

## CVD 法制备单壁碳纳米管的纯化与表征\*

邹红玲 杨延莲 武斌 卿泉 李清文 张锦 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 纳米科学与技术研究中心, 北京 100871)

**摘要** 针对 CVD 法合成的单壁碳纳米管的特点提出了较为有效的纯化方法, 并对纯化后碳管的存在形式进行了表征. 结果表明, CVD 法制备的单壁碳纳米管中所含的载体和催化剂绝大部分可以通过盐酸除去. 在表面活性剂溶液中超声分散碳纳米管, 可以使管与无定形碳及石墨状碎片进行有效的剥离. 空气加热氧化法和稀硝酸回流法可有效地去除碳杂质, 稀硝酸回流可以在纯化的同时对管的末端及侧壁进行功能化.

**关键词:** 单壁碳纳米管, 化学气相沉积(CVD), 纯化, 表征

**中图分类号:** O647

碳纳米管自问世以来一直以其独特的结构<sup>[1]</sup>和优异的性能<sup>[2]</sup>吸引着人们的注意力. 它在复合材料<sup>[3]</sup>、场发射器<sup>[4]</sup>、纳电子器件<sup>[5]</sup>、SPM 探针<sup>[6]</sup>、催化剂及储氢材料<sup>[7]</sup>等方面有着广泛的潜在应用前景, 但只有实现大规模、高纯度的生产才能保证碳纳米管相关的基础研究和应用探索. 目前单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)的合成主要有三种方法: 电弧法、激光法和化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD). 电弧法装置简单, 但产率较低. 激光法则因设备昂贵, 制备的量有限而难以推广. CVD 法以其成本低、碳源供给率高、合成管纯度较高<sup>[8]</sup>和易于放大<sup>[8]</sup>等优点已广为人们所接受.

不同方法制备的单壁碳纳米管会含有不同的杂质, 因此对粗产品的进一步纯化是十分必要的. 目前对电弧法和激光法制备纳米管的纯化有较多报导. 电弧法和激光法得到的杂质相似, 主要为碳纳米球、金属颗粒、无定形碳和石墨状碎片、C<sub>60</sub> 和其它富勒烯及芳香碳等<sup>[9]</sup>. 金属颗粒一般都是用强酸溶解除去. 富勒烯和芳香碳通常采用微过滤法<sup>[10]</sup>, 利用溶剂对杂质的选择性溶解除去. 气相氧化法<sup>[11]</sup>、硝酸氧化法<sup>[12]</sup>、金纳米粒子催化氧化法<sup>[9]</sup>主要针对碳纳米球、无定形碳和石墨状碎片等杂质, 利用这些

碳杂质结构上的缺陷或局部高曲率导致的高反应活性, 使得杂质的氧化速率快于碳纳米管, 从而选择性地将这些杂质除掉. 常见的方法还有凝胶色谱法<sup>[13]</sup>、水热法<sup>[14]</sup>等等. 这些方法对电弧法和激光法样品的纯化有一定的作用. 用化学气相沉积法制备单壁碳纳米管是近几年才发展起来的, 有关此法制备的单壁碳纳米管的纯化少有报导<sup>[15]</sup>. 本文针对 CVD 法制备的单壁碳纳米管的特点, 提出了较为有效的纯化方法, 并对纯化后的单壁碳纳米管的存在形式进行了表征.

### 1 实验

#### 1.1 单壁碳纳米管的合成

碳纳米管采用 CVD 法制备. 将装有催化剂和载体(硝酸铁与氧化镁, 其中铁与镁的摩尔比为 1:16)的石英舟放入管式炉中央位置, 通入氩气流(流量 250 mL · min<sup>-1</sup>), 加热到 800 °C 后通入甲烷气体(流量 50 mL · min<sup>-1</sup>), 反应 30 min, 在氩气气氛下使反应炉冷却到室温. 石英舟中得到的原始样品为疏松的黑色粉末, 其中主要的杂质为催化剂、载体和无定形碳颗粒及石墨状碎片.

#### 1.2 纯化方法的设计

CVD 法与电弧法或激光法(若不做特殊声明,

2001-10-26 收到初稿, 2001-12-06 收到修改稿. 联系人: 张

锦(E-mail: jzhang@chem.pku.edu.cn).

\* 国家自然科学基金

(29803002, 30000044)资助项目

以下均简称电弧法)合成的单壁碳纳米管中所含的杂质是有区别的,因此不能完全套用其纯化方法. CVD 法制备的碳纳米管中所含杂质主要为金属及金属氧化物颗粒和无定形碳及石墨状碎片. CVD 法中所用载体和催化剂多为较活泼金属的氧化物,易于除去. 而杂质中大量无定形碳及石墨状碎片是包络缠绕在纳米管之间的,因此如何分离和除去碳杂质是本工作的重点. 本文采用表面活性剂超声分散的方法对碳纳米管和无定形碳进行一定程度的剥离和初步提纯,并提出两种处理方式除去碳杂质:空气加热氧化法和稀硝酸回流法. 空气氧化和稀酸回流的纯化原理相似,都是利用无定形碳及石墨状碎片结构上的缺陷或局部高曲率导致的高反应活性,使得杂质被氧化的速率快于碳纳米管,从而选择性地氧化掉碳杂质. 但由于反应条件的不同,处理后纳米管的存在方式有些区别. 具体纯化过程见图 1.

### 1.3 纯化效果的表征

为了评价纯化效果,我们采用扫描电镜(SEM, JEOL, JBM-6301F)、高分辨透射电镜(HRTEM, JEOL, JEM 2010, 电压 200 kV)、拉曼光谱(Raman, Renishaw system 1000, He-Ne 激光器, 激光功率 25 mW, 波长 632.8 nm)、热重分析(TGA, DuPont 2100)、红外光谱(Perkin Elmer System 2000)等手段

来表征纯化前后的样品.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂和载体去除

初合成的单壁碳纳米管的 SEM 照片如图 2a 所示,图中大片块状固体为分散在碳纳米管束中的催化剂和载体颗粒及一些无定形碳碎片. 经盐酸处理后样品中大块杂质消失,纯度明显提高(图 2b). 比较酸处理前后的拉曼光谱(数据未给出),发现径向管呼吸振动峰强度基本没有变化, D 线与 G 线强度比也无明显区别,这说明盐酸的处理对纳米管不会产生破坏作用. 热重分析结果表明,800 °C 时含碳成分被氧化掉,恒重后有小于 5% 的残留物(图 3a),可见样品中绝大部分催化剂和载体都被盐酸溶解,可认为盐酸对去除 CVD 法中的载体和催化剂是非常有效的. 值得注意的是,图 3a 中单壁碳纳米管的失重峰是一宽峰,这说明样品中还混杂着一些反应性能与单壁碳纳米管相似的碳杂质,那么单纯地用氧化或其它基于二者之间反应性区别的处理方式很难将其除去,因此需采取一种有效的方式剥离纳米管与碳杂质.

### 2.2 单壁碳纳米管与碳杂质的剥离——分散过滤

纳米管束表面通常附着大量无定性碳及石墨状碎片,对于这种包裹物的除去尤为困难,因此需要有效的剥离. 表面活性剂是比较理想的分散剂,在碱性环境中辅以超声有利于无定形碳杂质的脱落及整个体系的分散. 高分辨透射电镜照片(图 2d)表明,分离后单壁碳纳米管束的管壁很干净,没有杂质包裹,超声分散的效果是很明显的. 通过比较样品经分散过滤前后扫描电镜的照片(图 2a, b)看出,图 2b 中出现频繁的白色斑点状颗粒在图 2c 中比较少见,但小部分区域还是有白色亮点. 这说明反复的几次超声分散和过滤已经把部分碳杂质去掉,但分散过滤还是不足以把碳杂质除干净,需要进一步纯化处理.

### 2.3 无定形碳的去除

#### 2.3.1 稀硝酸(2.6 mol · L<sup>-1</sup>)回流法

稀硝酸(2.6 mol · L<sup>-1</sup>)回流可以慢慢氧化掉少量包裹住催化剂和载体颗粒的无定形碳,溶解掉残存的金属及金属氧化物颗粒,并腐蚀掉表面活性剂. 这一过程的效果可以从热重分析(图 3c)得到很好

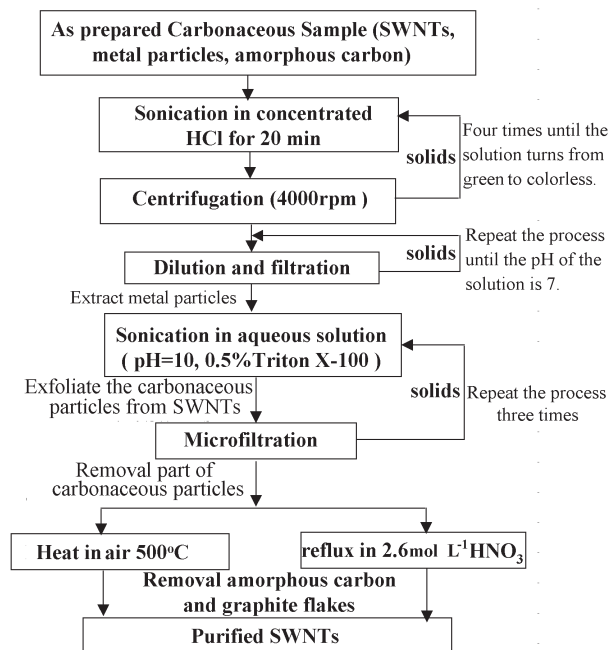


图 1 CVD 法制备的单壁碳纳米管的纯化流程图  
Fig. 1 The flow chart for the purification of SWNTs synthesized by CVD method

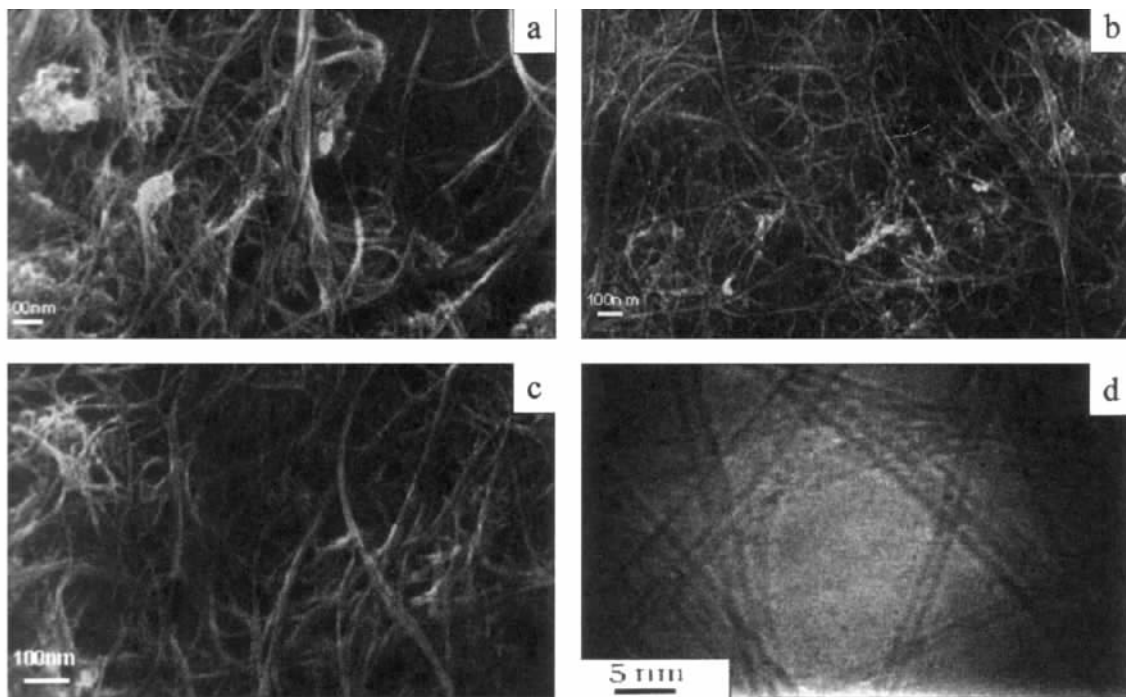


图 2 CVD 法合成的单壁碳纳米管的样品

Fig. 2 SEM images of (a) a typical SWNTs sample produced by CVD method, (b) treated with concentrated HCl, (c) dispersed in Triton X-100 followed by filtration, and (d) the TEM image of SWNTs treated with the same method as (c)

的证明。回流 24 h 的热重图(图 3b)显示 350 °C 左右有一碳的失重峰(表面活性剂),在回流过程中此峰呈逐渐消失的趋势,而在图 3c 中基本消失,表明回流可以除去引入的表面活性剂。图 3b 也体现出碳杂质与纳米管的分离效果。未经分离处理前(图 3a)碳纳米管与无定形碳的失重峰重叠,共同表现为一个宽峰。而图 3b 碳纳米管的失重峰旁出现了一个明显的无定形碳的失重肩峰,而且纳米管的分解温度比处理前(图 3a)升高了约 20 °C。如果碳纳米管与无定形碳缠绕在一起,无定形碳的燃烧能够造成样品中局部温度的升高因而过早地烧掉纳米管,这样会导致碳纳米管的表观燃烧温度降低,在热重

分析图上表现为碳纳米管的表观分解温度降低以及纳米管与无定形碳的失重峰重叠,因此图 3a 在 557.10 °C 出现了一个宽峰。而经稀酸回流处理后对纳米管与碳杂质进行了一定程度的剥离并除去了部分杂质后,单壁碳纳米管的表观分解温度接近真实的燃烧温度,所以体现在热重分析图上碳纳米管的表观分解温度会升高,经稀酸回流处理 24 h 和 48 h 后热重分析图(图 3b 图 3c)中碳纳米管的分解温度均为 576 °C 左右。回流 48 h 后(图 3c)单壁碳纳米管的失重峰为一尖峰,而且没有其它失重峰,这说明管的纯度大大提高。恒重后残余物为零,就是说这一步可以将残余的金属颗粒除干净。透射电镜

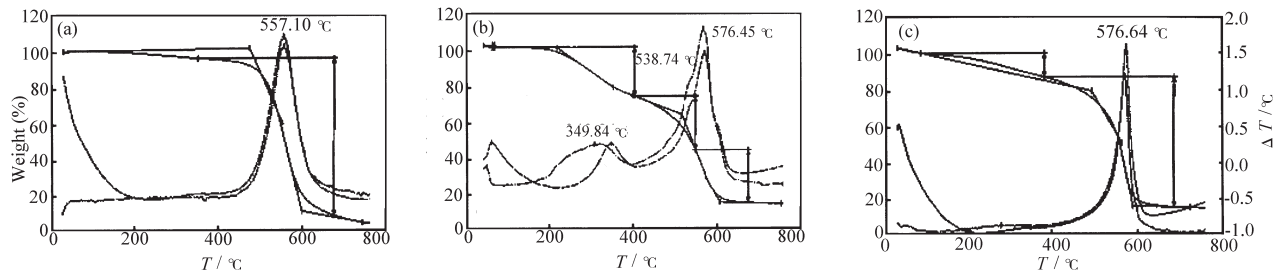


图 3 单壁碳纳米管经  $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸回流前后的热重分析

Fig. 3 TGA analyses of SWNTs treated before (a) and after reflux in  $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  solution for 24 h (b) and 48 h (c)

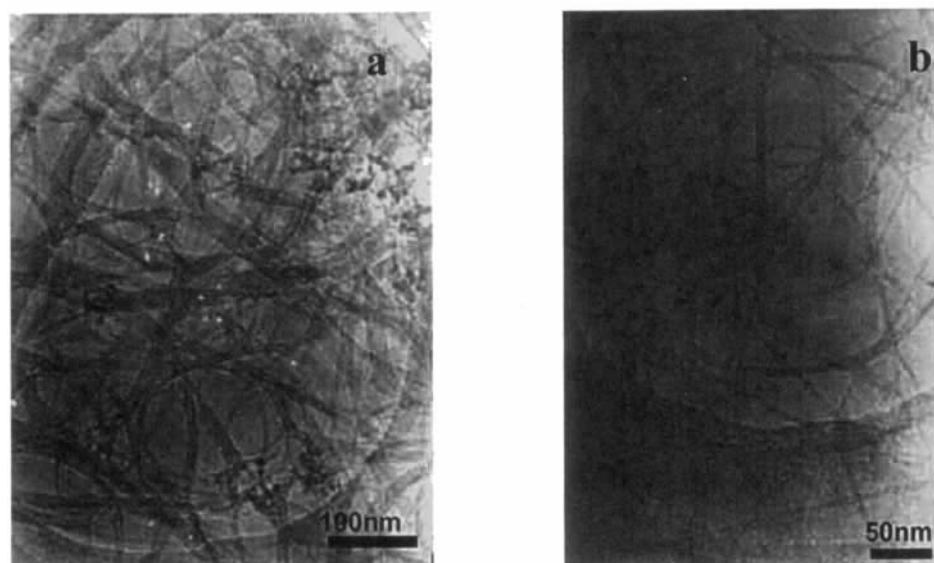


图4 单壁碳纳米管经  $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸回流前(a)后(b)的透射电镜表征

Fig. 4 HRTEM images of SWNTs treated before (a) and after (b) refluxed in  $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  solution

(图4)的结果显示,回流后纯度的确提高了,无定形碳和金属颗粒几乎看不到.在对碳纳米管进行纯化的同时,稀硝酸的氧化作用亦会将封闭的纳米管开口,并且会对纳米管末端和侧壁的缺陷处进行缓慢的腐蚀.红外测试的结果表明,回流后在  $1725 \text{ cm}^{-1}$  左右出现了羧基和羰基的特征峰,说明在此过程中稀硝酸不仅起到了纯化的作用,还会对管的末端及侧壁进行功能化.

### 2.3.2 空气加热氧化法

根据单壁碳纳米管与无定形碳及石墨碎片反应活性的不同,选择合适的温度在空气中加热氧化可以选择性地除去碳杂质.分析热重的数据(图3a)可得知焙烧温度达到  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始有含碳的物质被氧化掉,说明在这个温度下已经有无定形碳杂质开始分解,考虑到纳米管的分解温度略高于  $576 \text{ }^\circ\text{C}$ ,若焙烧温度过高会造成碳纳米管的大量损失,因此温度选择为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,这个温度可能除去大部分的无定形碳,又不会对纳米管造成影响.比较焙烧前后的拉曼光谱(图5)可知,其G线与D线的比值大大增加,焙烧后D线基本消失了.D线的强度与石墨微晶结构和纳米碳颗粒及碳纳米管本身的轴对称性有关,而碳纳米管对此峰贡献很小,大部分贡献来自无定形碳和其它碳纳米颗粒.这说明焙烧的确使无定形碳颗粒大部分被氧化掉.

另外,拉曼光谱的环呼吸振动峰带的分布也提

供了一些信息(图5).焙烧前环呼吸振动峰主要有三个峰位  $191$ 、 $214$  和  $254 \text{ cm}^{-1}$ ,分别对应着管径为  $1.17$ 、 $1.04$  和  $0.88 \text{ nm}$  的单壁碳纳米管<sup>[16]</sup>.随着焙烧时间的增加(见图5中的插图),  $191 \text{ cm}^{-1}$  处的峰急剧下降,  $254 \text{ cm}^{-1}$  左右和  $214 \text{ cm}^{-1}$  左右的峰高则随着  $191 \text{ cm}^{-1}$  峰的降低而相对升高,也就是说焙烧一段时间后管径的主要组成发生了变化,深入的研究正在进行中.在用氧化焙烧法除无定形碳的过程

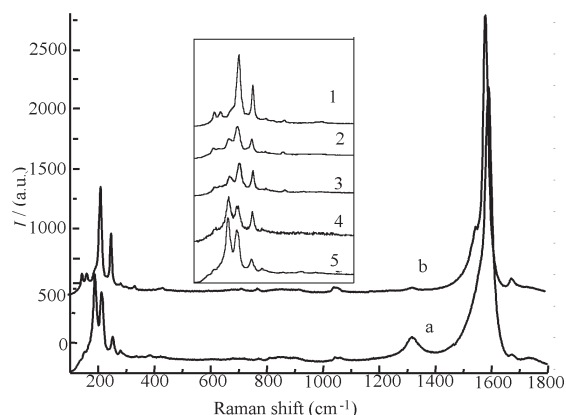


图5 CVD法合成单壁碳纳米管经焙烧前后的拉曼光谱分析

Fig. 5 Raman spectra of SWNTs produced by CVD method

a) raw SWNTs sample, b) the sample heated in air at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  for 90 min.

The inset shows the Radial Breathing Mode (RBM) changes with the increase of the heating time at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1) 90 min; 2) 60 min; 3) 40 min; 4) 10 min; 5) raw SWNTs sample

中,提高纯度和提高产率是互相矛盾的,尤其是对缺陷较多的 CVD 法制备的单壁碳纳米管而言,焙烧时间较短时,提纯的效果不明显;焙烧时间较长时,纳米管的纯度有所提高,但也会将一些缺陷较多的纳米管氧化掉,降低产率。当氧化时间增加到一定程度时(1.5 h),D 线消失,纯度已经达到相当高的程度,但产率只有 10%。

### 3 结 论

综上所述,CVD 法制备的单壁碳纳米管的纯化可按以下步骤进行:(1)粗产品中绝大部分载体和催化剂可以用盐酸除去;(2)将单壁碳纳米管分散于碱性 Triton X-100 溶液中,超声分散后过滤可以使管与无定形碳及石墨状碎片进行有效的剥离,同时可以去除部分碳杂质;(3)进一步除去碳杂质采用两种方式,一是  $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀硝酸回流法。这种方法不仅起到了纯化的作用,还会对管的末端及侧壁进行功能化。二是空气加热氧化法。将纳米管在空气中于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧 1.5 h 能使纳米管的纯度达到很高的程度,但是由于氧化掉有缺陷的纳米管,收率不高,只有 10%。

### References

1 Wildöer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker

C. *Nature*, **1998**, **391**: 59

2 Odam T W, Huang J L, Kim P, Lieber C M. *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, **104**: 2794

3 Ajayan P M, Stephan O, Redlich Ph, Colliex C. *Nature*, **1995**, **375**: 564

4 De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. *Science*, **1995**, **270**: 1179

5 Collins P G, Zettl A, Bando H, Thess A, Smalley R E. *Science*, **1997**, **278**: 100

6 Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, Colbert D T, Smalley R E. *Nature*, **1996**, **384**: 147

7 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J. *Nature*, **1997**, **386**: 377

8 Kong J, Cassell A M, Dai H J. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **292**: 567

9 Mizoguti E, Nihey F, Yudasaka M, Iijima S, Ichihashi T, Nakamura K. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **321**: 297

10 Bandow S, Rao A M, Williams K A, Thess A, Smalley R E, Eklund P C. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 8839

11 Ebbesen T W, Ajayan P M, Hiura H, Tanigaki K. *Nature*, **1994**, **367**: 519

12 Dillon A C, Gennett T, Jones K M. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**: 354

13 Duesberg G S, Burghard M, Muster J, Philipp G, Roth S. *Chem. Commun.*, **1998**: 435

14 Tohji K, Goto T, Takahashi H, Shinoda Y, Shimizu N, Jeyadevan B, Matsuoka I, Saito Y, Kasuya A, Ohsuna T, Hiraga H, Nishina Y. *Nature*, **1996**, **383**: 679

15 Li F, Cheng H M, Xing Y T, Tan P H, Su G. *Carbon*, **2000**, **38**: 2041

16 Jishi A, Venkataraman L, Dresselhaus M S. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **209**: 77

## Purification and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Chemical Vapor Deposition\*

Zou Hong-Ling Yang Yan-Lian Wu Bin Qing Quan Li Qing-Wen Zhang Jin Liu Zhong-Fan

(Center for Nanoscale Science and Technology (CNST), College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** An efficient method for purification of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) synthesized by chemical vapor deposition (CVD) has been developed. Sample purity is characterized with SEM, TEM, Raman, and TGA. The results indicate that the support and catalyst are easily removed by an acid treatment and the amorphous carbon can be separated from the SWNTs by dispersion in surfactant solution using ultrasonic agitation, and extracted completely by using reflux of the SWNTs in dilute nitric acid or oxidation of the SWNTs in the air.

**Keywords:** SWNTs(Single-wall Carbon nanotubes), CVD, Purification, Characterization

Received: October 26, 2001; Revised: December 6, 2001. Correspondent: Zhang Jin(E-mail: jzhang@chem.pku.edu.cn).  
Supported by NSFC(29803002, 30000044)

\* The Project