



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105246825 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480032433. 3

L. 姆莱茨科

(22) 申请日 2014. 06. 05

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(30) 优先权数据

102013210679. 3 2013. 06. 07 DE

代理人 邵长准 林森

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 07

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006. 01)

B82Y 40/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/061722 2014. 06. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/195415 DE 2014. 12. 11

(71) 申请人 科思创德国股份公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 H. 霍克 O. F-K. 施吕特 V. 米歇尔

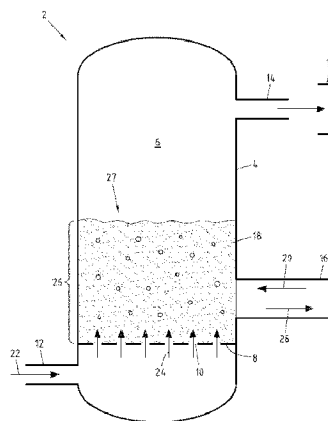
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

制造多壁碳纳米管的方法、多壁碳纳米管和碳纳米管粉末

(57) 摘要

本发明涉及一种制造多壁碳纳米管(60, 70, 80, 90, 100)的方法,其包括下列步骤:首先在反应器(2, 32)的移动床(27, 45)中装载由碳纳米管构成的基材(18, 42),将含碳前体引入所述移动床(27, 45),所述前体在移动床(27, 45)中在使碳以石墨形式沉积在基材(18, 42)的碳纳米管上的合适工艺条件下反应,从反应器(2, 32)中排出碳纳米管(60, 70, 80, 90, 100)。本发明还涉及一种多壁碳纳米管(60, 70, 80, 90, 100),其具有至少一个第一类石墨烯层和第二类石墨烯层(62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120),其中第二层在所述碳纳米管(60, 70, 80, 90, 100)的横截面中位于第一层外,其中这两个层(62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120)之一具有第一掺杂,且这两个层(62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120)的另一层具有不同的第二掺杂或未掺杂。本发明还涉及碳纳米管粉末。



1. 一种制造多壁碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100) 的方法, 其包括下列步骤:
 - 首先在反应器 (2, 32) 的移动床 (27, 45) 中装载由碳纳米管构成的基材 (18, 42),
 - 将含碳前体引入所述移动床 (27, 45),
 - 所述前体在移动床 (27, 45) 中在使碳以石墨形式沉积在基材 (18, 42) 的碳纳米管上的合适工艺条件下反应,
 - 从反应器 (2, 32) 中排出碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100)。
2. 如权利要求 1 中所述的方法,
其特征在于,
关于实现石墨沉积的工艺条件, 设定 850℃ 至 1300℃, 优选 900℃ 至 1300℃, 特别是 950℃ 至 1300℃ 的工艺温度。
3. 如权利要求 1 或 2 中所述的方法,
其特征在于,
在所述方法的过程中在移动床 (27, 45) 中引起碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100) 的长度生长的催化剂的比例小于 5000 ppm, 优选小于 1000 ppm, 特别小于 500 ppm。
4. 如权利要求 1 至 3 任一项中所述的方法,
其特征在于,
使用清洗的, 特别是酸清洗的碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100) 作为基材 (18, 42)。
5. 如权利要求 1 至 4 任一项中所述的方法,
其特征在于,
选择工艺条件, 特别是反应器中的温度、压力和 / 或气体组成以使碳纳米管的厚度生长的动力学常数与由催化剂成分造成的碳纳米管的长度生长的动力学常数的比率大于 1, 优选大于 5, 特别大于 10。
6. 如权利要求 1 至 5 任一项中所述的方法,
其特征在于,
使用流化床反应器 (2) 的流化床 (26) 作为移动床 (27, 45)。
7. 如权利要求 1 至 6 任一项中所述的方法,
其特征在于,
关于实现石墨沉积的工艺条件, 设定每克基材 (18, 42) 每分钟 0.0001 至 1 克的输入反应器 (2, 32) 的前体。
8. 如权利要求 1 至 7 任一项中所述的方法,
其特征在于,
所述含碳前体含有或由任选取代的脂族、环状、杂环、芳族和 / 或杂芳族化合物或其混合物构成。
9. 如权利要求 8 中所述的方法,
其特征在于,
所述脂族或杂环化合物是至少部分不饱和的。
10. 如权利要求 1 至 9 任一项中所述的方法,
其特征在于,
所述含碳前体含有或由包含碳和至少一个选自氮、硼、磷或硅的杂原子的化合物构成;

或所述含碳前体含有至少两种化合物,其中至少一种包含碳,至少另一种包含选自氮、硼、磷或硅的元素。

11. 一种多壁碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100),特别是可通过如权利要求 1 至 9 任一项中所述的方法制成的多壁碳纳米管,其具有至少一个第一类石墨烯层和第二类石墨烯层 (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120),其中第二层在所述碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100) 的横截面中位于第一层外,

其特征在于,

这两个层 (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) 之一具有第一掺杂,且这两个层 (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) 的另一层具有不同的第二掺杂或未掺杂。

12. 如权利要求 11 中所述的碳纳米管,

其特征在于,

层 (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) 之一被氮、硼、磷或硅掺杂。

13. 一种碳纳米管粉末,其包含如权利要求 11 或 12 中所述的碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100)。

14. 如权利要求 13 中所述的碳纳米管粉末,

其特征在于,

碳纳米管 (60, 70, 80, 90, 100) 具有 3 至 100 纳米,优选 5 至 50 纳米,特别是 10 至 25 纳米的平均直径。

15. 如权利要求 13 或 14 中所述的碳纳米管粉末,

其特征在于,

所述碳纳米管粉末具有小于 4,优选小于 3 的直径比 D90/D10。

16. 如权利要求 13 至 15 任一项中所述的碳纳米管粉末,

其特征在于,

所述碳纳米管粉末具有 20 至 500 千克 / 立方米的堆密度。

制造多壁碳纳米管的方法、多壁碳纳米管和碳纳米管粉末

[0001] 本发明涉及制造多壁碳纳米管的方法。本发明还涉及多壁碳纳米管和具有这些碳纳米管的碳纳米管粉末。

[0002] 根据现有技术,碳纳米管主要是直径 3 至 100 纳米且长度为直径的数倍的圆柱形碳管。这些管由一个或多个有序碳原子层构成并具有形态不同的芯。这些碳纳米管也被称作例如“碳原纤”或“中空碳纤维”。

[0003] 碳纳米管早已从技术文献中获知。尽管 Iijima (出版物: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) 通常被认为是纳米管的发现者,但这些材料,特别是具有多个石墨烯层的纤维形石墨材料早在七十年代或八十年代初已为人所知。Tates 和 Baker (GB 1469930A1, 1977 和 EP 0056004A2, 1982) 首次描述由烃的催化分解沉积积极细纤维碳。但是,基于短链烃制成的碳丝没有在其直径方面更详细表征。

[0004] 在 EP 205 556B1 或 W0 86/03455A1 中首次描述直径小于 100 纳米的碳纳米管的制造。这些使用轻质(即短链和中链脂族或单环或双环芳族)烃和铁基催化剂(经此碳载体化合物在 800-900°C 以上分解)制造。

[0005] 如今已知用于制造碳纳米管的方法包括电弧法、激光消融法和催化法。在许多这些方法中,作为副产物形成炭黑、无定形碳和具有大直径的纤维。在催化法中,可以区分沉积在引入的催化剂粒子上和沉积在原地形成并具有纳米范围直径的金属位点上(被称作流水作业(Flow-Verfahren))。在由在反应条件下为气态的烃催化沉积碳来制造的途径(下文称作 CCVD;催化碳气相沉积)中,提到乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯和其它含碳原材料作为可能的碳给体。

[0006] 该催化剂通常包含金属、金属氧化物或可分解或可还原的金属组分。例如,在现有技术中提到 Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、Co、Cu 等作为被考虑用于催化剂的金属。所用的各金属通常甚至独自具有催化纳米管形成的趋势。但是,根据现有技术,有利地使用含有上述金属的组合的金属催化剂实现纳米管的高收率和无定形碳的小比例。

[0007] 根据现有技术,特别有利的催化剂体系基于含有 Fe 或 Ni 的组合。碳纳米管的形成和所形成的管的性质以复杂方式取决于用作催化剂的金属组分或多种金属组分的组合、所用载体材料和催化剂与载体之间的相互作用、进料气体和进料气体分压、氢气或其它气体的添加、反应温度和停留时间和所用反应器。对工业方法而言优化是一个特别挑战。

[0008] 应该指出,CCVD 中使用的并被称作催化剂的金属组分在合成过程中消耗。这种消耗可归因于该金属组分的失活,例如由于碳沉积在整个粒子上以致完全覆盖粒子(被本领域技术人员称作“封端(encapping)”)。再活化通常不可能或在经济上不可行。每克催化剂通常仅获得最多几克碳纳米管,此处的催化剂包括所用载体和催化剂的总数。由于催化剂的所示消耗,基于所用催化剂计的碳纳米管的高收率是催化剂和方法必须满足的基本要求。

[0009] 碳纳米管的典型结构是圆柱型的那些(管形结构)。在圆柱形结构的情况下,区分单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)。它们的常规制造方法是例如电弧法(电弧放电)、激光消融、化学气相沉积(CVD 法)和催化化学气相沉积(CCVD 法)。

[0010] 同样可通过电弧法制造这种类型的圆柱形碳管。Iijima (Nature 354, 1991, 56-8) 报道了借助电弧法形成由卷绕形成无缝封闭圆柱体并相互嵌套的两个或更多个石墨烯层构成的碳管。根据“卷绕矢量(Aufrollvektor)”,沿碳纤维纵轴的碳原子的手性和非手性排列是可能的。

[0011] 可以通过 WO 2009/036877 A2 中描述的方法制造具有所谓的卷轴结构的碳纳米管,其中一个或多个石墨层(由两个或更多个重叠的石墨层构成)形成卷绕结构。

[0012] 在一个综述(Milne 等人 Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, 第 X 卷, 第 1-22 页;ISBN 1-58883-001-2)中描述了碳纳米管的另一些已知结构。这些结构是“鱼骨”结构、杯叠结构和堆叠结构、竹子结构和薄片结构。碳纳米纤维同样可通过聚丙烯腈的电纺丝和随后石墨化制造(Jo 等人 Macromolecular Research, 2005, 第 13 卷, 第 521-528 页)。

[0013] 随着碳纳米管的工业和技术重要性提高,对碳纳米管以及由这些构成的碳纳米管粉末的性质和性能的要求提高。因此,首先对具有大直径,即具有多个类石墨烯碳层的碳纳米管的需求增加。另一方面,也想要具有指定直径分布的碳纳米管粉末。

[0014] 此外,对掺杂碳纳米管也有广泛兴趣,在这种情况下已通过用外来原子掺杂碳层来改进该管的性质。掺杂碳纳米管是例如用于在纳米范围内的进一步小型化电子电路的有希望的候选物。

[0015] 需要定向制造特别在直径和掺杂方面具有预定性质的碳纳米管的合适和有效的制造方法。

[0016] 在现有技术中,Oberlin、Endo 和 Koyama 描述了一种制造圆柱形碳纳米管的方式(Carbon 14, 1976, 133),其中在携带流(Flugstrom)反应器中使芳烃如苯在大约 1100°C 下在金属催化剂上反应。在此,形成具有石墨芯的碳纳米管,但该芯被无定形碳的涂层覆盖。使用这种方法不能直接实现定向(gezielt)厚度生长,其中碳纳米管的类石墨烯层的数量增加。

[0017] 在 EP 0 205 556 A1 (Hyperion Catalysis International)中描述了另一制造碳纳米管的方法,其中使烃在 800-1000°C 以上在含铁催化剂上反应。但是,通过这种方法也不可能在碳纳米管上定向生长类石墨烯层。

[0018] Huang 等人的文章(Small 2007, 3, 1735)描述了在现有碳纳米管上的非催化层生长。在这种方法中,借助两个金电极之间的电流,通过能量输入将碳纳米管加热到大约 2000°C,以在纳米管上沉积无定形碳。通过这种方法也尚未实现在纳米管上生长类石墨烯碳层。此外,这种方法非常复杂。

[0019] 从 WO 2009/080204 A1 中获知一种制造掺杂碳纳米管的方法。在这种方法中,在流化床中发生氮掺杂的碳纳米管的催化生长。但是,在这种方法中不可能实现碳纳米管的定向掺杂,特别是各碳层的不同掺杂。

[0020] 总之,因此迄今不可能借助上述现有技术中在现有碳纳米管上以石墨形式(graphitisch)沉积碳并由此增加碳纳米管的类石墨烯层的数量。特别地,此前还不能定向设定碳纳米管的直径。此外,已知方法也不能定向掺杂碳纳米管的独立层。

[0021] 本发明的一个目的是尤其提供一种制造碳纳米管的方法,借此可以直接增加碳纳米管的类石墨烯层的数量。特别地,本发明的一个目的是提供一种可定向设定碳纳米管的

厚度生长的方法。本发明的一个目的还在于尤其提供一种制造具有在特定类石墨烯层中的定向掺杂的碳纳米管的方法。本发明的另一目的是提供相应的碳纳米管以及相应的碳纳米管粉末。

[0022] 根据本发明至少部分通过一种制造多壁碳纳米管的方法实现这些目的,所述方法包括下列步骤:

- 首先在反应器的移动床中装载由碳纳米管构成的基材,
- 将含碳前体引入所述移动床,
- 所述前体在移动床中在使碳以石墨形式沉积在基材的碳纳米管上的合适工艺条件下反应,
- 从反应器中排出碳纳米管。

[0023] 在本发明中,已经发现,具有这些步骤的方法能在基材中存在的碳纳米管上以石墨形式沉积碳以在独立的碳纳米管周围形成附加的类石墨烯层。不同于现有技术中已知的依赖于催化剂的石墨长度生长,根据本发明发生基本不依赖于催化剂的厚度生长。由此,可以定向提高碳纳米管的直径(被称作外部定向(epitactic)生长)。

[0024] 作为基材,原则上可以使用所有类型的碳纳米管。碳纳米管的类型的实例是:具有单个类石墨烯层的单壁纳米管、具有多个类石墨烯层的多壁纳米管;具有管状结构、竹子结构、卷绕结构或卷轴结构的碳纳米管;所谓的封端(capped)碳纳米管,其中至少一个管状类石墨烯层在其末端被富勒烯半球体封闭;或上述类型以及碳纳米纤维的任何可能的组合。

[0025] 首先在反应器的移动床中装载基材。具有移动床的反应器在工艺工程术语上特别不同于固定床反应器或没有床的反应器,例如携带流反应器。在具有床的反应器的情况下,基材在空间上位于载体上。在固定床反应器的情况下,基材可以例如存在于顶部敞开的皿中,该皿在这种情况下充当载体。该基材因此在此过程中基本静止。

[0026] 与此相反,在移动床的情况下,在进行该方法的同时混合基材。为此,优选首先将基材施加到载体表面上,借助载体将基材留在反应器中并在空间上定域。在该方法的过程中,随后例如通过搅拌载体或通过使气流流经基材来混合基材。基材的混合使得基材内的热传递和质量传递改进并带来更有效的反应。

[0027] 在没有床的反应器,例如携带流反应器的情况下,基材没有空间定域在载体上而是例如与气流一起移动经过反应器。

[0028] 在实验中已经发现,具有移动床的反应器的使用能在碳纳米管上沉积石墨碳。与此相反,在使用固定床反应器的实验中发现纳米管上仅沉积尤其为无定形碳形式的炭黑层。如一开始指出,Oberlin、Endo 和 Koyama 也没有在携带流反应器,即没有床的反应器中观察到石墨碳的沉积。

[0029] 因此,根据本发明已经认识到,移动床的使用在碳纳米管上的石墨碳沉积中起到关键作用。

[0030] 优选首先以粉末,特别是自由流动的粉末形式装载基材。该粉末根据 DIN EN ISO 6186 的粉末流速优选为 5 ml/s 至 100 ml/s,特别是 10 ml/s 至 70 ml/s。由此,在该方法的过程中实现该基材在移动床中的良好混合。可以例如借助来自 Karg-Industrietechnik (代码 No. 1012.000) 的型号 PM 的粉末流速仪器和 15 mm 喷嘴根据标准 ISO 6186 测定粉

末流速。

[0031] 为了实现良好收率,即碳纳米管上的高度石墨碳沉积,可以首先将基材以优选 20 至 500 千克/立方米,更优选 20 至 450 千克/立方米,特别是 80 至 350 千克/立方米的根据 DIN EN ISO 60 的堆密度布置在反应器的载体上。

[0032] 作为根据 DIN ISO 9277 的 BET 测得的所用基材上的表面积优选大于 20 平方米/克,更优选大于 100 平方米/克,特别大于 200 平方米/克。这可为石墨沉积提供更大的表面积,因此可以提高收率。

[0033] 含碳前体优选含有或由任选取代的脂族、环状、杂环、芳族或杂芳族化合物或其混合物构成。

[0034] 在此,脂族是指直链、支链和/或环状的烷烃、烯烃或炔烃。该脂族分子优选具有大约 1 至大约 20,特别是大约 1 至大约 12,特别优选大约 2 至大约 6 个碳原子。

[0035] 实际实验表明,当该含碳前体是至少部分不饱和或芳族化合物或该前体含有这样的化合物或其混合物时,获得特别好的结果。

[0036] 部分不饱和化合物的实例是可任选被取代的直链、支链和/或环状烯烃或炔烃。

[0037] 本文所用的术语“烯烃”是指含有至少一个碳-碳双键的烃骨架。可根据本发明使用的含碳前体是例如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、戊烯、异戊二烯、己烯、1-, 2- 或 3- 庚烯、1-, 2-, 3- 或 4- 辛烯、1- 壬烯或 1- 癸烯,这些任选能被取代,例如丙烯腈。

[0038] 本文所用的术语“炔烃”是指含有至少一个碳-碳三键的烃骨架。可根据本发明使用的含碳前体是例如乙炔、丙炔、丁炔、戊炔、己炔、1-, 2- 或 3- 庚炔、1-, 2-, 3- 或 4- 辛炔、壬炔或癸炔,这些任选能被取代。

[0039] 可能的环状烯烃或炔烃是具有例如大约 3 至大约 10,优选大约 5 至大约 10 个碳原子的非芳族、单环或多环环系,其在环烯的情况下含有至少一个碳-碳双键,在环炔的情况下含有至少一个碳-碳三键。单环环烯的实例是环戊烯、环己烯、环庚烯等。多环烯烃的一个实例是降冰片烯。

[0040] 该含碳前体还可含有任选取代的杂环分子或由其构成。在此,术语“杂环”是指具有大约 3 至大约 10,优选大约 5 至大约 10,特别是大约 5 至大约 6 个碳原子的单环或多环环系,该环系中的一个或多个碳原子被杂原子替代。

[0041] 本文所用的术语“杂原子”是指选自氧、硫、氮、硼、磷或硅的一个或多个原子,包括每种情况下的氧化形式。

[0042] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,用作含碳前体的杂环化合物含有至少一个碳-碳或碳-杂原子双键。

[0043] 本文所用的术语“芳族分子”或“芳族化合物”包括含有共轭双键体系的任选取代的碳环和杂环化合物。杂环芳烃也被称作“杂芳烃”。根据本发明的芳族分子的实例是具有 0 至 3 个独立地选自 O、N 和 S 的杂原子的任选取代的单环芳环或具有 0 至 5 个独立地选自 O、N 和 S 的杂原子的 8- 至 12- 元芳族双环环系。可根据本发明使用的含碳前体是例如任选取代的苯、萘、蒽、吡啶、喹啉、异喹啉、吡嗪、喹喔啉、吡啶、嘧啶、喹唑啉、哒嗪、噌啉、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、吡咯、吡啶、异吡啶、噻吩、苯并噻吩、咪唑、苯并咪唑、嘌呤、吡唑、吡啶、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻唑和/或苯并噻唑。

[0044] 当本文中使用的术语“任选取代”时,这是指该分子或化合物可以是未取代的或带有

多个,优选 1 至 3 个取代基。该取代基可以是纯脂族的或含有一个或多个杂原子。在一个优选实施方案中,该取代基选自 C_1-C_{10} -脂族、 C_3-C_{10} -脂环族、 C_6-C_{10} -芳基、5-至 10-元杂芳基或 3-至 10-元杂环基、 C_1-C_6 -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、卤素、 NO_2 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、-磺基、-磷酸基和-硅烷基。

[0045] 在实践中已实现良好至极好结果的含碳前体的实例是不饱和烃,如乙烯或丙烯腈,和芳族分子,如苯或吡啶。

[0046] 具有移动床的反应器的使用能够设定在基材中的碳纳米管上以石墨形式沉积碳的工艺条件。尤其与无定形碳的沉积不同,石墨碳沉积导致在碳纳米管上形成附加的类石墨烯层。这些层可以例如具有管状结构或卷轴结构。

[0047] 发生石墨沉积的工艺条件的参数部分取决于所用反应器。作为典型工艺参数的指导,下面给出能够观察到石墨沉积的工艺条件的实例。工艺条件特别包括工艺温度和移动床的移动的重要参数。在流化床反应器的情况下,例如通过经过流化床的气流确定该床的移动。此外,工艺时间以及所用前体的类型对碳纳米管的制造是重要的。

[0048] 在进行该方法后,可以从反应器中取出碳纳米管。由于在该方法的过程中沉积在碳纳米管上的类石墨烯层,碳纳米管此时具有更大的平均外径。

[0049] 关于实现石墨沉积的工艺条件,优选在 $850^{\circ}C$ 至 $1300^{\circ}C$ 的范围内,更优选在 $900^{\circ}C$ 至 $1300^{\circ}C$ 的范围内,特别在 $950^{\circ}C$ 至 $1300^{\circ}C$ 设定工艺温度。测量已表明,在 $850^{\circ}C$ 的温度以下,没有发生明显的石墨碳沉积。在 $1300^{\circ}C$ 以上,反应器上的热应力变得如此大以致只能使用特殊的反应器材料,这使该方法昂贵和不经济。凭实验在 $950^{\circ}C$ 至 $1050^{\circ}C$ 的优选范围内发现该方法的最高收率。

[0050] 在该方法的一个优选实施方案中,在该方法的过程中可在移动床中引起碳纳米管的长度生长的活性催化剂材料的比例小于 5000 ppm,优选小于 1000 ppm,特别小于 500 ppm。由此,可以提高厚度生长,即可以提高以石墨形式沉积在碳纳米管上的作为前体引入的碳的比例。

[0051] 在已知方法中的碳纳米管制造中特别使用引起碳纳米管的长度生长的催化剂。例如,含铁、含钴或含镍的催化剂常用于此用途。

[0052] 已经发现,此类催化剂在所述方法中的存在会降低碳纳米管的厚度生长。这可能是由于前体可供应的碳被该催化剂引起的碳纳米管的长度生长消耗,以致不再有足够的碳用于石墨沉积和因此用于碳纳米管的厚度生长。

[0053] 以百万分率(ppm)报道的催化剂的量涉及催化剂金属的重量基于基材总重量的比例。此外,这一数值仅限于基材中可积极用于催化的催化剂粒子的比例。钝化的催化剂粒子,特别是通过例如包封而封闭在碳纳米管内部的催化剂粒子与本发明无关,因此不计入所给数值中。

[0054] 在另一实施方案中可通过使用清洗的,特别是酸清洗的碳纳米管用于基材实现有利于该方法的低催化剂浓度。在碳纳米管的催化制造中,所用催化剂残留物通常留在制成的碳纳米管粉末中。这是例如市售碳纳米管,如 Baytubes(R) C 150 P 的情况。可以借助酸洗,特别使用盐酸从碳纳米管粉末中大致除去这些催化剂残留物,以使酸清洗的碳纳米管只有极低的催化剂残留物含量。

[0055] 在该方法的另一实施方案中,选择工艺条件,特别是反应器中的温度、压力和 / 或

气体组成以使碳纳米管的厚度生长,即碳纳米管的外石墨烯层上的石墨碳沉积的动力学常数大于由催化剂成分造成的碳纳米管的长度生长的动力学常数。优选经由工艺条件设定动力学常数以使厚度生长消耗的碳与长度生长消耗的碳的比率大于 1,优选大于 5,特别大于 10。在中等温度下,催化方法,如碳纳米管的长度生长通常表现出比非催化方法,如碳纳米管的厚度生长更高的转化率。因此可以特别在极高工艺温度下,优选在大于 900℃,特别是至少 950℃的工艺温度下实现上述比率。

[0056] 在本发明的方法的另一示例性实施方案中,使用流化床反应器的流化床作为移动床。在流化床反应器中,将基材置于载体,特别是载体板上。经由在载体中提供的喷嘴孔将气流送入基材,以使基材和气流形成所谓的流化床。流化床表现出类似液体的行为,其中各基材粒子混合在该气流中。除基材的良好混合外,在流化床中还实现良好的热传递和质量传递,以在流化床中存在基本均匀的工艺条件。这促进碳在碳纳米管上的均匀石墨沉积。在实验中,使用流化床反应器获得相应高的收率。

[0057] 作为流化床反应器,可以使用例如石英玻璃流化床反应器,其中该反应器基本由石英玻璃外壳,例如石英玻璃管形成。

[0058] 在该方法的另一实施方案中,也可以借助旋转管反应器提供移动床。旋转管反应器具有纵轴与水平面呈例如 1-5° 的小角度的反应器管。安装该反应器管以可围绕其纵轴旋转并能驱动其围绕该轴旋转。为了进行该方法,首先将基材施加到反应器管的内表面上。随后在将含碳前体引入反应器管的同时使反应器管围绕其纵轴旋转。

[0059] 在使用流化床反应器的流化床作为移动床的该方法的另一实施方案中,关于实现石墨沉积的工艺条件,设定经过该流化床的气流以确保稳定流化。在碳的石墨沉积中使用这种气流范围时已经凭实验发现良好收率。为了控制收率和该方法本身,也可以使用气体混合物,例如惰性载气与含碳前体的混合物。

[0060] 对于本发明,稳定流化是指气流的速度大于或等于最小流化速度。关于最小流化速度的测定,可以参考 WO 2007/118668A2,其内容经此引用并入本说明书。特别地,关于测定最小流化速度,参考 WO 2007/118668A2 的第 7 页上的公式 (1)。

[0061] 在该方法的另一实施方案中,关于实现石墨沉积的工艺条件,设定每克基材每分钟 0.0001 至 1 克,优选 0.001 至 0.2 克,特别是 0.005 至 0.1 克的输入反应器的前体。已经凭实验发现这种前体输入有利于该方法的高收率。在更低的前体输入下,可为最佳石墨沉积供应的碳太少。在更高的前体输入下,一部分前体仍未反应或甚至以非石墨形式沉积,以损害该方法的结果。

[0062] 该方法可以连续、准连续或分批进行。在连续法中,将碳纳米管作为基材连续送入流化床反应器和 / 或连续取出加工过的碳纳米管。在分批法中,使用相继批次进行该方法。对于一个批次,首先将基材置于反应器中并在该方法结束时从流化床反应器中基本完全取出尽可能完全转化成产物的基材。在准连续法中,在工艺操作结束时从流化床反应器中仅取出一部分产物并补充相应量的基材。

[0063] 在该方法的另一实施方案中,特别在准连续或分批法的情况下,设定 10 至 600 分钟,优选 10 至 120 分钟的工艺时间。

[0064] 优选设定工艺时间以使制成的碳纳米管的直径分布在该方法结束时具有小于 4,优选小于 3 的直径比 D90/D10。更优选设定工艺时间以使制成的碳纳米管的直径比 D90/D10

与原材料,即最初作为基材装载的碳纳米管的相应直径比相比降低至少 20%,优选降低至少 30%,特别降低至少 40%。已经发现,碳的石墨沉积优选在就基材而言具有低于平均直径的碳纳米管上发生,因为这些具有更大的表面积/质量比和因此成比例地更大的用于沉积碳的反应面积。由于这一效应,平均而言,相对较薄的碳纳米管的直径比较厚的碳纳米管的直径更快增长,因此碳纳米管的直径分布变窄。

[0065] 直径值 D90 或 D10 分别是指 90% 或 10% 的碳纳米管具有比这一直径小的直径。直径比 D90/D10 相当于 D90 与 D10 的比率。

[0066] 该含碳前体根据该方法的另一实施方案含有至少部分不饱和或芳族的化合物或由其构成。在实验中已经发现,这样的分子,例如苯或乙烯带来碳的石墨沉积。碳-碳或碳-杂原子双键或特别是芳环相应地促进石墨沉积。

[0067] 在该方法的另一优选实施方案中,通过含有或由包含碳和至少一个选自氮、硼、磷或硅的杂原子的化合物构成的所用含碳前体可以实现具有独立的掺杂类石墨烯层的碳纳米管的制造。或者,该含碳前体还可含有至少两种化合物,其中至少一种包含碳,至少另一种包含选自氮、硼、磷或硅的元素。代替氧、氮、硼、磷或硅,适用于掺杂的其它外来原子在上述实施方案中也可行。

[0068] 在此实施方案中,可以在基材中的碳纳米管上定向沉积具有与前体对应的掺杂的类石墨烯层。由此,可以制造例如具有含不同掺杂的各种层或掺杂和未掺杂层的碳纳米管。

[0069] 在该方法中,可以例如在第一步骤中将第一前体引入移动床,并在随后进行的第二步骤中将第二前体引入移动床。由此,可以在碳纳米管上相继沉积不同的类石墨烯层,特别是掺杂和未掺杂的层或不同掺杂的层。这开启了通过独立掺杂定向影响碳纳米管的性质并由此提供定制碳纳米管的可能性。例如,通过交替引入各种前体,可以制造具有在掺杂方面交替改变的层的碳纳米管。

[0070] 在具有至少一个第一类石墨烯层和第二类石墨烯层的多壁碳纳米管方面,根据本发明通过使这两个层之一具有第一掺杂且这两个层的另一层具有不同的第二掺杂或未掺杂而实现本发明的目的,第二层在该碳纳米管的横截面中位于第一层外。例如,第二层,即外层可具有第一掺杂,而第一层,即内层未掺杂或具有不同的第二掺杂。或者,第一层,即内层可具有第一掺杂,而第二层,即外层未掺杂或具有不同的第二掺杂。

[0071] 独立的类石墨烯层的定向掺杂能够根据需要调节碳纳米管的性质。这赋予碳纳米管新的应用领域。电或电子性质的定向设定使得碳纳米管能够用作电子电路中的部件。化学性质的定向设定使得碳纳米管能够用作催化剂。为此,可以通过掺杂以定向方式将碳纳米管功能化。此外,可以通过掺杂调节碳纳米管与其它材料的相容性,例如用在复合材料中。具有定向掺杂的碳纳米管的另一可能的用途是在电子材料和锂离子电池的领域中。特别地,可以使用碳纳米管作为导电添加剂或阳极材料。

[0072] 优选通过上述方法之一制造上述碳纳米管。反过来说,上述方法优选可用于制造这样的碳纳米管。

[0073] 碳纳米管的第二层在横截面中布置在第一层外。对于本发明,这样的布置意味着第一层是就碳纳米管的横截面而言更靠里的层,而第二层是更靠外的层,即离横截面的中点更远的层。

[0074] 第一和第二层可以直接互相叠加。或者,在第一层和第二层之间还可布置其它层。

[0075] 第一和第二层可以例如各自具有管状结构,以使这两个层各自具有管形且第二层包住第一层。或者,这些层也可以存在于卷轴结构中,其中将多个重叠的类石墨烯层卷起以形成该结构。这种卷的外部类石墨烯层随后可以被视为第二层,内部类石墨烯层可以被视为第一层。此外,例如具有管状内层和卷轴型外层的组合也可行,反之亦然。

[0076] 对于本发明,掺杂意味着层的原本类石墨烯结构除碳原子外还具有外来原子,优选至少 1.5 原子%,更优选至少 2 原子%,再更优选至少 5 原子%,特别是至少 10 原子%。这些可以例如代替碳原子位于石墨烯晶格的晶格格位或缺陷处。对于本发明,未掺杂的层是尚未有意被外来原子掺杂的类石墨烯层,以使该层内的缺陷在天然缺陷范围,即特别在 ≤ 1 原子%,特别 ≤ 0.5 原子%的范围内。

[0077] 在碳纳米管的一个优选实施方案中,层之一被氮、硼、磷或硅或其组合掺杂。可以通过用一种或多种类型的这些外来原子掺杂定向改变该层的性质,特别是电性质。在这种情况下,这两个层的另一层优选未掺杂或被选自氮、硼、磷或硅的不同类型的外来原子掺杂。

[0078] 碳纳米管的下一优选实施方案的特征在于,该碳纳米管具有第三类石墨烯层,第二层在碳纳米管的横截面中布置在第三层内,且第一和第三层未掺杂。这产生具有交替层且其中掺杂层被两个未掺杂层包围的碳纳米管。可以例如通过上述方法之一通过以时间间隔向移动床中引入各种前体来制造这种碳纳米管。

[0079] 还通过含有上述碳纳米管的碳纳米管粉末实现本发明的目的。

[0080] 该碳纳米管粉末的碳纳米管优选具有 3 至 100 纳米,更优选 5 至 50 纳米,特别是 10 至 25 纳米的平均直径。这一直径范围符合许多工业要求并容易借助本发明实现。

[0081] 在另一实施方案中,在进行该方法后的碳纳米管的直径分布具有小于 4,优选小于 3 的 D90/D10 直径比。在另一实施方案中,在进行该方法后的碳纳米管的直径分布具有比最初作为基材装载的原材料的直径比低至少 20%,优选低至少 30%,特别是低至少 40% 的直径比。

[0082] 这些实施方案是有利的,因为碳纳米管的新用途通常需要预定的通常窄的直径分布。这可以借助本发明的碳纳米管和相应的碳纳米管粉末实现。可以例如如上文对该方法所述通过适当设定工艺时间进行这些的制造。

[0083] 该碳纳米管粉末优选具有至少 90%,优选至少 95%,特别是至少 97% 的纯度。为此,纯度是该粉末中的碳纳米管相对于其它成分,特别例如无定形碳和无机金属氧化物的重量百分比。已经发现,可以借助本发明制造具有高纯度的碳纳米管粉末。

[0084] 作为碳纳米管粉末中的石墨碳的高比例的量度,可以使用拉曼光谱中 D 谱带与 G 谱带的面积比 D/G。D 谱带(无序带)位于大约 1300 cm^{-1} , G 谱带(石墨带)位于大约 1588 cm^{-1} 。为了计算面积比 D/G,测定拉曼光谱在 D 谱带和 G 谱带上的积分,然后计算该比率。碳纳米管粉末优选在拉曼光谱中表现出小于 1.5,优选小于 1 的 D/G 比。

[0085] 可以由许多示例性实施方案以及实验结果的下列描述推导出本发明的另一些特征和优点以及实施本发明的方法的具体实施例。在附图上可以找到相关的附图标记。

[0086] 在附图中,

图 1 显示使用流化床反应器的本发明的方法的一个示例性实施方案,

图 2 显示使用旋转管反应器的本发明的方法的另一示例性实施方案,

图 3a - e 显示特别可通过本发明的方法制成的本发明的碳纳米管的示例性实施方案，图 4 显示石墨烯结构及掺杂原子的可能位置的示意图，且图 5 显示本发明的方法的另一示例性实施方案。

[0087] 图 1 显示使用流化床反应器的本发明的方法的一个示例性实施方案。流化床反应器 2 具有包围反应器空间 6 的反应器外壳 4。反应器外壳 4 在本情况中构造成两端都封闭的石英玻璃管。反应器空间 6 在底部被具有多个喷嘴孔 10 的载体板 8 围住。反应器 2 另外具有气体入口 12 和气体出口 14，它们布置成使得气体可以从气体入口 12 经喷嘴孔 10 流入反应器空间 6 并经气体出口 14 再离开反应器空间。可以在气体出口 14 提供冷凝阱 (Kondenzationsfalle) 15 以能测定在该方法的过程中尚未反应的前体材料的量。

[0088] 代替或除了冷凝阱 15 外，也可以在此位置提供用于废气后处理的适当装置，例如废气燃烧器、过滤器、废气洗涤器等。

[0089] 在该方法开始时，将由碳纳米管构成的粉状基材 18 作为原材料经由为此用途提供的进口 16 引入反应器空间 6 (参见箭头 20) 并以例如 20 至 450 千克 / 立方米的堆密度施加到载体板 8 上。

[0090] 将工艺气体如氮气从气体入口 12 引入反应器 2 (参见箭头 22) 并经喷嘴孔 10 (参见箭头 24) 传送到基材 18 中。流经喷嘴孔 10 的工艺气体与基材 18 一起形成流化床 26，其中工艺气体和基材的混合物以流化，即类似液体的状态存在。在流化床 26 中发生基材的强混合和良好的热平衡。由于流化床 26，反应器 2 中的基材存在于移动床 27 中。

[0091] 借助为此用途提供的加热装置 (未显示) 在反应器空间 6 内，特别在流化床 26 内设定 950°C 至 1300°C，特别是 1000°C 的工艺温度。例如，可以在引入流化床之前借助该加热装置将工艺气体加热到所需温度。随之储存在工艺气体中的热能转移到流化床中的基材中。

[0092] 然后将含碳前体，特别是乙烯或苯引入流化床 26。这可以与工艺气体一起经入口 12 引入或经单独的入口引入。当使用气态前体时，这也可以同时用作工艺气体。

[0093] 在反应器空间 6 内，前体在流化床 26 中反应并在适当设定工艺条件时，导致碳纳米管上的石墨碳沉积。

[0094] 在该方法结束时，再经进口 16 从流化床反应器 2 中取出工艺产物，即已通过沉积石墨碳改变的基材 18 的碳纳米管 (箭头 28)。在该方法结束时基材 18 中的碳纳米管平均而言具有提高的直径和提高的堆密度，因为由于石墨沉积，在独立的碳纳米管周围形成附加的类石墨烯层。进口 16 可具有闸门，经此可以在该方法开始时输送原材料并可以在该方法结束时输送产物。在此，可以发生与流化床反应器的气体交换。特别为分批运行提供闸门。但是，连续或准连续运行模式也可行。

[0095] 下面与实验结果的描述一起描述合适的工艺条件的实例。

[0096] 图 2 显示使用旋转管反应器的该方法的第二示例性实施方案。旋转管反应器 32 具有管 34，其纵轴 38 相对于水平基底 36 倾斜例如 1 至 5° 的小角度 α 。管 34 可以借助为此提供的驱动装置围绕其纵轴 38 旋转 (箭头 40)。

[0097] 在该方法开始时，将由碳纳米管构成的基材 42 作为原材料引入管 34 (箭头 44) 并以例如 20 至 450 千克 / 立方米的堆密度施加到管的内壁上。借助驱动装置使管 34 旋转以使管 34 中的基材 42 随后存在于移动床 45 中。由此在该方法的过程中充分混合基材 42。此后，在基材内获得良好的热平衡。

[0098] 借助提供的加热装置(未显示)在管 34 内,特别在基材 42 内设定 950℃至 1300℃,特别是 1000℃的工艺温度。

[0099] 从管 34 的一端,将含碳前体,如乙烯或苯引入管 34 (箭头 46)。该前体可以例如独自或与工艺气体如氮气一起引入该管。在旋转管反应器 32 的移动床中,前体在适当设定的工艺条件下反应以使碳以石墨形式沉积在基材 42 的碳纳米管上。过量前体材料或输送前体材料的工艺气体可以在另一端再离开管 34 (箭头 48)。或者,也可以与基材同向传送与含碳前体材料一起的工艺气体。

[0100] 在该方法结束时,可以从管 34 中取出工艺产物,即已通过沉积石墨碳改变的基材 42 中的碳纳米管(箭头 50)。在该方法结束时存在于基材中的碳纳米管具有提高的直径,因为碳的石墨沉积已导致在独立的碳纳米管周围形成附加的类石墨烯层。

[0101] 图 3a - 3e 显示特别可通过本发明的方法制成的本发明的碳纳米管的示例性实施方案。

[0102] 图 3a 显示在示意性的等角投影中的第一碳纳米管 60。碳纳米管 60 具有第一内部类石墨烯层 64 和第二外部类石墨烯层 62。第一和第二类石墨烯层 62, 64 各自具有管状结构。第一类石墨烯层 64 未掺杂,而第二类石墨烯层 62 被氮掺杂。氮原子因此存在于第二层 62 的石墨烯结构中的碳晶格格位。

[0103] 图 3b 以横截面显示另一碳纳米管 70,其具有第一层 72、第二层 74 和第三层 76。第一和第三层 72 和 76 未掺杂,而第二层 74 被氮掺杂。

[0104] 可以通过本发明的方法制造如图 3a 和 3b 中所示的碳纳米管。在图 3a 中的碳纳米管 60 的情况下,为此通过在该方法的过程中将含碳和氮的前体,例如吡啶引入该移动床而在最初装载在基材中并一开始仅由第一层 64 构成的碳纳米管上沉积氮掺杂的第二层 62。如果在任选的附加步骤中仅将含碳前体引入该移动床,随后可以沉积第三个未掺杂的类石墨烯层,以获得图 3b 中所示的结构。

[0105] 图 3c 以横截面显示具有卷绕结构(卷结构)的另一碳纳米管 80,其中卷起单个石墨烯层以提供第一内层 82 和第二外层 84。内层 82 被硅掺杂,而外层 84 未掺杂。可以借助本发明的方法通过将含碳前体引入该移动床而将由碳构成的第二未掺杂的类石墨烯层 84 施加到具有由硅掺杂的类石墨烯层构成的卷绕结构并最初装载在基材中的碳纳米管上,由此制造碳纳米管 80。在所描绘的示例性实施方案中,在该方法中沉积的层直接接合到原始石墨烯层上,以产生连续卷绕石墨烯层的印象。

[0106] 图 3d 以横截面显示另一碳纳米管 90,其具有卷绕结构形式的第一内层 92 和具有管状结构的外层 94。内层 92 未掺杂,而外层 94 被氮掺杂。可以借助所述方法通过将含碳和氮的前体引入该移动床而将管状的氮掺杂的类石墨烯第二层 94 施加到基材中的具有卷绕结构的碳纳米管上,由此制造这种碳纳米管。

[0107] 图 3e 以横截面显示另一碳纳米管 100,其具有含三个类石墨烯层 102a - 102c 的内部卷轴结构和外部卷绕结构 104。卷轴结构的层 102a - 102c 未掺杂,而外层 104 被氮掺杂。可以借助所述方法通过将含碳和氮的前体引入该反应器的移动床而将附加的卷绕掺杂层 104 施加到基材中的具有卷轴结构的碳纳米管上,由此制造碳纳米管 100。

[0108] 图 4 显示类石墨烯层的示意图。在类石墨烯层 120 中,碳原子 122 以具有双原子基础的特有六方晶体结构排列,这产生碳原子 122 的蜂窝状排列。当类石墨烯层被掺杂时,将

一定比例的外来原子 124 有意引入石墨烯层 120。外来原子可位于碳晶格格位 (124a) 并由此在每种情况中替代碳原子。用外来原子掺杂类石墨烯层 120 能够定向改变该层的性质,特别是电性质。碳纳米管的独立层的定向掺杂因此能够设定碳纳米管的所需性质。

[0109] 图 5 显示本发明的方法的另一示例性实施方案的示意图。在方法 130 中,首先在第一步骤 132 中在反应器的移动床中装载由碳纳米管构成的基材。在第二步骤 134 中,将含碳前体引入该移动床。在第三步骤 136 中,前体在移动床中在使碳以石墨形式沉积在基材的碳纳米管上的合适工艺条件下反应。在第四步骤 138 中,从反应器中排出碳纳米管。作为工艺产物排出的这些碳纳米管与最初作为工艺原材料装载的碳纳米管的区别在于已至少在一部分碳纳米管上沉积附加的类石墨烯层。

[0110] 下面提供用于实施本发明的方法的具体示例性实施方案以及进行的实验的结果。

[0111] 实验程序:

使用具有内径 5 厘米的石英玻璃管的石英玻璃流化床反应器进行实验。作为起始基材,使用 Baytubes (R) C 150 P 型碳纳米管(除非另有说明)。这些碳纳米管用酸清洗(除非另有说明)以基本上除去催化剂残留物。

[0112] 在各实验中,最初将大约 30 克碳纳米管(初始重量)(除非另有说明)作为基材装载在反应器中并在氮气和氢气的气流(例如大约 2 l/min 的氮气和大约 6 l/min 的氢气)中加热到所需沉积温度。然后使所需前体输送经过最初装载的床。为此借助注射泵将液体前体送入蒸发器并借助氮气流输送经过最初装载的床。将气态前体直接引入氮气流并由此输送经过最初装载的床。在该方法结束时,再从反应器中取出碳纳米管。

[0113] 通过再称重测定沉积物质的量。由最终重量与初始重量的比率计算收率,即基材的相对增重。

[0114] 在进行该方法后在透射电子显微镜(TEM)下检查碳纳米管粉末的质量。此外,在 TEM 下测定碳纳米管的直径分布。

[0115] 此外,借助碳纳米管粉末上的光学拉曼测量检查沉积层的质量。为此,由拉曼光谱测定 sp^3 -共价碳-碳键和 sp^2 -共价碳-碳键的相对信号强度并计算它们的比率。 sp^2 -共价键相当于石墨和石墨烯中的键合类型,因此证实该层的类石墨烯结构。另一方面, sp^3 -共价键相当于金刚石中的键合类型并在碳纳米管的情况下表明存在无定形碳。小 sp^3/sp^2 比因此表明碳以石墨形式沉积。

[0116] 应该指出,拉曼测量的结果没有给出 sp^3 -和 sp^2 -键的绝对比率。与对比比例和原材料,即最初装载的基材的相对比较是决定性的。

[0117] 当使用含有外来原子的前体,如含氮或含硅的前体时,也借助 X-射线光电子能谱法测定产物中的外来原子浓度。

[0118] 实验结果:

根据上文的实验描述进行各种实验(A - N)。在实验 A 和 B 中,含碳前体用于沉积未掺杂的石墨层。此外,进行使用芳族含氮和碳的前体吡啶(实验 C - H)以及使用含硅和碳的前体 $C_6H_9NSi_2$ (实验 I)、使用不饱和含氮和碳的前体丙烯腈(实验 J)和使用杂环取代含氮和碳的前体咪唑(实验 K)沉积氮或硅掺杂的层的实验。实验 L 和 M 充当使用前体氢和氮的对比实验。此外,进行使用石墨代替碳纳米管作为基材的对比实验 N。

[0119] 各个实验的实验参数以及质量研究的结果概括在下表 1 和 2 中:

	A	B	C	D	E	F	G (1)	H (2)
前体	苯	乙烯	吡啶	吡啶	吡啶	吡啶	吡啶	吡啶
堆密度 [kg/m ³]	336	329	425	283	277	233	253.6	233.9
温度 [°C]	1000	1000	1000	950	900	850	1000	1000
工艺气流 N ₂ [l/min]	2	-	2	2	2	2	2	2
工艺气流 H ₂ [l/min]	6.2	6.2	6	6	6	6	6	6
前体流速 (气体) [l/min]	1	3	1	1	1	1	1	1
前体总量 [g]	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8
时间 [min.]	10	10	10	10	10	10	10	10
收率 [%]	40	49	41	23	19	9	70	53
TEM 平均值 [nm]	14	14.6	13.4	14.4	12.9	12.7	12	14.6
TEM D90/D10	3.1	3.1	3	2.75	2.8			3.1
Raman sp ³ /sp ²	0.89	1	0.78	-	-	-		
外来原子含量 [at. %]			N: 2.5	N: 2.8	N: 1.8	N: 1.5		N: 2.5
结果	++	++	++	+	0	-	++	++

表 1

	I	J	K	L	M	N (4)
前体	C ₆ H ₁₂ NSi ₃	丙烯腈	1-甲基咪唑 (3)	H ₂	N ₂	吡啶
堆密度 [kg/m ³]	302	238	276	217	215	343.3
温度[°C]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
工艺气流速 N ₂ [l/min]	4.5	1	1	2	7	1
工艺气流速 H ₂ [l/min]	0	2	2	6.2	-	2
前体流速 (气体) [l/min]	0.082			= H ₂	= N ₂	0.3
前体总量[g]	11.9	2.5	8.1			34.8
时间[min.]	20	6	10	20	20	10
收率[%]	30	13	25	0	0	0
TEM 平均值[nm]	12.7	11.1	12.6	-	-	-
TEM D90/D10	2.6	3.6	3.7			
Raman sp ³ /sp ²				1.05	1	
外来原子含量[at.%]	Si: 4.7	N: 1.9	N: 1.9			
结果	+	0	+	对比	对比	对比

表 2

- (1) 对于实验 G, 使用 20 克酸清洗的 Nanocyl(TM) NC 7000 型碳纳米管作为基材。
- (2) 对于实验 H, 使用类型 Baytubes(R) C 150 P 的未清洗的碳纳米管作为基材。
- (3) 对于实验 K, 使用 120 克乙醇和 100 克咪唑的混合物作为前体。
- (4) 对于实验 N, 使用石墨代替碳纳米管作为基材。

[0120] 具体而言, 下列数据显示在表 1 和 2 中:

前体: 各实验中所用的前体。

堆密度: 在称入时根据 DIN EN ISO 60 以千克 / 立方米计的基材堆密度。

温度: 以°C计的流化床中的工艺温度

工艺气体流 N_2 :以 1/min 计的经过流化床的氮气流速

工艺气体流 H_2 :以 1/min 计的经过流化床的氢气流速

前体流速:在标准条件下以 1/min 计的经过流化床的前体气体流速

前体总量:在整个过程中经过流化床的以克计的前体量。

时间:以分钟计的该方法的持续时间(从前体引入的开始到结束)。

收率:以 % 计的基材重量增加,由 $:100\% * (\text{最终重量} - \text{初始重量}) / \text{初始重量}$ 计算。

TEM 平均值:在 TEM 下测定的碳纳米管的直径分布的统计平均值。

TEM D90/D10:直径值 D90 和 D10 的比率。

Raman D/G:D 谱带和 G 谱带的拉曼信号的比率。

外来原子含量:通过 X-射线光电子能谱法(XPS)测定的以原子 % 计的外来原子(在每种情况下指出的元素)比例。

结果:关于碳纳米管上的有效石墨碳沉积的实验结果;++: 极好;+: 好;o: 满意;-: 差;对比: 对比实验。

[0121] 表 2 中所示的实验 L 和 M 是对比实验,其中使用无碳前体。因此在这些实验中不发生碳纳米管上的碳沉积,以致该基材也不发生任何增重且收率因此为 0。在拉曼测量中,对这些碳纳米管测得如初始信号的情况中大约 1 的拉曼信号比 D/G。这种对比值证实,在拉曼测量中通过 1 或小于 1 的 sp^3/sp^2 信号比指示主要石墨形式的碳生长。

[0122] 在表 1 中的实验 A 和 B 中,使用含碳前体。这两个实验分别表现出 40% 和 49% 的良好收率。对于使用苯的实验 C,拉曼信号比明显低于 1,因此碳基本以石墨形式沉积在碳纳米管上。在实验 B 中的乙烯的情况下,在所示实验条件下的拉曼信号比为 1。这表明沉积的碳具有与原材料的碳纳米管相同的石墨化。

[0123] 实验 C 至 F 是使用吡啶作为前体的一系列实验,其中在其它方面基本相同的实验条件下改变工艺温度。在实验 C 中在 1000°C 下,实现 41% 的良好收率。0.78 的拉曼信号比表明主要石墨形式的碳沉积。随着工艺温度降低,观察到收率降低,直至在 850°C 的工艺温度下实现仅 9% 的收率。

[0124] 由于前体吡啶是含碳和氮的前体,实验 C 至 F 中沉积的类石墨烯层是氮掺杂的。借助 XPS 研究发现 1.5 原子 % 至 2.8 原子 % 的掺杂度。

[0125] 在实验 G 中,使用来自另一制造商的酸清洗的碳纳米管,即 Nanocyl(TM) NC 7000 类型作为基材。使用这些碳纳米管也可以实现 70% 的极好收率。

[0126] 在实验 H 中,仍使用 Baytubes(R) C 150 P 型碳纳米管作为基材,但这些没有酸清洗以致该基材含有一定比例的催化剂残留物。在 1000°C 的温度下同样可实现 53% 的收率。实验 H 因此证实,当例如选择工艺参数以特别使得厚度生长的动力学常数大于由催化剂成分造成的碳纳米管的长度生长的动力学常数时,在催化剂残留物存在下也可以成功实现碳纳米管的定向厚度生长。

[0127] 使用除碳外还含有硅并可借此沉积硅掺杂的类石墨烯层的前体 $C_6H_{19}NSi_2$ 进行实验 I。在此实验中,实现 4.7 原子 % 的产物中的 Si 含量和 30% 的收率。

[0128] 再使用含氮前体,即分别使用丙烯腈和 1-甲基咪唑进行实验 J 和 K。在实验 K 中,使用 120 克乙醇和 100 克咪唑的混合物作为用于此用途的前体。

[0129] 对于许多上述实验,在 TEM 下测得的碳纳米管的直径分布的 D90/D10 比显示在表

1 和 2 中。这些值给出关于碳纳米管的直径分布的信息。由于优先在具有相对较小直径的碳纳米管上发生石墨沉积,在此方法的过程中直径分布变窄。在进行的实验中,6 至 20 分钟的工艺时间仍相对较短。在发生沉积的所有实验中,这导致明显小于 4 的 D90/D10 直径比,而原材料具有明显高于 4 的比率。将工艺时间增加到至少 20 或至少 30 分钟能使直径分布变窄和使 D90/D10 比相应地变小。

[0130] 最后,表 2 中的实验 N 代表另一对比例,其中使用石墨代替碳纳米管作为基材。尽管使用与实验 E 中相同的前体和相同的工艺温度,在这一实验中没有观察到碳的沉积,因此收率相应地为 0%。

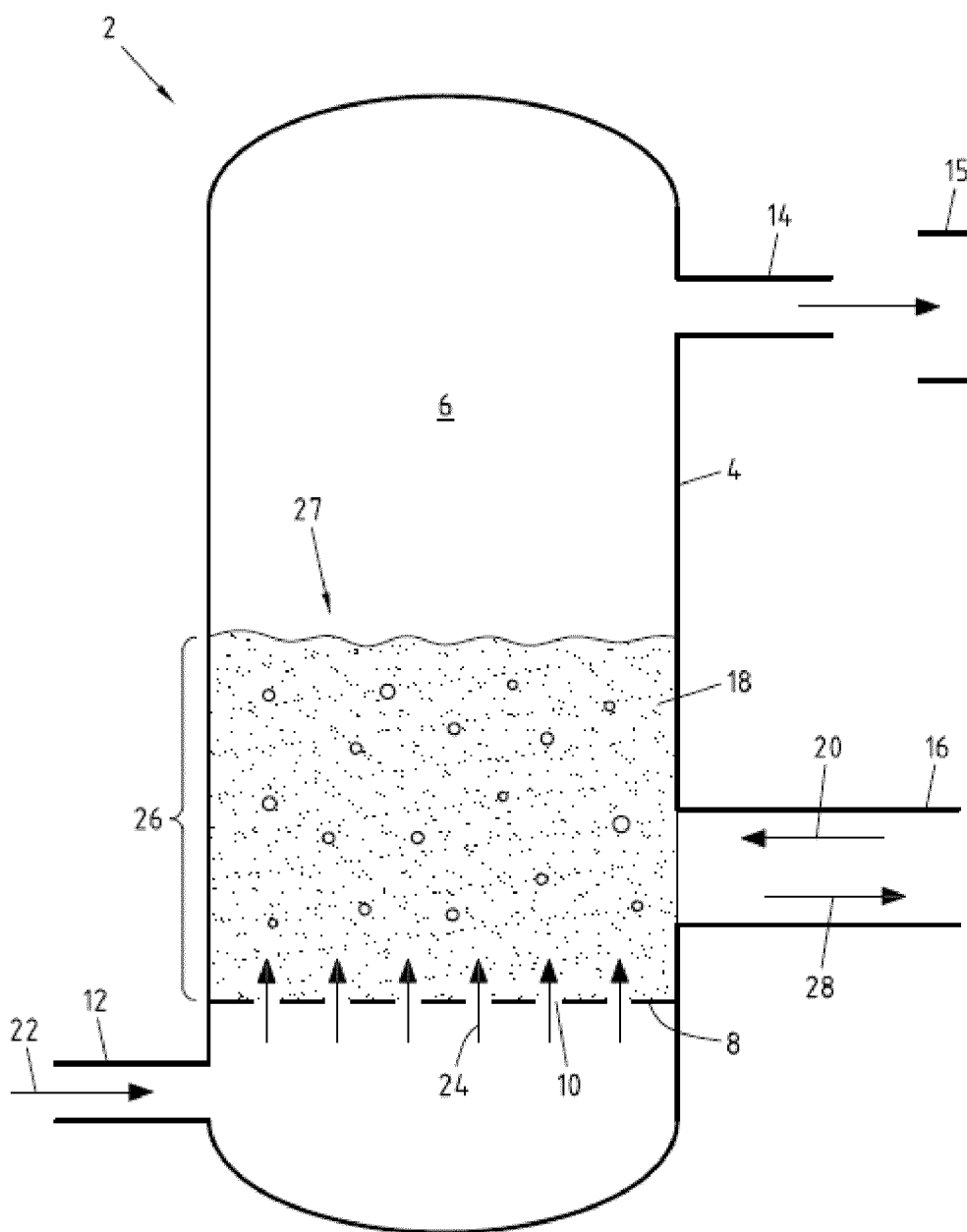


图 1

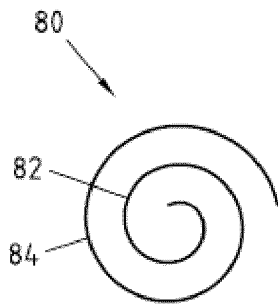


图 3c

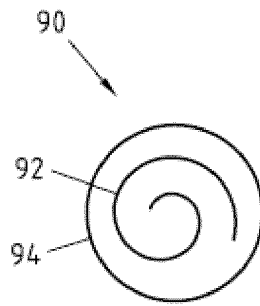


图 3d

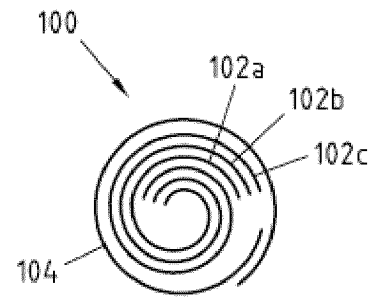


图 3e

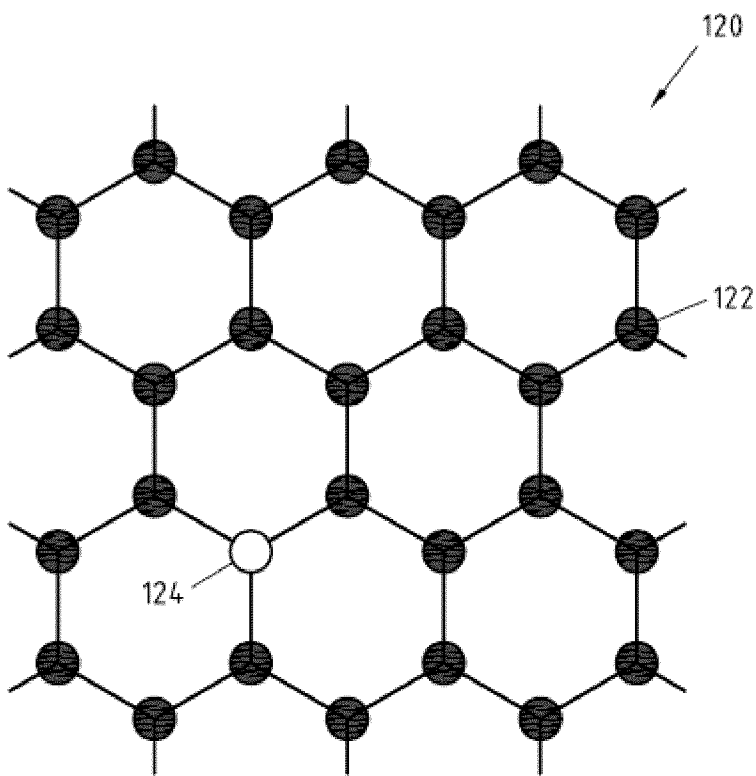


图 4

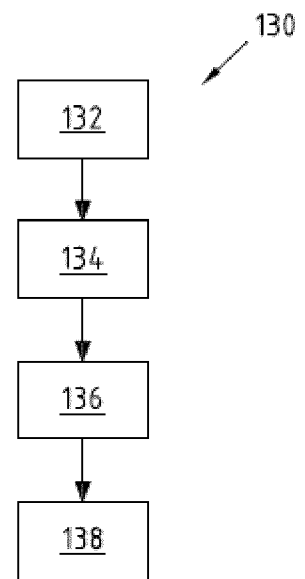


图 5