

# 碳纳米管的制备方法及其在环保领域中的应用

李锐<sup>1</sup>, 杨骥<sup>2</sup>, 曹礼梅<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240;  
2. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 介绍了碳纳米管的结构和特性, 综述了其主要的制备方法, 介绍了碳纳米管在环境治理、环境分析和环境保护等领域的应用, 这些应用主要基于碳纳米管本身优异的吸附性能和电化学机械性能, 最后探讨了目前碳纳米管在制备和环境应用中所存在的问题。

**关键词:** 碳纳米管; 合成; 环境保护

**中图分类号:** X-1; O612.4      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2011)02-0105-05

## Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Application in Environmental Protection

LI Rui<sup>1</sup>, YANG Ji<sup>2</sup>, CAO Li-mei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;  
2. College of Resource & Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The structure and characteristics of carbon nanotubes were introduced. The main methods of building carbon nanotubes were also reviewed including some low cost, easy-to-operate and environmentally friendly methods, such as liquid phase synthesis and coal synthesis. Besides, the applications of carbon nanotubes in environmental protection, environmental analysis and other fields were discussed. These applications were based on the outstanding absorbing capability and electro-chemical capability of carbon nanotubes. The existing problems of carbon nanotubes in manufacturing process and in environmental application fields were discussed.

**Key words:** carbon nanotube; synthesis; environmental protection

自从Iijima发现碳纳米管<sup>[1]</sup>以来, 其独特的结构和性能即引起了科学界的高度关注。碳纳米管的奇特性能使它在多种科学领域有着广泛的发展和应

用, 被誉为环境友好并为人类创造奇迹的新材料。因此, 研究开发经济、简单、高效的碳纳米管制备技术成为重要课题。

收稿日期: 2010-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(20777050)

作者简介: 李锐(1985—), 男, 宁夏银川人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化工、环境材料。

## 1 碳纳米管的性能

碳纳米管具有典型的层状中空结构特征,管身是准圆管结构,由六边形碳环微结构单元组成,六边形结构连接完美,端帽部分由含五边形的碳环组成。

碳纳米管强度高、质量轻、性能稳定、柔软灵活、导热性好、比表面积大,具有优异的力学、电磁学和化学性能,主要表现为吸附能力、独特的电学和机械性能。

### 1.1 吸附能力

碳纳米管的吸附作用一方面是由于表面羟基存在于碳纳米管表面能够和某些阳离子键合,从而可吸附金属离子或有机物;另一方面,碳纳米管有着丰富的孔隙结构和巨大的比表面积(理论比表面积达 $8\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ ),因此碳纳米管吸附容量大,有着很强的吸附能力。同时,还可以利用某些方法对碳纳米管进行修饰,从而改变碳纳米管的吸附性能。

### 1.2 电学性能

碳纳米管可以呈现金属或者半导体的特性,这种特性使其能够加速电子传递,加之巨大的比表面积,因此可作为电极修饰材料。通过不同的方法利用碳纳米管对电极表面进行修饰,可使电极引入碳纳米管材料的多孔、大比表面积、带有多种功能基团等特性,使其对一些物质的电化学行为能产生独特的催化效应。

### 1.3 机械性能

碳纳米管中的碳原子采取 $sp^2$ 杂化,因此碳纳米管具有极高的强度、韧性和弹性模量,其理论抗拉强度是钢的100倍,而密度仅仅为钢的1/6,被推测为迄今为止可制备出的最高强度的材料。

## 2 碳纳米管的制备方法

### 2.1 电弧法、激光蒸发合成法、化学气相沉淀法

电弧法<sup>[1]</sup>是指在真空室中充入一定量的惰性气体,用填充有铁或钴作为催化剂的较细的石墨棒作

为阳极,通过石墨电弧法进行反应,在容器内壁上得到富含单壁碳纳米管的碳灰经提纯制备单壁碳纳米管。电弧法制备碳纳米管产物纯度高,制备时间短;对催化剂的组成和含量、制备条件要求较高,所生产的碳纳米管缺陷较多,且易烧结成束,束中还存在很多非晶碳杂质。进行大量制备尚有较大难度。

激光蒸发合成法<sup>[2]</sup>是在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的电阻炉中,通过激光蒸发过渡金属与石墨的复合材料棒,用流动的惰性气体使产物沉积到水冷铜柱上,得到碳纳米管。用该法制备碳纳米管必须要具备一定的外加条件,如强电场、催化剂金属颗粒、氢原子或低温表面,以使其一端开口而利于生长。此法能耗高,实验设备复杂,制备成本高,难以推广应用。

化学气相沉淀法<sup>[3]</sup>是在高温下,通过催化剂作用,使碳氢化合物如 $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ , 苯、乙醇等热解制备碳纳米管。由于可实现连续大规模生产,是目前世界上大规模合成碳纳米管研究的重点。化学气相沉淀法制备碳纳米管反应条件较为苛刻,需对反应温度、催化剂及气体流量比进行优化,制备的多壁碳纳米管结晶度不高,存在许多缺陷。

此外,碳纳米管还有其他制备方法如热解聚合物法、火焰法、离子辐射法、电解法和金属材料原位合成法等。

以上的碳纳米管制备方法方法成熟,应用广泛,但或多或少存在一些缺陷,如成本较高,对制备条件要求较高,实验设备复杂等。因此,科学工作者努力探索一些制备方法简单,成本低廉及环境友好的新型碳纳米管制备工艺,也为碳纳米管制备工艺的发展提供了前进方向。

### 2.2 液相合成法

近年来,出现了一种利用在纯有机溶液中,以镀膜后的硅片为介质制备碳纳米管的方法,即液相合成法。Y.F. Zhang<sup>[4]</sup>等在硅片基质上镀 $2\sim 30\ \text{nm}$ 的铁膜,把硅片浸入装满乙醇或甲醇溶液的容器中,硅片与直流电源连接,用氮气吹脱容器中的空气后,对硅片通电加热至 $500\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ,持续 $2\ \text{h}$ 后可以制得碳纳米管。用该法制备出的碳纳米管管身结构平滑均匀,管壁缺陷少,以多壁碳纳米管居多,外径范围为 $13\sim 26\ \text{nm}$ ,并存在螺旋状碳纳米管,生长于硅片基底端为开口端,另一端端帽完全封闭。该方法制

备碳纳米管实验条件简单,无需昂贵的实验设备,简单易实现,成本低,产物纯度高,结构均匀,易实现批量制备。Y.F.Zhang等认为该法的碳纳米管生长机制是热平衡状态下,在基质表面通过吸附和分解作用发生的催化反应过程。

### 2.3 用煤合成碳纳米管

利用廉价的煤,将其喷入等离子体射流中进行热解是制取碳纳米管的一种新颖的合成方法<sup>[5-6]</sup>。煤粉在氩气的携带下直接喷入等离子体射流,煤粉的粒度为 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ ,煤粉和射流混合以后的反应主要在等离子体发生器中进行。反应的产物主要分为气相和固相,气相产物的主要成分为乙炔和一氧化碳,而固相则为热解残渣和反应器壁含碳纳米管沉积物。用该法制备出的碳纳米管直径最粗可达 $750 \text{ nm}$ ,最细为 $100 \text{ nm}$ 。碳纳米管中包有微小颗粒,碳管的直径和微粒的直径相当,这些微粒成分为Cu和Al,即为原煤所含的灰分。该法直接利用原煤,常压操作、简便、稳定且运行时间长,等离子体发生器的工作不受反应体系变化的干扰,而且具备了实现碳纳米管的连续批量生产的条件。

## 3 碳纳米管在环境保护中的应用

### 3.1 在环境治理中的应用

利用碳纳米管优良的吸附能力,可以处理水中存在的重金属污染物和非金属无机化学毒物以及有机物污染物和有机性化学毒物。

重金属的污染会对人体健康产生巨大危害,碳纳米管对水体中重金属离子的吸附有很好的效果。碳纳米管经过硝酸处理,可把羟基、羰基、羧基等官能团引至碳管表面,使铅离子和碳管之间的相互作用力增强,质量浓度为 $2.7 \text{ mg/L}$ 时,对铅的吸附量可以达到 $15.6 \text{ mg/g}$ <sup>[7]</sup>。此外,通过改变溶液的pH,可控制碳纳米管对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量,说明碳纳米管吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 可以再生循环使用。

水体中的非金属毒物会使人体产生中毒,碳纳米管对其有着优良的吸附效果。研究表明使用定向排列碳纳米管可以对 $\text{F}^-$ 进行吸附<sup>[8]</sup>,吸附量可达 $4.1 \text{ mg/g}$ ,高于活性炭、土壤和氧化铝。有研究表明<sup>[9]</sup>负

载氧化铝的碳纳米管复合材料在水中除氟能力是活性碳与氧化铝的 $15 \sim 25$ 倍,与聚合树脂的吸附能力相当,这可能是由于负载而形成的无定形结构和碳纳米管自身的优良吸附性能使该材料拥有很强的吸附能力。

水环境中的有机污染物对生物体和人体都有着巨大的危害,可利用碳纳米管优良的吸附性能对其进行降解。利用酸化过的碳纳米管吸附水溶液中三卤甲烷<sup>[10]</sup>,pH在 $3 \sim 7$ 之间,对质量浓度为 $2.0 \text{ mg/L}$ 的三卤甲烷,其吸附量为 $2.4 \text{ mg/g}$ ,吸附效率较粉末状活性碳更高,这可能是由于经过酸的处理,使碳纳米管表面形成了官能团,这些官能团使碳纳米管的亲水性增强并且加强了与三卤甲烷的结合力。经硝酸、高锰酸钾和柠檬酸处理后的碳纳米管对水溶液中苯胺的吸附能力比未处理过的碳纳米管更强<sup>[11]</sup>,这可能是因为经过处理打开了碳纳米管两端的开口,并且将相关的官能团引入了碳纳米管表面。同时还发现碳纳米管经过硝酸和柠檬酸处理后的吸附能力分别可达 $11.5, 28.3 \text{ mg/g}$ 。

碳纳米管对水体污染物的吸附能力主要可以归结为碳纳米管本身的性质结构和经过修饰而引入的官能团的性质,因此制备合适形貌结构的碳纳米管以及探索优良的碳纳米管修饰方法成为碳纳米管在环境治理应用中的重要一环。经过对制备方法和修饰方法不断地探索,可以使碳纳米管更好并且更广泛地处理水体污染物。

### 3.2 在环境分析中的应用

碳纳米管独特的电学性能使其能够应用于环境分析。电极经过碳纳米管的修饰可以有效地测定环境中的重金属离子、阴离子;基于碳纳米管的化学传感器可用于检测多种气体。另外,碳纳米管的吸附性能还可使其在色谱分析和固相萃取领域得到应用。

水中的铅离子可以利用多壁碳纳米管修饰的石墨糊电极<sup>[12]</sup>测定,在HAc-NaAc的缓冲体系中,铅离子检出限可达 $3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ;利用MWNT-DHP修饰玻碳电极可同时测定铅离子和镉离子<sup>[13]</sup>,该电极选择性高,性能良好且使用寿命长;一种壳聚糖-碳纳米管<sup>[14]</sup>修饰电极可对水样中的 $\text{NO}_2^-$ 进行直接富集和测定,该电极对 $\text{NO}_2^-$ 具有很高的灵敏度和选择性,检测极限可达 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,这可能是由于 $\text{NO}_2^-$ 被壳聚

糖酸溶液中的 $\text{NH}_4^+$ 吸附而聚集在电极表面的缘故。

在环境监控方面,利用碳纳米管吸附气体后导电性能的变化,碳纳米管可作为传感器来检测二氧化氮或氨气。基于单壁碳纳米管的传感器具有较高的灵敏度,检测时传感器的电阻在几秒之内能改变2到3个数量级。此外,在惰性气体环境中或者在加热的状态下都可使该电极的电阻恢复到初始状态,说明该电极能够可逆使用。这种基于单壁碳纳米管的传感器比传统传感器有着更快的反应速度和更高的灵敏度<sup>[15]</sup>。

在色谱分析中,碳纳米管可用作毛细管电泳分离介质的添加物。熔融石英毛细管内壁在用聚二甲基二丙烯氯化铵阳离子表面活性剂处理后,在毛细管的内壁上可吸附带有负电荷的羧基化碳纳米管,由此多种含氮的芳香族化合物可成功分离<sup>[16]</sup>。碳纳米管的特殊结构使其亦可作为气相色谱固定相。将酰氯化碳纳米管与离子液体作为气相色谱的固定相<sup>[17]</sup>,可很好的分离醇、烷烃、酮及芳香族化合物,这是由于加入碳纳米管后,固定相引入了碳管巨大的表面积,使被分析物和固定相之间的作用增强了,提高了色谱柱的分辨效果。此外,碳纳米管在质谱和分子光谱中也有所应用。

碳纳米管独特的性质使其能作为一种有其独特优势的固相萃取剂。碳纳米管的吸附能力比活性炭、C18和硅石等吸附剂强,使用碳纳米管作为固相萃取剂可使样品的预处理过程大大简化,可成功应用于对不同农药残留物和有机污染物的检测,能获得理想的分析效果,可使检测限大幅提高<sup>[18]</sup>。

### 3.3 在环保其他方面的应用

碳纳米管可用作充电电池电极材料,目前锂离子电池正朝高能量密度方向发展,并真正成为工业应用的绿色可持续能源。碳纳米管可用来做为一种优良的锂离子电池负极材料,使电池具备高电压、大容量和长循环寿命的环保要求。这种电极材料循环10次后可逆容量依然保持很高。

碳纳米管的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应,使其成为一种非常具有潜力的电磁波吸收剂,将其作为吸波材料用于手机辐射防护,可以明显降低手机天线对人体辐射,且基本不影响通信质量。

氢能是最有前途的绿色能源之一,碳纳米管可作为一种优秀的储氢材料。碳纳米管储氢能力强,在一定条件下,能吸附5%~10%(质量分数,后同)的氢气,吸附热为19.6 kJ/mol。一种利用氢等离子电弧方法制备出的碳纳米管<sup>[19]</sup>,可在室温下储存氢气,其储存氢气的质量可达4.2%,而且可在常温常压下释放出其中78.3%的氢气,再通过加热可释放出其余的氢气,这种高纯度的碳纳米管能够反复使用,具有很高的商业价值。

已有人利用碳纳米管代替传统硅管,制造出高效太阳能电池。用碳纳米管代替传统硅管制造出太阳能电池的基本元件光电二极管,在将光能转化成电能的过程中,它可以使电流强度加倍,并且可以充分利用多余光能。

## 4 结语

碳纳米管正以其优异的性能受到广泛关注和重视,将带来新的科技和相关高科技产业的发展,并可在环境保护方面发挥更大的作用。然而,在碳纳米管的制备与环境应用研究方面仍有许多问题亟待解决。

1) 真正实现高质量的碳纳米管的工业化,首要目标是能够实现连续稳定批量生产,使碳纳米管结构均匀且可控,解决结构分散的问题,提高碳纳米管的质量和纯度。

2) 继续降低成本实现商业化生产,现今碳纳米管的生产无法实现低价格、批量化,因此探索方法简单、成本低廉、环境友好且高质量高产量的制备技术和工艺是目前科研人员研究的关键。

3) 碳纳米管的生长机制目前不甚明确并且存在着很大的争议,如理论和实验不吻合,反应机制研究不深入;对碳纳米管的吸附机理和热动力学问题还不够明确、碳纳米管修饰电极需进一步提高测定的灵敏度、碳纳米管的不同储氢实验结果有差异等。碳纳米管生长机制的研究对碳纳米管的合成和应用起着举足轻重的作用。

## 参考文献

- [1] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991(354):56—58.

- [2] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 1996 (273): 483—487.
- [3] REN Z F, HUANG Z P, XU J W, et al. Synthesis of Large Arrays of Well-aligned Carbon Nanotubes on Glass[J]. *Science*, 1998, 282(6): 1105—1107.
- [4] ZHANG Y F, GAMO M N, XIAO C Y, et al. Liquid Phase Synthesis of Carbon Nanotubes[J]. *Physica*, 2002 (323): 293—295.
- [5] WILSON M A, PATNEY H K, KALMAN J. New Developments in the Formation of Nanotubes from Coal[J]. *Fuel*, 2002, 81(1): 5—14.
- [6] 田亚峻, 谢克昌, 樊友三. 用煤合成碳纳米管新方法[J]. *高等学校化学学报*, 2001(22): 1456—1458.
- [7] YAN H L, WANG S G, WEI J Q, et al. Lead Adsorption on Carbon Nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002 (357): 263—266.
- [8] LI Y H, WANG S G, ZHANG X F, et al. Adsorption of Fluoride from Water by Aligned Carbon Nanotubes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003(38): 469—476.
- [9] LI Y H, WANG S G, CAO A Y, et al. Adsorption of Fluoride from Water by Amorphous Alumina Supported on Carbon Nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001 (350): 412—416.
- [10] LU C Y, CHUNG Y L, CHANG K F. Adsorption of Trihalomethanes from Water with Carbon Nanotubes[J]. *Water Research*, 2005(39): 1183—1189.
- [11] XIE X F, GAO L, SUN J. Thermodynamic Study on Aniline Adsorption on Chemical Modified Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. *Colloids and Surfaces*, 2007(308): 54—59.
- [12] 向伟, 李将渊, 王玉晋. MWNT-石墨糊电极阳极溶出伏安法测定铅[J]. *西华师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(2): 209—213.
- [13] WU K B, HU S S, FEI J J. Mercury-free Simultaneous Determination of Cadmium and Lead at a Glassy Carbon Electrode Modified with Multi-wall Carbon Nanotubes [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2003(489): 215—219.
- [14] SUN H D, TANG Z K, CHEN J. Synthesis and Raman Characterization of Mono-sized Single-wall Carbon Nanotubes in One-dimensional Channels of ALPO<sub>4</sub>-5crystals[J]. *Appl. Phys*, 1999(69): 381.
- [15] SHANKAR Ghosh. Carbon Nanotube Flow Sensors [J]. *Science*, 2003, 299: 1042.
- [16] LUONGA J, BOUVRETTE P, LIU Y L, et al. Electrophoretic Separation of Aniline Derivatives using Fused Silica Capillaries Coated with Acid Treated Single-walled Carbon Nanotubes [J]. *J Chromatography*, 2005(1074): 187.
- [17] YUAN L M, REN C X, LI L, et al. Single-walled Carbon nanotubes used as Stationary Phase in GC [J]. *Analytical Chem*, 2006 (78): 6384.
- [18] WANG L P, ZHAO H X. Determination of Four Benzodiazepine Residues in Pork using Multiwalled Carbon Nanotube Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. *J Chromatography*, 2006, 1136(1): 99.
- [19] 成明会, 刘畅, 丛洪涛. 具有优异储氢性能的高质量单壁纳米碳管的合成[J]. *物理*, 2000, 29(8): 449—450.

(上接第85页)

试验结果表明满足配套要求。

#### 4.6 发火可靠性

经设计验证、基础性能试验、适配性试验试制产品共计2 500余个,未发现因结构设计引起的瞎火等异常现象,按GJB 376评估组合件发火可靠性在置信水平为90%时,组合件发火可靠度在0.998 4以上。

## 5 结语

科学合理的方法、步骤是延期组合件改进设计成功的关键,通过分析失效原因,采取优化结构设

计、优选延期药剂,不断在试验中改进结构设计方案,使得延期组合件长期贮存失效问题最终有效解决,而且该结构易于加工制造,满足火工品批量生产需求。在解决类似火工品质量问题中,该经验值得借鉴与参考,具有较大的军事经济效益。

#### 参考文献:

- [1] 王凯民. 军用火工品设计技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2006: 23.
- [2] 刘自翎, 蒋荣光. 工业火工品[M]. 北京:北京工业出版社, 2003: 165.
- [3] 王志朋, 劳允亮. 钨系共沉淀延期药结晶机理探讨[J]. *火工品*, 1998(2): 4—7.