FROTH FLOTATION TO PURIFY SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Sunisa Chuaybumrung

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
2006

ISBN 974-9937-77-5

Thesis Title:	Froth Flotation to Purify Single-Walled Carbon Nanotubes
By:	Sunisa Chuaybumrung
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
	Prof. John F. Scammehorn
	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

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)

Boonyarach Kitiyanan
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

John Scamehorn
(Prof. John F. Scamehorn)

.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Pramoch R.
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

490376

ABSTRACT

4771026063: Petrochemical Technology Program
Sunisa Chuaybumrung: Froth Flotation to Purify Single-Wlled Carbon Nantubes
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Prof. John F. Scamehorn and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 73 pp. ISBN 974-9937-77-5
Keywords: SWNTs/ Purification/ Froth flotation

The unique properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have shown high potential for a wide range of applications. Recently, it was reported that the catalytic disproportion of CO over Co-Mo/SiO_2 catalysts is the most economical process to produce large quantities of SWNTs. However, SWNTs cannot be used for any applications directly, due to their high impurity. Hence, a purification step becomes important toward their commercial production. In this study, SWNT samples were obtained from the catalytic process using Co-Mo/SiO_2 catalysts. Therefore, it is imperative to remove both catalysts and silica from the as-produced SWNTs. A pretreatment step was carried out for the catalyst dissolution by HCl and the silica dissolution by NaOH. After the pretreatment step, the treated SWNTs samples were further concentrated and purified by using froth flotation in order to separate the remaining silica. Sodium dodecyl benzene sulfonate, an anionic surfactant, was used in the froth flotation experiment. Temperature programmed oxidation (TPO) was used to estimate the amounts of SWNTs and other carbon forms. Laser Raman spectroscopy was employed to confirm the structure of the SWNTs. From the results of the froth flotation experiments, the highest purity of SWNTs was 71% as compared to the initial value of 3%. In addition, the structure of SWNTs was not destroyed by either HCl or NaOH treatment.

บทคัดย่อ

สุนิสา ช่วยบำรุง : กระบวนการลอยโดยทำให้เกิดฟองเพื่อการทำคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังชั้นเดียวให้บริสุทธิ์ (Froth Flotation to Purify Single-Walled Carbon Nanotubes) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช ศ.จอห์น เอฟ สเตเมฮอน และ ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 73 หน้า ISBN 974-9937-77-5

คุณสมบัติอันโดดเด่นของคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังชั้นเดียวมีศักยภาพอย่างสูงต่อการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง ในปัจจุบันนี้ ได้พบว่ากระบวนการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้โคบอลต์-โมลิบดีนั่มบนซิลิกาออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยาเป็นกระบวนการที่มีคุณภาพสูง สำหรับการผลิตในปริมาณที่มากของคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียว อย่างไรก็ตาม คาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวไม่สามารถจะนำไปใช้งานได้โดยตรง ซึ่งเป็นผลมาจากยังมีสิ่งเจือปนอยู่ในปริมาณที่สูง ดังนั้นกระบวนการทำให้บริสุทธิ์จึงมีความจำเป็นสำหรับกระบวนการผลิต ในงานวิจัยนี้คาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวซึ่งได้มาจากกระบวนการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้โคบอลต์-โมลิบดีนั่มบนซิลิกาออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ดังนั้นมีความจำเป็นที่ต้องนำตัวเร่งปฏิกริยาและซิลิกาออกจากคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวที่ได้จากกระบวนการผลิต ขั้นตอนการบำบัดขั้นต้นคือการละลายตัวเร่งปฏิกริยาโดยกรดไฮโดรคลอริก และการละลายซิลิกาโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ หลังกระบวนการบำบัดเริ่มต้นคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวจะถูกเพิ่มความเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการ กระบวนการลอยโดยทำให้เกิดฟองเพื่อที่จะแยกซิลิกาซึ่งหลงเหลืออยู่ โซเดียมโดเดคซิลเบนซีนซัลโฟเนต ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก ได้มาใช้ในขั้นตอนการลอยโดยทำให้เกิดฟอง Temperature Program Oxidation ถูกใช้ในการหาปริมาณคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวและคาร์บอนในรูปแบบอื่น และรามานสเปกโทรสโคปี ใช้เพื่อยืนยันโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียว ผลการทดลองจากกระบวนการลอยโดยทำให้เกิดฟอง พบว่าการทำให้บริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียว สูงถึง 71 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเริ่มต้นเพียงแค่ 3 เปอร์เซ็นต์ มากไปกว่านั้น โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวประเภทผนังเดียวไม่ได้ถูกทำลายจากการใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์

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, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. John F. Scammehorn for giving me the useful recommendations, invaluable guidance, and constant encouragement throughout this work. I also would like to thank Asst. Prof. Pomthong Malakul and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for serving in my thesis committee.

I also greatly appreciate for partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

My gratitude is absolutely extended to all professors who taught and helped me to establish the knowledge, and the Petroleum and Petrochemical College's faculty and staffs for all kind assistance, cooperation and providing me an opportunity to pursue MS degree study.

Especially, I deeply appreciate Mr. Pisan Chungchamroenkit and the Ph.D. student for their truly kindness and support. Moreover, I would like to thank Miss Kavalin Kiatsoongchart who is the previous student in this thesis for providing many useful information.

Unforgettable, I am also thankful to all of my friends for their unforgettable friendship, warm support and cheerfulness throughout this research work.

Finally, I would like to extend the most important thank to my lovely family for providing me their love, endless encouragement and forever love during my studies and thesis work.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
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
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERARURE REVIEW**	4
III	**EXPERIMENTAL**	24
	3.1 Materials	24
	3.1.1 Chemicals	24
	3.1.2 Gases	24
	3.2 Experimental Methodology	24
	3.2.1 Production of Single-walled Carbon Nanotubes	25
	3.2.2 Dissolution of Catalyst Particle	26
	3.2.3 Froth Flotation Experiment (after dissolved catalyst particles)	27
	3.2.4 Dissolution of Silica Particle	29
	3.2.5 Froth Flotation Experiment (after dissolved catalyst and silica particles)	30

CHAPTER PAGE

3.3 Analytical Methods 30

3.3.1 Dissolution of Catalyst and Silica Particles 30

3.3.2 Carbon Product Characterization 30

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 32

4.1 The Production of Single-walled Carbon Nanotubes 32

4.2 Catalyst Dissolution Results 34

4.2.1 Effect of Sonication Time 34

4.2.2 Effect of Hydrochloric Concentration 36

4.2.3 Effect of Reaction Temperature 37

4.3 Froth flotation Results (After dissolved catalyst particles) 39

4.3.1 Effect of Surfactant Concentration 39

4.3.2 Effect of Air Flow Rate 41

4.3.3 Effect of pH Solution 42

4.3.4 Scanning Electron Microscopy Results 46

4.4. Silica Dissolution Results 47

4.4.1 Effect of Sonication Time 47

4.4.2 Effect of Sodium Hydroxide Concentration 49

4.4.3 Effect of Reaction Temperature 50

4.5 Froth Flotation Results

(After dissolved catalyst and silica particles) 52

4.5.1 Effect of Surfactant Concentration 52

4.5.2 Effect of Air Flow Rate 54

4.5.3 Effect of pH Solution 55

4.5.4 Scanning Electron Microscopy Results 58

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 60

REFERENCES 62

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 65

Appendix A Metal Dissolution Results 65

Appendix B Froth Flotation Results
(After dissolved catalyst particles) 66

Appendix C Silica Dissolution Results 68

Appendix D Froth Flotation Results
(After dissolved catalyst and silica particles) 69

Appendix E Foam Ability and Foam Stability 71

Appendix F Calculation the Amount of The Carbon by
Temperature Programmed Oxidation (TPO) 72

CURRICULUM VITAE 73

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Contact Angles for Various solid and Collectors. (Adapted from Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition, Vol. 11 (1997)	17
2.2	Examples of Froththers	19

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Schematic diagram of froth flotation process (Chungcham-rienkit, 2004)	2
2.1	Drawings of the three nanotubes structures	4
2.2	TEM image of carbon nanotube. (a) MWNT, (b) SWNT	5
2.3	Carbon arc discharge apparatus	7
2.4	Laser vaporization apparatus	8
2.5	Reactor setup for catalytically growing carbon nanotubes (Kitiyanan, 2000)	9
2.6	Sub-Aerated Mechanical Froth Flotation Apparatus (www.engr.pitt.edu)	14
2.7	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 γlg passes through P and forms a tangent to the curved surface of the air bubble. The contact angle θ is drawn into the liquid	15
2.8	Schematic diagram of monomer, micelles and micellization	21
2.9	Schematic diagram of normal micelles and inverse micelles	22
3.1	Experimental froth flotation apparatus	28
3.2	Schematic diagram of froth flotation column	28
4.1	Raman spectra of SWNTs produced by CoMoCAT at 1:3 mole ratios over silica supported with CO at 850°C	33
4.2	TPO profile of as-prepared carbon produced from CoMoCAT® Process	34
4.3	The effect of sonication time to dissolve catalyst particles	35

FIGURE **PAGE**

4.4	Raman spectra of SWNTs treated by HCl with different sonication time at 70°C	35
4.5	The effect of HCl concentration to dissolve catalyst particles	36
4.6	Raman spectra of SWNTs treated by HCl with different concentration at 70°C	37
4.7	The effect of reaction temperature for dissolve catalyst particles	38
4.8	Raman spectra of SWNTs treated by HCl with different temperature	38
4.9	Effect of surfactant concentration (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7	40
4.10	Effect of air flow rate (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7	42
4.11	Effect of pH solution (a) air flow rate 120 mm/min, (b) air flow rate 170 mm/min, (c) air flow rate 220 mm/min, (d) air flow rate 270 mm/min	44
4.12	Foam ability and foam stability at different pH solution	45
4.13	Scanning electron scropy (a) Raw SWNTs, (b) SWNTs after dissolved catalyst particle, (c) SWNTs after dissolved catalyst particle and froth flotation process	47
4.14	The effect of sonication time to dissolve silica particle	48
4.15	Raman spectra of SWNT treated by NaOH with different sonication time at 70°C	48
4.16	The effect of NaOH concentration to dissolve silica particle	49
4.17	Raman spectra of SWNTs treated by NaOH with different concentration at 70°C	50
4.18	The effect of reaction temperature for dissolve silica particle	51

FIGURE **PAGE**

4.19	Raman spectra of SWNT treated by NaOH with different temperature	51
4.20	Effect of surfactant concentration (a) pH 3, (b) pH 5, (c)pH 7	53
4.21	Effect of air flow rate (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7	55
4.22	Effect of pH solution (a) air flow rate 120 mm/min, (b) air flow rate 170 mm/min, (c) air flow rate 220 mm/min, (d) air flow rate 270 mm/min	57
4.23	Scanning electron microscropy of SWNTs after dissolved catalyst and silica particles	58
4.24	Scanning electron microscropy of SWNTs after dissolved catalyst and silica and froth flotation process	59