

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 31/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101950.3

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310831C

[22] 申请日 2003.10.15

[21] 申请号 200380101950.3

[30] 优先权

[32] 2002.10.23 [33] JP [31] 307754/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013162 2003.10.15

[87] 国际公布 WO2004/037720 日 2004.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.22

[73] 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉

[72] 发明人 福岛孝典 小川敦子 相田卓三

[56] 参考文献

CN1374250A 2002.10.16

EP1054036A1 2000.11.22

审查员 李 杰

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司  
代理人 钟 晶

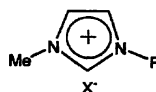
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物及其制造方法

[57] 摘要

公开了一种能够容易地加工碳纳米管，而不破坏其特性的新技术。在离子性液体的存在下，通过施加剪切力而细分化碳纳米管，之后，根据需要对产物进行离心分离，从而制造由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物。该凝胶状组合物的加工性优异，能够在只施加外力的流动状态下，利用印刷、涂敷、挤出或者注射等方法而形成规定形状后，用溶剂或吸收材料除去离子性液体。



EMIBF<sub>4</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
BMIBF<sub>4</sub> : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
HMIBF<sub>4</sub> : R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
BMIPF<sub>6</sub> : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = PF<sub>6</sub>  
BMIT<sub>2</sub>N : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

1. 一种凝胶状组合物，其特征在于：由碳纳米管和离子性液体构成。
2. 如权利要求 1 所述的凝胶状组合物，其特征在于：所述碳纳米管是单层碳纳米管。
3. 制造由权利要求 1 的碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物的方法，其特征在于：包括在离子性液体的存在下，对碳纳米管施加剪切力而对其进行细分化的工序。
4. 如权利要求 3 所述的凝胶状组合物的制造方法，其特征在于：对上述细分化工序的产物进行离心分离。
5. 由权利要求 1 的碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物的加工方法，其特征在于：包括在向该凝胶状组合物施加外力的流动状态下，对该组合物进行印刷、涂敷、挤出或者注射而形成规定形状的工序；以及使上述形状与能够溶解上述离子性液体的溶剂或者能够吸收上述离子性液体的吸收材料接触而除去离子性液体的工序。

## 由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物及其制造方法

### 技术领域

本发明属于分子纳米技术的技术领域，特别是涉及由碳纳米管得到的加工性优异的新型材料。

### 背景技术

碳纳米管具有从金属性质到半导体性质的多种优异的电特性，另外，具有大的表面积和机械强度特性等，因此，在由电气电子材料直到高性能树脂增强材等各种领域中，作为下一代高级材料而备受关注，并正在世界范围内进行着实用化的研究。

但是，碳纳米管并不是1根1根的管，而是以大的束状形态存在，于是，加工性差便成为实用化的障碍。作为加工性的改良方法，也尝试了对碳纳米管的表面进行化学处理而改善分散性，但是，已经指出：通过这样的处理，会破坏碳纳米管的特性。

本发明的目的在于提供能够容易地加工碳纳米管，而不破坏其特性的新技术。

### 发明内容

为了达到上述目的，本发明人进行了大量研究，结果发现：通过利用离子性液体，能够制得加工性非常优异的组合物，从而完成了本发明。

根据本发明，可以提供由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物。

另外，本发明提供这种由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物的制造方法，该方法包括在离子性液体的存在下，通过施加剪切力而对碳纳米管进行细分化的工序，优选包括将该细分化工序的产物进行离心分离的工序。

根据本发明，进一步提供上述由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物的加工方法，该加工方法包括在向该凝胶状组合物施加外力的流动状态下，对该组合物进行印刷、涂敷、挤出以及注射而形成规定形状的工序、以及使上述形状与能够溶解上述离子性液体或者能够吸收上述离子性液体的吸

收材料接触而除去离子性液体的工序。

#### 附图说明

图 1 表示适用于本发明的离子性液体的例子的化学结构式。

图 2 显示将由碳纳米管和离子性液体构成的本发明的凝胶状组合物的透射显微镜 (TEM) 图像 (a) 与形成凝胶前的碳纳米管的 TEM 像 (b) 进行比较。

图 3 举例说明对本发明的凝胶状组合物测定的电子吸收光谱 (a) 和拉曼光谱 (b)。

图 4 举例说明对本发明的凝胶状组合物测定的动态粘弹性的测定结果。

图 5 举例说明对本发明的凝胶状组合物进行差示扫描量热分析 (DSC) 以及 X 射线衍射 (XRD) 测定的结果。

图 6 表示用于比较而只对离子性液体进行 DSC 分析和 XRD 测定的结果。  
具体实施方式

本发明提供只通过物理操作, 就能够调制加工性非常优异的含有碳纳米管的材料 (组合物) 的特殊技术, 并且需要以下 3 个要素: 1. 碳纳米管、2. 离子性液体、3. 在剪切力存在下进行细分化, 缺少其中 1 个要素, 就不能制得本发明的凝胶状组合物。

即, (1) 不施加剪切力, 而只对碳纳米管和离子性液体进行搅拌混合, 就不能生成凝胶状组合物。(2) 即使是相同的碳材料, 不使用碳纳米管而使用石墨、 $C_{60}$ 、活性炭等, 也不能生成凝胶状组合物。(3) 此外, 使用通常的有机溶剂或离子性液体的前体, 即使在剪切力作用下对碳纳米管进行细分化, 也不能制得凝胶状的组合物 (参照后述的比较例)。

根据本发明, 为了制造由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合物, 首先, 在离子性液体的存在下, 一边施加剪切力, 一边细分化碳纳米管。

在上述细分化工序中, 提高剪切力的方法没有特别的限制, 例如, 当在实验室那样的小规模生产的情况下, 还可以利用手动或自动的研钵进行研碎, 或者当在要进行大量生产的情况下, 可以使用球磨机、辊式研磨机、振动研磨机等能够提高剪切力的湿式粉碎装置。此外, 还可以使用捏合机型的混炼机。细分化所需的时间没有特别的限制, 可以根据按照用途和所需的细

分化进行适当的改变，一般为5分钟~1小时左右。

通过上述工序，可以制得黑色的糊状产物。该黑色的糊状产物也可以直接用作本发明的组合物，但是，一般优选进行离心分离。即，通过这种离心分离工序，除去与形成凝胶状组合物无关的多余的离子性液体。

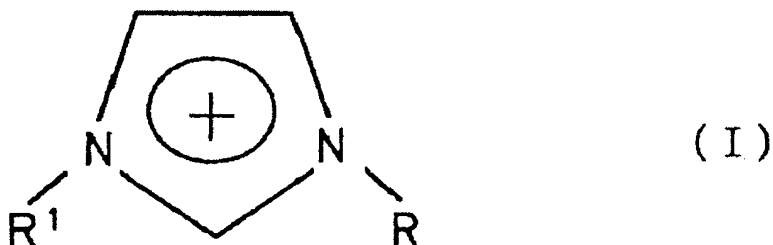
对于由碳纳米管和离子性液体构成的本发明的凝胶状组合物的生成机制和结构，还存在不清楚的地方，但根据各种分析结果，可大致如下理解（参照后述的实施例）。

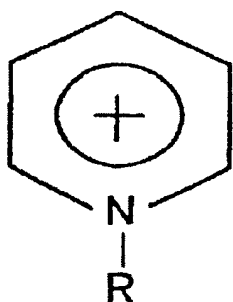
(1) 在剪切力下的细分化处理不会引起碳纳米管的化学改性，并减少碳纳米管之间的相互缠结，带来细化其束的物理上的形状变化。

(2) 凝胶的形成不是由碳纳米管的缠结而引起的，一般推测：在缠结降低的碳纳米管表面上，利用“阳离子- $\pi$ ”的相互作用而结合的离子性液体的分子通过离子键与碳纳米管的束彼此连接，由形成的交联结构（三维网眼结构）而形成凝胶。

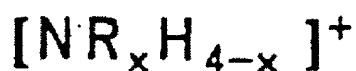
所谓本发明中使用的离子性液体（ionic liquid）是如公知的那样被称为常温熔融盐或者简称为熔融盐等的物质，是在包括常温（室温）的广阔的温度范围内呈现熔融状态的盐。

在本发明中，可以使用已经公知的各种离子性液体，优选在常温（室温）或者尽可能接近常温的温度下呈现液态的稳定的物质。作为适用于本发明的离子性液体，可以举出由下述通式（I）~（IV）表示的阳离子（优选为季铵离子）和阴离子（ $X^-$ ）构成的物质。

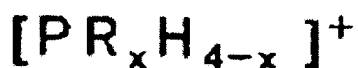




(II)



(III)



(IV)

在上述式 (I) ~ (IV) 中, R 表示碳原子数小于等于 10 的烷基或者含有醚键的碳原子数和氧原子数之和小于等于 10 的烷基, 在式 (I) 中, R<sup>1</sup> 表示碳原子数 1~4 的烷基或者氢原子, 特别优选碳原子数为 1 的甲基。在式 (I) 中, 优选 R 和 R<sup>1</sup> 不同。在式 (III) 以及 (IV) 中, X 为 1~4 的整数。

作为阴离子 (X<sup>-</sup>), 可以列举从四氟硼酸、六氟磷酸、双(三氟甲基磺酰)亚胺酸、高氯酸、三(三氟甲基磺酰)碳酸、三氟甲磺酸、二氰胺、三氟乙酸或者有机羧酸或者卤素离子中选择的至少 1 种阴离子。

本发明应用的碳纳米管是如公知那样由石墨层卷成筒状的形状而构成的碳素材料, 按照其外壁的构成数, 可以大体分为单层纳米管 (SWCNT) 和多层纳米管 (MWCNT), 另外, 还公知了按照石墨层的构造不同而分成手性的 (螺旋) 形状、Z 字型以及扶手椅型等各种材料。本发明只要是这种被称为所谓碳纳米管的材料, 就能够适用于任何类型的碳纳米管, 一般来说, 纵横比大 (即, 细长) 的单层纳米管容易形成凝胶, 因此, 本发明特别适于由 SWCNT 制得凝胶状组合物。作为供实用的碳纳米管的合适的例子, 可以列举以一氧化碳为原料而相对能够大批量生产的 HiPco (能够由 Carbon Nanotechnologies

获得), 当然本发明并不限于上述例子。

可以通过简单的试验知道碳纳米管和离子性液体的比例, 细分化工序之后, 进行离心分离时, 相对碳纳米管使用能够由黑色的糊状产物(碳纳米管+离子性液体)分离透明的离子性液体的足够量的离子性液体。比例根据碳纳米管和离子性液体的种类而确定, 一般来说, 以重量比计, 相对碳纳米管使用大于等于100倍的离子性液体。

另外, 碳纳米管的纯度越低, 形成凝胶的能力就越下降, 因此, 所使用的碳纳米管优选其合成时的催化剂残留物之类的杂质尽可能少的碳纳米管。一般来说, 如果使用纯度大于等于70%的碳纳米管, 就能有效地形成凝胶, 因此是优选的, 但是, 碳纳米管的纯度可以根据用途而适当地由高纯度至低纯度进行适宜选择。

本发明的凝胶状组合物是由碳纳米管细微地分散的状态而形成的稀有材料, 因而具有非挥发性、不燃性、热稳定性高的源自离子性液体的特征。

由碳纳米管和离子性液体构成的本发明的凝胶状组合物的进一步值得称道的性质是本身具有形态保持性, 但如果施加外力, 就表现出流动性。

因此, 本发明的组合物, 利用其特性, 能够进行如下成形(成型)加工: 用注射器、喷射打印机或条形涂料机、喷涂机或者其他适当的器具和装置, 对该组合物进行印刷、涂敷、挤出或者注射而形成规定的形状(平面上(二维)的点或线、文字、图案、图形等以及纤维状物或者立体(三维)成形体等), 然后, 由这种形状而除去离子性液体。由规定的形状而除去离子性液体是通过与能够溶解该离子性液体的溶剂(例如, 水、醇等)接触(例如, 浸渍于该溶剂, 提取除去后, 再用该溶剂洗涤)或者通过与能够吸收该溶剂的吸收材料(例如, 滤纸或滤布)接触而进行, 通过这样, 能够保持由碳纳米管构成的本来形状。于是, 本发明的凝胶组合物有望被广泛地用作含有碳纳米管的新型涂料、印刷材料、涂膜材料、成形体(成型)材料、发挥半导体或金属特性的电子设备材料、微型医药医疗材料等。

### 实施例

为了更详细地描述本发明的特点, 以下表示实施例, 但是, 本发明并不限于这些实施例。

### 实施例 1：凝胶状组合物的配制和实例

向自动研钵添加 1 重量份的单层碳纳米管 (HiPco: Carbon Nanotechnologies 社制, 纯度大于等于 95%) 和 200 重量份的离子性液体 1-丁基-3-甲基-咪唑鎓四氟硼酸盐 (BMIBF<sub>4</sub>: 参照图 1), 在室温下研磨 15 分钟, 制得黑色糊状物。并对该糊状物进行离心分离 (9100g, 3 小时), 分离成含有碳纳米管约 1 重量%和离子性液体的黑色凝胶状组合物和透明的离子性液体。

使用其他的离子性液体, 即 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐 (EMIBF<sub>4</sub>)、1-己基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐 (HMIBF<sub>4</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰)亚酰胺 (BMITf<sub>2</sub>N) 以及 1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐 (BMIPF<sub>6</sub>) (参照图 1) 同样地配制凝胶状组合物。当使用 EMIBF<sub>4</sub> 以及 HMIBF<sub>4</sub> 作为离子性液体时, 与 BMIBF<sub>4</sub> 的情况同样地制得含有约 1 重量%的碳纳米管 (HiPco) 的凝胶状组合物。当使用 BMITf<sub>2</sub>N 以及 BMIPF<sub>6</sub> 时, 能够更有效的形成凝胶, 可以制得碳纳米管 (HiPco) 含量约 0.5 重量%的凝胶状组合物。由于可以将这些凝胶状组合物装入注射器, 挤成丝状, 因而将组合物挤在玻璃板上, 进行描绘。之后, 将滤纸接触描绘物, 离子性液体被滤纸吸收, 黑色描绘物就能够稳定保存。

### 比较例：有机溶剂以及其他碳材料的使用

为了进行比较, 使用作为常用有机溶剂的二氯苯、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或者相当于离子性前体的 1-甲基咪唑来替代上述离子性液体, 与实施例 1 同样地利用自动研钵, 在高剪切力、室温条件下, 对碳纳米管 (HiPco) 细分化 2 小时以上, 但是, 都不形成凝胶。进而, 作为碳材料, 除了使用石墨 (1~2 $\mu$ m, Aldrich 制)、活性炭或者 C<sub>60</sub> (纯度 99.9%、TCI 制) 来替代碳纳米管 (HiPco), 其余和实施例同样地, 在高剪切力下尝试细分化处理, 但是, 都未观察到凝胶形成。

### 实施例 2：凝胶状组合物的结构分析

#### (1) 电子显微镜观察和光谱测定:

图 2a 表示使实施例 1 制得的凝胶状组合物 (离子性液体: BMIBF<sub>4</sub>) 分散于去离子水时的碳纳米管 (HiPco) 的 TEM (透射型电子显微镜) 像。为



了进行比较,图 2b 表示只利用乙醇进行超声波处理的凝胶形成前的碳纳米管 (HiPco) 的 TEM 像。可以明白:如果在剪切力下进行细分化处理而形成凝胶,则碳纳米管的缠结减少,其束变细。

另外,图 3a 表示在石英片之间放入该凝胶状组合物而测定的电子吸收光谱。可以识别出:报道的单层碳纳米管 (HiPco) 的电子光谱,即,源自半导体纳米管的 730~1000nm 以及 1100~1700nm 的光谱、和源自金属性纳米管的 540~680nm 光谱。图 3b 表示该凝胶组合物的拉曼光谱(激发波长:488nm)。观察到公知的碳纳米管 (HiPco) 的拉曼光谱 ( $1588\text{cm}^{-1}$  以及  $201\text{cm}^{-1}$ )。通过这些结果,可以理解为:在剪切力下的细分化处理没有引起碳纳米管的化学变性,也没有过多地带来物理形状的变化。

### (2) 动态粘弹性的测定:

向自动研钵中添加 15mg 的碳纳米管 (HiPco) 和 2.0ml 离子性液体 (BMIBF<sub>4</sub>),在室温下研磨 1 小时后,进行离心分离 ( $9100\text{g}\times 1$  小时) 而制得凝胶状组合物,并测定其动态粘弹性。图 4 表示该测定结果。

可以理解为:当赋予的应变 ( $\gamma$ ) 小的时候 ( $\gamma = 0.01、0.1$ ),  $G'$  (贮存弹性模量) 出现平稳区域,由此在凝胶状组成中形成弹性网状结构,同时,如果应变增大 ( $\gamma = 1.0$ ),则  $G'$  以及  $G''$  (损失弹性模量) 显著下降,并随角频率而变化,由此产生凝胶破坏。如图 4 所示,即使赋予的应变非常小 ( $\gamma < 1.0$ ),由此贮存弹性模量  $G'$  取决于角频率 ( $\omega$ ),因而可以推测:构成凝胶的网眼结构并不是碳纳米管缠结那样结实的结构,而是由比较弱的物理性相互作用而形成的结构。

### (3) 热分析以及 X 射线衍射测定:

对由实施例 1 配制的、含有 0.5 重量%的碳纳米管 (HiPco) 的凝胶状组合物 (离子性液体: BMITf<sub>2</sub>N),进行差示扫描量热仪 (DSC) 分析以及 X 射线衍射 (XRD) 测定。

DSC 分析的结果示与图 5a。对  $-52^\circ\text{C}$  处的放热峰和  $-4^\circ\text{C}$  处的吸热峰之间的中间相进行 XRD 测定的结果示于图 5b。这些 DSC 分析以及 XRD 测定的结果与只对低温下形成多晶结构的离子性液体 BMITf<sub>2</sub>N 进行的 DSC 分析以及 XRD 测定的结果 (图 6a 以及图 6b) 完全不同。另外,可以确认:在

此使用的碳纳米管没有显示出 X 射线衍射。因此，可以认为：如图 5b 所示，得到简单的 XRD 衍射图案是由于，离子性液体在广泛区域内，以单一方式进行分子排列。而且，如图 5b 所示的 d 值（4.60Å）与报道的晶体 EMIPF<sub>6</sub> 的咪唑鎓离子形成离子对时的晶面距离（4.53Å）大致相同。

通过这些（2）以及（3）的结果，可以推测本发明的凝胶状组合中凝胶的形成起因于，在缠结减少的碳纳米管的表面上，通过“阳离子- $\pi$ ”的相互作用而结合的离子性液体的分子经由离子键相互排列，从而碳纳米管的束彼此连接而形成三维网状结构。

### 实施例 3

除了使用含有 20 重量%的金属催化剂残渣的低纯度碳纳米管来替代实施例 1 的碳纳米管（HiPco）之外，在与实施例 1 同样的条件下配制凝胶状组合，得到含有碳纳米管约 2.5 重量%和离子性液体的黑色凝胶状组合。

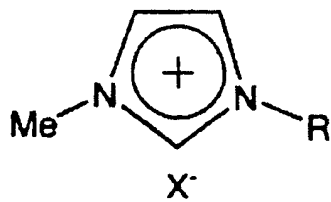
### 实施例 4

除了使用含有 30 重量%的通过激光法制造的石墨的低纯度的碳纳米管来替代实施例 1 的碳纳米管（HiPco）之外，在与实施例 1 相同的条件下配制凝胶状组合，得到含有碳纳米管约 1.5 重量%和离子性液体的黑色凝胶状组合。

### 工业实用性

通过如上所述可以明白，根据本发明，利用在离子性液体的存在下，对碳纳米管施加剪切力而对其进行细分化的简单方法，可以制得由碳纳米管和离子性液体构成的凝胶状组合。所得凝胶状组合的加工性优异，能够在只施加外力的流动状态下，利用印刷、涂敷、挤出或者注射等方法而形成规定形状后，用溶剂或吸收材料除去离子性液体。

于是，本发明的凝胶组合有望被广泛地用于含有碳纳米管的新型涂料、印刷材料、涂膜材料、成型体（成型）材料、发挥半导体或金属特性的电子设备材料、微型医药医疗材料等。



EMIBF<sub>4</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 BMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 HMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 BMIPF<sub>6</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = PF<sub>6</sub>  
 BMITf<sub>2</sub>N : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

图 1

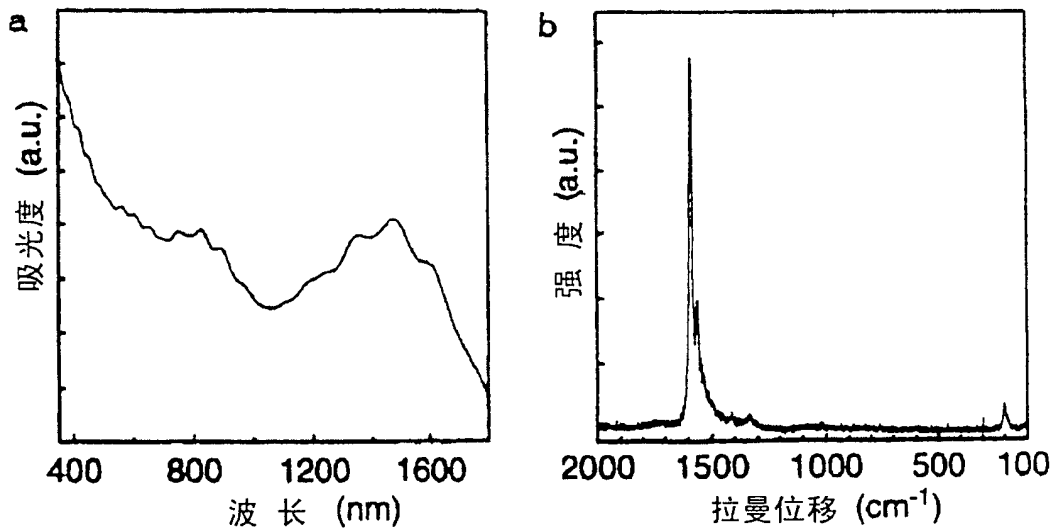
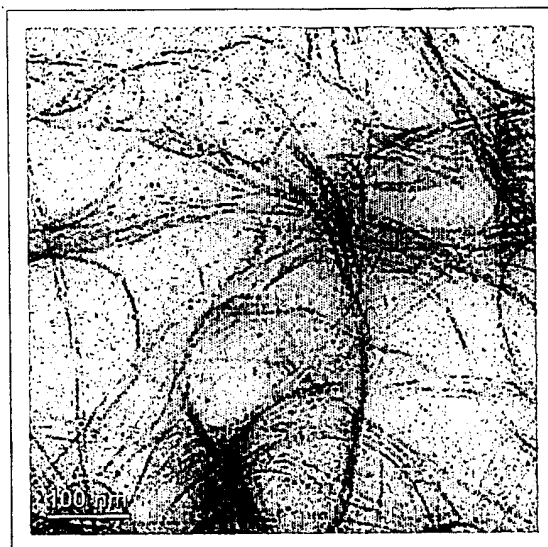


图 3

a



b

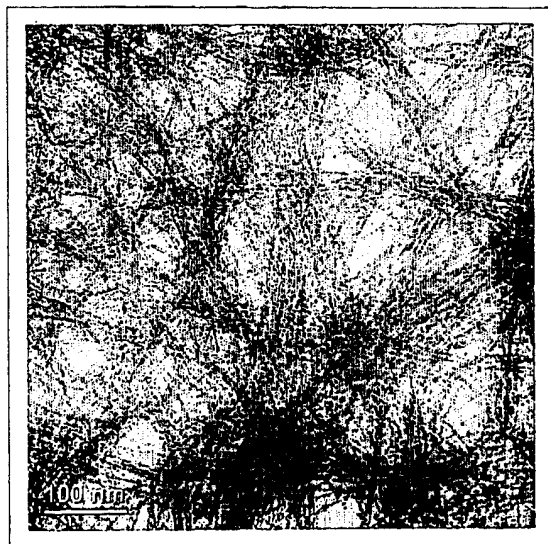


图 2

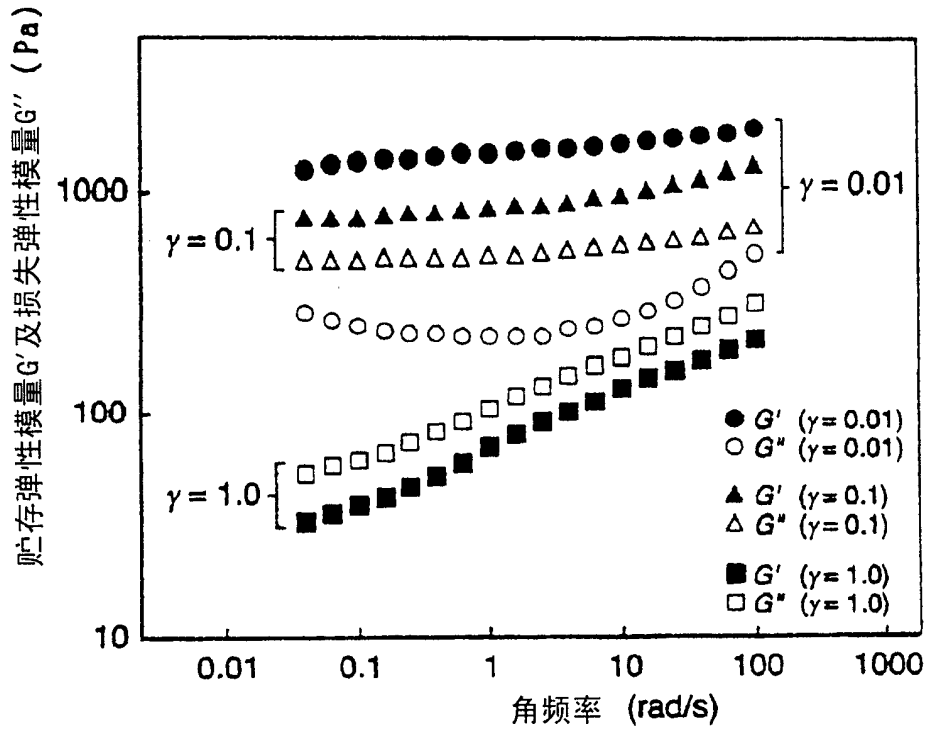


图 4

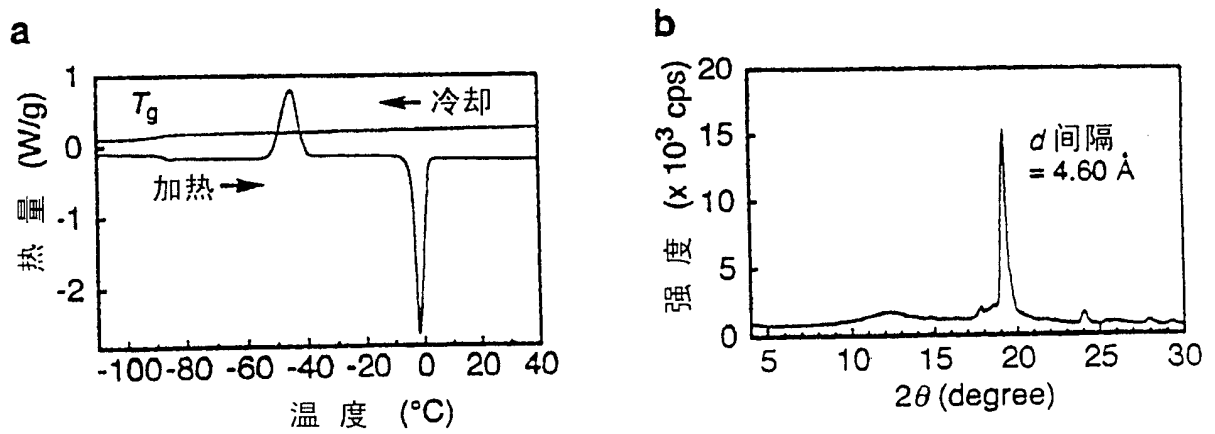


图 5

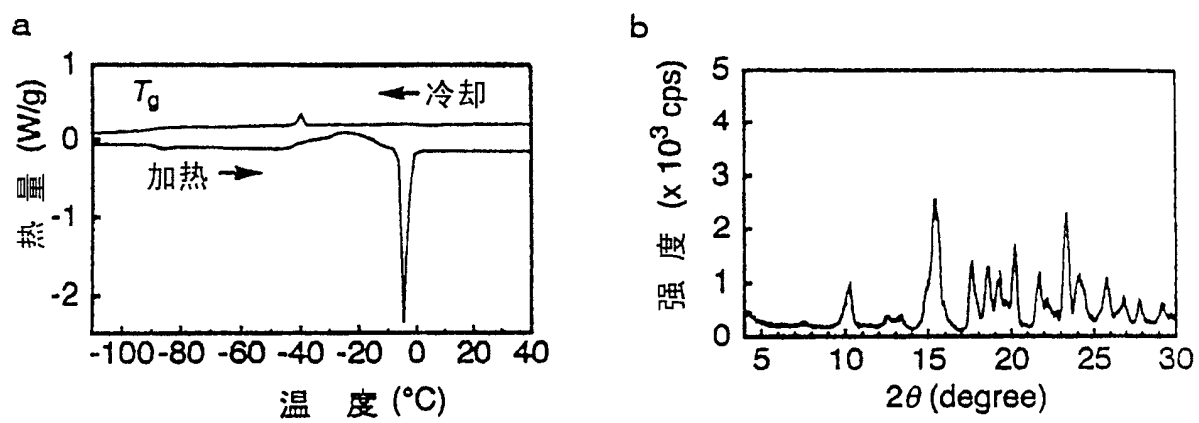


图 6