

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510119084.1

[43] 公开日 2006年5月24日

[11] 公开号 CN 1775671A

[22] 申请日 2005.12.16

[21] 申请号 200510119084.1

[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 姜治伟 唐涛 宋荣君 毕务国

[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 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

镍化合物催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其复合物的方法

[57] 摘要

本发明属于合成碳纳米管材料及其复合物的技术领域。本发明提供了一种镍化合物催化聚烯烃燃烧制备碳纳米管及其与蒙脱土复合物的方法。其特征在于该方法的催化剂为氢氧化镍、碱式碳酸镍、碳酸镍、草酸镍和甲酸镍，不需高温分解为镍的氧化物，甚至还原为单质，可以直接使用；所用聚烯烃为聚丙烯、聚乙烯、二元乙丙胶，三元乙丙胶、聚苯乙烯，或其任意比的混合物及它们的回收料。本发明大大简化了聚烯烃燃烧制备碳纳米管及其与蒙脱土复合物方法的工艺过程；本发明的镍化合物来源广泛，且省去了镍的氢氧化物和镍盐高温分解得到镍的氧化物的成本，价格优势明显，用碱式碳酸镍代替氧化亚镍，催化剂的成本可减低 50% 左右。

1. 镍化合物催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其复合物的方法，其特征在于其步骤和条件为：

a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物的制备

按重量组成比，将 50—95%聚烯烃、4.5—40%改性蒙脱土和 0.5—45%镍化合物催化剂，熔融混合，制得聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物；

b) 碳纳米管/蒙脱土复合物的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃—改性蒙脱土—镍催化剂混合物置于加热至 600—950℃的陶瓷坩埚中并加盖，继续加热至容器上方无火焰产生，冷却至室温，得到碳纳米管/蒙脱土黑色复合物；

c) 碳纳米管的制备

用质量浓度为 10—30%的氢氟酸加入到步骤 b) 制得的碳纳米管/蒙脱土黑色复合物中，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. 如权利要求 1 所述的镍化合物催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其复合物的方法，其特征在于所用的改性蒙脱土为有机铵改性蒙脱土。

3. 如权利要求 1 所述的镍化合物催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其复合物的方法，其特征在于所用的镍催化剂为氢氧化镍、碱式碳酸镍、碳酸镍、草酸镍、甲酸镍，或其任意比的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的镍化合物催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其复合物的方法，其特征在于所用聚烯烃为聚丙烯、聚乙烯、二元乙丙胶，三元乙丙胶、聚苯乙烯，或其任意比的混合物及它们的回收料。

镍化合物催化燃烧聚烯烃制备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，具体涉及镍化合物催化燃烧聚烯烃制备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。

在《碳》(《Carbon》)杂志的2002年第40卷的2641—2646页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。中国专利申请200510016849.97中报导了一种以聚烯烃为碳源材料，在有机改性蒙脱土、镍氧化物催化剂存在下，通过燃烧方法制备碳纳米管材料的方法。其中的镍氧化物主要由镍的氢氧化物或者镍盐高温分解得到。截至目前，尚未见直接采用镍的氢氧化物和镍盐催化燃烧聚烯烃得到碳纳米管及其与蒙脱土复合物的报道。

发明内容

为了克服上述现有技术中催化剂制备工艺复杂，成本高的缺点，本发明公开一种利用廉价的镍化合物作为催化剂，催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其与改性蒙脱土复合物的方法。

本发明的目的是提供一类镍化合物催化剂催化燃烧聚烯烃制备碳纳米管及其与改性蒙脱土复合物的方法

本发明的方法的步骤和条件为：

- a) 聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物的制备

按重量组成比, 将 50—95%聚烯烃、4.5—40%改性蒙脱土和 0.5—45%镍化合物加入密炼机中熔融混合, 制得聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物; 或者按上述配比将聚烯烃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 加料口将镍化合物加入, 继续进行熔融混合得聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物。

所用的聚烯烃可以是聚丙烯、聚乙烯、二元乙丙胶, 三元乙丙胶、聚苯乙烯, 或其任意比的混合物及它们的回收料; 所用改性蒙脱土为有机铵改性蒙脱土; 所用镍化合物为氢氧化镍、碱式碳酸镍、碳酸镍、草酸镍、甲酸镍, 或其任意比混合物。

b) 碳纳米管/蒙脱土复合物的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃—改性蒙脱土—镍化合物催化剂混合物, 置于加热至 600—950℃的陶瓷坩埚中并加盖, 继续加热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) 制得的碳纳米管/蒙脱土黑色复合物中, 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。

本发明的优点: 本发明中镍化合物来源很广, 且省去了镍的氢氧化物和镍盐高温分解得到镍的氧化物的成本, 价格优势明显, 例如用碱式碳酸镍代替氧化亚镍, 催化剂的成本可减低 50%左右。

具体实施方式

实施例 1

按重量比将 50%聚丙烯、40%改性蒙脱土、10%氢氧化镍同时加入密炼机中熔融混合得到聚丙烯混合物。

取上述混合物 1 克放于用燃气灯外焰加热的 600℃的 15 毫升坩埚中, 并盖上坩埚, 继续加热至容器上方无火焰产生, 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 0.69 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。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 0.27 克。

实施例 2

按重量比将 35%回收聚丙烯、60%三元乙丙胶、4.5%改性蒙脱土、0.5%碱式碳酸镍同时加入密炼机中,熔融混合得到聚烯烃混合物。

取上述混合物 4 克放于用燃气灯外焰加热的 950℃的 30 毫升坩埚中,并盖上坩埚,继续加热至容器上方无火焰产生,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 1.4 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。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 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 1.2 克。

实施例 3

按重量比将 55%聚乙烯、20%二元乙丙胶、15%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 5%碳酸镍、5%草酸镍加入,继续进行熔融混合得聚烯烃混合物。

取上述混合物 3 克放于用燃气灯外焰加热的 850℃的 30 毫升坩埚中,并盖上坩埚,继续加热至容器上方无火焰产生,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 1.3 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、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 1.1 克。

实施例 4

按重量比将 45%聚苯乙烯、10%改性蒙脱土、45%甲酸镍同时加入密炼机中,熔融混合得到聚苯乙烯混合物。

取上述混合物 3 克放于用燃气灯外焰加热的 750℃的 30 毫升坩埚中,并盖上坩埚,继续加热至容器上方无火焰产生,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 0.8 克。

用质量浓度为 15%的氢氟酸加入到上述黑色复合物中,放置 28 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、清洗。此时得到纯化的碳纳米管 0.2 克。