

# 碳纳米管纯化技术研究新进展

姜召阳 李家俊 赵乃勤\* 刘保华

(天津大学材料学院 天津 300072)

**摘 要** 碳纳米管(CNTs)是一种新型的碳材料,其独特的分子结构和性能引起了人们的广泛关注,而新制备的 CNTs 往往存在无定形碳等多种杂质,给 CNTs 的性质表征和应用研究都带来了很大的不便,CNTs 的纯化已经成为 CNTs 研究领域的一个重要课题。本文综述了目前多壁碳纳米管和单壁碳纳米管的几种纯化方法及其相关机理。

**关键词** 碳纳米管 纯化 机理

## New Progress on Studies of Carbon Nanotubes' Purification Technology

Jiang Zhaoyang, Li Jiajun, Zhao Naiqin\*, Liu Baohua

(School of Material, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** As a new material, carbon nanotubes have been attracted wide attention because of its distinctive molecular structure and performance. Impurities such as amorphous carbon etc. usually exist in the carbon nanotubes newly produced. It brings great inconvenience to its property and application research. The purification technique of carbon nanotubes has been an important task in the field of carbon nanotubes research. This paper reviews the typical purification methods of multi-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanotubes, and the purification mechanism.

**Key words** Carbon nanotubes, Purification, Mechanism

自从 CNTs 于 1991 年被 Iijima 发现以来<sup>[1]</sup>,由于其新颖的结构和特有的力学、电学和物理化学性质及其潜在的用途,引起了国内外化学、物理、材料、电子学界的极大关注。目前,合成 CNTs 的方法多种多样,但其大量制备仍然以电弧放电法和碳氢化合物催化分解(CVD)法为主。而不论哪种方法,在生成 CNTs 的同时,都很难避免各种杂质形式,如无定形碳、富勒烯、纳米碳胶囊和金属颗粒等的存在。这些杂质和 CNTs 混杂在一起且化学性质接近,给 CNTs 更深入的性质表征和应用研究都带来了极大的阻碍,因而对 CNTs 的纯化进行深入研究是非常必要的。

### 1 多壁碳纳米管(MWNTs)的纯化

MWNTs 是由多层石墨六角网面堆叠而成,每层卷成无缝的圆筒状。层间距与石墨晶体的层间距相当,约为 0.34nm,其各层管顶端由碳原子构成的五边形或七边形参与封闭。由于其结

---

姜召阳 男,25岁,硕士生,现从事碳纳米管的研究工作。\*联系人 E-Mail: nqzhao@tju.edu.cn

天津市产业化专项基金资助项目

2002-07-05 收稿,2002-11-05 修回

构决定了 MWNTs 的性质比较稳定,因而可以通过氧化、甲烷化、过滤等方法来除去其它杂质而纯化。

### 1.1 氧化法

氧化法的基本原理是:由于处在 CNTs 柱面、结构完整的六元环上的碳原子与 CNTs 两端半球面的碳原子以及杂质中的纳米微粒和无定形碳上的碳原子对氧的反应活性不一样,可以通过氧化反应使反应活性较大的杂质碳被氧化掉。其中无定形碳为多层状结构,其边缘存在较多的悬挂键,能量较高,容易氧化除掉。碳纳米粒子由于其为多面体结构,有较大的曲率和五元环结构存在,反应活性也比较高<sup>[2,3]</sup>。由于 CNTs 顶端具有五元环结构,而 CNTs 柱面是更为稳定的六元环结构,所以 CNTs 被氧化时,往往是从两端开始。如果适时停止氧化,就可得到两端开口的碳管。在整个氧化过程中,一般无定形碳最先被氧化,碳纳米微粒和 CNTs 两端口接着被氧化掉,最后剩下 CNTs 柱面。另外必须指出的是: CNTs 一般都不是完全理想的六元环柱面结构,而存在各种各样的缺陷,这些缺陷也是很容易被氧原子进攻的部位<sup>[4,5]</sup>,因而缺陷多的 CNTs,其纯化得率也将降低。

1.1.1 气相氧化法 (1)空气(或氧气)氧化法: Ajayan 等提出了这种方法<sup>[6,7]</sup>,他们发现将电弧放电法制备的 CNTs 粗产品在 850℃ 温度下加热时, 15min 后产物被全部氧化而消失,当样品损失率在 99% 时残留的样品基本上全部是 CNTs。此种方法选择性很差,产率很低。崔岫等<sup>[8]</sup>将甲烷催化裂解法得到的 CNTs 粗产品在 500℃ 温度下焙烧,发现可以在 4h 内有效地去除粗产品中的无定形碳等杂质,使管壁变得洁净,外径减小,内径增大,但不能去除金属颗粒。气相氧化需要注意的一个问题是气体是否能与碳管充分均匀地接触, Young 等<sup>[9]</sup>提出了在用空气氧化时不停地旋转石英管,以使碳管均匀暴露,他们用此方法在 760℃ 通空气氧化电弧放电法所得 CNTs,使产率提高到 40%。

(2)CO<sub>2</sub> 氧化法: Tsang 等<sup>[10]</sup>根据反应  $C + CO_2 = 2CO$  提出了 CO<sub>2</sub> 氧化法,他们将电弧放电法所得的 CNTs 粗产品放在石英管中通入 CO<sub>2</sub> 气体, 850℃ 下加热 5h, 约有 10% 的重量损失,并且发现 CNTs 封口被打开。

1.1.2 液相氧化法 由于气相氧化得率较低,氧化时间难于掌握,且存在气体与碳管接触的局部不均匀性,很多学者便寻求用液相氧化碳管。液相氧化法得率比气相氧化法要高,在液相氧化过程中,氧化剂能与碳管充分接触,但液相法往往需要较复杂的过程。

在液相纯化中,所采用的氧化剂多种多样。Colomer 等<sup>[11]</sup>用 KMnO<sub>4</sub> 纯化 CNTs 以除去无定形碳等杂质。Tsang 等<sup>[5]</sup>用硝酸纯化 CNTs,并打开了碳管的端口。杨占红等<sup>[12]</sup>研究了用浓硫酸/浓硝酸混酸纯化的工艺条件,确定了当  $V(\text{浓硫酸}):V(\text{浓硝酸})=3:1$ ,反应时间为 0.5h 时是纯化最佳工艺条件。Biro 等<sup>[13]</sup>用 KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 纯化 CVD 法生产的 CNTs 粗产品,可以除去催化剂和无定形碳等杂质,但即使经多次处理,包在 CNTs 中央的催化剂颗粒仍然无法去除。STM 显示,经此液相氧化处理后,原来结构比较完美、缺陷很少的 CNTs 基本没有受到损害,而原来就富含缺陷的 CNTs 在缺陷集中处容易被破坏。Hernadi 等<sup>[14]</sup>研究了几种不同氧化剂的纯化效果。他们发现,用 KMnO<sub>4</sub> 纯化后可得不含无定形碳的 CNTs,并且过程很容易控制,但在反应中生成 MnO<sub>2</sub>,所以还必须用盐酸处理以溶解 MnO<sub>2</sub>; 而用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub> 作氧化剂,都能在 CNTs 中发现没有被氧化掉的无定形碳;他们还发现,发生氧化反应时 CNTs 和无定形碳同时被氧化,

但无定形碳从各个方向被氧化, 而 CNTs 只是从端口和缺陷处被氧化。

1.1.3 生成插层氧化法 鉴于 CNTs 和其它碳材料之间抗氧化能力的差距比较小, 纯化效率不高。Chen 等<sup>[15]</sup>采用溴化的方法来纯化 CNTs, 他们把碳管溴化处理后, 在 530°C 空气氧化, 结果产率为 10%~20%, 但样品中仍存留有金属颗粒。Hou 等<sup>[16]</sup>进一步优化了这种方法, 他们首先将所制备的直径为 3~20nm 范围的 CNTs 粗产品进行超声波处理和热处理来进行分散, 然后将其在 90°C 的溴水中浸泡 3h, 再将其在 520°C 的空气氛围中加热 45min, 接着在室温下将所得黑色产物在 5mol/L 的盐酸中浸渍以除去金属小颗粒, 最后用去离子水清洗样品, 在 150°C 的烘箱中干燥 12h, 所得纯品产率能达到 50%。此纯化过程中, 溴化起了很大的作用。溴化在无定形碳等缺陷较多的碳质上形成石墨间插层, 使其抗氧化力下降; 而 CNTs 表面缺陷少, 基本不会形成插层, 受溴化影响很小。所以溴化使 CNTs 与无定形碳等杂质的抗氧化能力的差距进一步扩大, 从而使 CNTs 的纯化更加有效。

除了溴化以外, Yumura 等<sup>[17]</sup>通过介入  $\text{CuCl}_2$  插层来增大 MWNTs 和其它碳杂质之间的差距, 从而使其易于纯化, 也取得了很不错的效果。

## 1.2 甲烷化法纯化 MWNTs

这种方法常用于 CVD 法生产的 CNTs。目前用 CVD 法生产 CNTs 时, 其催化剂以 Fe、Co、Ni 为主, 同时它们也是碳甲烷化的有效催化剂。催化裂解法生产的 CNTs 粗产品中常伴生有类似于活性炭的杂形碳以及碳纳米小颗粒等。碳纳米管主体的六元环的碳与伴生的其它形态的碳在稳定性上存在着差异, 在碳甲烷化过程中碳纳米颗粒等杂质先于碳管六元环上的碳甲烷化, 所以可利用此特性来纯化碳管。

这种方法是由林敬东等<sup>[18]</sup>提出的, 实验中他们用经 6mol/L 的盐酸清洗的 CNTs 粗产品 30.0mg 分别置于固定床反应器, 快速升温至 600°C、750°C、850°C, 用色谱检测尾气的甲烷, 直至尾气中检测不到甲烷。结果表明经 600°C 氢气处理的样品 CNTs 端口仍未打开, 杂质有所减少但还是有较多的杂质小颗粒存在。经 750°C 处理的 CNTs 大部分端口被打开, CNTs 变短, 表面几乎看不到杂质。但当样品经 850°C 处理直至无甲烷产生, 则只剩下催化剂小颗粒及可能是石墨的小碎片的黑色物质, 也就是说, 850°C 时 CNTs 主体也被甲烷化了。

此种甲烷化方法有望实现 CNTs 的制备与纯化的一次性进行。

## 1.3 包在 CNTs 中央的金属小颗粒的去除

在用 Fe、Co、Ni 等作催化剂制备 CNTs 时, 所制备出的 CNTs 中都包含着这种金属小颗粒。它们有的位于 CNTs 的顶端, 有的则被包覆在 CNTs 的中央。对于顶端的金属颗粒, 一般可以用盐酸或稀硝酸等清洗 CNTs 粗产品来除去, 但这种方法对包在 CNTs 中央的金属小颗粒则无能为力, 如何除去包在 CNTs 中央的金属催化剂小颗粒是纯化 CNTs 的一个难题。Lambert 等<sup>[19]</sup>曾提出通过加热试样至金属的蒸发温度以上来除去金属颗粒。Andrews 等<sup>[20]</sup>将 Fe 含量为 7.10% 的 CNTs 在  $\text{N}_2$  保护下分别加热到 1600°C、2250°C、3000°C 作退火处理, 结果 1600°C 退火处理后, Fe 含量仍为 7.10%; 2250°C 退火处理后, Fe 含量降为 0.04%; 3000°C 退火处理后, Fe 含量降为 0.01% 以下。这也说明了在 Fe 的蒸发温度以下退火处理后, Fe 含量没有损失, 而在 1800°C 以上退火处理后, 差不多所有的 Fe 颗粒, 包括被包含在 CNTs 中央的 Fe 颗粒, 都从 CNTs 中

被除去。

## 2 单壁碳纳米管(SWNTs)的纯化方法

SWNTs 的管壁只有一层, 其尺寸和碳纳米颗粒相似, 活性很高, 如果运用纯化 MWNTs 的方法纯化 SWNTs, 其结果是 CNTs 和碳纳米颗粒同时被氧化, 因此一般需对 SWNTs 进行预处理。

### 2.1 气相氧化法

Jeong 等<sup>[21]</sup>在纯化用电弧放电法所得到的 SWNTs 粗产品时, 先用盐酸处理 SWNTs 以除去金属催化剂颗粒, 然后将 SWNTs 用 10mL/min 的  $H_2S$  和 20mL/min 的氧气混合气体在 500°C 下处理 1h。其中  $H_2S$  有助于除掉碳颗粒, 并且可以抑制 SWNTs 的氧化。经此处理后得到的 SWNTs 纯度大于 95%, 产率也可达 20%~50%。Bougrine 等<sup>[22]</sup>研究了 SWNTs 在经过蒸馏水处理, 空气中 700°C 氧化, 最后用盐酸处理的方法, 给出了各个阶段处理的中间结果, 最后产物中富含碳管, 但仍有少量的无定形碳和被包在 SWNTs 中间的金属颗粒。Mizoguti 等<sup>[23]</sup>研究了金对 SWNTs 纯化的影响, 由于细小的金颗粒具有很好的催化性能, 并且还能黏附在石墨表面的缺陷部位, 所以利用此特性在 SWNTs 粗产品中加入 20nm 左右的金颗粒可以选择性氧化掉 SWNTs 中的碳杂质。实验结果表明, 不加金颗粒的样品在 530°C 左右由于氧化作用重量开始减轻, 加入金颗粒后, 样品在 350°C 的低温下就可以除去碳杂质并且不破坏 SWNTs。最后可用过滤法去掉金颗粒。Shi 等<sup>[24]</sup>首先在 350°C 空气中氧化作为第一步, 然后配合微过滤方法, 得到了纯度高于 90% 的 SWNTs。

### 2.2 液相氧化法

Umek 等<sup>[25]</sup>首先在热吡啶中用索格利特法(Soxhlet)萃取, 以除去富勒烯, 然后用 65% 的  $HNO_3$  浸泡以除去金属催化剂颗粒, 硝酸处理后在 SWNTs 表面产生羧基, 还需在 Ar 气氛中 250°C 温度下加热 22h 以除去羧基。STM 电镜显示, SWNTs 直径分布在 1.7~2.5nm 之间, 且大部分具有扶手椅(armchair)结构, 酸处理并未损坏 SWNTs, 其表面仍是完整无缺的, 但金属催化剂颗粒未被完全去除。Vaccarini 等<sup>[26]</sup>先将用电弧放电法得到的 SWNTs 粗产品用硝酸在 100°C 下加热回流, 再经交叉流动过滤, 然后在  $N_2$  保护下 1600°C 高温处理, 可得到纯度大于 90% 的 SWNTs。

液相氧化虽然可以除去粗产品中的杂质, 但往往也改变了碳纳米管的表面结构, 使表面产生许多功能基。这些功能基的产生给碳纳米管在很多领域的应用都带来了很大的影响。红外测试结果表明, 稀硝酸回流后的碳纳米管出现了羧基和羧基官能团<sup>[27]</sup>。Chen 等<sup>[28]</sup>通过羧基和氨基的反应, 在单壁碳纳米管的端头连接上了十八烷基胺和对十四烷基苯胺, 这些经过修饰的碳纳米管可以溶于氯仿、二氯甲烷等有机溶剂。施祖进等<sup>[29]</sup>制备了溶于极性溶剂的单层碳纳米管水溶胶, 他们发现碳纳米管端头上的羧基可以帮助单壁碳纳米管在水中形成稳定的胶体溶液。单壁碳纳米管在用硝酸处理后, 可将羧基引入其表面<sup>[30]</sup>。罗红霞等<sup>[31]</sup>将羧基化的单壁碳纳米管涂附在玻碳电极表面, 制成 SWNTs 化学修饰电极, 该电极表现出十分稳定的电化学行为。在碳纳米管储存气体的研究中, 很多研究发现过多的表面官能团会使碳纳米管发生聚合, 使表面积和表面活性降低, 不利于氢气的储存<sup>[32,33]</sup>。

### 2.3 超声波助滤法

一般化学法依靠 MWNTs 与纳米胶囊抗氧化能力的差别来除去后者,而前者的损失往往很大,SWNTs 的活性比 MWNTs 和纳米胶囊还要大一些,所以在基本不损失 SWNTs 的条件下,氧化法只能除去无定形碳,而不能除去纳米胶囊。Shelimov 等<sup>[34]</sup>在此实验中用超声波助滤法成功地将无定形碳以及碳纳米胶囊除去,但缺点是不能去除完全,仍遗留部分无定形碳和纳米胶囊,产品的纯度能达到 90%,产率能达 30%~70%,对电弧放电法等所得的纯度较低的 SWNTs,其产率更低。

对于碳纳米管表面包附着的无定形碳,要将其除去尤为困难,一般需要进行有效的剥离。邹红玲等<sup>[27]</sup>采用表面活性剂作为分散剂,在碱性环境下进行超声分散,然后过滤。结果表明碳纳米管上附着的大部分无定形碳都能被剥离下来并除去。

#### 2.4 综合多步处理法

由于 CNTs 中一般都包含着多种杂质形式:无定形碳颗粒、富勒烯、纳米碳胶囊,和金属颗粒等,所以用某一种方法很难做到既得到较高的纯化产率又将其中的杂质完全去除,而是往往综合运用各种方法来纯化碳纳米管。Li 等<sup>[35]</sup>在纯化用 CVD 法生产的 SWNTs 时,先将样品 200mg 在苯中浸泡一周,然后过滤。用去离子水清洗后,在盐酸中超声波处理 1h,然后用酸溶解样品 10h,以除去催化剂颗粒。过滤后,样品在  $-196^{\circ}\text{C}$  下冷冻 10h,再超声波处理 1h,最后用去离子水洗清,干燥,得到约 75mg 纯净的 SWNTs。实验中他们用到苯洗、酸洗、超声波处理、低温冷藏等方法,处理后,可得到纯度为 95% 的 SWNTs 且 SWNTs 束不被破坏,是一种有效的处理 CVD 法生产的 SWNTs 的纯化方法。Zhang 等<sup>[36]</sup>在研究用激光法所得的 SWNTs 的纯化及其结构改性时,首先将 SWNTs 在空气中加热到  $350^{\circ}\text{C}$  保温 2h 以除去无定形碳,然后在 36% 的盐酸中浸泡一天并且离心分离,以除去金属颗粒,再用去离子水清洗 3 次,然后使之分散在 0.2% 的杀藻胺溶液中,用  $1\mu\text{m}$  孔的聚四氟乙烯薄膜过滤,分散与过滤重复 2 次,最后将得到的过滤物在  $0.2\mu\text{m}$  孔的薄膜中真空过滤以除去 SWNTs 中的纳米颗粒。纯化以后,大部分富勒烯、金属颗粒和无定形碳被除去,而聚集的石墨颗粒和包在碳管里面的金属颗粒仍然存在。由于过滤过程中原来碳管束的聚合,纯化后的 SWNTs 束的直径增大了。通过 TEM 照片显示无定形碳是通过空气氧化除去的,而不是由盐酸处理去除的。

### 3 结束语

目前纯化 CNTs 的方法有很多,大多数都是利用氧化法来除去杂质。寻找一种简便易行,且效果很好的纯化方法仍然是 CNTs 研究领域的重要课题,如果能在制备 CNTs 的同时实现纯化,将是纯化 CNTs 的最佳方法。

#### 参考文献

- [1] S Iijima. Nature, 1991, 354:56~58.
- [2] D Ugarte. Nature, 1992, 359: 707~709.
- [3] P M Ajayan, T Ichihashi, S Iijima. Chem. Phys. Lett., 1993, 202: 384~387.
- [4] M F Zhang, M Yudasaka, S Iijima. Chem. Phys. Lett., 2001, 336: 196~200.
- [5] S C Tsang, Y K Chen, P J F Harris et al. Nature, 1994, 372: 159~162.
- [6] P M Ajayan, T W Ebbesen, T Ichihashi et al. Nature, 1993, 362: 522~525.
- [7] T W Ebbesen, P M Ajayan, H Hiura et al. Nature, 1994, 367: 519~519.
- [8] 崔 岫, 王 雷, 乔亚莉 等. 应用化学, 2000, 17(4): 417~419.

- [9] S P Young, C C Young, S K Keun et al. Carbon, 2001, 39: 655~661.
- [10] S C Tsang, P J F Harris, M L H Green. Nature, 1993, 362: 520~522.
- [11] J F Colomer, P Piedigrosso, A Fonseca et al. Synthetic Metals, 1999, 103: 2482~2483.
- [12] 杨占红, 李新海, 李 晶 等. 中南工业大学学报, 1999, 30(4): 389~391.
- [13] L P Biro, N Q Khanh, Z Vertesy et al. Materials Science and Engineering, 2002, C19: 9~13.
- [14] K Hernadi, A Siska, L Thien-Nga et al. Solid State Ionics, 2001, 141~142: 203~209.
- [15] Y K Chen, M L H Green, J L Griffin et al. Adv Mater., 1996, 8(12): 1012~1015.
- [16] P X Hou, S Bai, Q H Yang et al. Carbon, 2002, 40: 81~85.
- [17] M Yumura, S Ohshima, K Uchida et al. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 785~791.
- [18] 林敬东, 杨乐夫, 蔡 云 等. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40(4): 888~892.
- [19] J M Lambert, P M Ajayan, P Bernier et al. Chem. Phys. Lett., 1994, 226: 364~371.
- [20] R Andrews, D Jacques, D Qian et al. Carbon, 2001, 39: 1681~1687.
- [21] T Jeong, W Y Kim, Y B Hahn. Chem. Phys. Lett., 2001, 344: 18~22.
- [22] A Bougrine, A Naji, J Ghanbaja et al. Synthetic Metals, 1999, 103: 2480~2481.
- [23] E Mizoguti, F Nihey, M Yudasaka et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 321: 297~301.
- [24] Z J Shi, Y F Lian, F H Liao et al. Solid State Communication, 1999, 112:35~37.
- [25] P Umek, A Hassanien, M Tokumoto et al. Carbon, 2000, 38:1723~1727.
- [26] L Vaccarini, C Goze, R Aznar et al. Synthetic Metals, 1999, 103:2492~2493.
- [27] 邹红玲, 杨延莲, 武 斌 等. 物理化学学报, 2002, 18(5): 409~413.
- [28] J Chen, A M Hamon, H Hu et al. Science, 1998, 282: 95~98.
- [29] Z J Shi, Y F Lian, X H Zhou et al. Chem. Commu., 2000(6) : 461~462
- [30] C Niu, E K Sichel, R Hoch et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(11): 1480~1482.
- [31] 罗红霞, 施祖进, 李南强 等. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1372~1374.
- [32] 李雪松, 朱宏伟, 慈立杰 等. 科学通报, 2001, 46(9): 785~787.
- [33] C Park, P E Anderson, A Chambers et al. Phys. Chem. B, 1999, 103:10572~10581.
- [34] K B Shelimov, R O Esenaliev, A G Rinzler et al. Chem. Phys. Lett., 1998, 282: 429~434.
- [35] F Li, H M Cheng, Y T Xing et al. Carbon, 2000, 38: 2041~2045.
- [36] Y Zhang, Z Shi, Z Gu et al. Carbon, 2000, 38: 2055~2059.