



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I542535 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：100121680

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl. : C01B31/02 (2006.01)

B29C70/06 (2006.01)

B29C70/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/22 美國

61/357,420

(71)申請人：默內裘勒利巴設計股份有限公司 (美國) MOLECULAR REBAR DESIGN, LLC
(US)

美國

(72)發明人：波士尼亞克 克里夫 P BOSNYAK, CLIVE P. (US) ; 史汪葛 科特 W
SWOGER, KURT W. (US)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

US 2008/0299374A1

Avilés, F., et al. "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization." Carbon 47.13 (2009): 2970-2975 全文

Špitalský, Zdenko, et al. "Modification of carbon nanotubes and its effect on properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites."

Polymer Composites 30.10 (2009): 1378-1387 全文

Bal, S., and S. S. Samal. "Carbon nanotube reinforced polymer composites—a state of the art." Bulletin of Materials Science 30.4 (2007): 379-386 全文

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：42 項 圖式數：15 共 66 頁

(54)名稱

改質的碳奈米管、其生產方法及由其得到的產品

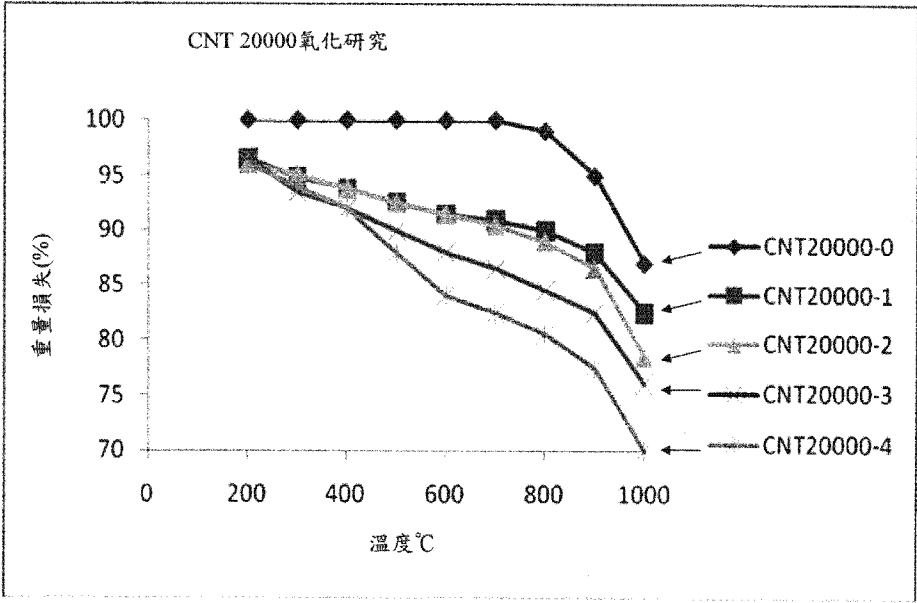
MODIFIED CARBON NANOTUBES, METHODS FOR PRODUCTION THEREOF AND PRODUCTS
OBTAINED THEREFROM

(57)摘要

本發明係關於碳奈米管的剝離及分散，其產生容易分散在多種媒質中之高縱深比率、表面經改質的碳奈米管。本發明揭示出一種以高產率製造其之方法。本發明亦揭示出藉由表面活性或改質劑進一步改質。亦描述出本發明之碳奈米管應用，其與諸如彈性體、熱固性及熱塑性塑膠之材料作為複合物。

The present invention relates to the exfoliation and dispersion of carbon nanotubes resulting in high aspect ratio, surface-modified carbon nanotubes that are readily dispersed in various media. A method is disclosed for their production in high yield. Further modifications by surface active or modifying agents are also disclosed. Application of the carbon nanotubes of this invention as composites with materials such as elastomers, thermosets and thermoplastics are also described.

指定代表圖：



第12圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：110124640

C01B31/02(2006.01)

※申請日：100.6.21

※IPC 分類：

B27C70/06(2006.01)

B27C70/28(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

改質的碳奈米管、其生產方法及由其得到的產品

MODIFIED CARBON NANOTUBES, METHODS FOR PRODUCTION
THEREOF AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明係關於碳奈米管的剝離及分散，其產生容易分散在多種媒質中之高縱深比率、表面經改質的碳奈米管。本發明揭示出一種以高產率製造其之方法。本發明亦揭示出藉由表面活性或改質劑進一步改質。亦描述出本發明之碳奈米管應用，其與諸如彈性體、熱固性及熱塑性塑膠之材料作為複合物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to the exfoliation and dispersion of carbon nanotubes resulting in high aspect ratio, surface-modified carbon nanotubes that are readily dispersed in various media. A method is disclosed for their production in high yield. Further modifications by surface active or modifying agents are also disclosed. Application of the carbon nanotubes of this invention as composites with materials such as elastomers, thermosets and thermoplastics are also described.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (12) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

【無】

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

【無】

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案之相互參照

本申請案對 2010 年 6 月 22 日所提出的美國臨時專利申請案案號 61/357,420(發表名稱”改質的碳奈米管、其生產方法及由其得到的產品”)主張優先權，其內容全文藉此以參考方式併入本文。本申請案亦以參考方式併入下列每篇申請案的全部內容：2009 年 12 月 18 日所提出的 PCT 專利申請案 PCT/US09/68781(其對 2008 年 12 月 18 日所提出的美國臨時專利申請案 61/138,551 及 2008 年 12 月 19 日所提出的 61/139,050 主張優先權)。

本發明係關於碳奈米管之剝離及分散，其產生容易分散在多種媒質中之高縱深比率、表面經改質的碳奈米管。同樣地，本發明涉及以高產率生產此碳奈米管的方法。這些碳奈米管進一步藉由表面活性或改質劑改質。本發明亦關於碳奈米管與諸如彈性體、熱固性及熱塑性塑膠之材料作為複合物。

【先前技術】

背景

現在，碳奈米管(呈其固態)係以黏聚的奈米管束，於對掌或非對掌形式的混合物中生產。已經發展出多種方法以在溶液中鬆開碳奈米管或解纏結。例如，碳奈米管可廣泛地藉由侵蝕性氧化方法縮短，然後以各別的奈米管分散

在稀溶液中。這些管子具有低縱深比率而不合適於高強度複合物材料。碳奈米管亦可於界面活性劑存在下，藉由超音波以個體分散在非常稀的溶液中。使用來將碳奈米管分散在溶液中之闡明性界面活性劑包括例如十二基硫酸鈉及普魯冗尼克斯(PLURONICS)。在某些例子中，可從纏繞聚合物的碳奈米管來製備經個體化的碳奈米管溶液。亦已經在非常稀的溶液中，使用多醣類、多胜肽類、可溶於水的聚合物、核酸類、DNA、多核苷酸類、聚醯亞胺類及聚乙烯吡咯啶酮來製備經個體化的單壁碳奈米管溶液。稀釋範圍經常在毫克/升範圍內而不合適於商業用途。

已經提出一些碳奈米管的用途，包括例如能量儲存裝置(例如，超大電容器(ultracapacitors)、超級電容器及電池)、場發射器、導電膜、導線及薄膜過濾器。將碳奈米管使用在聚合物複合物中作為補強劑係碳奈米管經預測具有明顯用途之另一個領域。但是，碳奈米管在這些應用中之用途已經由於一般並無能力可信賴地製造出經個體化的碳奈米管而受阻礙。例如，在聚合物複合物中，轉移至碳奈米管之負載典型將比若該碳奈米管完全剝離成各別奈米管時所預計者少。

同樣地，在包括電傳導的應用中，導電度低於預期，此係由於當碳奈米管黏聚時，接近碳奈米管表面的機會減少(如與被分散成個體相反)。如上述提到，現在用來製造剝離的碳奈米管之方法通常造成奈米管嚴重縮短及/或官能化。碳奈米管未經適合地各別分離亦可能產生管子表面

不均勻的官能化。此縮短、官能化或不均勻的官能化亦通常造成導電度減低，此亦對高導電性係有益之應用不利。

考慮到前述，固體之剝離的碳奈米管及有效率地剝離碳奈米管之方法在技藝中有相當大的興趣。此剝離的碳奈米管可能在包括例如能量儲存裝置及聚合物複合物之應用上具有相當大地改良的性質。藉由剝離來促進管子之進一步表面改質，以提高對材料之黏合或接附電活性材料。這些經進一步表面改質的碳奈米管對下列應用視為優良：能量應用，諸如電池及電容器及光電伏特計；及材料-複合物應用，諸如輪胎、黏著劑；及工程複合物，諸如風扇葉片。

【發明內容】

概述

在多個具體實例中，揭示出複數種碳奈米管，包括具有縱深比率(奈米管的長度對奈米管的直徑之比率)約 25 至約 500(以約 60 至約 250 為較佳)及氧化程度約 3 重量%至約 15 重量%(以約 5 重量%至約 12 重量%為較佳及以 6 重量%至約 10 重量%為最佳，其中重量%係組分的重量除以總重量並以百分比表示的比率)之單壁、雙壁或多壁碳奈米管纖維。較佳的是，該纖維之中和水處理產生 pH 約 4 至約 9，以約 6 至約 8 為更佳。該纖維可具有包含羧酸或羧酸鹽基團衍生物之氧化物種，且基本上係分離的各別纖維而未纏結如為團塊。

在其它具體實例中，該纖維所包含的殘餘金屬濃度少

於約每百萬份 1000(ppm)，且以少於約 100 ppm 為較佳。該纖維可呈開端式及纖維墊具有導電性至少 0.1 西門子 (Siemens)/公分至高如 100 西門子/公分。

在另一個具體實例中，該纖維可與諸如(但不限於)彈性體或熱塑性或熱固性材料混合，以形成一材料-碳奈米管複合物。

在更其它具體實例中，該纖維具有平均直徑約 0.6 奈米至約 30 奈米，以約 2 奈米至約 15 奈米為較佳及最佳為 6-12 奈米。該纖維具有平均分佈長度約 50 奈米至約 10000 奈米，以約 400 奈米至約 1200 奈米為較佳。

在另一個具體實例中，揭示出一種用來製備碳奈米管纖維的方法，該方法包括將纏結未分離的多壁碳奈米管纖維懸浮在酸性溶液中，選擇性攪拌該組成物，音波處理該懸浮的奈米管纖維組成物以形成分開的碳奈米管纖維，且在進一步處理前，使用固體-液體方法(諸如過濾或離心)，從該組成物中分離出所產生之分開的碳奈米管纖維。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括一包含硫酸與硝酸的溶液之酸性溶液，其中該硝酸之存在量(以乾燥基礎計)係約 10 重量%至約 50 重量%，以約 15 重量%至約 30 重量%為較佳。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括該碳奈米管纖維係以濃度從大於零至小於該懸浮的奈米管纖維組成物之約 4 重量百分比呈現。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方

法包括其中該音波處理係在約 200 至約 600 焦耳/克的懸浮組成物之能量輸入下進行，以約 250 至約 350 焦耳/克的懸浮組成物為較佳。

在其它種種具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括其中該在酸性溶液中之懸浮、分開的奈米管纖維組成物經控制在約 15 至約 65°C 的特定溫度環境下，以約 25 至約 35°C 為較佳。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括批次、半批次或連續方法。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括其中該組成物與該酸性溶液接觸約 1 小時至約 5 小時，以約 2.5 至約 3.5 小時為較佳。

在更另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括其中該在進一步處理前，從該組成物中分離出之所產生的分開碳奈米管纖維包含至少約 10 重量百分比的水。

在另一個具體實例中，該分開的碳奈米管纖維係以產率從如所收到之初始充入的未分開的奈米管之至少 30% 製得，且較佳產率係 >80%。

在某些具體實例中，該纖維之至少部分(>5%)以至少一種改質劑或至少一種界面活性劑改質或塗佈表面。

在某些具體實例中，該纖維完全(>80%)經表面改質或塗佈。

在某些具體實例中，該纖維之至少部分經表面改質或

塗佈，其中該界面活性劑或改質劑係氫鍵結、共價鍵結或離子鍵結至碳奈米管纖維。

在某些具體實例中，該完全經表面改質或塗佈的纖維包括其中該表面改質或塗佈係實質上均勻。

在其它具體實例中，至少部分或完全表面改質的纖維進一步與至少一種有機或無機材料混合或摻合，以形成一材料-奈米管纖維組成物。

在另一個具體實例中，該材料-奈米管纖維組成物包括其中該纖維表面改質劑或界面活性劑係化學鍵結至該材料及/或纖維。

在另一個具體實例中，該至少部分或完全表面改質的纖維進一步與至少一種彈性體混合或摻合，以形成一彈性體奈米管纖維組成物。

在另一個具體實例中，該彈性體奈米管纖維組成物包括其中該纖維表面改質劑或界面活性劑係化學鍵結至該彈性體及/或纖維。

在另一個具體實例中，該彈性體奈米管纖維組成物(特別是從通常稱為天然或合成橡膠或橡膠化合物之彈性體製得的材料，其可包括諸如碳或矽化合物之充填劑)包括，其中該纖維表面改質劑或界面活性劑係化學或物理(或二者)鍵結至該彈性體及/或經分離的纖維及/或任何存在的充填劑。

在另一個具體實例中，該至少部分或完全表面改質的纖維進一步與至少一種環氧樹脂混合或摻合，以形成一環

氧奈米管纖維組成物。

在另一個具體實例中，該環氧奈米管纖維組成物包括其中該纖維表面改質劑或界面活性劑係化學鍵結至該環氧樹脂及/或纖維。

在其它具體實例中，該彈性體奈米管纖維組成物所具有的抗疲勞裂痕破壞性(fatigue crack failure resistance)係沒有碳奈米管之測試的彈性體之抗疲勞裂痕破壞性的至少 2 至約 20 倍。

在另一個具體實例中，該環氧奈米管纖維組成物所具有的抗疲勞裂痕破壞性係沒有碳奈米管之測試的環氧樹脂之抗疲勞裂痕破壞性的至少 2 至約 20 倍。

在另一個具體實例中，該環氧/奈米管纖維組成物在至少一維中所具有的膨脹係數係沒有碳奈米管之測試的環氧樹脂在相同維中之至少 $2/3$ 至 $1/3$ 。

在更其它具體實例中，該材料-奈米管纖維組成物對基材具有優異的黏附力或內聚力，其與沒有類似地測試的奈米管之相同材料比較大至少二個因子。

在另一個具體實例中，該奈米管纖維進一步與至少一種彈性體及無機奈米板混合或摻合及/或進行音波處理，以形成一彈性體奈米管纖維及奈米板組成物。

前述已概述出本揭示之相當廣泛的多種特徵，以便可較好地了解接下來的詳細說明。於此之後將描述形成申請專利範圍的主題之本揭示的額外特徵及優點。

在多個具體實例中，於此揭示出完全及高縱深比率之

剝離的碳奈米管之組成物。該剝離的碳奈米管呈固態分散，諸如例如，分散的碳奈米管墊。該剝離的碳奈米管沒有被分散在連續基質(諸如例如，聚合物基質分散液或溶液)中而維持在分散狀態下。

在其它不同的具體實例中，於此揭示出用來製備剝離的碳奈米管之方法。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含第一量的奈米結晶材料之溶液中，從該溶液中析出第一量之剝離的碳奈米管及分離出第一量之剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含羶磷石灰之溶液中，從該溶液中析出剝離的碳奈米管及分離出該剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含奈米棒材料之溶液中，從該溶液中析出剝離的碳奈米管及分離出該剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括製備一在超強酸(superacid)中的碳奈米管溶液及讓該溶液過濾過一過濾器，以在過濾器上收集剝離的碳奈米管。

在又其它不同的具體實例中，於此揭示出包含剝離的碳奈米管之能量儲存裝置。在某些具體實例中，該能量儲存裝置係一電池，其包含至少二個電極及與該至少二個電極接觸之電解質。該電極之至少一個包含剝離的碳奈米管。

【實施方式】

詳細說明

在下列說明中，提出某些細節(諸如特定的量、尺寸等等)，以便對於本文所揭示的本具體實例提供完全了解。但是，將由一般熟知此技藝之人士明瞭，本揭示可沒有此等具體細節而實施。在許多情況中，關於此等考慮及其類似物之細節已經省略，此係由於獲得本揭示的完全了解未必需要此等細節及其在一般熟知相關技藝的人士之技巧內。

雖然大部分於本文中所使用的用語將可由一般熟知此技藝之人士辨認，但是，應該要了解當未詳盡定義時，用語應該採用目前由一般熟知此技藝之人士所認可的意義作為解釋。在用語之解釋將提供其無意義或基本上無意義的情況中，應該採用來自韋伯斯特(Webster)字典(第3版，2009)的定義。應該不從其它專利申請案、專利或公告(相關或不相關)併入定義及/或解釋，除非在此專利說明書中有特別明確地聲明或若為了維持正確而需要併入時。

在下文中顯現出的多個具體實例係參照碳奈米管。特別是，在多個具體實例中，束狀或纏結的碳奈米管可根據描述於本文的方法鬆開或去纏結，以製造出剝離的碳奈米管固體。可從任何已知的方法製得該經鬆開或去纏結的碳奈米管，諸如例如，化學氣相沉積、雷射消融及高壓一氧化碳合成(HiPco)。束狀或纏結的碳奈米管可以多種形式顯現，包括例如，煤灰、粉末、纖維及巴克紙(bucky paper)。

再者，該束狀或纏結的碳奈米管可具有任何長度、直徑或對掌性。碳奈米管可根據其對掌性及壁數目而為半金屬、半導體或非金屬。在多個具體實例中，該束狀及/或剝離的碳奈米管可包括例如單壁碳奈米管(SWNTs)、雙壁碳奈米管(DWNTs)、多壁碳奈米管(MWNTs)、縮短的碳奈米管、氧化的碳奈米管、官能化的碳奈米管及其組合。一般技藝人士將了解，在下文中所參照之使用特別型式的碳奈米管之許多特定具體實例可在本揭示之精神及範圍內相等地使用其它型式的碳奈米管實施。

本揭示之官能化的碳奈米管通常指為於此上述的任何碳奈米管型式之化學改質。此等改質可包括奈米管末端、側壁或二者。化學改質可包括(但不限於)共價鍵結、離子鍵結、化學吸附、插層、界面活性劑交互作用、聚合物纏繞、切割、溶劑化及其組合。在某些具體實例中，該碳奈米管可在剝離前、期間及後進行官能化。

在多個具體實例中，揭示出複數種碳奈米管，其包括具有縱深比率約 25 至約 500(以約 60 至約 200 為較佳)及氧化程度約 3 重量%至約 15 重量%(以約 5 重量%至約 10 重量%為較佳)的單壁、雙壁或多壁碳奈米管纖維。氧化程度定義為共價鍵結至該碳奈米管的充氧物種之量(以重量計)。在第 12 圖中係熱解重量圖的實施例，其闡明測量在碳奈米管上之充氧物種的重量%之方法。該熱解重量方法包括取用約 5 毫克經乾燥氧化的碳奈米管，及在乾氮大氣氛中，以 5°C/分鐘從室溫加熱至 1000 攝氏度。採用從 200 至 600

攝氏度的重量損失%作為充氧物種之重量損失%。亦可使用傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR, 第 13 圖)及能量分散性 X 射線(EDX)分析來定量該充氧物種。

較佳的是，該纖維之中和水處理產生 pH 約 4 至約 9，以約 6 至約 8 為更佳。可方便地使用鹼性溶液(諸如氫氧化銨水溶液)調整該氧化的碳奈米管墊之 pH。允許某些殘餘時間，讓來自碳奈米管的內部區域之酸或鹼分子擴散出或入。該纖維可具有包含羧酸或含羰基物種衍生物之氧化物物種，且基本上係分離的各別纖維而未纏結如為團塊。羰基物種衍生物可包括酮類、四級胺類、醯胺類、酯類、醯基鹵素類、金屬鹽及其類似物。

如使用金屬觸媒(諸如鐵、鋁或鈷)所製造的碳奈米管可保留明顯量的相關觸媒，或其會被捕捉在碳奈米管內(多如 5 重量%)。這些殘餘金屬在作為電子裝置的此應用中可有害，因為提高腐蝕性。在其它具體實例中，該氧化的纖維包含濃度低於每百萬份約 1000(ppm)之殘餘金屬，且以低於約 100 ppm 為較佳。該金屬可方便地使用 EDX 測量。

在另一個具體實例中，該纖維可呈開端式，以允許運輸或儲存小分子(諸如乙烷或丙烷)。

在更另一個具體實例中，該纖維墊具有導電性至少 0.1 西門子/公分至高如 100 西門子/公分。方便地使用數位電阻計，以手壓力在二片聚苯乙烯片間壓緊，以相距 1 公分的銅長條在纖維墊上製得導電度之測量。

在另一個具體實例中，該纖維可與有機或無機材料混

合以形成一材料-碳奈米管複合物。有機材料可包括諸如(但不限於)彈性體、熱塑性或熱固性塑膠或其組合。該彈性體的實施例包括(但不限於)聚丁二烯、聚異戊二烯、聚苯乙烯-丁二烯、聚矽氧類、聚胺基甲酸酯類、聚烯烴及聚醚-酯類。該熱塑性塑膠的實施例包括非晶相熱塑性塑膠, 諸如聚苯乙烯樹脂類、聚丙烯酸酯類及聚碳酸酯類; 及半結晶熱塑性塑膠, 諸如聚烯烴、聚丙烯、聚乙烯、聚醯胺類、聚酯類及其類似物。本發明之剝離的碳奈米管纖維甚至在低負載下對該材料授予明顯的強度及挺度。這些新型彈性體奈米管充填劑材料可改善或影響該彈性體及彈性體化合物之摩擦力、黏著性、內聚性、雜訊及振動、滾動阻力、撕裂、磨損、抗疲勞及抗裂性、遲滯、大應變效應(默林斯(Mullins)效應)、小應變效應(佩恩(Payne)效應)及振盪或頻率性質及對油的抗膨潤性。此在性質上的改變將對諸如輪胎或其它製造用橡膠或化合橡膠的零件之應用有益。

在更其它具體實例中, 該碳奈米管纖維具有平均直徑約 0.6 奈米至約 30 奈米, 以約 2 奈米至約 15 奈米為較佳及以 6-12 奈米為最佳。單壁碳奈米管具有直徑低如 0.6 奈米及內壁尺寸係約 0.34 奈米。該纖維具有長度約 50 奈米至約 10,000 奈米, 以約 400 奈米至約 1,200 奈米為較佳。

在其它具體實例中, 揭示出一種用來製備碳奈米管纖維的方法, 其係隨著時間推移, 將纏結未分開的多壁碳奈米管纖維懸浮在酸性溶液中, 選擇性攪拌該組成物, 同時音波處理該懸浮的奈米管纖維組成物以形成分開的碳奈米

管纖維，及使用固體/液體分離(諸如過濾或離心)，在進一步處理前，從該組成物中分離出所產生之分開的碳奈米管纖維。該酸性溶液包含硫酸與硝酸之混合物，其中該硝酸的存在量(以乾燥基礎計)係約 10 重量%至約 50 重量%，以約 15 重量%至約 30 重量%為較佳。該方法亦包括碳奈米管纖維以濃度大於零至低於該懸浮的奈米管纖維組成物之約 4 重量百分比存在，且較佳為 1 至 2%。大於約 2 重量%時，碳奈米管會彼此交互作用，如此黏度快速地提高及攪拌與超音波可變得不均勻，此可造成該纖維的不均勻氧化。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括在約 200 至約 600 焦耳/克的懸浮組成物之能量輸入下進行該音波處理，以約 250 至約 350 焦耳/克的懸浮組成物為較佳。若有更大於約 600 焦耳/克的懸浮組成物之大過量的音波能量時，此過量能量可導致纖維損傷及對在諸如材料-纖維複合物之應用中的最理想性能來說，長度太短。

在其它多個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括將在酸性溶液中之懸浮的奈米管纖維組成物控制在從約 15 至 65°C 的特定溫度環境下，以約 25 至約 35°C 為較佳。在酸媒質中，高於約 65°C 氧化速率非常快速及無法良好控制，將導致管子長度嚴重降低及在過濾該纖維時有重大的困難。低於約 15°C 時，對經濟地製造該纖維來說，該氧化速率可太慢。

在另一個具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括批次、半批次或連續方法。該連續方法可包括使用

溫度控制的音波器槽與相關連的循環幫浦、不同的能量輸入及用來過濾及洗滌該剝離的碳奈米管產物之離心機。

在其它具體實例中，該用來製備碳奈米管纖維的方法包括讓該組成物與酸性溶液接觸約 1 小時至約 5 小時，以約 2.5 至約 3.5 小時為較佳。藉由末端用途應用所需要之剝離的碳奈米管之氧化程度來提供時間及溫度區間之選擇。在從該酸組成物中分離出所產生之分開的碳奈米管纖維後，在進一步處理前，該墊可包含至少約 10 重量百分比的水。此方法使得隨後在其它材料中之剝離容易。該分開的碳奈米管纖維以產率從如收到的奈米管之初始充入的至少 30% 製得，且較佳的產率係 $>80\%$ 。

實施例 1

用來製造氧化的碳奈米管之闡明性方法如下：將 3 升硫酸(97%硫酸及 3%水)及 1 升濃硝酸(包含 70%硝酸及 30%水)加入 10 升溫度經控制、安裝有音波器及攪拌器的反應容器。將 400 克未分開的碳奈米管(等級 Flowtube 9000，來自 CNano Corporation)負載進入該反應器容器中，同時攪拌該酸混合物並將溫度維持在 25°C 下。音波器功率設定在 130-150 瓦及持續該反應 3 小時。在 3 小時後，將該黏的溶液傳遞至具有 5 微米過濾器篩孔的過濾器，及藉由使用 100 psi 壓力過濾來移除大量的酸混合物。以 4 升去離子水清洗濾餅 1 次，接著 4 升氫氧化銨溶液(在 $\text{pH}>9$ 下)清洗 1 次，然後以 4 升去離子水再洗滌 2 次。最後清洗所產生的 pH 係

>4.5。在真空中，於 100℃ 下乾燥小的濾餅樣品 4 小時，及如先前描述般取得熱解重量分析。在纖維上之氧化的物種之量係 8 重量%。

實施例 2

在第 12 圖中提供不同碳奈米管等級(Flowtube 20000)的碳奈米管氧化之對照實施例，其顯示出 Flowtube 20000 在 25℃ 下與酸混合物接觸不同時間，及在與酸混合物分離、以去離子水清洗及乾燥後之重量損失。

在某些具體實例中，該纖維以至少一種改質劑或至少一種界面活性劑至少部分或完全地表面改質或塗佈。該表面改質劑或塗佈物或界面活性劑氫鍵結、共價鍵結或離子鍵結至該碳奈米管纖維。合適的界面活性劑包括(但不限於)離子及非離子界面活性劑二者，十二基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉及普魯冗尼克斯。陽離子界面活性劑主要使用在非極性媒質(諸如例如，氯仿及甲苯)中用來分散。可使用其它型式的分子(諸如例如，環糊精類、多醣類、多胜肽類、可溶於水的聚合物、DNA、核酸類、多核苷酸類及諸如聚醯亞胺類及聚乙烯吡咯烷酮之聚合物)來再分散該氧化的碳奈米管。再者，該表面改質或塗佈可實質上均勻。

在其它具體實例中，該至少部分或完全表面改質的纖維進一步與至少一種有機或無機材料混合或摻合及/或進行音波處理，以形成一材料-奈米管纖維組成物。至於闡明性實施例，將具有平均管徑 12 奈米及平均長度 600 奈米之

碳奈米管氧化至 8 重量%的程度，及混合進入不同材料中。在一個實施例中，將 1 重量%的纖維與商業苯乙烯-丁二烯 (SBR，從固特異 (Goodyear) 獲得的聚合物) 混合。此在表 1 中標記為 SBR 1% MWNT。在另一種方法中，母料 (MB) 係由 SBR 與 10 重量%的纖維之濃縮物製得，接著與更多 SBR 熔態混合以提供 1 重量%的纖維含量。此在第 14 圖及表 1 中標記為 SBR 1% MWNT MB。在事實上相同熱過程與相同硬化包裝下製得沒有纖維的對照 SBR。該硬化包裝包括氧化鋅、硬脂酸、硫及三級丁基苯并噻唑磺醯胺。

在硬化後，於 25°C 下使用抗張強度測試機與初始應變速率 $1 \times 10^{-2} \text{ 秒}^{-1}$ (在 25°C 下) 來測試該等膜的張力。拉伸模數係在抗張測試開始時之工程應力對應變的比率。工程應力係負載除以樣品的初始截面積。應變定義為由該裝置的滑塊所橫貫之距離除以在鉗子間的初始距離。

表 1。硬化的 SBR 及含有 MWNT 的 SBR 之張力性質。

材料	平均模數 (百萬帕)	平均強度(百 萬帕)	平均應變 至斷裂
SBR	1.22	0.64	2.8
SBR+1% MWNT	1.58	0.94	2.4
SBR+1% MWNT MB	1.63	0.97	1.7

使用 1 重量%之本發明的氧化的碳奈米管在拉伸模數值上獲得 30% 增加及在抗張強度上 50% 增加。這些屬性係

重要元素，其將導致改善磨損。

使用另一種彈性體(於此實例中，半結晶丙烯-乙烯共聚物，來自 The Dow Chemical Co.的 Versify 樹脂)，在熔態混合及固化後，該包含 1 重量%經改質的管之彈性體在強度上提供約 50%改善，參見第 15 圖。

在另一個具體實例中，該彈性體奈米管纖維組成物(特別是從通常稱為天然或合成橡膠或橡膠化合物(隨著加入充填劑(諸如碳或矽))之彈性體所製得的材料)包括，其中該纖維表面改質劑或界面活性劑化學或物理地(或二者)鍵結至該彈性體及/或在該化合物中之分離的纖維或充填劑。

在另一個具體實例中，該材料-奈米管纖維組成物包括該纖維表面改質劑或界面活性劑化學鍵結至該材料及/或纖維。至於實施例，油胺(1-胺基-9-十八碳烯)可與含羧酸基團的碳奈米管反應以提供醯胺。在將該經醯胺改質的碳奈米管纖維加入至含乙烯基的聚合物材料(諸如苯乙烯-丁二烯)接著加入交聯劑(包含諸如過氧化物或硫)時，該含乙烯基聚合物可共價鍵結至該碳奈米管之醯胺官能基。

在另一個具體實例中，該至少部分或完全表面改質的纖維進一步與至少一種環氧樹脂混合或摻合，以形成一環氧奈米管纖維組成物。在此實施例中，該氧化的碳奈米管在高溫下，使用音波器及機械混合器分散在雙酚 F 環氧樹脂中。該環氧樹脂使用四乙四胺在 110°C 下硬化 2 小時。抗張測試的結果顯示在表 2 中。

表2

樣品	<u>%CNT</u>	<u>模數psi</u>	<u>應力bk</u>	<u>Elong Bk%</u>
雙酚F	0	152330	10040	10.7
雙酚 F+0.4 重 量%的纖維	0.4	194190	12275	12

本發明之材料-碳纖維複合物的疲勞性質亦顯示出其抗疲勞裂痕破壞性係沒有碳奈米管之測試的材料之抗疲勞裂痕破壞性的至少 2 至約 20 倍。抗疲勞裂痕破壞性的通用測試程序係取得一狗骨頭樣品，及在該樣品長度的中心中引進一該樣品寬度的 1/10 之缺口分界器(razor notch)。讓該樣品接受振盪，且最大應力小於在單調負載至斷裂下所測量之屈服應力。記錄在所提供的負載歷史下循環至斷裂之數目。

在另一個具體實例中，該環氧/奈米管纖維組成物在至少一維中所具有之膨脹係數係所測試沒有碳奈米管的環氧樹脂在相同維上之至少 2/3 至 1/3。至於闡明性實施例，如下：將 ERL 4221(一種環脂族環氧樹脂，Dow Chemical Co.)與 1 重量%的本發明之氧化的纖維混合。然後，在 180°C 下，將其與無水 ECA 100(Dow Chemical Co.)混合及硬化 2 小時。該飾板沿著厚度提供 4.5×10^{-5} 公尺/公尺/°C 的線性熱膨脹係數(與類似地硬化，但是無碳奈米管的對照纖維(其提供 8.4×10^{-5} 公尺/公尺/°C 的值)比較)。

在另一個具體實例中，該奈米管纖維進一步與至少一

種材料及無機奈米板混合或摻合及/或進行音波處理，以形成一材料奈米管纖維及奈米板組成物。該材料可為彈性體、熱塑性塑膠及熱固性塑膠。該奈米板可例如為黏土、含過渡金屬的磷酸鹽或石墨烯(graphene)結構。該奈米板具有少於 20 奈米的各別板厚度。本發明之奈米管纖維可分散在各別的奈米板間。

本揭示之氧化及剝離的碳奈米管利用由各別的碳奈米管所提供之物理性質，其當該等碳奈米管聚集成束時不明顯。例如，在多個具體實例中，該氧化及剝離的碳奈米管可有利地使用在廣泛的應用範圍中，包括電容器、電池、光電伏特計、感應器、薄膜、靜消散器、電磁屏蔽、視訊顯示器、藥物及醫學裝置、聚合物複合物、多種黏著劑及氣體儲存容器。在多個具體實例中，該氧化及剝離的碳奈米管亦可使用在製造及組合技術中，包括例如噴墨印刷、噴灑、塗佈、熔融擠壓、熱形成、吹出成形、膜吹出、發泡及注塑成型。

其它實施例

顯現在此下列的多個具體實例係參照碳奈米管。特別是，在多個具體實例中，束狀碳奈米管可根據描述於此之方法鬆開以製造出剝離的碳奈米管固體。鬆開的碳奈米管可從任何已知的方法製得，諸如例如，化學氣相沉積、雷射消融及高壓一氧化碳合成(HiPco)。該成束的碳奈米管可以多種形式呈現，包括例如，煤灰、粉末、纖維及巴克紙。

再者，該成束的碳奈米管可具有任何長度、直徑或對掌性。碳奈米管可根據其對掌性及壁數目而為金屬、半金屬、半導體或非金屬。在多個具體實例中，該成束及/或剝離的碳奈米管可包括例如單壁碳奈米管(SWNTs)、雙壁碳奈米管(DWNTs)、多壁碳奈米管(MWNTs)、縮短的碳奈米管、氧化的碳奈米管、官能化的碳奈米管及其組合。一般技藝人士將了解，任何在下文中參照之使用特別型式的碳奈米管之特定具體實例可在本揭示之精神及範圍內相等地使用其它型式的碳奈米管實施。

本揭示之官能化的碳奈米管通常指為於此上述之任何碳奈米管型式的化學改質。此改質可包括奈米管末端、側壁或二者。化學改質可包括(但不限於)共價鍵結、離子鍵結、化學吸附、插層、界面活性劑交互作用、聚合物纏繞、切割、溶劑化及其組合。在某些具體實例中，該碳奈米管可在剝離前官能化。在其它具體實例中，該碳奈米管在剝離後官能化。

在某些具體實例中，該碳奈米管可進一步結合電活性材料或以其官能化。在某些具體實例中，該電活性材料可為過渡金屬(諸如例如，Ru、Ir、W、Mo、Mn、Ni 及 Co)的氧化物。在某些具體實例中，該電活性材料可為導電聚合物，諸如例如聚苯胺、聚乙烯基吡咯或聚乙炔。在某些具體實例中，該電活性材料可為鍵結至碳奈米管的一個奈米粒子或複數個奈米粒子。例如，在某些具體實例中，該電活性奈米粒子可包括諸如 SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、矽奈米管、

矽奈米粒子及其多種組合之材料。對包括導電性之應用來說，與電活性材料結合或以其官能化之碳奈米管可特別優良。

於此參照碳奈米管之任何具體實例亦可在本揭示的精神及範圍內改質，以取代其它管狀奈米結構(包括例如無機或礦物奈米管)。該無機或礦物奈米管包括例如矽奈米管、氮化硼奈米管及在奈米管結構中具有雜原子取代的碳奈米管。在多個具體實例中，該奈米管可包括諸如例如碳、矽、硼及氮之元素。在進一步具體實例中，該無機或礦物奈米管亦可包括金屬及非金屬元素。例如，在某些具體實例中，該無機或礦物奈米管可與金屬、有機化合物及無機化合物結合。該結合可在無機或礦物奈米管的內部或外部。外部結合可為物理結合，諸如例如，凡得瓦爾結合。這些材料之外部結合亦可包括離子或共價鍵至奈米管外部。

在多個具體實例中，本揭示描述出包含剝離的碳奈米管之組成物。該剝離的碳奈米管未被分散在連續基質(其將碳奈米管維持在剝離狀態)中。闡明用連續基質包括例如溶液或聚合物基質，其將碳奈米管維持在至少部分或實質上剝離狀態。在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管包括碳奈米管墊。就此而論，本揭示之剝離的碳奈米管可與目前在技藝中已知之剝離的碳奈米管(其一旦從溶液中移出會再黏聚)區別。

本揭示之剝離的碳奈米管利用由各別的碳奈米管所提供之物理性質，其當該等碳奈米管聚集成束時不明顯。例

如，在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管可有利地使用在廣泛的應用範圍，包括電容器、電池、光電伏特計、感應器、薄膜、靜消散器、電磁屏蔽、視訊顯示器、藥物及醫學裝置、聚合物複合物及氣體儲存容器。在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管亦可使用在製造及組合技術，包括例如噴墨印刷、噴灑、塗佈、熔融擠壓、熱形成、吹出成形及注塑成型。

在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管可為單壁碳奈米管、雙壁碳奈米管、多壁碳奈米管及其多種組合。在某些具體實例中，該碳奈米管係全長碳奈米管。

在某些具體實例中，該碳奈米管實質上無催化性殘餘物、非奈米管碳及其多種組合。在某些具體實例中，該碳奈米管經純化以移除催化性殘餘物及非奈米管碳。此純化可在進行碳奈米管剝離前或後進行。

在多個具體實例中，剝離的碳奈米管通常具有直徑在約 0.7 奈米至約 20 奈米間。單壁碳奈米管的直徑通常係約 0.7 奈米至約 10 奈米，然而多壁奈米管的直徑通常係大於約 10 奈米，及在某些具體實例中直徑最高約 100 奈米。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管具有直徑在約 1 奈米至約 10 奈米間。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管具有直徑在約 10 奈米至約 100 奈米間。

在某些具體實例中，該碳奈米管長度在約 500 奈米至約 10 毫米間變化，在某些具體實例中在約 500 奈米至 1 毫米間，在某些具體實例中在約 500 奈米至 500 微米間，在

某些具體實例中在約 500 奈米至 1 微米間及其多種次範圍。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管具有一與製造出它們的束狀碳奈米管實質上無不同的平均長度。也就是說，在某些具體實例中，該碳奈米管係全長度的碳奈米管，其未在剝離期間縮短。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管係從束狀碳奈米管製備，及該剝離的碳奈米管具有比該束狀碳奈米管窄的長度分佈。也就是說，可從具有長度分佈之束狀碳奈米管總體獲得剝離的碳奈米管長度之次範圍。

在某些具體實例中，該碳奈米管具有長度對直徑比率(縱深比率)最少約 60，及在其它具體實例中至少約 100。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管係從束狀碳奈米管製備，及該剝離的碳奈米管具有比該束狀碳奈米管窄的直徑分佈。也就是說，可從具有直徑分佈的束狀碳奈米管總體獲得剝離的碳奈米管直徑之次範圍。

在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管進一步藉由對掌性來分離。例如，在剝離束狀碳奈米管之製程中，可產生特定的對掌性或對掌形式範圍之剝離的碳奈米管。例如，在某些具體實例中，所產生之剝離的碳奈米管可為金屬、半金屬或半導體。

在某些具體實例中，進一步官能化該剝離的碳奈米管。官能化可在剝離前或後進行。但是，申請人設想在剝離後官能化可優良，以便利用在剝離的碳奈米管中可獲得之較大的表面積(與其束狀對應物比較)。在某些具體實例

中，該剝離的碳奈米管經官能化以包括鍵結至碳奈米管之電活性材料(如在此上述的更多細節中提出)。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含第一量的奈米結晶材料之溶液中，從該溶液中析出第一量之剝離的碳奈米管及分離出第一量之剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含羥磷石灰的溶液中，從該溶液中析出剝離的碳奈米管及分離出該剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含奈米棒材料的溶液中，從該溶液中析出剝離的碳奈米管及分離出該剝離的碳奈米管。

在該方法的某些具體實例中，可在分離出該剝離的碳奈米管後，進一步於一排列步驟中定向該碳奈米管。在某些具體實例中，該剝離的碳奈米管可塑成諸如例如墊、膜、纖維、衣料、不織布料或毛氈形式。

用以剝離碳奈米管的闡明性方法如下。碳奈米管可使用以界面活性劑(諸如氫氧化三級丁基銨)處理的磷酸銦奈米板有效地剝離。碳奈米管與奈米板經音波處理一段短時間，以讓該碳奈米管在水性媒質中獲得最大的剝離。藉由控制該混合物在超音波後之離子強度，可藉由簡單的分離技術(諸如例如，離心)獲得剝離的碳奈米管。該碳奈米管在離心及分離後以無序但是非聚集狀態存在，及可隨著加入其它界面活性劑容易地再懸浮。合適用於再懸浮的界面

活性劑包括例如離子及非離子界面活性劑二者，諸如例如，聚乙烯吡咯烷酮、十二基硫酸鈉及普魯冗尼克斯。在非極性媒質(諸如氯仿及甲苯)中，可使用陽離子界面活性劑來分散。除了調整離子強度外，可使用對懸浮液施加電位或與其組合。

雖然可使用上述方法來乾淨俐落地分離單壁碳奈米管，多壁碳奈米管及特別是氧化的多壁碳奈米管由於其較寬廣的離子位能範圍而無法如此乾淨俐落地分離。結果，當使用多壁碳奈米管時，難以達成磷酸鋁與剝離的碳奈米管之分離。再者，磷酸鋁特別難以溶解在酸中(在 6M HCl 中的溶解度=0.12 毫克/升)，及甚至在分離該剝離的碳奈米管後，其典型無法藉由簡單的酸洗滌移除。

在多個具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法進一步包括使用包含界面活性劑與一定量的奈米結晶材料二者之溶液。界面活性劑在碳奈米管技藝中熟知用以輔助溶解。不由理論或機制所限制，申請人咸信當在製備剝離的碳奈米管時使用界面活性劑，該界面活性劑可輔助碳奈米管初始溶解或懸浮。之後，進行剝離的碳奈米管之析出。在本揭示的多個具體實例中，該界面活性劑可包括例如十二基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉或氫氧化四烷基銨。在某些具體實例中，該界面活性劑亦可改質該使用來剝離碳奈米管之奈米結晶材料表面。

通常來說，根據本揭示之具體實例，藉由從包含奈米結晶材料的溶液中析出剝離的碳奈米管來製備剝離的碳奈

米管。在某些具體實例中，調整該溶液的離子強度以引起剝離的碳奈米管析出。在某些具體實例中，調整該溶液的電壓以引起剝離的碳奈米管析出。在某些具體實例中，調整該溶液的 pH 以引起剝離的碳奈米管析出。

在某些具體實例中，該用來剝離碳奈米管的方法包括將釋放物種加入至該碳奈米管懸浮液以調整離子強度及析出剝離的碳奈米管。在某些具體實例中，該離子強度可以離子物種(諸如例如，KCl 溶液)調整。雖然一般技藝人士將了解使用離子物種來調整離子強度的利益，同樣地，可使用非離子物種(諸如有機化合物)來調整離子強度。在某些具體實例中，可替代以釋放物種調整離子強度，對剝離的碳奈米管之懸浮液施加電磁場或與其組合，以引起剝離的碳奈米管析出。該釋放物種可為有機或無機化合物。

在析出後，可藉由簡單的分離技術(諸如例如，離心、過濾或沉澱)來分離剝離的碳奈米管。該經分離、剝離的碳奈米管以無序但是非聚集狀態存在，及可容易地再分散於不同媒質(諸如例如，液體或聚合物熔融物)中。在某些具體實例中，該再分散可藉由加入界面活性劑來輔助。合適的界面活性劑包括(但不限於)離子及非離子界面活性劑二者，十二基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉及普魯冗尼克斯。陽離子界面活性劑主要使用在非極性媒質(諸如例如，氯仿及甲苯)中用來分散。如上述提到，在某些具體實例中，可使用其它分子型式(諸如例如，環糊精類、多醣類、多胜肽類、可溶於水的聚合物、DNA、核酸類、多核苷酸類及諸

如聚醯亞胺類及聚乙烯吡咯烷酮之聚合物)來再分散該剝離的碳奈米管。

在某些具體實例中，可從該碳奈米管之懸浮液中析出第二量之剝離的碳奈米管。例如，在具體實例中，將第二量的奈米結晶材料加入至懸浮液而導致第二量之剝離的碳奈米管析出。在某些具體實例中，該第一量的碳奈米管及第二量的碳奈米管具有彼此不同的性質，諸如例如，不同的平均長度、直徑或對掌性。可如想要地重覆碳奈米管部分的重覆析出許多次。

在某些具體實例中，該方法進一步包括從該剝離的碳奈米管移除殘餘的奈米結晶材料。在某些具體實例中，該碳奈米管在移除奈米結晶材料後保持剝離。因此，一旦該碳奈米管變成完全剝離，它們不再有變成束狀的傾向。在某些具體實例中，該奈米結晶材料可藉由洗滌該剝離的碳奈米管移除。在某些具體實例中，該碳奈米管可以酸清洗來移除該奈米結晶材料。

該碳奈米管在移除該奈米結晶材料後之再分散能力可藉由改變界面活性劑濃度及加入釋放物種的速率來控制。因此，該再分散能力可藉由改變剝離的碳奈米管之析出速率來控制。換句話說，在某些具體實例中，碳奈米管析出的動力學速率影響在移除該奈米結晶材料後之再溶解速率。

在本揭示的多個具體實例中，碳奈米管係使用具有結晶形式的奈米結晶材料(諸如例如，奈米棒、奈米板或奈米

鬚)，其隨著加入能量(諸如超音波處理)而散佈在各別的碳奈米管間，而從碳奈米管束中剝離出。奈米棒包括可以棒狀結晶形式引起結晶之任何無機或有機化合物。奈米鬚包括可以細絲似的結晶形式引起結晶之任何無機或有機化合物。在多個具體實例中，該奈米結晶材料可包括例如黏土、石墨、無機結晶材料、有機結晶材料及其多種組合。

在某些具體實例中，該用來製備剝離的碳奈米管之方法包括將碳奈米管懸浮在包含羥磷石灰的溶液中，從該溶液中析出剝離的碳奈米管及隨著隨後的處理分離該剝離的碳奈米管。

在多個具體實例中，該奈米結晶材料可例如為羥磷石灰及羥磷石灰衍生物。羥磷石灰衍生物包括例如氟磷石灰。在某些具體實例中，該羥磷石灰具有結晶形式，諸如例如，奈米棒、奈米板及奈米鬚。在某些具體實例中，該方法進一步包括從該剝離的碳奈米管移除羥磷石灰。在某些具體實例中，該移除可例如在該剝離的碳奈米管經分離後，透過以酸洗滌其而達成。

可使用不同尺寸的奈米結晶材料來剝離該碳奈米管。在某些具體實例中，該奈米結晶材料之尺寸可等於或大於顯現在樣品中於剝離前最長的碳奈米管。在此具體實例中，該剝離的碳奈米管可在加入釋放物種(諸如例如，KCl)後，於分開的部分中獲得。在其它具體實例中，該奈米結晶材料所具有的尺寸係等於或小於顯現在樣品中於剝離前最長的碳奈米管。於此實例中，可從該碳奈米管懸浮液中

分離出尺寸等於或小於該奈米結晶材料的碳奈米管。在多個具體實例中，可將較大或較小尺寸的奈米結晶材料加入至該碳奈米管懸浮液，以剝離出具有多種碳奈米管尺寸的碳奈米管部分。

在多個具體實例中，該剝離的碳奈米管經進一步純化以移除雜質(諸如例如，殘餘的金屬觸媒及非奈米管碳殘餘物)。隨著剝離的碳奈米管，其比在束狀碳奈米管上所進行的類似純化更容易地進行進一步純化，此由於在剝離的碳奈米管中存在比較大的表面積。純化技術包括習知的技術，諸如例如，在高溫(例如，約 200°C 至約 400°C)下氧化或酸萃取以移除金屬雜質。可使用來從剝離的碳奈米管中萃取出金屬雜質之闡明用酸包括例如不同濃度的氫氯酸、氫溴酸、硝酸、氯磺酸及磷酸及其多種組合。通常來說，酸及雜質係藉由以水、有機溶劑或其組合沖洗而從剝離的碳奈米管中移除。在某些具體實例中，亦可使用超臨界流體(諸如例如，高壓縮 CO_2 或烴(諸如例如，丙烷或丁烷))從剝離的碳奈米管中移除雜質。

在多個具體實例中，該用來製造剝離的碳奈米管之方法進一步包括該剝離的碳奈米管衍生出含有至少一個官能基。衍生作用可發生在剝離已發生前或後。衍生出碳奈米管的許多方法已由一般熟知此技藝之人士知曉。例如，可使用重氮化學將烷基或芳基(其可承受進一步官能化)引進到碳奈米管上。在其它具體實例中，可使用在液體氮中的鋰處理奈米管，接著與鹵烷反應以烷基化碳奈米管。可使

用於觸媒(諸如例如，吡啶)存在下讓氟化的碳奈米管與氨或胺反應，以透過承載胺官能基來官能化該奈米管。同樣地，氟化的碳奈米管可與含羥基的部分(其可官能化以承載醚連結 OR，其中 R 可為烷基、芳基、醯基及芳基醯基之任何組合)官能化。再者，R 可例如以鹵素、硫醇、胺基及其它常見的有機官能基進一步官能化。此外，該碳奈米管可以硫醇、經烷基取代的硫醇、經芳基取代的硫醇及鹵素直接官能化。

在某些具體實例中，藉由物理性質(諸如例如，對掌性、直徑或長度)選擇性析出第一量或第二量之剝離的碳奈米管。在多個具體實例中，碳奈米管係使用呈奈米板形式的奈米結晶材料剝離，然後藉由對掌性、奈米管長度或奈米管直徑進一步分離。在多個具體實例中，碳奈米管係使用呈奈米棒形式的奈米結晶材料剝離，然後藉由對掌性、奈米管長度或奈米管直徑進一步分離。在多個具體實例中，碳奈米管係使用呈奈米鬚形式的奈米結晶材料剝離，然後藉由對掌性、奈米管長度或奈米管直徑進一步分離。不管該剝離的碳奈米管係如何製備，在碳奈米管經分離後，可更易使用藉由對掌性、長度或直徑分離。

在某些具體實例中，可藉由奈米結晶材料之選擇與其它試劑組合達成藉由對掌性、長度或直徑直接分離碳奈米管。例如，單獨使用奈米結晶材料或與對掌性界面活性劑及/或聚合物組合，可允許根據長度、直徑、對掌性、型式及官能性(諸如例如，氧化狀態及/或缺陷結構)來分離該剝

離的碳奈米管。

在某些具體實例中，該碳奈米管的懸浮液進一步包括對掌性試劑，藉由對掌性而造成剝離的碳奈米管之選擇性析出。對掌性試劑包括例如界面活性劑、聚合物及其組合。對掌性試劑包括分子，諸如例如，R,R-酒石酸(其已經對在電動色層分析法中分離鏡像物藥物有用)及聚乳酸之鏡像物。在某些具體實例中，可使用該對掌性試劑從包含一定範圍的碳奈米管對掌性之碳奈米管混合物中分離出單一對掌性之剝離的碳奈米管或有限數目的對掌性組態。在某些具體實例中，該對掌性試劑可為一幫助碳奈米管分散及促進對掌性分離二者的界面活性劑。該對掌性試劑可與碳奈米管表面結合或化學鍵結至其。在某些具體實例中，藉由對掌性分離的碳奈米管亦藉由電子型式分離(即，金屬、半金屬及半導體)。

藉由使用具有所定義的對掌性之聚合物及/或界面活性劑，可獲得剝離的金屬、半金屬或半導體碳奈米管之分離的總體。不由機制或理論所限制，申請人咸信所定義的對掌性之聚合物及/或界面活性劑優先地纏繞具互補的對掌性型式之碳奈米管。藉由如於此上述之選擇性碳奈米管析出，碳奈米管可藉由對掌性分離。可於奈米結晶材料存在或缺乏下發生選擇性碳奈米管析出。可使用分離技術(諸如例如，加入溶劑/非溶劑、加入輔助界面活性劑及微差溫度梯度)來選擇性析出碳奈米管的對掌性總體。在多個具體實例中，該對掌性聚合物及/或界面活性劑可為立體異構分

子之混合物。藉由使用具有低熱降解溫度的立體異構聚合物(諸如例如，聚碳酸丙二酯)，該經分離、剝離的碳奈米管可藉由該聚合物之熱降解容易地回收。例如，聚碳酸丙二酯可在低於約 300°C 下熱降解而沒有損傷碳奈米管。在進一步具體實例中，該立體異構分子可為一溶解在烴溶劑(諸如例如，甲苯或萘烷)中的混合物。闡明性立體異構聚合物包括例如雜排聚苯乙烯、同排聚苯乙烯、對排聚苯乙烯、d 及 l 聚乳酸、d 及 l 聚碳酸丙二酯及其類似物。再者，在聚合物中的碳奈米管可藉由多種由一般熟知此技藝之人士已知的方法排列而定向。

藉由對掌性，藉由使用對掌性聚合物分離碳奈米管的技術可進一步擴大至用於連續分離的色層分析管柱。例如，可將被纏繞在對掌性聚合物中的碳奈米管施加至色層分析管柱，然後藉由對掌性來分離。再者，可將缺乏對掌性試劑之剝離的碳奈米管之懸浮液施加至具有對掌性靜相的色層分析管柱。在另一個具體實例中，藉由對掌性分離係以該對掌性靜相與多種碳奈米管對掌性之選擇性交互作用為基礎。

在又進一步具體實例中，剝離的碳奈米管(含或不含纏繞的對掌性聚合物及/或界面活性劑)可藉由電子型式，藉由對剝離的碳奈米管之溶液施加電位而分離。例如，剝離的金屬碳奈米管將朝向該用於收集及分離之位能處漂移。

在本揭示的某些具體實例中，揭示出另一種不使用奈米結晶材料來製造剝離的碳奈米管之方法。在某些具體實

例中，該用來製造剝離的碳奈米管之方法包括在超強酸中製備一碳奈米管溶液，及將該溶液過濾過一過濾器以在該過濾器上收集剝離的碳奈米管。在某些具體實例中，該超強酸係氯磺酸或硝化系統。

過濾剝離的碳奈米管之超強酸溶液會在過濾器上產生剝離的碳奈米管墊。在本揭示的某些具體實例中，該剝離的碳奈米管墊可在過濾器上進一步改質。例如，該剝離的碳奈米管墊當在過濾器上時可經官能化或以界面活性劑處理，以維持該碳奈米管呈剝離狀態。此外，該剝離的碳奈米管可根據於此上述所描述的任何方法加工，以進一步加工該剝離的碳奈米管。

藉由於此上述的技術製備之剝離的碳奈米管典型比使用現存技術所剝離的碳奈米管長。例如，如先前描述，其它分離技術造成碳奈米管損傷及縮短碳奈米管長度。在某些應用中(特別是包括電傳導或機械補強的那些)，較短的碳奈米管無法提供適當的導電性或結構補強。例如，藉由讓電裝置(諸如能量儲存裝置)具有所呈現的較長碳奈米管之至少一部分，可在一定的碳奈米管體積分量下獲得較高的連接程度。再者，較長的碳奈米管長度可增加聚合物複合物的韌度，超過以較短的碳奈米管製得之那些。

本揭示亦關於改良的能量儲存裝置，特別關於具有包含剝離的碳奈米管之構件的超大電容器及電池。改良的能量儲存裝置包括諸如例如，包含剝離的碳奈米管之電流收集器、電極、絕緣器、電解質及分離器的構件。改良的能

量儲存裝置具有高能量密度及功率密度及較好的放電及充電容量。改良的能量儲存裝置具有至少二個電極之至少一個包含剝離的碳奈米管。該改良的能量儲存裝置亦包括介電質媒質或電解質，每種選擇性包含碳奈米管。

第 1 圖顯示出法拉第電容器的基本元件之闡明性安排。如在第 1 圖中所顯示，電流收集器 1 及 5 與電極 2 及 4(其係由電極 3 分開)接觸。在本揭示的具體實例中，電極 2 及 4 之至少一個包含剝離的碳奈米管。在多個具體實例中，電流收集器 1 及 5 可為金屬，諸如例如，銅及其它高導電金屬。在某些具體實例中，該電流收集器可包括導電性剝離的碳奈米管。例如，在具體實例中，該碳奈米管可為全長度剝離的碳奈米管。在某些具體實例中，該碳奈米管可為分離的金屬碳奈米管。在多個具體實例中，電極 2 及 4 之至少一個包括剝離的碳奈米管。

第 2 圖顯示出電雙層電容器之基本元件的闡明性安排。如在第 2 圖中所顯示，電流收集器 11 及 17 接觸電極 12 及 16，且電解質 13 及 15 接觸電極 12 及 16。不導電分離器 14 分隔電解質 13 及 15，且可讓在電極 12 與 16 間之離子流穿透。在某些具體實例中，電流收集器 11 及 17 可為金屬，諸如例如，銅及類似的導電金屬。在某些具體實例中，電流收集器 11 及 17 包含剝離的碳奈米管。在某些具體實例中，該碳奈米管可為分離的金屬碳奈米管。電極 12 及 16 之至少一個包含剝離的碳奈米管。電解質 12 及 16 可與電極 2 及 6 完全地互混，或它們可沿著表面(諸如例

如，平面)接觸。在多個具體實例中，不導電分離器 4 可包含不導電碳奈米管。在多個具體實例中，分離器 4 可從多孔的聚乙烯或玻璃纖維墊製得。在多個具體實例中，電解質 13 及 15 可包含剝離的碳奈米管，其在某些具體實例中可為剝離的導電碳奈米管。在多個具體實例中，導電碳奈米管。

第 3 圖顯示出電池的基本元件之闡明性安排。如在第 3 圖中所顯示，電極 21 及 23 接觸電解質 22。電解質 22 在電極 21 與 23 間傳送離子。在具體實例中，該離子係金屬離子，諸如例如，鋰離子。因此，本揭示描述出一種包含剝離的碳奈米管之鋰電池。在某些具體實例中，電極之至少一個包含剝離的碳奈米管。在某些具體實例中，該電解質包含剝離的碳奈米管。

在本揭示的多個具體實例中，該包含剝離的碳奈米管之能量儲存裝置係一包含至少二個電極及與該至少二個電極接觸之電解質的電池。電極之至少一個包含剝離的碳奈米管。

在該能量儲存裝置的某些具體實例中，該剝離的碳奈米管係多壁碳奈米管。在某些具體實例中，該至少一個包含剝離的碳奈米管之電極係陽極。

在該能量儲存裝置的多個具體實例中，該電極可包括分散在聚合物或黏的液體中之剝離的碳奈米管。在形成該電極後，在多個具體實例中，可將積層至另一種媒質(諸如例如，介電質或電解質)。

在多個具體實例中，該能量儲存裝置之電解質可為固體或流體。電解質通常經選擇以減少內部電阻。在習知的電池及電容器中，通常使用水性電解質(諸如氫氧化鉀或硫酸)。由於水的低電化學分解位能(1.24 伏特)，該能量密度受這些電解質型式限制。有機電解質(諸如例如，有機碳酸鹽及四烷基銨鹽)提供好的溶解度及合理的導電度。通常來說，有機電解質具有比水性電解質低的導電度，但是它們可在較高的電壓(例如，最高約 5 伏特)下操作。其它電解質可為聚合物-凝膠型式，諸如例如，聚胺基甲酸酯-過氯酸鋰、聚乙烯醇-KOH-H₂O 及相關系統。有機電解質(諸如例如，四氟硼酸四乙基銨及四氟硼酸四丁基銨)可同步地提供作為電解質及用來分散及剝離碳奈米管之界面活性劑(在碳奈米管包含於電解質的具體實例中)。亦可使用電解質鹽來分散該碳奈米管或將剝離的碳奈米管維持在剝離狀態。

在該能量儲存裝置的某些具體實例中，該剝離的碳奈米管以電活性材料改質。在某些具體實例中，該電活性材料係過渡金屬或過渡金屬氧化物。該電活性過渡金屬包括例如 Ru、Ir、W、Mo、Mn、Ni 及 Co。在某些具體實例中，該電活性材料可為一導電聚合物，諸如例如，聚苯胺、聚乙炔及聚乙烯基吡咯。在某些具體實例中，該電活性材料係鍵結至該剝離的碳奈米管之奈米材料。在某些具體實例中，該奈米材料可例如為 SnO₂、Li₄Ti₅O₁₂、矽奈米管、矽奈米粒子及其多種組合。

在其它多個具體實例中，本揭示描述出合適於使用在能量儲存裝置中包含剝離的碳奈米管之層化結構。例如，在製造本揭示之能量儲存裝置時，可使用將包含剝離的碳奈米管之液體或熔融物共擠壓過多層模具或多層產生器。所產生之層化結構可堆疊及以串列連接，以在能量儲存裝置中提供較高的電壓。在其它具體實例中，該能量儲存裝置之構件可藉由溶劑澆鑄、噴灑、糊膏熱熔流散(paste spreading)、壓縮拉伸(compression stretching)或其組合，從剝離的碳奈米管之溶液加工。

在某些具體實例中，本揭示亦關於一種電雙壁電容器之離子擴散分離器。在多個具體實例中，該分離器包含非金屬的單壁碳奈米管。在某些具體實例中，該能量儲存裝置之絕緣器包含非金屬的單壁碳奈米管。在某些具體實例中，當該絕緣器包含碳奈米管時，該絕緣器/碳奈米管混合物之介電常數大於絕緣器單獨之介電常數。

在多個具體實例中，剝離的碳奈米管可在形成使用於能量儲存裝置中之電極時經排列。在某些具體實例中，該排列可透過熔融擠壓發生。

在某些具體實例中，將剝離的碳奈米管併入至本能量儲存裝置之電極、電解質或介電質中，對該裝置提供提高的強度及耐用性。這些特徵允許進一步將該裝置製作成能在需要之環境下(諸如，高振動或極端的熱循環環境)作用。

實驗實施例

包括下列實驗實施例以闡明本揭示的特別觀點。應該由一般熟知此技藝之人士察知，在接下來的實施例中所描述之方法僅代表本揭示的闡明性具體實例。按照本揭示，一般熟知此技藝之人士應該察知可在所描述的特定具體實例中製得許多改變，仍然獲得相似或類似的結果而沒有離開本揭示之精神及範圍。

實施例 A：使用 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 奈米板及氫氧化三級丁基銨界面活性劑剝離碳奈米管。將 10 毫克的多壁碳奈米管放置在 2 毫升的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 奈米板及氫氧化三級丁基銨 (5 重量 % 的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；1：0.8 比率之 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：氫氧化三級丁基銨) 之溶液中，來製備碳奈米管之分散的溶液。隨後，將該溶液稀釋至 30 毫升，然後音波處理 2 小時。讓該溶液安定至少 24 小時。加入 0.01M KCl 液份，造成一定量之剝離的多壁碳奈米管析出。析出部分藉由離心移出。所分離的奈米管量大約為原始懸浮的碳奈米管質量之 1/10。過濾物以另一液份的 0.01M KCl 處理，導致多壁碳奈米管的第二析出。重覆析出/離心方法，直到實質上全部奈米管已經從該懸浮液中析出。

實施例 B：使用不同尺寸的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 奈米板來剝離碳奈米管。重覆在此上述實施例 A 中所描述的實驗程序，除了奈米板尺寸係存在於樣品中的最長碳奈米管長度之約 1/10 外。在移除於加入 0.01M KCl 後之第一析出部分

後，加入第二量之不同尺寸的奈米板。第二量的奈米板在加入 0.01M KCl 後分出第二量的奈米管。奈米管的第二析出部分具有與第一析出部分不同的長度分佈。重覆析出/離心方法與逐漸較大的奈米板，直到實質上全部奈米管已經從懸浮液中析出。

實施例 C：羶磷石灰板之合成。經控制尺寸的羶磷石灰奈米板係藉由在室溫下將 10 克羶磷石灰(Sigma Aldridge 試劑等級)溶解在 400 毫升的稀硝酸(pH=2)中，接著非常慢地逐滴加入 48 毫升 1%v/v 氫氧化銨合成。藉由顯微鏡發現，在 pH=4 及 pH=5 處所收集的結晶係具有縱深比率約 7 至 8 且直徑範圍在 3-15 微米間之板。第 4 圖顯示出直徑 3-15 微米的羶磷石灰板之闡明性電子顯微圖。增加 1%v/v 氫氧化銨的加入速率減低平均 HAp 板尺寸。

實施例 D：羶磷石灰奈米棒之合成。首先，將 2 克羶磷石灰溶解在 40 毫升包含 3:1 的乙醇:水比率之稀硝酸(pH=2)中。然後，讓該混合物在 80 毫升 5 體積%的氫氧化銨(亦呈 3:1 的乙醇:水比率)中驟冷。所產生的 pH 係 8.5。產生乳狀、膠狀似的析出物。然後，讓包含析出物之所得的混合物在 70°C 至 80°C 間，於磁攪拌子加熱板上加熱 24 小時。之後，過濾羶磷石灰結晶，以去離子水清洗及乾燥。電子顯微鏡顯示出形成具有縱深比率約 25 且長度在 100-200 奈米間之羶磷石灰奈米棒。第 5 圖顯示出具有長度

100-200 奈米的羥磷石灰奈米棒之電子顯微圖。

實施例 E：使用羥磷石灰來剝離碳奈米管。將 0.5142 克羥磷石灰奈米棒加入至 50 毫升的水及 0.8280 克的氫氧化三級丁基銨(Sigma Aldrich 試劑等級；TBAH；1：1 莫耳比率的羥磷石灰：TBAH)。在 25°C 下音波處理所產生的混合物一小時，然後以去離子水稀釋，以提供 0.2 重量%溶液(以羥磷石灰含量為準)。收買如為粉末的多壁碳奈米管(Cnano Ltd.)，其包含具有顆粒直徑尺寸 1-10 微米之高度纏結的束。各別的多壁碳奈米管之長度實測係超過 1 微米，及直徑實測係 10-20 奈米。

將 1 克的多壁碳奈米管加入至 50 毫升濃硫酸與硝酸(以 3：1 體積比率)之混合物。將該混合物放在音波器槽(Branson 音波器，型號 250)中及氧化二小時，同時在溫度 25-35°C 下音波處理。然後，使用聚偏二氟乙烯微孔性過濾器(5 微米孔洞尺寸)過濾該混合物，接著以去離子水洗滌所產生的固體，直到濾出液的 pH 為 4.5。然後，在真空中，於 80°C 下乾燥該氧化的多壁碳奈米管 2 小時。

藉由將該乾燥的多壁碳奈米管加入至上述製備之羥磷石灰/TBAH 溶液，以提供碳奈米管：羥磷石灰重量比率 1：1、1：2、1：3、1：4 及 1：5 來製備樣品。在室溫下，音波處理該混合物 2 小時，然後留下 24 小時。在重量比率 1：1 下，沉澱出一部分的多壁碳奈米管如為黏聚顆粒。在 1：2 重量比率下，在 24 小時後，該溶液具有少數多壁碳奈米

管顆粒存在。經檢驗，較高重量比率全部提供安定的分散物至少 24 小時。對照實驗(呈重量比率 1:3 的多壁碳奈米管:TBAH，不存在羥磷石灰)顯示出大部分聚集的碳奈米管在 24 小時後沉澱。第 6A 圖顯示出如所收到的多壁碳奈米管之電子顯微圖，及第 6B 圖顯示出使用羥磷石灰奈米棒剝離的多壁碳奈米管。

該析出之剝離的多壁碳奈米管包含殘餘的羥磷石灰，如由能量分散式 X 射線光譜明瞭。第 7A 圖顯示出析出之剝離的多壁碳奈米管之 EDX 光譜。如在 EDX 光譜中顯示出，強的 Ca 及 P 訊號指示出羥磷石灰存在。隨後，以 50 毫升 1N 硝酸，接著 250 毫升去離子水清洗該析出的多壁碳奈米管，此移除實質上全部的羥磷石灰(如由 EDX 明瞭)。第 7B 圖顯示出析出之剝離的多壁碳奈米管在酸洗滌後之 EDX 光譜。比較上，實施例 1 之剝離的多壁碳奈米管包含殘餘的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，其無法藉由以酸(諸如硝酸、氫氯酸或硫酸)洗滌移除。

在剝離、析出及洗滌後，獲得去纏結的多壁碳奈米管。第 8 圖顯示出該剝離的多壁碳奈米管在析出及洗滌後之電子顯微圖。可相等地使用羥磷石灰板進行多壁碳奈米管之剝離。

實施例 F：使用濃酸溶液來剝離碳奈米管。將 40 毫克的多壁碳奈米管加入至 40 毫升 3:1 的硫酸:硝酸混合物，及在 25°C 下音波處理 60 分鐘。將一滴的混合物放在 PVDF

過濾器上及允許乾燥。第 9 圖顯示出從 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 獲得之剝離的碳奈米管之電子顯微圖。如在第 9 圖中顯示出，在藉由乾燥移除酸後，維持剝離狀態。

實施例 G：使用濃酸溶液，接著加入界面活性劑來剝離碳奈米管。如先前描述般，讓 1 重量%的雙壁碳奈米管溶液在 3:1 硫酸：硝酸中氧化 2 小時。在過濾濃酸溶液以固定雙壁碳奈米管後，以去離子水清洗該經固定的碳奈米管，直到該洗滌液呈 $\text{pH}=4.5$ 。當仍然潮溼時，在去離子水中音波處理該 PVDF 濾紙及雙壁碳奈米管與 0.2 重量%的十二基硫酸鈉(SDS)溶液 30 分鐘，如此雙壁碳奈米管對 SDS 的重量係 1:3。該混合物安定至少 24 小時。將一滴混合物放在碳膠帶上及乾燥用以藉由電子顯微鏡檢驗，其顯示出剝離的碳奈米管。第 10 圖顯示出剝離的雙壁碳奈米管在酸剝離及以十二基硫酸鈉處理後之電子顯微圖。

實施例 H：包含剝離的碳奈米管之環氧樹脂複合物。將 5 毫克氧化的多壁碳奈米管放在 10 毫升四乙四胺(TETA)中，及加入不同的十二烷基硫酸鈉(SDS)添加物，如此多壁碳奈米管對 SDS 之重量比率係 5、2.5、1 及 0.33 至 1。在 30°C 下音波處理該混合物 30 分鐘及允許靜置。在 7 天後看見，1:1 及 1:0.33 的比率係安定朝向析出。

混合 49 克的雙酚 F 環氧樹脂與 0.242 克之氧化的多壁碳奈米管及在 60°C 下音波處理 10 分鐘。將該混合物冷卻

至 25°C，然後在 25 英吋汞柱下除氣 10 分鐘。音波處理 7 克包含 0.5 重量%之氧化的多壁碳奈米管及 0.5 重量%之 SDS 的 TETA，及如上述般分別地除氣。然後，小心地混合二種經除氣的混合物及將其傾入模具中。該模具在 100°C 下硬化 2 小時。如上述般製備對照組，但沒有碳奈米管(對照 1)及含有如所收到的多壁碳奈米管(對照 2)。

表 3 顯示出在包含剝離的多壁碳奈米管之環氧複合物中的機械強度改良。Kq 係在抗張測試上，於 0.01 分鐘初始應變速率下，在缺口樣品破壞前之最大應力。相對疲勞壽命改良係在 1 赫茲下，於約 16.7 百萬帕最大抗張應力與應力振幅 0.1(最小應力/最大應力)下，該缺口樣品的壽命(以循環至破壞的數目計數)。

表 3：碳奈米管複合物之機械性質

材 料	相 對 Kq 改 良	相 對 疲 勞 壽 命 改 良
對 照 1	1	1
對 照 2	1.2	1.1
實 施 例 1	1.5	4.7

實施例 I：包含剝離的多壁碳奈米管之電容器。對照 1：熔融 10 克的聚(環氧乙烷)(PEO；1500 分子量)，及加入 1 毫升 4N 氫氧化鉀以製得電解質。將 1 重量%如所收到的多壁碳奈米管加入至該電解質混合物及在音波器槽中音波處理 15 分鐘。將大約 2.1 克的混合物傾入直徑 6 公分的聚苯

乙烯培養皿之一部分中，且黏附銅長條作為電流收集器。然後，將乾淨的書寫用紙放在熔融的液體電解質中，及將 2 克電解質傾注到紙上，小心不要在邊緣處滲出液體。然後，插入該黏附銅長條的培養皿之其它邊，以製得電容器。在冷卻至室溫 15 分鐘後，使用 HP 4282A 電容計測量電容。所測量的電容係 0.0645 微法拉第。對照 2：對照 2 如對照 1 般製備，除了以如所收到的石墨烯(Rice University)取代該多壁碳奈米管外。所測量的電容係 0.176 微法拉第。剝離的碳奈米管電容器：如對照 1 般製備電容器，除了使用氧化的多壁碳奈米管取代如所收到的多壁碳奈米管外。所測量到的電容係 0.904 微法拉第，此超過對照 1 有 14 倍改良及超過對照 2 有 5.1 倍改良。

實施例 J：裝飾含有銅奈米粒子之剝離的碳奈米管。將 102 毫克氧化的多壁碳奈米管加入至 100 毫克硫酸銅、640 毫克 EDTA 鈉、15 毫克聚乙二醇、568 毫克硫酸鈉及 60 毫升去離子水。音波處理該混合物 10 分鐘，然後加熱至 40 °C。加入 3 毫升甲醛(37%溶液)及 500 毫克氫氧化鈉，將 pH 帶至 12.2。在 85°C 下攪拌該混合物 30 分鐘，然後使用 5 微米 PVDF 過濾器過濾及以 200 毫升去離子水清洗。第 11 圖顯示出從該混合物獲得之裝飾含有氧化銅奈米粒子之剝離的碳奈米管之電子顯微圖。

一般技藝人士可從前述描述容易地查明本揭示之基本特徵而沒有離開其精神及範圍，可製得多種改變及改質以

讓本揭示適應不同用途及條件。於此上述的具體實例意欲僅有闡明用及應該不採用作為本揭示的範圍之限制，其係在下列申請專利範圍中定義。

【圖式簡單說明】

為了更完整地了解本揭示及其優點，現在參照下列說明且採用描述出本揭示的特定具體實例之相關連的伴隨圖形，其中：

第 1 圖顯示出法拉第電容器的基本元件之闡明性安排；

第 2 圖顯示出電雙層電容器的基本元件之闡明性安排；

第 3 圖顯示出電池的基本元件之闡明性安排；

第 4 圖顯示出具有直徑 3-15 微米的羥磷石灰板之闡明性電子顯微圖；

第 5 圖顯示出具有長度 100-200 奈米的羥磷石灰奈米棒之闡明性電子顯微圖；

第 6A 圖顯示出如所收到的多壁碳奈米管之闡明性電子顯微圖；第 6B 圖顯示出使用羥磷石灰奈米棒剝離的多壁碳奈米管之闡明性電子顯微圖；

第 7A 圖顯示出所析出之剝離的多壁碳奈米管之闡明性 EDX 光譜；第 7B 圖顯示出所析出之剝離的多壁碳奈米管在酸洗滌後之闡明性 EDX 光譜；

第 8 圖顯示出剝離的多壁碳奈米管在析出及洗滌後之

闡明性電子顯微圖；

第 9 圖顯示出從 3 : 1 的 H_2SO_4 : HNO_3 獲得之剝離的碳奈米管之闡明性電子顯微圖；

第 10 圖顯示出在酸剝離及以十二基硫酸鈉處理後之剝離的雙壁碳奈米管之闡明性電子顯微圖；及

第 11 圖顯示出裝飾有氧化銅奈米粒子之剝離的碳奈米管之闡明性電子顯微圖。

第 12 圖顯示出含有不同程度的氧化物種之本發明的碳奈米管之熱解重量圖；

第 13 圖顯示出未經處理的碳奈米管與本發明之氧化的碳奈米管在波數範圍 2300 至 1300 公分⁻¹ 內之闡明性傅立葉(Fourier)轉換紅外線光譜；

第 14 圖係未填充及填充纖維的 SBR 之典型的工程應力應變曲線；及

第 15 圖係含有 1 重量%之本發明的碳奈米管及不含碳奈米管之聚丙烯-乙烯共聚物的工程應力-工程應變曲線。

【主要元件符號說明】

1...電流收集器	2...電極	3...電極
4...電極	5...電流收集器	11...電流收集器
12...電極	13...電解質	14...分離器
15...電解質	16...電極	17...電流收集器
21...電極	22...電解質	23...電極

七、申請專利範圍：

1. 一種氧化的剝離的複數碳奈米管，其具有 6-12 奈米的平均直徑及約 400 奈米至約 1200 奈米的長度，其中該等複數碳奈米管為分開的各別奈米管、不是多根奈米管互相纏結的。
2. 如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管之中和水處理產生 pH 約 3 至約 9。
3. 如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該氧化物種包含羧酸或羧酸鹽基團衍生物。
4. 一種氧化的剝離的複數碳奈米管，其具有 6-12 奈米的平均直徑及約 400 奈米至約 1200 奈米的長度，其中該等複數碳奈米管為分開的各別奈米管、不是多根奈米管互相纏結的，及其中該等碳奈米管與至少一種環氧樹脂混合、摻合、進行音波處理或其組合步驟，以形成一環氧/奈米管複合物。
5. 一種氧化的剝離的複數碳奈米管，其具有 6-12 奈米的平均直徑及約 400 奈米至約 1200 奈米的長度，其中該等複數碳奈米管為分開的各別奈米管、不是多根奈米管互相纏結的，及其中該等碳奈米管與至少一種橡膠化合物混合、摻合、進行音波處理或其組合步驟，以形成一橡膠/

奈米管複合物。

- 6.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其所包含的殘餘金屬濃度係少於約 1000 ppm。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其所包含的殘餘金屬濃度係少於約 100 ppm。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其包含開端式碳奈米管。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管的一個墊係具導電性。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之碳奈米管，其中該墊具有導電性從至少 0.1 西門子/公分至最高為約 100 西門子/公分。
- 11.一種用來製備碳奈米管纖維之方法，該方法包括：
 - a)將纏結、未分開的多壁碳奈米管纖維懸浮在酸性溶液中一段時間；
 - b)選擇性攪拌該組成物；
 - c)音波處理該懸浮奈米管纖維組成物，以形成分開的碳奈米管纖維；及
 - d)在進一步處理前，使用固體/液體分離從該組成物中分離

出所產生之分開的碳奈米管纖維，其中該分離包括過濾及離心。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該酸性溶液包含一硫酸與硝酸之溶液。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該硝酸之存在量以乾燥基礎計係約 10 重量%至約 50 重量%。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該音波處理係在約 200 至約 600 焦耳/克的懸浮組成物之能量輸入下進行。

15.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該未分開的碳奈米管纖維之存在濃度係大於零至小於該懸浮的奈米管纖維組成物之約 4 重量百分比。

16.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該在酸性溶液中經懸浮、分開的奈米管纖維組成物係控制在特定溫度環境下。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該特定的溫度環境係約 15 至 65°C。

- 18.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該方法包含批次、半批次或連續方法。
- 19.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該組成物與該酸性溶液接觸約 1 小時至約 5 小時。
- 20.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中從該組成物中分離之所產生的分開的碳奈米管纖維包含至少約 10 重量百分比的水。
- 21.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管至少部分表面以一改質劑改質或以至少一種界面活性劑塗佈。
- 22.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管完全經表面改質或塗佈。
- 23.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管至少部分以至少一種改質劑表面改質或塗佈。
- 24.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其中該碳奈米管完全經表面改質或塗佈。
- 25.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該界面活性

劑或改質劑係氫鍵結、共價鍵結或離子鍵結至該碳奈米管。

26.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該塗佈實質上均勻。

27.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該碳奈米管進一步與至少一種彈性體混合、摻合、進行音波處理或其組合方法，以形成一彈性體奈米管組成物。

28.如申請專利範圍第 27 項之碳奈米管，其中該彈性體包含天然橡膠、合成橡膠或包含碳或矽化合物之充填劑的橡膠化合物，及其中該改質劑或界面活性劑係化學、物理或二者鍵結至該彈性體或任何存在的充填劑。

29.如申請專利範圍第 27 項之碳奈米管，其中該改質劑或界面活性劑係化學鍵結至該彈性體、該碳奈米管或二者。

30.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該碳奈米管進一步與至少一種環氧樹脂混合、摻合、進行音波處理或其組合方法，以形成一環氧/奈米管組成物。

31.如申請專利範圍第 30 項之碳奈米管，其中該改質劑或界面活性劑係化學鍵結至該環氧樹脂、該碳奈米管或二

者。

32.如申請專利範圍第 30 項之碳奈米管，其中該組成物所具有的抗疲勞裂痕破壞性係所測試之沒有碳奈米管的環氧樹脂之抗疲勞裂痕破壞性的至少 2 至約 20 倍。

33.如申請專利範圍第 30 項之碳奈米管，其中該組成物在至少一維上所具有的膨脹係數係所測試之沒有碳奈米管的環氧樹脂在相同維上之膨脹係數的至少 $2/3$ 至 $1/3$ 。

34.如申請專利範圍第 27 項之碳奈米管，其中該組成物所具有的抗疲勞裂痕破壞性係所測試之沒有碳奈米管的彈性體之抗疲勞裂痕破壞性的至少 2 至約 20 倍。

35.如申請專利範圍第 27 項之碳奈米管，其中該彈性體奈米管組成物被鍵結至一基材，其中該組成物所具有的黏著或內聚力強度係沒有碳奈米管之該彈性體於類似地測試所得到者的至少二倍大。

36.如申請專利範圍第 29 項之碳奈米管，其中該彈性體奈米管組成物被鍵結至一基材，其中該組成物所具有的黏著或內聚力強度係沒有碳奈米管之彈性體於類似地測試所得到者的至少二倍大。

- 37.如申請專利範圍第 30 項之碳奈米管，其中該環氧/奈米管組成物被鍵結至一基材，其中該組成物所具有的黏著或內聚力強度係沒有碳奈米管之環氧樹脂於類似地測試所得到者的至少二倍大。
- 38.如申請專利範圍第 31 項之碳奈米管，其中該環氧/奈米管組成物被鍵結至一基材，其中該組成物所具有的黏著或內聚力強度係沒有碳奈米管之環氧樹脂於類似地測試所得到者的至少二倍大。
- 39.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該碳奈米管進一步與至少一種彈性體及無機奈米板混合、摻合、進行音波處理或其組合方法，以形成一彈性體奈米管及奈米板組成物。
- 40.如申請專利範圍第 39 項之碳奈米管，其中該碳奈米管及/或奈米板係化學鍵結至該彈性體。
- 41.如申請專利範圍第 21 項之碳奈米管，其中該碳奈米管進一步與一含氰基-丙烯酸酯材料混合、摻合、進行音波處理或其組合方法，以形成一組成物，其中該組成物被鍵結至一基材，其中該組成物所具有的黏著或內聚力強度係沒有碳奈米管之含氰基-丙烯酸酯材料於類似地測試所得到者的至少二倍大。

42.如申請專利範圍第 1 項之碳奈米管，其包括單、雙或多
壁碳奈米管。