

学校编码：10384 分类号： 密级：
学 号：B9934007 U C D:

学位论文

多壁碳纳米管的纯化及其作为吸附剂在 环境分析化学中的应用基础研究

李 权 龙

指导教师姓名 袁东星 教授

申请学位级别 博 士

专业名称 环 境 科 学

论文提交日期 2002.12

论文答辩日期 2003.1.2

学位授予单位 厦 门 大 学

答辩委员会主席 贾金平 教授

评阅人 贾金平 教授

盛国英 教授

王子健 研究员

廖代伟 教授

林国栋 教授

2002年12月

**PURIFICATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES
AND ITS APPLICATIONS AS A SORBENT IN
ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY**

A Dissertation presented

By

Li Quanlong

Supervisor: Prof. YUAN Dongxing

Submitted to the Graduate College of Xiamen University for the

Degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

December 2002

Environmental Science Research Center, Xiamen University

目 录

摘要.....	1
Abstract.....	1
缩略语表.....	1
第 1 章 绪论.....	1
1.1 碳纳米管的合成和纯化.....	1
1.1.1 碳纳米管的合成.....	1
1.1.2 碳纳米管的纯化.....	2
1.2 碳质材料作为气相色谱固定相的应用.....	5
1.2.1 活性炭.....	5
1.2.2 碳分子筛.....	6
1.2.3 石墨化碳黑.....	6
1.3 环境样品预处理技术及其所用的吸附剂.....	8
1.3.1 环境样品预处理技术.....	8
1.3.2 用于环境样品预处理的吸附剂及其应用.....	9
1.4 碳纳米管的特点及其作为吸附剂的研究进展.....	13
1.4.1 碳纳米管的特点及与其它碳质吸附剂的比较.....	13
1.4.2 碳纳米管作为吸附剂的研究进展.....	14
1.5 本课题的提出.....	14
1.5.1 立题背景.....	14
1.5.2 研究内容.....	14
第 1 章参考文献.....	15
第 2 章 多壁碳纳米管的纯化.....	20
2.1 本章引言.....	20
2.2 实验部分.....	21
2.2.1 仪器和试剂.....	21
2.2.2 多壁碳纳米管的处理.....	21
2.2.3 吸水率的测定.....	21
2.2.4 比表面积的测定.....	21
2.2.5 气相色谱实验.....	22
2.2.6 透射电镜实验.....	22

2.2.7 碳纳米管中催化剂残留的测定.....	23
2.3 结果与讨论.....	23
2.3.1 MWCNTs 在不同纯化阶段的比表面积.....	23
2.3.2 MWCNTs 在不同纯化阶段的 Ni、Mg 残留量.....	23
2.3.3 MWCNTs 在不同纯化阶段的吸水率.....	24
2.3.4 不同进样量的苯、正己烷、乙醇、丙酮在活性碳、Carbopack B 和各MWCNTs填充柱上的脱附率.....	25
2.3.5 电镜观察结果.....	34
2.4 本章小结.....	35
第 2 章参考文献.....	35
第 3 章 多壁碳纳米管作为气相色谱固定相的性能研究.....	37
3.1 本章引言.....	37
3.2 实验部分.....	37
3.2.1 仪器和试剂.....	37
3.2.2 固定液的涂渍.....	38
3.2.3 色谱柱的填充和老化.....	38
3.2.4 气相色谱实验.....	38
3.3 结果与讨论.....	38
3.3.1 芳香烃化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	38
3.3.2 烷烃化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	39
3.3.3 卤代烃化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	40
3.3.4 醇类化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	42
3.3.5 酮、醚、酯类化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	44
3.3.6 有机酸类化合物在不同柱上的色谱行为比较.....	45
3.3.7 色谱行为综合比较.....	46
3.4 本章小结.....	47
第 3 章参考文献.....	48
第 4 章 多壁碳纳米管作为环境样品中挥发性有机物吸附剂的性能研究.....	49
4.1 本章引言.....	49
4.2 实验部分.....	50
4.2.1 仪器和试剂.....	50
4.2.2 实验方法.....	51

4.3 结果和讨论.....	53
4.3.1 化合物在 PMWCNTs 和 Carbopack B 上的 BTV.....	53
4.3.2 化合物在 Carbopack B、PMWCNTs、VOCARB 3000 上的回收率.....	54
4.4 本章小结.....	66
第 4 章参考文献.....	66
第 5 章 多壁碳纳米管用于富集水样中有机磷农药残留的研究.....	68
5.1 本章引言.....	68
5.2 实验部分.....	69
5.2.1 仪器和试剂.....	69
5.2.2 小柱的填充及处理.....	69
5.2.3 OPPs 储备液和替代物的配制.....	69
5.2.4 固相萃取.....	69
5.2.5 气相色谱分析.....	70
5.2.6 洗脱溶剂的选择.....	70
5.2.7 泄漏体积的测定.....	70
5.2.8 基底加标回收实验.....	71
5.2.9 实际水样分析.....	71
5.3 结果讨论.....	71
5.3.1 色谱分离.....	71
5.3.2 洗脱剂对回收率的影响.....	72
5.3.3 有机磷农药在 SPE 柱上的泄漏体积.....	74
5.3.4 OPPs 的加标回收率.....	76
5.3.5 仪器检测限和方法检测限.....	77
5.3.6 实际水样分析.....	77
5.4 本章小结.....	78
第 5 章参考文献.....	79
结束语.....	82
攻读博士学位期间完成的与本课题相关的论文.....	83
致谢.....	84

摘 要

自从性质独特的碳纳米管 (CNTs) 1991 年被发现以来, 许多科学家为之做了大量的研究工作。如今, CNTs 的宏量合成已经实现, 其应用研究显得越来越迫切。CNTs 具有多孔的石墨结构, 是一种潜在的高性能吸附剂。目前普遍使用的 CNTs 纯化方法是氧化法, 由此法纯化的 CNTs 表面存有极性基团。当 CNTs 作为吸附剂使用时, 这些基团会引起不可逆吸附。如果用还原法如氢气还原纯化 CNTs, 则可避免极性基团的生成。吸附剂在气相色谱分离和环境样品痕量有机物的富集等方面得到广泛的应用, 发展新型的吸附剂是众多科学家努力的方向。因此, 研究 CNTs 在气相色谱分离和环境样品痕量有机物的富集方面的应用有着重要的现实意义。本论文围绕 CNTs 的应用基础研究展开, 所研究的内容和结果包括以下几个方面:

1. 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的纯化

用 900 °C 高温氢气处理和 5 mol/L 盐酸回流的方法, 纯化了一种由甲烷在 Ni-Mg-O 催化剂上裂解生长的 MWCNTs, 考察了不同纯化阶段 MWCNTs 的吸水率、比表面积、Ni 和 Mg 残留量以及在不同温度下苯、正己烷、乙醇、丙酮四种化合物在 MWCNTs 填充色谱柱上的脱附率的变化, 并用透射电镜观察了 MWCNTs 的形态。结果表明, 高温氢气处理可去除 MWCNTs 的无定形碳和表面极性基团, 使其比表面积和吸水率减小, 同时可打开 MWCNTs 端口。高温氢气处理后, 再用盐酸回流即容易去除 MWCNTs 中单用盐酸回流方法无法去除的 Ni。PMWCNTs 的 Ni 残留量为 30 $\mu\text{g/g}$, Mg 残留量低于检测限 (10 $\mu\text{g/g}$)。经过纯化的 MWCNTs (PMWCNTs) 的吸水率远小于活性炭, 比 Carbowax B 稍大, 比表面积和 Carbowax B 相近。苯、正己烷、乙醇、丙酮四种化合物在 PMWCNTs 填充色谱柱上的脱附率和 Carbowax B 的相同。

2. PMWCNTs 作为气相色谱固定相的性能研究

PMWCNTs、石墨化碳黑 (Carbowax B)、涂渍 5% (w/w) Carbowax 20M 的 PMWCNTs 和 Carbowax B、活性炭分别填充成气相色谱填充柱, 比较它们分离多类有机化合物的性能。结果表明, PMWCNTs 是一种性能优异的气相色谱固定相。与相同比表面积的 Carbowax B 石墨化碳黑相比较, 它有更强的保留能力, 适合于分析沸点相对较低的化合物; 有更均匀的表面, 表现为极性化合物亦可得到对称的峰形; 理论塔板数较小。此外, 和 Carbowax B 一样, PMWCNTs 涂渍 5% (w/w) 的 Carbowax 20M 后可用来分离

极性化合物，甚至是强极性的小分子有机酸。

3. PMWCNTs 作为环境样品中挥发性有机化合物 (VOCs) 吸附剂的性能研究

用泄漏体积 (breakthrough volume, BTV) 和回收率评价 PMWCNTs 对各类典型 VOCs 的吸附性能。结果表明，和具有相同比表面积的石墨化碳黑 Carbopack B 相比，由于管腔的存在，各化合物在 PMWCNTs 上有大得多的 BTVs，可吸附挥发性强的化合物。各化合物在 PMWCNTs 上的回收率在 80%~110% 之间，且不受水分的影响。可见 PMWCNTs 是一种性能优异的吸附剂，可用来富集空气中的 VOCs，也可以代替商品化的 VOCARB 3000，用于吹扫-捕集系统，富集水样中的 VOCs。

4. PMWCNTs 用于富集水样中有机磷农药残留的研究

采用离线固相萃取-GC-PFPD 检测方法，研究了由 50mg 的 PMWCNTs 装填而成的 SPE 柱对水中 8 种有机磷农药的富集性能，并将之与商品化的 Oasis HLB 柱 (1cc)、本实验室自行装填的石墨化碳黑 SPE 柱 (50mg Carbopack B) 的性能相比较。结果表明，水溶性强的甲胺磷在本研究所用的 3 种 SPE 柱上的 BTVs 均小于 10mL (目标物浓度 20 μ g/L)；敌敌畏、二嗪农、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷在 3 种 SPE 柱上的 BTVs 均大于 200mL (各目标物浓度 1 μ g/L)；碳纳米管柱对极性有机磷农药如敌百虫和乐果的保留能力高于石墨化碳黑柱而低于 Oasis HLB 柱。用碳纳米管柱萃取 100mL 浓度为 2 μ g/L 的基底加标水样时，除了甲胺磷和敌敌畏外，6 种有机磷农药的加标回收率均高于 70%。分析实际水样时，碳纳米管柱萃取和三氯甲烷液-液萃取所得的结果一致。

关键词：多壁碳纳米管，纯化，吸附剂，环境样品分析

Abstract

Since their discovery in 1991, carbon nanotubes (CNTs) have attracted great attention because of their unique properties. Nowadays, large-scale preparation of CNTs has been realized, the application of CNTs is getting more and more urgent. CNTs could be an excellent adsorbent due to their porous and graphitic structure. However, polar groups on the surface of CNTs, formed during the purification with oxidant, will result in irreversible adsorption of various compounds while CNTs are used as sorbent. Purification with reducing reagent may avoid the forming of polar groups on the surface of CNTs. It is well known that many sorbents have been widely applied in chromatographic separation and in the preconcentration of trace organic analytes in environmental samples. Tremendous effort has been made in recent years for seeking new sorbents. Therefore, the study of CNTs as a sorbent in the use of environmental analysis may bring a way out. The thesis focuses on the studies of properties and applications of CNTs. The work is summarized as follows:

1. Purification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

MWCNTs, prepared by decomposition of methane with Ni-Mg-O as the catalyst, were purified sequentially with hydrogen gas under high temperature (900 °C) and hydrochloric acid (5 mol/L) reflux. The variations of surface area, water-absorbing capacity, amount of Ni and Mg residuals of the MWCNTs in different purification steps were investigated. The desorbing ratios of benzene, n-hexane, ethanol and acetone on the columns packed with MWCNTs in different purification steps were also investigated. The morphologies of MWCNTs in different purification steps were studied with TEM. The results suggested that the treatment of hydrogen could remove the amorphous carbon and the polar groups on MWCNTs, resulting in the decrease of surface area and water absorbing capacity and having the ends of MWCNTs cut. The water-adsorbing capacity of the purified MWCNTs (PMWCNTs) was much lower than that of activated carbon, and slightly higher than that of Carbo-pack B. The desorption ratios of benzene, n-hexane, ethanol, acetone on the column packed with PMWCNTs were the same as those of Carbo-pack B. The amounts of Ni and Mg remained on the PMWCNTs were 30 µg/g and not detected (<10 µg/g), respectively.

2. Evaluation of PMWCNTs as the gas chromatographic packing material

The PMWCNTs, graphitized carbon black (Carbo-pack B), activated carbon, PMWCNTs and Carbo-pack B modified with 5% (w/w) Carbowax 20M were used as gas chromatographic packing materials. Their characteristics for separation of some organic compounds were compared. The results showed that PMWCNTs is an excellent packing material. Comparing to Carbo-pack B with the same surface area, PMWCNTs have the following characteristics: having stronger retention ability, suitable for the separation of compounds with relatively low

boiling points, showing symmetric peaks for polar compounds due to its more homogeneous surface, having lower theoretical plate number. Like Carbopack B, PMWCNTs modified with 5%(w/w) Carbowax 20M can be used to separate polar compounds.

3. Evaluation of PMWCNTs as a sorbent in trapping volatile organic compounds (VOCs) from environmental samples

The evaluation was performed in terms of breakthrough volume (BTV) and recoveries of representative VOCs. Due to their hollow cavities inside, PMWCNTs were found to have much higher BTV than Carbopack B, and trap more volatile compounds. The recoveries of the tested compounds trapped with PMWCNTs were between 80%~110%, and not affected by humidity. PMWCNTs can be used as a sorbent not only in trapping VOCs from air but also in a purge-and-trap system to preconcentrate VOCs from water samples.

4. Evaluation of PMWCNTs as a sorbent in solid phase extraction (SPE) to preconcentrate organophosphorous pesticides (OPPs) from water samples

Off-line SPE coupled with GC-PFPD was applied in this study. 50mg PMWCNTs were packed in an SPE cartridge for the extraction of 8 OPPs in water samples. BTVs and recoveries of 8 OPPs on PMWCNTs cartridge were investigated and compared with those on laboratory-packed Carbopack B cartridge (50 mg), Oasis HLB cartridge (1cc), respectively. The results showed that the BTVs of methamidophos on three SPE cartridges were less than 10mL (20 μ g/L for the analyte) due to its high water solubility; the BTVs of dichorvos, diazion, parathion-methyl, chlorpyrifos and parathion on three SPE cartridges were more than 200mL (1 μ g/L for each of analytes). For trichlorfon and dimethoate, PMWCNTs cartridge showed stronger retention ability than Carbopack B cartridge, and weaker than Oasis HLB cartridge. Except trichlorfon and dimethoate, the recoveries of 6 OPPs were more than 70% when 100mL water sample spiked with 2 μ g/L for each analyte was extracted with PMWCNTs cartridge. Some surface water samples were extracted with both PMWCNTs cartridge and traditional CHCl₃ liquid-liquid extraction method, and the results were comparable. It has been proved that PMWCNTs can be an excellent SPE sorbent for the extraction of OPPs from water.

Keywords: carbon nanotubes, purification, sorbent, environmental sample analysis

缩 略 语 表

BTV	breakthrough volume	泄漏体积
CNTs	carbon nanotubes	碳纳米管
LLE	liquid-liquid extraction	液-液萃取
MWCNTs	multi-walled carbon nanotubes	多壁碳纳米管
OPPs	organophosphorous pesticides	有机磷农药
PFPD	pulsed flame photometric detector	脉冲火焰光度检测器
PMWCNTS	purified multi-walled carbon nanotubes	纯化的多壁碳纳米管
RMWCNTs	raw multi-walled carbon nanotubes	多壁碳纳米管粗产品
SPE	solid phase extraction	固相萃取
SPME	solid phase micro-extraction	固相微萃取
VOCs	volatile organic compounds	挥发性有机化合物

第 1 章 绪论

1.1 碳纳米管的合成和纯化

1991 年, Iijima 发现了碳纳米管 (Iijima S. 1991), 碳纳米管从此成为碳家族的一个新成员。碳纳米管是由石墨层卷曲而成的、径向尺寸很小的碳管, 按组成管壁的石墨层的数量可分为单壁和多壁碳纳米管, 管的直径一般在几个纳米到几十个纳米, 而管壁的厚度仅为几个纳米, 具有尺寸小、机械强度高、比表面大、电导率高、界面效应强等特点, 在催化、吸附-分离、储能器件电极材料等诸多领域具有重要应用前景, 为此吸引了众多的科研工作者对其合成、结构、性质和应用进行研究。

1.1.1 碳纳米管的合成

合成碳纳米管有许多方法, 主要有以下几种:

1.1.1.1 石墨电弧法 (Arc-discharge)

石墨电弧法又称直流电弧法, 是最早用于制备碳纳米管的工艺方法 (Iijima S. 1991)。它在真空反应器中充以一定压力的惰性气体或氢气, 采用较粗大的石墨棒为阴极, 细石墨棒为阳极, 在电弧放电的过程中阳极石墨棒不断被消耗, 同时在石墨阴极上沉积出碳纳米管。后来此法经 Ebbesen (Ebbesen T., 1992) 等优化, 每次可制得克量级的碳纳米管, 成为广泛应用的方法之一。Ishigami 等 (Ishigami M., 2000) 对电弧法进行了改进, 可连续制备多壁碳纳米管。

1.1.1.2 激光蒸发法 (laser ablation)

Guo、Thess 等 (Guo T., 1995⁽¹⁾; Guo T., 1995⁽²⁾; Thess A., 1996) 在电炉中用激光蒸发过渡金属与石墨复合材料棒, 获得了大量 (1-10 g) 的单层碳纳米管和多层碳纳米管。其工艺为: 在 1200 的电阻炉中, 由激光束蒸发石墨靶, 氩气流将产物运送并沉积到水冷铜收集器上。

1.1.1.3 催化裂解法 (chemical vapor deposition, CVD)

含有碳源的气体(或蒸汽)流经金属催化剂表面时分解, 可制备碳纳米管。Yacaman 等 (Yacaman M.J., 1993) 人最早采用 2.5w% 铁/石墨颗粒作为催化剂, 常压下 700 时分解 9% 乙炔/氮气 (流量为 150 mL/min), 获得了长度达 50 μm , 直径与 Iijima 所报导的尺寸相当的碳纳米管。此外分解其它气体如乙烯/氢气 (Dai H., 1995)、CO (Nikolaev P., 1999)、CH₄ (Chen P., 1997) 苯蒸汽 (Endo M., 1993; Endo M., 1995) 等也成功地获得了碳纳米管。在催化裂解法制备碳纳米管的工艺中, 用作催化剂的金属元素有 Fe、Co、Ni 等,

研究表明,碳纳米管的直径很大程度上依赖于催化剂颗粒的直径,因此通过催化剂种类与粒度的选择及工艺条件的控制,则可获得纯度较高,尺寸分布较均匀的碳纳米管,该工艺采用连续操作,适用于工业大批量生产。采用 CVD 法生产多壁碳纳米管,商业化产量已高达公斤到吨级(Dai H., 2002)。

总之,碳纳米管已可以被宏量合成。

1.1.2 碳纳米管的纯化

各种方法合成的碳纳米管中都存在一些杂质如无定形碳、石墨颗粒、金属催化剂等,有时无定型碳的含量高达30%(Dujardin E, 1998),这些杂质的存在会影响碳纳米管的结构性能及应用。因此,对碳纳米管粗产品进行纯化是非常必要的。

1.1.2.1 物理法

该法利用碳纳米管和杂质在物理性质上的差异,实现碳纳米管的纯化。

(1) 过滤法

Bonard等(Bonard J. M., 1997)用过滤的方法使碳纳米管和碳纳米颗粒分离,通过控制絮凝过程可实现对不同尺寸碳纳米管的分离;Bandow等(Bandow S., 1997)用微滤法分离单壁碳纳米管中的碳纳米球、金属纳米颗粒、富勒烯,无需氧化处理,纯度超过90%;Shelimov等(Shelimov K.B., 1998)用超声辅助过滤法纯化碳纳米管,可分离其中的无定型碳、石墨颗粒和金属颗粒,纯度高于90%,产率为30-70%;Yudasaka等(Yudasaka M., 2000)用超声波将碳纳米管均匀分散于聚甲基丙烯酸甲酯的氯苯溶液中,然后过滤提纯碳纳米管。

(2) 电泳法

Yamamoto等(Yamamoto K., 1998)用交流电泳法纯化碳纳米管,利用碳纳米管和杂质在交流电场中运动速率的差异实现分离。

(3) 排阻色谱法

Duesberg等(Duesberg G.S., 1998)用排阻色谱法,得到高纯度且按尺寸大小分开的碳纳米管;Holzinger(Holzinger M., 2000)用聚丙烯酸钾作为色谱柱的固定相纯化碳纳米管。

(4) 高温退火法

Andrews等(Andrews R., 2001)发现在1600-3000 K下将碳纳米管退火,可去除其中的催化剂残留,减少管壁上的缺陷。

物理法可非破坏性地提纯碳纳米管，但很难实现大批量提纯。

1.1.2.2 化学法

(1) 氧化法

主要利用碳纳米管与碳纳米颗粒、无定型碳等杂质的被氧化速率的不同，使碳纳米管试样和氧化性物质进行反应以除去杂质。

A 湿法氧化

Dujardin等 (Dujardin E., 1998) 用浓硝酸纯化碳纳米管；Morishita等 (Morishita K., 1998) 用原高碘酸 (orthoperiodic acid) 和高氯酸 (perchloric acid) 纯化碳纳米管，纯化的程度取决于原高碘酸的浓度。

Yang等 (Yang Z.H., 2001) 利用电化学氧化法纯化碳纳米管，考察了电流密度、硫酸浓度、反应时间的影响。

Hernadi等 (Hernadi K., 2001) 比较了 KMnO_4 、 H_2O_2 、 O_3 和 HClO_4 对无定型碳的去除效果。结果表明， KMnO_4 可完全去除无定型碳，氧化过程易于控制，但是为了去除氧化过程中产生的 MnO_2 ，必须用 HCl 处理并过滤；用 H_2O_2 氧化不会在碳管表面产生不溶的残留物； O_3 处理会产生其它气体，且要求更高的反应温度，反应不易控制；在这些氧化过程中，碳纳米管和无定型碳同时反应，但无定型碳可从任何方向氧化，而碳纳米管只能从碳管两端开始氧化。

Colomer (Colomer J.F., 1998) 等用氢氟酸去除催化剂颗粒，然后用 HMnO_4 去除无定型碳。

Hou等 (Hou P.X., 2002) 依次用超声波、热水、溴化、氧化、酸洗纯化碳纳米管，结果表明绝大部分的无定型碳、multishell carbon nanocapsules以及金属颗粒均被去除。得到的多壁碳纳米管纯度高于94%，产率接近50%。溴化作用在纯化过程中起了很重要的作用。

文献查阅结果表明，把样品分散在具有氧化性的溶液中的方法即湿式氧化法，虽然可去除碳纳米管之间其他形态的碳，但也使溶液中的其他元素结合在碳纳米管上，造成另一种意义的污染。

B 干法氧化

Ajayan和Ebbesen等 (Ajayan, 1993; Ebbesen, 1994) 将电弧放电法制备的碳纳米管混合物在空气中加热到700 以上，发现其重量发生损失，在850 温度下连续加热15min，

样品全部消失。当样品重量损失达99%以上时，残留样品几乎都是纳米管，而且管子为单层，两端的帽子全部消失。在高温下，六元环与五元环、七元环或局部强烈弯曲处的氧化速率是不一样的，由于纳米颗粒比管帽的尺寸要稍大，各层的结构又相似，当纳米颗粒差不多全部去除时，多层纳米管的管壁也会被氧化侵蚀，最后剩下单层的纳米管。

Shi等 (Shi Z.J., 1999) 用空气在350 °C下氧化碳纳米管，然后用微滤纯化，得到纯度高于90%的碳纳米管。Mizoguti等 (Mizoguti E., 2000) 以20nm 的金颗粒作为催化剂，用氧化法纯化碳纳米管。Park (Park Y.S., 2001) 用空气氧化法纯化碳纳米管，产率为40%。

Sato等 (Sato Y., 2001) 用热水处理结合离心的方法分离尺寸为几纳米的石墨小碎片，最后在973 K的氧化气氛中去除碳纳米颗粒。Jeong等 (Jeong T., 2001) 用H₂S-O₂混合气体纯化碳纳米管，得到纯度高于95%的产物，产率为20-50%。

Kang 等 (Kang M., 2001) 采用原位氢等离子体，处理等离子体增强 CVD 法合成的碳纳米管，成功地去除了残留的碳质颗粒和金属催化剂，而对碳纳米管的结构没有明显的损伤。

在氧化性气氛中对碳纳米管高温焙烧，虽然纯净碳纳米管的产率较低，但不会引入新的污染，这样的碳纳米管可被用于各种性能表征。应该指出，这种方法只能去除样品中碳纳米管表面上的无定形碳和碳纳米颗粒，而不能有效除去碳纳米管微束或碳纳米管之间的碳纳米颗粒，若要进一步除去所有的无定形碳纳米颗粒等杂质，也会损失大部分碳纳米管。

C 干湿相结合的氧化法

Lobach 等 (Lobach A.S., 2002) 采用硝酸氧化、微滤、空气氧化、真空中不同温度下退火结合的方法。纯化后的单壁碳纳米管的纯度为 70-80%。

Martinez 等 (Martinez M.T., 2002) 用空气氧化结合微波酸消解处理碳纳米管。此法有极高的催化剂去除率，操作时间远短于通常的酸回流法。

(2) 还原法

林敬东等 (林敬东, 2001) 研究了碳纳米管中各种不同形态的碳在氢气气氛下的甲烷化行为及其在碳纳米管纯化中的应用。结果表明，不同形态的碳在氢气气氛下的起始甲烷化的温度是不同的，构成碳纳米管主体的六元环的碳，较之类似活性炭的杂形碳以及主要由五元环和七元环构成的碳纳米管小颗粒，在氢气气氛中更为稳定。

1.1.2.3 氧化法纯化碳纳米管的缺点

(1) 在碳纳米管表面引入含氧官能团

Hu(Hu H., 2001)用酸碱滴定法测定了三种商品化的单壁碳纳米管上酸性位置(acidic site)的数量。Kuznetsova 等(Kuznetsova A., 2001)研究了碳纳米管表面的含氧官能团,发现用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 纯化的碳纳米管表面存在 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团。王正元等(王正元, 1999)用红外光谱法观察到煮沸的硝酸可使碳纳米管表面产生羧基。

(2) 在碳纳米管中引入其它杂质

Biro 等(Biro L.P., 2002)用 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 纯化碳纳米管,结果表明: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 可以有效地去除 Co, 只对碳纳米管的外壁有轻度的破坏。 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 引起样品中 Si 和 S 的增多。用 KMnO_4 氧化会造成 MnO_2 在碳纳米管表面上沉积。

(3) 难以去处碳纳米管中的催化剂

Harutyunyan 等(Harutyunyan A.R., 2002)用微波对暴露于空气中的碳纳米管加热,再用 4 mol/L 盐酸回流 6 h。由于微波加热氧化去除了金属催化剂外部的碳,使盐酸回流很容易将催化剂除去。纯化后催化剂残留量小于 0.2wt%。

Lee (Lee Y.H., 2001) 在 470 °C 下用空气氧化碳纳米管 50 min, 去除碳质颗粒, 再用盐酸处理 24 h, 去除催化剂。产率为 25-30%, 过渡金属催化剂的含量小于 1wt%。

Dujardin等(Dujardin E., 2000)发现用煮沸的浓 HNO_3 长时间处理的碳纳米管中催化剂(Ni、Co)的含量仍然有0.5wt%。

1.2 碳质材料作为气相色谱固定相的应用

碳质材料常作为吸附剂使用。它可以作为气-固色谱的固定相,也可用于气-液色谱的担体,用来分离各种化合物(Leboda R., 1997)。碳质材料可分为如下几种类型:

1.2.1 活性炭

活性炭是最早用于气相色谱的碳质吸附剂,它的性能受其原料来源的影响。活性炭的比表面积高达 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 甚至更高,有很强的吸附能力。活性炭中有大量的微孔,表面上存在各种官能团,含有一些无机杂质。活性炭表面的化学和几何结构不均匀,常使色谱峰拖尾,它只用于分析稳定的气体尤其是惰性气体和小分子烃类化合物。通过改性可增强活性炭的表面均匀性和孔径的一致性,从而改善其色谱性能。如通过加热并抽真空的方法可除去活性炭中的水分;在氢气气氛中高温退火可增加活性炭柱色谱峰的对称性;用酸洗涤可清除活性炭中的无机物;在活性炭上涂渍固定液可改善它的色谱性能。

但是活性炭的改性并没有扩展它在气相色谱中的应用范围，仍然限于分析稀有气体和小分子烃类化合物。目前，活性炭色谱柱已基本上被分子筛和多孔高聚物色谱柱所代替。

1.2.2 碳分子筛

碳分子筛是一种类似于分子筛的微孔吸附剂，是由氯乙烯-二氯乙烯共聚物热解得到的。当用作固定相时，它有以下特点：

- (1) 强非极性。对极性化合物的保留能力很小。
- (2) 非常干净的表面。可用于分离极性化合物。
- (3) 较高的热稳定性。但当使用温度高于 400 时会和氧反应生成 CO，和水反应生成 CO 和 H₂。
- (4) 比表面积达 1000-1200 m²/g。有较大的柱容量，但其吸附能力强，只用于分离碳原子数小于 6 的化合物和一些惰性气体。

1.2.3 石墨化碳黑

碳黑是通过烃的热解或不完全燃烧得到的，其中碳含量为 90-99.5%。将碳黑在真空或惰性气氛中加热到 3000 ，得到石墨化碳黑。当加热到 1000 时挥发性沥青被去除，进一步升温将破坏支链和含杂原子的官能团，使石墨微晶增长至几百纳米，比表面积下降。在 3000 时形成由石墨晶体组成的多面体，无机杂质被去除。

石墨化碳黑有两种吸附位置：一种是非极性位置，它是石墨结构表面的碳原子，不会优先和带官能团的分子发生作用，色散作用居于主导地位；二是极性位置，即某些表面官能团会与极性分子产生强的特定性作用。极性位置在石墨化碳黑中的数量很少，预处理可进一步减少它的数量。比如在 1000 下，用 H₂ 长时间处理，可去除石墨化碳黑生产过程的冷却步骤所形成的少量表面含氧官能团，增强表面的均匀性。因此石墨化碳黑有以下特点：

- (1) 是一种非孔、高热稳定性和化学稳定性的吸附剂。
- (2) 有相对大的比表面积，其比表面积根据石墨化程度的不同而变化，并具石墨结构的疏水表面。
- (3) 表面几乎没有不饱和键、孤对电子、自由基、离子。有很高的物理化学均匀性。表面疏水性强，对极性化合物如水的吸附非常小。

和气-液色谱不同，分子吸附于石墨化碳黑表面时，只受到单边力场的作用，吸附能取决于被吸附的分子上单个原子到吸附剂表面的距离。带有支链的分子所受的作用力小

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库