



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510079598.9

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100432009C

[22] 申请日 2005.6.23

[21] 申请号 200510079598.9

[73] 专利权人 香港理工大学
地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 刘建德 陆梅

[56] 参考文献

US2003143350A 2003.7.31

审查员 陆忠平

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 王玉双 潘培坤

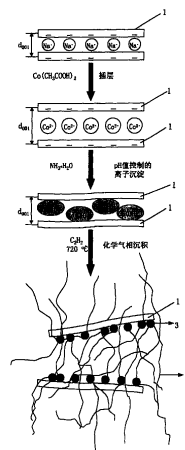
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 9 页

[54] 发明名称

碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料及其制备方法，该方法包括下述步骤：将金属盐溶液和纳米粘土混合，以使该金属盐在纳米粘土层间进行插层，其中该金属作为碳纳米管生长的催化剂；用弱碱通过 pH 值(7.5-11.5)控制的离子沉淀法，将所述金属盐中的金属离子转化为相应的金属氢氧化物，该金属氢氧化物沉淀在纳米粘土的层间，从而获得金属氢氧化物颗粒/纳米粘土复合物；利用过量的含有碳源的气体将金属氢氧化物还原为金属催化剂纳米颗粒，并利用化学气相沉积法，使含有碳源的气体分解得到的碳在作为载体的纳米粘土上生长出碳纳米管，从而形成可作为优良的增强剂的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料，其不需要再分离载体且易分散。



1、一种制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该方法包括下述步骤：

步骤 a：将金属盐溶液和纳米粘土混合，以使该金属盐在纳米粘土的片层间进行插层，其中该金属是作为碳纳米管生长的催化剂；

步骤 b：用弱碱通过 pH 值控制的离子沉淀法，将所述金属盐中的金属离子转化为相应的金属氢氧化物，该金属氢氧化物颗粒沉淀在纳米粘土的片层间，从而获得金属氢氧化物颗粒/纳米粘土复合物，其中该 pH 值是弱碱与插层后的混合物混合后的酸碱度，该 pH 值在 7.5-11.5 之间；

步骤 c：将金属氢氧化物/纳米粘土复合物作为催化剂源/载体体系，利用过量的含有碳源的气体将金属氢氧化物还原为作为催化剂的金属纳米颗粒，并利用化学气相沉积法，使含有碳源的气体分解得到的碳在作为载体的纳米粘土上生长出碳纳米管，从而形成碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料。

2、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该金属盐是钴盐、铁盐或镍盐。

3、如权利要求 2 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该钴盐是醋酸钴。

4、如权利要求 3 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，醋酸钴溶液的浓度为 40-60 mmol/l。

5、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该金属盐与纳米粘土的重量比为 1:(1~3)。

6、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该纳米粘土是水合阳离子基的纳米粘土。

7、如权利要求 6 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该水合阳离子基的纳米粘土的平均晶片厚度小于 25nm，粒径约 100 nm，阳离子交换能力为 110~120 mequiv/100g。

8、如权利要求 6 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该纳米粘土是钠基蒙脱土、钙基蒙脱土、钠-钙基蒙脱土、或镁基蒙脱土。

9、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，

其特征在于，所述弱碱是氨水。

10、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述含有碳源的气体是甲烷、乙烯、或乙炔。

11、如权利要求 10 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述含有碳源的气体是乙炔。

12、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述含有碳源的气体与所述金属盐的摩尔比范围为 5~20。

13、如权利要求 12 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述含有碳源的气体与所述金属盐的摩尔比为 10。

14、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述 pH 值为 8.5~10.5。

15、如权利要求 14 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，所述 pH 值为 9.5。

16、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，在步骤 a 和步骤 b 过程中还施加超声，进行分散。

17、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，在化学气相沉积过程中采用的温度为 720 °C，压强为 250 Pa，含碳气体的流量为 20sccm，以及沉积时间为 0.5 小时。

18、一种根据权利要求 1 所述的方法制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，其特征在于，该纳米复合材料包括纳米粘土部分、在该纳米粘土部分的片层上生长的碳纳米管、以及作为该碳纳米管生长催化剂的金属颗粒。

19、如权利要求 18 所述的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，其特征在于，该纳米粘土部分和该碳纳米管形成网络状的显微结构。

20、如权利要求 18 所述的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，其特征在于，该金属是钴、铁或镍。

21、如权利要求 20 所述的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，其特征在于，该金属是钴。

22、如权利要求 1 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该纳米粘土部分是由水合阳离子基纳米粘土形成。

23、如权利要求 22 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法

法，其特征在于，该水合阳离子基纳米粘土的平均晶片厚度小于 25nm，粒径约 100 nm，阳离子交换能力为 110~120 mequiv/100g。

24、如权利要求 22 所述的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其特征在于，该水合阳离子基纳米粘土是钠基蒙脱土、钙基蒙脱土、钠-钙基蒙脱土、或镁基蒙脱土。

碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种纳米复合材料，特别是一种碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料及其制备方法，该碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料可作为制备其他复合材料的增强剂，有效地提高所制备的复合材料的力学性能。

背景技术

由于纳米复合材料具有不同于宏观复合材料的许多优异性能，所以纳米复合材料的研究和制备倍受世界各国重视。众所周知，碳纳米管于 1991 年由 S.Iijima 发现，其直径比碳纤维小数千倍。由于碳纳米管具有优异的综合力学性能(高弹性模量、高杨氏模量、低密度)、优异的吸附性能、优良的热力学性能，所以用碳纳米管(单壁或多壁碳纳米管)与某种基体材料复合，可以显著提高所制备的复合材料的力学性能。此外，纳米粘土也是优良的聚合物增强剂，用较低的添加量就可以显著提高复合材料的物理、化学和力学性能。例如，以聚合物为基体的纳米复合材料（即：聚合物纳米复合材料）而言，经研究发现：相比于传统增强剂，在聚合物中加入少量的碳纳米管和纳米粘土就可显著提高聚合物的物理、化学和力学性能，所以碳纳米管和纳米粘土是目前公知的用于聚合物纳米复合材料的优良增强剂。

例如，美国专利申请 US20030143350、US20050025696 揭示了可以直接使用碳纳米管或纳米粘土作为增强剂来制造纳米复合材料，其中：US20030143350 揭示了使用碳纳米管、纳米粘土或纳米陶瓷来制备气囊导管（balloon catheter）；US20050025696 揭示了一种制造碳纳米管的方法，利用该方法在催化剂颗粒上沉积单壁碳纳米管，该催化剂颗粒中含有例如二氧化硅的载体材料（support material），当将该方法制备的碳纳米管用于纳米复合材料时不仅需要去除催化剂颗粒，而且还有去除这些载体。显然，在直接采用传统的应用分子筛、二氧化硅、三氧化二铝以及氧化镁等载体材料所制备的碳纳米管作为增强剂时，必须要除去载体才能应用到复合材料增强领

域中，况且有些载体一般都无法彻底分离，从而不能有效的发挥出碳纳米管的优良特性。

因此，直接以碳纳米管和纳米粘土作为增强剂时仍存在如下的技术问题：1）由于在将碳纳米管加入基体（例如聚合物复合材料中的基体为聚合物）之前通常需要进行分离载体的步骤，然后才能将已经与载体分离的碳纳米管加入基体（即，聚合物）中，所以致使制备过程复杂；2）直接加入的碳纳米管和纳米粘土在范德华力的作用下容易在基体中团聚，难分散，从而削弱了碳纳米管与基体之间以及纳米粘土与基体之间的界面结合力，使碳纳米管和纳米粘土自身优异的性能不能在复合材料中充分显现出来。因此，需要解决如何充分利用碳纳米管和纳米粘土二者作为增强剂的优势的技术问题，以进一步提高纳米复合材料的性能。

发明内容

本发明的发明目的在于为克服现有技术存在的上述技术问题而提供一种碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料及其制备方法，以使该碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料作为制备其他复合材料的增强剂时，不需要再进行传统的分离载体的步骤，且不易在基体中团聚，易分散，从而进一步提高欲制备的复合材料的性能。

为实现上述目的，本发明提供了一种碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的制备方法，包括下述步骤：

步骤 a：将金属盐溶液和纳米粘土混合，以使该金属盐在纳米粘土的片层间进行插层，其中该金属是作为碳纳米管生长的催化剂；

步骤 b：用弱碱通过 pH 值控制的离子沉淀法，将所述金属盐中的金属离子转化为相应的金属氢氧化物，该金属氢氧化物颗粒沉淀在纳米粘土的片层间，从而获得金属氢氧化物颗粒/纳米粘土复合物，其中该 pH 值是弱碱与插层后的混合物混合后的酸碱度，该 pH 值在 7.5-11.5 之间；

步骤 c：将金属氢氧化物/纳米粘土复合物作为催化剂源/载体体系，利用过量的含有碳源的气体将金属氢氧化物还原为作为催化剂的金属纳米颗粒，并利用化学气相沉积法，使含有碳源的气体分解得到的碳在作为载体的纳米粘土上生长出碳纳米管，从而形成碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该金属盐是钴盐、铁盐或镍盐。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该钴盐是醋酸钴。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 醋酸钴溶液的浓度为 40-60 mmol/l。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该金属盐与纳米粘土的重量比为 1:(1~3)。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该纳米粘土是水合阳离子基的纳米粘土。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该水合阳离子基的纳米粘土的平均晶片厚度小于 25nm, 粒径约 100 nm, 阳离子交换能力为 110~120 mequiv/100g。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 该纳米粘土是钠基蒙脱土、钙基蒙脱土、钠-钙基蒙脱土、或镁基蒙脱土。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述弱碱是氨水。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述含有碳源的气体是甲烷、乙烯、或乙炔。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述含有碳源的气体是乙炔。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述含有碳源的气体与所述金属盐的摩尔比范围为 5~20。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述含有碳源的气体与所述金属盐的摩尔比为 10。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述 pH 值为 8.5~10.5。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 所述 pH 值为 9.5。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法, 在步骤 a 和步

骤 b 过程中还施加超声，进行分散。

根据上述制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，在化学气相沉积过程中采用的温度为 720 °C，压强为 250 Pa，含碳气体的流量为 20sccm，以及沉积时间为 0.5 小时。

本发明还提供了一种根据上述方法制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该纳米复合材料包括纳米粘土部分、在该纳米粘土部分的片层上生长的碳纳米管、以及作为该碳纳米管生长催化剂的金属颗粒。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该纳米粘土部分和该碳纳米管形成网络状的显微结构。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该金属是钴、铁或镍。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该金属是钴。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该纳米粘土部分是由水合阳离子基纳米粘土形成。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该水合阳离子基纳米粘土的平均晶片厚度小于 25nm，粒径约 100 nm，阳离子交换能力为 110~120 mequiv/100g。

根据上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料，该水合阳离子基纳米粘土是钠基蒙脱土、钙基蒙脱土、钠-钙基蒙脱土、或镁基蒙脱土。

本发明的方法制备的上述碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料不仅可以作为以聚合物为基体的纳米复合材料的增强剂，而且也可用于金属和陶瓷基体的增强剂。

本发明的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料及其制备方法相比于现有技术具有如下有益效果：

1) 由于本发明的碳纳米管是以纳米粘土作为载体生长的，而且纳米粘土也是优良的聚合物增强剂，用较低的添加量就可以显著提高聚合物的物理、化学和力学性能，所以采用本发明的制备的碳纳米管不需要再进行传统的分离载体的步骤，可以直接将这种特殊的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料添加到基体当中；

2) 由于碳纳米管可以和纳米粘土片层相连形成网状结构，即彼此间形成机械锁定 (mechanical locking)，从而不仅可以解决通常碳纳米管在聚合

物基体中的团聚和难分散问题，而且使制备的复合材料结合了碳纳米管和纳米粘土作为增强剂的双重优势，从而能更有效地增加基体的性能；

3) 采用本发明的方法生长出的碳纳米管和纳米粘土相连形成网状结构，同时纳米粘土层间也因生长了碳纳米管而使纳米粘土的主晶面层间距增加，打乱了纳米粘土的高度有序的层状结构，这对于制备纳米复合材料时在基体中形成剥离状的纳米粘土(exfoliated nanolcay)也是有益的，从而可有效地起到增强复合材料的作用。

附图说明

图 1a 为根据本发明一实施例的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法的流程图；

图 1b 为图 1 所示制备方法的原理示意图；

图 2 为本发明的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的制备方法中使用的 CVD 反应装置的示意图；

图 3a 是从纳米粘土中生长出的碳纳米管的低倍 FE-SEM (场发射扫描式电子显微镜) 照片；

图 3b 是从纳米粘土中生长出的碳纳米管的高倍 FE-SEM 照片；

图 4a 是显示几个纳米粘土片层和碳纳米管共存的 TEM 照片；

图 4b 是显示所生成的碳纳米管的中空形貌的显微照片；

图 4c 是所生成碳纳米管的 HRTEM (高分辨电子显微镜) 照片；

图 5 是纯纳米粘土、 Co(OH)_2 -纳米粘土复合物、碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 图。

图 6 是纯纳米粘土、不同 pH 值获得的 Co(OH)_2 -纳米粘土复合物的 XRD 图；

图 7 是纯纳米粘土、不同 pH 值获得的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 图；

图 8 显示了不同 pH 下制备的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料和纳米粘土 XRD 结果。

具体实施方式

根据本发明的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法，其主要的技术构思是利用纳米粘土、可作为碳纳米管生长催化剂的的金属的盐和含碳源的气体作为主要原料，其反应机理是以纳米粘土作为碳纳米管的载体，以金属作为催化剂，使含碳源的气体分解生成的碳在纳米粘土载体上生长出碳纳米管。从而，采用该方法制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料中的碳纳米管和纳米粘土相连形成网状结构，从而不需要再进行传统的分离载体的步骤，且不易在基体中团聚，易分散。

下面将结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

首先，请参见图 1a 和图 1b，其分别是根据本发明一实施例的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法的流程图和原理图。如图所示，本发明的制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法主要步骤包括：首先利用纳米粘土的高离子交换能力，将可作为碳纳米管生长催化剂的金属的盐（例如钴盐）在纳米粘土 1 的片层间进行插层（步骤 a）；这里的插层过程主要是利用纳米粘土的高离子交换能力，使金属盐中的钴金属离子同纳米粘土层间原来的阳离子交换而实现；然后，用弱碱通过 pH 值控制的离子沉淀法，将上述金属盐中的金属离子（例如 Co^{2+} ）转化为相应的金属氢氧化物（例如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ），从而该金属氢氧化物颗粒就沉淀在纳米粘土 1 的片层间，从而获得金属氢氧化物颗粒/纳米粘土（例如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土）复合物（步骤 b）；接着，将金属氢氧化物—纳米粘土（例如， $\text{Co}(\text{OH})_2$ —纳米粘土）作为催化剂源—载体体系，在高温下，在惰性气体的保护下，通入含有碳源的气体，将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 还原为 Co 纳米颗粒 3（即催化剂颗粒），并利用催化化学气相沉积法（CCVD）使含有碳源的气体分解得到的碳在纳米粘土的片层上生长出碳纳米管 2（步骤 c），从而形成碳纳米管 / 纳米粘土的纳米复合材料。图 1b 中的最下方显示了最终获得的碳纳米管 / 纳米粘土的纳米复合材料的显微结构的示意图，其中包括彼此形成网络结构的纳米粘土 1 和碳纳米管 2，并在纳米粘土上生长出碳纳米管的位置分布有 Co 纳米颗粒 3。

下面说明本发明的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的制备方法中所使用的主要原料及其优选的例子。本发明的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的制备方法中涉及的主要原料包括：纳米粘土、作为碳纳米管生长催化剂的金属的盐、以及含碳源的气体。

1) 纳米粘土

本发明中采用纳米粘土是作为生长碳纳米管的载体，其原因是：与传统微米级的粘土相比，完全分散的纳米粘土片层厚度处于纳米级，它们具有更大的比表面积、长径比、优异的离子交换能力和独特的插层性质，使其可以作为活性主体材料而产生具有均匀尺寸的金属氢氧化物粒子，从而产生催化剂金属颗粒，利于生长碳纳米管。

具体而言，本发明采用的纳米粘土 1 为水合阳离子基的纳米粘土，例如：钠基蒙脱土、钙基蒙脱土、钠-钙基蒙脱土、镁基蒙脱土。由于这些不同水合阳离子基的纳米粘土的性能参数均相同，如平均晶片厚度小于 25nm，粒径约 100 nm，阳离子交换能力(CEC)为 110~120 mequiv/100g，因而采用不同的纳米粘土对于本发明中碳纳米管的生长没有什么影响。上述纳米粘土 1 可以是购于浙江丰虹粘土化工有限公司的产品牌号为 NANOLIN DK1 的钠离子交换的纳米粘土。

2) 作为碳纳米管生长催化剂的金属的盐

本发明中采用作为碳纳米管生长催化剂的金属的盐。该金属盐例如是钴盐、铁盐、镍盐等。由于钴的催化效率最好，所以优选钴盐。在钴盐中，优选醋酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。优选醋酸钴主要是由于：醋酸钴加热时会在载体（纳米粘土）表面上分解出纯的 CoO ，不会带来其他杂质；其次，其可以通过弱碱（下文中将进行说明）滴定来控制催化剂溶液的 pH 值，而钴盐的溶解性强烈依赖于溶液的 pH 值，且催化剂颗粒的尺寸、形状都会因 pH 值的不同而不同，从而可以进一步控制碳纳米管的生长。

3) 碳源气体

原则上，本发明中可以选用多种含碳气体作为生长碳纳米管的碳源。例如，甲烷、乙烯、乙炔等。本发明优选乙炔，其分解温度较低，高温下极易自身分解，适宜生长大量的多壁碳纳米管，有利于大规模工业化生产。

4) 至于本发明在步骤 2 中所使用的弱碱，在一具体实施例中优选氨水。选用氨水是因为在步骤 2 的滴定的平衡反应中生成的钴氨络合离子在高温下分解后，会生成氨气，从而不会给产物带来杂质，所以氨水作为弱碱对于生长碳纳米管体系来说是最佳选择。

下面将描述采用上述优选的原料（醋酸钴、钠基纳米粘土和乙炔）和弱

碱（氨水）制备碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的方法的实施例、以及由该制备方法获得碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料。

实施例 1:

1) 制备过程

将 1.2 g 醋酸钴溶解在 100 ml 的二次蒸馏水中，然后加入 2 g 钠基蒙脱土，进行插层，并施加超声分散；同时，在施加超声的过程中，用氨水缓慢滴定该混合液到 pH=9.5，使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀；超声 4 小时后，在空气中于 110 °C 下干燥 12 小时，从而获得干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物，其 FE-SEM 照片参见图 6c。这里，需要对有关问题进行阐述：钴盐溶液的浓度一般选为大约 40-60mmol/l。上述的金属盐浓度、金属盐/纳米粘土的重量比可以随着所选的金属盐的种类以及碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料所需的碳纳米管和纳米粘土之间的配比要求而改变。上述插层过程主要是利用纳米粘土的高离子交换能力，使钴盐中的钴离子同纳米粘土层间原来的钠离子交换而实现的，交换之后由于本实施例中的钴离子的体积较钠离子大，因而可以增加粘土的层间距。

接着，在获得干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物之后，将干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物研磨均匀后铺在石英舟内，使其在图 2 所示的 CVD 装置（此装置为公知技术，故省略其描述）中的石英夹套管式加热炉内进行反应，通入氩气，用机械泵将石英管内的真空抽至 100 Pa，打开加热电源，设定温控仪为一定的平衡温度，开始以约 50 °C/min 的升温速度加热。待炉内温度升至 720 °C 后，以 20sccm（标准毫升/分）的流量通入乙炔气体，石英管内总压强保持在 250 Pa，进行化学气相沉积约 0.5 小时，整个反应过程中一直通入氩气。这里，CVD 反应中石英管内的温度（720 °C）、压强（250 Pa）、含碳气体的流量（20sccm）以及沉积时间（0.5 小时）等条件是经过实验所优化出的；过高或过低的温度、反应压力、气体流量以及沉积时间均会影响碳管的产量、碳管的石墨化程度、无定形碳的含量，生产的成本以及实验的安全性与环保性等。此外，由于碳源气体在整个 CVD 反应过程中，首先作为还原剂将金属氢氧化物还原为金属催化剂颗粒，然后碳源气体在金属颗粒的催化作用下生长出碳纳米管，所以碳源气体的双重作用使得碳源气体的用量通常为过量，优选用量范围为：碳源气体：金属盐=5~20(摩尔比)，

其中优选此摩尔比为 10，即碳源气体的摩尔数是金属盐的 10 倍。

最后，停止供应乙炔气体，同时停止加热，在氩气氛围中使石英管自然冷却到室温，从而得到疏松状的黑色粉末即为碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料。

采用上述方法制备的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料在实际运用到聚合物复合材料中时，不需要除去载体纳米粘土（因为纳米粘土也是一种增强剂），只需要用浓盐酸除去催化剂金属钴颗粒，具体步骤如下：在碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料中加入 30% HNO_3 溶液，超声 0.5 h 后将溶液静置 4 h，然后用二次蒸馏水抽滤洗涤。

2) 样品表征

采用 JEOL-2010 microscope 和 JSM 6335F NT 进行透射电子显微镜 (TEM) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察样品形貌，其中 TEM 的加速电压为 200 kV；采用粉末 X-射线衍射 (XRD) 在 Philips X' Pert System 上对样品进行晶体结构分析，选用 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)，激发电压和电流分别为 40 kV 和 35 mA。

a) 碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的显微形貌表征

图 3a 和图 3b 是从纳米粘土复合物中生长出的碳纳米管的低倍和高倍 FE-SEM 照片。从图 3a 可以看出，所生成的碳纳米管 2 与纳米粘土 1 相互缠绕在一起，另外还能看到几根具有不同节距的螺旋状碳纳米管，这可能是由于 CVD 生长中石墨六元碳环结构的不稳定生长所造成的。从图 3b 则可以清楚地看出碳纳米管从纳米粘土的表面伸出，表明沉积了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的纳米粘土片层的确起到了载体媒介的作用，使得碳纳米管能在纳米粘土片层上生长。

图 4a 给出了一个显微视场中几个纳米粘土片层共存的 TEM 照片，该样品是在 $\text{pH}=9.5$ 的条件下所制备的。可以看出，每一个粘土片层都可以作为生长中心使碳纳米管生长，这些碳纳米管又相互缠绕在一起，最终和粘土片层共同形成网络结构。图 4b 进一步证实了由此方法的确能生长出中空结构的碳纳米管，其平均外径约为 15 nm。其中一段管壁的 HR-TEM 照片(参见图 4c)证明了有序石墨晶体结构的存在，相邻石墨层的间距约为 0.334 nm，管壁厚约为 4 nm，表明所生长的多壁碳纳米管大约由 12 个石墨层所构成。

b) 碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 分析

纳米粘土在生长碳纳米管前后的结构变化可以用 XRD 来检测。图 5 是纯纳米粘土、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ -纳米粘土复合物、碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD(X 射线衍射)图,其中:A 是纯纳米粘土的 XRD 图谱,B 是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ -纳米粘土复合物的 XRD 图谱;C 是碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 图谱。由图 5 可见,经过生长碳纳米管的高温之后,纳米粘土的层状结构产生了坍塌,使得粘土的主晶面衍射层间距从 2.01nm 移到了 1.16 nm 的地方,衍射峰的强度明显减弱,这是因为纳米粘土高度有序的层状结构被碳纳米管破坏了,从而产生了坍塌。从高 2θ 区间的衍射图谱 C 可以看到,纳米粘土的非一级衍射峰 0.31 nm 和 0.45 nm 仍然出现在碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料样品中,但其相对强度有所减弱,这说明生长碳纳米管之后纳米粘土的结构由于生长了碳纳米管而劣化了。图中 $2\theta=26.5^\circ$ 的衍射峰代表石墨(002)层面的特征衍射,对应于碳纳米管平行套构而成的石墨层,由布拉格方程可以计算出(002)层面的平均层间距 d_{002} 为 0.336 nm,这一结果同由图 4c 的 TEM 照片中估算出的结果(约为 0.334 nm)是一致的。

实施例 2:

将 1.2 g 醋酸钴溶解在 100 ml 的二次蒸馏水中,然后加入 2 g 钠基蒙脱土,进行插层,并施加超声分散;同时,在施加超声的过程中,用氨水缓慢滴定该混合液到 $\text{pH}=8.5$,使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀;超声 4 小时后,在空气中于 110°C 下干燥 12 小时,从而获得干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物,其 FE-SEM 照片参见图 6b。接着,在获得干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物之后,将干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物研磨均匀后铺在石英舟内,使其在图 2 所示的 CVD 装置中的石英夹套管式炉内进行反应,通入氩气,用机械泵将石英管内的真空抽至 100 Pa,打开加热电源,设定温控仪为一定的平衡温度,开始以约 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热。待炉内温度升至 720°C 后,以 20sccm(标准毫升/分)的流量通入乙炔气体,石英管内总压强保持在 250 Pa,进行化学气相沉积约 0.5 小时,整个反应过程中一直通入氩气。最后,停止供应乙炔气体,同时停止加热,在氩气氛围中使石英管自然冷却到室温,从而得到疏松状的黑色粉末即为碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料。图 7 中的 C 显示了 $\text{pH}=8.5$ 条件下制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 图谱。由此发现,在 pH 值为 8.5 的样品含有的碳纳米管的量少于 pH 值为 9.5

的样品中的碳纳米管的量。这是由于：相对高的 pH 值可以使更多的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒沉积在纳米粘土表面，进而在高温还原时也会产生更多的 Co 纳米颗粒，因此在纳米粘土表面用于生长碳纳米管的活性点也会更多，从而碳纳米管的量更多。

实施例 3:

除了在滴定到该混合液为 $\text{pH}=7.5$ 以外，其余制备过程与实施例 1 完全相同，在此省略，不再重复描述。图 6a 显示了在制备过程中所获得的干燥的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒/纳米粘土复合物的 FE-SEM 照片。图 7 中的 B 显示了 $\text{pH}=7.5$ 条件下制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料的 XRD 图谱。由此发现，当 pH 值为 7.5 时，几乎没有发现碳纳米管。此外，在 SEM 观察中，发现低 pH 值下生长出的碳纳米管，大部分跟纳米粘土没有相连。

实施例 4 和 5:

除了在滴定到该混合液分别为 $\text{pH}=10.5$ 和 $\text{pH}=11.5$ 以外，其余制备过程与实施例 1 完全相同，在此省略，不再重复描述。根据实施例 4 和 5 的结果发现：随着 pH 值从 9.5 开始不断增加，则碳纳米管的产量反而急剧降低，同时管径也增加。这是由于：在沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的平衡中，pH 过高会导致过多的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉积在已形成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒的表面而形成更大的颗粒，而大尺寸的催化颗粒比表面相对较小，因而可用于生长碳纳米管的有效活性点也会相应减少，因此碳纳米管的产量就会降低。

下面通过上述实施例的结果，阐述 pH 值对催化剂颗粒、碳纳米管生长以及纳米粘土结构的影响。

请比较参阅图 6a 至图 6b，其分别是在不同 pH 值下制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ -纳米粘土复合物的 FE-SEM 显微结构，其中 pH 值依次是 7.5、8.5 和 9.5。图中圆圈标出的地方显示了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒分散在纳米粘土片层上。在 SEM 观察下，由于纳米粘土和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 对比度太小，所以无法看清楚 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的清晰形貌。进一步观察发现纳米粘土周围有一些独立的颗粒，它们是通过物理吸附沉积在纳米粘土表面，在 SEM 样品制备的超声过程中又从粘土表面剥离出来的颗粒(如插图中所示)。可以看出，随着 pH 值的增加，颗粒尺寸逐渐增加，形状也由四边形逐渐变为三角形更加不对称。根据平衡反应式可知 Co 在反应后主要有三种形式， Co^{2+} 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀和钴氨络合物离子。通过实

际的 pH 值、已知平衡常数和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的溶解度(2.5×10^{-6}), 可以计算出 Co^{2+} 主要以 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 不规则的形状沉积在纳米粘土片层的表面。平衡中随着 OH^- 浓度的增加(较高的 pH 值), Co^{2+} 进一步沉积在最初生成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒表面使颗粒长大, 此时, 形成不规则形状沉积物的可能性也会更大。因此, 高 pH 的样品中可以观察到更多的不规则度较大的大尺寸催化剂颗粒。

pH 值对纳米粘土的有序层状结构有重要影响, 生长碳纳米管之后纳米粘土结构的变化可以用 XRD 来检测。图 8 显示了不同 pH 下制备的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料和纳米粘土 XRD 结果, 其中 A、B、C、D 分别对应纯纳米粘土、pH=7.5、pH=8.5、pH=9.5。由图可见经过生长碳纳米管的高温之后, 纳米粘土的层状结构产生了坍塌, 使得粘土的主晶面衍射层间距移到了 1.16 nm 的地方, pH 值越高, 该一级衍射强度越低。例如, 对于 pH=9.5 的样品, 可以看出一级衍射基本从衍射图 D 中消失。这一现象与纳米粘土层间生长了碳纳米管的多少有关。TEM 结果已经证明了高 pH 值下碳纳米管会和纳米粘土相互缠绕形成网络结构, 因此纳米粘土势必会受到来自于碳纳米管各个方向的拉力, 使得粘土片层从其原始的晶体位置上发生错位, 这样纳米粘土高度有序的层状结构就被高 pH 下生长出的碳纳米管破坏了, 从而产生更多的坍塌, 所以 D 谱线中一级衍射基本消失。

请再参阅图 7, 其是高 2θ 区间不同 pH 下制备的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料以及纯纳米粘土的 XRD 图, 其中 A、B、C、D 分别对应纯纳米粘土、pH=7.5、pH=8.5、pH=9.5。可以看到, 纳米粘土的非一级衍射峰 0.31 nm 和 0.45 nm 仍然出现在三个复合物样品的 XRD 谱图中, 但随着 pH 值的增加它们之间的相对强度有所减弱。这说明生长碳纳米管之后纳米粘土的结构会随着 pH 值的增加而更加劣化。谱图 C 和 D 中 $2\theta=26.5^\circ$ 的衍射峰代表石墨(002)的特征衍射, 对应于碳纳米管平行套构而成的石墨层, 谱图 D 中这一衍射峰相对于粘土的 0.45 nm 的衍射峰的强度要高于谱图 C 的, 表明高 pH 的样品中碳纳米管的含量相对较高。由布拉格方程可以计算出(002)层面的平均层间距 d_{002} 为 0.336 nm, 这一结果同 TEM 照片中估算出的结果是一致的。此外, 还可以注意到谱图 D 中金属 Co 的(111)和(200)衍射峰相对于粘土的 0.45 nm 的衍射峰的强度都强于谱图 C 中的相应峰, 而谱图 B 中基本观察不到很明显的 Co 单质的衍射峰。因此, 这里通过 XRD 再一次证明了低 pH 值下只能生

长出很少量的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒，因而在下一步的 CVD 生长中也不会还原出很多的 Co 催化颗粒供碳纳米管生长。但 pH 值并不是越高越好，当 pH 值高于 9.5 时反而不利。所以，前述的“高 pH 值”指的是 9.5 以下的偏高的 pH 值。

本发明的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料及其制备方法相比于现有技术具有下述有益效果：

1) 本发明的碳纳米管是以纳米粘土作为载体生长的。由于纳米粘土也是优良的聚合物增强剂，用较低的添加量就可以显著提高聚合物的物理、化学和力学性能，所以采用本发明的制备的碳纳米管不需要再进行传统的分离载体的步骤，可以直接将这种特殊的碳纳米管/纳米粘土纳米复合材料添加到基体当中。

2) 由于本发明制备的碳纳米管 / 纳米粘土纳米复合材料中的碳纳米管可以和纳米粘土片层相连形成网状结构，即彼此间形成机械锁定 (mechanical locking)，从而不仅可以解决通常碳纳米管在聚合物基体中的团聚和难分散问题，而且使制备的复合材料结合了碳纳米管和纳米粘土作为增强剂的双重优势，从而能更有效地增加基体的性能；

3) 采用本发明的方法生长出的碳纳米管和纳米粘土相连形成网状结构，同时纳米粘土层间也因生长了碳纳米管而使纳米粘土的主晶面层间距增加，打乱了纳米粘土的高度有序的层状结构，这对于制备纳米复合材料时在基体中形成剥离状的纳米粘土(exfoliated nanolcay)也是有益的，从而可有效地起到增强复合材料的作用。

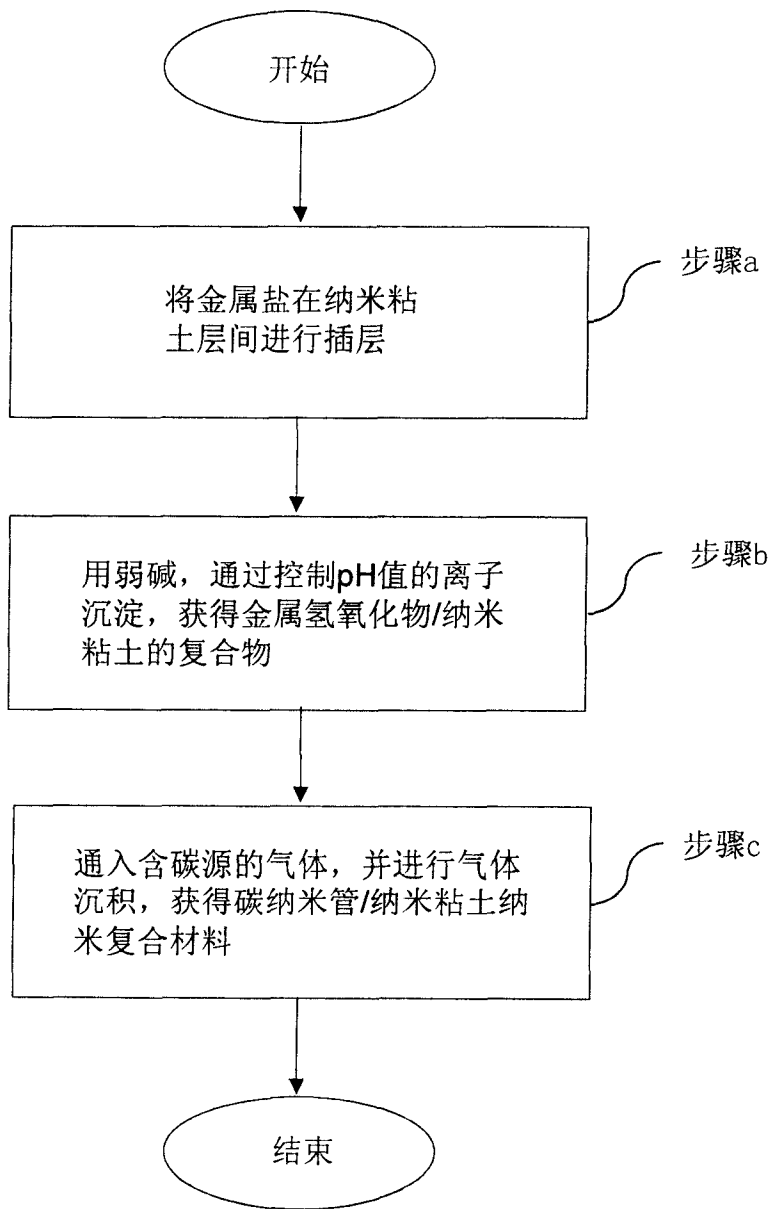


图1a

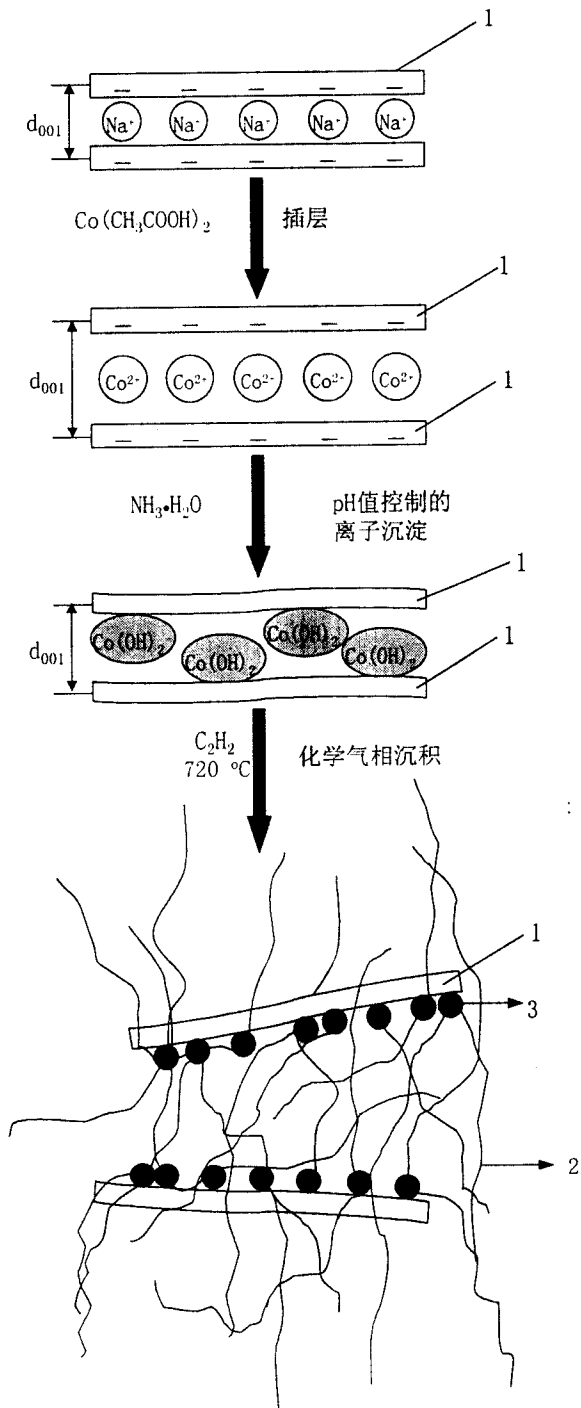


图1b

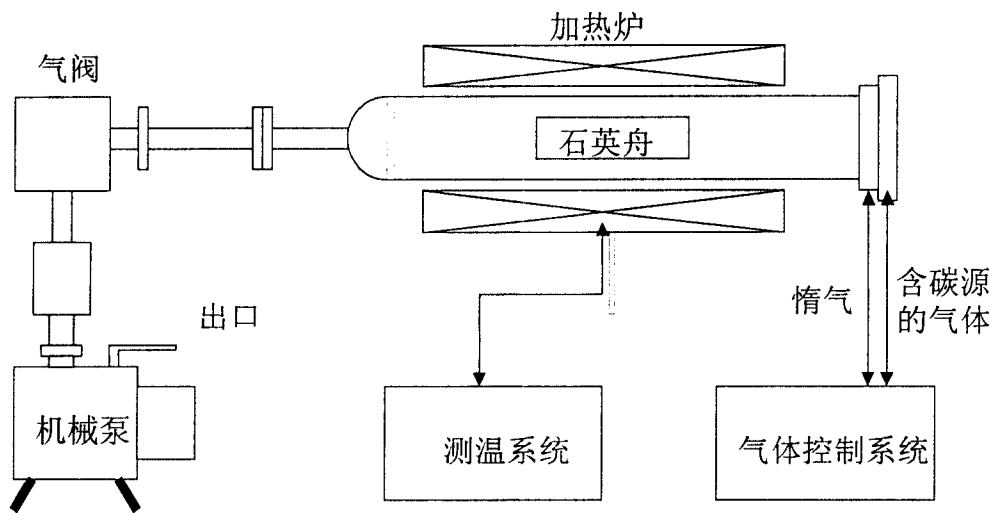


图2

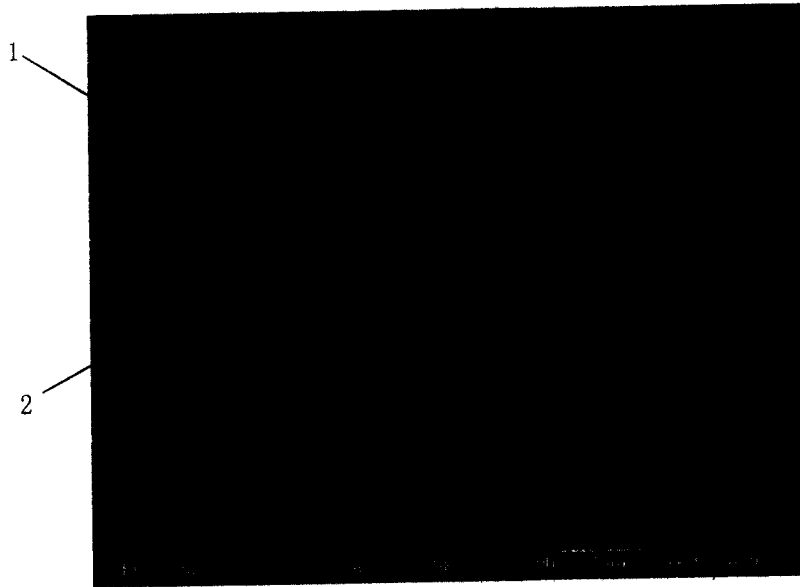


图3a

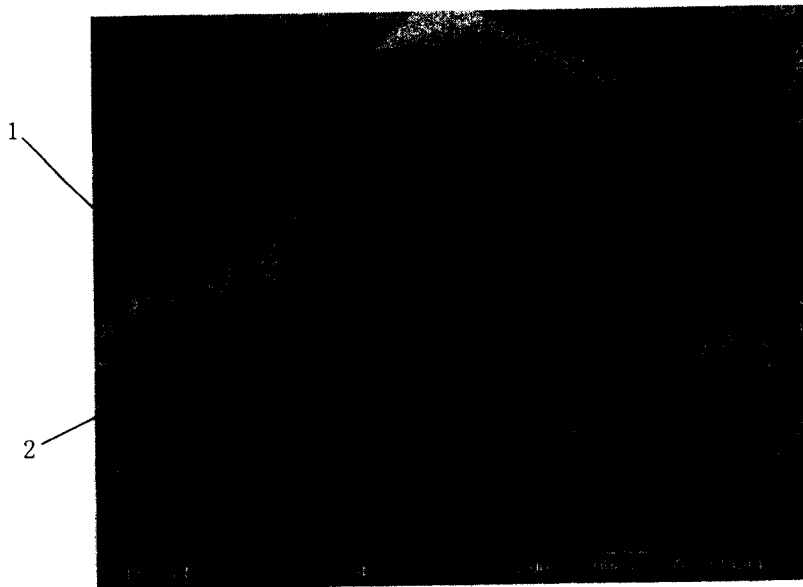


图3b

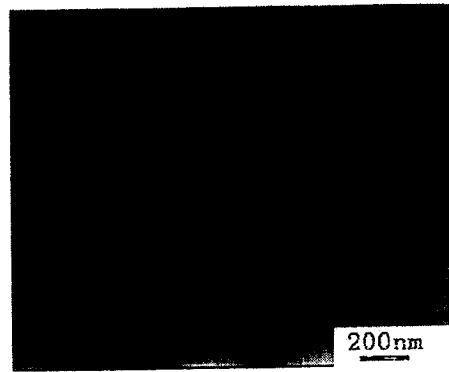


图4a

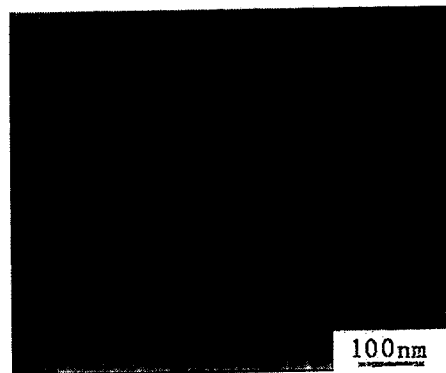


图4b

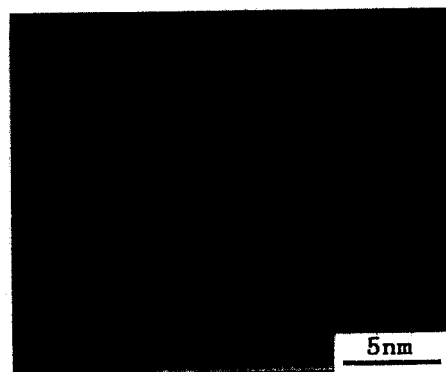


图4c

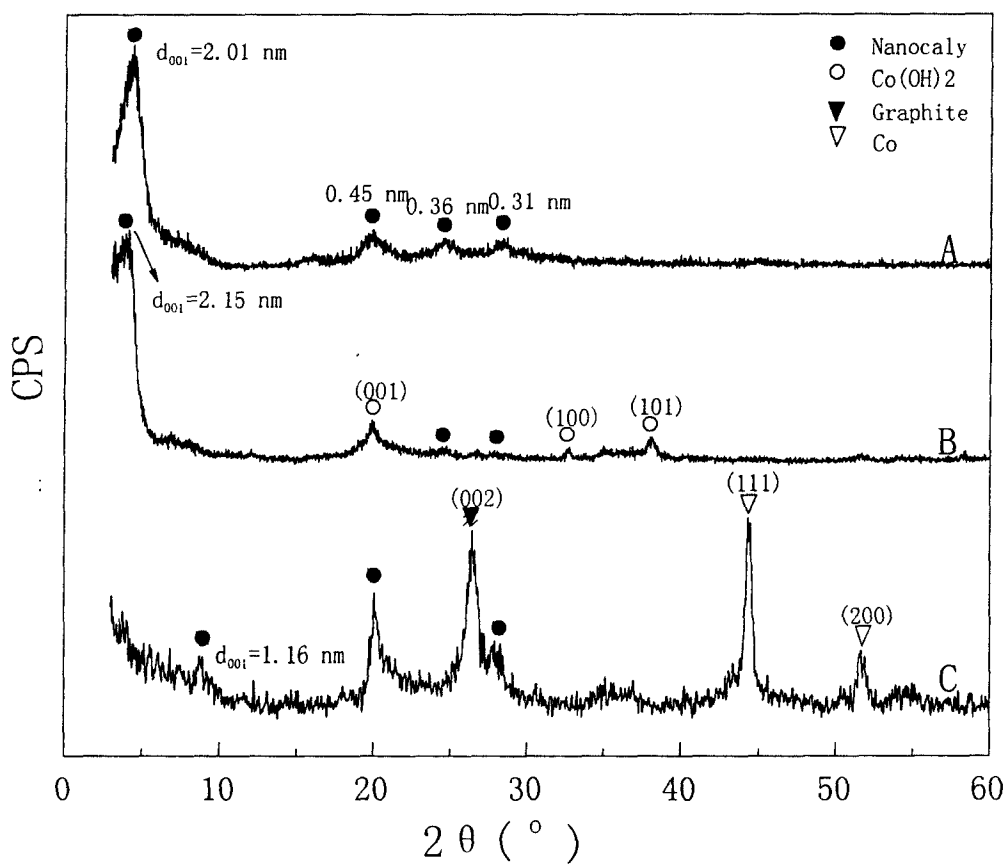


图5

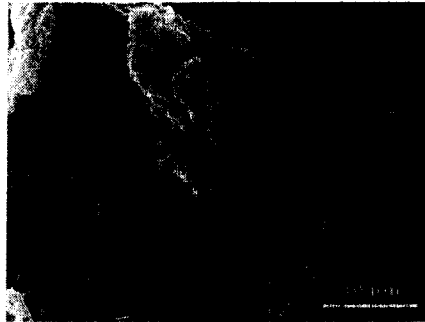


图6a



图6b



图6c

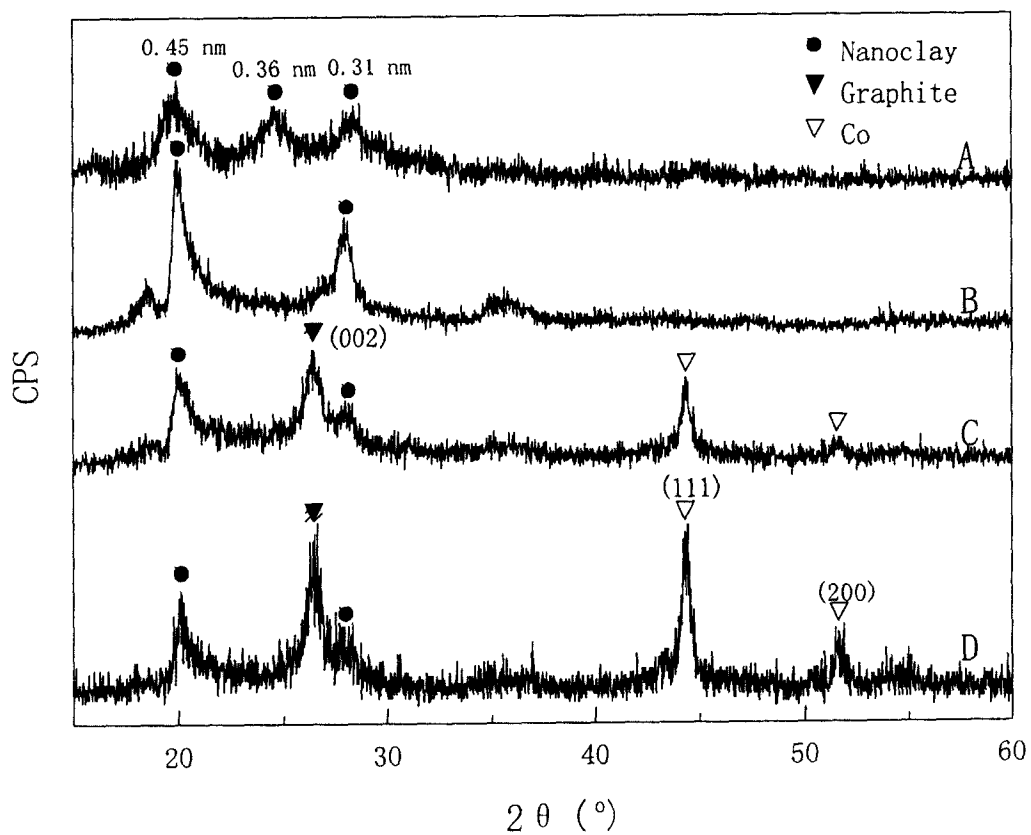


图7

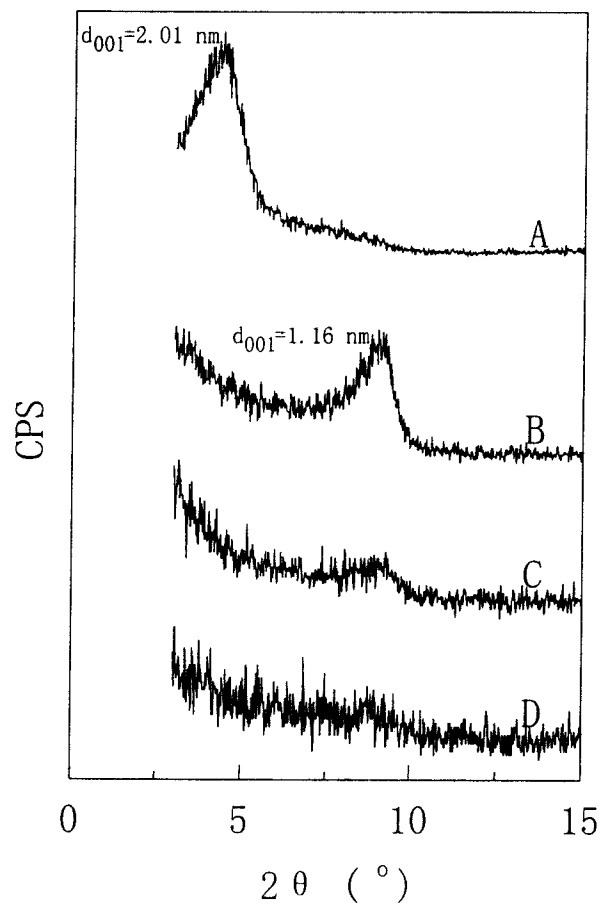


图8