

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510037242.9

[45] 授权公告日 2009年4月29日

[11] 授权公告号 CN 100482583C

[22] 申请日 2005.9.9

[21] 申请号 200510037242.9

[73] 专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司
地址 518109 广东省深圳市宝安区龙华镇
油松第十工业区东环二路2号

共同专利权人 鸿海精密工业股份有限公司

[72] 发明人 何纪壮 萧博元 张庆州

[56] 参考文献

CN1532143A 2004.9.29

WO2004059713A1 2004.7.15

CN1433962A 2003.8.6

US2004132269A1 2004.7.8

审查员 董刚

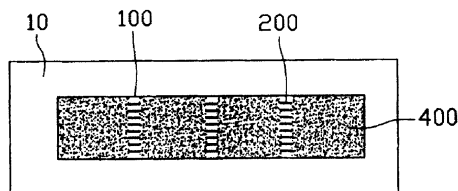
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

[54] 发明名称

加工碳纳米管的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种加工碳纳米管的方法，其包括以下步骤：提供一碳纳米管阵列；于碳纳米管阵列上形成至少一保护膜片段，该保护膜片段具有至少两条相互平行的直线对边，该平行直线对边与碳纳米管轴向方向垂直；使碳纳米管阵列上未设置保护膜片段的部位断裂；修饰处理碳纳米管的断裂部位，从而得到长度与保护膜片段的两平行直线对边的间距相同的碳纳米管片段。



1. 一种加工碳纳米管的方法，其包括以下步骤：
提供一碳纳米管阵列；
在碳纳米管阵列上形成至少一保护膜片段，该保护膜片段具有至少两条相互平行的直线对边，该平行对边与碳纳米管轴向方向垂直；
使碳纳米管阵列上未设置保护膜片段的部位断裂；
修饰处理碳纳米管的断裂部位，从而得到长度与保护膜片段的两平行直线对边的间距相同的碳纳米管片段。
2. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该碳纳米管阵列上形成多个保护膜片段。
3. 如权利要求2所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该多个保护膜片段的两条平行直线对边两两相互平行。
4. 如权利要求2所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该多个保护膜片段的两条平行直线对边的间距相同。
5. 如权利要求2所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该多个保护膜片段的两条平行直线对边的间距不同。
6. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，在碳纳米管阵列上形成保护膜片段的方法包括旋转涂覆法或浸镀法。
7. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该保护膜片段的材质包括多晶硅或氮化硅。
8. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，使未设置保护膜片段的部位断裂的方法采用化学法。
9. 如权利要求8所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该化学法包括氧化法、双键加成反应法或自由基加成反应法。
10. 如权利要求9所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该氧化法采用臭氧为氧化剂。
11. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该修饰断裂的碳纳米管片段的方法采用湿式球磨研磨法。
12. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，该修饰处理断裂

的碳纳米管片段之前预先将保护膜片段除去。

13. 如权利要求1所述的加工碳纳米管的方法，其特征在于，在碳纳米管阵列上形成保护膜片段的方法包括步骤：

提供一掩具，其上设置有至少一通孔，该通孔具有至少两条相互平行的直线对边；

将该掩具设置于碳纳米管阵列上，使通孔的两条平行直线对边与碳纳米管轴向方向垂直，部分碳纳米管阵列从通孔中裸露出；

在裸露的碳纳米管阵列上形成保护膜片段。

加工碳纳米管的方法

【技术领域】

本发明涉及一种加工碳纳米管的方法。

【背景技术】

自1991年日本NEC公司的Iijima发现碳纳米管以来,由于碳纳米管具有许多优异而独特的光学、电学及机械性质,呈现出非常广泛的应用前景。碳纳米管具有优良的导热性能以及独特的力学性能,利用碳纳米管作为填充物与工程材料复合的技术成为研究碳纳米管应用的重要方向之一。

以碳纳米管作为填充材料的复合材料往往需要大量碳纳米管,为使填充后的复合材料具有均匀的力学或其它物理性质,要求碳纳米管具有单一性质,例如具有均匀的长度与直径。另外,碳纳米管的另一重要应用领域是场发射显示器。一般而言,场发射显示器所采用的碳纳米管需具有均一长度,以使碳纳米管发射电子的特性更为一致,使显示器产生更为均匀的亮度及优良的显示效果。

目前大量制造碳纳米管的工艺方法有很多种,包括化学气相沉积法、激光蒸发法及电弧放电法等,但是上述方法制得的碳纳米管或比较杂乱,或长度不均匀。随着工艺技术的发展,人们发现通过改善化学气相沉积法,控制其反应时间可以得到比较均匀单一长度的碳纳米管。但是,该方法通过控制反应时间来控制长度,其精确度不高,同时,生长一次只能控制一种尺寸,其研究与应用受到限制。

一申请号为093114422的中国台湾专利申请揭示一种制备均一长度碳纳米管的方法,其具体过程是将碳纳米管阵列浸润于液相高分子体系,使液相高分子体系转化为固相,生成分布有碳纳米管的高分子复合材料,在碳纳米管阵列预定高度,沿垂直于碳纳米管阵列轴向切割该高分子复合材料,形成厚度均匀的高分子复合材料薄膜,除去高分子复合材料薄膜中的高分子材料,得到大量长度均一的碳纳米管。该方法是首先将已制备的长度不一的碳纳米管阵列转化为固相高分子复合材料,然后通过切割方式得到均一长度的碳纳米管阵列,此过程中,碳纳米管阵列需经过两次与固相高分子复合材料相互

转化的过程，转化过程会影响碳纳米管的产率，且存在对碳纳米管阵列性能影响的隐患。

因此，有必要提供一种无需将碳纳米管转化为其它材料，且可直接获得均匀长度碳纳米管的加工方法。

【发明内容】

以下，将以实施例说明一种无需将碳纳米管转化为其它材料，且可直接获得均匀长度碳纳米管的方法。

本发明实施例提供一种加工碳纳米管的方法，其包括以下步骤：提供一种碳纳米管阵列；在碳纳米管阵列上形成至少一保护膜片段，该保护膜片段具有至少两条相互平行的直线对边，该平行对边与碳纳米管轴向方向垂直；使碳纳米管阵列上未设置保护膜片段的部位断裂；修饰处理碳纳米管的断裂部位，从而得到长度与保护膜片段的两平行直线对边的间距相同的碳纳米管片段。

上述实施例中，使碳纳米管阵列上未设置保护膜片段的部位断裂采用化学法。

本发明实施例加工碳纳米管的方法，与现有技术相比具有以下优点：首先，利用一保护膜将所需适当长度的碳纳米管片段保护起来，利用化学法将未覆保护膜的部位断裂，配合修饰处理，去除碳纳米管断裂部位上残留的侧链，以使碳纳米管片段的碳环结构完整且不带侧链，从而获得结构完整、无侧链的多个碳纳米管片段，且属于同一片段的碳纳米管具有均一长度；其次，该加工方法可在碳纳米管上形成多个长度不同的保护膜片段以获得不同长度的碳纳米管片段，且各片段所属的碳纳米管具有相同长度，适用于大批量加工碳纳米管；再次，该加工过程，未将碳纳米管转化为其它材料，不存在转化过程的损耗，并避免碳纳米管性能的改变。

【附图说明】

图1是本发明实施例生长碳纳米管阵列的装置示意图。

图2是本发明实施例所生长出的碳纳米管阵列的示意图。

图3是本发明实施例的基底上设置掩具的示意图。

图4是本发明实施例的碳纳米管阵列上形成保护膜的示意图。

图5是本发明实施例所制备的带有侧链的等长碳纳米管片段的示意图。

图6是本发明实施例所制备的等长碳纳米管片段示意图。

【具体实施方式】

下面将结合附图及实施例进一步详细说明加工碳纳米管的方法。

本实施方式加工碳纳米管的方法包括以下步骤：提供一碳纳米管阵列；在碳纳米管阵列上形成至少一保护膜片段，该保护膜片段具有至少两条相互平行的直线对边，该平行对边与碳纳米管轴向方向垂直；使碳纳米管阵列上未设置保护膜片段的部位断裂；修饰处理碳纳米管的断裂部位，从而得到长度与保护膜片段的两平行直线对边的间距相同的碳纳米管片段。

下面将逐步说明一种加工碳纳米管的方法。

首先，提供一碳纳米管阵列。

本实施例中，碳纳米管阵列可采用化学气相沉积法制备。如图1所示，在一基底10上形成一矩形凹槽100，该凹槽100的长度、宽度及深度可根据需要预设，如根据待制备的碳纳米管的数量设定凹槽100的体积，本实施例中，该凹槽100的长度可设置为 $1\mu\text{m}$ （微米）。凹槽100的制作方法可采用微机电蚀刻，化学蚀刻等方法。基底10的材料可选用玻璃、石英、氧化铝等绝缘材料、多晶硅、石墨等半导体材料或金属类导电材料。本实施例采用多晶硅。可以理解，可在基底10上设置多个相同或不同尺寸的凹槽100，以实现一次加工大量碳纳米管。

该凹槽沿其长度方向上具有一第一侧面110及与之相对的一第二侧面130。在该第一侧面110上均匀形成一催化剂薄膜120，该催化剂薄膜120的形成方法可选用热沉积、电子束沉积或溅射法等其它方法。该催化剂薄膜120的材料选用铁，也可选用其它用于生长碳纳米管的催化剂材料，如氮化镓、钴、镍及其合金材料等。并且，在该第二侧面130上形成一电极140，其与一电源(图未示)相连，以便于后续步骤形成一电场。当然，也可不设置电极140，而是直接将凹槽100置于一电场中，该电场方向与第一侧面110垂直。

将催化剂薄膜120进行氧化处理，使其被氧化而成为催化剂颗粒(图未示)，再将分布有催化剂颗粒及电极140的基底10放置于一反应炉中(图未示)，并加热至碳纳米管生长温度下，例如 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下，通入碳源气，生长出碳纳米管阵列200，如图2所示，控制生长时间使碳纳米管阵列的长度到达第二侧面130为止，该碳源气可为乙炔、乙烯等气体。

本发明实施例中的碳纳米管阵列200不限于设置于凹槽100中，且碳纳米管制备方法也不限于此。将多个碳纳米管相互平行地排布于一基板上，同样可进行后续的制程。有关碳纳米管阵列200的生长方法已较为成熟，具体可参阅文献Science, 1999, vol. 283, p. 512-414与文献J.Am.Chem.Soc, 2001, vol. 123, p. 11502-11503, 此外美国专利第6,350,488号也公开了一种生长大面积碳纳米管阵列的方法。

其次，在碳纳米管阵列200上形成一保护膜片段400。

碳纳米管阵列200上可形成一个保护膜片段400，或多个保护膜片段400，每个保护膜片段400的长度可以相同，也可不同，具体情况根据实际所需而定。保护膜片段400至少具有两个相互平行的直线对边，且该两平行直线边与待加工碳纳米管轴向方向垂直，两平行边的间距即为所需碳纳米管片段的长度，保护膜片段400的形状可为矩形、正方形或其它所需形状。保护膜片段400在碳纳米管阵列200上可规则排布也可不规则排布，只要有两平行直线边与待加工碳纳米管轴向方向垂直便可。例如，保护膜片段400可沿碳纳米管轴向间隔排布，相邻保护膜片段400间距可相同，也可不相同。若碳纳米管阵列200上形成多个保护膜片段400时，最好使每个保护膜片段400的两平行直线边两两相互平行；多个保护膜片段400的长度可以相同，也可不相同，以便用于同时制备不同长度的碳纳米管片段。

例如同时大量制备长度为200nm与300nm的碳纳米管片段时，需在碳纳米管阵列上形成多个长度分别为200nm与300nm的保护膜片段，该两种长度的保护膜片段可间隔排布；也可在待加工的碳纳米管阵列的一端上间隔排布多个长度200nm保护膜片段，另一端上间隔排布多个长度300nm的保护膜片段，这样进行后续加工，可得到大量长度200nm与300nm的碳纳米管片段。

本实施例以加工长度为200nm的碳纳米管片段为例，如图3所示，将一掩具300设置于基底10上，该掩具300上开设多个通孔310，该通孔310至少有两个相互平行的直线边，且该两平行直线边与待加工碳纳米管径向方向平行，通孔310的形状可为矩形或其它所需形状。该多个通孔310的两平行边的间距均相同，且该间距等于待制备的碳纳米管片段210的长度，即等于200nm。本实施例中，通孔310为矩形孔，该矩形长度与待制备碳纳米管片段210的长度相同，即为200nm，其宽度不小于凹槽100的宽度。

掩具300的面积大于或等于基底10的面积,最好与基底10面积相同,以便与基底10完全配合。如前所述,由于凹槽100长度为 $1\mu\text{m}$,即前述步骤所制备的碳纳米管阵列长度约为 $1\mu\text{m}$,因此,可采用一长度为 $1\mu\text{m}$ 的掩具300,其上开设有多个间隔排列且长度为200nm的通孔310,该孔的数量可为四个或小于四个,相邻通孔310的间距可相同或不同,结合碳纳米管阵列200的总长度以及待制备碳纳米管片段210的长度,通孔310的间距尽可能最小,以使后续化学反应所残留的侧链长度尽可能最短,利于修饰处理。

本实施例掩具300上开设四个长度均为200nm的通孔310,且相邻通孔的间距相同。将掩具300设置于基底10上,使通孔310的长度方向与碳纳米管阵列200的长度方向平行,此时部分碳纳米管阵列200,即碳纳米管片段210从通孔310中露出,由于通孔310长度为200nm,故从其中露出的碳纳米管片段210长度为200nm。

如图4所示,将一保护膜片段400形成于从通孔310中露出的碳纳米管片段210上,其形成方法可采用包括旋转涂覆法或浸镀法在内的任何适当方法,保护膜片段400的材质选用难以被氧化的材料,如多晶硅、氮化硅、金属硅化物等。本实施例采用旋转涂覆法形成保护膜片段400,该保护膜片段400材质为多晶硅。例如采用以下方法形成保护膜片段400:将设置有掩具300的基底10放置于一旋转涂覆机上;将多晶硅溶液形成于从通孔310中露出的碳纳米管片段210上;高速旋转基底10使多晶硅溶液形成凝胶,当然,可根据需要控制旋转时间以得到所需厚度的多晶硅凝胶;在一定温度下进行退火处理使凝胶固化得到多晶硅保护膜片段400。

再次,使碳纳米管阵列200上未设置保护膜的部位断裂。

使碳纳米管阵列200上未设置保护膜片段400的部位断裂的方法,是利用化学法使碳纳米管结构中的碳环发生断裂,该化学方法一般包括氧化法、双键加成反应法或自由基加成反应法,采用上述几种方法可能会形成的侧链包括 $-\text{COOH}$ (羧基)、 $-\text{NH}_2$ (氨基)、长链烷基、酰基、羟基、醛基等。

本实施例中,采用氧化法使碳纳米管阵列上200未设置保护膜片段400的部位发生断裂,其中氧化剂为臭氧。具体过程为:移去掩具300,将基底10置于一反应器中,向该反应器中通入臭氧,进行加热反应,碳纳米管阵列200上未设置保护膜的部位将会被氧化使碳环发生断裂,形成一些侧链211连接于

相邻未发生反应的六元碳环上，控制反应温度及时间，尽量使碳纳米管阵列200完全反应，碳纳米管阵列200上未设置保护膜的部位基本全部断开，得到带有侧链211且长度基本为200nm的碳纳米管片段210，如图5所示。

最后，对碳纳米管阵列200的断裂部位进行修饰处理，从而得到适当长度的碳纳米管片段210。

根据上述步骤，上述带有侧链211的碳纳米管片段210上仍覆有保护膜片段400，进行修饰处理之前需要预先除去保护膜片段400。由于本实施例中保护膜片段400的成份为多晶硅，可采用氢氧化钾或氢氧化四钾铵 $((\text{CH}_3)_4\text{NOH})$ 溶液将其除去。即将覆有保护膜片段400且带有侧链211的碳纳米管片段210与过量氢氧化钾溶液混合，充分溶解掉保护膜片段400，并将带有侧链211的碳纳米管片段210清洗、烘干。

去除碳纳米管片段210上所残留的侧链211，可采用湿式球磨研磨法，如将上述带有侧链211的碳纳米管片段210放置于一容器中，该容器中装有分散液、碳纳米管及球磨粒子，球磨粒子可采用氧化锆球、氧化铈球、氧化铝球、不锈钢球或聚氨酯球等，球磨粒子直径大于碳纳米管尺寸，分散液可选用低沸点高挥发性有机溶剂，如甲醇、乙醇等。本实施例采用乙醇为分散液，微米级氧化锆球为球磨粒子，研磨过程中，碳纳米管与氧化锆球之间或者碳纳米管之间会进行撞击研磨，由于碳纳米管基本为六圆环结构，本身具有较好的强度及韧性，而碳纳米管的侧链211与六圆环上的碳原子间结合力较小，在一定研磨条件下，该侧链经反复撞击研磨将会发生应力破坏而断裂，控制研磨时间，使碳纳米管片段210上的侧链211尽量完全被去除。

研磨后的碳纳米管片段210与乙醇及氧化锆球混合于一起，应该将三者分离，由于氧化锆球为微米级，与长度200nm的碳纳米管片段210差异较大，且碳纳米管片段210长度均一，可选用一孔径为200nm的筛网，将碳纳米管片段210及乙醇的混合物与氧化锆球分开。又，因乙醇是低沸点高挥发性有机溶剂，可通过加热蒸发法或减压蒸馏法将其从碳纳米管片段210中除去，从而得到长度为200nm的均一碳纳米管片段210盛放于容器20中，如图6所示。

本发明实施例加工碳纳米管的方法，与现有技术相比具有以下优点：首先，利用一保护膜将所需适当长度的碳纳米管片段保护起来，利用化学法将未覆保护膜的部位断裂，配合修饰处理，去除碳纳米管断裂部位上残留的侧

链，以使碳纳米管的碳环结构完整且不带侧链，从而获得结构完整、无侧链的多个碳纳米管片段；其次，该加工方法于碳纳米管上形成复数长度不同的保护膜以获得不同长度的碳纳米管片段，且各片段所属的碳纳米管具有相同长度，适用于大批量加工碳纳米管；再次，该加工过程，未将碳纳米管转化为其它材料，不存在转化过程的损耗，并避免碳纳米管性能的改变。

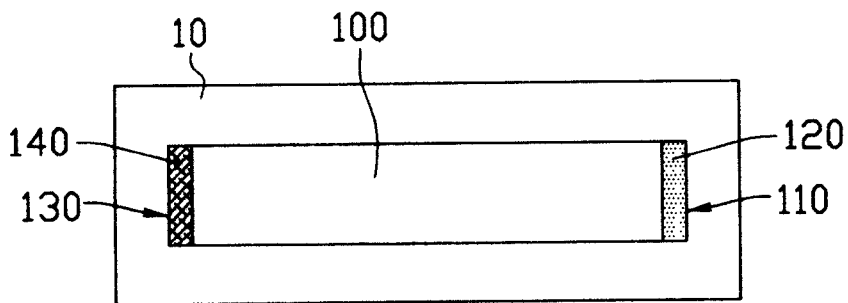


图 1

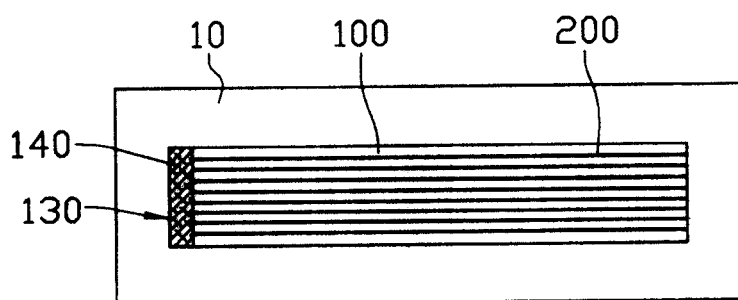


图 2

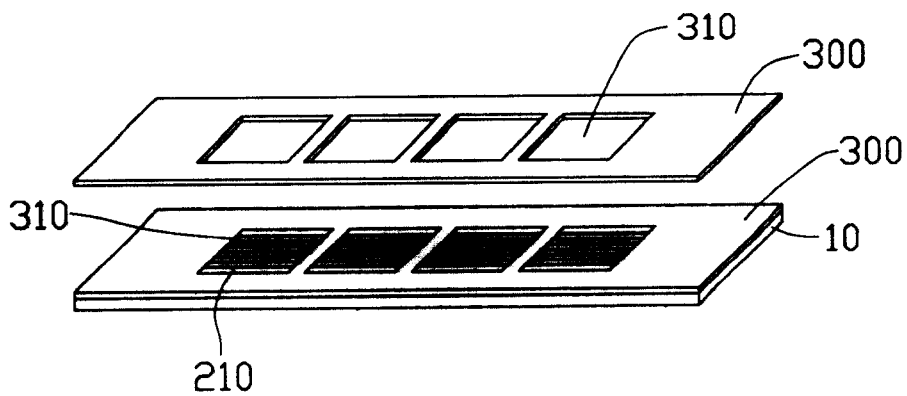


图 3

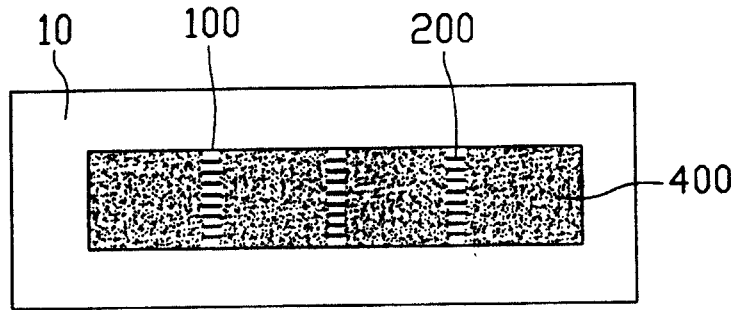


图 4

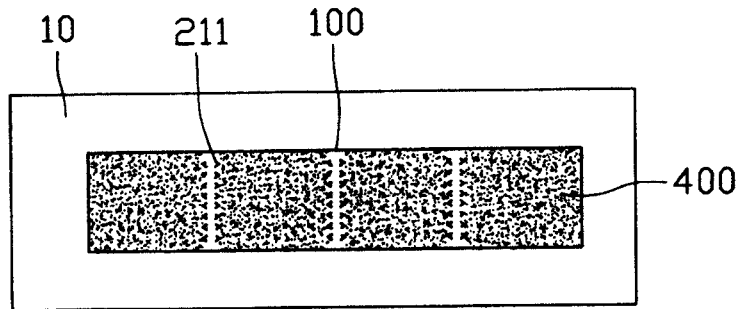


图 5

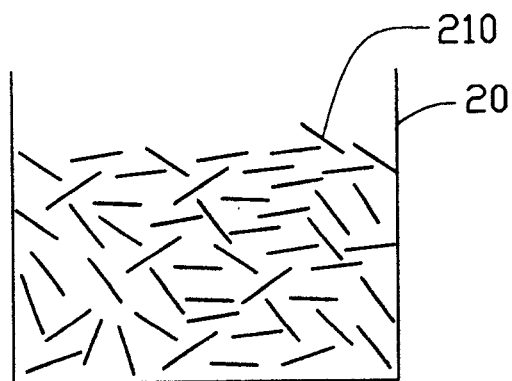


图 6