

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822371.3

C01B 31/02 (2006.01)
C01B 31/30 (2006.01)
C01B 31/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305761C

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02822371.3

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 15 [33] JP [31] 71937/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007340 2002.7.19

[87] 国际公布 WO2003/078316 日 2003.9.25

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.12

[73] 专利权人 大阪瓦斯株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 西野仁 中冈春雪 冲见克英

西田亮一 松井丈雄

[56] 参考文献

JP 2001 - 089116A 2001.4.3

JP 2001 - 342014A 2001.12.11

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

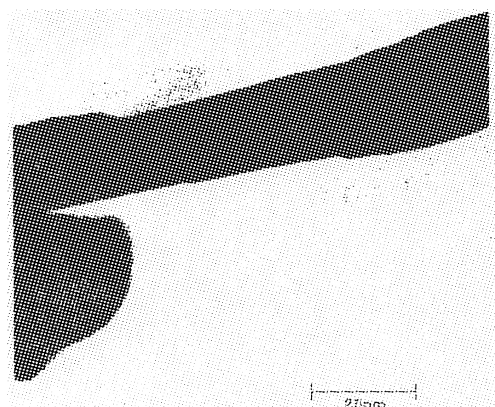
权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 10 页

[54] 发明名称

铁碳复合物、包括所述铁碳复合物的碳材料
及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种铁/碳复合物，所述铁/碳复合物包括：具有嵌套结构的纳米片状碳管或多层碳纳米管；碳化铁或铁，所述碳化铁或铁填充了碳管内部空间 10~90%。铁/碳复合物可用作电子发射材料和其它应用。



1. 一种铁碳复合物，所述铁碳复合物由(a)纳米片状碳管和 (b) 碳化铁或铁组成，所述碳化铁或铁填充了所述纳米片状碳管内部空间 10~90%。

2. 根据权利要求 1 的铁碳复合物，所述铁碳复合物为直线型，外径为 1-100nm，碳壁厚度为 49nm 或更小，在整个长度上碳壁厚度基本均匀，其长径比 L/D 为 5~10000，其中 L 表示长度，D 代表外径。

3. 根据权利要求 1 或 2 的铁碳复合物，其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小，该值通过对组成铁碳水合物的纳米片状碳管的管壁应用 X 射线衍射仪来测定。

4. 根据权利要求 1 的铁碳复合物，其中当通过透射电子显微镜从长度方向观察纳米片状碳管时，有许多基本线性的石墨片图像以基本平行于铁碳水合物的长度方向的方式排列成层状，单个基本线性的石墨片图像长度为 2~500nm。

5. 一种包括铁碳水合物的碳材料，所述铁碳复合物由 (a) 纳米片状碳管和 (b) 碳化铁或铁组成，所述碳化铁或者铁填充了纳米片状碳管中内部空间的 10~90%，其中 I_a/I_b 的比值 R 为 0.35~5，该值由粉末 X 射线衍射仪测定，其中碳材料用 $CuK\alpha$ X 射线照射，在每毫克碳材料上的照射面积为至少 $25mm^2$ ，其中 I_a 表示归属于纳米片状碳管中包含的铁或碳化铁的 $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围的峰中具有最大累积强度的峰的累积强度， I_b 表示归属于纳米片状碳管的六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 的 $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ 范围内的峰的累积强度。

6. 根据权利要求 5 的碳材料，其中 I_a/I_b 的比值 R 为 0.5~4。

7. 根据权利要求 5 或 6 的碳材料,其中所述铁碳复合物为直线型,外径为 1~100nm,碳壁厚度为 49nm 或更小,而且碳壁厚度在整个长度上基本均匀,其长径比 L/D 为 5~10,000,其中 L 表示长度,D 代表外径。

8. 根据权利要求 5 到 7 中任一项的碳材料,其中在六边形碳层之间的平均间距(d002)为 0.34nm 或更小,该值通过对组成铁复合物的纳米片状碳管壁应用 X 射线衍射仪测定。

9. 根据权利要求 5 的碳材料,其中当通过透射电子显微镜从长度方向观察纳米片状碳管时,有许多基本线性的石墨片图像以基本平行于铁复合物的长度方向的方式排列成层状,单个基本线性的石墨片图像长度为 2~500nm。

10. 一种制备包括铁复合物的碳材料的方法,所述铁复合物由(a)纳米片状碳管和(b)碳化铁或者铁组成,其中纳米片状碳管内部空间 10~90%被碳化铁或铁填充,所述方法包括以下步骤:

(1) 在反应炉中将卤化铁加热到 600~900℃,其中压力在惰性气氛下已调到 10^{-5} Pa~200kPa,并且反应炉内氧气浓度已调整到使得 B/A 比为 1×10^{-10} ~ 1×10^{-1} ,其中 A 表示反应炉容积(升),B 表示氧量(Ncc);然后

(2) 向反应炉中通入惰性气体,在 10^{-5} Pa~200kPa 的压力下,导入可热解的碳源并在 600~900℃的温度下进行热处理。

11. 根据权利要求 10 的方法,所述方法包括:在步骤(2)的热处理后,将反应炉以 50—2000℃/h 的速度冷却到 500℃,从而制得包括铁复合物的碳材料,所述铁复合物由纳米片状碳管和填充了碳管内部空间 10—90%的碳化铁或铁组成。

12. 根据权利要求 10 的方法,其中步骤(2)中的热处理是在一

种有机铁络合物存在的条件下进行的。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中有机铁络合物为二茂铁或羰基铁络合物。

14. 根据权利要求 10 到 13 中任一项的方法，其中卤化铁为氯化铁。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中氯化铁为选自 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种。

16. 根据权利要求 10-15 中任一项的方法，其中可热解碳源为选自具有 6-12 个碳原子的芳烃、具有 1-10 个碳原子的饱和脂肪烃和具有 2-5 个碳原子的不饱和脂肪烃中的至少一种。

17. 一种包括权利要求 1 的铁碳复合物的电子发射材料。

18. 一种包括电极基材和电子发射材料薄膜的电子发射体，所述电子发射材料薄膜包括权利要求 1 的铁碳复合物，并在所述电极基材上形成。

19. 根据权利要求 18 的电子发射体，其中所述铁碳复合物在所述电极基材上取向。

铁碳复合物、包括所述铁碳复合物的碳材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种包含铁化合物如碳化铁或铁的铁碳复合物，以及一种包括上述铁碳复合物的碳材料。

背景技术

碳纳米管是一种其中石墨片层（即单层石墨层(graphene sheet)或具有石墨结构的碳原子平面）被卷曲成管状的中空碳物质。这些管的直径在纳米尺度，而且管壁为石墨结构。这些碳纳米管是在 1991 年由 Sumio Iijima 博士发现的。其中管壁结构由闭合成管状的单个石墨片层组成的碳纳米管称为单壁碳纳米管，而那些由许多分别闭合成管状的石墨片层组成的，且逐个嵌套的碳纳米管称为嵌套多壁碳纳米管。

与嵌套多壁碳纳米管类似而碳管壁结构不同的碳管已有报道，其中石墨管壁结构为卷轴形式。

为提高其在导体等领域的电性能和磁性能，最近几年，人们已尝试将金属填充到这些碳纳米管（下文有时简称为“CNTs”）等的管壁所形成的内部空间。

例如，日本专利号 2,546,114 公开了一种含有杂质的碳纳米管，其中不是碳的物质，比如金属，被包覆在嵌套多壁碳纳米管中心的空腔中。这种含有杂质的碳纳米管是通过下述方法制备的：在嵌套多壁碳纳米管的末端的碳原子用盖封闭，或者在盖子的移动过程中或移走后，通过蒸汽沉积一种不是碳的物质，并通过热扩散将该物质从碳纳米管的末端引入位于碳纳米管中央的空腔中。

日本未审专利公开号 1997-142819 披露了分别由直径为 10nm 到 $1\mu\text{m}$ ，且长度为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 的碳纳米管和在上述碳纳米管中所含的杂质组成的碳管。这些含杂质的碳纳米管是这样制备的：以具有基本上为直线的通道的无机物作为模板，通过在通道壁上涂覆一层有机物，并通过加热来碳化有机物，或者在通道内将气态碳氢化合物进行气相碳化以沉积一薄层碳膜，从而形成碳管，然后，将所述杂质的溶液或熔融体与管接触，以将杂质填充到碳纳米管的空腔中（并在填充之前或之后通过溶解将无机物除去）。

日本未审专利公开号 2000-204471 公开了分别由直径为 $1\sim 100\text{nm}$ 和长轴长度与直径比至少为 50 的金属线材料组成的细金属导线，更具体地，它公开了一种被碳管包覆的细金属导线。这种被碳管包覆的细金属导线的制备方法基本上与上述日本未审专利公开号 1997-142819 公开的方法一样。该方法包括：第一步，在具有基本上为直线的通道的无机物的通道壁上形成管状碳；第二步，在该管状碳内沉积金属。

然而，上述现有技术的方法需要至少两个步骤，即首先形成碳管，然后填充杂质，所以这些方法在管理和控制步骤方面都很复杂，而且会导致低产率。另外，上述日本未审专利公开号 1997-142819 和 2000-204471 公开的制备方法需要一个步骤，即通过溶解除去作为模板的无机物。

另外，迄今为止，还未研究成功这样的方法，利用该方法可获得超过毫克量级的复合物，该复合物包括金属，特别是铁或者铁化合物，所述金属被包含在管状碳材料如碳纳米管的管壁形成的内部空间。因此，关于这样的碳-金属复合物的实际研究还未开展，其中在管状碳材料的内部空间填充有金属或类似物。

本发明的主要目的是提供一种在其碳管的大部分内部空间填充有铁或者铁化合物的复合物、一种包含这种复合物的碳材料、以及它们的制备方法。

发明内容

根据上述现有技术的状况，发明人经过研究，发现了以下内容：

1) 一种包括铁碳复合物的碳材料可采用单一步骤制备，所述复合物分别由碳管和填充在碳管中的铁或者碳化铁组成，所述步骤为：

(1) 在压力调至 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ 的反应炉中，将卤化铁在惰性气氛下加热到 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，并调整反应炉内的氧气浓度，使得 B/A 比为 $1\times 10^{-10}\sim 1\times 10^{-1}$ ，其中 A 表示反应炉容积（升），B 表示氧量（Ncc），

(2) 向反应炉内通入惰性气体，压力在 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ ，向其中导入可热解的碳源，并在 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 进行热处理。

2) 在上述步骤（2）后的冷却步骤中，将冷却速度控制在特定范围，制得由碳组成的管，该管是由许多石墨片层组成的碳管，它可以看作是由多个（通常是许多）拼凑结构(patchwork)或纸型结构(papier-mache-like)的薄片状石墨层组成的。在本说明书中，这些碳管被称为“纳米片状碳管”。这些纳米片状碳管是和单壁碳纳米管(其中单层石墨闭合为圆筒形)在结构上完全不同的管状碳材料，也不同于同心圆筒形或嵌套的多壁碳纳米管(其中多个石墨层分别闭合为圆筒形)。

3) 至于在纳米片状碳管中的内部空间（也就是，由纳米片状碳管的管壁形成的内部空间），大部分（特别是 10—90%）的内部空间被铁或者碳化铁填充形成铁碳复合物。

4) 在上述步骤（2）后，在惰性气氛下进行热处理，并以特定冷却速度冷却，制得由碳组成的管，该管为嵌套结构的多壁碳纳米管。多壁碳纳米管的大部分（特别是 10—90%）内部空间被铁或者碳化铁填充形成铁碳复合物。

5) 上述复合物分别由碳管和包含在碳管中的金属（尤其是铁或碳化铁）组成，所述碳管选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管，所

述复合物可用作能在低电场中发射高电流密度电子的电子发射材料。

本发明是在这些发现的基础上，通过进一步研究获得的，它提供了下列铁碳复合物及其制备方法。

项 1. 一种铁碳复合物，其由 (a) 选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管的碳管和 (b) 碳化铁或铁组成，其中碳管的内部空间 10~90% 被碳化铁或铁填充。

项 2. 根据上述项 1 的铁碳复合物，其形状为直线型，外径为 1~100nm，碳壁厚度为 49nm 或更小，碳壁厚度在整个长度方向上基本相同，长径比 L/D 为 5~10,000，其中 L 代表长度，D 代表外径。

项 3. 根据上述项 1 或项 2 的铁碳复合物，其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小，这可以通过 X 射线衍射仪在组成铁碳复合物的碳管的管壁上测定得到。

项 4. 根据上述项 1 至项 3 中任一项的铁碳复合物，其中组成铁碳复合物的碳管为纳米片状碳管。

项 5. 根据上述项 1 至项 3 中任一项的铁碳复合物，其中组成铁碳复合物的碳管为嵌套多壁碳纳米管。

项 6. 一种包括铁碳复合物的碳材料，所述铁碳复合物由 (a) 选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管的碳管和 (b) 碳化铁或者铁组成，其中每根碳管的内部空间 10~90% 被碳化铁或者铁填充。

项 7. 根据上述项 6 的碳材料，其中 I_a/I_b 的比值 R 为 0.35~5，这可由粉末 X 射线衍射仪测定，其中碳材料用 $CuK\alpha$ X 射线照射，在每毫克碳材料上的照射面积至少为 $25mm^2$ ，其中 I_a 表示归属于碳管

中包含的铁或碳化铁的 $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围的峰中具有最大累积强度的峰的累积强度， I_b 表示归属于碳管的六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 的 $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ 范围内的峰的累积强度。

项 8. 根据上述项 6 或项 7 的碳材料，其中铁碳复合物为直线型，外径为 1~100nm，碳壁厚度为 49nm 或更小，且碳壁厚度在整个长度上基本相同，其长径比 L/D 为 5~10000，此处 L 代表长度， D 代表外径。

项 9. 根据上述项 6 到项 8 中任一项的碳材料，其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小，这可通过 X 射线衍射仪在组成铁复合肥物的碳管的管壁上测定。

项 10. 根据上述项 6 至项 9 中任一项的碳材料，其中组成铁复合肥物的碳管为纳米片状碳管。

项 11. 根据上述项 6 至项 9 中任一项的碳材料，其中组成铁复合肥物的碳管为嵌套多壁碳纳米管。

项 12. 一种制备包括铁复合肥物的碳材料的方法，所述铁碳复合物由 (a) 选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管中的碳管和 (b) 碳化铁或者铁组成，且每根碳管中内部空间 10~90% 被碳化铁或者铁填充，所述方法包括下列步骤：

(1) 在压力调至 $10^{-5}\text{Pa} \sim 200\text{kPa}$ 的反应炉中，将卤化铁在惰性气氛下加热到 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ ，并调整反应炉内氧气浓度，使得 B/A 比为 $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-1}$ ，其中 A 表示反应炉容积 (升)， B 表示氧量 (Ncc)；

(2) 向反应炉中通入惰性气体，压力在 $10^{-5}\text{Pa} \sim 200\text{kPa}$ ，向其中导入可热解的碳源并在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 进行热处理。

项 13. 根据上述项 12 的方法，所述方法包括：在步骤 (2) 的热

处理后，将反应炉以 50—2000°C/h 的速度冷却到 500°C，从而制得包括铁碳复合物的碳材料，所述铁碳复合物由纳米片状碳管和填充了各个碳管内部空间 10—90% 的碳化铁或铁组成。

项 14. 根据上述项 12 的方法，所述方法包括下列步骤，在步骤(2)的热处理后：

(3) 用惰性气体置换出反应炉中的气体，并保持步骤(2)的温度；

(4) 将其中气体用惰性气体置换的反应炉内的温度升高到 950—1500°C；

(5) 保持升温后的最终温度直到制得嵌套多壁碳纳米管；和

(6) 以 50°C/h 或更小的速度使反应炉降温，

从而制得包括铁碳复合物的碳材料，所述铁碳复合物由嵌套多壁碳纳米管和填充了碳管内部空间 10—90% 的碳化铁或铁组成。

项 15. 根据上述项 12 的方法，其中步骤(2)中的热处理是在有机铁络合物存在的情况下进行的。

项 16. 根据上述项 15 的方法，其中有机铁复合物为二茂铁或羰基铁络合物。

项 17. 根据上述项 12 至项 16 中任一项的方法，其中卤化铁为氯化铁。

项 18. 根据上述项 17 的方法，其中氯化铁为选自 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种物质。

项 19. 根据上述项 12 至项 18 中任一项的方法，其中可热解碳源为选自含 6—12 个碳原子的芳烃、含 1—10 个碳原子的饱和脂肪烃和含 2—5 个碳原子的不饱和脂肪烃中的至少一种。

附图简述

图 1 为用来实施本发明制备方法的制备装置的一个实施例的示意图。

图 2 为用来实施本发明制备方法的制备装置的另一个实施例的示意图。

图 3 为实施例 1 得到的一个组成碳材料的铁碳复合物的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

图 4 为显示铁碳复合物在实施例 1 所得碳材料中的存在状态的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

图 5 为实施例 1 得到的一个铁碳复合物的电子束衍射图案。

图 6 为实施例 1 得到的包括铁碳复合物的碳材料的 X 射线衍射图谱 (铁碳复合物聚集物)。

图 7 为实施例 1 得到的一个铁碳复合物的透射电子显微镜 (TEM) 照片, 该复合物已被横剖。图 7 照片上的黑色三角形 (▲) 表示元素分析的 EDX 测量点。

图 8 为实施例 2 得到的一个组成碳材料的铁碳复合物的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

图 9 为实施例 2 得到的铁碳复合物的电子束衍射图案。

图 10 表示碳管 TEM 图像的示意图, 其中 (a-1) 为圆筒形纳米片状碳管 TEM 图像的示意图, (a-2) 为嵌套多壁碳纳米管 TEM 图像的示意图。

图 11 为用来证实测试实施例 1 和 2 及比较测试实施例 1 的电子发射性能的测量仪器的示意图。

图中采用的数字具有以下含义:

- 1 反应炉
- 2 加热装置
- 3 加热装置
- 10 阴极基材

- 20 阳极电极
- 30 透明玻璃
- 40 真空容器
- 50 电子发射材料
- 100 纳米片状碳管在长度方向上的 TEM 示意图
- 110 基本线性的石墨片层图
- 200 纳米片状碳管的基本垂直于长度方向的横截面 TEM 图像
- 210 弧状石墨片层图
- 300 在嵌套多壁碳纳米管的整个长度方向上连续的线性石墨片层的示意图
- 400 嵌套多壁碳纳米管的基本垂直于长度方向的横截面 TEM 示意图

发明详述

本发明的铁碳复合物

本发明的铁碳复合物由 (a) 选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管的碳管和 (b) 碳化铁或铁组成。不是所有的碳管内部空间 (即管壁所形成的内部空间) 被填充, 每个内部空间的一部分, 更具体地为约 10~90%, 特别是约 30~80%, 优选约 40~70% 的内部空间被碳化铁或铁填充。

在本发明的铁碳复合物中, 在实施步骤 (1) 和 (2) 后, 碳部分以特定的速度进行冷却成为纳米片状碳管, 或者在实施步骤 (1) 和 (2) 后, 在惰性气体中进行热处理并以特定速度冷却, 从而使碳部分成为嵌套多壁碳纳米管。

(a-1) 纳米片状碳管

本发明的铁碳复合物由纳米片状碳管和碳化铁或者铁组成, 其通常为圆筒形。图 7 表示该圆筒形铁碳复合物 (通过实施例 1 获得) 垂直于长度方向的横截面的透射电子显微镜照片 (TEM), 图 3 表示其

侧面的 TEM 照片。

图 10 (a-1) 为这种圆筒形纳米片状碳管的 TEM 图像的示意图。在图 10 (a-1) 中, 100 示意性地表示纳米片状碳管长度方向的 TEM 图像, 而 200 则示意性地表示纳米片状碳管的基本垂直于长度方向的横截面的 TEM 图像。

从图 7 和图 10 (a-1) 中的 200 可以清楚地看到, 当通过 TEM 观察垂直于长度方向的横截面时, 组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管为下列形式: 许多弧状石墨片图像以多壁管状形式聚合在一起, 但正如 210 和 214 所示, 单个石墨片图像没有形成完全封闭的连续环, 而是形成很多地方断裂的非连续环。有些石墨片图像可出现分枝, 如 211 所示。在非连续区域, 组成一个非连续环状的大量弧形 TEM 图像可能使得这个层结构被部分打乱, 如图 10 (a-1) 的 222 所示, 或者在相邻石墨片图像之间存在间隙, 如 223 所示。然而, 从 TEM 图观察到的大量弧状石墨片层图像一起形成了多壁管状结构。

从图 3 和图 10 (a-1) 中的 100 可以清楚地看到, 当通过 TEM 从长度方向来观察纳米片状碳管时, 有大量基本上线性的石墨片图像排列成和本发明的铁碳复合物的长度方向基本平行的层状。但单个石墨片图像 110 在铁碳复合物的整个长度方向上不是连续的, 而是在很多地方断裂。一些石墨片图像出现分枝, 如图 10 (a-1) 中的 111 所示。在非连续点的层排列的 TEM 图像中, 非连续层的 TEM 图像可能至少部分与邻近石墨片的图像交迭, 如图 10 (a-1) 中的 112 所示, 或者可能与邻近石墨片图像稍微分开, 如图 113 所示, 但大量基本上线性的 TEM 图像一起形成了多壁结构。

本发明纳米片状碳管的这种结构与传统的多壁碳纳米管的结构有很大不同。特别是, 嵌套多壁碳纳米管具有这样的管结构 (同心圆筒形或者嵌套结构), 如图 10 (a-2) 中的 400 所示, 其垂直于长度方

向的横截面的 TEM 图像为包括完整圆形 TEM 图像的同圆心形状，如图中 410 所示，并且如图 10 (a-2) 中的 300 所示，线性石墨片层图像 310 在长度方向上的整个长度上连续平行排列。

根据上述内容，虽然还未完全弄清楚细节，但组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管看上去是由许多石墨薄片按拼凑结构或纸型结构堆积在一起形成的管。

本发明的由纳米片状碳管和填充在管内部空间中的碳化铁或者铁组成的铁碳复合物，与日本专利号 2,546,114 公开的复合物中的碳管结构有很大的不同，对于后者，金属包含在嵌套多壁碳纳米管的内部空间；因此，本发明的铁碳复合物是一种过去不为人知的新型碳材料。

当通过 TEM 观察组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管时，对于许多在它的长度方向上排列的许多基本上线性的石墨片图像，单个石墨片图像长度通常为约 2~500nm，特别是为约 10~100nm。具体地，如图 10 (a-1) 中的 100 所示，如 110 所示的许多基本上线性的石墨片 TEM 图像一起聚集组成了纳米片状碳管管壁的 TEM 图像，且单个基本上线性的石墨片图像的长度通常为约 2~500nm，特别是约 10~100nm。

碳部分，也就是组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管的管壁，由许多片状石墨片组成，所述石墨片在长度方向排列形成上述作为整体的管，且所述碳部分具有其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小的石墨结构，所述间距由 X 射线衍射仪测得。

组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管的管壁厚度为 49nm 或更小，特别是约 0.1~20nm，更优选约 1~10nm，而且在整个长度上基本相同。

(a-2) 嵌套多壁碳纳米管

在步骤(1)和(2)后,通过特定的热处理获得的组成铁碳复合物的碳管为嵌套多壁碳纳米管。

这样获得的嵌套多壁碳纳米管具有管结构(同心圆筒形或者嵌套结构),如图10(a-2)中的400所示,其中垂直于长度方向的横截面的TEM图像为包括完整圆圈的同心圆状,而且石墨片层图像在整个长度上连续平行排列。

碳部分,也就是组成本发明铁碳复合物的嵌套多壁碳纳米管的管壁,是其中六边形碳层之间的平均间距(d_{002})为0.34nm或更小的石墨结构,所述间距通过X射线衍射仪测得。

组成本发明铁碳复合物的嵌套多壁碳纳米管的管壁厚度为49nm或更小,特别是约0.1~20nm,优选约1~10nm,而且在整个长度上基本相同。

(b) 所含碳化铁或铁

在本说明书中,碳化铁或铁在上述碳管内部空间的填充比例(10~90%)通过透射电子显微镜观察按照本发明获得的铁碳复合物来确定,该填充比例是指碳化铁或铁填充部分图像的面积相对于碳管内部空间图像面积的比(即由碳管壁形成的内部空间)。

碳化铁或铁可以以各种方式包含在管中,例如碳管的内部空间被连续填充,或者碳管的内部空间被间断填充,但基本上,这些内部空间被间断填充。所以本发明的铁碳复合物也可称为含金属的碳复合物、含铁化合物的碳复合物、含碳化铁或铁的碳复合物。

在本发明的铁碳复合物中包含的碳化铁或铁取向为碳管的长度方向,具有高的结晶度,且晶态碳化铁或铁的TEM图像面积与填充碳

化铁或铁 TEM 图像面积的比例（下文称为“结晶度比值”）通常为约 90~100%，特别为约 95~100%。

所含碳化铁或铁的高结晶度可以从所含物质的 TEM 图像中晶格图样排列清楚地看出，还可以从由电子束衍射获得的清晰的衍射图案清楚地看出。

包含在本发明的铁碳复合物中的碳化铁或铁的存在能很容易地通过电子显微镜和 EDX（能量弥散 X 射线分析仪）证实。

铁碳复合物全貌

本发明的铁碳复合物少有弯曲，为直线型，而且管壁厚度在整个长度上基本均一，因此在整个长度上形状较均一。其形状为筒形，主要为圆筒形。

本发明铁碳复合物的外径通常为约 1—100nm，特别是约 1—50nm，优选约 1—30nm，更优选为约 10—30nm。管长(L)与外径(D)的长径比(L/D)为约 5—10,000，特别是约 10—1000。

用来描述本发明铁碳复合物形状的术语“直线型”定义如下。也就是，该术语表示 W/W₀ 的比值至少为 0.8，特别是至少为 0.9 的形状特性，其中 W 是指通过透射电子显微镜在 200~2000 平方纳米的面积范围观察含有本发明铁碳复合物的碳材料时，由此所看到的图像长度，W₀ 是指当所述图像被线性延长时的长度。

包含铁碳复合物的碳材料

当作为一种大块材料(bulk material)来看待时，本发明的铁碳复合物具有以下特性。具体地，对于本发明的铁碳复合物，其中铁或碳化铁填充了碳管内部空间的 10~90%，所述碳管选自上述纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管，该铁碳复合物为包含许多铁碳复合物的大块材

料，并以大量这种形式的材料获得，该材料也可称为包括铁碳复合物的碳材料，或者为相对于微量（仅能通过显微观察到的）的含碳化铁或铁的碳材料。

图 4 为实施例 1（将在下文描述）获得的本发明碳材料的电子显微镜照片，它包括纳米片状碳管和填充在这些碳管内部空间中的碳化铁。

从图 4 可以看到，在本发明的包括铁碳复合物的碳材料中，铁或者碳化铁填充了 10~90%、基本上全部（特别是 99% 或更多）的碳管的内部空间（即被碳管管壁包围的内部空间），并且通常基本没有内部为空的碳管。然而，在某些情况下，也可能包含不含碳化铁或铁的微量碳管。

同时，对于本发明的碳材料，其中碳管 10—90% 的内部空间被铁或者碳化铁填充的上述铁碳复合物是主要组分，但也可能有以下情况，即除了本发明的铁碳复合物之外还包括烟炱或其它物质。在这种情况下，除了本发明的铁碳复合物外的任何其它成分都可被除去，以提高在本发明的碳材料中铁碳复合物的纯度，从而获得基本上由本发明的铁碳复合物组成的碳材料。

另外，与现有技术中只能通过显微镜观察到的微量材料不同，含有本发明铁碳复合物的碳材料能大量合成，可以很容易地获得 1mg 或更多的重量。本发明的这种物质可以无限制地通过按比例放大本发明的制备方法来制备，这将在下文详述，或者可以通过多次重复制备来获得本发明的物质。总之，包括本发明铁碳复合物的碳材料能容易地获得，其量为约 1mg~100g，特别是约 10—1000mg，甚至是其中反应炉容积为约 1 升的实验室水平。

在本发明碳材料的粉末 X 射线衍射测量中，碳材料用 $\text{CuK}\alpha$ X

射线照射，在每毫克碳材料上的照射面积为至少 25mm^2 ，其比值 R (I_a/I_b) 为约 $0.35\sim 5$ ，优选约 $0.5\sim 4$ ，更优选约 $1\sim 3$ ，其中 I_a 表示归属于碳管中包含的铁或碳化铁的 $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围的峰中具有最大累积强度的峰的累积强度， I_b 表示归属于碳管的六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 的 $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ 范围内的峰的累积强度。。

在本说明书中，上述 I_a/I_b 的比值称为 R 值。当通过 X-射线衍射观察包括本发明铁碳复合物的碳材料，X 射线照射面积为至少 25mm^2 ，由于观测到的峰值强度为碳材料的整体平均值，因此 R 值并不表示在单个铁碳复合物中的碳化铁或者铁的含量或填充比例，所述含量或比例可由 TEM 分析得到，而是表示整体碳材料中碳化铁或铁的含量或填充比例的平均值，所述碳材料包括许多铁碳复合物。

而且，对于包括许多本发明铁碳复合物的整个碳材料的平均填充比例也可以这里测定：通过 TEM 观察不同视场，测定每个视场观察到的在不同铁碳复合物中的碳化铁或铁的平均填充比例，并计算出在所述各视场内的平均填充比例的平均值。用这种测量方法，对包括许多本发明的铁碳复合物的整个碳材料，碳化铁或铁的平均填充比例为约 $10\sim 90\%$ ，特别为约 $40\sim 70\%$ 。

制备本发明铁碳复合物和含有该复合物的碳材料的方法(第一制备方法)

包括本发明铁碳复合物的碳材料通过包括以下步骤的制备方法获得：

(1) 在惰性气体气氛下将压力调整到 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ ，调整反应炉内氧气浓度，以使 B/A 比为 $1\times 10^{-10}\sim 1\times 10^{-1}$ ，其中 A 表示反应炉容积 (升)， B 表示氧量 (Ncc)，将反应炉中的卤化铁加热到 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。

(2) 向反应炉中通入惰性气体，并在 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ 的压力下，导入可热解的碳源并在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度下进行热处理。

这里的术语“Ncc”为氧量 B 的单位，表示换算成 25℃标准状态下的体积（cc）。

作为所含碳化铁或铁的来源，也作为催化剂的卤化铁的例子包括氟化铁、氯化铁、溴化铁等，其中氯化铁为优选。氯化铁的例子包括 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它们中至少一种可被使用。对催化剂的形态没有特别限制，但通常优选使用粉末状的催化剂，这种粉末的平均粒径为约 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，特别为约 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，也可以使用气态催化剂。

对于可热解碳源，可以使用很多有机化合物。其例子包括有机化合物，比如苯、甲苯、二甲苯等 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 的芳烃；甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷等 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的饱和脂肪烃；乙烯、丙烯、乙炔等 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 的不饱和脂肪烃。液态有机物通常在汽化后使用。其中，苯、甲苯等为优选。

本发明中使用的反应装置的例子包括如图 1 所示的装置。在图 1 所示的装置中，反应炉 1 包括石英管、氧化铝管、碳管等，并装有加热装置 2。该反应炉设有进气口（未示出）和脱气口（未示出），所述脱气口用于降低压力至真空。将卤化铁放置在反应炉中，如以薄层的形式分布在瓷舟、镍舟等卤化铁的装载盘 5 中。

步骤（1）

在本发明的制备方法中，将作为上述催化剂的卤化铁在反应炉中、惰性气氛下加热到 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

惰性气体的例子包括 He、Ar、Ne、 N_2 等。在惰性气体中热处理催化剂时，反应炉中的压力优选为例如约 $10^{-5}\text{Pa} \sim 200\text{kPa}$ ，特别是约 $0.1\text{KPa} \sim 100\text{kPa}$ 。

进行热处理，直到反应炉内的温度，特别是催化剂的温度，达到步骤(2)所用的可热解碳源的裂解温度。可热解碳源的裂解温度因所用可热解碳源的类型不同而不同。通常，反应炉中催化剂的温度优选调节至约 600~900℃，特别是约 750~900℃。

本发明人经研究发现在步骤(1)的加热步骤中，优选存在少量氧气。如果存在大量氧气，卤化铁将变成氧化铁，就难以获得所需的复合物。因而，在反应炉内氧气浓度的 B/A 比优选为 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-1}$ ，特别是 $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-3}$ ，其中 A 表示反应炉容积（升），B 表示氧量（Ncc）。

可以采用很多方法来引入氧气，但是一个优选实施例是通过反应炉的进气口逐渐加入由惰性气体(如含有约 5~0.01%氧气的氩气)所组成的混合气体。

步骤(2)

接着，在本发明的步骤(2)中，向反应炉中通入惰性气体，所述反应炉含有通过步骤(1)的热处理已经加热到 600~900℃的卤化铁，并从进气口导入可热解碳源以进行热处理。

在步骤(2)的热处理中，压力优选为约 10^{-5} Pa~200kPa，特别是约 1 kPa~100kPa。在步骤(2)的热处理中，温度通常为至少 600℃，特别是 600~900℃，优选约 750~900℃。

可热解碳源的导入可以通过例如下述方法引入，该方法包括向可热解碳源（如苯）中鼓泡吹入惰性气体（如氩气），从而提供一种载有可热解碳源（如苯）的惰性气体，并通过反应炉的进气口少量通入该气体。但这不是可以采用的唯一方法，还可以采用其它方法。载有可热解碳源（如苯）的惰性气体的供气速度可以从很大范围选择，但

通常，按每升反应炉容积计，供气速度优选为约 0.1~1000ml/min，特别是约 1~100ml/min。如果需要，可以引入惰性气体如氩气、氦气、氦气或氮气作为稀释气体。

卤化铁和可热解碳源的量可以从很大范围内适当选择，但可热解碳源的用量按每 100 重量份卤化铁计优选为约 10~5000 重量份，特别是约 50~300 重量份。当有机化合物（可热解碳原）的比例增加时，碳管充分生长，从而得到更长的碳管。

对步骤（2）的反应时间没有特别限制，它随原料种类和用量及其它因素而变化，但反应时间通常为约 0.1~10 小时，特别是约 0.5~2 小时。

在步骤（2）的热处理后，将产物冷却到 500℃，通常冷却速度为约 50~2000℃/h，优选约 70~1500℃/h，更优选约 100~1000℃/h，从而得到由纳米片状碳管和填充了碳管 10~90% 内部空间的碳化铁或铁组成的铁碳复合物。

另外，在步骤（2）的热处理后，由嵌套多壁碳纳米管和填充了碳管 10~90% 内部空间的碳化铁或铁组成的铁碳复合物可以通过实施以下步骤制得：

- （3）用惰性气体置换反应炉中的气体，并保持步骤（2）的温度；
- （4）将反应炉的温度升到 950~1500℃，优选 1200~1500℃，更优选 1300~1400℃，所述反应炉内的气体已用惰性气体置换；
- （5）保持升温结束时的最终温度，直到制得嵌套多壁碳纳米管；
- （6）以 50℃/h 或更小、优选为约 5~40℃/h、更优选为约 10~30℃/h 的速度冷却反应炉。

上述步骤（3）中所用惰性气体的例子包括如氩气、氦气、氦气、氮气等惰性气体。在步骤（3）的气体置换后，对反应炉中的压力没

有特别限制，但该压力通常为约 $10^{-5} \sim 10^7 \text{Pa}$ ，优选为约 $50 \sim 2 \times 10^5 \text{Pa}$ ，更优选为 $100 \sim 1.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

对步骤（4）中的升温速度没有特别限制，但升温速度通常优选为约 $50 \sim 2000 \text{°C/h}$ ，特别是约 $70 \sim 1500 \text{°C/h}$ ，更优选约 $100 \sim 1000 \text{°C/h}$ 。

在步骤（5）中，保持终温直到制得嵌套多壁碳纳米管。通常，需要约 2~30 个小时。

在步骤（6）中，用来冷却的气体是氩气、氦气、氩气、氮气等惰性气体。尽管对压力条件没有特别限制，但压力通常为约 $10^{-5} \sim 10^7 \text{Pa}$ ，优选为约 $50 \sim 2 \times 10^5 \text{Pa}$ ，更优选为约 $100 \sim 1.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

高收率方法（第二制备方法）

根据本发明的另一个实施方案，在上述第一制备方法的步骤（2）中，随同可热解碳源导入一种有机铁化合物，从而使本发明铁碳复合物的收率进一步提高。在该实施方案中的制备方法在本说明书中称为“第二制备方法”。

有机铁络合物的例子包括二茂铁、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和类似羰基铁的络合物，其中二茂铁为优选。

可以采用许多方法将有机铁化合物（如二茂铁）放入反应系统。可以采用的一种典型方法如图 2 所示。

首先，如图 2 所示，在设有进气口（未示出）和脱气口（未示出）的反应炉中，在气流上游一侧（也就是，进气口附近）放置一个装有有机铁络合物的瓷舟或类似的装载盘 8，在气流下游一侧（也就是，远离进气口处）放置一个装有卤化铁的瓷舟或类似的装载盘 5。

然后，在步骤（1）中，用加热装置 2 将卤化铁加热到 600~900 °C，其中压力在惰性气体中已调节至约 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ ，并且反应炉内氧气浓度已调整到使得 B/A 比控制在 $1\times 10^{-10}\sim 1\times 10^{-1}$ ，特别是 $1\times 10^{-8}\sim 5\times 10^{-3}$ ，此处 A 表示反应炉容积（升），B 表示氧量（Ncc）。

在步骤（2）中，通入一种惰性气体，压力控制在 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ ，优选 $1\text{Pa}\sim 100\text{kPa}$ 。另一方面，通过单独的加热装置 3 将有机铁络合物加热到升华温度（对于二茂铁为 200°C）以使有机铁络合物（如二茂铁）变为气相状态，同时，向反应炉内通入由可热解碳源和惰性气体组成的混合气体。如果需要，可以通入惰性气体，如氩气、氦气、氮气或氙气，作为稀释气体。结果，在反应炉中同时存在着可热解碳源、二茂铁及卤化铁。然后热处理该系统。热处理条件与上述第一制备方法的步骤（2）所述的那些条件基本相同。

具体地，热处理时的压力优选调节到约 $10^{-5}\text{Pa}\sim 200\text{kPa}$ ，特别是约 $1\text{kPa}\sim 100\text{kPa}$ 。上述热处理温度通常为至少 600°C，特别是 600~900°C，优选为约 750~900°C。载有可热解碳源（如苯）的惰性气体的供气速度可在较大范围内选择，但通常按每升反应炉体积计为约 0.1~1000ml/min，特别是约 1~100ml/min。上述热处理持续时间随原料种类和用量以及其它因素的不同而变化，对此没有特别限制，但热处理时间通常为约 0.1~10 小时，特别是约 0.5~2 小时。

上述有机铁络合物、卤化铁和可热解碳源的比例可以在较大范围内选择，但通常优选以下量。

有机铁络合物的合适用量按每 100 重量份卤化铁计为约 1~5000 份重量，优选约 10~1000 重量份。

可热解碳原的用量按每 100 重量份卤化铁计优选为约 10~5000 重量份、特别是约 50~300 重量份。

此第二制备方法提高了含最终铁碳复合物的碳材料的收率。

与上述第一制备方法相同，在步骤（2）的热处理后，将产物冷却到 500℃，冷却速度为约 50~2000℃/h，优选约 70~1500℃/h，更优选约 100~1000℃/h，从而获得由纳米片状碳管和填充碳管 10~90%内部空间的碳化铁或铁组成的铁碳复合物。

另外，在步骤（2）的热处理后，由嵌套多壁碳纳米管和填充碳管 10~90%内部空间的碳化铁或铁组成的铁碳复合物可以通过实施如下步骤制得：

- （3）保持步骤（2）温度，同时用惰性气体置换反应炉中的气体；
- （4）将反应炉内的温度升高至 950~1500℃，优选 1200~1500℃，更优选 1300~1400℃，所述反应炉内的气体已用惰性气体置换；
- （5）保持升温结束时的最终温度，直到制得嵌套多壁碳纳米管；
- （6）以 50℃/h 或更小、优选约 5~40℃/h，更优选约 10~30℃/h 的速度冷却反应炉。

在上述步骤（3）中所用惰性气体的例子包括氩气、氖气、氦气、氮气等惰性气体。在步骤（3）的置换操作后，对反应炉内的压力没有特别限制，但该压力通常为约 10^{-5} ~ 10^7 Pa，优选约 50 ~ 2×10^5 Pa，更优选约 1.2×10^5 Pa。

对步骤（4）中的升温速度没有特别限制，但升温速度通常优选为约 50~2000℃/h，特别是约 70~1500℃/h，更优选约 100~1000℃/h。

在步骤（5）中，保持终温直到制得嵌套多壁碳纳米管。通常需要约 2~30 个小时。

在步骤（6）中，用来冷却的气体是氩气、氖气、氦气、氮气等

惰性气体。尽管对压力条件没有特别限制，压力通常为约 $10^{-5}\sim 10^7\text{Pa}$ 、优选约 $50\sim 2\times 10^5\text{Pa}$ 、更优选约 $100\sim 1.2\times 10^5\text{Pa}$ 。

通过上述第一或第二制备方法获得的组成碳材料的铁碳复合物也能从所述材料中分离。

通过上述第一或第二制备方法获得的铁碳复合物具有如下特性。

由选自纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管的碳管组成的管壁，具有比已知的 CNTs 更大的平直度。这种较高的平直度可以提供较高的松密度，并使更多的碳管装入给定的体积内，这样就有可能压成较高的密度。增加平直度在电子发射应用中也是有利的。

10~90%由管壁围成的内部空间填充了碳化铁或铁。这从实施例可以非常清楚地看到，在这些内部空间中的碳化铁或铁具有较高的结晶状态。因此，所含物质具有磁性，且其表面被碳包覆，从而就获得了具有优异耐用性的新型分子磁铁。

众所周知，不含金属的碳纳米管的电性能和磁性能主要取决于管壁结构，并且为了均一地获得所需的电性能或磁性能，管壁结构必须精确控制。例如，对中空的不含任何其它物质的单壁碳纳米管来说，理论上，它的导电性能因石墨层卷曲成手椅形、锯齿形和螺旋形而不同，从而使其成为导体或半导体。然而，用目前可行的合成技术来精确控制管壁结构是相当困难的。

另一方面，本发明的碳材料(其中选自本发明的纳米片状碳管和嵌套多壁碳纳米管的碳管的内部空间 10~90%被碳化铁或铁填充)具有电性能和磁性能，这主要是因为所含的金属，而不是因为碳管管壁结构，因此其优点在于不需精确控制管壁结构，且制备容易。特别是对于纳米片状碳管的情况，管壁保持其石墨性能，并作为一层极好的

保护性薄膜，防止在碳材料用作电子发射体时所含金属变形或变性，所以电性能更依赖于所含的金属，控制这些性能也较容易。

本发明的铁碳复合物含有碳化铁或铁，具有非常直的形状，提供了良好的电子发射性能，在磁场下具有较好的取向性，适合作为在 FED（场发射显示器）中应用的材料。

另外，当将本发明的铁碳复合物作为导电助剂混合在树脂等中时，即使加入量很少，也能提高导电性能，使得在模铸树脂制品中树脂的初始透明性、色彩等不会受损。

本发明的另一个优点是，将本发明的铁碳复合物加入到树脂中可增加模铸树脂制品的强度。

此外，如果本发明的铁复合物的部分管壁通过化学处理而打开，那么复合物中包含的金属等可以逐渐释出。

实施例

为进一步详细描述本发明的特征，给出以下实施例。

实施例 1

本发明的铁碳复合物通过使用如图 1 所示的反应装置依照下列步骤获得。

步骤 (1)

将无水 FeCl_3 (0.5g, Kanto Kagaku 制造) 以薄层形式铺在瓷舟内。然后将该瓷舟放置在用石英管制成的炉子中央，炉中的压力低于 50Pa。此时，将含 5,000ppm 氧气的氩气以 30ml/min 的速度从反应炉的一端通入（从图 1 反应管的左边），其与真空管道相连的另一端相对。结果，将 B/A 比设置为 2.5×10^{-3} ，此处 A 表示反应炉容积（升），

B 表示氧量 (Ncc)。然后, 升温到反应温度 800℃, 同时保持该减压条件。

步骤 (2)

当温度达到 800℃时, 通入氩气, 并将压力调到 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 。同时, 向一个作为可热解碳源的苯罐中鼓泡通入氩气, 苯和氩气的挥发气体混合物以按每升反应炉容积计为 30ml/min 的速度通入反应炉, 同时, 以 20 ml/min 的速度通入作为稀释气体的氩气。

反应在 800℃进行 30 分钟, 然后经 20 分钟降温到 500℃, 接着切断加热器, 经 20 分钟将反应炉在空气中冷却到室温, 从而获得 200mg 包括本发明铁碳复合物的碳材料。

经 SEM 观察发现, 所得的铁碳复合物外径为 15~40nm, 长为 2~3 微米, 具有非常直的形状。由碳组成的壁厚为 2~10nm, 且在整个长度上基本均匀。另外, 通过 TEM 观察和 X 射线衍射证实, 这些壁是具有石墨结构的纳米片状碳管, 其中, 六边形碳层的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小。

通过 X 射线衍射和 EDX 也证实上述本发明的铁碳复合物含有碳化铁。

对许多组成本发明所得碳材料的铁碳复合物进行透射电子显微镜 (TEM) 观察可以发现, 存在各种铁碳复合物, 其中碳化铁在纳米片状碳管内部空间 (也就是, 由纳米片状碳管管壁形成的内部空间) 的填充比例为 10%~80%。

附带说明, 存在于许多铁碳复合物的纳米片状碳管内部空间的碳化铁平均填充比例为 40%。下表 1 列出了碳化铁的平均填充比例, 其是通过观察所得铁碳复合物的 TEM 图像的多个视场得到

的。通过 X 射线衍射计算的 R 值为 0.56。

表 1

	碳化铁填充比例 (%)
视场 1	45
视场 2	40
视场 3	35
视场 4	35
视场 5	45
平均	40

图 3 为实施例 1 得到的一个组成碳材料的铁碳复合物的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

图 4 为显示实施例 1 得到的许多铁碳复合物在碳材料中的存在状态的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

图 5 为实施例 1 得到的一种铁碳复合物的电子束衍射图案。正如从图 5 看到的, 观察到一个明显的电子衍射图案, 因此所含物质为高晶态。TEM 观察表明, 所包含物质的结晶度比值 (晶态碳化铁的 TEM 图像面积与填充碳化铁区域的 TEM 图像面积的比值) 为约 100%。

图 6 为包括实施例 1 得到的铁碳复合物的碳材料的 X 射线衍射图案 (铁碳复合物聚集物)。

图 7 为实施例 1 得到的并被横剖的单个铁碳复合物的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

从图 7 可见，在实施例 1 得到的碳材料中，它们的碳壁为看上去象拼凑结构（或纸型）而不是嵌套或卷轴结构的纳米片状碳管。

图 7 也表明组成该实施例所得的铁碳复合物的纳米片状碳管为圆筒形，通过垂直于长度方向的横截面的 TEM 照片可见，它们的石墨片层图像并不是封闭的环状，而是有很多非连续断点的不连续环状。

另外，当通过 TEM 观察组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管时，对于许多在长度方向上取向的基本上线性的石墨片层图像，每个石墨片图像的长度为约 2~30nm（图 3）。

图 7 中在碳管内点 1~20 的 EDX 测量发现，该碳管含有一种碳原子：铁原子数比为 5: 5 的基本均匀的化合物。

实施例 2

本发明的铁碳复合物通过使用如图 1 所示的反应炉依照下列步骤获得。

步骤 (1)

将 0.5g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （由 Kanto Kagaku 制造）以薄层形式铺在瓷舟内。然后将该瓷舟放置在使用石英管制成的炉子中央，炉中的压力低于 50Pa。此时，将包含 5,000ppm 氧气的氩气以 5ml/min 的速度从反应炉的一端通入（从图 1 反应管的左侧），其与真空管道相连的另一端相对。结果，将 B/A 比设置为 2.5×10^{-3} ，此处 A 表示反应炉容积（升），B 表示氧量（Ncc）。然后，保持该减压条件，并升温到反应温度 800℃。

步骤 (2)

当温度达到 800℃时，通入氩气，并将压力调到 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 。同时，向一个作为可热解碳源的苯罐中鼓泡通入氩气，苯和氩气的挥发

气体混合物以按每升反应炉容积计为 30ml/min 的速度通入反应炉。还以 20 ml/min 的速度通入作为稀释气体的氩气。

反应在 800℃下进行 30 分钟，然后经 20 分钟降温到 500℃，接着切断加热器，经 20 分钟将系统在空气中冷却到室温，从而获得 120mg 包括本发明铁碳复合物的碳材料。

SEM 观察发现，组成碳材料的铁碳复合物的外径为 15~40nm，长为 2~3 微米，且具有非常直的形状。由碳组成的壁的厚度为 2~10nm，且在整体长度上基本均匀。另外，通过 TEM 观察和 X 射线衍射证实，这些壁是具有石墨结构的纳米片状碳管，其中，在六边形碳层之间的平均间距（d002）为 0.34nm 或更小。

图 8 为实施例 2 得到的一种铁碳复合物的透射电子显微镜（TEM）照片。

图 9 为实施例 2 得到的铁碳复合物的电子束衍射图案。正如从图 9 看到的，可以观察到一个明显的电子束衍射图案，因此所含物质为高晶态。TEM 观察法表明，所包含物质的结晶度比值（晶态碳化铁的 TEM 图像面积与填充碳化铁或铁区域的 TEM 图像面积的比值）为约 100%。

对许多组成本发明所得碳材料的铁碳复合物进行透射电子显微镜（TEM）观察可以发现，存在各种铁碳复合物，其中碳化铁在纳米片状碳管内部空间（也就是，由纳米片状碳管管壁形成的内部空间）的填充比例为 10%~80%。

TEM 观察发现，在包括本发明铁碳复合物的碳材料中，在纳米片状碳管内部空间的碳化铁或铁的平均填充比例为 30%（对于碳材料的平均值）。基于 X 射线衍射，用与实施例 1 相同的方式计算的 R 值

为 0.42。

组成由本实施例得到的铁碳复合物的纳米片状碳管为圆筒形，在垂直于长度方向的横截面的 TEM 照片中观察到，它们的石墨片层图像并不是封闭的环状，而是具有很多非连续断点的不连续环状。

另外，当通过 TEM 观察组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管时，许多基本上线性的石墨片层图像在长度方向上取向，每个石墨片图像的长度为约 2~30nm（图 8）。

实施例 3

本发明的铁碳复合物通过使用如图 2 所示的反应装置并实施下列步骤(1)和(2)获得。

步骤 (1)

将 0.5g 无水 FeCl_3 （由 Kanto Kagaku 制造）以薄层形式铺在瓷舟内。然后将该瓷舟放置在用石英管制成的炉子的下游一侧。将位于瓷舟内的二茂铁放置于炉内上游一侧。

炉中的压力低于 50Pa。此时，将含 5,000ppm 氧气的氩气以 30ml/min 的速度从反应炉的一端通入，所述端与真空管道相对。结果，将 B/A 比设置为 2.5×10^{-3} ，其中 A 表示反应炉容积（升），B 表示氧量（Ncc）。然后，保持该降压条件，并升温到反应温度 800℃。

步骤 (2)

当温度达到 800℃时，通入氩气，并将压力调到 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 。将放置在炉内上游一侧的瓷舟中的二茂铁加热到 200℃，同时控制压力在 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

向一个作为可热解碳源的苯罐中鼓泡通入氩气，苯和氩气的挥发

气体混合物以按每升反应炉容积计为 30ml/min 的速度通入反应炉，同时，以 20 ml/min 的速度通入作为稀释气体的氩气。反应在 800℃ 进行 30 分钟。

经 20 分钟降温到 500℃ 后，切断加热器，并经 20 分钟将系统在空气中冷却到室温，从而在反应管中获得 240mg 包括铁碳复合物的碳材料。

SEM 观察发现，所得铁碳复合物外径为 15~40nm，长为 2~3 微米，具有非常直的形状。

由碳组成的壁厚为 5~15nm，且在整个长度上基本均匀。另外，通过 TEM 观察和 X 射线衍射证实，这些壁是具有石墨结构的多壁纳米片状碳管，其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小。

对许多组成本发明碳材料的铁碳复合物进行透射电子显微镜 (TEM) 观察可以发现，存在各种铁碳复合物，其中碳化铁或铁在纳米片状碳管内部空间 (也就是，由纳米片状碳管管壁形成的内部空间) 的填充比例在 25%~90%。

对于所含的材料，观察到一个明显的电子束衍射图案，因此所含物质为高晶态。TEM 观察法表明，所包含物质的结晶度比值 (晶态碳化铁的 TEM 图像面积与填充碳化铁或铁的区域 TEM 图像面积的比值) 为约 100%。

TEM 观察发现，在许多铁碳复合物的纳米片状碳管内部空间中，所存在的碳化铁或铁的平均填充比例为 60% (对碳材料的平均值)。基于 X 射线衍射，用与实施例 1 相同的方式计算的 R 值为 1.23。

组成由本实施例得到的铁碳复合物的纳米片状碳管为圆筒形，通过垂直于长度方向的横截面的 TEM 照片可见，它们的石墨片层图像并不是封闭的环状，而是具有很多非连续断点的不连续环状。

另外，当通过 TEM 观察组成本发明铁碳复合物的纳米片状碳管时，许多基本线性的石墨片层图像在长度方向上取向，每个石墨片图像的长度为约 2~30nm。

实施例 4

通过使用图 1 所示的反应装置依如下步骤获得本发明的铁碳复合物，其中该反应管由碳制成以提高耐热性。

步骤 (1)

将 0.5g 无水 FeCl_3 (由 Kanto Kagaku 制造) 以薄层形式铺在瓷舟内。然后将该瓷舟放置在反应管组成的炉子中央，所述反应管由碳制成，炉中的压力低于 50Pa。此时，将包含 5,000ppm 氧气的氩气以 5ml/min 的速度从反应炉一端通入，所述端与真空管道相对。结果，B/A 比设置为 2.5×10^{-3} ，此处 A 表示反应炉容积(升)，B 表示氧量(Ncc)。然后，保持该降压条件，并升温到反应温度 800℃。

步骤 (2)

当温度达到 800℃时，通入氩气，并将压力调到 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 。同时向一个作为可热解碳源的苯罐中鼓泡通入氩气，苯和氩气的挥发气体混合物以按每升反应炉容积计为 30ml/min 的速度通入反应炉。还以 20 ml/min 的速度通入作为稀释气体的氩气。

反应在 800℃下进行 120 分钟，然后保持 800℃的温度，并使压力降低到 50Pa。然后在氩气气氛中调节压力到 $9.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ，经 120 分钟将炉内温度升温到 1350℃，在 1350℃下保持 6 小时。接着经 24 个小时将反应炉冷却到 500℃，切断加热器，使反应炉冷却到室温，从

而获得 220mg 含本发明铁碳复合物的碳材料。

SEM 观察发现，组成所得碳材料的铁碳复合物直径为 15~40nm，长为 2~5 微米，具有很直的形状。由碳组成的壁厚为 2~10nm，且在整个长度上基本均匀。另外，通过 TEM 观察和 X 射线衍射证实，这些碳壁是具有石墨结构的嵌套多壁碳纳米管，其中在六边形碳层之间的平均间距 (d_{002}) 为 0.34nm 或更小。

对许多组成本发明碳材料的铁碳复合物进行透射电子显微镜 (TEM) 观察可以发现，存在各种铁碳复合物，其中碳化铁或铁在嵌套多壁碳纳米管内部空间 (也就是，由嵌套多壁碳纳米管管壁形成的内部空间) 的填充比例在 10%~50%。

对于所含的物质，观察到一个明显的电子束衍射图案，因此所含物质为高晶态。TEM 观察法表明，所包含物质的结晶度比值 (晶态碳化铁的 TEM 图像面积与填充有碳化铁或的区域 TEM 图像面积的比值) 为约 100%。

TEM 观察还发现，在许多铁碳复合物的多壁碳纳米管的内部空间中，所存在的碳化铁或铁的平均填充比例为 20% (对碳材料的平均值)。基于 X 射线衍射，用与实施例 1 相同的方式计算的 R 值为 0.38。

测试实施例 1

(a) 测试由实施例 1 得到的含碳化铁 (铁碳复合物) 的纳米片状碳管的电子发射性能。

具体地，通过在大小为 $2 \times 2\text{cm}$ 的硅基材上喷镀而沉积形成 $2\mu\text{m}$ 厚的铂，从而制得阴极基材。

另一方面，通过在一种透明电极 (ITO(二氧化锡铟)) 上涂覆一

种厚为 $10\mu\text{m}$ 的磷光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 磷光体) 制得阳极电极。

将实施例 1 的铁碳复合物 (5mg) 分散在 5ml 乙醇中, 将所得分散液逐滴施加到阴极基材上, 并干燥, 从而得到本发明的电子发射体, 即其上形成电子发射材料薄膜的阴极基材, 所述电子发射材料由上述包含碳化铁的碳纳米管组成。

然后, 如图 11 所示, 在真空容器 40 中安装了一块用来观察光发射的透明玻璃板 30, 将上述所得阳极电极 20 与上述涂有电子发射材料 50 的阴极基材 10 平行放置, 间距为 $300\mu\text{m}$ 。然后调节真空容器压力到 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$, 并通过在阴极基材 10 和阳极电极 20 之间施加电压确认了电子发射。

因此, 在 $0.9\text{V}/\mu\text{m}$ 的电场下获得 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 从阳极电极上可观察到红光发射, 且能观察到每平方厘米有不少于 10000 个电子发射点。

测试实施例 2

涂有包含碳化铁的纳米片状碳管的阴极基材通过与测试实施例 1 相同的方法制得, 不同的是, 所用阴极基材是大小为 $2\times 2\text{cm}$ 的玻璃基板, 在所述玻璃基板上经喷镀而沉积了 $2\mu\text{m}$ 厚的铂, 且在所述阴极基材底部以磁场线与所述的阴极基材垂直的方式安装了一块钕钴基永磁体, 将实施例 1 得到的含碳化铁的纳米片状碳管的乙醇分散液逐滴施加到阴极基材上, 并干燥。

将所得涂有含碳化铁的纳米片状碳管的阴极基材通过与测试实施例 1 相同的方法来评估电子发射性能。结果证实, 为得到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度所需的电场大小为 $0.7\text{V}/\mu\text{m}$ 。

电子发射性能的提高表明, 上述含碳化铁的碳纳米管至少有一部

分的取向与阴极基材垂直，或与所述永磁体的磁场作用方向相似。

对比测试实施例 1

(a) 用与实施例 1 相同的方法制得含碳化铁的纳米片状碳管 (10mg)，将其分散在 20ml 10N 的盐酸中，在室温下将该分散液搅拌 3 小时。将过滤所得的粉末用 100ml 蒸馏水和 100ml 乙醇清洗，以除去在碳管内部空间所含的碳化铁，从而得到中空纳米片状碳管。

(b) 使用所述的中空纳米片状碳管，通过与测试实施例 1 相同的方法确认电子发射。结果为，需要施加的电场为 $4.5\text{V}/\mu\text{m}$ ，以获得 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度。

工业应用性

本发明提供了以下显著效果。

采用本发明的制备方法，通过简单的步骤就可以大量、高收率地获得一种新型结构的铁碳复合物，其中由碳组成的管壁所形成的 10~90% 内部空间填充了碳化铁或铁。

所得的铁碳复合物在结构上与已知物质（其中铁存在于碳纳米管顶端）显著不同，因为本发明的碳化铁或铁填充了内部空间 10~90%，且该铁碳复合物是基于独特结构的具有新颖而独特性能的新物质。

另外，由于金属包含在由具有优良耐用性的石墨壁形成的内部空间内，本发明的铁碳复合物可以用作磁性材料、分子磁体、半永久性导体或分子电导线，而性能上几乎不受任何损害。

因而，本发明的铁碳复合物可用作上述电子发射材料，还特别用作铁的缓释材料、磁性记录材料、润滑材料、导电纤维、磁性材料、磁性流体、超导材料、耐磨材料、半导体材料等。

另外，并不是碳管内所有的内部空间都被填充了所含的碳化铁或铁，在本发明的铁碳复合物中，内部空间的 10~90% 被填充，因此它的制备很简单，而且与仅含碳纳米管的材料相比，其优势在于具有更高导电性、并且能呈现磁性，纳米尺度量子效应也能预见。

而且，由于能制备一种其中碳管内部空间 10~90% 被填充碳化铁或铁的材料，所以电性能、磁性能、比重和其它这样的性质能通过选择碳材料来控制，所述碳材料包含具有特定填充比的本发明铁碳复合物。

就比重来说，在和其它物质混合时，填充比为 100% 的复合物，即那些在碳管的整个长度上包含铁或其它金属的复合物，可能会因为所含的金属而具有极其高的比重，从而难以将它们分散在其它物质中。然而，本发明的铁碳复合物可以较容易地获得均匀的混合物，因为所含金属的量能减少到 10~90% 的范围。

具体地，根据本发明由纳米片状碳管和碳化铁或铁组成的铁碳复合物具有如下优点：

(a) 具有很多电子发射点。电子发射可能还发生在石墨层的边缘，从获得高电流密度的观点出发，这是有利的。

(b) 其高度石墨化，因此具有良好的使用寿命。

(c) 它与糊剂的相容性良好。如果材料高度石墨化，其在制备糊剂过程中与溶剂和/或糊剂相容性趋于较差。然而，由纳米片状碳管和碳化铁或铁组成的铁碳复合物易于用来制备糊剂，这可能是由于石墨片层的边缘效应。

(d) 热辐射性好。

(e) 结构易于控制。由于管壁为片状、纸型结构或拼凑结构，所以易于进行剪切、加工、表面修饰和其它结构控制。

(f) 该物质具有韧性。具有韧性是因为侧壁为片状、纸型结构或拼凑结构，这样，当用于复合材料等时，能同时获得刚性和耐冲击

性。

(g) 从测试实施例 1 可以看到，该物质在低电场下能达到所需的电流密度。特别是测试实施例 2 所示的，所需的电流密度在较低的电场下通过电子发射体获得，所述电子发射体是通过在电极基材上使含铁或碳化铁的纳米片状碳管或者含铁或碳化铁的嵌套多壁碳纳米管取向即所述铁碳复合物在所述电极基材上取向而制得，该电子发射体形成了本发明的电子发射材料。因此，通过使用本发明的电子发射材料，能获得自发光的平板显示器。

图1

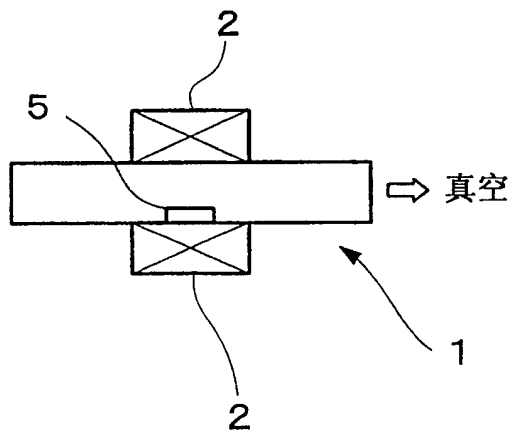


图2

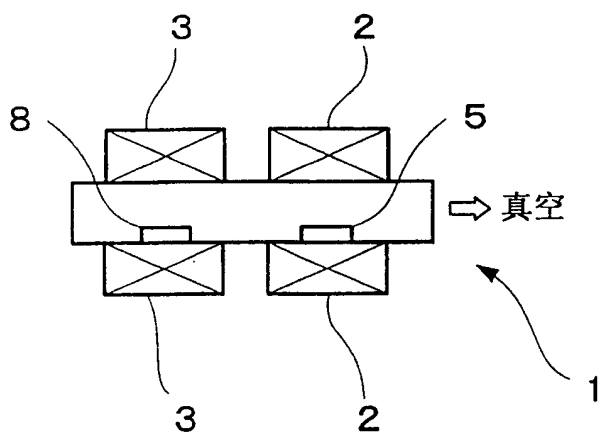


图3

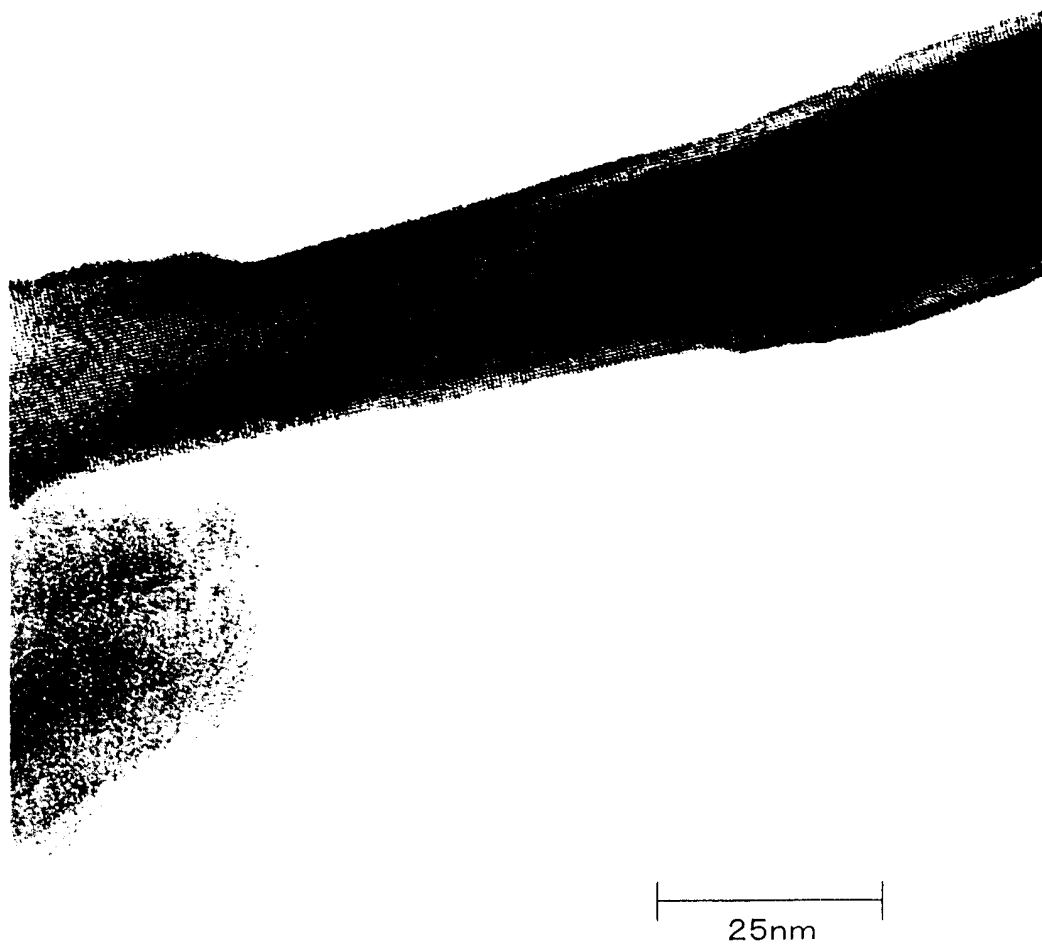


图4

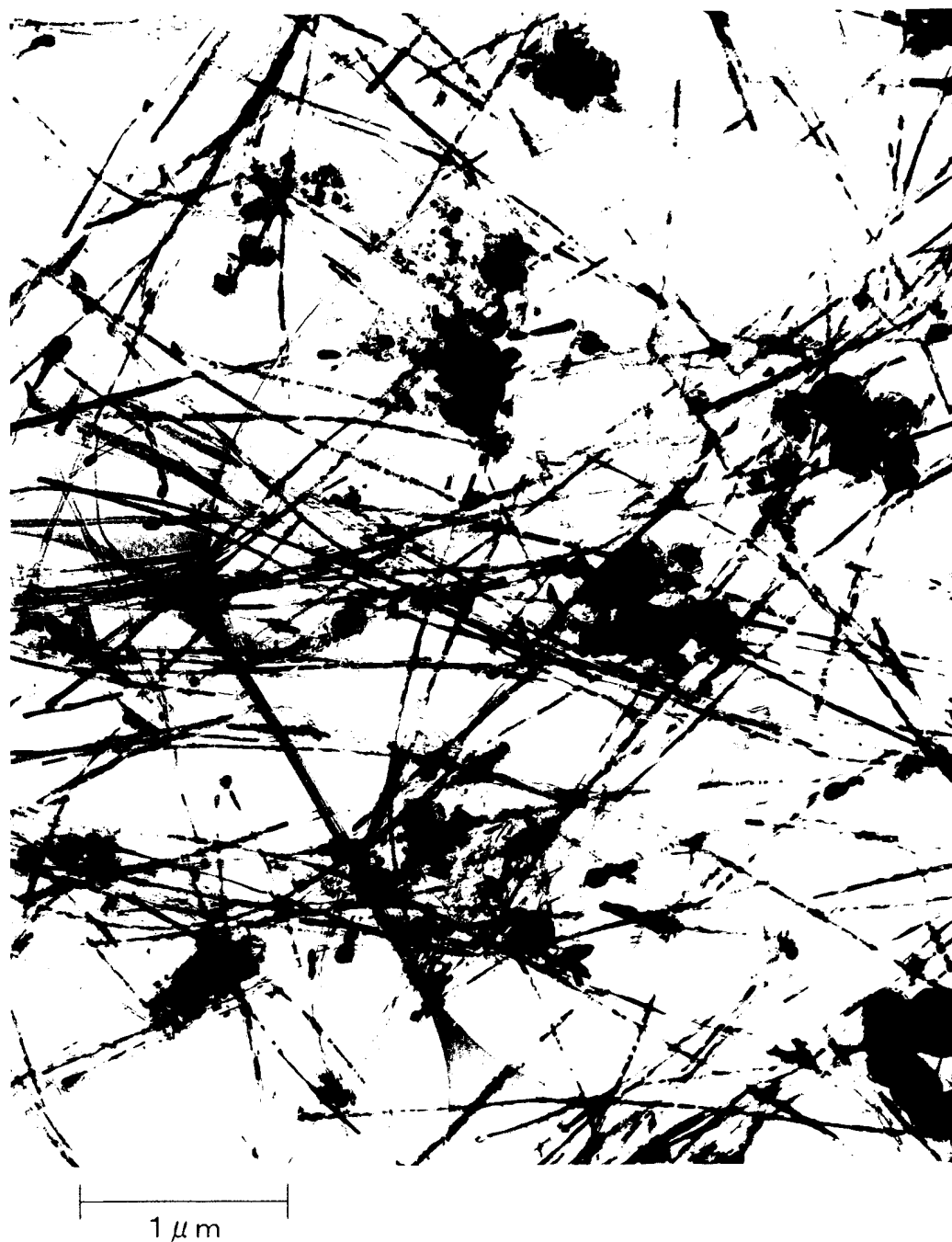


图5

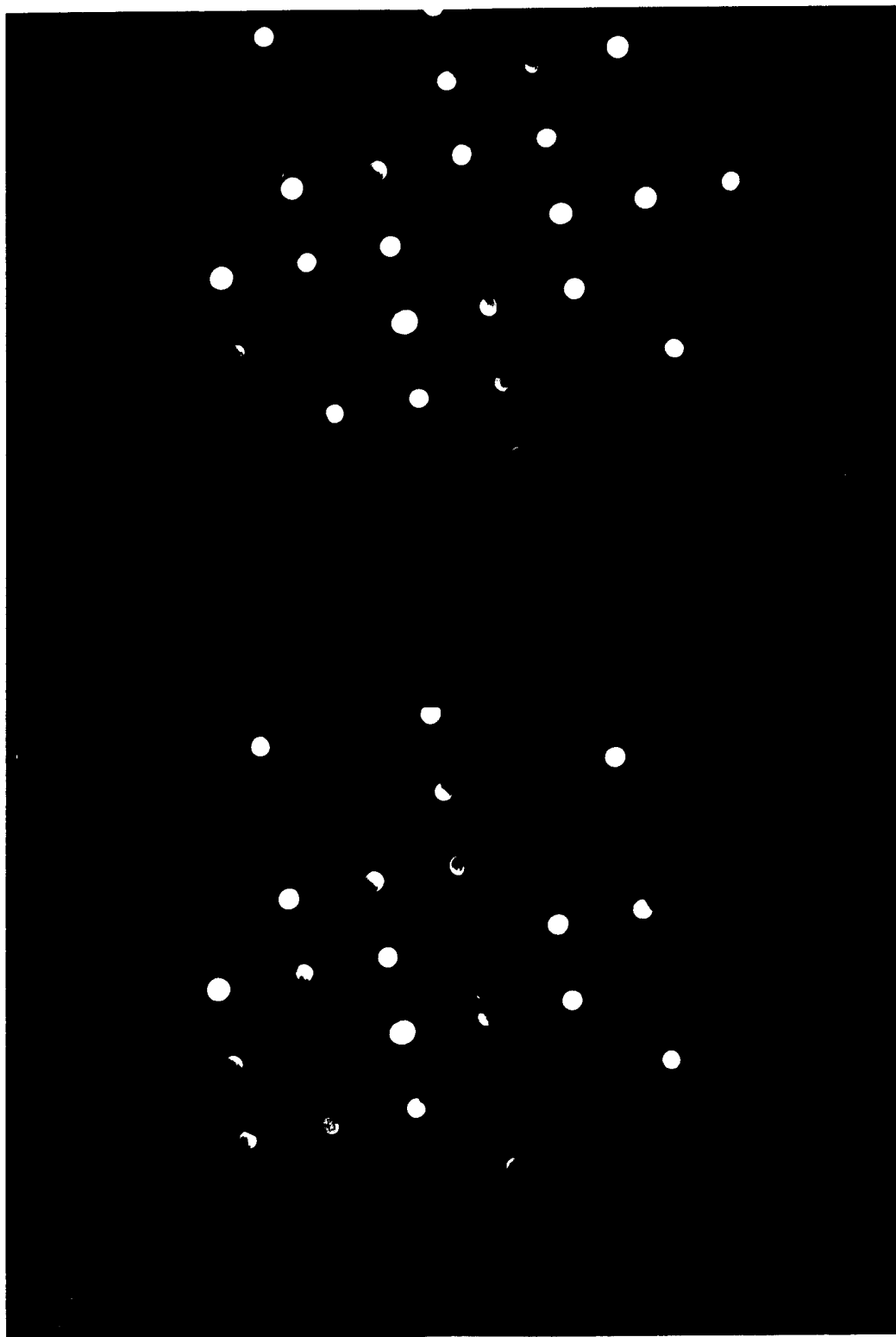


图6

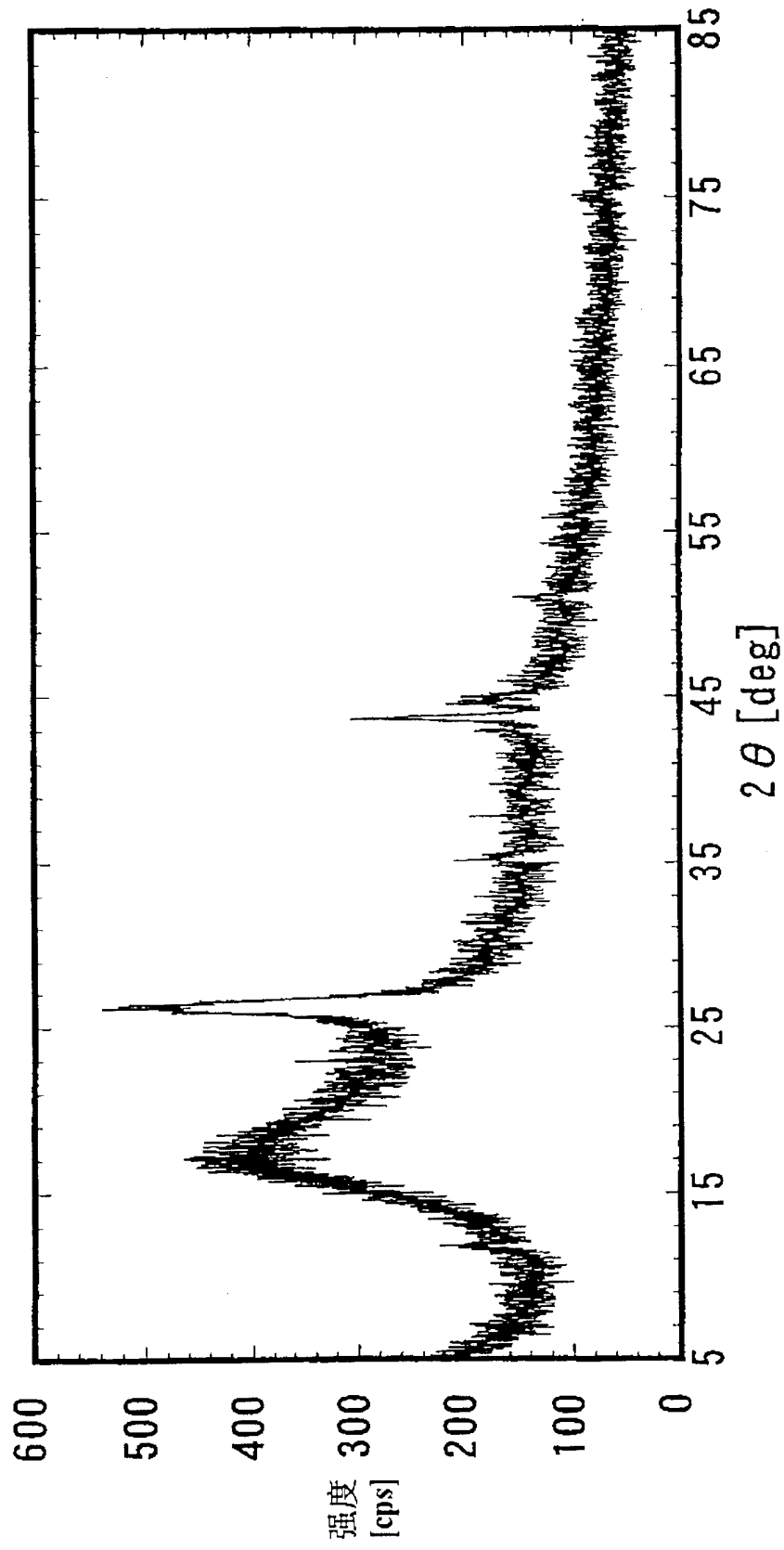


图7

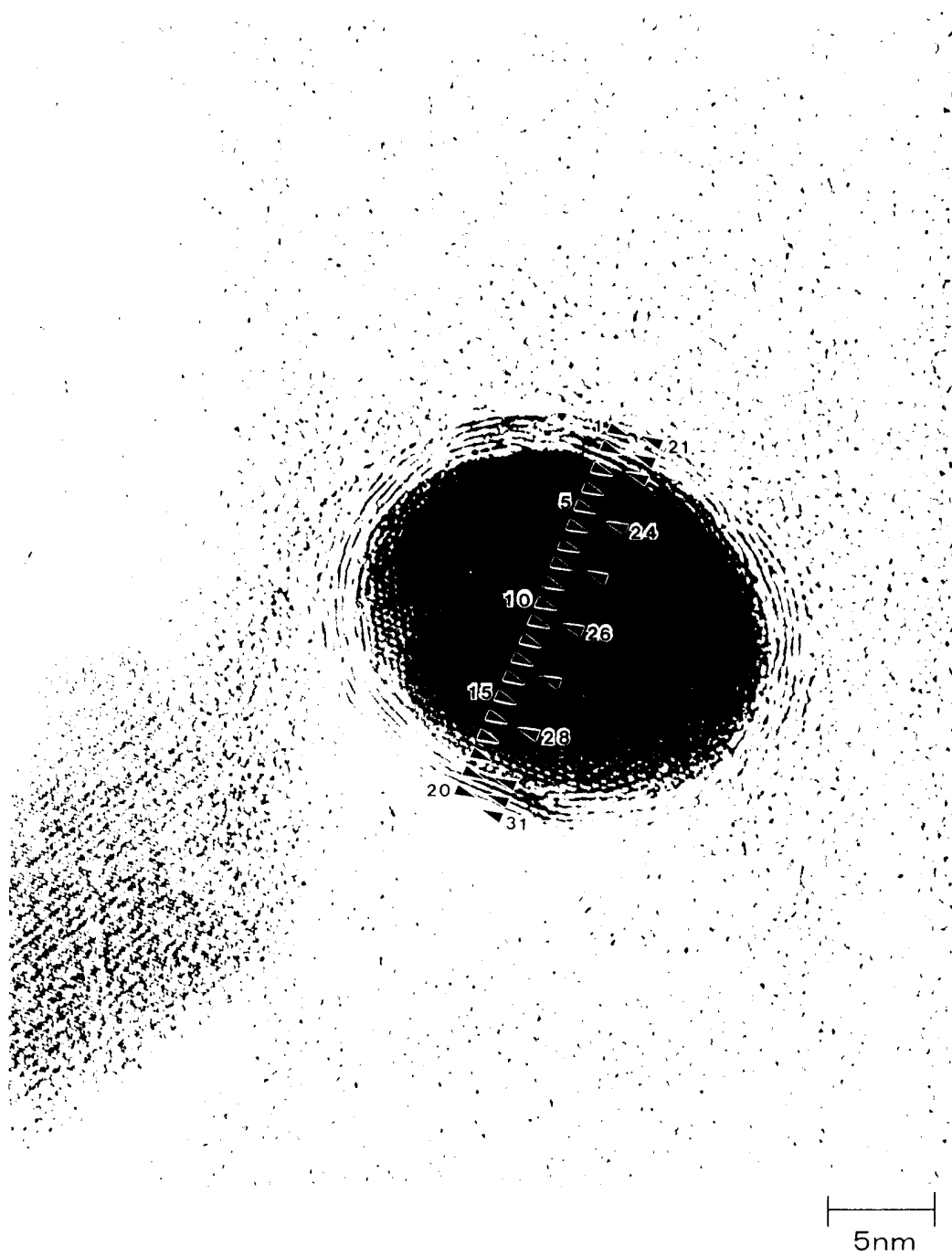
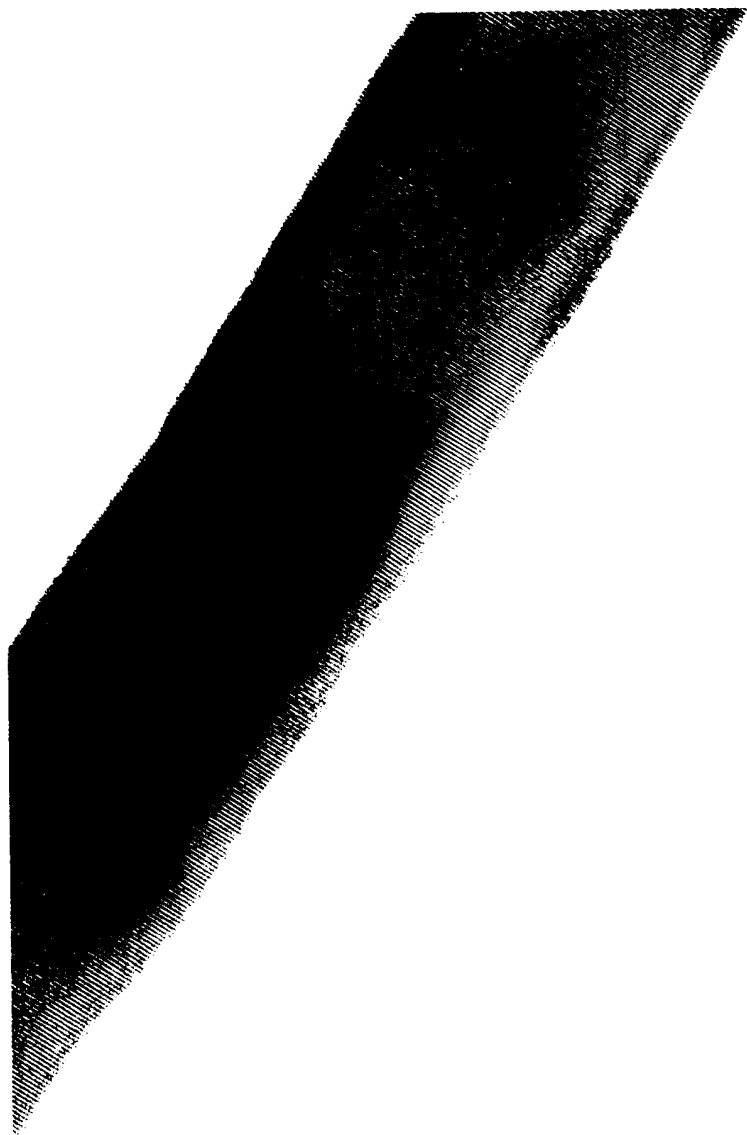


图8



25nm

图9

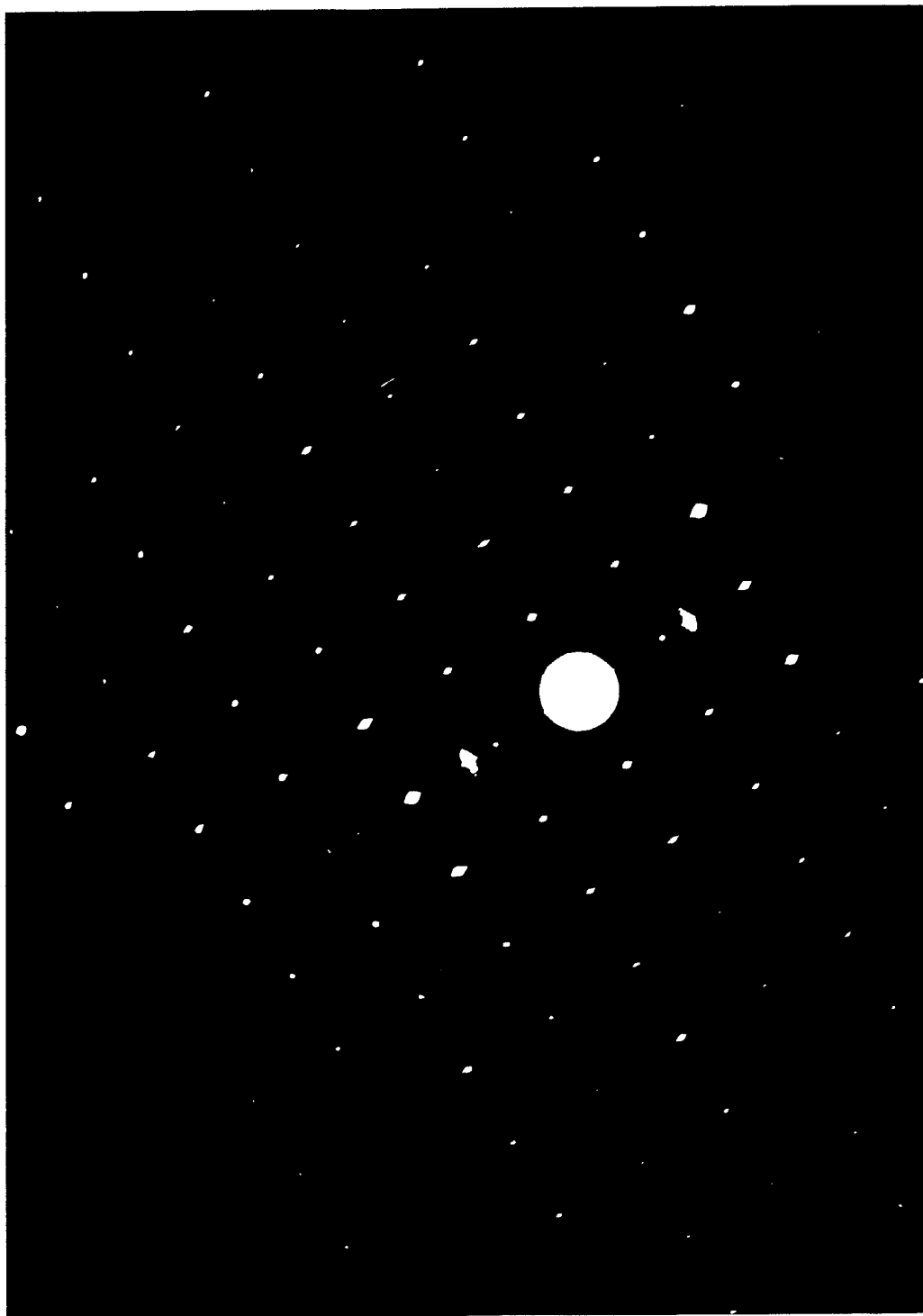


图10

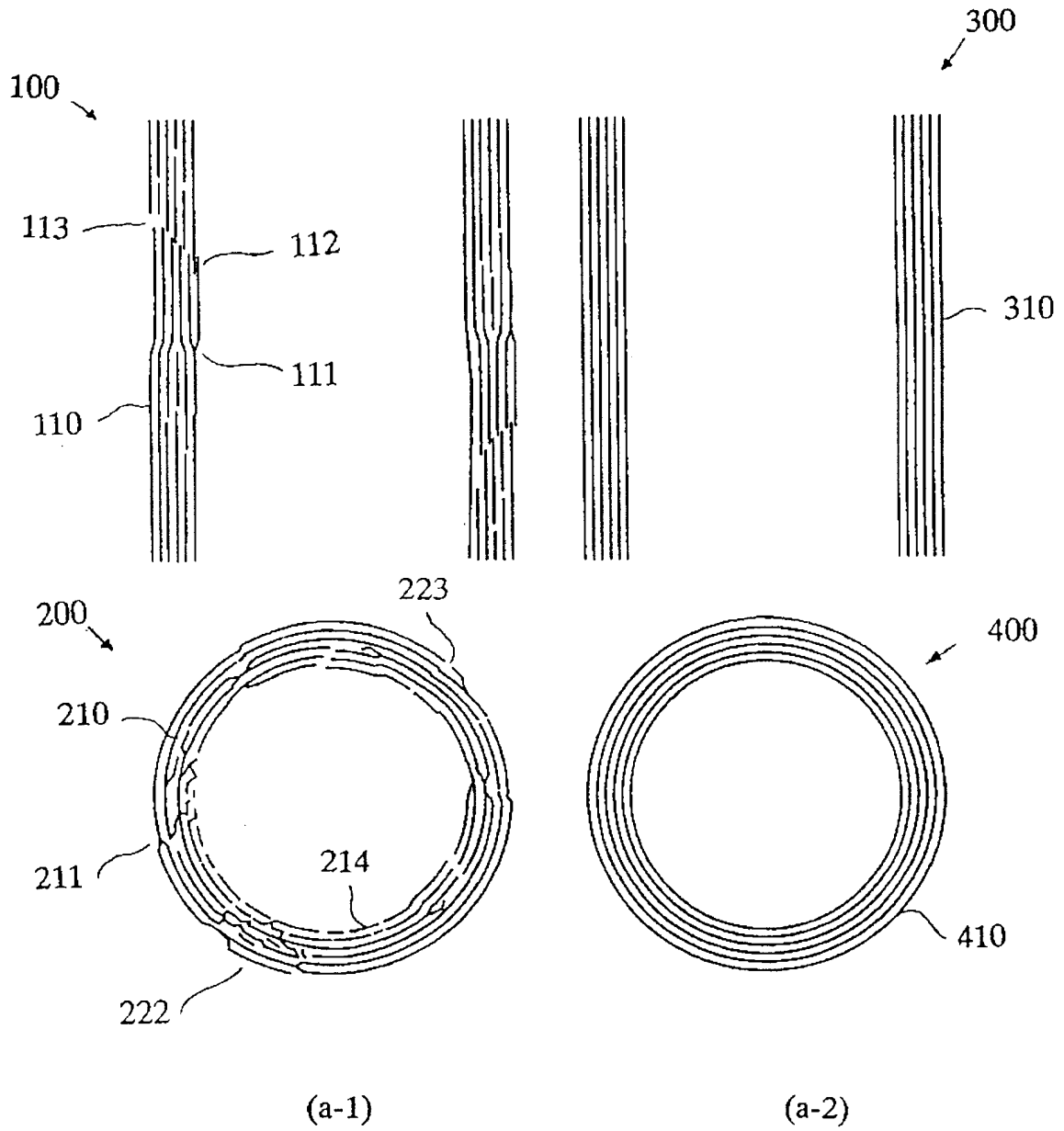


图11

