



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813993.6

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325373C

[22] 申请日 2003.6.4 [21] 申请号 03813993.6  
 [30] 优先权  
 [32] 2002. 6. 18 [33] US [31] 10/174,299  
 [86] 国际申请 PCT/US2003/017557 2003. 6. 4  
 [87] 国际公布 WO2003/106337 英 2003. 12. 24  
 [85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 16  
 [73] 专利权人 摩托罗拉公司  
 地址 美国伊利诺斯州  
 [72] 发明人 蒂莫西·P·比尔京  
 [56] 参考文献  
 JP 10120409 A 1998. 5. 12  
 CN 1277146 A 2000. 12. 20  
 US 5560898 A 1996. 10. 1

碳纳米管纯化技术研究 杨占红、李新海、李晶、王红强、方惠会、陈志国,中南工业大学学报(自然科学版),第30卷第4期1999

审查员 任乐

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 黄启行 谢丽娜

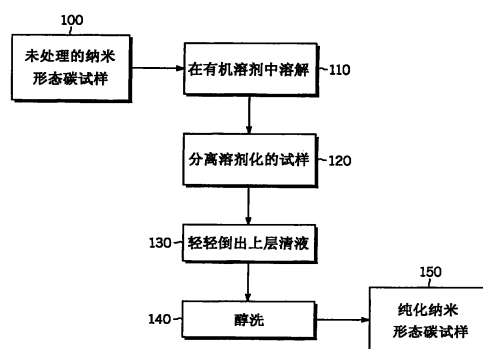
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

纳米态碳物质的无损分离

## [57] 摘要

一种纳米形态碳物质(150)的基本非化学反应性分离的示范性方法,包括:在有机溶剂(110)中溶解未处理的纳米形态碳试样(100),离心分离溶剂试样(120)和轻轻倒出所得上层清液(130)的步骤。公开的特征和详述可以不同地控制、应用或选择改变以提高碳纳米物质的纯化。本发明的示范性实施方式代表性地提供了碳纳米管的非氧化性清洁方法。



1. 一种用于分离纳米形态碳的基本非反应性方法，包括步骤：  
在有机溶剂中超声波处理纳米形态碳试样；  
5 离心分离所述试样；和  
轻轻倒掉上层清液。

2. 如权利要求 1 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述有机溶剂是丙酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、己烷和二甲基亚砷中的至少一种。

10 3. 如权利要求 1 的分离纳米形态碳的方法，进一步包括步骤：重复所述超声波处理、离心分离和轻轻倒出步骤，且还包括步骤：通过监控所述上层清液的光学不透明性来确定何时结束所述重复超声波处理、离心分离和轻轻倒出步骤。

15 4. 如权利要求 1 的分离纳米形态碳的方法，在所述轻轻倒掉步骤之后，进一步包括通过用醇溶剂清洗来除去残余污染物的步骤。

20 5. 如权利要求 4 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述醇溶剂是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇中的至少一种。

6. 如权利要求 1 的分离纳米形态碳的方法，在所述轻轻倒掉步骤之后，进一步包括确定污染物和/或纳米形态碳试样的相对浓度的步骤。

25 7. 如权利要求 6 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述确定污染物和/或纳米形态碳试样的相对浓度的步骤包括分析显微镜方法和分析光谱中的至少一种。

30 8. 如权利要求 7 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述分析显微镜方法包括透射电子显微镜方法和扫描电子显微镜方法中的至少一

种。

5 9. 如权利要求 7 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述分析光谱包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振光谱、拉曼光谱、荧光光谱和质谱分析中的至少一种。

10. 如权利要求 1 的分离纳米形态碳的方法，在所述轻轻倒掉步骤之后，进一步包括色谱试样分离的步骤。

10 11. 如权利要求 10 的分离纳米形态碳的方法，其中，所述色谱分离步骤是柱色谱法和粒度排阻色谱法中的至少一种。

12. 如权利要求 1 的方法，其中：

15 超声波处理碳纳米管试样的步骤包括在丙酮和甲酰胺至少之一中超声波处理；

和所述离心分离步骤包括以 20,000RCF 离心分离所述试样 30 分钟。

20 13. 如权利要求 12 的清洁碳纳米管的方法，进一步包括步骤：重复所述超声波处理、离心分离和轻轻倒出步骤。

25 14. 如权利要求 13 的清洁碳纳米管的方法，进一步包括步骤：通过监控所述上层清液的光学不透明性来确定何时结束所述重复超声波处理、离心分离和轻轻倒出步骤中的至少一种。

15. 如权利要求 12 的清洁碳纳米管的方法，在所述轻轻倒掉步骤之后，进一步包括通过用醇溶剂清洗来至少除去残余污染物的步骤。

30 16. 如权利要求 12 的清洁碳纳米管的方法，进一步包括色谱分离的步骤。

## 纳米态碳物质的无损分离

5 技术领域

本发明总的来说涉及用于纳米形态碳分离的非化学反应性方法。更特别地，本发明涉及用于碳纳米管（CNT）和纳米纤维的纯化的非氧化性方法。

10 背景技术

自 1970's 以来，石墨纳米管和细纤维已经被认为是对各种应用有价值的材料。亚微米石墨细纤维有时被称为气相生长碳纤维（例如，纳米纤维）。细碳纤维一般包括具有约小于  $1.0\ \mu\text{m}$  数量级的直径的蠕虫状碳沉积物，并典型地通过各种含碳气体在例如金属表面上催化裂解制备。由于电子显微镜学的出现，这些蠕虫状碳沉积物一般可以被观察到。参见例如 Baker 和 Harris 的“Chemistry and Physics of Carbon”，14, 1978；以及 N. Rodriguez, J. Material Research, 8,1993。

1976 年，Endo 等人提出一种被认为是细碳纤维生长的基本机理。参见 A. Obelin 和 M. J. Endo 的“Of Crystal Growth”，32, 1976。细碳纤维一般首次被观察来自在烃类气体存在下与碳超饱和的金属催化颗粒。柱状排列的石墨芯被挤压，然后用热解沉积石墨外层包覆。这些细纤维典型地呈现  $0.1\ \mu\text{m}$  数量级的直径，更典型地在  $0.2$  至  $0.5\ \mu\text{m}$  之间。

25 1983 年，Tennent 成功地培育了普遍未被热解碳污染的柱状排列的石墨芯。参见例如专利号为 4,663,230 的美国专利。因此，Tennent 一般提供了得到较小直径细纤维的捷径，典型地为  $35$  至  $700\text{\AA}$  数量级（例如  $0.0035$  至  $0.070\ \mu\text{m}$ ），以及一种有序的“生长态”石墨表面。一般也能观察到稍不规则结构（但无热解碳）的纤维状碳物质。

30

细碳纤维、“巴基管”（例如，CNT）和纳米纤维一般与其它市售的作为例如加固材料的连续碳纤维不同。与通常具有较大纵横比但一般有限的细纤维相比，连续细碳纤维典型地呈现约  $10^4$  和常常达  $10^6$  或更大数量级的纵横比。连续碳纤维的直径一般也比细纤维的直径大得多；其通常大于约  $1.0\ \mu\text{m}$ ，更典型地在  $5$  至  $7\ \mu\text{m}$  之间。与催化生长细纤维形态相似的碳纳米管被证实在较高温度碳弧中生长。参见例如：Lijima, *Nature*, 354, 56, 1991。一般认为电弧生长纳米纤维具有基本上与由 Tennent 最初观察到的初期催化生长细纤维相似的形态。参见例如：Weaver, *Science*, 265, 1994。

未处理的碳纳米管和碳纳米纤维（CNF）反应产品典型地含有许多反应副产品和其它污染物，例如：无定形碳、富勒烯（fullerene）、碳多面体和（单壁 CNT 情况下）金属催化颗粒。因此，许多实际应用需要纯化，以便在碳纳米态材料使用前有效减少这些污染物。其中的一种方法涉及一般通过将 CNT 反应产物与选自液态的氧化剂、硝化剂和磺化剂的试剂混合来纯化碳纳米管的工艺。参见例如 Hiura 等人的专利号为 5,698,175 的美国专利。然后在一定的温度下 CNT 在液相中反应，其中的碳杂质一般可以被选择溶解，随后被分隔。

其它常规化学纯化机理一般涉及与氧化性气体（比如氧气、水蒸气等）在较高的温度下反应。对于各种 CNT 和 CNF 纯化方法在纳米形态碳的生产量、效率和效果方面的全面介绍和调查，参见例如 G. S. Duesberg 等人的“Towards Processing of Carbon Nanotubes for Technical Applications”, *Appl. Phys., A*, 69, 269, 1999。

目前，一般已经较好地建立了纳米形态碳物质的生产方法，而且典型地可以每天以克的数量级较大规模地合成。对于这些材料的许多潜在应用，非反应性纯化仍然残留大量未解决的问题。因此，现有技术的典型不足涉及成本有效和高效的非氧化性清洁例如 CNT 和 CNF。

## 发明内容

在各种代表性方面，本发明提供了一种用于纳米形态碳基本非化学反应性纯化的系统和方法。在一个示范方面，未处理的碳纳米管反应产物的试样在有机溶剂中被超声波处理，接着离心法从上层清液中沉积碳纳米管。公开的系统和方法可以容易地适用于任何含碳纳米物质的纯化和/或分离，而且在一个代表性方面，本发明可以明确地具体化用于清洁 CNT 的方法。

10 本发明的一个典型优点是不需要与反应中间体的副产品进行化学作用就可以进行纳米态碳物质的分离和纯化。本发明的另一个优点将在随后的详述中阐明，它从详述中是显而易见的，也可以通过本发明示范性实施方式的实践中认识到。而且，本发明的其它优点可以通过特别是权利要求书中指出的任何手段、方法或组合来实现。

15 本发明的方法还可以包括用醇溶液清洗来除去残余污染物的步骤。

## 附图说明

20 本发明的典型要素、操作特征、应用和/或优点包含于结构和操作的详细内容中，如以后的内容中更全面的描写、描述和要求的：附图的参考文献形成它的一部分，其中相同的数字始终指相同的部分。其它要素、操作特征、应用和/或优点对技术人员来说根据在详细描述中叙述的确定的示范性实施方式来说是显而易见的。其中，图 1 举例说明了根据本发明的一个示范性实施方式的典型工艺方法。

## 具体实施方式

下列描述是本发明的示范性实施方式和发明人构思的最佳模式，但并不意在以任何方式限制本发明的范围、应用和结构。更确切地，下列描述意在提供实现本发明各种实施方式的合适的实例。显然，在

不背离本发明实质和范围的情况下，公开的示范性实施方式可以在功能和/或任何要素的配置上作出改变。

如此处所用，术语“清洁”、“分离”、“分隔”、“纯化”和它们的任何变化，一般可以交换使用，可以理解为一般包括控制或其它改变第一化学物质关于第二化学物质的空间和/或时间的分配函数。而且，术语“清洁”、“分离”、“分隔”和“纯化”或者任何变化或它们的组合，一般意在包括被认作至少易于描述为、或一般是指至少一种化合物从一个区域到另一个区域的运动的任何事，以便：（1）相对减少一个区域或其周围的浓度，和/或（2）相对增加另一个区域或其周围的浓度。在术语“清洁”和/或“纯化”的情况下，此工艺一般可以理解为包括在被“清洁”和/或“纯化”物质中或其周围的污染混合物浓度的降低。另外，如此处所用，术语“碳纳米结构”、“碳纳米物质”、“纳米形态碳”和它们的任何变化，一般可以理解为包括：例如碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米多面体和这些现在已知或来自下文或现有技术中其它描述的碳的其它纳米态形式中的至少一种。如此处所用，术语“色谱法”和“色谱分离”和任何上下文指示物和它的变化，一般意在包括适用于分离的任何方法、技术、工艺、装置、设备或系统或者至少一种包括至少一种分析物的试样以便生产或另外控制任何成分分析物的空间和/或时间分配和/或在所述试样中分析物成分的组的其它工艺。另外，如此处所用，术语“光谱”、“显微镜方法”和它们的任何变化，一般意在包括适用于读取或其它处理分析物—参考物数据的任何方法、技术、工艺、装置、设备和/或系统，以便确定任何一种分析物和/或任何分析物组合的存在和/或不存在和/或浓度。

25

示范性应用的详述，即用于 CNT 的非氧化性清洁方法，根据本发明的各种实施方式，作为能被技术人员推广为纳米态碳纯化和/或分离的任何应用的特殊授权公开内容提供。而且，技术人员可以理解本发明的原理能被用来确定和/或实现许多与纳米形态碳纯化有关的其它益处，例如（但不限于）：生产率的提高、合成成本的降低、改善的工艺

30

控制和现在已知或在下文中现有技术中描述的任何其它应用和/或益处。

### 色谱法

5 一般而言，化学分析技术的大部分是最优选的，极少数（如果有）是实际专用的。因此，分析物从不同种类的多成分试样中的分离在许多分析步骤中常常是重要的步骤。实施分析分离的最广泛使用的常规方法是电泳和色谱法：两者都包括在几乎所有科学学科中找到应用的方法。

10

柱色谱法是 20 世纪之交不久由苏联植物学家 Mikhail Tswett 发明并命名的。Tswett 采用该技术将试样溶液通过填充了磨碎碳化钙的玻璃柱状物来分离各种植物色素（即，叶绿素和叶黄素）。分离后的溶质看起来象柱状物上的色带。因而，Tswett 从希腊语中表示“颜色”的 chroma 和表示“书写”的 graphein 来给该技术命名。

15

由于一些新型方法的发展，以及工程师和科学家们对更好表征复杂混合物方法的进一步需求，在过去的五十年里，出现了各种色谱技术。这些技术的重要影响可由对 Martin 和 Synge 在色谱法领域的发现而授予 1952 诺贝尔奖来证实。也许更瞩目的 20 是 1937 年和 1972 年期间基于依赖各种色谱法技术相关工作的 12 项诺贝尔奖。

20

一般而言，色谱法包括一组不同而重要的方法，它们允许复杂混合物分析物成分的分离，其中这些分离中的许多通过其它方法也许不可能或者很难实现。典型地，试样在流动相（它可以是气体、液体或超临界流体）中溶解。然后使流动相通过不混溶固定相，它通常固定于柱状物或固体表面。可选择两相以便试样成分在流动相和固定相之间将它们分配至可变的程度。这些被固定相强烈阻滞的分析物成分一般随流动相的流动缓慢移动。相反地，那些被固定相微弱控制的分析物成分一般移动较快。由于流速（例如，流动性）的不同，分析物成

25

30

分典型地分离至一般可以进行定性和/或定量分析的不连续带中。参见例如：E. Heftmann, *Chromatography: Fundamentals and Applications of Chromatography and Electrophotometric Methods*, 1983; P. Sewell 和 B. Clarke, *Chromatographic Separations*, 1988; J. A. Jonsson, *Chromatographic Theory and Basic Principles*, 1987; R. M. Smith, *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*, 1988; E. Katz, *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques*, 1987; 和 J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, 1991。一般而言，根据色谱领域溶质分析物和固定相之间的作用机理，色谱法典型地被分成五个大类：吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、分子排阻色谱法和亲合色谱法。

吸附色谱法一般被认为是色谱法的最古老形式，它采用固体固定相和液体或气体流动相。溶质通常被吸附到固定相颗粒的表面，同时固定相和流动相之间的平衡导致溶质分析物的分离。

分配色谱法涉及在固定支撑物表面的薄膜上形成液体固定相。溶质在固定液体和流动相之间平衡。在吸附和分配色谱法中，在流动和固定相之间发生了溶质的基本连续平衡。柱状物可以填充固定相或可以是内壁包覆固定相的敞口管。

离子交换色谱法采用共价地附着于固体固定相（即，通常是树脂）的阴离子（即， $\text{SO}_3^-$ ）或阳离子（即， $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ），且流动相典型地是液体。相反电荷的分析物溶质离子通过库仑力附着于固定相。

分子排阻色谱法（例如，凝胶过滤或凝胶渗透色谱法）依据尺寸分离分子，较大的分析物溶质通过色谱场比较小的更快。与其它形式的色谱法不同，在固定相和分析物溶质之间一般没有吸引的作用，而是，液体或气体流动相通过多孔凝胶。这些孔一般足够小以便将较大的分子而不是小分子排除在外，因为较小的分子进入了凝胶孔，通常

会花费较长的时间通过柱状物，因此在离开柱状物之前必须流过较大体积。在分子排阻色谱法中，溶质可利用的固定相体积比例一般会随溶质分子尺寸的增加而减少。

5 亲合色谱法一般被认为是色谱法的最优选类型：采用共价地附着于（例如，固定不动地）固定相的一种和第二种分析物分子之间特定的相互作用。亲合色谱法一般依赖于固定相和不同种类试样中至少一种分析物溶质之间的化学特定的、非共价的相互作用。

10 流动相通过色谱场的速度可以以体积流速或线性流速表示。例如，考虑液体色谱法试验，其中柱状物具有 0.60cm 的内径（半径  $r=0.30\text{cm}$ ），且流动相占有柱状物体积的 20%。柱状物长度  $l$  每厘米具有的体积相当于  $\pi r^2 l$ ；此处为 0.283 mL，流动相（例如，溶剂系统）占 20%（例如，0.0565 mL）。体积流速（即， $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ ）表示单位时间内有  
 15 多少体积的溶剂通过色谱场。线性速度（即， $\frac{\text{cm}}{\text{min}}$ ）表示单位时间内通过溶剂系统有多少柱状物长度的单位距离。在本实施例中，由于 1 cm 柱状物长度含有 0.0565 mL 流动相，0.3 mL 就占柱状物长度的  

$$\frac{0.3\text{mL}}{0.0565 \frac{\text{mL}}{\text{cm}}} = 5.3\text{cm}$$
。因此，相应于  $0.3 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  的线性速度是  $5.3 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ 。

20 从色谱场洗脱（elute）的分析物可以用各种检测器观察到，比如：热导检测器、火焰电离检测器、电子俘获检测器、火焰光度检测器、碱焰检测器、硫化学发光检测器、原子发射检测器等。作为洗脱时间的函数响应的检测器踪迹（trace）被认为是色谱。每一成分的滞留时间  $t_r$  是试样喷射到色谱场后直到相应分析物被探测到所需要的时间。未滞留的流动相以最小时间  $t_m$  通过柱状物。溶质的修正滞留时间  $t_r'$  是分析物通过色谱场线性传输距离需要的额外时间，超过未滞留溶剂需要的时间，等于  $t_r' = t_r - t_m$ 。  
 25

30 两种成分的相对滞留时间以相应修正滞留时间的商给出。单个成分的容量因子是修正滞留时间除以溶剂洗脱时间。容量因子一般是指

溶质在固定相中花费的时间与在流动相中花费时间的比。当从小试样负载按比例增加到大负载时，柱状物的横截面积典型地与试样负载成比例增加。而柱状物长度和线性流速一般保持恒定。

5           对于任何两种成分 1 和 2，相对保留值  $\alpha$  定义为  $\alpha = \frac{t_{r2}}{t_{r1}}$ ，其中  $t_{r2} > t_{r1}$ ，对应地  $\alpha > 1$ 。相对保留值越大，分析物成分之间分离越大。相对保留值一般不依赖于流速，因此可以用来帮助确定流速变化时的峰值。对于色谱中的每一个峰值，容量因子  $k'$  以  $k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$  给出。也就是说，容量因子是溶质在固定相中花费的时间相对于在流动相中花费时间的比。因此，成分被色谱场滞留的时间越长，容量因子越大。这就提高了分配系数  $K = \frac{C_s}{C_m}$ ，它相应于固定相中溶质浓度  $C_s$  与流动相中浓度  $C_m$  的比。因此，流动和固定相之间分配系数的比越大，混合物两成分之间的分离就越大。

15           给出无限渗透性的色谱场，截面面积  $A$  从  $x$  延伸到  $x+l$ （其中  $l$  表示流程线性传输距离）；色谱场的体积可以表示为  $V = Al$ 。使分析物溶质成分  $G$  在时间  $t$  时点  $x$  的浓度为  $[G]$ 。相应地，单位时间内进入色谱场的颗粒数量是  $JA$ ，其中  $J$  是溶质颗粒流量。因此，在色谱场内，由入射粒子流量引起的摩尔浓度的增长率是  $\left. \frac{\partial [G]}{\partial t} \right|_x = \frac{JA}{Al} = \frac{J}{l}$ 。同时考虑在

20           色谱场  $x+l$  表面溶质颗粒的输出流量，它可以相似地导出  $\left. \frac{\partial [G]}{\partial t} \right|_{x+l} = \frac{J'A}{Al} = \frac{J'}{l}$ 。因此，浓度的净时间变化率（例如，“浓度速度”）可以表示为  $\frac{d[G]}{dt} = \frac{J - J'}{l}$ 。

25           假设：（1）在色谱场内扩散的溶质颗粒流量  $J$  包括与由浓度梯度而来的热力学力  $F$  相应的运动；（2）当热力学力  $F$  与粘滞曳力匹配时，溶质颗粒达到稳定态漂移速率  $s$ ；（3）漂移速率  $s$  与热力学力  $F$  成比例；（4）溶质颗粒流量  $J$  与漂移速率成比例；和（5）热力学力  $F$  与空间浓度梯度  $\frac{d[G]}{dx}$  成比例。最终的比例链是  $J \propto s$ ， $s \propto F$  和  $F \propto \frac{d[G]}{dx}$ ，表明溶质颗粒流量  $J$  与浓度梯度  $\frac{d[G]}{dx}$  成比例。对技术人员来说，这显然符合“菲克扩散第一定律”。比例常数在将扩散限制在一维空间  $x$  的等式

30

$J = D \frac{d[G]}{dx}$  中以扩散系数  $D$  给出。因此，来自扩散浓度速度的表达式

$J - J'$  变为  $D \frac{d[G]}{dx} - D \frac{d[G]}{dx}$ 。将溶质颗粒浓度沿色谱场的线性累积代入

得到  $J - J' = D \frac{d}{dx} \left( [G] + \frac{d[G]}{dx} l \right) - D \frac{d[G]}{dx}$ ，它进一步简化为  $J - J' = D l \frac{d^2[G]}{dx^2}$ ，

然后将这个表达式代回到浓度速度表达式得到：

$$5 \quad \frac{d[G]}{dt} = \frac{J - J'}{l} = D \frac{d^2[G]}{dx^2} = D \nabla_x^2 [G]$$

对技术人员来说，显然依赖时间的扩散等式符合“菲克扩散第二定律”，并且将任何点的浓度速度与在该点的浓度空间变量联系起来。更一般地，这可以理解为典型地被观察到的扩散的化学物质从浓度较高区域传输到较低区域（例如，“移到低浓度梯度”）行为的物理基础。

10

其次，考虑洗脱成分  $G$  的局部分子压力  $p$  与给定体积  $V$  的色谱场的时间相关性。“理想气体定律”  $pV = nRT$ ，它适用分子级系统，对于大颗粒聚合物（即，分子的克分子量），则变为  $pV = nKT$ ，其中： $p$  是局部分子压力； $V$  是假设局部边界条件下的容器体积； $n$  是颗粒个数；

15

$k$  是玻耳兹曼常数； $T$  是温度。求解局部压力得到  $p = \frac{nkT}{V}$ ，在恒定温度和体积下对时间偏微分后，就可以得到下列压力速度的表达式：

$$\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right)_{T, V} = \frac{\partial \left( \frac{nkT}{V} \right)}{\partial t} = \frac{kT}{V} \frac{\partial n}{\partial t}。$$

对于当溶质流失时，不随时间补充的洗脱的分析物溶质，溶质颗粒数量的时间变化率以  $\frac{\partial n}{\partial t} = -Z_w A_o$  给出。其中  $Z_w$  是与溶质颗粒平均自由行程相关的碰撞频率， $A_o$  是溶质颗粒可从色谱场中洗脱的开口面积。碰撞频率与溶质颗粒的局部压力  $p$ 、颗粒的质量  $m$  和系统温度  $T$  依照等

20

式  $Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$  有关。将此关系式代回到压力速度表达式得到

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{-p A_o}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}，它对时间的积分  $p = p_o e^{-\frac{t}{\tau}}$ ，其中  $\tau = \frac{V}{A_o} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$ 。从这个$$

25

压力速度的表达式，可以观察到下列内容：（1）如果洗脱液（例如，溶质和试样）没有被补充，压力会指数衰减到零；（2）压力速度随温度增加而加快，随温度降低而减慢；（3）压力速度随溶质颗粒质量增加而减慢，随颗粒质量减小而加快；（4）压力速度随色谱场的表面积增加而加快，随表面积减小而减慢；（5）压力速度随色谱场体积的增加而减慢，随体积减小而加快。

30

在恒定温度，对于局部压力  $p = \frac{nkT}{V}$  表达式的时间导数为

$$\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right)_T = kT \frac{\partial \left( \frac{n}{V} \right)}{\partial t} = kT \frac{\partial [G]}{\partial t}$$

5 因此，将前述导出的与菲克扩散第二定律相应的浓度速度表达式代入，在作为溶质颗粒浓度  $[G]$  函数的无限渗透力色谱场的三维空间扩散的溶质颗粒的压力速度的一般表达式可以表示为

$$\left. \frac{dp}{dt} \right)_T = -kTD_G \nabla^2 [G] = -kTD_G \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) [G]$$

10 然而，如果假定色谱场具有有限的扩散渗透力（实际上，正如实现色谱分离一般所需的），可能会包括其它的扩散系数  $\hat{D}_{\Xi(a,b,c...)}$  以说明不同的渗透力度量标准，比如，色谱理论平台的数量、色谱平台高度、固定相吸附、非均匀孔隙度、沿不同空间的各向异性传输、疏水性、毛细缺陷等。

15

例如，扩散通过色谱场（或者多孔栅栏） $\Xi$  的碳纳米管成分 B 的表达式： $\left. \frac{dp}{dt} \right)_{\Xi, B}^{diffusion} = -kT \left( \hat{D}_{\Xi(a,b,c...) D_B} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) [B]$

20 修正后，此表达式将色谱场内（或多孔栅栏） $\Xi$  任意点的 CNT 成分 B 的浓度与此点 CNT 成分 B 的浓度的三维变量联系起来，这就是说 B 被迫扩散通过色谱场以其浓度梯度从含 B 浓度较高的体积单元转移到含 B 浓度较低的体积单元。

在扩散等式  $\frac{dp}{dt} = \frac{-pA_0}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$  中用  $A_{\Xi}l$  代替体积  $V$ ，得到

25  $\frac{dp}{dt} = \frac{-pA_0}{A_{\Xi}l} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ 。如果将相应于色谱场孔隙度的聚集空隙体积的面积与色谱场聚集表面积之比作为无量纲量  $\theta$ ，CNT 成分 B 的洗脱复合表达式变为：

$$\left. \frac{dp}{dt} \right)_{\Xi, B}^{elution} = -p_B \theta_{\Xi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_B \ell_{\Xi}^2}},$$

使通过色谱场（或多孔栅栏） $\Xi$ 的洗脱的压力  $B$  与以下量联系起来：CNT 成分的内部压力  $p_B$ ；温度  $T$ ；CNT 成分的质量  $m_B$ ；色谱场的线性传输距离  $l$ ；和色谱场的孔隙度  $\theta_{\Xi}$ 。因此，CNT 分析物溶质  $B$  一般：（1）操作温度越高洗脱越快，温度越低越慢；（2）内部压力  $B$  越大洗脱越快，内部压力越小洗脱越慢；（3）色谱场孔隙度越大洗脱越快，孔隙度越小越慢；（4）色谱场的线性传输距离越小（例如，较短柱状物）洗脱越快，传输距离越大越慢。

平台高度  $H = \frac{\sigma^2}{x}$ ，其中  $\sigma$  是标准偏差， $x$  是沿流程的线性传输距离，平台高度是分析物溶质色谱带在特殊色谱场可能被分离程度的尺度。高斯峰值的平台数一般以  $N = 16 \frac{t_r^2}{w^2}$  给出，其中  $t_r$  是滞留时间， $w$  是峰宽（典型地在基线处作为四个标准偏差，例如  $4\sigma$ ）。邻近的峰值的分解度成为滞留时间除以基线处测定的平均宽度  $w$  后的差。分解度与  $\sqrt{N}$  成比例，一般也随相对滞留值和容量因子增加。因此，将色谱场长度加倍一般会使分解度增加约  $\sqrt{2}$  倍。

溶质分散带的标准偏差一般相应为  $\sigma = \sqrt{2Dt}$ ，其中  $D$  是复合分散系数， $t$  是时间。Van Deemter 等式描述在色谱场加宽的带如下：

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

其中， $H$  是平台高度， $u_x$  是沿色谱场线性传输路线的线性流速， $A$ 、 $B$ 、 $C$  是常数： $A$  代表不规则流程， $B$  代表纵向扩散， $C$  代表给定体积下移动和固定相之间分析物溶质传输的有限率。最优流速，它一般最小化平台高度，对气体色谱快于液体色谱。平台数量和最佳流速通常随固定相颗粒的减小而增加。开口管状柱状物比填充的柱状物典型地提供更高的分解度和更短的分析时间。一般而言，带不仅在色谱场而且在试样喷射期间以及成分分析物探测期间扩展。超负载和尾料可以通过用更小的试样或通过掩膜（masking）固定相的强吸附点来修正。另外，有几种基本工艺影响平台高度，比如：纵向扩散、在流动相和/或固定相中的质量传输阻力、涡流扩散。

为了监控特定柱状物的性能，通常推荐试验来定期测定标准试样

的容量因子、理论平台数量和/或峰值不对称性。任何这些数值的变化一般表明色谱场随时间和/或重复使用而退化。

#### 碳纳米管的非氧化性清洁

5            现有技术已知各种生产碳纳米管（CNT）的方法，比如：激光消融（laser ablation）、碳弧沉积、化学气相沉积（CVD）等。这些技术典型地导致不同量的污染物，比如：无定形碳和原反应产品中的晶体。常规方法一般涉及将反应产品混合物暴露于强氧化剂中以有效地连续除去无定形碳，接着通过酸洗除去金属结晶体。这些步骤一般不能除  
10           去原产品材料中存在的所有污染物，而且事实上，可能会引起损坏，比如 CNT 的外壁。

            在代表性方面，根据本发明的一个示范性实施方式，例如在图 1 中所述，一种基本非化学反应性方法，其描述了在纳米态碳试样中存在的残余催化剂和无定形碳可以被有效分隔。一种 CNT 清洁的示范性  
15           工艺，例如，包括：提供未处理的纳米态 CNT 试样（步骤 110）；在有机溶剂（即丙酮或甲酰胺）中溶解 CNT 试样（步骤 110）；选择性超声波处理溶剂化处理的产品混合物；在约 20,000 RCF（例如，相对离心力；也叫作“重力”）离心分离试样约 30 分钟（步骤 120）；轻轻倒掉  
20           上层清液（步骤 130）。观察到污染物质一般保持悬浮，而 CNT 沉积到离心管的底部。可以重复该步骤直到上层清液在离心作用（典型地，3 至 4 次）后几乎无色。作为选择，结合地或连续地，将上层清液光谱分析以更精确地确定污染物和/或无定形碳物质的相对浓度以便确定重复纯化步骤的终点。纯化步骤例如可以通过分析显微镜方法和扫描电  
25           子显微镜方法实现。所述分析光谱包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振光谱、拉曼光谱、荧光光谱和质谱分析中的至少一种。这样来自仍与纳米形态碳接触的溶剂的残余污染物就被除去了。例如，用醇洗（步骤 140）以分离至少部分纯化的 CNT（步骤 150）。已经观察到公开的清洁步骤，正如通过透射电子显微镜和红外光谱仪证实的一样非常有效。其它各种光谱仪和/或显微镜也可被选择地、结合地或连续地用来  
30           。

确定或表征污染物和纳米态碳物质相对后分离 (post-separation) 的浓度比。

5 各种有机溶剂，比如极性疏质子和极性质子溶剂，可选择地、结合地或连续地被使用，且可以包括二甲基亚砷 ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ )、二甲基甲酰胺 ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ )、甲酰胺 ( $\text{HCONH}_2$ )、n-己烷 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ )、丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) 和其它现在已知或来自下文或现有技术描述的任何有机溶剂和/或溶剂系统中的至少一种。醇洗也可以选择地、结合地或连续地包括甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、n-丙醇 ( $\text{CH}_3$   
10 ( $\text{CH}_2$ ) $_2\text{OH}$ )、异丙醇 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ )、n-丁醇 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ )、异丁醇 ( $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ) 和任何其它醇 ( $\text{R-OH}$ ) 和/或现在已知的或来自下文或现有技术描述的基本可混醇溶剂系统中的至少一种。另外，所得的至少部分纯化的纳米态碳试样可以随后通过任何此处描述的、现在已知的或下文来自现有技术的色谱方法进一步分离。

15 在前面的详述中，本发明已经参考特殊的示范性实施方式作了例证，但是，可以理解，在不背离如下面权利要求阐述的本发明范围的情况下，可以进行各种改变和变化。详述可以认为是以典型方式，而不是限制方式，且所有这些改变都应该包括在本发明的范围内。因此，  
20 本发明的范围应该由此处所附的权利要求和它们的等同物而不仅仅是上述的实施例来确定。例如，在任何方法或工艺权利要求中的陈述的步骤可以以任何顺序实施以产生与本发明基本相同的结果，因此不限于权利要求中陈述的特殊结构。

25 关于特殊实施方式，已经在上面描述了益处、其它优点和问题的解决办法。但是，任何益处、优点和问题的解决办法或任何可能引起任何特殊利益、优点或解决办法发生或变得更明显的要素不应该被解释为任何或所有权利要求的主要的、需要的或必要的特征或成分。正如此处所用的术语“包括”、“包含”或它们的任何变化，旨在提及一种非限制性包含，这样，包括一系列要素的工艺、方法、制品、组分  
30

或装置不仅仅含有这些所述要素，而且可以含有未清楚地列出或这些工艺、方法、制品、组分或装置固有的其它要素。上述结构、排列、应用、比例、要素、材料或本发明实际使用的成分的其它组合和/或改变，在不背离上述一般原理的情况下，除那些没有特别描述的之外、

5 本领域技术人员可以改变或特别应用于特殊的环境、生产规范、设计参数或其它操作要求。

