

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610040936.2

[43] 公开日 2007年4月11日

[11] 公开号 CN 1944244A

[22] 申请日 2006.8.11

[21] 申请号 200610040936.2

[71] 申请人 中国科学院等离子体物理研究所
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号

[72] 发明人 方世东 熊新阳 孟月东 郭文康
舒兴胜 丛杰 朱从军 沈杰
唐复兴 黄卧龙

[74] 专利代理机构 合肥华信专利商标事务所
代理人 余成俊

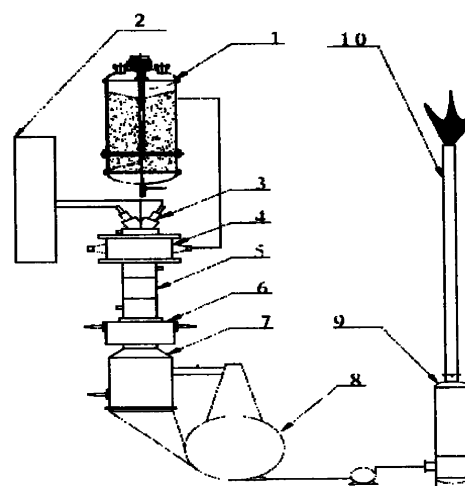
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

[54] 发明名称

利用大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法

[57] 摘要

本发明是一种利用大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法，其特征在于所包括以下步骤：在等离子体发生器中通工作气体氢气、氮气或氩气，启动等离子体发生器的电源，氢气电离成氢等离子体，形成1800K~30000K的等离子体射流，用氢气将煤粉加速输送到高温的等离子体射流中反应，所用煤粉的粒径不超过120微米，反应停留时间为10~40ms，在等离子体射流与煤粉的混合区及其下方的内壁上形成碳纳米管。等离子体发生器的输出功率在200KW~2MW之间可连续调节，等离子体发生器的工作气体是氢气、氩气、氮气或者是其气体混合物。根据需要可调节等离子发生器的功率及工作气体的种类与流量来生产碳纳米管和乙炔。



- 1、利用大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法，其特征在于所包括以下步骤：
在等离子体发生器中通工作气体氢气、氮气或氩气，启动等离子体发生器的电源，氢气电离成氢等离子体，形成1800K~30000 K的等离子体射流。
用氢气将煤粉加速输送到高温的等离子体射流中反应，所用煤粉的粒径不超过120微米，反应停留时间为10~40ms，在等离子体射流与煤粉的混合区及其下方的内壁上形成碳纳米管。
- 2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的等离子体发生器中煤粉与等离子体射流混合区的压力为0.02~0.09MPa。
- 3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的等离子体中心温度为30000K左右，整个的等离子体射流的平均温度为3000K~6000K。
- 4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于煤粉的供粉速率为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ~ $20\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氢气流量为200~800 m^3/h ，等离子体发生器的输出功率可以调节，调节范围在200KW~2MW之间。
- 5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的煤粉用其它含碳材料替代。
- 6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于通过多层进煤管分别输送煤粉，将煤粉输送到等离子体射流的高温中进行反应。

利用大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法

技术领域

本发明属于等离子体与纳米材料科学研究领域。具体涉及用等离子体发生器制备碳纳米管的方法、所用的设备装置与工艺条件。

背景技术

碳纳米管是一种新型的碳纳米材料，典型的碳纳米管是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面构成的空心小管，直径仅几个纳米至几十个纳米，长度可达微米量级，是理想的一维材料。到目前为止已制备出单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两大类碳纳米管。碳纳米管独特的结构决定了其物理化学性质及其潜在的应用领域。碳纳米管具有场发射性质和二重电性质的独特电学性能，这两个独特的电学性能使碳纳米管用作扫描探针显微镜的探针、场发射显示器等方面。碳纳米管由于其纳米级的管道结构及多壁碳纳米管之间的类石墨层空隙，使其可用作氢燃料电池的储氢材料。碳纳米管由于尺寸小、比表面积大、吸附活化能力强可用于制成化学传感器与催化剂，还可以用作超级电容器的电极材料。碳纳米管具有较强的宽带微波吸收性能、高温抗氧化性能强和稳定性好等优点，可用于制成隐形材料、电磁屏蔽材料。

自从 Iijima 1991 年首次在电弧放电法生产富勒烯的阴极沉淀物中发现碳纳米管以来，人们已开发出多种制备碳纳米管的方法，主要有电弧法、激光蒸发法、化学气相沉积法。电弧法所需石墨棒价格昂贵、电极材料消耗多；生产设备功率较小，一般为几十千瓦，制备的碳纳米管与无定形碳等杂质烧结于一体，不利于碳纳米管分离和提纯。激光蒸发法可生产单壁碳纳米管，此方法的设备复杂，造价昂贵，推广使用存在困难。化学气相沉积法制备的碳纳米管存在结晶缺陷，石墨化程度差，影响碳纳米管的力学性能及物理性能，因此有必要对碳纳米管进行后处理，如高温退火处理可使碳纳米管石墨化程度变高。

发明内容

针对上述制备碳纳米管工艺的不足之处，本发明提供了一项利用大功率等离

子体发生器制备碳纳米管的方法,采用本发明可实现由煤粉及其他含碳材料在等离子体射流中裂解制备碳纳米管,本发明的突出特点是等离子体发生器的输出功率大,可达兆瓦级。并且在生产碳纳米管材料时可生产乙炔等化工原料。

利用大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法,其特征在于所包括以下步骤:在等离子体发生器中通工作气体氢气、氮气或氩气,启动等离子体发生器的电源,氢气电离成氢等离子体,形成1800K~15000 K的等离子体射流,用氩气将煤粉加速输送到高温的等离子体射流中反应,所用煤粉的粒径不超过120微米,反应停留时间为10~40ms,在等离子体射流与煤粉的混合区及其下方的内壁上形成碳纳米管。

所述的等离子体发生器中煤粉与等离子体射流混合区的压力为0.02~0.09MPa。

煤粉的供粉速率为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \sim 20\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$,氢气流量为 $200 \sim 800\text{m}^3/\text{h}$,等离子体发生器的输出功率可以调节,调节范围在200KW~2MW之间。

所述的煤粉用其它含碳材料替代。

本发明可通过多层进煤管分别输送煤粉,将煤粉输送到等离子体射流的高温中进行反应。

制备碳纳米管的工艺过程如下:在等离子体发生器中通工作气体氢气、氮气或氩气,启动等离子体发生器的电源,氢气电离成氢等离子体,形成1800K~15000 K的等离子体射流。用氩气将煤粉加速输送到高温的等离子体射流中,煤粉的供粉速率为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \sim 20\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$,氢气流量为 $200 \sim 800\text{m}^3/\text{h}$,调节等离子体发生器的输出功率在200KW~2MW之间,所用的煤粉的粒径在120微米下。等离子体反应器的操作压力为0.02~0.09MPa,反应的停留时间为10~40ms。在等离子体射流与煤粉的混合区的混合段铜内壁上形成碳纳米管,在反应器渗硅石墨内壁上也形成碳纳米管。

本发明不外加金属或非金属化合物的催化剂,只利用等离子体极高的温度与化学活性制备碳纳米管。

所用的等离子体发生器的输出功率可以调节,并且可达2兆瓦。产生的等离子体中心温度为15000K左右,整个的等离子体射流的平均温度为3000K~6000K,是含碳材料有效气化的工具。

本发明的突出的优点为:

- 1、等离子体发生器的输出功率在 200KW~2MW 之间可连续调节,等离子体发生器的工作气体是氢气、氩气、氮气或者是其气体混合物。根据需要可调节等离子发生器的功率及工作气体的种类与流量来生产碳纳米管和乙炔。
- 2、一次反应中能制备出多种形态的碳纳米管。
- 3、用氢气做载气将粉碎的煤粉输送到氢等离子体射流中,在高温的等离子体射流中,煤粉中挥发份迅速挥发,并与等离子体射流发生复杂的化学反应从而可制备出碳纳米管。

附图说明

图 1 是本发明大功率等离子体发生器制备碳纳米管的方法与工艺的装置示意图。

图 2 是等离子体射流与煤粉混合段与反应器结构示意图。

图 3、图 6 是透射电子显微镜拍摄的利用本发明所制备的碳纳米管的照片。

图 4、图 5、图 7 是扫描电子显微镜拍摄的利用本发明所制备的碳纳米管的照片。

具体实施方式

下面结合附图对本发明进行进一步说明。

实现碳纳米管的制备的主要设备为:供煤粉系统 1、电源与供气系统 2、等离子体发生器 3、等离子体射流与煤粉混合段 4、反应器 5、淬冷器 6、固液分离器 7、气液分离器 8、水封阻火器 9、尾气处理装置 10。设备说明如下:等离子体发生器 3 为 V 型,供煤粉系统 1 的煤粉入口在等离子发生器 3 下。等离子体发生器 3 产生的等离子体射流高速的进入等离子射流与煤粉混合段 4,用氢气加速煤粉,将其喷射到等离子射流中,两者在等离子射流与煤粉混合段 4 中充分混合。反应器 5 在等离子射流与煤粉混合段 4 下,反应器为管式反应器,内径为 90mm,长度为 1000 mm。反应器 5 下是淬冷器 6,产生的高温物质经高压水淬冷依次进入到固液分离器 7、气液分离器 8 中进行分离,固体产物进行提纯可得部分碳纳米管,气体经水封阻火器 9 进入尾气处理系统 10 中,必要是经火炬点燃排放。

操作步骤如下:首先在等离子发生器中通工作气体氢气、氮气或氩气,启动等离子发生器的电源,氢气电离成氢等离子体,形成 1800K~15000 K 的等离子

体射流。接着用氢气将煤粉加速输送到高温的等离子体射流中，再调节等离子发生器的输出功率在 200KW~2MW 之间，保持等离子反应器的操作压力为 0.02~0.09Mpa，反应的停留时间为 10~40ms。在等离子射流与煤粉的混合段铜内壁上形成碳纳米管，在反应器渗硅石墨内壁上也形成碳纳米管。部分碳纳米管与反应残留物混合在一起，进行后处理才能分离出碳纳米管。

实施例 1

以新疆长焰煤为原料，煤粉的平均粒径为 120 微米左右。采用氢等离子体射流，等离子体发生器的功率为 1.8MW，煤粉的供粉速率为 $6\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氢气流量为 $340\text{m}^3/\text{h}$ ，反应 20 分钟后，通过扫描电子显微镜所拍摄的照片发现了有大量的碳纳米管沉积在等离子体射流与煤粉的混合段铜内壁上（见图 3）。

实施例 2

以淮南烟煤为原料，煤粉的平均粒径为 120 微米左右。采用氢等离子体射流，等离子体发生器的功率为 1.6MW，煤粉的供粉速率为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氢气流量为 $300\text{m}^3/\text{h}$ ，反应 40 分钟后，通过透射电子显微镜所拍摄的照片发现了有形态各异的碳纳米管沉积在反应器渗硅石墨内壁上（见图 4）。

实施例 3

以新疆长焰煤为原料，煤粉的平均粒径为 120 微米左右。采用氢等离子体射流，等离子体发生器的功率为 2.0MW，将进煤管分成多层分别输送煤粉，以两层供煤为例。供粉速率为 $20\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氢气流量为 $560\text{m}^3/\text{h}$ ，反应 55 分钟后，通过扫描电子显微镜所拍摄的照片发现了有大量的碳纳米管沉积在等离子射流与煤粉的混合段铜内壁和反应器渗硅石墨内壁上（见图 5）。

实施例 4

以新疆长焰煤为原料，煤粉的平均粒径为 120 微米左右。采用氮等离子体射流，等离子体发生器的功率为 1.6MW，供粉速率为 $5.5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氮气流量为 $280\text{m}^3/\text{h}$ ，反应 70 分钟后，通过透射电子显微镜所拍摄的照片发现了碳纳米管沉积在等离子射流与煤粉的混合段铜内壁上（见图 6）。

实施例 5

以淮南烟煤为原料，煤粉的平均粒径为 120 微米左右。采用氢等离子体射流，等离子体发生器的功率为 0.90MW，将进煤管分成上下两层分别输送煤粉，供粉

速率为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ，氢气流量为 $160\text{m}^3/\text{h}$ ，反应 30 分钟后，通过扫描电子显微镜所拍摄的照片发现了有形态各异的碳纳米管沉积在反应器渗硅石墨内壁上(见图 7)。

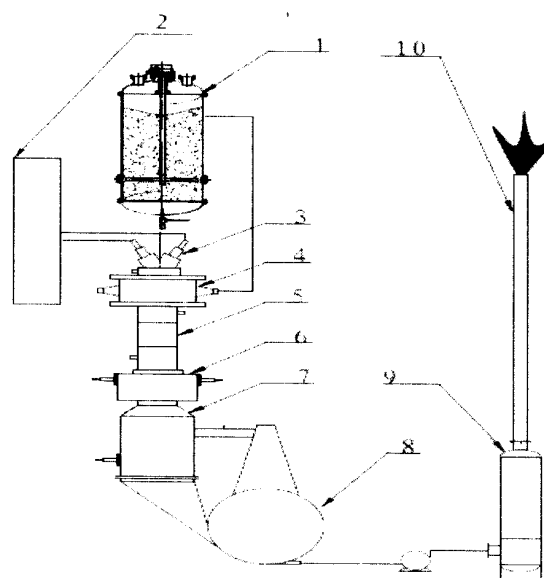


图 1

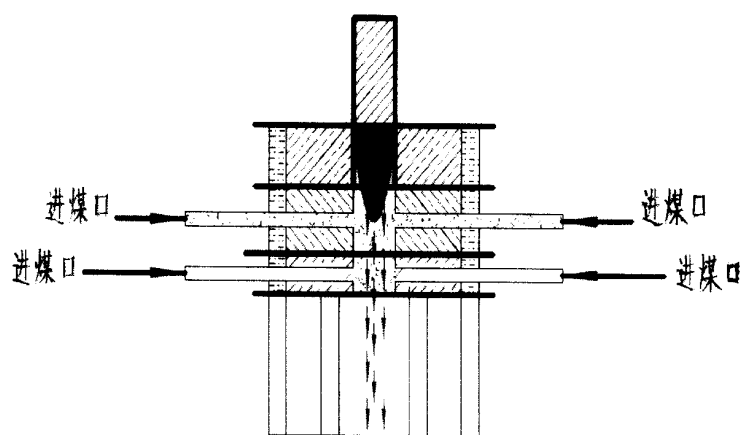


图 2

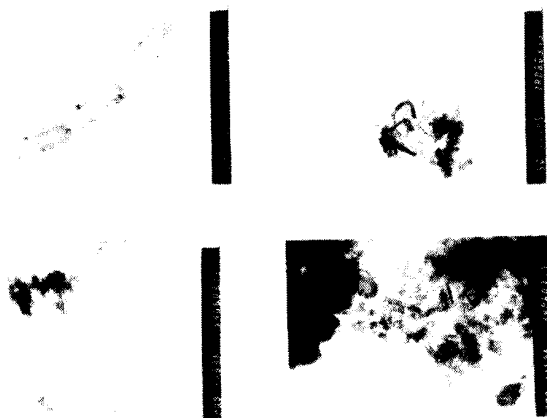


图3

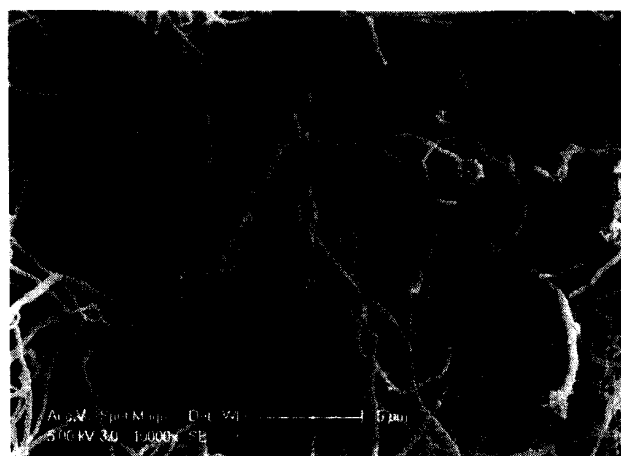


图4

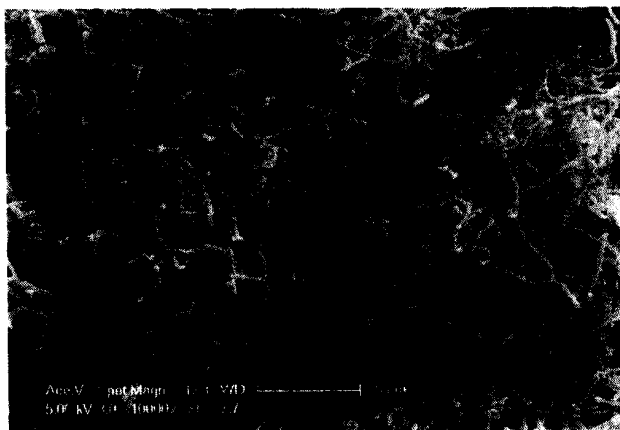


图 5



图 6

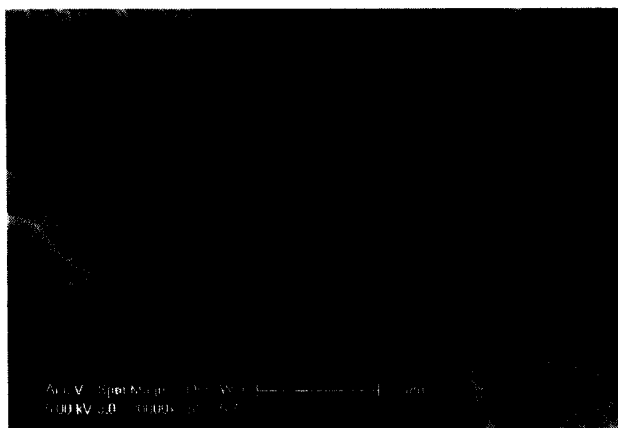


图 7