

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/50 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03142909.2

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503430C

[22] 申请日 2003.4.5 [21] 申请号 03142909.2

[30] 优先权

[32] 2002.4.5 [33] JP [31] 103825/02

[73] 专利权人 滝川浩史

地址 日本爱知县

共同专利权人 双叶电子工业株式会社

东海碳素株式会社

[72] 发明人 滝川浩史 池田光邦 伊藤茂生

田原智德

[56] 参考文献

单壁碳纳米管及其电学特性研究. 薛增泉等. 中国科学 (A 辑), 第 30 卷第 4 期. 2000

电弧法获得的几种奇异碳纳米管的研究. 王琪琨等. 西安交通大学学报, 第 35 卷第 4 期. 2001

碳纳米管的特性及其应用. 孙晓刚等. 中国粉体技术, 第 7 卷第 6 期. 2001

审查员 易 方

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 陶凤波 侯 宇

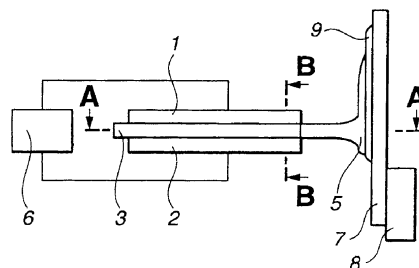
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 14 页

[54] 发明名称

制备碳纳米细颗粒的方法和装置及单层碳纳米管

[57] 摘要

提供一种制备碳纳米细颗粒的方法和装置, 能够容易且廉价地制备含有约 20% 及以上的碳纳米角细颗粒的碳纳米细颗粒。该方法包括: 彼此相对放置一石墨电极(1)和一石墨阳极(2), 中间放置一具有凹槽(4)的绝缘板(3); 一电压被施加在两电极之间, 从绝缘板(3)的凹槽(4)处产生电弧放电; 石墨阳极(2)的给定区域从电弧放电的一个电极点处被蒸发, 同时从凹槽(4)处产生电弧喷射物(5); 因此, 产生包括碳黑(9)的碳纳米颗粒, 碳黑(9)是包含碳纳米角的碳纳米材料, 碳黑(9)被沉积到一回收板(7)上并被回收。还提供一种单层碳纳米管。



1. 一种制备碳纳米细颗粒的方法, 包括:

彼此相对地放置一第一电极和一主要成分为碳的第二电极, 中间放置一具有至少一个凹槽的绝缘部件;

在第一电极和第二电极之间施加电压, 在大气或空气中彼此相对的第一电极和第二电极之间的凹槽处产生电弧放电;

电弧放电使第二电极的碳材料被蒸发, 从凹槽处产生包含碳材料的电弧喷射物; 以及

冷却电弧喷射物, 形成包含碳纳米材料的碳黑。

2. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中第二电极的碳材料从电弧放电的一个电极点处被蒸发。

3. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中当相对移动第一电极和第二电极时, 电弧放电使第二电极的碳材料被蒸发。

4. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中所述方法还包括回收包含碳纳米材料的碳黑。

5. 如权利要求 4 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中所述方法包括放置一基底材料于电弧喷射物的对立面, 并通过该基底材料回收包含碳纳米材料的碳黑。

6. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中当施加一磁场至电弧放电时, 产生电弧喷射物。

7. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中当供应一特殊气体至电弧放电时, 进行电弧放电, 其中特殊气体从包括稀有气体、含碳气体、氧气、氢气、空气、大气及它们的混合物的组中选择。

8. 如权利要求 1 的制备碳纳米细颗粒的方法, 其中当冷却第一电极和第二电极时, 进行电弧放电。

9. 一种制备碳纳米细颗粒的装置, 包括:

一对电极, 包括一第一电极和一主要成分为碳材料的第二电极, 第一电极和第二电极在大气或空气中保持一定间距, 中间放置一具有至少一凹槽的绝缘部件;

一种电弧放电产生方式, 在第一电极和第二电极之间施加一电压, 产生

电弧放电，电弧放电使碳材料被蒸发，从凹槽处产生包含碳材料的电弧喷射物；以及

一回收部件，用来回收包含碳纳米材料的碳黑，通过冷却电弧喷射物形成该碳黑。

10. 如权利要求9所述制备碳纳米细颗粒的装置，其中所述装置还包括一种相对移动第一电极和第二电极的方式和一电压，当移动第一电极和第二电极时，该电压被施加至第一电极和第二电极之间，产生电弧放电，电弧放电使碳材料被蒸发，产生包含碳纳米材料的碳黑。

11. 如权利要求9所述制备碳纳米细颗粒的装置，其中回收部件是一基底材料，所述装置还包括一种支撑方式，支撑与电弧喷射物相对的基底材料，通过基底材料回收包含碳纳米材料的碳黑。

12. 如权利要求9所述制备碳纳米细颗粒的装置，其中所述装置还包括一磁场施加部件，施加一磁场至电弧放电，产生电弧喷射物。

13. 如权利要求9所述制备碳纳米细颗粒的装置，其中所述装置还包括一特殊气体供应部件，供应一特殊气体至电弧放电的产生区域，其中特殊气体从包括稀有气体、含碳气体、氧气、氢气、空气、大气及它们的混合物的组中选择。

14. 如权利要求9所述制备碳纳米细颗粒的装置，其中所述装置还包括一冷却部件，用来冷却第一电极和第二电极。

制备碳纳米细颗粒的方法和装置及单层碳纳米管

技术领域

本发明涉及一种有效且廉价地制备纳米级尺寸(10^{-6} ~ 10^{-9})颗粒的方法和装置,该纳米级颗粒包括一种碳纳米角(carbon nanohorn)或极短单层碳纳米管(extremely short mono-layer carbon nanotube),纳米级颗粒的主要成分是碳,例如石墨、活性碳、非晶碳、树脂等。本发明具体可用于生产一种二级蓄电池电极或燃料蓄电池电极的混合物。本发明也涉及一种新型的纳米碳(nanocarbon)物质。

这里所述的“碳纳米角”这个术语是一种具有封闭尖顶的圆锥形的石墨片形状的碳纳米颗粒(见未经审查的日本专利公开(Kokai)NO.2001-64004)。

这里“极短单层碳纳米管”这个术语被定义为一种长度是直径几倍至几十倍的单层碳纳米管。具体地说,它是一种直径为0.7nm~5nm、长度为3nm~100nm的纳米级尺寸的单层管,其包括以碳六边形环作为主要结构的石墨片。由于具有这种尺寸,极短单层碳纳米管适用于纳米细颗粒胶囊(一种封装有抗腐蚀磁性材料的磁性细颗粒,用于磁存储器的细颗粒,依赖于被封装的细颗粒的运动的计算元件等)或离子导体,例如一种具体用于燃料蓄电池的电解质,在离子导体的情况中,假设需要化学改性的表面。

同样,这里所述的“碳纳米细颗粒”(“carbon nano-fine particle”)这个术语被定义为一种细颗粒,其包括一种作为组成部分的碳纳米材料(carbon nanomaterial),例如碳纳米角或极短单层碳纳米管。这是因为碳纳米角或极短单层碳纳米管不会单独存在,而是聚集成细颗粒。而且,一种富勒烯(fullerene)、纳米多面体、单层纳米胶囊、纳米石墨片、泡沫碳均作为细颗粒存在。而且,存在一种长单层碳纳米管和多层碳纳米管。

这种富勒烯、纳米胶囊以及极短碳纳米管被认为是相同的材料。它们的不同之处是尺寸。单层纳米胶囊或极短碳纳米管的尺寸大于富勒烯的尺寸。单层纳米胶囊和极短单层碳纳米管之间的区别是:后者的是直管,或可以是不同直径的管连续连接,而前者的纳米胶囊不一定是直的,而是象一个封闭的壳。

同样,这里所述的“纳米碳材料”这个术语被定义为一种单层碳纳米管、多层碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角、富勒烯或它们的混合物。

背景技术

这种碳纳米角是一种锥形的碳纳米材料(见未经审查的日本专利公开 No.2001-64004)。这种碳纳米角以聚集的方式产生,这种碳纳米角的聚集细颗粒的尺寸大约是 100nm。

这种碳纳米角通常采用固体石墨单体的激光蒸发制作(见未经审查的日本专利公开 No. 2001-64004)。这个工艺如下所述:

在一种工艺中,将固体石墨单体放置在一个密封容器中,将容器抽真空至 10^{-2} Pa 或更低,再供应惰性气体如氩等,以达到 $10^3\sim 10^4$ Pa 的气压。这个密封容器配备有一个玻璃窗,激光从该玻璃窗穿过。这种固体石墨单体通过这个玻璃窗被激光,例如二氧化碳气体激光等照射。由于受到二氧化碳激光的照射,该固体石墨单体表面被蒸发而形成似碳黑(soot)的物质,一种碳纳米角的聚集细颗粒存在于似碳黑的物质中。

与经由激光蒸发来制备碳纳米角的常规方法有关的问题叙述如下:

1) 一真空容器、抽真空装置、引入激光的真空窗和 CO_2 激光器是必备的,装置的价格相对高,尤其是, CO_2 激光器是很昂贵的。

2) 因为这种生产工艺在一个充氩气的密封容器中进行,所以它不适合于连续批量生产。

3) 必须重复进行抽真空、供应氩气、打开到空气中,生产工艺很长。

4) 当引入激光的窗口被碳黑污染时,必须反复多次清洁该窗口,因为石墨材料不能被期望功率的激光照射。因此,条件相等是困难的,因此这种常规方法不适合于连续批量生产。

发明内容

本发明的主要目的是提供一种方法,能容易且廉价地制备含有约 20%及以上的碳纳米角细颗粒的碳纳米细颗粒,这种方法不一定需要工艺容器,其采用在空气中产生的电弧喷射物(arc jet)使碳材料被蒸发,还提供一种制备它们的装置。

本发明的另一目的是提供一种批量生产碳纳米细颗粒的方法,能容易且

廉价地批量生产含有约20%及以上的碳纳米角细颗粒的碳纳米细颗粒,这种方法不一定需要工艺容器,其采用在空气中产生的电弧喷射物使碳材料被蒸发,还提供一种制备它们的装置。

本发明的又一目的是提供一种新型的纳米碳物质。

通过以下所述的本发明的方面,可以实现本发明的这些和其它目的。

一种制备一种碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:将一第一电极和一主要成分为碳的第二电极彼此相对地放置,中间放置一具有至少一个凹槽的绝缘部件;在第一电极和第二电极之间加上一电压,在大气或空气中,在彼此相对的第一电极和第二电极间的凹槽处产生电弧放电(arc discharge);电弧放电使第二电极的碳材料被蒸发,从凹槽处产生含有碳材料的电弧喷射物;冷却这种电弧喷射物后,形成含有碳纳米材料的碳黑。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:第二电极的碳材料从电弧放电的一个电极点(electrode point)处被蒸发。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:当相对移动第一电极和第二电极时,通过电弧放电使第二电极的碳材料被蒸发。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,在该方法中加入一个回收含有碳纳米材料的碳黑的步骤。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,在该方法中加入一个步骤:在电弧喷射物的对立面放置一种基底材料(base material),通过这种基底材料回收含有碳纳米材料的碳黑。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:当施加一磁场至电弧放电时,产生电弧喷射物。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:当供应一种特殊气体至电弧放电时,形成电弧放电。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:该特殊气体是从由稀有气体、含碳气体、氧气、氢气、空气、大气及它们的混合物所构成的组中选择的。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的方法,其特征在于:当冷却第一电极和第二电极时,进行电弧放电。

一种制备碳纳米细颗粒的装置,包括:一对电极,其包括一第一电极和一主要成分为碳的第二电极,以固定的间距被放置在大气或空气中,中间放

置一具有至少一个凹槽的绝缘部件；一种电弧放电产生方式，通过在第一电极和第二电极之间施加一电压，产生电弧放电，电弧放电使碳材料被蒸发，从凹槽处产生一种含碳材料的电弧喷射物；一回收部件，用来回收包含碳纳米材料的碳黑，冷却电弧喷射物形成该碳黑。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的装置，该装置还包括一种相对移动第一电极和第二电极的移动方式和一电压，当移动第一电极和第二电极时，施加该电压至第一电极和第二电极之间，产生电弧放电，电弧放电使碳材料被蒸发，产生包含碳纳米材料的碳黑。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的装置，其特征在于：回收部件是一种基底材料(base material)，该装置还包括一种支撑方式，支撑与电弧喷射物相对的基底材料，以及通过该基底材料支撑包含碳纳米材料的碳黑。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的装置，该装置还包括一磁场施加部件，用来施加磁场至电弧放电，产生电弧喷射物。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的装置，该装置还包括一特殊气体供应部件，用来供应特殊气体至电弧放电的产生区域。

一种如上所述的制备碳纳米细颗粒的装置，该装置还包括一冷却部件，用于冷却第一电极和第二电极。

本发明还涉及一种极短单层碳纳米管，其直径约为 0.7nm~5nm，长度约为 3nm~100nm。

附图说明

在说明书中参考了作为组成部分的附图，结合本发明的优选实施例的描述，对附图进行说明。

图 1A 是一种用于制备碳纳米细颗粒的装置(本发明的基本类型)的第一实施例的示意图；

图 1B 和图 1C 是图 1A 的横截面图；

图 2 是一照片，显示图 1 所示装置的第二电极在电弧放电前的状态；

图 3 是一照片，显示在图 1 所示装置的第二电极表面上形成的超音电弧喷射物的状态；

图 4 是一照片，显示在图 1 所示装置的第二电极表面上没有形成超音电弧喷射物的状态；

图 5 是一曲线图，显示在图 3 中形成哨音电弧喷射物的情况时，电弧电压的波形；

图 6 是一曲线图，显示在图 4 中没有形成哨音电弧喷射物的情况时，电弧电压的波形；

图 7 是一透射电子显微(TEM)照片，显示碳黑，即，采用图 1 所示装置制备的包含碳纳米角的碳纳米材料，在低倍放大镜下的完整图像；

图 8 是一 TEM 照片，显示包含在碳黑中的碳纳米细颗粒在高倍放大镜下的状态，该碳黑采用图 1 所示装置制备；

图 9 是一 TEM 照片，显示包含在碳黑中的极短单层碳纳米管在高倍放大镜下的状态，该碳黑采用图 1 所示装置制备；

图 10 是一 TEM 照片，显示包含在碳黑中的碳纳米细颗粒的前驱体(似泡沫颗粒)在高倍放大镜下的状态，该碳黑采用图 1 所示装置制备；

图 11 是一 TEM 照片，显示包含在碳黑中的气球样纳米颗粒在高倍放大镜下的状态，该碳黑采用图 1 所示的钨和镍的混合物的石墨电极的装置制备；

图 12A 是制备碳纳米细颗粒的装置的第二实施例的示意图，其中采用了一磁场；

图 12B 是图 12A 的横截面图；

图 13A 是制备碳纳米细颗粒装置的第三实施例的示意图，其中采用了一种气体；

图 13B 是图 13A 的横截面图；

图 14A 是制备碳纳米细颗粒装置的第四实施例的示意图，其中采用了一种连续生产的方法，即，平行于一绝缘板滑动一蒸发电极的方法；

图 14B 和图 14C 是图 14A 的横截面图；

图 15A 是制备碳纳米细颗粒装置的第五实施例的示意图，其中采用了一种连续生产的方法，即推动蒸发电极垂直于绝缘板的方法；

图 15B 和图 15C 是图 15A 的横截面图；

图 16 是制备碳纳米细颗粒装置的第六实施例的示意图，其中采用了一种有效回收的方法；

图 17 是制备碳纳米细颗粒装置的第七实施例的示意图，其中采用了多个电弧喷射物；以及

图 18 是制备碳纳米细颗粒装置的第八实施例的示意图，其中采用了另

一种使用多个电弧喷射物的方法;

具体实施方式

本发明通过多个石墨等电极之间的电弧放电,生产出一种包含碳纳米材料如碳纳米角等的碳纳米细颗粒,该生产在开放的大气或空气中进行,采用的方式如下所述。

在开放的大气或空气中,两电极被彼此相对放置,中间放置一具有至少一个凹槽的绝缘部件,在两电极之间施加一电压,在绝缘部件的凹槽所形成的空间中产生电弧放电。此时,当两电极和绝缘部件的凹槽形成的空间足够窄,通常由电弧放电形成的圆形阴极点(cathode point)消失。这就是说,电弧正极柱等离子体(arc positive column plasma)与阴极之间的边界,即,形成在阴极表面的、用来接收电子流的电流通道消失。因此,阴极点扩大到整个电极的表面,该电极未被绝缘部件覆盖。

在这种情况下,两电极和绝缘部件间的空间压力高于强力蒸发(vigorous evaporation)下的大气压力(蒸汽压),这是由约 4000K 和约 20000K 之间的电弧的高温以及第二电极引起,主要由第二电极的碳材料的蒸汽压引起。这个压力是大气压的 105%~200%,即,约 105KPa~200KPa。因此,从绝缘部件的凹槽部分(缺口部分)形成一电弧喷射物。这个术语“电弧喷射物”在这里的意思是等离子体,由电弧放电产生的等离子体被喷射到除了两电极之间的最短连线的空间中。

或者,在这种情况下,当采用一磁场施加部件时,一磁场被施加至电弧放电,由电弧放电产生的等离子体通过施加的磁场后成为弧线。因此,从绝缘部件的凹槽处喷射电弧喷射物。

替代地,当采用一特殊气体供应部件时,特殊气体被供应到电弧放电产生区域,供应的特殊气体将电弧推出到一注入孔中。在这种如上所述的情况下,两个或更多的上述三种从绝缘部件的凹槽处喷射电弧喷射物的方法能自然地结合起来。

这种电弧喷射物的主要成分是碳。而且,除碳之外的电子和绝缘材料的蒸发颗粒或空气或大气被混合在电弧喷射物中,当电弧喷射物在形成电弧喷射物的空间之外的地方被冷却时,形成一种包含碳纳米材料如碳纳米角等的碳纳米细颗粒。

“冷却”这个术语在这里的意思是电弧喷射物被喷射到一特殊大气中，该特殊大气包括空气或大气或特殊气体或它们的混合气体，允许电弧喷射物与特殊大气接触，从而降低电弧喷射物的温度。或“冷却”这个术语的意思是允许电弧喷射物与一基底材料接触，从而通过该基底材料降低电弧喷射物的温度。而且“冷却”这个术语的意思是采用上述定义的冷却方法的组合来降低电弧喷射物的温度。

当两电极和绝缘体的凹槽间形成的空间宽，例如，当凹槽大或绝缘部件厚，阴极点保持典型的微小圆形，其直径约为4nm。在这种情况下，不能形成电弧喷射物，也难以形成包含碳纳米角的细颗粒。

形成电弧喷射物时的电弧电压比没有形成电弧喷射物时的电弧电压低，这是因为当形成电弧喷射物时，阴极点扩大，降低阴极表面的电阻，因此阳极势降电压(fall voltage)降低。

在采用一种具有绝缘部件夹层的电极结构制造碳纳米角等的过程中，当形成电弧喷射物时，产生一种哨音，所以本发明方法被命名为“哨音电弧喷射物法”，这种哨音在人的听觉水平范围之外，它不是太高的音调，而是一种连续的高音如“嘟”。与此相反，在没有产生哨音的情况下，不能估计是否形成电弧喷射物且难以形成碳纳米角。在这种情况下，将产生不连续的声音如“拍-拍-拍”。两电极和绝缘部件的凹槽形成一空腔。根据这种形状，本发明的方法被命名为“空腔喷墨”(M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh, T. Sakakibara: "Preparation of carbon nanohorn aggregates by cavity arc jet in open air", Japanese Journal of Applied Physics, 41, L852(2002))

参考下面的实施例能更容易地了解本发明。但本发明不仅局限于实施例，本领域内的技术人员可作出各种变化，可结合使用下面的多个实施例No.1-8。

在下面的实施例中，采用用于电弧焊的一般目的的电源。在两碳电极之间夹入一具有凹槽的绝缘板。从凹槽处产生电弧放电，使阴极碳材料被强力蒸发，因此从凹槽处产生电弧喷射物，电弧喷射物碰撞一回收部件后，形成碳纳米细颗粒例如碳黑。

下面参考图1描述第一实施例，图1A是第一实施例所采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图，图1B是沿着图1A中平面A-A的横截面图，图

1C是沿着图1A中平面B-B的横截面图。

如图1所示,本发明的装置包括:一作为第一电极的石墨阴极1;一阳极2,该阳极由碳材料制成,例如石墨、活性碳、非晶碳、树脂等,其被放置在阴极1的对立面;一被放置在阴极1和阳极2之间的绝缘板3,在绝缘板中形成凹槽4,以将阴极1暴露在相对的阳极2;一电弧电源6,用来在阴极1和阳极2之间施加电压,通过电弧放电产生一电弧喷射物(电弧)5,从而使阳极2的碳材料蒸发,产生包含碳纳米材料的碳黑;一相对于电弧喷射物5放置的底板(基底材料)7,其是不锈钢等的,作为一沉积碳黑的回收部件;一底台(base stage)8,其作为一支撑部件,固定和支撑底板7。参考数字9是包含碳黑的碳纳米细颗粒,该碳黑包含沉积在底板上的碳纳米材料。可以用其它的装置来实施本发明,例如应用接触电弧、高压、高无线频率等的装置。

在空气(in the air)或大气中(in the atmosphere)彼此相对地放置阴极1和阳极2,在空气或大气中产生电弧放电。放置阴极1和阳极2的地方或产生电弧放电的地方不一定是在空气中,可能是在惰性气体的气氛中,例如氩气、氦气等,或在非惰性气体如氧气、氮气、氢气的气氛中,或在含碳的气体如碳化氢气体、二氧化碳气体等的气氛中,或在上面提到的气体包括空气和大气的混合气体的气氛中。而且,放置阴极1和阳极2的地方或产生电弧放电的地方可能具有降低的压强(约为50KPa~200KPa)或处于压力下。然而,优选提供的是大气空气,因为它简单而且便宜。

“空气”这个术语在这里被定义为一种包括氮气和氧气以及微量氩气等的气体,氮氧的比例约为4:1。总之,它的意思是经过除湿的干燥空气。“在空气中”这个词的意思是例如压强约为50KPa~150KPa。

同样,“大气”这个术语在这里指围绕天体的气体,主要指围绕地球的气体。地球周围气体的主要成分是氮气和氧气,含有少量的二氧化碳、氦气、氩气、甲烷、氢气等。它也含有水蒸汽。这就是说,它是一种空气和自然产生的水蒸汽的混合物。“在大气中”这个词或“在开放的空气中”或“在开放的空气下”包括一个大气压或接近大气压的压强,如约90KPa~110KPa。

实施本发明不一定需要容器。然而,包括一个工作部件的完整装置可被放置在一个简单的容器中,该容器以覆盖的方式保持工作地方的清洁,或可以在惰性气体中进行操作,或可以防止受到风对流等的影响。这种简单的容器可以是一真空容器、加压容器、封闭容器或开放容器。

电弧放电包括一电弧电极点(在直流电流情况下的阴极点和阳极点)和一电弧正极柱阳极。电极点是电弧正极柱阳极,即等离子体(离子化的气体)和一固体电极之间的边界。

电弧放电可以任何模式进行,如直流电流(DC)、直流脉冲电流(DCP)、交流电流(AC)、交流脉冲电流(ACP)等,当采用DC或DCP的模式产生电弧放电时,大体积的阳极2被蒸发,而阴极1几乎不被蒸发。另一方面,当采用AC或ACP的模式产生电弧放电时,阴极1和阳极2两个电极均被蒸发。然而,DC模式可形成最稳定的电弧喷射物并且产生最多数量的碳纳米颗粒。一定量的电弧喷射物5可在AC模式中产生。因为阳极2和阴极1的极性周期性改变,两电极中的每个电极的电极点不会增大。因此,AC模式的蒸发量小,且电弧喷射物5的长度被缩短,从而降低产量。

当阴极1和阳极2均由主要成分是碳,如石墨、活性碳、非晶碳、树脂等的材料形成时,采用AC或ACP的模式产生电弧放电,阴极1和阳极2被交替蒸发。在后述的实施例中,采用DC的模式进行电弧放电。

作为阴极1和阳极2的石墨电极是没有杂质的石墨。当采用掺杂金属细颗粒的石墨作为阳极时,蒸发量增加,且碳纳米细颗粒的产量增加。这是因为金属细颗粒的蒸发温度比石墨低,金属细颗粒的蒸发加速了周围石墨的蒸发。本发明中采用的细金属颗粒可以是镍、钇、铁、铜等。在本发明中,也采用掺杂不同金属的石墨。具体地,掺杂镍细颗粒(4mol%)和钇细颗粒(1mol%)的石墨是适宜的,产生最大数量的碳黑。

然而,当采用未掺杂的石墨时,碳纳米角细颗粒的产量高。这是因为碳纳米角的生产基本不需要催化剂。激光蒸发使用纯石墨。当石墨含有杂质,即催化剂细颗粒时,沉积在催化剂金属上的碳的数量增加。这就是说,可以认为能成为碳纳米角的碳的比例降低。然而,考虑到单位时间内的产量,掺杂有钇和镍的石墨的石墨电极是优选的,其被蒸发的数量最大。

没有具体确定作为绝缘部件的绝缘板3的厚度,优选的范围是0.2nm~5nm,通过使用一般目的电弧电源6,产生电弧放电。而且,为了产生电弧喷射物5,优选的绝缘板3的厚度范围是0.2nm~2nm。绝缘板3上的凹槽4的形状可以是不同类型的形状,例如正方形、弧形、三角形等。在这些形状的情况下,电弧喷射物5的开口(opening)的形状宽或相同。具体地,三角形的形状容易加工。当然,三角形也可用作倒三角形以减小开口。

没有具体规定绝缘板 3 的凹槽 4 的深度,即,自电弧喷射物的喷出孔(spout hole)的距离。也没有具体规定凹槽 4 的宽度,即,电弧喷射物的喷出孔的宽度。因为石墨阳极很难被蒸发,因此优选的凹槽深度和宽度分别是浅的和窄的。因为掺杂镍和钇的石墨阴极容易被蒸发,凹槽的深度和宽度可以是宽的。

当电弧电流为 100A~200A 或更低时,优选的凹槽深度和宽度分别等于或小于 20mm 和等于或小于 15mm。更优选的是分别等于或小于 10mm 和等于或小于 5mm。当凹槽的深度和宽度大于这些值时,只有部分用于蒸发的电极被蒸发。当电弧电流为 200A~300A 时,优选的凹槽深度和宽度分别等于或小于 25mm 和等于或小于 20mm,更优选的是分别等于或小于 15mm 和等于或小于 10mm。

优选的电弧电流更高。当电弧电流大于 300A 时,绝缘板 3 容易熔化,因为面对电弧的绝缘板 3 的表面的温度约为摄氏几百度。因此,优选的电弧电流等于或小于 300A。当电弧电流为 50A 或更低时,几乎不产生电弧喷射物。

绝缘板 3 与阴极 1 和阳极 2 密切接触,以确定阴极 1 和阳极 2 之间的空间以及电弧喷射物 5 的喷出方向。然而,允许绝缘板 3 完全贴附阴极 1 和阳极 2 的情况是不优选的。

绝缘板 3 的面积大于阴极 1 和阳极 2 的面积。这就是说,绝缘板 3 从阴极 1 和阳极 2 的间隙中突出来,以防止在不期望的地方产生电弧放电。当然,绝缘板 3 与阴极 1 和阳极 2 具有同样面积的情况下是安全的。绝缘板 3、阴极 1 和阳极 2 的尺寸必须被确定,至少使电弧放电不发生在不期望的地方。底板(回收板)7 由能耐受 1000℃和以上温度的耐热材料制成,如不锈钢、陶瓷等。底板 7 的尺寸大于 20mm×20mm。底板 7 和电弧喷射物之间的距离约等于 5mm~200mm。当这个距离太短时,底板 7 熔化。相反,当这个距离太大时,碳黑的沉积量小。底板 7 被放置与电弧喷射物 5 产生的方向相对立。底板 7 被适配为与电弧喷射物 5 直接接触。这是因为电弧喷射物被底板迅速冷却,从而形成大量的碳黑。然而,底板 7 可被放置在与电弧喷射物有一定间隔的地方。

绝缘底板 7 作为一回收部件,其由能够耐受高温(约等于或大于 1000℃)的耐热材料制成,这种耐热材料包括一种半导体。因为电弧等离子体的导电

性较高,一种电阻率等于或大于 $1\Omega/\text{mm}$ 的材料能被安全地应用。电弧的电阻率约等于 $0.2\Omega/\text{mm}$ 。例如聚四氟乙烯、云母、陶瓷或硅可被安全地应用。具体地,聚四氟乙烯是最优选的。这是因为聚四氟乙烯也被加热蒸发,产生的气体有助于形成电弧喷射物 5。陶瓷被电弧的热量熔化且粘附在电极的表面,如同一种似玻璃的物质。

当采用纯石墨作为电极且回收板包含一种磁性成分,例如不锈钢时,能够合成具有磁性能的碳纳米颗粒,因为磁性成分熔化并扩散到回收板中。当采用掺杂镍和钇的石墨作为电极时,有可能将磁性能传递到整个碳纳米颗粒的碳黑中,因为碳黑被镍和钇污染。

在第一实施例中,阴极 1、阳极 2 和绝缘板 3 分别具有矩形的形状。而阴极 1、阳极 2 和绝缘板可采用不同类型的形状,如圆形、三角形等。通过采用底板 7 作为回收部件以实现自支撑,底板 7 可被用作底台 8 并作为一支撑部件。因此,底台 8 可被省略。

在图 1A 中,在底板 7 附近向上的方向和向下的方向,电弧喷射物 5(碳黑 9 的沉积位置)的形状是不均匀的。这就是说,电弧喷射物 5 的电弧在板 7 或片的向上的方向长,而在片的向下的方向短。这是因为由电弧喷射物 5 形成的电弧由于其自身热量产生撞击(bump)。

沉积在底板 7 上的碳纳米颗粒(碳黑)从底板 7 上被分离和回收。因此,回收的、未改变的碳纳米颗粒(碳黑)可以用于初级蓄电池、二级蓄电池、燃料蓄电池、电子发射源、气体储蓄设备、气体-液体清洁装置、改良的气体-液体装置、橡胶添加剂、树脂(塑料)、氨基甲酸乙酯、弹性塑料等,润滑剂、磨料、切割剂等。而且,这种回收的碳黑可被提纯,可被用作单一碳纳米角等的碳纳米材料。

图 2~4 是一组照片,显示当生产实验进行时阳极表面的状态,其中作为绝缘部件的绝缘板 3 的凹槽 4 的形状是三角形,凹槽 4 的深度和宽度分别是 15mm 和 10mm。绝缘板 3 由聚四氟乙烯制成,其厚度为 1mm。阴极 1 作为第一电极,阳极 2 作为第二电极,它们均由石墨制成。电弧放电的时间是 1 秒钟。当阳极 2 不相对移动时,放电时间局限于 2 秒钟。

图 2 是一照片,显示电弧放电前的阳极表面状态。图 3 是一照片,显示当电弧电流为 200A 并且形成哨音电弧喷射物 5 时的阳极表面状态。图 4 是一照片,显示当电弧电流为 50A 并且没有形成电弧喷射物时的阳极表面状

态。将图 3 所示的形成哨音电弧喷射物 5 时的状态与图 2 所示的电弧放电前的状态进行比较,可以了解,相对于绝缘板 3 的凹槽 4 的阳极 2 的表面被基本均匀地蒸发。另一方面,观察图 4 所示的没有产生哨音电弧喷射物时的状态,这就是没有产生哨音的情况,但是产生了不连续的声音如“拍-拍-拍”,可以观察到此时阳极 2 的表面没有被均匀地蒸发,而是形成了多个直径约 2mm 的、连续或不连续的阳极点喷射口(craters)。在这种情况下,很难生产出包含碳纳米角的碳纳米细颗粒。

图 5 和图 6 显示电弧电压的波形。图 5 显示当形成哨音电弧喷射物 5,即图 3 所示的情况时,电弧电压的波形。图 6 显示当没有形成哨音电弧喷射物 5,即图 4 所示的情况时,电弧电压的波形。如图 6 所示,当没有形成电弧喷射物 5 时,电弧电压约为 40V。如图 5 所示,当形成电弧喷射物 5 时,电弧电压下降到约 27V。

这是因为当形成电弧喷射物 5 时,阳极点扩大,阳极表面的电阻下降,因此,阳极势降电压(fall voltage)降低。因此,相同数量的电流流入阳极、阳极点和电弧正极柱。因为阳极点的横截面面积小于阳极和正极柱等离子体的横截面面积,几乎没有电流流动,即,电流以瓶颈的形状流动。因此,电阻升高。可以认为,当阳极点扩大时,电流容易流动,即,瓶颈消失,因此,电阻降低。

图 7~11 是碳黑 9 的透射电子显微照片,此时采用纯石墨电极作为阴极 1 和阳极 2,形成哨音电弧喷射物 5,作为回收部件的底板 7 回收该碳黑 9。一种纯石墨通常意味着不含杂质的石墨。严格地说,一种纯石墨一点也不含杂质。然而“纯石墨”这个术语在这里可包括有意加入催化剂的石墨。而且,当采用含有活性碳或非晶碳或催化剂金属的石墨或树脂取代纯石墨电极时,可得到相似的结果。

“树脂”这个术语在这里是一种导电树脂,其具有作为电极的功能,例如混合有石墨或金属的树脂能够导电。在这种情况下,树脂、全硒(perse)、或碳成分例如混合有树脂的石墨,是制造包含纳米角的纳米碳材料的原材料。

图 7 是碳黑 9 在低倍显微镜下的透射电子显微照片。从图 7 可明显看到,几乎所有的碳黑 9 是直径约等于或小于 100nm 的细颗粒。

图 8 是碳纳米角聚合的细颗粒在高倍显微镜下的透射电子显微照片。从

图 8 可明显看到, 在细颗粒的外周边界存在角形(horn-shaped)的碳纳米角。这样的颗粒占据全部颗粒的大约 30%。几乎所有的碳纳米角是单层的, 但是偶尔会观察到两层的碳纳米角。

存在一种细颗粒, 其部分包含极短碳纳米管, 不是碳纳米角。图 9 显示这种单层碳纳米管。在图 9 的框架中存在一种极短单层碳纳米管。这种管的长度约等于或小于 10mm。常规已经形成一个不使用催化剂生产单层碳纳米管的实施例。可以认为不使用催化剂不能形成长单层纳米管。然而, 因为短单层纳米管的尺寸和纳米胶囊的尺寸相同, 可以认为小的石墨片卷成管状形成极短单层碳纳米管。

而且, 几乎所有其它细颗粒具有如图 10 所示的结构。这样的颗粒是前驱体, 不足以生长成为碳纳米角或极短单层纳米管细颗粒。“前驱体”这个术语在这里的意思是仅仅是碳纳米角或碳纳米管的头的集合, 该集合中没有它们的身体。这种前驱体看起来像一种泡沫形状的集合。这样的事实已在下述文章中介绍过: [Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates/K. Mrata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, phys. Lett. Vol.331, pp.14-20(2000)]。

在根据本发明的方法中, 当采用纯的石墨电极时, 生产出的碳纳米颗粒包含具有少量富勒烯(fullerene)的多层碳纳米角或纳米多面体(nanopolyhedron), 而不是前述的碳纳米角和碳纳米管。在这里富勒烯是一个巨大的球面壳形物质, 它用化学式 C_n 表示, 其中 C 是碳原子, n 是一个从 32 至 100 或以上的平均数。这种纳米多面体是一种多面体碳纳米细颗粒[“Basis of Carbon Nanotube”/Y. Saito, S. Bando. pp.37~42, Corona Publishing Co. Ltd. (1998)]。

在本发明的方法中, 当采用掺杂镍和钨的石墨电极时, 生产出的碳纳米细颗粒包含具有少量富勒烯的、束形(bundle-shaped)或单层碳纳米管以及多层碳纳米管和纳米多面体。这里的术语“束形”的意思是, 例如, 一种如同一捆麦杆的形状。而且, 存在如图 11 所示的约 5%-10%的似气球的纳米细颗粒。这里, 术语“似气球的纳米细颗粒”的意思是一种大于纳米胶囊的纳米碳, 该纳米胶囊具有少量的单层且包含两层至拾层。

另外, 参考图 12 描述实施例 2。实施例 2 显示一种产生电弧喷射物的装置。图 12A 是实施例 2 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 12B

是沿着图 12A 中平面 C-C 的横截面图。图 12 与图 1 相同的部分使用相同的参考数字，在这里省略其叙述。

如图 12 所示，这个实施例的生产装置除了具有实施例 1 的生产装置的结构之外，还包括一套作为磁场施加部件(磁场产生部件)的磁线圈。一个永磁体可被用作磁线圈 10。这个磁线圈 10 被定位为与连接阴极 1 和阳极 2 的最短直线交叉。当然，磁线圈 10 可被定位为与最短直线直角相交。

通过使用这样一种结构的装置，一个磁场被加在与电流流动垂直的方向上。由于电弧放电产生的等离子体是一高温离子化气流，由于外力该等离子体在力的方向上发生弯曲。在这个实施例中，通过电弧电流 I 与所加磁场的相互作用，该等离子体在喷出孔(spout hole)的方向接受这个力 F。这种现象遵守佛莱明(Fleming)的左手定律：1) 对于一携带电流的电线：如果左手手指握住电线，使拇指指向低电流的方向，手指指的方向是电线产生的磁场的方向。2) 对于一可移动的携带电流的电线或一处于磁场中的电子束：如果左手的拇指、第一指和第二指彼此以直角延伸，第一指代表力的磁力线方向，第二指代表电子流动的方向，拇指则指向电线或电子束移动的方向。因此，电弧等离子体从凹槽 4 的孔中喷出，形成电弧喷射物 5。电弧喷射物 5 包含的碳成分在冷却的工艺中形成碳纳米材料，如碳纳米角。

原则上磁场越强越好。然而，当施加过强的磁场时，电弧电压增加。因此，电源的可能输出电压可超出。这是因为用作电弧电流曲线通道的电弧正极柱等离子体和电极之间的距离相对变长；电弧正极柱等离子体的电阻增加，因此电弧电压增加。当采用一般目的的电弧电源 6 时，磁通量密度在 1mT~500mT 的范围内是合适的。

参考图 13 描述实施例 3。实施例 3 显示一个产生电弧喷射物的装置的实施例。图 13A 是实施例 3 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 13B 是图 13A 中沿着 D-D 平面的横截面图。图 13 与图 1 相同的部分使用相同的参考数字，在这里省略其叙述。

如图 13 所示，这个实施例中的生产装置除了具有实施例 1 的生产装置的结构之外，还包括气筒 12，其作为向电弧喷射物(电弧)5 供应特殊气体 11 的气体供应源，气体引入管 13，其用来从气筒 12 向绝缘板 3 的气体流动部分 5 引入特殊气体 11，一气体控制装置，其被放在气筒 12 和绝缘板 3 之间，以调节特殊气体 11 流过气筒 12 和流量表 14 的流量。一种特殊气体供应部

件由气筒 12、气体引入管 13、气体控制装置和流量表 14 组成。

如图 13 所示, 实施例 3 的生产装置与实施例 1 的生产装置的不同之处是绝缘板 3 的形状。实施例 3 的绝缘板 3 被提供了用于特殊气体 11 的气体流动部分(gas-flowing part)15 以及凹槽 4。气体流动部分 15 被适配为与凹槽 4 连接。气体流动部分 15 是一个线形的洞, 由绝缘板穿孔形成。即, 气体流动部分 15 是被形成在绝缘板 3 内部的管状的孔。气体流动部分 15 可被形成在绝缘板中, 因此阴极 1 和阳极 2 被相互对立地放置, 不产生电弧放电。例如, 形成一沟槽(groove), 使阴极 1 或阳极 2 暴露, 该沟槽与凹槽 4 连接。

在实施例 3 中的生产装置中, 特殊气体 11 优选地从气体入口(气体流动部分 15 的一部分)被强制送到绝缘板 3 的凹槽 4 的凹进最深处, 该气体入口(gas inlet)与电弧喷射物 5 的喷出孔相对。因此送来的特殊气体 11 将电弧推向喷出孔并帮助形成电弧喷射物 5, 同时, 起到防止绝缘板 3 与电弧接触从而保护绝缘板 3 的作用。

当特殊气体被喷射到电弧喷射物 5 的电弧电极点时, 特殊气体不仅流向电弧电极点(等离子体电弧正极柱和固体电极之间的边界), 也流向正极柱。然而, 穿透进入电弧电极点的特殊气体的数量小于进入正极柱的数量, 如同从侧边向打火机或蜡烛的火焰吹气。引入特殊气体 11 是一个有效的方法, 引入的方式如上所述。可以认为, 由于供应一种惰性气体如稀有气体等, 降低了碳黑燃烧的数量。而且, 特殊气体 11 将电弧电极冷却, 可防止该电极受热损坏。

可用作惰性气体的特殊气体 11 如氩气、氦气等, 氧气、氮气和氢气, 含碳的气体, 如碳氢气体、二氧化碳气体等, 空气、大气或它们的混合气体。尤其是, 氩气、氦气、氮气和空气是优选的。氩气是最优选的。然而, 当采用除氩气之外的其它气体时, 可能改变产品。空气中一点也不含湿气。大气是含有湿气的空气, 即, 空气的相对湿度大于 0%而小于 100%。最简单的是具有大气压力的大气空气(atmospheric air), 它们由压缩机供应。当不必保持特殊气体 11 的流量是常数时, 气体控制装置和气体流量表 14 不是必须的。

根据上述的生产工艺, 当空气、氮气或含氮的气体被用作特殊气体 11 时, 可形成含氮纳米材料, 即, CN 纳米管等。当采用包含硼材料的石墨, 或包含硼金属催化剂或添加剂的石墨, 或被喷射或被施加或被电镀或被涂覆的包含硼材料或添加剂的石墨作为阳极 2 并且采用空气或氮气时, 可形成包

含 BCN 网状结构的碳纳米材料, 即, BCN 纳米管等。同样地, 通过改变大气气体或添加剂, 可形成各种的纳米碳材料。这里 B 是硼, C 是碳, N 是氮。

参考图 14 来描述实施例 4。实施例 4 显示一个连续制备含碳纳米材料如碳纳米角等的碳纳米细颗粒的装置的实施例, 图 14A 是实施例 4 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 14B 是图 14A 中沿着 E-E 平面的横截面图。图 14C 是图 14A 中沿着 F-F 平面的横截面图。图 14 与图 1 相同的部分使用相同的参考数字表示, 在这里省略其描述。

如图 14 所示, 实施例 4 的生产装置和图 1 的生产装置几乎相同, 不同点的是图 14 中蒸发电极(evaporating electrode)2 的宽度小于图 1 中蒸发电极 2 的宽度, 和图 14 中蒸发电极 2 稍微大于凹槽 4 的宽度, 以及蒸发电极 2 被制得更大。例如, 图 14 中蒸发电极 2 的宽度为几十毫米是足够的。因此, 有效地利用材料是可能的。实施例 4 的装置具有一种结构, 当位于绝缘板 3 的凹槽 4 处的蒸发电极 2 被蒸发时, 通过逐渐将蒸发电极 2 馈给至凹槽 4 来供应原材料。通过逐渐馈给蒸发电极 2, 连续生产是可行的。

当绝缘板 3 的绝缘材料被消耗时, 最好是与阳极 2 同时发送(sent)绝缘板 3。例如, 可根据下述方法进行绝缘板的发送: 绝缘板 3 被分成 3 个相等的部分, 即, 上部、中部和下部, 控制绝缘板 3 的中部的输送速率, 以确保绝缘板 3 的凹槽 4。

当连续进行电弧放电时, 连续供应蒸发电极 2。然而, 当不连续进行电弧放电时, 可不连续地供应蒸发电极 2。在连续生产的时间, 可以采用一种方法, 当一定电流下的电极的蒸发速率被确定时, 蒸发电极 2 的输送速率被确定。

阴极 1 和阳极 2 之间的相对移动可通过手动(用人手)进行, 或采用一种装置自动进行, 该装置提供有一种至少在所需方向上移动阳极 2 的移动方式, 例如, NC(数字控制)装置。替代地, 允许阴极 1 和阳极 2 两者可被移动。

而且, 实施例 4 的生产装置和图 1 的生产装置的一个不同点是前者提供了一水冷却块 16 作为冷却阴极 1 和阳极 2 两者的冷却部件。该水冷却块 16 冷却阴极 1 和阳极 2, 因此长时间进行生产操作是可行的。优选地保持阴极 1 和阳极 2 的温度约等于或低于 200℃。否则, 阴极 1 和阳极 2 的温度将升高到 200℃和 600℃之间。通过保持阴极 1 和阳极 2 的温度等于或低于 200

℃, 连续生产是可行的。

水冷却块 16 包括一块部分, 其与阴极 1 和阳极 2 接触, 和一管道, 其具有一孔, 在该孔中流动着用来冷却块部分的冷却介质, 如水、油等, 冷却介质穿过块部分且与该块接触。冷却部件不限于水冷却块 16, 任何可以冷却阴极 1 和阳极 2 的结构, 如吹风或喷淋冷却介质, 如水、二氧化碳气体等, 均可被使用, 不会超出本发明的范畴。

水冷却块 16 的材料没有被具体限定。然而, 作为阳极 2 的水冷却块 16 的材料优选地是石墨。这是因为当蒸发电极 2 被蒸发时, 用于形成电弧喷射物 5 的电弧与水冷却块 16 直接接触, 因此, 水冷却块 16 融化, 造成水的泄漏。如果作为阳极 2 的水冷却块 16 由石墨制成, 即使电弧与石墨接触也不会产生严重的问题。

参考图 15 描述实施例 5。实施例 5 显示一连续制备含碳纳米材料例如碳纳米角等的碳纳米细颗粒的装置的实施例。图 15A 是实施例 5 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 15B 是沿着图 15A 中 G-G 平面的横截面图, 图 15C 是沿着图 15A 中 H-H 平面的横截面图。图 15 与图 14 相同的部分使用相同的参考数字表示, 在这里省略其描述。

图 14 所示的生产装置采用一种供应原材料的方法, 沿着绝缘板 3 的水平方向滑动蒸发电极 2, 以连续供应原材料。相比较, 在图 15 所示的生产装置中, 通过使作为原材料(阳极石墨材料)的蒸发电极 2 在与绝缘板 3 交叉的方向上作相对移动, 即, 与绝缘板 3 垂直的方向, 以发送蒸发电极 2, 使原材料被连续地蒸发。在图 15 所示的生产装置中, 图 14 所示的阳极 2 被分成两部分, 一部分是可移动的蒸发电极 17, 另一部分是阳极电流引入终端 18, 其被固定以施加电压至蒸发电极 17。最初, 阳极 2 具有两个功能, 一个是蒸发电极 17 的功能, 另一个是阳极电流引入终端 18 的功能, 阳极电流引入终端 18 被固定以施加电压至蒸发电极 17。

比较图 14 所示的生产装置与图 15 所示的生产装置, 必须发送绝缘板, 因为绝缘板 3 一点不被消耗通常是不可能的。因此, 图 14 所示的装置结构是更优选的, 其中作为原材料的石墨电极 2 和绝缘板 3 可被同时发送。然而, 当采用几乎不被消耗的绝缘板材料或采用气体冷却时, 图 15 所示的装置更优选。这是因为图 15 所示的装置可以利用所有的原材料。相反, 因为图 14 所示的装置系统不能使所有的原材料被蒸发, 将产生原材料的剩余物。

参考图 16 描述实施例 6。实施例 6 显示一有效回收原材料的装置的实施例，此时采用图 14 或图 15 所示的生产装置连续生产出含碳纳米材料如碳纳米角等的碳纳米颗粒。图 16 是实施例 6 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 16 和图 1(图 14 或图 15)相同的部分使用相同的参考数字，在这里省略其描述。

在图 1 所示的生产装置中，存在一个缺点，当连续产生电弧时，由于电弧受热或被氧化，沉积到底板 7 上的碳纳米细颗粒(碳黑)9 消失。因此，为了解决这个缺点，采用了一种方法，包括步骤：旋转底板 7，在旋转的底板 7 的一个位置沉积碳黑 9，采用位于不被电弧辐射的地方的刮板 20 将沉积物(碳黑 9)从底板上移去，将移出的碳黑存放在存储装置 21 中。

在图 16 中，参考数字 22 代表一旋转移动装置，用来使底板 7 旋转。参考数字 23 代表一固定部件，用来将刮板 20 固定在旋转移动装置上。通过一个应力传递部件如弹簧等，使刮板 20 与底板 7 紧密接触，该应力传递部件构成固定部件 23。来回移动底板，采用刮板 20，沉积物(碳黑 9)可被移去。

也会产生没有沉积到底板 7 上的碳黑 19，其漂浮在空气中。可以认为，大约全部碳黑的 30%没有沉积到底板上。通过收集这些碳黑 19，增加回收率。因此，在底板 7 上放置一回收系统(回收部件)，包括一真空洞(vacuum hole)24、一碳黑收集过滤器 25、一收集管 26 和一真空装置 27，采用这个系统来回收漂浮在空气中的碳黑 19。

真空洞 24 采用宽嘴(wide-mounted)的形状，以在宽的范围内收集漂浮的碳黑 19。过滤器 25 可以是任何适用的过滤器，例如一种商业上可获得的一般目的的纸过滤器。同样，真空装置 27 可以是任何商业上可获得的一般目的的真空清洁器、抽气泵、真空泵等。因为电弧形成电弧喷射物的热量产生一种撞击，用于回收漂浮碳黑 19 的真空洞 24 优选地被定位在电弧的上面。

参考图 17 描述实施例 7。实施例 7 显示一采用多个电弧喷射物更有效地制备含有碳纳米材料的碳纳米细颗粒的装置的实施例。图 17 是实施例 7 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 17 与图 1 所示实施例 1 的图 1B 相对应。其余的结构与图 1 所示的结构相同。图 17 与图 1 相同的部分使用相同的参考数字。

如图 17 所示，实施例 7 的生产装置的结构和图 1 所示实施例 1 的结构几乎相同。它们的不同点是实施例 7 提供了作为绝缘部件的绝缘板 3 的多个

凹槽 4, 即, 3 个, 以及作为回收部件的底板 7 被放在多个凹槽 4(电弧喷射物 5)的每一个的对面。采用这样结构的装置, 可同时产生多个电弧喷射物 5, 因此, 能够在多处沉积碳黑 9, 即, 在多个方向上。这就是说, 形成不止一个凹槽 4, 而是多个凹槽 4, 有可能增加碳纳米细颗粒的产量。

参考图 18 描述实施例 8。实施例 8 显示另一采用多个电弧喷射物制备含碳纳米材料的碳纳米细颗粒的装置的实施例。图 18A 是实施例 8 采用的制备碳纳米细颗粒的装置的示意图。图 18B 是沿着图 18A 中 I-I 平面的横截面图。图 18C 是一横截面图, 显示图 18B 的一种变化。图 18 与图 1 的相同部分使用相同的参考数字, 在这里省略其描述。

如图 18A 和图 18B 所示, 实施例 8 的生产装置的结构和图 1 所示实施例 1 的几乎相同。它们的不同点是每个阳极 2 和绝缘板 3 被放置为与阴极 1 的两个表面相对, 如同一夹层(Sandwich)结构。采用这样结构的装置, 可同时产生多个电弧喷射物 5(实施例 8 为 2 个电弧喷射物), 因此可在几乎相同的地方沉积碳黑 9, 即, 在相同的方向上。这就是说, 重叠多个蒸发电极 2 并使其作为第二电极, 有可能增加碳纳米细颗粒的产量。

图 18C 是另一采用多个电弧喷射物提高碳纳米细颗粒产量的装置的变化实施例。图 18C 和图 18B 的不同点是在图 18C 中, 每个阴极 1 和绝缘板 3 被分别放置为与阳极 2 的两个表面相对, 如同一夹层结构。采用这样结构的装置, 可同时产生多个电弧喷射物 5(实施例 8 为 2 个电弧喷射物), 因此可在几乎相同的地方沉积碳黑 9, 即, 在相同的方向上。这就是说, 在阳极 2 上重叠多个阴极 1, 可提高碳纳米细颗粒的产量。

在每个实施例中, 实施例被显示为在其中采用底板作为回收部件。然而, 作为底板的替代物, 作为一基底材料的流体(液体)如天然水、硅油或油(在低于产生电弧放电的温度, 油具有流动性)或一包含流体的开放容器, 其由玻璃、陶瓷或金属等制成, 可被放置在碳黑 9 分散(scatter)的区域中。在这种情况下, 向下产生电弧喷射物。因为流体可用作一低温冷却介质, 除了上述材料之外, 如水溶液、干冰、液氮、液态氨。

包含流体的容器被适配为具有一封闭系统的流动通道, 流体在该通道中流动。一过滤部件被放置在流动通道中, 其具有一种回收含有纳米碳的碳黑 9 的功能。采用这样的结构, 碳黑 9 可被连续地回收, 可提供更简单的生产方法及其装置。当然, 可采用一种提纯纳米碳材料的方法, 包括步骤: 在流

体的表面沉积碳黑，提纯和过滤该流体，萃取和提纯以得到期望的纳米碳材料。或者可采用一种提纯纳米碳材料的方法，包括步骤：允许碳黑在流体中沉淀，提纯和过滤该流体，萃取和提纯以得到期望的纳米碳材料。替代地，可采用一种提纯纳米碳材料的方法，包括步骤：在流体中溶解碳黑，提纯和过滤该流体，萃取和提纯以得到期望的纳米碳材料。

在这种情况下，基底材料可由耐热细颗粒形成，如沙子、玻璃、陶瓷、金属等。这样的耐热细颗粒被称为“微粒”（“particulates”）。而且，可采用上述流体(液体)和上述耐热细颗粒的混合物。在这种情况下，作为支撑部件的一容器是用来容纳微粒的容器，或用来容纳流体和微粒的容器。

在上述的实施例 4 中，当凹槽 4 被形成在绝缘板中时，可确定电弧喷射物 5 的喷射方向。在给定的区域中，大体积地沉积碳黑 9 是容易被控制的。可在阴极 1 和阳极 2 之间有效地进行电弧放电。因此，可提高碳纳米颗粒的产量。通过在凹槽 4 处产生的哨声，容易确定是否形成了电弧喷射物 5。可采用一种便宜的材料作为原材料，从而扩大了选择的范围。

根据本发明，提供一种方法和装置，非常容易地制备含有纳米碳材料如碳纳米角、极短单层碳纳米管等的碳纳米细颗粒。而且，根据本发明，提供一种极短单层碳纳米管，其作为一种新型的纳米碳物质。

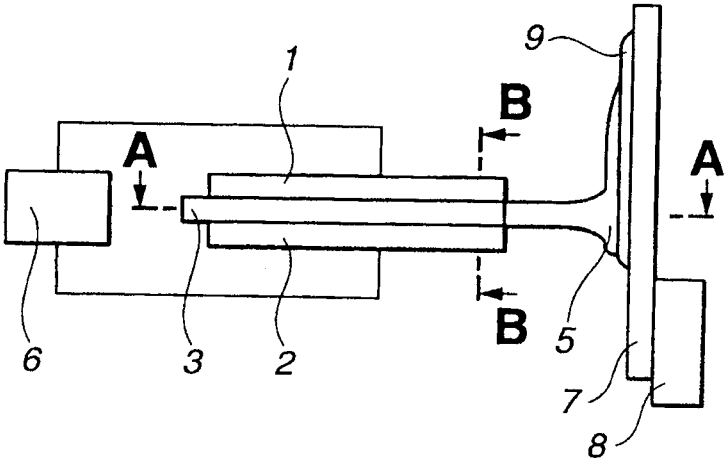


图 1A

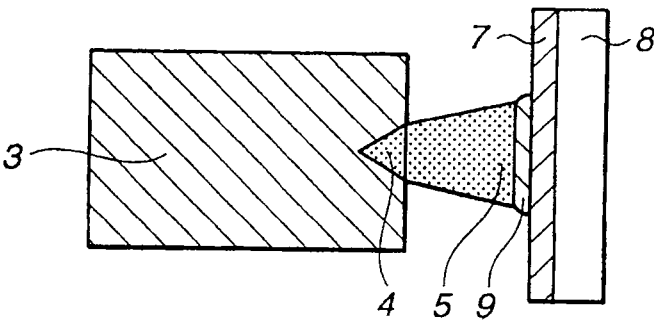


图 1B

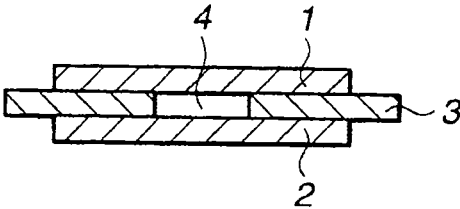


图 1C

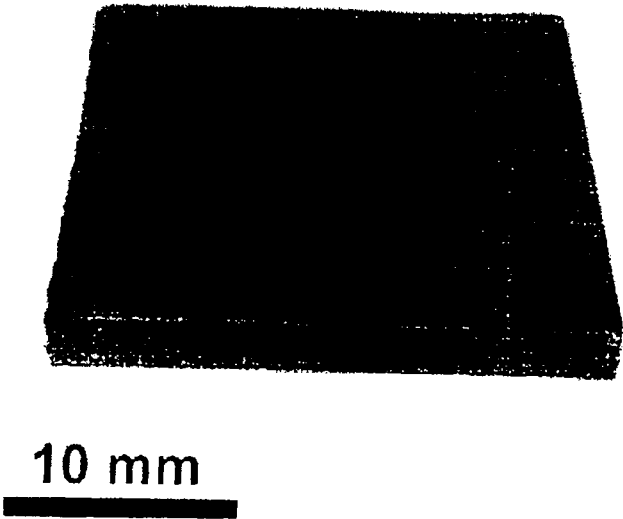


图 2

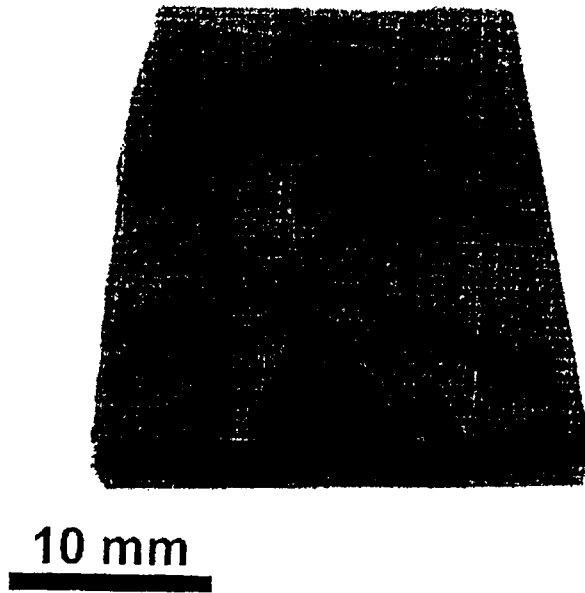


图 3

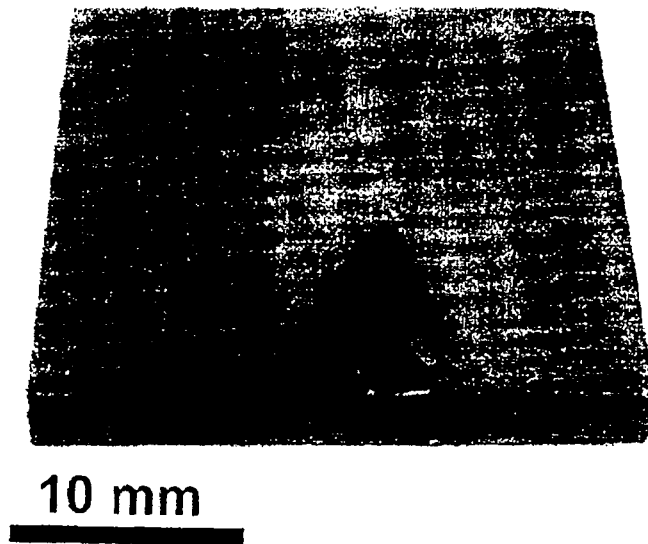


图 4

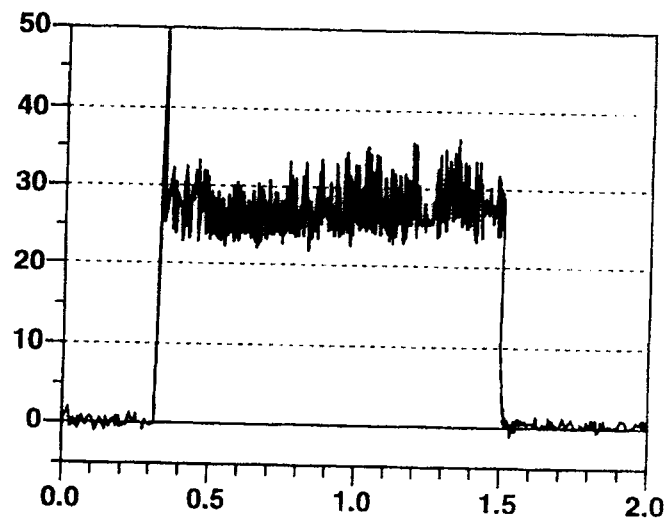


图 5

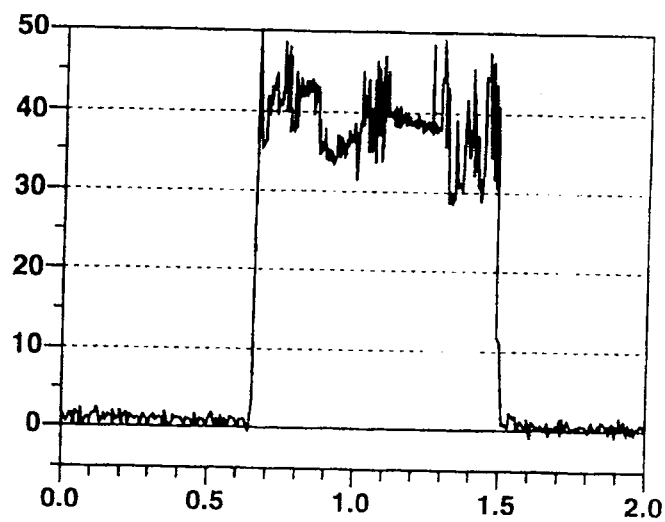


图 6

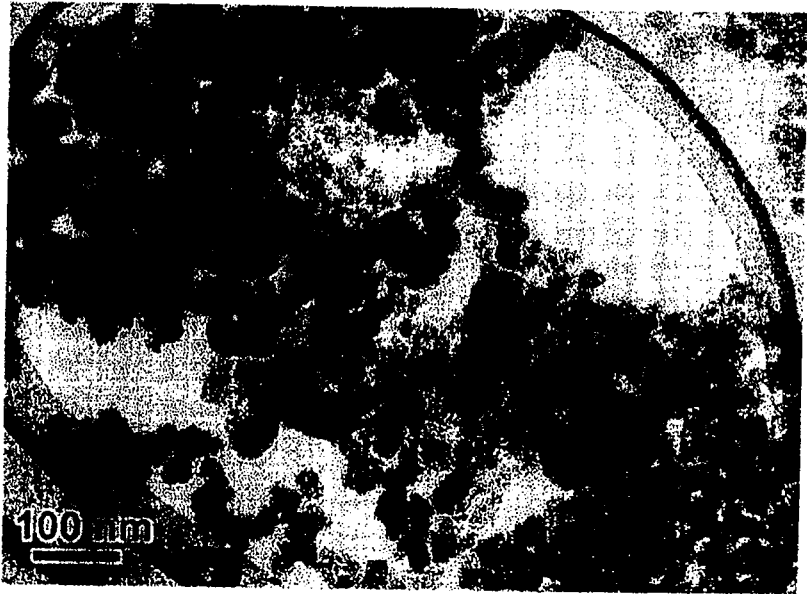


图 7

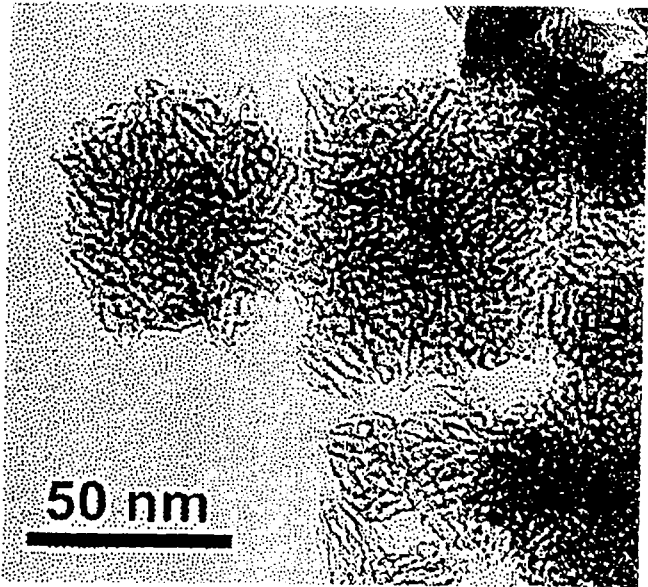


图 8

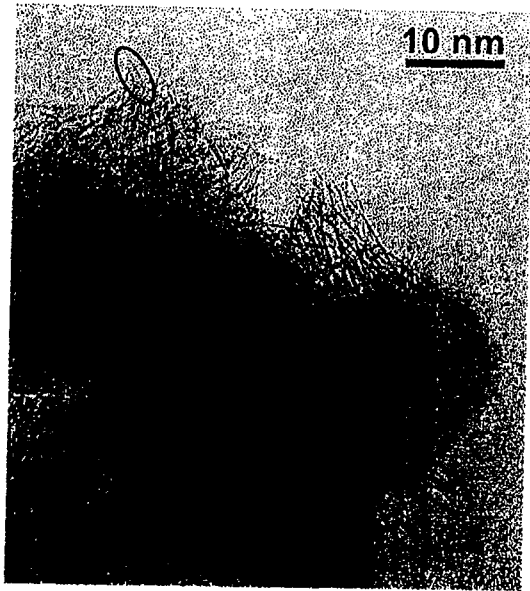


图 9



图 10

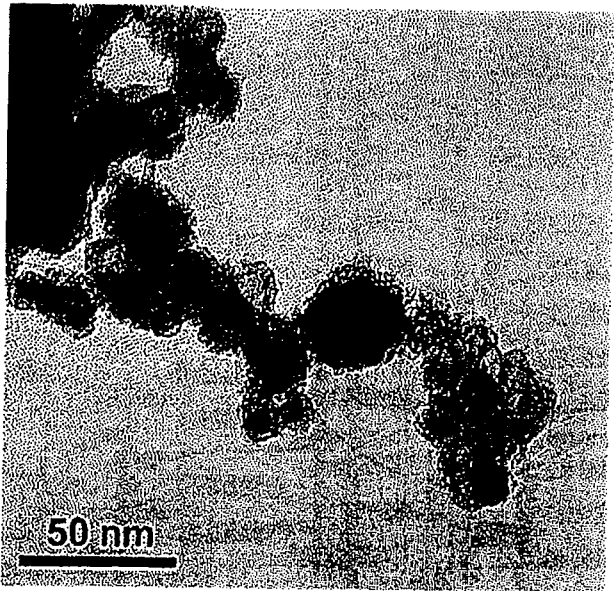


图 11

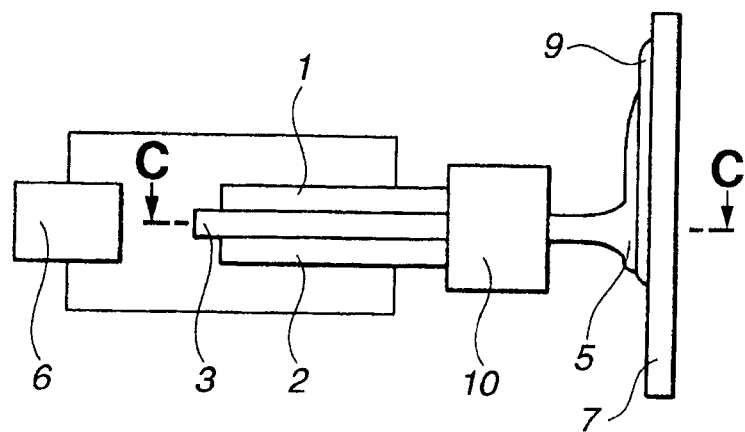


图 12A

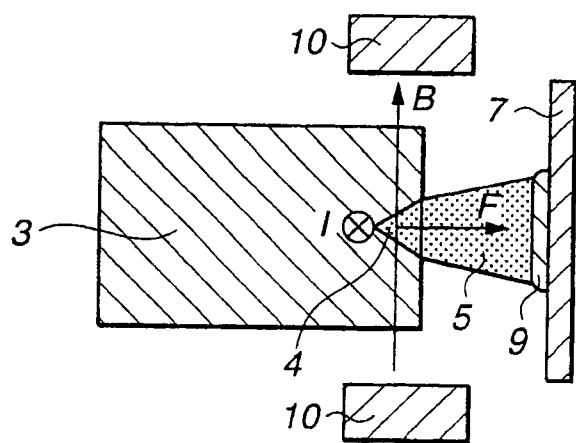


图 12B

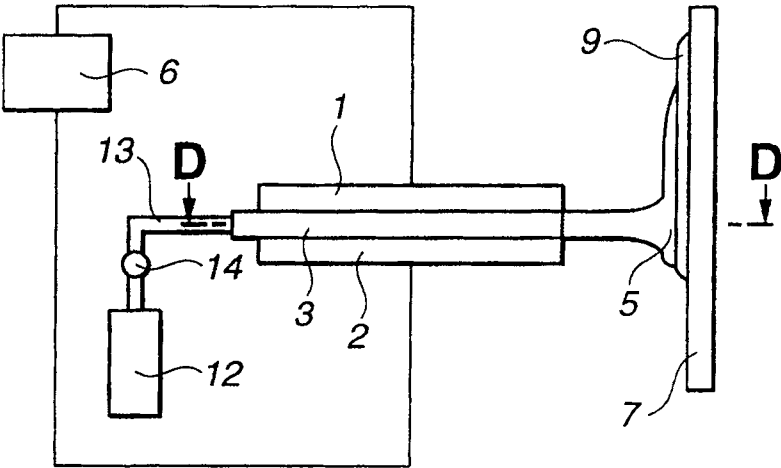


图 13A

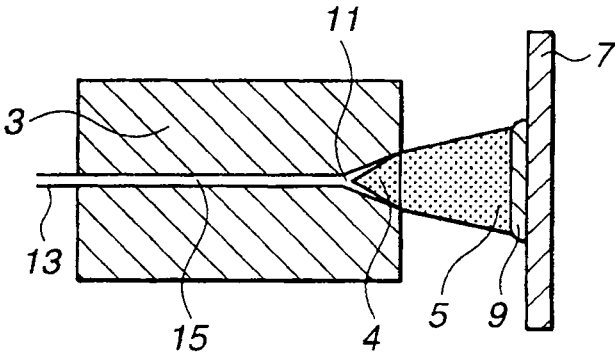


图 13B

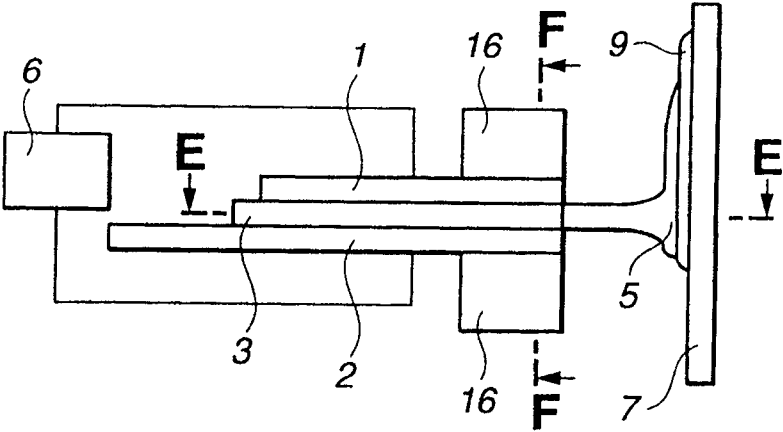


图 14A

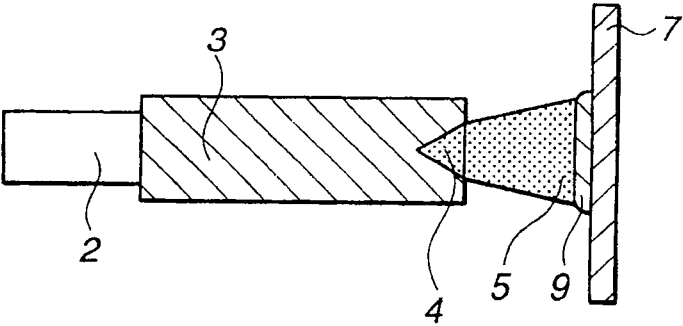


图 14B

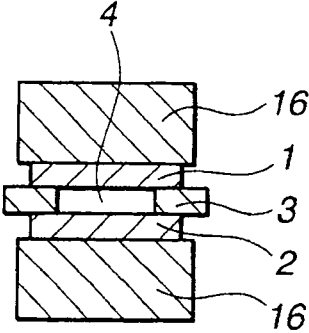


图 14C

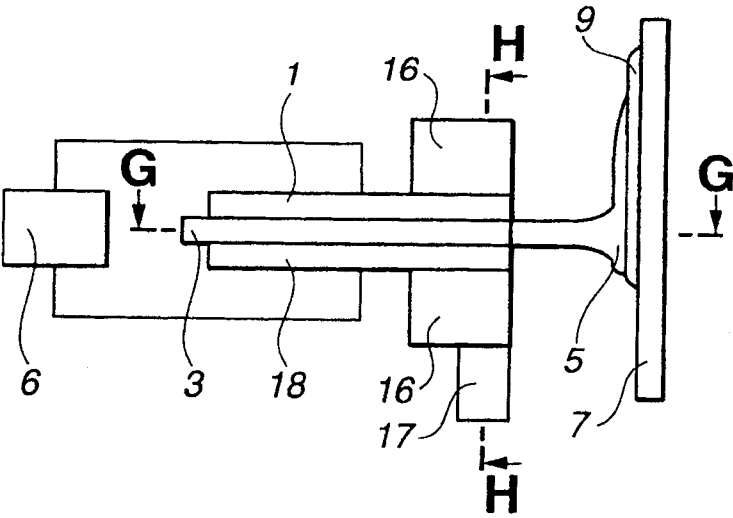


图 15A

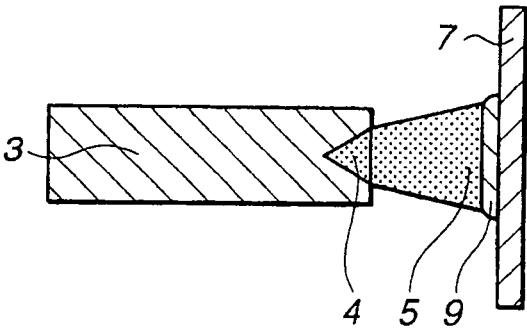


图 15B

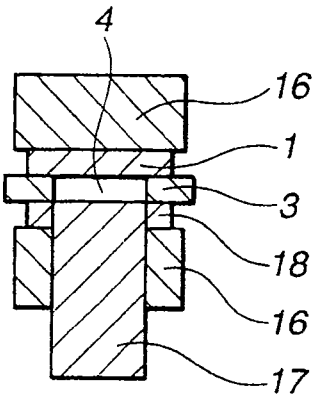


图 15C

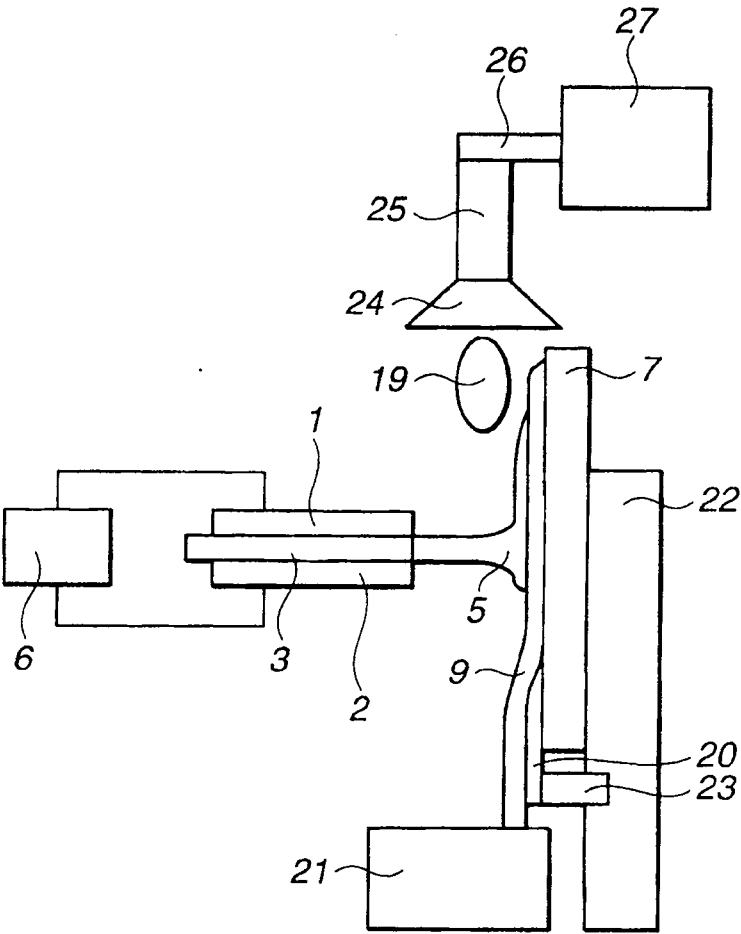


图 16

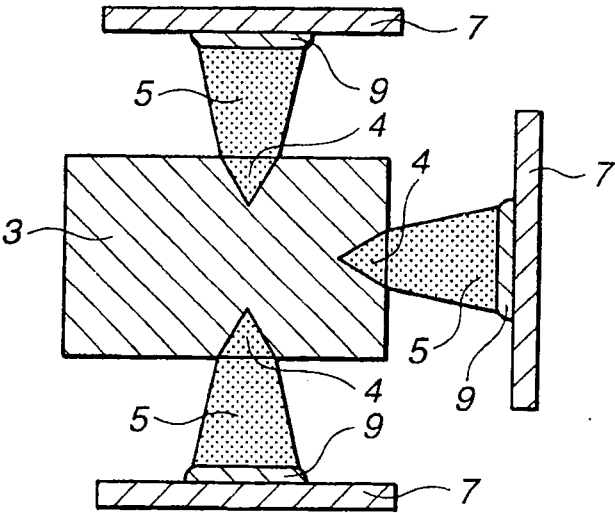


图 17

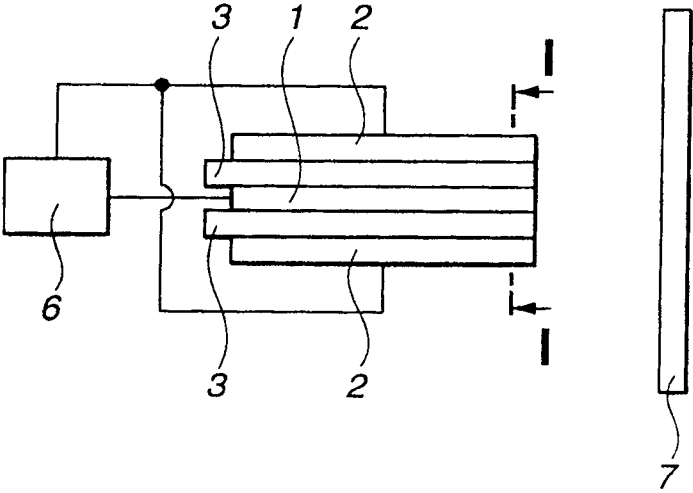


图 18A

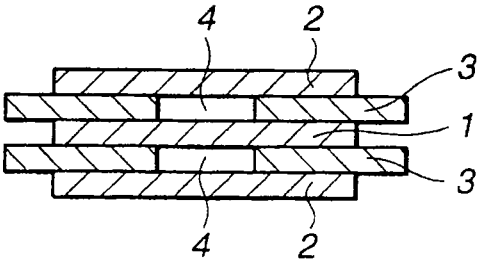


图 18B

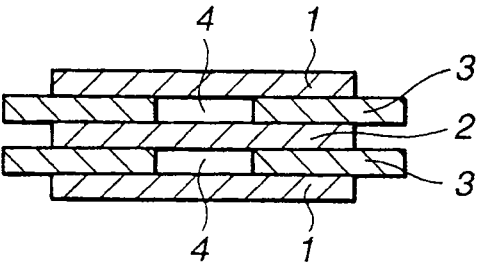


图 18C