(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 104955904 B
(45)授权公告日 2017.10.24

(21)申请号 201380071835.X
(22)申请日 2013.12.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104955904 A
(43)申请公布日 2015.09.30
(30)优先权数据
13/725,080 2012.12.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/077145 2013.12.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/100692 EN 2014.06.26
(73)专利权人 NANO-C有限公司
地址 美国马萨诸塞州
(72)发明人 R·西瓦拉詹 H·瑞查特 V·维金斯
(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
代理人 吴小瑛 张福根
(51)Int.Cl.
C09D 11/03(2014.01)
C09D 11/037(2014.01)
C09D 11/52(2014.01)
B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件
CN 1727414 A,2006.02.01,说明书第2页第12-21行,说明书第4页第13-23行,见说明书第27页第13-21行,说明书第28页第7-15行,说明书第29页第1-6行.
CN 102648249 A,2012.08.22,说明书第28-37段.
CN 1727414 A,2006.02.01,说明书第2页第12-21行,说明书第4页第13-23行,见说明书第27页第13-21行,说明书第28页第7-15行,说明书第29页第1-6行.

审查员 李椰

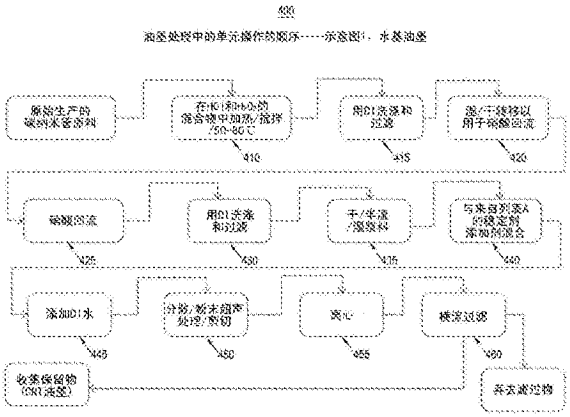
权利要求书3页 说明书17页 附图14页

(54)发明名称

具有可移除性添加剂的溶剂基和水基碳纳米管油墨

(57)摘要

根据一些实施方式,本发明提供用于形成具有可移除性添加剂的溶剂基和水基碳纳米管油墨的组合物和方法。在一些实施方式中,提供包含多个碳纳米管、溶剂和基于三唑的可移除性添加剂的油墨组合物,其中所述多个碳纳米管被分散于溶剂中并且其中所述基于三唑的可移除性添加剂使分散于溶剂中的多个碳纳米管稳定。



CN 104955904 B

1.一种油墨组合物,其包含:

多个碳纳米管;

溶剂,其为水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、环己酮、甲基乙基酮(MEK)以及甲基异丙基酮中的一种;以及

基于三唑的可移除性添加剂,其使所述溶剂中的所述多个碳纳米管稳定。

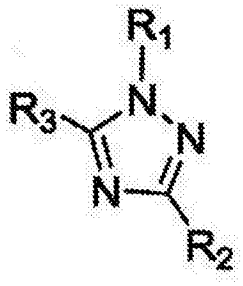
2.如权利要求1所述的油墨组合物,其中所述多个碳纳米管是单壁碳纳米管。

3.如权利要求2所述的油墨组合物,其中所述单壁碳纳米管选自金属性单壁碳纳米管和半导体性单壁碳纳米管。

4.如权利要求1所述的油墨组合物,其中所述多个碳纳米管富含金属性单壁碳纳米管和半导体性单壁碳纳米管中的一种。

5.如权利要求1所述的油墨组合物,其中选择所述基于三唑的可移除性添加剂以充当分散剂和稳定剂。

6.如权利要求1所述的油墨组合物,其中所述基于三唑的可移除性添加剂为具有以下化学式的1,2,4-三唑化合物:



。

7.如权利要求6所述的油墨组合物,其中R_1、R_2和R_3中的每一个为氢。

8.如权利要求6所述的油墨组合物,其中R_1、R_2和R_3中的至少一个为氢。

9.如权利要求6所述的油墨组合物,其中R_1、R_2和R_3中的至少一个为C_1-C_{20}烷基。

10.如权利要求9所述的油墨组合物,其中所述C_1-C_{20}烷基任选被选自以下基团的至少一个取代基取代:OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、任选取代的苄基、任选取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4,及其混合物,其中R为C_1-C_{20}烷基并且X为F、Cl、Br、NO_2和CN中的一种。

11.如权利要求9所述的油墨组合物,其中所述C_1-C_{20}烷基中的一个或多个CH_2基团任选被选自以下基团的至少一个取代基取代:O、CO、NH、NHR^+、环烷基、任选取代的含碳芳香环、任选取代的含碳和杂原子的芳香环,所述杂原子包括氮、硫和氧中的至少一种。

12.如权利要求6所述的油墨组合物,其中选择R_1、R_2和R_3以实现在所述溶剂中的溶解度。

13.如权利要求1所述的油墨组合物,其中所述油墨组合物为沉积于基底上的膜的形式,并且其中所述基于三唑的可移除性添加剂的主要部分通过热退火从所述膜去除。

14.制备油墨组合物的方法,所述方法包括:

使多个碳纳米管、基于三唑的可移除性添加剂和溶剂混合,其中所述多个碳纳米管被分散于所述溶剂中,并且其中所述基于三唑的可移除性添加剂使分散在所述溶剂中的所述多个碳纳米管稳定,其中所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯

(PGMEA)、环己酮、甲基乙基酮(MEK)以及甲基异丙基酮中的一种。

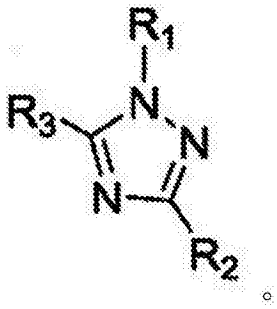
15.如权利要求14所述的方法，其中所述多个碳纳米管是单壁碳纳米管。

16.如权利要求15所述的方法，其中所述单壁碳纳米管选自金属性单壁碳纳米管和半导体性单壁碳纳米管。

17.如权利要求14所述的方法，其中所述多个碳纳米管富含金属性单壁碳纳米管和半导体性单壁碳纳米管中的一种。

18.如权利要求14所述的方法，其中所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、甲基乙基酮(MEK)以及甲基异丙基酮中的一种。

19.如权利要求14所述的方法，其中所述基于三唑的可移除性添加剂为具有以下化学式的1,2,4-三唑化合物：



。

20.如权利要求19所述的方法，其中R_1、R_2和R_3中的每一个为氢。

21.如权利要求19所述的方法，其中R_1、R_2和R_3中的至少一个为氢。

22.如权利要求19所述的方法，其中R_1、R_2和R_3中的至少一个为C_1-C_{20}烷基。

23.如权利要求22所述的方法，其中所述C_1-C_{20}烷基任选被选自以下基团的至少一个取代基取代：OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、任选取代的苄基、任选取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4，及其混合物，其中R为C_1-C_{20}烷基并且X为F、Cl、Br、NO_2和CN中的一种。

24.如权利要求22所述的方法，其中所述C_1-C_{20}烷基中的一个或多个CH_2基团任选被选自以下基团的至少一个取代基取代：O、CO、NH、NHR^+、环烷基、任选取代的含碳芳香环、任选取代的含碳和杂原子的芳香环，所述杂原子包括氮、硫和氧中的至少一种。

25.如权利要求19所述的方法，其中选择R_1、R_2和R_3以实现在所述溶剂中的溶解度。

26.如权利要求14所述的方法，其还包括以湿糊料的形式向包含所述基于三唑的可移除性添加剂和所述溶剂的溶液提供所述多个碳纳米管。

27.如权利要求14所述的方法，其还包括通过向包含所述多个碳纳米管和所述溶剂的溶液提供所述基于三唑的可移除性添加剂从而使所述多个碳纳米管稳定。

28.如权利要求14所述的方法，其还包括：

在将所述多个碳纳米管分散到所述溶剂中之前，通过将所述基于三唑的可移除性添加剂施加到所述多个碳纳米管从而使所述多个碳纳米管稳定；以及

向所述多个碳纳米管和所述基于三唑的可移除性添加剂提供所述溶剂。

29.如权利要求14所述的方法，其还包括：

向基底施加所述油墨组合物；和

通过热退火去除主要部分的所述基于三唑的可移除性添加剂，其中在向所述基底施加所述油墨组合物之后去除所述基于三唑的可移除性添加剂。

30.如权利要求14所述的方法，其中当所述溶剂是水基溶剂时，所述方法还包括在添加所述基于三唑的可移除性添加剂和所述水基溶剂之前纯化所述多个碳纳米管。

31.如权利要求30所述的方法，其中通过在氢氧化铵溶液中洗涤所述多个碳纳米管而纯化所述多个碳纳米管。

32.如权利要求14所述的方法，其中当所述溶剂是水基溶剂时，所述方法还包括通过使用离心减少杂质而纯化含有所述多个碳纳米管、所述基于三唑的可移除性添加剂、以及所述水基溶剂的混合物。

33.如权利要求32所述的方法，其中所述离心减少无定形碳杂质。

34.如权利要求32所述的方法，其中将经离心的混合物的第一部分作为油墨组合物储存，并将经离心的混合物的第二部分丢弃。

35.如权利要求32所述的方法，其还包括使经离心的混合物的至少一部分通过过滤器，以去除直径大于给定大小的颗粒杂质。

36.制备油墨组合物的方法，所述方法包括：

提供包含多个单壁碳纳米管的糊料；

在氢氧化铵的溶液中纯化所述包含多个单壁碳纳米管的糊料，以大大减少无定形碳杂质；

通过向经纯化的包含所述多个单壁碳纳米管的糊料添加1,2,4-三唑化合物和水基溶剂而形成混合物，其中所述多个单壁碳纳米管被分散于所述水基溶剂中，并且其中所述1,2,4-三唑化合物分散在所述水基溶剂中的所述多个单壁碳纳米管稳定；以及

通过离心来纯化所述混合物，其中将经离心的混合物的第一部分作为油墨组合物储存，并将经离心的混合物的第二部分丢弃。

具有可移除性添加剂的溶剂基和水基碳纳米管油墨

技术领域

[0001] 所公开的主题涉及碳纳米管分散体或油墨的形成。更具体地，所公开的主题涉及通过使用可移除性添加剂而得到的水和溶剂介质中的无表面活性剂的碳纳米管油墨的形成。

[0002] 背景

[0003] 单壁碳纳米管(SWCNT)、双壁碳纳米管(DWCNT)以及多壁碳纳米管(MWCNT)的许多应用经常要求它们以在适宜溶剂体系中的纯化形式的分散体形式而可得。除非另有说明，这些类型的碳纳米管被通称为碳纳米管(CNT)。

[0004] 原始生产的原料碳纳米管炭黑(soot)除了期望的碳纳米管产物之外通常包含材料杂质(外来杂质)，例如过渡金属催化剂、石墨碳、无定形碳纳米颗粒、富勒烯、洋葱状碳(carbon onion)以及多环芳烃。在给定的原料中，电子杂质的性质和程度可以取决于合成方法，例如激光、电弧、高压一氧化碳转化(HiPco)、化学气相沉积(CVD)或燃烧。

[0005] 已知的纯化方案通常涉及通用单元操作步骤，例如预氧化、酸回流、机械混合、超声、过滤、中和以及离心。合适的组合的选择取决于生产碳纳米管的方法和所针对的具体杂质。如下所示，表1提供不同纳米管样品中主要杂质和其纯化中采用的单元操作的示例性列表。

[0006] 表1

[0007]

SI号	管类型	催化剂金属杂质	主要的碳杂质	采用的单元操作	年	参考文献
1	激光	Co, Ni	石墨碳	HNO_3 回流、中和、离心、错流过滤	1998	Rinzler et al., Appl. Phys. A, 67, 29-37 (1998)

[0008]

2	激光	Co, Ni	石墨碳	气体氧化、HCl 洗涤	2001	Chiang et al., J. Phys. Chem. B, 105, 8297 (2001)
3	电弧	Ni, Y	石墨碳	微波暴露、HCl 洗涤	2002	Harutyunyan et al., J. Phys. Chem. B, 106, 8671 (2002)
4	CVD	Co, Fe, 沸石负载的 Ni	无定型碳	空气氧化、HF 洗涤	1999	Colomer et al., Synthetic Metals, 103, 2482 (1999)
5	HiPCO	Fe	富勒烯，无定型碳	湿空气氧化、HCl 洗涤以及富勒烯形态的（fullerenic）杂质的氟化提取	2002	Sivarajan et al., J. Phys. Chem. B, 107, 1361 (2003)
6	HiPCO	Fe	富勒烯，无定型碳	H_2SO_4+HNO_3 超声处理	2004	Wiltshire et al., Chemical Physics Letters 386, 239 (2004)
7	HiPCO	Fe	富勒烯，无定型碳	一锅 HCl+H_2O_2 洗涤	2007	Wang et al., J. Phys. Chem. B, 111, 1249-1252 (2007)

[0009] A.G.Rinzler et al.,Large-scale purification of single-walled carbon nanotubes:process,product,and characterization,"Appl.Phys.A 67,29-37(1998)描述了用于纯化碳纳米管的大规模纯化方法，其采用包括例如，硝酸回流、中和、离心以及错流过滤(cross-flow filtration)的一系列步骤作为必要步骤以纯化单壁碳纳米管。

[0010] 在所制备的原料碳纳米管样品中存在不同程度的外来杂质，例如催化剂金属颗粒、富勒烯碳、无定形碳、石墨碳以及洋葱状碳。作为纯化方案的一部分的氧化化学处理和作为典型纯化过程的一部分的多个酸处理导致适当清洁的碳纳米管(<0.5wt%的杂质)。然而，对于给定长度和直径的SWCNT，由于SWCNT的离域π电子产生本征电导率，纯化过程中强烈的化学纯化或侧壁衍生化(side-wall derivatization)消耗(drain)单个SWCNT的π电子。导电电子的这种损失导致单管电导的急剧下降以及源自范霍夫奇点(van Hove singularity)的带间光学跃迁的消除。因此，对于许多应用，尤其是需要光学和电学性质的组合的应用，使CNT的电子结构保持基本上完好是形成SWCNT油墨中的重要方面。

[0011] 存在许多通过使用阴离子、阳离子或非离子表面活性剂形成碳纳米管在水中的稳定分散体的方法。这些表面活性剂单独地或以细束(thin bundle)的形式在分散形式的CNT的表面上形成单层涂层。也有广泛报道的方法，其使用离子型或中性聚合物分子来使碳纳

米管在水介质中增溶。其中已知的例子是聚苯乙烯磺酸盐、聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)以及PEO-PPO-PEO的三嵌段共聚物。然而，当CNT网络的薄膜从这样的分散体形成在固体基底上时，大部分表面活性剂或聚合物以碳纳米管上的涂层的形式保持为碳纳米管膜/网络的一部分，并且即使在经过高温处理后仍保持在那里。这种表面杂质的存在影响碳纳米管网络的电性质，例如降低网络的导电性。

[0012] 用于在有机溶剂中形成碳纳米管的分散体或油墨的另一种方法是将其化学衍生化。例如，Haddon等人在美国专利号6,331,262中描述了一种方法，其涉及采用羧基化的末端官能化，随后形成酸-氯化物，紧接着通过与长链胺反应而形成酰胺键合。然而，所得到的在有机溶剂中的溶液在紫外-可见范围内没有显示特征吸收，从而表明离域π电子已经完全消耗或显著消耗。此外，应注意，未报道官能化的碳纳米管的电性质。

[0013] Huang等人的美国专利公开号2006/0124028 A1描述了设计用于喷墨印刷的在水性介质中的碳纳米管油墨组合物，其通过涉及偶氮化合物和羧基化的单壁碳纳米管的化学反应而得到。此方法集中关注于分散体或油墨的喷墨适印性(ink-jet printability)，而不是通过偶氮官能化而改变的CNT的固有性质。

[0014] 尽管有这些现有技术的方法，制备的碳纳米管油墨(尤其是SWCNT)具有一个或多个下述局限性：

[0015] a)带间光学跃迁的损失，其表明单壁碳纳米管的电子结构的显著改变或电子缺陷；和/或

[0016] b)当使用这样的油墨来形成碳纳米管网络或膜时，不能从固体膜去除的表面活性剂或聚合的分散助剂残留物。

[0017] 本领域中需要这样的方法：其提供在水或有机溶剂介质中形成稳定的碳纳米管油墨，其中(a)SWCNT没有损失其带间光学跃迁，标志着电子结构的完好，以及(b)用于稳定SWCNT的分散助剂在固体产物(例如由这样的油墨形成的膜)中不留下非挥发性残留物。因此，期望提供溶剂基和水基的碳纳米管油墨，其克服现有技术的这些和其它不足。

[0018] 例如，在一些实施方式中，非离子的、本质为分子的分散助剂体系保存SWCNT的电子结构(如带间光学跃迁所证明的)并且其使用可以从使用该CNT油墨形成的碳纳米管网络或膜中完全除去的分散助剂。

[0019] 发明概述

[0020] 单壁碳纳米管(SWCNT)、双壁碳纳米管(DWCNT)以及多壁碳纳米管(MWCNT)的应用通常需要在合适的溶剂体系中的分散体形式的碳纳米管。原料碳纳米管炭黑通常包括与期望的碳纳米管产物一起的材料杂质，例如过渡金属催化剂、石墨碳、无定形碳纳米颗粒、富勒烯、洋葱状碳、多环芳烃。

[0021] 在给定的原料中，杂质的性质和程度取决于合成方法，例如激光、电弧、高压一氧化碳转化(HiPco)、化学气相沉积(CVD)或燃烧的方法。目前可用的纯化方法和系统通常包括通用单元操作，例如预氧化、酸回流、机械混合、超声、过滤、中和以及离心。

[0022] 例如，单壁碳纳米管(SWCNT)可以使用含碳燃料(如烃类，包括甲烷、天然气或醇)的预混合燃烧来生产，而金属催化剂前体(例如五羰基铁、二茂铁或金属盐溶液)被连续加入到新鲜的气体混合物中。形成的SWCNT的特性(例如长度)可以通过工艺参数(例如压力、惰性气体稀释、温度、新鲜气体速度、停留时间等)来控制。副产物是催化剂前体(例如铁或

铁的氧化物(特别是Fe_2O_3))与SWCNT之外的碳质材料(例如多环芳烃(PAH))的反应产物。

[0023] 应注意,尽管针对火焰合成的碳纳米管(flame synthesized carbon nanotubes)的纯化和分散一般性地描述了本发明,然而这仅是说明性的。所公开的主题除了其它可能的优点和有益特征外,可以提供可以用于所有类型的水基或溶剂基碳纳米管悬浮液的纯化和形成的方法、技术、设备、系统和/或制造方法。

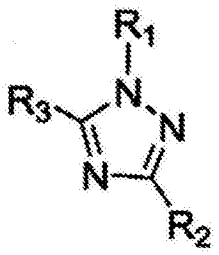
[0024] 在一些实施方式中,可以使用小分子添加剂,例如二亚乙基三胺(DETA)和二异丙基乙胺(DIPEA或Hunig碱)作为稳定添加剂,其分散单壁碳纳米管,而不消除带间光学跃迁且无需粘度调节剂。

[0025] 应注意,Hunig碱(DIPEA)不溶于水。在一些实施方式中,本发明描述了用于制造单壁碳纳米管的水基分散体的方法,其使用不一定可溶于水的胺。

[0026] 在一些实施方式中,本发明描述溶剂基CNT油墨的形成。例如,可以通过使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂和可被完全除去的聚碳酸亚丙酯低聚物作为添加剂来形成溶剂基CNT油墨。应注意,该添加剂可以充当稳定剂、粘度调节剂或其任何合适的组合。

[0027] 或者,在一些实施方式中,可以使用小分子添加剂(如基于三唑的化合物)作为稳定添加剂,其分散单壁碳纳米管,而不消除带间光学跃迁且无需粘度调节剂。在更具体的实施方式中,该基于三唑的化合物是1,2,4-三唑。

[0028] 应注意,在一些实施方式中,基于三唑的添加剂可以是未取代的1,2,4-三唑。例如,如下面的化学式所示,R_1、R_2和R_3中的每一个均可以为氢。

[0029] 

[0030] 1,2,4-三唑

[0031] 或者,基于三唑的添加剂可以是取代的1,2,4-三唑。取代的1,2,4-三唑可以在水基溶剂中用作添加剂,也可以基于所选择的取代基在非水溶剂中用作添加剂。也就是说,可以选择R_1、R_2和R_3以实现在目标溶剂中的溶解度。例如,两个或三个取代基可以是相同的。在另一实例中,一个或两个基团可以是氢。在又一实例中,R_1、R_2和R_3(有时在本文中称为"R")可以是直链或支链或环状烷基链(C_1至C_{20}),其可以是未取代的、单取代的或多取代的。取代基可以选自下述中的至少一种:OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X(其中X为F、Cl、Br、NO_2和/或CN)、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、取代或未取代的苄基($CH_2C_6H_5$)、取代或未取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4,及其混合物。应注意,在一些实施方式中,一个或多个CH_2基团(包括与三唑相邻并建立链接的CH_2基团),可以被下列单元之一代替:O、CO、NH、NHR^+、SO_2、环烷基、取代或未取代的只含碳的或含碳和杂原子的芳香环,其中杂原子包括氮、硫或氧。

[0032] 如本文所使用的,"任选取代的"基团通常指可以被其它官能团单取代、多取代或未被其它官能团取代的官能团。当基团未被其它官能团取代时,其可以被称为基团名字,例如烷基。当基团被其它官能团取代时,其可以被更通常地称为取代的烷基。还如本文所使用的,"烷基"通常指具有1至20个碳原子(C_1至C_{20})(或具有1至15个碳原子,等等)的直链或支

链或环状烷基基团。

[0033] 在一些实施方式中，本文所述的添加剂(例如稳定剂、分散助剂、或粘度调节剂)也可以用于其它含碳纳米结构(例如石墨烯、如C_{60}和C_{70}的富勒烯、缩短的纳米管(例如富勒烯管)，以及任何这些化合物的纳米纤维)在水和/或有机溶剂介质中的分散体。此外，这些添加剂可以用于所有含碳纳米结构(包括例如单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、富勒烯、缩短的碳纳米管以及纳米纤维)的化学衍生物。

[0034] 根据本发明的一些实施方式，提供了一种油墨组合物，该油墨组合物包含：多个碳纳米管；溶剂；以及使该溶剂中的多个碳纳米管稳定的基于三唑的可移除性添加剂。

[0035] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是单壁碳纳米管。

[0036] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是金属性和半导体性单壁碳纳米管的混合物。

[0037] 在一些实施方式中，多个碳纳米管富含金属性单壁碳纳米管。

[0038] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是金属性单壁碳纳米管。

[0039] 在一些实施方式中，多个碳纳米管富含半导体性单壁碳纳米管。

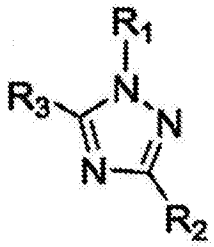
[0040] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是具有特定手性的单壁碳纳米管。

[0041] 在一些实施方式中，溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、甲基乙基酮(MEK)以及甲基异丙基酮中的一种。

[0042] 在一些实施方式中，选择基于三唑的可移除性添加剂以充当分散剂和稳定剂。

[0043] 在一些实施方式中，至少部分地基于可移除性添加剂的分子量选择所述可移除性添加剂以调节油墨的粘度。

[0044] 在一些实施方式中，基于三唑的可移除性添加剂是具有以下化学式的1,2,4-三唑化合物：

[0045] 

[0046] 在一些实施方式中，R_1、R_2和R_3中的每一个为氢。在一些实施方式中，R_1、R_2和R_3中的至少一个为氢。在一些实施方式中，R_1、R_2和R_3中的至少一个为C_1-C_{20}烷基。

[0047] 在一些实施方式中，C_1-C_{20}烷基任选被选自以下基团的至少一个取代基取代：OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、任选取代的苄基、任选取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4，及其混合物，其中R为C_1-C_{20}烷基并且X为F、Cl、Br、NO_2和CN中的一种。

[0048] 在一些实施方式中，C_1-C_{20}烷基中的一个或多个CH_2基团任选被选自如下的至少一种取代基取代：O、CO、NH、NHR^+、环烷基、任选取代的含碳芳香环、任选取代的含碳和杂原子的芳香环，所述杂原子包括氮、硫和氧中的至少一种。

[0049] 在一些实施方式中，基于三唑的可移除性添加剂为任选取代的1,2,4-三唑并且其中1,2,4-三唑中的一个或多个官能团任选被基于溶剂而选择的至少一个取代基取代。

[0050] 在一些实施方式中，基于三唑的可移除性添加剂通过热退火而从油墨组合物中去除。

[0051] 根据一些实施方式，提供了一种制备油墨组合物的方法，该方法包括：使多个碳纳米管、基于三唑的可移除性添加剂以及溶剂反应，其中多个碳纳米管被分散于溶剂中，并且其中基于三唑的可移除性添加剂使分散在溶剂中的所述多个碳纳米管稳定。

[0052] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是单壁碳纳米管。

[0053] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是金属性和半导体性单壁碳纳米管的混合物。

[0054] 在一些实施方式中，多个碳纳米管富含金属性单壁碳纳米管。

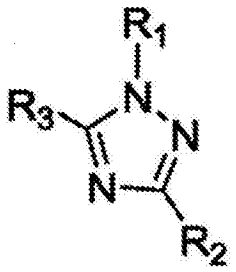
[0055] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是金属性单壁碳纳米管。

[0056] 在一些实施方式中，多个碳纳米管富含半导体性单壁碳纳米管。

[0057] 在一些实施方式中，多个碳纳米管是具有特定手性的单壁碳纳米管。

[0058] 在一些实施方式中，溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、甲基乙基酮(MEK)以及甲基异丙基酮中的一种。

[0059] 在一些实施方式中，基于三唑的可移除性添加剂是具有以下化学式的1,2,4-三唑化合物：

[0060] 

[0061] 在一些实施方式中，基于三唑的可移除性添加剂是未取代的三唑。或者，基于三唑的可移除性添加剂是取代的三唑，其中基于溶剂选择一个或多个取代基。

[0062] 在一些实施方式中，1,2,4-三唑化合物中的R_1、R_2和R_3中的每一个为氢。在一些实施方式中，1,2,4-三唑化合物中的R_1、R_2和R_3中的至少一个为氢。

[0063] 在一些实施方式中，1,2,4-三唑化合物中的R_1、R_2和R_3中的至少一个为C_1-C_{20}烷基。在一些实施方式中，该C_1-C_{20}烷基任选被选自以下基团的至少一个取代基取代：OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、任选取代的苄基、任选取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4，及其混合物，其中R为C_1-C_{20}烷基并且X为F、Cl、Br、NO_2和CN中的一种。在一些实施方式中，C_1-C_{20}烷基中的一个或多个CH_2基团任选被选自如下的至少一个取代基取代：O、CO、NH、NHR^+、环烷基、任选取代的含碳芳香环、任选取代的含碳和杂原子的芳香环，所述杂原子包括氮、硫和氧中的至少一种。

[0064] 在一些实施方式中，该方法还包括以湿糊料的形式向包含基于三唑的可移除性添加剂和溶剂的溶液提供多个碳纳米管。

[0065] 在一些实施方式中，该方法还包括通过向包含多个碳纳米管和溶剂的溶液提供基于三唑的可移除性添加剂从而使多个碳纳米管稳定。

[0066] 在一些实施方式中，该方法还包括在将多个碳纳米管分散到溶剂中之前，通过将基于三唑的可移除性添加剂施加到所述多个碳纳米管从而使所述多个碳纳米管稳定；以及向多个碳纳米管和基于三唑的可移除性添加剂提供溶剂。

[0067] 在一些实施方式中，该方法还包括向基底施加油墨组合物；以及通过热退火去除主要部分的基于三唑的可移除性添加剂，其中在向基底施加所述油墨组合物之后去除所述

基于三唑的可移除性添加剂。基底可以是玻璃基底、塑料基底和/或蓝宝石(sapphire)基底。

[0068] 在一些实施方式中，在将油墨组合物施加到基底之后去除基于三唑的可移除性添加剂。例如，可以在将油墨组合物施加到基底之后通过热退火去除主要部分的基于三唑的可移除性添加剂。选择基于三唑的可移除性添加剂，使得可以在低于约250℃的温度下通过热退火从油墨组合物去除至少90％的基于三唑的可移除性添加剂。

[0069] 在一些实施方式中，该方法还包括在添加基于三唑的可移除性添加剂和水基溶剂之前纯化多个碳纳米管。在一些实施方式中，通过在氢氧化铵的溶液中洗涤多个碳纳米管而纯化所述多个碳纳米管。

[0070] 在一些实施方式中，该方法还包括通过使用离心减少杂质而纯化含有多个碳纳米管、基于三唑的可移除性添加剂以及水基溶剂的混合物。在一些实施方式中，离心减少无定形碳杂质。在一些实施方式中，将经离心的混合物的第一部分作为油墨组合物储存，并将经离心的混合物的第二部分丢弃。

[0071] 在一些实施方式中，该方法还包括使经离心的混合物至少一部分通过过滤器，以去除直径大于给定大小的颗粒杂质。

[0072] 根据一些实施方式，提供一种制备油墨组合物的方法，该方法包括：提供包含多个单壁碳纳米管的糊料；在氢氧化铵的溶液中纯化所述包含多个单壁碳纳米管的糊料，以大大减少无定形碳杂质；通过向经纯化的包含多个单壁碳纳米管的糊料添加1,2,4-三唑化合物和水基溶剂而形成混合物，其中所述多个单壁碳纳米管被分散于所述水基溶剂中，并且其中所述1,2,4-三唑化合物使分散在水基溶剂中的所述多个单壁碳纳米管稳定；以及通过离心来纯化所述混合物，其中将经离心的混合物的第一部分作为油墨组合物储存，并将经离心的混合物的第二部分丢弃。

[0073] 在一些实施方式中，分散在溶剂中的多个碳纳米管可以分离为官能化的和未官能化的碳纳米管(例如使用密度梯度离心或电泳)。此外，在一些实施方式中，分散在溶剂中的多个碳纳米管可以分离为具有或不具有事先官能化的金属性和半导体性碳纳米管(例如，使用化学或电泳方法)。例如，在一些实施方式中，可以分离多个碳纳米管，使得至少80％的多个碳纳米管为半导体性单壁碳纳米管。在一些实施方式中，与其在原始生产的(as-produced)材料中的初始丰度(例如，对应于所有理论上存在的手性体的总和(ensemble)，半导体性与金属性之比通常为约2:1)相比，本文描述的碳纳米管油墨可以富含半导体性或金属性单壁碳纳米管中的一种。

[0074] 结合以下的附图和说明来给出本文所描述的主题的一个或多个实施方式的细节。本文所描述的主题的其它特征和优点通过说明书和附图以及权利要求书会变得明显。

[0075] 附图简要说明

[0076] 图1是显示根据本发明的一些实施方式的原始生产的碳纳米管材料的拉曼光谱的图。

[0077] 图2是显示根据本发明的一些实施方式的碳纳米管原料的热重分析的示例的图，所述碳纳米管原料含有约50％的催化剂金属杂质，其中考虑了初始存在的铁氧化为氧化铁。

[0078] 图3是显示根据本发明的一些实施方式的经纯化的碳纳米管材料的热重分析的示

例的图。

[0079] 图4是显示根据本发明的一些实施方式的用于制备水基碳纳米管油墨的方法的工艺流程图。

[0080] 图5是显示根据本发明的一些实施方式的作为最终产物的使用DIPEA作为稳定剂的水基碳纳米管基油墨的紫外-可见吸收光谱的图，其中表明SWCNT的完好电子结构的带间光学跃迁用黑色箭头标记。

[0081] 图6是显示根据本发明的一些实施方式的由水基油墨沉积到6″×4″的玻璃基底上的碳纳米管膜的紫外-可见吸收光谱的图，其中用白色箭头表示由第一范霍夫跃迁引起的带间光学跃迁以及用黑色箭头表示由第二范霍夫跃迁引起的带间光学跃迁。

[0082] 图7是根据本发明的一些实施方式沉积到蓝宝石基底上的致密碳纳米管网络的扫描电子显微(SEM)图像。

[0083] 图8是显示根据本发明的一些实施方式的可分解的聚碳酸亚丙酯分子缠绕在碳纳米管周围以将其悬浮在有机溶剂中的示例性示意图。

[0084] 图9是显示根据本发明的一些实施方式的聚碳酸亚丙酯(PPC)的热重分析(TGA)及其一阶导数的图，其显示聚合物的急剧分解。

[0085] 图10是显示根据本发明的一些实施方式的用于制备溶剂基碳纳米管油墨的方法的工艺流程图。

[0086] 图11是根据本发明的一些实施方式的涂覆有碳纳米管的塑料珠的扫描电子显微(SEM)图像。

[0087] 图12是显示根据本发明的一些实施方式的包含水基溶剂和基于三唑的可移除性添加剂的单壁碳纳米管油墨的紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)吸收光谱的图。

[0088] 图13是根据本发明的一些实施方式的经纯化以去除无定形碳杂质的图12的单壁碳纳米管的透射电子显微(TEM)图像

[0089] 图14是显示根据本发明的一些实施方式的包含水基溶剂和基于三唑的可移除性添加剂的单壁碳纳米管油墨的紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)吸收光谱的图。

[0090] 发明详述

[0091] 对原始生产的碳纳米管的分析

[0092] 除其它可能的选择外，可以使用拉曼光谱和/或热重分析(TGA)对碳纳米管(例如使用所公开的主题制备的那些)进行分析和表征。

[0093] 共振拉曼光谱法提供了用于SWCNT的识别和第一表征(first characterization)的快速且选择性的方法。主要的可识别的吸收特征包括径向呼吸模式(RBM)、切向模式(G-带)、以及无序诱发带(D-带)。RBM经常出现在$120cm^{-1}<\omega^{RBM}<270cm^{-1}$之间，其通常对应于碳原子沿径向的原子振动。已经一般性地建立了与SWCNT直径的直接关联。切向模式或G-带是典型地出现在$1580cm^{-1}$附近的特性多峰特征，其对应于沿管轴以及周向方向的原子位移。同时观测到RBM和G-带提供SWCNT存在的强有力证据。D-带出现在$1350cm^{-1}$附近，其反映杂质或其它对称破缺缺陷(symmetry-breaking defect)例如无定形碳的存在。

[0094] 对于以下所描述的实例，使用784.87nm的激发波长和约10mW的功率用Dimension-P2拉曼系统(Lambda Solutions,Waltham,MA)研究在明确条件下合成和收集的材料。将直径为约200微米的激光束在没有显微镜的情况下导向距离约1cm的样品。通常，施加5秒的曝

光时间和对5个以上的谱图进行积分。通过微调激光探针和样品之间的距离，使RBM和G-带的峰高最优化。具有强RBM和弱D-带以及高的G-带与D-带比率的样品被认为是处于或接近最优化的条件并且对其进行进一步分析，例如扫描电子显微法(SEM)和TGA，后者允许在给定的样品中对SWCNT丰度进行定量估算。

[0095] 如图1的拉曼光谱中所示，发现几乎检测不到D-带而在229.6cm^{-1}和265.5cm^{-1}处识别出RBM峰。使用如Milnera et al.，"Periodic Resonance Excitation and Intertube Interaction from Quasicontinuous Distributed Helicities in Single-Wall Carbon Nanotubes"，Phys.Rev.Lett.，84，1324-1327(2000)对于SWCNT束所建议的关系式$\omega^{RBM}=234/d_i+10cm^{-1}$，这些峰分别对应于约1.07和约0.92nm的直径。然而，由于拉曼强度对存在的SWCNT的共振能量的强烈依赖性，这样的直径分布通常仅反映出在784.87nm处共振的SWCNT，并且对于所研究的样品可能没有代表性。例如，在647nm处测量的类似材料的拉曼光谱给出显著不同的图像：还识别出对应于1.30、0.98和0.87nm的RBM峰。

[0096] 应注意的是，如图1所示，出现在1500-1605cm^{-1}范围内的G-带的形状对应于切向振动，这表明既存在导电SWCNT，又存在半导电SWCNT。还应注意的是，还如图1所示，接近1350cm^{-1}的峰的微弱表明存在显著低水平的杂质或其它对称破缺缺陷。

[0097] 可在空气下使用热重分析(TGA)，例如使用TGA i 1000仪器(可得自Instrument Specialists，Twin Lakes，WI)测定大块(bulk)SWCNT样品的纯度。从室温起至900℃施加例如5或7.5K/min的加热速率。图2中显示了原始的未纯化的SWCNT的典型TGA图。图2是显示根据本发明的一些实施方式的含有约50％催化剂金属杂质的碳纳米管原料的热重分析的实例的图。该图考虑了初始存在的铁氧化为氧化铁。图3是显示根据本发明的一些实施方式的经纯化的碳纳米管材料的热重分析的实例的图。

[0098] 使用本公开的主题对在相同工艺条件下生产的多个批次的分析给出非常类似的、几乎重叠的TGA图，这表明了纯度评估的高度再现性。碳质材料组成的量化需要知晓初始样品中金属相的组成，以考虑由单质铁的氧化引起的质量增加。

[0099] 可使用广角X-射线衍射(XRD)(例如使用Rigaku RU300X-射线发生器)进行金属相的定量表征。可以添加硅(Si)作为内标并测量XRD谱图。在原始生产的材料中可以识别出磁赤铁矿(Fe_2O_3)和单质铁(Fe)这两者，然而在按照本公开的主题进行纯化的SWCNT中通常发现仅仅一些单质铁(Fe)保留。通过使用内标，XRD谱图的分析允许定量确定Fe与Fe_2O_3的重量比。假定在TGA进行期间单质铁完全氧化为Fe_2O_3，测定Fe、Fe_2O_3和碳质材料的重量分数。使用上述相同的操作，通过TGA分析经纯化的CNT材料的痕量金属含量。

[0100] 对油墨形成的一般性描述：水基油墨

[0101] 图4是显示根据本发明的一些实施方式用于制备水基碳纳米管油墨的方法400的工艺流程图。详细的流程图显示水基碳纳米管油墨制剂处理中的单元操作的顺序。应注意的是，在图4的工艺流程图和本文所述的其它工艺流程图中，可以增加一些步骤，可以省略一些步骤，可以重新排列步骤的顺序和/或可以同时实施一些步骤。

[0102] 如图所示，在410处将原始生产的碳纳米管原料在盐酸(HCl)和过氧化氢(H_2O_2)的混合物中于搅拌-加热板上加热。盐酸的浓度通常可以为约0.5N至约10N，且过氧化氢的浓度通常可以为约5％至约30％。HCl与H_2O_2的比率可以保持为约3：1至约1：1。还应注意的是，进行搅拌的温度通常可以为约50℃至约80℃。

[0103] 应注意的是，可以通过例如下述方法来合成和/或处理原始生产的碳纳米管原料、经纯化的碳纳米管材料、富勒烯和/或任何其它富勒烯材料：Howard等在1991年5月24日提交的美国专利No.5,273,729，Howard等在1996年9月11日提交的美国专利No.5,985,232，Height等在2003年3月14日提交的美国专利No.7,335,344，Kronholm等在2003年7月3日提交的美国专利No.7,435,403，和Howard等在2005年1月21日提交的美国专利No.7,396,520，在此通过引用将其全部内容并入本文。

[0104] 还应注意的是，可以合成这些碳纳米管基油墨中的碳纳米管，使得碳纳米管基油墨中包含任何合适百分数的特定类型的碳纳米管。例如，在一些实施方式中，多个碳纳米管的至少90％是单壁碳纳米管。在其它实施方式中，多个碳纳米管的至少90％是双壁碳纳米管。或者，多个碳纳米管的至少90％是多壁碳纳米管。

[0105] 在一个实施方式中，可以通过例如使用注射泵而将过氧化氢缓慢地添加到碳纳米管酸混合物中。或者，可以在原位反应中产生反应所需的过氧化氢。

[0106] 搅拌/加热的持续时间可以为约1小时至约48小时。CNT/酸/过氧化物混合物在加热/搅拌时可以在过滤漏斗或者用于大规模操作的Nutsche型过滤器中用去离子(DI)水反复洗涤(参见例如图4的415-430)。洗涤CNT-酸浆料直到pH试纸显示其为中性并且为无色。

[0107] HCl/H_2O_2浆料在经反复洗涤后可在435处进行彻底干燥(例如水少于1wt％)、部分干燥(例如水少于50wt％)或是湿的(例如CNT的重量小于水的重量)。因此，HCl/H_2O_2浆料可以在下游应用中以粉末、部分干燥的糊料或湿糊料的形式使用。

[0108] 在一些实施方式中，可以在440处将如上所述的CNT粉末或糊料与充当稳定剂的非离子添加剂，例如二亚乙基三胺(DETA)、二异丙基乙胺(DIPEA或Hunig碱)或者三乙醇胺混合。可以使用的其它可能的胺是例如乙二胺、氨基乙基乙醇胺、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)和五亚乙基六胺(PEHA)。应注意的是，可以使用小分子添加剂作为使单壁碳纳米管分散而不消除带间光学跃迁的稳定剂。

[0109] 在一些实施方式中，还可以将CNT粉末或糊料与胺的组合物混合，所述胺的组合物由以下胺中的一种或多种以不同的比例组成：二亚乙基三胺(DETA)、二异丙基胺(DIPEA或Hunig碱)、三乙醇胺、乙二胺、氨基乙基乙醇胺、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)和/或五亚乙基六胺(PEHA)。

[0110] 或者，也可以将CNT粉末或糊料与基于三唑的添加剂例如1,2,4-三唑混合。例如，原始生产的单壁碳纳米管可以与水和盐酸混合，其中盐酸的浓度可以为约37％。可以将混合物搅拌、过滤并淋洗，其中可以将水和硝酸添加到经淋洗的混合物中。然后可以将化合物加热并搅拌，其中可以在冷却后将混合物过滤(例如，通过滤纸经由Hirsch漏斗真空过滤)。可以用去离子水淋洗经纯化的单壁碳纳米管，直到pH试纸显示pH值为中性。可以将湿糊料形式的经纯化的单壁碳纳米管添加到1,2,4-三唑在去离子水中的溶液中。

[0111] 应注意，在一些实施方式中，基于三唑的添加剂可以是未取代的1,2,4-三唑。例如，如下面的化学式所示，R_1、R_2和R_3中的每一个可以为氢。

[0112] 或者，在一些实施方式中，基于三唑的添加剂可以是取代的1,2,4-三唑。应注意的是，基于所选择的取代基，取代的1,2,4-三唑可以被用作水基溶剂以及非水溶剂中的添加剂。也就是说，可以选择R_1、R_2和R_3以实现在目标溶剂或所选溶剂中的更大溶解度。

[0113] 例如，两个或三个取代基可以是相同的。在更具体的实例中，两个或三个取代基可

以是相同的并且一个或两个基团可以是氢(-H)。在又一实例中，R_1、R_2和R_3(有时在本文中称为“R”)可以是直链或支链或环状烷基链(C_1至C_{20})，其可以是未取代的、单取代的或多取代的。取代基可以选自下述中的至少一种：OH、OR、CO_2R、OOCR、SO_3H、X(其中X为F、Cl、Br、NO_2和/或CN)、SO_2X、COX、NH_2、NR_2、NR_3^+、取代或未取代的苄基($CH_2C_6H_5$)、取代或未取代的苯基、噻吩基、H_2PO_4，及其混合物。应注意的是，在一些实施方式中，一个或多个CH_2基团(包括与三唑相邻并建立链接的CH_2基团)可以被下列单元之一代替：O、CO、NH、NHR^+、SO_2、环烷基、取代或未取代的只含碳的或含碳和杂原子的芳香环，其中杂原子包括氮、硫或氧。

[0114] 可以使用任何合适的基于三唑的添加剂。

[0115] 然后可以在445和450处将包含一种或多种上述添加剂的CNT粉末或糊料的混合物在去离子水中进行搅拌、在去离子水中进行超声处理、在去离子水中进行功率超声处理或在水中使用高剪切混合器进行分散。

[0116] 然后可以通过粗过滤器(例如开孔大于约10微米的过滤器)过滤如此获得的CNT-水-稳定剂悬浮液或分散体，以除去较大的悬浮颗粒。

[0117] 在455处，可以在离心力大于约5,000g到约200,000g的超速离心机中将所获得的经过滤的溶液进行离心。所使用的离心机可以是例如静态间歇转子型离心机、连续流动型离心机或管状流动型离心机。还应注意的是，在间歇系统中处理的CNT分散体的体积可以为约几个cc到几百cc。用流动系统处理的体积可以为约几个cc/分钟到若干加仑/小时。

[0118] 在一些实施方式中，可以收集经离心的混合物或溶液的一部分以用于进一步处理，而可以将经离心的混合物或溶液的剩余部分扔掉或丢弃。例如，混合物经过超声处理和离心后，可以收集经离心的混合物的三分之二用于其它处理以生成纳米管油墨，而可以将经离心的混合物的剩余三分之一扔掉。

[0119] 在460处，可以在切向流动过滤组件中过滤所获得的离心溶液，以除去低于一定的分离(cut-off)极限的外来碳纳米颗粒。应注意的是，该过滤组件可以处理约几个cc/分钟至若干加仑/小时的体积。

[0120] 可以将单壁碳纳米管(SWCNT)视为在某些允许的手性内卷起的石墨烯片。基于这种几何约束，通过任何方法生产的SWCNT在统计上组成为约三分之一具有类似金属的导电性和约三分之二显示出半导电行为。各种化学和电泳方法已证明碳纳米管按类型分离成金属性和半导体性碳纳米管。

[0121] 在一些实施方式中，可以使用本文所述步骤的组合将如此以不同的分离或富集程度分离为金属性和半导体性碳纳米管的碳纳米管形成为碳纳米管油墨的制剂。例如，在一些实施方式中，可以将分散在溶剂中的多个碳纳米管进行分离，使得所述多个碳纳米管的至少80％是半导体性单壁碳纳米管。在一些实施方式中，例如与其在原始生产的材料中的初始丰度(例如，对应于所有理论上存在的手性体的总和，半导体性与金属性之比通常为约2:1)相比，多个碳纳米管可以富含半导体性或金属性单壁碳纳米管。

[0122] 图5是显示作为使用DIPEA作为稳定剂的最终产品的水基碳纳米管基油墨的紫外-可见吸收光谱的图。表明SWCNT的完好电子结构的带间光学跃迁用黑色箭头表示。

[0123] 图6是显示由水基油墨沉积到6”×4”玻璃基底上的碳纳米管膜的紫外-可见吸收光谱的图。第一范霍夫跃迁引起的带间光学跃迁用白色箭头表示，第二范霍夫跃迁用黑色箭头表示。

[0124] 图7是根据本发明的一些实施方式沉积在蓝宝石基底上的致密碳纳米管网络的扫描电子显微(SEM)图像。

[0125] 对油墨形成的一般性描述:溶剂基油墨

[0126] 图8是显示产生溶剂基油墨的机理的示例性示意图。在一些实施方式中,如图8所示,可分解的聚碳酸亚丙酯分子缠绕在碳纳米管周围,以有助于使它们在所选的有机溶剂中稳定。或者,聚合物分子可以共溶解(co-dissolve)和用作粘度调节剂,从而有助于控制CNT-溶剂油墨的流变性质。在任一实施方式中,沉积到固体基底上的CNT膜仍将具有聚合物分子。在空气中热退火时聚合物分子分解成100%无毒的气态产物。此外,大于约90%的聚合物损失在低于200℃下产生,在该温度下碳纳米管甚至在空气中也非常稳定。所得最终产品为纯的(neat)碳纳米管膜。

[0127] 例如,图9是显示聚碳酸亚丙酯(PPC)的热重分析(TGA)图和该聚合物的急剧分解的图。如所示,大于95%的聚合物损失在低于200℃下发生,在该温度下碳纳米管甚至在空气中也非常稳定。其导数图显示了急剧且快速的分解。应注意的是,图9中所示的约0.5wt%残留物源于外来杂质。

[0128] 参考图10,图10是显示根据本发明的一些实施方式的用于制备溶剂基碳纳米管油墨的一个方法1000的工艺流程图。详细的流程图显示了在溶剂基碳纳米管油墨制剂的处理中的单元操作的顺序。应注意的是,在图10的工艺流程图和本文所述的其它工艺流程图中,可以增加一些步骤,可以省略一些步骤,可以重新排列步骤的顺序和/或可以同时实施一些步骤。

[0129] 类似于图4,方法1000开始于将原始生产的碳纳米管原料在盐酸(HCl)和过氧化氢(H_2O_2)的混合物中于搅拌-加热板上加热。盐酸的浓度通常可以为约0.5N至约10N,过氧化氢的浓度通常可以为约5%至约30%。HCl与H_2O_2的比率可以保持为约3:1至约1:1。还应注意的是,进行搅拌时的温度可以通常为约50℃至约80℃。

[0130] 如上所述,在一个实施方式中,可以通过例如使用注射泵而将过氧化氢缓慢地添加到碳纳米管酸混合物中。或者,可以在原位反应中产生反应所需的过氧化氢。

[0131] 搅拌/加热的持续时间可以为约1小时至约48小时。CNT/酸/过氧化物混合物在加热/搅拌时可以在过滤漏斗或者用于大规模操作的Nutsche型过滤器中用去离子(DI)水反复洗涤(参见例如115-130)。洗涤CNT-酸浆料直到其pH试纸显示其为中性并且为无色。

[0132] HCl/H_2O_2浆料在经反复洗涤后可以进行彻底干燥(例如水少于1wt%)、部分干燥(例如水少于50wt%)或是湿的(例如CNT的重量小于水的重量)。因此,HCl/H_2O_2浆料可以在下游应用中以粉末、部分干燥的糊料或湿糊料的形式使用。

[0133] 如图10所示,通过在1010处将有机溶剂与稳定化添加剂混合来制备溶剂混合物。例如,可以通过将准确称量量的约0.1至约5wt%的聚碳酸亚丙酯稳定剂溶解在合适的有机溶剂(优选N-甲基吡咯烷酮(NMP))中来制备溶剂混合物。

[0134] 还可以使用的其它合适的溶剂可以包括例如丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、环己酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丙基酮等。

[0135] 应注意的是,还可以使用不同分子量的聚碳酸亚丙酯作为粘度调节剂作为溶剂中稳定化添加剂的替代或补充,所述溶剂例如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、环己酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丙基酮等。

[0136] 再次参考图10，在1020处，可以将如上所述的原始制备的原料碳纳米管、半纯化的碳纳米管、纯化的碳纳米管粉末或纯化的碳纳米管糊料以约0.1至约5wt％的浓度与溶剂混合物混合，然后进行搅拌、超声处理、功率超声处理或使用高剪切混合器进行分散。

[0137] 可以通过粗过滤器(例如开孔大于约10微米的过滤器)过滤CNT-聚合物-溶剂悬浮液或分散体以除去较大的悬浮颗粒。

[0138] 可以在离心力大于约5,000g到约200,000g的超速离心机中将所获得的经过滤的溶液/分散体进行离心。所使用的离心机可以是例如静态间歇转子型离心机、连续流动型离心机或管状流动型离心机。还应注意的是，在间歇系统中处理的CNT分散体的体积可以为约几个cc到几百cc。用流动系统处理的体积可以为约几个cc/分钟到若干加仑/小时。

[0139] 应注意的是，可以通过使用任何合适的方法来除去用于帮助油墨分散和/或稳定的基于三唑的添加剂。一般而言，可以使用任何合适的涂布技术，例如旋涂、喷涂、凹版涂布、喷墨印刷等将膜作为独立的膜浇铸或沉积到基底上。可以通过选择分解温度(其通常为约90℃至约120℃)将基于三唑的可移除性添加剂的一部分以蒸汽或分解的蒸汽的形式除去。另外，可以使用例如合适的可商购的烘箱通过在真空、空气或氮气下将沉积的膜退火而除去基于三唑的添加剂。在空气下退火时，温度可以不超过约200℃。在真空或氮气流烘箱的情况下，只要所沉积的基底的稳定性和反应性允许，温度可以高达约400℃。成膜后除去基于三唑的添加剂的能力在纯的碳纳米管网络的形成中提供了许多优点，其允许增强的性能，例如作为透明、半透明、不透明导体，或作为薄膜晶体管的一部分。

实施例

[0140] 以下实施例进一步阐述了本发明的一些实施方式，但是不应该将其理解为以任何方式限制其范围。

[0141] 实施例1

[0142] 通过使用作为原料的甲烷和通过五羰基铁的分解而原位形成的铁纳米颗粒的燃烧方法来制备原料碳纳米管。将约970mg的通过甲烷燃烧而制备的原料碳纳米管添加到在500ml圆底烧瓶中的200ml DI水中。在搅拌下，向该混合物缓慢添加75ml的36％盐酸，接着逐滴缓慢添加75ml冰冷的30％过氧化氢。在约60℃的温度下让该混合物在磁力加热板搅拌器上搅拌过夜。然后在不搅拌的情况下让该混合物冷却至室温。碳纳米管的黑色沉积物沉降在底部，而上清液由于铁离子的存在而呈深黄色/褐色并且是透明的。将上清液倾倒到较大的烧瓶中。将约100ml的DI水添加到固体内容物中，对其进行手动搅拌并让其沉降几分钟。新的上清液颜色变淡(pale)并按之前所述进行倾倒。重复该操作直到上清液为无色和透明。此时将所倾倒的液体在陶瓷布氏漏斗中通过90mm直径的Whatman滤纸(#50，硬化的)过滤。将在滤纸上收集的这种第一阶段的湿CNT浆料洗涤，直到通过pH试纸测试，洗涤物与DI水的pH相比没有差异为止。在布氏漏斗中通过在烧瓶中施加真空从而抽吸空气通过布氏漏斗来干燥该湿CNT浆料的一小部分。用简单的旋转泵施加真空(10mm汞柱)直到将粉末从滤纸剥落并收集在瓶中。

[0143] 实施例2

[0144] 通过用约50ml DI水洗涤，将按实施例1中所述制备的第一阶段的湿CNT浆料从滤纸转移回到干净的500ml圆底(RB)烧瓶中。向该浆料添加100ml的DI水和50ml的6N硝酸。逐

滴添加硝酸。烧瓶装配有用流动的冷水冷却的回流冷凝器，并且在加热板上将RB烧瓶中的混合物搅拌加热至回流。回流约3小时后，在不搅拌的情况下让该混合物冷却至室温。碳纳米管的黑色沉积物沉降在RB烧瓶的底部，而上清液为极浅的黄色。将上清液倾倒到较大的烧瓶中。将约100ml的DI水添加到RB烧瓶内的固体内容物中，手动搅拌，之后让其沉降几分钟。RB烧瓶中的上清液变成无色和透明并将其进行倾倒。将所倾倒的液体在陶瓷布氏漏斗中通过90mm直径的Whatman滤纸(#50，硬化的)过滤。将湿碳纳米管浆料洗涤，直到通过pH试纸测试，洗涤物与DI水的pH相比没有差异为止。在布氏漏斗中通过在真空下抽吸空气通过布氏漏斗来干燥所获得的第二阶段的湿CNT浆料。用简单的旋转泵施加真空(10mm汞柱)直到粉末从滤纸剥落而收集在瓶中。将第二阶段湿浆料的一部分仅部分干燥并作为经纯化的CNT糊料贮存。

[0145] 实施例3

[0146] 在又一种纯化方法中，在按以下所述进行酸处理之前。将原始制备的原料碳纳米管样品在中性DI水中预洗涤。将精确称量量的原料碳纳米管(例如小于约1克)置于厚壁玻璃管中并用功率超声处理器喇叭(sonicator horn)进行超声处理15分钟。将所得的暗色(dark)悬浮液通过纤维素过滤器(2-5微米)过滤以除去较细的颗粒。在进一步的纯化工艺中使用在滤纸上收集的CNT水糊料替代原始制备的CNT。

[0147] 实施例4

[0148] 在又一种酸纯化工艺中，将约1克按实施例3中所述收集的CNT水糊料转移到2升圆底烧瓶中并添加DI水以将体积补足到1000ml。向该混合物添加100ml的36％HCl和50ml的30％过氧化氢并让其在室温下于加热板上搅拌过夜。按实施例1和2中所述用DI水洗涤CNT酸浆料。将纯化的湿CNT浆料转移到500ml圆底烧瓶中，向该烧瓶中添加100ml的6N硝酸和250ml DI水。将CNT酸混合物回流3小时并让其冷却。将硝酸水浆料通过滤纸过滤和洗涤，并让其部分干燥。将部分干燥的CNT进一步用于本文所述的水基CNT油墨的制备中。

[0149] 实施例5

[0150] 在又一个实施例中，将约500mg按实施例4中所述的部分干燥的CNT糊料置于陶瓷杯中，向该陶瓷杯添加2ml的N,N-二异丙基乙胺(DIPEA)并用陶瓷桨(paddle)手动充分混合。让该混合物静置过夜。将CNT-DIPEA糊料转移到1L的锥形烧瓶中，向该烧瓶添加750ml DI水。在Branson浴槽式超声处理器中对混合物进行超声处理约1小时并让其静置约1小时。将其进行再次超声处理(resonicate)1个小时并在10℃下以15,000RPM将所得悬浮液离心1小时。收集上清液作为稳定的水基CNT油墨。

[0151] 实施例6

[0152] 在原料碳纳米管的又一种酸纯化工艺中，在1升圆底烧瓶中添加2克原料碳纳米管、500ml DI水、100ml的36％HCl和100ml冰冷的过氧化氢，并将其设置成在约60℃下搅拌过夜。按实施例1和2中所述用DI水洗涤CNT酸浆料。将经纯化的湿CNT浆料转移到500ml的圆底烧瓶中，向该烧瓶加入100ml的6N硝酸和250ml的DI水。将CNT酸混合物回流3小时并让其冷却。将硝酸水浆料在布氏漏斗中通过#50Whatman滤纸过滤并让其部分干燥。按下面实施例7中所述将部分干燥的CNT进一步用于溶剂基CNT油墨的制备中。

[0153] 实施例7

[0154] 通过将聚碳酸亚丙酯(PPG)(来自Novomer Inc.的商业样品)溶解在20ml的N-甲基

吡咯烷酮(NMP)中达到2mg/ml的浓度来制备PPG的溶液。向该溶液添加20mg按实施例6中所述制备的部分干燥的CNT并在浴槽式超声处理器中对其进行超声处理1小时。将试管中的溶液转移到锥形烧瓶中。向混合物中添加80ml NMP以将总体积补足到100ml。将溶液超声处理90分钟并在10℃下以10,000RPM离心1小时。获得非常稳定的暗色溶剂基CNT油墨并且进行装瓶。

[0155] 实施例8

[0156] 在一些实施方式中,基于三唑的可移除性添加剂可以用于配制无表面活性剂的单壁碳纳米管油墨。

[0157] 在本实施例中,将原始生产的单壁碳纳米管与250ml的去离子水和50ml的浓盐酸(HCl)(37%)在圆底烧瓶中混合。然后将烧瓶连接到空气冷却的冷凝器/蒸馏柱,并且使混合物在中等速度下搅拌过夜。将混合物通过置于Hirsch漏斗中的Whatman 50滤纸真空过滤。将过滤的单壁碳纳米管用去离子水淋洗并转移回到圆底烧瓶中,向其中添加250ml去离子水和100mL的6N硝酸。然后将烧瓶连接到具有循环冷却水的回流冷凝器,其中将混合物在加热板上加热到沸腾,以中等速度搅拌,并使其回流约3小时。使混合物冷却,并将内容物经由Hirsch漏斗通过Whatman 50滤纸真空过滤。将所得到的经纯化的碳纳米管用去离子水淋洗直到pH值为中性。以湿糊料的形式收集经纯化的单壁碳纳米管。在一些实施方式中,经纯化的单壁碳纳米管可以存储在琥珀色小玻璃瓶中,以防止直接光照。

[0158] 实施例9

[0159] 在一些实施方式中,可以使用实施例8中制备的经纯化的单壁碳纳米管来制备包含基于三唑的添加剂的碳纳米管油墨。

[0160] 在该实施例中,制备1,2,4-三唑在去离子水中的0.1wt%溶液。将一定量的如上述实施例8中所述制备的湿糊料形式的经纯化的单壁碳纳米管添加到1,2,4-三唑和去离子水的溶液中,以制备0.1wt%的单壁碳纳米管的溶液。使用剪切研磨机(例如使用IKA Ultra-Turrax T-25剪切研磨机)在11,000RPM下将该混合物剪切研磨约15分钟。然后使用例如5210Branson浴槽式超声处理器和Thermo Scientific Jouan C3i多功能离心机对混合物进行超声处理并离心(例如,在5000RPM下约1小时)。在一些实施方式中,收集一部分经离心的混合物用于进一步处理,而将剩余部分丢弃。在本实施例中,收集顶部三分之二的经离心的混合物用于进一步加工成纳米管油墨,而将底部三分之一的经离心的混合物丢弃。将所收集的经离心的混合物在超声处理浴槽中超声处理约1小时,然后用粗过滤器过滤混合物,以去除剩余的团块或聚集体。

[0161] 然后将得到的混合物作为碳纳米管油墨储存。

[0162] 图12是显示根据本发明的一些实施方式的根据实施例9制备的单壁碳纳米管油墨的紫外-可见吸收光谱图,该单壁碳纳米管油墨包含根据实施例8制备的经纯化的单壁碳纳米管。在图12的实例中,使用Shimadzu V3101分光光度计测量碳纳米管油墨从300纳米至1100纳米的紫外-可见光-近红外吸收光谱,以研究油墨中的单壁碳纳米管的电子结构。应注意,图12证实了纳米管油墨中单壁碳纳米管的存在。

[0163] 实施例10

[0164] 在一些实施方式中,可以执行任选的纯化操作。

[0165] 在本实施例中,将一定量的如上述实施例8中所述制备的湿糊料形式的经纯化的

单壁碳纳米管添加到去离子水中的0.5N的氢氧化铵(NH_4OH)中。将该混合物超声处理约30分钟，随后经由Hirsch漏斗通过Whatman 50滤纸真空过滤。然后将单壁碳纳米管用氢氧化铵洗涤，随后用去离子水洗涤直到pH值为中性。收集单壁碳纳米管用于制备碳纳米管油墨。在旋转蒸发器中浓缩滤液并且通过光谱和电子显微法分析浓缩的分散体。经纯化的单壁碳纳米管的透射电子显微照片(TEM)图像示于图13中。更具体地，图13的TEM图像示出上述洗涤操作除去了无定形的、非管状碳杂质。

[0166] 实施例11

[0167] 在一些实施方式中，可以由使用实施例10的任选的纯化操作所述而纯化的单壁碳纳米管来形成水基碳纳米管油墨。

[0168] 在本实施例中，制备0.1wt％的1,2,4-三唑在去离子水中的溶液。添加一定量的通过如上述实施例9中所述的纯化操作而制备的湿糊料形式的经纯化的单壁碳纳米管，以制备具有0.1wt％的单壁碳纳米管的溶液。使用剪切研磨机(例如使用IKA Ultra-Turrax T-25剪切研磨机)在11,000RPM下将该混合物剪切研磨约15分钟。然后使用例如5210Branson浴槽式超声处理器和Thermo Scientific Jouan C3i多功能离心机对混合物进行超声处理并离心(例如，在5000RPM下约1小时)。在一些实施方式中，收集顶部三分之二的经离心的混合物以用于进一步加工，而将底部三分之一的经离心的混合物丢弃。将所收集的经离心的混合物在超声处理浴槽中超声处理约1小时，然后将混合物用粗过滤器过滤以去除剩余的团块或聚集体。

[0169] 然后将得到的分散体作为碳纳米管油墨储存。

[0170] 图14是显示根据本发明的一些实施方式的根据实施例11制备的单壁碳纳米管油墨的紫外-可见-近红外吸收光谱图，该单壁碳纳米管油墨包含根据实施例10制备的经纯化的单壁碳纳米管。在图14的实施例中，使用Shimadzu V3101分光光度计测量碳纳米管油墨从300纳米至1100纳米的紫外-可见光-近红外吸收光谱，以研究油墨中的SWCNT的电子结构。如图所示，当使用纯化操作去除或减少无定形碳杂质时，清楚地存在单壁碳纳米管中由带间电子跃迁而引起的光学吸收。

[0171] 应用

[0172] 可使用许多技术，包括喷墨印刷、旋涂、喷涂等，将所获得的油墨组合物涂覆在任何合适的基底(例如玻璃基底、塑料基底、蓝宝石基底等)上。此外，所获得的油墨组合物可用于包括液晶显示器(LCD)、抗静电涂层、电极、触摸屏在内的许多应用，以及许多其它应用。

[0173] 例如，在一个实施方式中，可以将具有大量集束(extensive bundling)的SWCNT且因此具有有限的悬浮性能的油墨用于例如电池电极或电容器的应用。在另一个实施方式中，具有单个悬浮的SWCNT的油墨可以用于例如透明导电涂层的应用。

[0174] 在另一个合适的实施方式中，可以将按本文所述制备的油墨涂覆到尺寸为约10纳米至几百微米(μm)的塑料珠上。替代地或另外地，可以将油墨涂覆到直径为10纳米至几百微米(μm)且长径比为10至10^6的塑料纤维、玻璃纤维或陶瓷纤维上。在更加具体的实例中，在图11中显示了使用上述油墨涂覆有碳纳米管的塑料珠的扫描电子显微(SEM)图像。

[0175] 应注意，塑料、玻璃、陶瓷和/或其它合适的基底和材料的涂层可以用于提高电导率和/或热导率。因此，其可以用于导电膜或静电消散应用。

[0176] 还应注意，按本文所述制备的油墨可以用作通过例如但不限于与重氮盐、Diels-Alder试剂的反应，环加成，卤化，亲核或自由基加成(参见例如Tasis et al.,Chem.Rev.,2006,106,1105-1136;和Zhang et al.,J.Am.Chem.Soc.,2009,131,8446-8454)而对碳纳米管进行化学功能化的介质。这类功能化可以针对金属性或半导体性碳纳米管选择性地进行。

[0177] 分散在上述油墨中的功能化的和未功能化的碳纳米管之间的混合物可以通过密度梯度离心或电泳进行分离。

[0178] 在存在或不存在离子表面活性剂的情况下在其它反应介质，例如有机溶剂(如邻二氯苯、四氢呋喃(THF)等)或水中进行功能化的碳纳米管被再溶解于上述油墨中。

[0179] 因此，提供了具有可移除性添加剂的溶剂基和水基碳纳米管油墨。

[0180] 虽然在前述说明性实施方式中描述和说明了本发明，但应理解的是本公开仅通过举例方式作出，并且可以对本发明的实施细节作出许多改变，而不背离本发明的精神和范围。可以按各种方式组合和重新排列所公开的实施方式的特征。

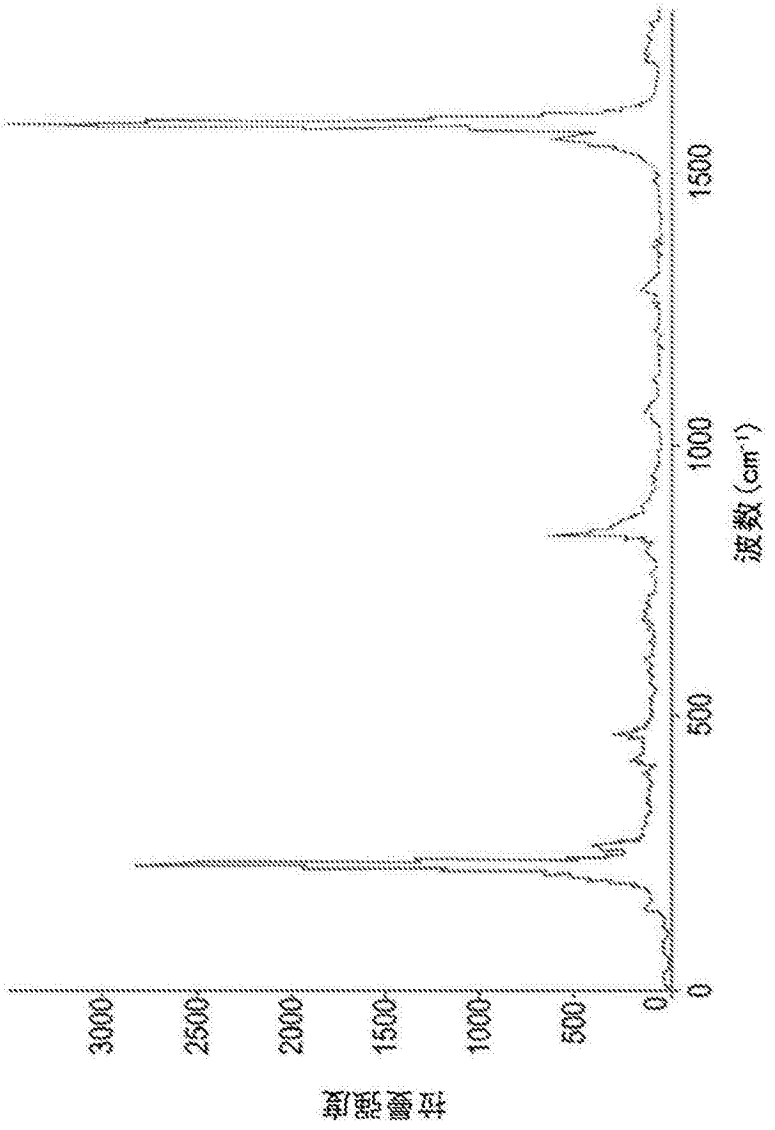


图1

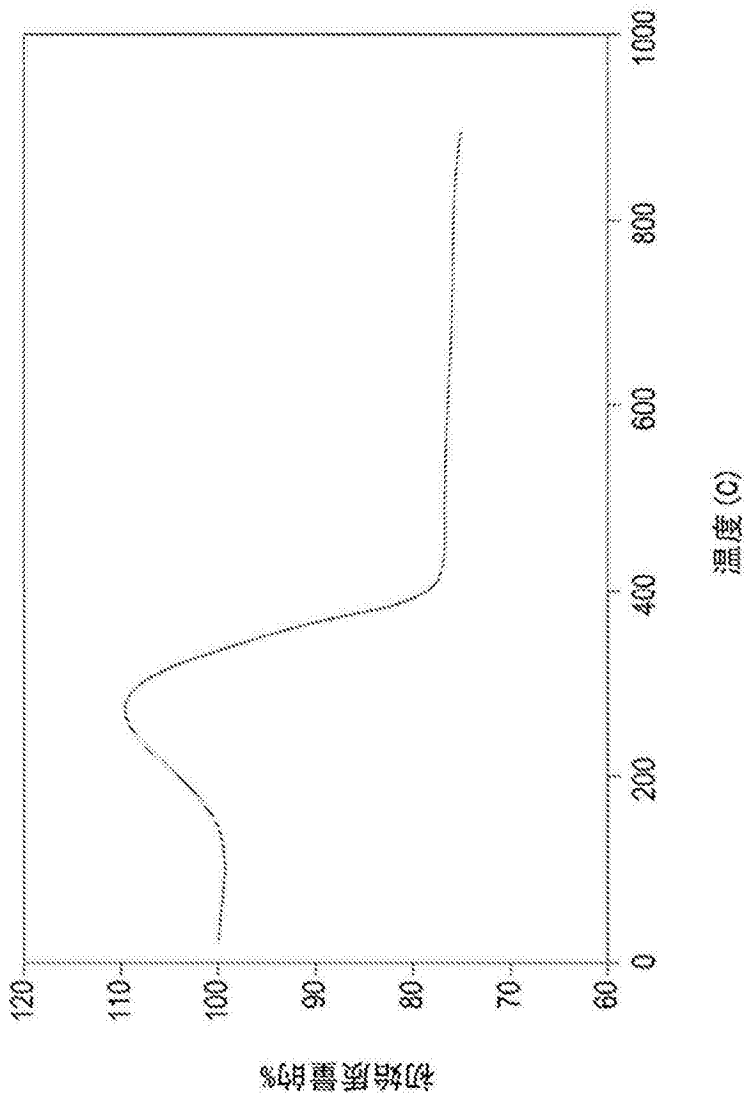


图2

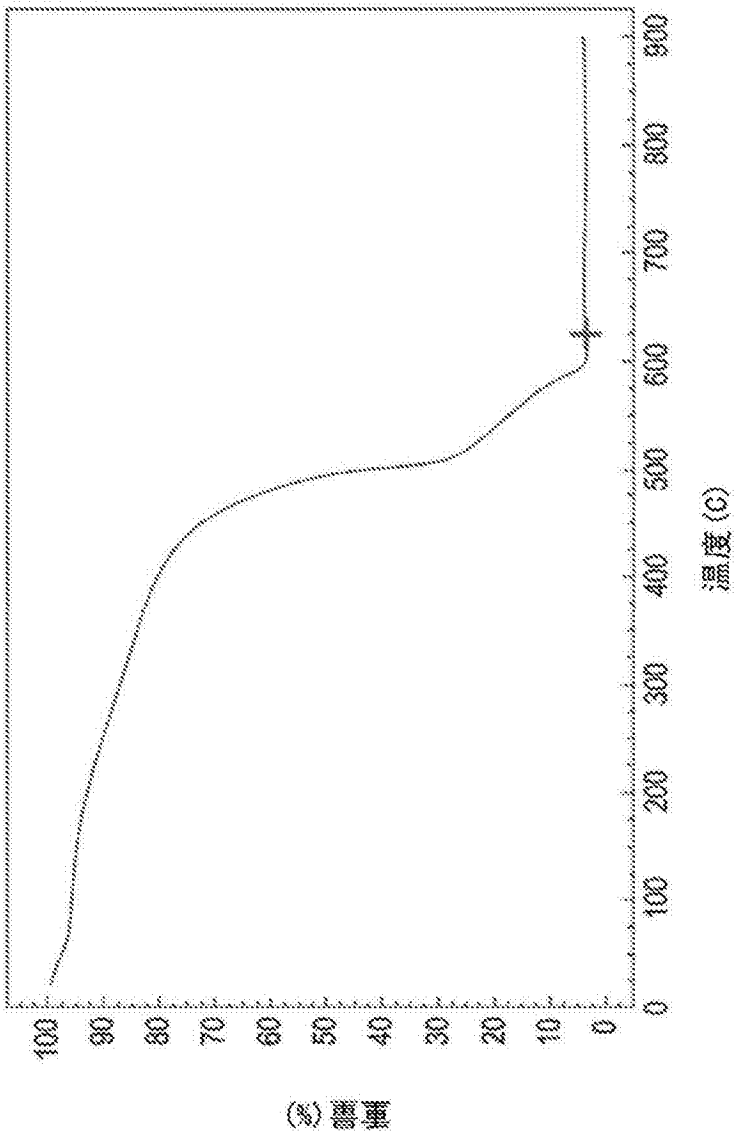

温度(C)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
重量(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

图3

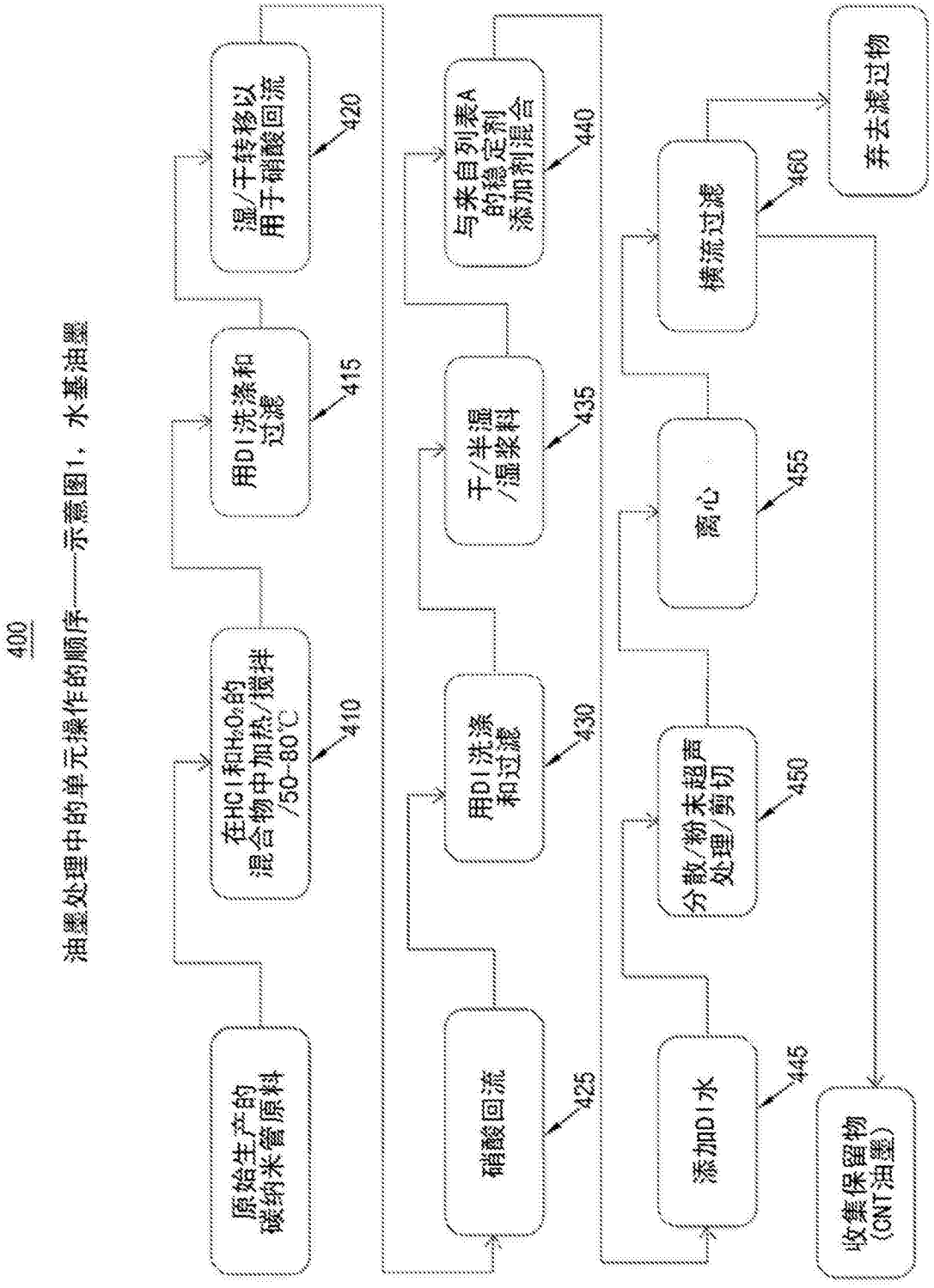

400
油墨处理中的单元操作的顺序——示意图1，水基油墨
原始生产的碳纳米管原料
在HCl和H2O2的混合物中加热/搅拌/50-80℃
410
用DI洗涤和过滤
415
湿/干转移以用于硝酸回流
420
硝酸回流
425
用DI洗涤和过滤
430
干/半湿/湿浆料
435
与来自列表A的稳定剂添加剂混合
440
添加DI水
445
分散/粉末超声处理/剪切
450
离心
455
横流过滤
460
弃去滤过物
收集保留物(CNT油墨)

图4

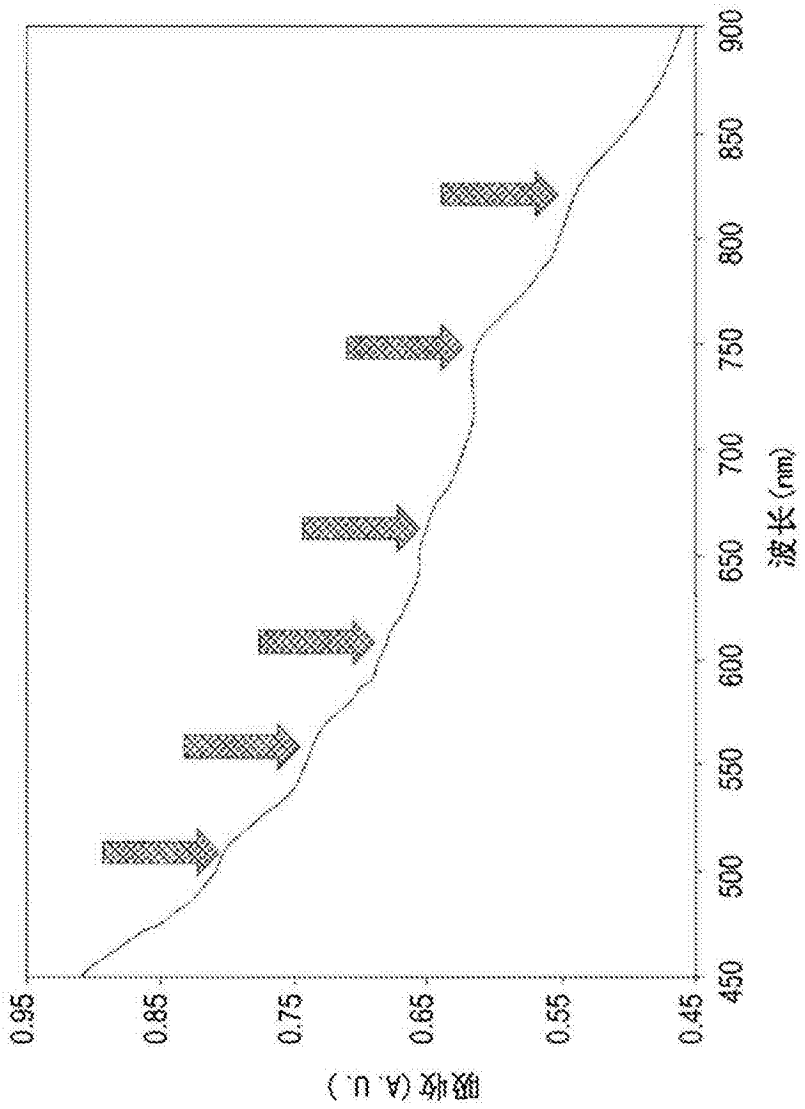

吸收(A.U.)
0.95
0.85
0.75
0.65
0.55
0.45
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
波长(nm)

图5

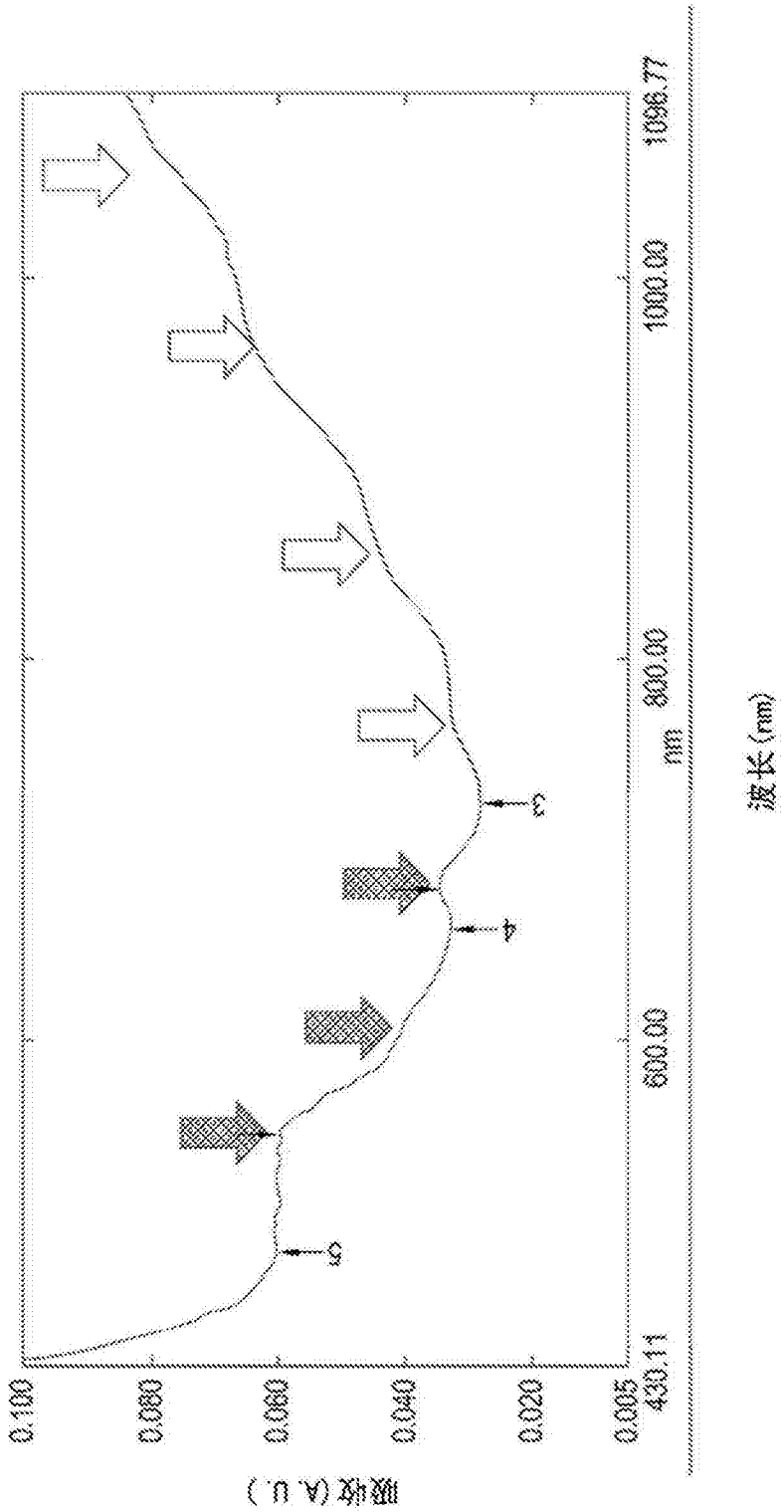

吸收(A.U.)
0.100
0.080
0.060
0.040
0.020
0.005
430.11
600.00
800.00
1000.00
1096.77
nm
波长(nm)
3
4
5

图6

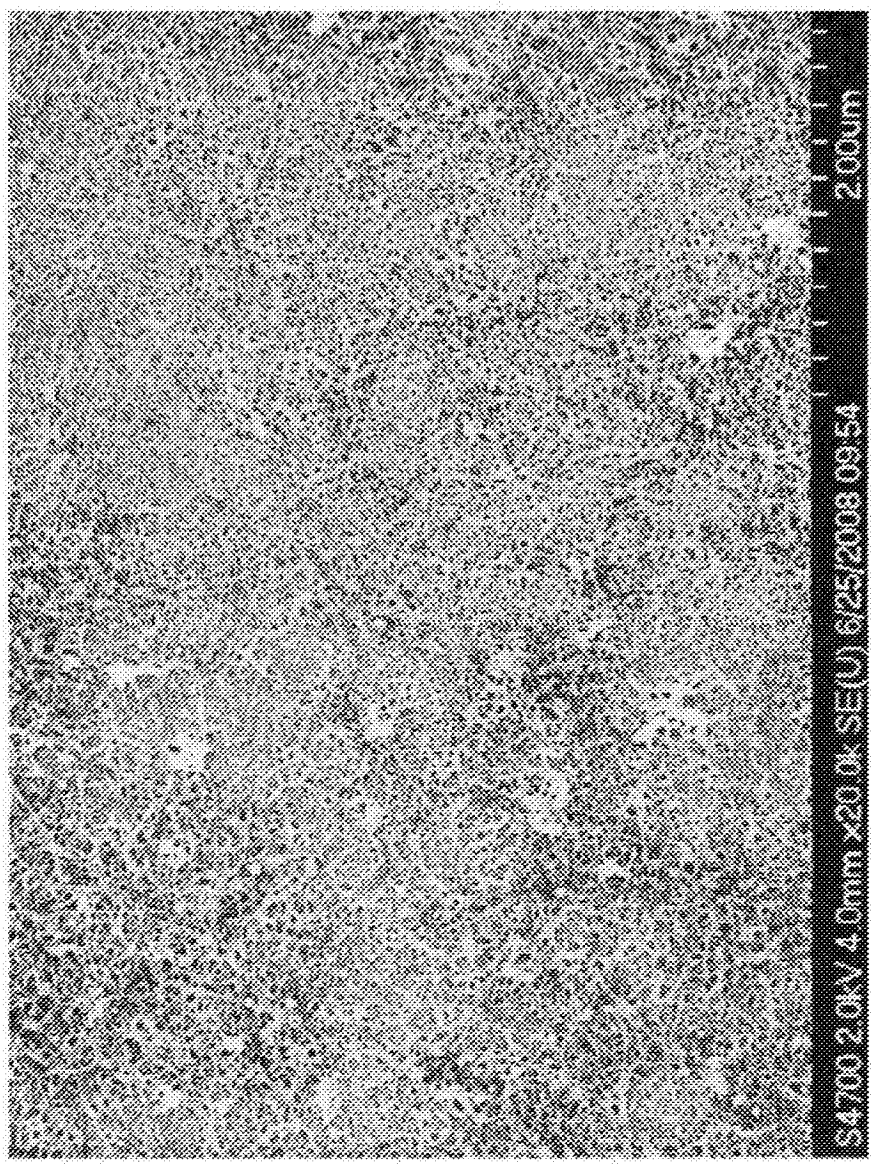


图7

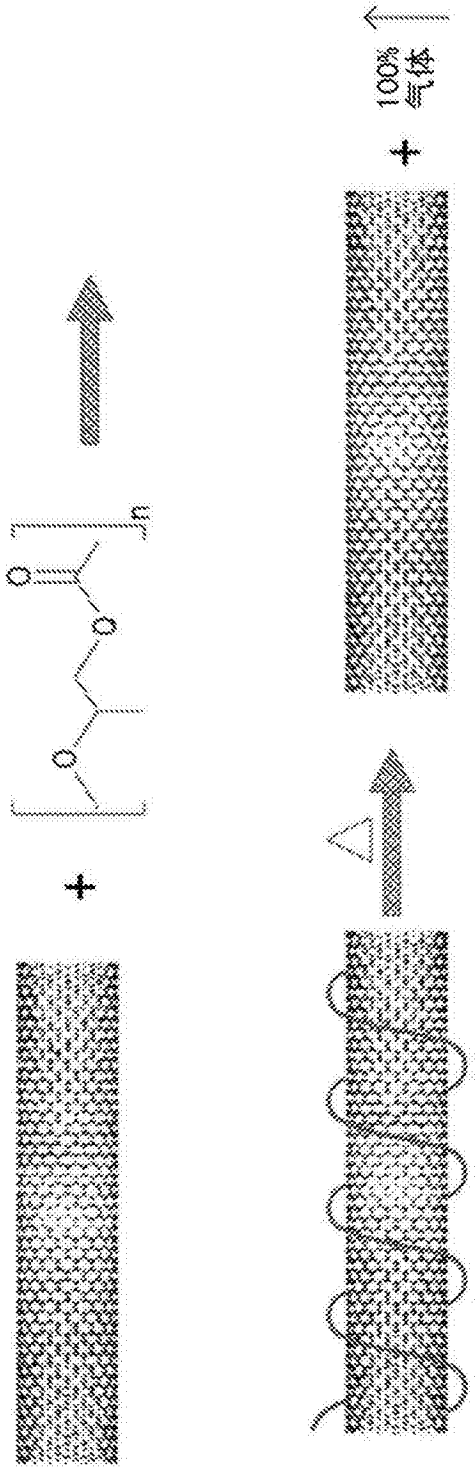


图8

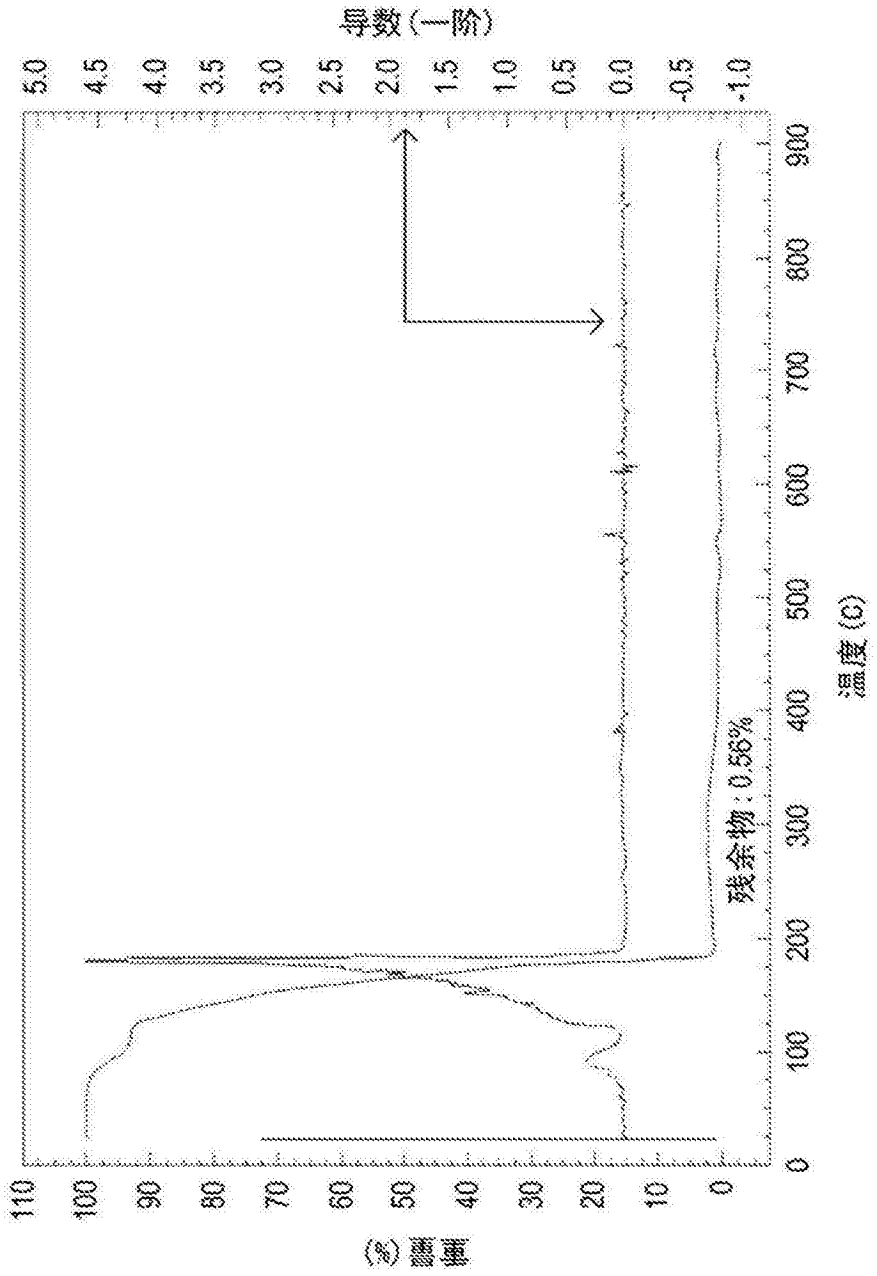

导数(一阶)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
温度(C)
残余物:0.56%
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
重量(%)

图9

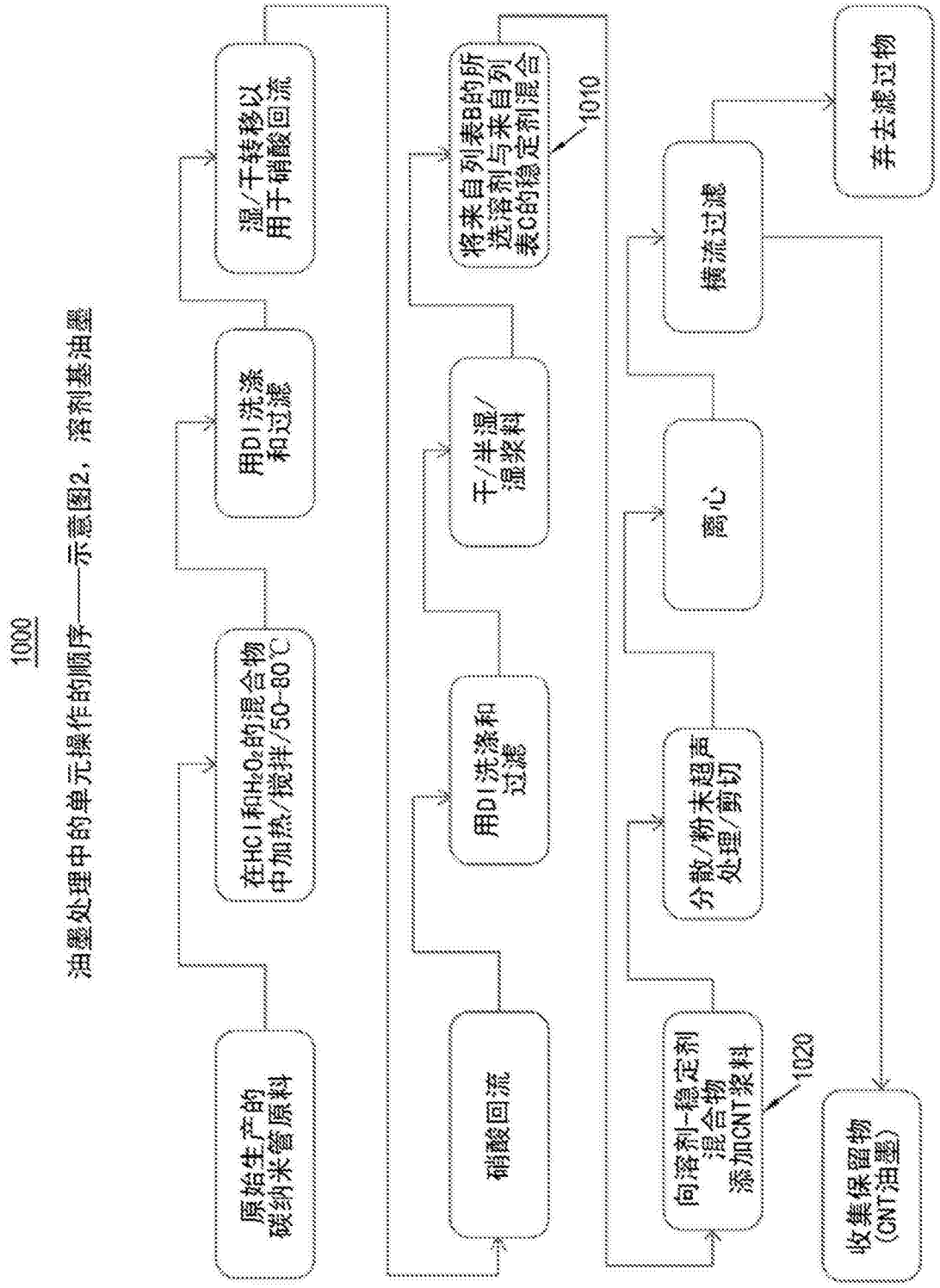

1000
油墨处理中的单元操作的顺序——示意图2，溶剂基油墨
原始生产的碳纳米管原料
在HCl和H_2O_2的混合物中加热/搅拌/50-80℃
用DI洗涤和过滤
湿/干转移以用于硝酸回流
硝酸回流
用DI洗涤和过滤
干/半湿/湿浆料
将来自列表B的所选溶剂与来自列表C的稳定剂混合
1010
向溶剂-稳定剂混合物添加CNT浆料
1020
分散/粉末超声处理/剪切
离心
横流过滤
弃去滤过物
收集保留物(CNT油墨)

图10

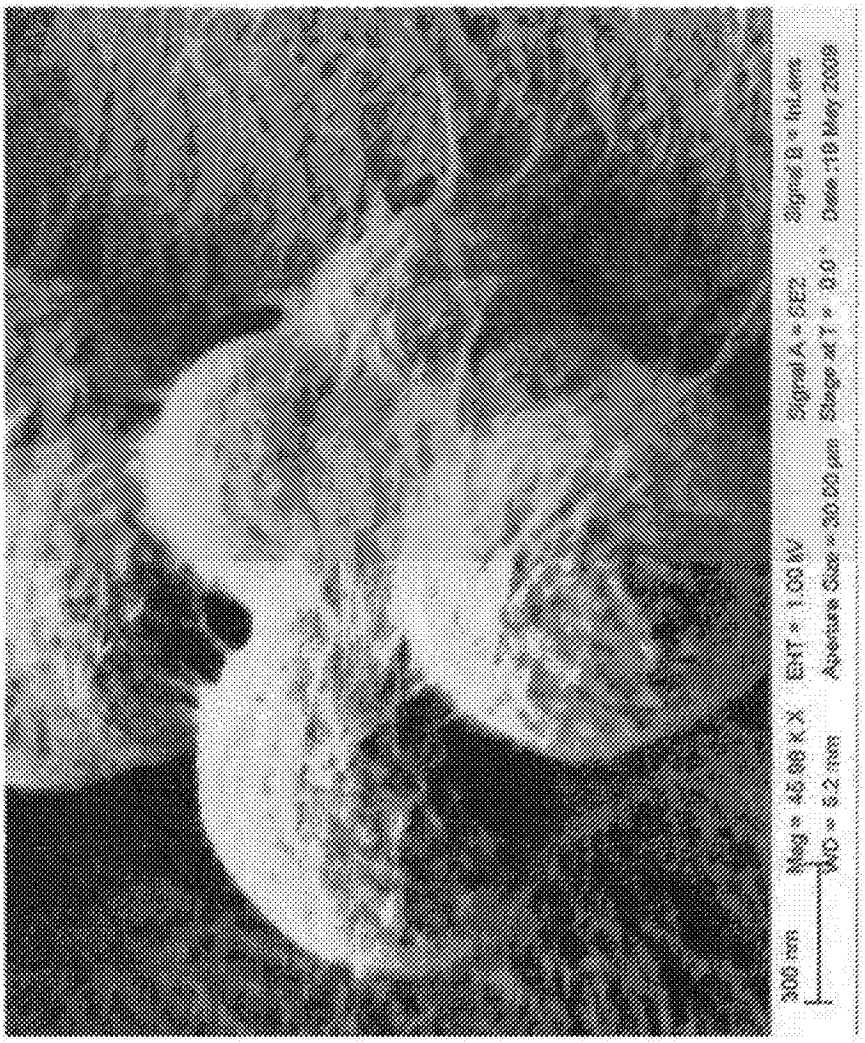

300 nm
Mag = 46.88 K X
WD = 9.2 mm
EHT = 1.00 kV
Aperture Size = 30.00 µm
SignalA = QBE
Stage at T = 0.0 °
Date :18 May 2009

图11

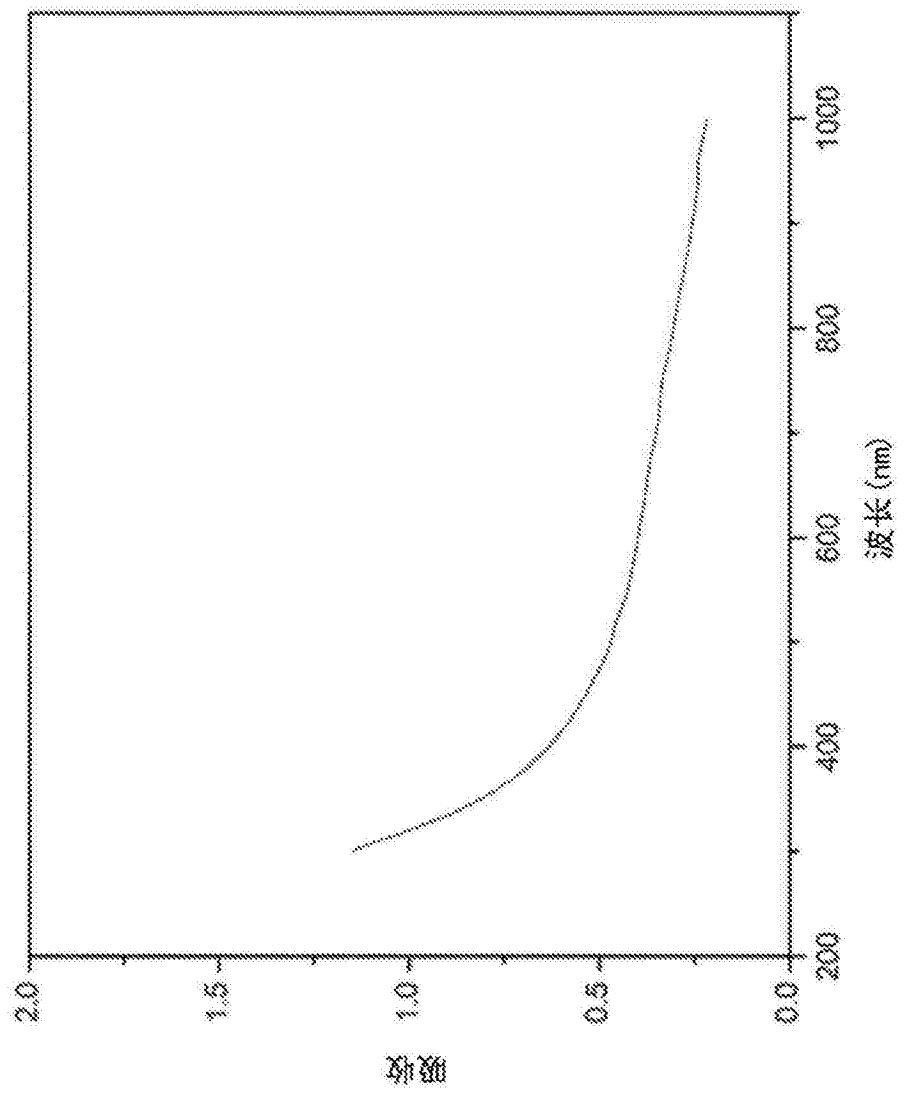


图12

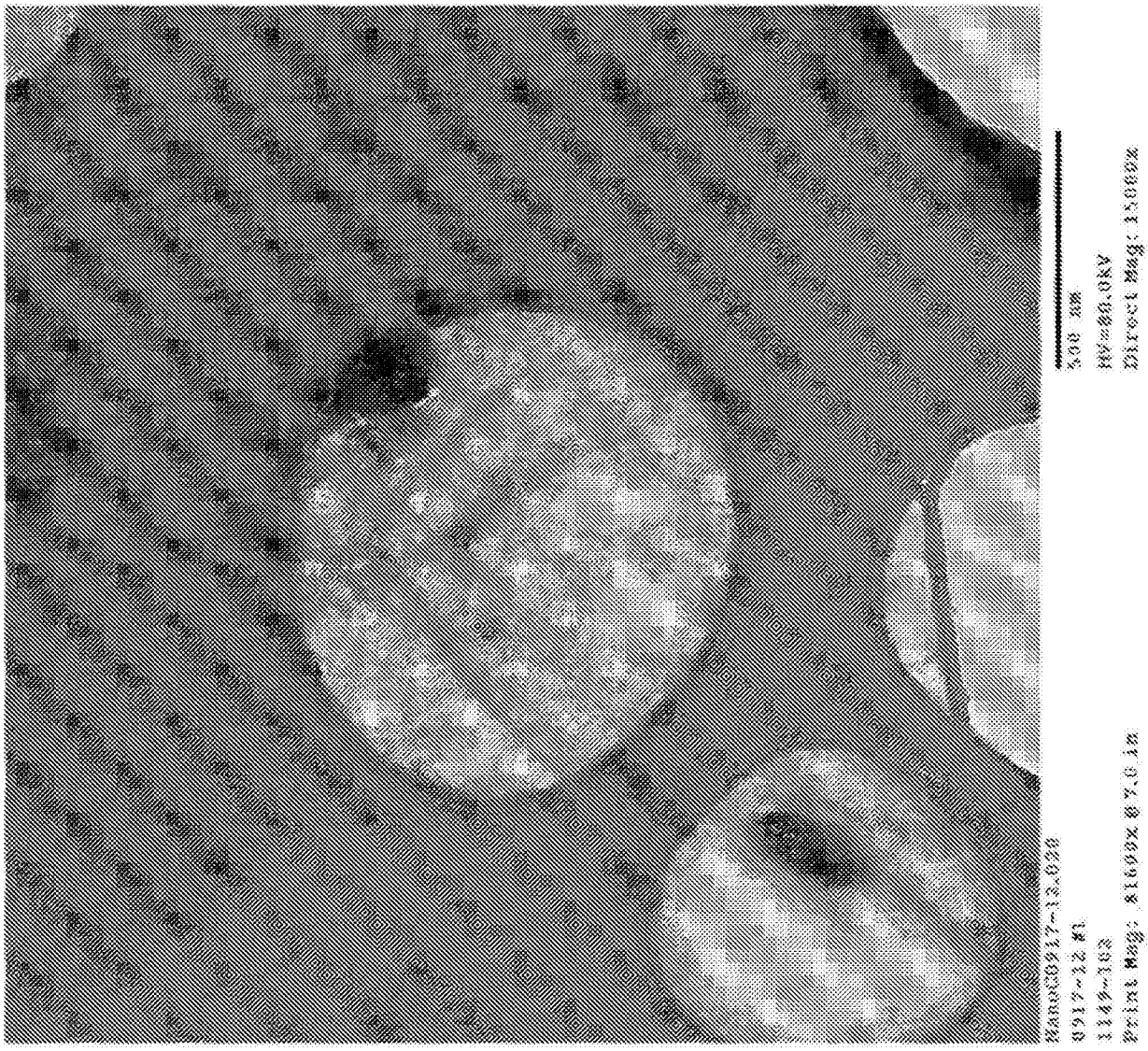


图13

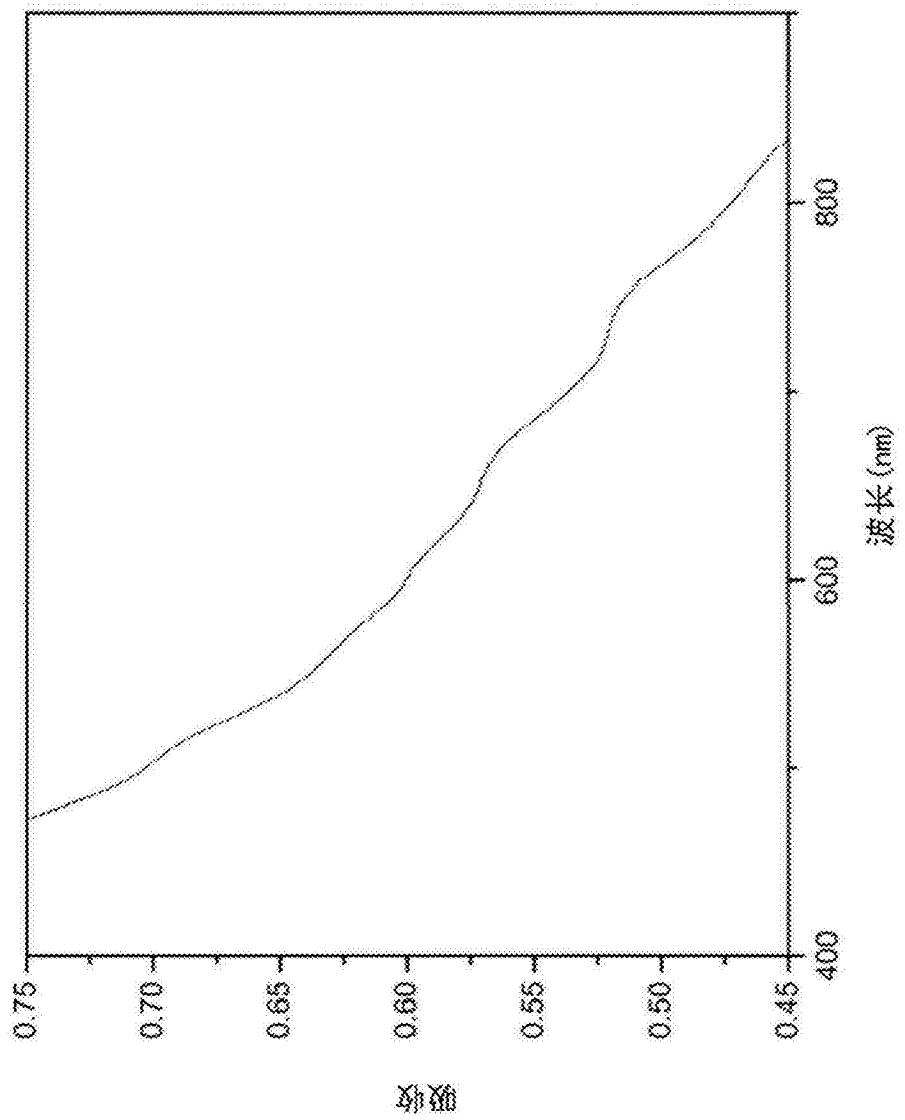


图14