

**PURIFICATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES (SWNTs)  
BY FROTH FLOTATION: EFFECTS OF OXIDATIVE TREATMENT AND  
SURFACTANT TYPE**

Mr. Nattapong Lertrojanchusit

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2007

**501989**

**Thesis Title:** Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) by Froth Flotation: Effects of Oxidative Treatment and Surfactant Type  
**By:** Nattapong Lertrojanchusit  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej  
Prof. John F. Scammehorn

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

*Nantaya Yanumet*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

*Sumaeth Chavadej*  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

*John Scammehorn*  
.....  
(Prof. John F. Scammehorn)

*Apanee Luengnaruemitchai*  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

*J. Siriporn*  
.....  
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

**ABSTRACT**

4871016063: Petrochemical Technology Program  
Nattapong Lertrojanchusit: Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) by Froth Flotation: Effects of Oxidative Treatment and Surfactant Type.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. John F. Scammehorn, 77 pp.  
Keywords: SWNTs/ Froth flotation/ Purification/ Oxidative pretreatment

Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) are of great interest because of their many superb properties. However, the great potential of SWNTs is restrained by impurities derived from the production. Therefore, the objective of this study was to develop an effective method for purifying of SWNTs. As-prepared SWNTs synthesized from the disproportionation of CO over Co-Mo/SiO<sub>2</sub> catalyst were used in this study. The proposed method for the purification consisted of four sequential steps: oxidative pretreatment; acid treatment; silica dissolution; and, froth flotation. The as-prepared SWNTs were first oxidized at 250°C to convert the metal catalysts into metal oxides, resulting in increasing the exposure surface. After that, the oxidized sample was treated with HCl in which 90% removal of the catalysts was achieved as compared to 10% removal for non-pretreatment. For the silica dissolution step, NaOH was applied to increase the carbon purity to 35% from the original carbon purity of 2.55%. Finally, froth flotation was used to separate the SWNTs from silica by using two types of surfactants: sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and alcohol ethoxylate surfonic L24-7. From the results, SDBS provided the highest carbon purity, up to 69.3% at 0.5 CMC and 5 pH, as compared to the 64.82% at 0.75 CMC and pH 7 for the Surfonic L24-7.

## บทคัดย่อ

ณัฏฐพงษ์ เลิศโรจนสุทธิ : กระบวนการทำให้คาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังชั้นเดียวให้บริสุทธิ์ โดยกระบวนการแยกโดยใช้ฟองลอย: ผลของกระบวนการสันดาปของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของสารลดแรงตึงผิว (Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) by Froth Flotation: Effects of Oxidative Treatment and Surfactant Type) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ.จอห์น เอฟ สเตเมฮอน 77 หน้า

คาร์บอนนาโนทิวส์ชนิดผนังชั้นเดียวได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก อันเนื่องมาจากคุณสมบัติอันโดดเด่น อย่างไรก็ตามคุณสมบัติอันโดดเด่นของคาร์บอนนาโนทิวส์นั้นถูกทำให้ด้อยลงได้ อันเนื่องมาจากสิ่งเจือปนซึ่งมาจากกระบวนการผลิต ดังนั้นวัตถุประสงค์ในโครงการนี้ คือ การพัฒนาวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการทำให้คาร์บอนนาโนทิวส์มีความบริสุทธิ์ คาร์บอนนาโนทิวส์ชนิดผนังเดี่ยวที่ใช้ในการทดลองนี้ผลิตมาจากกระบวนการสลายตัวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนซิลิกาออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ได้เสนอกระบวนการทำคาร์บอนนาโนทิวส์ให้บริสุทธิ์ ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน การสันดาปเบื้องต้น การบำบัดด้วยกรด การละลายซิลิกา และการทำให้ลอยแยก ได้แก่ การสันดาปเบื้องต้นของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนรูปของโลหะไปเป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวการสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นทำการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยกรดเกลือ พบว่าสามารถละลายตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ เปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการบำบัดโดยการสันดาป ซึ่งสามารถละลายได้ต่ำเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ สำหรับขั้นตอนการละลายซิลิกาโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นถึง 35 เปอร์เซ็นต์ จาก 2.55 เปอร์เซ็นต์ สำหรับขั้นตอนสุดท้าย เป็นการแยกโดยทำให้เป็นฟองลอย โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด พบว่าโซเดียมโคเคซิลเบนซีนซัลโฟเนต (สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก) ให้ความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น 69 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว 0.5 CMC และ pH 5 ในทางตรงกันข้าม ซัลโฟนิกแอต 24-7 (สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีขั้ว) พบว่าความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น 64.82 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น 0.75 CMC และ pH 7

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been possible without one of the assistance of following individuals.

First of all, I would like to express my gratefully thanks to all of my advisors, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Prof. John F. Scammehorn for giving me the useful recommendations, invaluable guidance, and constant encouragement throughout this work.

I am grateful for the scholarship provided by the Petroleum and Petrochemical College; and The Nation Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand. The Research Unit of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control was also acknowledged for providing research assistance to the author.

Especially, I deeply appreciate Mr. Pisan Chungchamroenkit for his truly suggestion and assistance toward the synthesis procedure of SWNTs. Moreover, I would like to thank Miss Sunisa Chuaybumrung for providing all useful information for the thesis work.

Finally, I would like to extend the most sincere thank to my lovely family for providing me their love, endless encouragement and forever love during my two-year study at the college.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>4</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>20</b>
3.1 Materials	20
3.1.1 Chemicals	20
3.1.2 Gases	20
3.2 Experimental Methodology	21
3.2.1 Synthesis procedure of Single-Walled Carbon Nanotubes	21
3.2.2 Oxidative Pretreatment	22
3.2.3 Catalyst Dissolution	23
3.2.4 Silica Dissolution	23
3.2.5 Determination of Point of Zero Charge (PZC)	24
3.2.6 Contact Angle Measurement	24
3.2.7 Surface Tension Measurement	24
3.2.8 Froth Flotation Experiments	24

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3 Analytical Method	27
3.3.1 Inductively Coupled Plasma	27
3.3.2 Laser Raman Spectroscopy	27
3.3.3 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	27
3.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	28
3.3.5 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	28
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>30</b>
4.1 Production of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)	30
4.2 Oxidative Pretreatment	34
4.3 Acid Treatment Results	39
4.4 Point of Zero Charge (PZC) Results	46
4.5 Contact Angle Results	48
4.6 Critical Micelle Concentration (CMC)	48
4.7 Silica Dissolution Results	50
4.8 Froth Flotation Results	52
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>58</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>60</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>63</b>
<b>Appendix A</b> Calculation the Amount of the Carbon by Temperature Programmed Oxidation (TPO)	63
<b>Appendix B</b> Metal Digestion	65
<b>Appendix C</b> Determination of Contact Angle	70
<b>Appendix D</b> Determination of Point of Zero Charge (PZC)	71
<b>Appendix E</b> Froth Flotation Results	72
<b>Appendix F</b> XPS Results	73

**CHAPTER**

**PAGE**

**CURRICULUM VITAE**

90

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Summary of most common techniques producing carbon nanotubes	8
4.1	Types of carbonaceous species present in the as-prepared SWNT sample compared to commercial MWNT and SWNT samples	33
4.2	XPS of Binding Energies (BEs) of Co 2p and Mo 3d spectra of sample	36
4.3	Weight loss and total carbon content after the oxidative pretreatment at different temperatures.	37
4.4	Percent catalyst removal with and without oxidative pretreatment	39
4.5	Removal of Co and Mo of the oxidized SWNT sample at different HCl concentrations, 80°C, and 12 h	41
4.6	Effect of sonication time on the removal Co and Mo of oxidized SWNT sample at 5 M HCl and 80°C	42
4.7	Removal of Co and Mo of oxidized SWNT sample at different temperatures under 5 M HCl and 5 h	43
4.8	The effect of cycle number of acid treatment removal of Co and Mo oxidized SWNT sample using 5 M HCl at 80°C and 5 h	44
4.9	Contact angle value of three studied particles with pure water at 30°C	48
4.10	Comparison of silica removal of fresh catalyst, as-prepared SWNTs, and pretreated SWNTs using 5 M NaOH at 70°C and 12 h	51

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structure of carbon nanotubes	3
2.2 Structural arrangement of carbon nanotube. (a) SWNTs, (b) MWNTs	4
2.3 Production carbon nanotubes by arc discharge apparatus (Harris, 1999).	6
2.4 Schematic of the Laser ablation apparatus producing carbon nanotubes.	7
2.5 Reactor setup for catalytically growing carbon nanotubes (Kitiyanan, 2000).	7
2.6 Schematic of surfactant molecule monomer (Rosen, 1989).	13
2.7 The formation of micelle at critical micelle concentration.	14
2.8 Schematic the structure of surfactant aggregated forming normal or reverse micelle.	15
2.9 Schematic of the froth flotation process.	18
2.10 The concept of contact angle with a captive bubble in an aqueous. medium, adhering to a hydrophobic solid: P is the three-phase contact point. Here, the vector $\gamma_{lg}$ passes through P and forms a tangent to the curved surface of the air bubble. The contact angle $\theta$ is drawn into the liquid.	19
3.1 Schematic flow diagram for SWNTs production unit.	22
3.2 Schematic diagram of the froth flotation process.	25
3.3 Schematic diagram of froth flotation column.	26

FIGURE	PAGE
4.1 Raman spectra of SWNTs produced by the CO disproportionation over 1:3 CoMo loaded on silica at 850°C.	31
4.2 Temperature Programmed Oxidation (TPO) profile of the SWNT sample synthesized over in Co:Mo/SiO <sub>2</sub> catalyst of the decomposition of CO at 30 min	32
4.3 Scanning electron microscope (SEM) images of as-prepared SWNTs at (a) 10,000 x, (b) 15,000 x.	33
4.4 Temperature gravity analysis (TGA) investigating pretreatment at various temperatures in with presence of 5% O <sub>2</sub> balanced in He: (a) 200°C, (b) 225°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C, and (f) 400°C.	34
4.5 XPS results showing Co 2p and Mo 3d spectra of a) Co/SiO <sub>2</sub> : Reduction, b) Mo/SiO <sub>2</sub> : Reduction, c) Co:Mo/SiO <sub>2</sub> : Reduction, d) Co:Mo/SiO <sub>2</sub> : After calcined, e) after oxidative pretreatment, and f) after acid pretreatment.	35
4.6 Effect of oxidation temperature on weight loss and total carbon content after the oxidative pretreatment of as-prepared SWNT sample.	38
4.7 %Carbon contents of all carbonaceous species after the oxidative pretreatment with different temperatures.	39
4.8 Comparative colors of HCl solution after digestion of a) the oxidative pretreatment samples, and b) the samples without oxidative pretreatment.	40
4.9 Effect of HCl concentration on catalyst removal with and without oxidative pretreatment at 80°C for 12 h.	40
4.10 Removal of Co and Mo metal catalyst of the oxidized SWNT sample at different HCl concentrations, 80°C and 12 h.	42

FIGURE	PAGE
4.11 Removal of Co and Mo of the oxidized SWNT sample at different times, 5 M HCl, and 80°C.	43
4.12 Removal Co and Mo of oxidized SWNT sample at different temperatures, 5 M, and 5 h.	44
4.13 Removal of Co and Mo the oxidized SWNT sample treated with 5 M HCl at 5 h, and 80°C as a function of cycle number of acid treatment.	45
4.14 Accumulation of the percent removal of the Co and Mo metal catalyst from the as-prepared SWNT samples at 5 M HCl, 5 h and 80 °C.	46
4.15 Determination of PZC for a) silica, b) carbon black, and c) as-synthesized SWNTs.	47
4.16 Surface tension as a function of surfactant concentration a) Sulfonic L24-7 (Nonionic surfactant), and b) SDDBS (Anionic surfactant) at 25°C.	49
4.17 Effect of surfactant concentration with anionic or nonionic surfactant after oxidative and acid treatment. The froth flotation experiment were operated at air flow rate at 170 ml/min and pH 5.	50
4.18 Scanning electron microscope (SEM) images of SWNT samples of froth floatation after acid treatment: (a) 10000 x, and (b) 15000 x.	51
4.19 Comparison of silica removal of fresh catalyst, as-prepared SWNTs, and pretreated SWNT samples using 5 M NaOH, 70°C and 12 h.	52
4.20 Effect of nonionic surfactant concentration with varying pH solutions on the carbon purity of froth flotation operated at an air flow rate of 170 mL/min.	53

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.21	Effect of anionic surfactant concentration with solutions of varying pH at 170 ml/min after acid treatment and silica dissolution.	54
4.22	Effect of surfactant types with different concentrations at 170 ml/min after acid pretreatment and silica dissolution.	54
4.23	Comparison of mixed surfactants and anionic surfactant at 170 ml/min at pH 5 after acid treatment and silica dissolution.	55
4.24	Scanning electron microscope (SEM) images of as-prepared SWNTs (a) as-prepared SWNTs, (b) after oxidative and acid treatment, (c) after silica dissolution, (d) after froth flotation.	56