

碳纳米管复合材料在吸附领域的研究进展

姜丽丽^{1,2} 沈峰满¹ 邹宗树¹ 李树军² 李传通² 侯新刚²

(1.兰州理工大学材料科学与工程学院,兰州 730050;2.东北大学冶金学院,沈阳 110006)

摘 要 碳纳米管比表面积非常大,且具有很高的比表面能,这些特性能够满足吸附材料的基本要求。介绍了碳纳米管复合材料的基本结构和性能,综述了碳纳米管复合材料在吸附剂领域的应用进展,展望了碳纳米管复合材料在吸附剂领域的应用前景。

关键词 碳纳米管复合材料,吸附剂,进展,吸附

Research progress of carbon nanotube composite material in the field of adsorption

Jiang Lili^{1,2} Shen Fengman¹ Zou Zongshu¹ Li Shujun² Li Chuantong² Hou Xingang²

(1.College of Materials Science and Engineering,Lanzhou University of Technology ,Lanzhou 730050;
2.College of Metallurgy,Northeastern University Shenyang 110006)

Abstract Carbon nanotube has a large specific surface area and a higher specific surface energy which can meet essential requirements of adsorption materials.The basic structure and property of carbon nanotube were introduced,the application progress and prospects in the field of adsorption were summarized.

Key words carbon nanotube composite material,adsorbent,progress,adsorption

吸附剂是能够有效的从气体或液体中将某些特定物质去除的固体物质。因此对吸附剂表面结构和表面面积提出了很高的要求,同时对吸附质有很好的吸附效果。传统的吸附剂材料对吸附质的吸附效果有一定的局限性,例如吸附速率慢、吸附容量小等。因此需要开发一种全新的吸附材料来满足人们对吸附剂材料的要求。

吸附剂的吸附性能很大程度上取决于它的比表面积和吸附容量,因此对材料的要求首先必须有很大的比表面积。随着现代科技的发展,许多新的材料不断的被科学家发现并研究,自从 1991 年日本电镜学家 Lijima 用真空电弧蒸发石墨电极制备出碳纳米管(CNTs)后^[1],国内外科学家就对这种全新的碳材料进行了大量的应用研究。碳纳米管作为一种一维的纳米材料,它具有质量轻、比表面积较大(一般在 $200\text{m}^2/\text{g}$)^[2]和表面活性高等优良的物理化学性能。因此,碳纳米管可以作为一种良好的吸附材料应用于环境保护等领域。笔者主要介绍了碳纳米管复合材料作为吸附剂吸附水中的金属离子和其

他有机化合物的研究进展情况。

1 碳纳米管的结构和性能

碳纳米管又称巴基管,其中碳原子以 sp^2 杂化为主,形成一种中空 of 的管状结构。碳纳米管表面能够与一些具有共轭性的大分子以非共价键的形式复合,这也是制备碳纳米管复合材料的基础。碳纳米管不仅具有丰富的中空管状结构,也有较高的比表面能,它的这种性质赋予了碳纳米管一些特殊的物理化学性能,利用它的较高比表面能可使碳纳米管与其他物质相结合而形成碳纳米管复合材料。这种复合材料能够应用于电学、光学和医学等不同领域,而它作为一种吸附材料在环境保护领域的研究还比较少。将碳纳米管复合材料作为吸附剂来研究才刚刚起步,随着现代化的发展,人们对环境的要求越来越严格,传统的吸附材料不能满足人们的需求,因此碳纳米管复合材料作为吸附剂来处理有机或无机污染物具有巨大的发展前景。

Yang 等^[3-4]利用碳纳米管去除水中的苯酚、苯

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51304101);国家自然科学基金地区基金(51764039);甘肃省高等学校科研项目(2015B-033);甘肃省青年科学与工程基金项目(1606RJYA)

作者简介:姜丽丽(1982-),女,博士,讲师,主要从事纳米材料的制备及性能研究。

胺和染料等污染物,发现去除效率高,但是去除后的污染物浓度还不能满足国家对污染物含量的要求,因此提高其吸附能力必须要增加吸附材料表面的吸附活性位点的数量。对此,许多研究学者将一些氧化物和分子化合物与碳纳米管相结合从而制备出碳纳米管复合材料,用以提高其吸附性能。

2 碳纳米管/金属氧化物吸附剂的应用

周旭健等^[5]研究了碳纳米管对二噁英的吸附,结果表明碳纳米管对二噁英的吸附除了物理吸附外还存在其他吸附方式,而且当碳纳米管与金属氧化物结合时,其吸附能力增强。李庚等^[6]研究了一种钼改性载锰碳纳米管对单质汞的催化氧化特性,研究表明 HCl 的存在有助于催化剂对汞的吸附氧化。Alijani 等^[7]研究了一种有自然磁性的碳纳米管复合材料,并研究了其对汞的吸附性能,结果表明纳米复合材料具有超顺磁性,在室温下对汞的吸附量为 200mg/g,去除率达到 99.1%。Zhang 等^[8]利用一次性溶剂热法将 $\text{ZnLa}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ 与多壁碳纳米管(MWCNTs)复合,并且研究了复合材料对甲基橙的吸附性能和机理。结果表明 MWCNTs 复合材料的饱和磁化强度达到 61emu/g, MWCNTs 复合材料对甲基蓝的吸附量在 30min 时达到 81mg/g。Kholdam 等^[9]将 NiCoAl 双氢氧化物与 MWCNTs 复合通过共价键的作用形成 NiCoAl-LDH/MWCNTs 复合材料,并且研究了吸附剂用量、pH 和时间对复合材料吸附染料过程的影响。结果表明,在最优条件下碳纳米管复合材料对染料的最大吸附量达到 196.08mg/g,去除效率为 65%。Nalini 等^[10]利用团簇碳纳米管与氧化铝复合制备复合材料,并研究了复合材料对金属阳离子和阴离子的吸附性能。结果表明,在 pH=2 时复合材料对 Cr 离子的吸附效果最好,在 pH=7、9 时对 Cd 离子吸附达到最佳,而且它们的饱和吸附量分别为 264.5 和 229.9mg/g。热力学和动力学研究说明复合材料对金属离子的吸附具有很好的效果,具有很大的应用前景。杜仕国等^[11]以钛酸丁酯为主要原料利用溶胶回流的方法在碳纳米管表面制备了纳米 TiO_2 ,并且研究了复合材料对含三硝基甲苯(TNT)废水的吸附性能。结果表明,复合材料的吸附属于一级动力学吸附,而且它的吸附速率常数为 0.16mg/(L·h),具有很好的吸附效果。

3 碳纳米管/高分子吸附剂的应用

Dai 等^[12]用一种席夫碱和微碳纳米管进行复合

并研究复合材料对金属离子的吸附性能。结果表明,这种复合材料是席夫碱通过共价接枝的方法负载到碳纳米管表面的,复合材料能够富集水中的多种痕量金属离子,并且能够处理再生水使其恢复水质达到自然水平的 91%~105%。赵冬梅等^[13]研究了石墨烯和碳纳米管这两种碳素材料所形成的石墨烯/碳纳米管复合材料,研究发现复合材料对甲基蓝的最大吸附量达到 81.97mg/g,去除率达到 97%。荣杰锋等^[14]利用羧基化 MWCNTs 与 N-丙基乙二胺结合制备 MWCNTs 复合材料,并且研究了复合材料对有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的吸附效果。结果表明,在优化实验条件下,复合材料对两种有机农药残留的回收率达到 78.6%~109.6%,满足国家对农药残留的检测要求。Qiu 等^[15-18]先后制备出碳纳米纤维/碳泡沫复合材料、碳纳米管/石墨烯复合气凝胶材料和超轻的可压缩石墨烯气凝胶等一系列高性能油水分离材料。研究表明,充分利用这些功能材料的超轻、大孔隙以及良好的压缩性等特点,使其展示出优异的油类吸附与回收性能。南辉等^[19]采用环氧树脂作为前驱体,利用负载碳纳米管的铝板为接收基板,制备出了碳纳米管/环氧树脂复合纤维材料,并且对这种复合材料进行了吸油性能的探索。研究表明,复合材料具有很好的吸油性能,吸附量达到 11.9mg/g,可吸附超过自身质量 10 倍的油类。尹玉立等^[20]采用聚苯胺包覆的磁性碳纳米管为载体,以壬基酚(NP)为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂制备新型磁性壬基酚印迹复合萃取材料。并且研究了其对酚类污染物的吸附性能。结果表明,复合材料对酚类具有很好的吸附效果,其吸附量达到 38.46mg/g,能够很好的分离酚类污染物,这种复合材料为酚类环境污染物的分离富集和测定提供了新思路。Xiang 等^[21-22]将 0.033mg/mL 经混酸处理的 MWCNTs 分散在制备液中,用溶剂热法制备出了 $\text{CNT}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ($\text{BTC}=1,3,5\text{-苯三甲酸}$)。Prasanth 等^[23]将不同质量经纯化处理的单壁碳纳米管(SWCNTs)分散到制备液,经水热法制备了不同 SWCNTs 含量的 $\text{SWCNTs}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 复合物。Jiang 等^[24]将 1mg/mL 功能化的管径为 50~100nm 的 MWCNTs 分散于制备 MOF-5 的溶液中,采用溶剂热法制备出复合材料 MOF-5/MWCNTs。Lee 等^[25]将 MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 超声分散在制备 MOF-5 的溶液中,用溶剂热法分别制备了

MWCNT-MOF5 (MM-5) 和 Pt-MWCNT-MOF5 (PMM-5) 复合材料, 但 MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 的分散不均匀。

评价吸附剂性能的指标不仅包括吸附性能的好坏, 而且还包括重复利用次数、解吸附的能力和材料的稳定, 任晓东等^[26]制备出磁性碳纳米管复合材料并且利用复合材料对硝基咪唑进行吸附研究和对材料的稳定性进行了研究。结果表明, 磁性碳纳米管复合材料具有很好的吸附性能, 而且稳定性实验证明其铁离子溢出率为 0.0869%, 具有良好的稳定性。吴秀颖等^[27]利用 MWCNTs 为基体, 制备出了磁性碳纳米管吸附材料, 并且研究了其吸附性能和吸附材料的重复利用次数, 结果表明复合材料重复利用 10 次仍具有很好的吸附效果。吸附剂具有良好的解吸附能力和效率, 同时具有良好的稳定性, 吸附材料才能循环使用从而降低生产成本, 吸附材料才具有工业利用价值。

4 结语

碳纳米管以其优异的物理化学结构和性能得到了深入的研究和发展, 尤其是其表面性能使其在吸附剂领域有了深入研究, 其大的比表面积和比表面能决定了碳纳米管是一种很好的吸附剂, 而且通过解吸附能够重复利用, 具有一定的再生性能, 具有很大的工业利用价值和应用前景。然而人们对碳纳米管复合材料的吸附能力研究还不充分, 对其吸附过程的影响因素了解不多, 尤其是碳纳米管复合材料作为吸附剂时, 它的吸附机理研究不明确; 另一方面, 作为纳米复合材料基体的碳纳米管成本比较高, 不能够大批量的制备与使用, 使复合材料吸附剂难以在工业中得到实际的应用和发展, 而且如何对碳纳米管复合材料进行改性使其对有机和无机污染物均具有良好的吸附效果还有待于深入研究。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56.
- [2] 江奇, 卢晓英, 赵勇, 等. 活化条件对活性碳纳米管比表面积的影响[J]. 物理化学学报, 2006, 22(1): 43-47.
- [3] Yang K, Wu W, Jing Q, et al. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotube[J]. Environment Science Technol, 2008, 42(21): 7931-7936.
- [4] Gong J L, Wang B, Zeng G, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 1517-1522.
- [5] 周旭健, 李晓东, 徐帅玺, 等. 多孔碳材料对二噁英吸附性能的研究评述及展望[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(1): 76-81.
- [6] 李庚, 钟斌, 彭三珑. 改性碳纳米管对富氧燃烧烟气中单质汞的催化氧化特性[J]. 热力发电, 2016, 45(1): 20-24.
- [7] Alijani H, Shariatinia Z, Mashhadi A A. Water assisted synthesis of MWCNTs Over natural magnetic rock: an effective magnetic adsorbent with enhanced mercury (II) adsorption property[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281(12): 468-481.
- [8] Zhang Y N, Nan Z D. Preparation of magnetic ZnLa_{0.02}Fe_{1.98}O₄/MWCNTs composites and investigation on its adsorption of methyl orange from aqueous solution[J]. Material Research Bulletin, 2015, 66(6): 176-185.
- [9] Khodam F, Rezvani Z, Amani-Ghadim A R. Enhance adsorption of acid red 14 by co-assembled LED/MWCNTs nanohybrid: optimization, kinetic and isotherm[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 1286-1294.
- [10] Nalini S, Meha J, Nishith V. Composite nanoflower of carbon nanotubes and activated alumina: an efficient sorbent for heavy metal removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235(1): 1-9.
- [11] 杜仕国, 闫军, 汪明球, 等. 纳米 TiO₂/碳纳米管复合颗粒的制备及光催化降解 TNT 废水[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 862-866.
- [12] Dai B Y, Cao M R, Fang G Z, et al. Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 210-220(6): 103-110.
- [13] 赵冬梅, 李振伟, 李领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72(2): 185-200.
- [14] 荣杰峰, 韦航, 黄伙水, 等. 羟基化多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-质谱测定茶叶中有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(1): 8-15.
- [15] Hu H, Zhao Z B, Qiu J S, et al. Compressible carbon nanotube graphene hybrid aerogels with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil sorption[J]. Environment Technolical Letter, 2014, 1(3): 214-220.
- [16] Hu H, Zhao Z B, Qiu J S, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2219-2223.
- [17] Xiao N, Zhou Y, Qiu J S, et al. Synthesis of a carbon nanofiber/carbon of oil and water[J]. Carbon, 2013, 59(8): 530-536.
- [18] Yu C, Fan L M, Yang J, et al. Phase-reversal emulsion catalysis with CNT-TiO₂ nanohybrids for the selective oxidation of benzyl[J]. Chemical A Euro Journal, 2013, 19(48): 16192-16195.
- [19] 南辉, 王冲, 王刚, 等. 碳纳米管/环氧树脂复合纤维棉宏量制备及其吸油性能[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1194-1200.
- [20] 尹玉立, 龙芳, 饶维, 等. 磁性碳纳米管表面新型壬基酚印迹纳米复合材料制备及吸附性能[J]. 应用化学, 2015, 32(4): 472-480.