

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102923692 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210476918. 4

(22) 申请日 2012. 11. 21

(71) 申请人 光明乳业股份有限公司

地址 201103 上海市闵行区吴中路 578 号

(72) 发明人 贾增芹 刘向红 张薇蓉 李克迪

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 朱水平 王卫彬

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

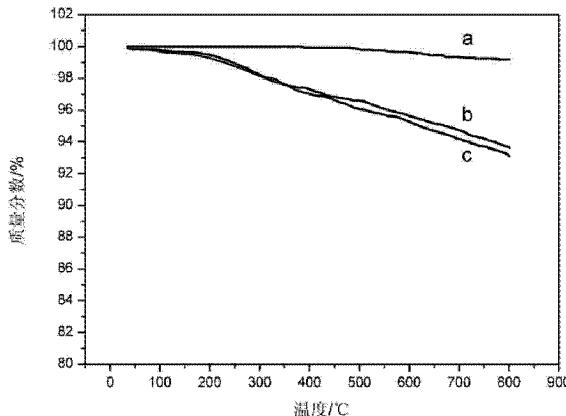
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种纯化碳纳米管的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纯化碳纳米管的方法，其包含下列步骤：利用索氏提取法提取碳纳米管粗品中的杂质；先用强氧化性酸提取，再用去离子水提取。本发明的纯化碳纳米管的方法用处在沸点温度的强氧化性酸纯化碳纳米管，处理工艺简单、处理时间短，省去了抽滤、离心等过程而大大提高了纯化碳纳米管的效率；纯化方法对碳纳米管造成的损伤小，纯化后的碳纳米管耐热性好并且具有良好的反应性和相容性；而且酸可以回收反复利用，大大节约了资源。



1. 一种纯化碳纳米管的方法,其特征在于,其包括下述步骤:利用索氏提取法提取碳纳米管粗品中的杂质:先用强氧化性酸提取,再用去离子水提取。
2. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的碳纳米管粗品包含有金属催化剂、金属氧化物以及碳纳米颗粒杂质。
3. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的碳纳米管粗品用过滤膜包覆。
4. 如权利要求3所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的过滤膜为聚四氟乙烯膜和/或聚丙烯膜。
5. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的强氧化性酸为浓硝酸和/或浓硫酸。
6. 如权利要求5所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的强氧化性酸为质量分数为60%~70%的浓硝酸与质量分数为90%~98%的浓硫酸按照质量比为1:1~3:1组成的混酸。
7. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的强氧化性酸提取的温度为120~160℃,所述的强氧化性酸提取的时间为1~20小时。
8. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的去离子水提取的时间为以检测去离子水提取液为中性为止。
9. 如权利要求1~8中任意一项所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的纯化碳纳米管的方法还包含下列后处理步骤:将碳纳米管取出,烘干,研磨即可。
10. 如权利要求9所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,所述的烘干在抽真空至0.07MPa以下、温度为60~80℃的条件下进行,所述的烘干的时间为以前后两次重量差<2%为准。
11. 如权利要求1所述的纯化碳纳米管的方法,其特征在于,其包括下述步骤:将碳纳米管粗品用过滤膜包扎后置于索氏提取器的提取管中,将质量分数为68%的浓硝酸与质量分数为98%的浓硫酸按照质量比为3:1组成的混酸放入索氏提取器的提取瓶中,加热到140℃提取,然后换做用去离子水提取,直至去离子水提取液为中性为止,将碳纳米管取出、烘干,研磨即可。

一种纯化碳纳米管的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纯化碳纳米管的方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管作为一种新型碳材料自问世以来就以其超高的强度和模量，高的长径比，以及在电磁学、储氢、负载催化等领域所展现出来的特殊性质而具有广泛的应用前景。现在市面上常见的碳纳米管是用化学气相沉积法生产出来的，这样生产的碳纳米管常常含有无定形碳、金属催化剂等杂质，从而使其在应用过程中受到一定限制。

[0003] 碳纳米管纯化主要分为物理方法与化学方法两种。申请号为 03120818.5 的中国专利所采用的真空高温纯化方法为典型的物理纯化方法，该方法将碳纳米管置于真空环境中加热到 1100–3000℃以去除对热不稳定的杂质。物理法纯化的碳纳米管缺陷少，碳纳米管强度高，但是耗能严重。

[0004] 申请号为 200710133632.5 的中国专利公开了一种化学纯化碳纳米管方法，该方法针对碳纳米管中含有的氧化硅、过渡金属催化剂以及无定形碳等杂质分别采用氢氟酸、强氧化性酸以及高温氧化等方法处理。这类化学处理方法的产率高，能耗低，可以在碳纳米管表面生产羧基、羟基等极性基团，尤其适用于应用于高分子树脂的碳纳米管，但这类化学法处理的工艺过程复杂，处理时间过长时碳纳米管往往受到较大的破坏，而且处理过程中使用的酸不能回收利用，造成资源浪费。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于为了克服现有的碳纳米管纯化方法中工艺过程复杂、处理时间长、酸不能回收利用的缺陷，提供了一种纯化碳纳米管的方法。本发明的纯化碳纳米管的方法用处在沸点温度的强氧化性酸纯化碳纳米管，处理工艺简单、处理时间短，而且酸可以回收反复利用，大大节约了资源，而且本发明的纯化方法对碳纳米管造成的损伤小，纯化后的碳纳米管耐热性好并且具有良好的反应性和相容性。

[0006] 本发明是通过以下技术方案解决上述技术问题的：

[0007] 本发明提供了一种纯化碳纳米管的方法，其包括下述步骤：利用索氏提取法提取碳纳米管粗品中的杂质：先用强氧化性酸提取，再用去离子水提取。

[0008] 其中，所述的索氏提取法可为本领域常规使用的索氏提取法，较佳的为采用索氏提取器进行的索氏提取法。对于本领域的技术人员来说，一般可以将碳纳米管粗品置于索氏提取器的提取管中，加热索氏提取器的提取瓶，使提取瓶中的溶剂（如本发明中的强氧化性酸或去离子水）沸腾，溶剂气化后通过连接管上升进入到冷凝管中，被冷凝后滴入提取管中，溶剂和碳纳米管粗品接触进行浸提杂质，待提取管内的溶剂液面达到一定高度时，溶有杂质的溶剂经虹吸管流入提取瓶，因而浸提出一部分杂质，回流入提取瓶中的溶剂继续气化、上升、冷凝、浸提、回流，如此重复，使杂质不断为纯的溶剂所浸提，最终将浸提出的杂质富集在提取瓶中。

[0009] 其中,所述的碳纳米管粗品可为直接市售所得的包含有杂质的碳纳米管或碳纳米管粗品,例如包含有杂质的单壁碳纳米管或多壁碳纳米管;一般来说,碳纳米管粗品包含有金属催化剂、金属氧化物以及碳纳米颗粒等杂质。

[0010] 其中,所述的碳纳米管粗品可用过滤膜包覆,所述的过滤膜较佳的为聚四氟乙烯膜和/或聚丙烯膜;所述的过滤膜的孔径较佳的为0.22~0.45 μm。

[0011] 其中,所述的强氧化性酸可为本领域常规使用的强氧化性酸,较佳的为浓硝酸和/或浓硫酸,更佳的为质量分数为60%~70%(优选68%)的浓硝酸与质量分数为90%~98%(优选98%)的浓硫酸组成的混酸,最佳的为质量分数为60%~70%(优选68%)的浓硝酸与质量分数为90%~98%(优选98%)的浓硫酸按照质量比为1:1~3:1组成的混酸。

[0012] 其中,所述的强氧化性酸提取的温度较佳的为120~160℃,该温度为加热提取瓶外的温度,以使强氧化性酸气化;所述的强氧化性酸提取的时间较佳的为1~20小时。

[0013] 其中,所述的索氏提取法可在减压条件下进行,所述的减压为使得强氧化性酸在120~160℃容易气化、回流为宜。

[0014] 其中,所述的去离子水提取的时间较佳的以检测去离子水提取液为中性为止,一般为1~5小时。

[0015] 本发明中,所述的纯化碳纳米管的方法还可以进一步包含下列后处理步骤:将碳纳米管取出,烘干,研磨即可。

[0016] 其中,所述的烘干较佳的为在抽真空至0.07MPa以下、温度为60~80℃的条件下进行;所述的烘干的时间较佳的为以前后两次重量差<2%为宜,一般为2~10小时。

[0017] 更佳的,本发明的纯化碳纳米管的方法按照下列步骤进行:将碳纳米管粗品用过滤膜包扎后置于索氏提取器的提取管中,将质量分数为68%的浓硝酸与质量分数为98%的浓硫酸按照质量比为3:1组成的混酸放入索氏提取器的提取瓶中,加热到140℃提取,然后换做用去离子水提取,直至去离子水提取液为中性为止,将碳纳米管取出、烘干,研磨即可。

[0018] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0019] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0020] 本发明的积极进步效果在于:

[0021] (1)本发明采用强氧化性酸浓度更高,纯化温度更高,碳纳米管收率更高;

[0022] (2)本发明的操作方法简单,省去了抽滤、离心等过程而大大提高了纯化碳纳米管的效率,纯化后的碳纳米管耐热性好并且具有良好的反应性和相容性;

[0023] (3)本发明的纯化方法对碳纳米管造成的损伤小;

[0024] (4)本发明提取采用的强氧化性酸可以反复回收利用,大大节约资源,具有大规模工业化应用前景。

附图说明

[0025] 图1a为纯化前的碳纳米管的扫描电镜照片。

[0026] 图1b为实施例1纯化后的碳纳米管的扫描电镜照片。

[0027] 图1c为实施例2纯化后的碳纳米管的扫描电镜照片。

[0028] 图2为实施例1、2纯化前后碳纳米管在氮气气氛的热失重曲线图,图中a为纯化

前, b 为实施例 1 纯化后, c 为实施例 2 纯化后。

[0029] 图 3a 为纯化前的碳纳米管的 XPS 谱图在 C1S 的高分辨峰。

[0030] 图 3b 为实施例 1 纯化后的碳纳米管的 XPS 谱图在 C1S 的高分辨峰。

[0031] 图 3c 为实施例 2 纯化后的碳纳米管的 XPS 谱图在 C1S 的高分辨峰。

具体实施方式

[0032] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0033] 下面实施例使用的碳纳米管粗品为多壁碳纳米管粗品,购于深圳市纳米港有限公司,纯度 >95%,直径 10~20nm,长度 0.5~500 μm,碳纳米管粗品包含有金属催化剂、金属氧化物以及碳纳米颗粒等杂质。

[0034] 实施例 1

[0035] 称取 20g 碳纳米管粗品用聚四氟乙烯膜包扎后放入 250ml 索氏提取器中,在 500ml 单口烧瓶中放入 250ml 质量分数 68% 的浓硝酸,通风橱中将上述装置搭建好后通冷凝水,冷凝水温度控制在 0~4℃。加热到 140℃(提取瓶外温度)提取 5h。加热过程中硝酸会有部分分解而呈红棕色,因此该过程需注意避光和排风。提取结束后换到去离子水烧瓶中 110℃(提取瓶外温度)提取 2h,检测去离子水提取液变为中性后,将碳纳米管取出,烘干,研磨即为纯化后的碳纳米管。纯化后碳纳米管收率为 94%。

[0036] 图 1a、1b 为实施例 1 纯化前后的碳纳米管的扫描电镜照片,其中 a 为碳纳米管粗品照片,可以看到碳纳米管之间有大块的粘连;b 为纯化后的碳纳米管照片,可以看到碳纳米管之间界限清晰,没有粘连。

[0037] 图 2 为实施例 1 纯化前后碳纳米管的热失重曲线图(在氮气气氛中),其中 a 曲线为碳纳米管粗品的热失重曲线,可以看到碳纳米管粗品对热稳定,基本没有失重;b 曲线为实施例 1 纯化后的碳纳米管的热失重曲线,因为酸处理使碳纳米管表面产生了羟基、羧基等缺陷,从而使碳纳米管热稳定性降低,800℃时碳纳米管降解了总质量的 6.2%,这比大多数化学法处理的碳纳米管降解率要小(类似的处理方法碳纳米管降解质量大于 10% :Yan-Xin Liu (Chin. J. Chem., 2006, Vol. 24, No. 4)),说明本发明的方法对碳纳米管的破坏程度小。

[0038] 图 3a、3b 为实施例 1 纯化前后碳纳米管的 XPS 谱图在 C1S 的高分辨峰,从图中可以看到,纯化后碳纳米管在结合能高处出现了变宽现象,C1S 的峰位也向结合能高处移动,这都说明了碳纳米管表面结合了电负性高的元素。经分峰分析发现,纯化处理后碳纳米管表面含有 12% 的羟基与 7% 的羧基(以碳的摩尔比计)。这表明纯化后碳纳米管表面出现了大量的极性基团,增加了碳纳米管的反应性和相容性。

[0039] 实施例 2

[0040] 称取 20g 碳纳米管粗品用聚四氟乙烯膜包扎后放入 250ml 索氏提取器中,在 500ml 单口烧瓶中放入 250ml 质量分数为 68% 的浓硝酸与质量分数为 98% 的浓硫酸按照质量比 1:1 组成的混酸,通风橱中将上述装置搭建好后通冷凝水,冷凝水温度控制在 0~4℃。虽然浓硫酸被硝酸所稀释但是沸点仍然较高,需要在索氏提取器上加抽真空装置。抽真空至体系气压为 10kpa,加热到 150℃(提取瓶外温度)提取 5h。提取结束后换到去离子水烧瓶中

110℃(提取瓶外温度)提取2h,检测去离子水提取液变为中性后,将碳纳米管取出,烘干,研磨即为纯化后的碳纳米管。纯化后碳纳米管收率为91%。

[0041] 图1c为实施例2纯化后的碳纳米管扫描电镜照片,可以看到碳纳米管之间界限清晰,没有粘连。

[0042] 图2中的c曲线为实施例2纯化后碳纳米管的热失重曲线(在氮气气氛中)。从图中可以看出碳纳米管的热降解率略高于实施例1,说明该方法对碳纳米管的氧化程度较实施例1大。

[0043] 图3c为实施例2纯化后碳纳米管的XPS谱图在C1S的高分辨峰,经分峰分析发现,纯化处理后碳纳米管表面含有11.3%的羟基与8.5%的羧基(以碳的摩尔比计)。

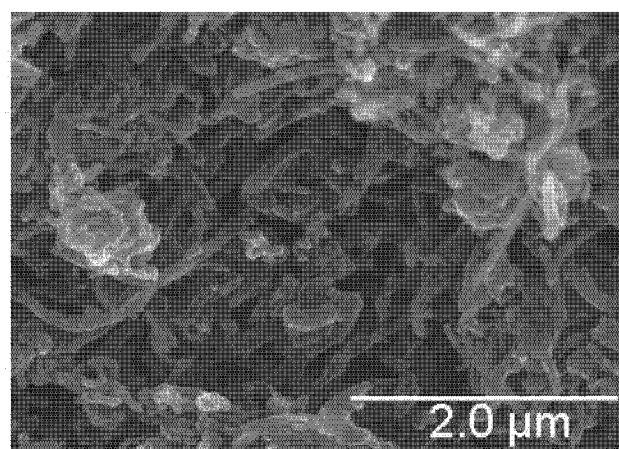


图 1a

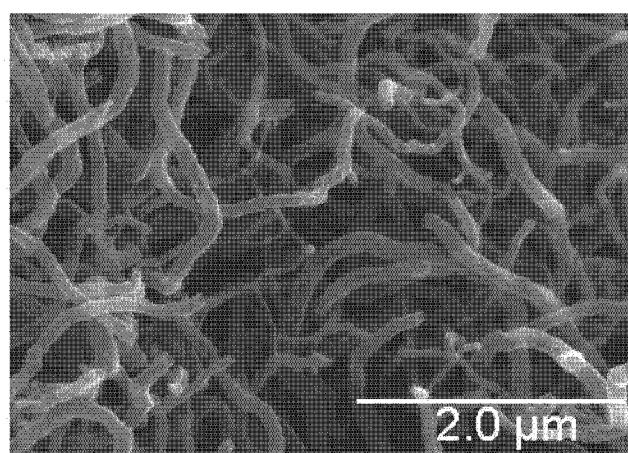


图 1b

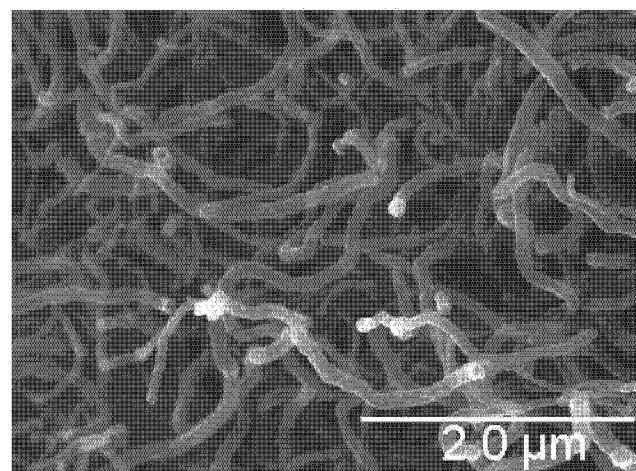


图 1c

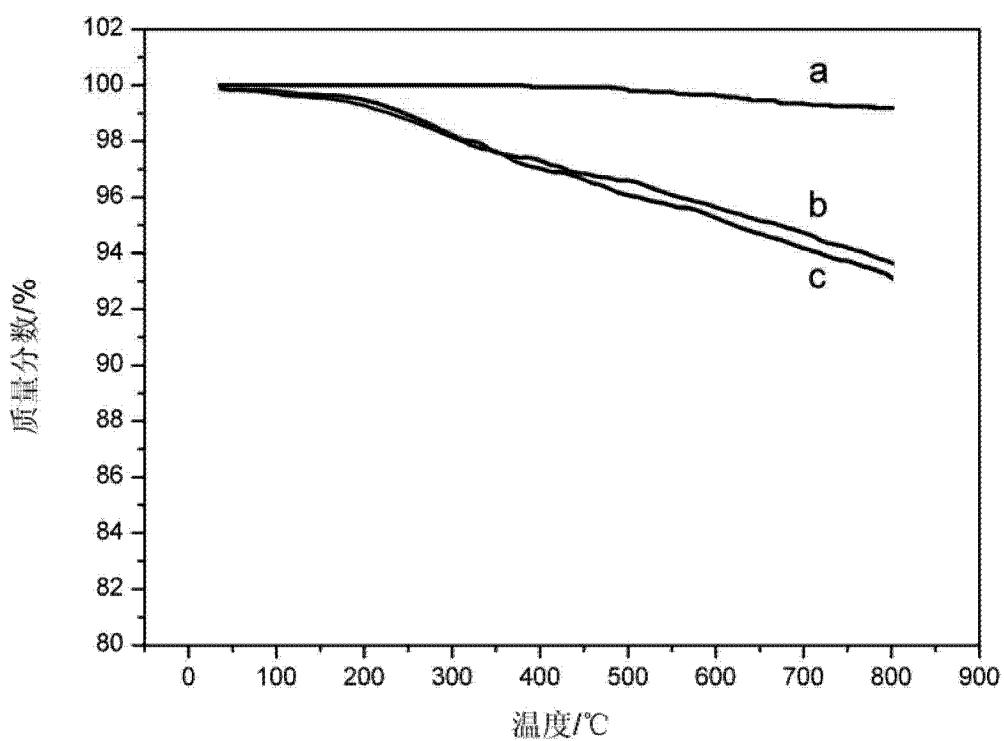


图 2

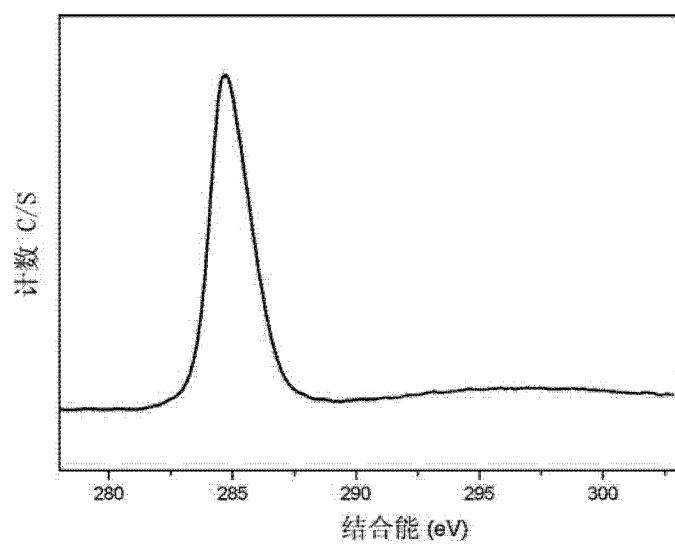


图 3a

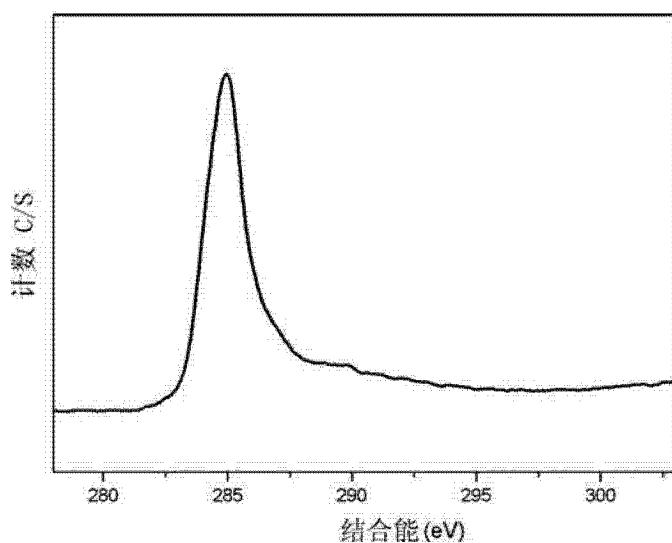


图 3b

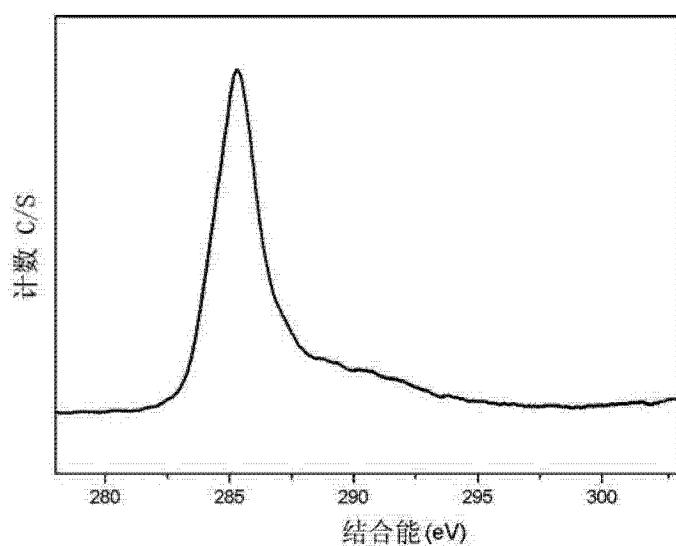


图 3c