(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101544366 B
(45)授权公告日 2013.02.13

(21)申请号 200910131441.4

(22)申请日 2009.03.30

(30)优先权数据
10-2008-0029333 2008.03.28 KR

(73)专利权人 韩华石油化学株式会社
地址 韩国首尔

(72)发明人 韩柱熙 李镇瑞 都承会 洪成哲

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.
B01J 3/00(2006.01)
C01B 31/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2006/0239891 A1,2006.10.26,
Ki Chul Park, et al..Progressive and invasive functionalization of carbon nanotube sidewalls by diluted nitric acid under supercritical conditions.《Journal of Materials Chemistry》.2004, 第15卷407-411.

审查员 付佳

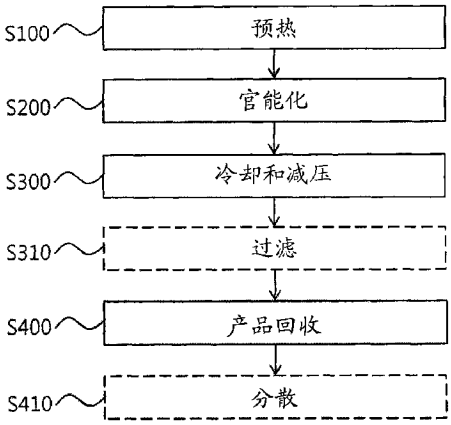
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 6 页

(54)发明名称

官能化碳纳米管的连续方法和装置

(57)摘要

本发明涉及官能化碳纳米管的连续方法和装置,更具体而言,涉及在亚临界水或超临界水条件下不利用其它官能化方法而官能化碳纳米管的连续方法,所述方法包括:a)在50atm～400atm的压力下,分别或一同连续供给碳纳米管溶液和氧化剂,然后预热所述碳纳米管溶液和所述氧化剂的混合物;b)在50atm～400atm的亚临界水或超临界水条件下官能化经预热的所述混合物中的碳纳米管;c)将经官能化的产物冷却至0℃～100℃,并将经官能化的所述产物减压至1atm～10atm;和d)回收经冷却和减压的所述产物。



CN 101544366 B

1. 一种官能化碳纳米管的连续方法，所述方法包括：

a)在50atm～400atm的压力下，通过热交换器分别或一同连续供给碳纳米管溶液和氧化剂至预热器，然后预热所述碳纳米管溶液和所述氧化剂的混合物至100℃～370℃的温度，所述碳纳米管在所述碳纳米管溶液中的含量为0.0001重量%～10重量%，所述氧化剂选自氧气、空气、臭氧、过氧化氢和它们的混合物；

b)在50atm～400atm的亚临界水条件下官能化经预热的所述混合物中的所述碳纳米管；

c)在进行步骤a)的工序的同时，经步骤a)的热交换器通过将经官能化的产物供给至冷却和减压部件而将经官能化的产物冷却至0℃～100℃，并将经官能化的所述产物减压至1atm～10atm，其中用于冷却经官能化的所述产物的温度范围为20℃～50℃；

d)高压过滤所述产物；和

e)回收经冷却和减压的所述产物。

2. 如权利要求1所述的官能化碳纳米管的连续方法，所述方法进一步包括在步骤e)之后将所述产物分散在溶剂中。

3. 如权利要求2所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中所述溶剂是水或者有机溶剂，所述有机溶剂选自由烃、醇、酮、胺、卤代烷烃、醚、呋喃、含硫溶剂和它们的混合物组成的组。

4. 如权利要求2所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中步骤d)或e)的产物在所述产物和溶剂中的含量为0.0001重量%～10重量%。

5. 如权利要求2所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中分散所述产物的方法选自由超声波、流化床、粉碎机、珠磨机和油漆搅拌器组成的组。

6. 如权利要求1所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中在步骤a)中，所述碳纳米管选自由单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管、绳状碳纳米管和它们的混合物组成的组。

7. 如权利要求1所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中在步骤a)中，所述碳纳米管溶液包含碳纳米管和选自由水、脂肪醇、二氧化碳和它们的混合物组成的组的溶剂。

8. 如权利要求1所述的官能化碳纳米管的连续方法，其中在步骤a)中，相对于所述混合物中碳纳米管的碳当量，所述氧化剂的含量为0.001当量～10当量。

官能化碳纳米管的连续方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及官能化碳纳米管的连续方法和装置，更具体而言，涉及在亚临界水或超临界水条件下官能化碳纳米管的连续方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管（下文中称作 CNT）结构最先于 1991 年发现。已经对碳纳米管的合成、物理性质和应用进行了积极的研究。此外，还已经确认，通过在放电时加入诸如铁 (Fe)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 等过渡金属可以产生 CNT。全面研究从 1996 年利用激光蒸发法制备出了大量样品开始。CNT 采取的是一种圆卷绕中空管形式，其石墨表面具有纳米尺寸的直径。此时，根据卷绕角度或石墨表面结构，CNT 具有诸如导体性能、半导体性能等电特性。此外，根据石墨壁的数量，CNT 分为单壁碳纳米管 (SWCNT)、双壁碳纳米管 (DWCNT)、薄多壁碳纳米管、多壁碳纳米管 (MWCNT) 和绳状 (roped) 碳纳米管。

[0003] 特别是，CNT 具有优异的机械强度或弹性强度、化学稳定性、环境友好性和电导体和半导体性能，并具有比现有任何材料都高的纵横比，其中所述纵横比可达大约 1,000，因为其直径为 1nm 至数十纳米，而长度为数微米至数十微米。此外，CNT 具有非常大的比表面积。结果，CNT 作为先进的新型材料引起了人们的兴趣，它将在下一代信息电子材料、高效能源材料、高功能复合材料、环境友好型材料等领域中领导 21 世纪新潮流。

[0004] 然而，虽然 CNT 具有种种优点，但因 CNT 具有非常严重的聚集现象和很大的疏水性，CNT 在与其它介质的混合性方面很差，并且除水以外对于有机溶剂也不具有溶解性。因此，为了在保持 CNT 所具有的优点的同时扩展其应用，需要能够提高与各种介质的相容性并且使分散效率良好的方法。作为提高与 CNT 的相容性的技术，有一种能够在表面上提供分离特性的官能团取代技术，例如，如韩国专利 450,029 号公报所述，有一种在真空和惰性气体氛围下使用诸如氢氧化钾、氢氧化钠等强碱提高 CNT 比表面积的方法，和如韩国专利公开 2001-102598 号公报、2005-9711 号公报和 2007-114553 号公报所述，有一种使用强酸或强碱处理 CNT 表面的方法。

[0005] 然而，由于上述技术使用诸如硝酸、硫酸等强酸或者诸如氢氧化钾、氢氧化钠等强碱，因而对于环境有害、不易于处理，并能导致反应器腐蚀。此外，这些技术还需要诸如洗涤用过的酸和碱的处理等进一步处理，或者会产生大量的有害废物。另外，由于这些技术具有很长的反应时间和有限的生产能力，因而效率很低，而且，由于这些技术为了在表面上提供除氧以外的官能团而需要分离处理，因此会消耗很多成本和时间。

发明内容

[0006] 为解决上述问题，本发明的一个目的是提供通过使用不具有分离的官能化处理的连续装置，在亚临界水或超临界水条件下官能化碳纳米管的连续方法和装置。

[0007] 为了达到上述目的，本发明提供了一种官能化碳纳米管的连续方法，所述方法包括 :a) 在 50atm（大气压）～ 400atm 的压力下，分别或一同连续供给碳纳米管溶液和氧化

剂，然后预热所述碳纳米管溶液和所述氧化剂的混合物；b) 在 50atm ～ 400atm 的亚临界水或超临界水条件下官能化经预热的所述混合物中的碳纳米管；c) 将经官能化的产物冷却至 0℃～ 100℃，并将所述经官能化的产物减压至 1atm ～ 10atm；和 d) 回收经冷却和减压的产物。

[0008] 此外，本发明提供了一种官能化碳纳米管的连续装置，所述装置包括：用于预热通过在于 50atm ～ 400atm 的压力下供给碳纳米管溶液的同时，在 50atm ～ 400atm 的压力下向所述碳纳米管溶液连续加入氧化剂而获得的混合物的预热器；用于在 50atm ～ 400atm 的亚临界水或超临界水条件下官能化所述预热器中获得的所述混合物的反应器；用于将所述反应器中获得的经官能化的产物冷却至 0℃～ 100℃并将所述经官能化的产物减压至 1atm ～ 10atm 的冷却和减压部件；和用于回收在所述冷却和减压部件中获得的产物的产物储存部件。

[0009] 下面将参考附图描述本发明的一个优选实例。首先应该注意，在所有附图中，相似的组件或部件用相似的附图标记表示。在描述本发明时，为清晰表达本发明主题起见，将省略对于相关的已知功能或构造的详细描述。

[0010] 本说明书中所使用的表示程度的诸如“大约”、“基本”等术语，当制备和材料的内在容许偏差使用这些术语表达其意义时，是指数值或近似数值，使用这些术语可以防止不负责任的侵权者不公正地使用本发明所披露的其中为帮助理解本发明而披露的精确数值或绝对数值的内容。

[0011] 图 1 是显示根据本发明的一个实例的官能化碳纳米管的连续处理的图。参考图 1，本发明的官能化碳纳米管的连续方法包括：a) 预热 (S100)；b) 官能化 (S200)；c) 冷却和减压 (S300)；和 d) 产物回收 (S400)。官能化碳纳米管的连续方法可以进一步包括 e) 过滤在作为步骤 c) 的冷却之后官能化的产物的过滤 (S310) 和 f) 分散步骤 d) 的产物的分散 (S410)。

[0012] 图 2 是显示根据本发明的一个实例的官能化碳纳米管的连续装置方法的图。参考图 2，本发明的官能化碳纳米管的连续装置可以包括预热器 110、官能化反应器 130、冷却和减压部件 150 和产物储存部件 170。

[0013] 首先，在预热 (S100) 中，a) 在 50atm ～ 400atm 的压力下，向预热器 110 中分别或一同连续供给碳纳米管 (CNT) 溶液和氧化剂的混合物，然后在预热器 110 中预热所述碳纳米管溶液和所述氧化剂的混合物。

[0014] 可以在于高压下供给 CNT 溶液之前，通过使用循环泵 10 混合 CNT 和溶剂，来制备碳纳米管 (CNT) 溶液。

[0015] CNT 溶液中包括的溶剂可以选自由水、脂肪醇、二氧化碳和它们的混合物组成的组。

[0016] 此外，可以将 CNT 制备为使其在 CNT 溶液中的含量为 0.0001 重量％～ 10 重量％，更优选为 0.001 重量％～ 3 重量％。如果 CNT 小于 0.0001 重量％，则 CNT 的回收量太少；如果 CNT 超过 10 重量％，则 CNT 溶液的粘度会增加，从而难以在高压下供给 CNT 溶液。

[0017] 在利用高压进料泵 12 在 50atm ～ 400atm 的压力下向预热器 110 供给制备的 CNT 溶液的过程中，CNT 溶液接触氧化剂，并且在热交换器 14 的前端 CNT 溶液和氧化剂的混合物被混合并供给到预热器 110 中，预热器 110 将混合物预热至 100℃～ 370℃的温度。

[0018] 在使用高压进料泵供给 CNT 溶液或氧化剂时，如果压力小于 50atm，则难以将 CNT 溶液供给到预热器 110 中或者难以将氧化剂加入到 CNT 溶液中；如果压力超过 400atm，则会因过高压力而发生能量损失，并且在官能化 CNT 方面官能化程度不会再得到提高。

[0019] 预热器 110 用于在对混合物在后述的亚临界水或超临界水条件下进行处理之前预先预热混合物，并恒定地保持反应器 130 的温度。

[0020] 作为结果，预热器 110 的前端安装有热交换器 14 以起到预热 CNT 溶液和氧化剂的混合物的作用，其中热交换器 14 可以在于后述亚临界水或超临界水条件下官能化的产物得到最终冷却之前初步降低温度，从而起到防止在以后的冷却时所消耗的能量损失的作用。如果温度低于 100℃，则温度会在阈值条件下进一步升高，使得防止能量损失的作用不复存在；如果温度超过 370℃，则将温度升高至超过实现预热作用的温度所消耗的能量损失会增加，使得热交换器的安装失去作用。

[0021] 优选的是，CNT 选自由单壁 CNT、双壁 CNT、薄多壁 CNT、多壁 CNT、绳状 CNT 和它们的混合物组成的组。

[0022] 同时，氧化剂可以选自氧气、空气、臭氧、硝酸、过氧化氢和它们的混合物，相对于混合物中 CNT 的碳当量，其含量比例可以是 0.001 当量～ 10 当量。CNT 被氧化剂氧化和官能化，使得 CNT 的分散性增加。结果，当 CNT 超过 10 当量时，官能化效果与过量相比并不会得到加强，造成原材料浪费。

[0023] 使用预热器中获得的混合物执行官能化步骤 (S200)。

[0024] b) 将在步骤 a) 的预热器 110 中预热的混合物转移到连续官能化反应器 130 中，并在 50atm ～ 400atm 的亚临界水或超临界水条件下对碳纳米管进行官能化步骤。此外，在亚临界水或超临界水条件下，优选官能化温度为 100℃～ 600℃。

[0025] 亚临界水条件的压力优选为 50atm ～ 260atm，更优选为 60atm ～ 260atm。此外，温度优选为 100℃～ 380℃，更优选为 200℃～ 350℃。此时，优选进行处理 1 分钟～ 30 分钟，更优选进行处理 5 分钟～ 15 分钟。

[0026] 同时，超临界水条件优选为 150atm ～ 400atm，更优选为 210atm ～ 300atm。此外，温度优选为 350℃～ 600℃，更优选为 370℃～ 500℃。此时，优选进行处理 1 分钟～ 30 分钟，更优选进行处理 5 分钟～ 15 分钟。

[0027] 由于亚临界水或超临界水条件氧化剂和 CNT 溶液被完全混合，并且氧化剂会又快又好地在以亚临界状态和超临界状态聚集的 CNT 颗粒之间穿透，从而均匀地氧化 CNT 表面。因此，在亚临界水或超临界水条件下氧化剂的穿透十分优异，使得氧化反应更加均匀并且以高速度进行，由此改善官能化效果。

[0028] 作为控制官能化水平的选择性条件，亚临界水或超临界水条件是指水处在上述温度或压力条件范围内。

[0029] 特别是，当 CNT 在亚临界水条件下官能化时，其在水或有机溶剂中的分散性更高。

[0030] 此外，当 CNT 在超临界水条件下官能化时，其官能化效果与在亚临界水下官能化的效果相似，尽管 CNT 的官能化使用的氧化剂的量比在亚临界水下使用的氧化剂的量少。

[0031] 安装在预热器 110 前端的热交换器 14 的热源通过转移自官能化反应器的产物的高温而获得。

[0032] 因此，热交换器的热源可用于预热混合物，还可用于将高温初步冷却至 100℃～

370℃，由此使防止能量损失成为可能。

[0033] 将在官能化步骤中获得的官能化产物冷却并减压。

[0034] c) 可以将官能化产物冷却至 0℃～ 100℃，并减压至 1atm ～ 10atm。

[0035] 在官能化产物通过热交换器 14 进行初步冷却后，执行利用冷却部件 15 将其冷却至 0℃～ 100℃的步骤。优选冷却温度为 20℃～ 50℃。

[0036] 将冷却产物转移到冷却和减压部件 150 中，冷却和减压部件 150 可以执行冷却和减压步骤，将压力降至 1atm ～ 10atm。在冷却和减压步骤中，冷却和减压部件首先通过毛细管系统将压力降低至 10atm ～ 100atm，最后首先在保持冷却状态不变的同时通过压力控制系统 16 减压至 1atm ～ 10atm。

[0037] d) 可以执行将冷却和减压步骤中获得的最终产物回收至产品储存部件 170 的步骤。由此获得了本发明的官能化产物，即官能化的碳纳米管溶液，然后可以执行产物回收步骤 (S400)。

[0038] 产物可以以原来的溶液状态使用，但也可以回收作为粉末使用。为了获得粉末形式的官能化的 CNT 产物，在步骤 c) 的冷却官能化产物之后，还可以再包括 e) 高压过滤步骤。

[0039] 因此，冷却和减压步骤可以进一步包括过滤步骤 (S310)。

[0040] 图 3 是显示根据本发明的一个优选实例的包括过滤系统的官能化碳纳米管的连续装置方法的图。参考图 3，为了过滤在图 1 的装置中官能化和冷却的产物，可以进一步包括过滤系统 210 和 230，它们包括孔径为 0.001μm ～ 10μm、并联联接并且以切换方式操作的高压过滤器。通过过滤系统 210 和 230，产物被分成滤液 211 和 231 和官能化的 CNT 过滤产物 213 和 233。通过过滤压力控制系统 21，滤液 211 和 231 被减压至常压，并转移到滤液储存部件 300 中。根据需要的能力，可以并联安装超过一个的过滤系统 210 和 230。

[0041] 详细地说，当产物被分为并联联接的过滤系统 210 和 230 中的官能化的 CNT 过滤产物和滤液时，如果对过滤系统 210 施加压力，则阀门被关闭，过滤系统 230 被打开，使得官能化并冷却的产物得到过滤，同时，官能化的 CNT 过滤产物 213 被回收到过滤系统 210 中，并且滤液 211 被转移到滤液储存部件 300 中以进行处理。

[0042] 如果以相似方法对过滤部件 230 施加压力，则阀门被关闭，过滤部件 210 被打开，使得过滤连续官能化和冷却的产物的过程、将官能化的 CNT 过滤产物 233 回收到过滤系统 230 中的过程和将滤液 231 转移到滤液储存部件 300 以进行处理的过程反复交替进行，由此以切换方式进行过滤，并且连续进行官能化。

[0043] 此外，在官能化、冷却和减压或者过滤之后，可以进一步包括分散步骤 (S410)。

[0044] 详细地说，使用步骤 e) 中获得的官能化、冷却和减压的溶液状态的产物或者过滤产物，即步骤 d) 的官能化的 CNT 产物，在步骤 d) 或 e) 之后可以进一步包括分散产物的步骤 f)。

[0045] 分散可以选自由超声波、流化床、粉碎机、珠磨机和油漆搅拌器组成的组。

[0046] 此处，步骤 d) 或 e) 获得的产物可以分散在水或有机溶剂中，产物在产物和溶剂中的含量可以为 0.00001 重量％～ 10 重量％。有机溶剂可以选自由烃、醇、酮、胺、卤代烷烃、醚、呋喃、含硫溶剂和它们的混合物组成的组。当分散在溶剂中的产物的含量小于 0.00001 重量％时，难以估计分散性的改善效果；当分散在溶剂中的产物的含量超过 10 重量％时，

由于分散处理中粘度增加，因而难以有效地分散产物。

[0047] 如上所述，本发明的官能化碳纳米管的连续方法在亚临界水或超临界水条件下是无害的，并且使用易于操作和处理废水的氧化剂，和通过以连续装置官能化碳纳米管而简化了制备过程。

[0048] 此外，根据应用，本发明的碳纳米管通过连续装置以溶液形式或粉末形式而获得。

附图说明

[0049] 图 1 是显示根据本发明的一个实例的官能化碳纳米管的连续处理的图；

[0050] 图 2 是显示根据本发明的一个实例的官能化碳纳米管的连续装置处理的图；

[0051] 图 3 是显示根据本发明的一个优选实例的包括过滤系统的官能化碳纳米管的连续装置处理的图；

[0052] 图 4 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的红外光谱结果的图；

[0053] 图 5 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的拉曼光谱结果的图；

[0054] 图 6A 和 6B 是根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的透射电子显微镜 (TEM) 的照片；

[0055] 图 7 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的基于水或基于有机溶剂的分散状态的图；

[0056] 图 8 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果的图；和

[0057] 图 9 是显示根据本发明的实施例 1 的官能化的碳纳米管的浓度的 UV/Vis（紫外 / 可见）分光光谱结果的图。

[0058] [主要元件的详细描述]

[0059] 10 ：预处理部件

[0060] 11 ：循环泵

[0061] 12 ：CNT 溶液用高压进料泵

[0062] 13 ：氧化剂用高压进料泵

[0063] 14 ：热交换器

[0064] 15 ：冷却部件

[0065] 16 ：压力控制系统

[0066] 21 ：过滤压力控制系统

[0067] 110 ：预热器

[0068] 130 ：官能化反应器

[0069] 150 ：冷却和减压部件

[0070] 170 ：产品储存部件

[0071] 210、230 ：过滤系统

[0072] 211、231 ：滤液

[0073] 213、233 ：官能化的 CNT 过滤产物

[0074] 300 :滤液储存部件

具体实施方式

[0075] 下面将参考以下实施例详细描述本发明。

[0076] 实施例 1

[0077] 通过使用循环泵 11 混合 10g 多壁 CNT 和 990g 蒸馏水，在预处理部件 10 中制备 CNT 溶液。在将 CNT 溶液通过高压进料泵 12 以 30g/ 分钟的流速供给到预热器 110 中之前，在热交换器 14 的前端，使在 245atm ～ 252atm 下压缩的气态氧以 0.8g/ 分钟的流速与 CNT 溶液混合，然后通过热交换器 14 将混合物供给到预热至 200℃～ 260℃的预热器 110 中。

[0078] 将预热的混合物供给到处于亚临界水状态的 350℃和 230atm ～ 250atm 的官能化反应器 130 中并进行官能化，并将官能化产物转移回热交换器 14，初步冷却至 200℃，然后通过冷却部件 15 再冷却至大约 25℃，由此获得 9.8g 连续官能化产物。

[0079] 实施例 2

[0080] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 9.2g 产物，不同之处在于，以 0.4g/ 分钟的流速将作为氧化剂的氧与 CNT 溶液混合，预热混合物时热交换器 14 的温度为 350℃～ 370℃，和通过以超临界水状态进行反应并使反应温度为 400℃来执行官能化。

[0081] 实施例 3

[0082] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 18.6g 产物，不同之处在于，通过使用循环泵 11 混合 20g 多壁 CNT 和 980g 蒸馏水，在预处理部件 10 中制备 CNT 溶液。

[0083] 实施例 4

[0084] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 9.6g 产物，不同之处在于使用空气代替氧气作为氧化剂。

[0085] 实施例 5

[0086] 通过执行与实施例 2 相同的官能化获得 9.7g 产物，不同之处在于使用空气代替氧气作为氧化剂。

[0087] 实施例 6

[0088] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 9.1g 产物，不同之处在于使用臭氧代替氧气作为氧化剂。

[0089] 实施例 7

[0090] 通过执行与实施例 2 相同的官能化获得 9.2g 产物，不同之处在于使用臭氧代替氧气作为氧化剂。

[0091] 实施例 8

[0092] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 8.7g 产物，不同之处在于使用 108.8g(1.6M)50％的过氧化氢水溶液代替氧气作为氧化剂。

[0093] 实施例 9

[0094] 通过执行与实施例 2 相同的官能化获得 9.0g 产物，不同之处在于使用 108.8g(1.6M)50％的过氧化氢水溶液代替氧气作为氧化剂。

[0095] 实施例 10

[0096] 通过执行与实施例 1 相同的官能化获得 8.3g 产物，不同之处在于，使用硝酸代替

氧气作为氧化剂，将 10g 多壁 CNT 和 964.8g 蒸馏水放入预热部件 10 中然后进行搅拌，并向其中加入 25.2g(0.4M) 硝酸以制备 CNT 和硝酸溶液的混合物。

[0097] 实施例 11

[0098] 通过执行与实施例 2 相同的官能化获得 8.1g 产物，不同之处在于，使用硝酸代替氧气作为氧化剂，将 10g 多壁 CNT 和 964.8g 蒸馏水放入预热部件 10 中然后进行搅拌，并向其中加入 25.2g(0.4M) 硝酸以制备 CNT 和硝酸溶液的混合物。

[0099] 实施例 12

[0100] 通过冷却以与实施例 1 相同的方式官能化的产物而获得 9.5g 连续官能化产物，在具有 0.001μm～10μm 的孔径和并联联接的高压过滤器的过滤系统 210 和 230 中将其分离为官能化的 CNT 过滤产物和滤液，并回收官能化的 CNT 过滤产物。

[0101] 实施例 13

[0102] 通过冷却以与实施例 2 相同的方式官能化的产物而获得 8.8g 连续官能化产物，在具有 0.001μm～10μm 的孔径和并联联接的高压过滤器的过滤槽 (filtering bath)210 和 230 中将其分离为官能化的 CNT 过滤产物和滤液，并回收官能化的 CNT 过滤产物。

[0103] 比较例 1

[0104] 进行与实施例 1 相同的反应，但不加入氧化剂。

[0105] 比较例 2

[0106] 进行与实施例 2 相同的反应，但不加入氧化剂。

[0107] * 测试方法

[0108] 1. 红外光谱 (FT-IR 光谱)

[0109] 使用 Varian Co. 制造的 4100 型红外光谱仪，通过将待分析样品与溴化钾 (KBr) 粉末混合并在研磨瓷器中均匀搅拌然后制备压片来进行测量。

[0110] 图 4 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的红外光谱结果的图。参考图 4 可以确定，与比较例 1 相比，显示出了官能化基团的峰，因而完成了官能化。由测量结果获得的官能化结构是羟基、醇基、羧酸基、酮基、醚基和 CH-sp3 基团。

[0111] 2. 拉曼光谱

[0112] 作为 Jobin-Yvon Co. 制造的 LabRam HR 型拉曼光谱仪，使用的是利用焦距为 800nm 的单色器和具有波长为 514.532nm 的氩离子激光器的光源的装置。作为样品，使用的是通过在真空干燥箱中干燥水分而获得的粉末。

[0113] 图 5 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的拉曼光谱结果的图。参考图 5 可以确定，与比较例 1 相比，实施例 1 的峰变化出现在 $1580cm^{-1}$ 附近 (G 峰)，因而表面被氧化。变化的峰是出现在 $1620cm^{-1}$ 处的峰 (D′ 峰)。通过拉曼光谱计算 $1580cm^{-1}$ 峰与变化的 $1620cm^{-1}$ 峰之比 [R = D′ 峰面积 ($A_{D'}$)/G 峰面积 (A_G)]，由此估计 CNT 的官能化程度。

[0114] 3. 透射电子显微镜 (TEM)

[0115] 使用 JEOL Co. 制造的 JEM-2100F(HR) 型透射电子显微镜，在盐型 (halic type) 栅格 (grid) 上进行测量。

[0116] 图 6A 是根据本发明的实施例 1 的官能化的碳纳米管的透射电子显微镜 (TEM) 照片，图 6B 是根据本发明的比较例 1 的官能化的碳纳米管的透射电子显微镜 (TEM) 照片。可

以看出，图 6B 的官能化的碳纳米管壁的边界线是模糊的，因此完成了官能化。

[0117] 4. 分散状态

[0118] 分散状态是指根据本发明的实施例 1 官能化的 0.2g 碳纳米管分散在 99.8g 水中的状态。

[0119] 图 7 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的基于水的状态的图。参考图 7，在比较例 1 中未显示出分散效果，CNT 下沉，未能与水分开。从实施例 1 的情形可以确定，CNT 未下沉，得到了均匀分散，由此使得通过官能化改善分散状态成为可能。

[0120] 5. X 射线光电子能谱 (XPS)

[0121] 使用 VG Scientifics Co. 制造的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测量。样品采用通过在真空干燥箱中干燥水分而获得的粉末。

[0122] 图 8 是显示根据本发明的实施例 1 和比较例 1 的官能化的碳纳米管的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果的图。参考图 8，与比较例 1 相比，由突出显示了 564eV 的结合能附近的频率的峰证实了 CNT 的官能化氧化效果。利用由 XPS 观察的碳和氧峰的相对含量，可以估计 CNT 的官能化程度。

[0123] 6. UV/Vis 光谱

[0124] 使用 Beckman Co. 制造的 DU650 型的 UV/Vis 光谱仪。样品是通过稀释利用水或有机溶剂分散的图 6 的分散液测量的结果。

[0125] 图 9 是显示根据本发明的实施例 1 的官能化的碳纳米管的浓度的 UV/Vis 分光光谱结果的图。参考图 9，可以根据分散液中以 0.50(1)、1.25(2)、2.50(3) 和 5.00(4)ppm 分散的量改变官能化的碳纳米管。可以确定，随着 CNT 浓度的增加，透射率 (% T) 降低，并且随着 CNT 分散含量的升高，透射率降低。

[0126] [表 1]

[0127]

分类	氧化剂	拉曼 ($A_{D'}/A_G$)	XPS(O_{1S}，原子%)
实施例 1	O_2	0.229	5.72
实施例 2	O_2	0.235	6.17
实施例 3	O_2	0.212	5.32
实施例 4	空气	0.146	4.51
实施例 5	空气	0.194	4.74
实施例 6	臭氧	0.153	5.58
实施例 7	臭氧	0.214	4.82
实施例 8	过氧化物	0.175	4.72

实施例 9	过氧化物	0.171	5.52
实施例 10	硝酸	0.158	9.69
实施例 11	硝酸	0.235	8.89
实施例 12	O_2	0.230	5.73
实施例 13	O_2	0.237	6.16

[0128] 表 1 数字化了图 5 和图 8 中所示的结果，通过拉曼光谱确定了碳纳米管的官能化程度为 $0.01 \leqslant A_{D'}/A_G \leqslant 0.50$，通过 XPS 确定了碳纳米管的官能化程度为 0.1 原子% $\leqslant O_{1s}$，原子% $\leqslant$ 30 原子%。

[0129] 本领域技术人员会理解，可以方便地利用前述说明中所披露的概念和具体实施例，将其作为为实现本发明相似目的而修改或设计其它实例的基础。本领域技术人员也知道，这些等价实施例没有偏离所附权利要求中所述的本发明的精神和范围。

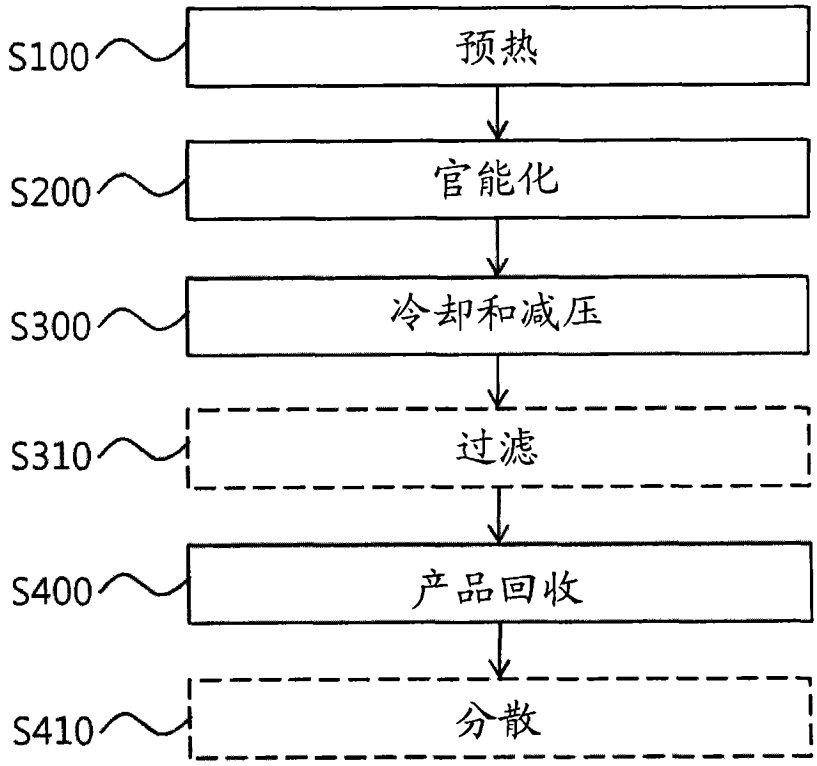

S100
预热
S200
官能化
S300
冷却和减压
S310
过滤
S400
产品回收
S410
分散

图 1

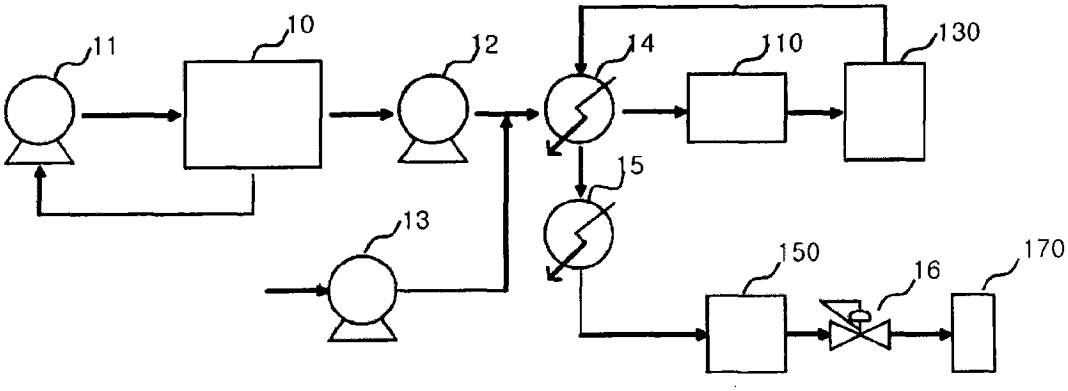

11
10
12
14
110
130
15
13
150
16
170

图 2

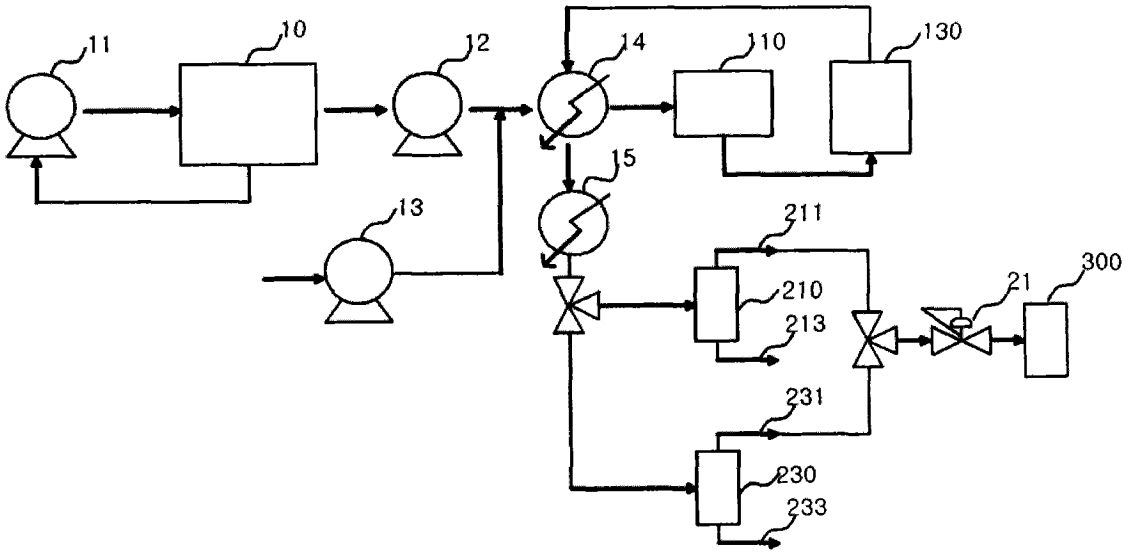

11
10
12
14
10
130
15
13
211
210
213
21
300
231
230
233

图 3

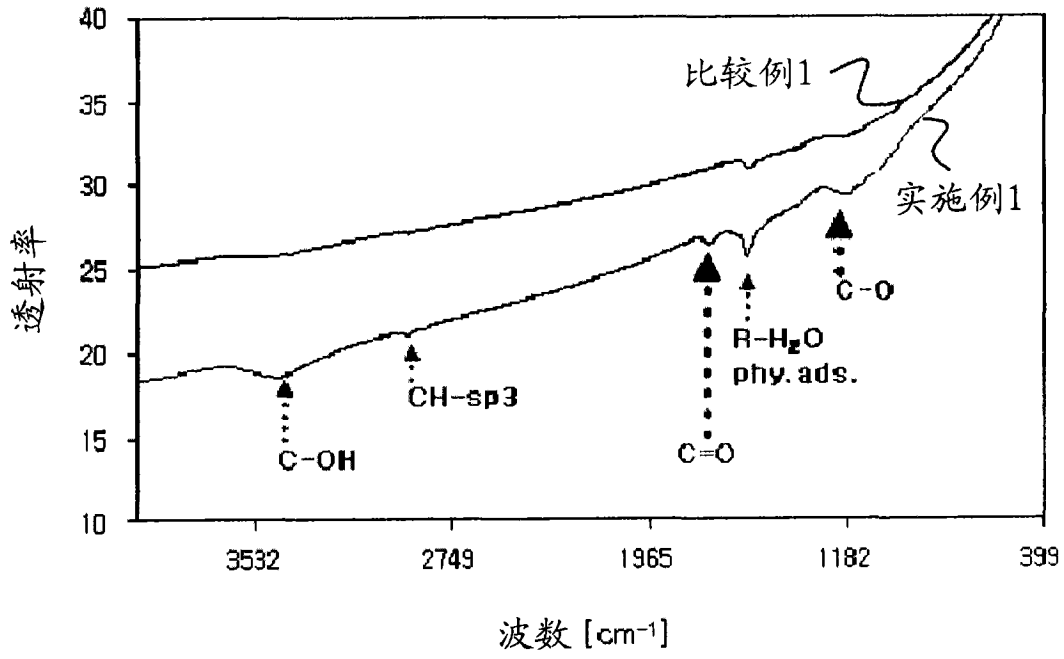

40
35
30
25
20
15
10
透射率
比较例1
实施例1
C-O
R-H2O
phy. ads.
CH-sp3
C-OH
C=O
3532
2749
1965
1182
399
波数 [cm-1]

图 4

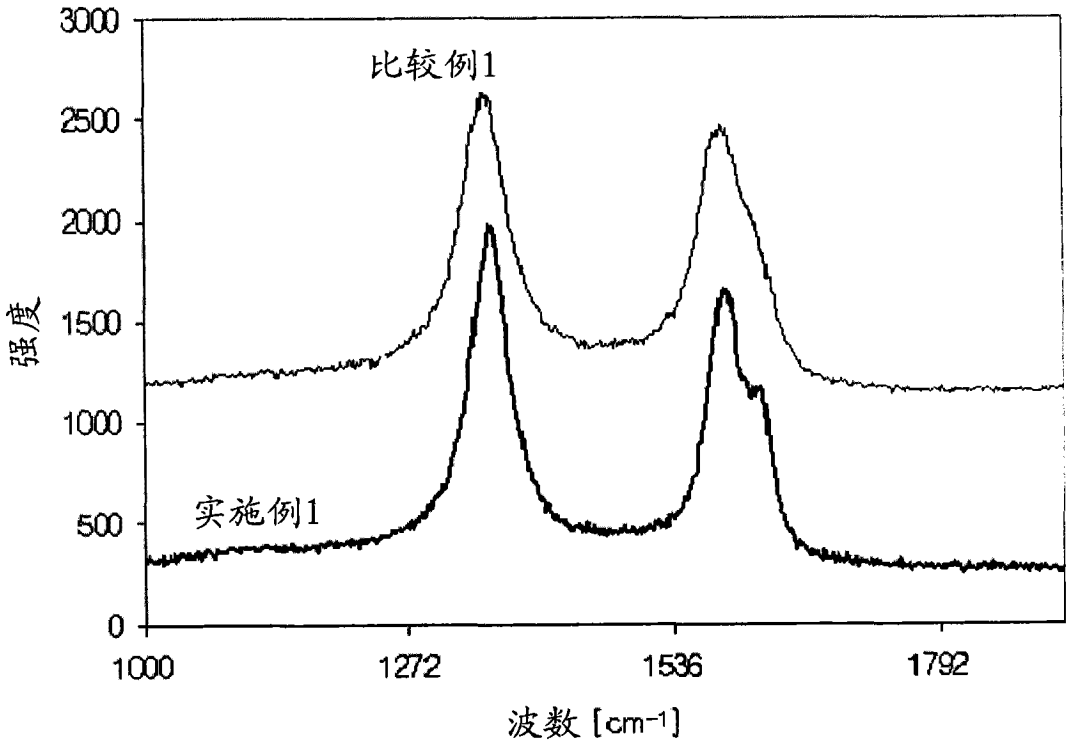

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度
比较例1
实施例1
1000
1272
1536
1792
波数 [cm-1]

图 5

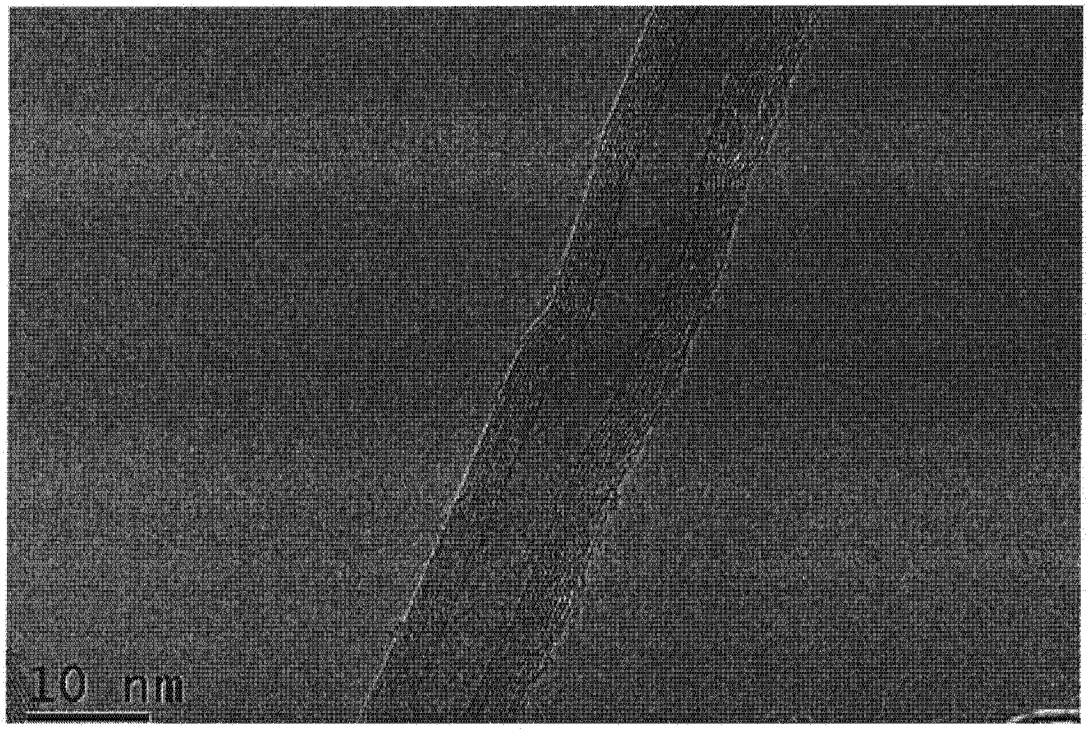

10 nm

图 6A

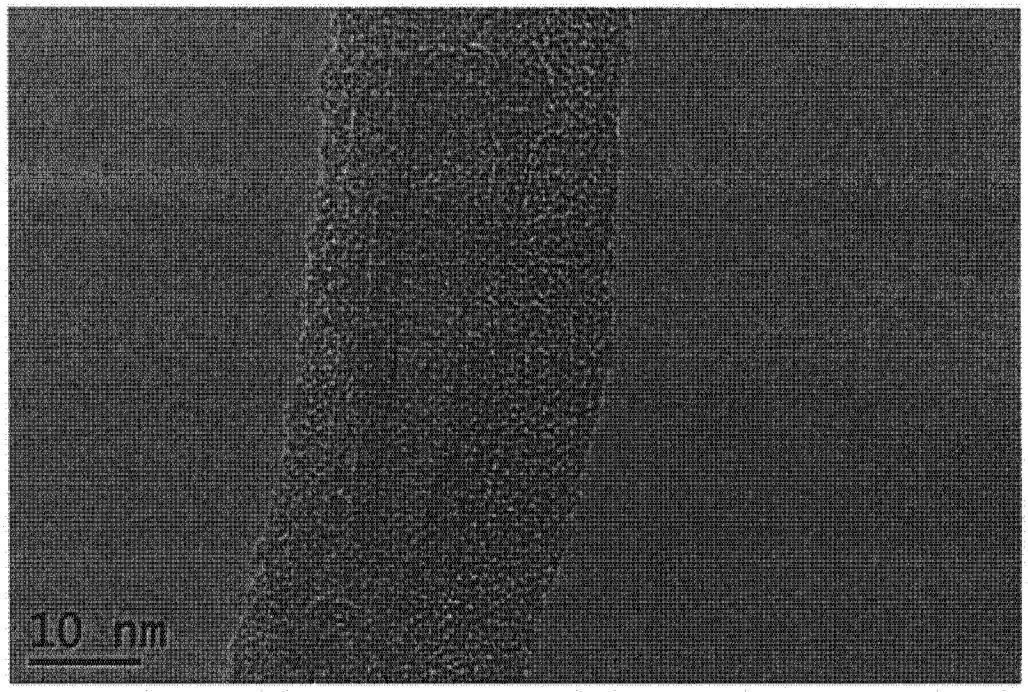


图 6B

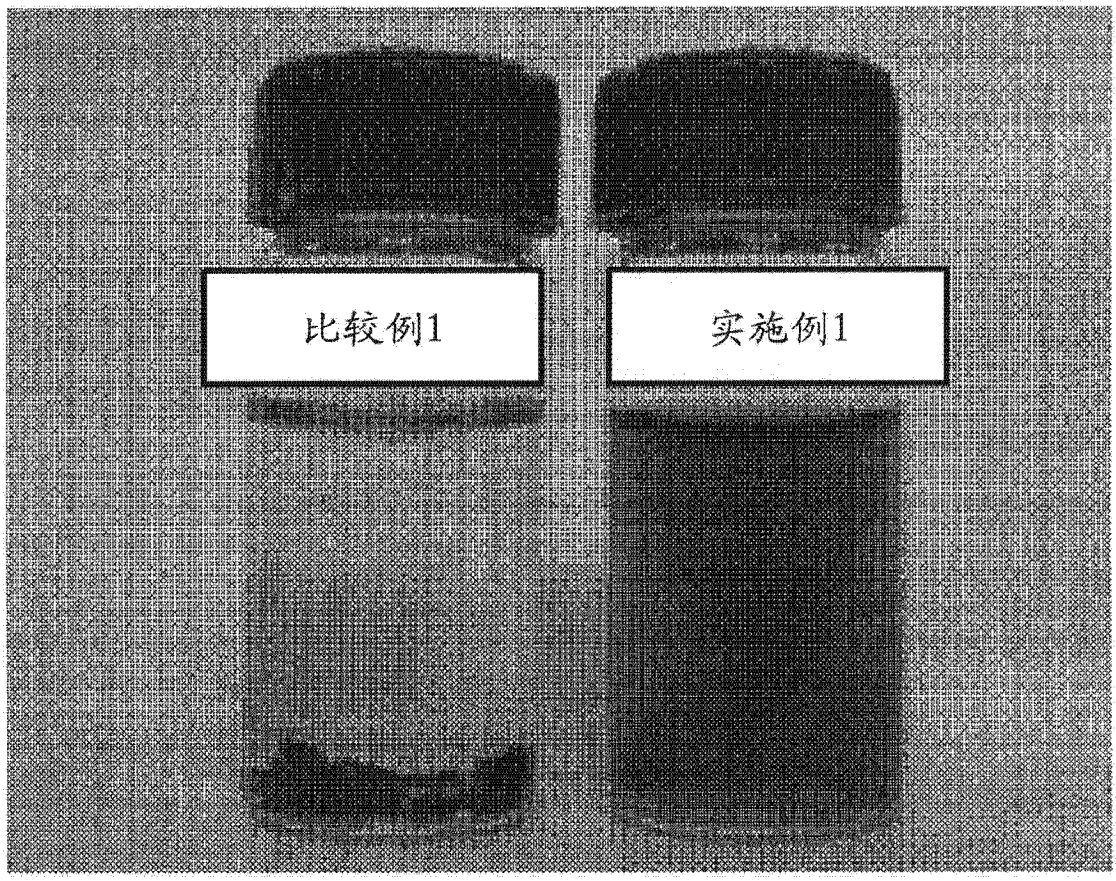


图 7

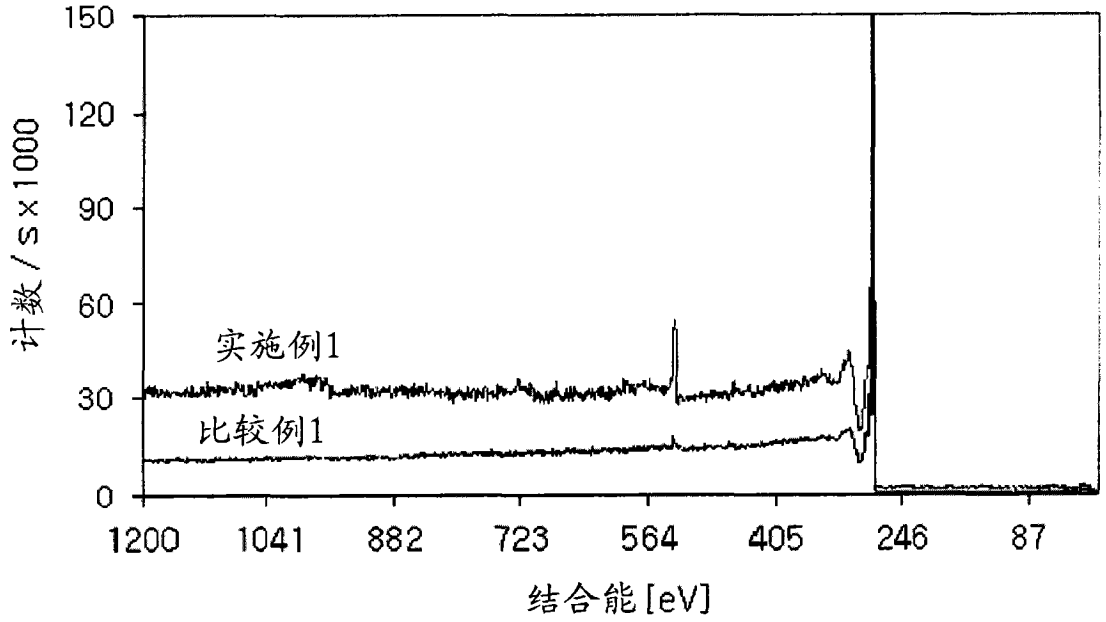

150
120
90
60
30
0
计数 / S×1000
实施例1
比较例1
1200
1041
882
723
564
405
246
87
结合能[eV]

图 8

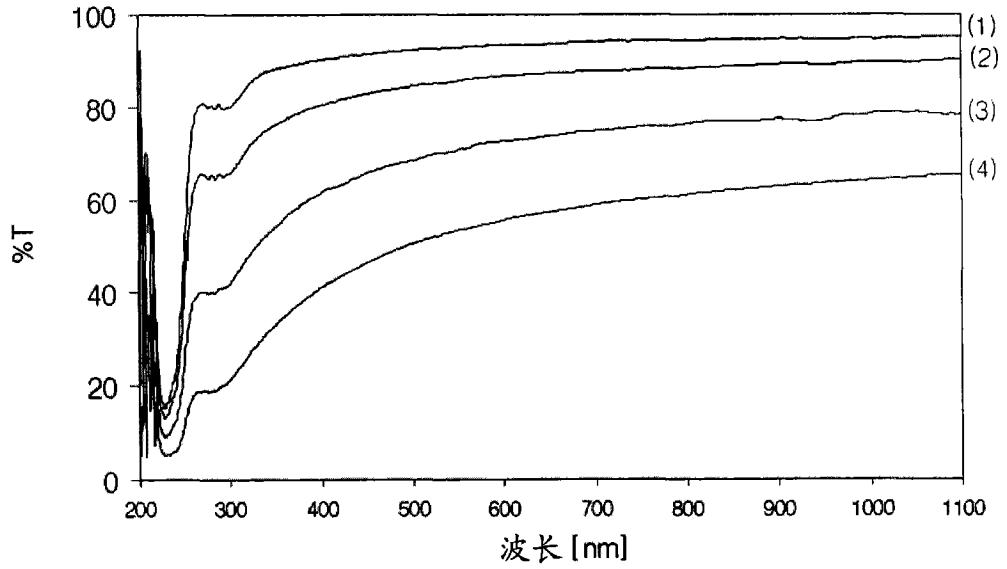

100
80
60
40
20
0
%T
(1)
(2)
(3)
(4)
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
波长[nm]

图 9