

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01122772.9

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1093507C

[22] 申请日 2001.7.22 [21] 申请号 01122772.9
 [73] 专利权人 太原理工大学
 地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号
 [72] 发明人 谢克昌 田亚峻 朱素渝 吕永康
 [56] 参考文献
 CN1277935 1999. 6. 16 _
 JP11116218 1999. 4. 27 _
 JP7061803 1995. 3. 7 _
 审查员 左嘉勋

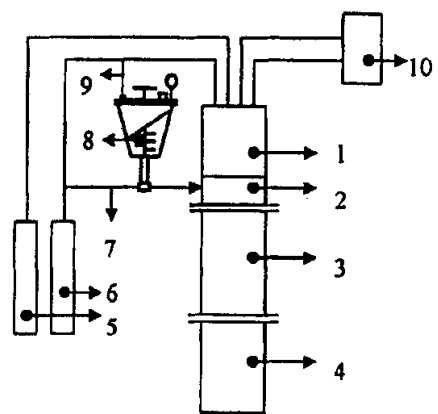
[74] 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司
 代理人 庞建英

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

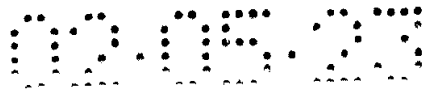
[54] 发明名称 碳纳米管材料的制备方法及装置

[57] 摘要

本发明公开了一种碳纳米管材料制备及装置的技术方案,该技术方案属于煤科学及其应用科学和材料科学的交叉领域,本发明的特征在于将纳米级催化剂颗粒的制备、催化剂和原料的混合以及碳纳米管材料的合成一步完成,即通过将含碳材料和催化剂颗粒直接喷入等离子体射流之中的手段来制备碳纳米管材料,这种方法具有原料成本低、操作简便、工艺流程短以及系统工作稳定等特点,该装置结构新颖,手段先进,制备的碳纳米管材料应用领域广泛。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

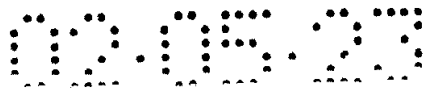
- 1、 一种碳纳米管材料的制备方法，其特征在于：将 200 目以下的含碳材料喷入等离子体射流中。
- 2、 按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于将 200 目以下的含碳材料与金属、金属氧化物、非金属、非金属氧化物催化剂混合，通过将含碳材料和催化剂颗粒直接喷入等离子体射流之中来制备碳纳米管。
- 3、 按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于通入等离子体发生器的工作气体为氢气、氩气、氮气或它们的混合气体，接通电源并点燃等离子体发生器，等离子体发生器的电极为金属材料。
- 4、 按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于通入载气氩气、氢气、氮气、甲烷气或石油液化气，将粉碎至 200 目以下的含碳材料和其重量百分比的 0~10%的催化剂颗粒混合直接喷射入电弧等离子体射流中，在射流作用下制得碳纳米管材料。
- 5、 按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于制备过程中所采用的工艺条件：直流电弧等离子体的发生器工作功率为 30~45KW；等离子体发生器工作气体为氢气和氩气的混合气体，它们的流量分别为 4.2~6.2 m³/h 和 1.2~3.2m³/h；喷煤采用氩气为载气，流量为 0.7~2.7 m³/h；供粉速率为 0.5~4.0g/s；含碳材料粒度为 200 目以下，停留时间 4~8ms，系



统的操作压力为常压。

- 6、按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于使用的含碳材料为原煤、碳素材料、橡胶轮胎。
- 7、按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于所述的催化剂材料包括微米级以及纳米级 Al, Ca, Cu, Mn, Ni, Pt, Fe, Co, La, W, Au, Pd 金属，还包括微米级以及纳米级金属氧化物 LaO, Al₂O₃, Mo₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, CuO 以及非金属微粒 Si, SiO₂。
- 8、按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于等离子体发生器所使用的金属电极材料为 Al, Ca, Cu, Mn, Ni, Pt, Fe, Co, La, W, Au, Pd 金属材料，以及以这些材料所制备得到的合金电极。
- 9、按照权利要求 1 所述的碳纳米管材料的制备方法，其特征在于含碳材料和催化剂的混合方式为：
 - I、在喷射以前，将含碳材料和微米级催化剂直接混合，混合物作为原料直接喷入等离子体射流之中，或
 - II、微米级催化剂和含碳材料通过不同的部位喷入射流，催化剂喷入位置在煤粉喷入位置之上 20~50mm，或
 - III、将含碳材料直接喷入，并同时直接和电弧溅射金属电极产生纳米级催化剂在射流中混合。
- 10、实现权利要求 1 所述的碳纳米管材料制备的装置，其特征在于：主设备由等离子体发生器（1）、进料器（2）、反应器（3）、收

集器(4)几部分组成,辅助单元有供粉部分(8)、电源部分(10)以及气路部分:氢气气源(5)、氩气起源(6)、供粉气路(7)和平衡气路(9),自上而下,主设备的连接顺序为电弧等离子体发生器(1)、进料器(2)、反应器(3)、收集器(4),电弧等离子体发生器(1)的出口直径为10~20mm,进料器(2)紧位于电弧等离子体发生器(1)之下,进料器(2)中心部分是直径在10~30mm的等离子体射流通道,由电弧等离子体发生器(1)出口出来的射流从这里经过,进料器(2)有两个直径为3~5mm的进料喷嘴,第一个喷嘴距离电弧等离子体发生器(1)射流出口的垂直距离为15mm,第二个喷嘴距离电弧等离子体发生器(1)射流出口的垂直距离为35~65mm,通过喷嘴,催化剂和含碳化合物可以直接被喷入射流之中,紧接着进料器之下是反应器(3),反应器(3)为管式结构,直径为10~30mm,长度为300~350mm.



说 明 书

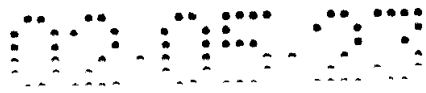
碳 纳 米 管 材 料 的 制 备 方 法 及 装 置

一、技术领域

碳纳米管材料的制备及装置属于煤科学及其应用科学和材料科学的交叉领域,具体地讲是一种以含碳材料为原料采用等离子体射流手段制备碳纳米管材料的一种方法和装置。

二、背景技术

碳纳米管是 1991 年 (Ijima S., [Nature 354, 56, 1991]) 以来发现的一种新型材料,对它的制备一直是人们关注的焦点之一。Ebbesen 等人 (Ebbesen T. W., Ajayan P. M., [Nature, 356, 1992]) 采用两个石墨棒分别为阳极和阴极,在 500 Torr 气氛中于 10~18V、100A 电流条件下进行直流放电。阳极不断地被消耗,而阴极上则不断地有沉积物堆积,碳纳米管被包在所形成的沉积物内部。这种方法主要是依靠高温的电弧直接蒸发石墨棒,使用的石墨原料也较贵,而且由于存在电极的不断消耗,所以电弧工作的稳定性比较差,石墨电极的长度限制了该方法长时间的运行。尽管 Pang (Pang L. S. K., Wilson M. A., [Energy & Fuels, 7, 436, 1993]) 也使用了煤做原料,但他仍采用煤基棒做为电极,因此其制备方法和石墨/电弧法是相似的。另外制备碳纳米管的方法主要还有催化裂解法 (又称作 CVD 法),但是这种方法采用乙炔为原料,也比较昂贵。



三、发明内容

本发明碳纳米管材料制备及装置的目的在于克服了上述现有技术中原料昂贵的缺点以及使用原料作为电极所引起的各种缺陷，从而公开一种直接采用廉价的煤、碳素材料、胶粉及其它含碳材料为原料，在不影响电弧稳定工作的情况下合成碳纳米管材料及装置的技术方案。

本发明一种碳纳米管材料的制备方法，其特征在于是一种将含碳材料与金属、金属氧化物、非金属、非金属氧化物催化剂混合，通过将含碳材料和催化剂颗粒直接喷入等离子体射流之中的手段来制备碳纳米管的方法，也就是纳米级催化剂颗粒的制备、催化剂和原料的混合以及碳纳米管的合成一步完成。其具体步骤和工艺条件为：

- I、 通入等离子体发生器的工作气体氢气、氩气、氮气或它们的混合气体，接通电源并点燃等离子体发生器，等离子体发生器的电极为金属材料，
- II、 通入载气氩气、氢气、氮气、甲烷气、石油液化气，将粉碎至200目以下的含碳材料和其重量百分比的0~10%的催化剂颗粒混合直接喷射入电弧等离子体射流中，在射流在作用下即制得碳纳米管材料，
- III、 制备过程中所采用的工艺条件：直流电弧等离子体的发生器工作功率为30~45KW；等离子体发生器工作气体为氢气和氩气的混合气体，它们的流量分别为4.2~6.2 m³/h和1.2~3.2m³/h；采用氩气为载气，流量为0.7~2.7 m³/h；供粉速率为0.5~4.0g/s；

含碳材料粒度为 200 目以下，系统的操作压力为常压，停留时间 4~8ms.

上述的制备碳纳米管材料的制备，其特征在于使用的含碳材料为原煤、碳素材料、橡胶轮胎和其它的含碳材料。

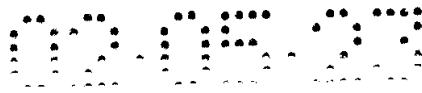
上述的制备碳纳米管材料的制备，其特征在于所述的催化剂材料包括微米级以及纳米级 Al, Ca, Cu, Mn, Ni, Pt, Fe, Co, La, W, Au, Pd 等金属，还包括微米级以及纳米级金属氧化物 LaO, Al₂O₃, Mo₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, CuO 以及非金属微粒 Si, SiO₂.

上述的制备碳纳米管材料的制备，其特征在于等离子体发生器所使用的金属电极材料为 Al, Ca, Cu, Mn, Ni, Pt, Fe, Co, La, W, Au, Pd 金属材料，以及以这些材料所制备得到的和合金电极。

上述的制备碳纳米管材料的制备，其特征在于含碳材料和催化剂的混合方式为：

- I. 在喷射以前，将含碳材料和微米级催化剂直接混合，混合物作为原料直接喷入等离子体射流之中，或
- II. 微米级催化剂和含碳材料通过不同的部位喷入射流，催化剂喷入位置在煤粉喷入位置之上 20~50mm，或
- III. 将含碳材料直接喷入，并同时直接和电弧溅射金属电极产生纳米级催化剂在射流中混合。

实现上述碳纳米管材料制备的装置其特征在于：主设备包括等离子体发生器 1、进料器 2、反应器 3、收集器 4 几部分组成，辅助单元有供粉部分 8、循环冷却水部分、电源部分 10 以及气路部分：氢气



气源 5、氩气起源 6、供粉气路 7 和平衡气路 9，自上而下，主设备的连接顺序为电弧等离子体发生器（1）进料器（2）反应器（3）收集器（4），电弧等离子体发生器 1 的出口直径为 10~20mm，进料器 2 紧位于电弧等离子体发生器 1 之下，进料器 2 中心部分是直径在 10~30mm 的等离子体射流通道，从电弧等离子体发生器 1 出口出来的射流从这里经过，进料器 2 有两个直径为 3~5mm 的进料喷嘴，第一个喷嘴距离电弧等离子体发生器 1 射流出口的垂直距离为 15mm，第二个喷嘴距离电弧等离子体发生器 1 射流出口的垂直距离为 35~65mm，通过喷嘴，催化剂和含碳化合物可以直接被喷入射流之中，紧接着进料器之下是反应器 3，反应器 3 为管式结构，直径为 10~30mm，长度为 300~350mm.

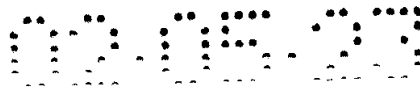
本发明方法的优点：

本发明中采用的电弧射流由等离子体发生器产生，它是一个独立工作的体系，发生器的电极不参予碳纳米管生成的反应；原料被送入射流区域，而不是电弧的工作区域，因此电弧工作不受其干扰，工作稳定。发生器的电极不由于合成碳纳米管被消耗，因此其运行周期长，而原料则可以不断地供入，因此该方法具备连续化生产的条件。采用的原料为煤，它与石墨以及乙炔相比在成本上占有优势。

四、附图说明

图 1 是本发明的一种制备碳纳米管的方法的装置示意图。

图中标号为：（1）直流电弧等离子体发生器，（2）进料器，（3）反应器，（4）收集器，（5）氢气气源，（6）氩气气源（7）供粉



气路，(8) 供粉器，(9) 平衡气路，(10) 电源。

图 2 是扫描电子显微镜拍摄的利用本发明所合成的碳纳米管的照片。

图 3 是透射电子显微镜拍摄的利用本发明所合成的碳纳米管的高分辨照片。

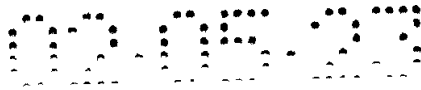
五、具体实施方式

下面结合图以及实例对本发明进行详细的说明：

本发明装置主要由电弧等离子体发生器 1、进料器 2、反应器 3、收集器 4 以及供气部分和电源部分 10 组成。气路包括氢气气源 5、氩气气源 6、供粉气路 7、供粉器 8、和平衡气路 9。整个装置的示意图为图 1。反应器为管式反应器，反应器内壁为石墨衬套，反应器的外壁为水冷夹套。打开氢气气源 5 和氩气气源 6 阀门后，接通电源 10，点燃直流电弧，氢气和氩气的混合气体通过电弧以后形成等离子体射流，并经过进料器 2 和反应器 3。开启供粉器 8，在供粉载气 7 的带动下供粉器 8 输出的原料通过进料器 2 被喷入等离子体射流中，平衡载气 9 的作用在于平衡供粉器 8 之内物料床层上下之间的压力。反应在反应器 3 中进行，生成的一部分碳纳米管在反应器 3 中的石墨内壁上和结焦物混合在一起，生成的另一部分碳纳米管和收集器 4 中的反应残渣混合在一起。

实施例 1

采用神府煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右。采用 H₂/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 40kW；氢气流量为 5.0 m³/h，氩



气流量为 $1.8 \text{ m}^3/\text{h}$ ，载气流量为 $1.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供粉速度为 2.5 g/s ；反应 5 分钟后，通过扫描电镜在反应器石墨内壁上的沉积物中能观察到大量碳纳米管(见图 2)。

实施例 2

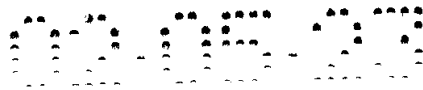
采用保德煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右，加入原煤重量 5% 的铁粉做催化剂。采用 H_2/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 42kW ；氢气流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，氩气流量为 $2.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，载气为氩气，流量为 $1.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供粉速度为 1.5 g/s ；反应 8 分钟后，在反应器石墨内壁上的沉积物中可以通过透射电镜观察到大量碳纳米管。碳纳米管的外径为 100 纳米，内径为 30 纳米(见图 3)。

实施例 3

采用保德煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右，加入原煤重量 7% 的钴粉做催化剂。采用 H_2/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 40kW ；氢气流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，氩气流量为 $2.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，载气为氩气，流量为 $1.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供粉速度为 3.0 g/s ；反应 10 分钟后，通过透射电镜在反应器石墨内壁上的沉积物中以及收集器中的热解残渣中能观察到一种特殊结构的碳纳米管材料，该碳纳米管的管壁石墨层片之间互相平行但与管的轴向倾斜，石墨层片与轴向的夹角为 $25^\circ \sim 30^\circ$ 。

实施例 4

采用保德煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右，加入原煤重量 3% 的 Al_2O_3 粉做催化剂。采用 H_2/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 45kW ；氢气流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，氩气流量为 $2.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，载气



为氩气，流量为 $1.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供粉速度为 1.6 g/s ；反应 6 分钟后，通过透射电镜在反应器石墨内壁上的沉积物中以及收集器中的热解残渣中能观察到大量碳纳米管。

实施例 5

采用保德煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右，将原煤和铁粉催化剂分别从不同的位置喷入等离子体射流，催化剂喷入的位置位于电弧等离子体发生器出口下 20mm 处，位于煤粉喷入处之上 30mm。采用 H_2/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 42kW；氢气流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，氩气流量为 $2.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，煤粉载气为氩气，流量为 $1.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ；催化剂载气为氩气，流量为 $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供粉速度为 2.2 g/s ；催化剂的供入速度为 0.18g/s ；反应 5 分钟后，通过透射电镜在反应器石墨内壁上的沉积物中以及收集器中的热解残渣中能观察到大量碳纳米管。

实施例 6

采用保德煤为原料，粉碎后煤粉粒度在 200 目左右，将原煤和 CuO 粉催化剂分别从不同的位置喷入等离子体射流，催化剂喷入的位置位于电弧等离子体发生器出口下 20mm 处，位于煤粉喷入处之上 30mm。采用 H_2/Ar 电弧等离子体射流，发生器的功率为 42kW；氢气流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，氩气流量为 $2.2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，煤粉载气为氩气，流量为 $1.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ；催化剂载气为氩气，流量为 $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ ；供煤粉速度为 3.6 g/s ；催化剂的供入速度为 0.22g/s ；反应 5 分钟后，通过透射电镜在反应器石墨内壁上的沉积物中以及收集器中的热解残渣中能观察到大量碳纳米管。

说明书附图

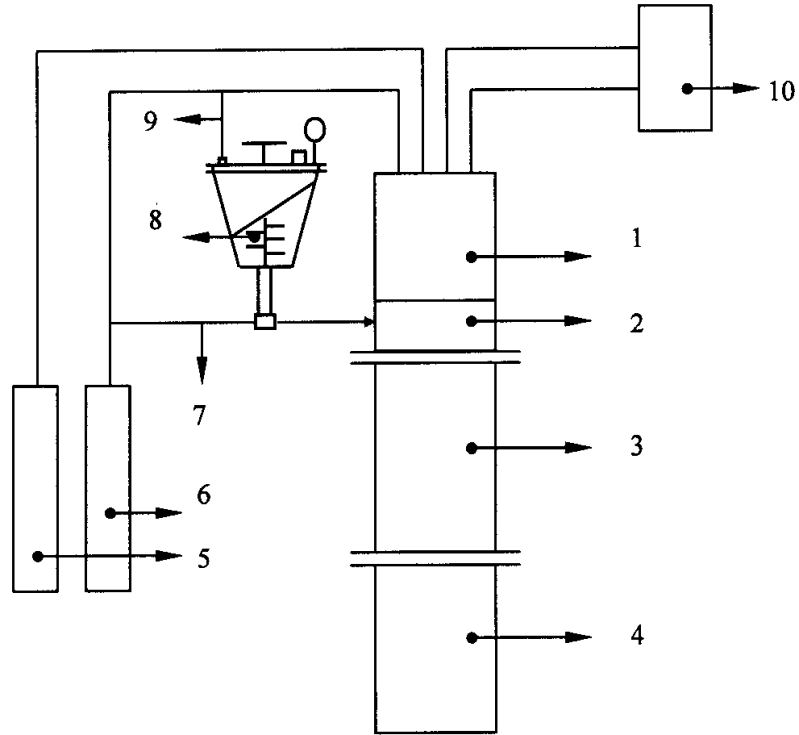


图 1



图 2

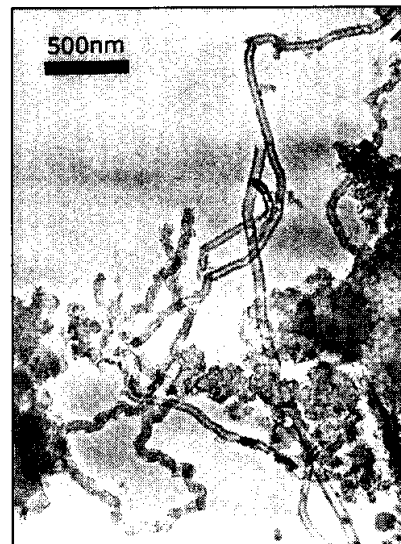


图 3