



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103189308 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201180037867. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 20

C01B 31/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B82Y 30/00 (2006. 01)

61/357, 420 2010. 06. 22 US

C08K 7/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041078 2011. 06. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/163129 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 设计纳米管有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 克莱夫·P·博什尼亚克

库尔特·W·斯沃格

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

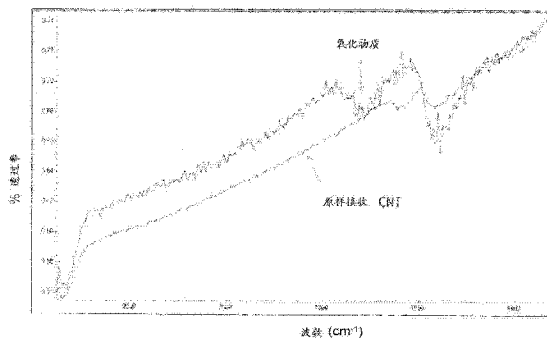
权利要求书3页 说明书19页 附图16页

(54) 发明名称

改性碳纳米管、其生产方法以及由此获得的产品

(57) 摘要

本发明涉及碳纳米管的剥离和分散,得到高长径比、表面改性的碳纳米管,其易于分散到各种介质中。公开了一种在高产率用于其生产的方法。还公开了通过表面活化或改性剂进一步的改性。还公开了本发明的碳纳米管与材料如弹性体、热固性和热塑性材料一起作为复合材料的用途。



1. 多个碳纳米管,其包含碳纳米管纤维,所述碳纳米管纤维具有约 25 至约 500 的长径比,以及约 3wt%至约 15wt%的氧化水平。

2. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维的中和水处理导致 pH 为约 3 至约 9,优选约 4 至约 8。

3. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述氧化物物质包括羧酸或衍生的羧酸酯/盐基团。

4. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维是离散的单独的纤维,而不是缠结成团。

5. 多个碳纳米管,其包含离散的碳纳米管纤维,所述碳纳米管纤维具有约 25 至约 250 的长径比,以及约 3wt%至约 15wt%的氧化水平,其中所述纤维与至少一种环氧树脂混合、共混、声处理或其组合步骤,以形成环氧树脂/纳米管复合材料。

6. 多个碳纳米管,其包含离散的碳纳米管纤维,所述碳纳米管纤维具有约 25 至约 250 的长径比,以及约 3wt%至约 15wt%的氧化水平,其中所述纤维与至少一种橡胶化合物混合、共混、声处理或其组合步骤,以形成橡胶/纳米管复合材料。

7. 根据权利要求 1 所述的纤维,其包含小于约 1000ppm 的残余金属浓度。

8. 根据权利要求 1 所述的纤维,其包含小于约 100ppm 的残余金属浓度。

9. 根据权利要求 1 所述的纤维,其包含端口开放的碳纳米管纤维。

10. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维的簇是导电性的。

11. 根据权利要求 10 所述的纤维,其中所述簇的电导率为至少 0.1 西门子/cm,且高至约 100 西门子/cm。

12. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维具有约 0.6 纳米至约 30 纳米的平均直径。

13. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维具有约 50 纳米至约 10000 纳米的平均长度。

14. 一种制备碳纳米管纤维的方法,所述方法包括:

a) 将缠结的非离散多壁碳纳米管纤维悬浮在酸性溶液中一段时间;

b) 任选地搅拌所述组合物;

c) 声处理所述悬浮的纳米管纤维组合物以形成离散的碳纳米管纤维;以及

d) 在利用固/液分离方法进一步处理之前,从所述组合物中隔离所得的离散的碳纳米管纤维,其中所述分离方法包括过滤和离心。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述酸性溶液包括硫酸和硝酸的溶液。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述硝酸以干基计为约 10wt%至约 50wt%,优选为约 15wt%至约 30wt%。

17. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述声处理在约 200 至约 600 焦耳/克悬浮组合物的能量输入下进行。

18. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述非离散的碳纳米管纤维的浓度占所述悬浮纳米管纤维组合物的大于 0 至小于 4wt%。

19. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述酸性溶液中的所述悬浮的离散碳纳米管组合物被控制在特定温度环境下。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述特定温度环境为约 15°C 至 65°C,优选为约 25°C 至约 35°C。

21. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述方法包括间歇、半间歇或连续的方法。
22. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述组合物与所述酸性溶液接触约 1 小时至约 5 小时。
23. 根据权利要求 14 所述的方法,其中在进一步处理之前从所述组合物中隔离的所得的离散的碳纳米管纤维包含至少约 10wt% 的水。
24. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维是利用至少一种表面活性剂至少部分地表面改性或涂布的。
25. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维是全部地表面改性或涂布的。
26. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维是利用至少一种改性剂至少部分地表面改性或被涂布的。
27. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述纤维是全部地表面改性或涂布的。
28. 根据权利要求 24 所述的纤维,其中所述表面活性剂或改性剂是通过氢键、共价键或离子键键合到所述碳纳米管纤维的。
29. 根据权利要求 24 所述的纤维,其中所述涂布是基本均匀的。
30. 根据权利要求 24 所述的纤维,其中所述纤维还与至少一种弹性体混合、共混、声处理或其组合方法,以形成弹性体纳米管纤维组合物。
31. 根据权利要求 30 所述的纤维,其中所述弹性体包括包含碳或硅化合物的填料的天然橡胶、合成橡胶或橡胶化合物,且其中纤维表面改性剂或所述表面活性剂化学地或物理地或者二者均有地键合到所述弹性体、隔离的纤维或存在的任意填料上。
32. 根据权利要求 30 所述的弹性体纳米管纤维组合物,其中所述改性剂或表面活性剂化学地键合到所述弹性体、所述纳米管纤维或两者。
33. 根据权利要求 24 所述的纤维,其中所述纤维还与至少一种其他材料混合、共混、声处理或其组合方法,以形成材料 / 纳米管纤维组合物。
34. 根据权利要求 32 所述的材料纳米管纤维组合物,其中所述改性剂或表面活性剂化学地键合到所述材料或所述纳米管纤维。
35. 根据权利要求 24 所述的纤维,其中所述纤维还与至少一种环氧树脂混合、共混、声处理或其组合方法,以形成环氧树脂 / 纳米管纤维组合物。
36. 根据权利要求 35 所述的环氧树脂 / 纳米管纤维组合物,其中所述改性剂或表面活性剂化学地键合到所述环氧树脂、所述纳米管纤维或两者。
37. 根据权利要求 35 所述的环氧树脂 / 纳米管纤维组合物,其中所述组合物的疲劳裂纹失效抗力是不含碳纳米管的环氧树脂测试的疲劳裂纹失效抗力的至少 2 至约 20 倍。
38. 根据权利要求 35 所述的环氧树脂 / 纳米管纤维组合物,其中所述组合物在至少一个维度上的膨胀系数是不含纳米管的环氧树脂在相同维度上测得的至少 2/3 至 1/3。
39. 根据权利要求 30 所述的弹性体 / 纳米管纤维组合物,其中所述组合物的疲劳裂纹失效抗力是不含碳纳米管的弹性体测试的疲劳裂纹失效抗力的至少 2 至约 20 倍。
40. 一种粘合到基底的根据权利要求 32 所述的材料 - 纳米复合纤维组合物,其中所述组合物的粘合强度或粘接强度是类似测试的不含碳纳米管的所述材料的至少两倍。
41. 一种粘合到基底的根据权利要求 30 所述的弹性体 - 纳米复合纤维组合物,其中所述组合物的粘合强度或粘接强度是类似测试的不含碳纳米管的弹性体的至少两倍。

42. 一种粘合到基底的根据权利要求 35 所述的环氧树脂 - 纳米复合纤维组合物, 其中所述组合物的粘合强度或粘接强度是类似测试的不含碳纳米管的环氧树脂的至少两倍。

43. 一种粘合到基底的根据权利要求 35 所述的环氧树脂 - 纳米复合纤维组合物, 其中所述组合物的粘合强度或粘接强度是类似测试的不含碳纳米管的环氧树脂的至少两倍。

44. 权利要求 24 所述的纤维, 其中所述纤维还与至少一种弹性体和无机纳米板进一步混合、共混、声处理或其组合方法, 以形成弹性体纳米管纤维和纳米板的组合物。

45. 根据权利要求 30 所述的弹性体纳米管纤维和纳米板组合物, 其中所述碳纳米管和 / 或纳米板与所述弹性体化学键合。

46. 一种粘合到基底的含有根据权利要求 24 所述的纤维的含氰基丙烯酸酯的材料, 其中所述组合物的粘合强度或粘接强度是类似测试的不含碳纳米管的所述含氰基丙烯酸酯的材料的至少两倍。

47. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管纤维, 包含单壁、双壁或多壁纤维。

改性碳纳米管、其生产方法以及由此获得的产品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2010 年 6 月 22 日提交的题为“MODIFIED CARBON NANOTUBES, METHODS FOR PRODUCITON THEREOF AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM”的美国临时专利申请 No. 61/357420 的优先权,其全部内容通过引用并入本文。该申请还通过引用将各个以下申请的全部内容并入本文:2009 年 12 月 18 日提交的 PCT 专利申请 PCT/US09/68781,其要求 2008 年 12 月 18 日提交的美国临时专利申请 61/138551,以及 2008 年 12 月 19 日提交的美国临时专利申请 61/139050 的优先权。

背景技术

[0003] 本发明涉及碳纳米管的剥离和分散,导致易分散于各种介质中的高长径比、表面改性的碳纳米管。本发明还涉及高产率地生产该碳纳米管的方法。所述碳纳米管还通过表面活化或改性剂而改性。本发明还涉及碳纳米管与如弹性体、热固性和热塑性塑料的材料一起作为复合材料。

[0004] 目前,固态的碳纳米管是在手性和非手性形式的混合物中作为团聚的纳米管束而生产。已开发了各种方法以在溶液中拆散或解开碳纳米管。例如,可通过侵蚀性氧化法(aggressive oxidative means)使碳纳米管变短,然后以单个碳纳米管分散在稀溶液中。这些管具有低长径比不适用于高强度复合材料。碳纳米管还可以在表面活性剂存在下通过声处理作为单个分散在非常稀的溶液中。用于在溶液中分散碳纳米管的示例性表面活性剂包括例如十二烷基磺酸钠和 PLURONICS。在一些情况下,单个化的碳纳米管溶液可由聚合物包裹的碳纳米管制备。单个化的单壁碳纳米管溶液还已利用多糖、多肽、水溶性聚合物、核酸、DNA、多核苷酸、聚酰亚胺和聚乙烯吡咯烷酮在非常稀的溶液中制备。稀释范围往往在毫克/升范围内,而不适用于商业用途。

[0005] 人们已提出碳纳米管的若干用途,包括例如储能装置(例如超级电容器、超电容器和电池)、场发射器、导电膜、导线和膜过滤器。碳纳米管在聚合物复合材料中作为增强剂的用途是碳纳米管预期具有重要实用性的另一领域。但是碳纳米管在这些应用中的使用遭遇了障碍,因为通常不能可靠地产生单个化的碳纳米管。例如,向聚合物复合材料中碳纳米管的负载转移通常低于如果碳纳米管完全剥离为单个的纳米管所预期的负载转移。

[0006] 同样,在涉及导电的应用中,与分散为单个个体形成对照,当碳纳米管团聚时,由于可到达的碳纳米管表面减少,故电导率将低于预期。如上所述,目前用于制造剥离的碳纳米管的方法通常导致纳米管被严重截短或官能化。如果没有适当的碳纳米管的单个分离,也有可能导致管的表面不均匀的官能化。这样的截短、官能化或不均匀官能化通常还导致电导率的降低,这对于高电导率有利的应用来说也是不利的。

[0007] 鉴于上述情况,固态剥离的碳纳米管和有效地剥离碳纳米管的方法在本领域中引起了相当大的兴趣。所述剥离的碳纳米管在包括例如储能装置和聚合物复合材料的应用中有可能表现出显著改善的性能。通过剥离促进用于增强粘合至材料或连接电活性材料的管的进一步表面改性。认为这些进一步表面改性的碳纳米管对于能量应用如电池和电容器和

光电材料,和材料复合应用如轮胎、粘合剂,以及工程复合材料如风力叶片是有利的。

发明内容

[0008] 在各种实施方案中,公开了多个碳纳米管,其包含单壁、双壁或多壁碳纳米管纤维,其长径比(纳米管的长度与纳米管的直径的比例)为约 25 至约 500,优选为约 60 至约 250,氧化水平为约 3wt%至约 15wt%,优选约 5wt%至约 12wt%,且最优选 6wt%至约 10wt%(wt%是组分的重量除以总重量,以百分比表示)。优选地,纤维的中和水处理导致 pH 为约 4 至约 9,更优选为约 6 至约 8。纤维可具有包含羧酸或衍生的羧酸酯/盐基团的氧化物质,且基本上是分离的单个纤维而不是纠缠成团。

[0009] 在其他的实施方案中,所述纤维含有小于约百万分之 1000(ppm)的残留金属浓度,优选小于约 100ppm。所述纤维可以是端口开放的,且纤维簇(the matt of fibers)的电导率为至少 0.1 西门子/厘米(S/cm)且高达 100S/cm。

[0010] 在另一实施方案中,所述纤维可与材料混合以形成材料-碳纳米管复合材料,所述材料如(但不限于)弹性体或热固性或热塑性材料。

[0011] 在又一实施方案中,所述纤维的平均直径为约 0.6 纳米(nm)至约 30nm,优选地从约 2nm 至约 15nm,且最优选 6-12nm。纤维的平均分布长度为约 50nm 至约 10000nm,优选为约 400nm 至约 1200nm。

[0012] 在另一实施方案中,公开了一种制备碳纳米管的方法,所述方法包括将纠缠的非离散的多壁碳纳米管纤维悬浮在酸性溶液中,任选地搅拌所述组合物,声处理所述悬浮的碳纳米管组合物以形成离散的碳纳米管纤维,并在进一步的处理之前利用固-液方法如过滤或离心从组合物中隔离所得的离散的碳纳米管纤维。

[0013] 在另一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括包含硫酸和硝酸的溶液的酸性溶液,其中硝酸存在以干基计约 10wt%至约 50wt%,优选约 15wt%至约 30wt%。

[0014] 在另一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括,碳纳米管纤维的存在浓度占悬浮的纳米管纤维组合物的大于 0 至小于约 4wt%。

[0015] 在另一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括,其中在约 200 至约 600 焦耳/克悬浮组合物,优选约 250 至 350 焦耳/克悬浮组合物的能量输入下进行声处理。

[0016] 在其他各种实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括,其中酸性溶液中悬浮的离散纳米管纤维组合物被控制在约 15℃至约 65℃,优选约 25℃至约 35℃的特定的温度环境下。

[0017] 在另一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括间歇式、半间歇式或连续的方法。

[0018] 在另一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括,其中组合物与酸性溶液接触约 1 小时至 5 小时,优选约 2.5 小时至约 3.5 小时。

[0019] 在又一实施方案中,所述制备碳纳米管纤维的方法包括,其中在进一步处理之前从组合物中隔离的所得的离散碳纳米管纤维包含至少约 10wt%的水。

[0020] 在另一实施方案中,从原样接收的(as-received)非离散碳纳米管的初始进料制备离散的碳纳米管纤维的产率为至少 30%,优选产率>80%。

[0021] 在一些实施方案中,所述纤维至少部分地(>5%)由至少一种改性剂,或至少一

种表面活性剂进行表面改性或涂布。

[0022] 在一些实施方案中,所述纤维全部地 (> 80%) 表面改性或涂布。

[0023] 在一些实施方案中,所述纤维至少部分地表面改性或涂布,其中所述表面活性剂或改性剂与碳纳米管纤维以氢键、共价键或离子键键合。

[0024] 在一些实施方案中,全部地表面改性或涂布的纤维包括其中所述表面改性或涂布是基本均匀的。

[0025] 在其他的实施方案中,至少部分或全部地表面改性的纤维进一步与至少一种有机或无机材料混合或共混以形成材料-纳米管纤维组合物。

[0026] 在另一实施方案中,所述材料-纳米管纤维复合材料包括,其中纤维表面改性剂或表面活性剂化学键合到材料和/或纤维。

[0027] 在另一实施方案中,所述至少部分或全部表面改性的纤维进一步与至少一种弹性体混合或共混以形成弹性体纳米管纤维组合物。

[0028] 在另一实施方案中,所述弹性体纳米管纤维复合材料包括,其中纤维表面改性剂或表面活性剂化学键合到弹性体和/或纤维。

[0029] 在另一实施方案中,所述弹性体纳米管纤维组合物,特别是由弹性体制成的材料,通常称为天然或合成橡胶或橡胶化合物,其可包含填料如碳或硅化合物,包括其中所述纤维表面改性剂或表面活性剂化学或物理(或两者皆有)键合到弹性体和/或隔离的纤维和/或任何存在的填料。

[0030] 在另一实施方案中,所述至少部分或全部表面改性的纤维进一步与至少一种环氧树脂混合或共混以形成环氧树脂纳米管纤维组合物。

[0031] 在另一实施方案中,所述环氧树脂纳米管纤维组合物包括其中纤维表面改性剂或表面活性剂化学键合到环氧树脂和/或纤维。

[0032] 在另外一个实施方案中,所述弹性体纳米管纤维组合物的疲劳裂纹失效抗力是不含碳纳米管的弹性体测试的疲劳裂纹失效抗力的至少 2 至约 20 倍。

[0033] 在另一实施方案中,所述环氧树脂纳米管纤维组合物的疲劳裂纹失效抗力是不含碳纳米管的环氧树脂测试的疲劳裂纹失效抗力的至少 2 至约 20 倍。

[0034] 在另一实施方案中,所述环氧树脂/纳米管纤维组合物在至少一个维度上的膨胀系数是不含纳米管的环氧树脂在相同维度上测得的至少 2/3 至 1/3。

[0035] 在又一实施方案中,所述材料-纳米管纤维组合物相对于不含纳米管的相同材料在相同的测试下,表现出优异的对基体的附着力或粘着力二者中至少一个因素。

[0036] 在另一实施方案中,所述纳米管纤维进一步与至少一种弹性体和无机纳米板混合或共混和/或声处理以形成弹性体纳米管纤维和纳米板组合物。

[0037] 前面已经概述了本公开相当广泛的各种特征,以便可以更好地理解下面的详细说明。本公开另外的特征和优点将在下文描述,其形成了权利要求的主题。

[0038] 在各种实施方案中,本文公开了完全地以及高长径比地剥离的碳纳米管组合物。剥离的碳纳米管以固态(例如一簇分散的碳纳米管)分散。剥离的碳纳米管维持在分散的状态,而不是分散在连续的基体(例如聚合物基体分散剂或溶液)中。

[0039] 在其他各种实施方案中,本文公开了制备剥离的碳纳米管的方法。

[0040] 在一些实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管分散在含有第一

量的纳米晶体材料的溶液中,从溶液中沉淀第一量的剥离的碳纳米管,并隔离第一量的剥离的碳纳米管。

[0041] 在一些实施方案中,所述制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管分散在含有羟基磷灰石的溶液中,从溶液中沉淀剥离的碳纳米管,并隔离剥离的碳纳米管。

[0042] 在一些实施方案中,所述制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管分散在含有纳米棒材料的溶液中,从溶液中沉淀剥离的碳纳米管,并隔离剥离的碳纳米管。

[0043] 在一些实施方案中,所述制备剥离的碳纳米管的方法包括在超酸中制备碳纳米管的溶液,并通过过滤器过滤溶液,以收集过滤器上的剥离的碳纳米管。

[0044] 在另外其他的各种实施方案中,公开了包含碳纳米管的储能装置。在一些实施方案中,储能装置是包含至少两个电极的电池,以及与至少两个电极接触的电解质。至少一个电极包含剥离的碳纳米管。

附图说明

[0045] 为了更完整地理解本公开及其优点,现将参考下面的说明结合附图描述本公开具体实施方案,其中:

[0046] 图 1 示出了法拉第电容器基本要素的示例性布置;

[0047] 图 2 示出了电双层电容器 (electrical double-layer capacitors) 基本要素的示例性布置;

[0048] 图 3 示出了电池基本要素的示例性布置;

[0049] 图 4 示出了示例性的直径为 $3\text{--}15\ \mu\text{m}$ 的羟基磷灰石板的电子显微镜照片;

[0050] 图 5 示出了示例性的长度为 $100\text{--}200\text{nm}$ 的羟基磷灰石纳米棒的电子显微镜照片;

[0051] 图 6A 示出了未经处理的 (as-received) 多壁碳纳米管的示例性电子显微镜照片;

图 6B 示出了使用羟基磷灰石纳米棒剥离的多壁碳纳米管的示例性电子显微镜照片;

[0052] 图 7A 示出了沉淀的剥离多壁碳纳米管的示例性 EDX 谱;图 7B 示出了酸洗之后沉淀的剥离多壁碳纳米管的示例性 EDX 谱;

[0053] 图 8 示出了沉淀和洗涤之后的剥离多壁碳纳米管的示例性电子显微镜照片;

[0054] 图 9 示出了从 $3:1$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 获得的剥离多壁碳纳米管的示例性电子显微镜照片;

[0055] 图 10 示出了酸剥离和用十二烷基磺酸钠处理后的剥离双壁碳纳米管的示例性电子显微镜照片;和

[0056] 图 11 示出了用氧化铜纳米颗粒修饰的剥离碳纳米管的示例性电子显微镜照片;

[0057] 图 12 示出了具有不同水平氧化物质的本发明碳纳米管的热重曲线;

[0058] 图 13 示出了本发明未经处理的碳纳米管和氧化的碳纳米管在 2300cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 波数范围中的示例性傅里叶变换红外光谱;

[0059] 图 14 是未填充的和纤维填充的 SBR 的代表性的工程应力-应变曲线;和

[0060] 图 15 是含有 $1\text{wt}\%$ 本发明的碳纳米管,以及不含碳纳米管的聚丙烯-乙烯共聚物的工程应力-工程应变曲线。

具体实施方式

[0061] 在下面的说明中,列出了一些细节如特定的数量、尺寸等,以便提供对本文所公开的实施方案的透彻理解。然而,对于本领域普通技术人员,显然无需这些具体的细节也可实施本公开。在许多情况下,关于这些考虑等的细节已被省略,因为这些细节对于获得对本公开完整的理解并不是必须的,其在相关领域的普通技术人员的技能范围之内。

[0062] 虽然这里使用的大部分术语会是那些本领域普通技术人员可识别的,然而应当理解,当没有明确定义时,术语应解释为采取目前在本领域普通技术人员所公认的含义。在术语的句法结构表现得无意义或基本无意义的情况中,其释义应取自韦氏词典 2009 年第 3 版。释义或解释不应从其他相关或不相关的专利申请、专利或出版物中并入,除非本说明书中特别注明,或者如果必须进行并入以保持有效性。

[0063] 下文提出的各种实施方案涉及碳纳米管。特别地,在各种实施方式中,可根据本文记述的方法来拆散或解开成束或缠结的碳纳米管,以生产剥离的碳纳米管固体。拆散或解开的碳纳米管可由任意已知的方法(例如化学气相沉积、激光烧蚀法、高压一氧化碳合成(HiPco))制成。成束或缠结的碳纳米管可以存在于各种形式,包括例如烟尘、粉末、纤维和巴基纸(bucky paper)。此外,成束或缠结的碳纳米管可以是任意长度、直径或手性。碳纳米管基于它们的手性和壁的数量可以是半金属性的、半导体性的或非金属性的。在各种实施方案中,成束的和/或剥离的碳纳米管可以包括例如单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)、多壁碳纳米管(MWNT)、截短的碳纳米管、氧化的碳纳米管、官能化的碳纳米管及其组合。一个本领域的普通技术人员将认识到,下文涉及的利用特定类型的碳纳米管的任意具体实施例,可以在本公开的精神和范围内与利用其他类型的碳纳米管的等价地实行。

[0064] 本公开官能化的碳纳米管通常涉及上文所述的任意碳纳米管类型的化学改性。这种改性可涉及碳纳米管端部、侧壁或二者。化学改性可包括但不限于共价键合、离子键合、化学吸附、插层、表面活性剂的相互作用、聚合物包裹、切割、溶剂化,以及它们的组合。在一些实施方案中,碳纳米管可以在剥离之前、期间或之后官能化。

[0065] 在各种实施方案中,公开了多个碳纳米管,包括单壁、多壁或多壁碳纳米管纤维,其长径比为约 25 至约 500,优选约 60 至约 200,氧化水平为约 3wt%至约 15wt%,优选为约 5wt%至约 10wt%。氧化水平被定义为共价键合到碳纳米管上的含氧物质按重量计的量。图 12 中是说明纳米管上含氧物质的 wt%的测定方法的热重曲线实例。所述热重法包括取约 5mg 干燥的氧化碳纳米管,并在干燥的氮气气氛中以 5℃/分钟从室温加热至 1000℃。从 200℃至 600℃的重量损失%被作为含氧物质的重量损失%。含氧物质也可利用傅里叶变换红外光谱法(FTIR,图 13)和能量色散 X 射线(EDX)分析而定量。

[0066] 优选地,中和水处理纤维导致 pH 值为约 4 至约 9,更优选约 6 至约 8。氧化的碳纳米管簇的 pH 值可以方便地利用碱性溶液如氢氧化铵水溶液来调节。允许一定的残留时间使得酸性或碱性分子从碳纳米管的内部区域扩散出或进入。纤维可具有包含羧酸或衍生的含羰基物质的氧化物质,且基本是离散的单个的纤维,而不是缠结成团。衍生的羰基物质可包括酮、季铵、酰胺、酯、酰基卤、金属盐等。

[0067] 使用金属催化剂如铁、铝或钴制成的碳纳米管可以保留显著的量的连结或包埋在碳纳米管中的催化剂,按重量计多达 5%。因为促进了腐蚀,这些残留的金属在如电子设备的应用中可能是有害的。在其他的实施方案中,氧化的纤维包含残留的金属浓度少于约百万分之 1000(1000ppm),且优选小于约 100ppm。金属可以方便地利用 EDX 测定。

[0068] 在另一实施方案中,所述纤维可以是端口开放的以允许小分子如乙烷或丙烷的输送或储存。

[0069] 在又一实施方案中,纤维簇的电导率为至少 0.1 西门子/cm,并高达 100 西门子/cm。一个方便电导率测量法是利用数字欧姆表进行,铜条在两个聚苯乙烯板之间用手压的纤维簇上间隔开 1cm。

[0070] 在另一实施方案中,所述纤维可与有机或无机材料混合以形成材料-碳纳米管复合材料。有机材料可包括但不限于,如弹性体、热塑性或热固性材料或者其组合。弹性体的实例包括但不限于聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯-丁二烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚烯烃、聚醚-酯。热塑性材料的实例包括无定形热塑性材料如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯,以及半结晶的热塑性材料如聚烯烃、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯等。本发明的剥离碳纳米管纤维即使在低负载量也给予材料很大的强度和硬度。这些新型弹性体纳米管填充材料可改善或影响弹性体或弹性体化合物的摩擦、胶粘、附着、噪声和振动、滚动阻力、撕裂、磨损、抗疲劳和龟裂性、滞后性、大应变效应(Mullins 效应)、小应变效应(Payne 效应)和振荡或频率特性,以及对油的耐溶胀性。特性中的该变化将有益于如轮胎或其他加工橡胶或橡胶复合零件的应用。

[0071] 在又一实施方案中,碳纳米管纤维的平均直径为约 0.6nm 至约 30nm,优选约 2nm 至约 15nm,且最优选 6-12nm。单壁碳纳米管的直径低至 0.6nm 且壁间的尺寸为约 0.34nm。纤维的长度为约 50nm 至约 1000nm,优选约 400nm 至约 1200nm。

[0072] 在其他的实施方案中,公开了制备碳纳米管纤维的方法如下:将缠结的非离散多壁碳纳米管纤维悬浮在酸性溶液中一段时间,任选地搅拌所述组合物,然后声处理悬浮的纳米管纤维组合物以形成离散的碳纳米管纤维,并在进一步的处理之前利用固/液分离法(如过滤或离心)从组合物隔离所得的离散碳纳米管纤维。酸性溶液包含硫酸和硝酸的混合物,其中硝酸以干基计为约 10wt% 至约 50wt%,优选地为约 15wt% 至约 30wt%。该方法还包括,碳纳米管纤维存在的浓度为分散的碳纳米管纤维组合物的大于零至小于约 4wt%,优选 1% 至 2%。大于约 2wt% 的碳纳米管相互间作用使得粘度快速增加,且搅拌和声处理可能是不均匀的,导致纤维的不均匀氧化。

[0073] 在另一个实施方案中,制备碳纳米管纤维的方法包括,其中所述声处理在约 200 至约 600 焦耳/克悬浮组合物、优选约 250 至约 350 焦耳/克悬浮组合物的能量输入下进行。如果声能量大大过量,远超过约 600 焦耳/克悬浮组合物,该多余的能量可能导致纤维被破坏并且长度过短而达不到在如材料-纤维复合材料的应用中的最佳性能。

[0074] 在其他各种实施方案中,制备碳纳米管纤维的方法包括,其中酸性溶液中悬浮的纳米管纤维组合物被控制在特定的约为 15°C 至 65°C 的温度环境中,优选约 25°C 至约 35°C。在酸性介质中高于约 65°C,氧化的速率非常快且不易控制,导致管长度严重的降低,以及在过滤纤维上极大的困难。低于约 15°C 对于纤维的经济生产而言氧化的速率可能过慢。

[0075] 在另一实施方案中,制备碳纳米管纤维的方法包括间歇、半间歇或连续的方法。连续的方法可包括使用控温的超声池,连接具有不同能量输入的循环泵和用于过滤和洗涤剥离的碳纳米管产品的离心机。

[0076] 在其他的实施方案中,制备碳纳米管纤维的方法包括,其中组合物与酸性溶液接触约 1 小时至约 5 小时,优选约 2.5 小时至约 3.5 小时。时间和温度间隔的选择由最终用

途所需要的剥离碳纳米管的氧化程度而给定。在进一步处理之前,从酸性组合物中隔离所得的离散碳纳米管纤维之后,纤维簇中可含有至少约 10wt% 的水。该方法利于随后的在其他材料中的剥离。从初始进料原样接收的纳米管以至少 30% 的产率制备离散的碳纳米管纤维,优选 > 80%。

[0077] 实施例 1

[0078] 一个生产氧化碳纳米管的示例性方法如下:将 3 升硫酸 (97% 硫酸和 3% 的水) 和 1 升浓硝酸 (含有 70% 硝酸和 30% 水) 加入 10 升配置有超声仪和搅拌仪的控温反应容器中。向反应容器中装入 400 克非离散的碳纳米管 (CNano 公司的 Flowtube9000 级),同时搅拌酸性混合物并将温度维持在 25°C。超声仪的功率设为 130-150 瓦且反应持续 3 小时。3 小时后,粘稠的溶液被转移至具有 5 微米滤孔的过滤器,利用 100psi 的压力将大部分酸性混合物通过过滤而移除。滤饼用 4 升去离子水洗涤 1 次,然后用 4 升 pH > 9 的氨水溶液洗涤 1 次,然后再用 4 升去离子水洗涤 2 次。最后洗涤所得的 pH 值 > 4.5。将滤饼的少量样品在 100°C 的真空中干燥 4 小时,并按照上文所述做热重分析。纤维上氧化物质的量为 8wt%。

[0079] 实施例 2

[0080] 一个控制不同碳纳米管级别的碳纳米管氧化的实例,Flowtube20000 在图 12 给出,并示出了在 25°C 与酸混合物接触不同时间,并且从酸混合物中分离,用去离子水洗涤并烘干之后,Flowtube20000 的重量损失。

[0081] 在一些实施方案中,所述纤维至少是部分或全部地用至少一种改性剂或至少一种表面活性剂来表面改性或涂布。表面改性剂或涂层或表面活性剂是利用氢键、共价键合或离子键键合到碳纳米管纤维的。合适的表面活性剂包括但不限于离子型和非离子型表面活性剂二者,十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠 (sodium dodecylbenzene sulfonate) 和 PLURONICS。阳离子表面活性剂主要用于在非极性介质 (例如氯仿和甲苯) 中的分散。其他类型的分子 (例如环糊精、多糖、多肽、水溶性聚合物、DNA、核酸、多核苷酸、和聚合物如聚酰亚胺和聚乙烯吡咯烷酮) 可被用于再分散氧化的碳纳米管。此外,表面改性剂或涂层可以是基本均匀的。

[0082] 在其他的实施方案中,至少部分或全部的表面改性纤维进一步与至少一种有机或无机材料混合或共混和 / 或声处理以形成材料-纳米管纤维组合物。作为示例性的实例,碳纳米管被氧化至 8wt% 的水平,平均管径 12nm 和平均长度 600nm,并混入各种材料中。在一个实例中,1wt% 的纤维与从 Goodyear 获得的市售苯乙烯-丁二烯聚合物 (SBR) 混合。这在表 1 中标记为 SBR1% MWNT。在另一个方法中,母料 (master-batch, MB) 是由 SBR 和 10wt% 纤维的浓缩物制成,然后通过更多的 SBR 熔化混合以得到 1wt% 的纤维含量。这在图 14 和表 1 中标记为 SBR1% MWNTMB。在完全相同的受热历史下和相同的固化封装制备不含纤维的 SBR 对比例。所述固化封装包含氧化锌、硬脂酸、叔丁基苯并噻唑磺酰胺。

[0083] 固化后,在 25°C 下,利用拉伸检测器在 25°C 下以初始应变速率 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 测试膜。拉伸模量是拉伸测试开始的工程应力-应变比例。工程应力是负荷除以样品的初始横截面积。应变定义为仪器的十字头 (crosshead)

[0084] 经过的距离除以夹具之间的初始距离。

[0085] 表 1. 固化 SBR 以及 SBR 与 MWNT 的拉伸性能

[0086]

材料	平均模量 (MPa)	平均强度 (MPa)	平均断裂应变
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

[0087] 使用 1wt% 的本发明的氧化碳纳米管得到拉伸模量的值增加 30% 且拉伸强度增加 50%。这些属性是导致改善的耐磨性的重要因素。

[0088] 使用另一种弹性体（在该例中为半结晶化的丙烯-乙烯共聚物，来自 The Dow Chemical Co 的 Versify 树脂），在熔融混合并固化后弹性体含有 1wt% 的改性管，给出约 50% 的强度改善，参见图 15。

[0089] 在另一实施方案中，弹性体纳米管纤维组合物，特别是从通常称为天然或合成橡胶或者橡胶化合物（添加了如碳或硅的填料）的弹性体制成的材料，包括其中所述纤维表面改性剂或表面活性剂是化学或物理（或二者皆有）键合到化合物中的弹性体和 / 或隔离的纤维或填料上。

[0090] 在另一实施方案中，材料-纳米管纤维组合物包括，其中纤维表面改性剂或表面活性剂化学键合到材料和 / 或纤维。作为实例，油胺（1-氨基-9-十八碳烯）可与含羧基的碳纳米管反应以制得酰胺。向含有乙烯基的聚合物材料如苯乙烯-丁二烯加入酰胺改性的碳纳米管纤维，然后加入包含如过氧化物或硫的交联剂，含乙烯基的聚合物可共价键合到酰胺官能化的碳纳米管。

[0091] 在另一实施方案中，所述至少部分或全部表面改性的纤维进一步与至少一种环氧树脂混合或共混以形成环氧树脂纳米管纤维组合物。在该实施例，氧化的碳纳米管在高温下利用超声仪和机械搅拌器被分散到双酚 F 型环氧树脂中。环氧树脂利用四乙基四胺在 110°C 下固化 2 小时。拉伸测试的结果示出在表 2 中。

[0092] 表 2

[0093]

样品	% CNT	模量 psi	应力 bk	Elong BK %
双酚 F	0	152330	10040	10.7
双酚 F + 0.4wt% 纤维	0.4	194190	12275	12

[0094] 本发明的材料-碳纤维复合材料的疲劳特性也表现出的疲劳裂纹失效抗力为不含碳纳米管的材料的疲劳裂纹失效抗力的至少 2 至约 20 倍。用于疲劳裂纹失效抗力的通常测试程序是取用狗骨样品并在样品长度的中间引入 1/10 样品宽度的剃刀刻痕。试样受到小于屈服应力的最大应力在单调载荷下确定的振荡直至破裂。记录在给定载荷历史下破裂的周期数。

[0095] 在另一实施方案中,环氧树脂 / 纳米管纤维之外在至少一个维度上的膨胀系数为不含碳纳米管的环氧树脂在相同的维度上的至少 $2/3$ 至 $1/3$ 。以下是示例性的实例, Dow Chemical Co. 的一种脂环族环氧树脂 ERL4221, 与 1wt% 本发明的氧化纤维混合。然后, 其与 Dow Chemical Co. 的酸酐 EGA100 在 180°C 下混合并固化 2 小时。所述板给出穿过厚度的线性热膨胀系数 $4.5 \times 10^{-5} \text{m/m/}^{\circ}\text{C}$, 而相似固化但不含碳纳米管纤维的对照例给出 $8.4 \times 10^{-5} \text{m/m/}^{\circ}\text{C}$ 的值。

[0096] 在另一实施方案中, 纳米管纤维进一步与至少一种材料和无机纳米板混合或共混和 / 或声处理以形成材料纳米管纤维和纳米板组合物。所述材料可以是弹性体、热塑性和热固性材料。所述纳米板可以是例如粘土、含过渡金属的磷酸盐或石墨烯结构。所述纳米板的单个板厚度为小于 20nm。所述本发明的纳米管纤维可以分散在单个纳米板之间。

[0097] 本公开的氧化和剥离的碳纳米管受益于独立的碳纳米管提供的物理性质, 所述物理性质在碳纳米管聚集成束时则并不明显。例如, 在各种实施方案中, 氧化和剥离的碳纳米管可能有利地用在广泛的应用范围, 包括电容器、电池、光电、传感器、膜、静电消散、电磁屏蔽、视频显示器、药品和医疗器械、高分子复合材料、各种粘合剂和气体储存容器。在各种实施方案中, 氧化和剥离的碳纳米管还可用在制造和组装技术中, 包括例如喷墨印刷、喷涂、涂料、熔融挤出、热成型、吹塑成型、膜吹制、起泡和注射成型。

[0098] 附加实施例

[0099] 下文示出的各种实施方案涉及碳纳米管。特别是, 在各种实施方案中, 成束的碳纳米管可根据本文所述的方法而解开, 以生产剥离的碳纳米管固体。解开的碳纳米管可以由任意已知的方法制备, 例如化学气相沉积、激光烧蚀和高压一氧化碳合成 (HiPco)。成束的碳纳米管可以在各种形式中存在, 包括例如煤烟、粉末、纤维和巴基纸。此外, 成束的碳纳米管可以是任意长度、直径或手性的。碳纳米管基于其手性和壁的数量可以是金属性的、半金属性的、半导体性的或非金属性的。在各种实施方案中, 成束的和 / 或剥离的碳纳米管可包括例如单壁碳纳米管 (SWNT)、双壁碳纳米管 (DWNT)、多壁碳纳米管 (MWNT)、截短的碳纳米管、氧化的碳纳米管、官能化的碳纳米管及其组合。本领域普通技术人员将认识到, 下文涉及的利用特定类型的碳纳米管的任意具体实施例, 可以在本公开的精神和范围内与利用其他类型的碳纳米管的等价地实行。

[0100] 本公开的官能化的碳纳米管通常涉及上述任意碳纳米管类型的化学改性。这种改性可包括纳米管端部、侧壁或两者均有。化学改性可能包括但不限于共价键合、离子键合、化学吸附、插层、表面活性剂的相互作用、聚合物包裹、切割、溶剂化作用及其组合。在一些实施方案中, 碳纳米管可以在剥离前官能化。在其他的实施方案中, 碳纳米管在剥离后官能化。

[0101] 在一些实施方案中, 碳纳米管可与电活性材料进一步缔合或官能化。在一些实施方案中, 电活性材料可以是过渡金属氧化物, 例如 Ru、Ir、W、Mo、Mn、Ni 和 Co。在一些实施方案中, 电活性材料可以是导电聚合物, 例如聚苯胺、聚乙烯吡咯或聚乙炔。在一些实施方案中, 电活性材料可以是连结到碳纳米管上的一个纳米颗粒或多个纳米颗粒。例如, 在一些实施方案中, 电活性纳米颗粒可包括如下材料: SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硅纳米管、硅纳米颗粒和它们的各种组合。由电活性材料缔合或官能化的碳纳米管可特别有利于包含导电性的应用。

[0102] 本文涉及碳纳米管的任意实施方案也可在本公开的精神和范围内改性以替代其

他管状纳米结构,包括例如无机或矿物纳米管。无机或矿物纳米管包括例如硅纳米管、氮化硼纳米管和含在碳纳米管中含有杂原子取代的碳纳米管。在各种实施方案中,纳米管可能包括元素,例如碳、硅、硼和氮。在更多的实施方案中,无机或矿物纳米管还可能包含金属或非金属元素。例如,在一些实施方案中,无机或矿物纳米管可能与金属、有机化合物和无机化合物缔合。缔合可以在无机或矿物纳米管的内部或外部。外部缔合可以是物理缔合,例如范德华缔合。这些材料的外部缔合还可以包括离子或共价键合到碳纳米管。

[0103] 在各种实施方案中,本公开描述了包含剥离的碳纳米管的组合物。剥离的碳纳米管不是分散在连续的基体内,所述基体使碳纳米管维持在剥离的状态。示例性的连续基体包括,例如使碳纳米管至少部分地或基本上维持在剥离状态的溶液或聚合物基体。在各种实施方案中,剥离的碳纳米管包括碳纳米管簇。本公开剥离的碳纳米管以此区别于目前本技术领域中已知的剥离的碳纳米管,所述目前本领域中已知的剥离的碳纳米管一旦从溶液中移除可能会再次团聚。

[0104] 本公开的剥离的碳纳米管受益于独立的碳纳米管提供的物理性质,所述物理性质在碳纳米管聚集成束时则并不明显。例如,在各种实施方案中,剥离的碳纳米管可有利地用于广泛地应用中,包括电容器、电池、光伏、传感器、膜、静电消散、电磁屏蔽、视频显示器、药品和医疗器械、高分子复合材料、气体储存容器。在各种实施方案中,剥离的碳纳米管也可用于制造和组装技术中,包括例如喷墨印刷、喷涂、涂料、熔融挤出、热成型、吹塑成型和注塑成型。

[0105] 在各种实施方案中,剥离的碳纳米管可以是单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管和它们的各种组合。在一些实施方案中,碳纳米管可以是全长的碳纳米管。

[0106] 在一些实施方案中,碳纳米管基本无催化剂残余、非纳米管碳和它们的各种组合。在一些实施方案中,碳纳米管经过纯化去除催化剂残余和费纳米管碳。该纯化既可发生在碳纳米管剥离之前,也可发生在之后。

[0107] 在各种实施方案中,剥离的碳纳米管通常直径为约 0.7nm 至约 20nm。单壁碳纳米管的直径通常为约 0.7nm 至约 10nm,而多壁碳纳米管的直径通常大于约 10nm 且在一些实施方案中直径高至约 100nm。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管的直径为约 1nm 至约 10nm。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管的直径为约 10nm 至约 100nm。

[0108] 碳纳米管的长度在一些实施方案中在约 500nm 至约 10mm 之间变化,在一些实施方案中在约 500nm 至约 1mm 之间变化,在一些实施方案中在约 500nm 至约 500 μ m 之间变化,在一些实施方案中在约 500nm 至约 1 μ m 之间变化,以及在其各种子范围间变化。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管的平均长度与其生产自的成束碳纳米管之间没有明显的不同。即,在一些实施方案中,碳纳米管是全长的碳纳米管,在剥离过程中没有变短。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管从成束的碳纳米管制得,且剥离的碳纳米管比成束的碳纳米管具有更窄的长度分布。即,剥离的碳纳米管的长度的子范围可从成束的碳纳米管长度分布的集合中获得。

[0109] 碳纳米管的长度与直径的比例(长径比)在一些实施方案中为至少约 60,且在其他的实施方案中为至少约 100。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管由成束的碳纳米管制得,且剥离的碳纳米管比成束的碳纳米管具有更窄的直径分布。即,剥离的碳纳米管直径的子范围可从成束的碳纳米管直径分布的集合中获得。

[0110] 在各种实施方案中,剥离的碳纳米管还按照手性区分。例如,在剥离成束的碳纳米管的过程中,可生产特定手性或手性形式范围的剥离的碳纳米管。例如,在一些实施方案中,生产的剥离的碳纳米管可以是金属性的、半金属性的或半导体性的。

[0111] 在一些实施方案中,剥离的碳纳米管可以进一步官能化。官能化既可发生在剥离之前,也可发生在之后。然而申请人预想,相比于成束的碳纳米管,剥离之后官能化可有利于利用剥离的碳纳米管中更大的可用面积。在一些实施方案中,将剥离的碳纳米管官能化以包括粘结到碳纳米管的电话性材料,如上文更详细的阐述。

[0112] 在一些实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管悬浮在含有第一量的纳米晶体材料的溶液中,从溶液中沉淀第一量的剥离的碳纳米管,并隔离第一量的剥离的碳纳米管。

[0113] 在一些实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管分散在含有羟基磷灰石的溶液中,从溶液中沉淀剥离的碳纳米管,并隔离剥离的碳纳米管。

[0114] 在一些实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管分散在含有纳米棒材料的溶液中,从溶液中沉淀剥离的碳纳米管,并隔离剥离的碳纳米管。

[0115] 在一些实施方案中,碳纳米管在隔离剥离的碳纳米管之后可以进一步在对准步骤(alignment step)中取向。在一些实施方案中,剥离的碳纳米管可以成形为如下形式,例如簇、膜、纤维、布、无纺织物或毡。

[0116] 示例性的剥离碳纳米管的过程如下。利用表面活性剂如叔丁基氢氧化铵处理的磷酸锆纳米板可有效地剥离碳纳米管。在水性介质中,将碳纳米管和纳米板短时间声处理以获得完全剥离的碳纳米管。通过控制声处理后混合物离子强度,剥离的碳纳米管可通过非常简单的分离技术获得,例如离心法。离心并分离之后的碳纳米管处于无序但非聚集的状态,且可容易地随着其他表面活性剂的添加而再悬浮。合适的用于再悬浮的表面活性剂包括,例如离子型和非离子型表面活性剂二者,例如聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基磺酸钠和 PLURONICS。阳离子表面活性剂可以用于分散在非极性介质中,如氯仿和甲苯。可以备选地或者与调节离子强度结合地使用如下方法,即,将电势应用于悬浮体中去。

[0117] 尽管上述过程可用于干净地分离单壁碳纳米管,多壁碳纳米管且特别是氧化的多壁碳纳米管由于其较宽范围的离子电势可能无法干净地分离。结果,当使用多壁碳纳米管时,难以从剥离的碳纳米管中实现磷酸锆的分离。此外,磷酸锆特别地难溶于酸(在 6M 的 HCl 中溶解度 = 0.12mg/L),其通常无法通过简单的酸洗去除,即使在隔离剥离的碳纳米管之后。

[0118] 在各种实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法还包括利用含有表面活性剂和一定量的纳米晶体材料的溶液。表面活性剂在碳纳米管技术领域是众所周知的有助于溶解。不受理论或机理约束,申请人认为当表面活性剂被用于制备剥离的碳纳米管的时候,表面活性剂可帮助碳纳米管初始的溶解或悬浮。剥离的碳纳米管的沉淀发生于其后。在本发明的各种实施方案中,表面活性剂可以包括例如十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、或四烷基氢氧化铵。在一些实施方案中,表面活性剂还可以将用于剥离碳纳米管的纳米晶体材料表面改性。

[0119] 通常,剥离的碳纳米管是根据本公开的实施方案制备,即通过从含有纳米晶体材料的溶液中沉淀剥离的碳纳米管。在一些实施方案中,调节溶液的离子强度以促使剥离的

碳纳米管沉淀。在一些实施方案中,调节溶液的电势以促使剥离的碳纳米管沉淀。在一些实施方案中,调节溶液的 pH 以促使剥离的碳纳米管沉淀。

[0120] 在一些实施方案中,剥离碳纳米管的方法包括向碳纳米管悬浮体中加入释放物质 (release species) 以调节离子强度,并沉淀剥离的碳纳米管。在一些实施方案中,可用离子物质 (ionic species) 例如 KCl 溶液来调节离子强度。尽管本领域普通技术人员会认识到应用离子物质调节离子强度的益处,非离子物质如有机化合物也可用于离子强度的调节。在一些实施方案中,可施加电磁场到剥离的碳纳米管的悬浮体,代替或结合用释放物质对离子强度的调节以促使剥离的碳纳米管沉淀。释放物质可以有机的或无机的化合物。

[0121] 沉淀之后,剥离的碳纳米管可以通过简单的分离技术例如离心、过滤或沉降而隔离。分离的剥离的碳纳米管以无序但非聚集的状态存在,可容易地再分散于各种介质例如液体或聚合物熔体中。在一些实施方案中,可通过加入表面活性剂帮助再分散。合适的表面活性剂包括但不限于离子型和非离子型表面活性剂两种,十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠和 PLURONICS。阳离子型表面活性剂主要用于在非极性介质例如氯仿和甲苯中分散。如上文所述,其他类型的分子例如环糊精、多糖、多肽、水溶性聚合物、DNA、核酸、多核苷酸,在一些实施方案中可应用聚合物如聚酰亚胺和聚乙烯基吡咯烷酮来将剥离的碳纳米管再分散。

[0122] 在一些实施方案中,第二量的剥离碳纳米管可从碳纳米管的悬浮体沉淀。例如,在一个实施方案中,向悬浮体添加第二量的纳米晶体材料导致第二量的剥离碳纳米管的沉淀。在一些实施方案中,第一量的碳纳米管和第二量的碳纳米管具有彼此不同的性质,例如不同的平均长度、直径或手性。碳纳米管部分 (fractions) 的反复沉淀可重复任意多次。

[0123] 在一些实施方案中,所述方法还包括从剥离的碳纳米管移除残余的纳米晶体材料。在一些实施方案中,碳纳米管在移除纳米晶体材料后保持剥离。因此,一旦碳纳米管变得完全剥离,它们就不再倾向于变成束。在一些实施方案中,纳米晶体材料可以通过洗涤剥离的碳纳米管而移除。在一些实施方案中,碳纳米管可以用酸洗涤以去除纳米晶体材料。

[0124] 碳纳米管在移除纳米晶体材料之后的再分散性可通过改变表面活性剂的浓度和加入释放物质的速度而控制。因此,再分散性可以通过改变剥离碳纳米管沉淀的速度而控制。换句话说,在一些实施方案中,碳纳米管沉淀的动力学速率影响在移除纳米晶体材料之后的碳纳米管的再溶解速率。

[0125] 在本公开的各种实施方案中,碳纳米管利用纳米晶体材料从成束的碳纳米管剥离,所述纳米晶体材料具有如下晶形,例如纳米棒、纳米板、纳米须,所述纳米晶体材料通过加入能量如声处理而散置在单个的碳纳米管之间。纳米棒包括任意可促使以棒状晶形结晶的无机或有机化合物。纳米须包括任意可促使以须状晶形结晶的无机或有机化合物。在各种实施方案中,纳米晶体材料可以包括例如粘土、石墨、无机结晶材料、有机的结晶材料和它们的各种组合。

[0126] 在一些实施方案中,制备剥离的碳纳米管的方法包括将碳纳米管悬浮于含有羟基磷灰石的溶液中,从溶液中沉淀剥离的碳纳米管,并通过随后的处理隔离剥离的碳纳米管。

[0127] 在各种实施方案中,纳米晶体材料可以是例如羟基磷灰石和羟基磷灰石衍生物。羟基磷灰石衍生物包括例如氟磷灰石。在一些实施方案中,羟基磷灰石具有例如纳米棒、纳米板和纳米须的晶形。在一些实施方案中,该方法还包括从剥离的碳纳米管去除羟基磷灰

石。在一些实施方案中,去除可通过例如在隔离出剥离的碳纳米管之后用酸洗涤剥离的碳纳米管来完成。

[0128] 可以利用各种尺寸的纳米晶体材料来剥离碳纳米管。在一些实施方案中,纳米晶体材料可以在尺寸上等于或大于样品中剥离前存在的最长的碳纳米管。在该实施方案中,剥离的碳纳米管可以在添加释放物质例如 KCl 之后,在不连续的部分中获得。在其他实施方案中,纳米晶体材料的尺寸等于或小于样品中剥离前存在的最长的碳纳米管。在这种情况下,等于或小于纳米晶体材料尺寸的碳纳米管可以从纳米管悬浮体中分离。在各种实施方案中,尺寸较大或较小的纳米晶体材料可以加入到碳纳米管悬浮体中以剥离具有不同碳纳米管尺寸的碳纳米管部分。

[0129] 在各种实施方案中,剥离的碳纳米管进一步纯化以去除杂质,例如残余的金属催化剂和非纳米管碳残余。由于在剥离的碳纳米管中表现出相对较大的表面积,相对于在成束的碳纳米管上进行的类似的纯化,对于剥离碳纳米管,进一步的纯化可更容易地进行。纯化技术包括传统的技术,例如在升高的温度下氧化(例如约 200℃ 至约 400℃)或酸提取,以去除金属杂质。示例性的可用于从剥离的碳纳米管提取金属杂质的酸包括例如各种浓度的盐酸、氢溴酸、硝酸、氯磺酸和磷酸以及它们的各种组合。通常,通过水、有机溶剂或其组合的漂洗从剥离的碳纳米管中去除酸和杂质。在一些实施方案中,超临界流体(例如高压 CO₂, 或烃例如丙烷或丁烷)也可用于从剥离的碳纳米管中去除杂质。

[0130] 在各种实施方案中,生产剥离的碳纳米管的方法还包括用至少一种官能团将剥离的碳纳米管衍生化。衍生化既可发生在剥离发生之前,也可发生在之后。许多衍生化碳纳米管的方法对于本技术领域普通技术人员是已知的。例如,重氮化学可以用来在碳纳米管上引入烷基或芳基,其中任何一个均可以支持进一步官能化。在另外的实施方案中,在氨水中用锂处理纳米管,然后与烷基卤化物反应可以被用于使碳纳米管烷基化。氟化的碳纳米管在催化剂(例如吡啶)的存在下与氨或胺反应可用来通过带有胺的官能团使纳米管官能化。同样地,氟化碳纳米管可以由含羟基基团官能化,其可被官能化以连接醚键的 OR,其中 R 可以是烷基、芳基、酰基、芳酰基的任意组合。此外,R 可以进一步官能化,例如用卤素、硫醇、氨基和其他常见的有机官能团。此外,碳纳米管可以用硫醇、烷基取代的硫醇、芳基取代的硫醇和卤素直接官能化。

[0131] 在一些实施方案中,第一量或第二量的剥离碳纳米管按照物理性质(例如手性、直径或长度)而选择性沉淀。在各种实施方案中,碳纳米管利用纳米板晶形的纳米晶体材料剥离,然后进一步按照手性、纳米管长度或纳米管直径分离。在各种实施方案中,碳纳米管利用纳米棒晶形的纳米晶体材料剥离,然后进一步按照手性、纳米管长度或纳米管直径分离。在各种实施方案中,碳纳米管利用纳米须晶形的纳米晶体材料剥离,然后进一步按照手性、纳米管长度或纳米管直径分离。不管剥离的碳纳米管是如何制备的,在碳纳米管隔离出后,按照手性、长度或直径的分离可能更容易做到。

[0132] 在一些实施方案中,按照手性、长度或直径的碳纳米管的直接分离可通过选择纳米晶体材料和另外试剂的组合而达成。例如,无论是单独使用纳米晶体材料,还是与手性表面活性剂和/或聚合物组合使用纳米晶体材料,均可使剥离的碳纳米管基于长度、直径、类型和官能性(例如氧化态和/或结构缺陷)而分离。

[0133] 在一些实施方案中,碳纳米管的悬浮体还包含手性剂,导致剥离的碳纳米管按照

手性选择性沉淀。手性剂包括例如表面活性剂、聚合物及其组合。手性剂包括分子例如 R, R- 酒石酸, 其已被用于在电动色谱中分离药物的对映体, 和聚乳酸的对映体。在一些实施方案中, 手性剂可以用于从含有碳纳米管手性范围的碳纳米管混合物中分离单一手性的或有限数量的手性结构的剥离的碳纳米管。在一些实施方案中, 手性剂可以是表面活性剂, 其既有助于分散碳纳米管又促进手性分离。手性剂可以缔合或化学键合到碳纳米管表面。在一些实施方案中, 按照手性分离的碳纳米管还按照电子类型 (即金属性的、半金属性的和半导体性的) 分离。

[0134] 通过使用具有规定手性的聚合物和 / 或表面活性剂, 可获得剥离的金属性、半金属性或半导体性的分离的碳纳米管。不受机理或理论的束缚, 申请人认为限定手性的聚合物和 / 或表面活性剂优选地包裹互补手性类型的碳纳米管。通过如上文所述的选择性碳纳米管沉淀, 碳纳米管可以按照手性分离。选择性碳纳米管沉淀既可以在存在纳米晶体材料时发生, 也可以在没有纳米晶体材料时发生。可使用分离技术, 例如溶剂 / 非溶剂添加、共表面活性剂添加和差示温度梯度来选择性地沉淀碳纳米管的手性组。在各种实施方案中, 手性聚合物和 / 或表面活性剂可以是有规立构分子的混合物。通过使用具有低热降解温度的有规立构聚合物 (例如聚碳酸亚丙酯), 隔离的、剥离的碳纳米管可以容易地通过聚合物的热降解而回收。例如, 聚碳酸亚丙酯可在小于约 300 °C 时热降解而不损害碳纳米管。在更多的实施方案中, 有规立构的分子可以是溶于烃溶剂 (例如甲苯或萘烷) 中的混合物。示例性的有规立构聚合物包括例如无规立构聚苯乙烯、等规立构聚苯乙烯、间规立构聚苯乙烯、右旋和左旋聚乳酸、右旋和左旋聚碳酸亚丙酯等。此外, 聚合物中的碳纳米管可以通过本领域普通技术人员已知的各种方法而定向排列。

[0135] 通过使用手性聚合物按照手性分离碳纳米管的技术还可以扩展到用于连续分离的层析柱。例如, 包裹在手性聚合物中的碳纳米管可以应用到层析柱, 然后按照手性分离。或者, 无手性剂的剥离碳纳米管悬浮体可以应用到具有手性固定相的层析柱。在替代的实施方案中, 按照手性的分离是由于手性固定相与各种碳纳米管手性之间的选择性相互作用。

[0136] 在更进一步的实施方案中, 无论是具有还是没有包层手性聚合物和 / 或表面活性剂的剥离碳纳米管均可通过向剥离碳纳米管的溶液中施加电势按照电子类型而分离。例如, 剥离的金属性碳纳米管可以向着电势迁移以收集和分离。

[0137] 在本公开的一些实施方案中, 公开了不使用纳米晶体材料而生产剥离碳纳米管的替代方法。在一些实施方案中, 生产剥离碳纳米管的方法包括制备在超酸中的碳纳米管溶液, 并以过滤器过滤溶液以收集过滤器上的剥离碳纳米管。在一些实施方案中, 超酸是氯磺酸或硝酸体系。

[0138] 过滤剥离碳纳米管的超酸溶液在过滤器上产出剥离的碳纳米管的簇。在本公开的一些实施方案中, 剥离的碳纳米管簇可以进一步在过滤器上改性。例如, 剥离的碳纳米管簇可以在过滤器上时官能化或用表面活性剂处理以使得碳纳米管维持在剥离的状态。此外, 剥离的碳纳米管可以根据上文所述的任意用于进一步处理剥离碳纳米管的方法来处理。

[0139] 通过上文所述技术制备的剥离碳纳米管通常比采用现有技术剥离的碳纳米管长。例如, 如前文所述, 其他的分离技术导致碳纳米管的损坏和缩短的碳纳米管长度。在一些应用中, 特别是涉及导电或机械加固中, 较短的碳纳米管可能无法提供足够的导电性或结构

加固。例如,通过含有至少部分的较长的碳纳米管存在于电气装置(如储能装置),可以在碳纳米管体积部分获得较高度度的连通性。此外,相对于由较短碳纳米管制得的聚合物复合材料,较长的碳纳米管可以增加聚合物复合材料的韧性。

[0140] 本公开还涉及改善的储能装置,且特别是具有含剥离碳纳米管部件的超级电容器和电池。改善的储能装置包括部件,例如含有剥离碳纳米管的隔板和电解质、集电器、电极、绝缘体。所述改善的储能装置具有高能量密度和功率密度,以及更好的放电和充电容量。改善的储能装置具有至少两个电极,至少其中一个电极含有剥离的碳纳米管。改善的储能装置还包括电介质或电解质,每个任选的包含碳纳米管。

[0141] 图1示出了法拉第电容器基本要素的示例性布置。如图1所示,集电器1和5与电极2和4接触,其通过电极3分隔。在本公开的一个实施方案中,电极2和4的至少其一含有剥离的碳纳米管。在各种实施方案中,集电器1和5可以是金属,例如铜或其他高导电的金属。在一些实施方案中,集电器可含有导电的剥离碳纳米管。例如,在一个实施方案中,碳纳米管可以是全长剥离的碳纳米管。在一些实施方案中,碳纳米管可以是分离的金属性碳纳米管。在各种实施方案中,电极2和4的至少其一含有剥离的碳纳米管。

[0142] 图2示出了电双层电容器基本要素的示例性布置。如图2所述,集电器11和17与电极12和16接触,且电解质13和15与电极12和16接触。非导电性的隔板14将电解质13和15分离,且可让在电极12和16之间流动的离子透过。在一些实施方案中,集电器11和17可以是金属的,例如铜等导电金属。在一些实施方案中,集电器11和17含有剥离的碳纳米管。在一些实施方案中,碳纳米管可以是分离的金属性碳纳米管。电极12和16中的至少其一含有剥离的碳纳米管。电解质12和16可以与电极2和6完全混合,或他们可沿一个面(如平面)接触。在各种实施方案中,非导电性的隔板4可以含有非导电性的碳纳米管。在各种实施方案中,隔板4可以由多孔聚乙烯或玻璃纤维毯制成。在各种实施方案中,电解质13和15可以含有剥离的碳纳米管,其在一些实施方案中可以是剥离的导电碳纳米管。在各种实施方案中是导电性纳米管。

[0143] 图3示出了电池基本要素的示例性布置。如图3所示,电极21和23与电解质22接触。电解质22在电极21和23之间传送离子。在一个实施方案中,离子是金属离子,例如锂离子。因此,本公开描述了含有剥离碳纳米管的锂电池。在一些实施方案中,至少一个电极含有剥离的碳纳米管。在一些实施方案中,电解质含有剥离的碳纳米管。

[0144] 在本公开的各种实施方案中,含有剥离碳纳米管的储能装置是电池,其具有至少两个电极和与所述至少两个电极接触的电解质。至少一个电极含有剥离的碳纳米管。

[0145] 在储能装置的一些实施方案中,剥离的碳纳米管是多壁碳纳米管。在一些实施方案中,至少一个含有剥离碳纳米管的电极是阳极。

[0146] 在储能装置的各种实施方案中,电极可以含有分散在聚合物或粘性液体中的剥离碳纳米管。在形成电极之后,在各种实施方案中,其可层压到另一个介质,例如电介质或电解质。

[0147] 在各种实施方案中,储能装置的电解质可以是固体或液体。电解质通常经过选择以使得内部电阻最小化。含水电解质如氢氧化钾或硫酸通常应用于传统电池和电容器中。由于水的1.24伏特的低电化学分解电压,这些类型的电解质的能量密度受到限制。有机电解质(例如有机碳酸酯和四烷基铵盐)提供良好的溶解性和合理的导电性。通常,有机电

解质比含水电解质具有较低的导电性,但是它们可在高电压下工作,例如高至约 5 伏特。其他的电解质可以是聚合物-凝胶类型,例如聚氨酯-过氯酸锂-聚乙烯醇-KOH-H₂O 和相关体系。有机电解质(例如四乙铵四氟硼酸盐和四丁铵四氟硼酸盐)可以同时作为电解质和表面活性剂,所述表面活性剂在电解液含有碳纳米管的实施方案中用于分散和剥离碳纳米管。电解质盐还可以用于分散碳纳米管或维持剥离的碳纳米管在剥离的状态。

[0148] 在储能装置的一些实施方案中,剥离的碳纳米管用电话活性材料改性。在一些实施方案中,电话活性材料是过渡金属或过渡金属氧化物。电话活性过渡金属包括例如 Ru、Ir、W、Mo、Mn、Ni 和 Co。在一些实施方案中,电话活性材料可以是导电聚合物,例如聚苯胺、聚乙炔和聚乙烯吡咯。在一些实施方案中,电话活性材料是连结到剥离碳纳米管的纳米材料。在一些实施方案中,纳米材料可以是例如 SnO₂、Li₄Ti₅O₁₂、硅纳米管、硅纳米颗粒和它们的各种组合。

[0149] 在其他各种实施方案中,本公开描述了适用于储能装置的含有剥离碳纳米管的层结构。例如,可利用通过多层模具或多层发生器共挤出含有剥离碳纳米管的液体或熔体来制备本公开的储能装置。在储能装置中,所得的层结构可被堆叠并串联以给出更高的电压。在其他的实施方案中,储能装置的部件可以从剥离碳纳米管的溶液通过溶剂浇铸、喷涂、浆料铺展(paste spreading)、压缩拉伸(compression stretching)或它们的组合来加工。

[0150] 在一些实施方案中,本公开还涉及电双壁(electrical double-wall)电容器的离子扩散隔板。在各种实施方案中,隔板含有非金属性单壁碳纳米管。在一些实施方案中,储能装置的绝缘体含有非金属性的单壁碳纳米管。在一些实施方案中,当绝缘体含有碳纳米管时,绝缘体/碳纳米管混合物的介电常数大于单独绝缘体的。

[0151] 在各种实施方案中,剥离的碳纳米管可以在形成电极上排列,以用于储能装置。在一些实施方案中,所述排列可以发生在熔融挤出中。

[0152] 在一些实施方案中,剥离碳纳米管与本储能装置的电极、电解质或电介质的结合为装置提供了提高的强度和坚固性(strength and ruggedness)。这些特性可以进一步塑造设备在需要的环境下(如高振动或极端热循环环境)的机能。

[0153] 实验实施例

[0154] 下面的实验实施例用以证明本公开的特定方面。本领域普通技术人员应当理解,实施例中描述的方法理解为仅表示本公开的示例性实施方案。根据本发明的公开,本领域普通技术人员应当理解,在特定实施方案的描述中可做很多改变,仍然能在不脱离本公开的精神和范围内获得相似或类似的结果。

[0155] 实施例 A:利用 Zr(HP0₄)₂·H₂O 纳米板和氢氧化叔丁基铵表面活性剂剥离碳纳米管。碳纳米管的分散溶液由下面步骤制得:将 10mg 多壁碳纳米管放入 2mL 的 Zr(HP0₄)₂·H₂O 纳米板和氢氧化叔丁基铵的溶液(5wt%的 Zr(HP0₄)₂·H₂O;1:0.8 比率的 Zr(HP0₄)₂·H₂O:氢氧化叔丁基铵)中。随后将溶液稀释至 30mL,然后声处理 2 小时。溶液稳定至少 24 小时。加入等份量的 0.01M 的 KCl,导致一定量的剥离多壁碳纳米管的沉淀。沉淀的部分通过离心移除。隔离的纳米管的量为初始悬浮的碳纳米管质量的约 1/10。滤出液用另外等份量的 0.01M 的 KCl 处理,导致多壁碳纳米管的第二次沉淀。重复沉淀/离心过程直到基本上所有的纳米管都已从悬浮体中沉淀。

[0156] 实施例 B:利用不同尺寸的 Zr(HP0₄)₂·H₂O 纳米板剥离碳纳米管。重复上文实施例 A 中描述的实验步骤,不同在于纳米板的尺寸约为样品中存在的最长碳纳米管长度的 1/10。

在添加 0.01M 的 KCl 之后的第一次沉淀部分移除之后,加入第二量的不同尺寸的纳米板。第二量的纳米板在加入 0.01M 的 KCl 之后分离出第二量的纳米管。第二次纳米管的沉淀部分具有与第一次沉淀部分不同的长度分布。用逐渐增大的纳米板重复沉淀/离心过程直到基本所有的纳米管都已从悬浮体中沉淀。

[0157] 实施例 C:羟基磷灰石板的合成。受控尺寸的羟基磷灰石纳米板通过下面步骤合成:在室温下将 10g 羟基磷灰石 (Sigma Aldridge 试剂级) 溶解于 400mL 的稀硝酸 ($\text{pH} = 2$) 中,随后非常缓慢地滴加 48mL 的 1% v/v 氢氧化铵。通过显微镜发现在 $\text{pH} = 4$ 和 $\text{pH} = 5$ 时收集的结晶是板状,其纵横比为约 7 至 8,且直径范围 3-15 μm 。图 4 示出了示例性的直径 3-15 μm 的羟基磷灰石板的电子显微照片。增加 1% v/v 氢氧化铵加入的比率会降低平均羟基磷灰石 (HAp) 板的尺寸。

[0158] 实施例 D:羟基磷灰石纳米棒的合成。先将 2g 羟基磷灰石溶于 40mL 含有 3:1 的乙醇:水比率的稀硝酸 ($\text{pH} = 2$) 中。然后将混合物淬入 80mL 的 5vol% 氢氧化铵中,同样 3:1 的乙醇:水比率。所得 pH 为 8.5。得到乳白色,冻状沉淀物。然后在电磁搅拌电炉上在 70°C 至 80°C 加热所得的含有沉淀的混合物 24 小时。其后,过滤羟基磷灰石结晶,用去离子水洗涤并干燥。电子显微照片显示形成了长径比为约 25 且长度在 100-200nm 之间的羟基磷灰石纳米棒。图 5 示出了长度为 100-200nm 的羟基磷灰石纳米棒的电子显微照片。

[0159] 实验 E:利用羟基磷灰石剥离碳纳米管。将 0.5142g 羟基磷灰石纳米棒加入 50mL 水和 0.8280g 氢氧化叔丁基铵 (Sigma Aldrich 试剂级;TBAH;1:1 摩尔比的羟基磷灰石:TBAH) 中。所得混合物在 25°C 声处理 1 小时,然后用去离子水稀释以得到羟基磷灰石含量为 0.2wt% 的溶液。获得多壁碳纳米管 (CNano Ltd;),其作为粉末,含有颗粒尺寸直径为 1-10 μm 的高度缠结的束。发现单个多壁碳纳米管的长度大于 1 μm ,直径为 10-20nm。

[0160] 将 1g 多壁碳纳米管加入到 50mL 体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合物中。混合物放置在超声发生器浴 (Branson 超声发生器,250 型) 中,并氧化 2 小时同时在 25-35°C 声处理。然后利用聚偏二氟乙烯微孔过滤器 (5 μm 孔径) 过滤混合物,随后用去离子水洗涤所得固体直到滤出液的 pH 为 4.5。然后,氧化的多壁碳纳米管在真空中 80°C 干燥 2 小时。

[0161] 样品通过如下制备:向上面制备的羟基磷灰石/TBAH 溶液中加入干燥的多壁碳纳米管以使得碳纳米管羟基磷灰石重量比为 1:1、1:2、1:3、1:4 和 1:5。混合物在室温下声处理 2 小时,然后保持 24 小时。在重量比 1:1 时,一部分多壁碳纳米管作为团聚的颗粒沉淀出来。在 1:2 重量比时,溶液在 24 小时后出现少量多壁碳纳米管颗粒。所有更高重量比率的测试得到在至少 24 小时内稳定分散体。在多壁碳纳米管:TBAH 的重量比为 1:3,而不存在羟基磷灰石的对照实验示出,在 24 小时后多数聚集的碳纳米管沉淀。图 6A 示出了所得的原样接收的多壁碳纳米管的电子显微照片,图 6B 示出了利用羟基磷灰石纳米棒剥离的多壁碳纳米管。

[0162] 通过能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDX) 显示,沉淀的剥离多壁碳纳米管含有残余的羟基磷灰石。图 7A 示出了沉淀的剥离多壁碳纳米管的 EDX 谱。如 EDX 谱所示,强 Ca 和 P 信号显示羟基磷灰石的存在。随后,沉淀的多壁碳纳米管用 50mL 的 1N 硝酸,然后用 250mL 去离子水洗涤,EDX 显示基本去除了所有的羟基磷灰石。图 7B 示出了酸洗后剥离的多壁碳纳米管的 EDX 谱。与此相反,实施例 1 的剥离多壁碳纳米管含有残余的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其不能通过用酸(如硝酸、盐酸或硫酸)洗涤而去除。

[0163] 剥离、沉淀和洗涤后获得非缠结的多壁碳纳米管。图 8 示出了沉淀和洗涤后的剥离多壁碳纳米管的电子显微照片。多壁碳纳米管的剥离同样可以利用羟基磷灰石板进行。

[0164] 实施例 F: 利用浓酸溶液剥离碳纳米管。将 40mg 多壁碳纳米管加入 40mL 的 3 : 1 硫酸 : 硝酸混合物中, 并在 25℃ 声处理 60 分钟。将一滴混合物置于 PVDF 过滤器上并干燥。图 9 示出了从 3 : 1 的 H_2SO_4 : HNO_3 获得的剥离碳纳米管的电子显微照片。如图 9 所示, 通过干燥移除酸后, 剥离状态仍维持。

[0165] 实施例 G: 利用浓酸溶液剥离碳纳米管, 随后添加表面活性剂。在 3 : 1 的硫酸 : 硝酸中 1wt% 的双壁碳纳米管溶液按照前面的描述氧化 2 小时。过滤浓酸溶液以固定双壁碳纳米管之后, 固定的碳纳米管用去离子水洗涤直到废液 $\text{pH} = 4.5$ 。在仍然湿润的时候, PVDF 滤纸和双壁碳纳米管在去离子水中与 0.2wt% 的十二烷基磺酸钠 (SDS) 溶液声处理 30 分钟, 使得双壁碳纳米管的重量与 SDS 的重量比为 1 : 3。混合物至少稳定 24 小时。一滴混合物置于碳带上并干燥用于电子显微镜检测, 其示出了剥离的碳纳米管。图 10 示出了剥离双壁碳纳米管在酸剥离和用十二烷基磺酸钠处理之后的电子显微照片。

[0166] 实施例 H: 含有剥离碳纳米管的环氧复合材料。将 5mg 氧化的多壁碳纳米管放入 10mL 的四亚乙基四胺 (TETA) 中, 加入各种添加的十二烷基磺酸钠 (SDS) 使得多壁碳纳米管和 SDS 的重量比是 5、2.5、1 和 0.33 比 1。混合物在 30℃ 声处理 30 分钟, 并静置。7 天后, 看到 1 : 1 和 1 : 0.33 比率的是稳定不沉淀的。

[0167] 49g 的双酚 F 型环氧树脂与 0.242g 氧化的多壁碳纳米管混合并在 60℃ 声处理 10 分钟。混合物在 25℃ 冷却, 并在 25 英寸 Hg 下脱气 10 分钟。声处理 7g 含有 0.5wt% 氧化碳纳米管和 0.5wt% SDS 的 TETA, 并分别如上文所述脱气。然后, 两种脱气的混合物小心地混合并倒入模子中。模子在 100℃ 固化 2 小时。如上文所述制备不含碳纳米管 (对照例 1) 和含有原样接收的多壁碳纳米管 (对照例 2) 的对照例。

[0168] 表 3 示出了含有剥离多壁碳纳米管的环氧复合材料的机械强度改善。Kq 是切口试样在 0.01 最小初始应变率的拉伸测试断裂前的最大应力。相对疲劳寿命的改善是切口试样的寿命, 所述寿命以直到断裂的周期数计, 其在 1Hz, 约 16.7Mpa 最大拉伸应力, 应力幅为 0.1 (最小应力 / 最大应力)。表 3: 碳纳米管复合材料的机械性能

[0169]

材料	相对 Kq 改善	相对疲劳寿命改善
对照例 1	1	1
对照例 2	1.2	1.1
实施例 1	1.5	4.7

[0170] 实施例 I: 含有剥离的多壁碳纳米管的电容器。对照例 1: 熔化 10g 聚环氧乙烷 (PEO; 1500 分子量), 并加入 1mL 的 4N 氢氧化钾以制备电解质。1wt% 原样接收的多壁碳纳米管加入到电解质混合物中并在超声发生器浴中声处理 15 分钟。大约 2.1g 的混合物倒入直径 6cm 的培养皿的一个部分中, 所述培养皿粘附铜带作为集电器。然后将一张干净的书写字置于熔融的液态电解质上, 并将 2g 电解质倒在纸上, 小心不要在边缘滴下。然后, 插入培养皿的粘附着铜带的另一侧以制备电容器。冷却至室温 15 分钟, 然后利用 HP4282A 电

容测量仪测量电容。所测电容式 0.0645 微法拉。对照例 2:按照对照例 1 制备对照例 2, 不同之处在于用原样接收的石墨烯 (Rice University) 代替多壁碳纳米管。测得的电容是 0.176 微法拉。剥离的碳纳米管电容器:按照对照例 1 制备电容器, 不同之处在于使用氧化的多壁碳纳米管代替原样接收的多壁碳纳米管。所测的电容是 0.904 微法拉, 比对照例 1 改善 14 倍, 比对照例 2 改善 5.1 倍。

[0171] 实施例 J:用铜纳米颗粒修饰的剥离碳纳米管。将 102mg 氧化的多壁碳纳米管加入 100mg 硫酸铜、640mg EDTA 钠、15mg 聚乙二醇、568mg 硫酸钠和 60mL 去离子水中。混合物声处理 10 分钟, 然后加热至 40℃。加入 3mL 甲醛 (37% 溶液) 和 500mg 氢氧化钠将 pH 调成 12.2。混合物在 85℃ 搅拌 30 分钟, 然后利用 5 微米 PVDF 过滤器过滤并用 200mL 去离子水洗涤。图 11 示出了从混合物获得的修饰氧化铜纳米颗粒的剥离碳纳米管的电子显微照片。

[0172] 按照上面叙述, 本领域普通技术人员可容易地确定本公开的本质特征而不脱离其精神和范围, 可作出各种改变和调整以使本公开适应各种应用和条件。上文描述的实施方案旨在仅为示例性的, 不应该被视为对本公开范围的限制, 所述范围在权利要求中定义。

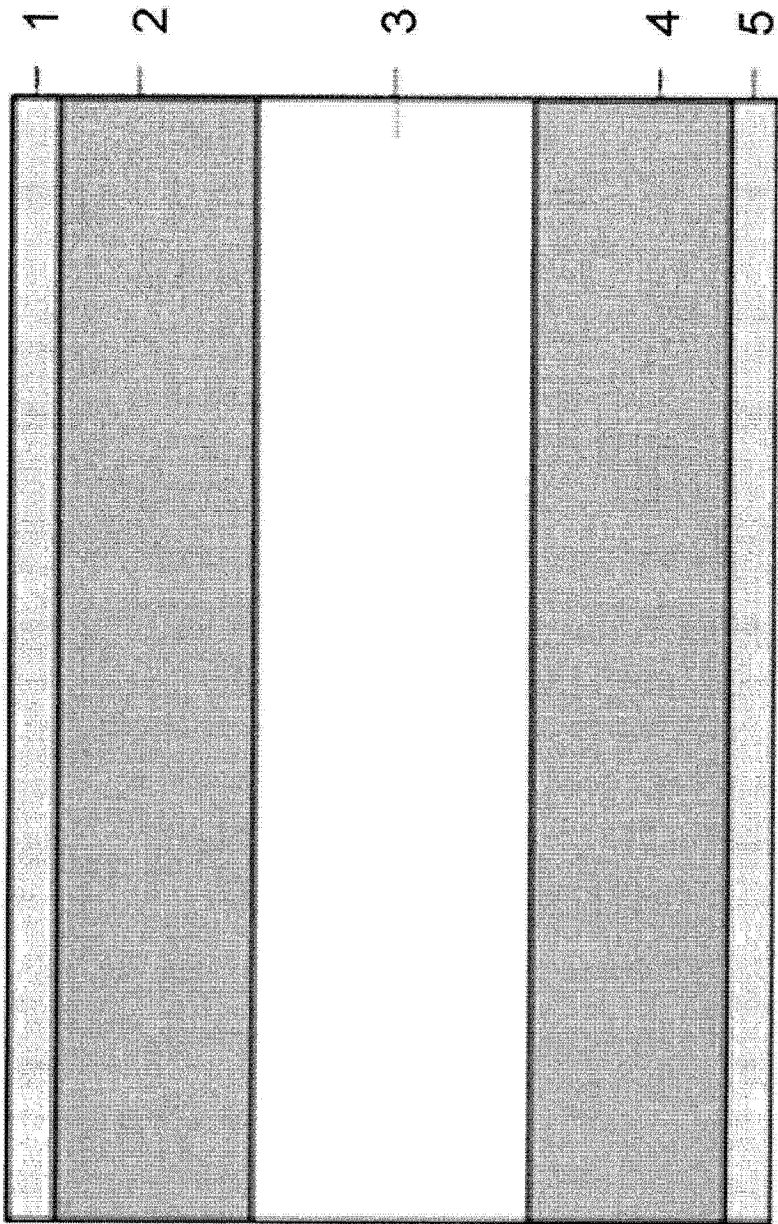


图 1

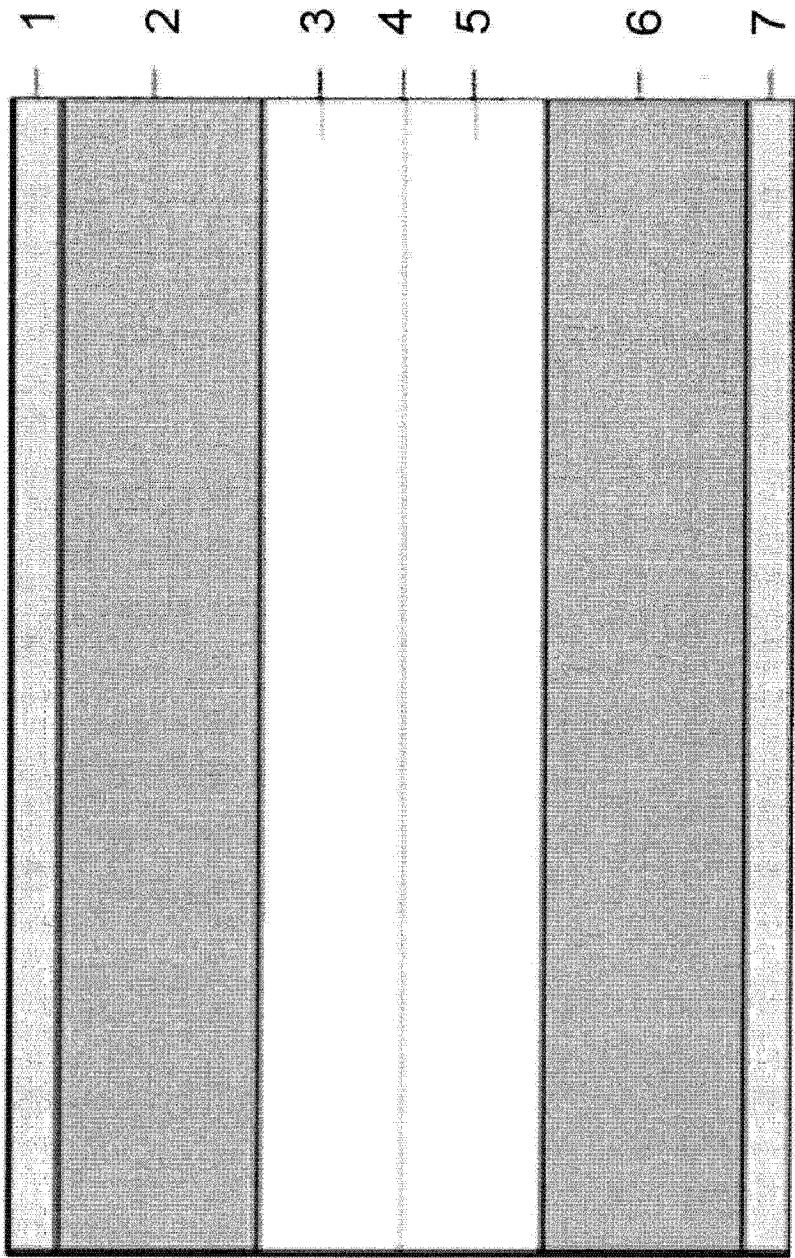


图 2

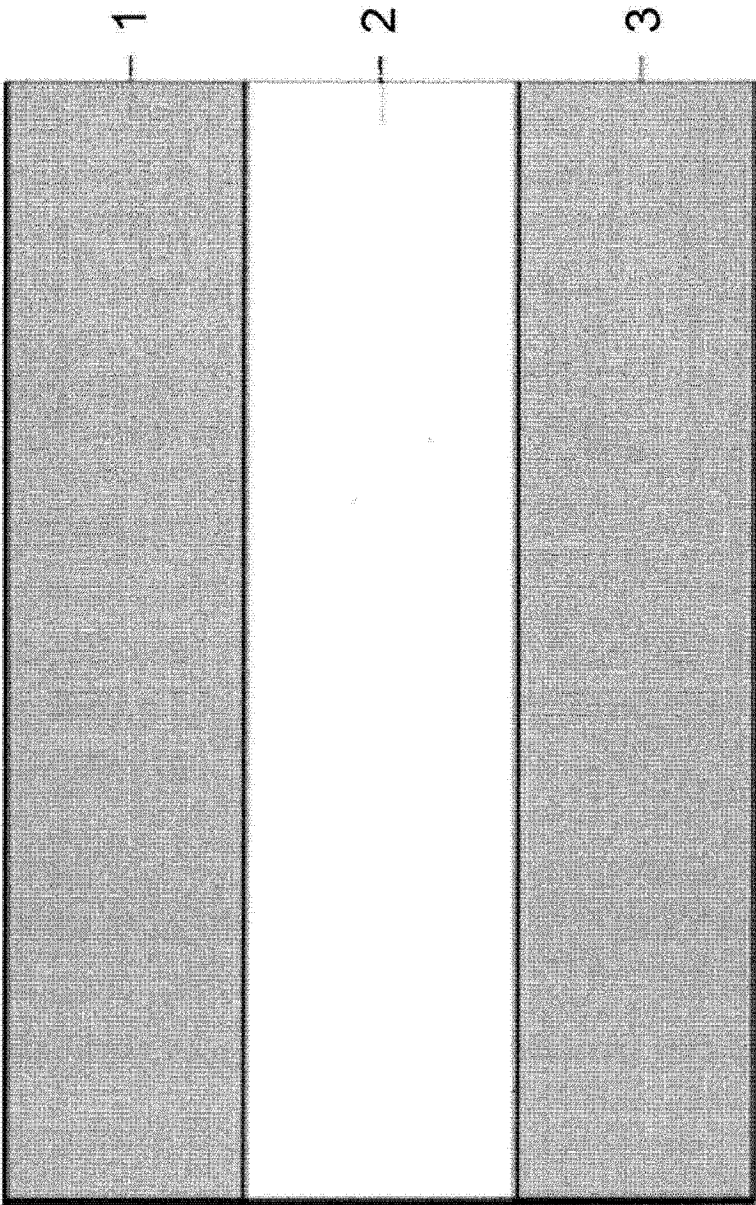


图 3

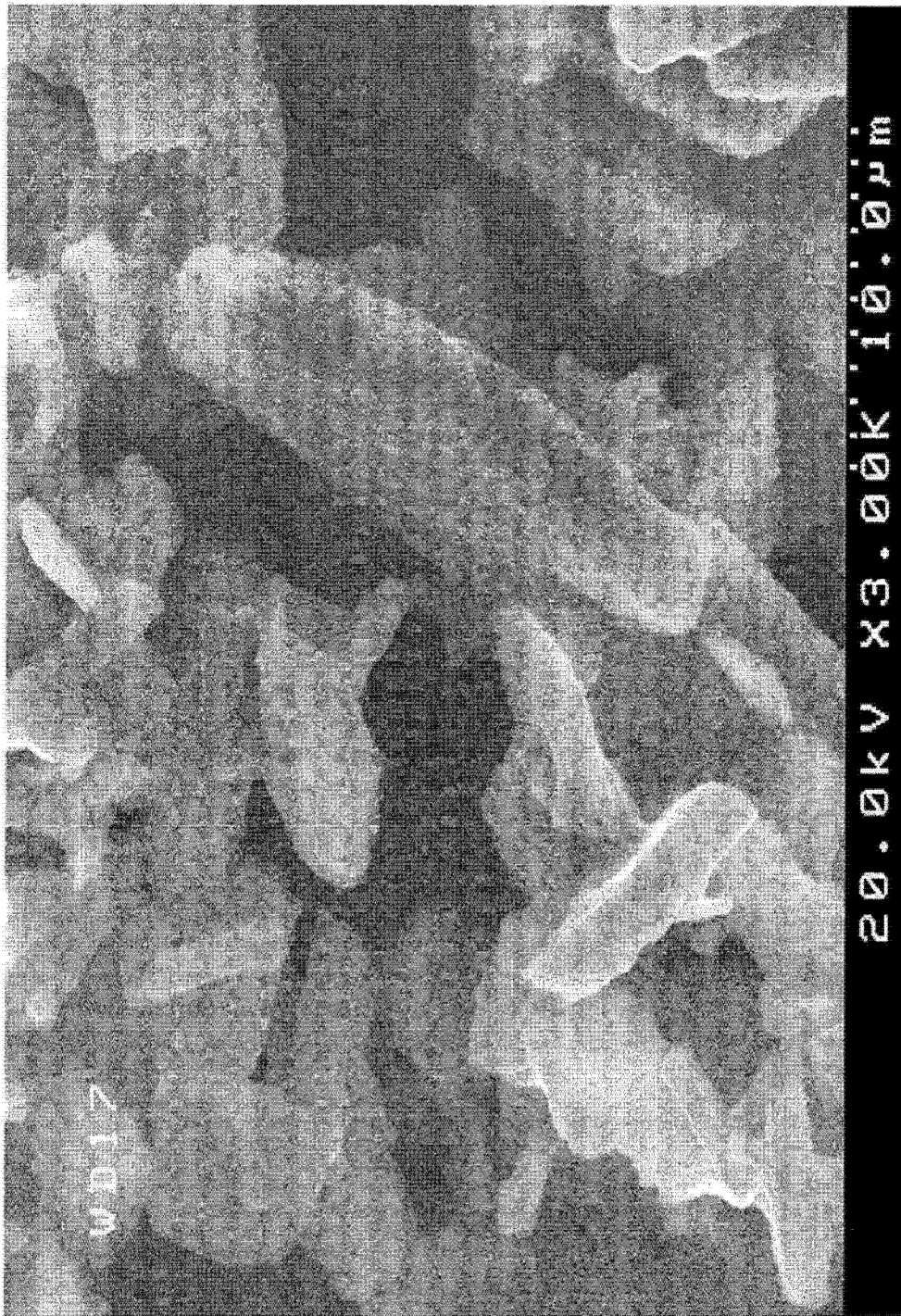


图 4

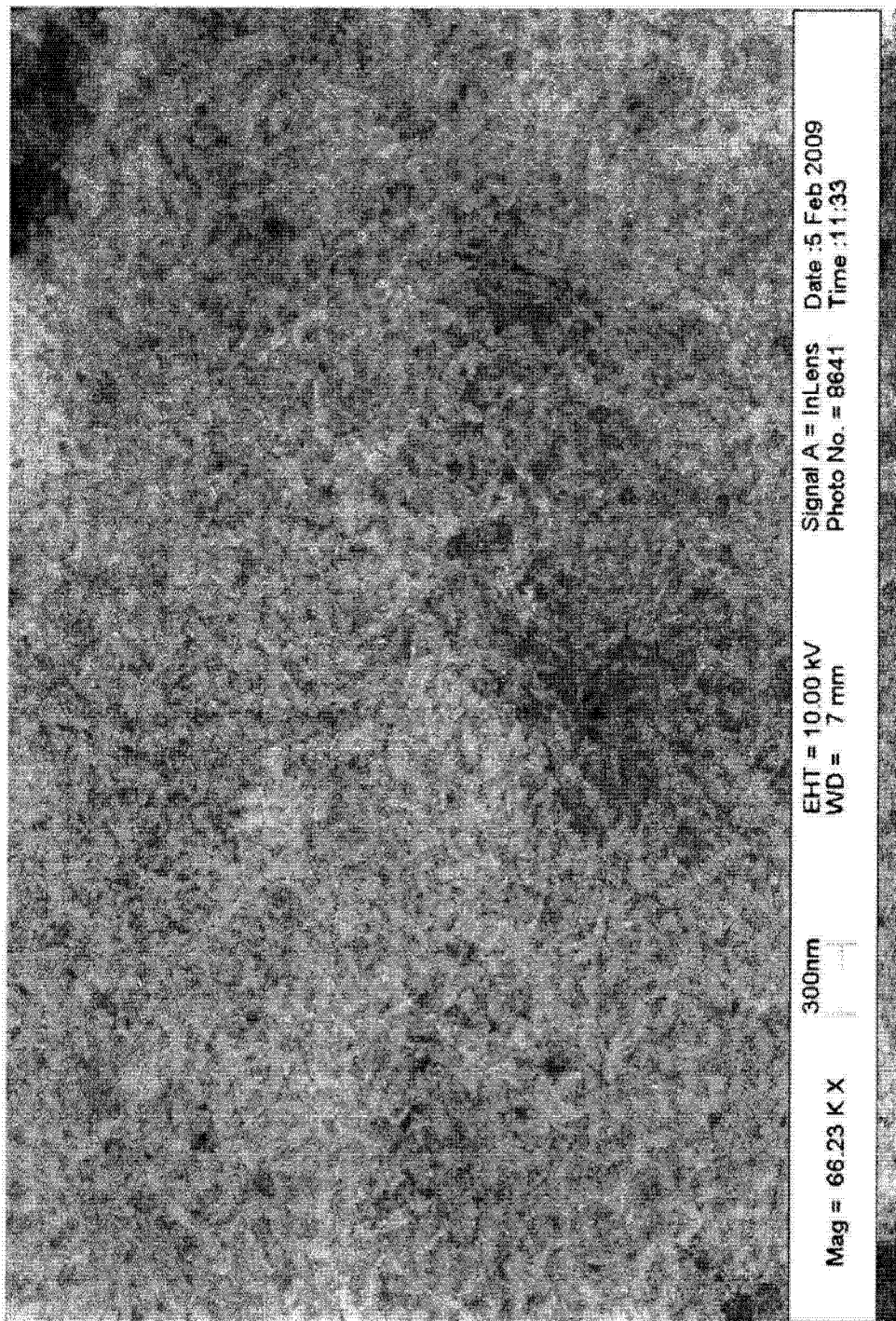


图 5



图 6A

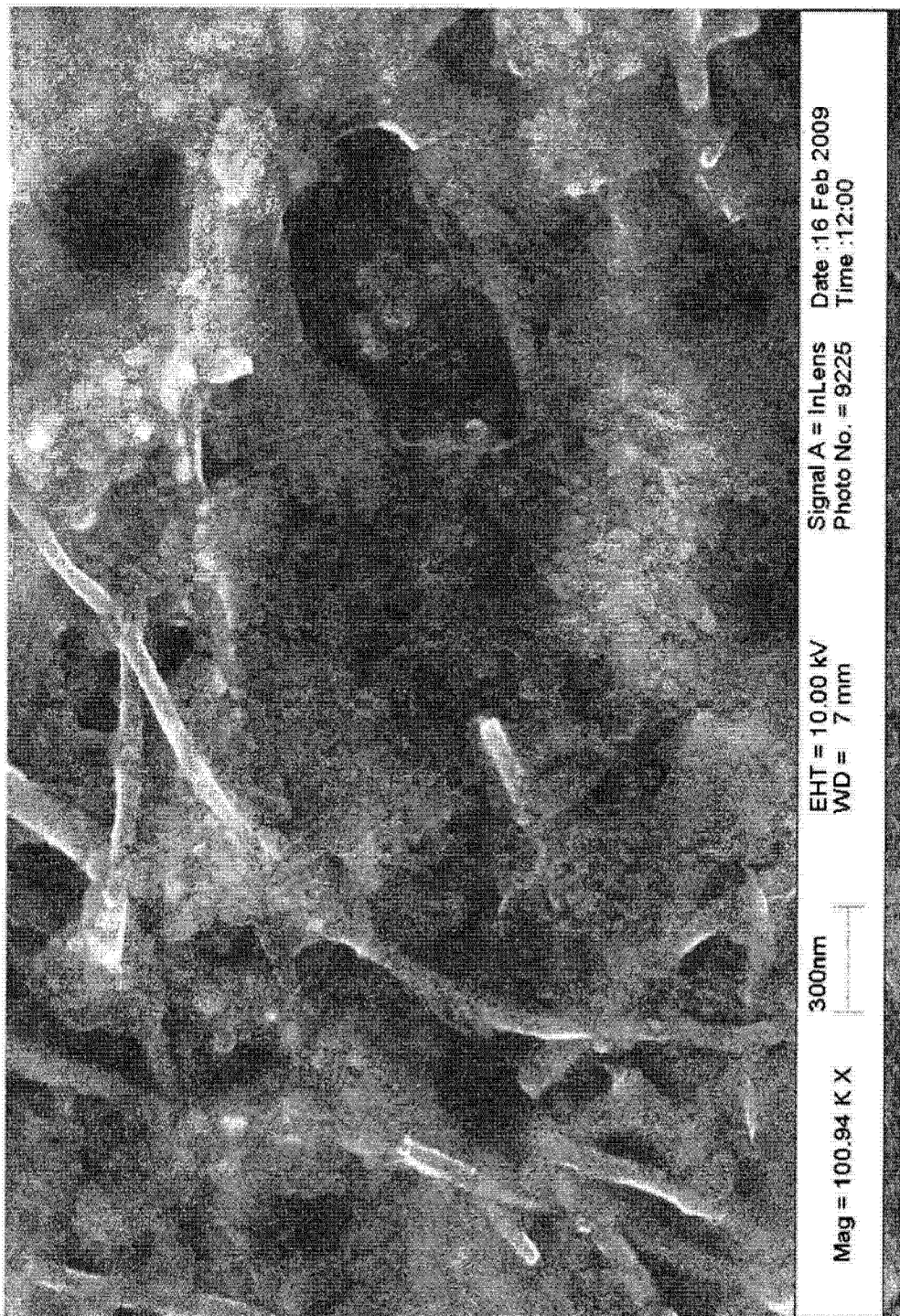


图 6B

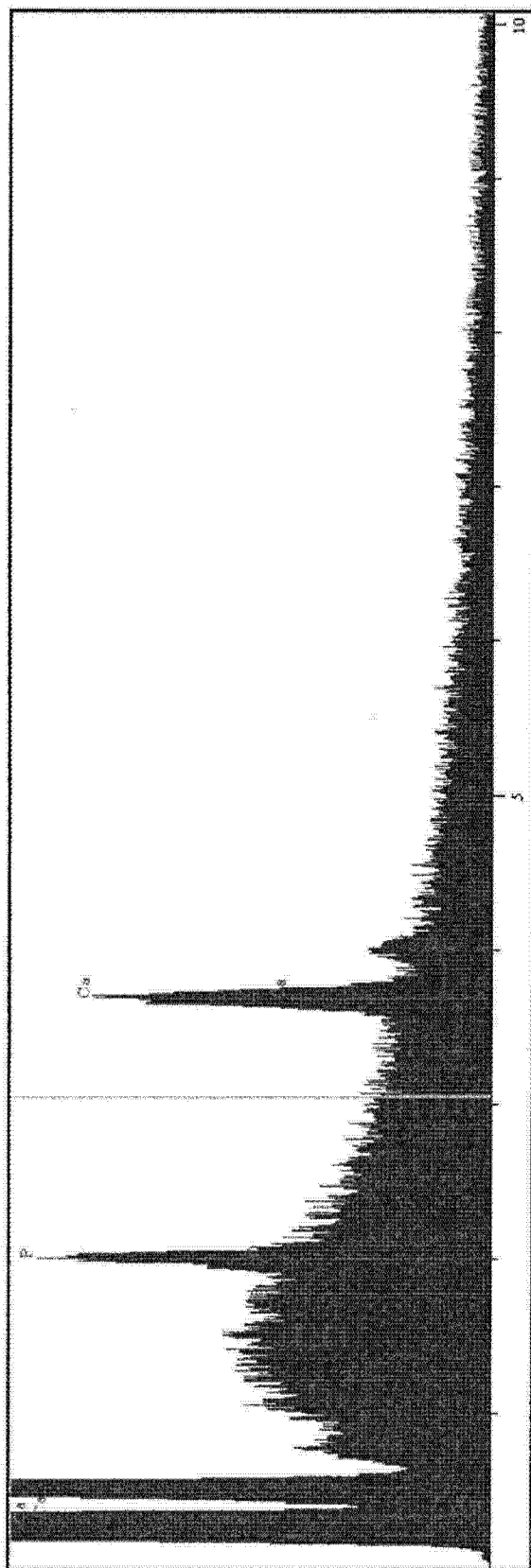


图 7A

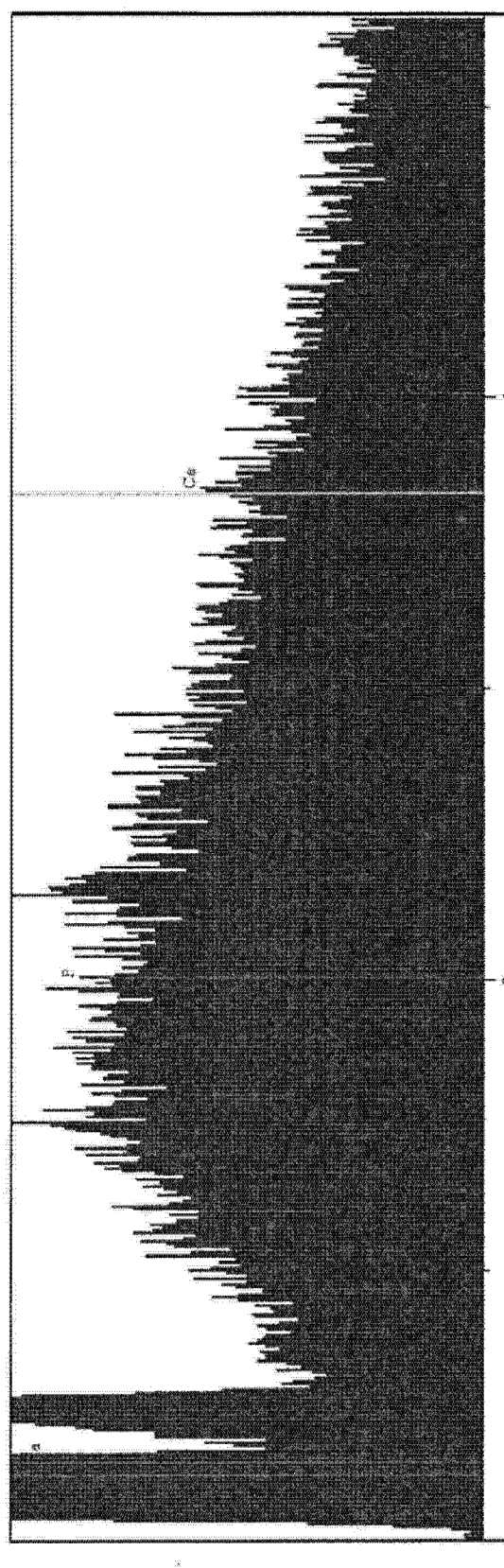


图 7B

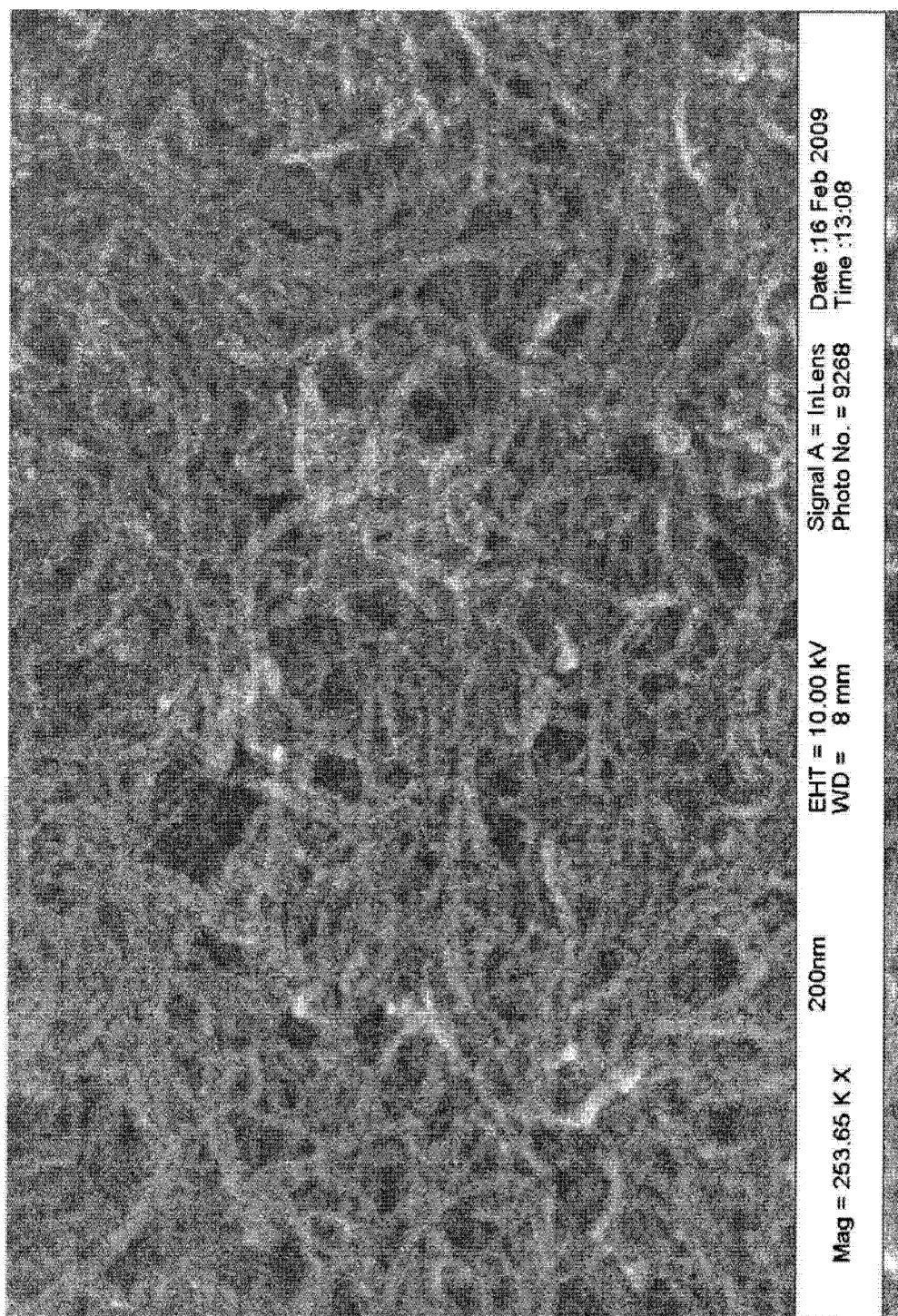


图 8

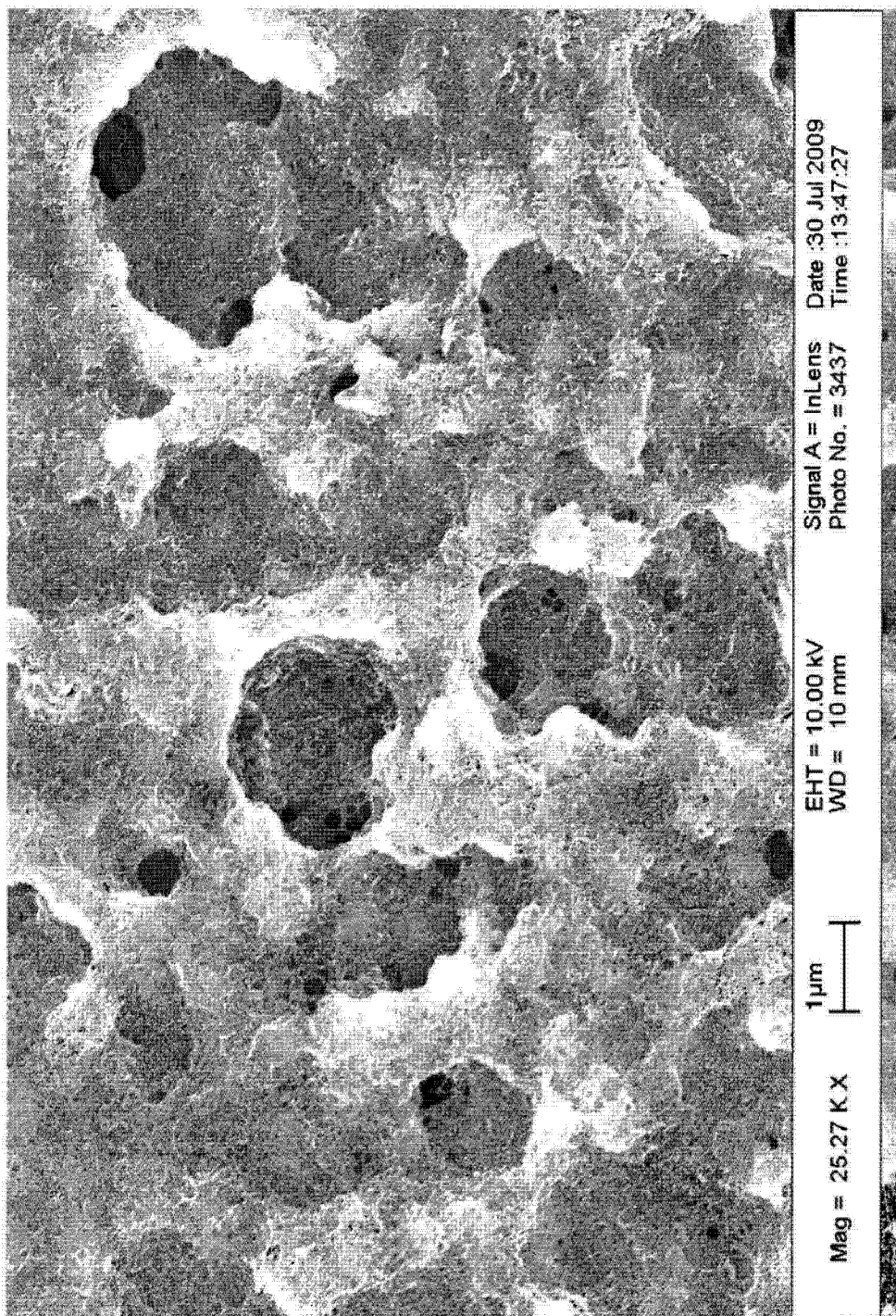


图 9

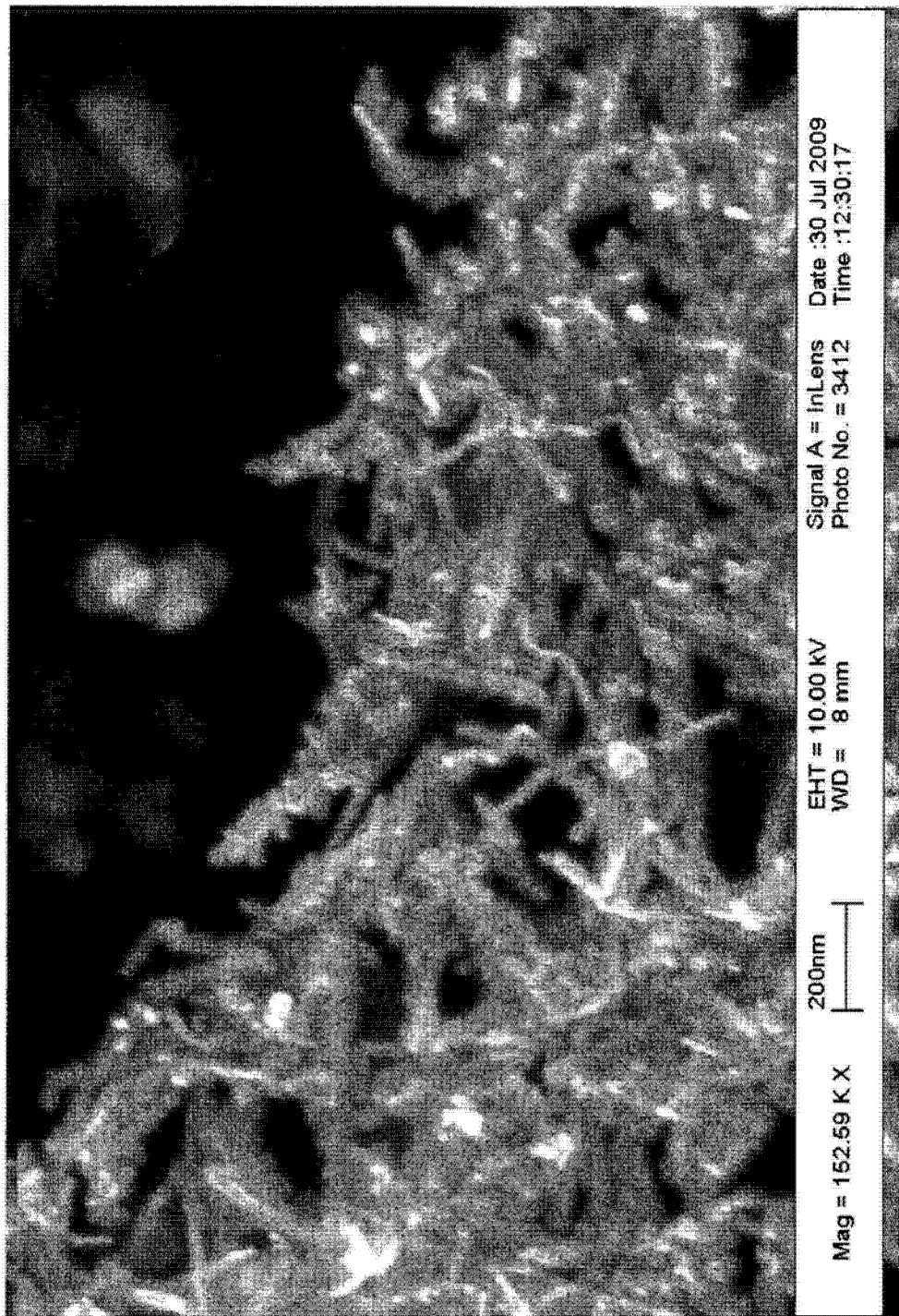


图 10

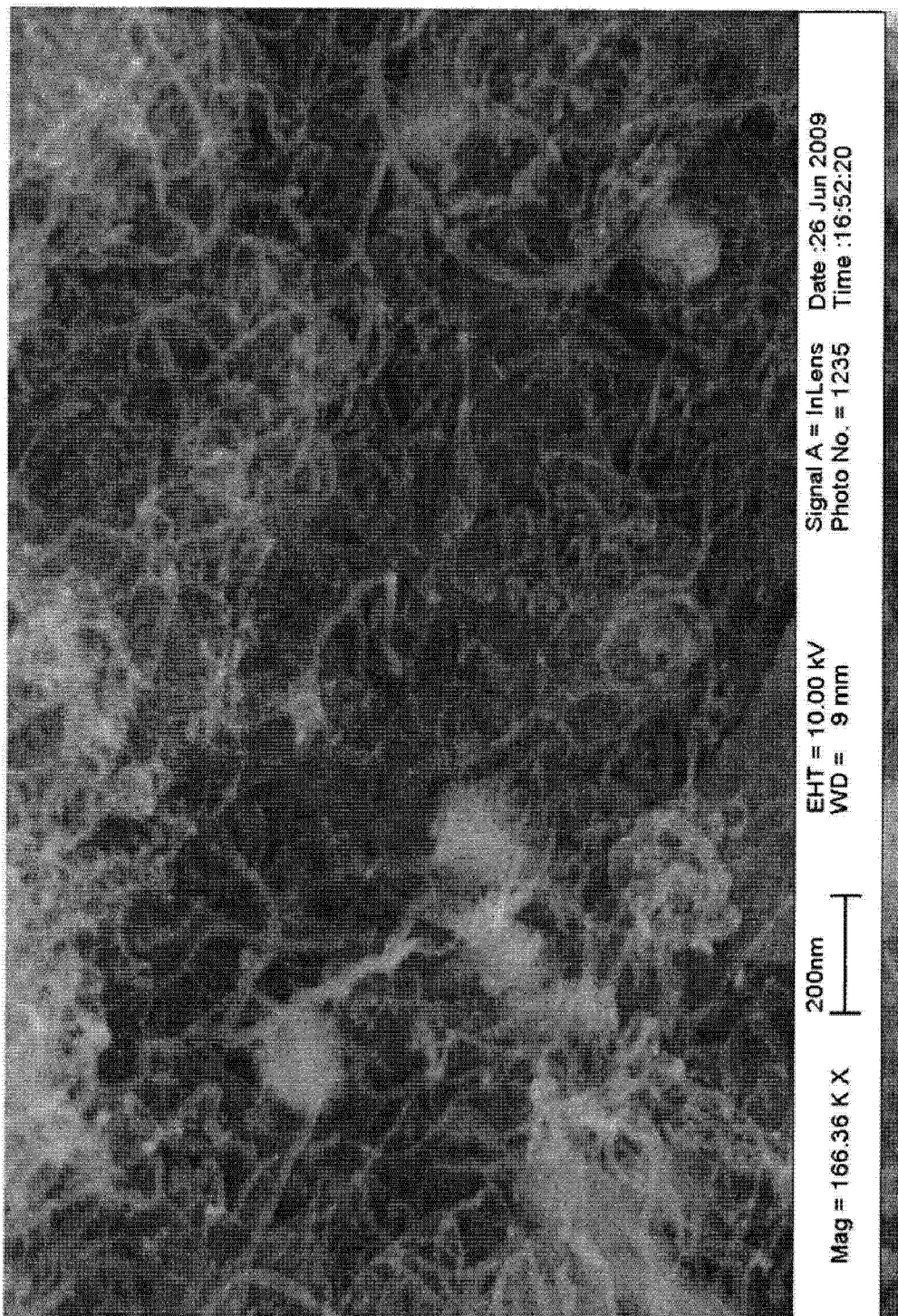


图 11

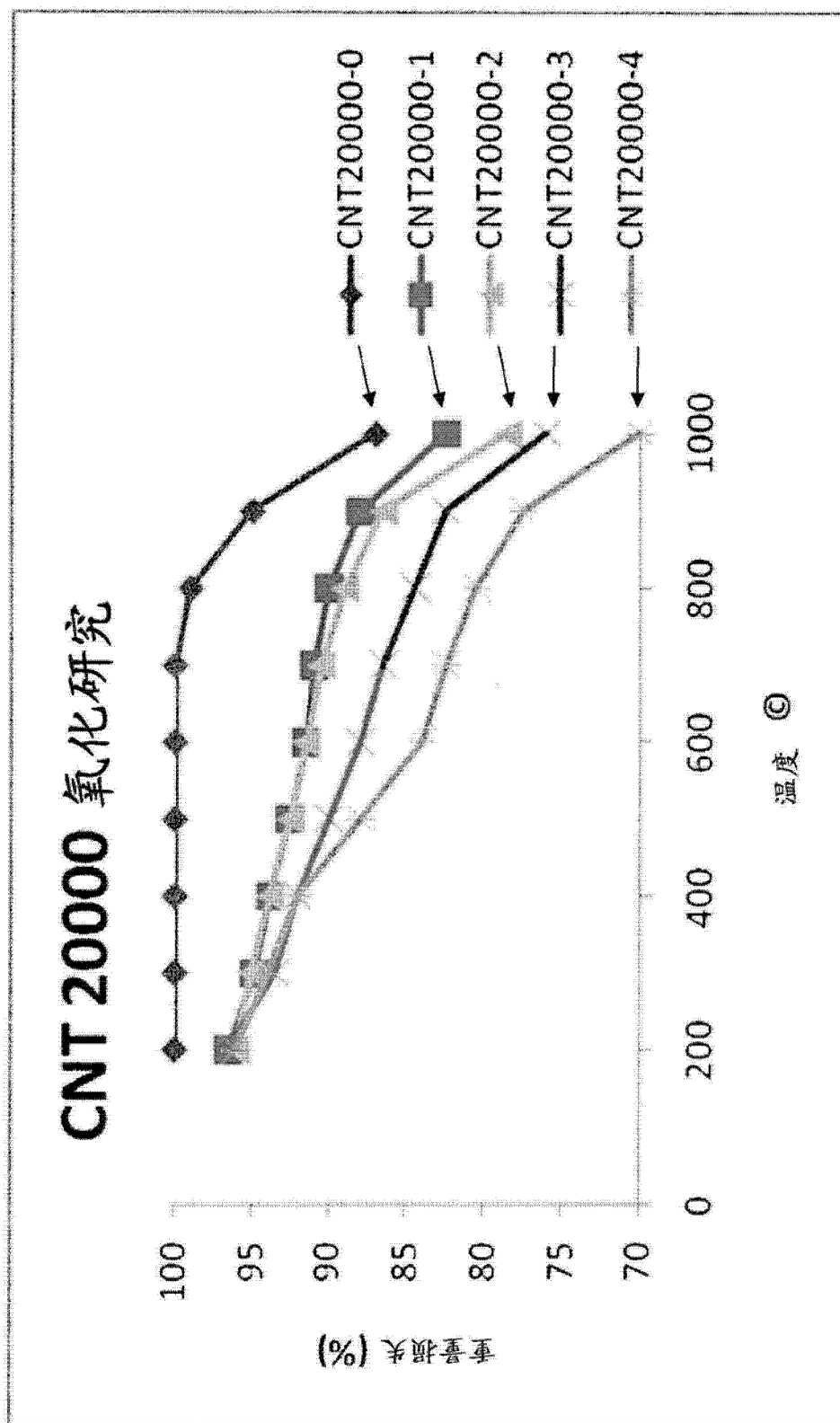


图 12

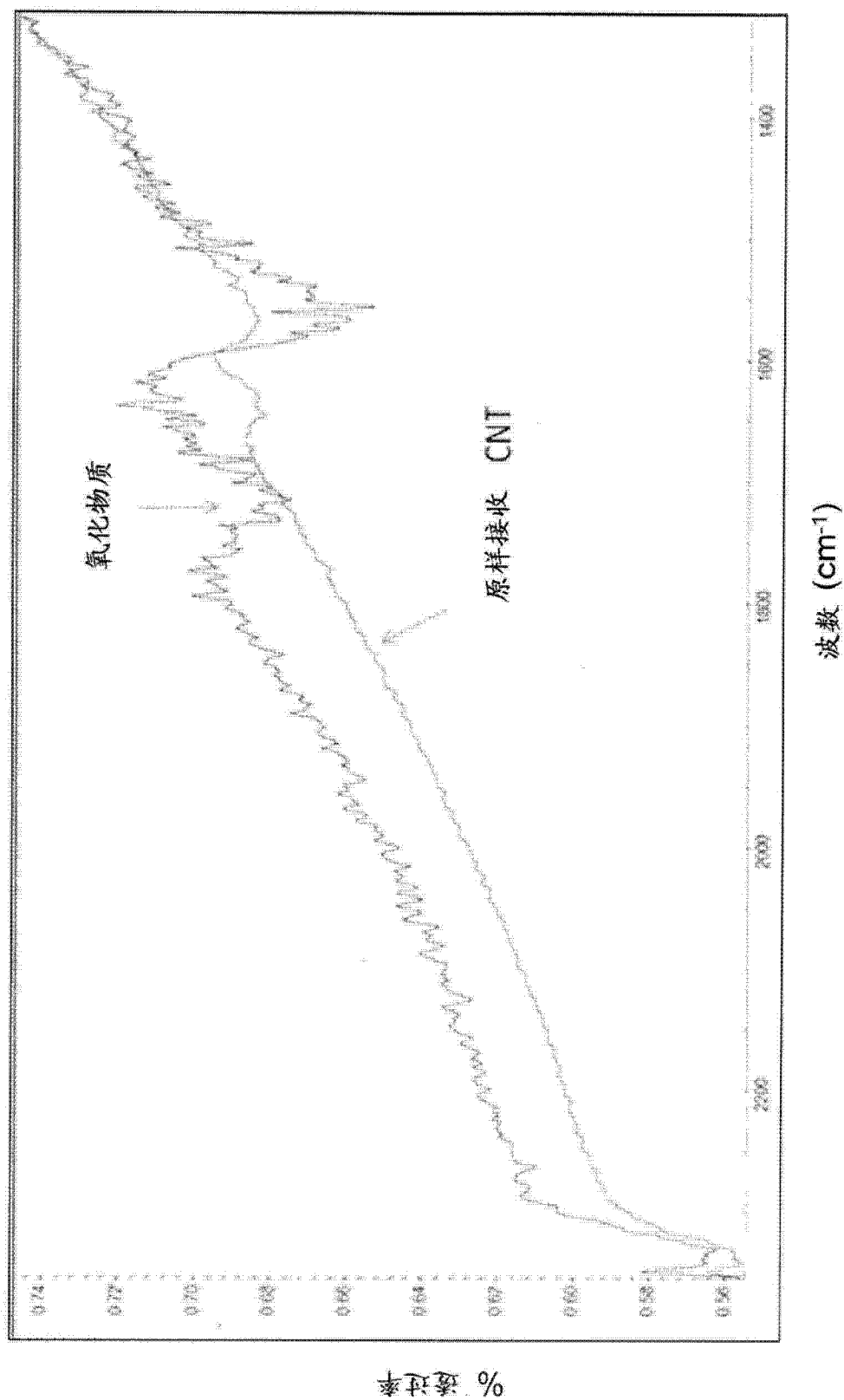


图 13

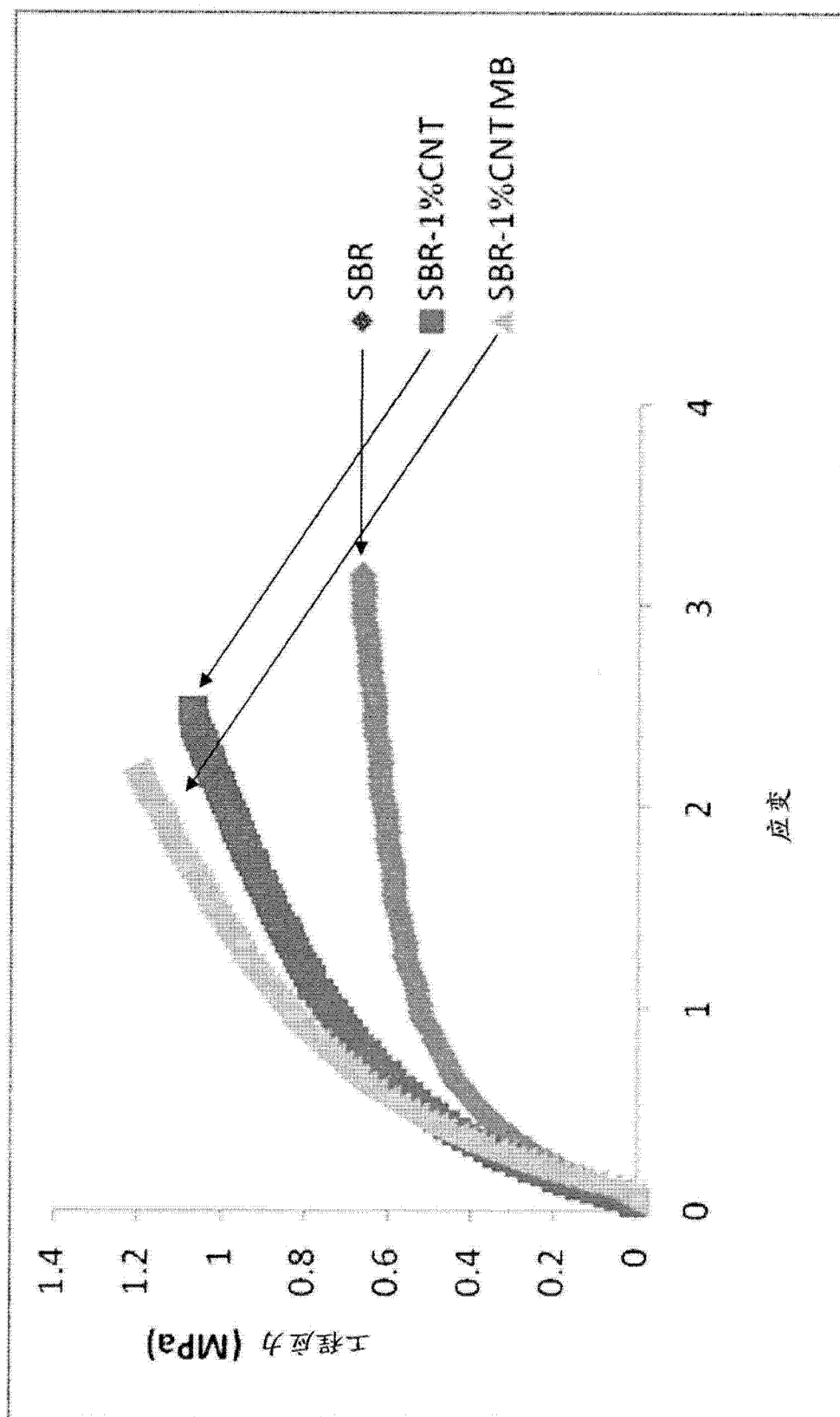


图 14

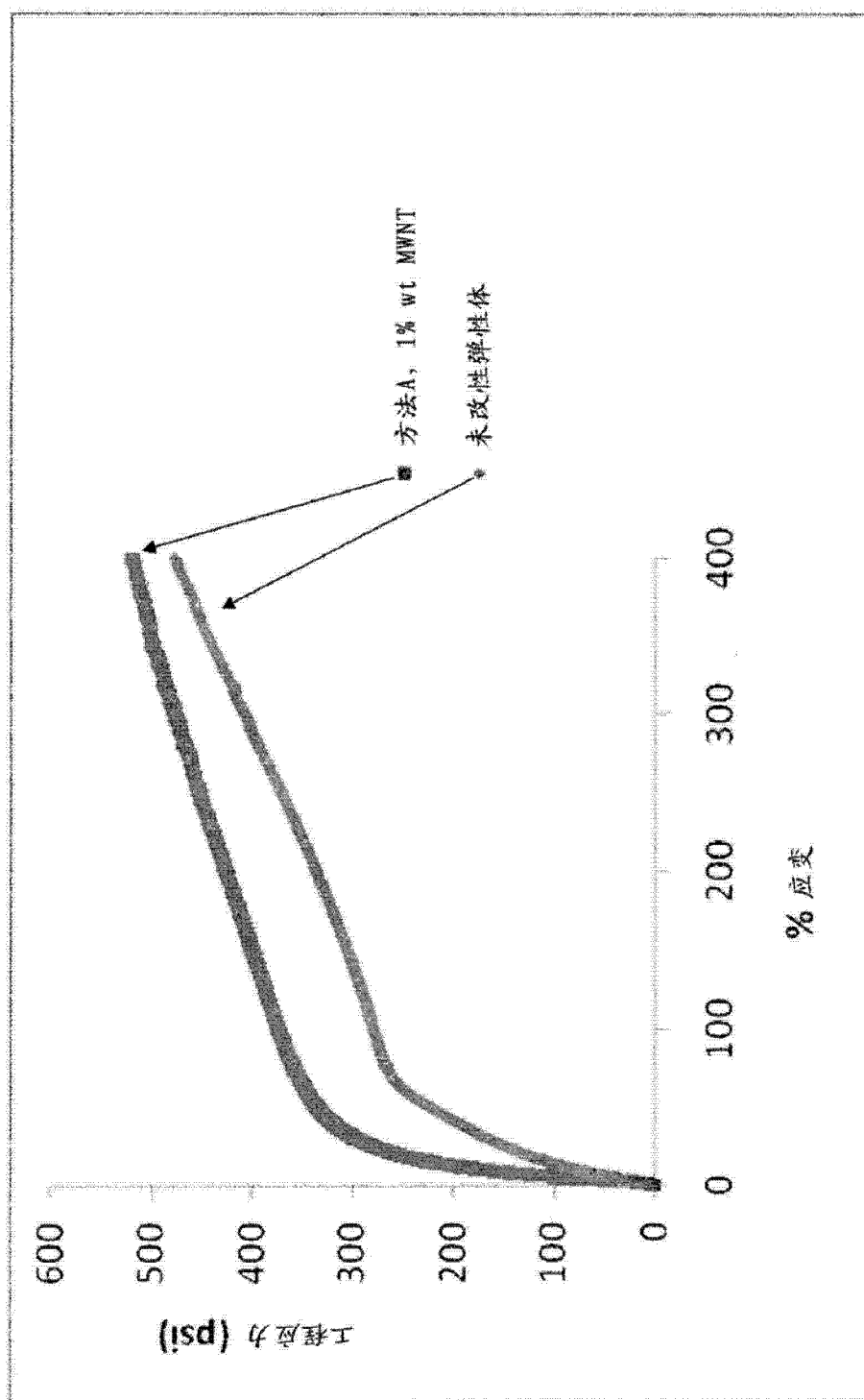


图 15