



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106976868 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710413300.6

(22)申请日 2017.06.05

(71)申请人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条
11号

(72)发明人 张勇 韩春春 常金全

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C01B 32/174(2017.01)

C01B 32/168(2017.01)

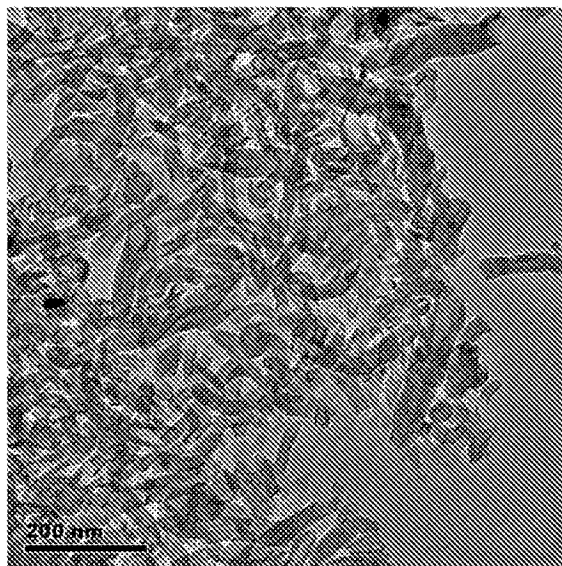
权利要求书3页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

碳纳米管的低维化方法

(57)摘要

本发明涉及碳纳米管的低维化方法,所述方法包括如下步骤:(1)将碳纳米管原料、助磨无机物和球磨球混合,进行球磨;(2)将步骤(1)所得固体物料与球磨球分离,除去助磨无机物,得到粗产物;(3)粗产物加入到初分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的初分散液;(4)初分散液与沉淀剂混合,进行过滤和干燥,得到低维化碳纳米管的粉体;(5)粉体样品加入到再分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的再分散液。与现有技术相比,本方法高效环保、操作简单,所制备的低维化碳纳米管粉体样品可在多种溶剂中均获得良好分散,其分散液的浓度较高,对于低维化碳纳米管的实际应用及大规模生产具有重要的价值。



1. 碳纳米管的低维化方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将碳纳米管原料、助磨无机物和球磨球混合,进行球磨;

(2) 将步骤(1)所得固体物料与球磨球分离,除去助磨无机物,得到粗产物;

(3) 将步骤(2)所述粗产物加入到初分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的初分散液;

(4) 将步骤(3)所述初分散液与沉淀剂混合,进行过滤和干燥,得到低维化碳纳米管的粉体;

(5) 将步骤(4)所述粉体样品加入到再分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的再分散液。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述碳纳米管原料包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料的平均长度为1~1000 μm ;

优选地,步骤(1)所述助磨无机物由阳离子和阴离子两部分构成;

优选地,所述助磨无机物阳离子包括IA族元素的阳离子、IIA族元素的阳离子和铵根阳离子之中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述助磨无机物的阴离子包括氢氧根离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、磷酸根离子、磷酸氢根离子、磷酸二氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子和柠檬酸根离子中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料与助磨无机物的质量比为1:1~1:100,优选1:5~1:30。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述球磨球的材料包括玛瑙、二氧化锆、不锈钢、调制钢、硬质碳化钨、氮化硅和烧结刚玉之中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述球磨球的直径为0.5~20mm;

优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料与球磨球的质量比为1:10~1:1000,优选1:50~1:300;

优选地,步骤(1)中所述球磨的时间为0.5~120h,优选1~50h。

4. 如权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)除去助磨无机物方式为水洗后干燥或酸洗后干燥;

优选地,所述酸洗的洗液包括盐酸或盐酸的水溶液、硫酸或硫酸的水溶液和硝酸或硝酸的水溶液之中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述干燥为风干、烘干、真空干燥或冷冻干燥。

5. 如权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述初分散溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(3)所述超声为探头型超声或水浴型超声;

优选地,步骤(3)所述超声的功率为50~1000W,优选100~500W;

优选地,步骤(3)所述超声的时间为0.5~120h,优选1~50h;

优选地,步骤(3)所得初分散液中低维化碳纳米管的浓度为1~100mg/mL。

6.如权利要求1~5任一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述沉淀剂包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷、正庚烷、正辛烷和石油醚中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述沉淀剂与初分散液的体积比为1:0.01~100,优选1:0.5~10;

优选地,步骤(4)所述过滤,优选滤膜过滤;

优选地,所述滤膜的孔径为0.02~1 μ m;

优选地,步骤(4)所述干燥为包括真空干燥、升温干燥和冷冻干燥中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(5)所述再分散剂包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、苯、氯苯、溴苯、苯甲腈、苯甲醛、苯甲酸苄酯和二苄醚中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(5)所述超声为探头型超声或水浴型超声;

优选地,步骤(5)所述超声的功率为50~1000W,优选100~500W;

优选地,步骤(5)所述超声的时间为0.5~120h,优选1~50h;

优选地,步骤(5)所得低维化碳纳米管的再分散液中低维化碳纳米管的浓度为1~100mg/mL。

7.如权利要求1~6任一项所述的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)将平均长度为1~1000 μ m的碳纳米管原料的单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合、助磨无机物、直径为0.5~20 μ m的球磨球按照质量比1:1~100:1~1000混合后球磨0.5~120h;

(2)将步骤(1)所得固体物料与球磨球分离,用水、盐酸或盐酸的水溶液、硫酸或硫酸的水溶液、硝酸或硝酸的水溶液中的一种或至少两种的组合除去助磨无机物,得到粗产物;

(3)将步骤(2)所述粗产物加入到初分散溶剂N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的任意一种或至少两种的组合,50~1000W超声0.5~120h,得到浓度为1~100mg/mL的低维化碳纳米管的初分散液;

(4)将步骤(3)所述初分散液与沉淀剂按照体积比为0.01~100:1混合,用孔径为0.02~1 μ m滤膜过滤,干燥,得到低维化碳纳米管的粉体;

(5)将步骤(4)所述粉体样品加入到再分散溶剂水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、苯、氯苯、溴苯、苯甲腈、苯甲醛、苯甲酸苄酯和二苄醚中的任意一种或至少两种的组合,50~1000W超声0.5~120h,得到低维化碳纳米管浓度为1~100mg/mL低维化碳纳米管的再分散液。

8.如权利要求1~7任一项所述方法制备的低维化碳纳米管粉体和/或分散液。

9.如权利要求8所述的低维化碳纳米管粉体和/或分散液,其特征在于,所述低维化碳纳米管粉体和/或分散液中低维化碳纳米管的长度为10~1000nm。

10. 如权利要求8或9所述的低维化碳纳米管的粉体和/或分散液在催化、储能、电磁屏蔽或信息转换中的应用。

碳纳米管的低维化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米材料制备技术领域,特别涉及碳纳米管的低维化方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管作为一维碳纳米材料,由于其具有独特的物理化学性能,使其在材料、信息、能源、生物等领域均有较好的应用前景。

[0003] 通常而言,工业生产的碳纳米管(如CVD法或电弧放电法)均具有极高的长径比,直径约为几到几十纳米,长度约为几十至几百微米。一方面,这种碳纳米管在实际应用中面临着一些棘手问题,例如其很容易发生缠绕和团聚,限制了其在聚合物增强方面的应用。另一方面,短碳纳米管在诸多领域的应用需求在不断增长。例如在生物领域中,短碳纳米管可以有效进入到细胞中,从而发挥其特有功能。考虑到直接合成短碳纳米管困难较大,因此如何将工业级碳纳米管截断或裁剪成为低维化碳纳米管具有重大的理论和现实意义。

[0004] 对于低维化碳纳米管的制备方法,现阶段主要有化学法和物理法两大类。早期的化学法主要是借助氧化剂对碳纳米管管壁氧化从而获得低维化碳纳米管。Science 1998, 280, 1253采用浓硫酸和浓硝酸在70℃下处理单壁碳纳米管,可以获得多数长度小于400nm的碳纳米管。Nanotechnology 2005, 16, S539将单壁碳纳米管在150℃下,氟气和氩气氛围中氟化8~12h,然后在水中用水合肼脱氟。脱氟的单壁碳纳米管在室温下用硫酸与过氧化氢的混合物进行处理,最终可以获得平均尺寸小于100nm的短碳纳米管。

[0005] 上述方法虽然使得碳纳米管的尺寸显著减小,但是其弊端也较为突出。一方面,上述方法涉及到硫酸、硝酸等,这些强氧化性酸的使用使反应的可控性较差,同时对碳纳米管的刻蚀也会显著降低其最终产率;另一方面,强氧化性酸的大量使用对反应过程、相应设备以及后处理有着较为严苛的要求,这就大大限制了其大规模生产的可能性。

[0006] 近年来,又有一些新的化学法被开发了出来。CN1807233A、CN101054173A和CN101638228A,通过在碳纳米管表面附着具有催化氧化性能的金属或金属氧化物,如Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag以及氧化铁等,然后在高温环境下进行处理,借助金属或金属氧化物的催化氧化性能,完成对碳纳米管的截断。此外,CN101164873还报道了采用Fenton反应截断碳纳米管的方法,该方法是在酸化的碳纳米管外包装过渡金属氧化物,然后在芳香族溶液中,加入过渡金属氧化物包裹的碳纳米管和双氧水,从而得到截断的碳纳米管。虽然上述方法较早期的强氧化性酸截断碳纳米管有了较大改善,但是其规模化生产过程仍存在着诸多尚未解决的问题。

[0007] 物理法制备低维化碳纳米管主要是采用机械、超声、超高电压等方法。Materials Transactions 2010, 51, 192采用将多壁碳纳米管分散液进行多次盘式研磨的方法,当循环次数达到20次时,可将其平均尺寸减小至200nm。Carbon 2005, 43, 994选择低能球磨对多壁碳纳米管进行长时间的干法球磨处理,随着球磨时间的延长,多壁碳纳米管的长度逐渐减小,当球磨时间延长至200h,所获得的平均长度约为130nm,管径没有出现明显的变化。通常情况下,简单的机械处理碳纳米管,需多次重复或延长时间才可以获得对碳纳米管长度的

有效减小,其效率较低。

[0008] CN1696053和CN101293647采用聚合物作为介质,如聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯等塑料或乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶等橡胶。利用开炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机、捏合机等将碳纳米管在聚合物介质中进行处理,然后采用溶剂溶解的方法去除聚合物介质,即可获得短碳纳米管。虽然聚合物辅助碳纳米管低维化方法效果较好,但是面临着如下问题:一方面绝大多数聚合物都是非水溶性的,有机溶剂的大量使用不可避免。另一方面,如何完全去除聚合物在大规模生产中也较难实现。超声与超高电压的方法通常适宜于处理微量或少量碳纳米管,对于大规模生产而言缺乏实际的应用意义,此处不做讨论。

[0009] 迄今为止,现有技术中碳纳米管的低维化方法普遍存在以下问题:如工艺复杂、成本较高、耗时较长等,而且无法满足大规模生产的需求。这就迫切需要大力开发简单、高效、低成本的通用方法,用于制备低维化碳纳米管,而且制备方法上的突破势必会大大加速其工业化进程。

发明内容

[0010] 为解决现有技术中工艺复杂、通用性差、难以实现大规模生产的问题,本发明采用如下技术方案:

[0011] 第一方面,本发明提供碳纳米管的低维化方法,包括如下步骤:

[0012] (1) 将碳纳米管原料、助磨无机物和球磨球混合,进行球磨;

[0013] (2) 将步骤(1)所得固体物料与球磨球分离,除去助磨无机物,得到粗产物;

[0014] (3) 将步骤(2)所述粗产物加入到初分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的初分散液;

[0015] (4) 将步骤(3)所述初分散液与沉淀剂混合,进行过滤和干燥,得到低维化碳纳米管的粉体;

[0016] (5) 将步骤(4)所述粉体样品加入到再分散溶剂中,进行超声,得到低维化碳纳米管的再分散液。

[0017] 低维化碳纳米管中“低维化”是指碳纳米管长径比减小,一般来说,长径比减小至10以下的可以称之为低维化碳纳米管。由于通常情况下碳纳米管的直径不变化,因此碳纳米管的长度缩短就表明了碳纳米管的低维化。

[0018] 本发明步骤(1)所述碳纳米管原料优选包括单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合。

[0019] 优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料的平均长度为1~1000 μm ,例如1 μm 、10 μm 、20 μm 、50 μm 、100 μm 、200 μm 、300 μm 、500 μm 、800 μm 或1000 μm 等。

[0020] 优选地,步骤(1)所述助磨无机物由阳离子和阴离子两部分构成。

[0021] 优选地,所述助磨无机物阳离子包括IA族元素的阳离子、IIA族元素的阳离子和铵根阳离子之中的任意一种或至少两种的组合。

[0022] 优选地,所述助磨无机物的阴离子包括氢氧根离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、磷酸根离子、磷酸氢根离子、磷酸二氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子和柠檬酸根离子中的任意一种或至少两种的组合。

[0023] 示例性地,所述助磨无机物可以是氯化钠、硫酸钾、碳酸钙、硝酸铵、柠檬酸钠或氯

化钠和硝酸钾的组合等。

[0024] 优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料与助磨无机物的质量比为1:1~1:100,例如1:2、1:5、1:11、1:13、1:15、1:18、1:28、1:33、1:44、1:50、1:61、1:72、1:84或1:96等,优选1:5~1:30。

[0025] 本发明采用助磨无机物,易除去,且不会引入杂质。球磨过程中,若原料与无机物的质量比太大,会造成无机物太少不足以起到辅助球磨的作用;若原料与无机物的质量比太小,可能造成不必要的资源浪费,增加后期除杂的负担,有违高效节能的初衷;选择碳纳米管原料与无机物的质量比能够充分发挥无机物的辅助球磨作用,同时简化工艺,节省成本。

[0026] 本发明步骤(1)所述球磨球的材料优选包括玛瑙、二氧化锆、不锈钢、调制钢、硬质碳化钨、氮化硅和烧结刚玉之中的任意一种或至少两种的组合,例如氮化硅、不锈钢和调制钢的组合或二氧化锆等。

[0027] 优选地,步骤(1)所述球磨球的直径为0.5~20mm,例如0.6mm、1.2mm、2.5mm、3mm、4mm、6mm、9mm、12mm、15mm、16mm、17mm、18mm或19mm等。

[0028] 优选地,步骤(1)所述碳纳米管原料与球磨球的质量比为1:10~1:1000,例如1:10、1:22、1:45、1:50、1:55、1:60、1:66、1:120、1:200、1:300、1:450、1:560、1:620、1:710、1:800或1:950等,优选1:50~1:300。

[0029] 优选地,步骤(1)中所述球磨的时间为0.5~120h,例如0.6h、1.5h、5h、6.5h、8h、10h、11h、16h、24h、36h、58h、72h、84h、96h、108h或116h等,优选1~50h。

[0030] 本发明步骤(2)所述分离除去步骤(1)助磨无机物的方式优选为水洗或酸洗,根据无机物的溶解性决定洗涤溶剂的种类。

[0031] 优选地,所述酸洗的洗液包括盐酸或盐酸的水溶液、硫酸或硫酸的水溶液和硝酸或硝酸的水溶液之中的任意一种或至少两种的组合,例如盐酸、硝酸的水溶液、硫酸的水溶液或盐酸和硫酸的混合水溶液等。

[0032] 优选地,所述干燥为风干、烘干、真空干燥或冷冻干燥,优选真空干燥。

[0033] 本发明步骤(3)所述初分散溶剂优选包括N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的任意一种或至少两种的组合,例如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、苯和氯苯的组合、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷组合或 γ -丁内酯等。

[0034] 优选地,步骤(3)所述超声为探头型超声或水浴型超声。

[0035] 优选地,步骤(3)所述超声的功率为50~1000W,例如60W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W或900W等,优选100~500W;

[0036] 优选地,步骤(3)所述超声的时间为0.5~120h,例如0.6h、1h、2h、6h、12h、24h、36h、48h、72h、84h、96h、108h或116h等,优选1~50h。

[0037] 优选地,步骤(3)所得初分散液中低维化碳纳米管的浓度为1~100mg/mL,例如1mg/mL、2mg/mL、5mg/mL、10mg/mL、20mg/mL、30mg/mL、50mg/mL、80mg/mL或100mg/mL等。

[0038] 步骤(4)所述沉淀剂包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷、正庚烷、正辛烷和石油

醚中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:甲酸甲酯和乙醇的组合、甲酸乙酯和甲酸丙酯的组合、乙酸甲酯和正庚烷的组合、乙酸乙酯和乙酸丙酯以及石油醚的组合、丙酸甲酯、和甲醇的组合、异丙醇和正己烷的组合。

[0039] 优选地,所述沉淀剂与初分散液的体积比为1:0.01~100,例如1:0.01、1:0.02、1:0.05、1:1、1:2、1:5、1:10、1:20、1:50、1:80或100等,优选1:0.5~10。

[0040] 优选地,步骤(4)所述过滤,优选滤膜过滤。

[0041] 优选地,所述滤膜的孔径为0.02~1 μm ,例如0.02 μm 、1 μm 等;

[0042] 优选地,步骤(4)所述干燥为包括真空干燥、升温干燥和冷冻干燥中的任意一种或至少两种的组合。

[0043] 本发明步骤(5)所述再分散剂优选包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、苯、氯苯、溴苯、苯甲腈、苯甲醛、苯甲酸苄酯和二苄醚中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:水和乙醇的组合、四氢呋喃和N-甲基吡咯烷酮的组合、氯苯和 γ -丁内酯的组合、二甲基亚砜和苯甲酸苄酯的组合。

[0044] 优选地,步骤(5)所述超声为探头型超声或水浴型超声。

[0045] 优选地,步骤(5)所述超声的功率为50~1000W,例如60W、100W、200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W或900W等,优选100~500W;

[0046] 优选地,步骤(5)所述超声的时间为0.5~120h,例如0.6h、1h、2h、6h、12h、24h、36h、48h、72h、84h、96h、108h或116h等,优选1~50h。

[0047] 优选地,步骤(5)所得低维化碳纳米管的分散液中低维化碳纳米管的浓度为1~100mg/mL,例如1mg/mL、2mg/mL、5mg/mL、10mg/mL、20mg/mL、30mg/mL、50mg/mL、80mg/mL或100mg/mL等。

[0048] 作为本发明的优选技术方案,本发明所述碳纳米管的低维化方法包括如下步骤:

[0049] (1) 将平均长度为1~1000 μm 的碳纳米管原料的单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合、助磨无机物、直径为0.5~20 μm 的球磨球按照质量比1:1~100:1~1000混合后球磨0.5~120h;

[0050] (2) 将步骤(1)所得固体物料与球磨球分离,用水、盐酸或盐酸的水溶液、硫酸或硫酸的水溶液、硝酸或硝酸的水溶液中的一种或至少两种的组合除去助磨无机物,得到粗产物;

[0051] (3) 将步骤(2)所述粗产物加入到初分散溶剂N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砜中的任意一种或至少两种的组合,50~1000W超声0.5~120h,得到浓度为1~100mg/mL的低维化碳纳米管的初分散液;

[0052] (4) 将步骤(3)所述初分散液与沉淀剂按照体积比为0.01~100:1混合,用孔径为0.02~1 μm 滤膜过滤,干燥,得到低维化碳纳米管的粉体;

[0053] (5) 将步骤(4)所述粉体样品加入到再分散溶剂水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-十二烷基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基

乙酰胺、二甲基亚砷、苯、氯苯、溴苯、苯甲腈、苯甲醛、苯甲酸苄酯和二苄醚中的任意一种或至少两种的组合,50~1000W超声0.5~120h,得到低维化碳纳米管浓度为1~100mg/mL低维化碳纳米管的再分散液。

[0054] 第二方面,本发明提供了如第一方面所述方法制备的低维化碳纳米管粉体和/或分散液。

[0055] 优选地,所述低维化碳纳米管粉体和/或分散液中低维化碳纳米管的长度为10~1000nm,例如10nm、20nm、50nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm或1000nm等。

[0056] 第三方面,本发明提供了如第二方面所述的低维化碳纳米管的粉体和/或分散液在催化、储能、电磁屏蔽或信息转换中的应用。

[0057] 与现有技术相比,本发明至少具有如下有益效果:

[0058] 本发明通过无机物辅助的球磨方法,辅以超声技术,即可获得低维化碳纳米管的分散液,进一步通过沉淀方法获得低维化碳纳米管的粉体,再通过超声处理即可获得低维化碳纳米管的再分散液。本方法具有来源广泛、高效环保、操作简单等优点,所制备的低维化碳纳米管粉体样品可在多种溶剂中均获得良好分散,其分散液的浓度最高可达100mg/mL,对于低维化碳纳米管的实际应用及大规模生产具有重要的价值。

附图说明

[0059] 图1为实施例1中多壁碳纳米管原料的扫描电镜照片;

[0060] 图2为实施例1中多壁碳纳米管原料的透射电镜照片;

[0061] 图3为实施例1中所获得的低维化多壁碳纳米管的扫描电镜照片;

[0062] 图4为实施例1中所获得的低维化多壁碳纳米管的透射电镜照片;

[0063] 图5为实施例1中所获得的低维化多壁碳纳米管粉末照片;

[0064] 图6为实施例1中所获得的低维化多壁碳纳米管在水中的再分散液。

具体实施方式

[0065] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0066] 实施例1

[0067] 将1g平均长度约为20 μ m的多壁碳纳米管,2g氯化钠和10g直径为0.5mm玛瑙球混合,球磨0.5h。然后将玛瑙球分离,所得样品用水多次清洗,直至将氯化钠完全洗净。干燥后按照1mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP),以100W的超声功率超声12h,即获得低维化多壁碳纳米管的NMP分散液。随后,将超声后的样品与1L沉淀剂乙酸乙酯混合后,用0.02 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后真空干燥。称量干燥后的样品0.5g,加入25mL再分散溶剂水,以200W的功率超声5h,即获得低维化多壁碳纳米管的水再分散液。

[0068] 图1为实施例1中多壁碳纳米管原料的扫描电镜照片。由图1可知,其平均长度约为20 μ m,团聚较为严重。图2为实施例1中多壁碳纳米管原料的透射电镜照片,由图2可知,其平均长度约为20 μ m,团聚较为严重。图3为实施例1中所获得的低维化多壁碳纳米管的扫描电

镜照片。由图3可知,所获得的低维化多壁碳纳米管的长度显著下降。图4为实施例1所获得的低维化多壁碳纳米管的透射电镜照片。由图4可知,所获得低维化多壁碳纳米管的长度显著下降,其平均长度约为180nm。图5为实施例1中所获得的低维化碳纳米管粉末照片。由图5可知,所获得低维化多壁碳纳米管为黑色粉末。图6为实施例1中所获得的低维化碳纳米管在水中的再分散液。由图6可知,低维化碳纳米管在水中再分散液均匀稳定。

[0069] 对比例1

[0070] 与实施例1的区别仅在于:对比例1不进行球磨。

[0071] 结果制备不出低维化多壁碳纳米管。

[0072] 对比例2

[0073] 与实施例1的区别仅在于:对比例2不加入氯化钠进行球磨。

[0074] 结果制备不出低维化多壁碳纳米管。

[0075] 实施例2

[0076] 将0.1g平均长度约为100 μ m的双壁碳纳米管,10g硫酸钾和100g直径为20mm不锈钢球混合,球磨120h。然后将不锈钢球分离,所得样品用水多次清洗,直至将硫酸钾完全洗净。干燥后按照100mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂N-辛基吡咯烷酮,以1000W的超声功率超声0.5h,即获得低维化双壁碳纳米管的N-辛基吡咯烷酮分散液。随后,将超声后的样品与40mL沉淀剂甲酸乙酯混合后,用1 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后升温干燥。称量干燥后的样品0.05g,加入50mL再分散溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF),以1000W的功率超声1h,即获得低维化双壁碳纳米管的DMF再分散液。

[0077] 所得低维化双壁碳纳米管的平均长度约为100nm。

[0078] 实施例3

[0079] 将0.01g平均长度约为500 μ m的单壁碳纳米管,0.1g碳酸钙和10g直径为6mm二氧化锆球混合,球磨20h。然后将二氧化锆球分离,所得样品用盐酸多次清洗,直至将碳酸钙完全洗净,再用水多次清洗,将残余盐酸完全洗净。干燥后按照10mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂二甲基亚砜(DMSO),以200W的超声功率超声5h,即获得低维化单壁碳纳米管的DMSO分散液。随后,将超声后的样品与100mL沉淀剂乙醇混合后,用0.22 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后冷冻干燥。称量干燥后的样品0.005g,加入5mL再分散溶剂丙酮,以300W的功率超声12h,即获得低维化单壁碳纳米管的丙酮再分散液。

[0080] 所得低维化单壁碳纳米管的平均长度约为50nm。

[0081] 实施例4

[0082] 将3g平均长度约为1000 μ m的多壁碳纳米管,10g氯化铵和50g直径为3mm氮化硅球混合,球磨10h。然后将氮化硅球分离,所得样品用水多次清洗,直至将氯化铵完全洗净。干燥后按照50mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂氯苯,以400W的超声功率超声3h,即获得低维化多壁碳纳米管的氯苯分散液。随后,将超声后的样品与100mL沉淀剂异丙醇混合后,用0.2 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后真空干燥。称量干燥后的样品0.3g,加入50mL再分散溶剂NMP,以600W的功率超声24h,即获得低维化多壁碳纳米管的NMP再分散液。

[0083] 所得低维化多壁碳纳米管的平均长度约为250nm。

[0084] 实施例5

[0085] 将0.5g平均长度约为10 μ m的多壁碳纳米管,30g氢氧化钠和50g直径为14mm硬质碳

化钨球混合,球磨7h。然后将硬质碳化钨球分离,所得样品用水多次清洗,直至将氢氧化钠完全洗尽。干燥后按照70mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂N-甲基甲酰胺,以250W的超声功率超声10h,即获得低维化多壁碳纳米管的N-甲基甲酰胺分散液。随后,将超声后的样品与10mL沉淀剂乙酸乙酯混合后,用0.5 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后真空干燥。称量干燥后的样品0.2g,加入10mL再分散溶剂DMSO,以800W的功率超声20h,即获得低维化多壁碳纳米管的DMSO再分散液。

[0086] 所得低维化多壁碳纳米管的平均长度约为300nm。

[0087] 实施例6

[0088] 将0.5g平均长度约为100 μ m的多壁碳纳米管,5g碳酸钠和50g直径为8mm玛瑙球混合,球磨24h。然后将玛瑙球分离,所得样品用水多次清洗,直至将碳酸钠完全洗尽。干燥后按照60mg/mL的分散液浓度加入初分散溶剂N-十二烷基吡咯烷酮,以500W的超声功率超声12h,即获得低维化单壁碳纳米管的N-十二烷基吡咯烷酮分散液。随后,将超声后的样品与20mL沉淀剂乙酸乙酯混合后,用0.5 μ m的滤膜进行真空抽滤,然后真空干燥。称量干燥后的样品0.1g,加入1mL再分散溶剂甲酰胺,以600W的功率超声10h,即获得低维化单壁碳纳米管的甲酰胺再分散液。

[0089] 所得低维化多壁碳纳米管的平均长度约为500nm。

[0090] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

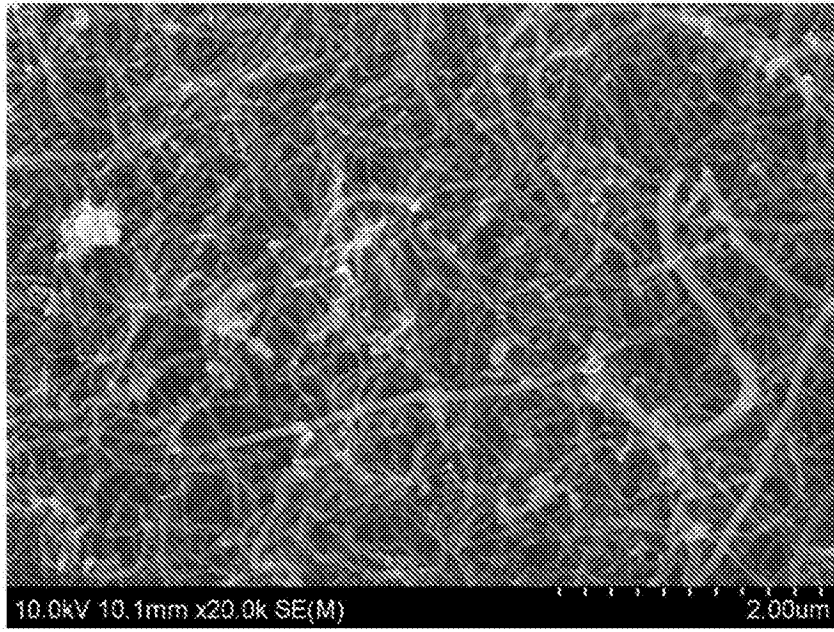


图1

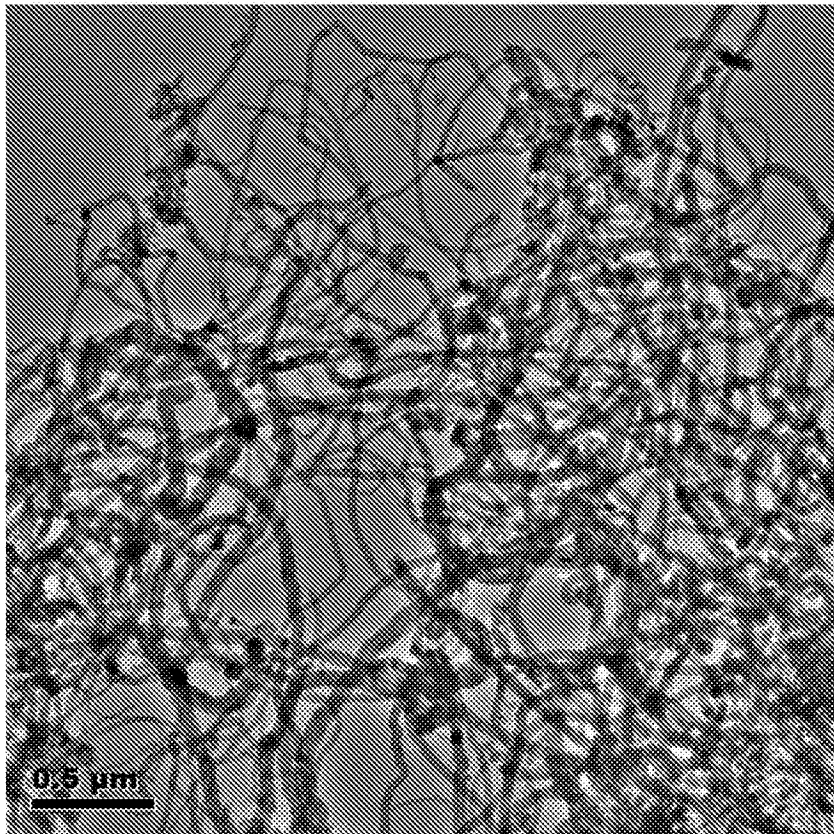


图2

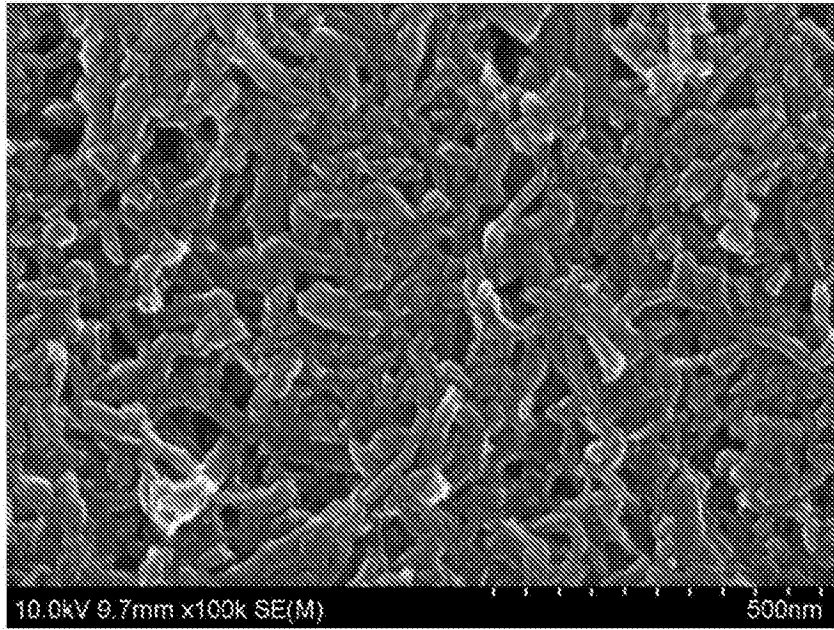


图3

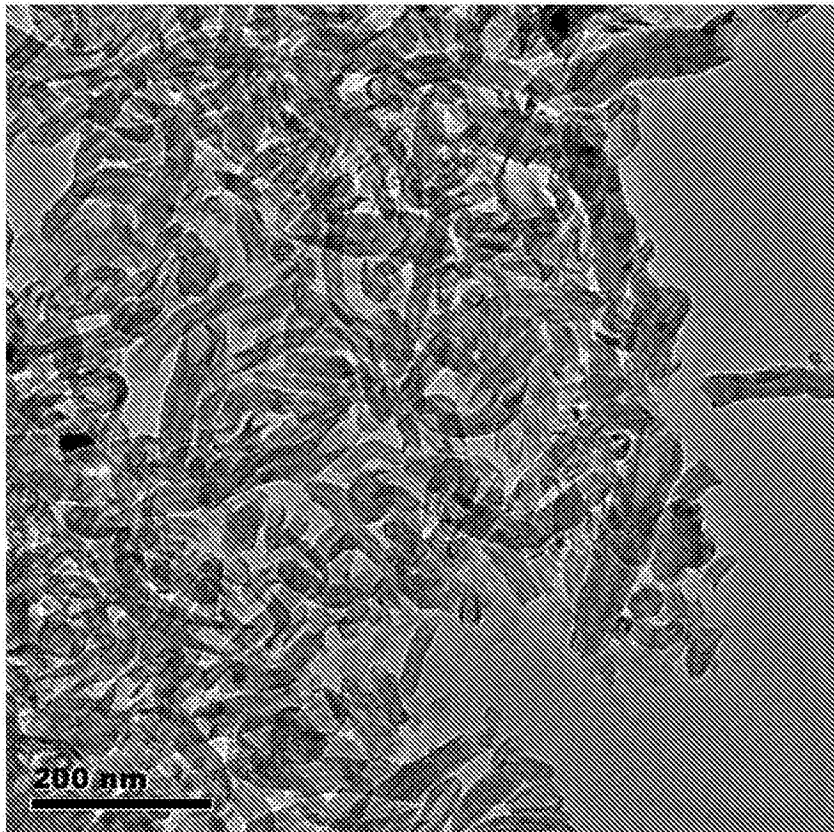


图4



图5



图6