

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C01B 31/02
C08J 5/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03150052.8

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189391C

[22] 申请日 2003.7.31 [21] 申请号 03150052.8

[71] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 周 啸 杨红生

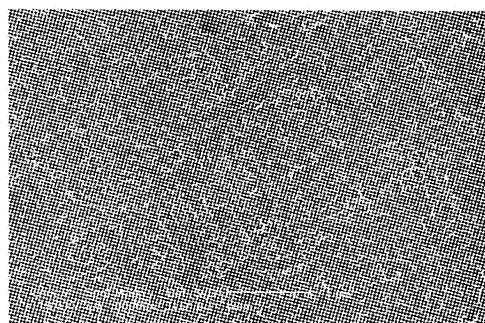
审查员 孙海燕

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种碳纳米管纸的制备方法

[57] 摘要

一种碳纳米管纸的制备方法，该方法首先将碳纳米管倒入酸中，加热或连续加热回流，或/和超声震荡，或/和搅拌，直到碳纳米管充分分散和除去杂质，然后用水稀释，过滤，将滤饼用水洗涤干净后备用；再将碳纳米管分散在水中，超声或搅拌使其均匀分散在水中，形成碳纳米管均匀分散的溶液；最后将碳纳米管溶液在载体上干燥，形成碳纳米管纸。这种碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀、高纯度、高电导率和足够的机械强度，而且碳纳米管纸的厚度、形状和尺寸可以控制，能制出符合人们需要的各种碳纳米管纸。可用做纳滤膜，也可在超级电容器、锂电池、电化学合成或电解过程中用作电极材料。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种碳纳米管纸的制备方法，其特征是该方法包括如下步骤：

a. 净化碳纳米管：将碳纳米管倒入硫酸、硝酸、盐酸或者它们的混合物中，在室温至200℃下加热或连续加热回流，或/和超声震荡，或/和搅拌，直到碳纳米管充分分散和除去杂质，然后用水稀释，过滤，将所得滤饼用水洗涤干净后备用；

b. 分散碳纳米管：将步骤 a 中所得干净滤饼放入水中，超声震荡或搅拌，形成均匀分散的碳纳米管溶液；

c. 形成碳纳米管纸：将均匀分散的碳纳米管溶液倒在载体上进行干燥，形成碳纳米管纸，所述的载体为底部平整的用塑料、石材、不锈钢、铝或玻璃材料制成的容器。

一种碳纳米管纸的制备方法

技术领域

本发明涉及碳纳米管的成型技术，尤其涉及一种碳纳米管纸的制备方法。

背景技术

纳米技术是 21 世纪科技发展的制高点，是新工业革命的主导技术。1991 年 11 月，日本 NEC 的电镜专家 Iijima 首先在高分辨透射电子显微镜（HRTEM）下发现了碳纳米管，引起了人们的广泛关注。碳纳米管是由类似石墨的六边形网格所组成的一维碳材料，管子是由单层或多层构成，直径在几纳米到几十纳米之间，长度可达数微米，它的层片间距为 0.34nm，比石墨的层片间距（0.335nm）稍大。碳纳米管由于有集中分布的纳米级尺寸、高的有效比表面积、良好的导电性和优良的化学稳定性，因而具有极为广泛的应用。

虽然碳纳米管性能优异，具有广泛的应用，但是一般情况下碳纳米管为颗粒状或粉末状，这对于人们的应用造成了很多不便。为了制成片状材料，经常需要采用高温压制或加入粘结剂。如马仁志，魏秉庆，徐才录等在《中国科学》杂志上（E 辑，2000 年，第 30 卷第 2 期，112-116 页）发表的《基于碳纳米管的超级电容器》，碳纳米管使用前，经过硝酸纯化处理，即经过 20%硝酸浸泡 24 h 去除金属催化剂，然后用两种方法将碳纳米管制成片状材料，一种是在氩气保护下，采用 25MPa 的压力在 2000℃热压纯碳纳米管成型；另一种是将碳纳米管和 20%酚醛树脂混合，在低温（100℃）和一定压力下成型，然后在氮气气氛中于 800℃炭化，炭化后电极在浓硝酸溶液中进行化学后处理。第一种方法虽然制备的是纯碳纳米管，但是制作工艺比较麻烦。第二种方法虽然不需要高温，但是却得不到纯的碳纳米。王晓峰等在《无机化学学报》杂志上（2003 年，第 19 卷第 2 期，137-141 页）发表的《氧化镍/碳纳米管复合型超级电容器的研制》，称取适量的碳纳米管，加入少量的去离子水将其润湿，随后加入适量聚四氟乙烯乳液并充分搅拌，碳纳米管和聚四氟乙烯质量比为 95/5。将浆料在 60℃烘至半干态状后在对辊机上压成厚度为 0.2mm 左右的薄膜并在其上裁切得到直径为 2cm 电极片。将电极片碾压到泡沫镍集流体上，压力控制在 12-15MPa。这种方法用适量聚四氟乙烯做粘结剂，压制成碳纳米管薄膜，得不到纯的碳纳米管。戴黎明，黄少铭申请的中国专利《多层碳纳米管薄膜》（公开日：2002.05.15，公开号：1349478），提出的一种制备无基质的排列好的纳米管薄膜的方法，该法包括：(a)在适合纳米管形成的催化剂存在下，通过含碳材料的热解在石英玻璃基质上合成一层排列好的碳纳米管；以及(b)在纳米管/基质界面刻蚀石英玻璃基质，以便从基质上剥离所述的排列好的纳米管层。这一方法需要催化剂和石英玻璃基质，需要在纳米管/基质界面刻蚀石英玻璃基质，以便从基质上剥离所述的排列好的纳米管层。魏飞等申请的中国专利《一种利用外力破碎液洗纯化细长碳纳米管的方法》（公开日 2002.10.16 公开号 1374250），是一种利用外力破碎液洗纯化细长碳纳米管的方法，并没有形成碳纳米管纸。

Chunming Niu, 等在《Appl. Phys. Lett.》(Vol. 70, No. 11, 1840-1842)上发表的《High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes》，用硝酸处理碳纳米管，过滤冲洗，干燥后，将 0.2g 处理后的碳纳米管加入 200mL 水中，再过滤，干燥后，热交联，形成了均匀的刚性的薄片电极。但是这种方法采用过滤的方法形成碳纳米管薄片，而实际中，碳纳米管的直径是纳米级的，这要求滤膜的孔径非常小（这样的滤膜成本也比较高），而且在过滤时，会损失一部分碳纳米管，尤其在形成极薄的碳纳米管片状材料时，其厚度和单位面积上碳纳米管的质量很难控制。由于受到过滤装置的限制，薄片电极的尺寸和形状，形状也受到限制。

发明内容

本发明的目的是提供一种碳纳米管纸的制备方法，该方法操作简单，无需粘结剂，而且碳纳米管纸的厚度、形状和尺寸可以控制，能制出符合人们需要的各种碳纳米管纸。这种碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀、高纯度、高电导率和足够的机械强度。

本发明的技术方案如下：一种碳纳米管纸的制备方法，该方法包括如下步骤：

a. 净化碳纳米管：将碳纳米管倒入酸中，在室温至 200℃下加热或连续加热回流，或/和超声震荡，或/和搅拌，直到碳纳米管充分分散和除去杂质，然后用水稀释，过滤，将所得滤饼用水洗涤干净后备用；

b. 分散碳纳米管：将步骤 a 中所得干净滤饼放入水中，超声震荡或搅拌，形成均匀分散的碳纳米管溶液；

c. 形成碳纳米管纸：将均匀分散的碳纳米管溶液倒在载体上进行干燥，形成碳纳米管纸。

本发明中所述的酸采用硫酸、硝酸、盐酸或者它们的混合物。

本发明中所述的载体采用塑料、石头、不锈钢、铝箔或玻璃材料制成的容器。

本发明将碳纳米管形成碳纳米管纸，便于人们应用碳纳米管，扩展了碳纳米管的应用范围；该方法不仅工艺简单，无需粘结剂，也无需加压和高温，在常压和较低的温度下即可获得；而且制成的碳纳米管纸具有结构规整，质地均匀，纯度高，电导率高和足够的机械强度。因为它可以形成均匀的纳米孔径，可以用做纳滤膜，也可在超级电容器、锂电池、电化学生成或电解过程中用作电极材料。可以使超电容器具有较高的比容量、比能量、比功率、良好的环境稳定性，并大大延长使用寿命。这种膜的厚度、形状和尺寸可以控制，可以制出符合人们需要的碳纳米管纸。

附图说明

图 1 是原生碳纳米管的结构。

图 2 是在塑料载体上形成的碳纳米管纸的结构。

图 3 是原生碳纳米管的红外谱图。

图 4 是碳纳米管纸的红外谱图。

图 5 是在不锈钢载体上形成的碳纳米管纸的结构。

图 6 是石质载体上形成的碳纳米管纸的结构。

图 7 是在玻璃载体上形成的碳纳米管纸的结构。

图 8 是在铝质载体上形成的碳纳米管纸的结构。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步介绍。

本发明所用碳纳米管可以用任何方法，如激光轰击法、化学汽相沉积法、辉光放电法、直流电弧放电法、气体燃烧法、催化剂高温热解法等，制备的碳纳米管。由于不同方法制备的碳纳米管，其结构、组成和催化剂等杂质的种类和含量也不同，为了去除杂质，并使碳纳米管均匀分散，其所需要酸的用量和酸的组成也要作适当调整，以达到碳纳米管的充分分散为止。如果在第一次用酸后对碳纳米管净化处理中没有使碳纳米管充分分散，可以多次处理，直到将碳纳米管充分分散和除去杂质为止。

实施例 1

称取 1g 碳纳米管，倒入 1000ml 浓硫酸和浓硝酸的混合液（浓硫酸和浓硝酸的体积比 3:1）中，在 70℃下，超声震荡，并搅拌，反应 24 小时后，用去离子水稀释，过滤，将滤饼用去离子水洗涤干净后，超声将滤饼分散在去离子水中，形成碳纳米管溶液；将碳纳米管溶液倒入底部平整的塑料容器中，在室温下干燥，形成碳纳米管纸。所得碳纳米管纸，其厚度为 50 μm ，具有较高的电导率，其方块电阻是 13 Ω/cm ，远高于碳纤维纸（其厚度为 500 μm ）的电导率，碳纤维纸的方块电阻是 35 Ω/cm 。图 1 是原生碳纳米管的结构，图 2 是在塑料载体上形成的碳纳米管纸的结构。与原生碳纳米管相比，碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀，而且具有足够的力学强度，由于没有加入任何粘结剂，所以所得碳纳米管纸具有高纯度，碳纳米管纸的红外谱图也证实了这一点。图 3 是原生碳纳米管的红外谱图，图 4 是碳纳米管纸的红外谱图，从中可以看出碳纳米管纸具有高纯度。

由于通过干燥形成碳纳米管纸，所以碳纳米管纸的厚度、形状和尺寸可以控制，可以制出符合人们的需要的碳纳米管纸。

实施例 2

称取 1g 碳纳米管，倒入 1000ml 浓硫酸和浓硝酸的混合液（浓硫酸和浓硝酸的体积比 3:1）中，在 70℃下，超声震荡，并搅拌，反应 24 小时后，然后用去离子水稀释，过滤，将滤饼用去离子水洗涤干净后，超声将滤饼分散去离子水中，形成碳纳米管溶液，将碳纳米管溶液倒入底部平整的不锈钢容器中，在室温下干燥，形成碳纳米管纸。所得碳纳米管纸，其厚度为 70 μm ，具有较高的电导率，其方块电阻是 10 Ω/cm ，远高于碳纤维纸（其厚度为 500 μm ）的电导率，碳纤维纸的方块电阻是 35 Ω/cm 。图 5 是在不锈钢载体上形成的碳纳米管纸

的结构。与原生碳纳米管相比，碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀的优点。

实施例 3. 称取 1g 碳纳米管，倒入 100ml 浓硫酸和浓硝酸的混合液（浓硫酸和浓硝酸的体积比 3: 1）中，并搅拌，室温下反应 48 小时后，然后用去离子水稀释，过滤，将滤饼用去离子水洗涤干净后，超声将滤饼分散去离子水中，形成碳纳米管溶液，将碳纳米管溶液倒入底部平整的石质容器中，在室温下干燥，形成碳纳米管纸。所得碳纳米管纸，其厚度为 500 μm ，具有较高的电导率，其方块电阻是 17 Ω/cm ，远高于碳纤维纸（其厚度为 500 μm ）的电导率，碳纤维纸的方块电阻是 35 Ω/cm 。图 6 是在石质载体上形成的碳纳米管纸的结构。与原生碳纳米管相比，碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀的优点。

实施例 4. 称取 1g 碳纳米管，倒入 100ml 浓硫酸和浓硝酸的混合液（浓硫酸和浓硝酸的体积比 3: 1）中，并搅拌，室温下反应 48 小时后，然后用去离子水稀释，过滤，将滤饼用去离子水洗涤干净后，超声将滤饼分散去离子水中，形成碳纳米管溶液，将碳纳米管溶液倒入底部平整的玻璃容器中干燥，在 100 度下形成碳纳米管纸。所得碳纳米管纸，其厚度为 430 μm ，具有较高的电导率，其方块电阻是 13 Ω/cm ，远高于碳纤维纸（其厚度为 500 μm ）的电导率，碳纤维纸的方块电阻是 35 Ω/cm 。图 7 是在玻璃载体上形成的碳纳米管纸的结构。与原生碳纳米管相比，碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀的优点。

实施例 5. 称取 1g 碳纳米管，倒入 100ml 浓硫酸，超声震荡 2 小时，恒温在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右，连续回流加热 13 小时，冷却后用去离子水稀释，过滤，将滤饼用去离子水洗涤干净后，超声将滤饼分散去离子水中，形成碳纳米管溶液，将碳纳米管溶液倒入底部平整的铝容器中，在室温下干燥，形成碳纳米管纸。所得碳纳米管纸，其厚度为 100 μm ，具有较高的电导率，其方块电阻是 19 Ω/cm ，远高于碳纤维纸（其厚度为 500 μm ）的电导率，碳纤维纸的方块电阻是 35 Ω/cm 。图 8 是在铝质载体上形成的碳纳米管纸的结构。与原生碳纳米管相比，碳纳米管纸具有结构规整、高度均匀的优点。

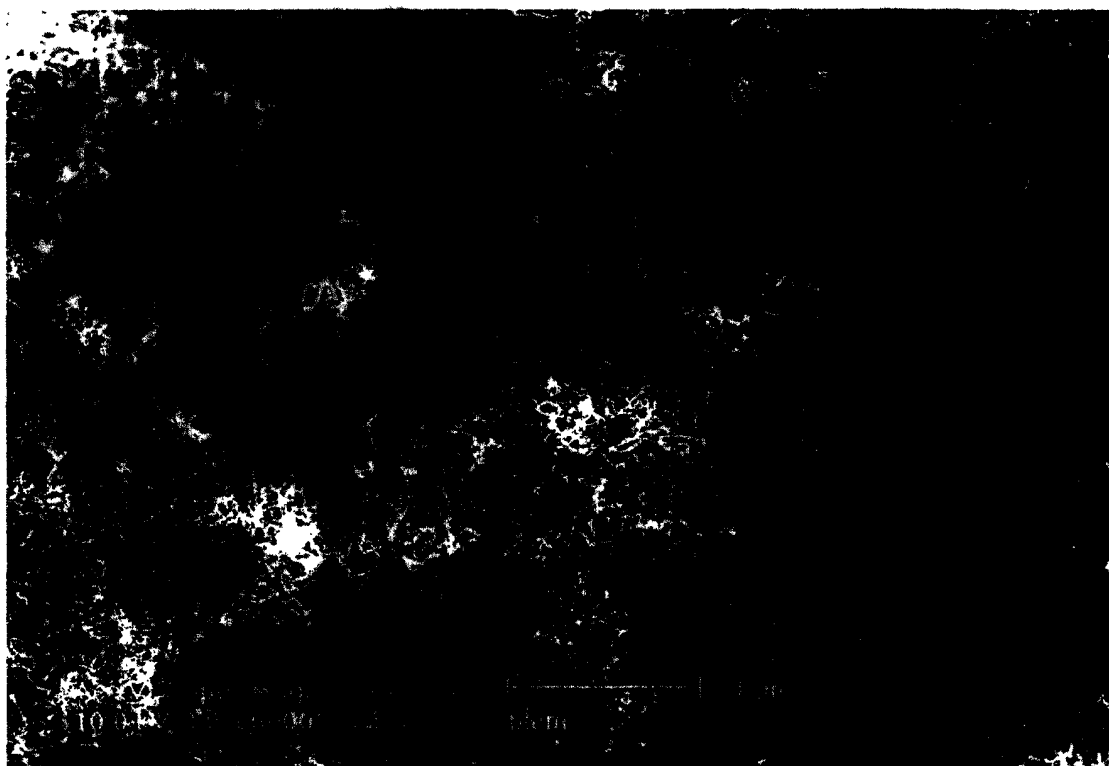


图 1



图 2

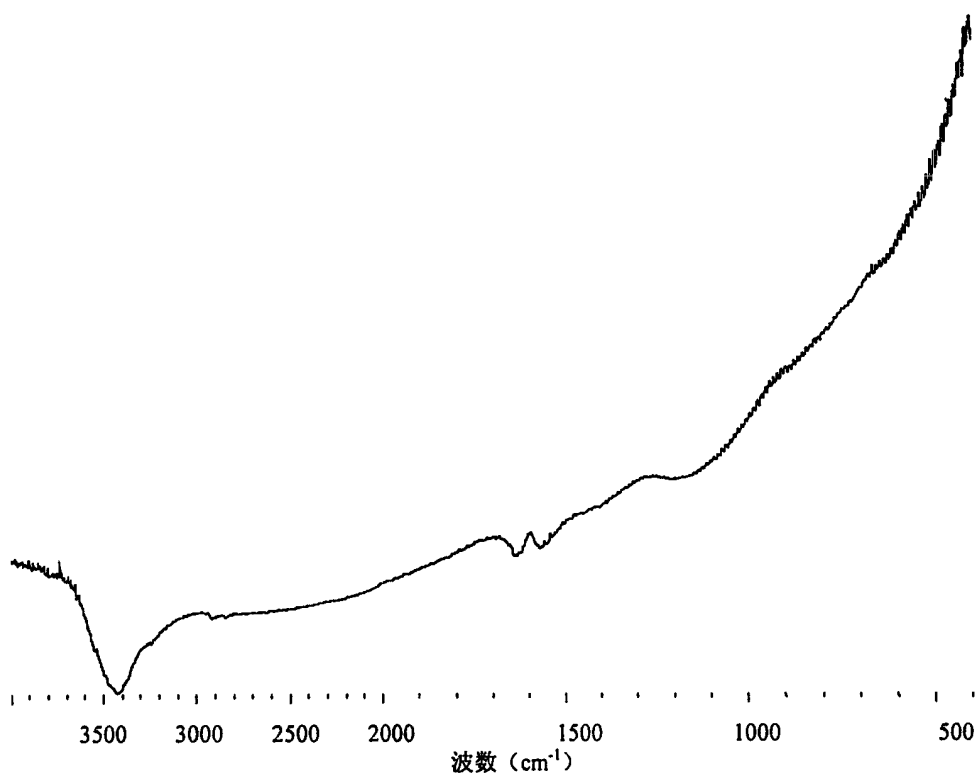


图 3

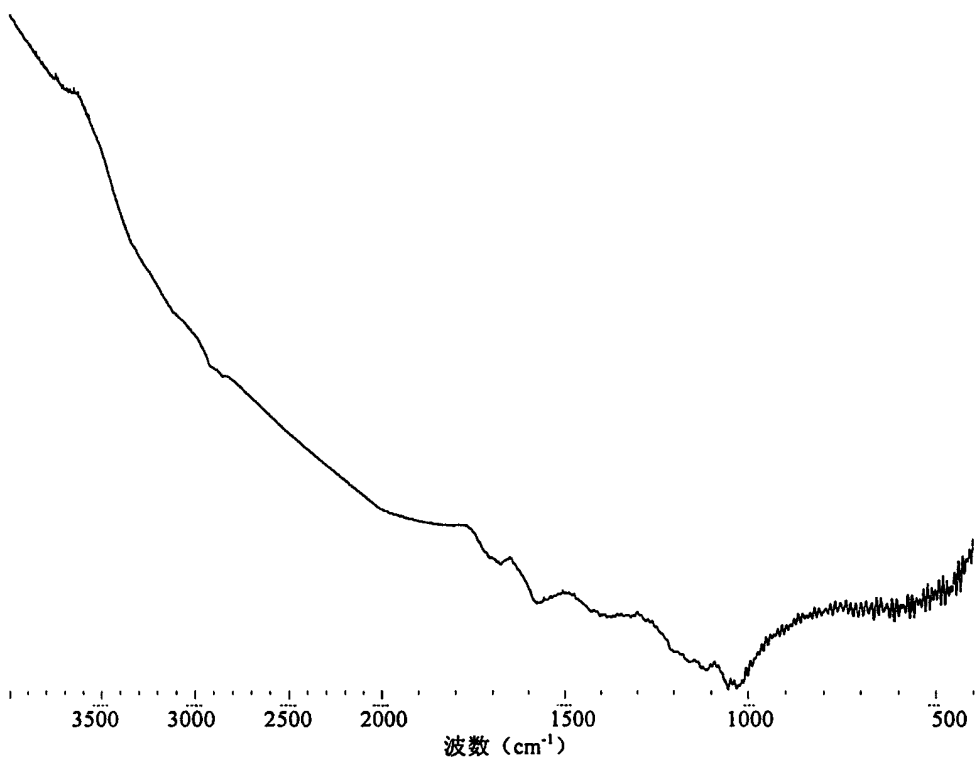


图 4

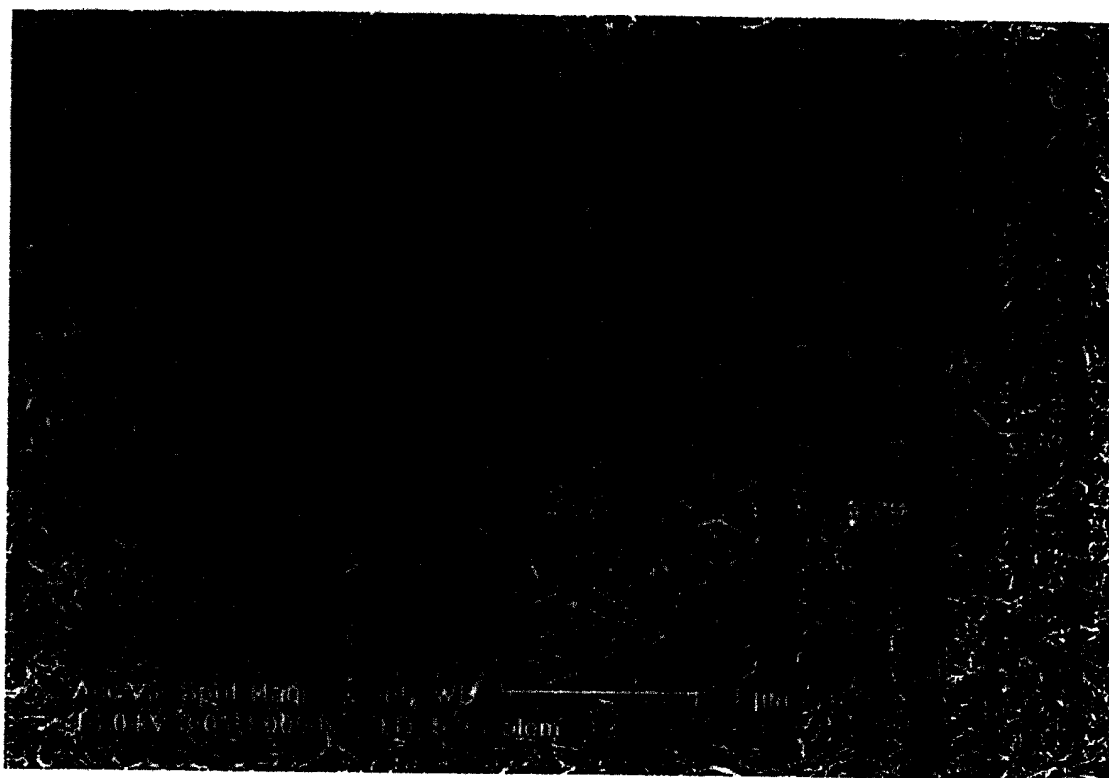


图 5

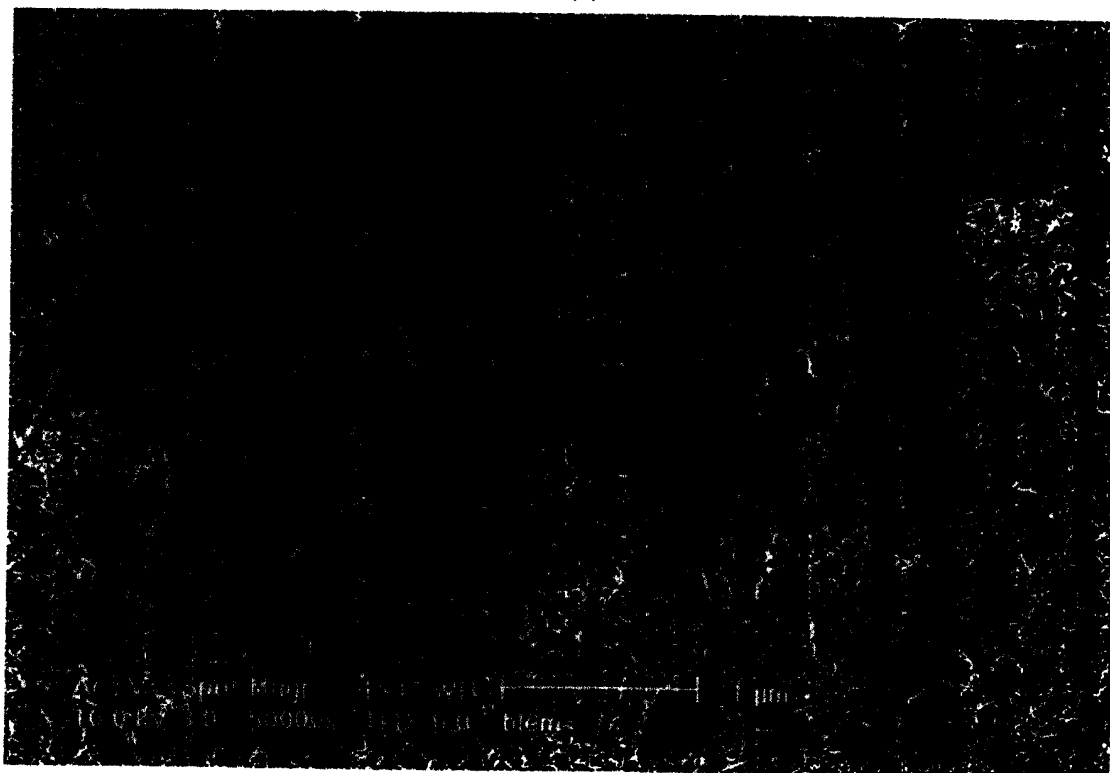


图 6

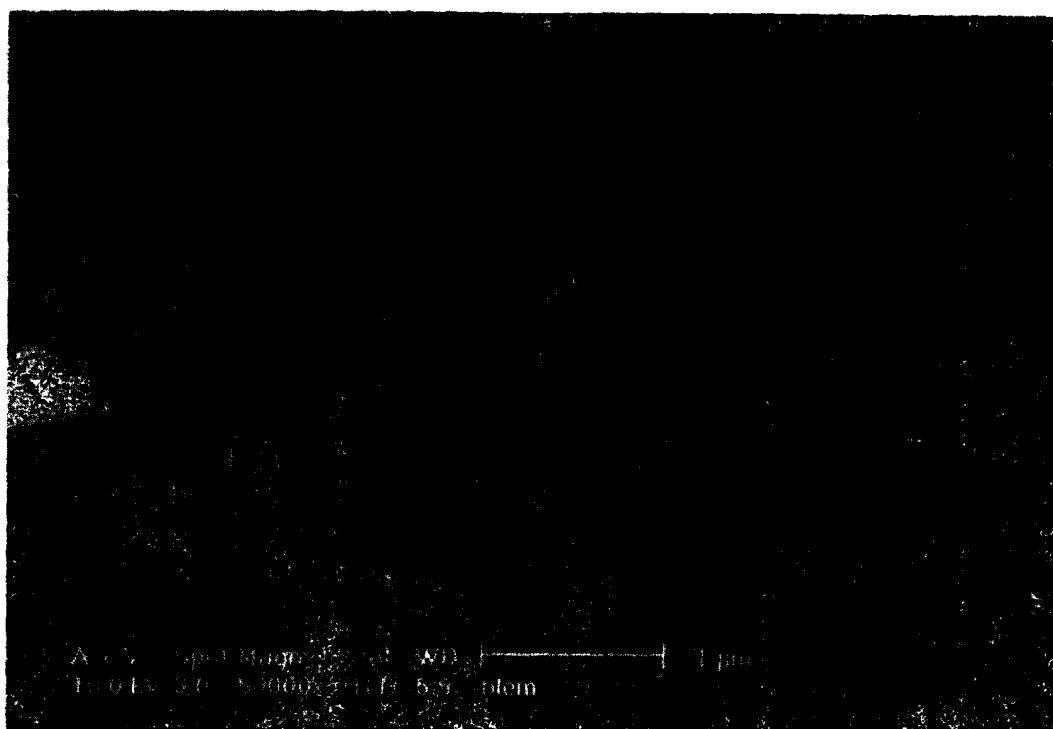


图 7

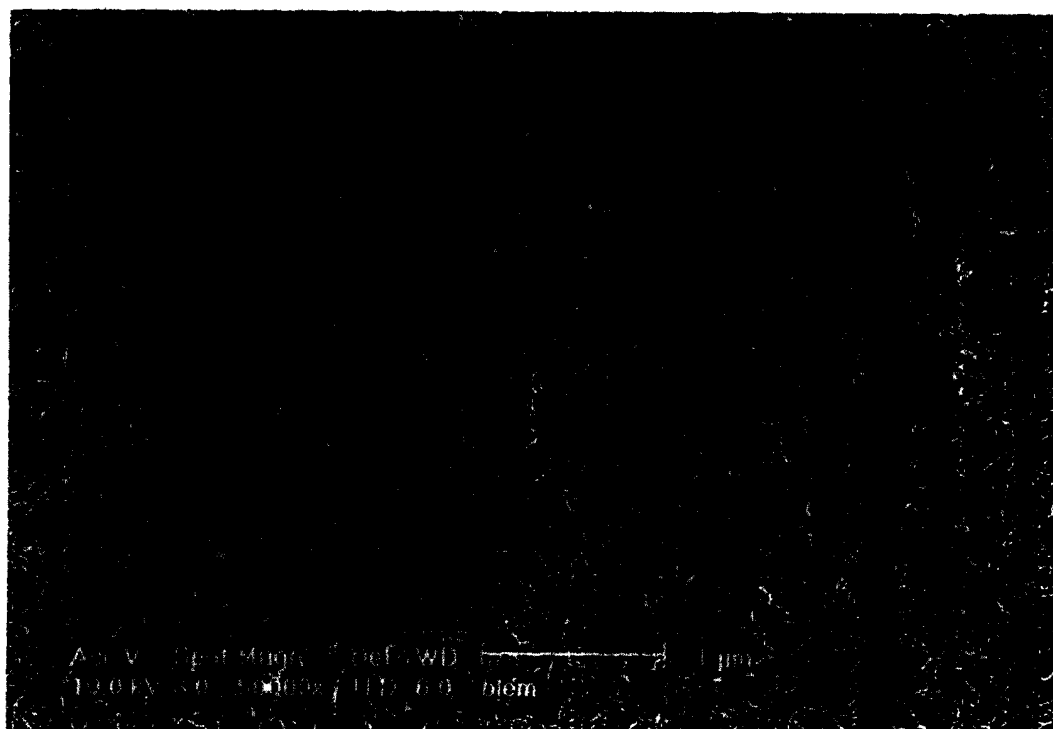


图 8