



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016849.9

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1699154A

[22] 申请日 2005. 6. 3

[21] 申请号 200510016849.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 唐 涛 姜治伟 毕务国 陈 辉

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 镍氧化物催化燃烧聚烯烃合成碳纳米管及其复合物的方法

[57] 摘要

本发明属于一种合成碳纳米管材料及其复合物的技术领域。本发明公开了一种以镍氧化物为催化剂，聚烯烃为碳源材料制备碳纳米管及其与蒙脱土复合物的方法，其特征在于聚烯烃、增容剂与有机改性蒙脱土、镍氧化物按一定组成比在密炼机或双螺杆挤出机中熔融混合，通过将上述混合材料在坩埚中用煤气火焰加热，使其在 600 - 950℃ 下燃烧的方法来制备碳纳米管及其与蒙脱土的复合物。本发明中采用的碳源材料是聚烯烃或回收聚烯烃，价格低廉，来源丰富，采用的镍氧化物和改性蒙脱土易得，所使用的混合设备是聚合物材料的普通加工设备，合成碳纳米管材料的设备为陶瓷坩埚和普通火焰。综合上述优点，采用本发明的方法制备碳纳米管及其与蒙脱土的复合物的成本比其它方法具有优势，同时可以解决废旧塑料回收利用的问题。

1. 一种碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其主要步骤为：

a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍氧化物混合物的制备

按重量组成比，将 65—87%聚烯烃、10%增容剂、2.5—20%改性蒙脱土和 0.5—10%镍氧化物加入密炼机中于 160—200℃下，在转速 70—100 转/分熔融混合 3—15 分钟，制得聚烯烃混合物，且改性蒙脱土与镍氧化物总量之合不低于 3%；

b) 碳纳米管/蒙脱土复合物的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃混合物置于陶瓷坩埚中并加盖，加热至容器内温度为 600—950℃，加热时间为聚合物开始燃烧至容器上方无火焰产生，冷却至室温，得到碳纳米管/蒙脱土的黑色复合物；

c) 碳纳米管的制备与提纯

用质量浓度为 10—30%的氢氟酸加入到步骤 b) 制得的黑色复合物中，放置 25—30 小时，分离得到黑色碳粉；加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，进行回流 2—4 小时，分离后，用去离子水清洗至 pH=7，得到提纯的碳纳米管。

2. 一种根据权利要求 1 所述的碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其特征在于按步骤 a) 中所述的配比将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物加入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第 2 加料口将镍氧化物加入，继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分。

3. 一种根据权利要求 1 所述的碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其特征在于所用的改性蒙脱土粒径在 10—50 微米。

4. 一种根据权利要求 1 所述的碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其特征在于所用的镍氧化物为黑色氧化镍即三氧化二镍、绿色氧化镍即氧化亚镍，粒径在 30 纳米—30 微米。

5. 一种根据权利要求 1 所述的碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其特征在于所用聚烯烃为聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯或聚丙烯回收料。

6. 一种根据权利要求 1 所述的碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法，其特征在于所用增容剂为酸酐化聚丙烯、酸酐化聚乙烯，其中马来酸酐含量为 1—2.5%重量比；或苯乙烯—马来酸酐共聚物，其中马来酸酐的含量为 12.5%重量比。

镍氧化物催化燃烧聚烯烃合成碳纳米管及其复合物的方法

技术领域

本发明属于一种合成碳纳米管材料及其复合物的技术领域，具体涉及镍氧化物催化燃烧聚烯烃合成碳纳米管及其复合物的方法。

背景技术

碳纳米管的特点是其直径通常为几个埃到几十纳米，长径比为几十到几千。由于碳纳米管具有优异的物理机械性能和导电性能，已被广泛应用。近几年，人们采用碳纳米管改性聚合物的研究越来越多，而所使用的碳纳米管并不要求其结构非常完善，但需求量大，这就要求制备成本低而产量大的碳纳米管合成技术。与此同时，碳纳米管/蒙脱土的复合物也逐渐引起人们的重视，这类材料在催化、分离以及与聚合物复合具有潜在的应用前景。

通常，碳纳米管采用电弧发电法、激光蒸发法、电化学气相沉积法、催化合成法及等离子合成法制备。这些方法中碳源通常是有机碳氢小分子，如：甲烷、乙炔、乙烯等等，很少有采用有机聚合物，特别是回收聚合物作为碳纳米管制备的碳源材料。如 ZL01118349.7 报道采用流化床裂解反应器，以 CO 及 7 碳以下低碳烃为碳源，以氢气为还原气，制备过程中均采用惰性气体保护，反应装置包括主反应器、催化剂活化器、气体分布器、气固分离器和产品脱气段，所采用的设备复杂。中国申请专利 200410011179.7 中报导了一种以聚烯烃为碳源材料，在有机改性蒙脱土、负载镍催化剂存在下，通过燃烧方法制备碳纳米管材料的制备方法。其中采用的负载镍催化剂一般由镍的化合物首先负载在载体上，经过煅烧后，再用氢气还原得到负载镍催化剂。

目前制备碳纳米管/蒙脱土复合物的方法只有一篇报导。在2002年第40卷2641—2646页的《Carbon》上报导了蒙脱土负载铁催化剂催化乙炔合成碳纳米管/蒙脱土复合物的方法。这种方法中催化反应时间较长，相对于催化剂含量，碳产率较低。

发明内容

本发明为了克服上述现有技术中原料昂贵、所使用装置复杂以及反应时间较长和碳产率较低的缺点，以及现有废旧塑料回收利用中将其作为填料使用而不能最终解决废旧塑料的利用问题，从而公开一种利用廉价的聚烯烃及其废旧回收材料作为合成碳纳米管及其复合物的碳源材料，在改性蒙脱土纳米效应和镍氧化物的协同作用下，合成碳纳米管的方法。

本发明的目的是提供一种碳纳米管及其与蒙脱土复合物的制备方法。

本发明采用烯烃聚合物与改性蒙脱土混合物作为碳源，在镍氧化物催化剂作用下，通过燃烧反应合成碳纳米管及碳纳米管/蒙脱土复合物，为制备碳纳米管及其复合物探索出新途径。

本发明的步骤和工艺条件为：

a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍氧化物混合物的制备

按重量组成比，将65—87%聚烯烃、10%增容剂、2.5—20%改性蒙脱土和0.5—10%镍氧化物加入密炼机中于160—200℃下，在转速70—100转/分熔融混合3—15分钟，制得聚烯烃混合物，且改性蒙脱土与镍氧化物总量之合不低于3%；或者

按上述配比将聚烯烃、增容剂与改性蒙脱土在室温下预混合，从主加料口将此混合物加入挤出机中熔融混合制备母料，然后从第2加料口将镍氧化

物加入继续进行熔融混合，挤出机各段温度在 160—200℃ 范围内，挤出机螺杆转速为 200—300 转/分，得聚烯烃混合物。

所用的聚烯烃可以是聚丙烯、聚乙烯、回收聚丙烯或聚苯乙烯；所用增容剂为酸酐化聚丙烯、酸酐化聚乙烯，其中马来酸酐含量为 1—2.5% 重量比；或苯乙烯—马来酸酐共聚物，其中马来酸酐含量为 12.5% 重量比；所用改性蒙脱土的粒径在 10—50 微米；所用镍氧化物为黑色氧化镍即三氧化二镍，或绿色氧化镍即氧化亚镍，粒径在 30 纳米—30 微米。

b) 碳纳米管/蒙脱土复合物的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃混合物置于陶瓷坩埚中并加盖，加热至容器内温度为 600—950℃，加热时间为聚合物开始燃烧至容器上方无火焰产生，冷却至室温，得到碳纳米管/蒙脱土的黑色复合物。

c) 碳纳米管的制备与提纯

用质量浓度为 10—30% 的氢氟酸加入到步骤 b) 制得的黑色复合物中，放置 25—30 小时，分离得到黑色碳粉；加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，进行回流 2—4 小时，分离后，用去离子水清洗至 pH=7，得到提纯的碳纳米管。

本发明方法的优点：

本发明中合成碳纳米管所采用的碳源材料是聚烯烃或回收聚烯烃，价格低廉，来源丰富；采用的改性蒙脱土易得，镍氧化物比负载镍催化剂成本低；所使用的混合设备是聚合物材料的普通加工设备，且所使用的合成碳纳米管及其杂化物的设备为陶瓷坩埚和普通火焰。综合上述优点，采用本发明将聚烯烃类废旧塑料作为合成碳纳米管的碳源，成本比其它方法具有优势，同时

可以解决废旧塑料回收利用的问题，并为解决“白色污染”开辟一条新途径。

具体实施方式

实施例 1

按重量比将 80%聚丙烯、10%含有 1%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯与 5%粒径为 10 微米的改性蒙脱土、5%粒径为 10 微米的黑色氧化镍同时加入密炼机中，在 200℃ 和 70 转/分下进行熔融混合 15 分钟，得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 1 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 600℃。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.39 克。

用质量浓度为 20%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 25 小时。离心分离后得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 4 小时后，取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.31 克。

实施例 2

按重量比将 87%回收聚丙烯、10%含有 2.5%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯与 2.5%粒径为 30 微米的改性蒙脱土、0.5%粒径为 20 微米的绿色氧化镍同时进入密炼机中，在 190℃ 和 100 转/分下进行熔融混合 6 分钟，得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 3 克放于 30 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 700℃。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.78 克。

用质量浓度为 10%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中,放置 30 小时。然后离心分离,得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物,回流 2 小时后,取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.66 克。

实施例 3

按重量比将 4%粒径为 30 微米的黑色氧化镍与 70%回收聚丙烯、10%含有 2%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯和 16%粒径为 40 微米改性蒙脱土同时加入密炼机中,在 200°C 和 90 转/分下进行熔融混合 10 分钟,得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中,并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后,聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 750°C。聚合物不再燃烧后,取下坩埚,放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 1.28 克。

用质量浓度为 20%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中,放置 28 小时。然后离心分离,得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物,回流 3 小时后,取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 1.01 克。

实施例 4

按重量比将 5%粒径为 30 微米的黑色氧化镍与 75%聚苯乙烯、10%苯乙烯-马来酸酐共聚物和 10%粒径为 50 微米的改性蒙脱土同时加入密炼机中,在 180°C 和 80 转/分下进行熔融混合 9 分钟,得到聚苯乙烯混合物。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中,并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后,聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 800°C。聚合物不再燃烧后,取下坩埚,放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管

/蒙脱土复合物 0.25 克。

用质量浓度为 25%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中,放置 30 小时. 然后离心分离,得到黑色碳粉. 然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物,回流 3 小时后,取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.13 克。

实施例 5

按重量比将 5%粒径 20 微米的绿色氧化镍与 65%聚乙烯、10%含有 2.5 %重量比马来酸酐的酸酐化聚乙烯和 20%粒径为 40 微米的改性蒙脱土同时加入密炼机中,在 160°C 和 75 转/分下进行熔融混合 12 分钟,得到聚乙烯混合物。

取上述混合物 3 克放于 30 毫升坩埚中,并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后,聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 750°C 左右。聚合物不再燃烧后,取下坩埚,放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.56 克。

用质量浓度为 20%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中,放置 30 小时. 然后离心分离,得到黑色碳粉. 然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物,回流 3 小时后,取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.29 克。

实施例 6

采用重量比 10%的粒径为 40 微米的改性蒙脱土、4%粒径为 10 微米的黑色氧化镍与 76%聚乙烯和 10%含有 1%重量比马来酸酐的酸酐化聚乙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合,螺杆转速为 200 转/分,四段温度分别为 160°C、170°C、170°C 和 170°C。在双螺杆挤出机中先将聚乙烯、酸酐化聚乙烯和改性蒙脱土在第 1 加料口加入,再在第 2 加料口将黑色氧化镍加入。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 850℃ 左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.32 克。

用质量浓度为 20% 的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 27 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 2 小时后，取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.18 克。

实施例 7

采用重量比 10% 粒径为 10 微米的改性蒙脱土、5% 粒径为 10 微米的黑色氧化镍与 75% 聚丙烯和 10% 含有 1.5% 重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 300 转/分，四段温度分别为 180℃、190℃、200℃ 和 190℃。在双螺杆挤出机中先将聚丙烯、酸酐化聚丙烯和改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将黑色氧化镍加入。

取上述混合物 2 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 900℃ 左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 1.28 克。

用质量浓度为 10% 的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 30 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 3 小时后，取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 1.05 克。

实施例 8

采用重量比 10% 粒径为 40 微米的改性蒙脱土、5% 粒径为 30 纳米的绿

色氧化镍与 75%聚丙烯和 10%含有 1.5%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯在双螺杆挤出机中进行两步熔融混合，螺杆转速为 250 转/分，四段温度分别为 180°C、190°C、200°C 和 200°C。在双螺杆挤出机中先将聚丙烯、酸酐化聚丙烯和改性蒙脱土在第 1 加料口加入，再在第 2 加料口将绿色氧化镍加入。

取上述混合物 3 克放于 30 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度约为 850°C 左右。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 1.28 克。

用质量浓度为 30%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 25 小时。然后离心分离，得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 4 小时后，取出进行离心分离、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.93 克。

实施例 9

按重量比将 80%聚丙烯、10%含有 1%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯与 5%粒径为 20 微米的改性蒙脱土、5%粒径为 100 纳米的黑色氧化镍同时进入密炼机中，在 200°C 和 70 转/分下进行熔融混合 4 分钟，得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 1 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 950°C。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.58 克。

用质量浓度为 20%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 25 小时。离心分离后得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，

回流 4 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.44 克。

实施例 10

按重量比将 70%聚丙烯、10%含有 2.5%重量比马来酸酐的酸酐化聚丙烯与 10%粒径为 20 微米的改性蒙脱土、10%粒径为 800 纳米的黑色氧化镍同时进入密炼机中，在 190℃ 和 100 转/分下进行熔融混合 3 分钟，得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 1 克放于 15 毫升坩埚中，并加盖于坩埚上。用燃气灯外焰加热坩埚底部。几秒钟后，聚合物开始燃烧。此时坩埚内温度为 800℃。聚合物不再燃烧后，取下坩埚，放于阴凉处冷却至室温。此时得到碳纳米管/蒙脱土复合物 0.54 克。

用质量浓度为 25%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中，放置 27 小时。离心分离后得到黑色碳粉。然后加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合物，回流 3 小时后，取出进行离心分离。此时得到纯化的碳纳米管 0.40 克。