

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103466592 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201310199156.2

B82Y 30/00(2011.01)

(22) 申请日 2005.03.09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2002/0102203 A1, 2002.08.01, 全文.

20040365 2004.03.09 FI

WO 02/076887 A2, 2002.10.03, 权利要求

(62) 分案原申请数据

1-3, 说明书第6页第20-23行.

200580014755.6 2005.03.09

审查员 白璐

(73) 专利权人 卡纳图有限公司

地址 芬兰韦斯特考格

(72) 发明人 埃斯科·卡宾耐 大卫·P·布朗

艾伯特·G·纳斯布林 姜华

安娜·莫萨拉

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书20页 附图14页

(54) 发明名称

单壁、多壁、官能化和掺杂的碳纳米管及其复合材料

(57) 摘要

本发明涉及单壁和多壁碳纳米管 (CNT)、官能化的 CNT 和性能受控的碳纳米管复合材料，涉及由预制备的催化剂颗粒和碳源在有试剂和添加剂存在下气雾合成单壁和多壁碳纳米管、官能化的 CNT 和性能受控的碳纳米管复合材料的方法，涉及由其组成的功能、基质和复合的材料以及在连续和分批 CNT 反应器中由其制备的结构和设备。本发明允许 CNT 合成、其纯化、掺杂、涂覆、混合以及沉积等工艺的全部或部分组合在一连续的工序中，并且其中催化剂合成、CNT 合成、及其官能化、掺杂、涂覆、混合以及沉积可被分别控制。

B

CN 103466592

1. 一种从气相生产碳纳米管的方法,其特征在于所述方法包括下述步骤:

通过催化剂材料的物理蒸气成核来生产催化剂颗粒,其中所述催化剂颗粒是通过使过饱和蒸气成核来形成的;

将预制备的气雾的所述催化剂颗粒引入到反应器中;

将一种或多种碳源引入到所述反应器中;以及

在所述反应器中混合预制备的气雾的所述催化剂颗粒和一种或多种碳源以生产碳纳米管。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述催化剂材料包括一种或多种金属。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述过饱和蒸气是来自由一种或多种金属或金属合金组成的一种或多种电阻加热丝的蒸发;来自金属或合金的电弧放电、火花放电或静电放电;来自传导加热的金属或合金的蒸发;或来自辐射加热的金属或合金的蒸发。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述过饱和是通过对流热交换、传导传热和/或辐射传热和/或绝热膨胀而引起的气体冷却的方式产生的。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述催化剂颗粒是在所述反应器中碳纳米管合成之前生产的。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于预制备的气雾的所述催化剂颗粒是在被引入到所述反应器之前根据一种或多种颗粒性质分类的。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于预制备的气雾的所述催化剂颗粒是按迁移率大小分类的、按质量分类的、按溶解度分类的、按反应性分类的、按惯性分类的、按热泳分类的、按扩散性分类的、按电荷分类的、按结晶性分类的、和/或按重力分类的。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法,其特征在于预制备的气雾的所述催化剂颗粒是通过微分迁移率分析仪或质谱仪分类的。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述碳源包括碳氢化合物。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述碳源包括甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯、苯、甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、C₁₅H₃₂、C₁₆H₃₄、C₁₇H₃₆、C₁₈H₃₈、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、丙酮、甲基乙基酮、甲酸、乙酸和/或一氧化碳。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述方法还包括使用一种或多种试剂,其中,

所述试剂被用于参加与一种或多种催化剂颗粒前体、和/或与一种或多种预制备的气雾的催化剂颗粒、和/或与一种或多种碳源、和/或与沉积在碳纳米管上的无定形碳、和/或与碳纳米管的化学反应。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于试剂与催化剂颗粒前体和/或与预制备的气雾的催化剂颗粒的化学反应是用于促进碳纳米管形成,和/或试剂与无定形碳的化学反应是用于碳纳米管纯化,和/或试剂与碳纳米管的化学反应是用于碳纳米管的官能化和/或碳纳米管的掺杂。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法,其特征在于所述试剂是乙醇、H₂、H₂O、NO、CO₂、PH₃和/或NH₃。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述方法还包括下述步骤:

使用一种或多种添加剂以形成复合碳纳米管。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在一个或多个反应器中的停留时间、温度、和 / 或催化剂颗粒性质、和 / 或催化剂颗粒浓度、和 / 或试剂浓度、和 / 或碳源浓度的历程被控制。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于有两种或多种存在的催化剂颗粒供料, 所述催化剂颗粒供料包括基本上相似的大小、组成、浓度、状态和 / 或形态的颗粒, 或包括两种或多种不同的大小、组成、浓度、状态和 / 或形态的颗粒。

17. 一种从气相生产单壁和多壁碳纳米管和复合碳纳米管的装置, 其特征在于所述装置包括 :

一个或多个碳纳米管反应器 ;

一种或多种能源, 其为所述碳纳米管反应器提供能量 ;

一种或多种预制备的气雾催化剂颗粒的源, 其被引入所述碳纳米管反应器, 其中所述预制备的气雾催化剂颗粒通过催化剂材料的物理蒸气成核制备, 其中所述预制备的气雾催化剂颗粒是通过使过饱和蒸气成核来形成的 ; 以及

一种或多种碳源, 其被引入到所述碳纳米管反应器中 ;

其中, 所述一个或多个碳纳米管反应器用于通过混合和加热所述预制备的气雾催化剂颗粒和一种或多种碳源来生产碳纳米管。

18. 根据权利要求 17 所述的装置, 其特征在于所述装置包括一个或多个预反应器, 以生产预制备的气雾催化剂颗粒。

19. 根据权利要求 18 所述的装置, 其特征在于所述预反应器用热丝发生器以生产预制备的气雾催化剂颗粒。

20. 根据权利要求 18-19 的任一项所述的装置, 其特征在于所述装置还包括一种或多种下述设备 :

一个或多个预制备的气雾的催化剂颗粒分类器 ;

一个或多个碳纳米管取样器 ;

一个或多个碳纳米管分类器 ;

一种或多种能源, 其向所述预反应器提供能量 ;

一种或多种试剂, 其供给所述碳纳米管反应器 / 预反应器 ;

一个或多个气雾取样器和 / 或气雾分类器, 抽取全部或部分所述碳纳米管气雾流 ;

一种或多种添加剂, 其添加到所述碳纳米管反应器和 / 或预反应器以产生复合碳纳米管气雾 ;

一个或多个气雾取样器和 / 或气雾分类器, 抽取全部或部分复合碳纳米管气雾流。

21. 根据权利要求 18-19 的任一项所述的装置, 其特征在于所述反应器和 / 或所述预反应器的表面含有包括在一种或多种催化剂颗粒之内的材料, 或者所述反应器和 / 或所述预反应器的表面用包括在一种或多种催化剂颗粒之内的材料饱和。

22. 根据权利要求 18-19 的任一项所述的装置, 其特征在于有两个或多个预反应器, 并且所述预反应器是并联操作的, 并且所述并联的预反应器是在基本相似的条件下和 / 或用基本相似的材料操作的, 以生产基本相似的大小、组成、浓度、状态和 / 或形态的预制备的催化剂颗粒, 或所述并联的预反应器是在不同的条件下和 / 或用不同的材料和 / 或方法操

作的,以生产两种或多种不同的大小、组成、浓度、状态和 / 或形态的预制备的催化剂颗粒。

23. 根据权利要求 17-19 的任一项所述的装置,其特征在于所述反应器是并联操作的,并且所述并联的反应器是在基本相似的条件下和 / 或用基本相似的材料操作的,以生产具有基本相似的长度、直径、形态和 / 或手性的碳纳米管,或所述并联的反应器是在不同的条件下和 / 或用不同的材料和 / 或方法操作的,以生产具有两种或多种不同的长度、直径、形态和 / 或手性的碳纳米管。

24. 根据权利要求 18-19 的任一项所述的装置,其特征在于所述反应器的长度、体积和 / 或壁温和 / 或碳源和 / 或试剂和 / 或载气的流速被用于控制所述反应器和 / 或预反应器中的催化剂颗粒和 / 或碳纳米管和 / 或复合碳纳米管的停留时间和 / 或温度历程。

单壁、多壁、官能化和掺杂的碳纳米管及其复合材料

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 3 月 9 日,申请号为“200580014755.6”,发明名称为“单壁、多壁、官能化和掺杂的碳纳米管及其复合材料(其对应英文原文为 :Single, Multi-wall ed, Functionalized and Doped Carbon Nanotubes and Composites Thereof)”的申请的分案申请。

[0002] 1. 发明背景

发明领域

[0003] 本发明涉及单壁和多壁碳纳米管 (CNT)、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料,涉及由预制备的催化剂颗粒和碳源在有试剂和添加剂存在下气雾合成单壁和多壁碳纳米管、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料的方法,涉及由其组成的功能、基质和复合的材料以及在连续和分批 CNT 反应器中由其制备的结构和设备。

[0004] 相关技术的描述

[0005] 对碳纳米管具有很大兴趣,因为它们显示独特和有用的化学和物理性质,例如关于它们的形态、韧性、导电性和导热性以及磁性。自从它们被发现, CNT 一直是深入研究和许多专利的课题,科学文章和书籍一直致力于它们的合成、性质和应用。纳米管最先由 Iijima (Nature 1991, 354, 56) 在氩环境中的石墨电极之间的直流电弧放电的方法中首次观察到。通过那种方法生产碳纳米管的典型温度是约 2000–3000 °C。此后,不同的作者描述生产碳纳米管的其它方法,其允许增加产率和显著降低温度,例如 [Jiao 和 Seraphin, J. Phys. & Chem. Solids 2000, 61, 1055; Hafner 等人, Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 195]。例如已经显示过渡金属的存在降低管生产所需的典型温度 (例如 Jung 等人 Diamond and Related Materials 2001, 10, 1235; Govindaraj 等人 Materials Research Bulletin 1998, 33, 663; Shyu 和 Hong, Diamond and Related Materials 2001, 10, 1241)。自从它们被发现,几种不同生产方法已经被引入合成 CNT。这些方法可大范围地分成化学和物理的,依据从含碳的前体分子释放碳原子使用的方法。在物理方法中例如电弧放电 (Iijima, Nature 1991, 354, 56) 和激光烧蚀 (Guo 等人, Chem. Phys. Lett. 1995, 24349), 高能输入用于释放管合成所需的碳原子。化学方法依赖碳原子化,通过碳前体在过渡金属颗粒表面上的分解。依据 CNT 生长发生的位置,用于它们生产的化学方法可分为表面承载的,也称为 CVD (化学蒸气淀积) [例如 Dai 等人, Chem. Phys. Lett. 1996, 260, 471] 和气雾 [例如 Bladh, Falk, 和 Rohmund, Appl. Phys. A, 2000, 70317; Nasibulin 等人, Carbon, 2003, 41, 2711] 合成。在 CVD 方法中,碳前体沉积和 CNT 形成发生在载于基质上的催化剂颗粒的表面上。在气雾合成中,催化剂颗粒在气相中。术语“气相合成”和“漂浮催化方法”也已经用于这种方法的文献中。我们用术语“气雾合成”特指完全在气相中发生的方法。

[0006] 本专利描述的方法是生产单壁和多壁 CNT, 官能化的 CNT 和 CNT 复合材料及其基质的新方法。这种新方法需要预制备的催化剂颗粒或生产有窄分布性质的预制备的催化剂颗粒、碳源、当需要的时候的试剂、当需要的时候的能量源以及流量控制系统的方

法。新方法优于现存方法的原则上的优势是它允许对引入催化剂颗粒和 CNT 合成的分别控制。在其它方法中,催化剂颗粒是通过气体化学反应导致催化剂材料过饱和蒸气的形成 (e. g. WO00/26138) 或从过饱和气体直接进行的物理成核 (例如 WO03/056078) 同时伴有 CNT 合成并且因此不能分别控制。这样引起形成的 CNT 在重要的性质方面有潜在的大的区别例如长度、直径和手性。通过催化剂生产的 CNT 的直径和手性在很大程度上取决于催化剂颗粒性质,特别是催化剂的粒度。虽然专利 US2002/102193A 描述了分别生产催化剂颗粒和 CNT 的方法,但是它没有说明控制通过提议的化学成核方法生产的催化剂颗粒的高度不均一的方法,并且因此倾向于产生不均一的 CNT。相反我们的发明提供了或者通过固有地产生有窄颗粒粒度分布的催化剂的工艺 (例如,描述在这种方法中的物理蒸气,或通过提供来自固有地产生宽的催化剂颗粒粒度分布并因此不均一的 CNT 的工艺的窄化的颗粒分布的特定方法 (例如化学成核方法,参考 US2002/102193A),分别引入有很好控制性质的催化剂颗粒的方法。因为生产的 CNT 的工业和科技应用是它们的单独和整体的性质的功能,所以存在对 CNT 的迫切需求和用于生产具有更均一和性能受控的 CNT 和 CNT 复合制品的方法。

[0007] 在我们的方法中,我们使用预制备的颗粒以生产 CNT 和 CNT 复合制品。那些预制备的颗粒可通过传统的方法制备,例如催化剂前体的化学蒸气分解 [例如 Nasibulin 等人, J. Plays. Chem. B, 2001, 105, 11067.], 通过物理蒸气成核方法,其意味蒸发和随后的蒸气成核,接着由于蒸气凝聚和群集凝结引起的颗粒生长 (例如电阻加热的热丝发生器 (resistive heated hot wire generator), 喷嘴中的绝热膨胀或电弧放电方法), 通过前体溶液液滴的热分解 (例如通过电喷射热分解) 或通过任何可以使用的方法,其或者固有地产生具有窄分布性质的颗粒或者能在 CNT 合成前预分类以得到窄的分布。预制备的颗粒然后被引入 CNT 反应器,在此发生 CNT 合成。因此,本发明将催化剂的生产从 CNT 合成分开并允许在生产工艺中控制每个步骤。为生产性能进一步受控的 CNT, 预制备的颗粒或者作为工艺的一部分生产或者从现存的来源引入,在引入一个或多个 CNT 反应器之前预制备的颗粒可根据粒度、迁移率、形态或其它性质分类。而且,本发明允许连续或分批生产用添加材料涂覆或混合的复合 CNT。另外,本发明提供了生产纯化的、官能化的或复合 CNT 的气体、液体或固体分散物、固体结构、粉末、糊状物、胶体悬浮物和表面沉积物的方法,并且能直接整合成由这类材料制造结构的方法。另外,当与物理成核方法结合使用时,本发明提供更多的优势,允许对 CNT 反应器情况中的条件更好的控制,因为物理成核不引入更多的化学化合物到该环境中,这些化学化合物会干扰 CNT 形成、生长、纯化和 / 或官能化。

[0008] 2. 发明概述

[0009] 本发明涉及单壁和多壁碳纳米管 (CNT)、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料,涉及由预制备的催化剂颗粒和碳源在有零种或多种试剂和零种或多种添加剂存在下气雾合成 (aerosol synthesis) 单壁和多壁碳纳米管、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料的方法,涉及由其组成的功能、基质和复合的材料以及在一个或多个连续和分批 CNT 反应器由其制备的结构和设备。该方法包括下述步骤:

[0010] (a) 形成催化剂颗粒 (也称预制备的颗粒),如果需要;

[0011] (b) 预制备的催化剂颗粒的粒度分类,如果需要;

[0012] (c) 预制备的催化剂颗粒引入 CNT 反应器;

- [0013] (d) 一种或多种碳源引入 CNT 反应器；
[0014] (e) 一种或多种碳源的催化分解；
[0015] (f) CNT 的形成；
[0016] (g) 当期望时，引入零种或多种试剂，其可与碳源一起引入或在 CNT 形成之前、之中或之后分别引入，以促进 CNT 形成，以纯化 CNT，以给 CNT 掺杂，和 / 或官能化所生产的 CNT；(h) 当期望时，引入零种或多种添加剂到 CNT 气雾，以生产 CNT 复合材料；
[0017] (i) 当期望时，收集固体、液体或气体分散体、固体结构、粉末、糊状物、胶体悬浮体形式和 / 或作为表面沉积物的所生产的 CNT 和 / 或 CNT 制品；
[0018] (j) 当期望时，沉积所生产的 CNT 和 / 或复合 CNT 制品的气体分散体到表面上和 / 或进入基质和 / 或层状结构和 / 或设备中。
[0019] 本发明包括一个或多个 CNT 反应器，其可允许连续或分批生产 CNT、官能化的 CNT、掺杂的 CNT 及其复合材料。本发明允许 CNT 的合成、纯化、掺杂、官能化、涂覆、混合和沉积等工艺的全部或部分组合在一连续的工序中，并且在其中催化剂合成、CNT 合成、及其官能化、掺杂、涂覆、混合和沉积可被分别控制。本发明进一步提供了包括单壁和多壁 CNT 以及由其制造的结构和设备的物质复合材料。

3. 附图说明

- [0020] 图 1 显示 CNT 生产方法布置的方块图。
[0021] 图 2 显示在不同温度下实施例碳源分解的自由 Gibbs 能量的热力学计算。
[0022] 图 3 显示本发明 CNT 生产的优选的实施方案，其中预制备的催化剂颗粒通过物理蒸气成核方法从热丝发生器形成，热丝发生器 (a) 在空间上与 CNT 反应器分开以及 (b) 平滑地与 CNT 反应器结为一体。
[0023] 图 4 显示电阻加热丝附近温度轮廓的 CFD 计算（流入速度 $U=1\text{m}/\text{s}$, $T_{\text{gas}}=273\text{K}$, $T_{\text{wire}}=1273\text{K}$. 重力点在左边）。
[0024] 图 5 显示本发明的优选的实施方案中 (a) 温度线图和 (b) 速度向量的 CFD 计算。（最大壁 $T_{\text{wall}}=1273\text{K}$, 内部流速 =0.4LPM, 外部流速 =0.8LPM., 重力点在左边）。
[0025] 图 6(a) 显示本发明生产单壁和多壁 CNT 的替代实施方案，其中预制备的催化剂颗粒是通过分解一种或多种催化剂颗粒前体形成。
[0026] 图 6(b) 显示本发明生产单壁和多壁 CNT 的替代实施方案，其中预制备的催化剂颗粒是通过物理蒸气成核方法（例如通过电弧放电）或通过电喷射热分解方法形成。
[0027] 图 6(c) 显示本发明分批生产预制备的催化剂颗粒与单壁和多壁 CNT 和 CNT 复合材料的连续生产相结合的替代实施方案。
[0028] 图 6(d) 显示本发明分批生产预制备的催化剂颗粒与单壁和多壁 CNT 和 CNT 复合材料的分批生产相结合的替代实施方案。
[0029] 图 6(e) 显示本发明为单一一批 CNT 反应器生产预制备的催化剂颗粒以及单壁和多壁的 CNT 和 CNT 复合材料的替代实施方案。
[0030] 图 6(f) 显示本发明为连续生产 CNT 的替代实施方案，其中外层(sheath)气体是用于确保催化剂颗粒和 CNT 不沉积在 CNT 反应器壁上，因此避免 CNT 和 CNT 复合材料的表面生长。

[0031] 图 6(g) 显示本发明为连续生产 CNT 的替代实施方案, 其中 CNT 反应器中控制的温度梯度是用于从 CNT 合成分离催化剂颗粒合成。

[0032] 图 6(h) 显示本发明为生产复合 CNT 的替代实施方案, 其中涂覆材料或颗粒的附加流被引入 CNT 气雾流并混合以产生复合制品。

[0033] 图 6(i) 显示本发明生产 CNT 和 / 或 CNT 复合制品的替代实施方案的 CFD 计算, 其中当气雾流经过反应器和 / 或预反应器时, 产物气雾的控制取样用于分离经历基本相同的条件的气雾流的一部分。

[0034] 图 7 显示单壁 CNT 的 TEM 图象, 单壁 CNT 合成于 1200°C 由一氧化碳作为碳源, 用铁作为催化剂材料。

[0035] 图 8 显示从 CNT 反应器壁刮下的多壁 CNT 的 TEM 和 SEM 的图象。

[0036] 图 9(a) 显示在混合 1mol 的 CO 和 1mol 的 H₂ 后产物的 mol 分数与温度的关系的热力学计算。

[0037] 图 9(b) 显示 CO 歧化反应的热力学数据 : 在气相中自由能量变化、Δ G 和 CO mol 分数与温度的关系曲线。动力数据 : 在纳米铁颗粒表面的歧化反应后的 CO 浓度。

[0038] 图 9(c) 显示氢原子 mol 分数与温度的关系的热力学计算。

[0039] 图 9(d) 显示引起碳的释放反应的自由能量变化、Δ G 与热力学温度的关系曲线。

[0040] 图 10(a) 显示在不同条件下生产的 CNT 的数量长度分布。

[0041] 图 10(b) 显示在不同条件下生产的 CNT 的数量直径分布。

[0042] 图 10(c) 显示催化剂颗粒直径与生产的 CNT 之间的相互关系。

[0043] 图 10(d) 显示生产的 CNT 的长度与 CO 流量的关系。

[0044] 图 11 显示在加热炉温度设定为 900°C ($t_{max}=1070°C$) 下, 在不锈钢管中合成的单壁 CNT 的 TEM 图象。

[0045] 图 12 显示由一氧化碳和乙醇 / 嘧吩混合物作为碳源和试剂使用镍作为催化剂材料, 在 1200°C 下合成的单壁 CNT 的 TEM 图象。

[0046] 图 13 显示由乙醇作为碳源和试剂用铁作为催化剂材料, 在 1200°C 下合成的单壁 CNT 的 TEM 图象。

[0047] 图 14 显示由乙醇 / 嘧吩混合物作为碳源和试剂使用铁作为催化剂材料, 在 1200°C 下合成的单壁 CNT 的 TEM 图象。

[0048] 图 15 显示由乙醇 / 嘧吩混合物作为碳源和试剂使用铁作为催化剂材料, 在 1200°C 下合成的多壁 CNT 的 TEM 图象。

[0049] 图 16 显示在 900°C 下由 CO 作为碳源和纯氢气作为试剂流经热丝发生器, 用铁作为催化剂材料以及使用不锈钢反应器管合成的富勒烯官能化的 CNT 的 TEM 图象。

[0050] 图 17 显示在 900°C 下由 CO 作为碳源和水蒸气作为试剂, 以及用铁作为催化剂材料, 并使用不锈钢反应器管合成的富勒烯官能化的 CNT 的 TEM 图象。

[0051] 4. 发明详述

[0052] 本发明涉及单壁和多壁碳纳米管 (CNT)、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料, 涉及由预制备的催化剂颗粒和碳源在有零种或多种试剂和零种或多种添加剂存在下气雾合成单壁和多壁碳纳米管、官能化的碳纳米管和性能受控的碳纳米管复合材料的方法, 涉及由其组成的功能、基质和复合的材料以及在一个或多个连续或分批 CNT 反应

器由其制造的结构和设备。一旦 CNT 形成,它们可被纯化、进一步官能化和 / 或施掺杂和 / 或进一步用添加材料涂覆,例如通过在 CNT 表面上过饱和气体的凝聚或与添加的气雾源混合,由此产生复合 CNT。

[0053] 图 1 显示本发明单壁和多壁 CNT 生产的布置的方块图。所述方法可为连续的流、分批或分批与连续子工艺的结合。该方法的第一步是获得气雾化的预制备的催化剂颗粒。这些颗粒可作为该工艺的一部分而生产出的或可来自现存的来源。那些颗粒可根据重要的性质分类(例如粒度、质量、形状、结晶性、电荷和迁移率),或当性能的分布足够窄时,可被直接引入到 CNT 反应器。在该 CNT 反应器中,预制备的催化剂颗粒与一种或多种碳源和与零种或多种试剂混合并一起加热。然后,碳源催化分解。试剂被加入 CNT 反应器中,以便与催化剂颗粒和 / 或碳源和 / 或与 CNT 进行化学反应。因此,在碳源分解后和 / 或在 CNT 形成后,试剂可与一种或多种碳源一起加入。在 CNT 形成中或之后,全部产品或产品的某些取样部分可被选择以进一步进行一些步骤,例如官能化、纯化、掺杂、涂覆和混合。然后,所得粗制 CNT 产品的全部或取样部分能直接收集、或加入官能化的产品材料中,该产品材料能进一步加入设备中。

[0054] 碳源

[0055] 依据本发明,作为碳源,可使用多种含碳前体。碳源(包括但不限于)气体碳化合物,例如甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔,以及液体挥发性的碳源,例如苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、甲醇、乙醇、和 / 或辛醇。可选择和优选的是,单独一氧化碳气体或在氢气存在下的一氧化碳气体可用作碳源。其它碳源是可能使用的,并且这些例子不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0056] 为分解不同碳源的热力学计算示于图 2。提供这个图以描述多种可能期望的碳源,并且不是要以任何形式限制本方法可使用的碳源。应注意的是,系统中升高的温度通常使潜在的碳源稳定性降低,除与一氧化碳相关的反应外:CO 歧化和 CO 和 H₂之间的反应。那些反应将在优选的实施方案和实施例 1 的相关描述中讨论。

[0057] 对其它碳源,饱和碳氢化合物(CH₄、C₂H₆、C₃H₈)中原子数量的增加通常引起物质稳定性的降低。从 C₂H₂经 C₂H₄到 C₂H₆的具有饱和碳键系统的稳定性行为更加复杂,因为它的复杂的温度依赖性。一些液体碳源也包括在这个图中。可以看出芳香化合物的趋势(苯 C₆H₆、甲苯 C₆H₅-CH₃、邻二甲苯 C₆H₄-(CH₃)₂、1,2,4-三甲基苯 C₆H₃-(CH₃)₃)。最稳定的是苯分子。在化合物中增加甲基的数量使化合物稳定性降低。为控制生产的 CNT 的性质,例如手性,富勒烯(fullerene)分子也可作为碳源。然而,所有提出的化合物和许多其它含碳分子可用作本发明的碳源。值得注意的是,碳源的分解甚至可在没有催化剂的情况下发生,但是由于该分解是动力学限制过程,在催化剂颗粒存在下可获得在中等温度下的合适分解率和相对低的停留时间。

[0058] 另外,其它方法可用于在反应器中于期望的位置,通过使用例如加热的丝体(filaments),来活化碳前体。

[0059] 催化剂颗粒

[0060] 作为催化剂材料,可使用本技术领域已知的催化碳源的分解 / 歧化过程的多种过渡金属。优选的催化剂颗粒由过渡金属及其组合组成,但是其它材料是可能使用的。通常对 CNT 生产优选的是基于铁、钴、镍、铬、钼、钯的催化剂。根据本发明,其它金属和非金属材

料是可能使用的，并且前述的例子不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0061] 引入 CNT 反应器的催化剂颗粒可通过本技术领域已知的多种方法制备，例如催化剂前体的化学蒸气分解、物理蒸气成核或电喷射制备的液滴、超声波原子化、气压雾化 (air atomization) 等或热干燥和分解。根据本发明的其它生产催化剂颗粒的方法是可能使用的，并且前面的列举决不是限制该方法的应用。而且，预制备的催化剂颗粒能预先被合成然后引入 CNT 反应器，虽然通常用于 CNT 生产所需的颗粒粒度范围是难掌握和储存的，并且因此优选的是，在 CNT 反应器邻近处生产它们，作为 CNT 和复合 CNT 生产方法的联合步骤。

[0062] 对预制备的催化剂颗粒生产的化学方法，本技术领域已知的金属有机的、有机金属的或无机化合物例如茂金属、簇基和螯形化合物能用作催化剂前体。然而通常由于这些前体相对慢的分解反应，使用这些方法会获得相对宽的颗粒粒度分布，所以要得到期望的催化剂颗粒粒度的控制，这些方法应该与预分类器结合使用。根据本发明，其它化合物是可能使用的，并且这些例子决不是要限制根据本发明能供使用的化合物。

[0063] 对于预制备的催化剂颗粒生产的物理方法，纯金属或它们的合金可通过使用多种能量源进行蒸发，例如电阻的、导电的或辐射加热或化学反应（其中在释放的地方产生的催化剂蒸气的浓度在成核所需水平之下），并且随后是自过饱和蒸气的成核、凝聚和凝结。在物理方法中，产生引起催化剂颗粒形成的过饱和蒸气的方法包括通过周围对流、传导和 / 或辐射热交换，例如电阻加热丝和 / 或例如喷咀中的绝热膨胀等的气体冷却方法。而在此开发的热丝 (hot wire) 方法是优选的，因为它固有地产生有窄粒度分布的催化剂颗粒，并因此不需要预分类步骤以生产有窄分布性质的 CNT。

[0064] 对于预制备的催化剂颗粒生产的热分解方法，可使用无机盐，例如多种金属的硝酸盐、碳酸盐、氯化物、氟化物。根据本发明，其它材料是可能使用的，并且这些例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0065] 为了稳定 CNT 生产和在催化剂颗粒的表面增加碳前体的分解，反应器的壁优选地但不是必须地应该是用催化剂材料饱和的。壁饱和能通过任何可使用的方法完成。作为例子，使用催化剂材料化合物作为前体，或通过催化剂材料的蒸发将材料的化学蒸气淀积在壁上，并可允许它在反应器壁上凝聚。得到饱和条件的另一个可能是使用含有催化剂的材料制造的反应器管，如实施例 3 所示。

[0066] 为生产性能进一步受到控制的 CNT，预制备的颗粒可根据例如迁移率或粒度分类和通过例如微分迁移率分析仪 (differential mobility analyzer) (DMA) 或质谱仪分类。用于分类的其它方法和标准根据本发明是可能使用的，并且前面的例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。另外，可使用流控制，例如用外层气体 (sheath gas) 和同流态取样，以例如根据反应器条件为颗粒和 CNT 形成和生长和 / 或产品分类提供均一的条件，以获得均一的 CNT 和复合 CNT 性质。

[0067] CNT 的促进、纯化、官能化和掺杂

[0068] 在与催化剂颗粒前体和 / 或与催化剂颗粒和 / 或与碳源和 / 或与无定形碳和 / 或与 CNT 的化学反应中需要试剂的参加。该试剂的目的是作为促进剂用于 CNT 形成和 / 或增加（或减少）碳源分解的速率和 / 或在 CNT 生产中或之后与无定形碳反应用于纯化和 / 或与 CNT 反应以对 CNT 官能化和 / 或给 CNT 掺杂。根据本发明该试剂也能作为碳源。

[0069] 作为 CNT 形成的促进剂，优选可使用硫、磷或氮元素或它们的化合物，例如噻吩、

PH₃、NH₃。另外的促进剂包括 H₂O、CO₂ 和 NO。根据本发明，在本技术领域已知的其它促进剂化合物是可能使用的，并且这些例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0070] 纯化过程通常是需要的，以除去不期望的无定形碳的涂覆层和 / 或包封在 CNT 中的催化剂颗粒。通常这样的工序花费大量的时间和能量，经常是超过 CNT 生产本身所需的时间和能量。在本发明中，有可能的是，有一个或多个分开的加热的 CNT 反应器 / 反应器部分，其中一个 CNT 反应器 / 或 CNT 反应器部分用于生产 CNT，并且其它的用于例如纯化、官能化和 / 或掺杂。生长步骤和官能化步骤相结合也是可能的，如实施例 7 和 8 中所示。沉积于 CNT 表面上的无定形碳能在一个或多个后续的 CNT 反应器 / 反应器部分除去，通过例如加热处理和 / 或加入特种化合物，例如特种化合物形成与不期望的产物反应而不与 CNT 反应的活性基团（例如 OH）。一个或多个后续的 CNT 反应器 / 反应器部分能被用于例如通过产生催化剂颗粒蒸发的条件，从 CNT 中除去催化剂颗粒，如在文献 [Nasibulin 等人，Carbon 2003, 412, 2711 和 FI-20035120] 中显示的。根据本发明，其它处理步骤是可能使用的。

[0071] 作为用于与碳源反应以改变其分解速率的试剂，氢气可被使用。作为一个例子，一氧化碳与氢气反应，即与氢原子反应，在高温下由于氢分子的分解而形成氢原子。

[0072] 作为用于去除无定形碳的化学物质，可使用优选与无定形碳反应而不是与石墨化的碳反应的任何化合物或它们的衍生物或它们在 CNT 反应器就地形成的分解产物。作为本技术领域已知的这类试剂的例子，醇、酮、有机或无机酸可被使用。另外，氧化剂例如 H₂O、CO₂ 或 NO 可被使用。根据本发明，其它试剂是可能使用的，并且这些例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0073] 试剂的另一个作用是官能化 CNT。连接 CNT 的化学基团改变生产的 CNT 的性质。对 CNT 官能化和掺杂能基本改变例如溶解性和电子结构的性质（从通过 O- 间隙半导体的宽带隙变化到有金属性质的 CNT）。作为例子，通过锂、钠、或钾元素对 CNT 掺杂引起 CNT 导电性的改变，即获得有超导性质的 CNT。用富勒烯官能化 CNT 产生半导体 CNT 并允许通过连接的富勒烯借助本领域已知的方法对 CNT 进一步官能化。在本发明中，能通过在 CNT 形成之前、之中或之后引入合适的试剂获得就地官能化和 / 或掺杂。

[0074] 而且，能用于对 CNT 有促进、纯化、官能化或掺杂的试剂可是碳源。用于 CNT 生产的碳源也可作为试剂。

[0075] 通过涂覆和混合的 CNT 复合材料

[0076] 一种或多种添加剂可用于涂覆和 / 或与生产的 CNT 混合以产生复合 CNT 制品。施加添加剂的目的是例如增加沉积于基质的颗粒的催化效率或控制基质的例如韧性、劲度和导热性和导电性或膨胀系数等性质。作为用于 CNT 复合材料的涂覆或颗粒添加剂，优选地可使用一种或多种含金属的物质或有机材料例如聚合物或陶瓷。根据本发明，其它添加化合物是可能使用的，并且这些例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。这些物质可被沉积作为在 CNT 上的表面涂层，其是通过例如过饱和蒸气的凝聚、与前面沉积层的化学反应，掺杂剂或官能基团或通过本技术领域已知的其它方法，或在添加剂是颗粒的情况下通过在气相中混合和凝聚的方法。另外，气体和颗粒在 CNT 上的沉积可组合。

[0077] 分类

[0078] 为了生产性质进一步受控的 CNT，或作为工艺的一部分生产的或从现存来源引入

的预制备的颗粒，在引入 CNT 形成发生的 CNT 反应器之前可根据粒度、迁移率、形态或其它性质分类。例如，高分辨微分迁移率分析仪 (high resolution differential mobility analyzer) (HR-DMA) [Nasibulin 等人, J. Nanoparticle Res. 2002, 4, 449] 可作为粒度分类器，其允许非常高的分辨颗粒粒度选择，在 1nm 颗粒粒度有标准偏差 $\sigma \leq 1.025$ 。根据本发明，其它例子包括(但不限于)质谱、沉积、扩散、离心、溶剂化和化学反应。另外，控制反应器中流场和温度分布可用作控制和 / 或分类催化剂颗粒性质的方法。

[0079] 能源

[0080] 根据本发明，当期望时多种能源可被使用，以促进或阻止例如化学反应和 CNT 合成。一些例子包括(但不限于)电阻的、导电的、辐射的或核的或化学反应加热的 CNT 反应器和 / 或预反应器。

[0081] 气雾产物的控制取样和沉积

[0082] 当期望时，可使用多种方法，在官能化、纯化、涂覆、混合和 / 或掺杂之前和 / 或之后，来控制或选择地取样 CNT 和复合 CNT。这样的控制仪器通过只选择那些暴露于相似的环境条件的产品来降低产品性质的变化。根据本发明，多种气雾产物控制取样的方法是可能使用的，其包括(但不限于)从有均一条件的反应器区域选择取样和通过颗粒透镜、声聚焦仪器和电聚焦场聚焦的气雾聚焦。相似的，这些技术可被本技术领域有经验的技术人员组合以进一步增加它们的控制作用。

[0083] 控制合成材料的沉积可通过多种方法获得，其包括(但不限于)惯性冲击、热迁移和 / 或在电场中迁移以形成期望的几何形状 (例如线、点或薄膜) 且具有期望的性质，例如导电或导热性、浊度或机械强度、硬性或延性。

[0084] 本发明涉及一种从气相生产单壁和多壁碳纳米管 (CNT) 和复合 CNT 的方法，包括一个或多个 CNT 反应器；一种或多种为所述 CNT 反应器提供能量的能源；一种或多种被引入所述 CNT 反应器的预制备的气雾催化剂颗粒的源，其中所述的催化剂颗粒是通过催化剂材料的物理蒸气成核或通过催化剂前体的溶液液滴热分解生成的或是从粉末或悬浮物气雾化的或其中所述催化剂颗粒是通过化学方法制备且随后被依据一种或多种颗粒性质预分类；一种或多种碳源引入至所述 CNT 反应器中。

[0085] 根据本发明的方法，其还可包括一个或多个预反应器以生产预制备的催化剂颗粒；一个或多个催化剂颗粒分类器；一个或多个 CNT 取样器；一个或多个 CNT 分类器；一种或多种能源为所述预反应器提供能量；一种或多种试剂提供给所述 CNT 反应器 / 预反应器；一个或多个气雾取样器和 / 或分类器抽取全部或部分所述 CNT 气雾流；一种或多种添加剂添加到所述 CNT 反应器和 / 或预反应器以产生复合 CNT 气雾；一个或多个气雾取样器和 / 或分类器提取全部或部分所述复合 CNT 气雾流。

[0086] 根据本发明的方法，其中所述催化剂前体可包括一种或多种金属。

[0087] 根据本发明的方法，其中所述催化剂颗粒可以是由于以下方式形成的：由于过饱和蒸气的成核，其中所述蒸气是由一种或多种金属或金属合金组成的一种或多种电阻加热丝的蒸发得到；由于金属或合金的激光烧蚀；由于金属或合金的电弧放电、火花放电或静电放电；由于从传热金属或合金的蒸发；或由于从辐射加热的金属或合金的蒸发。

[0088] 根据本发明的方法，其中所述过饱和可以是通过对流热交换、传导传热和 / 或辐射传热和 / 或绝热膨胀的气体冷却的方法产生的。

[0089] 根据本发明的方法,其中所述催化剂前体可以是含有金属有机、有机金属或无机催化剂的化合物。

[0090] 根据本发明的方法,其中所述预制备的催化剂颗粒可以是根据一种或多种颗粒性质分类的。

[0091] 根据本发明的方法,其中所述预制备的催化剂颗粒可以是按迁移率大小分类的、质量分类的、溶解性分类的、反应性分类的、惯性分类的、热泳分类的、扩散性分类的、电荷性分类的、结晶性分类的和 / 或重力分类的。

[0092] 根据本发明的方法,其中所述预制备的催化剂颗粒可以是通过微分迁移率分析仪或质谱仪分类的。

[0093] 根据本发明的方法,其中所述碳源可以是含有有机或无机碳的化合物。

[0094] 根据本发明的方法,其中有机化合物可以是碳氢化合物。

[0095] 根据本发明的方法,其中所述碳氢化合物可以是甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯、苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、1, 2, 4-三甲基苯、1, 2, 3-三甲基苯、 $C_{15}H_{32}$ 、 $C_{16}H_{34}$ 、 $C_{17}H_{36}$ 、或 $C_{18}H_{38}$ 。

[0096] 根据本发明的方法,其中有机化合物可以是含有氧的化合物。

[0097] 根据本发明的方法,其中所述含有氧的化合物可以是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、丙酮、甲基乙基酮、甲酸或乙酸。

[0098] 根据本发明的方法,其中无机化合物可以是一氧化碳 CO。

[0099] 根据本发明的方法,其中所述在一个或多个 CNT 反应器中的停留时间和 / 或温度和 / 或催化剂颗粒性质和 / 或催化剂颗粒浓度和 / 或试剂浓度和 / 或碳源浓度的历程可以是被控制的,并且所述预制备的催化剂颗粒、碳源、试剂和载气可以是连续引入至维持在稳定的状态条件下的 CNT 反应器中,并且产物可被连续地从 CNT 反应器和 / 或预反应器排出以构成产物或预制备的催化剂颗粒的连续生产,碳源、试剂和载气可以被周期地引入条件被周期地控制的 CNT 反应器且产物可被周期地从 CNT 反应器和 / 或预反应器排出以构成产物的分批生产。

[0100] 根据本发明的方法,其中所述反应器的长度、体积和 / 或壁温和 / 或碳源和 / 或试剂和 / 或载气的流速可被用于控制在 CNT 反应器和 / 或预反应器中的催化剂颗粒和 / 或 CNT 和 / 或复合 CNT 的停留时间和 / 或温度历程。

[0101] 根据本发明的方法,其中所述 CNT 反应器和 / 或预反应器可使用通过多孔或穿孔的壁、共流动通道或注射口引入的外层气体 (sheath gas),以控制气雾流量使得沉积作用达到最小程度,和 / 或控制 CNT 反应器和 / 或预反应器内部催化剂颗粒和 / 或 CNT 和 / 或碳纳米管复合材料的停留时间、气体环境和 / 或温度历程。

[0102] 根据本发明的方法,其中所述 CNT 气雾取样器和 / 或复合 CNT 取样器可选择性地从 CNT 反应器内部抽取碳纳米管和 / 或碳纳米管复合材料的一部分。

[0103] 根据本发明的方法,其中所述取样可以是以一个或多个同流态取样针或一个或多个取样针与一个或多个颗粒气动透镜 (aerodynamic lenses) 和 / 或一个或多个颗粒声音透镜 (acoustic lenses) 的形式进行。

[0104] 根据本发明的方法,其中所述 CNT 反应器和 / 或预反应器的表面可含有包括在一种或多种催化剂颗粒之内的材料,或其中所述 CNT 反应器和 / 或预反应器表面可用包括在一个或多个催化剂颗粒之内的材料饱和。

[0105] 根据本发明的方法,其中试剂可被用于参加与一种或多种催化剂颗粒前体和 / 或与一种或多种预制备的颗粒和 / 或与一种或多种碳源和 / 或与沉积在 CNT 上的无定形碳和 / 或与 CNT 的化学反应。

[0106] 根据本发明的方法,其中所述试剂与催化剂颗粒前体和 / 或与预制备的颗粒的化学反应可以是用于促进 CNT 形成,和 / 或在其中试剂与无定形碳的化学反应可被用于 CNT 纯化,和 / 或在其中试剂与 CNT 的化学反应可被用于 CNT 官能化和 / 或给 CNT 掺杂。

[0107] 根据本发明的方法,其中一种或多种试剂也可作为碳源。

[0108] 根据本发明的方法,其中所述试剂可以是乙醇、H₂、H₂O、NO、CO₂、PH₃ 和 / 或 NH₃。

[0109] 根据本发明的方法,其中所述能源可为激光加热的、电加热的、电阻加热的 (resistive heating)、传导加热的、辐射加热的 (在整个电磁谱的范围内) 和 / 或声加热的、燃烧的或化学反应的、或核反应的。

[0110] 根据本发明的方法,其中所述进入预反应器的载气和试剂气体可以是氮气和氢气,并且其中氢气的体积百分比优选地在 0.1% 和 25% 之间,且更优选地在 1% 和 15% 之间,且更优选地在 5% 和 10% 之间,且最优选地约 7%,其中有一个预反应器与一个 CNT 反应器可串联操作,其靠重力排成一行,并且其中所述预反应器可用热丝发生器以生产预制备的催化剂颗粒,并且其中所述热丝发生器可具有在 0.01 和 10mm 之间的丝直径,且更优选地在 0.2 和 0.5mm 之间,且更优选地约 0.25mm,并且其中所述 CNT 反应器截面基本是圆的,相对于重力大致垂直定位,并且内径优选地在 0.5 和 50cm 之间,且更优选地在 1.5 和 3cm 之间,且最优选地约 2.2cm,并且长度优选在 5 和 500cm 之间,且更优选地在 25 和 200cm 之间,且最优选地约 90cm,并且其中所述 CNT 反应器壁可以是电阻加热的。

[0111] 根据本发明的方法,其中所述热丝发生器在空间上可与所述 CNT 反应器分开,并且其中碳源可以是 CO,并且其中 CO 引入 CNT 反应器的归一化体积流速优选地在 5 和 5000cm³/min 之间,且更优选地在 250 和 800cm³/min 之间,且最优选地约 400cm³/min,并且其中最大 CNT 反应器壁温可在 600 和 15000°C 之间,且更优选地在 850 和 5000°C 之间,且最优选地约 1200°C,并且其中通过预反应器的流速可在 5 和 5000cm³/min 之间,且更优选地在 250 和 600cm³/min 之间,且最优选地约 400cm³/min,并且其中二级试剂和三级试剂可以是噻吩和辛醇,并且其中噻吩的蒸气压最优选地在 1 和 1000Pa 之间,且更优选地在 10 和 100Pa 之间,且更优选地在 20 和 40Pa 之间,且最优选地约 30Pa,并且其中辛醇的蒸气压最优选地在 0.1 和 100Pa 之间,且更优选地在 1 和 10Pa 之间,且更优选地在 2 和 4Pa 之间,且最优选地约 3.4Pa。

[0112] 根据本发明的方法,其中所述预反应器截面可以基本是圆的,通过将其插入 CNT 反应器中平滑地与 CNT 反应器结成一体,所述预反应器与所述 CNT 反应器的中线对准,并且其中所述热丝发生器可以基本位于预反应器的出口,并且其中平滑结成一体的预反应器的末端优选地被设置在 CNT 反应器壁温在 0 和 5000°C 之间且更优选地在 350 和 450°C 之间且最优选地约 400°C,并且其中预反应器的内径优选地在 0.1 和 5cm 之间且更优选地在 0.5 和 15cm 之间且最优选地约 0.9cm,并且其中预反应器的外径优选地在 0.2 和 10cm 之间且更优选地在 0.5 和 2.0cm 之间且最优选地约 1.3cm,并且其中最大的 CNT 反应器壁温可在 600 和 15000°C 之间且更优选地在 850 和 1500°C 之间。

[0113] 根据本发明的方法,其中所述碳源可以是 CO,并且其中所述 CO 是以归一化体积流

速优选地在 5 和 5000cm³/min 之间且更优选地在 250 和 800cm³/min 之间在预反应器周围被引入 CNT 反应器。

[0114] 根据本发明的方法,其中通过预反应器的内流速可在 5 和 5000cm³/min 之间,且更优选地在 250 和 600cm³/min 之间,且最优选地约 400cm³/min。

[0115] 根据本发明的方法,其中所述 CNT 反应器壁可以是由不锈钢构成的。

[0116] 根据本发明的方法,其中所述碳源和第二试剂可以是乙醇,并且其中乙醇蒸气压优选地在 1 和 10000Pa 之间,且更优选地在 100 和 500Pa 之间,且最优选地在 150 和 300Pa 之间,且最优选地约 213Pa。

[0117] 根据本发明的方法,其中所述碳源以及二级试剂和三级试剂可以是乙醇和噻吩,并且其中噻吩的蒸气压最优选地在 0.01 和 1000Pa 之间,且更优选地在 0.1 和 30Pa 之间,且更优选地在 0.2 和 15Pa 之间,并且其中乙醇的蒸气压最优选地在 1 和 20000Pa 之间,和更优选地在 10 和 10000Pa 之间,和更优选地在 50 和 5000Pa 之间。

[0118] 根据本发明的方法,其中促进 CNT 生长和官能化的试剂可以是氢气,并且其中热丝发生器中氢气的体积百分比可高于 50%,且更优选地高于 90%,且更优选地高于 99%。

[0119] 根据本发明的方法,其中用于官能化碳纳米管的试剂可以是水蒸汽,其中水蒸汽是通过饱和器引入外部 CO 流,并且其中水蒸汽的浓度在 1 和 10000ppm 之间,且更优选地在 10 和 1000ppm 之间,且更优选地在 100 和 200ppm 之间,且最优选地约 150ppm。

[0120] 根据本发明的方法,其中可有两种或多种存在的预制备的催化剂颗粒供料,所说的催化剂颗粒供料可包括基本上相似的粒度、组成、浓度、状态和 / 或形态的颗粒,或包括两种或多种不同粒度、组成、浓度、状态和 / 或形态的颗粒。

[0121] 根据本发明的方法,其中可有两个或多个预反应器,并且所述预反应器可以是并联操作的,所述并联的预反应器可以是在基本相似的条件下和 / 或用基本相似的材料操作的,以生产基本相似的粒度、组成、浓度、状态和 / 或形态的预制备的催化剂颗粒,或所述并联的预反应器可以是在不同的条件下和 / 或用不同的材料和 / 或方法操作的,以生产两种或多种不同的粒度、组成、浓度、状态和 / 或形态的预制备的催化剂颗粒。

[0122] 根据本发明的方法,其中所述 CNT 反应器可以是并联操作的,并且所述并联的反应器可以是在基本相似的条件下和 / 或用基本相似的材料操作的,以生产具有基本相似长度、直径、形态和 / 或手性的 CNT,或所述并联的反应器可以在不同的条件下和 / 或用不同的材料和 / 或方法操作的,以生产具有两种或多种不同长度、直径、形态和 / 或手性的 CNT。

[0123] 本发明提供一种根据本发明的方法制备的碳纳米管。

[0124] 根据本发明所述的碳纳米管,其中其长度、直径、壁的数量、手性、纯度、和 / 或掺杂剂的组成和 / 或连接的官能团可以是被控制的。

[0125] 本发明提供官能化的碳纳米管,其中连接的官能团可以是富勒烯、CNT、过渡金属、传导金属氧化物、聚合物和 / 或聚合物催化剂。

[0126] 根据本发明所述的碳纳米管,其中所述长度的几何标准误差可小于 2.5,或更优选地小于 1.5,或最优选地小于约 1.25,并且其中直径的几何标准误差可小于 2.5,或更优选地小于 1.75,或最优选地小于约 1.4,其中几何平均直径优选地在 0.4 和 25nm 之间,和更优选地在 0.75 和 5nm 之间,和最优选地约在 0.8 和 1.3nm 之间,并且其中几何平均长度优选在 2nm 和 1m 之间,和更优选地在 10 和 1000nm 之间,和更优选地在 25 和 100nm 之间,和最

优选地在约 45 和约 55nm 之间。

[0127] 根据本发明所述的碳纳米管,其中所述碳纳米管可被涂覆一种或多种添加剂固体或液体和 / 或固体颗粒或液体颗粒,以组成碳纳米管复合材料。

[0128] 根据本发明所述的 CNT 复合材料,其中一种或多种添加剂在气相中以气体和 / 或液体或固体气雾颗粒可被引入 CNT 反应器,和 / 或其中一种或多种添加剂气体可被过饱和以冷凝在 CNT 上,和 / 或其中一种或多种添加剂气体与 CNT 表面、和 / 或与其它添加剂、和 / 或与官能团和 / 或与 CNT 的添加材料可进行化学反应,和 / 或其中一种或多种添加剂气雾颗粒可被附着在 CNT 表面以形成液体、固体或混合涂覆的 CNT 或 CNT- 添加剂颗粒集块或其混合物。

[0129] 根据本发明所述的 CNT 复合材料,在其中涂覆材料可以是金属、聚合物、有机物、陶瓷或其混合物。

[0130] 根据本发明所述的碳纳米管和 / 或碳纳米管复合材料,其中所述的碳纳米管和 / 或复合碳纳米管可被配制成气体分散体,液体分散体,固体分散体、粉末、糊状物或胶态悬浮体或被沉积在表面上。

[0131] 本发明提供一种用上述配方制备的功能材料。

[0132] 本发明提供一种由上述的功能材料组成的厚膜或薄膜、线、丝或层状结构。

[0133] 本发明的厚膜或薄膜、线、丝或结构,其可通过电的、声音的、热泳的、惯性的、扩散性的、涡轮迁移的和 / 或重力的力被沉积。

[0134] 本发明的厚膜或薄膜、线、丝或结构,其中所述沉积可通过喷射聚焦(jet focusing)增强。

[0135] 根据本发明的厚膜或薄膜、线、丝或结构,其中涂覆材料可包括一种或多种单体以及零种或多种催化剂组成,并且所得官能化材料可被加热以引起聚合作用。

[0136] 本发明提供一种用上述任一种材料制造的设备。

[0137] 根据本发明的设备,其中所述设备可以是在燃料电池或电池中的电极、散热片或散热器、场致发射显示器内的印刷电路或电子发射体中的金属基质复合材料或聚合物基质复合材料。

[0138] 5. 本发明优选实施方案的详述

[0139] 图 3(a) 显示连续生产单壁或多壁 CNT 的本发明优选的实施方案,其中预制备的催化剂颗粒是从在空间上与 CNT 反应器分开的热丝发生器(HWG)(3)通过物理蒸气成核方法形成的。在所述实施方案中,碳源或者从载气储蓄器(1)(例如一氧化碳、甲烷、乙烷等)或者通过饱和器(6)的载气供给。饱和器也可用于引入试剂用于例如 CNT 纯化和 / 或官能化。如果碳源是固体物质,可被加热以增加平衡蒸气压。对于液体物质,该饱和器可为例如鼓泡器。对一些液体碳前体(例如甲醇、乙醇、辛醇、苯、甲苯等)提供合适的蒸气压,室温是合适的温度。然而,液体物质的蒸气压可通过加热或冷却鼓泡器或通过稀释调节。

[0140] 其它载气(纯氮气或氮气 / 氢气混合物 93%/7%)从载气储蓄器(2)供给至 HWG(3),其在电力供应(4)的帮助下操作。当载气经过加热丝时,被丝材料蒸气饱和。经过 HWG 的热区域后,蒸气变成过饱和,其引起预制备的颗粒的形成,由于蒸气的成核和后续的蒸气凝聚和群集凝结。在 CNT 反应器(5)内或之前,当需要时,含有预制备的催化剂颗粒和碳源的两个单独的流混合并接着加热到 CNT 反应器的温度。如果不与丝反应,碳源可被引入经过

HWG。根据本发明，其它构型是可能使用的，只要催化剂颗粒在 CNT 合成开始之前形成。

[0141] 已知的是，纳米颗粒具有高扩散性和表面的高钉扎能 (high pinning energy)。为避免催化剂颗粒的扩散损失并更有效的使用它们，可调节 HWG 和 CNT 形成发生位置间的距离。当预制备的催化剂颗粒从与 CNT 反应器平滑结成一体的热丝发生器通过物理蒸气成核方法形成，图 3(b) 显示等同的实施方案。在此，该 HWG 位于 CNT 反应器第一部分的内部。在这个优选的实施方案中，HWG 管的末端放置于约 400°C 温度的 CNT 反应器壁处。发现这个温度是最佳的，因为降低由于催化剂颗粒凝聚和凝结引起的颗粒生长、减少壁上颗粒扩散损失达到最小程度和提供合适的铁蒸气成核率。

[0142] 金属颗粒的粒度对 CNT 形成非常重要，因为已显示 CNT 的直径与催化剂颗粒粒度有关。成核速率和最终的颗粒粒度依赖于金属丝上的温度梯度和金属蒸气的浓度。另一方面，蒸气的浓度和温度梯度依赖于金属丝上的气流速率和丝的温度。因为可获得大的温度梯度 ($\approx 500000\text{K/s}$)，HWG 可应用于非常小的初级颗粒的制备。加热金属丝上的温度变化用计算流体动力学模式 (Computational Fluid Dynamics (CFD)) 模型计算。在计算中，使用 1m/s 的进气速度 (U) 和 273K 温度。如在图 4 中能看到的，接近丝表面的温度梯度是十分大的，这意味着金属蒸气迅速冷却 (大约 1mm 距离 500°C)。相应地，蒸气非常迅速达到过饱和，这反过来引起大量小金属群的均相成核。计算显示温度降低，以使催化剂颗粒的均相成核应该用几毫米的热丝完成。而且发现所述方法产生特别窄的颗粒粒度分布，所以能用于本发明并无需颗粒分类步骤，这在例如典型的化学成核方法中是需要的。

[0143] 进行 CFD 计算，确定在包括浮力效应的层流条件下 CNT 反应器 (即图 3(b) 中显示的优选的实施方案) 中的温度和速度分布图以及混合条件。CFD 计算结果显示在图 5(a) 和图 5(b) 中，并显示本发明可如何构成，确定 CNT 反应器中的载气和试剂、催化剂颗粒及碳纳米管的停留时间和温度历程，以控制催化剂颗粒和纳米管的生长。

[0144] 6. 实例替代实施方案的描述

[0145] 图 6(a) 显示根据本发明为生产单壁和多壁 CNT 使用的另一种实施方案。在该图中，用于生产预制备的催化剂颗粒的系统由载体圆筒 (2)、饱和器 (8) 和 (6)、预反应器 (7) 和颗粒粒度分类器 (9) 组成。应该注意的是，载气也可是碳源。饱和器 (8) 可用于通过碳源对载气饱和。饱和器 (6) 可用于通过催化剂前体对载气饱和。饱和器 (6) 和 (8) 也可用于引入试剂到系统中，用于例如 CNT 纯化或官能化。如果催化剂前体和碳源是固体物质，它们可被加热以提高它们的平衡蒸气压。对液体物质，饱和器可是例如鼓泡器。对一些液体催化剂前体 (例如对五羰基铁) 和碳源 (例如苯和甲苯) 的必须的蒸气压，室温是合适的温度。然而，液体物质的蒸气压能通过加热或冷却鼓泡器来调节。另一种在鼓泡器后降低液体蒸气压的可能性是用合适的溶剂稀释液体或用惰性气体稀释蒸气。例如苯和羰基钴的混合物能用于降低 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 的蒸气压。而且，一个或多个加热炉或加热炉部分可被使用。零个或多个加热炉 / 加热炉部分能为催化剂生产使用，并且一个或更多个加热炉 / 加热炉部分可用于 CNT 形成。另外的加热炉 / 加热炉部分可用于 CNT 纯化和 / 或官能化和 / 或掺杂。零种或多种试剂可在 CNT 形成之前、之中和 / 或之后加入系统。

[0146] 预反应器 (7) 和 / 或 CNT 反应器 (5) 可是电阻加热的，但不必是。其它能源可用于供能和分解前体。例如可是射频、微波、声音、激光诱导加热或其它能源，例如化学反应。

[0147] 形成的预制备的催化剂颗粒可在颗粒粒度分类器 (9) 中进行粒度分类。为此目

的,微分迁移率分析仪 (differential mobility analyzer) 可被使用。根据本发明,其它标准和方法可用于分类。后续地,预制备的颗粒被引入 CNT 反应器。

[0148] 本发明的一实例替代实施方案显示于图 6(b) 中,其用于连续生产单壁和多壁 CNT,其中预制备的催化剂颗粒通过物理蒸气成核方法(例如在喷咀中的绝热膨胀或电弧放电)或通过对前体溶液液滴的热分解制得。所有的技术元素与前述的实例替代实施方案相同,除了用其它生产预制备的颗粒的系统代替饱和器(8)和预反应器(7)(见图 6(a))。方块(10)描述例如在喷咀中的绝热膨胀、电弧放电或电喷射系统以形成含有金属的颗粒。根据本发明,其它方法是可适用的,并且这些例子决不是要以任何形式限制本发明的范围。方块(10)也可代表气雾化预先存在的催化剂颗粒的方法。气雾预制备的颗粒可在粒度分类器(9)中分类或直接引入 CNT 反应器(5)。涉及化学成核的方法一般需要预分类,以获得期望的颗粒性质均匀,以很好的控制 CNT 生产。

[0149] 本发明的分批生产预制备颗粒和连续生产单壁和多壁 CNT 产品的一实例替代实施方案显示于图 6(c)。如在连续工艺中,预制备的颗粒可通过任何期望的方法制备,例如通过引入一种或多种载体、催化剂前体、碳源和 / 或试剂经过一个或多个入口 / 出口(12)并随后在分批方法完成后通过入口 / 出口(12)排出,在一个或多个分批 CNT 反应器(11)中物理成核、化学蒸气分解或电喷射热分解的方法进行。另外,预制备的催化剂颗粒可被直接引入 CNT 反应器,或先在粒度分类器(9)中进行分类。

[0150] 本发明用于分批生产预制备颗粒和分批生产单壁和多壁 CNT 产品的一实例替代实施方案示于图 6(d)。如在连续工艺中,所述预制备颗粒可通过任何方法制备,例如通过经一个或多个入口 / 出口(12)引入一种或多种载体、催化剂前体、碳源和 / 或试剂并随后在分批工艺完成后通过入口 / 出口(12)排空,在一个或多个分批 CNT 反应器(11)中物理成核、化学蒸气分解、或电喷射热分解的方法进行。另外,预制备催化剂颗粒可直接引入到 CNT 反应器中。这些颗粒一旦被产生,它们可通过一个或多个入口 / 出口(14)被引入 CNT 反应器(13),在此可为 CNT 生长来调节时间、气体组成和温度的历程。接着, CNT 反应器可通过入口 / 出口(14)排空并且 CNT 被收集。

[0151] 图 6(e) 描述一种实例实施方案,其中只有一个分批 CNT 反应器用于预制备的催化剂颗粒的生产和 CNT 合成。如在前述的实施方案中,预制备的颗粒的制备可通过例如通过一个或多个入口 / 出口(14)引入前体、试剂和 / 或载气,在分批 CNT 反应器(13)中物理成核、化学蒸气分解或电喷射热分解的方法进行。可替代的是,预制备的催化剂颗粒能被直接引入 CNT 反应器。一旦该分批工艺完成,合适的载体、催化剂前体、碳源和 / 或试剂被通过一个或多个入口 / 出口(14)引入 CNT 反应器(13),在此可为 CNT 生长来调节时间、气体组成和温度的历程。接着, CNT 反应器可通过入口 / 出口(14)排空并且 CNT 被收集。

[0152] 图 6(f) 描述一实例实施方案,其中外层气体用于在连续流系统的情况下控制催化剂颗粒和 CNT 沉积以及在 CNT 反应器管中加热。在此加热炉(17)加热通过入口(18)引入的一种或多种载体、催化剂颗粒、催化剂前体、碳源和 / 或试剂。另外的外层气体通过一个或多个多孔的管(21)加入 CNT 反应器,如此确保 CNT 反应器表面无催化剂颗粒和 CNT。根据本发明,所述的外层流可由一种或多种载体、催化剂前体、碳源和 / 或试剂组成。所得的气雾然后通过出口(19)离开 CNT 反应器。根据本发明,其它最小化催化剂颗粒和 CNT 沉积的流控制方法是可能使用的。

[0153] 图 6(g) 描述一实例实施方案, 其中具有逐渐增高壁温的单个加热炉被使用, 以使催化剂颗粒生产和 CNT 形成分开。在这种实施方案中, 连续流 CNT 反应器被分成多个温度加热块 (22) 和 (23)。通过入口 (18) 引入所有所需的载气、催化剂前体、碳源和 / 或试剂。加热块 (18) 的温度被设定为足够高以使通过化学成核方法使催化剂颗粒前体分解产生催化剂颗粒, 但是低于起始 CNT 合成所需的温度。加热块 (22) 的温度被设定为高于起始 CNT 合成所需的温度。然后 CNT 反应器的每个块可被独立地控制, 因此形成平滑地相互结为一体的两个不同的 CNT 反应器部分。根据本发明, 其它在连续或分批生产方法中将催化剂颗粒合成和 CNT 合成分开的方法是可能使用的。

[0154] 图 6(h) 描述本发明的一实例实施方案, 其用于连续生产 CNT 复合材料, 其中添加的涂覆材料或气雾化颗粒 (24) 的附加流被引入 CNT 气雾流 (25), 以产生复合材料。可能的添加剂的例子包括(但不限于)聚合物、金属、溶剂和陶瓷及其气雾。然后, 所得的复合气雾 (26) 可通过电的、热泳的、惯性的、扩散的、涡轮迁移的、重力的、或本领域已知的其它力直接被收集、沉积在基质中或沉积在表面上, 以形成厚膜或薄膜、线 (line)、结构和 / 或层状材料。通过例如喷射聚焦所得的 CNT 气雾流可实现进一步的控制。

[0155] 图 6(i) 显示本发明的一替代实施方案的 CFD 计算, 其用于生产 CNT 和 / 或 CNT 复合材料, 其中产物气雾的控制取样被用于分离经历基本相同的条件在贯穿反应器和 / 或预反应器的反应器中线附近的气雾流的一部分。根据本发明, 气雾产物的控制取样的其它方法是可能使用的, 包括(但不限于)通过颗粒透镜、声音聚焦仪器、和电聚焦场的气雾聚焦。

[0156] 7. 实施例

[0157] 为帮助更完全的理解本发明, 提供以下实施例。这些实施例的目的只是举例说明, 不是要以任何形式限制本发明的范围。

[0158] 在所有以下的实施例中, 产物的形态和粒度是通过场致发射传递电子显微镜 (TEM, Philips CM200FEG) 和场致发射扫描电子显微镜 (Leo Gemini DSM982) 研究的。产物的电子衍射 (ED) 模型被用于确定金属颗粒的晶相。

[0159] 在此详述了本发明的多种实施方案, 对本领域的技术人员来说, 那些实施方案的变化和修改是明显的。然而, 应清楚理解的是, 这样的变化和修改是在本发明的精神和范围之内的。

[0160] 实施例 1 :由一氧化碳作为碳源和用铁作催化剂材料及使用陶瓷反应器管的单壁 CNT 合成

[0161] 碳源 :CO。

[0162] 催化剂颗粒源 :热丝发生器。

[0163] 催化剂材料 :0.25mm 直径的铁丝。

[0164] 操作加热炉温度 :1200°C。

[0165] 操作流速 :CO 外部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 以及氢气 / 氮气 (7/93) 内部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0166] 这个实施例描述单壁 CNT 的合成, 其在图 3(b) 显示的本发明的实施方案中进行。一氧化碳由气体圆筒 (1) 提供, 并且实验装置不包括饱和器 (6)。所述实施方案由 HWG 平滑地与加热的立式管式 CNT 反应器结为一体而组成。插入 90cm 长加热炉 (Entech, Sweden) 内的内径 22mm 的陶瓷管被用作 CNT 反应器。在该 CNT 反应器内插入另一个外、内径分别为

13 和 9mm 长度 25cm 的陶瓷管。HWG 是电阻加热的细铁丝, 放置于该内管中。内管的位置可被调节。HWG 管的末端被放置在 CNT 反应器壁温约 400 °C 的位置。发现此温度是最佳的, 因为降低由于凝聚和凝结引起的颗粒生长, 使壁上颗粒扩散的损失减少到最小的程度并提供合适的铁蒸气成核率。

[0167] 为了抑制铁颗粒在反应器内的蒸发, 通过在无一氧化碳的氮气 / 氢气气氛中运行 HWG 用铁来饱和反应器管的壁。也可通过鼓吹含有铁的化合物蒸气经过加热高达约 1000 °C 的反应器来饱和反应器壁。为此目的, 二茂铁或五羰基铁的蒸气可被使用。

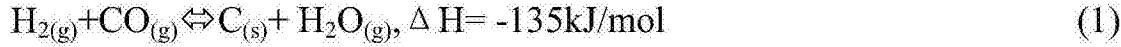
[0168] 由 HWG 制造的金属颗粒被装载入有氮气 / 氢气 (摩尔成分比例 93.0/7.0) 的 CNT 反应器, 氮气 / 氢气来自图 3(b) 显示的气体圆筒 (2)。在 CNT 反应器中, 来自 HWG 的金属颗粒流与外部的 CO 流混合。在 CNT 反应器内部, CO 的歧化或氢化在形成的金属颗粒的表面上发生。在 CNT 反应器的下游, 多孔管稀释器 (12L/min) 被用于防止产物在壁上沉积。气雾产物通过静电沉积器 (Combination electrostatic precipitator, InTox Products) 在涂覆于铜网格的碳上 (SPI Lacey Carbon Grid) 被收集。图 7 显示在给定的操作条件下形成的产物。CNT 是单壁的。基于高分辨 TEM 图象获得的数量直径和长度分布表示在实施例 2 中。这个工艺方法的重要特征是催化剂材料使用的有效性。几乎所有的催化剂颗粒促进 CNT 的生长。

[0169] 在实验中多壁 CNT (MWCNT) 也产生在 CNT 反应器壁上。从约 700 °C (在实验后 10 小时) 的 CNT 反应器上游刮下的产物显示在产物中存在很好的结晶体 MWCNT (图 8)。显示 MWCNT 具有几微米长。TEM 观察显示该产物由不同型 CNT 组成: 竹形管、有少量 (大约 5) 或大量 (多至 50) 的壁的 MWCNT。在操作一周后从壁上刮下的产物显示非常厚的碳管, 直径大约 200nm。因此显示产生的 CNT 气雾相显著区别于表面承载 (例如 CVD) 产生的 CNT。

[0170] 热力学计算

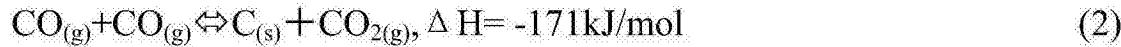
[0171] 熟知的是, 在研究的加热炉的温度下, 两种竞争反应, CO 歧化和氢化, 导致可发生形成 CNT。因为在无氢的情况下没有 CNT 产生, 所以我们设想下述的一氧化碳的氢化反应

[0172]



[0173] 起了非常重要的作用。此反应发生的证明可从图 9(a) 的热力学计算看出。值得注意反应 (1) 后释放的碳的浓度与水的浓度成比例。因此, 反应 (1) 能在低于 900 °C 的温度发生, 当高于此温度时, 反应被抑制。值得注意这个行为与下述的 CO 歧化反应相似

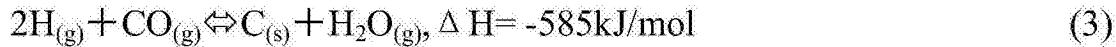
[0174]



[0175] 在文献 [Nasibulin 等人, Carbon, 2003, 41, 2711] 中, 研究了此反应的发生状况。如从图 9(b) 看出, 反应 (2) 在温度高于 900 °C 也被抑制, 并且动力学研究显示可测量的反应速度在温度从 470 到 800 °C 之间, 在温度 670 °C 有最大速度。可得出结论的是, 反应 (1) 和 (2) 发生在相同的温度范围。反应 (1) 在 CNT 形成中的促进作用的假设被 CNT 只在氢气存在下产生事实所支持。氢气的重要性能可通过图 9(c) 显示的计算确认, 由于氢分子在白热丝温度下分解。在该图中, 可以看出温度与氢原子的平衡摩尔分数的关系。氢原子的量在白热铁丝的温度 (约 1500 °C) 下是显著的。已知形成的氢原子比 H₂ 分子具有更高的活性。

而且,在氢原子和一氧化碳之间的下述反应

[0176]



[0177] 在操作的实验条件(图9d)下没有温度限制,也就是,在高温区此反应占优势,其中反应(1)和(2)被抑制。因此,所提出的气雾方法中的氢的作用可被推断为防止HWG和纳米化催化剂铁颗粒的氧化并且也参于碳原子释放的反应。

[0178] 实施例2:在不同条件和使用陶瓷反应器管生产的单壁CNT的长度和直径的数量分布

[0179] 碳源:CO。

[0180] 催化剂颗粒源:热丝发生器。

[0181] 催化剂材料:0.25mm直径的铁丝。

[0182] 操作加热炉温度:1000、1200、1400°C。

[0183] 操作流速:氢气/氮气(7/93)内部流量400cm³/min;CO外部流量400、590、765cm³/min。

[0184] 在1200°C以及400cm³/min的相等的内部H₂/N₂和外部CO流量生产的CNT的实施例被描述并显示在实施例1中。

[0185] 生产的CNT的数量直径和长度分布基于高分辨TEM图象获得并示于图10(a)和图10(b)。实验条件对CNT粒度的影响的研究通过在固定的氢气/氮气400cm³/min的内部流量并在固定的400cm³/min外部CO流量下变化加热炉温度从1000到1200到1400°C,以及在固定的加热炉温度1200°C下变化外部CO流量从400到590到765cm³/min。

[0186] 图10(a)显示生产的CNT的数量长度分布。系统温度从100增加到1400°C,CNT的几何平均长度从46变化到54(几何标准误差在1.17和1.26之间)。CO流量从400增加到765cm³/min(或降低停留时间)导致CNT长度从54减少到45nm(几何标准误差在1.21和1.22之间)。

[0187] 图10(b)显示生产的CNT的数量直径分布。系统温度从100增加到1400°C,CNT的几何平均直径从0.84变化到1.27(几何标准误差在1.24和1.40之间)。CO流量从400增加到765cm³/min(或降低停留时间)导致CNT长度从1.12减少到1.15nm的(几何标准误差在1.28和1.19之间)。

[0188] 图10(c)和图10(d)显示在反应器中在不同温度和停留时间(CO流量)下催化剂颗粒的直径和生产的CNT之间的相互关系。由图10(c)可以看出CNT直径和促使它们生长的催化剂颗粒是相互关联的,并且有相似的温度依赖性。CNT的长度可通过外部CO流量来控制,外部CO流量限定在反应器的停留时间(图10(d))。可以看到的是,CNT粒度例如直径和长度可通过变化实验条件主要是温度和停留时间来调节。

[0189] 实施例3:由一氧化碳作为碳源和用铁作催化剂材料及使用不锈钢反应器管的单壁CNT合成

[0190] 反应器管:不锈钢,其有Fe53、Ni20、Cr25、Mn1.6、Si、Co.05重量%的组成。

[0191] 碳源:CO。

[0192] 催化剂颗粒源:热丝发生器。

[0193] 催化剂材料:0.25mm直径的铁丝。

- [0194] 设定加热炉温度 :900℃, 对应最大加热炉温度约 =1070℃。
- [0195] 操作流速 :CO 外部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 以及氢气 / 氮气 (7/93) 内部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。
- [0196] 这个实施例说明单壁 CNT 的合成, 其在图 3(b) 显示的本发明的实施方案中进行, 其中反应器管由不锈钢制成, 以为铁蒸气提供饱和的壁条件。图 11 显示在给定的操作条件下形成的产物。该产物由单壁 CNT 束组成。实施例 4 :由一氧化碳和辛醇 / 嘴吩混合物作为碳源和试剂和用镍作催化剂材料及使用陶瓷反应器管的单壁 CNT 合成
- [0197] 碳源 :CO、辛醇和嘴吩。
- [0198] 试剂 :嘴吩 (0.5 重量 %) 和辛醇。
- [0199] 催化剂颗粒源 :热丝发生器。
- [0200] 催化剂材料 :0.25mm 直径的镍丝。
- [0201] 操作加热炉温度 :1200℃。
- [0202] 操作流速 :CO 流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 和氢气 / 氮气 (7/93) 流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。
- [0203] 在 CNT 反应器中操作辛醇和嘴吩的蒸气压为 3.4Pa 和 30Pa。
- [0204] 这个实施例说明单壁 CNT 的合成, 其在图 3(a) 显示的本发明的实施方案中进行。嘴吩 (0.5 重量 %) 和辛醇的混合物被放在饱和器 (6) 中, 并在室温下用一氧化碳鼓气, 一氧化碳由气体圆筒 (1) 提供。具有 22mm 内径被插入 40cm 长加热炉内 (Entech, Sweden) 的陶瓷管被用作 CNT 反应器。预制备的催化剂颗粒是在与 CNT 反应器空间隔离的 HWG 中生产的。HWG 是电阻加热的细镍丝, 其位于玻璃球的内部。通过 HWG 生产的镍颗粒用来自图 3(a) 所示的气体圆筒 (2) 的氮气 / 氢气 (摩尔组成比例 93.0/7.0) 被引入 CNT 反应器。为了抑制反应器内部镍颗粒的蒸发, 通过吹送乙酰丙酮镍蒸气通过加热到约 700℃ 的反应器用镍饱和反应器管的壁。
- [0205] 在 CNT 反应器中, 携带催化剂颗粒的物流与含有嘴吩和辛醇的蒸气的 CO 气流混合。在 CNT 反应器内部, 发生嘴吩和辛醇的沉积和 CO 歧化。值得注意的是, 辛醇蒸气在 CNT 反应器中起两个重要作用 :作为 CNT 形成的碳源和 CNT 纯化的试剂。辛醇分解后形成的含氧基团和片段可容易地与在形成 CNT 的表面上沉积的无定形碳反应从而纯化它们。相似地, 嘴吩被用作碳源和试剂。嘴吩给催化剂颗粒提供硫。硫在 CNT 形成过程中的作用之一是降低催化剂颗粒的熔解温度。图 12 显示在给出的操作条件下形成的产物。CNT 是单壁的。
- [0206] 实施例 5 :由乙醇作为碳源和试剂和用铁作催化剂材料及使用陶瓷反应器管的单壁 CNT 合成
- [0207] 碳源 :乙醇。
- [0208] 试剂 :乙醇。
- [0209] 催化剂颗粒源 :热丝发生器。
- [0210] 催化剂材料 :0.25mm 直径的铁丝。
- [0211] 操作加热炉温度 :1200℃。
- [0212] 操作流速 :氢气 / 氮气 (7/93) 内部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 和氮气外部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。
- [0213] 在 CNT 反应器中操作乙醇的蒸气压为 213Pa。
- [0214] 这个实施例说明单壁 CNT 的合成, 其在图 3(b) 显示的本发明的实施方案中进行。乙醇被放在饱和器 (6) 中并在室温用氮鼓气, 氮气由气体圆筒 (1) 提供。该实施方案由与加热的立式管式 CNT 反应器平滑结为一体的 HWG 组成。具有 22mm 内径被插入 90cm 长加热

炉 (Entech, Sweden) 内的陶瓷管被用作 CNT 反应器。氮气由气体圆筒 (1) 提供。HWG 是电阻加热的细铁丝, 其位于内管的内部。HWG 管的末端被放置在 CNT 反应器壁温约 400°C 的位置。发现此温度是最佳的, 因为降低由于凝聚和凝结引起的颗粒生长、使壁上的颗粒扩散损失减少到最小的程度和提供合适的铁蒸气成核率。

[0215] 通过 HWG 生产的金属颗粒用来自图 3(b) 所示气体圆筒 (2) 的氮气 / 氢气 (摩尔组成比例 93.0/7.0) 被带入 CNT 反应器。在 CNT 反应器中, 来自 HWG 的金属颗粒流与含有乙醇蒸气的外部氮气流混合。在 CNT 反应器内部发生乙醇分解。值得注意的是, 乙醇蒸气在 CNT 反应器中起两个重要作用: 作为 CNT 形成的碳源和 CNT 纯化的试剂。乙醇分解后形成的含有氧的基团和片段能容易地与在形成 CNT 的表面上沉积的无定形碳反应从而纯化它们。图 13 显示在给定的操作条件下形成的单壁 CNT 产物。可看到的是, 生产的 CNT 的表面不含有无定形碳的沉积并且非常干净。并且值得注意的是, 实际上所有催化剂颗粒促使 CNT 的生长。图 13 也显示从直径 1.6nm 的分开的 SWCNT 的高分辨 TEM 图象和相应的电子衍射图。从电子衍射图能够看到 CNT 是很好的结晶体。内部和外部圆的半径分别与石墨 1010 和 1120 的衍射向量的长度一致。衍射图的两组点显示 CNT 是螺旋管。

[0216] 实施例 6: 由乙醇 / 嘧吩混合物作为碳源和试剂和用铁作为催化剂材料及使用陶瓷反应器管的单壁和多壁 CNT 合成

[0217] 碳源: 乙醇和噻吩。

[0218] 试剂: 噻吩 (0.5 重量 %) 和乙醇。

[0219] 催化剂颗粒源: 热丝发生器。

[0220] 催化剂材料: 0.25mm 直径的铁丝。

[0221] 操作加热炉温度: 1200°C。

[0222] 操作流速: 氮气外部流量 400cm³/min 和氢气 / 氮气 (7/93) 内部流量 400cm³/min。

[0223] 在 CNT 反应器中操作乙醇的蒸气压为 2950Pa 和 73Pa。

[0224] 在 CNT 反应器中操作噻吩的蒸气压为 11Pa 和 0.3Pa。

[0225] 这个实施例说明制备单壁 CNT 和多壁 CNT 的可能性依赖于操作条件, 即碳源的蒸气压 (或系统中碳的量)。噻吩 (0.5 重量 %) 和乙醇的混合物被放入饱和器 (6) 中, 并在室温用含有和不含有碳源的流的稀释的情况下, 用载气鼓气。结果在 CNT 反应器中得到两种不同的乙醇 / 噻吩蒸气压 73/0.3Pa 和 2950/11Pa。值得注意的是, 碳源的最小操作浓度导致单壁 CNT 的形成, 而乙醇 / 噻吩混合物的高浓度导致多壁 CNT 的形成。图 14 和图 15 显示在给定的操作条件和不同的乙醇 / 噻吩蒸气压下形成的产物。如从图 14 可看出, 在较小的乙醇 / 噻吩蒸气压 73 和 0.28Pa 下生产单壁 CNT。增加试剂和碳源的蒸气压 (分别升到 2950 和 11Pa) 导致多壁 CNT 的形成 (参见图 15), 并在生产的 CNT 表面上形成无定形碳。

[0226] 实施例 7: 由 CO 作为碳源和氢气通过热丝发生器和使用铁作催化剂材料及使用不锈钢反应器管的富勒烯官能化的单壁 CNT 合成

[0227] 反应器管: 不锈钢, 其具有 Fe53、Ni20、Cr25、Mn1.6、Si、Co.05 重量 % 的组成。

[0228] 碳源: CO。

[0229] 试剂: 通过热丝发生器的氢气。

[0230] 催化剂颗粒源: 热丝发生器。

[0231] 催化剂材料: 0.25mm 直径的铁丝。

[0232] 操作加热炉温度 :900℃。

[0233] 操作流速 :CO 外部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 和氢气内部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0234] 这个实施例说明富勒烯官能化单壁 CNT 的合成, 其在图 3(b) 显示的本发明的实施方案中进行, 其中反应器管是由不锈钢制成并且使用纯氢气经过热丝发生器。图 16 显示在给定的操作条件下形成的产物。产物由官能化的富勒烯分子的单壁 CNT 组成。

[0235] 实施例 8 :由 CO 作为碳源和氢气通过热丝发生器和水蒸汽作为试剂和使用铁作为催化剂材料及使用不锈钢反应器管的富勒烯官能化的单壁 CNT 合成

[0236] 反应器管 :不锈钢, 其具有 Fe53、Ni20、Cr25、Mn1.6、Si, Co.05 重量 % 的组成。

[0237] 碳源 :CO。

[0238] 试剂 :在 150ppm 的水蒸汽。

[0239] 催化剂颗粒源 :热丝发生器。

[0240] 催化剂材料 :0.25mm 直径的铁丝。

[0241] 操作加热炉温度 :900℃。

[0242] 操作流速 :CO 外部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 和氢气 / 氮气 (7/93) 内部流量 $400\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0243] 这个实施例说明富勒烯官能化单壁 CNT 的合成, 其在图 3(b) 显示的本发明的实施方案中进行, 其中水蒸汽被用作试剂并通过饱和器 (6) 引入, 并且其中反应器管是由不锈钢制成的。图 17 显示在给定的操作条件下形成的产物。该产物由官能化的富勒烯分子的单壁 CNT 组成。

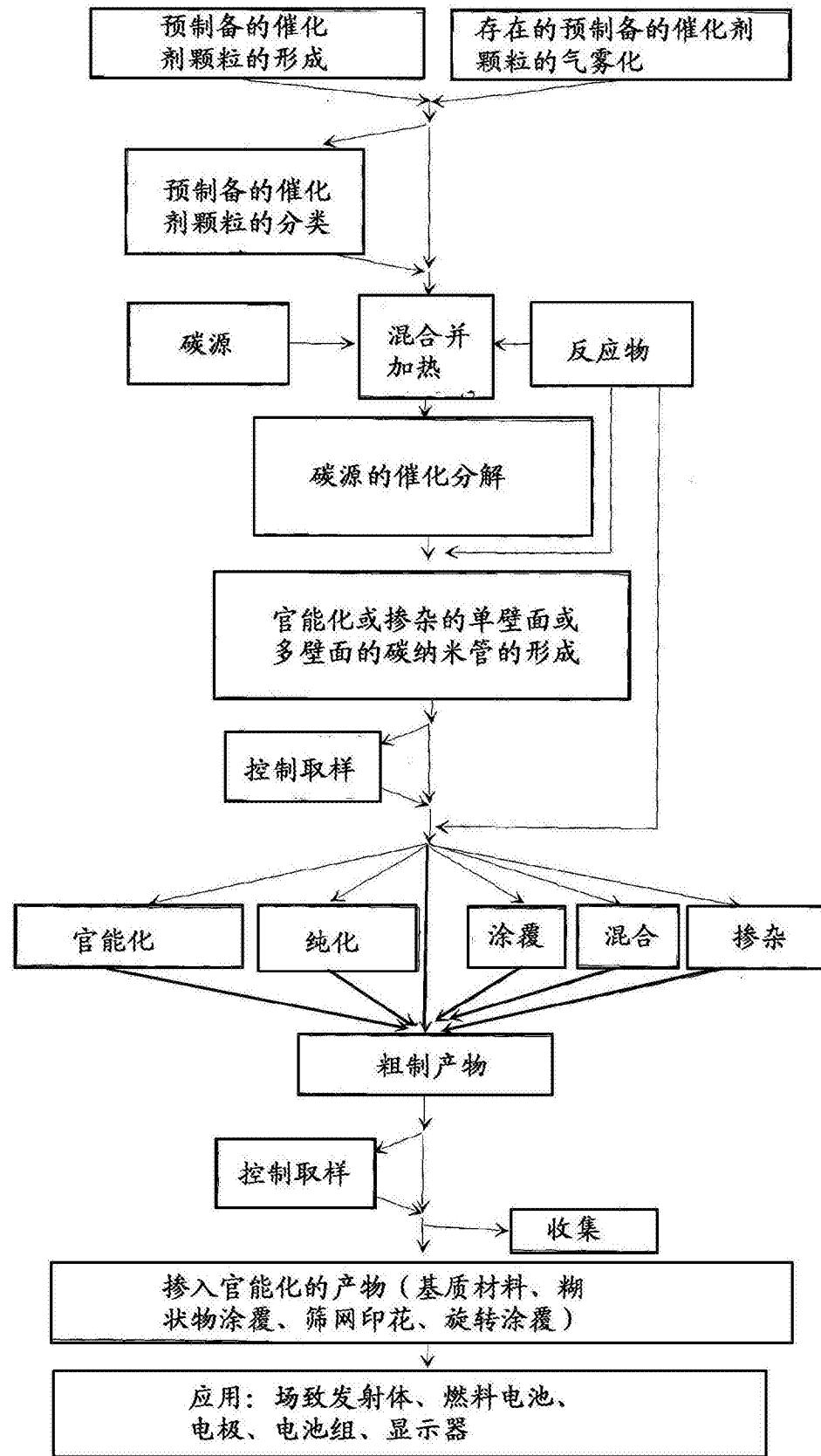


图 1

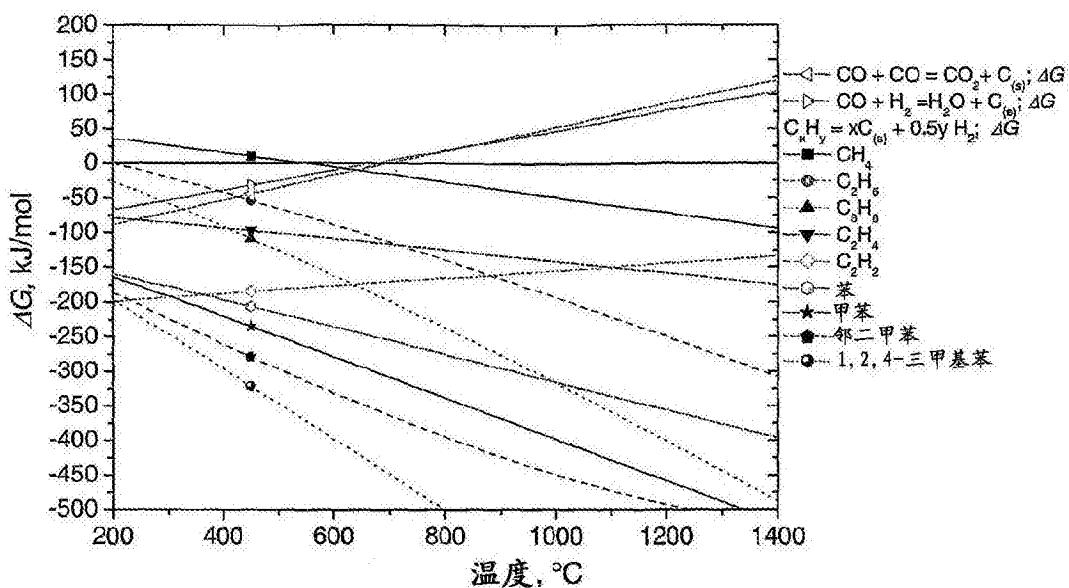


图 2

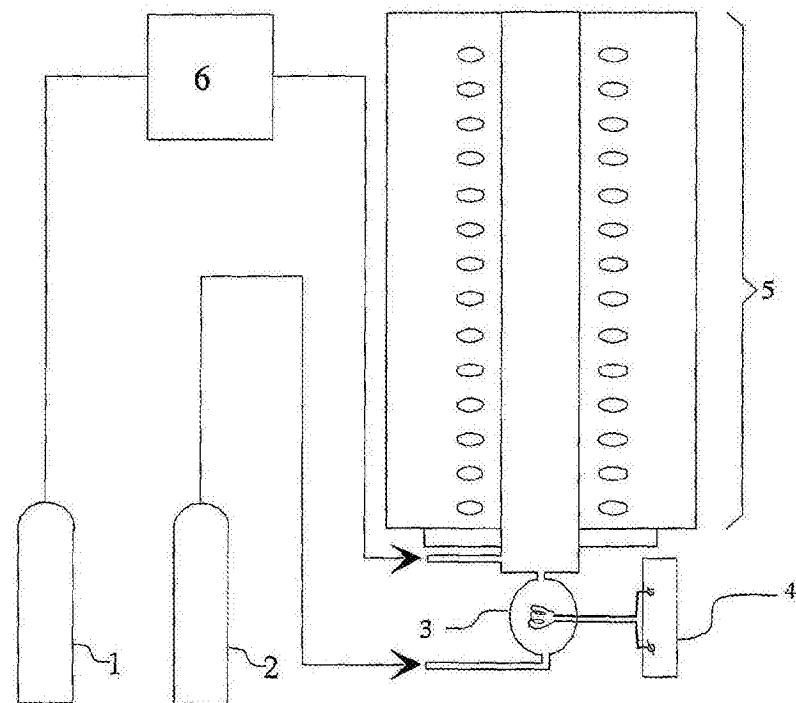


图 3a

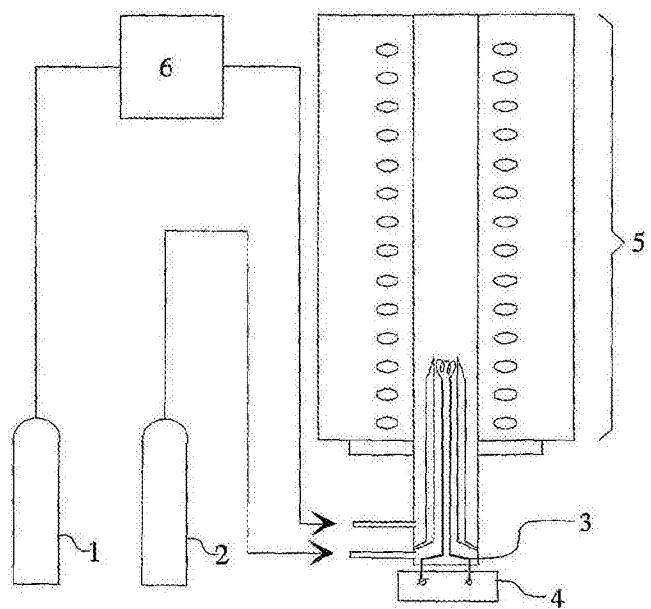


图 3b

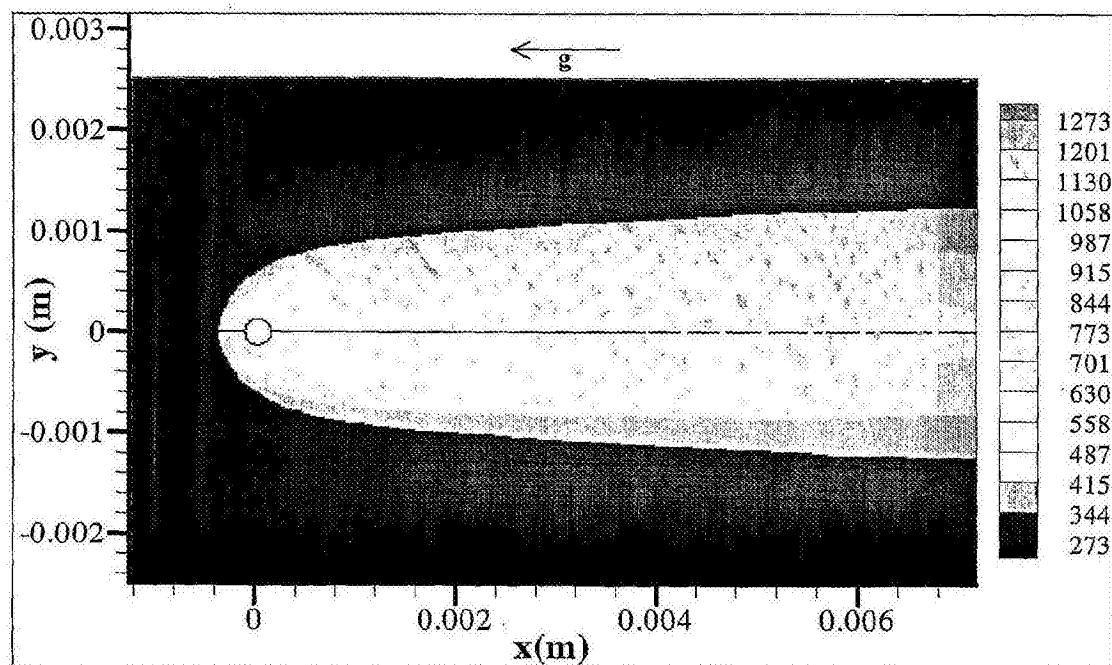


图 4

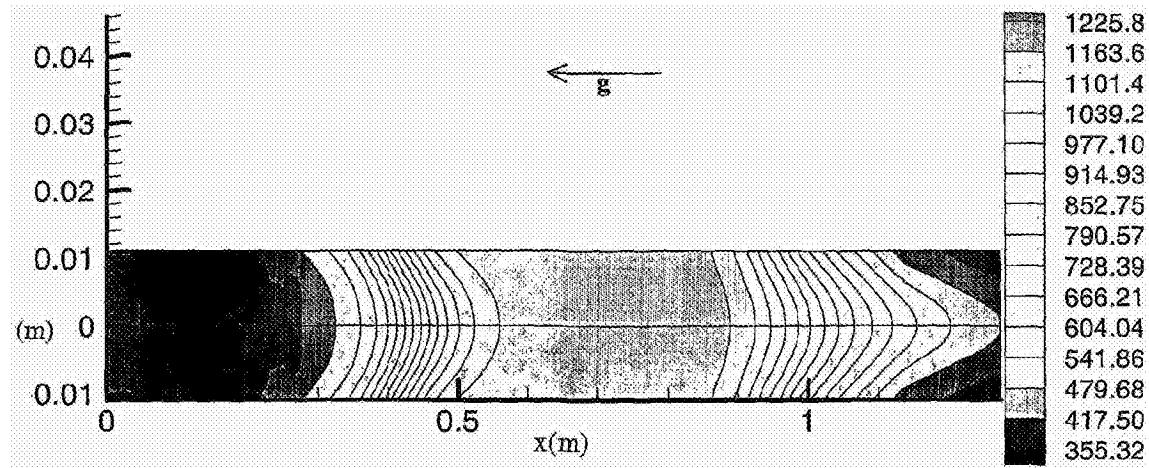


图 5a

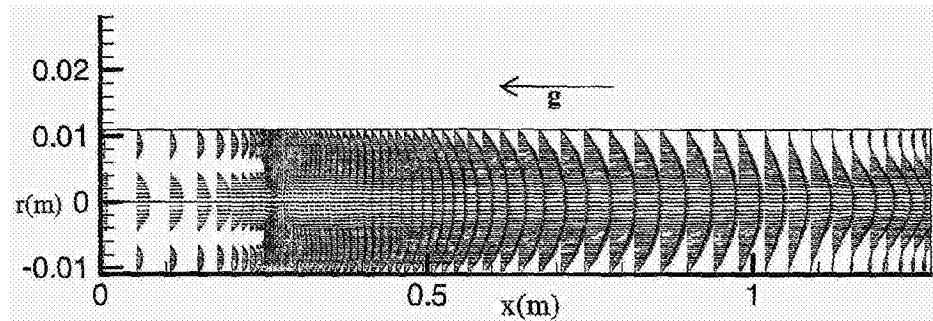


图 5b

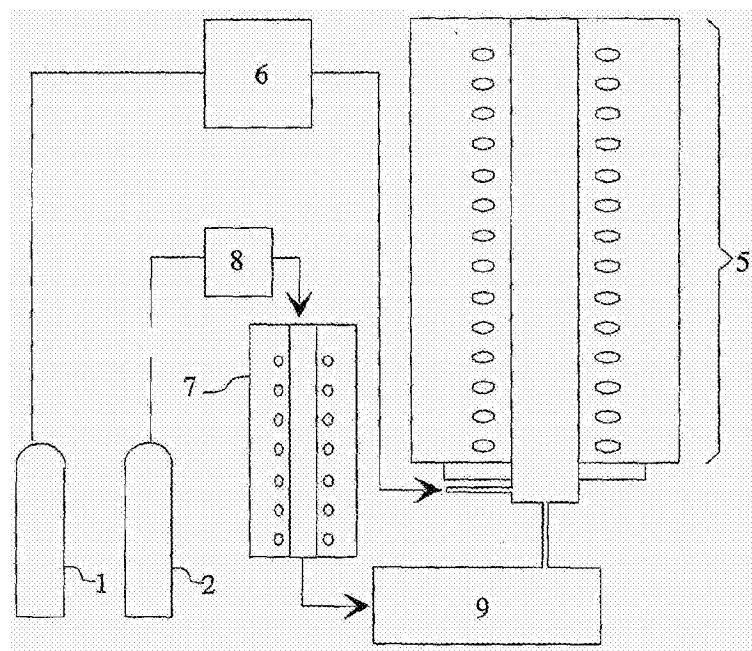


图 6a

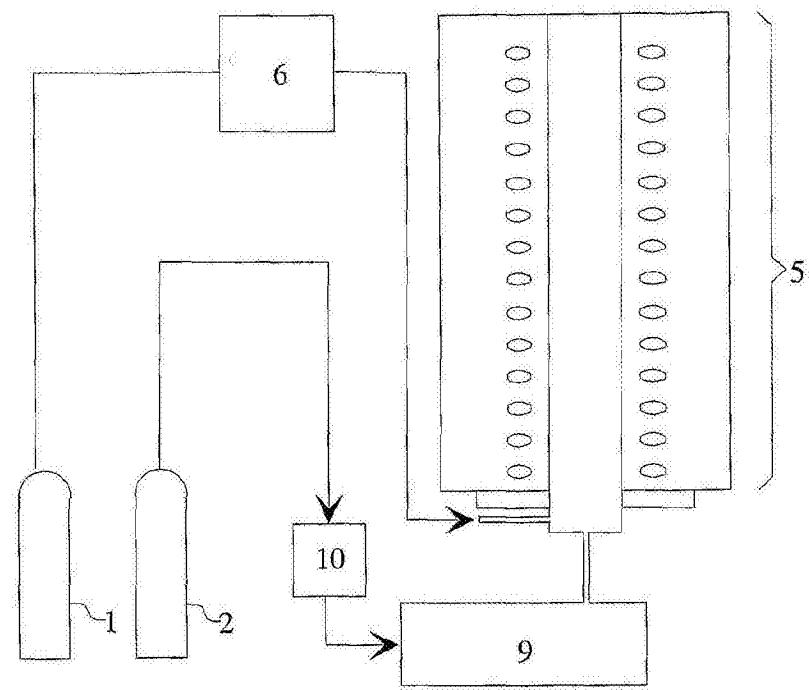


图 6b

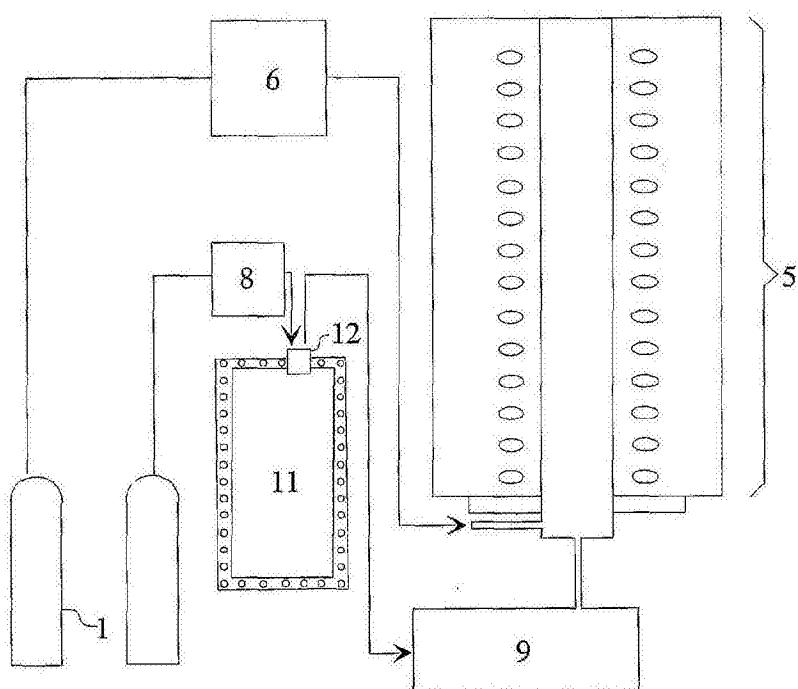


图 6c

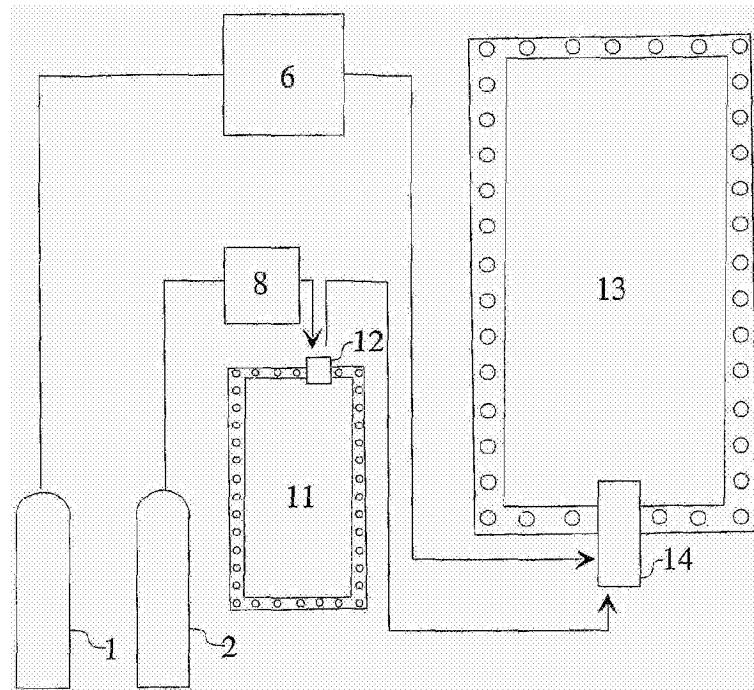


图 6d

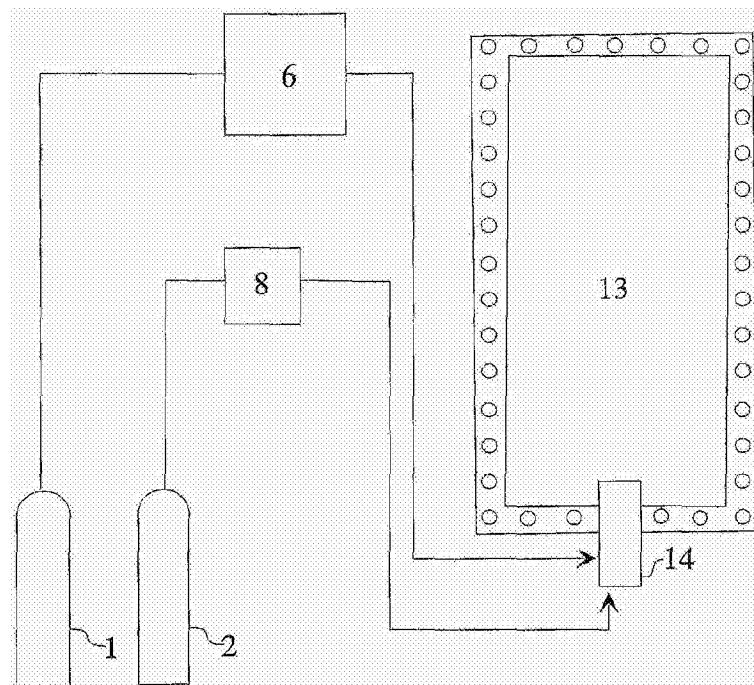


图 6e

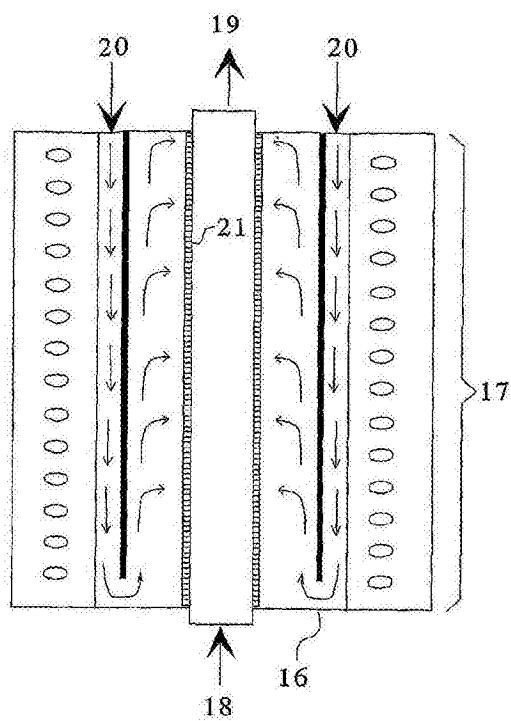


图 6f

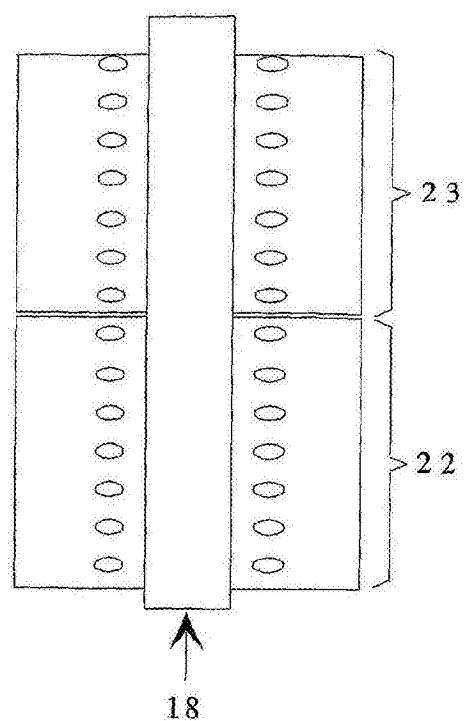


图 6g

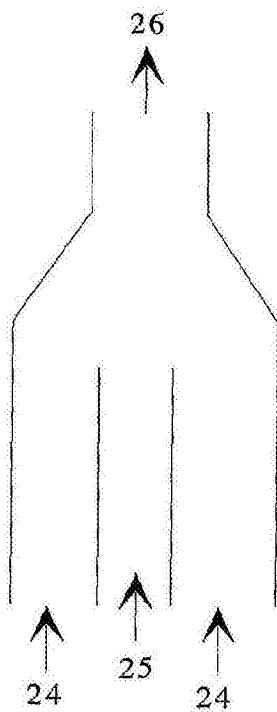


图 6h

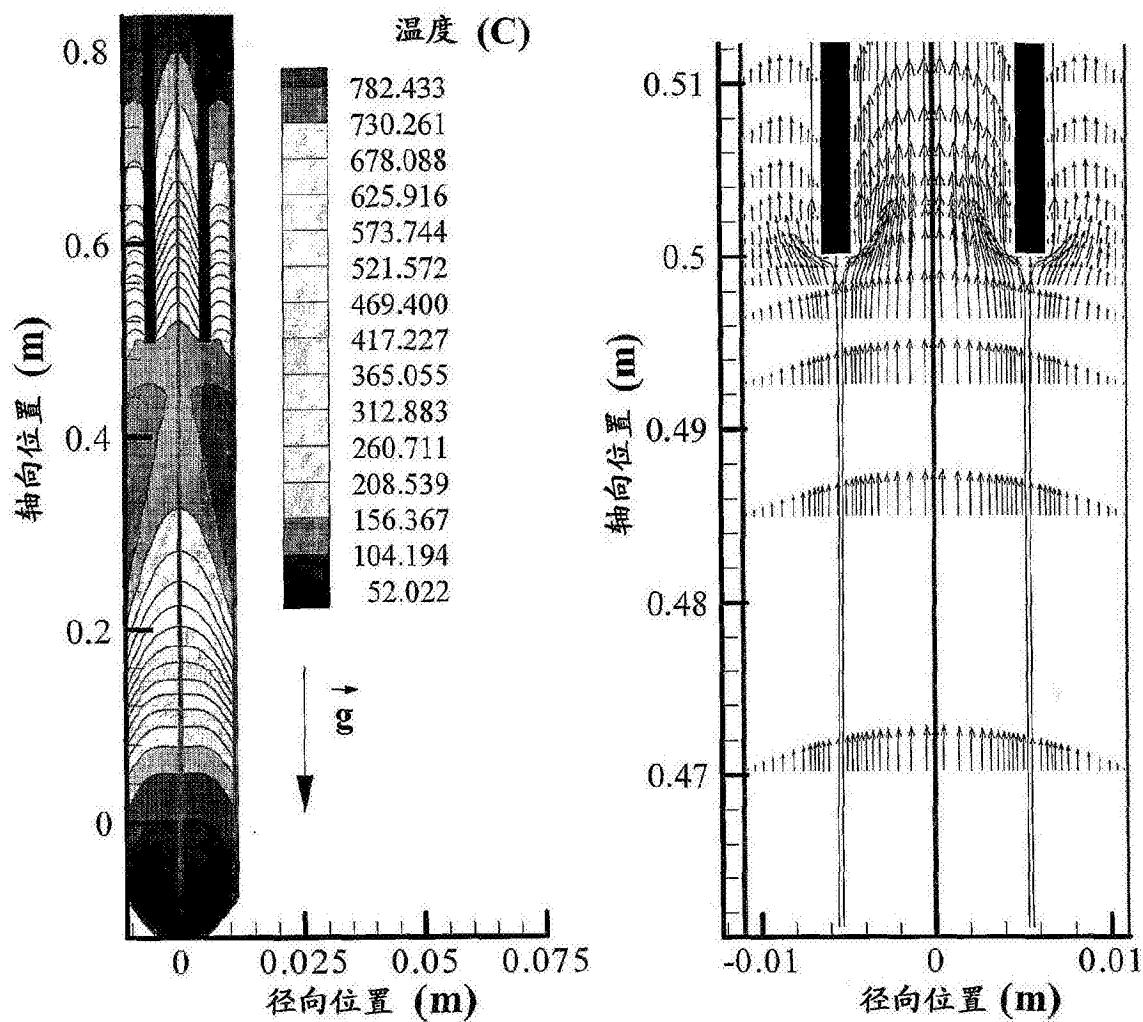


图 6i

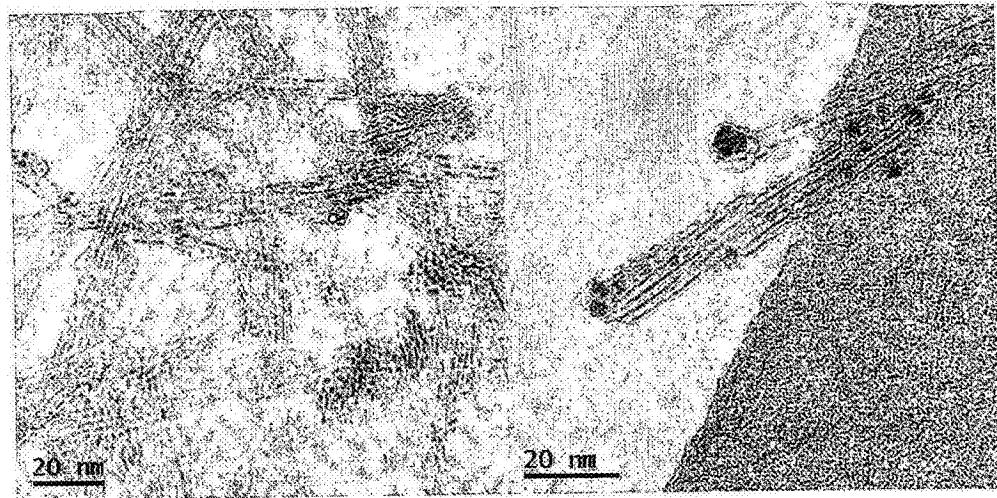


图 7

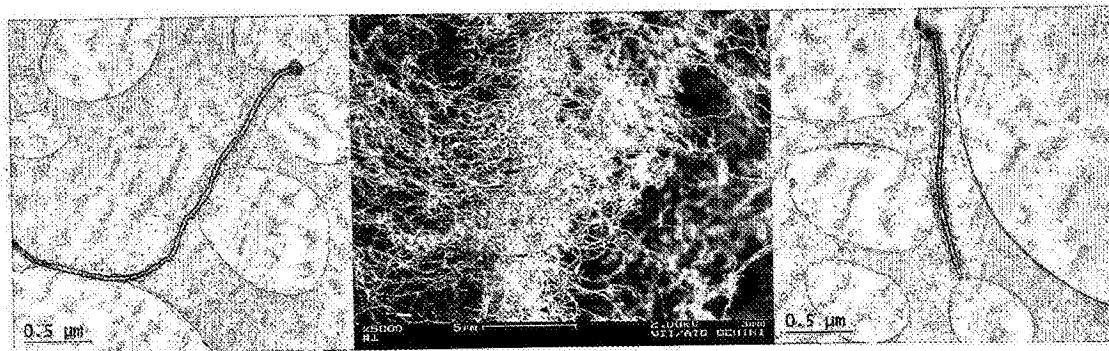


图 8

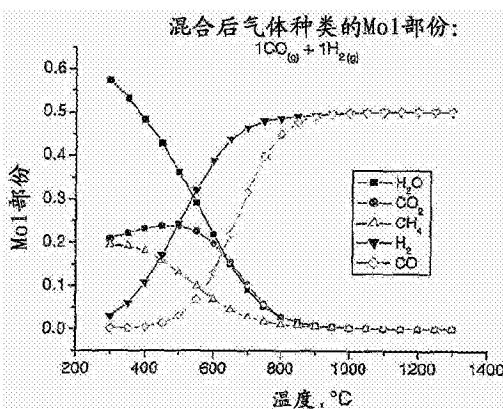


图 9a

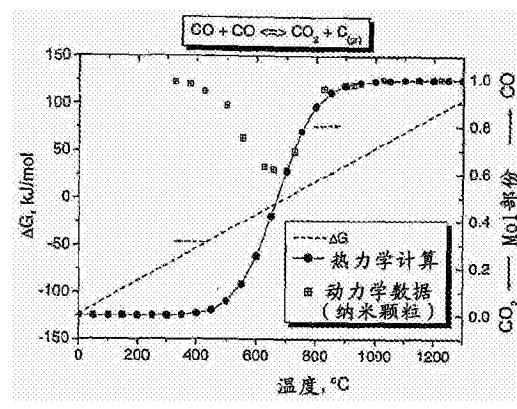


图 9b

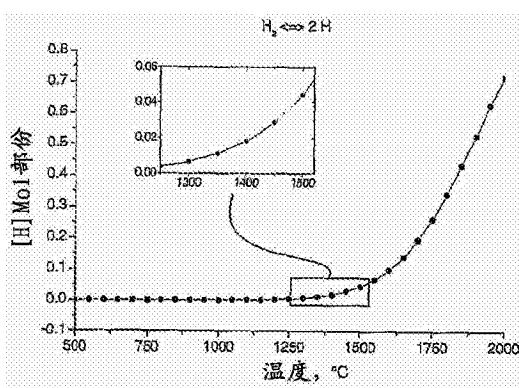


图 9c

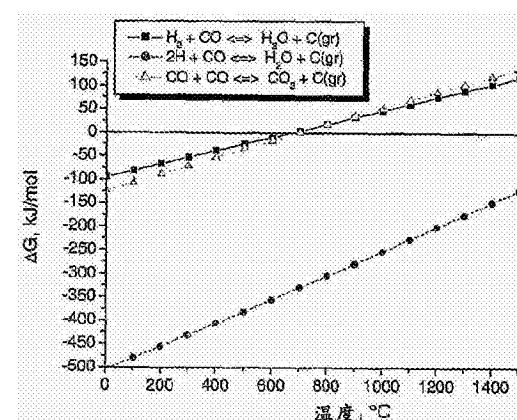


图 9d

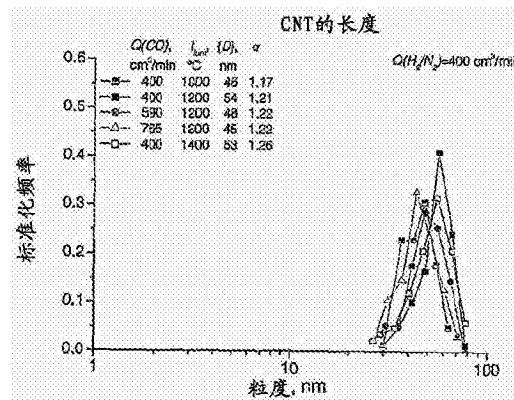


图 10a

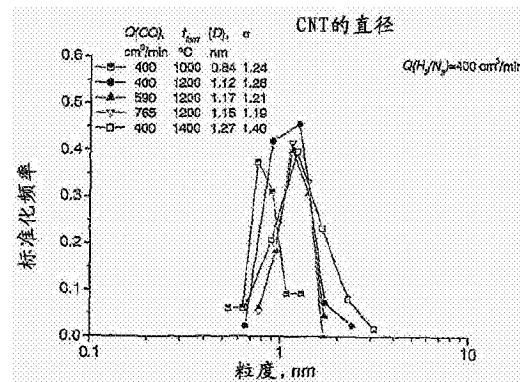


图 10b

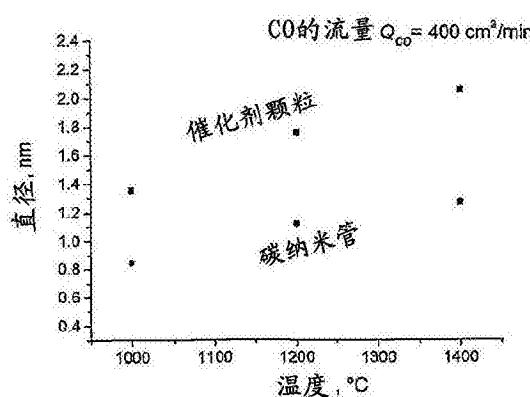


图 10c

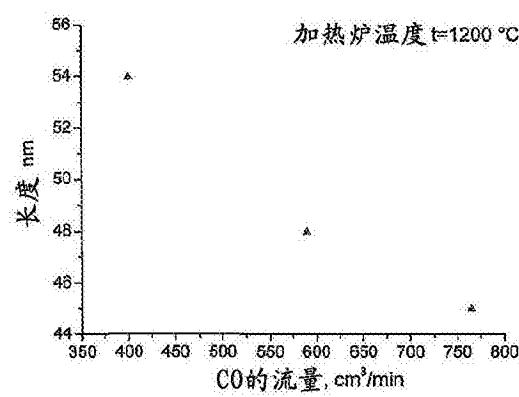


图 10d

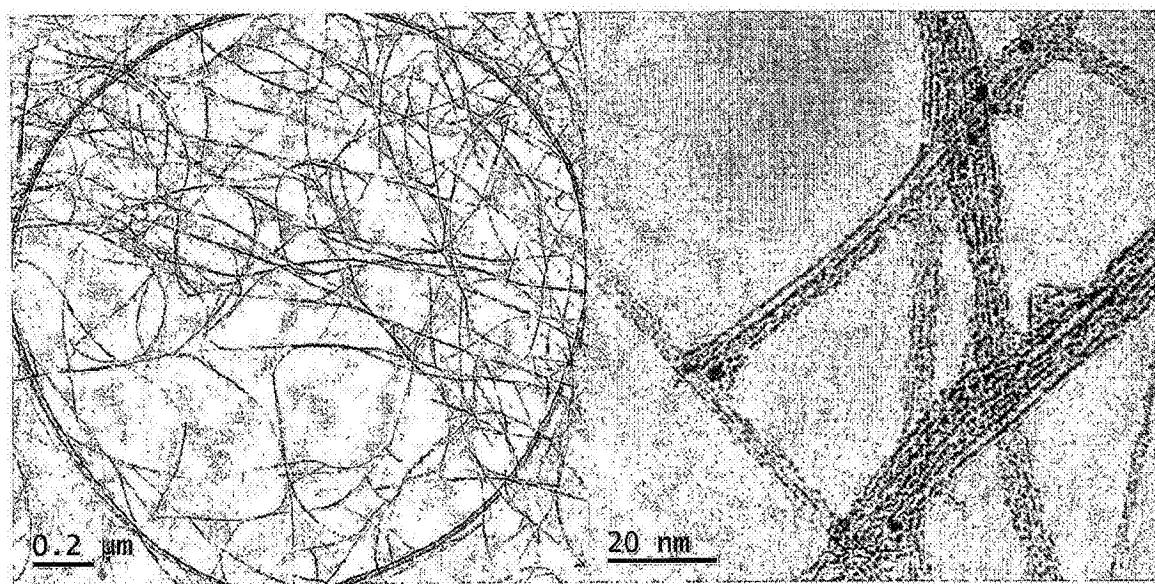


图 11

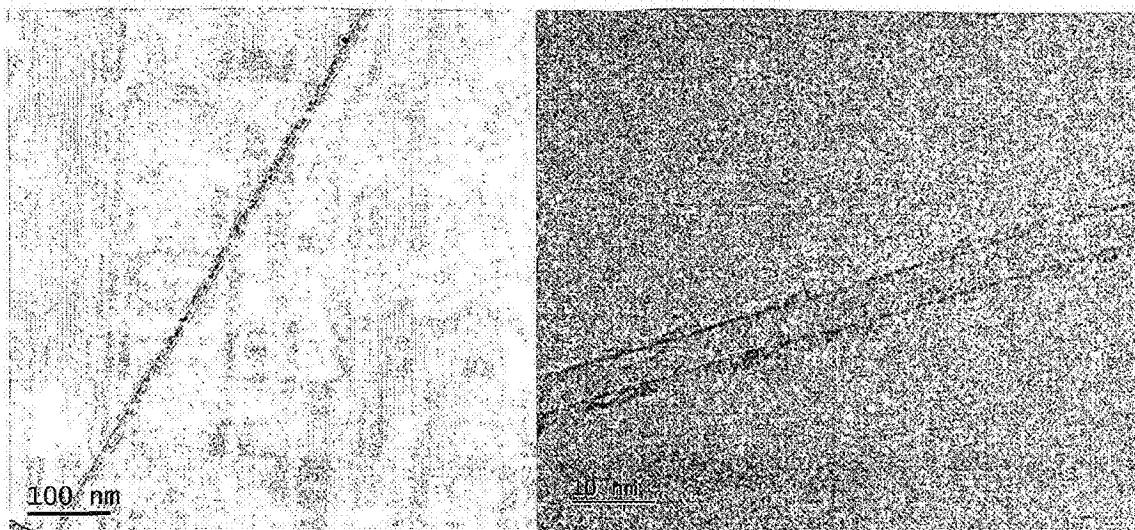


图 12

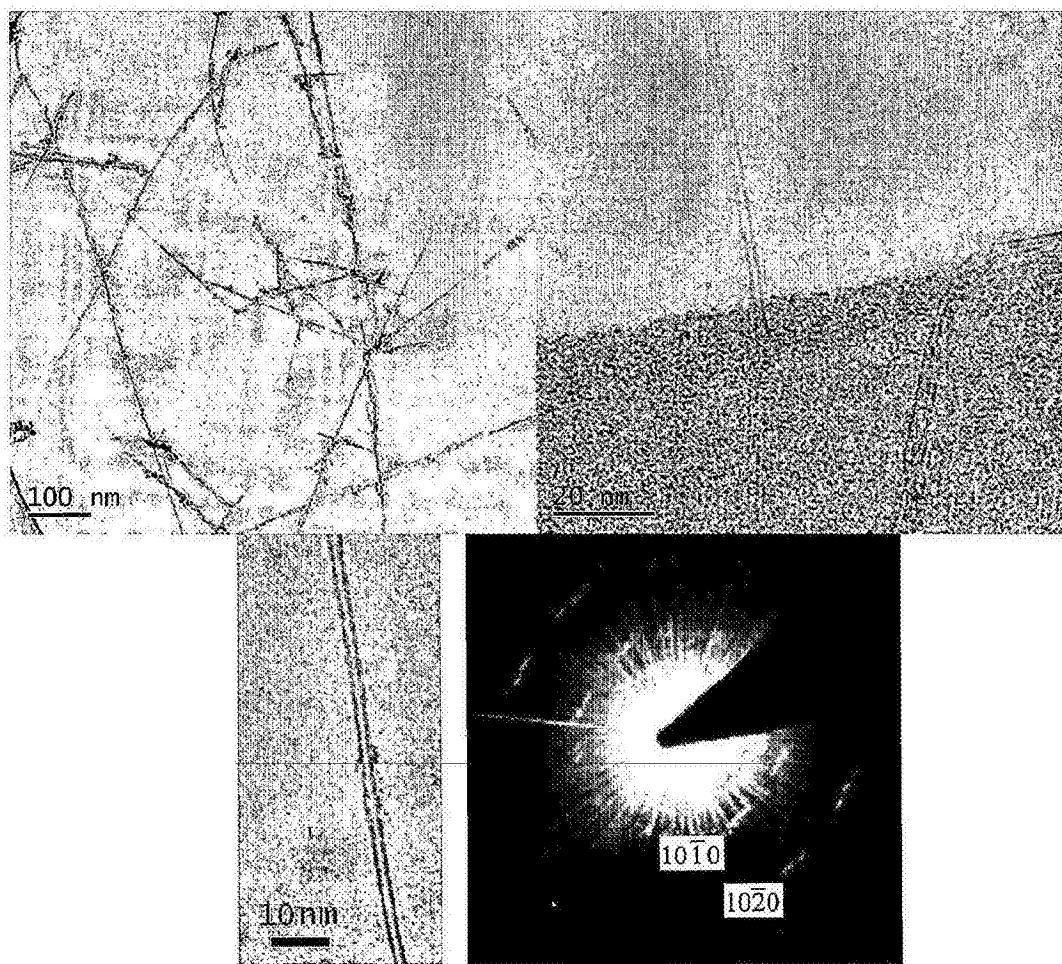


图 13

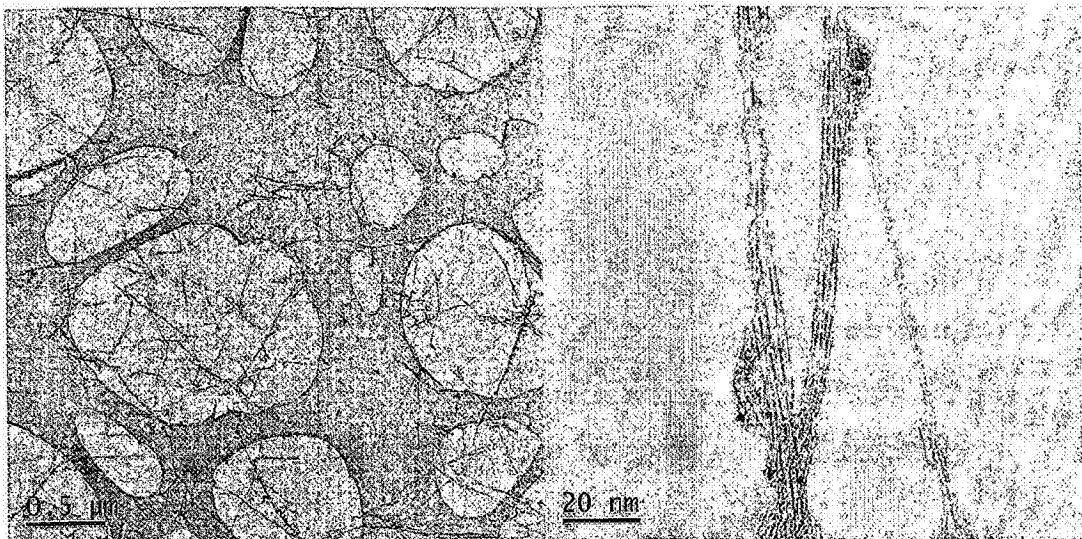


图 14

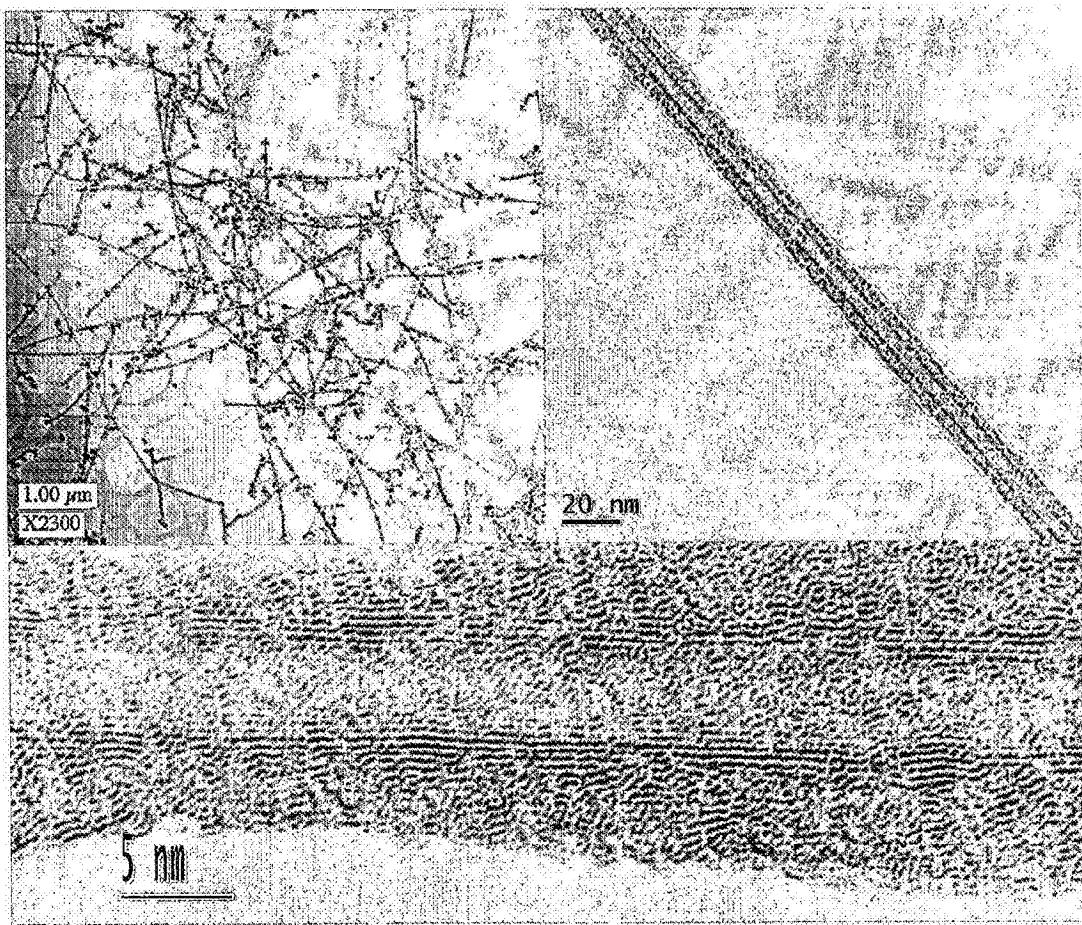


图 15

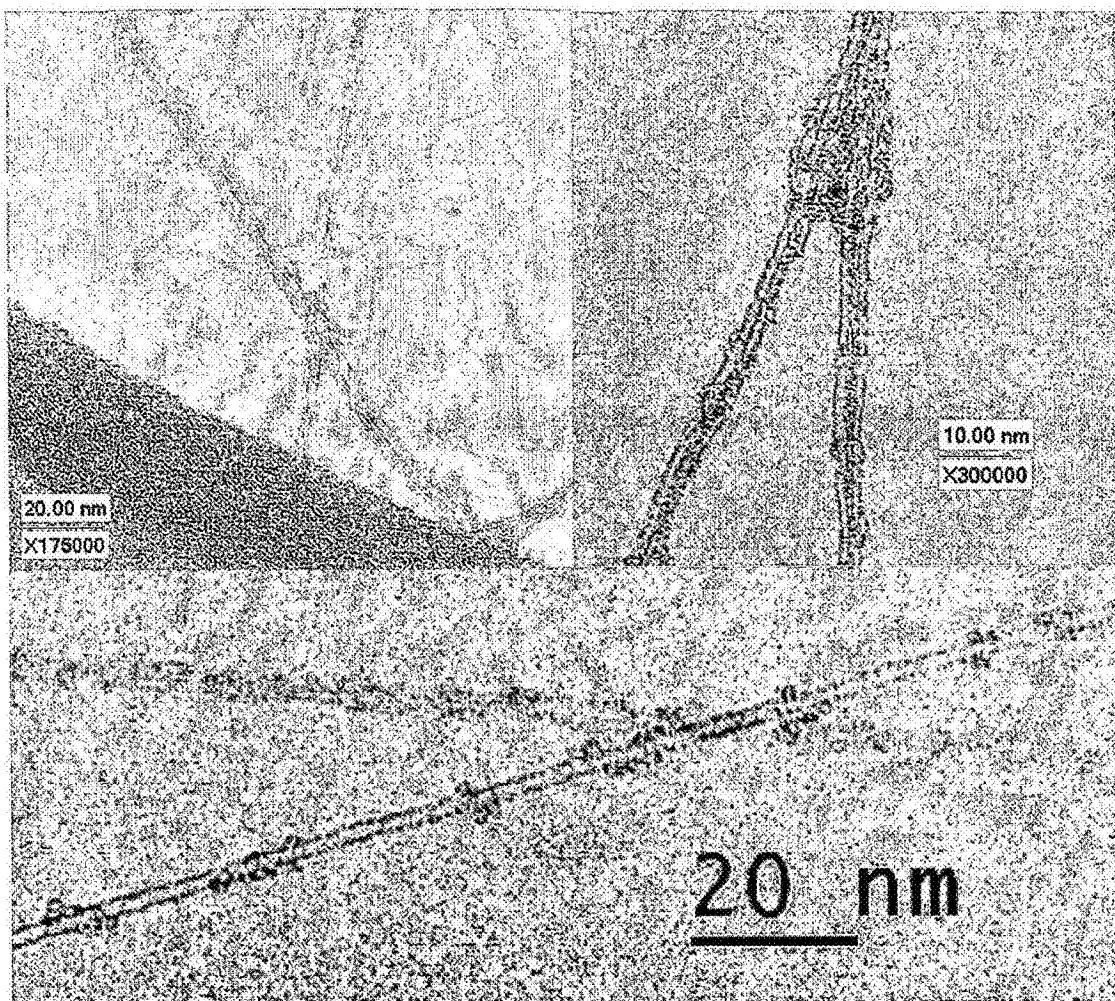


图 16

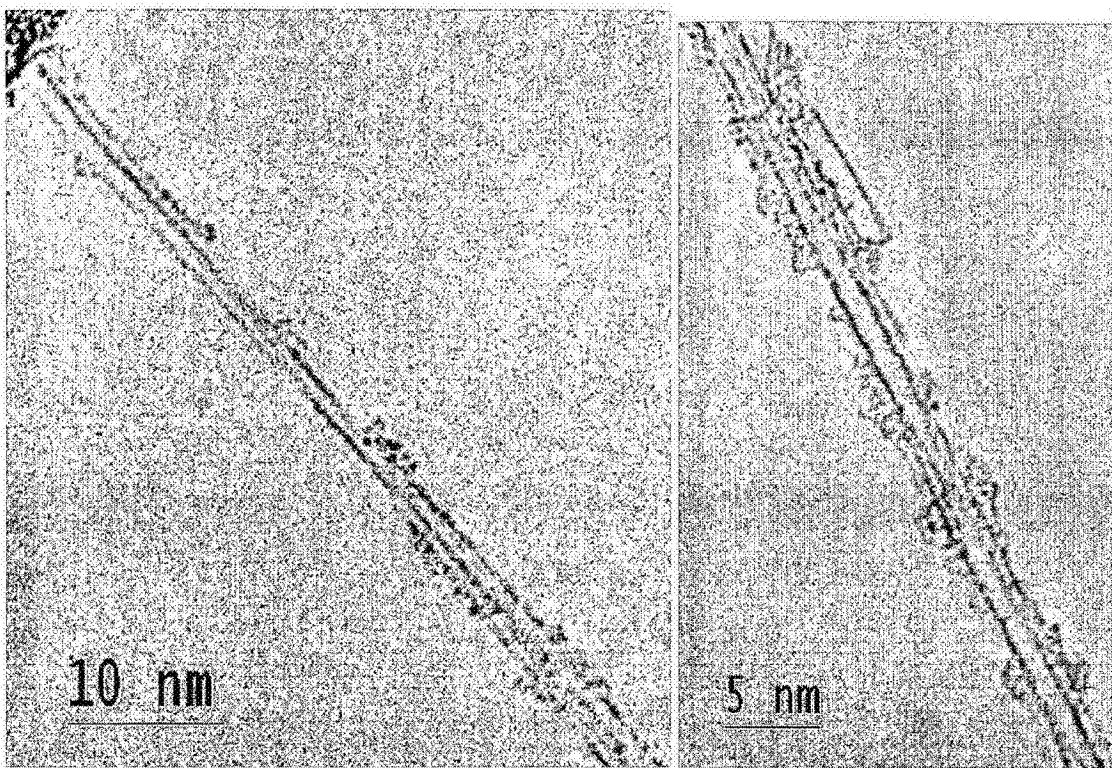


图 17