

碳纳米管的化工应用前景

李增新, 孟 韵, 梁 强

(青岛大学师范学院化学系, 山东 青岛 266071)

摘要:介绍了碳纳米管在修饰电极、导电静电塑料、探针显微镜针尖、化工复合材料的增强剂、气体储存、催化剂载体、充电电池电极材料、特殊吸附材料等化工领域的应用现状及发展前景。

关键词:碳纳米管; 化学工业; 应用

中图分类号: O613.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0319-03

Application progress of carbon nanotubes in chemical industry

LI Zeng-xin, MENG Yun, LIANG Qiang

(Department of Chemistry, Normal College, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The application cases of carbon nanotube in modified electrodes, conductive plastics, needlepoint of electronic microscope, improvers of composite chemicals, gas storage, catalyst supporter, materials for electrodes of rechargeable battery, specialty materials for adsorption, etc., were briefly introduced, with its development trend previewed.

Key words: carbon nanotube; chemical industry; application

碳纳米管作为继金刚石、石墨、碳-60 之后碳的第 4 种形态,因其独特的力学、电子特性及化学特性,成为全世界研究热点之一^[1-4]。石墨质地柔软,是良导体,其碳原子的 sp^2 键位于同一平面上,金刚石则是十分坚硬的绝缘体,其碳原子的 sp^3 键伸展于三维空间上。而碳纳米管的力学性质和导电性均介于石墨和金刚石之间,属于第 3 类稳定的碳原子结构形态,可以形象地认为碳纳米管是由石墨片卷曲而成,一次卷曲形成单壁管,多次卷曲则形成多壁管,层间距离是 0.34 nm,中间的空心部分具有纳米尺寸,层数最多可达数百层,管径可达几百纳米,管长可达几个微米。当卷曲成碳纳米管后,石墨片上碳原子的 sp^2 键也随之弯曲,其键结构从二维平面型转变为三维空间型,具有 sp^3 键的一些特征。碳纳米管的这种介于石墨和金刚石之间的键结构特征决定了其力学和电学性质的特殊性,如碳纳米管可以是半导体。在碳纳米管中,由于电子的量子限域效应,电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动,径向运动受到限制,所以使碳纳米管具有独特的电学性质。另外碳纳米管具有与金刚石相同的热导和独特的力学性质、较大的长径比以及纳米尺度的中空孔道,因而在场发射、修饰电极、分子电子器件、导电静电塑料、探针显微镜针尖、复合材料的增强剂、气体储存、催化剂载体、充电电池电极材料、特殊吸附材料等众多化工领域具有广泛的应用,并且还

可作为模板合成其他的纳米管或纳米丝。

1 导电或静电塑料

在 高分子材料中只要加入少量的碳纳米管,其电阻将会降低 3 个数量级以上,使其具有抗静电功能,可以进行静电喷漆。并且碳纳米管有较大的长径比,在塑料熔体中有相互缠结成三维网络结构的趋势,用量在质量分数 2% 左右时塑料就具有良好的导电性,因而不会影响塑料的模塑性、强度和表面光洁度及其他性能。

2 探针显微镜针尖

碳纳米管独特的物理和化学特性使其成为制备扫描探针显微镜针尖的理想材料。碳纳米管具有很小的直径,用其制备显微镜探针比传统的 Si 或 Si_3N_4 金字塔形状的针尖分辨率更高;碳纳米管具有较大的长径比,比传统的金字塔形状的针尖探测深度大,可以探测狭缝和深层次的特性,另外碳纳米管弹性弯曲性好,可以避免损坏样品及探针针尖。碳纳米管的端部还可以有选择性地化学修饰,制备有机和生物样品官能团的探针针尖。

3 复合增强材料

近年来在轻质高强度的材料中常使用碳纤维作为增强材料,但为了制得更高强度的复合材料,就需

要用更小直径、更大长径比的纤维,碳纳米管的机械性能及其小的直径和大的长径比将会得到最好的增强效果。若将经化学修饰的碳纳米管衍生物与聚合物共混纺成纳米管复合纤维,则该种复合纤维不仅具有导电或抗静电性,而且由于纺丝过程中聚合物流体使纳米管沿纤维轴向取向,从而起到微纤增强的作用,大大地提高了合成纤维的强度和模量,该类复合纤维可用于制作特殊领域的防护服、穿着轻便舒适的防弹衣等。

4 储氢材料

氢气能量蕴含值高,不污染环境,资源丰富,被认为是未来的理想能源,但由于氢气存储困难,受到很大限制。目前氢气存储方法主要有金属氢化物、液化、高压储氢及有机氢化物储氢等,它们各自虽有一定优势,但均存在一些缺点。例如金属氢化物不但昂贵而且很重,高压储氢安全性受到影响,而冷冻储氢的储氢条件比较苛刻,并且以上这些系统的储气能力以质量分数计都低于 6%。而直径为零点几纳米到几十纳米的碳纳米管具有纳米尺度的中空孔道,被认为是一种极具潜力的储氢材料,室温常压下约 2/3 的氢能从碳纳米管中释放出来,而且可被反复使用。碳纳米管储氢材料在燃料电池系统中用于氢气存储,对电动汽车的发展具有非常重要的意义,可取代现用高压氢气罐,提高电动汽车安全性。

1997 年美国研究了电弧法制备未经提纯处理的单壁纳米管的储氢性能,得出纯净的单壁碳纳米管的储氢能力质量分数可达 5%~10%。1999 年新加坡研究了锂和钾掺杂的多壁纳米管的储氢能力,结果表明在环境压力下,其在 653K 下的储氢能力质量分数达 20%,钾掺杂碳纳米管室温下的储氢能力

质量分数达 14%。由此可见碳纳米管是一种理想的储氢材料,尤其单壁碳纳米管性能更优。纳米管的储气和解吸的温度、压力和动力学可能与纳米管的直径和长径比有关,控制这些参数,并提高产量、纯度等条件就能得到具有实际应用价值的储氢材料,从而推动和促进氢能源的利用,特别是氢燃料电池汽车的早日实现。此外碳纳米管还可以用来储存其他气体,如氩气、氦气、氙气等。

5 催化剂载体

碳纳米管由于尺寸小,比表面积大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,这就使它具备了良好的催化性能。它的催化作用主要归结为 3 个方面:一是提高反应速率;二是决定反应路径,有优良的选择性,例如:只进行氢化脱氢反应,不发生氢化分解和脱水反应;三是降低反应温度,所以用碳纳米管作为金属催化剂的载体,反应体系的催化效率比以碳作为载体的催化活性高。例如,将比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳纳米管直接应用于 NO_x 的催化还原,在 573 K 获得 8% 的 NO 转化率,当温度升至 873 K 可得到 100% 的 NO 转化率。这是有关碳纳米管在催化化学中一个成功应用的例子。

6 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,最终为电动汽车配套,并真正成为工业应用的非化石发电的绿色可持续能源。开发锂离子电池主要任务之一是寻找合适电极材料,使电池具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证电池的高电压、大容量和长循环寿命的要求。碳纳米管的特殊

(上接第 318 页)

[15] 冯丽娟,李克国,陈涌英,等.大孔高比表面积催化剂及其载体的制备方法:超临界流体干燥法[J].天然气化工,1994,19(6):41-45.

[16] 相宏伟,钟炳,彭少逸.超临界流体干燥理论、技术及应用[J].材料科学与工程,1995,13(2):38-42.

[17] Satoshi Yoda, Yoshihiro Takebayashi, Tsutomu Sugeta, *et al.* Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 320-325.

[18] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.

[19] Orlović A, Janačković D, Skala D. Alumina/silica aerogel with zinc chloride alkylation catalyst: Influence of supercritical drying conditions

and aerogel structure on alkylation catalytic activity[J]. Catalysis Communications 2002, (3): 119-123.

[20] 张广延,杨儒,李敏.CO₂超临界一次溶剂抽提法制备 SiO₂气凝胶[J].北京化工大学学报,2004,31(1):39-43.

[21] Abecassis-Wolfovich M, Rotter H, Landau M V, *et al.* Texture and nanostructure of chromia aerogels prepared by urea-assisted homogeneous precipitation and low-temperature supercritical drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 318(1/2): 95-111.

[22] 相宏伟,钟炳,彭少逸.CO + H₂在 ZrO₂催化剂上合成异构烃反应机理的研究[J].天然气化工,1994,19(4):14-19.

[23] 刘源,王晓燕,白雪.氧化铈气凝胶担载的铜催化剂对氢气中一氧化碳选择氧化的催化性能[J].中国稀土学报,2004,22(4): 543-546. ■

结构使它可能成为一种优良的锂离子电池负极材料。大的层间距使锂离子更容易嵌入脱出,管状结构在反复充放电过程中不会崩塌,将碳纳米管部分地掺入石墨材料中用作锂离子电极材料,二者形成许多纳米级微孔,为锂离子提供了更多的嵌入脱出空间,使可逆容量得以提高,而且碳纳米管可以起到桥梁的作用,增强了材料的导电性。这种电极材料循环 10 次后可逆容量保持率为 94.5%。

7 特殊吸附材料

水中很多微量重金属元素或微量的有机物对人体非常有害,但常规的吸附剂很难满足要求,纳米管优异的吸附性和尺寸效应为这一领域提供了新的前景。研究发现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 15~25 倍,与聚合树脂的吸附能力相当。通过计算证明,碳纳米管的强抗氧化性非常有利于高温再生,而这一点对碳纳米管的实际应用很重要。最近又报导了碳纳米管优异的除铅能力,发现在同等条件下碳纳米管的吸附量比活性碳高一倍。碳纳米管的优异的吸附能力使其可以成为良好的微污染吸附剂,在环境保护中将有很大的应用前景。

目前制备碳纳米管的方法有电弧法、气相热解

法、固相热解法、离子和激光溅射法等。电弧法的大体情形是:利用在电弧炉中石墨电极法等间电弧产生的高温,使石墨电极发生了蒸发。采用面积大的石墨棒作阴极,细石墨棒作阳极,在电弧放电过程中,阳极石墨棒不断消耗,同时在石墨阴极上沉积含有碳纳米管的“节疤”。由于电弧法既简单又快捷,到目前为止仍为一种可接受的制备方法。

随着碳纳米管合成和提纯技术的日益成熟,大量合成碳纳米管以及合成取向的碳纳米管已经成为可能,并且成本也将大幅度地下降,所以探索和研究碳纳米管的应用更具有实践意义。可以预见,碳纳米管的应用领域将不断扩展,尤其在纳米电子器件和化工复合材料领域的应用将会有大的突破。

参考文献

- [1] 彭年才,李凤仪.化学气相沉积法制备碳纳米管的研究进展[J].现代化工,2002,22(4):18-21.
- [2] 董鑫,张鸿斌,林国栋,等.碳纳米管促进高效新型甲醇合成催化剂的设计和研制[C]//郑小明,陆维敏.可持续发展战略中的催化科学与技术:第十一届全国催化术会议论文集.杭州:浙江大学出版社,2002:535-536.
- [3] 姜靖雯,彭峰.碳纳米管应用研究现状与进展[J].材料科学与工程学报,2003,21(3):464-468.
- [4] 顾书英,吴琪琳.碳纳米管应用研究的现状和未来[J].同济大学学报,2002,30(2):213-217. ■

韩国发展替代燃料抑制石油需求

据道琼斯 2006 年 7 月报道,韩国能源经济研究所(KEEI)最新发布的《韩国能源需求前景展望》季度报告指出,国际油价屡创新高已迫使韩国寻求天然气等替代燃料,2006 年韩国国内的石油产品需求将停滞不前。

据 KEEI 预测,2006 年韩国石油需求量为 7.611 亿桶,基本与 2005 年的 7.614 亿桶持平。而今年年初,该研究所曾预测今年韩国石油需求将比上年增长 0.7%。由于石油需求疲软,2006 年韩国原油进口量也将出现下降。尽管今年韩国经济增长率将达到 5.3%,但由于石油需求疲软,预计能源消费增长率为 2.7%,比 2005 年

4.1% 的增长率下降了 1.4 个百分点。

受高油价的影响,2006 年韩国非运输目的的煤油和柴油需求在 2005 年下降 4.8% 的基础上,将进一步下降 11.5%;汽油和燃料油消费需求也将分别下降 0.9% 和 5.9%,不过石脑油需求有望增长 2.6% 达到 2.802 亿桶。

由于韩国经济自 2005 年底开始复苏,运输用柴油消费需求今年有望增长 4.5%,液化天然气(LNG)需求有望增长 8.9%,将比 2005 年高出 3.1 个百分点。韩国没有计划在 2009 年之前扩大核能,因此该国将依赖 LNG 来发电,用于发电的 LNG 需求在 2006 年将增长 19.3%。