(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105347326 A
(43)申请公布日 2016.02.24

(21)申请号 201510798838.4

(22)申请日 2015.11.19

(71)申请人 南昌大学
地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号

(72)发明人 雷琦 戴贵平 汤斌兵 赖辉芳 曾哲灵 邓曙光

(74)专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115
代理人 施秀瑾

(51)Int.Cl.
C01B 31/02(2006.01)
B82Y 30/00(2011.01)
B82Y 40/00(2011.01)

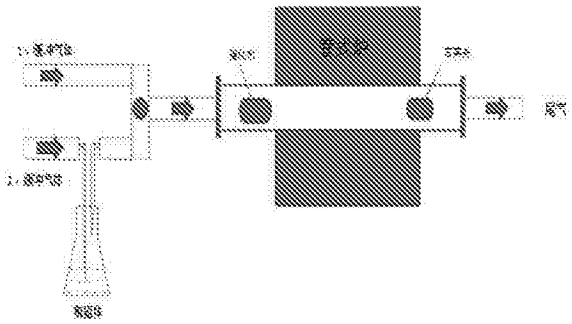
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种碳纳米葫芦结构材料的制备方法

(57)摘要

一种碳纳米葫芦结构材料的制备方法，按如下步骤：(1)将陶瓷舟或者石英舟等载体和催化剂放入管式炉内，在常压条件下，缓冲气体的气氛中升温至800-1200℃；(2)维持800-1200℃温度，通入缓冲气体，缓冲气体经过前驱体后再通入管式炉，在陶瓷舟或者石英舟等载体上沉积碳纳米葫芦结构材料，生长时间1-30min；(3)关闭经过前驱体的缓冲气体，在缓冲气体中冷却至室温。本发明制备工艺简单，耗能低，产物纯度高可大规模生产；所制备葫芦状的碳纳米材料具有大的表面积、易于与基体良好地结合的等优点，可以直接用来进行物理特性检测，并运用到各种应用产品中。



CN 105347326 A

1.一种碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是按如下步骤：

（1）将陶瓷舟或者石英舟和催化剂放入管式炉内，在常压条件下，缓冲气体的气氛中升温至800-1200℃；

（2）维持800-1200℃温度，通入缓冲气体，缓冲气体经过前驱体后再通入管式炉，在陶瓷舟或者石英舟上沉积碳纳米葫芦结构材料，生长时间1-30min；

（3）关闭经过前驱体的缓冲气体，在缓冲气体中冷却至室温；

步骤（1）中所述缓冲气体为氢气、氩气、氮气中的一种或几种的混合气体；催化剂为二茂铁、二茂镍或二茂钴；

步骤（2）中所述的前驱体，由碳源中加入生长促进剂构成，其中，所述碳源为含碳的有机分子；生长促进剂为含硫生长促进剂。

2.根据权利要求1所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是步骤（1）中升温速率为20-40℃/min。

3.根据权利要求1所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是步骤（2）中所述前驱体中碳源和生长促进剂的体积比为1/500-1/5。

4.根据权利要求1所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是步骤（2）中经过前驱体的缓冲气体流量为10-500sccm/s。

5.根据权利要求1所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是步骤（2）所述的含碳的有机分子为苯、甲烷、乙炔或乙醇。

6.根据权利要求1所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，其特征是步骤（2）所述的含硫生长促进剂为噻吩、二硫化碳或硫化氢。

一种碳纳米葫芦结构材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能性材料领域，涉及碳纳米结构材料的制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于100nm的碳材料。分散相既可以由碳原子组成，也可以有非碳原子组成。文献最多报道的碳纳米材料是碳纳米管。自从日本的Iijima在1991年发现碳纳米管以来，由于其奇特的一维结构、物理、化学特性和潜在的应用前景，而一直备受世界各国物理化学界和材料学界科学家的关注。碳纳米管是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷绕而成的中空、无缝的“微管”，每层由一个碳原子通过 sp^2杂化与周围 3 个碳原子完全键合后所构成的六边形组成的圆柱面。

[0003] 碳纳米材料的应用研究主要涉及医疗传感材料(生物传感器等)，能源储存材料(锂电池、超级电容器和其它的电化学能量储存等)，能源转化材料(燃料电池等)，环境检测及修复材料(应用于化学及物理传感材料、吸附材料等)。目前，碳纳米材料的主要合成方法有电弧法、化学气相沉积(CVD)法、固相热解法和激光法等，其中化学气相沉积(CVD)法不但制备方法简便，工艺条件容易控制，原料便宜，适合大规模生产等优点，所得的产品杂质含量低，石墨化程度高，所以成为制备碳纳米材料的主要方法。由于控制条件的不同，除通常的线性管状碳纳米结构之外，也得到了许多其他形状的碳纳米管。由于独特的形貌和结构特征，从而具有特殊的性能。

[0004] 碳纳米葫芦结构是共轴的圆锥体，圆锥体是由同心的圆柱型石墨层沿着外表面逐渐缩短套构而成，圆锥体的最里层是直径为一个或者几个纳米的单壁纳米碳管或者多壁纳米碳管，它们或者是由不同层数或者不同结构的纳米碳管通过范德华力直接叠加而成，也或者是同一层数纳米碳管成束叠加而成，各个部位由碳以无缝连接的方式构成一个整体。这些碳纳米葫芦结构材料外表面由逐渐缩短的石墨层组成的梯状结构是大量的活性位，可用作催化剂或者离子的优良载体，在催化剂工业和电化学动力能源领域(如高性能锂离子电池和超级电容器)具有广阔的应用开发前景。圆锥体结构相比较单壁纳米碳管不仅大大增强了其径向机械强度，而且顶部尺寸在几个纳米以内，是理想的扫描探针的针尖和场发射材料。此外，碳纳米葫芦结构具有几个纳米且各自独立的内径，可同时用作储存和输运不同液态物质的多个独立通道，甚至做成各自独立的组合纳米注射器，从事纳米水平的细胞修复和改性研究，从而在生物和化学等领域获得广泛应用。再者，相比较光滑的纳米碳管，具有葫芦状结构的新型碳纳米结构，显而易见在超强复合材料领域是更优异的增强体。另外，这种新型碳纳米葫芦结构作为一个碳整体因为具有碳纳米管本身带有的优异电学、光学和机械特性，将极有可能促进全碳纳米材料电子器件的发展。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种碳纳米葫芦结构材料制备方法，具有设备简单，操作容易，能耗低，产物纯度高等优点。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0007] 本发明所述的碳纳米葫芦结构材料的制备方法，按如下步骤。

[0008] (1)将陶瓷舟或者石英舟等载体和催化剂放入管式炉内，在常压条件下，缓冲气体的气氛中升温至800-1200℃。

[0009] (2)维持800-1200℃温度，通入缓冲气体，缓冲气体经过前驱体后再通入管式炉，在陶瓷舟或者石英舟等载体上沉积碳纳米葫芦结构材料，生长时间1-30min。

[0010] (3)关闭经过前驱体的缓冲气体，在缓冲气体中冷却至室温。

[0011] 本发明步骤(1)中所述缓冲气体为氢气、氩气、氮气中的一种或几种的混合气体；催化剂为二茂铁、二茂镍或二茂钴；

本发明步骤(1)中升温速率为20-40℃ /min。

[0012] 本发明步骤(2)中所述的前驱体，由碳源中加入生长促进剂构成，其中，所述碳源为含碳的有机分子，可选苯、甲烷、乙炔、乙醇等；生长促进剂为含硫生长促进剂，可为噻吩、二硫化碳或硫化氢；所述前驱体中碳源和生长促进剂的体积比为1/500-1/5。

[0013] 本发明步骤(2)中经过前驱体的缓冲气体流量为10-500sccm/s。

[0014] 本发明具有以下有益的效果。

[0015] (1)本发明制备工艺简单，耗能低，产物纯度高可大规模生产。

[0016] (2)本发明所制备葫芦状的碳纳米材料具有大的表面积、易于与基体良好地结合的等优点。

[0017] (3)本发明采用含硫化学物作为生长促进剂，可以提高碳纳米葫芦结构材料的形成。

[0018] (4)本发明采用调节各种实验参数如生长时间、碳源气体的流量等，能控制葫芦状碳纳米材料的长度。

[0019] (5)本发明得到的碳纳米葫芦结构材料可以直接用来进行物理特性检测，并运用到各种应用产品中。

附图说明

[0020] 图1为发明制备葫芦状的碳纳米材料的实验装置结构示意图。

[0021] 图2为实施例1制备的葫芦状的碳纳米材料的场发射扫描电镜图(SEM图)。

[0022] 图3为实施例1制备的葫芦状的碳纳米材料的透射电镜图(TEM图)。

[0023] 图4为实施例2制备的葫芦状的碳纳米材料的透射电镜图(TEM图)。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0025] 下面实施例中所述方法，如无特殊说明，均为常规方法；所述材料试剂，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

[0026] 实施例1。

[0027] 前驱体是由100ml苯和10%含量的噻吩混合而成。所用实验装置如图1所示，将二茂铁、陶瓷舟或者石英舟等载体放入管式炉石英管中如图的位置上，在常压条件下，通入氢气流量为180sccm和经过前驱体的氢气流量为100sccm进行排气2min后关闭碳源，然后

以 27.5℃ /s 加热升温。当温度达到 1100℃时，将氢气通量调为 30sccm，同时通入经过前驱体的氢气流量 50sccm，通过挪动石英管，把二茂铁移进石英管中，保持 1100℃ 10min 后，关闭经过前驱体的氢气并且将作为缓冲气体氢气流量调为 180sccm，通过挪动石英管将二茂铁移回原来的位置，冷却降温到室温，即可得到葫芦状的碳纳米材料。所得的葫芦状的碳纳米材料的 SEM 和 TEM 图为图 2 和图 3。

[0028] 实施例 2。

[0029] 前驱体是由 100ml 苯和 20% 含量的噻吩混合而成。所用实验装置如图 1 所示，将二茂铁、陶瓷舟或者石英舟等载体放入管式炉石英管中如图的位置上，在常压条件下，通入氢气流量为 180sccm 和经过前驱体的氢气流量为 100sccm 进行排气 2min 后关闭碳源，然后以 27.5℃ /s 加热升温。当温度达到 1100℃时，将氢气通量调为 50sccm，同时通入经过前驱体的氢气流量 50sccm，通过挪动石英管，把二茂铁移进石英管中，保持 1100℃ 20min 后，关闭经过前驱体的氢气并且将作为缓冲气体的氢气流量调为 180sccm，通过挪动石英管将二茂铁移回原来的位置，冷却降温到室温，即可得到葫芦状的碳纳米材料。所得的葫芦状的碳纳米材料的 SEM 图为图 4。

[0030] 实施例 3。

[0031] 前驱体是由 100ml 苯和 30% 含量的噻吩混合而成。所用实验装置如图 1 所示，将二茂铁、陶瓷舟或者石英舟等载体放入管式炉石英管中如图的位置上，在常压条件下，通入氢气流量为 180sccm 和经过前驱体的氢气流量为 100sccm 进行排气 2min 后关闭碳源，然后以 27.5℃ /s 加热升温。当温度达到 1150℃时，将氢气通量调为 100sccm，同时通入经过前驱体的氢气流量 200sccm，通过挪动石英管，把二茂铁移进石英管中，保持 1100℃ 10min 后，关闭经过前驱体的氢气并且将作为缓冲气体的氢气流量调为 180sccm，通过挪动石英管将二茂铁移回原来的位置，冷却降温到室温，即可得到葫芦状的碳纳米材料。如图 2。

[0032] 实施例 4。

[0033] 前驱体是由 100ml 无水乙醇和 10% 含量的噻吩混合而成。所用实验装置如图 1 所示，将二茂铁、陶瓷舟或者石英舟等载体放入管式炉石英管中如图的位置上，在常压条件下，通入氢气流量为 180sccm 和经过前驱体的氢气流量为 100sccm 进行排气 2min 后关闭碳源，然后以 25℃ /s 加热升温。当温度达到 1100℃时，将氢气通量调为 20sccm，同时通入经过前驱体的氢气流量 60sccm，通过挪动石英管，把二茂铁移进石英管中，保持 1100℃ 10min 后，关闭经过前驱体的氢气并且将作为缓冲气体氢气流量调为 180sccm，通过挪动石英管将二茂铁移回原来的位置，冷却降温到室温，即可得到葫芦状的碳纳米材料。

[0034] 实施例 5。

[0035] 前驱体是由 100ml 无水乙醇和 30% 含量的噻吩混合而成。所用实验装置如图 1 所示，将二茂铁、陶瓷舟或者石英舟等载体放入管式炉石英管中如图的位置上，在常压条件下，通入氢气流量为 180sccm 和经过前驱体的氢气流量为 100sccm 进行排气 2min 后关闭碳源，然后以 30℃ /s 加热升温。当温度达到 1050℃时，将氢气通量调为 40sccm，同时通入经过前驱体的氢气流量 120sccm，通过挪动石英管，把二茂铁移进石英管中，保持 1050℃ 5min 后，关闭经过前驱体的氢气并且将作为缓冲气体氢气流量调为 180sccm，通过挪动石英管将二茂铁移回原来的位置，冷却降温到室温，即可得到葫芦状的碳纳米材料。

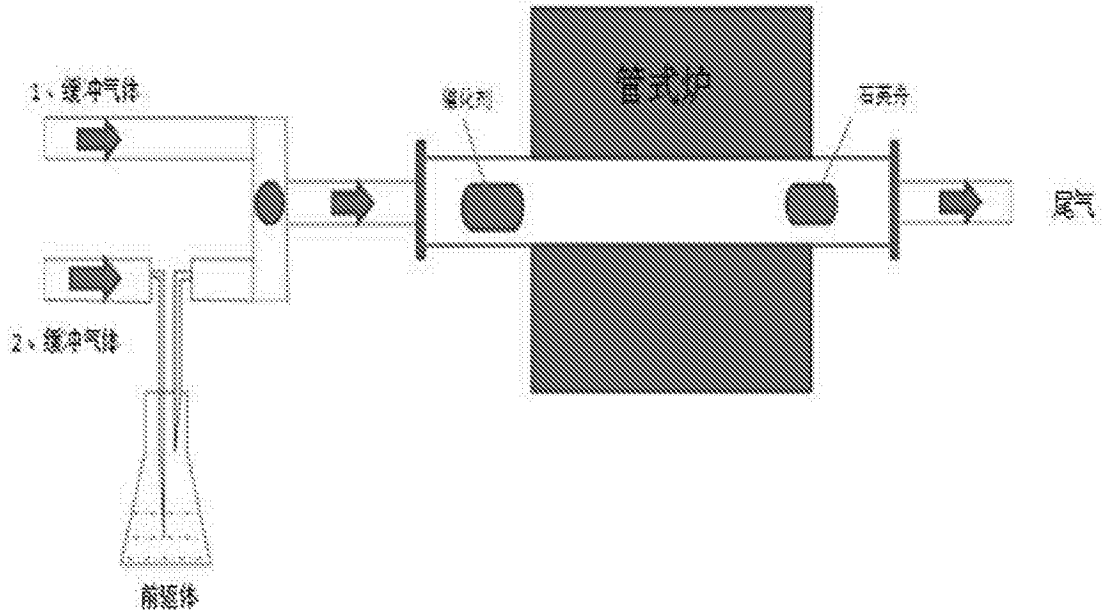

1、缓冲气体
2、缓冲气体
管式炉
尾气
前驱体

图 1

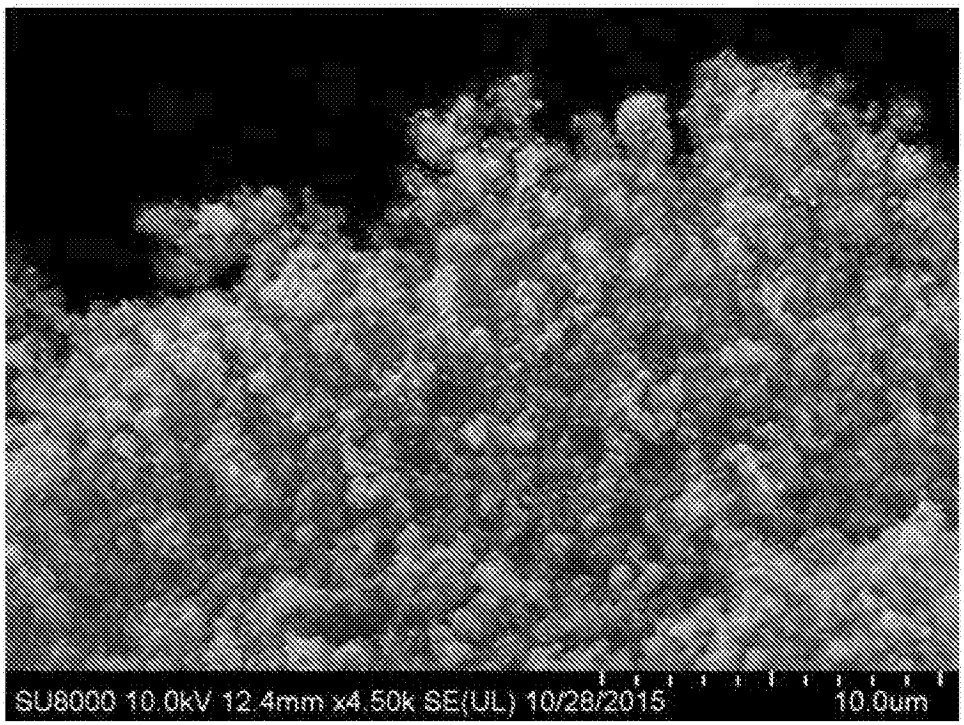

SU8000 10.0kV 12.4mm x4.50k SE(UL) 10/28/2015
10.0um

图 2

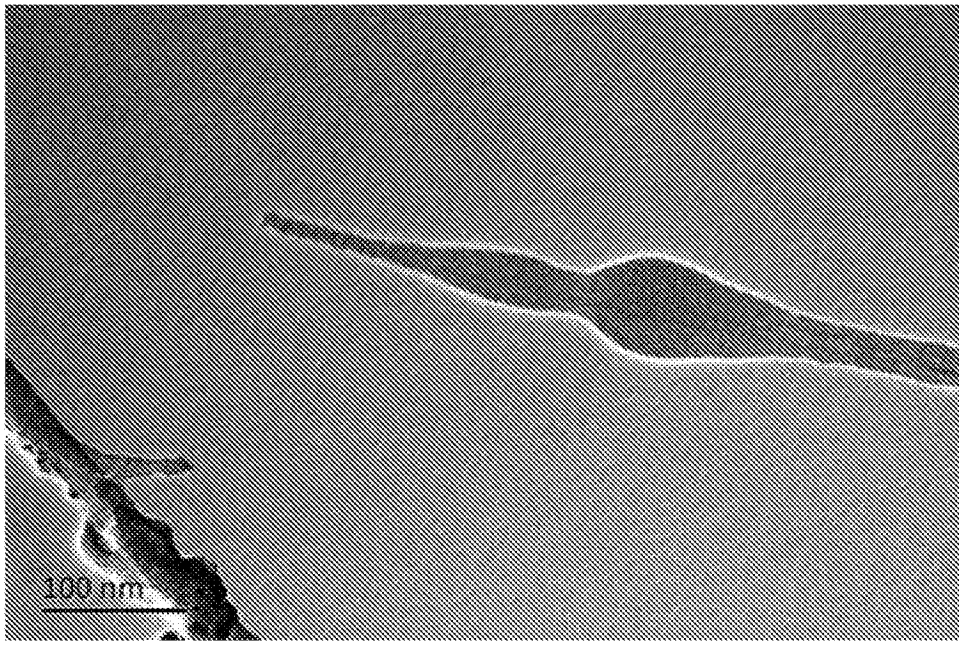


图 3

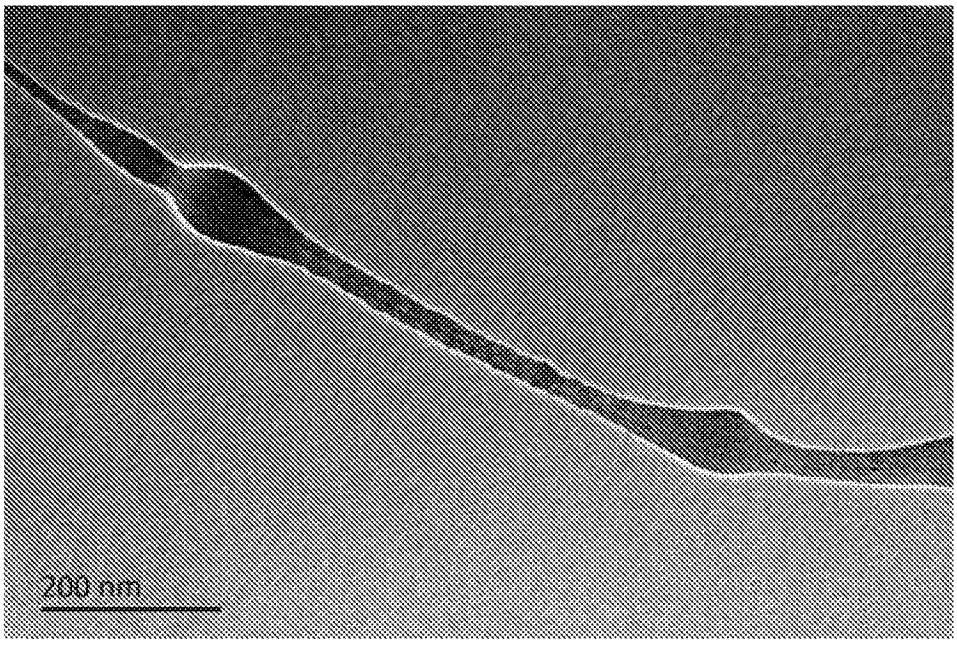


图 4