



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104787748 B

(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201510209568.9

审查员 顾明杰

(22)申请日 2015.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104787748 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(73)专利权人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72)发明人 仲兆祥 赵阳 姚忠

(74)专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所

(普通合伙) 32249

代理人 冯慧

(51)Int.Cl.

C01B 31/02(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

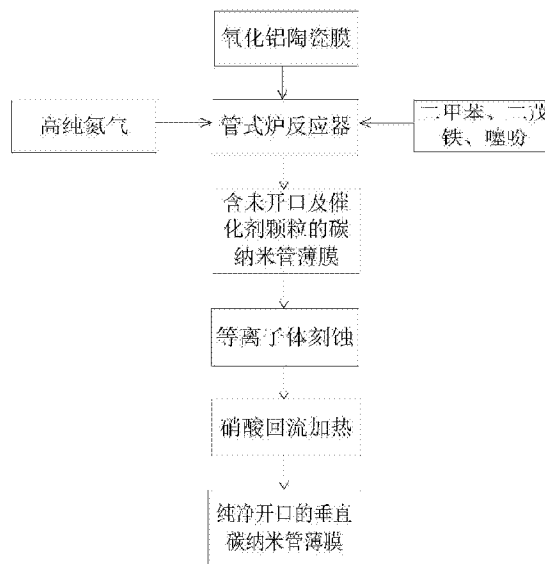
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法。以金相砂纸磨平陶瓷膜表面,经丙酮超声清洗、水煮,干燥得到陶瓷膜基体;将催化剂二茂铁超声溶于碳源二甲苯中,并加入碳纳米管促生长剂噻吩形成混合溶液。将陶瓷膜基体置于管式炉反应器中,通入氮气并缓慢匀速注入混合溶液进行高温气相沉积反应;再经等离子体刻蚀、硝酸回流加热处理,使碳纳米管的封闭端开口,并去除碳纳米管薄膜上的催化剂颗粒,得到高垂直取向的开口碳纳米管薄膜。本发明工艺简单实用、成本低,通过改变条件参数可实现对碳纳米管薄膜的密度、形态的控制。所制备的碳纳米管薄膜可广泛应用于气体净化与储存、导热导电、催化剂载体等领域,具有良好的应用前景。



1. 一种垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)陶瓷膜预处理:将片状的陶瓷膜先用金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中超声清洗,再将陶瓷膜放入纯水中煮沸以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后烘箱烘干;

(2)称取适量的二茂铁并超声溶于二甲苯中,加入适量碳纳米管促生长剂噻吩,形成混合溶液;

(3)将步骤(1)得到的陶瓷膜置于石英舟内,并从石英管管口缓缓推送至管式炉反应器的高温区,拧紧石英管两端的法兰封口,通入氮气后,开始程序性升温至反应温度;

(4)将步骤(2)配制好的混合溶液经注射器缓慢匀速注入管式炉反应器内;

(5)恒温反应后,停止加热,在氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉反应器电源,取出碳纳米管薄膜;

(6)将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,将反应腔内抽至真空,再通入高纯氩气,使腔内气压上升,然后再通入高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍,开启平板电极电源进行等离子刻蚀处理;

(7)将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入一定浓度的硝酸溶液,加热回流,然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中烘干。

2. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的片状的陶瓷膜为氧化铝陶瓷膜,膜孔径为 $0.01\sim 0.25\mu\text{m}$,膜厚度为 $3\sim 5\text{mm}$;所述的金相砂纸为2500~3000目。

3. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的超声功率为 $100\sim 300\text{W}$,丙酮中超声清洗时间为 $10\sim 30$ 分钟,纯水中煮沸时间为 $30\sim 60$ 分钟,烘箱温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$,烘干时间为 $10\sim 12\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的二茂铁为分析纯,称取 $1\sim 3\text{g}$;二甲苯为分析纯,量取 $50\sim 60\text{mL}$;噻吩为分析纯,添加量为 $10\sim 15\mu\text{L}$;超声功率为 $100\sim 300\text{W}$ 。

5. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的管式炉为单温管式炉;氮气为高纯氮气,氮气流速为 $10\sim 15\text{mL/s}$;所述的程序性升温时间为 $10\sim 25\text{min}$;反应温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述的注入溶液为 $20\sim 30\text{mL}$,注入速度为 $0.3\sim 0.4\text{mL/min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(5)中所述的恒温反应时间为 $1\sim 2\text{h}$,氮气流速为 $10\sim 15\text{mL/s}$ 。

8. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(6)中所述的将反应腔内抽至真空度为 $4\sim 5\times 10^{-4}\text{Pa}$,通入高纯氩气使腔内气压上升至 $10\sim 12\text{Pa}$ 。

9. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(6)中所述的刻蚀为直流辉光氩-氧等离子体刻蚀,电压调至 $600\sim 900\text{V}$,电流 $20\sim 60\text{mA}$,等离子刻蚀处理 $30\text{s}\sim 3\text{min}$ 。

10. 根据权利要求1所述的垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(7)中所述的硝酸溶液浓度为1~4mol/L,加热回流时间为1~3h,回流加热温度为50~65℃;烘箱烘干条件为60~70℃烘干至少24h。

一种垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳纳米管薄膜制备技术领域,具体为一种高度垂直取向开口碳纳米管薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管是1991年才被发现的一种新型碳结构,它是由碳原子中的 sp^2 杂化为主,混合有 sp^3 杂化所构筑成的理想结构。碳纳米管可看作是由片状的石墨烯卷成的无缝、中空的管体。其结构为完整的石墨烯网格,因此其理论强度接近于碳碳键的强度,理论预测其强度约为刚的100倍,密度却只有刚的1/6,并具有高抗破坏、抗畸变能力,因此被称为超级纤维。碳纳米管具有极高的比表面积,最大可达 $1315\text{m}^2/\text{g}$,其也因具有优异的吸附特性,被认为是理想的新型储氢材料。作为催化剂载体时,物质通过的速率为常规催化剂的上千倍,能显著改变化学反应速率。对于气体储存和碳纳米管的填充,打开碳纳米管端部是必要的。开口的碳纳米管可以填充金属、氧化物等,从而获得人们所需要的其它纳米材料。同时端部开口的碳纳米管对改善低导通电场光束发射、接枝功能高分子也非常有帮助。

[0003] 碳纳米管因其具有的高表面积、导热导电性好、化学稳定性高、机械强度高等特点越来越成为纳米材料领域研究的热点。然而,碳纳米管为纳米材料,将其制备成诸如开口的碳纳米管薄膜等宏观体,其实际应用价值才更高;现有技术制备的碳纳米管薄膜,碳纳米管多为散乱排列,端口闭口且含催化剂杂质,这在很大程度上限制了碳纳米管的应用。采氩-氧混合等离子体刻蚀处理碳纳米管阵列时,可以利用重离子氩的高能量来对碳纳米管端部进行轰击,而氧等离子体既可作为轰击离子也可以把氩轰击后留下来的无定形碳和催化剂颗粒去除。碳纳米管生长成膜时,因碳纳米管间受范德华力相互作用,且生长密度达到一定值时,由于生长空间的限制,迫使其沿着垂直方向一致生长形成自支撑膜状宏观体。这种高度一致垂直取向的开口碳纳米管薄膜不仅方向性一致、排列整齐、每根碳纳米管开口性良好,且同散乱生长排列的碳纳米管薄膜相比还具有更高的比表面积和导电导热能力,作为导热导电、膜过滤材料及催化剂载体时,物质的传质传热效率也大大提高。因此,制备高垂直取向高致密化的开口碳纳米管薄膜是提高碳纳米管实际应用价值的有效途径。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题是提供一种操作步骤简单、成本低、实用性强的高度垂直取向开口碳纳米管薄膜的制备方法。

[0005] 本发明通过以下技术方案实现:

[0006] 一种垂直生长的开口碳纳米管薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1)陶瓷膜预处理:将片状的陶瓷膜先用金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中超声清洗,再将陶瓷膜放入纯水中煮沸以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后烘箱烘干;

[0008] (2)称取适量的二茂铁并超声溶于二甲苯中,加入适量碳纳米管促生长剂噻吩,形

成混合溶液；

[0009] (3)将步骤(1)得到的陶瓷膜置于石英舟内,并从石英管管口缓缓推送至管式炉反应器的高温区,拧紧石英管两端的法兰封口,通入氮气后,升温至反应温度；

[0010] (4)将步骤(2)配制好的混合溶液经注射器缓慢匀速注入管式炉反应器内；

[0011] (5)恒温反应后,停止加热,在氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉反应器电源,取出碳纳米管薄膜；

[0012] (6)将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,将反应腔内抽至真空,再通入高纯氩气,使腔内气压上升,然后再通入高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍,开启平板电极电源进行等离子刻蚀处理；

[0013] (7)将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入一定浓度的硝酸溶液,加热回流,然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中烘干。

[0014] 步骤(1)中所述的片状的陶瓷膜为氧化铝陶瓷膜,膜孔径为0.01~0.25 μm ,膜厚度为3~5mm;超声功率为100~300W。所述的金相砂纸为2500~3000目。所述的丙酮中超声清洗时间为10~30分钟,纯水中煮沸时间为30~60分钟,烘箱温度为60~70 $^{\circ}\text{C}$,烘干时间为10~12h。

[0015] 步骤(2)中所述的二茂铁为分析纯,称取1~3g;二甲苯为分析纯,量取50~60mL;噻吩为分析纯,添加量为10~15 μL ;超声功率为100~300W。

[0016] 步骤(3)中所述的管式炉为单温管式炉;氮气为高纯氮气,氮气流速为10~15mL/s,反应温度为600~900 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 步骤(4)中所述的注入溶液为20~30mL,注入速度约0.3~0.4mL/min。

[0018] 步骤(5)中所述的恒温反应时间为1~2h,氮气流速为10~15mL/s。

[0019] 步骤(6)中所述的将反应腔内抽至真空度为4~5 $\times 10^{-4}\text{Pa}$,通入高纯氩气使腔内气压上升至10~12Pa。所述的刻蚀为直流辉光氩-氧等离子体刻蚀,电压调至600~900V,电流20~60mA,等离子刻蚀处理30s~3min。

[0020] 步骤(7)中所述的硝酸溶液浓度为1~4mol/L,加热回流时间为1~3h,回流加热温度为50~65 $^{\circ}\text{C}$;烘箱烘干条件为60~70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至少24h。

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] 本发明提供了一种垂直生长的碳纳米管薄膜的制备方法,该方法工艺简单实用、成本低,通过改变条件参数可对碳纳米管薄膜的密度、形态实现控制。所制备的碳纳米管薄膜可广泛应用于气体净化与储存、导电导热、催化剂载体等领域,具有良好的应用前景。

附图说明

[0023] 图1为本发明的制备工艺流程图。

[0024] 图2为碳纳米管表面的扫描电镜照片。

[0025] 图3为碳纳米管端面的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明做更进一步地解释。下列实施例仅用于说明本发明,但

并不用来限定本发明的实施范围。

[0027] 实施例1

[0028] 将膜孔径 $0.01\mu\text{m}$ 、厚度为 3mm 的片状陶瓷膜先以2500目金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中,以100W功率超声清洗10min,再将上述陶瓷膜放入纯水中煮沸30min以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后以 60°C 烘箱烘干10h以备用;称取1g二茂铁并以100W功率超声溶于50mL二甲苯中,加入 $10\mu\text{L}$ 碳纳米管促生长剂噻吩得到混合溶液;将上述备用的陶瓷膜放于石英舟内,置于石英管管口并缓缓推送至管式炉的高温区,拧紧石英管两端的法兰进行封口,通入流速为 10mL/s 的氮气,升温至 600°C ;将上述配制好的20mL二茂铁、二甲苯、噻吩混合溶液经注射器匀速缓慢注入反应炉内,注入速度约 0.3mL/min ;恒温反应1h后,在流速为 10mL/s 的氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉电源,打开法兰封口,取出碳纳米管薄膜;将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,先将反应腔内抽至真空度为 $4\times 10^{-4}\text{Pa}$,然后将抽气量调小至适当,让反应腔内气体流动,打开进气阀通入高纯氩气,使腔内气压至 10Pa ,然后打开高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍;开启平板电极电源,电压调至 600V ,电流 20mA ,等离子刻蚀处理 30s ;将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入 1mol/L 的硝酸溶液, 50°C 加热回流1h;然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中 60°C 烘干24h。经扫描电镜、拉曼光谱表征得,氧化铝陶瓷膜表面附着一层垂直生长的碳纳米管阵列,碳纳米管管径分布较为均匀,管长约 $20\mu\text{m}$;碳纳米管垂直取向性良好,单根碳纳米管为卷曲状,碳纳米管薄膜致密性一般,每根碳纳米管端部多为开口;拉曼光谱在 1580cm^{-1} 和 1355cm^{-1} 处出现强峰均表明,所制备碳纳米管为多壁碳纳米管。

[0029] 实施例2

[0030] 将膜孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、厚度为 4mm 的片状陶瓷膜先以2500目金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中,以200W功率超声清洗20min,再将上述陶瓷膜放入纯水中煮沸40min以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后以 65°C 烘箱烘干10h以备用;称取2g二茂铁并以200W功率超声溶于55mL二甲苯中,加入 $12\mu\text{L}$ 碳纳米管促生长剂噻吩得到混合溶液;将上述备用的陶瓷膜放于石英舟内,置于石英管管口并缓缓推送至管式炉的高温区,拧紧石英管两端的法兰进行封口,通入流速为 12mL/s 的氮气,升温至 700°C ;将上述配制好的25mL二茂铁、二甲苯、噻吩混合溶液经注射器匀速缓慢注入反应炉内,注入速度约 0.3mL/min ;恒温反应1.5h后,在流速为 12mL/s 的氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉电源,打开法兰封口,取出碳纳米管薄膜;将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,先将反应腔内抽至真空度为 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$,然后将抽气量调小至适当,让反应腔内气体流动,打开进气阀通入高纯氩气,使腔内气压至 11Pa ,然后打开高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍;开启平板电极电源,电压调至 700V ,电流 40mA ,等离子刻蚀处理 60s ;将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入 2mol/L 的硝酸溶液, 55°C 加热回流1.5h;然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中 65°C 烘干24h。经扫描电镜、拉曼光谱表征得,氧化铝陶瓷膜表面附着一层垂直生长的碳纳米管阵列,碳纳米管顶部无催化剂颗粒,垂直取向性好,碳纳米管薄膜较为致密且每根碳纳米管顶端均为开口;碳纳米管管径分布均匀,管长约 $20\mu\text{m}$,管体为中空管体;拉曼光谱在 1580cm^{-1} 和 1355cm^{-1} 处出现强峰均表明,所制备碳纳米管为多壁碳纳米管。

[0031] 实施例3

[0032] 将膜孔径 $0.2\mu\text{m}$ 、厚度为 5mm 的片状陶瓷膜先以3000目金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中,以300W功率超声清洗25min,再将上述陶瓷膜放入纯水中煮沸50min以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后以 70°C 烘箱烘干12h以备用;称取3g二茂铁并以250W功率超声溶于60mL二甲苯中,加入 $13\mu\text{L}$ 碳纳米管促生长剂噻吩得到混合溶液;将上述备用的陶瓷膜放于石英舟内,置于石英管管口并缓缓推送至管式炉的高温区,拧紧石英管两端的法兰进行封口,通入流速为 13mL/s 的氮气,升温至 800°C ;将上述配制好的25mL二茂铁、二甲苯、噻吩混合溶液经注射器匀速缓慢注入反应炉内,注入速度约 0.4mL/min ;恒温反应1.5h后,在流速为 13mL/s 的氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉电源,打开法兰封口,取出碳纳米管薄膜;将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,先将反应腔内抽至真空度为 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$,然后将抽气量调小至适当,让反应腔内气体流动,打开进气阀通入高纯氩气,使腔内气压至 11Pa ,然后打开高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍;开启平板电极电源,电压调至 800V ,电流 50mA ,等离子刻蚀处理2min;将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入 3mol/L 的硝酸溶液, 65°C 加热回流2h;然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中 65°C 烘干36h。经扫描电镜、拉曼光谱表征得,氧化铝陶瓷膜表面附着有一层垂直生长的碳纳米管阵列,拉曼光谱在 1580cm^{-1} 和 1355cm^{-1} 处出现强峰,表明为多壁碳纳米管;所制备的碳纳米管缺陷程度低,管长约 $18\mu\text{m}$;碳纳米管薄膜非常致密,碳纳米管管体呈中空状,端部开口、无催化剂颗粒且垂直取向性一致。

[0033] 实施例4

[0034] 将膜孔径 $0.25\mu\text{m}$ 、厚度为 5mm 的片状陶瓷膜先以3000目金相砂纸进行表面磨平处理,然后将打磨过的陶瓷膜放入丙酮中,以300W功率超声清洗30min,再将上述陶瓷膜放入纯水中煮沸60min以进一步除去杂质并打开膜表面通道,最后以 70°C 烘箱烘干12h以备用;称取3g二茂铁并以300W功率超声溶于60mL二甲苯中,加入 $15\mu\text{L}$ 碳纳米管促生长剂噻吩得到混合溶液;将上述备用的陶瓷膜放于石英舟内,置于石英管管口并缓缓推送至管式炉的高温区,拧紧石英管两端的法兰进行封口,通入流速为 15mL/s 的氮气,升温至 900°C ;将上述配制好的30mL二茂铁、二甲苯、噻吩混合溶液经注射器匀速缓慢注入反应炉内,注入速度约 0.4mL/min ;恒温反应2h后,在流速为 15mL/s 的氮气保护下自然降温,关闭氮气和管式炉电源,打开法兰封口,取出碳纳米管薄膜;将上述碳纳米管薄膜放入等离子体刻蚀机反应腔内,先将反应腔内抽至真空度为 $4\times 10^{-4}\text{Pa}$,然后将抽气量调小至适当,让反应腔内气体流动,打开进气阀通入高纯氩气,使腔内气压至 12Pa ,然后打开高纯氧气,使得反应腔内压强变为原来的2倍;开启平板电极电源,电压调至 900V ,电流 60mA ,等离子刻蚀处理3min;将刻蚀好的碳纳米管薄膜置于三口烧瓶中,打开冷却水,向三口烧瓶中加入 4mol/L 的硝酸溶液, 65°C 加热回流3h;然后将碳纳米管薄膜置于去离子水中反复冲洗,直至水溶液的pH为7,最后放入烘箱中 70°C 烘干30h。经扫描电镜、拉曼光谱表征得,氧化铝陶瓷膜表面附着一层垂直生长的碳纳米管阵列,拉曼光谱在 1580cm^{-1} 和 1355cm^{-1} 处出现强峰均表明,所制备碳纳米管为多壁碳纳米管;碳纳米管薄膜致密性一般,但垂直取向性较好;单根碳纳米管管体略微卷曲倾斜向上,碳纳米管管长约 $18\mu\text{m}$,端部开口且无催化剂颗粒。

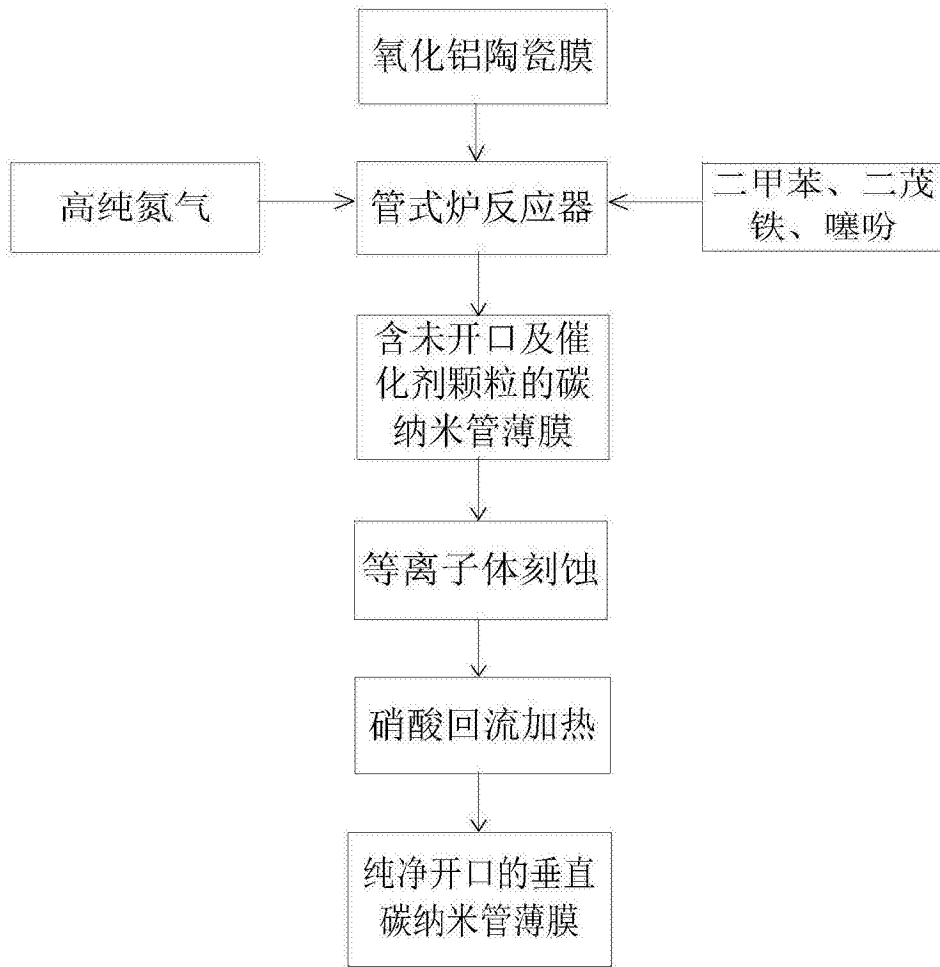


图1

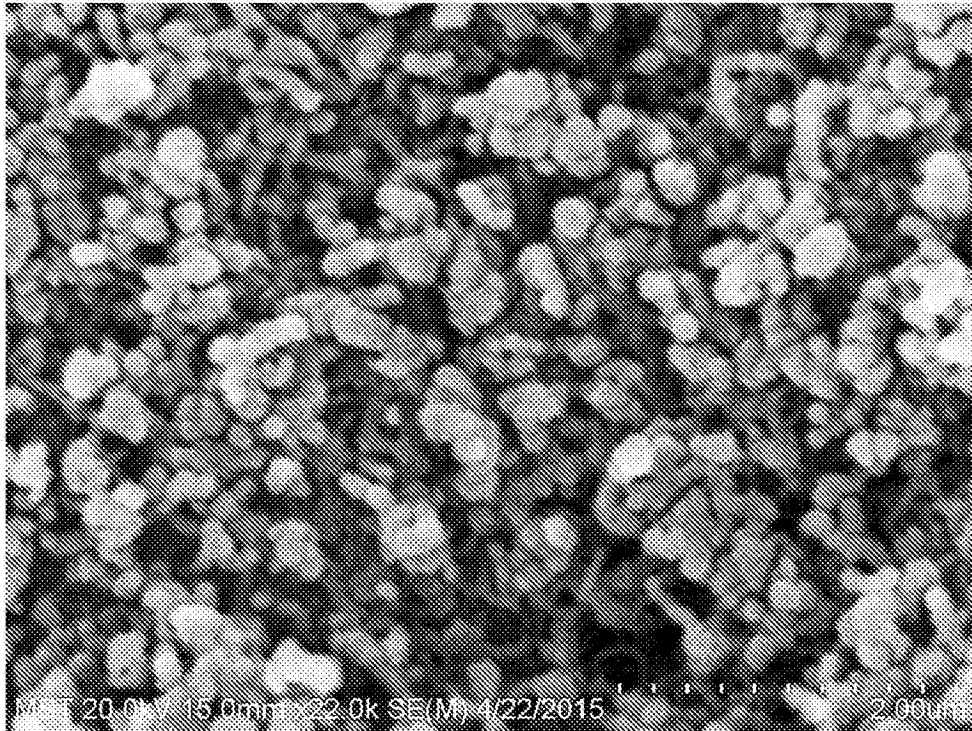


图2



图3