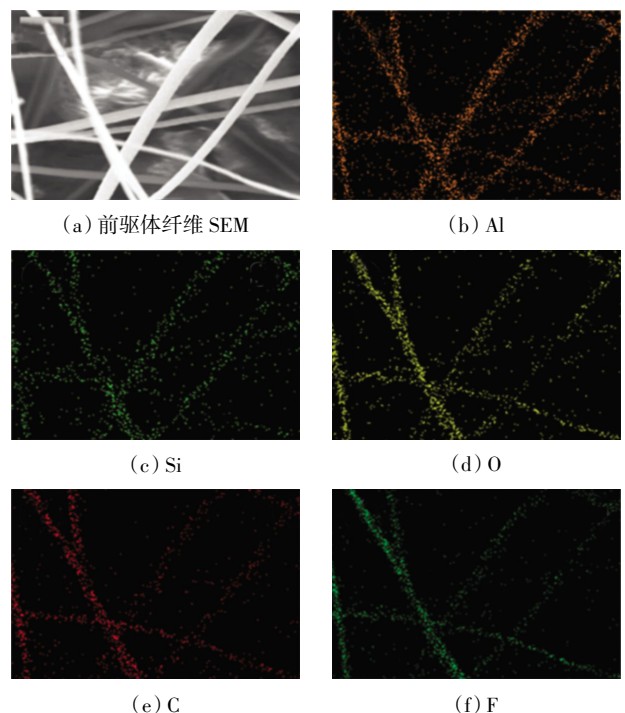


图 2 氧化铝-碳前驱体纤维 EDS 元素分析

Fig.2 EDS elemental analysis of alumina-carbon precursor fibers

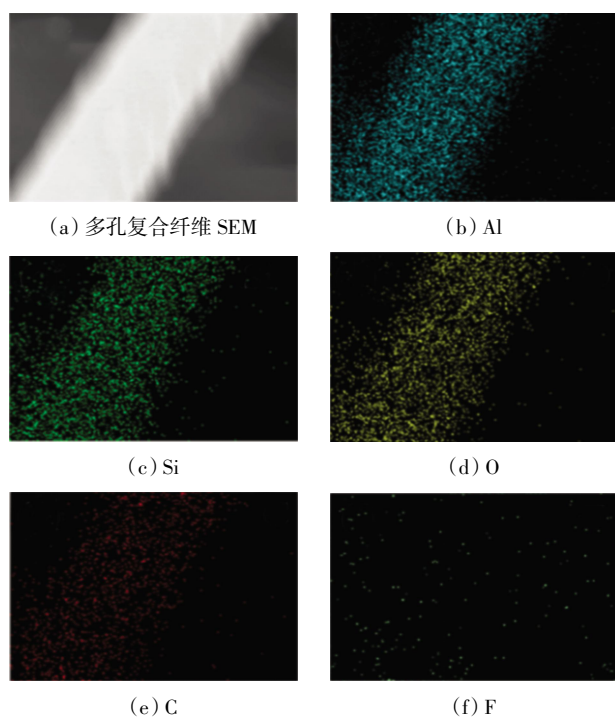


图 3 氧化铝-碳多孔复合纤维 EDS 元素分析

Fig.3 EDS elemental analysis of porous alumina-carbon composite fibers

由图 2 可以看出,前驱体纤维表面除碳(C)、氧(O)、铝(Al)、硅(Si)元素均匀分布外,还存在大量的氟(F)元素(致孔剂 PTFE 特征元素),说明 PTFE 已均匀地掺杂在氧化铝-碳前驱体纤维表面。由图 3 可以看出,煅烧后氧化铝-碳多孔复合纤维表面 C、O、Al、Si 元素的分布与纤维位置重合,分布均匀,说明煅烧对纤维中元素分布并无影响;F 元素强度很弱且分布位置与纤维无明显关联,可以判断 PTFE 在高温煅烧后已被成功去除。

2.2 官能团分析

图 4 为前驱体纤维以及 2 种氧化铝-碳多孔复合纤维 PACF-600、PACF-800 的 FTIR 谱图。

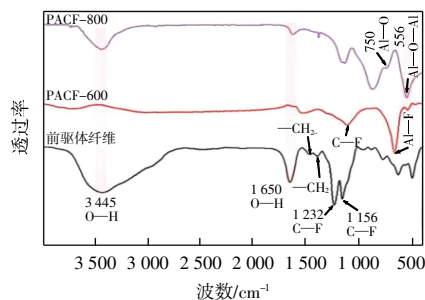


图 4 氧化铝-碳多孔复合纤维及纤维前驱体的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of porous alumina-carbon fibers and precursor fibers

图 4 中前驱体纤维的 FTIR 曲线显示:1 635 cm^{-1} 处可观测到明显的特征峰,对应 Al—OH 官能团的配

位水的弯曲振动峰。对比 PACF-600、PACF-800 的 FTIR 曲线可发现,前驱体纤维在 1 210 cm^{-1} 处可观测到 C—F 单键拉伸振动特征吸收峰,经 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧后该特征峰消失,说明碳化过程中氟原子被完全脱除,而 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的 PACF-600 中 C—F 特征峰依然存在,说明在 PACF-600 纤维中 PTFE 可能仍然存在部分残留。

由图 4 还可以看出,前驱体纤维中 1 500 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动峰和 1 620~1 650 cm^{-1} 处对应的 C=O 弯曲振动强峰是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)所特有的特征峰,这 2 种振动峰在 PACF-600 和 PACF-800 的 FTIR 图谱中消失,说明 PVP 在高温碳化过程中发生了脱氢、环化、裂解等。PACF-600 中在 660 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于氟化铝(AlF_3)中 Al—F 的振动峰^[20],证实在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的煅烧温度下,纤维中存在 AlF_3 。在 PACF-800 的 FTIR 曲线中 566 cm^{-1} 处和 750 cm^{-1} 处观测到明显的特征峰,分别对应于 Al—O—Al 键以及 Al—O 的弯曲振动^[21],而 660 cm^{-1} 处的 Al—F 振动峰消失,表明在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的煅烧温度下纤维中的 AlF_3 成功转变为 Al_2O_3 。

2.3 形貌调控

无机氧化物纤维的连续性和表面形态调控一直是其制备工艺的难点所在。

2.3.1 内外液流速比的影响

图 5 为多孔氧化铝纤维以及不同内外液流速比的氧化铝-碳多孔纤维的 SEM 图。

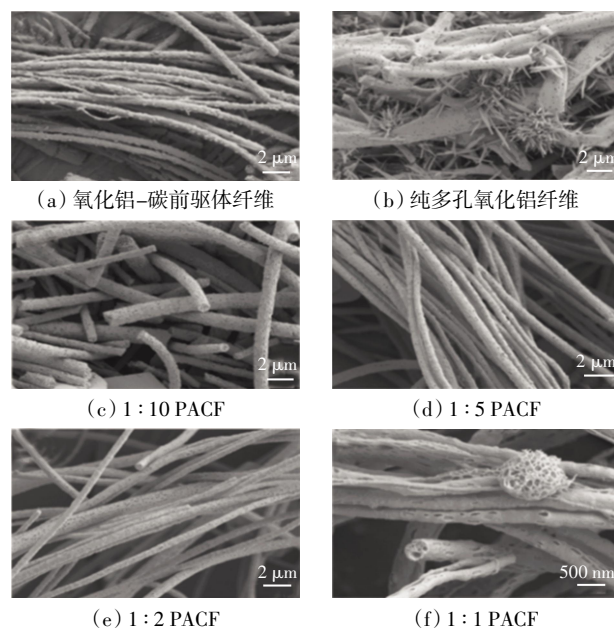


图 5 不同内外液流速比多孔氧化铝-碳多孔复合纤维形貌

Fig.5 Morphology images of porous alumina-carbon composite fibers under different inner/outer liquid flow rate ratios

图 5(a)显示,氧化铝-碳前驱体纤维表面具有均匀分布的点状颗粒,且与煅烧成型后的纤维进行对比发现,点状颗粒所在位置形成了孔隙结构,这证明了 PTFE 颗粒的成功掺杂。图 5(b)为 800 °C 条件下煅烧得到的多孔氧化铝纤维的 SEM 图,可以看出在不加入碳材料的情况下,多孔氧化铝纤维断裂明显,纤维的直径差异较大;纤维表面多孔形态分布不均,且有刺状结构出现。图 5(c)为内外液流速比 1:10 条件下制备的纤维,表面出现明显多孔结构,纤维粘连情况较少,但纤维的长度较短,连续性差。图 5(d)以及图 5(e)表明在内外液流速比 1:5 和 1:2 的条件下纤维连续性好,且纤维直径分布集中,流速比为 1:2 的纤维相较于流速比 1:5 的纤维形成了更多的多孔结构。在 1:2 的流速比条件下,纤维长度可达几百微米,且多孔形貌良好,孔洞分布均匀,形成了理想的孔结构。图 5(f)为内外液流速比 1:1 的纤维,可以看出纤维中出现了孔洞团聚,且出现了同一根纤维直径分布不均的情况。这是由于内液多孔碳前驱体溶液流速过大,外液无法将内液完全包覆所导致的。综上所述,在内外液流速比为 1:2 的制备条件下,氧化铝-碳多孔复合纤维连续性好,直径分布集中,形成了理想的孔结构,更适合下一步的应用。

2.3.2 煅烧最高温度的影响

对于多孔纤维来说,煅烧的最高温度会显著影响纤维的形态和纤维表面上孔的形貌特征。图 6 为在不同煅烧温度下制备的氧化铝-碳多孔纤维的 SEM 图。

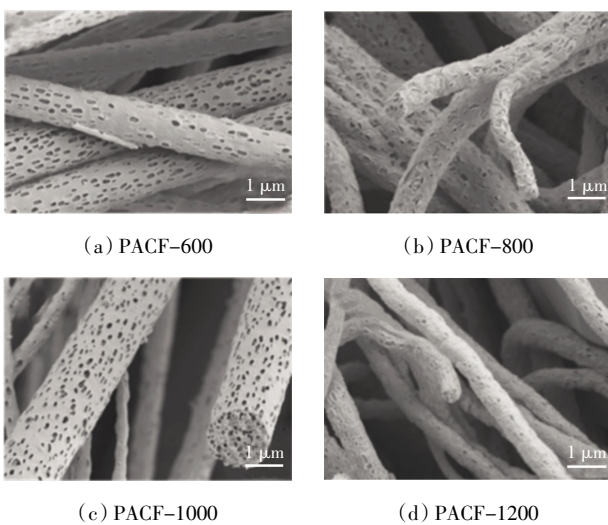


图 6 不同煅烧温度氧化铝-碳多孔复合纤维形貌

Fig.6 Morphology images of porous alumina-carbon composite fibers at different calcination temperatures

图 6(a)显示,在 600 °C 的煅烧温度下,纤维表面出现部分空隙结构,这是由于掺杂 PTFE 颗粒部分分

解导致的。由图 6(b)可以发现,PACF-800 纤维形成了更多且更加均匀的孔结构,且纤维的连续性依旧良好。PACF-800 形成良好多孔结构的原因是在 800 °C 的煅烧条件下,PTFE 分解更加完全,且 800 °C 对纤维的形态没有造成破坏。由图 6(c)和图 6(d)可见,随着煅烧温度的进一步上升,PACF-1000 的表面孔结构被破坏,由分布均匀的小孔结构转向团聚的大孔结构,纤维表面变得粗糙不平;PACF-1200 由于煅烧温度过高,孔结构几乎完全消失,纤维表面出现塌陷皱缩,变得粗糙,且纤维的断裂率大大上升。综上所述,PACF-800 纤维具有理想的孔结构以及表面形态,且纤维的连续性良好。因此,本文选择 800 °C 为合适的煅烧温度。

2.3.3 煅烧升温速率的影响

煅烧程序中的升温速率会对纤维形貌产生显著影响,图 7 为煅烧温度 800 °C 条件下,不同升温速率的氧化铝-碳多孔纤维 SEM 图。

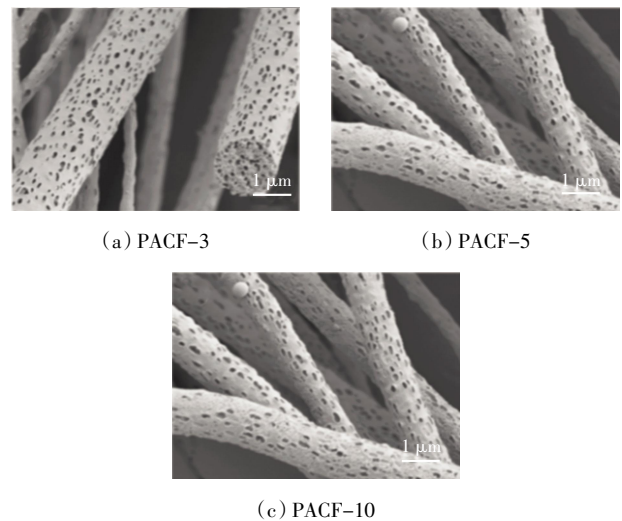


图 7 不同升温速率氧化铝-碳多孔复合纤维形貌

Fig.7 Morphology images of porous alumina-carbon composite fibers at different heating rates

图 7(a)显示,升温速率为 3 °C/min 条件下制备的 PACF-3 纤维多孔结构分布均匀,纤维均匀且连续。图 7(b)中升温速率 5 °C/min 条件下制备的 PACF-5 表面孔结构转向团聚的大孔结构,且出现孔结构破裂的现象。图 7(c)表明升温速率为 10 °C/min 时,过快的升温速率导致纤维表面结构被破坏,部分孔结构被粗糙的表面所取代,同时纤维的柔性下降,难以形成连续的纤维。升温速率 5 °C/min 以及 10 °C/min 时纤维表面结构被破坏的原因推测为过高的升温速率导致前驱体纤维中水分快速丢失,PTFE 微粒随着水分的快速向外扩散移动到表面并形成团聚,在后续的升温过程中分解挥发,导致纤维的表面形貌被破坏,形成大孔,同

时使表面变得粗糙。由此可以得出,3 °C/min 的升温速率是保证氧化铝-碳多孔纤维形貌良好的重要参数。

2.4 多孔结构及比表面积

多孔纤维的孔结构及比表面积是影响多孔纤维吸附、催化性能的主要因素。

2.4.1 不同内外液流速比的影响

不同内外液流速比条件下所制备 PACF 纤维的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 8 所示。

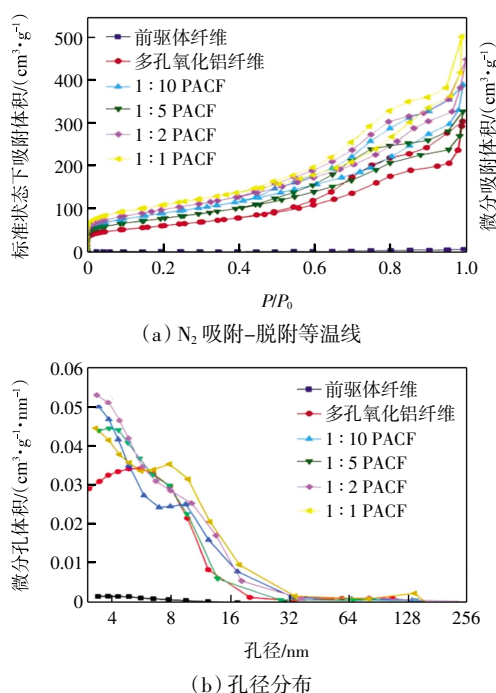


图 8 不同内外液流速 PACF 纤维的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of PACF under different inner/outer liquid flow rate ratios and pore size distribution

由图 8(a)数据计算可知:前驱体纤维的比表面积为 $1.980 \text{ m}^2/\text{g}$, 前驱体纤维在未经高温煅烧处理的情况下并不具备多孔结构;纯多孔氧化铝纤维的比表面积为 $220.0 \text{ m}^2/\text{g}$;不同流速比的 PACF 比表面积分别为 $280.6 \text{ m}^2/\text{g}$ (1:10 PACF)、 $322.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (1:5 PACF)、 $349.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (1:2 PACF)、 $385.1 \text{ m}^2/\text{g}$ (1:1 PACF), 内液流速与 PACF 的比表面积呈正相关, 说明多孔碳含量的增加提升了 PACF 的比表面积。同时根据国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)标准分析发现:不同内外液流速比条件下所制备的 PACF 的 N_2 吸附-脱附等温线符合 IV 型吸附曲线的特征, 说明 PACF 是一种含有部分大孔的介孔材料;PACF 的回滞环类型可以归为 H4 型, 这与纤维中多孔碳材料的存在有关。

由图 8(b)可知, 多孔氧化铝纤维的最可几孔径为

5.7 nm, 1:1 PACF 的最可几孔径为 3.4 nm, 1:2 PACF 最可几孔径为 3.5 nm, 1:5 PACF 为 3.5 nm, 1:10 PACF 为 4.0 nm, 随着纤维中碳含量的增加, 纤维的最可几孔径逐渐减小。内外液流速比为 1:1 的 PACF 中存在孔径为 137 nm 的大孔, 其产生原因为内液多孔碳前驱体溶液流速过大, 外液无法将内液完全包覆导致的孔洞团聚, 如图 5(f)所示。上述结果说明, 添加多孔碳有利于 PACF 比表面积的上升, 但过高的碳含量会导致纤维出现孔洞的聚集, 对纤维的结构与性能产生影响。

2.4.2 不同煅烧温度的影响

图 9 所示为不同煅烧温度条件下所制备 PACF 纤维的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布。

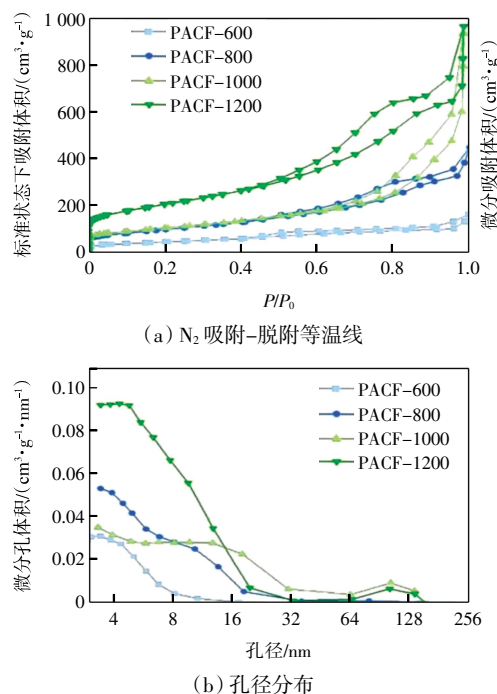


图 9 不同煅烧温度 PACF 纤维的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig.9 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of PACF at different calcination temperatures and pore size distribution

由图 9(a)数据可知, 煅烧温度与 PACF 的比表面积正相关。PACF-600 的比表面积为 $163.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 600 °C 条件下, 致孔剂 PTFE 出现部分分解现象, 多孔结构开始出现, 此时纤维内部仍存在较多 PTFE 尚未分解; 继续提高煅烧温度至 800 °C 时, 达到了 PTFE 的完全分解温度, 因 PTFE 分解形成的多孔结构完全定型, PACF-800 的比表面积上升至 $349.3 \text{ m}^2/\text{g}$; 煅烧温度为 1000 °C 时对应纤维比表面积为 $371.6 \text{ m}^2/\text{g}$; 1200 °C 时纤维表面变得粗糙, 多孔形貌基本消失, 如图 6(d)所示, 其比表面积可达 $721.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

由图 9(b)可知,PACF-600 最可几孔径为 3.4 nm, PACF-800 最可几孔径为 3.5 nm;PACF-1000 的最可几孔径为 9.6 nm,PACF-1200 的最可几孔径为 6.6 nm,且二者也存在孔径 100 nm 左右的大孔,随着煅烧温度的上升纤维的最可几孔径呈上升趋势。PACF-1000 的最可几孔径显著高于其他煅烧温度条件下所制备纤维,这可能是由于 PACF 在 1 000 °C 的煅烧温度下纤维的小孔结构转向团聚的大孔结构。结合 SEM 和 EDS 结果可以得出,由前驱体纤维转向 PACF-800 的过程中,PTFE 的分解是纤维多孔结构形成的主要原因,当煅烧温度到达 800 °C 时,多孔结构完全形成,多孔纤维形貌良好,连续性好;当煅烧温度继续上升,过高的煅烧温度使氧化铝的晶相发生转变,破坏了纤维的微孔以及介孔结构,使纤维表面发生破裂,由光滑转向粗糙,纤维比表面积大大上升;孔径 100 nm 附近大孔的出现可能是由于过高的煅烧温度使孔结构的分隔遭到破坏,聚集形成大孔所导致的,这种多孔及纤维表面形貌的改变导致了纤维物理性能的改变,使纤维变得更易断裂,丧失柔性,影响了进一步的应用。

2.5 亚甲基蓝吸附性能

2.5.1 纤维制备工艺参数的影响

将本文所制备的 PACF 用于对亚甲基蓝污染物的吸附,图 10 所示为 PACF 对 100 mg/L 亚甲基蓝溶液在 10 min 时的吸附效率及吸附效果。

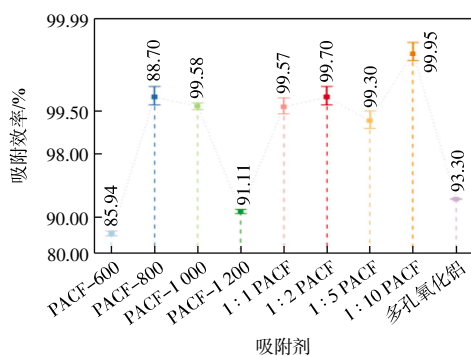


图 10 不同 PACF 纤维对亚甲基蓝的吸附性能

Fig.10 Adsorption performance of different PACFs for MB

由图 10 可知:

(1) 纯多孔氧化铝纤维的 MB 吸附效率为 93.3%, PACF-600、PACF-800、PACF-1000、PACF-1200 的吸附效率分别为 85.94%、88.70%、99.58%、91.11%,PACF-800 具备最优吸附效率。纤维的比表面积和多孔结构的连续性是影响吸附效率的主要因素,纤维内部存在的大量孔结构使纤维内部处于 MB 低浓度状态,MB 更容易由高浓度的液体中被吸附到低浓度的孔结构内,展现出了良好的吸附能力。PACF-600 吸附效率较

低的原因是因为在 600 °C 的煅烧温度下 PTFE 未完全分解,孔结构上仍有 PTFE 残留,孔结构不完善所致。PACF-1200 由于煅烧温度过高导致孔结构和纤维形貌被破坏,吸附能力下降。

(2) 不同内外液流速比的 PACF(1:1、1:2、1:5、1:10)的 MB 吸附效率分别为 99.57%、99.7%、99.3%、99.95%,均展现出优秀的 MB 吸附能力。与纯多孔氧化铝纤维相比,多孔碳的加入提升了多孔氧化铝纤维对 MB 的吸附能力,二者协同吸附,同时碳与氧化铝共同形成连续纤维,纤维中的孔结构相互连通,进一步提升了吸附效果。

2.5.2 吸附时间和染料初始质量浓度的影响

图 11 为 PACF-800 在不同 MB 初始质量浓度条件下吸附效率随时间变化的曲线。

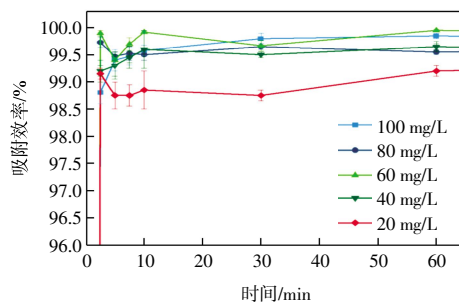


图 11 PACF-800 在不同吸附时间和染料初始质量浓度的 MB 吸附效率

Fig.11 Adsorption efficiency of PACF-800 for MB under different adsorption times and initial dye mass concentrations

由图 11 可知:

(1) 在 2.5 min 内 PACF-800 对染料的吸附效率快速上升,初始阶段,PACF-800 多孔结构产生的毛细效应使周围的 MB 分子被快速吸附,使得这一区域的染料分子质量浓度较低,从而与周围染料溶液分子形成浓度梯度。浓度梯度的形成,使得高浓度区染料分子可迅速扩散到 PACF-800 中。

(2) 在 2.5 ~5.0 min 内,对于较低质量浓度的 MB 溶液(≤ 80 mg/L),随着溶液中 MB 质量浓度的减小,PACF-800 纤维中被吸附的 MB 浓度高于溶液中的 MB 浓度,已经被吸附到 PACF-800 碳多孔结构中的染料分子因浓度差部分解吸,纤维的吸附减弱而解吸增强,吸附效率出现轻微下降,但仍保持在 99%左右。

(3) 吸附时间达到 7.5 min 时,PACF-800 的吸附速率逐渐下降,初始 MB 质量浓度为 20 mg/L 溶液的吸附效率为 98.75%,而其余初始 MB 质量浓度溶液的吸附效率均在 99.5%附近,吸附效率进一步上升,速率相较于 5 min 时略有下降,说明吸附过程逐渐达到平衡。

(4) 提高溶液的初始 MB 质量浓度如 100 mg/L 的条件下吸附时间超过 30 min 之后, PACF-800 达到吸附平衡。对不同 MB 浓度的吸附曲线进行横向对比, 可以得出 PACF-800 对 MB 的吸附效率随溶液中 MB 含量的上升呈现提高的趋势。不同初始 MB 浓度条件下 PACF-800 的平衡吸附效率均在 99% 以上, 说明由于 PACF-800 优秀的连续性以及孔隙结构, 对 MB 具有良好的吸附能力。

2.5.3 吸附动力学分析

纤维的吸附速率和吸附量与纤维本身具有的物理化学性质、比表面积以及纤维对分子和离子的吸附能力有关。为了研究 PACF-800 对 MB 的吸附过程, 对其进行吸附动力学研究, 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述吸附过程。准一级动力学模型通常探讨的是吸附速率与浓度的关系, 而准二级吸附动力学模型探讨了活性点位与溶液浓度对吸附速率的影响。2 种吸附动力学模型可表示为式(1)与式(2)。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e \times t} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: k_1, k_2 为动力学模型常数; q_t 为任意时间 t 时纤维对 MB 的吸附量; q_e 为吸附达到平衡时纤维对 MB 的吸附量。分别采用准一级动力学、准二级动力学模型对吸附曲线进行非线性动力学模拟, 溶液中 MB 初始质量浓度为 100 mg/L 时 PACF-800 的吸附动力学模型如图 12 所示, 其动力学参数如表 2 所示。表 2 中, $q_{e,e}$ 为实际吸附量, $q_{e,c}$ 为理论吸附量

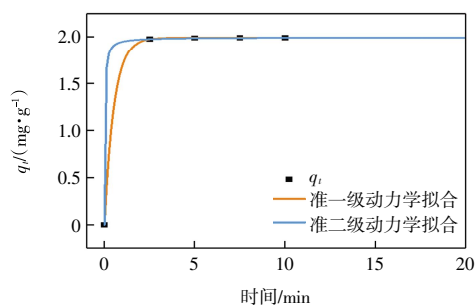


图 12 MB 初始质量浓度为 100 mg/L 时 PACF-800 的吸附动力学模型

Fig.12 Adsorption kinetic model of PACF-800 for MB solution at initial concentration of 100 mg/L

表 2 PACF-800 吸附 MB 的动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of MB adsorption by PACF-800

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{e,e}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,c}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$q_{e,c}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
100	1.996	1.993	0.000 012	0.999 98	1.995 5	0.000 057	0.999 99

由图 12 可知, PACF-800 对污染物 MB 的吸附在 2.5 min 时达到 98.8% 的吸附效率, 5 min 达到 99.4% 的吸附效率, 在 10 min 之后迅速达到吸附平衡, 30 min 后吸附效率稳定在 99.8% 附近, 表明材料对污染物具有快速的吸附速率。表 2 数据显示, PACF-800 对 MB 的吸附过程更加符合准二级动力学模型, 具有更高的相关系数 R^2 , 说明 PACF-800 对 MB 溶液的吸附主要与吸附位点和吸附溶液浓度这 2 个因素相关。理论平衡吸附量为 1.996 mg/g, 与实际平衡吸附量相同, 验证了准二级动力学模型更符合吸附过程。与此同时, 由于准一级动力学模型拟合 R^2 也较好, 说明该吸附过程同时符合准二级动力学模型和准一级动力学模型, 吸附过程中同时存在多层的物理吸附与化学吸附。

3 结 论

本文基于静电溶液喷射纺丝技术(EBS)和高温烧结技术制备氧化铝-碳多孔复合纤维, 并讨论了纤维制备参数对纤维形貌的影响, 将制备的多孔复合纤维用于吸附染料污染物亚甲基蓝, 结果表明:

(1) 在煅烧温度 800 °C、升温速率 3 °C/min、内外液流速比 1:2 的条件下所制备的氧化铝-碳复合纤维 PACF-800 的连续性好, 纳米纤维的多孔结构最为完善, 比表面积为 349.3 m²/g, 最可几孔径为 3.5 nm。

(2) PACF-800 具有最优吸附性能, 在 10 min 时达到了 99.7% 的吸附效率, 不同 MB 初始质量浓度下 PACF-800 的平衡吸附效率均在 99% 以上, 说明由于 PACF-800 优秀的连续性以及孔隙结构, 对 MB 具有良好的吸附能力。

参考文献:

- [1] GAĞOL M, PRZYJAZNY A, BOCZKAJ G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 599-627.
- [2] ZENG G Y, YE Z B, HE Y, et al. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 572-583.
- [3] OVEISI M, ASLI M A, MAHMOODI N M. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347: 123-140.
- [4] TAN K B, VAKILI M, HORRI B A, et al. Adsorption of dyes

- by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 229-242.
- [5] DE OLIVEIRA J T, DE CARVALHO COSTA L R, NUNES K G P, et al. Adsorptive processes applied to the defluorination of groundwater for human consumption[J]. Cleaner Chemical Engineering, 2024, 10: 100131.
- [6] 王博, 贺辛亥, 张婷, 等. 桂花叶形貌 Al_2O_3 陶瓷的制备及其吸附-光催化性能[J]. 纺织高校基础科学学报, 2022, 35(2): 13-20.
WANG B, HE X H, ZHANG T, et al. Preparation of Al_2O_3 ceramics with osmanthus leaf morphology and its adsorption-photocatalytic properties [J]. Basic Sciences Journal of Textile Universities, 2022, 35(2): 13-20(in Chinese).
- [7] NAGAI N, IHARA K, ITOI A, et al. Fabrication of boehmite and Al_2O_3 nonwovens from boehmite nanofibres and their potential as the sorbent[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(39): 21225-21231.
- [8] YU H, GUO J, ZHU S Q, et al. Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution[J]. Materials Letters, 2012, 74: 247-249.
- [9] BIN MUKHLISH M Z, HORIE Y, NOMIYAMA T. Flexible alumina-silica nanofibrous membrane and its high adaptability in reactive red-120 dye removal from water[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2017, 228(9): 371.
- [10] WANG Y, LI W, JIAO X L, et al. Electrospinning preparation and adsorption properties of mesoporous alumina fibers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(36): 10720-10726.
- [11] NAYAR P, KHANNA A, KABIRAJ D, et al. Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films[J]. Thin Solid Films, 2014, 568: 19-24.
- [12] 任慧如. 静电溶吹异形结构氧化铝纤维的有效构建及应用研究[D]. 天津:天津工业大学, 2020.
REN H R. Efficient fabrication and application of morphologically tailored alumina fibers via electrostatic solution blowing[D]. Tianjin: Tiangong University, 2020(in Chinese).
- [13] FAN L L, YAN J, HE H S, et al. Electro-blown spun PS/PAN fibrous membrane for highly efficient oil/water separation [J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(10): 1988-1994.
- [14] ZHOU X H, JU J G, LI Z H, et al. Design and fabrication of flexible mesoporous Si-doped Al_2O_3 ultrafine fibers by electro-blown spinning (EBS) technique [J]. Ceramics International, 2017, 43(13): 9729-9737.
- [15] ZHAO Y X, ZHOU X H, LI L, et al. Preparation of porous $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fibers via electro-blown spinning method[J]. Materials Letters, 2016, 164: 460-463.
- [16] BLEDA-MARTÍNEZ M J, LOZANO-CASTELLÓ D, MORAL-LÓN E, et al. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials[J]. Carbon, 2006, 44(13): 2642-2651.
- [17] LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere, 2017, 178: 466-478.
- [18] LI X L, WANG C Q, CHEN X L, et al. Enhanced oxidation and removal of As(III) from water using biomass-derived porous carbon-supported nZVI with high iron utilization and fast adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109038.
- [19] YANG D X, LI J, LUO L, et al. Exceptional levofloxacin removal using biochar-derived porous carbon sheets: Mechanisms and density-functional-theory calculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124103.
- [20] 薛兵. 由氟硅酸废水制备三水氟化铝和纳米白炭黑的工艺条件研究[D], 2016. 合肥:合肥工业大学.
XUE B. Study on process conditions for preparation of aluminum fluoride trihydrate and nano-silica from fluorosilicic acid wastewater[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016(in Chinese).
- [21] BANERJEE S. Enhanced removal of methylene blue dye from its aqueous solutions using humic acid-functionalized alumina nanoparticles[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(7): 4119-4148.

本文引文格式:

赵义侠, 张子杰, 田涛, 等. 氧化铝-碳多孔复合纤维制备及其亚甲基蓝吸附性能[J]. 天津工业大学学报, 2026, 45(1): 1-9.

ZHAO Y X, ZHANG Z J, TIAN T, et al. Preparation of alumina-carbon composite porous fibers and their adsorption capacity for methylene blue [J]. Journal of Tiangong University, 2026, 45(1): 1-9(in Chinese).

(责任编辑:孙广宇)