

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/77 (2006.01)
C09K 11/65 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710017200.8

[43] 公开日 2008 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 101134894A

[22] 申请日 2007.9.30

[21] 申请号 200710017200.8

[71] 申请人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路 308 号

[72] 发明人 唐建国 孔令波 王 瑶 刘继宪
王 蕊 黄 震

[74] 专利代理机构 青岛高晓专利事务所
代理人 于正河

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法，先用化学方法对碳纳米管进行纯化及表面修饰，得到表面含有羟基和羧基的碳纳米管；然后再利用表面羧基与某大分子链上的官能团反应得到大分子表面包覆的碳纳米管；最后利用表面大分子上的官能团进一步与稀土离子络合得到复合稀土碳纳米管发光材料，本发明工艺路线简单，原料易得，所得有机化的碳纳米管具有良好的亲油性，大大提高了与有机体的相容性，将此碳纳米管作为增强材料引入到有机体中的同时也使其具有了发光性能，可用于发光树脂，发光纤维等。

1. 一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法, 其特征在于先用混合酸及超声波对碳纳米管进行纯化, 再对碳纳米管表面进行改性分别引入醇羟基基团和有机大分子, 使其交替共聚物接枝到碳纳米管表面, 然后利用表面分子醇羟基基团进一步与稀土离子络合, 制得无机-有机复合稀土发光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法, 其特征在于对碳纳米管纯化的步骤是: 在锥形瓶中按体积比例浓硫酸: 浓硝酸=3:1 制取混合酸液, 再将碳纳米管加入到混合酸液, 将锥形瓶放入到超声波振荡器中控制温度在 60℃超声振荡 14 小时; 然后, 取出冷却后用水稀释再离心分离; 70℃真空烘干数小时得黑色块状坚硬固体, 即表面羧基化的碳纳米管。

3. 根据权利要求 1 所述的复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法, 其特征在于对碳纳米管表面改性并引入醇羟基的步骤是: 先将纯化后的碳纳米管加入到三口烧瓶中并加入适量二氯亚砷, 搅拌密闭回流, 控温在 65-70℃, 反应 24 小时, 升温将多余的二氯亚砷冷凝蒸出并用溶剂洗涤, 20-30℃真空烘干得黑色颗粒状粉末, 即酰氯化的碳纳米管; 然后将所得黑色颗粒状粉末加入三口烧瓶中, 并加入乙二醇搅拌回流控温 120℃, 反应 48 小时, 用四氢呋喃洗涤, 离心分离至溶液透明澄清, 40℃真空干燥, 得软状黑色粉末, 即表面羟基化的碳纳米管。

4. 根据权利要求 1 所述的复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法, 其特征在于对碳纳米管表面改性并引入有机大分子的步骤是: 在三口烧瓶中将表面羟基化的碳纳米管分散于溶剂中, 再加入分子链上含有酸酐键大分子, 加入数滴浓硫酸作催化剂, 充氮气, 水浴控温 70℃, 搅拌回流反应 12 小时, 离心分离并用溶剂洗涤, 40℃真空干

燥，得黑色粉末，即表面大分子包覆的碳纳米管。

5. 根据权利要求 1 所述的复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法，其特征在于利用表面大分子羧基进一步与稀土离子络合的步骤是：将大分子包覆的碳纳米管溶于溶剂中，充氮气，搅拌，加入稀土离子及小分子配合物，60-100℃回流 2-4 小时，离心分离，50℃真空烘干 3~10 小时得细软的黑色粉末。

6. 根据权利要求 1 所述的复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法，其特征在于所用碳纳米管为多壁碳纳米管，管径 10-30nm，管长 200 -400nm；所用大分子马来酸酐-苯乙烯交替共聚物，所用稀土离子为铽离子；反应试剂包括二氯亚砷、乙二醇；混合酸为浓硫酸和浓硝酸；溶剂包括四氯氟喃、丁酮；水为去离子水；所用离心机转速在 12000r/min 以上。

一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法

技术领域:

本发明涉及一种用对碳纳米管表面改性及发光功能化的方法,属于纳米材料表面修饰和功能化及在复合材料中应用的技术领域,特别是一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法。

背景技术:

碳纳米管(carbon nanotube, 简称 CNT)是 1991 年被发现的一种新型碳结构,是由碳原子形成的石墨片层卷成的管体。碳纳米管(CNT)自发现以来,就以其独特的物理化学性能及准一维管状分子结构和潜在的巨大应用价值,而迅速成为物理,化学,材料乃至生物研究的热点。预计碳纳米管将在超高模量纤维,平板场发生器,储氢材料,纳米反应器,分子芯片等高科技领域具有广泛应用价值。另一方面,由于碳纳米管在有机溶剂和水中都不溶解,使其加工困难,这大大限制了其在许多领域的应用,也为深入理解碳纳米管化学带来不便。为此,碳纳米管的表面改性或有机功能化研究应运而生。特别是研究其在复合材料中应用,如何有效的提高碳纳米管与有机体的相容性是当前研究领域的热点。

近年来,大量的研究工作集中于用有机小分子,聚合物,生物大分子及含有官能团的有机小分子或金属络合物,通过物理吸附或共价联接的方法对碳纳米管外表面进行改性或功能化。已有大量相关文献报道用不同方法对碳纳米管表面进行改性,如,碳纳米管纯化,表面吸附法,表面接枝法等。根据实际需要在碳纳米管表面包覆不同的有机大分子,而且在其表面接枝大分子的同时也可以引入功能性基团或反应性官能团对其进行再修饰实现表面的多层复合。比如在碳纳米管表面引入生物大分子后可以使碳纳米管具有一定的生物相容性,这在生物医学领域有较高的应用价值;还可以在其表面引入与基体材料相同的大分子以增强碳纳米管与基体的结合力。对碳纳米管表面修饰引

入有机分子后, 如何进一步修饰实现其功能化是目前研究领域的热点。改性后的碳纳米管具有和基体良好相容性的同时再使其具有某种功能是当前复合材料研究的新动向。已有许多相关文章报道对碳纳米管多层修饰后再与某些金属离子络合, 可将其用于水污染处理或其它相关方面。因此经过上述改性后的碳纳米管由于其和有机体良好的相容性和附加的功能性而被作为多种功能添加剂广泛用于功能纤维, 涂料及光学, 医学等领域。而对碳纳米管进行修饰, 使其赋予发光特性的研究, 特别是应用性研究还处于初级阶段, 有不少技术问题等待解决。

发明内容:

本发明的目的在于提出一种碳纳米管表面修饰及发光功能化的方法, 在碳纳米管有机化后进一步利用表面接枝的有机官能团进行再修饰实现其发光功能化, 得到高品质无机-有机复合稀土碳纳米管发光材料。

为了实现上述目的, 本发明涉及的碳纳米管表面多层修饰及发光功能化方法, 先用混合酸及超声波对碳纳米管进行纯化, 再对碳纳米管表面进行改性分别引入醇羟基基团和有机大分子, 使其交替共聚物接枝到碳纳米管表面, 然后利用表面分子醇羟基基团进一步与稀土离子络合, 制得无机-有机复合稀土发光材料。

本发明所述的用混合和酸及超声波对碳纳米管纯化的步骤如下: 在锥形瓶中按体积比例浓硫酸: 浓硝酸=3:1 制取 40ml 的混合酸液, 再将碳纳米管加入到混合酸液, 将锥形瓶放入到超声波振荡器中控制温度在 60℃超声振荡 14 小时; 然后, 取出冷却片刻用水稀释再离心分离; 70℃真空烘干数小时得黑色块状坚硬固体, 不易研成粉末, 即表面羧基化的碳纳米管。

本发明所述对碳纳米管表面改性并引入醇羟基的步骤如下: 先将一定量的纯化后的碳纳米管加入到 100ml 三口烧瓶中并加入适量二氯亚砷, 搅拌密闭回流, 控温在 65-70℃, 反应 24 小时, 升温将多余的二氯亚砷冷凝蒸出并用适当溶剂洗涤, 20-30℃真空烘干数小时得

黑色颗粒状粉末，得酰氯化的碳纳米管；然后将所得黑色颗粒状粉末加入 100ml 三口烧瓶中，并加入适量乙二醇搅拌回流控温 120℃，反应 48 小时，用四氢呋喃洗涤，离心分离至溶液透明澄清，40℃真空干燥过夜，得软状黑色粉末，即表面羟基化的碳纳米管。

本发明所述的对碳纳米管表面改性并引入有机大分子的步骤如下：在三口烧瓶中将表面羟基化的碳纳米管分散于溶剂中，再加入分子链上含有酸酐键大分子，加入数滴浓硫酸作催化剂，充氮气，水浴控温 70℃，搅拌回流反应 12 小时，离心分离并用该溶剂洗涤，40℃真空干燥过夜，得黑色粉末，即表面大分子包覆的碳纳米管。

本发明所述的利用表面大分子羧基进一步与稀土离子络合的步骤如下：将大分子包覆的碳纳米管溶于溶剂中，充氮气，搅拌，按一定比例加入稀土离子及小分子配合物，60-100℃回流 2-4 小时，离心分离，50℃真空烘干 3~10 小时得细软的黑色粉末。

本发明所用碳纳米管为多壁碳纳米管，管径 10-30nm，管长 200-400nm；所用大分子马来酸酐-苯乙烯交替共聚物，所用稀土离子为铽离子；反应试剂包括二氯亚砷、乙二醇；混合酸为浓硫酸和浓硝酸；所用溶剂包括四氢呋喃、丁酮；水为去离子水；所用离心机转速在 12000r/min 以上。

本发明实现了碳纳米管表面的有机化，增强了与有机体的相容性，且赋予材料新的发光性能，对碳纳米管表面有机化后再与稀土离子络合得到具有稀土荧光效应的复合材料，为复合材料研究领域开辟了新的空间。

具体实施方式：

本发明涉及的碳纳米管表面多层修饰及发光功能化方法，先用混合酸及超声波对碳纳米管进行纯化，再对碳纳米管表面进行改性分别引入醇羟基基团和有机大分子，使其交替共聚物接枝到碳纳米管表面，然后利用表面分子醇羟基基团进一步与稀土离子络合，制得无机-有机复合稀土发光材料。

下面通过实施例进一步描述。

实施例 1：在 100ml 锥形瓶中，加入 40ml 浓硫酸与浓硝酸的混合液，其中浓硫酸和浓硝酸的体积比为 3：1；将 0.5g 碳纳米管分散于混合液中，将此锥形瓶放入超声波振荡器中，开启振荡反应 14 小时，超声振荡过程中控制温度不超过 60℃；反应后取出冷却至室温并小心加入少量水稀释，离心分离，控制转速 8000r/min；用去离子水多次洗涤至 Ph 值为中性，70℃真空烘干 3-10 小时得黑色块状坚硬固体，即表面羧基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中，加入上述表面羧基化的碳纳米管，再加入 20ml 二氯亚砷密闭回流（二氯亚砷剧毒，沸点 79℃），搅拌，水浴控温 65-70℃回流 24 小时。反应后升温将剩余的二氯亚砷蒸出，并加入少许四氯呋喃洗涤除去二氯亚砷，将圆底烧瓶直接放入真空烘箱 20-30℃真空烘干 3-10 小时得黑色颗粒状粉末，为酰氯化的碳纳米管。

真空烘干后在此 100ml 圆底烧瓶中加入约 25ml 乙二醇，搅拌回流控温 120℃，反应 48 小时，离心分离，转速 12000r/min。用四氢呋喃洗涤至溶液透明澄清；40℃真空干燥过夜；得软状黑色粉末，即表面羟基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中加入 0.5gSMA，并加入 30ml 丁酮将其溶解，将上述表面羟基化的碳纳米管加入 100ml 圆底烧瓶中，加入数滴浓硫酸作催化剂，充氮气，水浴控温 70℃，搅拌回流反应 12 小时，离心分离转速 8000r/min 并用丁酮洗涤，40℃真空干燥过夜，得黑色粉末，即表面 SMA 大分子包覆的碳纳米管。

将上述大分子包覆的碳纳米管加入到 100ml 圆底烧瓶中，加入约 30ml 丁酮将其分散，搅拌，再按照与估计羰基数不同的比例加入稀土离子和小分子配体邻菲罗啉，充氮气，水浴控温 70℃回流 3 小时；离心分离（8000r/min），50℃真空烘干 3-10 小时得黑色略带白色的粉末；即纳米复合稀土发光材料。

实施例 2：在 100ml 锥形瓶中，加入 40ml 浓硫酸与浓硝酸的混合酸液，其中浓硫酸和浓硝酸的体积比为 3：1；将约 0.5g 碳纳米管分散于混合液中，将此锥形瓶放入超声波振荡器中，开启振荡反应

16 小时，超声振荡过程中控制温度不超过 60℃；反应后取出冷却至室温并小心加入少量水稀释，离心分离，控制转速 8000r/min；用去离子水多次洗涤至 Ph 值为中性，70℃真空烘干 3-10 小时得黑色块状坚硬固体，即表面羧基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中，加入上述表面羧基化的碳纳米管，再加入 25ml 二氯亚砷密闭回流（二氯亚砷剧毒，沸点 79℃），搅拌，水浴控温 65-70℃回流 24 小时。反应后升温将剩余的二氯亚砷蒸出，并加入少许四氢呋喃洗涤更好的除去二氯亚砷，将圆底烧瓶直接放入真空烘箱 20-30℃真空烘干 3-10 小时得黑色颗粒状粉末，即酰氯化的碳纳米管。

真空烘干后在此 100ml 圆底烧瓶中加入 25ml 乙二醇，搅拌回流控温 120℃，反应 48 小时，离心分离，转速 12000r/min，用四氢呋喃洗涤至溶液透明澄清；40℃真空干燥过夜；得软状黑色粉末，即表面羟基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中加入 0.3gSMA，并加入 30ml 丁酮将其溶解，将上述表面羟基化的碳纳米管加入 100ml 圆底烧瓶中，加入数滴浓硫酸作催化剂，充氮气，水浴控温 70℃，搅拌回流反应 12 小时，离心分离转速 8000r/min，并用丁酮洗涤，40℃真空干燥过夜，得黑色粉末，即表面 SMA 大分子包覆的碳纳米管。

将上述大分子包覆的碳纳米管加入到 100ml 圆底烧瓶中，加入 30ml 丁酮将其分散，搅拌，再按照与估计羰基数不同的比例加入稀土离子和小分子配体邻菲罗啉，充氮气，水浴控温 70℃回流 3.5 小时，离心分离（8000/min），50℃真空烘干数小时得黑色略带白色的粉末；即纳米复合稀土发光材料。

实施例 3：在 100ml 锥形瓶中，加入 40ml 浓硫酸与浓硝酸的混合液，其中浓硫酸和浓硝酸的体积比为 3：1；将 1g 碳纳米管分散于混合液中，将此锥形瓶放入超声波振荡器中，开启振荡反应 14 小时，超声振荡过程中控制温度不超过 60℃；反应后取出冷却至室温并小心加入少量水稀释，离心分离，控制转速 8000r/min；用去离子水多

次洗涤至 Ph 值为中性, 70℃真空烘干 3-10 小时得黑色块状坚硬固体, 即表面羧基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中, 加入上述表面羧基化的碳纳米管, 再加入 20ml 二氯亚砷密闭回流 (二氯亚砷剧毒, 沸点 79℃), 搅拌, 水浴控温 65-70℃回流 24 小时。反应后升温将剩余的二氯亚砷蒸出, 并加入少许四氢呋喃洗涤更好的除去二氯亚砷, 将圆底烧瓶直接放入真空烘箱 20-30℃真空烘干 3-10 小时得黑色颗粒状粉末, 即酰氯化的碳纳米管。

真空烘干后在此 100ml 圆底烧瓶中加入 30ml 乙二醇, 搅拌回流控温 120, 反应 48 小时, 离心分离, 转速 12000r/min, 用四氢呋喃洗涤至溶液透明澄清; 40℃真空干燥过夜, 得软状黑色粉末, 即表面羟基化的碳纳米管。

在 100ml 圆底烧瓶中加入 0.4gSMA, 并加入 30ml 丁酮将其溶解, 将上述表面羟基化的碳纳米管加入 100ml 圆底烧瓶中, 加入数滴浓硫酸作催化剂, 充氮气, 水浴控温 70℃, 搅拌回流反应 12 小时, 离心分离转速 8000r/min, 并用丁酮洗涤, 40℃真空干燥过夜, 得黑色粉末, 即表面 SMA 大分子包覆的碳纳米管。

将上述大分子包覆的碳纳米管加入到 100ml 圆底烧瓶中, 加入 30ml 丁酮将其分散, 搅拌, 再按照与估计羰基数不同的比例加入稀土离子和小分子配体邻菲罗啉, 充氮气, 水浴控温 70℃回流 3 小时; 离心分离 (8000r/min), 50℃真空烘干 3-10 小时得黑色略带白色的粉末; 即纳米复合稀土发光材料。

专利名称(译)	一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN101134894A	公开(公告)日	2008-03-05
申请号	CN200710017200.8	申请日	2007-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	青岛大学		
申请(专利权)人(译)	青岛大学		
当前申请(专利权)人(译)	青岛大学		
[标]发明人	唐建国 孔令波 王瑶 刘继宪 王蕊 黄震		
发明人	唐建国 孔令波 王瑶 刘继宪 王蕊 黄震		
IPC分类号	C09K11/77 C09K11/65		
代理人(译)	于正河		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种复合稀土碳纳米管发光材料的制备方法，先用化学方法对碳纳米管进行纯化及表面修饰，得到表面含有羟基和羧基的碳纳米管；然后再利用表面羧基与某大分子链上的官能团反应得到大分子表面包覆的碳纳米管；最后利用表面大分子上的官能团进一步与稀土离子络合得到复合稀土碳纳米管发光材料，本发明工艺路线简单，原料易得，所得有机化的碳纳米管具有良好的亲油性，大大提高了与有机体的相容性，将此碳纳米管作为增强材料引入到有机体中的同时也使其具有了发光性能，可用于发光树脂，发光纤维等。