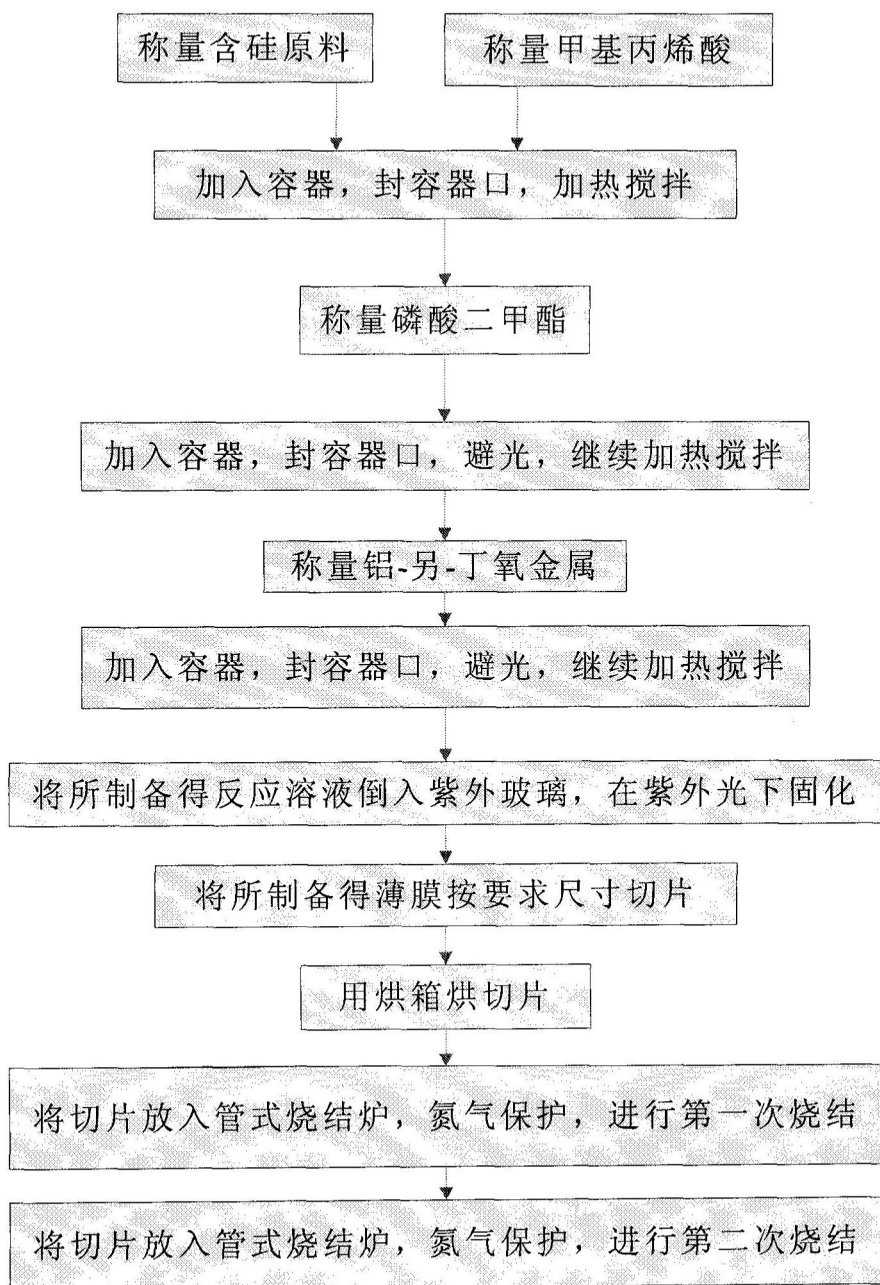


[0001] 本发明提出了一种增强型单壁碳纳米管的制备方法,主要解决现有技术制备的单壁碳纳米管典型直径小、纯度低及制备工艺苛刻的问题。其制备过程为:(1)按每升的反应容器空间,称量50~100克聚-脲-甲基-乙烯基-硅氨烷,再称量2.5~5克甲基丙烯酸,在85~96℃第一次加热搅拌10分钟;再称量2~4克磷酸二甲酯,在避光下第二次加热搅拌20分钟;再称量1~5克的铝-另-丁氧金属,在避光下第三次加热搅拌10分钟,得到反应溶液;(2)用紫外光固化反应溶液得到薄膜;(3)将薄膜切片并烘干后放入管式烧结炉,在氮气保护下进行两次烧结,制备出径2~6纳米、长8~25纳米的单壁碳纳米管。本发明具有工艺简单、周期短,常压制备的优点,适于工业化生产。



1. 一种增强型单壁碳纳米管的制备方法,包括如下工艺步骤:

(1)用电子天平,按每升的反应容器空间,称量50~100克的含硅原料,放入容器中;

(2)按每升的反应容器空间,再称量2.5~5克的甲基丙烯酸,放入容器中,并将容器放在磁力搅拌加热电炉上,在磁力转子的协助下,进行加热搅拌,其中,加热搅拌时间为10分钟,加热温度为85~96℃;

(3)按每升的反应容器空间,再称量2~4克的磷酸二甲酯,放入容器中,保持加热温度不变,继续搅拌20分钟;

(4)按每升的反应容器空间,再称量1~5克的铝~另-丁氧金属,放入容器中,保持加热温度不变,继续搅拌10分钟,得到反应溶液;

(5)将反应溶液倒入两片紫外玻璃的中间,在功率为400W的紫外光下固化10分钟,获得薄膜;

(6)将薄膜按所要求尺寸切片,放入烘箱中烘干,其中,加热温度为95~100℃,加热时间为24小时;

(7)将烘干后的切片装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第一次烧结;其中,烧结工艺为:从室温~400℃,升温速率为0.1~2.0℃/分钟,在400℃,保温0.95~1.1小时,然后,从400℃~1000℃,升温速率为0.1~1.6℃/分钟,在1000℃,保温3.5~5小时,然后在氮气保护下以0.5~10℃/分钟的速率降温至室温;

(8)将第一次烧结后的切片,再次平放着装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,将装好切片的坩埚放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第二次烧结;其中,烧结工艺为:从室温升温到1000℃,升温速率为0.1~3.0℃/分钟;从1000℃继续升温到最高温度,升温速率为0.06~1.5℃/分钟;在最高温度为1100℃~1250℃下,保温3~6小时;然后在氮气保护下以0.5~7℃/分钟的速率降温至室温,取出切片。

2. 根据权利要求1所述的增强型单壁碳纳米管的制备方法,其特征在于:所述的硅原料,是指聚-脲-甲基-乙烯基-硅氮烷,其英文名称为poly-urea-methyl-vinyl-silazane。

3. 根据权利要求1所述的增强型单壁碳纳米管的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中将容器放在磁力搅拌加热电炉上搅拌,是在对容器在加入原料后,用透明薄膜封住容器口的情况下,再进行加热搅拌。

4. 根据权利要求1所述的增强型单壁碳纳米管的制备方法,其特征在于所述步骤(3)~(4)中继续搅拌,是在对容器在每次加入原料后,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下进行加热搅拌。

增强型单壁碳纳米管的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工材料技术领域,更具体地说,本发明涉及一种增强型单壁碳纳米管的制备方法,用此方法制备的增强型单壁碳纳米管用于民用和军用的电力、电子设备、电器设备等的电子材料,以及用于民用和军用的航空航天飞行器在恶劣环境下通讯、遥测、制导、引爆等无线电系统能正常工作的一种电子材料。

背景技术

[0002] 碳纳米管是日本科学家Iijima于1991年发现的纳米材料。当时,Iijima在用电弧蒸发石墨电极制备C₆₀的实验产物中,意外地发现了另一种产物,经高分辨电子显微镜分析得知,该产物是由多层石墨片同心卷曲而成的中空管,直径为4nm~30nm,长约1 μm。后来人们根据管子的直径将其命名为碳纳米管,根据碳纳米管中石墨层的数量将碳纳米管分为:单壁碳纳米管、多壁碳纳米管。

[0003] 由于碳纳米管具有奇特的结构和物理、化学性质,因而被认为是具有重要理论研究和应用研究价值的纳米材料。例如:

[0004] 1.将碳纳米管应用于储氢和高能电池、用作扫描探针显微镜的探针和原子力显微镜的探针、制作场效应三极管和单电子三极管、非线性光致发光、制作阴极射线发光像元管,用于化学或生物传感器,用于行波管微波功率放大器件、平行电子束光刻系统、真空发光管、X射线管等的场发射电子源、以及其它真空纳电子器件等。

[0005] 2.碳纳米管复合材料的实际应用也已近在咫尺,诸如新型导电高分子材料、多功能聚合物复合材料、导电金属基复合材料以及高断裂应力陶瓷材料等。并可望将其应用于航空航天飞机的辐射防护、散热涂层、散热放电、高强度/轻质部件、热引擎元件;民用、军用飞机的防冻涂层、防雷击保护、应力传感器;民用、军用笔记本电脑的有机发光二极管、高强度/轻质部件、导电陶瓷;民用、军用汽车的聚合物涂层、热引擎元件;民用、军用防污涂料、防紫外线涂层等。

[0006] 碳纳米管的可控制备是目前碳基电子学发展中亟待解决的瓶颈问题,国际半导体路线图委员会2009年所提出的碳纳米管基电子学发展中的五大挑战中的前两个挑战分别是碳纳米管的性质可控生长和方向、位置的可控生长。

[0007] 目前国内外制备碳纳米管的方法主要是:激光烧蚀法、电弧放电法、化学气相沉积法。但这些方法还需要不断的完善和探索。例如:

[0008] (1)电弧法制备单壁碳纳米管:

[0009] 这种方法是在石墨棒里先钻一个轴向的孔洞,然后填满致密的金属和石墨混合物粉体作为阳极,通过复合阳极中石墨和金属的共蒸发来制备。碳和金属的混合蒸气逃离电极间隙,冷凝进入产物中,产物进入反应器表面并沉积在上面。按照沉积区域,产物可以分为三种不同的结构形态。在圆柱状沉积物的周围形成了被称为围巾状的海棉形软带,占产物重量的20%;腔壁上的相对硬度较大的布状碳灰占70%;剩下的10%是悬在阳极和腔壁之间的网状结构。这三种不同的结构形态均由不同含量的单壁碳纳米管、富勒烯、无定形

碳、空的和填充金属的多层多面体颗粒、金属粒子以及纳米和微米尺度的石墨颗粒组成。显然,如何提高产物的选择性和如何进行特定生产仍是一个挑战。

[0010] (2)激光烧蚀法制备单壁碳纳米管:把掺杂有少量Ni和Co的石墨棒作为靶材,放入管式炉中加热到1200℃,用强脉冲轰击靶材,使其得以蒸发,同时,反应室一端通入流动的氩气,把生长的碳纳米管带到管中另一端,沉积到水冷的铜收集器上,制备出单壁碳纳米管。但这样所制备出的单壁碳纳米管,它们大多以纳米管束的形式存在,每束碳纳米管有几十根,靠范德华力结合在一起。并且,由此得到的单壁碳纳米管的质量对包括光强、过程温度和尺寸、载气成分、压力以及气流条件在内的十余个外部控制参数十分敏感。

[0011] (3)化学气相沉积法制备单壁碳纳米管:

[0012] 中国科学院金属研究所的“氧辅助浮动催化剂直接生长半导体性单壁碳纳米管的方法”(申请号:201110258881.3;申请日:2011.09.02):以二茂铁为催化剂前驱体、适量的硫粉为生长促进剂、氢气为载气、在一定温度下同时通入碳源气体和微量氧气进行单壁碳纳米管的生长,最终获得直径分布在1.4~1.8nm之间的单壁碳纳米管。

[0013] 同济大学的“一种高温化学气相沉积法连续合成单壁碳纳米管的方法”(申请号:201010228368.5;申请日:2010.07.12):在刚玉管反应器中,通入惰性气体,升温到1300~1500℃;通入催化剂、碳源和添加剂的混合溶液,通入噻吩、惰性气体;在刚玉管反应器出口收集产物;并平铺于刚玉舟中,置入刚玉管反应器,进行热处理,以10℃/min的速率使炉温升至400~500℃并保温1小时;将刚玉管两端封闭并通入惰性气体,以10℃/min的速率将炉温升温至800℃~900℃保温1h;通氩气降至室温,产物与稀盐酸反应,再次过滤、洗涤、干燥。

[0014] 海珀里昂催化国际有限公司的“单壁碳纳米管的制备方法”(申请号:200580046664.0;申请日:2005.11.16;优先权:2004.11.16US 60/628,498;2004.11.24US 60/630,946;2004.11.24US 60/630,781;国际申请:2005-11-16PCT/US2005/041622):含碳气体与负载金属催化剂在产生至少90%的单壁碳纳米管和每克金属催化剂产生至少1克单壁碳纳米管的反应条件下接触。载体材料可在150~600℃的温度煅烧,并可以具有至少一个氧化的平表面。反应条件包括小于10个大气压的压力和低于800℃的温度。

[0015] Smalley等(美国专利:US 6692717):用CO和乙烯等作为原料气,在石英舟装载Al₂O₃负载Fe和Mo等过渡金属的催化剂的管式反应器中,在800~850℃反应可得单壁碳纳米管。

[0016] Smalley等(美国专利:US 6761870):在高压(约30大气压)下,以CO为原料,在卧式悬浮床中以Fe(CO)₅、Ni(CO)₄、Fe(C₅H₅)₂为催化剂前驱物,热分解得无载体的金属纳米粒子作催化剂,在约1000℃催化分解得单壁碳纳米管。

[0017] David Moy等(美国专利:US 6827919):用含1~6碳原子的分子作原料,用含过渡元素化合物的气体分解得无载体的过渡金属气溶胶粒子作催化剂,催化分解可得单壁碳纳米管。

[0018] 中国科学院上海硅酸盐研究所的“一种连续合成单壁碳纳米管的方法”(申请号:02137403.1;申请日:2002.10.11):其特征在于以含氢的载气连续地将正硅酸乙酯和二茂铁带入高温反应区,经原位反应生成具有催化效应的铁-二氧化硅的纳米复合粒子,在直接催化气氛中使原料分解得到的碳形成连续单壁纳米管;所述高温反应区温度为900~1200℃,载气由氢气和稀释气体组成,其中氢气所占的摩尔百分比为5~85;反应区的持续时间为

20-60分钟,含氢载气的总流量为800-2400ml/min,正硅酸乙酯流量为20-100mg/min,二茂铁的流量为0.3-3mg/min。所得到的单壁碳纳米管的直径在2nm左右,以束的形式存在,长度为数微米到数十微米。

[0019] 通常,由于单壁碳纳米管和多壁碳纳米管相比,缺陷更少并因此和直径相似的多壁碳纳米管相比强度更高、导电性更好,所以在应用中具有优选性。单壁碳纳米管和多壁碳纳米管相比出现缺陷的可能性小,是因为多壁碳纳米管通过在不饱和碳键之间形成桥而能在出现偶然缺陷时保存下来,而单壁碳纳米管缺乏用来补偿这些缺陷的相邻壁。但是,目前用上述方法制备的单壁碳纳米管却存在以下主要问题:

[0020] 1)大多数的单壁碳纳米管以纳米管束的形式出现,每束碳纳米管有几十根,靠范德华力结合在一起。若想获得分散性好的单壁碳纳米管,现有化学和物理方法对碳纳米管束的分离过程中对单壁碳纳米管本征结构带来破坏,并使制备工艺过程更加复杂。

[0021] 2)实验观察到的单壁碳纳米管的典型直径仅在0.4nm~2nm之间,单壁碳纳米管的直径为3nm的也有报道。更大直径的单壁碳纳米管的制备,成为目前单壁碳纳米管的制备面临的一大技术难点。已有的理论模拟计算表明,当单壁碳纳米管的管径大于2纳米后,单壁碳纳米管的性质趋于更加稳定。例如,韩强等的理论计算表明:当单壁碳纳米管的管径大于2纳米时,剪切模量对管径变得不敏感。当管径较大时,单壁碳纳米管的剪切模量近似等于石墨的剪切模量。并且,要使单壁碳纳米管发生相同的变形,则直径较大的单壁碳纳米管需要较高的载荷。Iijima等研究了单壁碳纳米管的弯曲屈曲曲率随管长、直径以及螺旋性的变化关系,他们的研究表明:临界曲率与管长无关,而且当单壁碳纳米管的直径大于2纳米时,碳纳米管的螺旋性对碳纳米管力学性能的影响小于1%,几乎可以忽略。因此,现有的制备方法得到的典型直径在0.4nm~2nm的单壁碳纳米管,其性质存在不稳定的问题。

[0022] 3)单壁碳纳米管存在大量无定型碳和多壁碳纳米管,纯度较低。

[0023] 4)制备工艺苛刻,例如:化学气相沉积法中要求10个大气压的高压和高温。激光烧蚀法要求激光照射。电弧放电法要求“电弧放电”。

发明内容

[0024] 本发明的目的在于针对上述已有技术存在的问题,提出一种增强型单壁碳纳米管的制备方法,以简化制备工艺、提高单壁碳纳米管的纯度、消除单壁碳纳米管的纳米管束、增强单壁碳纳米管的单根分散性、实现直径大于2纳米的单壁碳纳米管的制备。

[0025] 为实现上述目的,本发明包括如下步骤:

[0026] (1)用电子天平,按每升的反应容器空间,称量50~100克的含硅原料,放入容器中;

[0027] (2)按每升的反应容器空间,再称量2.5~5克的甲基丙烯酸,放入容器中,并将容器放在磁力搅拌加热电炉上,在磁力转子的协助下,进行加热搅拌,其中,加热搅拌时间为10分钟,加热温度为85~96℃;

[0028] (3)按每升的反应容器空间,再称量2~4克的磷酸二甲酯,放入容器中,保持加热温度不变,继续搅拌20分钟;

[0029] (4)按每升的反应容器空间,再称量1~5克的铝-另-丁氧金属,放入容器中,保持加热温度不变,继续搅拌10分钟,得到反应溶液;

[0030] (5)将反应溶液倒入两片紫外玻璃的中间,在功率为400W的紫外光下固化10分钟,获得薄膜;

[0031] (6)将薄膜按所要求尺寸切片,放入烘箱中烘干,其中,加热温度为95~100℃,加热时间为24小时;

[0032] (7)将烘干后的切片装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第一次烧结;其中,烧结工艺为:从室温~400℃,升温速率为0.1~2.0℃/分钟,在400℃,保温0.95~1.1小时,然后,从400℃~1000℃,升温速率为0.1~1.6℃/分钟,在1000℃,保温3.5~5小时,然后在氮气保护下以0.5~10℃/分钟的速率降温至室温;

[0033] (8)将第一次烧结后的切片,再次平放着装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,将装好切片的坩埚放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第二次烧结;其中,烧结工艺为:从室温升温到1000℃,升温速率为0.1~3.0℃/分钟;从1000℃继续升温到最高温度,升温速率为0.06~1.5℃/分钟;在最高温度为1100℃~1250℃下,保温3~6小时;然后在氮气保护下以0.5~7℃/分钟的速率降温至室温,取出切片。

[0034] 所述步骤(1)中的硅原料,是指聚-脲-甲基-乙烯基-硅氮烷,其英文名称为poly-urea-methyl-vinyl-silazane。

[0035] 所述步骤(2)中将容器放在磁力搅拌加热电炉上搅拌,是在对容器在加入原料后,用透明薄膜封住容器口的情况下,再进行加热搅拌。

[0036] 所述步骤(3)~(4)中将容器放在磁力搅拌加热电炉上搅拌,是在对容器在每次加入原料后,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下进行加热搅拌。

[0037] 与现有技术相比较,本发明具有以下特点:

[0038] 1.实验测试表明,用本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,其单壁碳纳米管的长度为8纳米~25纳米,直径为2纳米~6纳米,克服了现有的制备技术得到的单壁碳纳米管的典型直径仅在0.4纳米~2纳米之间的局限。

[0039] 2.实验测试表明,用本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,其单壁碳纳米管的分散性好、没有成束现象,克服了现有化学和物理方法,在分离碳纳米管束过程中,对单壁碳纳米管本征结构破坏严重、过程复杂的缺陷。

[0040] 3.实验测试表明,用本发明方法制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,纯度高,除了单壁碳纳米管相和硅铝碳氧相外,没有其它杂相。

[0041] 4.由于本发明单壁碳纳米管相和硅铝碳氧相纳米材料的键合是通过化学手段实现,因此键合牢固。

[0042] 5.实验测试表明,用本发明方法制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,同时具有了单壁碳纳米管和硅铝碳氧纳米材料的协同效果。

[0043] 6.本发明由于在制备工艺过程中,没有高压、激光、电弧放电等苛刻条件的要求,不要求特殊设备,工艺过程简单,原料聚-脲-甲基-乙烯基-硅氮烷(poly-urea-methyl-vinyl-silazane)、甲基丙烯酸、磷酸二甲酯和铝-异-丁氧金属(Aluminum sec-butoxide)可以商业化购买到,完全适于工业化大生产。

附图说明

- [0044] 图1是聚-脲-甲基-乙烯基-硅氮烷的化学结构；
- [0045] 图2是本发明制备试样的实验装置示意图；
- [0046] 图3是本发明的制作工艺流程图；
- [0047] 图4是对本发明实施例1制备试样的用超高倍透射电镜拍摄的形貌特征照片；
- [0048] 图5是用X射线能谱仪对图4拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0049] 图6是用超高倍透射电镜对图4拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0050] 图7是对本发明实施例1制备试样用超高倍透射电镜观测拍摄出的形貌特征照片；
- [0051] 图8是用X射线能谱仪对图7拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0052] 图9是用超高倍透射电镜对图7拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0053] 图10是对本发明实施例2制备试样用超高倍透射电镜拍摄的形貌特征照片；
- [0054] 图11是用X射线能谱仪对图10拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0055] 图12是用超高倍透射电镜对图10拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0056] 图13是对本发明实施例2制备试样用超高倍透射电镜观测拍摄出的形貌特征照片；
- [0057] 图14是用X射线能谱仪对图13拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0058] 图15是用超高倍透射电镜对图13拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0059] 图16是对本发明实施例3制备试样用超高倍透射电镜拍摄的形貌特征照片；
- [0060] 图17是用X射线能谱仪对图16拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0061] 图18是用超高倍透射电镜对图16拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0062] 图19是对本发明实施例3制备试样用超高倍透射电镜观测拍摄出的形貌特征照片；
- [0063] 图20是用X射线能谱仪对图19拍摄区域的微观成份测试结果；
- [0064] 图21是用超高倍透射电镜对图19拍摄区域的电子衍射测试结果；
- [0065] 图22是对本发明制备的试样与现有方法制备的SiC试样的高温抗氧化性能对比图。

具体实施方式：

- [0066] 下面结合附图对本发明的内容作详细说明。
- [0067] 实施例1
- [0068] 步骤一，用电子天平，按每升的反应容器空间，称量80克的含硅原料，放入容器中，该含硅原料采用聚-脲-甲基-乙烯基-硅氮烷，英文名称为：poly-urea-methyl-vinyl-silazane，其是一种通用的液态热固树胶；这种聚合体包含有由硅原子和氮原子以交互顺序组成的重复单元，化学结构见图1。
- [0069] 步骤二，按每升的反应容器空间，再称量4克的甲基丙烯酸，放入容器中，用透明薄膜封住容器口，并将容器放在磁力搅拌加热电炉上，在磁力转子的协助下，进行第一次加热搅拌，其中，加热温度为92℃，搅拌时间为10分钟，该甲基丙烯酸的化学分子式为C₄H₆O₂，分子量为86.06g/mol，形状为液态，英文名称为Methacrylic acid，即：2-methyl-2-

propenoic acid;实验装置示意图见图2,在图2中:1为容器、2为磁力转子、3为磁力搅拌加热电炉。

[0070] 步骤三,在第一次加热搅拌后,去掉容器的透明薄膜封口,按每升的反应容器空间,再称量3.2克的磷酸二甲酯,放入容器中,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,继续进行第二次搅拌,搅拌时间为20分钟,其中,磷酸二甲酯固态粉末为光固化剂,其化学分子式为 $C_{12}H_{17}O_4P$,分子量为256.24g/mol,英文名称为phosphonic acid dimethyl ester,即:2,4,6-Trimethylbenzoyl。

[0071] 步骤四,在第二次加热搅拌后,去掉容器的透明薄膜封口,按每升的反应容器空间,再称量1.6克的铝-另-丁氧金属,放入容器中,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,进行第三次搅拌10分钟,得到反应溶液,其中,铝-另-丁氧金属的化学分子式为 $C_{12}H_{27}AlO_3$,分子量为246.32g/mol,形状为液态,其英文名称为Aluminum sec-butoxide。

[0072] 步骤五,将反应溶液倒入两片紫外玻璃的中间,在功率为400W的紫外光下固化10分钟,获得薄膜。

[0073] 步骤六,将薄膜按所要求尺寸切片,放入烘箱中烘干,其中,加热温度为100℃,加热时间为24小时。

[0074] 步骤七,将烘干后的切片装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第一次烧结;其中,烧结工艺为:从室温~400℃,升温速率为1.2℃/分钟,在400℃,保温1小时,然后,从400℃~1000℃,升温速率为0.5℃/分钟,在1000℃,保温4小时,然后在氮气保护下以6℃/分钟的速率降温至室温。

[0075] 步骤八,将第一次烧结后的切片,再平放装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,将装好切片的坩埚放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第二次烧结;其中,烧结工艺为:从室温升温到1000℃,升温速率为2℃/分钟;从1000℃继续升温到1250℃,升温速率为0.7℃/分钟;在1250℃保温4小时;然后在氮气保护下以3.6℃/分钟的速率降温至室温,取出切片。

[0076] 实施例2

[0077] 第一步,用电子天平,称量5克的聚-脲-甲基-乙烷基-硅氨烷,放入100毫升的烧杯中。

[0078] 第二步,再称量0.25克的甲基丙烯酸,放入烧杯中,用透明薄膜封住烧杯口,并将烧杯放在磁力搅拌加热电炉上,在磁力转子的协助下,进行第一次加热搅拌,其中,加热温度为93℃,搅拌时间为10分钟。

[0079] 第三步,在第一次加热搅拌后,去掉烧杯的透明薄膜封口,再称量0.2克的磷酸二甲酯,放入烧杯中,先要用透明薄膜重新封住烧杯口,再用不透光的罩子罩住烧杯,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,继续进行第二次搅拌,搅拌时间为20分钟。

[0080] 第四步,在第二次加热搅拌后,去掉烧杯的透明薄膜封口,再称量0.1克的铝-另-丁氧金属,放入烧杯中,先要用透明薄膜重新封住烧杯口,再用不透光的罩子罩住烧杯,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,继续进行第三次搅拌,搅拌时间为10分钟,得到反应溶液。

[0081] 第五步,将反应溶液倒入两片紫外玻璃的中间,在功率为400W的紫外光下固化10分钟,获得薄膜。

[0082] 第六步,将薄膜按所要求尺寸切片,放入烘箱中烘干,其中,加热温度为95℃,加热时间为24小时。

[0083] 第七步,将烘干后的切片装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第一次烧结;其中,烧结工艺为:从室温~400℃,升温速率为1℃/分钟,在400℃,保温1.1小时,然后,从400℃~1000℃,升温速率为0.7℃/分钟,在1000℃,保温4小时,然后在氮气保护下以8℃/分钟的速率降温至室温。

[0084] 第八步,将第一次烧结后的切片,再次平放着装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,将装好切片的坩埚放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第二次烧结;其中,烧结工艺为:从室温升温到1000℃,升温速率为2.1℃/分钟;从1000℃继续升温到1100℃,升温速率为0.6℃/分钟;在1100℃保温4小时;然后在氮气保护下以3.7℃/分钟的速率降温至室温,取出切片。

[0085] 实施例3

[0086] 步骤A,用电子天平,按每升的反应容器空间,称量100克的聚-脲-甲基-乙烯基-硅氨烷,放入容器中。

[0087] 步骤B,按每升的反应容器空间,再称量5克的甲基丙烯酸,放入容器中,用透明薄膜封住容器口,并将容器放在磁力搅拌加热电炉上,在磁力转子的协助下,进行第一次加热搅拌,其中,加热温度为96℃,搅拌时间为10分钟。

[0088] 步骤C,在第一次加热搅拌后,去掉容器的透明薄膜封口,按每升的反应容器空间,再称量4克的磷酸二甲酯,放入容器中,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,继续进行第二次搅拌,搅拌时间为20分钟。

[0089] 步骤D,在第二次加热搅拌后,去掉容器的透明薄膜封口,按每升的反应容器空间,再称量5克的铝-另-丁氧金属,放入容器中,先要用透明薄膜重新封住容器口,再用不透光的罩子罩住容器,然后在避光的情况下,保持加热温度不变,继续进行第三次搅拌,搅拌时间为10分钟,得到反应溶液。

[0090] 步骤E,将反应溶液倒入两片紫外玻璃的中间,在功率为400W的紫外光下固化10分钟,获得薄膜。

[0091] 步骤F,将薄膜按所要求尺寸切片,放入烘箱中烘干,其中,加热温度为100℃,加热时间为24小时。

[0092] 步骤G,将烘干后的切片装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第一次烧结;其中,烧结工艺为:从室温~400℃,升温速率为1.3℃/分钟,在400℃,保温1.1小时,然后,从400℃~1000℃,升温速率为0.4℃/分钟,在1000℃,保温4小时,然后在氮气保护下以5℃/分钟的速率降温至室温。

[0093] 步骤H,将第一次烧结后的切片,再次平放着装入刚玉坩埚,每层切片之间用碳铂隔开,将装好切片的坩埚放入管式烧结炉,在氮气保护下进行第二次烧结;其中,烧结工艺为:从室温升温到1000℃,升温速率为2.2℃/分钟;从1000℃继续升温到1250℃,升温速率为0.4℃/分钟;在1250℃保温4小时;然后在氮气保护下以3.8℃/分钟的速率降温至室温,

取出切片。

[0094] 本发明的效果可通过以下测试结果进一步说明：

[0095] 一.微观形貌和成分测试

[0096] 1.测试条件

[0097] 采用日本JEM-3010型高分辨透射电子显微镜进行微观形貌测试,该透射电镜的点分辨率为0.19纳米,晶格分辨率为0.14纳米。样品台:单倾台、双倾台、低背景双倾台。CCD相机为:Gatan 894,分辨率为2048×2048。

[0098] 采用OXFORD Inca X射线能谱仪进行微观成分测试,该能谱仪的成份测定范围为 ${}^5\text{B}\sim{}^{92}\text{U}$ 。

[0099] 2.测试内容

[0100] 测试1,对用本发明实施例1制备的切片,用研钵磨成粉后,在超高倍透射电镜下观测其形貌特征,结果见图4和图7;同时,采用超高倍透射电镜的配套能谱仪进行测试,结果见图5和图8;进一步做超高倍透射电镜的电子衍射测试,结果见图6和图9。

[0101] 图4表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其长度为10纳米~20纳米、直径为2纳米~5纳米,比现有方法制作的单壁碳纳米管的典型直径0.4纳米~2纳米要大。依据韩强、Iijima等的理论计算和研究结果,当单壁碳纳米管的管径大于2纳米时,单壁碳纳米管的性质趋于稳定。因此,用本发明方法制作的单壁碳纳米管,克服了现有方法制作的单壁碳纳米管的性质存在的不稳定性的问题。

[0102] 图5表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管其化学组成仅为碳C;

[0103] 图6表明,获得了衍射环,说明用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其为结晶态;

[0104] 对图6获得的衍射环,采用该超高倍透射电镜的配套分析软件进行计算,计算出的晶格参数的数值再一次表明,本发明获得了单壁碳纳米管。

[0105] 图7表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒约为1纳米。

[0106] 图8表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒的化学组成为硅铝碳氧。

[0107] 图9表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其约1纳米的增强型颗粒的衍射测试结果,没有出现衍射环或衍射斑点,说明其为无定型形态。

[0108] 测试2,对用本发明实施例2制备的切片,用研钵磨成粉后,在超高倍透射电镜下观测其形貌特征,结果见图10和图13;同时,采用超高倍透射电镜的配套能谱仪进行测试,结果见图11和图14;进一步做超高倍透射电镜的电子衍射测试,结果见图12和图15。

[0109] 图10表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其长度为8纳米~10纳米、直径为5纳米~6纳米。比现有方法制作的单壁碳纳米管的典型直径0.4纳米~2纳米要大。依据韩强、Iijima等的理论计算和研究结果,当单壁碳纳米管的管径大于2纳米时,单壁碳纳米管的性质趋于稳定。因此,用本发明方法制作的单壁碳纳米管,克服了现有方法制作的单壁碳纳米管的性质存在的不稳定性的问题。

[0110] 图11表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管其化学组成仅为碳C;

[0111] 图12表明,获得了衍射环和衍射斑点,说明用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其为结晶态。

[0112] 对图12获得的衍射环和衍射斑点,采用该超高倍透射电镜的配套分析软件进行计

算,计算出的晶格参数结果表明,获得了单壁碳纳米管。

[0113] 图13表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒约为1纳米。

[0114] 图14表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒的化学组成为硅铝碳氧。

[0115] 图15表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其约1纳米的增强型颗粒的衍射测试结果,没有出现衍射环或衍射斑点,说明其为无定型形态。

[0116] 测试3,对用本发明实施例3制备的切片,用研钵磨成粉后,在超高倍透射电镜下观测其形貌特征,结果见图16和图19;同时,采用超高倍透射电镜的配套能谱仪进行测试,结果见图17和图20;进一步做超高倍透射电镜的电子衍射测试,结果见图18和图21。

[0117] 图16表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其长度10纳米~25纳米、直径2纳米~5纳米。

[0118] 图17表明,用本发明方法制作的单壁碳纳米管其化学组成仅为碳C;

[0119] 图18表明,获得了衍射环,说明用本发明方法制作的单壁碳纳米管,其为结晶态。

[0120] 对图18获得的衍射环,采用该超高倍透射电镜的配套分析软件进行计算,计算出的晶格参数结果表明,获得了单壁碳纳米管。

[0121] 图19表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒约为1纳米。

[0122] 图20表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其增强型颗粒的化学组成为硅铝碳氧。

[0123] 图21表明,用本发明方法制作的增强型单壁碳纳米管,其约1纳米的增强型颗粒的衍射测试结果,没有出现衍射环或衍射斑点,说明其为无定型形态。

[0124] 二.高温耐氧化性能测试

[0125] 1.测试条件

[0126] 将本发明制备的切片的一面磨掉0.5微米,然后将该面朝上,平放于管式石英烧结炉中,在空气中,加热到1000℃~1200℃,并保温100小时,然后,测试该切片面被氧化的氧化层的厚度h,并用被氧化层厚度h的平方除以被加热氧化的时间t,得到k值,即: $k = (h \times h) / t$ 。

[0127] 2.测试内容

[0128] 用本发明在1250℃烧结制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料切片,进行高温耐氧化性能测试,结果见图22。

[0129] 图22表明,用本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,高温耐氧化性能要优于SiC高温陶瓷材料;图22中,SiC-1为采用化学气相沉积法制备出的SiC高温陶瓷材料,SiC-2为单晶SiC高温陶瓷材料。例如:当高温耐氧化性能实验的加热温度为1200℃时,本发明在1250℃烧结制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料切片的高温耐氧化性能实验的测试值为 $0.3 \times 10^{-18} \text{米}^2/\text{秒}$,而已有的关于高温陶瓷材料SiC的高温耐氧化性能实验的测试值约为 $1 \times 10^{-17.3} \text{米}^2/\text{秒}$ 。显然,本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料的高温耐氧化性能优良。

[0130] 综上,本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料,其单壁碳纳米管的直径为2~6纳米、长度为8~25纳米,克服了现有的制备技术得到的单壁碳纳米管的典型直径仅在0.4纳米~2纳米之间的局限。而且,实验测试表明,本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材

料,其单壁碳纳米管的分散性好、纯度高;本发明制备的增强型单壁碳纳米管纳米材料的高温抗氧化性能优良,表明本发明制备的单壁碳纳米管相和硅铝碳氧相纳米材料,同时具有了单壁碳纳米管和硅铝碳氧纳米材料的协同效果。本发明的制备方法周期短,工艺简单,常压制备,适于工业化生产。

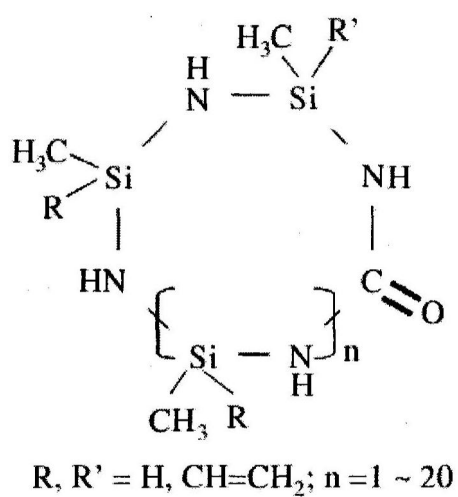


图1

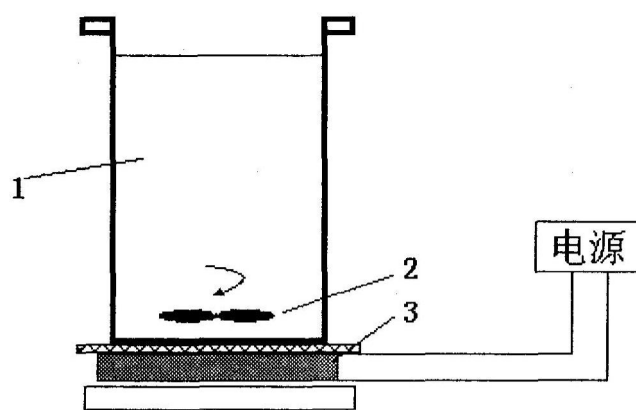


图2

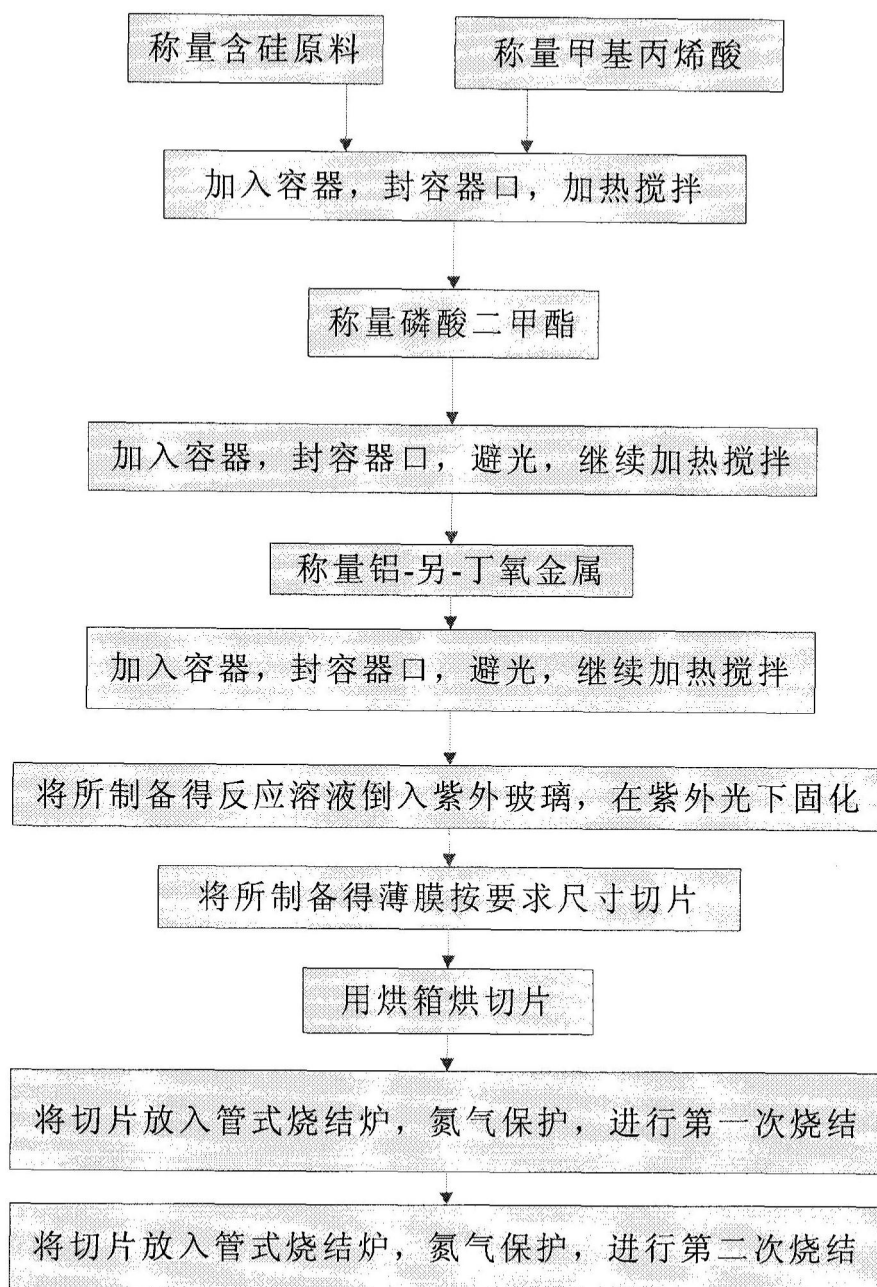


图3

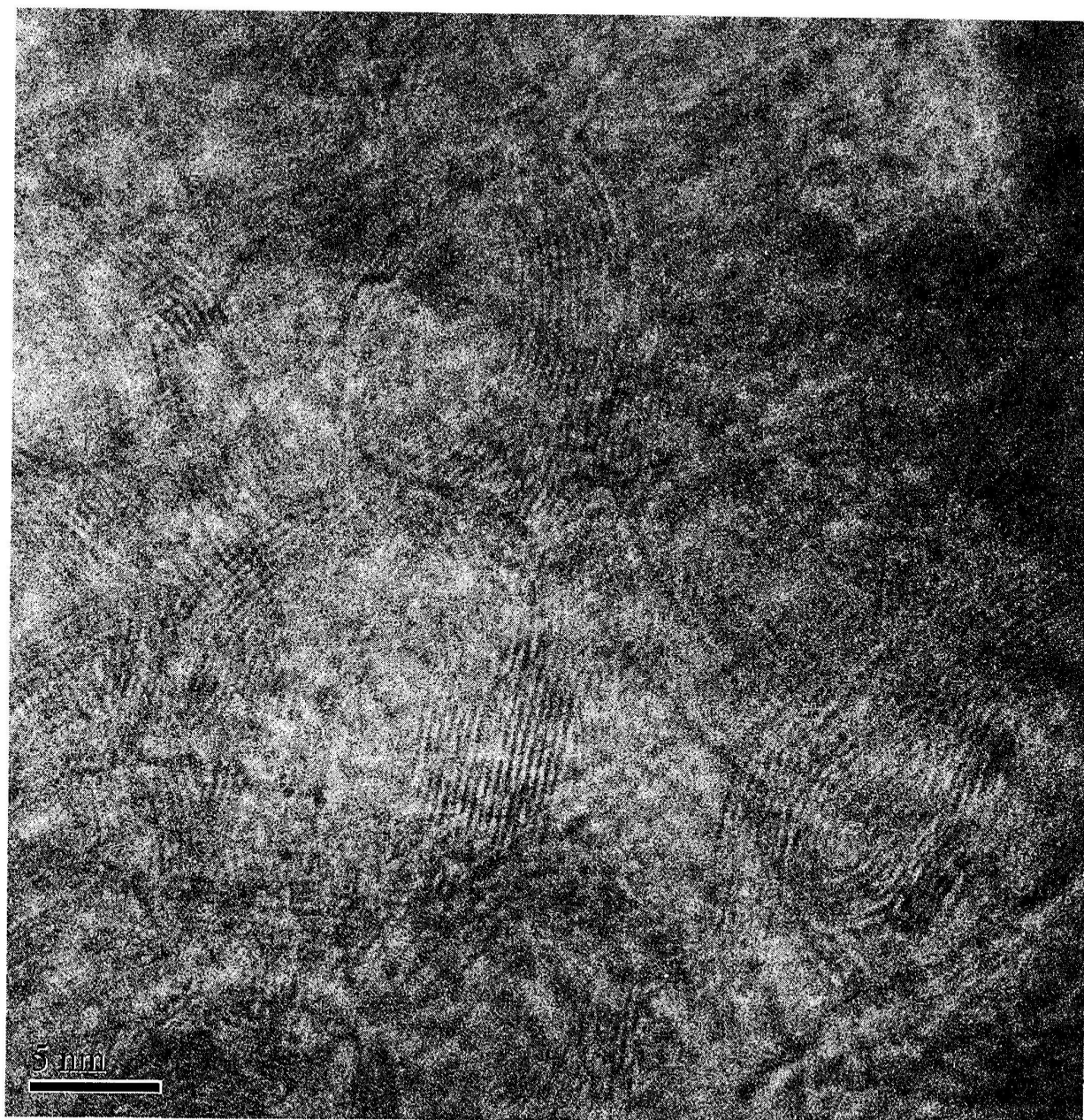


图4

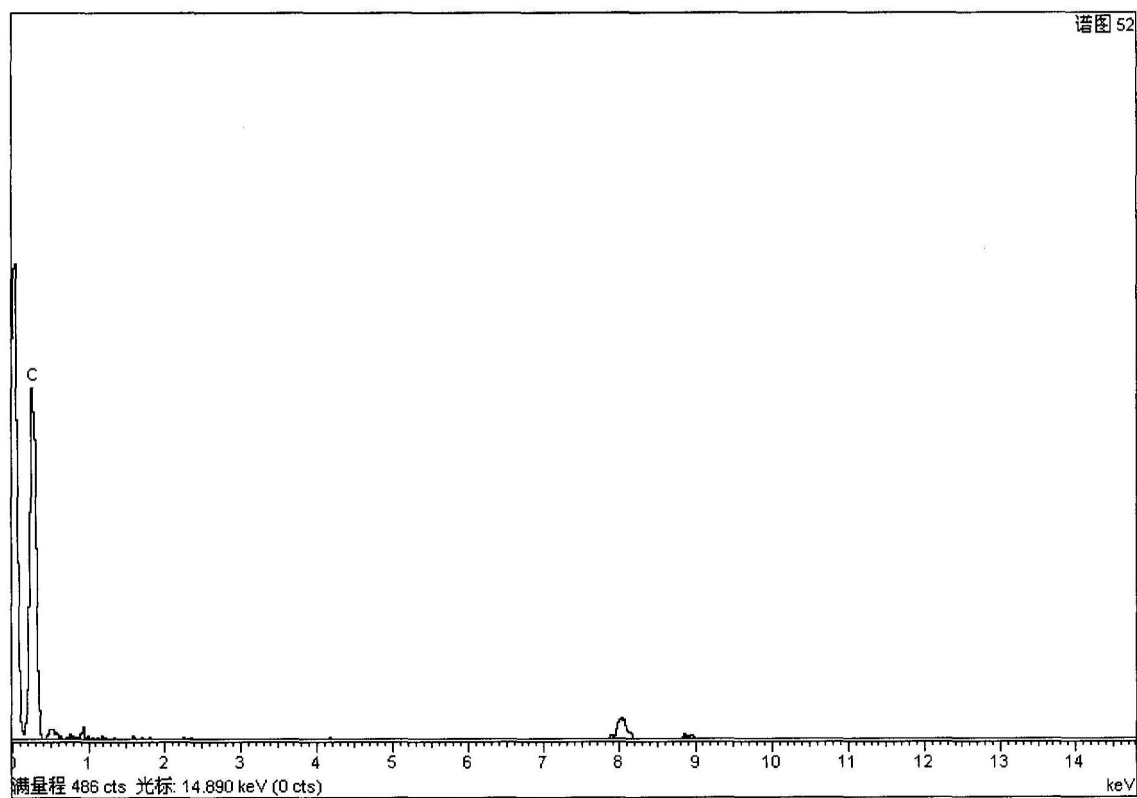


图5



图6

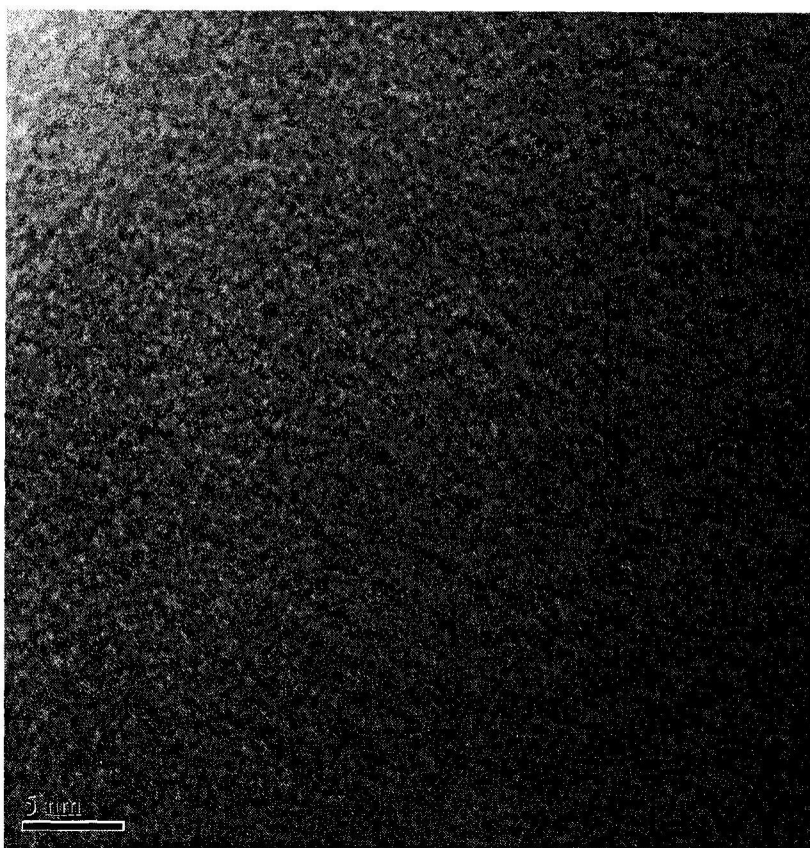


图7

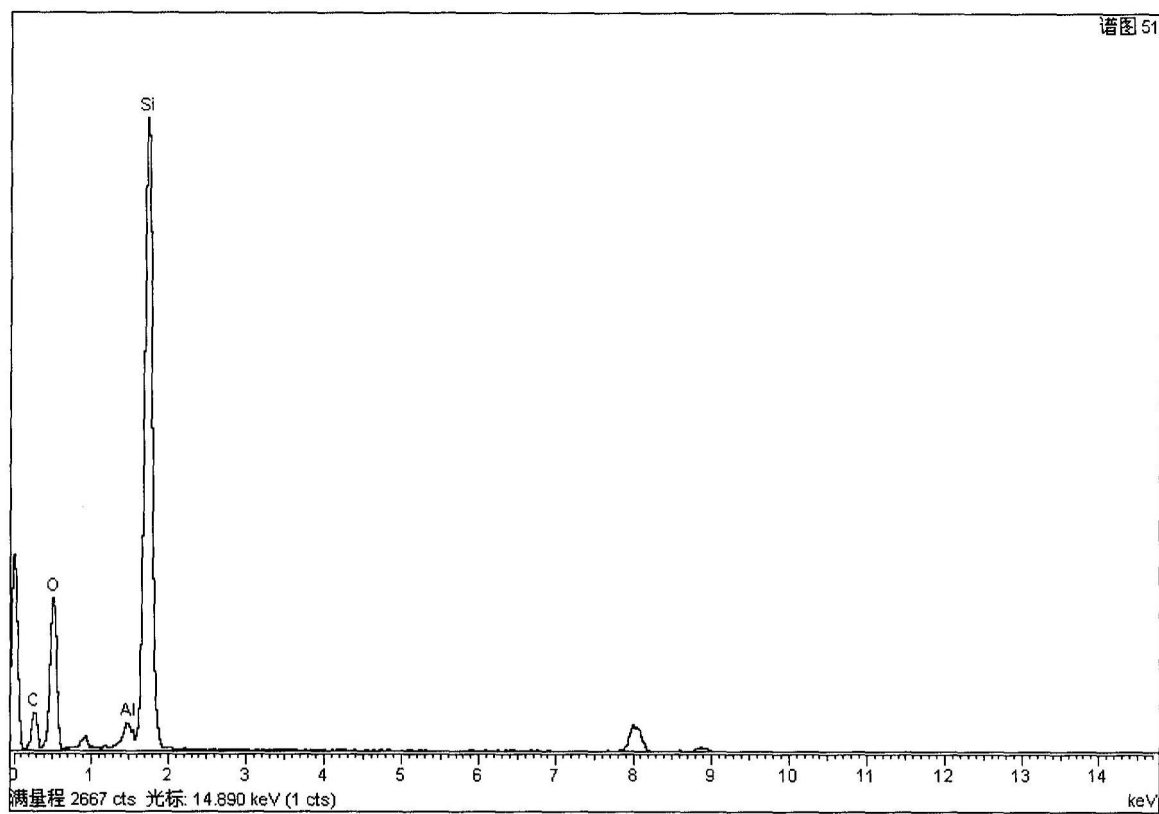


图8



图9

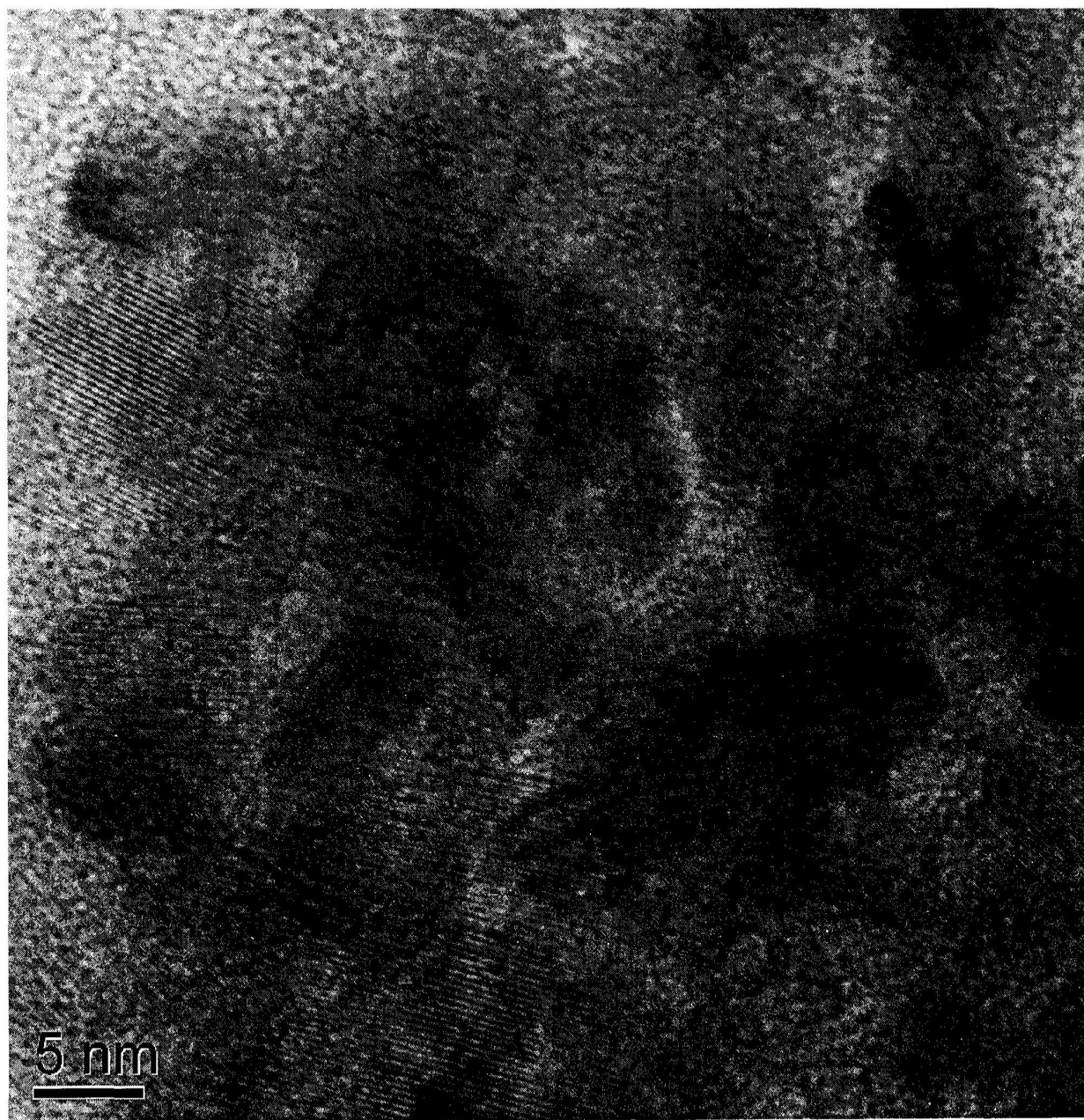


图10

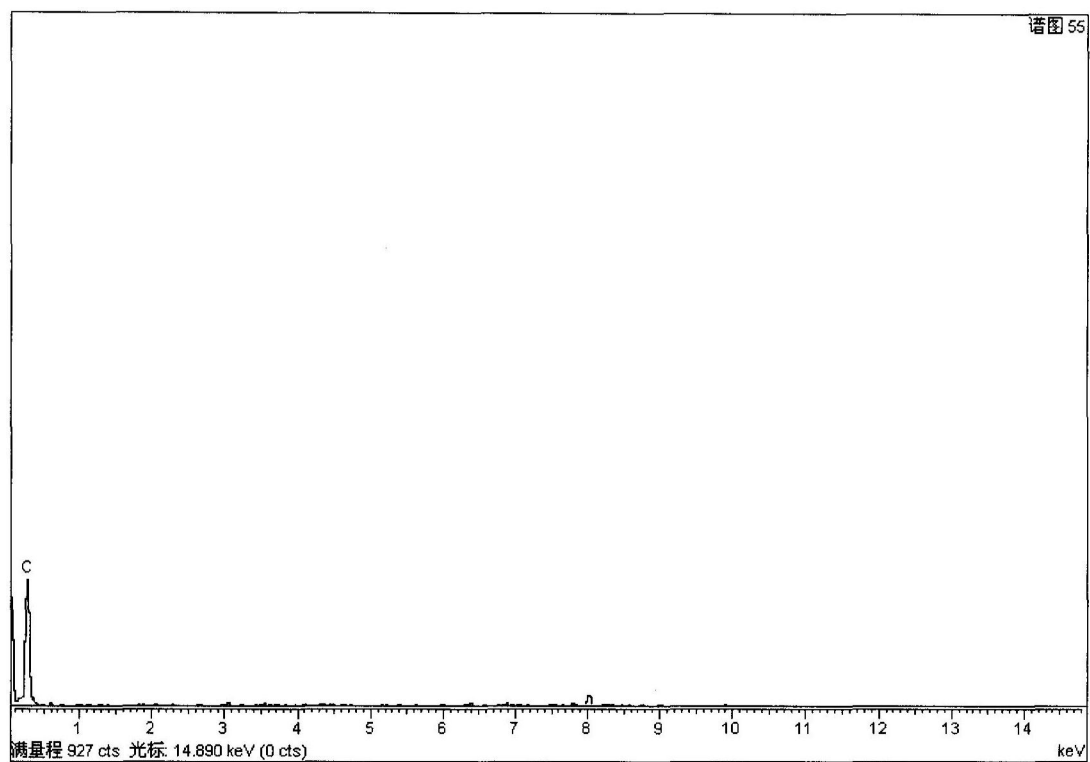


图11



图12

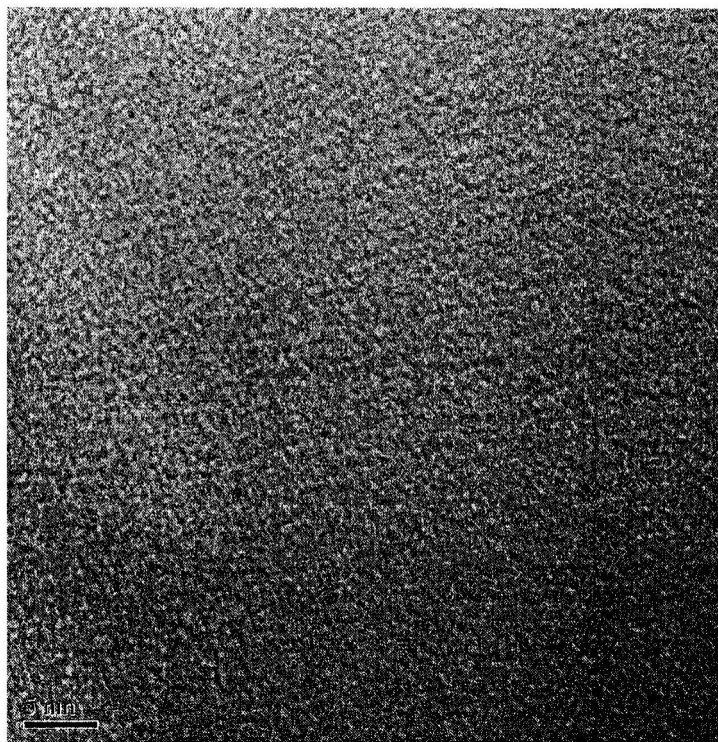


图13

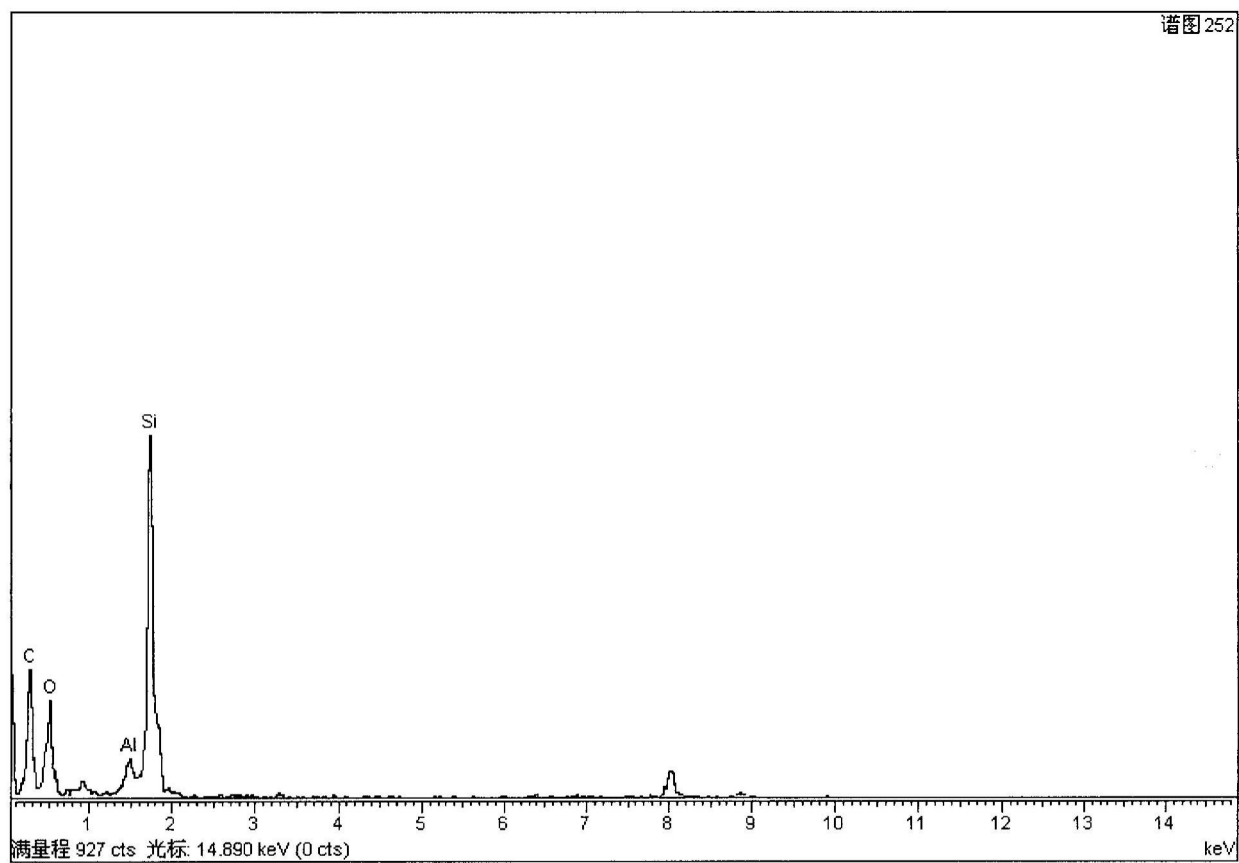


图14



图15

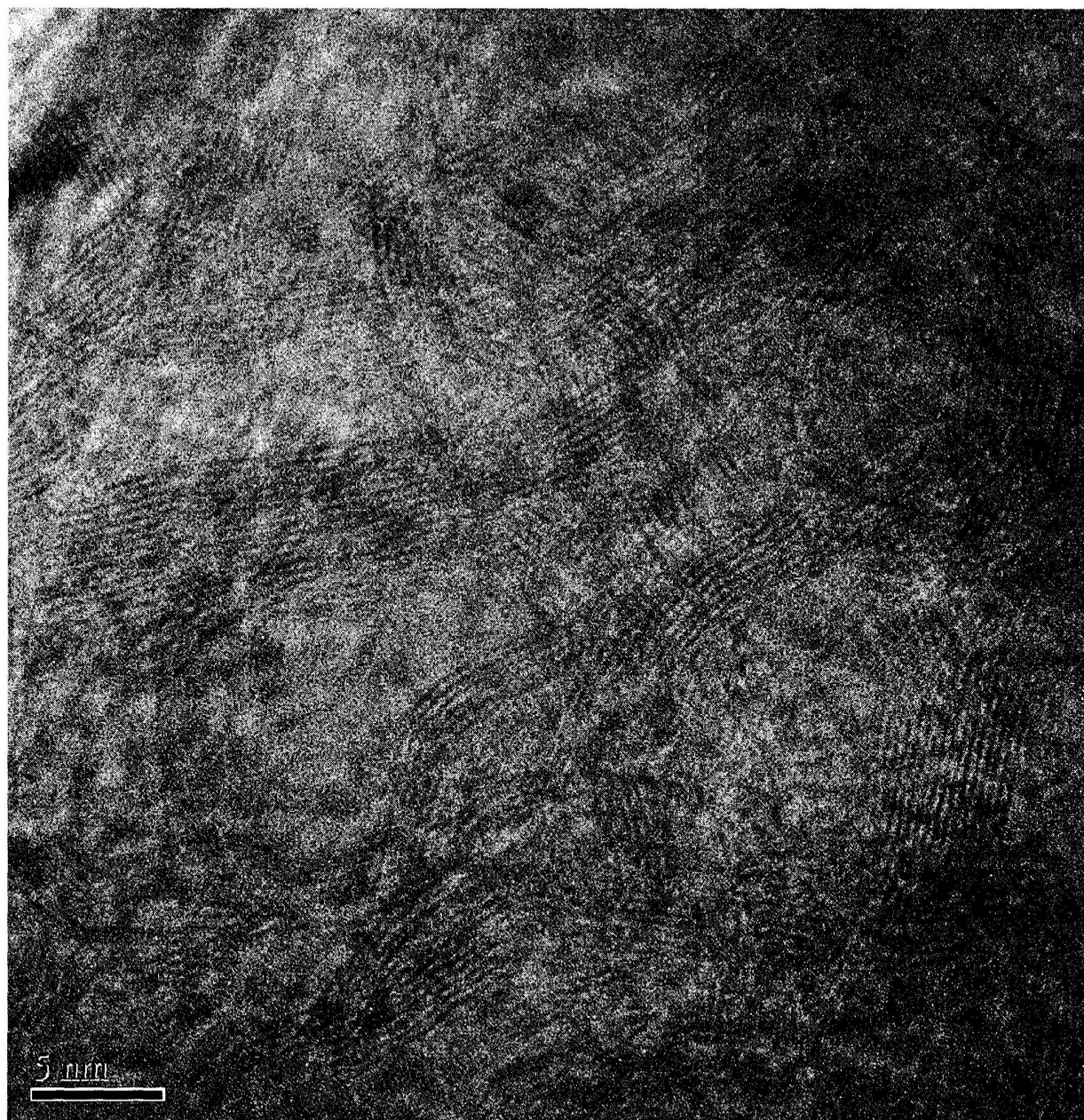


图16

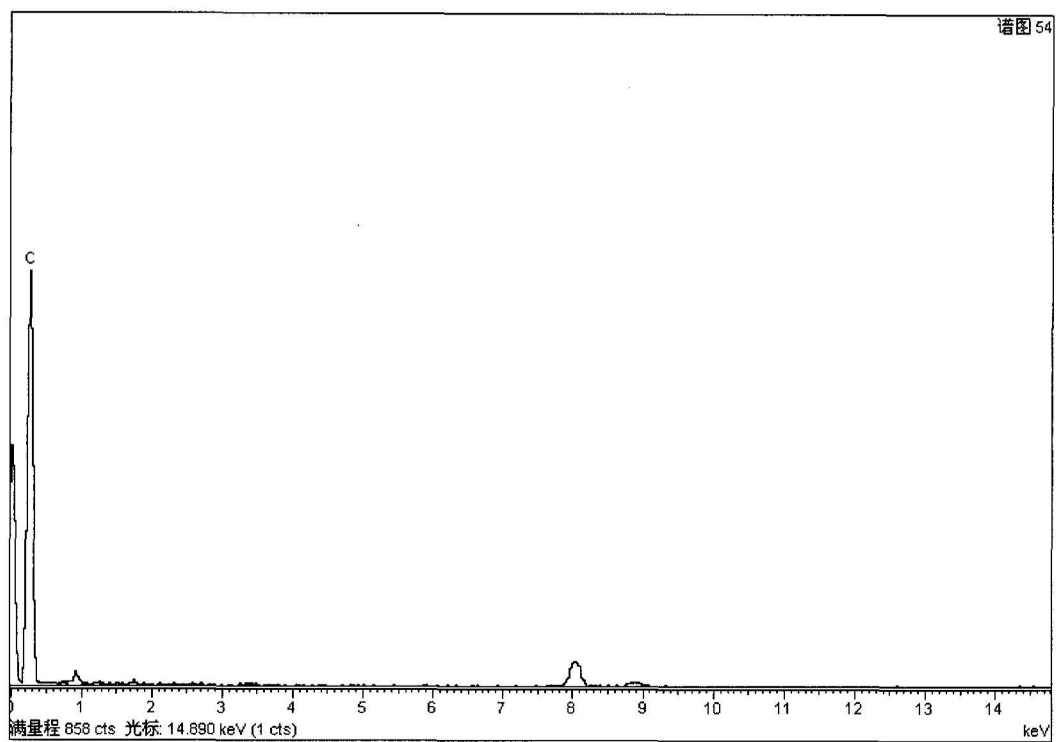


图17



图18

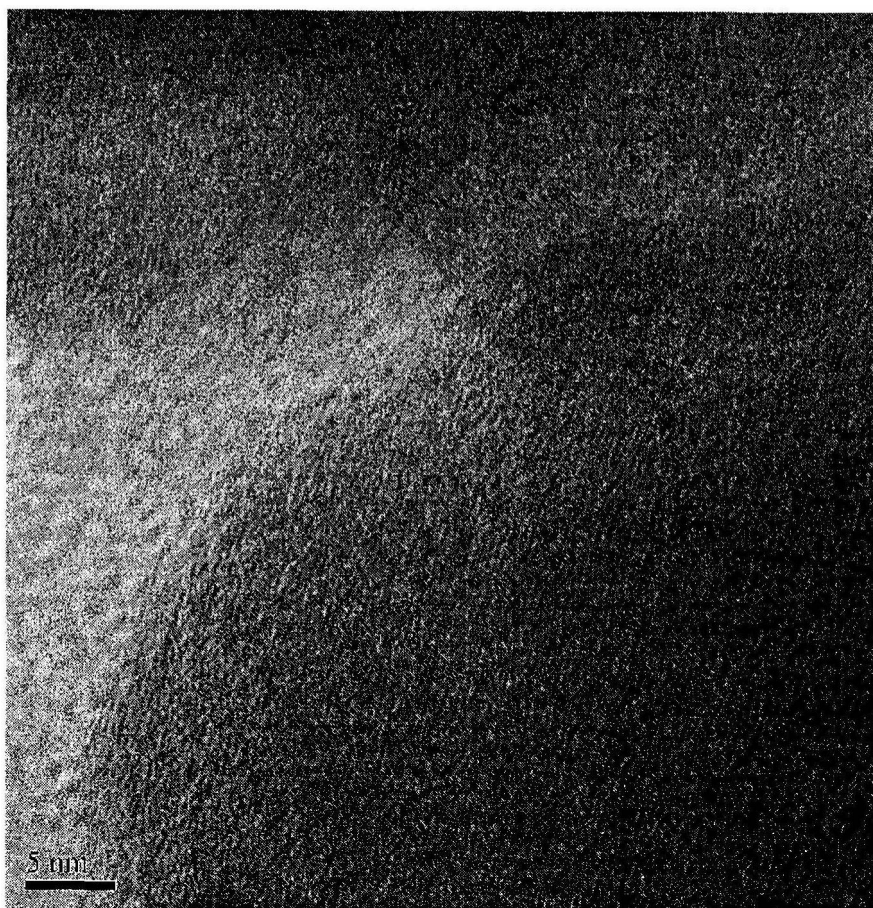


图19

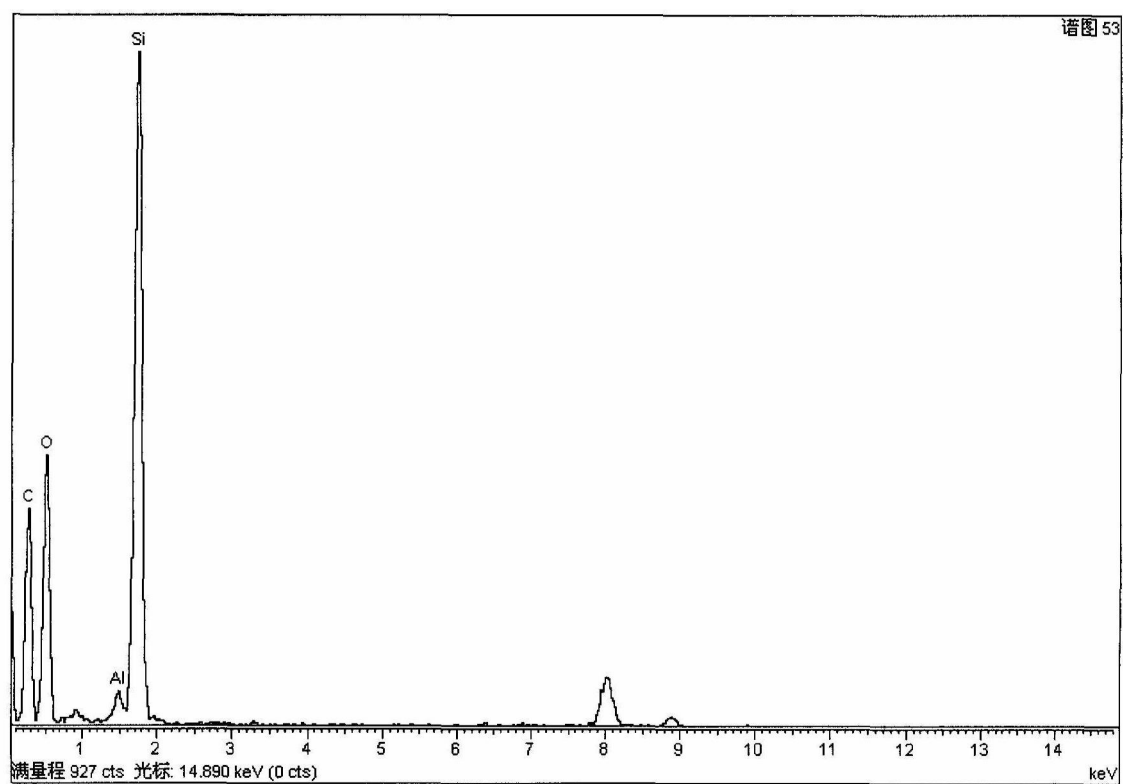


图20



图21

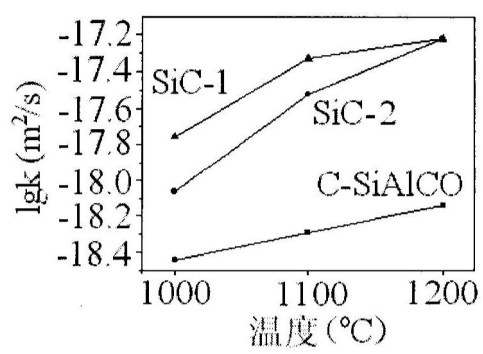


图22