

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D01F 9/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480037392.3

[43] 公开日 2007 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1922347A

[22] 申请日 2004. 11. 30

[21] 申请号 200480037392.3

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 15 [33] US [31] 60/529,665

[86] 国际申请 PCT/US2004/040022 2004. 11. 30

[87] 国际公布 WO2005/065100 英 2005. 7. 21

[85] 进入国家阶段日期 2006. 6. 15

[71] 申请人 丹尼尔·E·里萨斯科

地址 美国俄克拉荷马州

共同申请人 皮桑·崇差罗恩基特

何塞·E·埃雷拉

利安德罗·鲍尔詹诺

[72] 发明人 丹尼尔·E·里萨斯科

皮桑·崇差罗恩基特

何塞·E·埃雷拉

利安德罗·鲍尔詹诺

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

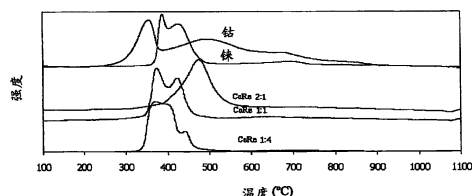
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 7 页

[54] 发明名称

铈催化剂和用于生产单壁碳纳米管的方法

[57] 摘要

本发明是选择性地生产单壁碳纳米管的方法和催化剂。所述催化剂包含铈和族 VIII 过渡金属,例如 Co, 其优选被配置在载体材料上, 形成催化底物。在所述方法中, 在适合的反应条件下将含碳气体暴露于催化底物, 借此通过该反应生产的碳纳米管中有较高比例的单壁碳纳米管。



1. 一种碳纳米管产品，其包含：
催化的底物，其包含：
配置在载体材料上的铈和至少一种附加的催化金属；和
在所述催化底物上的碳产品，所述碳产品主要地包含碳纳米管。
2. 权利要求1的碳纳米管产品，其中所述碳纳米管主要地包括单壁碳纳米管。
3. 权利要求1或者2的碳纳米管产品，其中所述附加的催化金属是族VIII金属。
4. 权利要求3的碳纳米管产品，其中催化底物的族VIII金属是以下的至少一种：Co、Ni、Rh、Ru、Pd、Pt、Ir和Fe。
5. 权利要求1-4任何一项的碳纳米管产品，其中催化底物包含至少一种族VIb金属。
6. 权利要求1-5任何一项的碳纳米管产品，其中所述催化底物包含至少一种族Vb金属。
7. 权利要求1-6任何一项的碳纳米管产品，其中所述催化底物的载体材料是以下的至少一种： SiO_2 ，沉淀二氧化硅，二氧化硅凝胶，中孔二氧化硅材料(包括MCM-41，SBA-15，和分子筛)，La-稳定化的氧化铝，氧化铝， MgO ， ZrO_2 ，铝-稳定化的氧化镁，和沸石(包括Y， β ，丝光沸石，和KL)。
8. 权利要求1-7任何一项的碳纳米管产品，其中所述催化底物包含Re、Co和二氧化硅载体材料。
9. 权利要求1-8任何一项的碳纳米管产品，其中所述碳纳米管的至少75%是单壁碳纳米管。
10. 权利要求1-8任何一项的碳纳米管产品，其中所述碳纳米管的至少90%是单壁碳纳米管。
11. 权利要求1-8任何一项的碳纳米管产品，其中所述碳纳米管的至少95%是单壁碳纳米管。
12. 权利要求1-8任何一项的碳纳米管产品，其中所述碳纳米管的至少99%是单壁碳纳米管。
13. 一种单壁碳纳米管，其从权利要求1-12任何一项的碳纳米管产品中获得。

14. 一种纳米管-聚合物复合材料, 其包含聚合物和权利要求1-12任何一项的碳纳米管产品。

15. 一种陶瓷复合材料, 其包含权利要求1-12任何一项的碳纳米管产品和陶器基质。

16. 一种燃料电池电极, 其包含权利要求1-12任何一项的碳纳米管产品、电催化剂和离聚物。

17. 一种场致发射材料, 其包含权利要求1-12任何一项的碳纳米管产品和粘合剂, 并且其中所述场致发射材料可以被粘合地分散在电极表面上。

18. 一种场致发射装置, 其包含权利要求17的场致发射材料。

19. 一种生产碳纳米管的方法, 其包括:

提供催化底物, 其包括铈和至少一种附加的催化金属; 和

使所述催化底物与含碳气体在反应器中、在足以催化生产碳纳米管的温度下接触。

20. 权利要求19的方法, 其中所述碳纳米管主要包含单壁碳纳米管。

21. 权利要求19或者20的方法, 其中所述附加的催化金属是族VIII金属。

22. 权利要求21的方法, 其中族VIII金属是以下的至少一种: Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Fe和Pt。

23. 权利要求19-22任何一项的方法, 其中所述催化底物包含族VIb金属。

24. 权利要求19-23任何一项的方法, 其中所述催化底物包含族Vb金属。

25. 权利要求19-24任何一项的方法, 其中所述催化底物包含载体材料, 在该载体材料上配置有铈和附加的催化金属。

26. 权利要求25的方法, 其中所述载体材料是以下的至少一种: SiO_2 , 沉淀二氧化硅, 二氧化硅凝胶, MCM-41, SBA-15及其他分子筛或者中孔二氧化硅材料, 氧化铝, MgO , 铝-稳定化的氧化镁, ZrO_2 和沸石, 包括Y、 β 、KL和丝光沸石。

27. 权利要求19-26任何一项的方法, 其中附加的催化金属与铈的比为大约1:20到大约20:1。

28. 权利要求19-26任何一项的方法，其中附加的催化金属与铈的比为大约1:1到大约1:8。

29. 权利要求19-28任何一项的方法，其中所述催化底物具有超过所述催化底物中所述附加的催化金属的浓度的铈的浓度。

30. 权利要求19-29任何一项的方法，其中所述催化底物包含大约1%到大约20%重量的金属。

31. 权利要求19-30任何一项的方法，其中所述含碳气体是以下的至少一种：饱和和/或不饱和脂肪烃，包括甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，己烷，乙烯和丙烯；一氧化碳；氧化的烃，包括酮，醛，和醇，包括乙醇和甲醇；和芳香族烃，包括甲苯，苯和萘。

32. 权利要求19-31任何一项的方法，其中含碳气体还包含稀释气。

33. 权利要求19-32任何一项的方法，其中所述温度充分低于所述含碳气体的热分解温度，以避免实质地形成热解碳。

34. 权利要求19-33任何一项的方法，其中所述温度为大约650℃到大约950℃。

35. 权利要求19-33任何一项的方法，其中所述温度为大约700℃到大约900℃。

36. 权利要求19-33任何一项的方法，其中所述温度为大约800℃到大约875℃。

37. 权利要求19-36任何一项的方法，其中所述催化地生产的碳纳米管还包含多壁碳纳米管。

38. 权利要求23的方法，其中所述催化底物的族VIb金属是以下的至少一种：Cr、Mo或者W。

39. 权利要求19-38任何一项的方法，其中所述其中催化底物与含碳气体接触的反应器是流化床反应器。

40. 权利要求19-38任何一项的方法，其中将所述含碳气体进料到其中配置了催化底物的反应器中。

41. 权利要求19-40任何一项的方法，其中催化底物与含碳气体接触的步骤在高于大约30,000/小时的高空间速度下进行。

42. 权利要求19-41任何一项的方法，其中单壁纳米管占催化生产的碳纳米管的至少大约60%。

43. 权利要求19-41任何一项的方法，其中单壁纳米管占催化生产的碳纳米管的至少90%。

44. 权利要求19-41任何一项的方法，其中单壁纳米管占催化生产的碳纳米管的至少95%。

45. 权利要求19-41任何一项的方法，其中单壁纳米管占催化生产的碳纳米管的至少99%。

46. 一种单壁碳纳米管，其通过权利要求19-45任何一项的方法生产。

47. 一种碳纳米管产品，其包含碳纳米管和权利要求19-45任何一项的方法的催化底物。

镍催化剂和用于生产单壁碳纳米管的方法

技术领域

本发明涉及用于生产碳纳米管的催化剂和其使用方法，并且更具体地，但非限制地，涉及单壁碳纳米管，并且涉及包含单壁碳纳米管的复合材料和产品。

背景技术

碳纳米管(又被称为碳原纤)是具有完全富勒烯端盖的石墨片层的无缝管，其最初是作为多层同心管或者多壁碳纳米管被发现的，并且后来作为在过渡金属催化剂存在下形成的单壁碳纳米管被发现。碳纳米管展示了良好的应用前景，包括纳米级电子器件、高强度材料、电子场致发射、扫描探针显微术的端部和气体贮藏。

通常，对于这些应用，单壁碳纳米管比多壁碳纳米管更优选，因为它们具有较少的缺陷，并且因此是更坚固的，并且比类似直径的多壁碳纳米管传导性更好。与多壁碳纳米管中相比，单壁碳纳米管中出现缺陷的可能性较小，因为多壁碳纳米管可以由于在不饱和碳价之间形成桥而产生偶然的缺陷，而单壁碳纳米管没有接近的壁来形成缺陷。

单壁碳纳米管具有优越的化学和物理性质，这使其具有众多的潜在应用。

然而，这些新的单壁碳纳米管的批量可得性以及对于实际应用所必须的形式仍然是存在问题的。仍然需要大规模地生产高质量单壁碳纳米管的方法，并且仍然需要对于应用到各种技术适合的单壁碳纳米管的形式。本发明的目的即是要满足这些需要。

许多研究人员已经研究了用于生产碳纳米管的不同的催化剂制剂和操作条件。然而利用这种方法并不总是能够获得高质量SWNT。在过去研究的各种催化剂制剂当中，具有低Co:Mo比的负载在硅胶上的Co-Mo催化剂具有最好的性能。

在以前的专利和申请(美国专利6,333,016、美国专利6,413,487、美国出版申请2002/0165091和美国出版申请2003/0091496，其中每篇文献在此明确地全文引入作为参考)中，我们

确定了其他的族VIb元素(Cr和W)与Mo相比在稳定Co中具有类似的行为,并且产生对于SWNT合成具有选择性的催化剂。本发明的目的是在选择性地生产单壁碳纳米管中确定其他有效的金属催化剂。

附图说明

图1是显示几种类型的金属/二氧化硅催化剂的温度程序还原(TPR)概貌的图形。

图2是显示借助于Co-Re催化剂制备的SWNT产品的拉曼光谱的图形。

图3是显示在不同的还原温度下废Co-Re(1:4)催化剂的温度程序氧化(TPO)的图形。

图4是显示对于不同的预还原预处理,在Co-Re(1:4)催化剂上形成的碳产品上获得的拉曼光谱的图形。

图5是显示在各种还原温度下纳米管质量(1-d/g)的变化性。

图6是显示在不同的反应温度下废Co-Re(1:4)催化剂的TPO结果的图形。

图7是显示在不同的Co:Re比下废Co-Re催化剂的TPO结果的图形。

发明的详细说明

本发明涉及催化剂,其包含铼(Re)和至少一种族VIII金属,例如Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Fe和/或Pt。所述催化剂还可以包含族VIb金属,例如Cr、W或者Mo,和/或族Vb金属,例如Nb。Re和族VIII金属优选被配置在载体材料例如二氧化硅上。这些催化剂被用于生产碳纳米管,并且优选主要地单壁碳纳米管,所述碳纳米管可以用于各种不同的应用,正如以下更详细地描述的。

在本文考虑的双金属催化剂的两种金属组分之间存在协同作用,包含该催化剂的催化粒子或者底物与包含单独的族VIII金属或者Re的催化粒子相比,对于生产单壁碳纳米管是更加有效的。

虽然为了使本发明可以被更充分地理解和领会,现在将在以下实施例中就某些优选的实施方案来描述本发明,但是不意欲将本发明局限于这些特定的实施方案。相反,本发明涵盖所有可选方案、修改和同等物,正如在由所附权利要求限定的本发明范围内所包含的。因此,以下实施例,包括优选的实施方案,用以举例说明本发明的实施,应当理解的是,所显示的特定细节只是示例,并且其目的仅仅是对本发

明优选实施方案的说明性的讨论，并且提出这些只是为了提供被认为是最有用的和易于理解的关于本发明配制过程以及原理和概念方面的说明。

实验

通过初始润湿浸渍制备了一系列包含二氧化硅载体的双金属Co-Re催化剂。通过氯化铈和硝酸钴水溶液的共浸渍制备的双金属催化剂具有的Co:Re摩尔比为2:1, 1:1, 和1:4。在这一系列中，对于所有催化剂，Co的量恒定在1.3重量%，而Re的量按照要求变化。SiO₂载体是来自Aldrich的硅胶，70-230目，平均孔径6nm，BET法面积480m²/g，孔体积0.75cm³/g。可以使用以下讨论的其他类型的二氧化硅或者其他载体。使用0.6cm³/g的液固比浸渍五克SiO₂载体。在浸渍之后，将固体在120℃下干燥过夜，然后在横向固定床反应器中、在500℃下、在50scc/min的干燥空气流中煅烧3h。固体可以在不同的条件下干燥和/或煅烧。

按照以下过程进行温度程序还原 (TPR) 实验，在大约30毫克煅烧的催化剂上，以10cm³/min的流量通过5% H₂/Ar的连续流，同时以8℃/min的加热速率线性地提高温度。使用热导检测器，SRI TCD 110型，监测作为温度的函数的氢吸收。使用已知量的CuO的TPR图形，并将峰面积与氢吸收关联，对TCD进行氢消耗校准。

在装备有CCD检测器的Jovin Yvon-Horiba LabRam 800中，并且使用三种不同的具有632 (He-Ne激光)、514和488纳米 (Ar激光) 波长的激光激发源获得纳米管产品的拉曼光谱。典型的激光功率为3.0到5.0mW；每个光谱的积分时间为大约15秒；对于每个试样将三个拉曼光谱平均。

为了研究Co-Re体系中反应参数的影响，在Co:Re摩尔比为1:4的催化剂上、在不同的条件下进行借助于CO歧化反应的SWNT的生产。对于在Co-Re/SiO₂催化剂上的SWNT生产，将0.5克煅烧的样品放在横向管状填料床反应器中；该反应器12英寸长，并且直径为0.5英寸。在装载催化剂之后，在100scc/min H₂流中，以10℃/min将反应器加热到在600℃-900℃范围内的不同温度。然后，在100scc/min He流下，以相同的速率将其加热到规定的反应温度，其为750℃到950℃。其后，以850cm³/min的流量在84psia下引入Co，持续2小时。在每次运行的结

尾, 在He流下将体系冷却。沉积碳的总数由按照在别处描述的方法的温度-程序氧化(TPO)测定。其他的含碳气体或者液体可用于替代CO, 如U. S. 6, 333, 016和本文中其他地方指出的。

结果

催化剂的表征

温度程序还原(TPR): 煅烧的单金属Co/SiO₂和Re/SiO₂催化剂以及双金属Co: Re/SiO₂催化剂(Co: Re摩尔比=(2: 1)、(1: 1)和(1: 4))的还原图形示于图1中。Co单金属催化剂的TPR图形显示了在340℃和500℃的两个峰值, 其可以归因于Co氧化物物质的还原。

单金属Re催化剂的还原还显示在390℃和420℃的两个峰值。只有单金属Co催化剂在低于300℃开始还原。在双金属催化剂中这一低温Co还原峰的消失是Co-Re相互作用的指示。

单壁碳纳米管的生产

Co-Re催化剂以高SWNT选择性给出纳米管产品。碳纳米管产品的拉曼光谱(图2)表明存在SWNT(呼吸模式带)和低的无序度(低D/G比)。

我们在以前的论文中报道了二氧化硅-负载的Co-Mo体系在通过CO歧化反应生产单壁纳米管中显示很高的选择性。当使用显示高产率和SWNT选择性的Co: Mo(1: 3)/SiO₂催化剂, 而不使用还原步骤或者使用过高的还原温度时, SWNT产率是很低的。

在此, 我们研究了在不同的预还原处理之后用于SWNT生产的Co-Re(1: 4)/SiO₂催化剂。在预还原步骤之后CO歧化反应的反应温度也为750℃到最高950℃。在两个小时反应周期的结尾, 在He流中将含碳沉积物的废催化剂冷却。通过三种技术表征碳沉积物, 包括温度程序氧化(TPO)、透射电子显微术(TEM)和拉曼光谱学。

我们已经显示, 根据TPO分析可以获得碳产率和SWNT选择性的定量测量。在本发明工作中获得的TPO结果汇总于图3-4中, 并且说明了反应温度和催化剂预处理对SWNT产率和选择性的强烈影响。

预还原温度的影响:

在850℃的恒定的合成反应温度下研究了Co-Re(1: 4)催化剂的预还原温度的影响。在不同的预还原处理之后, 在850℃下获得的SWNT产品的TPO示于图3中。

可以看到, 所有TPO图形包含两个峰, 一个在大约560℃, 另一个

在大约630℃。我们过去已经提到，两个TP0峰的强度比(560℃/630℃)是选择性的近似指示，因为第一个峰与SWNT的氧化有关，而第二个峰是由于不希望有的碳形式(有缺陷的多壁纳米管和纳米纤维)的氧化。因此，较高的还原温度似乎提高了选择性。同时，碳产率，其可以从总的峰强度预测，在大约800℃下还原之后具有最大值。

除TP0之外，拉曼光谱(图4)提供了关于碳纳米管结构的有价值的信息。半径A1g呼吸模式的分析(低于300cm⁻¹)给出关于管直径的直接信息，而在切线模式范围即1400-1700cm⁻¹中的G带(与包括纳米管和有序石墨的有序碳有关)的分析提供了纳米管电子性质的信息。此外，在1350cm⁻¹附近的所谓D-带的分析给出了无序碳(例如无定形碳和碳纤维)的水平指示。D带相对于在1590cm⁻¹附近的G带的大小已经被用作形成不希望的碳形式的定性测定。

图4显示了对于不同的预还原预处理，由在Co-Re(1:4)/SiO₂催化剂上形成的碳沉积物获得的拉曼光谱，700℃和800℃下的预处理导致表明高质量SWNT的光谱。在两种情况下，D带相对于G带的大小是非常小的。具有良好的一致性，TP0指明了高SWNT选择性。

为了量化还原温度对纳米管质量的影响，我们根据D和G带的相对强度定义了“质量参数”。该参数(1-D/G)越大，SWNT的质量越好(即单壁碳纳米管的百分比越高)。如图5所示，预还原温度对SWNT质量有很大影响，在大约800℃的预还原温度下SWNT质量具有最大值。优选预还原温度为650℃到850℃。

在图5中还可以看到，在低于和高于最佳温度的温度下进行预处理后，质量的可变性(如误差线所显示的)明显较大。

重要的是，在其中在催化剂暴露于纳米管-形成条件之前Co和Re两者处于还原金属状态的条件下，Co-Re催化剂具有最好的性能。这与使用Co-Mo催化剂显著不同，Co-Mo催化剂在纳米管形成反应之前必须处于非还原态。

反应温度的影响

为了比较合成反应温度对SWNT产率和选择性的影响，总是将在氢中在800℃下的预还原用作预处理。CO歧化反应条件是：温度：850℃，CO流量：850sccm；85psi纯CO的总压；反应时间：1hr。示于图6中的产品的TP0表明，在800℃下的反应导致最高的SWNT产率和最高的SWNT

选择性。优选反应温度是650℃到950℃，并且更优选750℃到900℃，并且更优选825℃到875℃。

拉曼光谱与TP0数据有良好的一致性。即，在优选的实施方案中，预还原在800℃下进行，并且反应在850℃下进行。

催化剂中Co:Re比的影响

在于氢中在800℃下预还原和在850℃下、在总压为85psi下在850sccm的CO下进行CO歧化反应1hr之后，比较了不同的Co:Re催化剂的产率和选择性。图7中比较了在不同的催化剂上获得的产品的TP0。具有最低的Co:Re比(1:4)的催化剂具有最高的SWNT产率。此外，具有较低的Re含量的那些催化剂具有低的产率，但它们仍然具有高的SWNT选择性。

在与Co-Re样品相同的条件下试验了只有Re的样品(没有Co)。在这种2% Re/SiO₂催化剂上，碳产率和纳米管选择性两者均较低，表明在催化剂组合物中必需存在Co。

优选的操作条件是高反应性气体浓度，大约650℃-850℃范围内的温度，高压(高于大约70psi)，和高空间速度(高于大约30,000h⁻¹)，以便在工艺过程中保持低的CO₂/反应性气体比。

在此使用的短语“有效量的含碳气体”指以足够的量存在的气体碳物质(在被加热到反应温度之前其可以是液体)，导致在(例如本文描述的)升高的温度下在催化作用粒子上发生碳沉积，导致碳纳米管的形成。

正如在本文中其他地方注明的，本文描述的催化作用粒子包括催化剂，该催化剂优选被沉积在载体材料上。本发明提供和使用的催化剂优选是双金属催化剂，并且在特别优选的形式中包含Co和Re，但是在选择性的实施方案中包含至少一种族VIII的金属，包括Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Fe和/或Pt，以及Re(来自族VIIb)。例如，催化剂可以包括Co-Re，Ni-Re，Ru-Re，Rh-Re，Ir-Re，Pd-Re，Fe-Re或者Pt-Re。催化剂还可以包括来自族VIb的金属，包括Cr、W和Mo，和/或来自族Vb的金属，包括Nb。催化剂可以包括多于一种的来自任何或者所有以上列出的族的金属。

当在本文中使用时，术语“催化剂”或者“催化性底物”指包含单独的催化金属的催化性材料，或者指沉积在颗粒或者非颗粒底物上

的催化金属。术语“催化粒子”指仅仅包含金属并且具有颗粒结构的催化剂，或者沉积在颗粒底物上的催化金属。

在催化粒子中族VIII金属与Re的比可能影响产率和/或单壁碳纳米管的选择性制备，正如在本文中其他地方注明的。在双金属催化剂中，Co(或者其他族VIII金属)与Re金属的摩尔比优选为大约1:20到大约20:1；更优选大约1:10到大约10:1；更优选1:8到大约1:1；并且最优选大约1:4到大约1:3到大约1:2。通常，在用于选择性制备单壁碳纳米管的催化剂中，Re金属的浓度超过族VIII金属(例如Co)的浓度。

催化剂粒子可以通过简单地利用含Re和过渡金属前体(例如如上所述的那些)的溶液浸渍载体材料来制备。其他载体催化剂的制备方法包括载体材料和选择的过渡金属的共沉淀。还可以通过前体化合物的混合物的气相分解原位地形成所述催化剂，所述前体化合物包括但不限于双(环戊二烯基)钴和双(环戊二烯基)铈氯化物。

催化剂优选被沉积在载体材料上，所述载体材料例如是二氧化硅(SiO_2)，中孔的二氧化硅例如MCM-41(Mobil结晶材料-41)和SBA-15，或者其他分子筛材料，氧化铝(Al_2O_3)，MgO，铝-稳定化的氧化镁， ZrO_2 ，二氧化钛，沸石(包括Y、 β 、KL和丝光沸石)，其他本领域中已知的氧化载体，及本文描述的其他载体。

金属催化剂可以通过金属混合物在载体材料上的蒸发来制备，所述载体材料例如是扁平的底物，包括但不限于石英，玻璃，硅，和氧化的硅表面，其实施方式是本领域中普通技术人员众所周知的。

沉积在载体材料上的金属的总量可以广泛地变化，但是通常占催化底物总重量的大约0.1%到大约50%，并且更优选占催化底物的大约1%到大约10%重量。

在本发明可选择的方案中，双金属催化剂可以不被沉积在载体材料上，在这样的情况下金属组分基本上占催化剂的100%。

可以在此使用的适合的含碳气体的实例包括脂肪族烃，包括饱和的和不饱和的两者，例如甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，己烷，乙烯，和丙烯；一氧化碳；氧化烃，例如酮，醛，和醇，包括乙醇和甲醇；芳香族烃例如甲苯，苯和萘；以及上述的混合物，例如一氧化碳和甲烷的混合物。使用乙炔能够促进纳米纤维和石墨的形成，而CO和甲烷是优选的用于形成单壁碳纳米管的原料气。所述含碳气体可以任选地与

稀释气例如氮、氩或者氦混合。

为了使反应器中的反应的副产品 CO_2 (其抑制向纳米管的转化) 的浓度最小化, 高空间速度 (优选高于大约 $30,000\text{h}^{-1}$) 是优选的。高 CO (或者在此描述的其他反应性气体) 浓度是优选的, 以便使无定形碳沉积物的形成最小化, 该无定形碳沉积物在低的 CO (反应性气体) 浓度下出现。因此, 在使用 Co-Re 催化剂时, 优选的反应温度在大约 700°C 到 900°C 之间; 更优选在大约 800°C 到 875°C 之间; 并且最优选大约 850°C 。

正如本文中其他地方注明的, 在本发明的优选的实施方案中, 催化剂是催化性底物, 包括催化金属 (其催化碳纳米管的形成 (例如族VIII金属)) 和铼, 它们被沉积在载体材料上, 其中所述催化性底物在适合的反应条件下能够选择性地催化单壁碳纳米管的形成。优选族VIII金属是 Co , 但是可以可选择地为 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ir 、 Pt 、 Fe , 以及其混合物。所述催化剂还可以包含族VIb金属和/或族Vb金属。

在一个实施方案中, 本发明包括生产碳纳米管的方法, 该方法包括以下步骤: 提供催化粒子 (或者催化底物), 其包含载体材料和双金属催化剂, 该双金属催化剂包含 Re 和族VIII金属, 所述催化剂能有效催化含碳气体主要地转化成单壁碳纳米管, 将催化粒子还原以形成还原的催化粒子, 和通过将所述还原的催化粒子在足以催化生产单壁碳纳米管的反应温度下暴露于含碳气体一定的时间来催化地形成碳纳米管, 借此形成碳纳米管产品, 该产品包含带有碳纳米管的反应的催化粒子。单壁碳纳米管优选占碳纳米管产品的总碳纳米管组分的至少50%。更优选, 单壁碳纳米管占碳纳米管产品的碳纳米管的60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 97.5%, 98%或者99%。

所述方法可以包括一个或多个附加的步骤: 处理反应的催化粒子以分离载体材料与催化剂, 处理催化剂以分离单壁碳纳米管与催化剂, 回收和重组载体材料和催化剂以形成再生的催化粒子, 将再生的催化粒子进料到反应器中, 循环在催化步骤之后从反应器中除去的含碳气体, 并且在催化步骤中重新使用含碳气体, 和/或在反应的催化粒子上除去无定形碳沉积物。

还原催化粒子或者催化底物的步骤可以另外包括在高压下将催化粒子暴露于加热的还原性气体。处理反应的催化粒子以将碳纳米管与催化剂分离的步骤可以另外包括用酸或者碱处理所述催化剂, 以溶解

所述催化剂借此得到碳纳米管。回收和重组步骤可以另外被定义为在单独的处理步骤中将载体材料和催化剂沉淀，然后将载体材料和催化剂结合，其中所述载体材料被所述催化剂浸渗。所述方法可以另外包括在用催化剂浸渍载体材料之前或者之后将载体材料煅烧和制粒。所述工艺可以是固定床工艺，移动床工艺，连续流工艺或者流化床型工艺。

用于所述方法中的含碳气体可以包括选自CO、CH₄、C₂H₄、C₂H₂、醇或者其混合物的气体。所述载体材料可以选自SiO₂，包括沉淀二氧化硅和二氧化硅凝胶，Al₂O₃，MgO，ZrO₂，沸石(包括Y、β KL和丝光沸石)，中孔二氧化硅材料例如MCM-41和SBA-15，其他分子筛，和铝稳定化的氧化镁。

催化剂中的族VIII金属选自Co，Ni，Ru，Rh，Pd，Ir，Fe，Pt，以及其混合物。催化的底物还可以包括族VIb金属，其选自Cr、Mo、W以及其混合物，和/或族Vb金属。在催化形成碳纳米管的步骤中，含碳气体优选以超过大约30,000h⁻¹的空间速度暴露于催化底物。

本发明考虑了通过以下方法生产的碳纳米管组合物，该方法包括将催化粒子进料到反应器中，其中所述催化粒子(或者底物)包括载体材料和催化剂，该催化剂包含Re和族VIII金属，所述催化剂能有效催化含碳气体转化为碳纳米管，将所述催化粒子还原形成还原的催化粒子，并且在足以催化生产碳纳米管的反应温度下将还原的催化粒子暴露于含碳气体一定时间，借此形成带有碳纳米管的反应的催化粒子，其中所述碳纳米管基本上是单壁碳纳米管。

用于SWNT的气相制备的Co-Re催化剂的原位生产：

虽然不希望被理论束缚，似乎当Co金属粒子大于大约2nm时，利用Co金属粒子使含碳分子分解不导致单壁碳纳米管，而是不规则的纳米纤维。当碳开始在大的Co粒子表面上积累时，将发生向金属粒子本体中的溶解。在超过溶解度极限之后，碳以石墨的形式从金属粒子中沉淀出来。相反，当Co粒子是小的时，碳在表面上积累，并且当发生相分离时，发生单壳形式的碳沉淀，产生单壁碳纳米管。

因此，优选的是在纳米管合成工艺期间使Co粒子保持为小的粒子。在Co-Mo催化剂情况下，保持Co粒子为小的粒子通过从高度分散的氧化的Co-Mo化合物例如钼酸钴开始来实现。然而，在Co-Re催化剂情

况下，在反应开始之前金属表面上是金属状态。因此，为了在形成单壁纳米管期间保持Co粒子为小的粒子，Co和Re需要紧密接触，其中Co可以在Re上以高分散状态被稳定化。

有效的Co-Re催化剂可以用于制造不同形式的单壁碳纳米管。例如，当Co-Re催化剂被负载在固体载体(例如二氧化硅、氧化铝、氧化镁或者二氧化钛)上时，必须考虑到任何金属-载体的相互作用不应该抑制Co-Re的相互作用。可选择地，在气相中，通过在含碳气体或者例如如上所述的材料(例如CO、乙烯、甲烷)的气流中注入两种前体，Co-Re催化剂可以作为无载体催化剂被使用。在这样的工艺中，Co和Re可以通过注射金属前体例如Co和Re羰基化物，或者Co和Re有机金属化合物例如二茂钴和二茂铼而被引入所述气相，其中注射的方式使得导致具有富含Co的表面的Co-Re双金属簇。这种优选的双金属结构可以通过首先连续注射Re前体，随后注射Co前体来获得。

应用

在一个实施方案中，本发明考虑了碳纳米管产品，其包含沉积在在此考虑的催化底物上的单壁纳米管，如通过本文考虑的任何方法生产的那些。

在此生产的碳纳米管-催化剂载体组合物可以例如用作电子场致发射器，改进聚合物机械和电气性能的聚合物填料，改进涂层的机械和电气性能的涂层填料，用于陶器材料的填料，和/或燃料-电池电极的部件。这些用途更详细地描述在U. S. 序列号10/834,351和U. S. 序列号60/570,213中，这些专利的全部内容在此引入作为参考。

SWNT在聚合物基质中的分散可以通过“原位-聚合”被最大化。通过这种技术获得的SWNT-聚合物复合材料的性能与相同的聚合物和纳米管的物理混合物的性能相比要好得多。可用于将SWNT引入和分散在聚合物中的方法是微乳液聚合，这对于生产具有非常窄的尺寸分布的聚合物粒子是成熟的方法。这种方法的优点是，与常规的乳液聚合相比，需要实质上较少的表面活性剂来使含水介质内部的反应性疏水性微滴稳定化。其还消除了常规的乳液聚合中出现的单体转移到胶束中的复杂的动力学。通过这种方法制备的SWNT-填充的聚苯乙烯(SWNT-PS)和苯乙烯-异戊二烯复合材料显示出特殊的物理特征，例如：均匀的黑色着色；在甲苯中以及在四氢呋喃(THF)中的高溶解度；

和半导体到电阻性的电性能。

原位聚合技术还可以用来制备纳米管/催化剂复合材料在不同的基质中的优良分散体。此外,这些复合材料可以通过在纳米管被生产之前将活性剂加入到复合材料或者裸露的催化剂中而针对特定聚合物的原位聚合进行选择性地控制。

例如,我们已经制备了SWNT/Co-Re/SiO₂复合材料,其已经用铬掺杂,使得其对于乙烯的原位聚合具有活性。在此描述的任何带有SWNT的催化剂粒子均可用于通过原位聚合形成聚合物。原位聚合的方法和由此生产的聚合物混合物的用途更详细地描述于U.S.系列号10/464,041,该专利的全部内容在此明确地引入作为参考。

在不背离以下权利要求中限定的本发明范围的前提下,可以对在此描述的各种组合物、组分、要素和组合体的结构和操作或者对在此描述的方法的步骤或者步骤的顺序进行修改。

引用的参考文献

1. Yakobson, B. I.; Smalley, R. E. Amer. Scientist. 1997, 85, 324.
2. Kong, J. A.; Cassell, A. M.; Dai, H. Chem. Phys. Lett. 1998, 292567.
3. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Chem. Phys. Lett. 1999, 313, 91.
4. Dai, H. Surf. Sci. 2002, 500, 218.
5. Kitiyanan, B.; Alvarez, W. E.; Harwell, J. H.; 和 Resasco, D. E. Chem. Phys. Lett. 2001, 317, 497.
6. Herrera, J. E.; Balzano, L.; Borgna, A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E. J. Catal. 2001, 204, 129.
7. Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Science 1997, 275, 187.
8. Rols, S.; Righi, A.; Alvarez, L.; Anglaret, E.; Almairac, R.; Journet, C.; Bernier, P.; Sauvajol, J. L.; Benito, A. M.;

Maser, W. K.; Munoz, E.; Martinez, M. T.; de la Fuente, G. F.; Girard, A.; Ameline, J. C. Eur. Phys. J. B. 2000, 18, 201.

9. Bandow, S.; Asaka, S.; Saito, Y.; Rao, A. M.; Grigorian, L.; Richter, E.; Eklund, P. C. Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 3779.

10. Barraza, H.; Pompeo, F.; O'Rear, E.; Resasco, D. E., nano Letters 2, 2002, 797-802.

11. Grady, B. P.; Shanbaugh, R. L.; Resasco, D. E., Journal of Physical Chemistry B 106, 2002, 5852-5858.

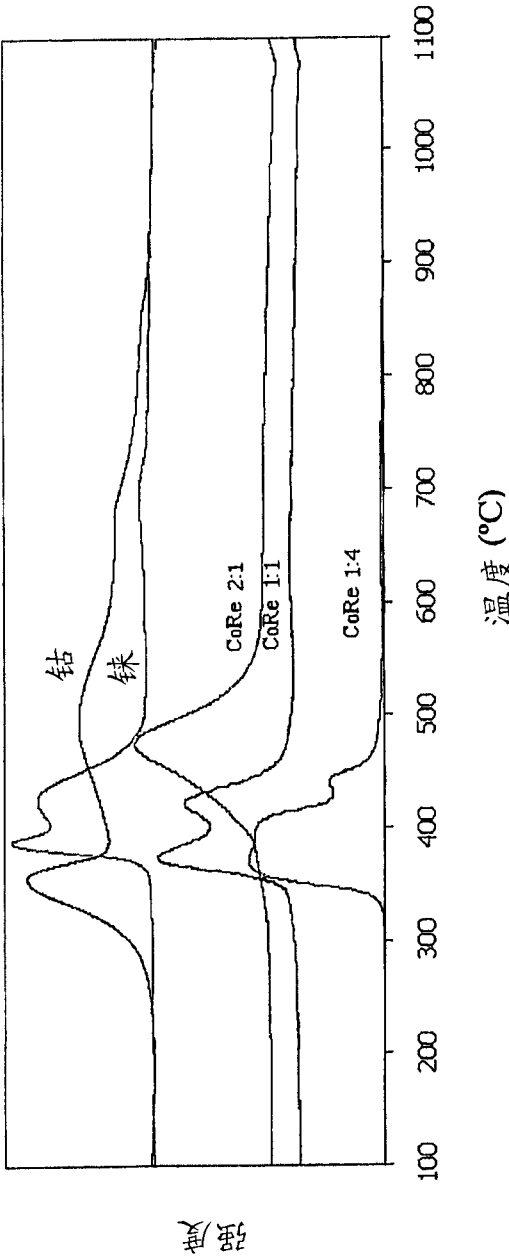


图 1

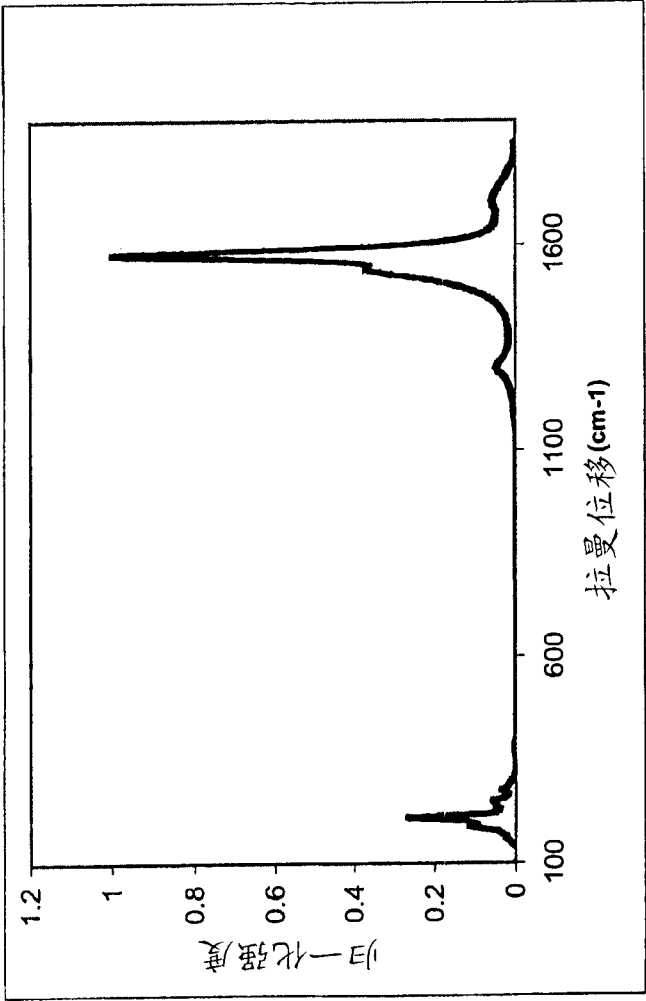


图 2

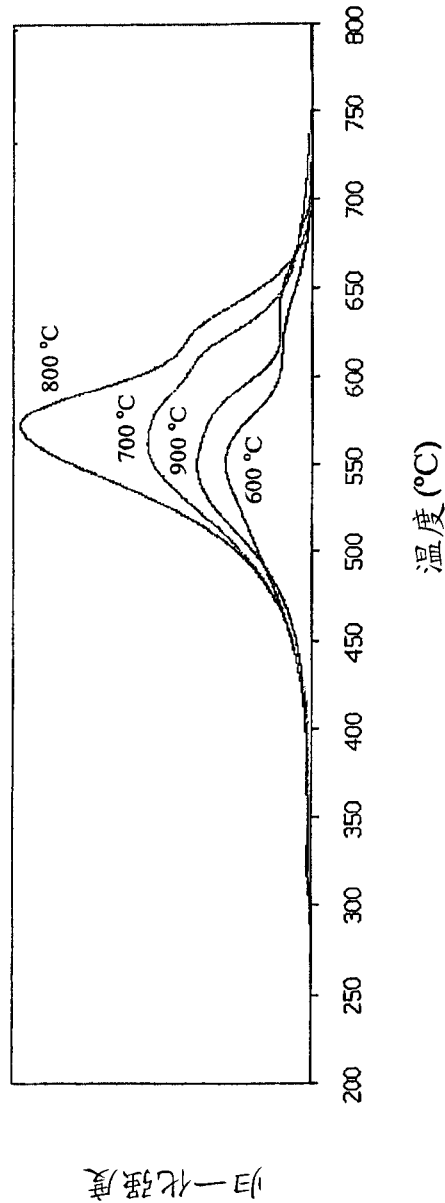


图 3

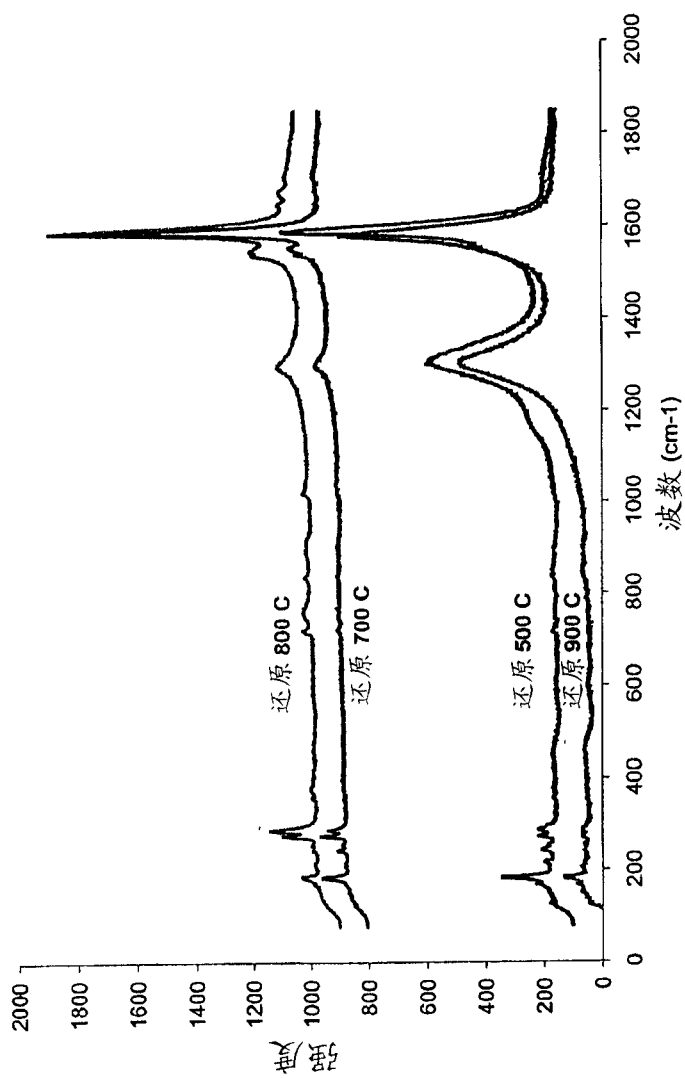


图 4

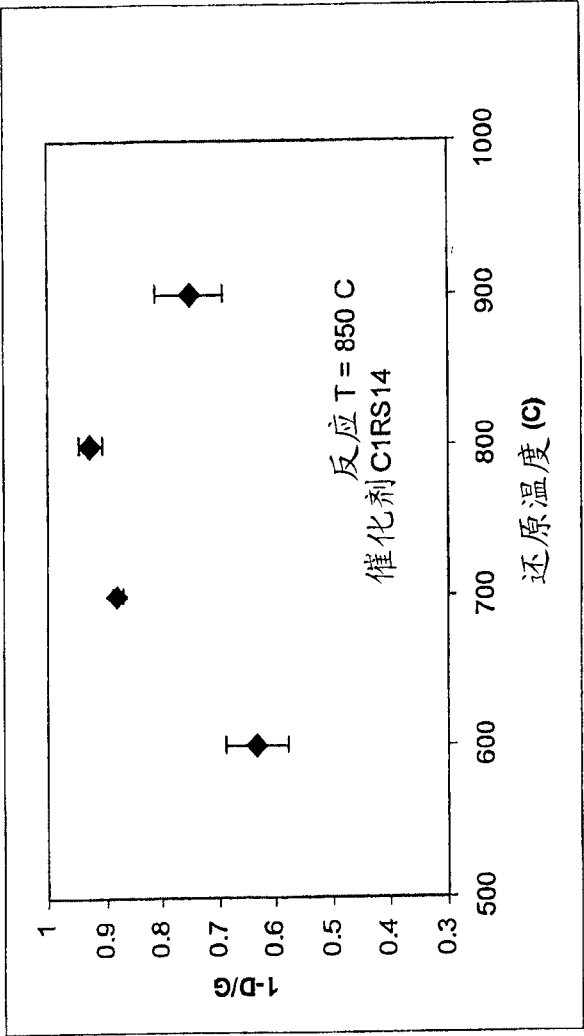


图 5

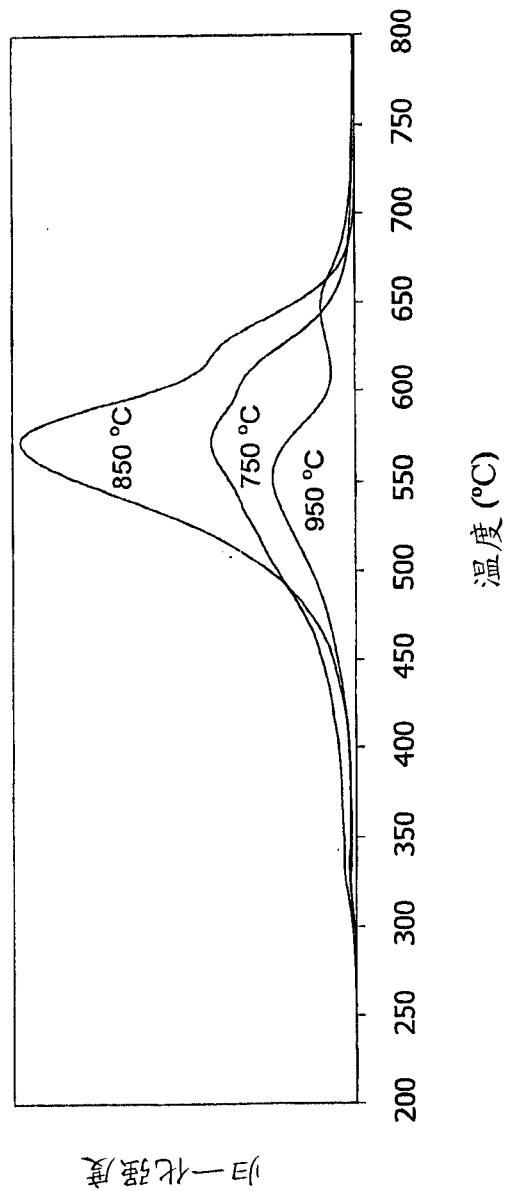


图 6

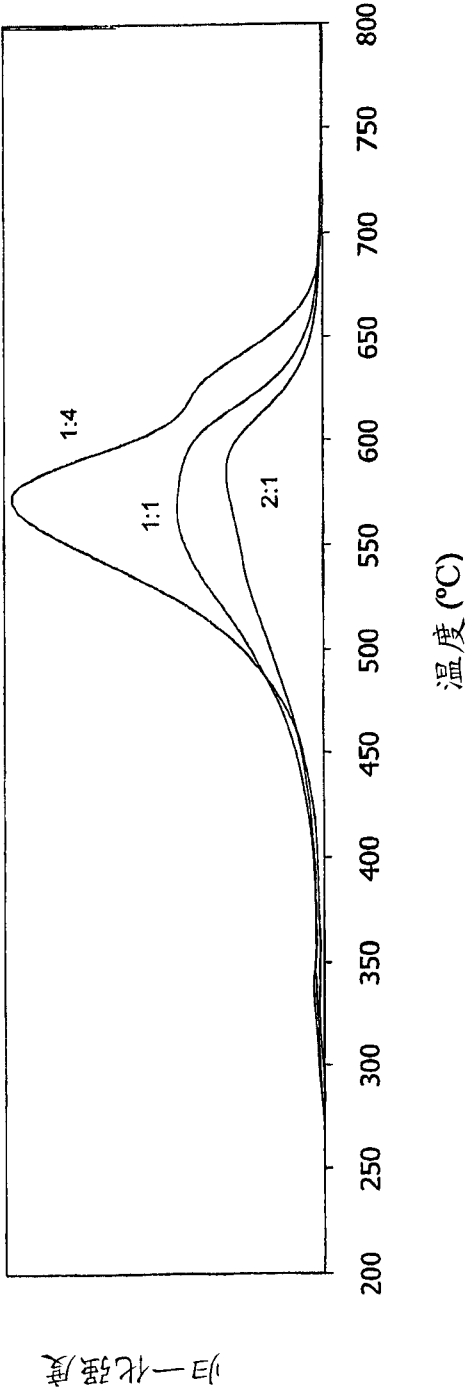


图 7