

多壁碳纳米管-炭复合泡沫材料的制备和吸附性能

纪立军* 叶 超 梁 吉

(先进成形制造教育部重点实验室,清华大学机械工程系,北京 100084)

摘要: 通过在聚氨酯泡沫模板中沉积多壁碳纳米管,用炭的预制体酚醛树脂将碳纳米管粘接固定在一起,经过高温碳化过程制备了碳纳米管-炭复合泡沫材料。红外光谱结果表明利用浓硫酸和浓硝酸的混合溶液处理可以使复合泡沫表面活化形成羧基和羟基,从而使复合泡沫具备较强的分子吸附能力。扫描电镜和氮吸附实验表明这种复合泡沫同时具备大孔和介孔,大孔能够满足流体自由流动的通畅性,介孔可以满足中分子的吸附需要。对标定物维生素 B12 的吸附实验证明这种复合泡沫对中分子量的生化分子具有有效的吸附能力。这种宏观尺寸的泡沫材料与传统的颗粒状活性炭相比具有简化工艺,提高吸附效率的应用潜力。

关键词: 复合材料; 泡沫; 碳纳米管; 吸附; VB₁₂

中图分类号: O613.71; TQ424.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2007-06

Preparation and Adsorption Property of Multi-walled Carbon Nanotube-carbon Composite Foam

Ji Li-Jun* YE Chao LIANG Ji

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, P.R. China,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes and phenol formaldehyde resin were precipitated into polyurethane foam. After carbonization at high temperature, multi-walled carbon nanotubes-carbon composite foam (CNTs-C foam) was obtained. FTIR spectra confirms that the surface of CNTs-C foam can be grafted with carboxyl and hydroxyl groups after being activated with mixture of sulfuric acid and nitric acid. These groups can improve adsorption ability of CNTs-C foam. SEM and nitrogen adsorption/desorption results show that there are both macropores and mesopores in CNTs-C foam. Macropores can facilitate free flow of solution in composite foam, and mesopores can adsorb giant molecules. This CNTs-C foam could effectively adsorb Vitamin B12(VB₁₂). Compared with traditional activated carbon particles, this composite foam in macro-scale has great potential as a new adsorbent for simplified process and effective adsorption of biomolecules.

Key words: composite materials; foam; carbon nanotube; adsorption; VB₁₂

生化分子通常具备几百到几千的分子量,结构复杂。利用介孔硅、介孔炭等材料进行分离和纯化的方法是获取生化分子的主要手段,因此吸引了研究者的广泛兴趣^[1-4]。在很多情况下为了将人体内的有毒生化分子提取出来必须进行血液灌流等吸附型血液净化方法^[5]。目前主要采用包膜活性炭^[6,7]和吸附树

酯^[8,9]作为血液灌流的吸附剂。虽然商用活性炭的比表面积很高,但是其孔径分布以 2 nm 以下的微孔为主,对中分子量分子的吸附效率不高。近来人们开始采用多种方法制备介孔活性炭,这种活性炭由于孔径适中,对生化分子吸附能力较强^[10,11]。但是在血液净化这种对条件要求较高的情况下,为了避免颗

收稿日期:2007-08-01。收修改稿日期:2007-10-11。

中国博士后科学基金(No. 20060390429)资助项目;国家自然科学基金(No.10332020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jilijun@mail.tsinghua.edu.cn。

第一作者:纪立军,男,32岁,博士;研究方向:复合材料。

粒炭的脱落,必须对颗粒状的活性炭进行包膜,这种包膜过程会覆盖活性炭颗粒的表面通道,大大降低活性炭的吸附能力和吸附速度。如果简单地把活性炭制备成大块的材料,由于闭孔率增加和扩散困难,吸附能力也会大大下降。因此,制备工艺简单的大块高效吸附材料对分离和提取生化分子仍然具有重要的意义。

多壁碳纳米管的内径尺寸一般会超过 2 nm,因此是很好的介孔材料;其外径在几个纳米到几十纳米之间,长度可以达到毫米量级^[12,13],这种超高的长径比有利于将其制备成蓬松的宏观结构;其具有的管状规则形态与目前备受关注的球形活性炭一样有利于血液流动和减少对血液有形成分的破坏^[14,15]。因此,多壁碳纳米管具有制备成中分子吸附剂的潜力。

本工作将多壁碳纳米管与炭的预制体酚醛树脂复合,通过模板复制,混酸活化的办法得到了碳纳米管-炭复合泡沫材料(碳-炭复合泡沫材料)。这种碳-炭复合泡沫结构同时具备大孔和介孔,既有利于流体的流动,又能够满足中分子的吸附。

1 实验部分

1.1 试剂

多壁碳纳米管由本实验室用化学气相沉积方法(CVD)生产,并与体积比 1:1 的浓硫酸和浓硝酸混合在一起,质量比为 1:20,加热回流 40 min,制备成酸化的碳纳米管备用。浓硫酸,浓硝酸购自北京化学试剂公司。维生素 B₁₂(VB₁₂)购自北京生物技术有限公司,为 A.R.级。聚氨酯泡沫模板购自北京星月泡沫有限公司。酚醛树脂购自江苏南通华盟化工厂;六亚甲基四胺购自上海试剂四赫维化工有限公司,为 A.R.级。

1.2 碳-炭复合泡沫材料的制备

将酸化的碳纳米管分散到乙醇和去离子水的混合溶剂中,乙醇和水的体积比为 1:3,浓度 2wt%。乙醇可以提高碳纳米管分散液与聚氨酯泡沫模板的浸润性,使碳纳米管能够顺利扩散到泡沫孔洞中。将聚氨酯泡沫模板浸入碳纳米管分散液,使泡沫吸满碳纳米管,然后取出放入烘箱,在 90 °C 烘干。重复此过程直到泡沫模板中沉积足够量的碳纳米管。

将酚醛树脂和固化剂六亚甲基四胺按质量比 10:1 溶解在乙醇溶剂中,浓度为 5wt%。将吸收了碳纳米管的聚氨酯泡沫模板浸入酚醛树脂溶剂,浸泡 5 min,取出放入烘箱 70 °C 干燥。重复此过程直到吸

入所需量的酚醛树脂。

将制备好的复合泡沫置于管式炉中进行高温碳化。碳化过程为:首先将温度由室温升至 150 °C,恒温 30 min,烘干残余的溶剂,然后经 30 min 升温至 250 °C,恒温 90 min,使酚醛树脂充分固化交联。然后在氩气保护下经 100 min 缓慢升温至 350 °C 使聚氨酯热解,去除聚氨酯泡沫模板。再经过 200 min,氩气保护,升温至 1 000 °C,恒温 30 min,使酚醛树脂碳化,然后降温,取出样品,得到碳-炭复合泡沫材料。

将浓硫酸和浓硝酸以体积比 1:1 混合在一起。将获得的碳-炭复合泡沫材料浸入混酸,在 70~80 °C 的油浴中活化 4 h,然后取出,用去离子水反复清洗,直到洗出的水为中性。干燥后即得到活化的碳-炭复合泡沫材料。

1.3 VB₁₂ 的吸附

将 VB₁₂ 配成 5~100 mg·L⁻¹ 的水溶液。将 100 mg 的碳-炭复合泡沫块体置于 50 mL 的 VB₁₂ 溶液中在 37 °C 恒温振荡。用紫外可见分光光度计测定吸附前后 VB₁₂ 的浓度变化,测定波长为 361.0±0.5 nm。

1.4 表征

将碳-炭复合泡沫掰断后直接采用扫描电子显微镜(Leo1530)观察断口的表面形貌,操作电压 10kV。氮气的吸附脱附曲线采用 SORPTOMATIC 1990 比表面积分析仪测定,并用 BET 方法计算比表面积,用 BJH 方法计算孔分布。吸附前后 VB₁₂ 水溶液浓度采用 UV-9100 紫外可见分光光度计测定。将样品与溴化钾混合压片,用 BRUKER EQUINOX 55 FTIR 红外光谱仪表征混酸活化前后的碳-炭复合泡沫红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 碳-炭复合泡沫的结构

图 1 显示了聚氨酯泡沫模板的形貌。这种泡沫由几十至几百微米直径的连通孔洞和微米级厚度的孔壁组成。经过碳纳米管在孔壁上的沉积,酚醛树脂包裹固定、碳化、活化过程,聚氨酯泡沫模板被完全热解去除,碳纳米管被包裹在酚醛树脂形成的碳材料中形成与聚氨酯模板类似的泡沫骨架。当碳纳米管用量很低时,比如聚氨酯泡沫与碳纳米管的体积质量比为 90:0.5,活化后泡沫骨架同样具有通透的大孔(图 2a)。当碳纳米管的用量逐渐升高,通透的大孔逐渐消失(图 2b)。如果比例继续升高超过 90:15

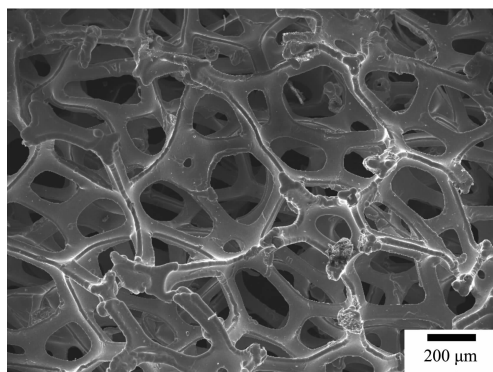
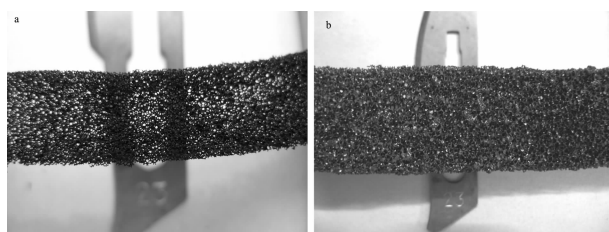
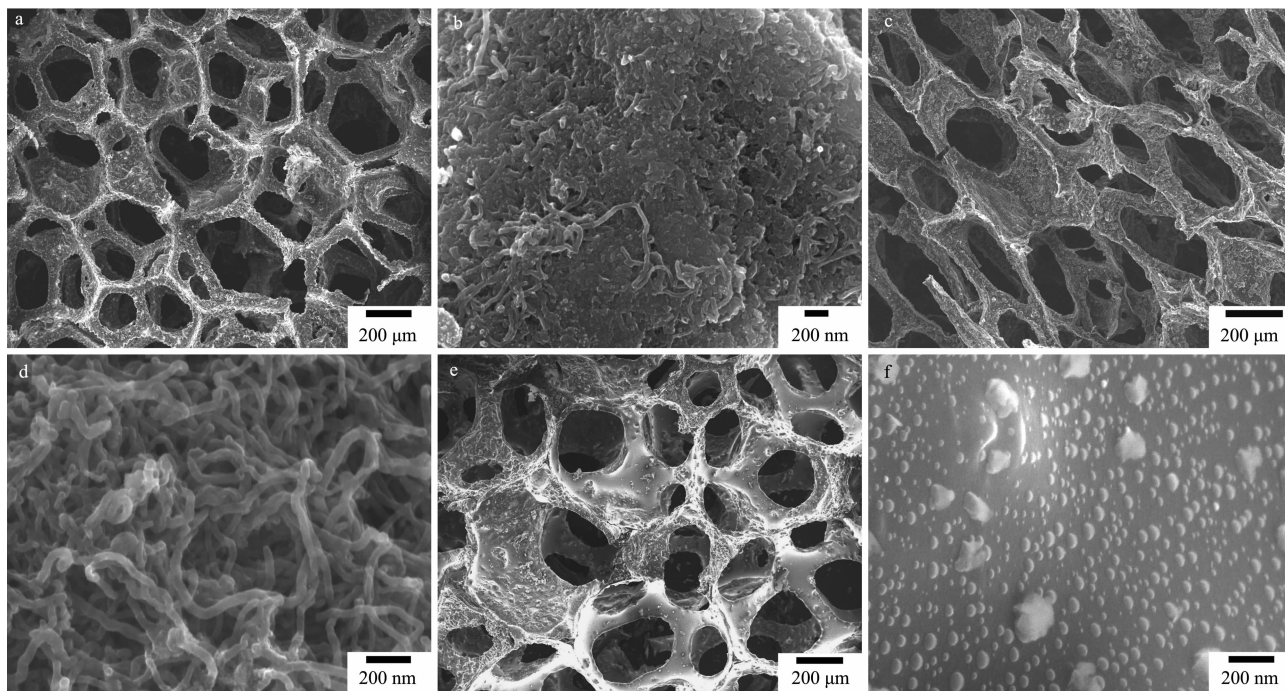


图 1 聚氨酯泡沫模板

Fig.1 SEM image of polyurethane foam template



a: 90:0.5, after carbonization, b: 90:5, after carbonization

图 2 聚氨酯泡沫与填充碳纳米管的体积质量比
对碳-炭复合泡沫结构的影响Fig.2 Effect of the ratio of polyurethane foam volume to
CNT mass on structure of CNTs-C foam图 3 a: 碳纳米管-炭复合泡沫, 聚氨酯:碳纳米管=90:0.5, v/w , 聚氨酯已经在碳化过程中除去; b: a 中样品的表面放大图像; c: 经过混酸活化后的 a 中所示的复合泡沫; d: c 中样品的表面放大图像; e: 碳纳米管-炭复合泡沫, 聚氨酯:碳纳米管=90:1.5, v/w , 聚氨酯已经在碳化过程中除去; f: e 中样品的表面放大图像Fig.3 a: CNTs-C composite foam, prepared with polyurethane foam:MWCNTs=90:0.5, v/w . Polyurethane foam had been removed in the carbonization process; b: magnified image of sample surface in a; c: activated CNTs-C composite foam; d: magnified image of sample surface in c; e: CNTs-C composite foam, prepared with polyurethane foam:MWCNTs=90:1.5, v/w ; f: magnified image of sample surface in e

以后,碳纳米管和酚醛将无法填充进泡沫模板。碳化并活化后酚醛树脂的质量损失为 56.3%, 碳纳米管与酚醛树脂炭的质量比为 1:0.87。

酚醛树脂炭对碳纳米管的包埋情况以及泡沫结构不仅与二者的总量与聚氨酯泡沫的比例密切相关,还和二者的比例相关。在碳纳米管与酚醛树脂炭的质量比为 1:2 的情况下,获得的碳-炭复合泡沫具有较好的强度和较高的碳纳米管含量。即使在泡沫与碳纳米管的体积质量比为 90:0.5 时,碳化泡沫骨架的结构仍然保持完好(图 2a,3a)。而当酚醛树脂炭与碳纳米管的质量比小于 1 时,即使碳纳米管的填充量很大,碳化后泡沫的骨架也容易出现坍塌。但是如果加入过多的酚醛,碳化后剩余的碳材料过多,碳纳米管提供的比表面积下降较大,不利于分子吸附。因此,本工作一律采用碳纳米管与酚醛树脂炭的质量比为 1:2。

当泡沫模板与碳纳米管的体积质量比为 90:0.5 时,碳化并去除模板后,碳纳米管团聚在一起,出现部分被酚醛树脂炭包埋的现象(图 3b)。经过混酸热煮之后,由于碳纳米管与酚醛树脂炭相比化学性质更稳定,因此很多酚醛树脂炭被腐蚀掉,孔壁变得更

薄(图 3c),碳纳米管完全裸露出来(图 3d)。虽然碳纳米管与酚醛树脂之间的比例没变,但是随着二者总量的增加,泡沫骨架变粗(图 3e),碳纳米管趋向于团聚在一起,酚醛树脂则包裹在碳纳米管聚集体的外面而不是均匀地分布在碳纳米管之间。孔壁逐渐增厚,碳纳米管完全被酚醛树脂炭覆盖起来形成平滑的表面外观(图 3f)。即使用混酸活化以后也只有少量的碳纳米管裸露出来,因此会失去吸附分子的能力。当泡沫模板与碳纳米管的体积质量比为 90:15 时,很多直径较小的大孔甚至会被堵塞起来,泡沫强度显著增加。从结构上推断,泡沫模板与碳纳米管的体积质量比为 90:0.5 的样品最适合作为吸附材料使用,本实验中也仅采用 90:0.5 (CNTs-C1),90:1 (CNTs-C2),90:1.5 (CNTs-C3) 3 个点作为比较。

氮吸附的结果表明(图 4),由于碳纳米管的端头在混酸处理过程中会被打开成为开放的中空管,长度会变短,因此碳纳米管的比表面积会从原始的 $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到酸化后的 $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。碳纳米管的

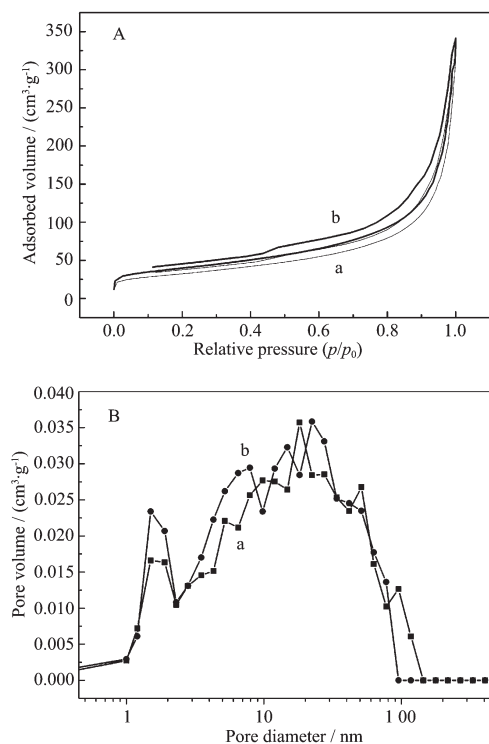


图 4 A: a 和 b 分别为活化前和活化后碳纳米管的氮吸附曲线;B: a 和 b 分别为活化前和活化后碳纳米管的孔分布曲线

Fig.4 A: a and b are nitrogen adsorption isotherms of CNTs before and after being activated, respectively; B: a and b are pore distributions of CNTs before and after being activated, respectively

孔径主要分布在 1~100 nm 之间,其中 20 nm 左右的孔所占比例最高(图 4b),并且活化前后孔径分布无明显变化。在酸活化前,样品 CNTs-C1 的比表面积为 $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与混酸活化的碳纳米管相近而高于原始的碳纳米管。孔径分布与纯碳纳米管相比出现明显变化,分别集中在 2 nm 左右、20 nm 左右和 50 至 90 nm 之间,而不是如纯碳纳米管一样以 20 nm 米为中心分布。因此可以认为酚醛树脂炭提供了较多的直径为 2 nm 和 50 至 90 nm 的孔,使这部分孔的比例增高并增加了比表面积。经过混酸活化后,CNTs-C1 的比表面积提高到 $294 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5)。介孔和大孔的尺寸有所提高,主要包括 2 nm 左右的孔,20 nm 左右的介孔和 100 nm 以上的大孔(图 5b)。碳-炭复合泡沫在混酸活化前后表面性质发生了改变,由红外光谱可以看出(图 6),活化后泡沫材料表面生成了羧基和羟基。这种强极性的基团能够与 VB_{12} 这样的分子形成氢键,成为吸附的推动力之一,有利于提高泡沫材料的吸附能力。

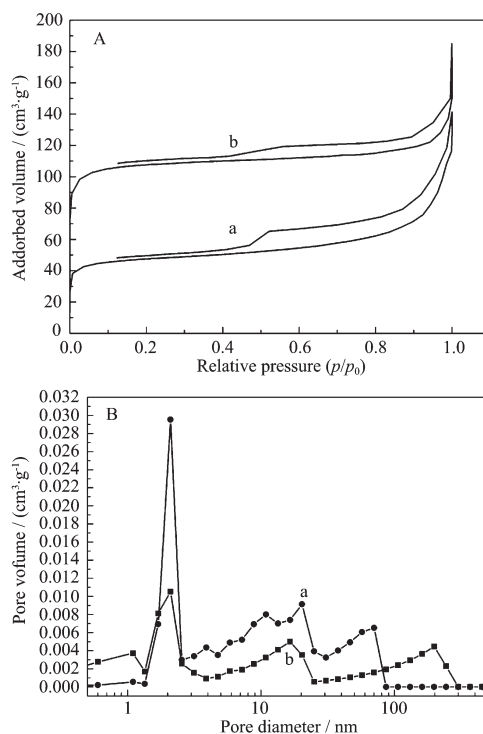


图 5 A: a 和 b 分别为活化前后 CNTs-C1 碳-炭复合泡沫的氮吸附曲线;B: a 和 b 分别为活化前后 CNTs-C1 孔分布曲线

Fig.5 A a and b are nitrogen adsorption isotherms of CNTs-C1 foam before and after being activated, respectively; B: a and b are pore distributions of CNTs-C1 foam before and after being activated, respectively

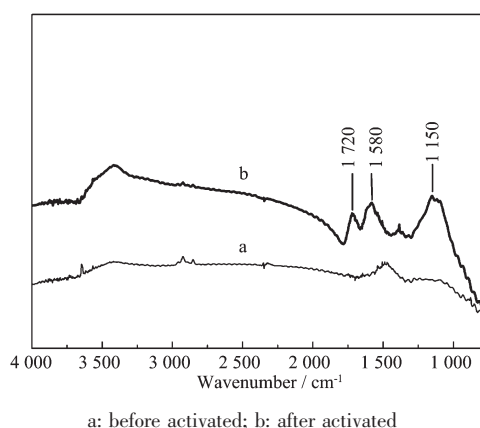


图 6 碳纳米管-炭复合泡沫活化前后的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of CNTs-C foam

2.2 碳-炭复合泡沫对 VB₁₂ 的吸附

图 7 显示了采用不同聚氨酯模板和碳纳米管比例所得到的碳-炭复合泡沫对 VB₁₂ 的吸附量与吸附时间的关系。VB₁₂ 水溶液的初始浓度为 100 mg·L⁻¹, 所用碳-炭复合泡沫的质量为 100 mg。CNTs-C1 对 VB₁₂ 的吸附速度最快, 最先达到吸附平衡, 最大吸附量达到 20.4 mg·g⁻¹。CNTs-C2 的吸附速度有所降低, 吸附量也下降到 15.3 mg·g⁻¹。CNTs-C3 的最大吸附量只有 11.7 mg·g⁻¹, 吸附达到平衡的时间也明显延长。对比图 3 的显微照片可以认为, 吸附量的下降和平衡时间的延长是由于泡沫骨架变粗后, 酚醛树脂炭对碳纳米管的包裹严重, 导致闭孔率增加, 扩散变得困难所致。图 8 显示了 3 种样品的吸附等温线。在这个实验中 VB₁₂ 被分别配成 5 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹, 20 mg·L⁻¹, 40 mg·L⁻¹, 60 mg·L⁻¹, 80 mg·L⁻¹, 100 mg·L⁻¹ 的水溶液, 吸附时间为 8 h。同样的, CNTs-C1 表现了最优秀的吸附性能。

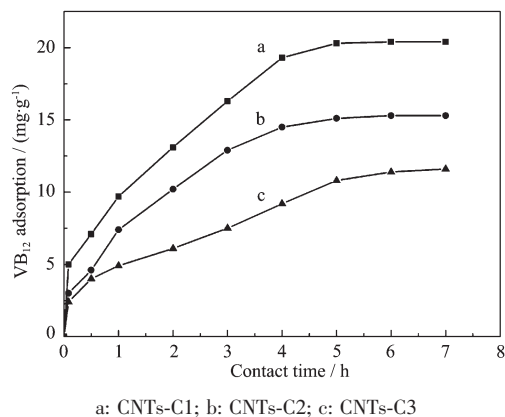
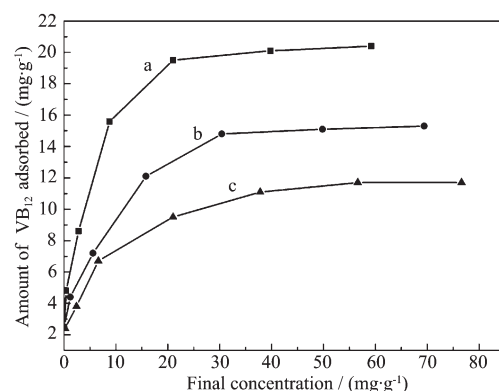
图 7 碳-炭复合泡沫对 VB₁₂ 的吸附与时间关系Fig.7 Adsorption of VB₁₂ on different CNTs-C foams as a function of contact time图 8 碳-炭复合泡沫对 VB₁₂ 的吸附等温线

Fig.8 Adsorption isotherms on different CNTs-C foam

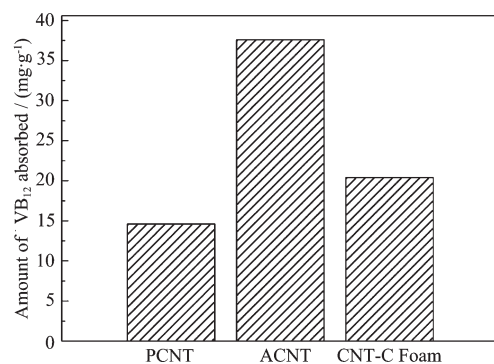
图 9 原始碳纳米管, 酸活化碳纳米管, CNTs-C1 对 VB₁₂ 的吸附能。Fig.9 VB₁₂ adsorption capacity of pristine CNTs (PCNT), activated CNTs (ACNT) and CNTs-C1

图 9 比较了同样条件下未经过混酸处理过的原始碳纳米管(PCNT)、酸处理活化过的碳纳米管(ACNT) 和 CNTs-C1 对 VB₁₂ 的最大吸附量。PCNT 对 VB₁₂ 的最大吸附量只有 14.6 mg·g⁻¹, 而 ACNT 最大吸附量为 37.6 mg·g⁻¹。从氮吸附的结果判断, ACNT 的比表面积与 PCNT 相比仅仅从 112 m²·g⁻¹ 增加到 137 m²·g⁻¹, 不足以使对 VB₁₂ 的最大吸附量增加 1.5 倍, 因此活化后碳纳米管脱帽率的增加和表面羧基的出现是提高对 VB₁₂ 吸附能力的重要影响因素。混酸活化对 CNTs-C1 的吸附性能具有同样的增强作用, 能够增加比表面积和表面羧基的数量。虽然混酸活化后的 CNTs-C1 比表面积达到 294 m²·g⁻¹, 远大于 ACNT, 但是对 VB₁₂ 的最大吸附量小于 ACNT 的吸附量。从氮吸附的结果可知(图 4, 图 5), 与 ACNT 相比, CNTs-C1 比表面积的增加主要是酚醛树脂炭提供的 2 nm 左右的介孔和 100 nm 以上的大孔造成的。由于扩散上的困难, 2 nm 左右的介孔对分子

尺寸达 2.09 nm 的 VB_{12} 分子吸附能力有限,主要起作用的应该是碳纳米管和酚醛树脂炭提供的大于 10 nm 的介孔和大孔。更重要的是,ACNT 在 VB_{12} 溶液中是微米级的粉末,可以和 VB_{12} 充分接触;而 CNTs-C1 虽然具有复制于聚氨酯泡沫模板的超大连通孔,能满足液体的自由流动,但是其整体是厘米级的宏观材料,不利于 VB_{12} 分子扩散并吸附到内部的孔洞中,因此宏观的 CNTs-C1 泡沫的吸附能力小于 ACNT。但是这种宏观的吸附材料由于碳纳米管的增强作用不易粉碎脱落,不需要传统颗粒炭材料的复杂包膜处理,在实际应用中吸附性能不会因此而降低,因而在血液灌流等医疗领域具有潜在的应用价值。

3 结 论

本工作利用聚氨酯泡沫为模板,成功制备了宏观的碳纳米管-炭复合泡沫材料。这种泡沫包含大量碳纳米管的介孔和源自聚氨酯泡沫的大孔,能保证液体在泡沫中畅通流动,并有效吸附中分子量的生化分子。研究表明,使用的碳纳米管和酚醛树脂炭总量与聚氨酯模板的比例会影响最终获得的碳-炭复合泡沫的结构,进而影响最终的吸附性能。采用混酸活化也是提高碳-炭复合泡沫的比表面积,并赋予表面功能性基团,从而提高吸附能力的有效手段。活性炭纳米管对 VB_{12} 的吸附量表明当碳-炭复合泡沫经过提高酚醛树脂炭的粘接效率,增加碳纳米管含量,或者进一步提高孔的通畅性等优化手段后,吸附能力可能获得进一步的提高。

参考文献:

- [1] Hartmann M. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:4577~4593
- [2] Solberg S M, Landry C C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(31): 15261~15268
- [3] Qiao S Z, Yu C Z, Xing W, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**: 6172~6176
- [4] David A E, Wang N S, Yang V C, et al. *J. Biotechnol.*, **2006**, **125**:395~407
- [5] HE Bing-Lin(何炳林), MA Jian-biao(马建标). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1997**,**18**(7):1212~1218
- [6] FAN Shan-Ying(范山鹰), ZHOU Pei-Qing(周培庆), XU Rong-Nan(徐荣南). *Shengwu Yixue Gongchengxue Zazhi(J. Biomed. Eng.)*, **1996**,**13**(3):197~199
- [7] FAN Shan-Ying(范山鹰), ZHOU Pei-Qing(周培庆), XU Rong-Nan(徐荣南). *Lizi Jiaohuan Yu Xifu (Ion Exchange and Adsorption)*, **1996**,**12**(6):515~521
- [8] GUO Xian-Quan(郭贤权), CHEN You-An(陈友安), HE Bing-Lin(何炳林), et al. *Lizi Jiaohuan Yu Xifu(Ion Exchange and Adsorption)*, **1995**,**11**(4):289~293
- [9] YU Mei-Li(于美丽), JIA Ke-Pei(贾克培), YANG Yan(杨彦), et al. *Shengwu Yixue Gongcheng Yu Linchuang(Biomedical Engineering & Clinical Medicine)*, **2000**,**4**(1):24~28
- [10] Guo Z, Zhu G, Gao B, et al. *Carbon*, **2005**,**43**:2344~2351
- [11] Hartmann M, Vinu A, Chandrasekar G. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:829~833
- [12] Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. *Nature*, **1998**,**394**: 631~632
- [13] WANG Zhi(王志), WU Jian-jun(吴建军), LIANG Ji(梁吉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(7):1235~1238
- [14] LU Chun-Xiang(吕春祥), LI Kai-Xi(李开喜), LU Yong-Gen(吕永根), et al. *Xinxing Tancailliao(New Carbon Mater.)*, **2002**,**17**(3):11~14
- [15] LIU Zhi-Chang(刘植昌), LING Li-Cheng(凌立成), LU Chun-Xiang(吕春祥), et al. *Gongneng Cailiao(J. Funct. Mater.)*, **2000**,**31**(3):323~327