

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804297.2

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1265873C

[22] 申请日 2002.1.29 [21] 申请号 02804297.2

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 29 [33] JP [31] 020452/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/000648 2002. 1. 29

[87] 国际公布 WO2002/060579 日 2002. 8. 8

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 29

[71] 专利权人 科学技术振兴事业团

地址 日本埼玉县

共同专利权人 日本电气株式会社

财团法人产业创造研究所

[72] 发明人 饭岛澄男 汤田坂雅子 小海文夫

高桥邦充 糟屋大介 金子克美

村田克之

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王健

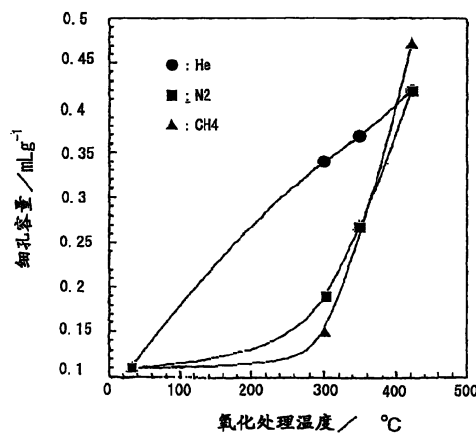
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

碳质纳米管吸附材料及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及不需高温处理、轻质且化学稳定的、通过分子筛效果可以选择性地吸附分子的新型碳质纳米管吸附材料及其制造方法。通过控制氧化处理条件，对单层碳质纳米管集合体进行氧化处理，形成在其管状部分控制细孔孔径地进行开口细孔的碳质纳米管吸附材料。



1. 一种单层碳质纳米管集合体，其特征在于，在单层碳质纳米管的壁和前端控制孔径地进行开口以形成细孔。

2. 如权利要求1所述的单层碳质纳米管集合体，其特征为，控制细孔孔径在0.1~3nm之间。

3. 如权利要求1或2所述的单层碳质纳米管集合体，其特征为，控制细孔孔径在0.26~0.525nm的范围内。

4. 如权利要求1或2所述的单层碳质纳米管集合体，其特征为，控制细孔孔径在0.525~0.92nm的范围内。

5. 如权利要求1或2所述的单层碳质纳米管集合体，其特征为，控制细孔孔径在0.92nm以上。

6. 一种单层碳质纳米管集合体的制造方法，其特征为，通过控制氧化条件氧化处理单层碳质纳米管集合体，在单层碳质纳米管的壁和及前端控制孔径地进行开口以形成细孔。

7. 如权利要求6所述的单层碳质纳米管集合体的制造方法，其特征为，控制氧化处理条件为氧气压力在大于0、760Torr以下、处理温度在250~700℃、处理时间在大于0、120分钟以下的范围。

8. 权利要求6所述的单层碳质纳米管集合体的制造方法，其特征为，氧化处理是在具有氧化作用的酸溶液中加热。

9. 权利要求1记载的单层碳质纳米管集合体在碳质纳米管吸附材料中的应用。

## 碳质纳米管吸附材料及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及碳质纳米管吸附材料(carbon nanohorn adsorbent)及其制造方法。具体涉及轻质且化学稳定的、通过分子筛效果可以选择性地吸附分子的新型碳质纳米管吸附材料及不需高温处理的碳质纳米管吸附材料的制造方法。

### 背景技术

以往,一般广泛使用的碳质吸附材料如后页表2所示有活性炭、活性纤维、高比表面积活性炭等,这些碳质吸附材料中形成的细孔的形状是2枚切片所夹的空间(以下称“隙缝型”),其尺寸大小分布在很广的范围。因此,为满足使用目的,通过热分解法、赋活法、CVD法、热修饰法等方法来控制细孔的形状和细孔孔径的分布。但是,这些控制方法都需要在600℃以上的高温处理,例如,气体赋活法中使用水蒸气、二氧化碳、空气等气体在750~1100℃的高温处理。并且即使使用这些方法,也很难控制细孔分布在分子尺寸大小的水平。

因此,在以往的碳质吸附材料中很难发现分子筛作用,例如,在进行分子水平的分离时,很难通过碳质吸附材料的细孔进行分离,而是利用被吸附分子的种类产生不同的吸附速度进行分离。

另一方面,已知碳质吸附材料以外的吸附材料中,沸石是具有分子尺寸大小的细孔和具有分子筛作用的吸附材料。但是,沸石在强酸强碱的作用下会变质,缺乏化学稳定性,并且其具有密度大而重的缺点。

### 发明内容

在此,本发明鉴于上述事项,为解决以往技术的缺点,目的在于提供轻质且化学稳定的、通过分子筛作用可以选择性地吸附分子的新型碳质纳米管吸附材料及其不需高温处理的制造方法。

在此，本申请发明作为解决上述问题的发明，提供了下述发明。

即，首先，本发明提供：第 1，一种碳质纳米管吸附材料，其特征为，所述碳质纳米管吸附材料是由单层碳质纳米管的集合体构成的吸附材料，在单层碳质纳米管的壁及前端控制细孔孔径地进行开口细孔。然后对于上述发明，本发明提供：第 2，一种碳质纳米管吸附材料，其特征为，控制细孔孔径在 0.1~3nm 之间；第 3，一种碳质纳米管吸附材料，其特征为，控制细孔孔径在 0.26~0.525nm 的范围内；第 4，一种碳质纳米管吸附材料，其特征为，控制细孔孔径在 0.525~0.92nm 的范围内；第 5，一种碳质纳米管吸附材料，其特征为，控制细孔孔径在 0.92nm 以上。

另外，本发明提供：第 6，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，通过控制氧化条件来氧化处理单层碳质纳米管集合体，在单层碳质纳米管的壁和前端控制孔径地开口细孔。并且，基于上述发明的方法，本发明提供：第 7，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，控制氧化条件为氧气压力在大于 0、760Torr 以下、处理温度在 250~700℃、处理时间在大于 0、120 分钟以下的范围；第 8，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，控制氧化条件为氧气压力在 760Torr、处理温度在 300℃；第 9，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，控制氧化条件为氧气压力在 760Torr、处理温度在 350℃；第 10，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，控制氧化条件为氧气压力在 760Torr、处理温度在 420℃；第 11，一种碳质纳米管吸附材料的制造方法，其特征为，氧化处理是在具有氧化作用的酸溶液中加热。

#### 附图说明

图 1 是表示实施例中碳质纳米管的选择吸附特性的图。

图 2a~d 分别是碳质纳米管对 Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 的等温吸附线的图。

#### 具体实施方式

本发明是具有上述特征的发明，下面基于其实施方式进行说明。

本发明人发现，将多个的单层碳质纳米管的圆锥部位于外侧集合形成的碳质纳米管集合体不需任何活化处理就具有吸附能力，并已经提出了作为吸附材料等新功能性材料利用（特愿 2000-358362）。该碳质纳米管其管状的单层碳质纳米管的一端具有形成圆锥状的形状，其管状部的直径大约为 2~3nm，长大约为 30~50nm。众所周知的碳质纳米管吸附材料中，集合的各个单层碳质纳米管间形成的原子尺寸大小的断面积其纵长为 30~40nm 的纵长（圆柱型）间隙中吸附着被吸附物质。

本发明提供的碳质纳米管吸附材料是，在上述已知的碳质纳米管吸附材料中分别在单层碳质纳米管的壁和前端控制细孔孔径地进行开口细孔。该细孔根据开孔过程的条件，可以控制为在 0.1~3nm 范围的任意大小，并可以使细孔孔径分布均一。

因此，本发明的碳质纳米管吸附材料当被吸附物质的大小比开口的细孔孔径小时，可以通过开口部将被吸附物质吸附到碳质纳米管的内部。通过碳质纳米管全部的内部空间吸附被吸附物质，实现吸附容量极大的吸附材料。相反，当被吸附物质大于开口的细孔孔径时，被吸附物质吸附在碳质纳米管的外部。这时碳纳米细孔内部的吸附容量与外部的吸附容量相比时，内部的吸附容量比较大，所以，该碳质纳米管吸附材料可以吸附较多的比细孔孔径小的物质。

另外，例如，通过控制细孔的孔径使用组合几个开口孔径各不相同的碳质纳米管吸附材料，实现只吸附期望尺寸大小的分子的吸附材料，即实现分子筛。实际上据此能得到可以选择性地只吸附所期望的分子的吸附材料。

本发明的碳质纳米管吸附材料可以通过控制氧化条件氧化处理单层碳质纳米管集合体得到。

单层碳质纳米管集合体可以使用现有已知的方法制造出来。例如，可以通过在室温、760Torr 的 Ar 气体中，以无催化剂的石墨作为对象的 CO<sub>2</sub> 激光烧蚀法等合成方法制造。

氧化处理例如是控制气体氛围、处理温度、处理时间等处理条件

的加热处理。具体是例如在氧化性气体氛围下的加热处理。这样的氧化处理中的气体优选干燥氧化性气体。气体中含有水分时，升温时可提高化学反应性，由于湿度的变化很难精密地控制处理温度，所以不能优选。干燥氧化性气体可以通过使用例如干燥氧气或含有 20%左右的氧气的干燥氮气（惰性气体）等实现。干燥氧气和干燥惰性气体是除去各种成分气体中的水分的气体，例如，可以使用通常作为高纯度气体购入的气体等。

气体压力根据所使用的气体不同而不同，例如，可以示例氧气分压调整在大于 0、760torr 以下的范围等。处理温度可以在 250~700℃ 的范围，可以进一步控制在 250~600℃ 以下的比较低的温度范围的处理温度。该氧化处理条件中的处理时间可以调整在大于 0、120 分钟以下的范围。

通过控制以上所述的种种氧化条件，可以在碳质纳米管的壁和前端开 0.1~3nm 范围的任意大小的细孔。若示例通过该氧化处理的条件调整细孔大小的具体例子，例如，通过控制氧化处理条件在氧气压力为 760Torr，处理温度为 300℃、350℃、420℃，可以分别开口 0.26~0.525nm、0.525~0.92nm、0.92nm 以上大小的细孔。因为此时的处理时间根据碳质纳米管的量等不同而变化，所以可以调整在 0~120 分钟的范围内。另外，氧化处理也可以是如上例所述的保持在上述温度范围内的一定温度的一阶段处理，另外，还可以考虑保持在上述温度范围内的多个温度下的多阶段处理，或在上述温度范围内随时变化处理温度的处理方法等。

并且，除上述方法以外，也可以通过在具有氧化作用的硝酸或双氧水等酸性溶液中对单层碳质纳米管集合体加热来实施氧化处理。

如上所述得到的本发明的碳质纳米管吸附材料因为结构单元是石墨所以具有轻质和化学稳定性。另外，除了具有不实施赋活处理等高温处理也具备吸附能的以往材料所有的特性外，还具有选择吸附特性、高效的分子筛功能等。因此，通过发现迄今未知的碳质纳米管吸附材料的新特性，提供在以化学工业为主的广泛领域中有用的新型功能性材料。

下面，参照附图说明实施例，从而对本发明的具体实施方式进一步具体说明。

## 实施例

### (实施例 1)

对室温、760Torr、Ar 气体干燥反应室中旋转的  $\phi 30 \times 50\text{mm}$  的石墨对象以直径为 10mm 的光束照射波长为  $10.6\mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  激光，从收集过滤器回收生成物碳质纳米管。得到的碳质纳米管以多个碳质纳米管的管状部位于中心、圆锥部如角状在表面突出那样的结构集合，为直径 70nm 左右的球状单层碳质纳米管集合体。各个碳质纳米管的管状部的直径约为 2~3nm，管状部的长约为 30nm 左右。

将该碳质纳米管在氧气压力为 760torr，处理温度分别为  $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $420^\circ\text{C}$  的 3 个条件下，氧化处理 10 分钟。以未处理的碳质纳米管作为 NH0，将处理后的碳质纳米管对应每个处理温度，分别作为 NH300、NH350、NH420，考察比表面积、细孔容量、密度、闭孔容量、细孔形状、细孔孔径分布。其结果如表 1 所示。

表 1

碳质纳米管吸附材料	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	细孔容量 ( $\text{ml/g}$ )	密度 ( $\text{g/ml}$ )	闭孔容量 ( $\text{ml/g}$ )	细孔形状	细孔孔径分布
NH0	308	0.11	1.25	0.36	管状型	不足 0.26nm
NH300	330	0.15	1.78	0.12		0.26 ~ 0.525nm
NH350	480	0.24	1.86	0.10		0.525~0.92nm
NH420	1006	0.47	2.05	0.05		0.92nm 以上

表 1 中比表面积是通过测定 77K 的氮气吸附量得到的值，细孔容量是假定液体氮的密度求得的值。另外，闭孔容量是通过高压 He 浮力法求得的密度与闭孔的全部都不是炭固体（石墨）的密度比较求得的值。另外，为了方便比较，表 2 中也给出了以往的碳质吸附材料活性炭 (\*1)、活性纤维 (\*2)、高比表面积活性炭 (\*3) 的比表面积、

细孔容量、密度、细孔形状、细孔孔径分布。

表 2

碳质吸附材料	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	细孔容量 ( $\text{ml/g}$ )	密度 ( $\text{g/ml}$ )	细孔形状	细孔孔径分布
和光纯药活性炭 (公认规格) <sup>*1</sup>	12000 (500-1000)	0.86	(1.8~2.1)	隙缝型	微孔(2nm以下)~中 孔(2-50nm)广泛分布
活性炭纤维 P5 <sup>*2</sup>	900	0.34	1.91		0.75nm左右
高比表面积活性 炭 A $\times$ 21 <sup>*3</sup>	2400	1.49	1.95		1.3nm左右 中孔分布较多

(\*1) 认是通常的活性炭。比表面积因为测定方法不同而不同。

(\*2) 是活性炭纤维中细孔孔径较小且有比较均匀的细孔的活性炭纤维。

(\*3) 具有最大比表面积的活性炭之一。

表 2 中活性炭(\*1)认为是最常见的活性炭。其比表面积是公认规格,因为测定方法不同不能单纯地比较,()内给出的是假设同表 1 相同的测定法得到的数值。活性纤维(\*2)认为是各种活性纤维中细孔孔径较小且均匀的活性炭纤维。高比表面积活性炭(\*3)是比表面积最大的活性炭之一。

表 1 可以看出,随着提高处理温度,闭孔容积减少、比表面积和细孔容量增加,从而通过实施氧化处理可对碳质纳米管开口细孔。

(实施例 2)

利用各种直径的分子,考察与实施例 1 同样的 NH0、NH300、NH350、NH420 的分子筛效果。

作为非吸附物质的分子,分子形状基本是球状,分子间只有色散力作用,即,从没有优先分子间相互作用的分子看,选择 He、Ar、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{SF}_6$  和  $\text{C}_{60}$ ,这些分子的直径如后面表 3 所示。

这些分子中,对 He、Ar、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{SF}_6$  进行等温吸附试验,其









结果如图 1 和图 2 所示。

图 1 是表示从 He、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的吸附量计算出的细孔容量的图，不进行氧化处理的 NH0 完全不吸附分子。例如，NH300 对 He 的吸附量多，而对 N<sub>2</sub> 的吸附量少，对 CH<sub>4</sub> 的吸附量更少。即可以确认对不同气体吸附能力不同。另外，随着气体温度的升高所有的气体的吸附量都有增加。

图 2 (a) ~ (d) 分别表示 Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 吸附于碳质纳米管的内部的吸附等温线。该碳质纳米管内部吸附的各分子的量是从碳质纳米管全体中吸附的分子的量中减去没有开口的碳质纳米管 (NH0) 中吸附的分子的量的值。图中的标记圆表示 NH0 的值，方块表示 NH350 的值，三角表示 NH420 的值。

从上述的等温吸附的数据可以算出各分子可进入到碳质纳米管内部的细孔容量，如表 3 所示。另外，计算细孔容量以吸收特性呈线性的亨利型等温吸附式为基础。另外，C<sub>60</sub> 的细孔容量是通过透过型电子显微镜 (TEM) 像大概计算的值。

表 3

处理温度	闭孔容量	细孔容量					
		He	Ar	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>	C <sub>60</sub>
		0.2602	0.335	0.3632	0.3721	0.525	0.92
		(nm)					
							
NH	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>	ml mg <sup>-1</sup>
NH 0	0.36	0	0	0	0	0	0
NH 300	0.12	0.24	0.09	0.09	0.09	0	0
NH 350	0.10	0.26	0.26	0.26	0.19	0.17	0
NH 420	0.05	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31

通过表 3 可以看出，NH300 可以容易地将 He 吸附到内部，另外，

还可将 Ar、N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 吸附到内部，而对 C<sub>60</sub> 和 SF<sub>6</sub> 完全不吸附。另外，在 300℃ 下氧化处理的 NH300 中设置的开口在 0.26~0.525nm 的范围。

可以看出 NH350 对 C<sub>60</sub> 完全不吸附，可以将 He、Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 SF<sub>6</sub> 吸附到内部。即，在 350℃ 下氧化处理的 NH350 中设置的开口在 0.525~0.92nm 的范围。

并且，可以看出 NH420 可以将 He、Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 和 C<sub>60</sub> 全部都吸附到内部。即，在 420℃ 下氧化处理的 NH420 中设置的开口比 0.92nm 还大。

从这些结果可以看出，通过升高碳质纳米管集合体的氧化处理温度，可以有准备地控制碳质纳米管吸附材料的开口孔径。所以，通过控制氧化处理条件可以选择性地吸附比开口孔径小的尺寸的分子。即，本发明的碳质纳米管吸附材料通过控制氧化处理条件可以选择性地吸附所期望的分子尺寸大小的分子。另外，通过组合碳质纳米管吸附材料可以实现分子筛。

并且，根据本发明，通过在 700℃ 以下的氧化处理，或者通过在该实施例的 420℃ 以下的较低温度的氧化处理，可以实现分子筛。另外，可以实现 nm 级的微小的分子筛。这是以往的分子筛不能实现的。

该分子筛效果具有对人体的体内药物运输有用的可能性。

当然，本发明不仅限于上述例子，其具体细节可以有各种方式。

通过以上详细说明，根据本发明可提供不需高温处理的，轻质且化学稳定的、通过分子筛效果可以选择性吸附分子的新型碳质纳米管吸附材料及其制造方法。

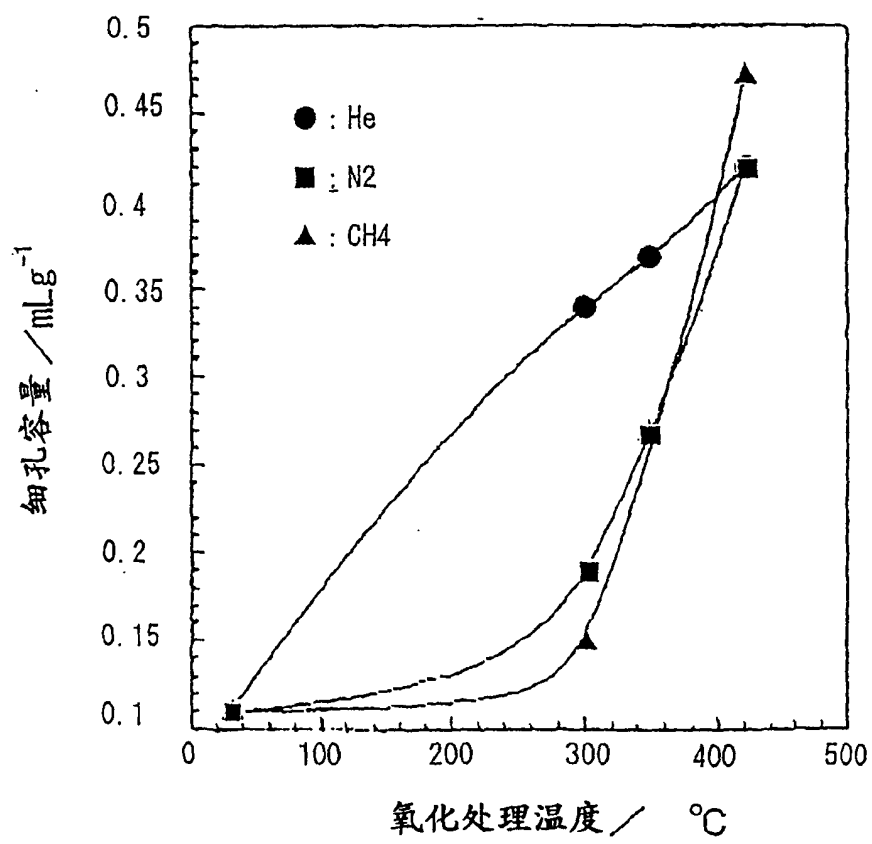


图1

图2

