

碳基纳米材料及其在吸附大分子有机物中的应用研究进展

王 莹 张力婧 张宇航

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 碳基纳米材料的形貌和结构多种多样,包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、有序介孔碳材料和纳米多孔碳材料等,因具有较大的比表面积等特殊的理化性质,对大分子有机物的吸附具有较好的应用前景。综述了碳基纳米材料的制备及其对吸附大分子有机物的应用,并探讨了该领域面临的问题及今后的发展方向。

关键词 碳基纳米材料,吸附,大分子有机物,应用,进展

Research progress of carbon based nanomaterial and their application in the adsorption of macromolecular organic compound

Wang Ying Zhang Liqiang Zhang Yuhang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract The morphology and structure of carbon based nanomaterials are varied, including single wall carbon nanotubes, multi walled carbon nanotubes, ordered mesoporous carbon materials, nano porous carbon materials and so on. Because of their special physical and chemical properties such as larger specific surface area, the adsorption of macromolecular organic materials has a good prospect. The preparation of carbon based nanomaterials and their applications in the adsorption of macromolecular organic compounds were reviewed. The problems faced in the field and the future development directions were also discussed.

Key words carbon based nanomaterial, adsorbent, macromolecular organic compound, application, progress

随着化学工业的飞速发展,药物、有毒有机污染物、染料和农药等有机物的排放引起人们的关注^[1-3]。“绿色化学”的理念也对吸附有机物的材料提出了更高的要求^[4-6]。碳基纳米材料是以碳为基础发展起来的纳米材料,此类材料以物理化学性能稳定、较高的比表面积和孔隙结构发达等特点,在吸附有机大分子领域显示出优越的性能^[7-9]。碳基纳米材料被发现以来,引起了材料科学家的广泛关注。碳基纳米材料的研究已成为基础研究和应用研究的热点。笔者总结了碳基纳米材料的制备及其在吸附大分子有机物中的应用,并探讨了该领域面临的问题及今后的发展方向。

1 对药物的吸附

郑佩等^[10]采用静电组装法制备了二氧化钛

(TiO₂)@碳纳米管复合吸附材料。该材料可用于除去水中的盐酸四环素。研究表明, TiO₂@碳纳米管复合吸附剂对盐酸四环素的最大饱和吸附量为 52.33mg/g; 吸附量随着盐酸四环素初始浓度的增大而增加; 当吸附剂用量为 0.50g/L 时, 吸附效率最高。该吸附过程是自发、吸热过程。苏莎莎等^[11]采用模板碳化法, 制备了一种有序介孔碳材料。研究表明, 该介孔碳材料结构为立方相 Ia3d 型, 高度有序, 比表面积 1438m²/g、孔容 0.98cm³/g、介孔孔径 3.1nm。该介孔碳材料对胆红素吸附量为 187mg/g, 吸附速率快, 到达平衡时间短, 是一种理想的吸附胆红素材料。Niu 等^[12]测试了碳纳米管作为固体吸附剂, 萃取 3 组高极性化合物——抗生素、磺胺类和酚类化合物。碳纳米管对被测物质有很强的吸附性, 可利用醋酸铵为洗脱

基金项目: 辽宁省教育厅项目(L2015299); 创新创业训练项目(2015005)

作者简介: 王莹(1982-), 女, 硕士, 实验师, 主要从事纳米吸附剂的制备与应用。

剂回收使用。该课题组还研究了溶液 pH 对抗生素和酚类化合物的回收率的影响。研究结果表明,碳纳米管对抗生素和磺胺类化合物的吸附能力强于石墨化炭黑,但是对于一些酚类化合物则石墨化炭黑更合适。Rastkari 等^[13]采用单壁碳纳米管作为固体吸附剂,萃取人体尿液中的甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚和叔戊基甲基醚。与商业碳分子筛/聚二甲基硅氧烷纤维相比,单壁碳纳米管纤维具有更好的热稳定性和较长的使用寿命。该方法已经成功应用于 10 名健康男性志愿者尿液中的醚类化合物的测定。Zhang 等^[14]采用单壁碳纳米管作为固体吸附剂,萃取人脑脊液中氨基酸类神经递质。研究结果表明,单壁碳纳米管富集效率超过 500 倍,检出限达到 $12.9 \times 10^{-12} \sim 42.5 \times 10^{-12} \text{ mol}$ 。该方法已经成功地应用于人脑脊液中氨基酸类神经递质的测量,测量样本由健康受试者及人类免疫缺陷病毒、恶性黑色素瘤和高血压患者提供。Garala 等^[15]研究多壁碳纳米管对提高酒石酸美托洛尔封装效率的影响。研究结果显示,多壁碳纳米管浸渍乙基纤维素微球能够高度改善酒石酸美托洛尔的封装效率。体外药物释放的研究表明,药物微球在 15h 内完全释放,而在同一时间多壁碳纳米管浸渍乙基纤维素微球只有 50%~60% 药物释放。因此,碳纳米管可以用作延长药物释放的载体,增强水溶性高的药物封装的效率。

2 对有毒有机污染物的吸附

谢刚等^[16]采用原位聚合法,制备碳纳米管/聚氨酯复合材料,并用该材料对模拟废水中硝基苯的吸附性能、影响因素及再生后吸附效果进行研究。研究结果表明,碳纳米管/聚氨酯复合材料对硝基苯具有较强的吸附能力。在 pH=5.4、投加量 2g/L、接触时间 24h 条件下,升高温度会提高初始吸附速率,但会降低碳纳米管/聚氨酯复合材料的饱和吸附量。饱和后的复合材料采用简单加热即可再生,再生后对硝基苯的吸附能力没有明显下降。冯欣欣等^[17]考察了颗粒活性炭、粉末活性炭和碳纳米管对太湖水和污水厂尾水中的可溶性有机物——腐殖酸类(C1)、色氨酸类蛋白(C2)和酪氨酸类蛋白(C3)的吸附特征。研究结果表明,由于粉末活性炭和碳纳米管具有发达的中孔孔隙结构,对水中大分子有机物具有较高的吸附容量,但颗粒活性炭微孔结构发达却不利于吸附水中腐殖酸等大分子有机物。粉末

活性炭对太湖水中 C1、C2 和 C3 的吸附速率分别为 0.278、0.358 和 0.359 min^{-1} ,表现出较高的吸附速率。而颗粒活性炭对太湖水中 C1、C2 和 C3 的吸附速率仅为 0.014、0.051 和 0.039 min^{-1} ,其吸附速率明显低于粉末活性炭和碳纳米管。张璇等^[18]采用化学活化法,以玉米淀粉为原料制备了一种多孔碳材料,用于吸附液体苯,并考察其最佳制备条件。研究结果表明,在温度为 350℃ 碳化、温度为 800℃ 活化的条件下,制得的多孔碳材料以微孔和介孔为主,孔道结构较为有序,孔隙结构发达,对苯的吸附量高达 5950mg/g。朱瑶瑶等^[19]采用软模板法,以酚醛树脂为碳源,硝酸铁为添加剂,制备载铁介孔碳复合材料,并考察了未载铁介孔碳和载铁介孔碳对对氯酚的吸附性能。研究结果表明,载铁介孔碳复合材料具有孔径均一且高度有序的二维六方介孔结构。在初始浓度为 $1.20 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 、吸附剂为 0.5g/L 的条件下,未载铁介孔碳对对氯酚的去除率为 46.6%,而载铁介孔碳对对氯酚的去除率为 94.6%。载铁介孔碳材料的去除率为未载铁介孔碳的 2 倍,载铁介孔碳材料的饱和吸附容量为未载铁介孔碳的 3 倍。Liu 等^[20]以膨胀石墨、蔗糖和磷酸为碳源,制备分层微纳米多孔碳材料。研究结果表明,分层微纳米多孔碳材料由沉积在内部的活性炭和外表面布满毛孔的膨胀石墨构成,活性炭的层厚度为 100nm,其比表面积为 $1978 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。对苯酚的最大静态吸附量为 241.2 mg/g,略高于商业活性炭的 220.4mg/g。此外,分层微纳米多孔碳材料的动态吸附容量是商业活性炭的三倍。这表明,分层微纳米多孔碳材料是高效的去除水溶液中苯酚的吸附剂。Kruszka 等^[21]制备了新型碳纳米纤维和多分支碳纳米管,并考察吸附水溶液中苯酚的能力。研究结果表明,碳纳米纤维和多分支碳纳米管有类似的直径。对非多孔碳纳米材料来说,碳纳米纤维、多分支碳纳米管和多壁碳纳米管表面功能的浓度决定了苯酚的吸附机理。并解释了苯酚的位移和石墨上的吸附焓之间的差异。

3 对染料大分子的吸附

刘玉荣等^[22]采用嵌段共聚物聚二甲基硅氧烷-聚氧乙烯和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯为混合模板剂制备有序介孔碳材料。该介孔碳材料结构为体心立方 Im3m 型,具有非常狭窄的孔径分布,比表面

积为 $798\text{m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $0.53\text{cm}^3/\text{g}$ 、介孔孔径为 5.8nm 。还研究了该介孔碳材料对甲基橙、亚甲基蓝和碱性品红 3 种染料大分子的吸附性能,最大吸附能力分别为 $820\text{mg}/\text{g}$ 、 $625\text{mg}/\text{g}$ 和 $525\text{mg}/\text{g}$ 。谭腾飞等^[23]采用水热法,以葡萄糖为碳源、氨水和谷氨酸为添加剂,制备了一系列氨基功能化碳材料,并考察了这些碳材料对活性艳红的吸附性能。研究结果表明,只有葡萄糖为碳源制备的碳微球对活性艳红的最大吸附量为 $6.28\text{mg}/\text{g}$,加入氨水和谷氨酸作为共聚物制得的碳材料对活性艳红的最大吸附量达到 $37.0\text{mg}/\text{g}$ 。Eskandarian 等^[24]将多壁碳纳米管聚亚胺树状大分子进行改性,并研究该材料吸附染料的能力。通过改变染料溶液的 pH、染料的初始浓度和吸附剂用量等参数,考察改性碳纳米管对纺织废水中染料的去除能力。研究结果表明,改性碳纳米管对染料的去除率达到 95%,对阴离子染料分子的去除率从 17.7% 提高到 99.9%。Selen 等^[25]利用化学气相沉积法合成的多壁碳纳米管作为吸附剂,除去水溶液中的亚甲基蓝。并对多壁碳纳米管吸附性能的影响因素进行了研究,包括初始 pH、接触时间、剂量、初始浓度和温度。研究结果表明,在温度为 323°C 条件下,最大吸附容量为 $95.30\text{mg}/\text{g}$,表明多壁碳纳米管有效吸附了亚甲基蓝。热力学数据表明,多壁碳纳米管的吸附是一个自发的,吸热的过程。

4 对农药的吸附

杨小兵等^[26]考察了黑碳对土壤中呋喃丹吸附与解吸行为的影响。分别在 250°C 、 450°C 和 850°C 条件下,以小麦秸秆为原料制备黑碳,并测定黑碳的比表面积、孔体积及呋喃丹在人工添加黑碳的土壤中的吸附-解吸行为。研究结果表明,随着制备温度逐渐升高,黑碳的比表面积、孔体积和微孔率依次增大;人工添加黑碳的土壤对呋喃丹的吸附容量和吸附强度也随着黑碳添加量的增加而逐步增加,吸附和解吸等温线的非线性也逐步明显。添加高温制备黑碳的土壤的吸附容量、吸附和解吸的非线性也优于添加低温制备黑碳的土壤。添加高温制备黑碳的土壤解吸迟滞现象比较明显。所以,土壤中添加黑碳能在一定程度上保证土壤使用的安全性。Yu 等^[27]研究了多壁碳纳米管的吸附性能,测定了河水中 11 种三嗪类除草剂残留量。11 种目标分析物的线性相关系数的变化范围为 $0.9930\sim 0.9980$,平均

回收率范围为 73%~98%,相对标准偏差为 2.6%~4.2%,方法检测限均低于 $0.1\text{ng}/\text{L}$ 。该方法已应用于对松花江水中 11 种污染物的残留浓度的测定。Guan 等^[28]研究了多壁碳纳米管的吸附性能,并应用于同时测定水果和蔬菜中九种有机磷农药残留。研究结果表明,目标分析物的线性相关系数的变化范围为 $0.9942\sim 0.9996$,平均回收率范围为 71.21%~92.8%,相对标准偏差为 2%~11.8%,检出限均低于 $0.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法已经应用于九种农药在八种不同的水果和蔬菜样品的分析。Asensio-Ramos 等^[29]采用一种新型多壁碳纳米管作为固体吸附剂,萃取 1 组含有 7 种有机磷的农药和含有噻嗪类的不同种类的土壤样品,并利用气相色谱检测氮磷。从线性度、精密度、回收率、准确度和选择性等方面对该方法进行了验证。该方法对样品加标回收率的值介于 54%~91% 之间的三种土壤,检测限在 $2.97\sim 9.49\text{ng}/\text{g}$ 之间,但对噻嗪酮加标回收率的值介于 12%~54% 之间,检测限在 $3.14\sim 72.4\text{ng}/\text{g}$ 之间。

5 结语

碳纳米材料包括碳纳米管、有序介孔碳材料、多孔碳材料、碳纳米纤维、多分支碳纳米管和碳纳米管复合材料等,该类材料具有优异的理化性质,显示出了很好的科研价值和广阔的应用前景。人们尽管在碳基纳米材料的制备及其在吸附大分子有机物中的应用研究方面取得了很大的成就,但大多局限在实验室模拟的环境中,应用到实践领域较少。实现形貌可控、过程简单以及廉价的放量制备的工业化还需要科研人员艰苦的探索。随着科研人员研究的不断深入,相信在不久的将来,碳纳米材料定能改变人类的实际生活。

参考文献

- [1] Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Samadi N, et al. Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662(1): 90-96.
- [2] 徐开雄, 吴世遼, 王晓宁. 活性炭吸附脱除高压聚乙烯装置返回气中丙醛的研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2014, 34(4): 9-12.
- [3] Deng J, Shao Y, Gao N, et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solu-

- tion[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, s193/194(12): 339-347.
- [4] Salam M A, Burk R. Novel application of modified multiwalled carbon nanotubes as a solid phase extraction adsorbent for the determination of polyhalogenated organic pollutants in aqueous solution[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 390(8): 2159-2170.
- [5] Li Y H, Zhao Y M, Hu W B, et al. Carbon nanotubes-the promising adsorbent in wastewater treatment[J]. Journal of Physics Conference Series, 2007, 61: 698-702.
- [6] Zhou Q, Wang W, Xiao J, et al. Comparison of the enrichment efficiency of multiwalled carbon nanotubes, C18 silica, and activated carbon as the adsorbents for the solid phase extraction of atrazine and Simazine in Water Samples[J]. Microchimica Acta, 2006, 152(3): 215-224.
- [7] Niu H Y, Cai Y Q, Shi Y L, et al. Evaluation of carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the extraction of cephalosporins antibiotics, sulfonamides and phenolic compounds from aqueous solution[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 594(1): 81-92.
- [8] Ghaedi M, Khajehsharifi H, Yadkuri A H, et al. Oxidized multiwalled carbon nanotubes as efficient adsorbent for bromothymol blue[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, 94(5): 873-883.
- [9] Dong M, Ma Y, Zhao E, et al. Using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents for determination of chloroacetanilide herbicides in water[J]. Microchimica Acta, 2009, 165(1): 123-128.
- [10] 郑佩, 秦防, 白波, 等. TiO_2 @碳纳米管吸附去除盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3615-3624.
- [11] 苏沙沙, 顾金楼, 李永生, 等. 介孔碳材料的制备及对胆红素的优越吸附特性[J]. 化工新型材料, 2011, 39(6): 81-83.
- [12] Niu H Y, Cai Y Q, Shi Y L, et al. Evaluation of carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the extraction of cephalosporins antibiotics, sulfonamides and phenolic compounds from aqueous solution[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 594(1): 81-92.
- [13] Rastkari N, Ahmadvhaniha R, Yunesian M. Single-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of low level methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether from human urine[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2009, 877(877): 1568-1574.
- [14] Zhang X L, Yang Q. Using single-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the sensitive determination of Amino acid neurotransmitters in human cerebrospinal fluids[J]. Advanced Materials Research, 2011, 159: 622-627.
- [15] Garala K, Patel J, Patel A, et al. Enhanced encapsulation of metoprolol tartrate with carbon nanotubes as adsorbent[J]. Applied Nanoscience, 2011, 1(4): 219-230.
- [16] 谢刚, 毛宁, 周林成, 等. 改进碳纳米管/聚氨酯复合材料吸附硝基苯[J]. 环境工程学报, 2015, 3(9): 1117-1123.
- [17] 冯欣欣, 杜尔登, 刘翔, 等. 碳基材料对污水厂尾水和太湖水体中 CDOM 的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1534-1540.
- [18] 张璇, 律磊, 王倩, 等. 淀粉基多孔碳材料的制备及对液体苯的吸附[J]. 消防科学与技术, 2015, 34(9): 1131-1134.
- [19] 朱瑶瑶, 凌晓凤, 苗小郁, 等. 载铁有序介孔碳材料的合成及对对氯酚的吸附性能[J]. 功能材料, 2013, 44(12): 1694-1698.
- [20] Liu C B, Chen Z G, Ni C Y, et al. Adsorption of phenol from aqueous solution by a hierarchical micro-nano porous carbon material[J]. Rare Metals, 2012, 31(6): 582-589.
- [21] Kruska B, Wisniewski M, Terzyk A P. Phenol adsorption on different nano-sized carbon materials: first comparative study[J]. Adsorption, 2016, 22(4): 437-444.
- [22] 刘玉荣, 涂铭旌, 张进, 等. 介孔碳材料对染料大分子的吸附性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 116-118.
- [23] 谭腾飞, 闫碌碌, 廉优芬, 等. 氨基功能化碳材料的水热制备及其对活性艳红 K-2BP 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4122-4128.
- [24] Eskandarian L, Pajootan E, Arami M. Novel super adsorbent molecules, carbon nanotubes modified by dendrimer miniature structure, for the removal of trace organic dyes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(38): 14841-14853.
- [25] Selen V, Güler Ömer, Özer D, et al. Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(19): 8826-8838.
- [26] 杨小兵, 陶然. 黑碳对土壤中农药呋喃丹吸附与解吸行为的影响[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 306-309.
- [27] Yu Z G, Qin Z, Ji H R, et al. Application of SPE using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent and rapid resolution LC-MS-MS for the simultaneous determination of 11 triazine herbicides residues in river water[J]. Chromatographia, 2010, 72(11): 1073-1081.
- [28] Guan S X, Yu Z G, Yu H N, et al. Multi-walled carbon nanotubes as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbent for simultaneous analysis of residues of nine organophosphorus pesticides in fruit and vegetables by rapid resolution LC-MS-MS[J]. Chromatographia, 2011, 73(1): 33-41.
- [29] Asensio-Ramos M, Hernández-Borges J, Borges-Miquel T M, et al. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 647(2): 167-176.

收稿日期: 2017-04-17

修稿日期: 2018-05-23