

纳米氧化铁@碳布复合材料的制备及性能研究

侯永丹^{1*}, Bright Adido^{1,2}, 张洪涛^{1,2}

¹湖北汽车工业学院储能与动力电池湖北省重点实验室, 湖北 十堰

²湖北汽车工业学院汽车材料学院, 湖北 十堰

收稿日期: 2026年6月27日; 录用日期: 2026年7月20日; 发布日期: 2026年7月27日

摘要

本文以硝酸铁和碳布为原料采用水热法合成纳米氧化铁@碳布复合材料以替代传统散粉类吸附剂去除水中氟离子。研究了初始氟离子浓度、溶液初始pH值和吸附温度等因素对纳米氧化铁@碳布复合材料的除氟性能的影响。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪分析(EDS)等方法来对纳米氧化铁@碳布复合材料的形态结构等进行表征。研究表明, 向50 mL初始浓度为10 mg/L的氟化钠溶液中加入1 cm²纳米氧化铁@碳布复合材料, 用HCl和NaOH溶液调节氟离子溶液pH值到7.0, 在常温条件下以160 r/min的速度磁力搅拌120 min, 处理后氟离子浓度为6.06 mg/L, 去除率为39.4%。纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附过程符合准二级动力学模型, 表明纳米氧化铁@碳布复合材料吸附氟离子是一个以化学吸附为主的复杂过程。

关键词

纳米氧化铁@碳布复合材料, 除氟, 吸附动力学

Preparation and Performance Study of Nano-Iron Oxide@Carbon Cloth Composites

Yongdan Hou^{1*}, Bright Adido^{1,2}, Hongtao Zhang^{1,2}

¹Hubei Provincial Key Laboratory of Energy Storage and Power Batteries, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei

²School of Automotive Materials, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei

Received: June 27, 2026; accepted: July 20, 2026; published: July 27, 2026

Abstract

In this paper, iron nitrate and carbon cloth were used as raw materials to synthesize nano iron

*通讯作者。

文章引用: 侯永丹, Bright Adido, 张洪涛. 纳米氧化铁@碳布复合材料的制备及性能研究[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 331-344. DOI: 10.12677/amc.2026.143032

oxide@carbon cloth composites by hydrothermal method. The composite was to replace traditional loose powder adsorbents for fluoride ions in water removal. The effects of initial fluoride ion concentration, initial pH and adsorption temperature on the fluoride removal efficiency of nano-iron oxide@carbon cloth composites were studied. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to characterize the morphology, structure and composition of nano-iron oxide@carbon cloth composites. 1 cm² nano iron oxide@carbon cloth composite material was added to 50 mL of sodium fluoride solution with an initial concentration of 10 mg/L, and the pH value of the fluoride ion solution was adjusted to 7.0 with HCl and NaOH solution. The results showed that the fluoride ion concentration dropped to 6.06 mg/L, resulting in the removal efficiency of 39.4% after treatment with magnetic stirring at a speed of 160 r/min for 120 min at room temperature. The adsorption process of fluoride ions by nano-iron oxide@carbon cloth composites conformed to be the quasi-second-order kinetic model, indicating that the adsorption of fluoride ions by nano-iron oxide@carbon cloth composites was a complex process dominated by chemical adsorption.

Keywords

Nano Iron Oxide@Carbon Cloth Composite Material, Defluorination, Adsorption Kinetics

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟化物是一种常见的环境污染物,由于其高毒性和难降解性,对人类健康和生态环境造成严重影响。氟化物的排放主要来自冶金工业、化工工业以及电镀、制药等行业的废水和废气。实际地下水/地表水中氟离子浓度通常为 0.1~1.5 mg/L,但在高氟地区可达 1~10 mg/L 甚至高于 30 mg/L;工业废水中氟浓度通常为 250~1500 mg/L,极端情况下可达 10,000 mg/L。据统计,全球有近 2 亿人长期饮用氟化物超标的地下水[1]。中国于 2023 年 4 月 1 日正式实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)¹规定饮用水中氟化物的含量不得超过 1.0 mg/L [2]。人体长期摄入过量的氟会导致如氟斑牙病、骨质疏松症、脆骨症等在内的各种疾病[3]。目前,常用的除氟方法有沉淀法、离子交换法、电絮凝法、电渗析法、反渗透法和吸附法等[4]。其中吸附法具有操作简便,适应性广,效率高,成本低,运行稳定等优点。同时,吸附材料可重复再生、来源广泛。然而,吸附容量有限、处理水量小以及易受其他因素影响等问题限制了吸附法在实际中的应用。因此,开发新型吸附材料及制备工艺成为亟需突破的难题。

吸附剂的吸附效率与吸附剂自身的结构和物化性质有关[5]。一般来说,吸附剂的比表面积越大,其表面吸附位点便越多,吸附容量和效率也就越大。目前,绝大部分用于处理氟污染的吸附材料为粉体类吸附剂,常见的粉体除氟吸附材料有活性炭、氧化铝和粉煤灰等,这些材料大都存在制造成本高、吸附条件严苛和会造成二次污染等问题,致使其实际吸附效果并不理想。活性炭孔隙结构发达,比表面积大,来源范围广,成本低廉易获取但对水的 pH 值和温度较敏感[6] [7],对吸附环境要求严苛。氧化铝得益于其高化合价,吸附容量较大但吸附速度较慢,需要一定的接触时间才能达到较好的除氟效果,同时,氧化铝的再生较为困难,通常需要通过高温煅烧等方式进行再生,成本较高[8]。粉煤灰产量大但其吸附量小、投加量大,极易产生二次污染[9]。纳米氧化铁的制备工艺成熟、成本低。在环保领域,如水处理和空气净化,纳米氧化铁因其高化

¹<https://openstd.samr.gov.cn/bzgk/std/newGbInfo?hcno=99E9C17E3547A3C0CE2FD1FFD9F2F7BE>

合价和高比表面积优势可引入更多吸附活性点,可有效去除水体和空气中的有害物质,为改善环境质量贡献力量。然而纳米氧化铁在制备过程中普遍存在易于团聚的现象[10],导致吸附剂的吸附容量较低,且由于其微、纳米尺寸的特性,吸附完成后难以回收,这不仅可能引发二次污染,还会增加后续处理成本。因此,逐步发展出了复合体系,以此提高吸附性能。例如,Isik, Zela 等[11]将氧化铁颗粒负载在活性炭布上用于去除溶液中的 RBBR 和 BR18 两种染料,实验结果表明,当初始染料浓度为 100 mg/L、吸附剂用量为 1.0 cm²/100mL、H₂O₂ 浓度为 2.5 μL/L、运行 60 min 时,RBBR 染料去除率 96.14%,BR18 染料去除率为 98.44%。庄严等[12]采用铁掺杂微纳米纤维为基底,复合纳米二氧化铈制备了铁碳微纳米纤维@CeO₂ 材料复合材料,对废水中 As 吸附处理实验结果表明,在 pH 为 3~10 的条件下,经过 2 h 的吸附反应,初始浓度 2 mg/L 的 As,处理后浓度均在 50 μg/L 以下,去除效率达 98%以上。可见,纳米氧化铁复合体系在氟去除领域具有良好的应用潜力。然而,当前国内外关于将纳米氧化铁复合体系应用于氟去除的文献报道并不多见。因此,深入探究纳米氧化铁复合体系在除氟方面的性能,无疑具有极高的研究价值和现实意义。

为了改善纳米氧化铁易于团聚的缺陷,提高分散性,增加吸附接触面积,并克服传统粉体类吸附剂所面临的难回收的问题。本文把碳布作为基材,硝酸铁作为铁源,采用水热法制备了具有自支撑特性的碳布负载纳米氧化铁复合材料,以代替传统的粉体类吸附材料来处理废水中氟离子。本工作旨在探索材料在高浓度下的最大吸附容量和吸附行为,为极端污染场景提供技术储备,而非直接用于一次处理达标的生活饮用水净化。同时,这也是便于与文献中采用类似高初始浓度(如 20~50 mg/L)的研究进行横向对比。本文研究了初始氟离子浓度、溶液初始 pH 值和吸附温度等因素对纳米氧化铁@碳布复合材料的除氟性能的影响。同时利用动力学吸附模型进行拟合,揭示纳米氧化铁@碳布复合材料除氟的机理,开发一种简单、方便的除氟吸附材料,为研究新型复合材料提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

硝酸铁、硝酸钠、柠檬酸钠、氢氧化钠,均为分析纯试剂,来源于天津市大茂化学试剂厂;硝酸(质量分数 65%),分析纯,来源于莱阳经济技术开发区精细化工厂;盐酸,分析纯,来源于山西同杰化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,来源于洛阳市化学试剂厂;碳布,来源于台湾碳能科技股份有限公司。

2.2. 碳布的预处理

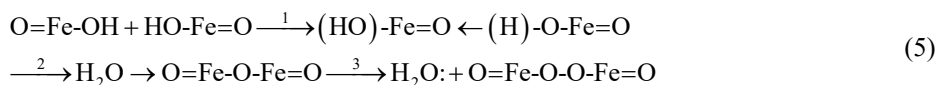
为了在碳布基体上更好地负载或者生长纳米氧化铁颗粒,需要对碳布进行一定的预处理。将碳布裁剪至 2 × 2 cm² 的片状,并将其置入 50 mL 浓度为 2 mol/L 的 HNO₃ 中浸没 1 h 以去除碳布表面残留的污渍等。随后,将其置入 10 mL 无水乙醇中并进行超声处理 10 min (KQ5200DE 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司),再用去离子水清洗三次。然后先用电吹风吹干碳布,再放入真空干燥箱(XMTD-8222,上海精宏实验设备有限公司)设置温度为 70℃干燥 3 小时后装入密封袋备用。上述的预处理工艺不仅可以去除碳布表面的杂质,还能对碳布进行活化处理,使其表面具有更多的活化官能团,这有利于氧化铁在碳布表面的生长[13]。

2.3. 纳米氧化铁@碳布复合材料的制备与表征

称取 4.0 g 的九水硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O) (FA1004E 型电子天平,常州市幸运电子有限公司),并将其倒入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中使其溶解,用磁力搅拌器(SZCL-2,巩义市予华仪器有限责任公司)将其搅拌 5 min 形成淡黄色溶液,取 60 mL 倒入放有 1 × 1 cm² 碳布的容量为 85 mL 的高压反应釜(CY-03628,西安常仪仪器设备有限公司)中密封,然后分别在 160℃、170℃、180℃和 190℃的恒温干燥箱中恒温处理 3 h。保温结束后将其自然冷却至室温后再开启,先用去离子水对碳布进行超声波洗涤 10 s,去除未负载的氧化亚铁。再用去离子水洗涤碳布,直至洗涤液清澈透明。之后先用电吹风吹干碳布,然后

在干燥箱中保温 3 h, 温度设定为 70℃, 即可获得碳布负载纳米氧化铁复合材料, 将其装入密封袋备用。

水热反应过程中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按式(1)水解。 HNO_3 可按式(2)分解, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 也可按式(3)和式(4)脱水生成 FeOOH 和 Fe_2O_3 。 FeOOH 处于热力学不稳定状态, 而且高压釜内的压强随着温度的提高而增大, 使 FeOOH 按式(5)发生氧桥合而生成 Fe_2O_3 [14]。



采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(丹东浩圆仪器有限公司), 选用 $\text{Cu-K}\alpha$ 为靶材, 波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$, 电流与加速电压分别为 25 mA 与 35 kV, 扫描速度为 $0.05^\circ/\text{min}$, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 对材料进行物相分析。

采用 JSM-7900F 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察负载前后碳布负载纳米氧化铁材料的表面形貌结构, 并通过 EDS 能谱分析复合材料中各相成分。因样品自身导电性较差, 在置入仪器前用导电胶粘在铜板上。

2.4. 除氟性能测试

2.4.1. 吸附实验设计

初始氟离子浓度影响吸附实验: 向 50 mL 初始氟离子浓度 5、10、15、20、25 和 30 mg/L 的溶液中各加入 1 cm^2 纳米氧化铁@碳布复合材料, 用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液调节氟离子溶液 pH 值到 7.0 (SC222-1 型 pH 计, 南京苏测计量仪器有限公司), 常温下以 160 r/min 的速度磁力搅拌 2 h 后用离子选择电极法测量吸附量。

初始 pH 影响吸附实验: 向 50 mL 初始氟离子浓度 30 mg/L 的溶液中各加入 1 cm^2 纳米氧化铁@碳布复合材料, 用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液调节氟离子溶液 pH 值到 3.0、5.0、7.0 和 10.0, 常温下以 160 r/min 的速度磁力搅拌 2 h 后用离子选择电极法测量吸附量。

温度影响吸附实验: 向 50 mL 初始氟离子浓度 30 mg/L 的溶液中各加入 1 cm^2 纳米氧化铁@碳布复合材料, 用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节氟离子溶液 pH 值到 7.0, 分别在 25℃、35℃ 和 45℃ 下以 160 r/min 的速度磁力搅拌 2 h 后用离子选电极法测量吸附量。

吸附动力学实验: 将 300 mL 蒸馏水加入到 1000 mL 烧杯中, 调节 pH 为 7.0, 然后取 150 mL 浓度为 100 mg/L 的氟化钠溶液加入烧杯, 再加水至 500 mL 刻度线处即配制出 30 mg/L 的氟化钠溶液。加入 10 cm^2 的纳米氧化铁@碳布复合材料。而后将烧杯以 160 r/min 进行持续的磁力搅拌, 并分别取吸附反应开始后一定时间的溶液进行对应氟离子浓度测试。间隔 1、4、10、20、40、60、80、100、120、150、180、240、300、360 和 420 min 移取 1 mL 反应溶液, 加入 10 mL 的 TISAB 溶液后定容至 100 mL。测量溶液中剩余 F^- 浓度, 利用氟标准曲线计算剩余氟离子浓度, 并计算不同时间点的吸附容量和去除率, 利用 Origin 作图得吸附动力学曲线。基于纳米氧化铁无内介孔的结构特点, 采用准一级和准二级吸附动力学模型对吸附过程进行线性拟合, 以探究碳布负载纳米氧化铁复合材料对氟离子的吸附机理。

准一级动力学模型, 线性方程如式(6)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \quad (6)$$

其中, q_e 为平衡吸附容量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; K_1 为准一级动力学模型速率常数, min^{-1} 。准二级动力学模型, 线性方程如式(7)所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

其中, q_e 为平衡吸附容量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; K_2 为准二级动力学模型速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4.2. 吸附容量计算方法

测试吸附性能参考标准《GB/T 7484-1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法》²。向容量为 100 mL 的烧杯中加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB, 0.2 mol/L 柠檬酸钠和 1 mol/L 硝酸钠), 加入蒸馏水至 80 mL 刻度处, 用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值到 7.0, 然后向烧杯中滴入 0.2 mL 浓度为 100 mg/L 氟化钠溶液, 最后加水至 100 mL 刻度线处, 即可配制成 0.2 mg/L 的氟化钠标准溶液, 按照这种方式分别配制 0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mg/L 的氟化钠标准溶液, 以 160 r/min 的速度磁力搅拌并插入氟离子选择电极(PF-2-01, 上海仪电科学仪器股份有限公司)和氯化银参比电极(R0303, 上海勒顿实业有限公司), 待电位稳定后, 从 PHS-3C 型数显酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司)中读取电位值, 然后将所得电位值 - 浓度数据导入 Origin 进行线性拟合, 得到电位 - 氟离子浓度标准曲线。测完一次电位后要用干净烧杯装 100 mL 去离子水, 将氟离子选择电极和氯化银参比电极插入去离子水中, 以 160 r/min 的速度磁力搅拌 10 min, 中途换 2 次水, 将电极清洗干净后才能进行下一次电位测量。

吸附处理后, 取 10 mL 上清液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液, 用水稀释至标线, 摇匀, 注入 100 mL 聚乙烯烧杯中, 打开磁力搅拌 160 r/min 并插入氟离子选择电极和氯化银参比电极, 待电位稳定后, 从数显酸度计中读取电位值。由校准标准曲线上查找氟化物浓度。按式(8)和(9)计算纳米氧化铁@碳布复合材料的吸附量:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (8)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (9)$$

其中 Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; Q_t 为 t 时刻吸附容量, mg/g; C_0 为溶液初始氟离子浓度, mg/L; C_e 为吸附达到平衡时溶液氟离子浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中剩余氟离子浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为纳米氧化铁@碳布复合材料加入的量, g。

3. 结果与讨论

3.1. 纳米氧化铁@碳布复合材料的成分与形貌分析

图 1 是碳布基底的 XRD 图谱, 可以看出, 在 2θ 位于 25.6° 与 43.5° 处具有两个明显的衍射峰, 这分别对应于石墨碳的(002)与(100)晶面(PDF#01-075-1621) [15]。

图 2 是在分别在 160°C 、 170°C 、 180°C 和 190°C 温度水热合成的纳米氧化铁@碳布复合材料的 XRD 图谱, 可以观察到在 $2\theta = 33.206^\circ$ 、 35.7° 、 49.55° 和 54.153° 处出现了 Fe_2O_3 的特征峰, 分别对应了(104)、(110)、(024)和(116)晶面(PDF#01-076-4579)。此外, 除了碳布基底和 Fe_2O_3 的衍射峰外, 在 XRD 图谱中没有发现其他杂质峰, 表明在碳布上成功合成了纯 Fe_2O_3 相。所制备样品的特征峰清晰而强烈, 表明样品的结晶度较好。

²<https://openstd.samr.gov.cn/bzgk/std/newGbInfo?hcno=4E05502A3A38ED77A307EDCAFABCD132>

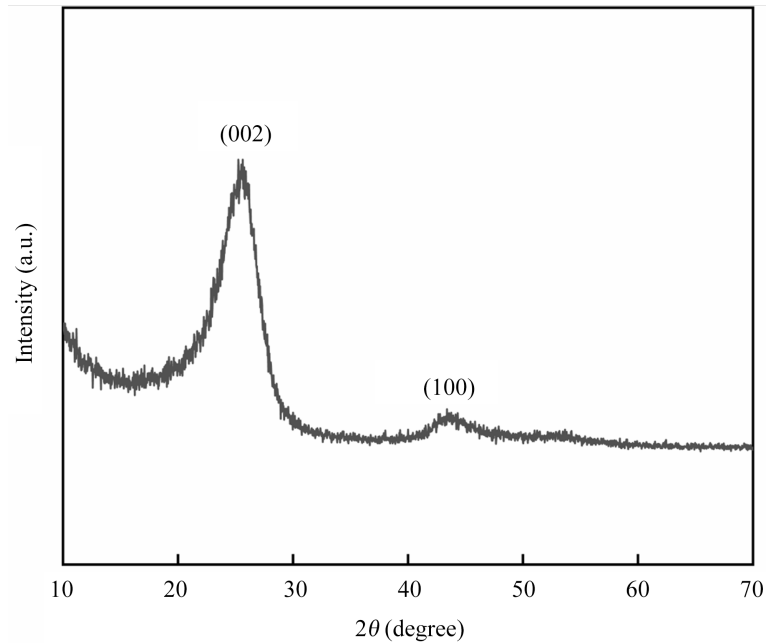


Figure 1. XRD pattern of carbon cloth
图 1. 碳布的 XRD 图谱

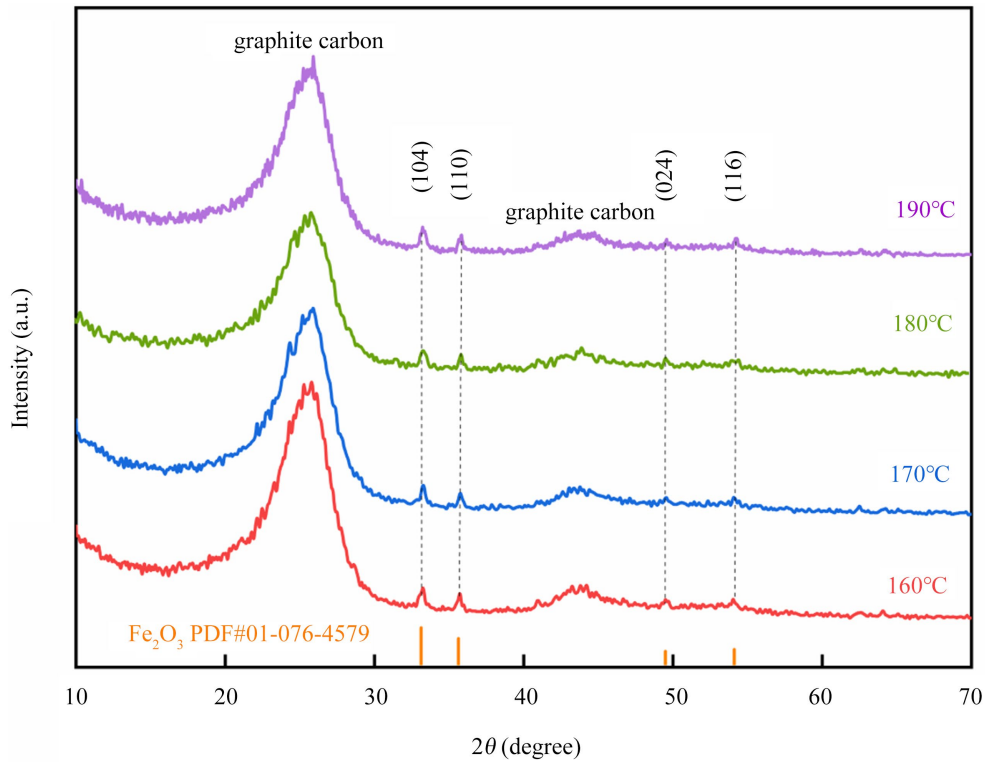


Figure 2. XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ prepared at different temperatures
图 2. 不同温度制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的 XRD 图谱

图 3 是碳纤维布的微观形貌。可以看出，黑色的碳布由直径约为 $11\ \mu\text{m}$ 的碳纤维编制而成，碳纤维表面光滑且直径均一。

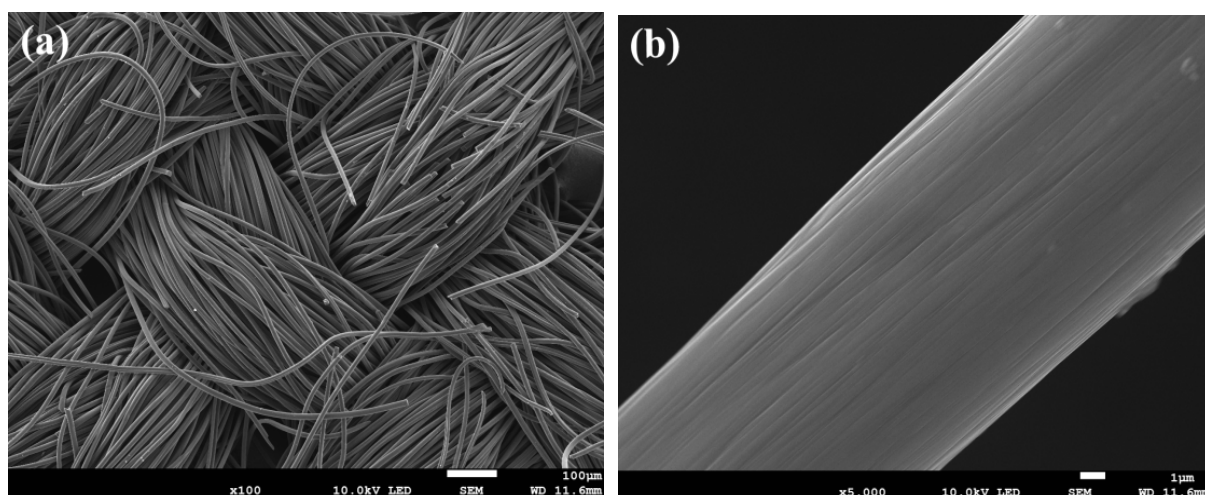
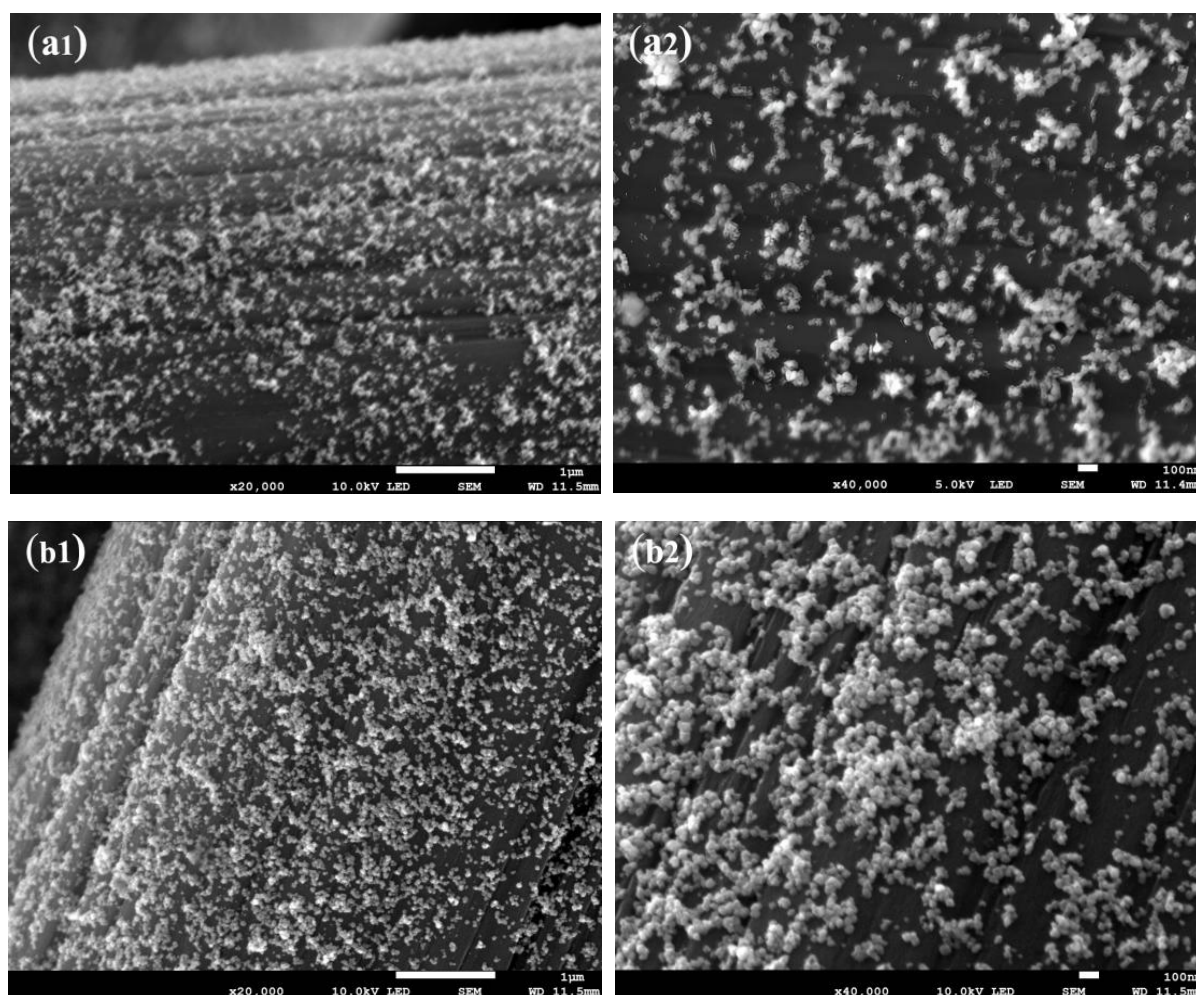


Figure 3. SEM images of carbon cloth at different magnifications

图 3. 不同放大倍数下碳布的 SEM 图

图 4 是分别在 160℃、170℃、180℃ 和 190℃ 温度下水热反应制得的纳米氧化铁@碳复合材料的微观形貌，如图所示，原位合成的纳米氧化铁为球形颗粒，粒径较均匀，排列较致密，只有轻微的堆积。



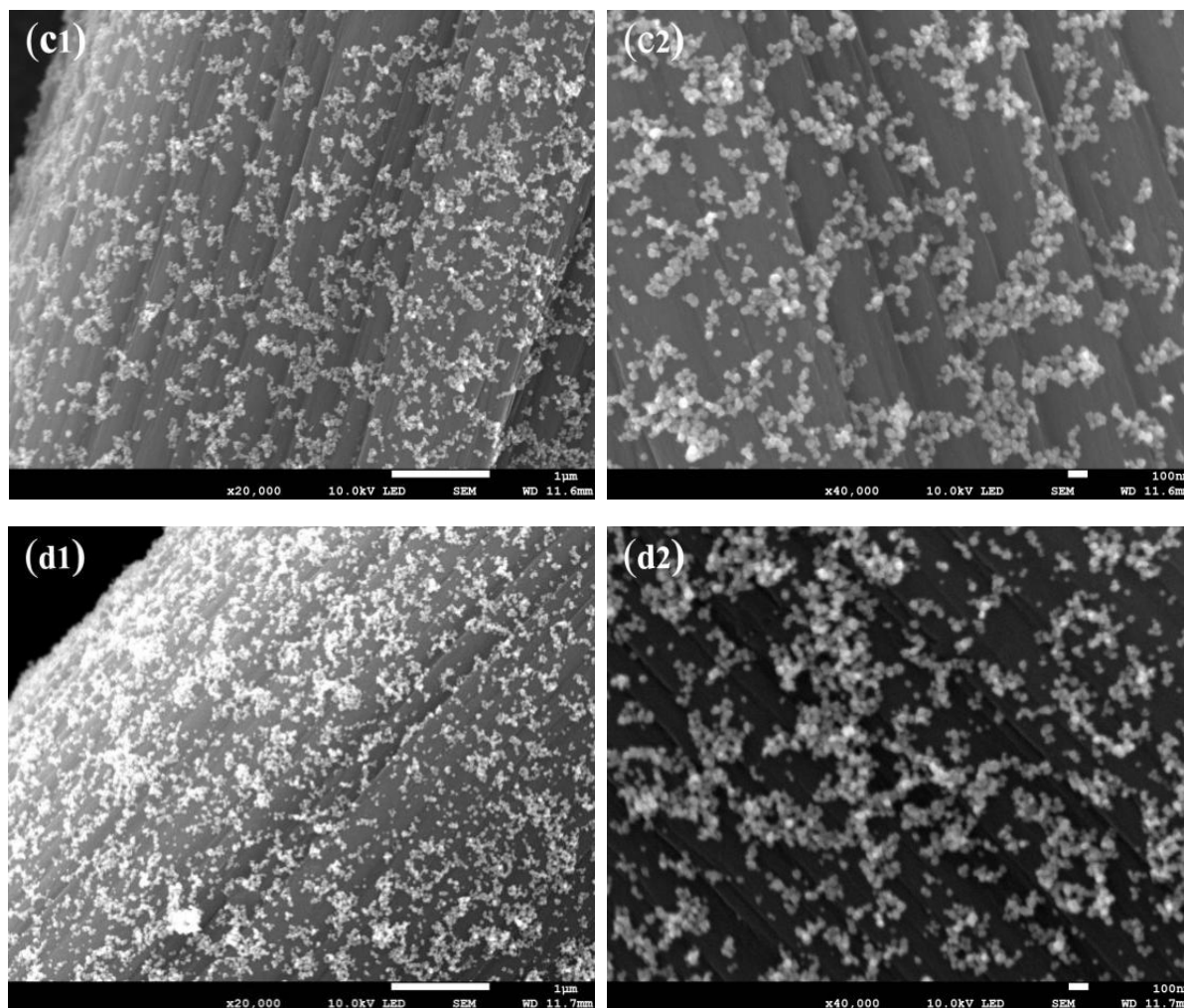


Figure 4. SEM images of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ at different magnifications: (a) $T = 160^\circ\text{C}$, (b) $T = 170^\circ\text{C}$, (c) $T = 180^\circ\text{C}$, and (d) $T = 190^\circ\text{C}$

图 4. 不同倍数下 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的 SEM 图像。(a) $T = 160^\circ\text{C}$, (b) $T = 170^\circ\text{C}$, (c) $T = 180^\circ\text{C}$ 和 (d) $T = 190^\circ\text{C}$

利用 Nano Measurer 软件, 在 40,000 倍扫描电镜图片中框选纳米氧化铁微粒分布较为均匀的 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 区域, 然后测量粒径, 绘制粒径分布直方图, 如图 5 所示。结果显示, 经 160°C 、 170°C 、 180°C 和 190°C 水热法原位合成的复合材料中, 纳米氧化铁微粒的平均粒径分别为 30.57、39.50、40.01 和 42.94 nm。

图 6 给出了碳布和纳米氧化铁@碳布复合材料样品的 EDS 分析图。可以看出, 纳米氧化铁@碳布复合材料的 EDS 谱中有明显的 C 峰、Fe 峰和 O 峰, 没有杂峰, 与 XRD 结果相一致, 辅助说明制备出的纳米氧化铁纯度较高。

3.2. 除氟性能测试结果及分析

不同初始氟离子浓度下 180°C 制备的纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量和去除率的变化规律见图 7, 由图可知, 在初始氟离子浓度为 $5.0 \sim 30.0 \text{ mg/L}$ 时, 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量为 $4.18 \sim 17.83 \text{ mg/g}$, 吸附容量随初始氟离子浓度的增加而增加。去除率随初始氟离子浓度先增加就减小, 当初始氟离子浓度为 10.0 mg/L 时, 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的去除率最佳, 达到了 39.4%。

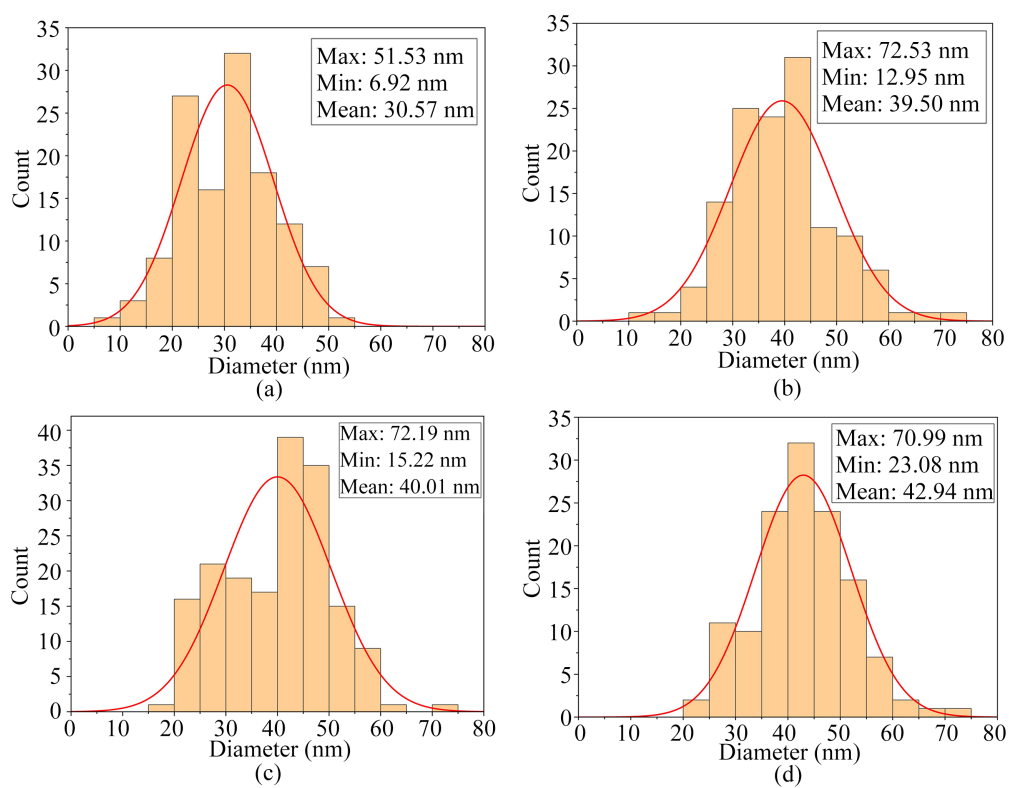
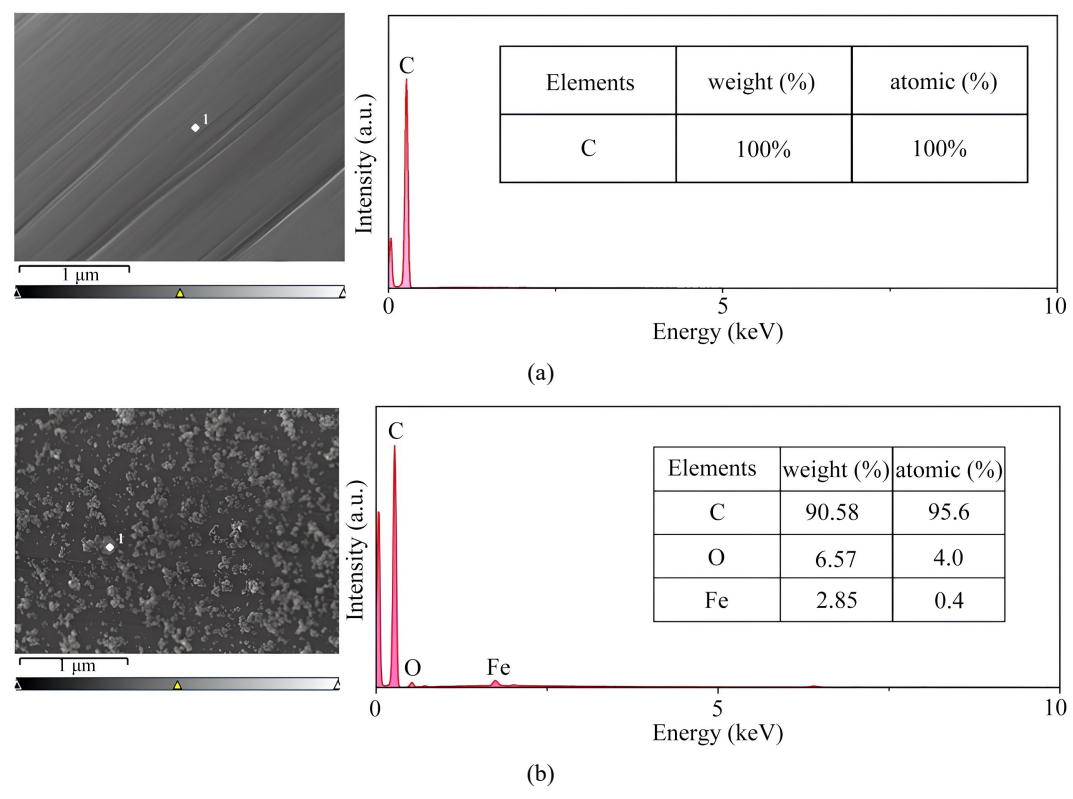


Figure 5. Particle size distribution histograms of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ prepared at different temperatures: (a) $T = 160^\circ\text{C}$, (b) $T = 170^\circ\text{C}$, (c) $T = 180^\circ\text{C}$, and (d) $T = 190^\circ\text{C}$
图 5. 不同温度下制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的粒径分布直方图。(a) $T = 160^\circ\text{C}$, (b) $T = 170^\circ\text{C}$, (c) $T = 180^\circ\text{C}$ 和(d) $T = 190^\circ\text{C}$



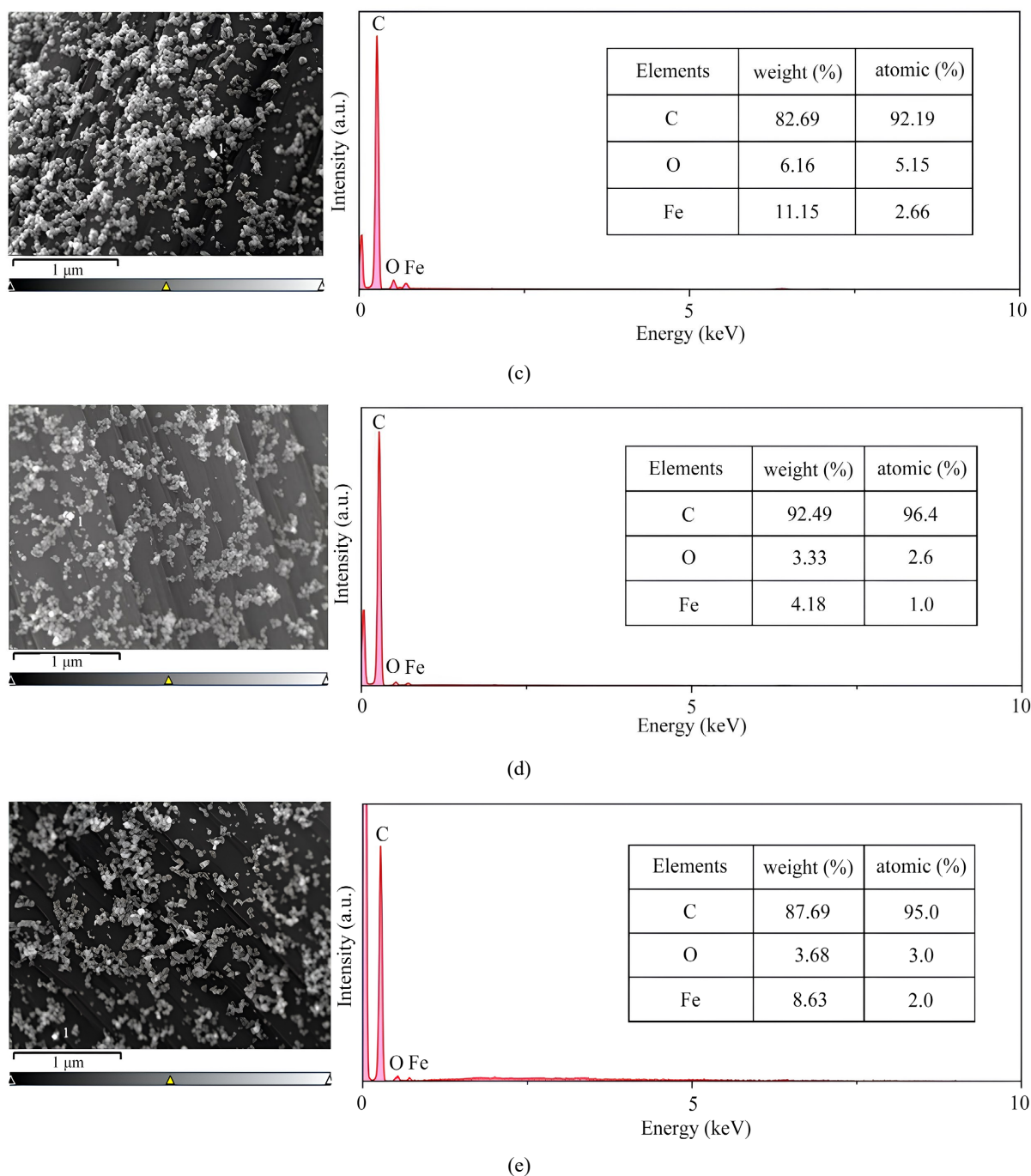


Figure 6. EDS spectra of carbon cloth and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ prepared at different temperatures: (a) carbon cloth; (b) $T = 160^\circ\text{C}$; (c) $T = 170^\circ\text{C}$; (d) $T = 180^\circ\text{C}$; (e) $T = 190^\circ\text{C}$

图 6. 不同温度下制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 以及碳布的 EDS 图谱。(a) 碳布; (b) $T = 160^\circ\text{C}$; (c) $T = 170^\circ\text{C}$; (d) $T = 180^\circ\text{C}$; (e) $T = 190^\circ\text{C}$

进而在不同初始 pH 下, 180°C 制备的纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量见图 8, 由图可知, 当溶液 pH 为 3~7 时, 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量随 pH 上升而增加, 在 $\text{pH} = 7$ 时, 吸附容量最大为 20.89 mg/g , 当溶液 pH 在 7~10 时, 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量随 pH 上升而下降。表明纳米氧化铁@碳布复合材料在中性溶液中除氟效率最佳。

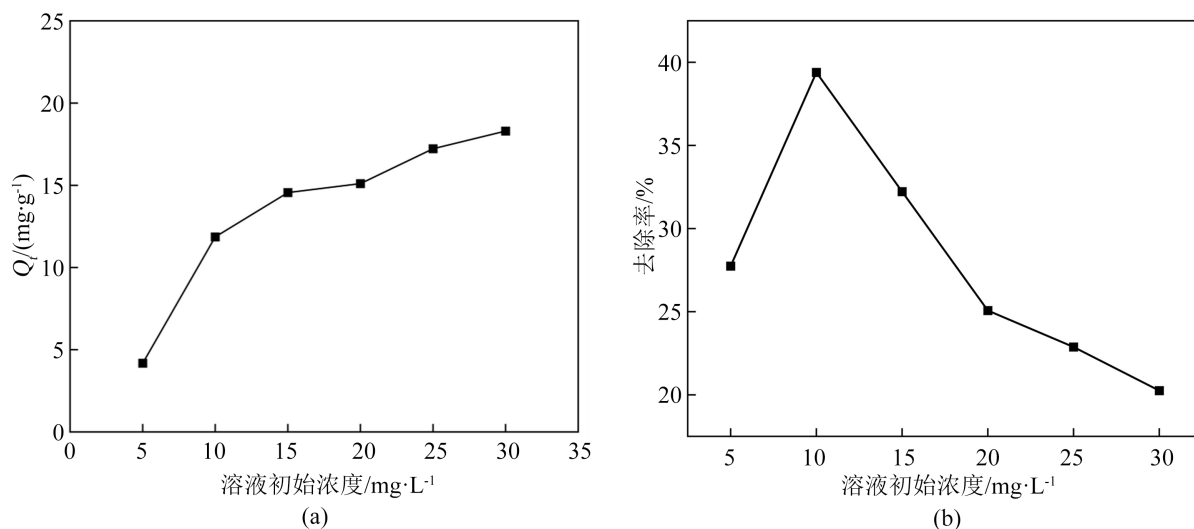


Figure 7. Fluoride ion adsorption capacity and removal efficiency of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ at different fluoride ion concentrations: (a) adsorption capacity; (b) removal efficiency

图 7. 不同氟离子浓度下 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 对氟离子的吸附容量和去除率。(a) 吸附容量; (b) 去除率

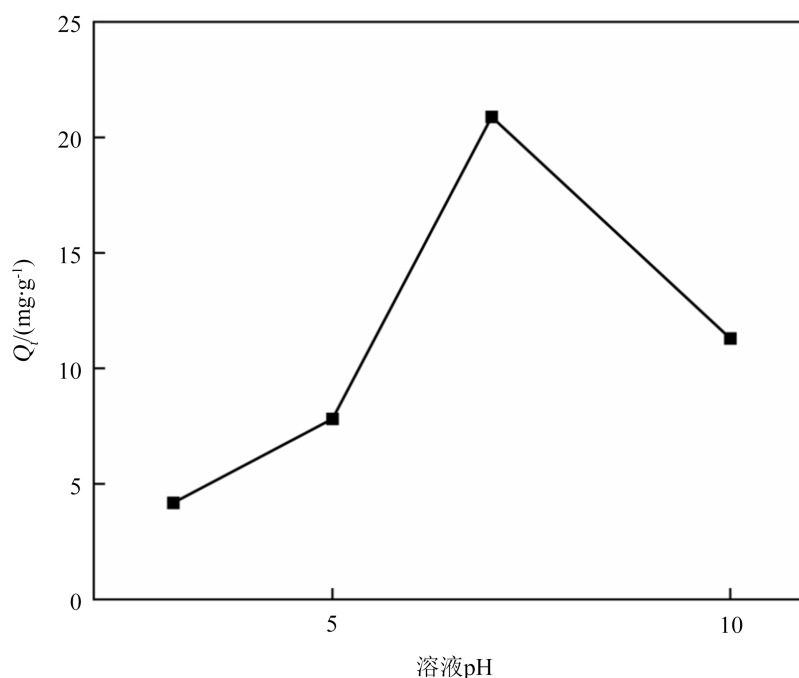


Figure 8. Fluoride ion adsorption capacity of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ at different pH values

图 8. 不同 pH 下 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 对氟离子的吸附容量

不同温度下纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子吸附容量见图 9, 由图可知, 在 25°C 、 35°C 和 45°C 下纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附容量分别为 17.83、20.89 和 23.82 mg/g , 随温度的升高, 吸附容量呈上升趋势。

动力学拟合结果如图 10 所示, 动力学模型的数据列于表 1。可以看出纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附过程经准一级和准二级动力学模型的拟合后, 其相关系数 R^2 分别为 0.40581 和 0.9994。因此, 该去氟过程更符合准二级动力学模型, 说明该吸附过程为化学吸附主导的吸附过程[16]。

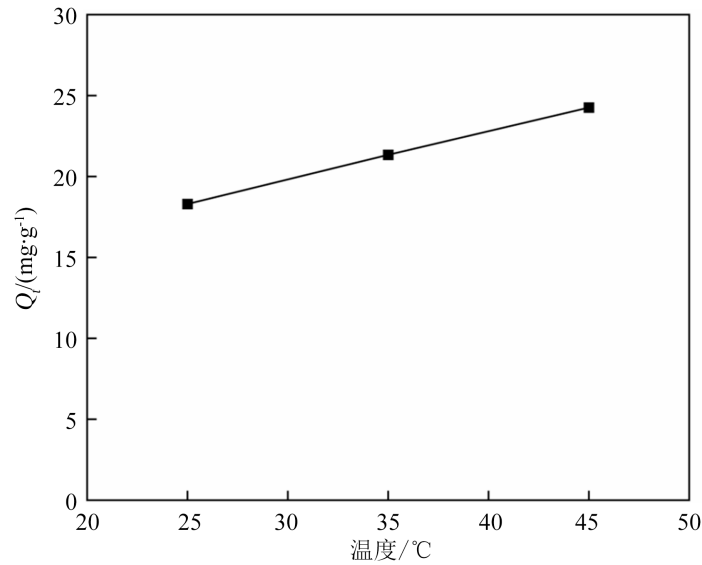


Figure 9. Fluoride ion adsorption capacity of Fe₂O₃@C at different temperatures
图 9. 不同温度下 Fe₂O₃@C 对氟离子的吸附容量

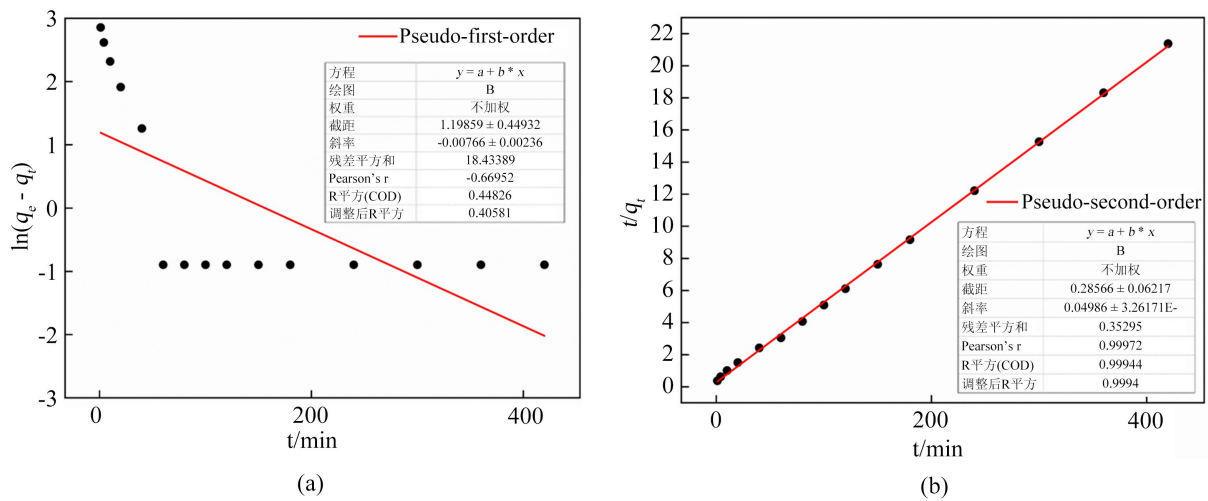


Figure 10. Adsorption kinetic fitting curves of fluoride ions onto nano-Fe₂O₃@carbon cloth composite: (a) pseudo-first-order; (b) pseudo-second-order
图 10. 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附动力学拟合曲线。(a) 准一级；(b) 准二级

Table 1. Adsorption kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for fluoride ions onto nano-Fe₂O₃@carbon cloth composite

表 1. 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的准一级模型、准二级模型的吸附动力学参数

Experimental		Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R ²	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg·min)	R ²
19.65	3.32	0.0077	0.40581	20.06	0.050	0.9994

本工作中，纳米氧化铁@碳布复合材料在 pH = 7、初始氟离子浓度为 10 mg/L 的条件下，去除率达到 39.4%，对应吸附容量为 11.87 mg/g (该值主要基于碳布基底的质量计算，实际负载的纳米氧化铁质量

微小)。作为自支撑复合材料,本材料避免了传统粉体吸附剂使用后难以分离回收的难题。与文献报道的同类吸附剂相比,本材料的吸附容量处于相近水平。例如,Fe-Al 双金属氧化物吸附剂[17]在初始氟离子浓度为 10 mg/L、投加量为 0.75 g/L 时,除氟率可达 90.40%,实验吸附容量为 12.04 mg/g。本材料去除率偏低的主要原因是实验所用碳布基底面积仅为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$,总活性位点数量有限,导致在 50 mL、10 mg/L 的氟离子溶液中单位体积的吸附剂投加量不足,从而限制了去除效率。此外,与同样具有自支撑结构的纤维状吸附剂相比,本工作的纳米氧化铁@碳布复合材料具有原料成本低、制备工艺简单的优势。例如,磁性 La-Mn-Fe 三金属氧化物纳米纤维[18]虽在初始浓度 10~25 mg/L 下可获得 173.30~199.60 mg/g 的高吸附容量,但其制备过程复杂,且因含有稀土元素导致成本较高。

4. 结论

本文通过水热合成法原位制备碳布负载纳米氧化铁复合材料,用其替代传统散粉类吸附剂,利用高化合价铁离子高效去除废水中氟离子。随后对所制备的复合材料的吸附性能进行测试,研究了吸附温度、溶液初始浓度、溶液初始 pH 值等对氟离子吸附性能的影响规律。此外,还研究了纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附机制。得出以下结论:

- 1) 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为初始原料,碳布作为基底,用水热法原位合成了纳米氧化铁@碳布复合材料,纳米氧化铁颗粒呈现球状。160℃、170℃、180℃和 190℃下制得纳米氧化铁微粒的平均粒径分别为 30.57、39.50、40.01 和 42.94 nm。纳米氧化铁的粒径随着温度的提高而增加。
- 2) 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附能力,随体系温度的升高而逐渐上升;随着 pH 值的升高,复合材料对氟离子的吸附性能先升高后下降,当 pH 值为 7.0 时,吸附容量最佳;随着溶液初始浓度的升高,复合材料对氟离子的吸附性能逐渐升高且增速趋于平缓,在室温下,当初始氟离子浓度为 10 mg/L (溶液 pH 为 7.0,以 160 r/min 的速度磁力搅拌 2 h)时,去除率最佳,达到了 39.4%,此时吸附容量为 $11.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
- 3) 纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附符合准二级动力学模型,相关系数 R^2 为 0.9994,表明纳米氧化铁@碳布复合材料对氟离子的吸附是一个以化学吸附为主导的过程。

基金项目

本研究得到湖北省区域科技创新计划,国际科技合作项目(2025EHA025)、湖北省教育厅科研基金项目(B2023071)、十堰市量子信息与精密光学重点实验室研究生创新基金(SYZDK12024Y04)、以及湖北汽车工业学院博士启动基金项目(BK202317)的资助。

参考文献

- [1] Karunanithi, M., Agarwal, R. and Qanungo, K. (2019) A Review of Fluoride Removal from Groundwater. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **63**, 425-437. <https://doi.org/10.3311/ppch.12076>
- [2] 李祥志, 曹文庚, 李英, 等. 含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J]. 中国地质, 2024, 51(2): 457-482.
- [3] Yadav, K.K., Kumar, S., Pham, Q.B., Gupta, N., Rezaia, S., Kamyab, H., *et al.* (2019) Fluoride Contamination, Health Problems and Remediation Methods in Asian Groundwater: A Comprehensive Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **182**, Article 109362. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.045>
- [4] 陈东. 饮用水除氟技术研究综述[J]. 山东化工, 2021, 50(2): 261-262.
- [5] Sun, J., Dong, Y., Sun, L., Fan, D., Zhang, H., Yang, M., *et al.* (2026) Material Innovations and Defect-Driven Mechanisms in Capacitive Deionization for Efficient Fluoride Removal. *Desalination*, **622**, Article 119738. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119738>
- [6] Hermes, C.E.C., dos Santos, D.F., da Silva Fonseca, B.C., Fonseca, I.M., Quesada, H.B., de Barros, M.A.S.D., *et al.* (2026) Multivariable Optimization of Activated Carbon Derived from Sapucaia (*Lecythis pisonis*) Shells for Enhanced

- Acetaminophen Adsorption. *Materials Science and Engineering: B*, **328**, Article 119356. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2026.119356>
- [7] 胡娇娇. 温度对活性炭吸附效率影响[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术, 2021(6): 116.
- [8] 罗士宇. 改性铝酸钙对水中氟的去除性能及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2024.
- [9] 唐佳伟, 张锁, 刘兆峰, 等. 吸附法去除水中 F⁻进展及其在矿井水处理中发展方向[J/OL]. 煤炭科学技术, 2024. <https://www.chinacaj.net/MTKJ/468042>, 2023-03-20.
- [10] 任大成, 王世华. 纳米氧化铁制备中的团聚问题[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3): 425-426.
- [11] Isik, Z., Bouchareb, R., Saleh, M. and Dizge, N. (2022) Iron Oxide Particles Loaded Activated Carbon Cloth and Comparison of Adsorption and Fenton Reaction for Efficient Cationic and Anionic Dyes Removal. *Water, Air, & Soil Pollution*, **233**, Article No. 150. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05614-9>
- [12] 庄严, 黄赳, 朱晓芳, 等. 铁碳纤维纳米二氧化铈复合材料吸附 As 的性能与机理[J]. 中国环境科学, 2024, 44(10): 5596-5606.
- [13] 孙博. 碳布负载硅酸锂复合材料的制备与吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [14] Yang, H., Shi, B. and Wang, S. (2018) Fe Oxides Loaded on Carbon Cloth by Hydrothermal Process as an Effective and Reusable Heterogenous Fenton Catalyst. *Catalysts*, **8**, Article 207. <https://doi.org/10.3390/catal8050207>
- [15] Sun, B., Chen, W., Zhang, H., Elmarakbi, A. and Fu, Y. (2023) Li₂Si₂O₅ Nano-Brush Coated Carbon Cloth as a Potential Solution for Wastewater Treatment. *Separation and Purification Technology*, **310**, Article 123085. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123085>
- [16] Wang, R., Deng, L., Fan, X., Li, K., Lu, H. and Li, W. (2021) Removal of Heavy Metal Ion Cobalt (II) from Wastewater via Adsorption Method Using Microcrystalline Cellulose-Magnesium Hydroxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, **189**, 607-617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.156>
- [17] 叶长青, 朱德臻, 缪颖, 等. 一种双金属除氟材料的制备方法及其应用[P]. 中国专利, CN202411298717.9. 2026-04-03.
- [18] Jian, S., Chen, Y., Shi, F., Liu, Y., Jiang, W., Hu, J., *et al.* (2022) Template-Free Synthesis of Magnetic La-Mn-Fe Tri-Metal Oxide Nanofibers for Efficient Fluoride Remediation: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Reusability. *Polymers*, **14**, Article 5417. <https://doi.org/10.3390/polym14245417>