



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101384758 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200780005557. 2

(22) 申请日 2007. 02. 13

(30) 优先权数据

102006007208. 1 2006. 02. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/051364 2007. 02. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02007/093582 DE 2007. 08. 23

(73) 专利权人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 M·穆勒 夏伟

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

D01F 11/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1398664 A, 2003. 02. 26, 实施例 1.

CN 1110786 A, 1995. 10. 25, 实施例 .

US 3769390 A, 1973. 10. 30, 实施例 1.

审查员 魏强

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 6 页

(54) 发明名称

碳纤维的催化蚀刻

(57) 摘要

本发明涉及经蚀刻的碳纤维特别是碳纳米纤维的方法和可通过该方法获得的碳纳米纤维, 并涉及其用途。

1. 用于蚀刻碳纤维表面的方法,该方法包括下列步骤:
 - (a) 通过氧化官能化碳纤维表面,
 - (b) 将金属颗粒沉积到所述官能化表面上,其中所述金属颗粒选自铁、钴和镍,
 - (c) 通过用水蒸汽处理蚀刻所述表面,
 - (d) 通过酸处理去除所述金属颗粒。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述碳纤维是碳纳米纤维。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述碳纳米纤维
 - (i) 可获得自炔,和 / 或
 - (ii) 具有 50-500nm 的外直径,和 / 或
 - (iii) 具有 $10-60\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述碳纳米纤维具有 100nm 的外直径。
5. 权利要求 3 的方法,其中所述碳纳米纤维具有 $20-40\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述碳纤维是微纤维。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述微纤维
 - (i) 可从聚丙烯腈获得,和 / 或
 - (iv) 具有 3-10 微米的外直径,和 / 或
 - (ii) 具有小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
8. 权利要求 7 的方法,其中所述微纤维可从聚丙烯腈通过热解法获得。
9. 权利要求 7 的方法,其中所述微纤维具有 6 微米的外直径。
10. 根据权利要求 1-9 之一的方法,其中通过氧化处理实现表面的官能化。
11. 权利要求 10 的方法,其中通过与氧化酸一起加热或者氧等离子体处理实现表面的官能化。
12. 权利要求 10 的方法,其中通过与硝酸一起加热实现表面的官能化。
13. 权利要求 1-9 之一的方法,其中
 - (i) 所述金属颗粒选自铁,和 / 或
 - (ii) 基于负载的碳纳米纤维的总重量,金属负载为 1-20 重量%,和 / 或
 - (iii) 金属颗粒的沉积通过用溶解的金属盐或茂金属接触纤维,并随后在 $300-800^\circ\text{C}$ 温度用氢还原来完成。
14. 权利要求 13 的方法,其中基于负载的碳纳米纤维的总重量,金属负载为 5-10 重量%。
15. 权利要求 13 的方法,其中所述茂金属为二茂铁。
16. 权利要求 13 的方法,其中所述金属盐或茂金属是在 $100-600^\circ\text{C}$ 温度下接触纤维。
17. 权利要求 13 的方法,其中在 500°C 下用氢进行还原。
18. 权利要求 1-9 之一的方法,其中所述蚀刻通过在氦气氛下水蒸气处理完成。
19. 权利要求 18 的方法,其中,
 - (i) 所述氦气氛的水蒸气含量为 0.1-10 体积%,和 / 或
 - (ii) 蚀刻在 $500-800^\circ\text{C}$ 温度下进行,和 / 或
 - (iii) 为了保持金属催化剂呈活性,氦气氛包含 1-20 体积%的 H_2 。
20. 权利要求 19 的方法,其中所述氦气氛的水蒸气含量为 1 体积%。

21. 权利要求 19 的方法,其中蚀刻在高于 600℃的温度下进行。
22. 权利要求 19 的方法,其中氦气氛包含 10 体积%的 H₂。
23. 权利要求 1-9 之一的方法,其中用酸处理来去除金属颗粒。
24. 权利要求 23 的方法,其中所述酸为含水的盐酸或者 HNO₃/H₂SO₄ 的混合物。
25. 权利要求 1-9 之一的方法,其中经蚀刻的碳纤维是具有 90-100m²/g 比表面积的碳纳米纤维或者具有 5-50m²/g 比表面积的碳微纤维。
26. 可以通过权利要求 1-25 之一中所定义的方法得到的经蚀刻的碳纤维。
27. 权利要求 26 的经蚀刻的碳纤维在复合材料、能量存储器中、作为传感器、作为吸附剂、多相催化剂的载体和在附加的氧官能化后作为催化活性物质的用途。

碳纤维的催化蚀刻

[0001] 本发明涉及用于蚀刻碳纤维特别是碳纳米纤维的方法,并且涉及通过该方法得到的碳纳米纤维及它们的用途。

背景技术

[0002] 碳纤维例如碳纳米纤维在许多可能的应用上(例如传导性的且很坚固的复合材料、能量存储器和能量转换器、传感器、场致发射显示器和辐射源以及纳米级的半导体元件和圆规(Prüfspitze))是有前途的材料(Baughman, R. H. 等人, *Science* 297:787-792(2002))。另一有前途的应用领域是使用碳纳米纤维作为催化剂或者作为多相催化剂载体(de Jong, K. P. 和 Geus, J. W., *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 42:481-510(2000))或者作为用于催化合成的纳米级反应器(Nhut, J. M. 等人, *Appl. Catal. A.* 254:345-363(2003))的催化。对于上述应用,所述碳纳米纤维经常需要对表面进行化学或者物理改性。例如,在复合材料中,聚合物基质中的纳米纤维的完全分散和由此在纤维与基质之间产生的强相互作用是有利的(Calvert, P., *Nature* 399:210-21(1999))。当用作催化剂载体时,外来原子必须沉积在该纳米纤维上。对于这一目的,需要锚固点例如官能团或者缺陷。为了实现这一目的,必须改性未经处理的(“生长出的状态的(as-grown)”)纳米纤维的惰性表面(Xia, W. 等人, *Chem. Mater.* 17:5737-5742(2005))。在纳米纤维上键合化学基团或者固定带有特异性识别中心的蛋白,对于在传感器领域中使用是必要的。这通常通过产生表面官能团或表面缺陷来实现(Dai, H., *Acc. Chem. Res.* 35:1035-5742(2002))。

[0003] 受其有前途的可能应用的推动,最近10年已经对碳纳米纤维的表面改性和官能化进行了广泛研究。在所有这些方法中,最深入研究了共价表面官能化,其通常基于强氧化剂例如硝酸、氧等离子体、超临界流体、臭氧等等和例如随后的侧链增长(Banerjee, S. 等人, *Adv. Mater.* 17:17-29(2005))。这些氧化方法通常提高表面的氧含量,其中通过合适的参数选择也能实现明显的物理改性。这些物理变化的局限在于在未知的有不可预见结构的二维或三维表面缺陷。纳米纤维在极端条件(例如浓硫酸和硝酸混合物)下,分解成更小纤维性的单位(Liu, J. 等人, *Science* 280:1253-1256(1998))。由于碳纳米纤维的小尺寸和表面曲面,其表面缺陷的识别仍然是一项挑战(Ishigami, M. 等人, *Phys. Rev. Lett.* 93:196803/4(2001))。这里扫描隧道显微镜术(STM)是很有效的工具(Osváth, Z. 等人, *Phys. Rev. B.* 72:045429/1-045429/6(2005))。Fan和合作者通过利用H₂Se的缺陷部位-敏感性氧化并借助于原子力显微技术(AFM)识别了化学表面缺陷(Fan, Y. 等人, *Adv. Mater.* 14:130-133(2002))。在Xia, W. 等人, *Chem. Mater.* 17:5737-5742(2005)中,碳纳米纤维的表面改变通过在负载铁的碳纳米纤维上沉积环己烷实施。然而,这些所谓的次级碳纳米纤维(树枝状的结构,由树干和树枝组成)不是官能化的和得到的表面改性不能被用来装载官能分子。

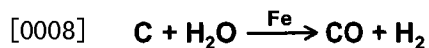
[0004] 上述问题类似地适用于碳微纤维,例如从聚丙烯腈(PAN)生产和由纤维束组成的一直到毫米范围的碳纤维,其在现代高性能复合材料中作为连续纤维。

[0005] 尽管对碳纤维例如碳纳米纤维的表面改性做了很多努力,现在不能借助于任何上

述的方法将表面官能团或表面缺陷以目标方式引进。

[0006] 发明简述

[0007] 令人惊讶地,现已发现了一种局部蚀刻技术,借助于其可以在碳纤维(例如多壁碳纳米纤维(被称为多壁碳纳米管,以下简称为“MWNT”或者“纳米纤维”))预先确定的部位产生表面缺陷。在这种情况下蚀刻基于借助水蒸气进行的碳气化,其中存在于纳米纤维上的纳米级铁颗粒催化该气化。



[0009] 蚀刻发生在界面和限于存在铁颗粒的碳纤维的地方。可以通过对于预处理参数(铁的装载、加热时间等等)的合适选择来容易地控制蚀刻。这样,有球状的蚀刻凹点的碳纤维可以利用便宜的原材料(水和铁)在对环境无害方法中合成。另外,该方法产生氢和一氧化碳,它们是合成气体的主要成分。该发明因此提供

[0010] (1) 用于蚀刻碳纤维的方法,其包括

[0011] (a) 通过氧化进行碳纤维表面的官能化,

[0012] (b) 在官能化表面上沉积金属颗粒,

[0013] (c) 通过用水蒸气处理蚀刻表面,

[0014] (d) 通过酸处理除去金属颗粒,

[0015] (2) 可根据(1)方法得到的经蚀刻的碳纤维,和

[0016] (3) 根据(2)的经蚀刻的碳纤维在复合材料、能量存储器中、作为传感器、作为吸附剂、对于多相催化剂的载体和在附加的氧官能化后作为催化活性物质的用途。

[0017] 在本发明范围内,碳纤维包括碳纳米纤维和碳微纤维,但不是仅限于此。

[0018] 附图简述

[0019] 图 1:在蚀刻方法中四个主要步骤的二维示意图。为了增加表面的氧原子数,用浓硝酸官能化纳米纤维。来自作为前体的二茂铁中的铁随后从蒸气相沉积出来。随后的蚀刻利用在氨中的 1 体积%水蒸气进行。最后通过在室温下 1M 硝酸冲洗除去金属颗粒。

[0020] 图 2:用于铁沉积(a)和水蒸气蚀刻碳纳米纤维(b)的设备的示意图。

[0021] 图 3:在水蒸气蚀刻期间的一氧化碳释放和水量消耗,通过在线质谱记录。

[0022] 图 4:蚀刻后的纳米纤维的扫描电子显微照片(SEM):(a)未处理的,有铁纳米颗粒;(b)在借助于 1M 硝酸除去铁纳米颗粒之后。

[0023] 图 5:在 670°C 用水蚀刻以后纳米纤维的透射式电子显微镜照片(TEM)。(a)未经处理的,有铁纳米颗粒;(b&c)在借助于 1M 硝酸洗涤除去铁纳米颗粒之后;(d)通过蚀刻方法破坏的纳米纤维壁的高分辨传递电子显微照片(HR-TEM)。

[0024] 图 6:未经处理的和经蚀刻的纳米纤维的粉末衍射图。

[0025] 图 7:对于未经处理的和经蚀刻的纳米纤维的氮物理吸附测量结果的等温线。插图显示蚀刻纳米纤维的孔隙半径分布。

[0026] 发明详述

[0027] 在本发明的范围内,碳纤维是可以通过不饱和烃化合物的聚合得到的结构。

[0028] 在方法(1)的第一个优选实施方案中,碳纤维是碳纳米纤维。这些碳纳米纤维由碳构成,和可例如经催化热解法由烃生成和也可从例如 Applied Sciences Inc. (Cedarville, Ohio, USA) 或者 Bayer MaterialScience 获得。

[0029] 这种碳纳米纤维通常具有外直径 50–500nm, 优选约 100nm, 内直径 10–100nm, 优选约 50nm, 和表面积 (**Oberfläche**) 10–60m²/g, 优选 20–40m²/g。作为本发明的蚀刻方法的结果, 碳纳米纤维的比表面积增加到 90m²/g 至 100m²/g。

[0030] 在方法 (1) 的第二个优选实施方案中, 碳纤维是微纤维。这种微纤维例如由碳组成和例如通过聚丙烯腈纤维热解生成和可以例如从 Zoltek Companies Inc. (St. Louis, USA) 或 Toho Tenax Europe GmbH. 获得。这些微纤维具有外直径 3–10 μm, 优选约 6 μm, 和表面积 (**Oberfläche**) 小于 1m²/g。作为本发明的蚀刻方法的结果, 该微纤维的比表面积增加到 5m²/g 至 50m²/g。

[0031] 在本发明方法步骤 (a) 中, 通过纤维的氧化处理官能化该碳纤维的表面。这可以优选通过与氧化酸一起加热或通过氧等离子体处理来完成。特别优选与硝酸例如与浓硝酸一起加热。

[0032] 在本发明方法的步骤 (b) 中, 金属颗粒被施加或者沉积在已经在步骤 (a) 中处理过的纤维上。这些金属颗粒优选选自于铁 (Fe), 钴 (Co) 和镍 (Ni), 铁颗粒是特别优选的。此外优选的是, 基于负载的碳纳米纤维的总重量, 通过负载施加优选 1–20 重量%, 更优选 5–10 重量%的金属。金属颗粒的施加 / 沉积优选通过用溶解的金属盐或茂金属 (优选二茂铁) 接触纤维, 特别是在 100–600°C 温度下, 并随后在 300–800°C 温度优选约 500°C 下用氢还原原来完成的。

[0033] 在本发明方法的步骤 (c) 中, 掺杂有金属颗粒的纤维被蚀刻。根据本发明该步骤通过在氦气氛下水蒸气处理来完成, 氦气氛中水蒸气的含量优选为 0.1–10 体积%, 特别优选约 1 体积%。此外, 为了保持金属催化剂呈活性, 优选氦气氛包含 1–20 体积%更优选约 10 体积%的 H₂。蚀刻优选在 500–800°C 特别优选高于 600°C 温度下进行。

[0034] 在本发明方法的步骤 (d) 中, 金属颗粒被去除。该步骤优选用酸特别是含水盐酸或者 HNO₃/H₂SO₄ 的混合物处理完成。

[0035] 这样得到的碳纤维可以在随后的步骤 (e) 中在经蚀刻位置上随期望的使用目的而装载功能配体。因而, 例如作为催化剂使用需要装载为此目的需要的金属原子 / 颗粒。

[0036] 本发明对于碳纳米纤维的举例说明如下。然而, 这不限制本专利的保护范围。

[0037] 图 1 中举例说明了一种典型的蚀刻方法。MWNT (内直径: 数十纳米; 外直径: 约 100nm; Applied Sciences Inc., Ohio USA) 首先在浓硝酸中回流处理 2 小时, 然后铁从二茂铁中沉积出来。铁纳米颗粒的沉积和烧结详细描述于 Xia, W. 等人, Chem. Mater. 17: 5737–5742 (2005) 中。在本研究中的铁载量按重量计算在 5–10% 范围内变化并且可以通过二茂铁前体的量的变化而改变。在 500°C 于氢中还原和热处理负载铁的纳米纤维 1 小时。氢穿过装满水 (室温) 的饱和器和水蒸气 (1 体积%) 以此方式被引入反应器中 (图 2)。为了保持铁催化剂呈活性, 使用氢 (10 体积%)。样品温度高于 600°C 时, 通过在线质谱法观察到 CO (m/e = 28) 的生成和 H₂O (m/e = 18) 的消耗。反应温度与沉积的铁颗粒的大小有关。较高的起始温度是大的催化剂颗粒所需要的; 在太小颗粒情况下非常迅速失活并导致反应停止。已经发现铁催化剂的活性可达 2 小时, 这主要取决于颗粒尺寸和反应温度。

[0038] 可以借助于含水的盐酸或者 HNO₃ 和 H₂SO₄ 的混合物从碳纳米纤维的表面除去铁颗粒, 如 Wue, P. 等人在 Surf. Interface Anal. 36: 497–500 (2004) 中所述。

[0039] 纳米纤维的形态借助于 SEM 进行研究。图 4a 示出了未经处理状态的纳米纤维。在蚀刻样品中可观察到已嵌入纳米纤维表面的纳米级氧化铁颗粒的存在 (图 4b)。在用酸冲洗除去铁颗粒之后有明显可见的球状蚀刻凹点 (图 4c)。图 5a 中示出的透射电子显微镜照片 (TEM-Bild) 示出了由于蚀刻方法而嵌入的铁纳米颗粒。通过蚀刻显著地提高了表面糙度, 如冲洗掉铁纳米颗粒后的透射电子显微镜照片所示 (图 5b-c)。另外, 对纳米纤维壁的伤害可以在如图 5d 所示的高分辨率透射电子显微镜照片中看出。球状的洞已经蚀刻入纳米纤维, 明显地其中外壁被逐层除去。

[0040] 短时期的蚀刻主要导致表面缺陷, 而未观察到在材料性能上有任何看得出来的改变。另一方面, 材料性能可以通过延长侵蚀时间而显著地改变。图 6 示出了在已经蚀刻一小时以上的纳米纤维的 X 射线衍射 (XRD) 的结果。与未经处理的纳米纤维相比较, 蚀刻后的信号强度显著降低。尽管将强度与结晶度直接相关不合适, 但是从可复现的 XRD 结果可以毫无疑问地推断蚀刻后无序性的显著增加。通过蚀刻生成较小的中孔, 如可通过氮物理吸附测量结果显示 (图 7)。至于蚀刻纳米纤维, 观察到等温线的吸附及解吸附过程分支之间的滞后现象和推断出几纳米的孔隙直径 (图 7)。这种小孔不能在未经处理的特点在于几乎上完全平行的壁的 MWNT 上发现。因此, 该纳米纤维的比表面积从约 $20 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $90 \sim 110\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 总体说来, 可以有目标的、局部的蚀刻方法中产生有球状蚀刻凹点的中孔 MWNT, 该方法对环境无害且基于有利的原材料 (铁和水)。在该革新的方法中, 蚀刻发生在纳米纤维的表面和限于铁颗粒和纳米纤维的界面。无铁颗粒的纳米纤维表面的所有部分没有通过蚀刻改变。方法参数的简单控制和变化使蚀刻方法极其灵活。可能在高分子复合材料、催化和生物传感器领域中使用。我们假定蚀刻凹点有效地降低沉积的纳米级的催化剂粒子的表面迁移率和因而可避免导致催化剂失活的聚集 (烧结)。另外, 可预见的是增加表面糙度将对生物传感器中功能蛋白质的固定有用和将导致氧官能化的显著提高。

[0042] 本发明借助下列实施例说明。然而, 这些实施例没有以任何方式限定所要求保护的主体。

[0043] 实施例

[0044] 实施例 1

[0045] 在 500°C 氢和氦 ($1 : 1, 100\text{ml min}^{-1}$ STP) 混合物中还原和热处理负载铁的纳米纤维 (10 重量%; 可从 Applied Sciences Inc., Cedarville, Ohio, USA 获得) 1 小时。具有 10 体积%的氢浓度和 1 体积%水浓度的 100ml min^{-1} STP 的总气流按如下步骤生成: 氦 (32.3ml min^{-1} STP) 穿过装满水 (室温) 的饱和器。在反应器中在固定床上游, 将氢 (10ml min^{-1} STP) 和另外的氦 (57.7ml min^{-1} STP) 与含水的氦气流合并。使用氢 (10 体积%) 来保持铁催化剂的活性。通过在线质谱法 (MS) 保证控制所有气流。自约 30 分钟后水信号 ($m/e = 18$) 稳定, 以 20K min^{-1} 的加热速率将反应器从 500°C 加热至 670°C 。在大约 600°C 时反应开始, 如 CO ($m/e = 28$) 的生成和 H_2O ($m/e = 18$) 的消耗的质谱所示。在约两小时的另外的反应时间之后, 在氦下 (100ml min^{-1} , STP) 以 10K min^{-1} 将反应器冷却至 450°C 。在约 30 分钟后氢信号 ($m/e = 2$) 达到最小以后, 将空气 (50ml min^{-1} , STP) 和氦 (50ml min^{-1} , STP) 一起引入, 以通过氧化除去包含碳的沉积物。氧信号 ($m/e = 32$) 的质谱监控表明约 5 分钟后焦化产物 (Verkokung) 完全消除。将反应器冷却至室温。RT 和搅拌条件下用 1M HNO_3 冲

洗蚀刻样品 (FeO_x/CNF) 1 小时, 随后将其滤出和干燥以便其它表征。

[0046] 实施例 2

[0047] 当第一步骤中减少铁载量至 5 重量%, 实施例 1 的其它所有参数保持不变, 反应时间是 1.5h。

[0048] 实施例 3

[0049] 当第三步骤中最高温度从 670°C 减小至 650°C 同时保持实施例 1 的其它所有参数不变, 反应时间是 1h。

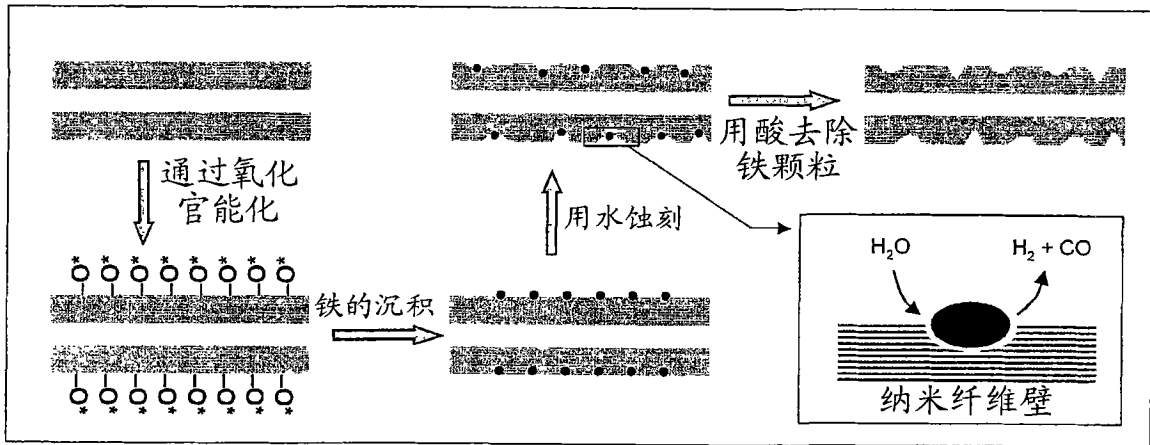


图 1

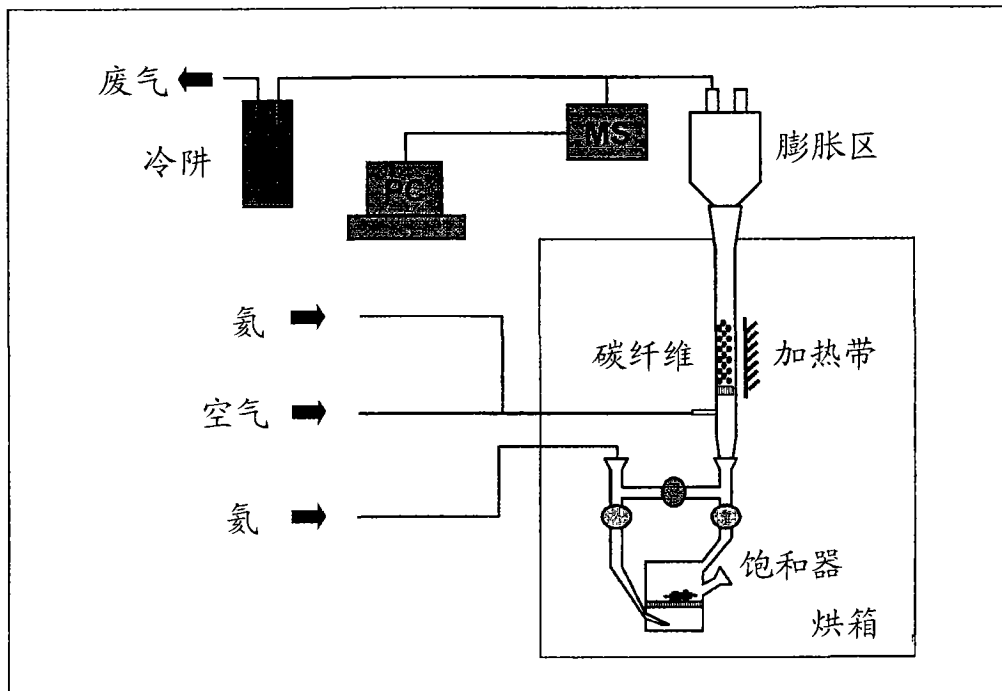


图 2a

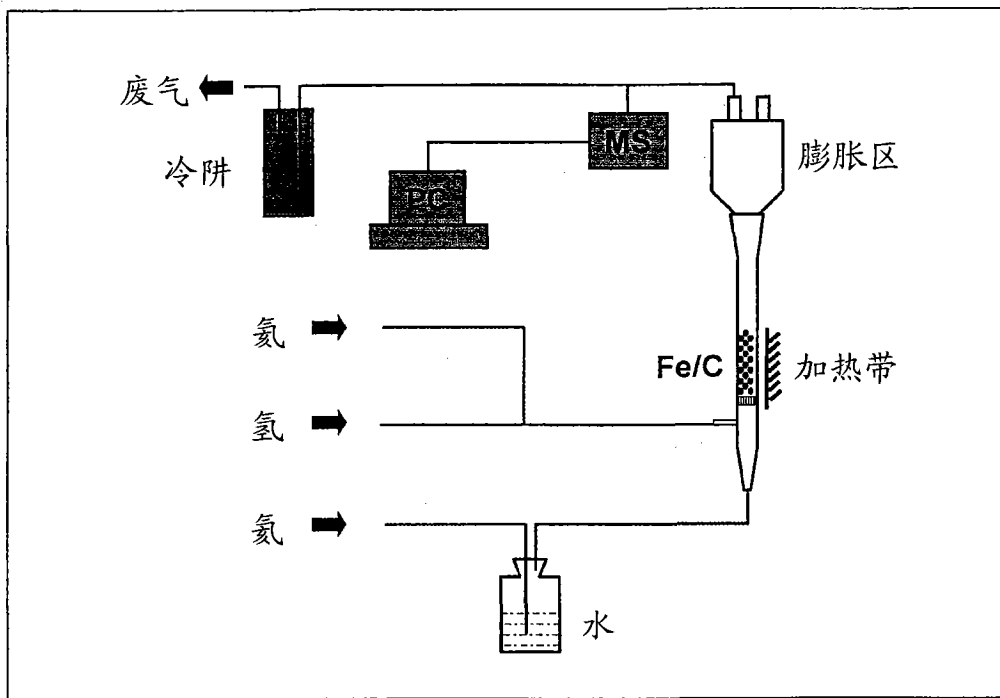


图 2a

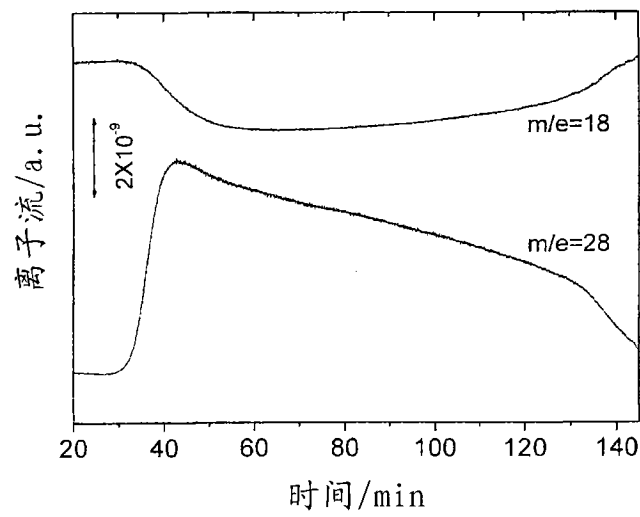


图 3

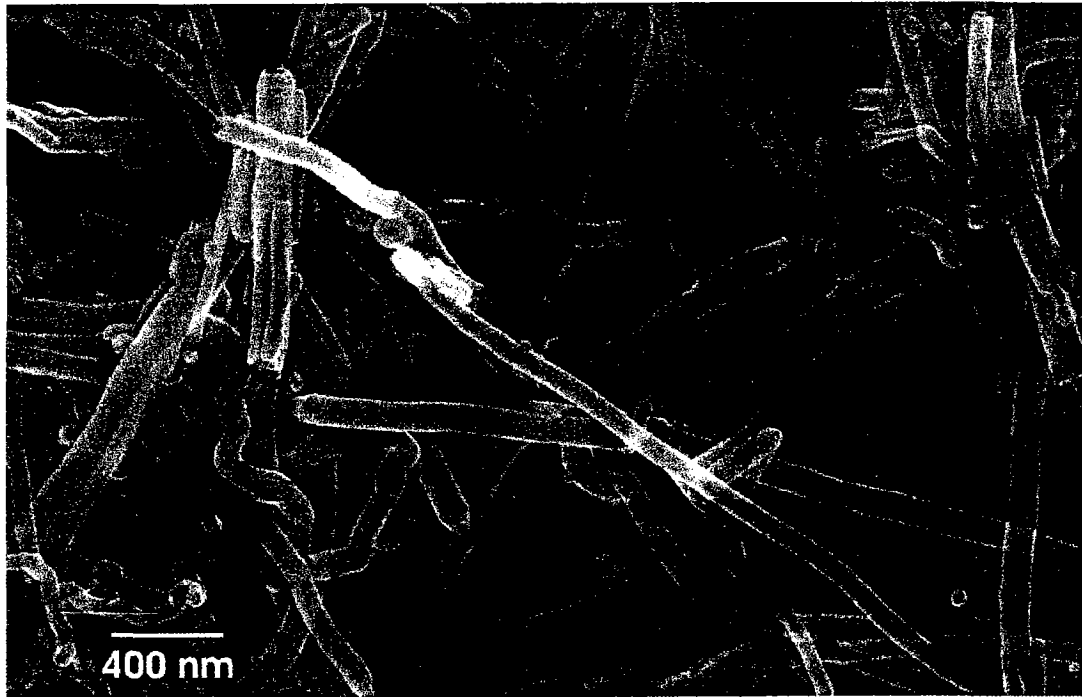


图 4a

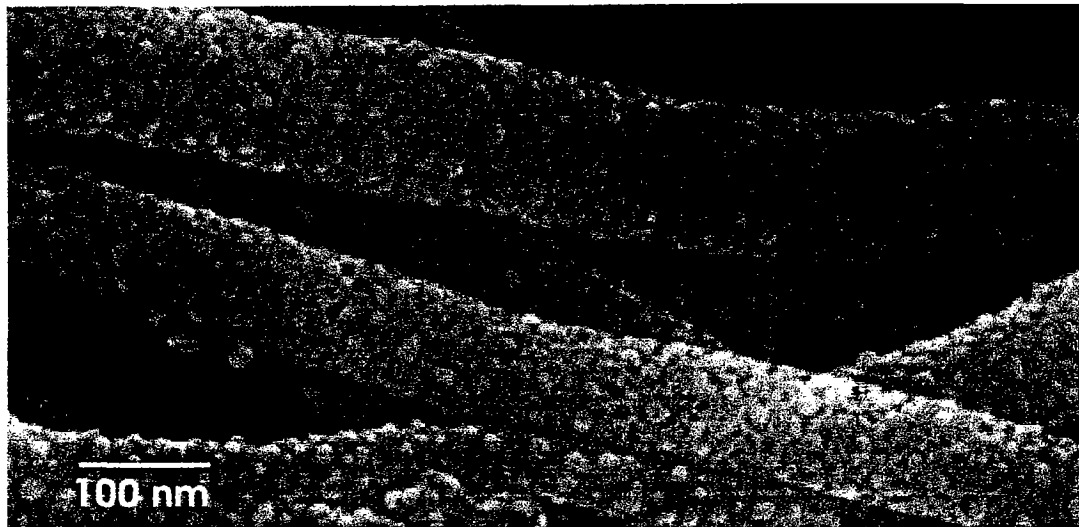


图 4b

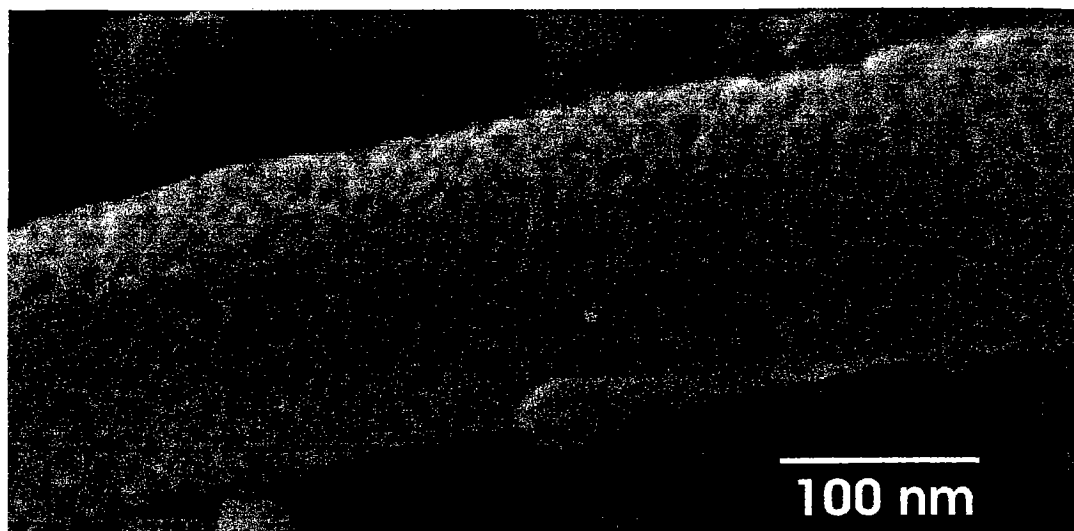


图 4c

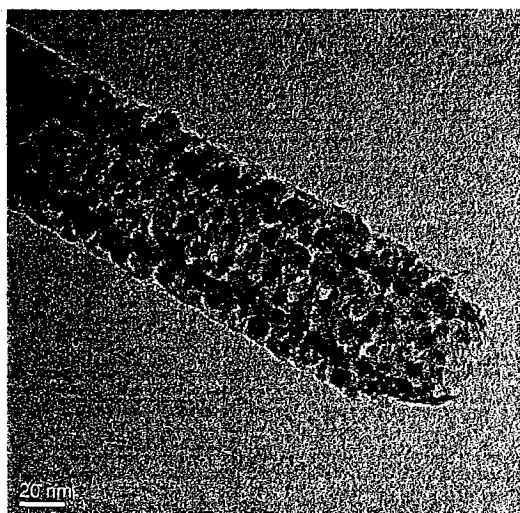


图 5a

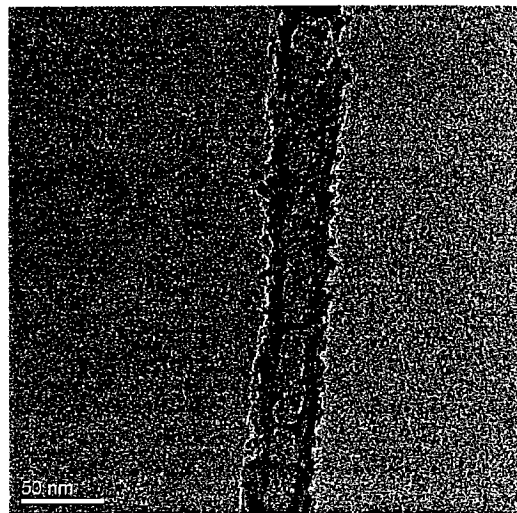


图 5b

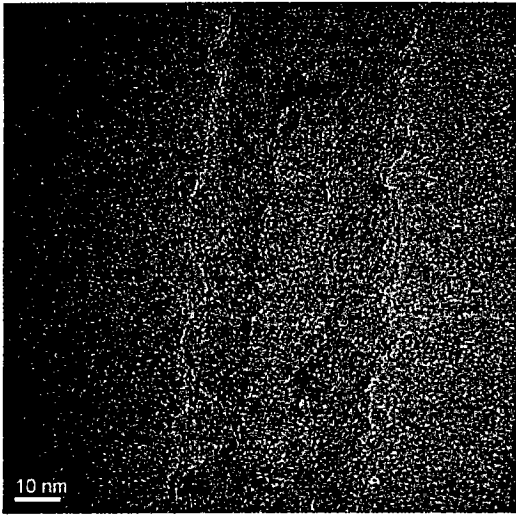


图 5c

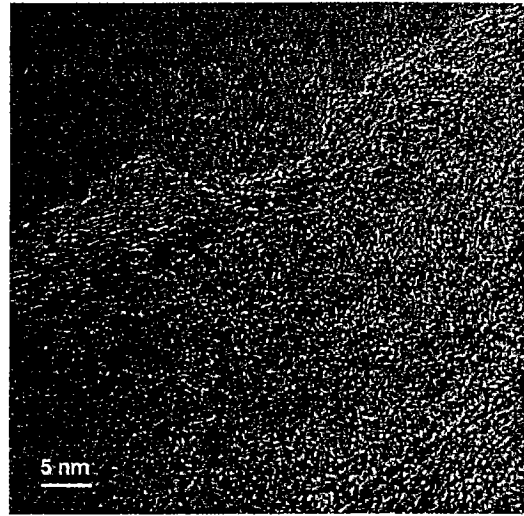


图 5d

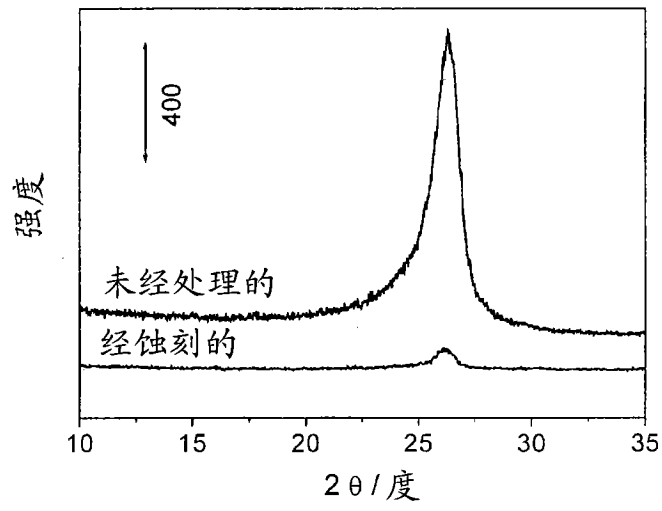


图 6

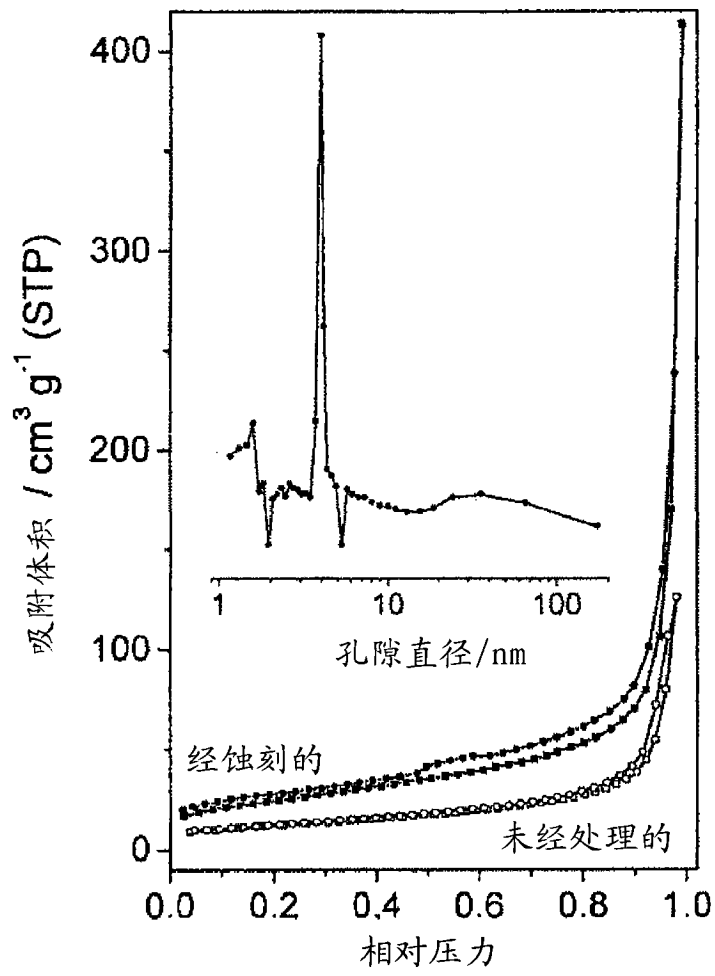


图 7