

• 研究论文 •

LiCl-KCl 熔盐中纯氧氧化提纯单壁碳纳米管

瞿美臻^{a,b} 林浩强^a 于作龙^{*,a}

(^a中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 以 LiCl-KCl ($w_{\text{LiCl}} : w_{\text{KCl}} = 55 : 45$) 熔盐为反应介质, 对在熔盐中纯氧氧化提纯单壁碳纳米管(SWCNT)进行了研究. 发现可以通过控制熔盐温度和氧气流量来控制氧化反应温和地进行. 将 5 g SWCNT 粗产品分散在 200 g 熔盐中, 在 470 °C 下用 300 mL·min⁻¹ 氧气氧化 2 h 可获得 3.8% SWCNT 收率. 采用 TEM, SEM, TGA 和 Raman 谱对提纯前后 SWCNT 的形貌和组成进行了分析, 发现提纯后 SWCNT 产品中无定形碳被有效去除, 而 SWCNT 结构未发现明显变化.

关键词 碳纳米管; 熔盐; 无定形碳; 氧气氧化

Purification of Single-walled Carbon Nanotubes by Oxygen Oxidation in LiCl-KCl Molten Salt

Qu, Meizhen^{a,b} Lin, Haoqiang^a Yu, Zuolong^{*,a}

(^aChengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^bGraduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The purification of SWCNT by oxygen oxidation in LiCl-KCl molten salt was investigated. 5 g of as-prepared SWCNT was suspended in 200 g of molten salt ($w_{\text{LiCl}} : w_{\text{KCl}} = 55 : 45$) at 470 °C by agitation. After 2 h oxidation in 300 mL·min⁻¹ oxygen flow, 3.8% of purified SWCNT was obtained. The oxidation degree could be controlled by adjusting the reaction temperature and oxygen flow rate. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Raman spectra were employed to characterize the as-prepared and purified SWCNT. The results indicated that almost all of the amorphous carbon in as-prepared SWCNT was removed. However, the SWCNT can survive from this purification process.

Keywords carbon nanotube; molten salt; amorphous carbon; oxygen oxidation

不论是电弧法、激光烧蚀法还是催化化学气相沉积法制备的碳纳米管(CNTs)都不同程度地含有无定形碳, 特别是单壁碳纳米管(SWCNT)中, 无定形碳的含量有时达到 90%以上. 要获得纯度较高的 CNTs, 都必须经过去除无定形碳的过程. 目前去除无定形碳有多种工艺, 如浓硝酸-硫酸体系^[1]、高锰酸钾-氢氧化钠体系^[2]、重铬酸钾-硫酸体系^[3]等液相提纯工艺和空气氧化^[4]、二氧化碳氧化^[5]、氧气与水蒸气混合气体氧化^[6]、氢气甲

烷化^[7]等气相提纯工艺, 其中空气氧化被认为是最经济和环境最为友好的提纯工艺. 因为液相提纯工艺涉及大量化学试剂的使用, 必定产生大量废弃物, 污染环境, 同时大量化学试剂也需要很高的成本. 气相提纯工艺中除空气氧化法可以在较低的温度下(*ca.* 400 °C)进行以外, 其它方法都必须在高温下(>700 °C)进行. 高温下操作一方面要耗费大量能源, 另一方面对反应器材质也有更高的要求. 尽管空气氧化法可以在较低温度下进

* E-mail: mzhqu@cioc.ac.cn; yzuolong@163.com

Received June 15, 2009; revised September 29, 2009; accepted November 25, 2009.

国家科技部重大科学研究计划(No. 2006CB9327)及中国科学院知识创新工程重要方向(No. KJXC2-YW-M01)资助项目.

行, 但无定形碳的氧化是一个放热过程, 氧化反应会造成氧化点附近的温度迅速上升, CNTs 也会因温度升高而被氧化损失。

熔盐是由盐类熔化形成的熔体, 呈液体状态, 流动性好, 在氧化性气氛中稳定, 而且易溶于水. 根据常识判断, 采用熔盐液为 SWCNT 空气氧化提纯反应的介质, 可有效避免因无定形碳的氧化而引起 SWCNT 同时被氧化现象的发生, 提高 SWCNT 的收率. 在熔盐中氧化提纯 SWCNT, 不但能利用液相提纯工艺温度易于控制、SWCNT 损失较小的优势, 还能发挥气相提纯工艺过程简单、环境友好的优势。

本文以 LiCl-KCl 熔盐为反应介质, 采用纯氧化方法对 SWCNT 进行了提纯研究. 考察了熔盐温度、氧气流量和搅拌速度等对 SWCNT 氧化提纯效果的影响, 发现通过控制氧气流量和熔盐液温度可以使熔盐液中的氧化反应温和地进行. 实验中获得了 3.8% 的 SWCNT 收率, 明显高于直接空气氧化法 1.0% 左右的 SWCNT 收率. 采用 TEM, SEM, TGA 和 Raman 谱对提纯前后 SWCNT 的形貌和组成进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料

SWCNT 粗产品(as-prepared SWCNT): 采用文献[8]报道的方法在 900 °C 下以 Mo-Co-MgO 为催化剂催化裂解甲烷制备, 再经过 2 mol·L⁻¹ 浓度的稀盐酸溶解去除催化剂并洗涤至中性, 干燥后粉碎获得; LiCl: 分析纯, 汕头市西陇化工有限公司; KCl: 分析纯, 汕头市西陇化工有限公司; 盐酸: 分析纯, 成都天华科技有限公司; 钢瓶氧气: 纯度 99.6%, 成都金克星气体有限公司。

1.2 实验过程

实验装置如图 1 所示. 熔盐反应器材质为不锈钢, 尺寸为内径 80 mm, 高 400 mm。

称取 110 g LiCl 和 90 g KCl 在体积为 300 mL 的实验室粉碎机中粉碎混合 5 min, 将混合后的物料转移到熔盐反应器中并振实. 加热反应器, 使熔盐体系升温到 400 °C (融盐融化温度约为 350 °C) 并维持恒定, 30 min 后熔盐液形成, 启动搅拌至转速 400 r·min⁻¹, 同时缓慢加入 5 g SWCNT 粗产品, 待其全部分散到熔盐液中后, 通入 200~500 mL·min⁻¹ 的氧气, 在设定反应温度下氧化一定时间后结束反应. 将熔盐液趁热从反应器中倾倒入不锈钢盘中. 熔盐液冷却结块. 取出熔盐反应器内残存的熔盐块和不锈钢盘中的熔盐块投入到 600 mL 去离子水中, 搅拌下使熔盐全部溶解, 过滤并洗涤得到的 SWCNT 滤饼. 将 SWCNT 滤饼转移到 500 mL 的三口烧

瓶中, 加入 100 mL 去离子水和 200 mL 浓盐酸, 回流下处理 2 h, 冷却后过滤、洗涤, 直至滤液呈中性. 取出滤饼 120 °C 下烘干 6 h. 称重并计算收率。

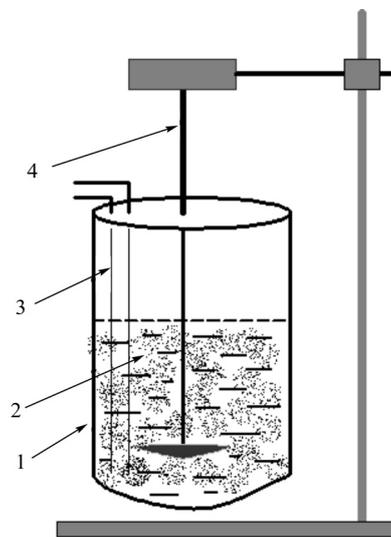


图 1 熔盐中纯氧化提纯 SWCNT 装置示意图

1—不锈钢反应器; 2—熔盐中的 SWCNT 粗产品; 3—气体导管; 4—搅拌棒

Figure 1 Schematic diagram of molten salt reaction apparatus

1—steel reactor; 2—carbon powder in molten salt; 3—gas pipe; 4—stirrer

1.3 表征

热重分析(TGA): TA 公司 TGA Q500 V20.10 Build36 型, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 空气气氛; 差热分析(DTA): 北京恒久仪器公司 H-21 型热分析仪, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 空气气氛; 扫描电子显微镜(SEM): FEI 公司 INSPECT F 型, 加速电压 10 kV; 透射电子显微镜(TEM): 日本 Hitachi 公司 JEOL JEM-100CX 型, 加速电压 200 kV; 高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 美国 FEI 公司 Tecnai G² F20 S-TWIN 型, 加速电压 200 kV; 拉曼光谱(Raman), 法国 J-Y 公司 lab Ram-HR 型激光共焦显微拉曼光谱仪, 激发波长 514.5 nm, 功率 1.2 mW。

2 结果与讨论

2.1 SWCNT 粗产品分析

图 2 为 SWCNT 粗产品的 SEM 照片. 可见样品中存在大量纤维状物质, 同时也存在大量颗粒状物质. TEM 分析表明, 纤维状物质实际上是 CNTs 管束, 由数十根或者上百根小直径 CNTs 聚集形成. 图 3 为该样品的 Raman 谱图, 可见有明显的 RBM 峰. 根据 RBM 频率与 SWCNT 直径关系公式^[9] $\omega_r(\text{cm}^{-1}) = 232.7/d(\text{nm})$, 152.7 与 257.8 cm⁻¹ 对应的 SWCNT 直径分别为 1.52 和 0.90 nm, 说明该样品含有一定量的 SWCNT. 同时可以看出

D 峰(1344.8 cm^{-1})强度相对较强, $I_D/I_G=0.37$, 说明样品中有较多的非石墨碳(无定形碳)的存在。

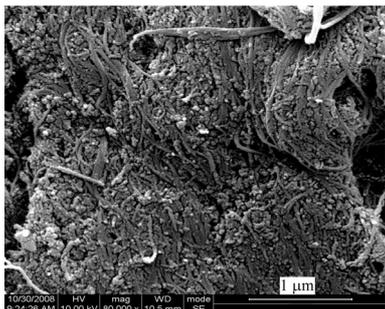


图2 SWCNT 粗产品的 SEM 照片

Figure 2 The SEM image of as-prepared SWCNT

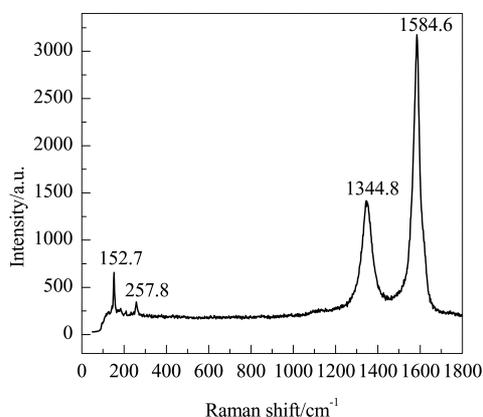


图3 SWCNT 粗产品的 Raman 谱图

Figure 3 Raman spectrum of as-prepared SWCNT

2.2 氧气流量对熔盐体系温度的影响

在加热炉温度恒定在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, SWCNT 粗产品加入量 5 g 、搅拌速度 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 情况下考察了氧气流量对熔盐体系温度的影响. 发现在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐体系中通入 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 氧气, 熔盐体系的温度最高上升 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ (通氧后 12 min), 而且增加氧气流量, 熔盐体系温度升高的幅度增大. 当氧气流量为 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 熔盐体系的温度能上升 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. 说明在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 情况下, 通入的氧气能对熔盐体系中的 SWCNT 粗产品进行有效氧化, 而且在实验流量范围内, 氧气流量越大, 单位时间内 SWCNT 粗产品被氧化的量越多. 实验还发现, 随着氧化时间的延长或者氧气流量的降低, 熔盐体系的温度下降. 氧化时间延长熔盐体系温度降低是由于 SWCNT 粗产品中可被氧化的成分随氧化时间的延长而逐渐减少, 因氧化产生的热量逐渐减少所致. 氧气流量降低导致熔盐体系温度降低也是由于氧化程度降低所致. 可见, 可以通过控制氧气的流量控制反应的进行程度。

2.3 熔盐体系温度对 SWCNT 粗产品提纯的效果

在氧气流量 $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氧化时间 2 h , SWCNT 粗产品加入量为 5 g 、搅拌速度 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 情况下研究了熔盐体系在 $400, 470, 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 SWCNT 粗产品的提纯效果. 实验发现在 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化 2 h , 几乎得不到任何碳产物, 说明在此温度下, 无定形碳与 SWCNT 都被彻底氧化。

图4是 SWCNT 粗产品在 400 及 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中氧化后的 SEM 照片. 可见在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中氧化 2 h 后依然有不少无定形碳, 而在 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中氧化 2 h 后样品就比较干净, 几乎看不到无定形碳, 但收率相对较低, 仅有 3.8% , 约为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化时收率 8.1% 的 $1/2$. 图5是在 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中氧化 2 h 后获得样品的 TEM 照片, 可见样品中几乎见不到颗粒状碳的存在。

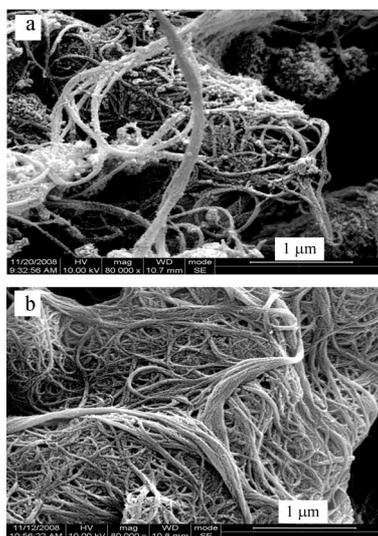


图4 400 (a)和 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)下熔盐提纯的 SWCNT 的 SEM 照片
Figure 4 SEM images of SWCNT purified in molten salt at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) and $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

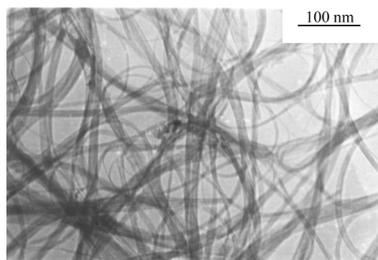


图5 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔盐中提纯的 SWCNT 的 TEM 照片
Figure 5 TEM image of SWCNT purified in molten salt at $470\text{ }^{\circ}\text{C}$

图6是在 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔盐中氧化 2 h 后获得 SWCNT 样品的 HRTEM 照片, 可见 SWCNT 呈束状存在, SWCNT 的管壁影像清晰可见, SWCNT 直径约 1.39 nm 。

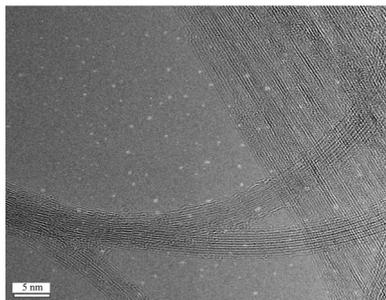


图6 470 °C熔盐中提纯的SWCNT的HRTEM照片

Figure 6 HRTEM image of SWCNT purified in molten salt at 470 °C

图7是不同温度熔盐中纯氧化提纯的SWCNT的Raman谱图。可见在400 °C熔盐中获得的样品D峰较强,说明样品中含有一定量的非石墨碳(无定形碳或者缺陷);而470 °C熔盐中获得的样品的D峰要弱得多,说明样品中的非石墨碳(无定形碳或者缺陷)含量较低,石墨碳含量较高(G峰强度更强)。这一点也可通过样品的氧化温度得到佐证。差热分析的结果表明,在400 °C熔盐中获得的样品DTA曲线峰值对应的温度为581.0 °C,而470 °C熔盐中获得的样品DTA曲线峰值对应的温度632.1 °C,说明了后者具有更高抗氧化能力,也即具有更高石墨碳含量。从图7中还可以看出,两种样品在低波数(300 cm^{-1} 以下)都存在明显的RBM峰,RBM峰对应的频率分别为164.8 cm^{-1} (400 °C)和166.7 cm^{-1} (470 °C),它们所对应的SWCNT管径分别为1.41和1.40 nm,两者都与HRTEM测得的结果1.39 nm非常接近,说明在400或者470 °C熔盐中纯氧化提纯获得的样品存在SWCNT。

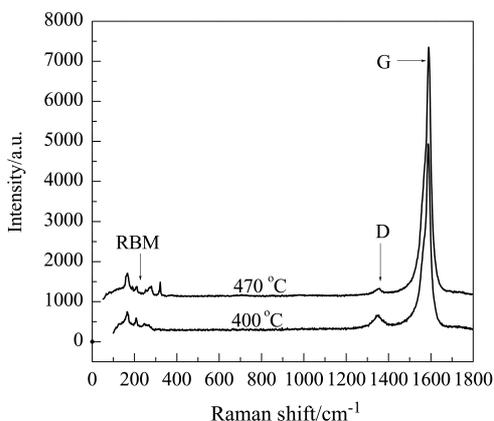


图7 不同温度熔盐中提纯的SWCNT的Raman谱图

Figure 7 Raman spectra of SWCNT purified in molten salt at different temperature

图8为SWCNT粗产品以及470 °C熔盐中纯氧化

提纯获得的SWCNT样品的TG和DTG曲线。从图中可以看出,SWCNT粗产品在400 °C时就开始氧化失重,到502 °C时失重率达到最大,表明在此温度下样品已着火燃烧。而对于470 °C熔盐中纯氧化提纯的SWCNT样品要到500 °C以上才开始氧化失重,最大失重率发生在641.2 °C,表明提纯获得的SWCNT样品着火燃烧温度要比SWCNT粗产品高出139.2 °C。此外还可以看出,SWCNT粗产品中灰分含量较高,约为13%,而提纯后的SWCNT样品灰分含量约为8%。

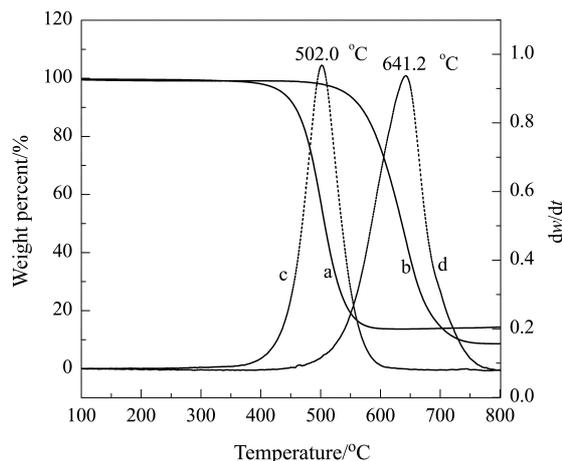


图8 SWCNT粗产品以及470 °C熔盐中提纯样品的热失重曲线

(a)和(c): SWCNT粗产品的TG和DTG曲线;(b)和(d): 470 °C熔盐中提纯的SWCNT的TG和DTG曲线

Figure 8 TG and DTG curves of as-prepared SWCNT and purified SWCNT

(a) and (c): TG and DTG curves of as-prepared SWCNT; (b) and (d): TG and DTG curves of SWCNT purified in 470 °C molten salt

结合SEM, TEM以及TGA的分析结果,可以认为470 °C熔盐中纯氧化可以获得高纯度的SWCNT,SWCNT纯度可以达到90%以上。

2.4 搅拌速度的影响

由于SWCNT粗产品的密度小,在不搅动熔盐液的情况下,SWCNT粗产品很难分散到熔盐液中。而在400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度下,SWCNT粗产品会被卷带而迅速没入熔盐液中,搅拌速度越快,SWCNT粗产品分散到熔盐液中的速度也越快,但当搅拌速度超过800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,搅拌也会造成SWCNT粉尘的飞扬。因此,搅拌应设置在适当的速度下,而不是越高越好。实验中还发现,即使有一部分SWCNT粗产品没有及时分散到熔盐液中,但由于熔盐液的运动,带动了漂浮在液面上的SWCNT粗产品不断翻动,在氧化反应温度下也不会出现堆积燃烧现象。

2.5 熔盐中氧化提纯 SWCNT 优势分析

熔盐中氧化提纯 SWCNT 结合了空气氧化法过程简单、无杂质进入反应体系的优点以及液相氧化法温度均匀、无粉尘飞扬、无堆积燃烧等的优点,同时克服了空气氧化法中产品收集时粉尘飞扬以及液相氧化法大量废液排放等的不足,创造了一个全新的 SWCNT 氧化提纯的过程。在熔盐中氧化提纯 SWCNT,以纯氧为氧化剂,气体的流量小,可以防止反应尾气将 SWCNT 粗产品带出反应体系;熔盐体系温度均匀,不会产生局部过热,最大程度地避免了 SWCNT 的同时氧化,有利于 SWCNT 收率的提高;氧化提纯过程结束后,可以直接将熔盐投放到纯水中使熔盐溶解,实现 SWCNT 与熔盐的分离;熔盐的水溶液经过蒸发,熔盐组分结晶析出,实现熔盐的循环使用。可见,只要合理设计操作流程,熔盐中氧化提纯 SWCNT 完全可以是一个环境友好的化工过程,而且可以实现自动化操作。

3 结论

在 LiCl-KCl 熔盐中可以采用纯氧氧化的方法对 SWCNT 进行氧化提纯。在熔盐重量 200 g, SWCNT 粗产品 5 g、氧气流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、熔盐温度 $470 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化提纯 2 h, 获得了 0.19 g SWCNT 产品, SWCNT 收率达到 3.8%。所获得的 SWCNT 产品经 SEM 观察几乎不含颗粒状碳, Raman 谱以及 HRTEM 分析表明样品为

SWCNT, 非石墨碳含量很低。

References

- 1 Zhang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z.; Iijima, S. *Carbon* **2000**, *38*, 2055.
- 2 Zhang, J.; Zou, H.-L.; Qing, Q.; Yang, Y.-L.; Li, Q.-W.; Liu, Z.-F.; Guo, X.-Y.; Du, Z.-L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712.
- 3 Yang, Z.-H.; Li, X.-H.; Wang, H.-Q.; Li, T.-B.; Chen, Z.-G.; Li, J. *Chem. World* **1999**, *40*, 627 (in Chinese). (杨占红, 李新海, 王红强, 李天宝, 陈志国, 李晶, 化学世界, **1999**, *40*, 627.)
- 4 Shi, Z.-J.; Lian, Y.-F.; Liao, F.-H.; Zhou, X.-H.; Gu, Z.-N.; Zhang, Y.-G.; Iijima, S. *Solid State Commun.* **1999**, *112*, 35.
- 5 Milton, R. S. J.; Sheila, W. H.; Robert, L.; Douglas, K.; Naresh, S.; Gerald, P. H.; Bradley, B. *Carbon* **2003**, *41*, 1221.
- 6 Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157.
- 7 Li, Q.-L.; Yuan, D.-X.; Lin, Q.-M. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 931 (in Chinese). (李权龙, 袁东星, 林庆梅, 化学学报, **2003**, *61*, 931.)
- 8 Niu, Z.-Q.; Fang, Y. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1393.
- 9 Wang, Y.-F.; Liu, H.-R.; Xu, X.-X.; Shao, Y.; Cao, X.-W.; Hu, S.-F.; Liu, Y.-Y.; Lan, G.-X. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2002**, *22*, 580 (in Chinese). (王玉芳, 刘浩然, 徐晓轩, 邵悦, 曹学伟, 扈士芬, 刘友婴, 蓝国祥, 光谱学与光谱分析, **2002**, *22*, 580.)

(A0906154 Zhao, C.)