



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591123 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201410709403. 3

B82Y 40/00(2011. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 13

(30) 优先权数据

61/385, 532 2010. 09. 22 US

(62) 分案原申请数据

201180045968. 0 2011. 09. 13

(71) 申请人 应用奈米结构公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 布兰登·K·马利特 图沙·K·沙赫

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 李志东

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

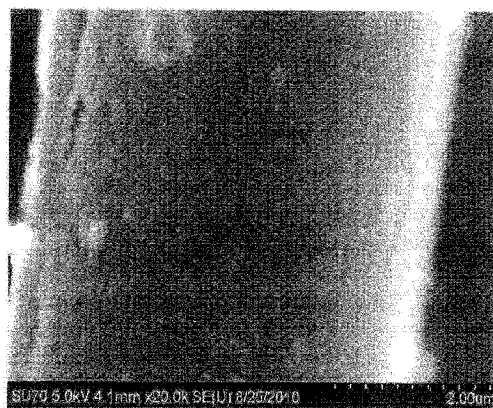
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

具有碳纳米管成长于其上的碳纤维基板及其
制造方法

(57) 摘要

本文涉及了用于在碳纤维基板上成长碳纳米管的方法。该方法包含:于碳纤维基板上沉积触媒前驱物,可选地在所述碳纤维基板上沉积非触媒材料,且在沉积触媒前驱物与可选的非触媒材料之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,于碳纤维基板上成长碳纳米管。该碳纳米管成长条件可使所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。当碳纳米管正在成长时,碳纤维基板可保持为静止或是可被运送。可选地,所述碳纤维基板上可包含阻障涂层和/或不含上浆剂。本文还提供了具有碳纳米管成长于其上的碳纤维基板。



1. 一种碳纳米管成长方法,包括:
于碳纤维基板上沉积触媒前驱物;
其中所述触媒前驱物从包括过渡金属盐、过氧化氢及作为溶剂的水的溶液中沉积;以及

在沉积所述触媒前驱物之后,将所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管;

其中所述碳纳米管成长条件将所述触媒前驱物转化为可运作用于成长碳纳米管的触媒。

2. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管成长方法,进一步包括:

在所述碳纳米管正在成长时,运送所述碳纤维基板。

3. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管成长方法,其中所述碳纤维基板不含上浆剂。

4. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管成长方法,其中所述碳纤维基板涂有阻障涂层。

5. 根据权利要求 4 所述的碳纳米管成长方法,其中所述阻障涂层是选自由烷氧基硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃、玻璃纳米粒子及其组合所组成的群组。

6. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管成长方法,其中所述过渡金属盐是选自由过渡金属硝酸盐、过渡金属醋酸盐、过渡金属柠檬酸盐、过渡金属氯化物、其水合物及其组合所组成的群组。

7. 根据权利要求 6 所述的碳纳米管成长方法,其中所述过渡金属盐是选自由硝酸亚铁(II)、硝酸铁(III)、硝酸钴(II)、硝酸镍(II)、硝酸铜(II)、醋酸亚铁(II)、醋酸铁(III)、醋酸钴(II)、醋酸镍(II)、醋酸铜(II)、柠檬酸亚铁(II)、柠檬酸铁(III)、柠檬酸铁(III)铵、柠檬酸钴(II)、柠檬酸镍(II)、柠檬酸铜(II)、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、氯化钴(II)、氯化镍(II)、氯化铜(II)、其水合物及其组合所组成的群组。

8. 一种碳纳米管成长方法,包括:

于不含上浆剂的碳纤维基板上沉积触媒前驱物;

其中所述触媒前驱物从包括过渡金属盐、过氧化氢及作为溶剂的水的溶液中沉积;

在沉积所述触媒前驱物之后,将所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管;

其中所述碳纳米管成长条件将所述触媒前驱物转化为可运作用于成长碳纳米管的触媒;以及

在所述碳纳米管正在成长时,运送所述碳纤维基板。

9. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管成长方法,进一步包括:

展开所述碳纤维材料。

10. 根据权利要求 9 所述的碳纳米管成长方法,进一步包括:

对所述碳纤维材料施用阻障涂层。

11. 根据权利要求 10 所述的碳纳米管成长方法,其中所述阻障涂层是选自由烷氧基硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃、玻璃纳米粒子及其组合所组成的群组。

12. 如权利要求 8 所述的碳纳米管成长方法,其中所述过渡金属盐是选自由过渡金属硝酸盐、过渡金属醋酸盐、过渡金属柠檬酸盐、过渡金属氯化物、其水合物及其组合所组成的群组。

13. 如权利要求 12 所述的碳纳米管成长方法, 其中所述过渡金属盐是选自由硝酸亚铁(II)、硝酸铁(III)、硝酸钴(II)、硝酸镍(II)、硝酸铜(II)、醋酸亚铁(II)、醋酸铁(III)、醋酸钴(II)、醋酸镍(II)、醋酸铜(II)、柠檬酸亚铁(II)、柠檬酸铁(III)、柠檬酸铁(III)铵、柠檬酸钴(II)、柠檬酸镍(II)、柠檬酸铜(II)、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、氯化钴(II)、氯化镍(II)、氯化铜(II)、其水合物及其组合所组成的群组。

14. 一种碳纳米管成长方法, 包括:

提供碳纤维基板, 所述碳纤维基板不含上浆剂且具有沉积于其上的阻障涂层;

其中所述阻障涂层是选自由烷氧基硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃、玻璃纳米粒子及其组合所组成的群组;

于所述阻障涂层上沉积触媒前驱物;

其中所述触媒前驱物从包括过渡金属盐、过氧化氢及作为溶剂的水的溶液中沉积;

在沉积所述触媒前驱物之后, 将所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件, 以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管;

其中所述碳纳米管成长条件将所述触媒前驱物转化为可运作用于成长碳纳米管的触媒; 以及

在所述碳纳米管正在成长时, 运送所述碳纤维基板。

15. 根据权利要求 14 所述的碳纳米管成长方法, 其中所述触媒前驱物包括亚铁(II) 盐或其水合物。

具有碳纳米管成长于其上的碳纤维基板及其制造方法

[0001] 本申请是基于申请日为 2011 年 9 月 13 日,申请号为 201180045968.0 的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交互参照

[0003] 本申请基于 35U. S. C. 119 主张在 2010 年 9 月 22 日所申请之美国临时申请案序号 61/385,532 的优先权,其通过引用形式而整体并入本文。本申请也与 2009 年 11 月 2 日申请的美国专利申请序号 12/611,101 号有关,其也通过引用形式而整体并入本文。

[0004] 关于联邦资助研究或发展的声明

[0005] 不适用。

[0006] 本发明的领域

[0007] 本发明一般涉及碳纳米管,且更具体地,涉及碳纳米管成长。

[0008] 背景

[0009] 碳纳米管因其大的有效表面积、机械强度、以及导热性与导电性而被提出在许多应用中都有其实用性。这些应用中有许多都是特别适合于成长在碳纤维基板上的碳纳米管。当成长于碳纤维基板上时,碳纤维基板的特性可通过碳纳米管而提升。例如,当碳纳米管成长于其上时,碳纤维基板的机械强度可被提升,且碳纤维基板可变为具导电性。

[0010] 为合成碳纳米管,一般需要触媒来调和碳纳米管成长。最通常的情况,触媒为金属纳米粒子,特别是零价过渡金属纳米粒子。本领域中现有数种合成碳纳米管的方法,包括:例如微腔式、热或电浆增强之化学气相沉积(CVD)技术、雷射烧灼、电弧放电、火焰合成以及高压一氧化碳(HiPCO)技术。一般而言,这类用于合成碳纳米管的方法包含在适合碳纳米管成长的条件下产生反应性的气相碳物种。

[0011] 碳纳米管在固体基板上的合成可使用许多这种技术来实施。然而,在所述领域中要在碳纤维基板上成长碳纳米管是非常困难的。对于此努力的一项主要阻碍为要在金属纳米粒子前驱物中溶解足够大量的反应性气相碳物种以支持碳纳米管成长的困难性。不同于其它类型的基板(例如金属、玻璃等),碳纤维基板与反应性气相碳物种都是由碳组成的,这大幅增加了其彼此之间的交互作用,并且使得反应性气相碳物种较不能溶解于金属纳米粒子中而促进碳纳米管成长。此外,在金属纳米粒子与碳纤维基板之间不需要的交互作用会进一步限制反应性气相碳物种扩散至金属纳米粒子中的能力,进而妨碍碳纳米管成长。

[0012] 鉴于前述,在所述领域中用于在碳纤维基板上成长碳纳米管的可靠方法是有利益的。本发明满足了此需求,同时也提供了相关优点。

发明内容

[0013] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法包括:于碳纤维基板上沉积触媒前驱物;于所述碳纤维基板上沉积非触媒材料;以及在沉积所述触媒前驱物与所述非触媒材料之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管。碳纳米管成长条件使所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0014] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法包含在碳纤维基板上沉积触媒前驱物,所述碳纤维基板不含上浆剂;于所述碳纤维基板上沉积非触媒材料;在沉积所述触媒前驱物与所述非触媒材料之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于碳纤维基板上成长碳纳米管;以及在所述碳纳米管正在成长时运送所述碳纤维基板。所述非触媒材料是在所述触媒前驱物之前、之后或与其同时沉积。碳纳米管成长条件系使所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0015] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法包含:提供碳纤维基板,所述碳纤维基板为不含上浆剂且具有沉积于其上的阻障涂层;于所述阻障涂层上沉积触媒前驱物;在沉积所述触媒前驱物之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管;以及在所述碳纳米管正在成长时运送所述碳纤维基板。所述阻障涂层是选自由烷氧基硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃、玻璃纳米粒子及其组合所组成的组;所述碳纳米管成长条件使所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0016] 根据本发明的具体实施例,本文说明了一种具有成长于其上的碳纳米管的碳纤维基板,所述碳纳米管是由本发明的碳纳米管成长方法制备而成。

[0017] 前文已经相当广泛地概述了本发明的技术特征,为了更好地理解,下文将详细描述。本发明的附加特征和优点将在下文中给予描述,这构成了所述权利要求的主题。

附图说明

[0018] 为了更完整理解本发明及其优点,现将结合附图对本发明具体实施例进行详细描述作为参考,其中:

[0019] 图 1A 与 1B 显示碳纤维基板的示例性 SEM 影像,所述碳纤维基板与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料的中间层上的醋酸铁触媒前驱物涂布;图 1C 显示碳纳米管的示例性 SEM 影像,所述碳纳米管在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长,其中所述醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料的中间层上;图 1D 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中所述醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料的中间层上;

[0020] 图 2A 与 2B 显示在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中醋酸铁触媒前驱物是沉积在非触媒玻璃材料的中间层上;

[0021] 图 3 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在一层非触媒玻璃材料下方;

[0022] 图 4 显示在温度为 675 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料及非触媒玻璃材料一起沉积;以及

[0023] 图 5 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,

使用硝酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中硝酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在一层非触媒玻璃材料下方。

具体实施方式

[0024] 本发明一方面提供了一种用于在碳纤维基板上成长碳纳米管的方法。本发明另一方面提供了一种具有通过本发明的碳纳米管成长方法所产生的成长逾其上的碳纳米管的碳纤维基板。

[0025] 碳纳米管已经被证实在利用其独特结构与特性的优点(包括例如大表面积、机械强度、导电性以及导热性)的数种应用中都有实用性。当成长于碳纤维基板上时,碳纳米管与碳纤维基板形成了一种复合架构,其有利地使碳纳米管的有益特性可被提供至碳纤维基板。可使用这类碳纤维的应用包括例如:复合材料、电池和超级电容器等。

[0026] 尽管通过在碳纤维基板上成长碳纳米管可以实现可能的效益,但是已经证实这类成长在所述领域中是特别困难的。如前所述,且不受理论或机制所限制,相信此困难性可起因于因反应性气相碳物种与碳纤维基板之间、或是金属纳米粒子与碳纤维基板之间的不想要的交互作用。不想要的基板交互作用会使反应性气相碳物种无法用于碳纳米管成长,或是会严重限制成长速率。这种低成长速率可能不适合用于碳纤维基板上的碳纳米管的商业生产,特别是在碳纳米管成长期间运送碳纤维基板以增进产量的情况中。

[0027] 为了支持碳纤维基板上的碳纳米管高产量合成所需的快速成长速率,已经发现到可通过结合触媒材料使用非触媒材料和/或可选地阻障涂层来明显减少与碳纤维基板的交互作用。此外,已经发现到可于暴露于碳纳米管成长条件期间从简单金属盐类触媒前驱物原位形成活性触媒。

[0028] 根据本发明的具体实施例,成长于碳纤维基板上的碳纳米管可化学地或机械地粘着至碳纤维基板。通过本发明的方法(即注入的碳纳米管)而成长于碳纤维基板上的碳纳米管可更强地接合至碳纤维基板,而非通过简单的凡得瓦物理吸附交互作用而使预先合成的碳纳米管固定定位。因此,具有成长于其上的碳纳米管的本发明碳纤维基板不同于上方沉积具有预先形成的碳纳米管(例如来自碳纳米管溶液或悬浮液)的碳纤维基板。根据本发明的具体实施例,碳纳米管可直接键结至碳纤维基板(例如通过共价键结)。根据本发明的另一具体实施例,碳纳米管系可经由用于媒介碳纳米管的合成的触媒材料和/或经由沉积在碳纤维基板上的非触媒材料而间接键结至碳纤维基板。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管可经由阻障涂层而间接接合至碳纤维基板。

[0029] 在本文中,术语“被注入/注入有”是指被接合,而术语“注入”是指接合程序。如本文中所使用,术语“注入有碳纳米管的纤维”是指具有与其接合的碳纳米管的一种纤维材料。这种碳纳米管对纤维材料的接合可包括机械贴附、共价键、离子键、 π - π 交互作用(π -堆栈交互作用)和/或凡得瓦力媒合的物理吸附作用。

[0030] 在本文中,术语“触媒”是指在暴露于碳纳米管成长条件时可运作以形成碳纳米管的一种物质。

[0031] 在本文中,术语“触媒材料”是指触媒与触媒前驱物。在本文中,术语“触媒前驱物”是指可在适当条件(特别是碳纳米管成长条件)下转化为触媒的一种物质。除非另外提出具体说明,否则术语“触媒材料”将用于指可用于所述具体实施例中的预形成的触媒或

触媒前驱物。

[0032] 在本文中,术语“纳米粒子”是指在等效球形直径上具有介于约 0.1 纳米至约 100 纳米的直径的粒子,虽然纳米粒子并不需要必然是球形形状。在本文中,术语“触媒纳米粒子”是指具有触媒活性来媒介碳纳米管成长的纳米粒子。

[0033] 在本文中,术语“过渡金属”是指在元素周期表的 d 区(第 3 族至第 12 族)中的任何元素或元素的合金,而术语“过渡金属盐类”是指任何过渡金属化合物,例如,过渡金属氧化物、硝酸盐、氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、醋酸盐、柠檬酸盐、碳化物和氮化物等。可形成适用于合成碳纳米管的触媒纳米粒子的示例性过渡金属包括:例如镍、铁、钴、钼、铜、铂、金、银、其合金、其盐类以及其混合物。

[0034] 在本文中,术语“可卷绕长度”或“可卷绕维度”等同地指一种材料,其具有至少一个维度(不限于长度),从而允许所述材料被储存于卷轴或心轴上,例如在卷对卷(reel-to-reel)方法中。“可卷绕长度”或“可卷绕维度”的材料具有至少一个维度,其允许在所述材料正在被运送时,其上碳纳米管的成长。然而,如果有需要的话,可卷绕长度的材料也可在一批次方式中具有成长于其上的碳纳米管。

[0035] 在本文中,术语“碳纳米管成长条件”是指适当触媒存在时能够成长碳纳米管的任何方法。一般而言,碳纳米管成长条件产生反应性的碳物种,通常是通过有机化合物的高温分解而产生。

[0036] 在本文中,术语“传送”与“传送中”可被理解为与术语“移动”和/或“运送”同义。

[0037] 在本文中,术语“上浆剂”共同地指用于纤维材料制作中作为涂层(coating)来保护纤维材料的完整的材料。在大部分的碳纤维材料的情形中,上浆剂是环氧树脂。

[0038] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法可包括于碳纤维基板上沉积触媒前驱物;于所述碳纤维基板上沉积非触媒材料;以及在沉积所述触媒前驱物与所述非触媒材料之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管。碳纳米管成长条件可将所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0039] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法包括在碳纤维基板上沉积触媒前驱物,所述碳纤维基板不含上浆剂;于所述碳纤维基板上沉积非触媒材料;在沉积所述触媒前驱物与所述非触媒材料之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于碳纤维基板上成长碳纳米管;以及在所述碳纳米管正在成长时运送所述碳纤维基板。所述非触媒材料是在所述触媒前驱物之前、之后或与其同时沉积。碳纳米管成长条件可将所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0040] 根据本发明的具体实施例,本文所述的碳纳米管成长方法包括:提供碳纤维基板,所述碳纤维基板为不含上浆剂且具有沉积于其上的阻障涂层;于所述阻障涂层上沉积触媒前驱物;在沉积所述触媒前驱物之后,使所述碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件,以于所述碳纤维基板上成长碳纳米管;以及在所述碳纳米管正在成长时运送所述碳纤维基板。所述阻障涂层可选自由烷氧基硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃、玻璃纳米粒子及其组合所组成的组;所述碳纳米管成长条件可将所述触媒前驱物转化为一种可运作用于成长碳纳米管的触媒。

[0041] 根据本发明的具体实施例,碳纤维基板的形式可不受限制的加以变化。根据本发明的具体实施例,碳纤维基板可为连续的碳纤维基板,使得碳纤维基板可与“在碳纳米管成长期间被运送(例如在卷对卷方法中)”兼容。可在碳纳米管成长期间被运送的适当碳纤维基板形式可包括例如:各自碳长丝或由各自的碳长丝制成的各种碳纤维形式。根据本发明的一些具体实施例,碳纤维基板的形式不受特别限制,例如,碳纤维长丝、碳纤维粗纱、碳纤维纱、碳纤维纤维束、碳纤维条带、碳纤维扁带、碳纤维网格、碳纤维管、碳纤维膜、碳纤维编织层、碳纤维织布、碳纤维不织布、碳纤维迭布层以及碳纤维毡等。较高等级的纤维形式(例如,碳纤维织布与碳纤维不织布、碳纤维迭布层与碳纤维网格)可由较低等级的碳纤维基板(例如,碳纤维长丝、碳纤维以及碳纤维丝束)形成。即,碳纤维、碳纤维长丝或碳纤维丝束上可具有成长的碳纳米管,然后才形成较高等级的纤维形式。根据本发明的另一具体实施例,这种较高等级纤维形式可以预先制造,然后再使碳纳米管成长于其上。在本文中,除非另行具体注明前述碳纤维形式系统称为碳纤维基板。

[0042] 长丝(filaments)包含高长宽比之纤维,其一般具有大小介于约1微米与约100微米之间的直径。粗纱包括已经被扭转、弱化及去除外来物质的纤维软股束。

[0043] 纱包括紧密关联的扭转长丝束,其中在纱中的每一长丝直径是相对均匀的。丝束具有可变化的重量,以其“德士(tex)”(表示为每1000直线公尺的重量(千克))或“丹尼数(denier)”(表示为每10000码的重量(磅))来描述。就纱而言,其一般德士范围通常是介于约200与约2000之间。

[0044] 纤维编织层表示捆紧的纤维的绳索式结构。例如,这种绳索式结构可从纱组装而成。编织层式结构可包括中空部分。或者是,编织层式结构可以组装于另一芯部材料周围。

[0045] 纤维丝束包括关联的未扭转长丝束。如同纱,纤维丝束中的长丝直径也是大致上均匀的。纤维丝束也具有可变化的重量以及通常是介于约200与2000之间的德士范围。此外,纤维丝束系常以纤维丝束中一千条长丝的数目来表示,例如,12K丝束、24K丝束、48K丝束等。

[0046] 条带为可组装例如平坦纤维丝束织布或不织布的纤维材料。条带的宽度可变化,且一般是类似于扁带的双侧结构。在本文所述的各种具体实施例中,碳纳米管可被成长于条带的一或两侧部上。另外,可在条带的每一侧上成长不同类型、直径或长度的碳纳米管,其在某些应用中具有优势。

[0047] 根据本发明的一些具体实施例,纤维材料可被组织为纤维或片状结构。例如,除上述条带以外,这些可包括纤维织布、纤维毡料不织布、织网以及纤维迭布层。

[0048] 虽然任何形式的碳纤维都可用于本发明的方法中,但在所述领域一般都会使用三种类型的碳纤维,这些是基于用于产生纤维的前驱物而进行分类:螺紫(Rayon)、聚丙烯腈(PAN)以及沥青(pitch)。自螺紫前驱物所得的碳纤维(其为纤维素材料)具有约为20%的相对低的碳含量,且纤维倾向于具有低强度与劲度。相反的,PAN前驱物提供了具有碳含量约55%且因表面缺陷最低而具有绝佳张力强度的碳纤维。以石油柏油、煤炭焦油以及聚氯乙烯为基础之沥青前驱物也可用以产生碳纤维。虽然沥青在成本上相对较低且在碳产量上相对较高,但在一定批次的碳纤维中有不均匀性的问题。

[0049] 于碳纤维基板上成长的碳纳米管的类型一般可不受限地加以变化。根据本发明的具体实施例,于碳纤维基板上成长的碳纳米管可以为,例如富勒烯(fullerene)族中的数

种圆柱形碳同素异形体的任何一种,包括单壁式碳纳米管、双壁式碳纳米管、多壁式碳纳米管以及其任意组合。本领域技术人员将理解,可通过调整碳纳米管成长条件来改变在碳纤维基板上成长的碳纳米管的类型。根据本发明的一些具体实施例,可以类似富勒烯的结构来罩盖碳纳米管。即,根据本发明的这些具体实施例,碳纳米管具有封闭端部。然而,根据本发明的另一些具体实施例,碳纳米管也可保持末端开放。根据本发明的一些具体实施例,可经由利用适当的氧化剂(例如 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) 进行处理来打开封闭的碳纳米管端部。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管可于在碳纤维基板上成长之后包封其它材料。根据本发明的一些具体实施例,在碳纤维基板上成长之后,碳纳米管可被共价地官能基化。根据本发明的一些具体实施例,可使用电浆方法来促进碳纳米管的官能基化。

[0050] 碳纳米管可取决于其手性(chirality)而为碳性、半碳性或半导性。用于表明碳纳米管的手性的一种已建立的命名系统为本领域一般技术人员能得知,且是以双参数(n, m)予以区别,其中 n 与 m 为整数,其描述了六方晶石墨在形成为管状结构时的切面与堆栈面。在各种具体实施例中,根据本发明的具体实施例而于碳纤维基板上成长的碳纳米管可具有任何特定的手性或手类型的混合物。

[0051] 除了手性以外,碳纳米管的直径也会影响其导电性与导热性的相关性质。在碳纳米管的合成中,碳纳米管的直径可经油使用既定大小的触媒纳米粒子来加以控制。一般而言,碳纳米管的直径大概是催化其形成的触媒纳米粒子的直径。因此,例如可通过调整用于其合成的触媒纳米粒子的大小而在一方面控制碳纳米管的性质。举一个非限制实例来说,具有直径约为 1nm 至 5nm 的触媒纳米粒子主要可用于成长单壁式碳纳米管。较大的触媒纳米粒子可用于主要制备多壁式碳纳米管,多壁式碳纳米管因其多重纳米管层的原故而具有较大的直径。在碳纳米管合成中也可经由使用较大的触媒纳米粒子来成长单壁式碳纳米管与多壁式碳纳米管的混合物。可从各种商业来源购买到所需尺寸的触媒纳米粒子,或根据本发明的具体实施例,也可从触媒前驱物原位制备这些触媒纳米粒子。

[0052] 根据本发明的具体实施例,于碳纤维基板上成长的碳纳米管的直径可介于约 1nm 至约 500nm 之间的范围,包括其间所有数值与次范围。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管的直径可介于约 1nm 至约 10nm 之间的范围。根据本发明的另一些具体实施例,碳纳米管的直径可介于约 1nm 至约 30nm 之间的范围,或介于约 5nm 至约 30nm 之间的范围或介于约 15nm 至约 30nm 之间的范围。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管的直径可介于约 10nm 至约 50nm 之间的范围或介于约 50nm 至约 100nm 之间的范围。根据本发明的另一些具体实施例,碳纳米管的直径可介于约 100nm 至约 300nm 之间的范围或介于约 300nm 至约 500nm 之间的范围。一般而言,较大的碳纳米管可在较高负荷的触媒材料下形成,其中纳米粒子的团聚会导致较大的碳纳米管直径。在较低的触媒材料负荷下,碳纳米管直径对于团聚效应较不敏感,并且碳纳米管的直径一般会典型地介于例如约 1nm 至约 50nm 的范围内。

[0053] 根据本发明的一些具体实施例,在碳纤维基板上所成长的碳纳米管的平均长度可为介于约 1 微米至约 1000 微米之间,包括其间所有数值与次范围。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管的平均长度可小于约 1 微米,包括例如约 0.5 微米。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管的平均长度可介于约 1 微米至约 10 微米之间,包括其间所有数值与次范围。根据本发明的另一些具体实施例,碳纳米管的平均长度可大于约 500 微米。一般而言,根据本发明的具体实施例,较高负荷的触媒材料有利于较大的碳纳米管成长速率与较

长的碳纳米管。根据本发明的一些具体实施例,可实现高达 1.3 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。

[0054] 根据本发明的具体实施例,在碳纤维基板上成长的碳纳米管可存在为各自的碳纳米管;即,碳纳米管可以实质上不成束的状态存在。根据本发明的具体实施例,在碳纤维基板上成长的碳纳米管可存在为含有交链的碳纳米管的碳纳米结构。根据本发明的具体实施例,实质上不成束的碳纳米管可以碳纳米管的交链网络的方式存在。根据本发明的一些具体实施例,交链网络可含有自其它碳纳米管分歧为碘枝状(dendrimeric)形式的碳纳米管。根据本发明的一些具体实施例,交链网络也可含有桥接于碳纳米管之间的碳纳米管。根据本发明的一些具体实施例,交链网络也可含有与其它碳纳米管共享至少部分侧壁的碳纳米管。

[0055] 根据本发明的一些具体实施例,通过对成长条件的适当调整,系可于碳纤维基板上成长石墨烯或其它碳纳米材料。这些调整对于本领域技术人员而言是显而易见的。应理解本文中具体引述到碳纳米管的任何具体实施例也可利用石墨烯或其它碳纳米材料,其都不脱离本发明的精神与范畴。

[0056] 根据本发明的一些具体实施例,本发明方法的触媒材料可为触媒或触媒前驱物。即,根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可为活性触媒,其可直接催化碳纳米管的形成。例如,触媒材料可为触媒纳米粒子(例如过渡金属纳米粒子或镧系金属纳米粒子),其可直接催化碳纳米管的形成,而不需进一步转化。根据本发明的另一些具体实施例,触媒材料可为触媒前驱物,其初始为非触媒活性,但可经由一次或多次化学转化而转变为活性触媒。这类转变为活性触媒可在使碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件之前和/或在暴露期间发生。根据本发明的具体实施例,触媒前驱物可在暴露于适当碳纳米管成长条件之前、在未暴露于离散的还原步骤(例如 H_2)下转变为活性触媒。根据本发明的一些具体实施例,在暴露于适当碳纳米管成长条件时,触媒前驱物可于转变为活性触媒之前达到中间触媒状态(例如金属氧化物)。例如,在暴露于碳纳米管成长条件时,过渡金属盐可转变为过渡金属氧化物,其将后续转变为活性触媒。根据本发明的一些具体实施例,中间触媒状态的形成可因在暴露于碳纳米管成长条件之前和/或期间主动加热碳纤维基板而发生。

[0057] 根据本发明的具体实施例,触媒材料可为过渡金属、过渡金属合金、过渡金属盐或其组合。根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可为触媒纳米粒子的形式。根据本发明的另一些具体实施例,触媒材料可为触媒前驱物的形式。根据本发明的一些具体实施例,触媒前驱物可为一过渡金属盐或过渡金属盐(例如,过渡金属硝酸盐、过渡金属醋酸盐、过渡金属柠檬酸盐、过渡金属氯化物、过渡金属氟化物、过渡金属溴化物、过渡金属碘化物或其水合物)的组合物。根据本发明的一些具体实施例,这类过渡金属盐可在加热时转变为过渡金属氧化物,并在其后发生转变为活性触媒。根据本发明的另一些具体实施例,也可使用过渡金属碳化物、过渡金属氮化物或过渡金属氧化物作为触媒材料。适合用于实施本发明的方法的示例性过渡金属盐包括:例如硝酸亚铁(II)、硝酸铁(III)、硝酸钴(II)、硝酸镍(II)、硝酸铜(II)、醋酸亚铁(II)、醋酸铁(III)、醋酸钴(II)、醋酸镍(II)、醋酸铜(II)、柠檬酸亚铁(II)、柠檬酸铁(III)、柠檬酸铁(III)铵、柠檬酸钴(II)、柠檬酸镍(II)、柠檬酸铜(II)、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、氯化钴(II)、氯化镍(II)、氯化铜(II)、其水合物以及其组合所组成的组。根据本发明的另一些具体实施例,触媒材料可包含例如氧化亚铁

(FeO)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、四氧化三铁 (Fe_3O_4) 及其组合的物质,其任何一者都可具有纳米粒子的形式。根据本发明的另一些具体实施例,镧系金属盐、其水合物以及其组合都可作为触媒前驱物使用。

[0058] 在已经从触媒前驱物形成中间触媒状态的具体实施例中,中间触媒状态可在碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件之前、在未进行个别触媒活化步骤下先转化为活性触媒(例如触媒纳米粒子)。相较之下,现有技术则是在进行碳纳米管成长之前,在个别步骤中以氢来活化石碳纳米管触媒。根据本发明的另一些具体实施例,活性触媒的形成可在使中间触媒状态暴露于碳纳米管成长条件时发生。例如,在碳纳米管合成期间,碳纳米管成长反应器中乙炔的裂解会导致氢气与原子碳的形成。氢气可与过渡金属氧化物或类似的中间触媒状态反应,以产生覆盖碳烟维基板的零价的过渡金属触媒纳米粒子。这尤其是在碳纤维基板正被主动加热的情况下。后续的金属碳化物的形成以及接续发生的碳蒸气扩散至触媒颗粒中可导致碳纳米管在碳纤维基板上形成。

[0059] 根据本发明的一些具体实施例,非触媒材料也可在本发明方法中结合触媒材料使用。虽然,根据本发明方法,即使在没有非触媒材料存在时碳纳米管也可形成于碳纤维基板上,但使用非触媒材料结合触媒材料可产生增进的碳纳米管成长速率与较佳的碳纳米管覆盖性。不受理论或机制限制,相信非触媒材料可以限制触媒材料与碳纤维基板的交互作用,否则所述交互作用可抑制碳纳米管成长。此外,也相信非触媒材料可以促进触媒前驱物分解为活性触媒,并促进碳纳米管锚定至碳纤维基板。

[0060] 根据本发明的一些具体实施例,非触媒材料结合触媒前驱物的使用可以使碳纳米管成长于碳纤维基板上,而不使用用于将触媒前驱物转化为适合碳纳米管成长的活性触媒的个别步骤。即,根据本发明的一些具体实施例,触媒前驱物可与非触媒材料结合使用,在暴露于碳纳米管成长条件时,直接于碳纤维基板上成长碳纳米管。根据本发明的一些具体实施例,从触媒前驱物形成活性触媒可涉及中间触媒状态(例如过渡金属氧化物)的形成。根据本发明的一些具体实施例,通过加热触媒前驱物至其分解温度而形成金属氧化物(例如过渡金属氧化物),即可形成中间触媒状态。根据本发明的一些具体实施例,本发明的方法可包含当碳纤维基板正暴露至碳纳米管成长条件时(或视情况,当正在运送碳纤维基板时)自触媒前驱物形成触媒纳米粒子。根据本发明的另一些具体实施例,本发明的方法可包含在使碳纤维基板暴露于碳纳米管成长条件之前,自触媒前驱物或中间触媒状态形成触媒纳米粒子。例如,如果需要的话,可进行个别的触媒活化步骤,例如通过将触媒前驱物或中间触媒状态暴露于氢。根据本发明的一些具体实施例,触媒前驱物或中间触媒状态可被沉积或形成在碳纤维基板上,然后储存所述碳纤维基板以供后续使用。即,碳纤维基板可载有触媒前驱物或中间触媒状态,然后在稍后时间暴露于碳纳米管成长条件。

[0061] 适合用于实施本发明方法的非触媒材料一般是对碳纳米管成长条件呈惰性的物质。如上所述,这种非触媒材料可进一步运作来稳定触媒材料,借此促进碳纳米管成长。根据本发明的一些具体实施例,非触媒材料可为含铝化合物、含硅化合物或其组合。示例性的含铝化合物可包括铝盐(例如:硝酸铝和/或醋酸铝)或其水合物。示例性的含硅化合物可包含玻璃与类似的二氧化硅组成、硅酸盐及硅烷。

[0062] 当非触媒材料被用于本发明的方法时,触媒材料可在触媒材料之前、之后或与触媒材料同时沉积。根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可在非触媒材料之前沉积。即,

根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可被沉积于碳纤维基板与非触媒材料之间。根据本发明的另一些具体实施例,触媒材料可在非触媒材料之后沉积。即,根据本发明的另一些具体实施例,非触媒材料可被沉积在触媒材料与碳纤维基板之间。根据本发明的另一些具体实施例,触媒材料是与非触媒材料同时沉积的。无论沉积顺序是什么,触媒材料与非触媒材料的结合于碳纤维基板上形成触媒涂层。根据本发明的一些具体实施例,所述触媒涂层可具有介于约 5 纳米及约 100 纳米之间的厚度。根据本发明的另一些具体实施例,所述触媒涂层可具有介于约 10 纳米及约 100 纳米之间、或介于约 10 纳米及约 50 纳米之间的厚度。

[0063] 根据本发明的一些具体实施例,触媒前驱物可与阻障涂层结合使用。根据本发明的一些具体实施例,触媒前驱物可与非触媒材料及阻障涂层结合使用。阻障涂层结合注入有碳纳米管的碳纤维的使用说明于共同拥有、于 2009 年 11 月 2 日申请的美国专利申请序号 12/611,101(其是通过引用形式而以先前地并入本文)中。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可保形地配置在碳纤维基板周围。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可使碳纳米管间接注入至碳纤维基板中。即,根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管可自阻障涂层而成长于碳纤维基板上。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可限制触媒(一旦自触媒前驱物形成)与碳纤维基板的相互作用。此外,阻障涂层可作为热阻障,其可抑制碳纤维基板的热降解以及限制碳蒸气与碳纤维基板的相互作用。

[0064] 示例性的阻障涂层可包括,例如:烷氧硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃与玻璃纳米粒子。例如,根据本发明的一个具体实施例,所述阻障涂层为旋涂玻璃“Accuglass T-11Spin-On Glass”(Honeywell International Inc.,Morristown,NJ)。根据本发明的另一些具体实施例,阻障涂层可在触媒材料和/或非触媒材料之前即先配置在碳纤维基板的周围。根据本发明的另一具体实施例,非触媒材料可沉积在阻障涂层上。根据本发明的另一具体实施例,触媒材料可与未固化阻障涂层结合,并一起施用至纤维材料,然后再进行固化。根据本发明的一些具体实施例,非触媒材料也可与阻障涂层结合,或是非触媒材料可沉积在也含有触媒材料的阻障涂层上。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层、触媒材料及非触媒材料都可结合在一起。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可充分地薄,以使触媒或触媒前驱物可于碳纳米管成长期间暴露于碳原料气体。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层的厚度可低于或大致等于用于媒介碳纳米管成长的触媒纳米粒子的有效直径。

[0065] 根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层的厚度可介于约 10 纳米及约 100 纳米之间。根据本发明的另一些具体实施例,阻障涂层的厚度可介于约 10 纳米及约 50 纳米之间。根据本发明的另一些具体实施例,阻障涂层的厚度可小于约 10 纳米。

[0066] 不受理论限制,阻障涂层系可作为碳纤维基板与碳纳米管之间的中间层,以增进其对彼此的黏接。当使用阻障涂层而成长于碳纤维基板上时,碳纳米管的有利特性仍可传递至碳纤维基板,同时提供一个用于组织与黏接碳纳米管至基板的强健平台。

[0067] 一般而言,阻障涂层与非触媒材料都可使用彼此间具有某些化学相似性的物质。根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可为与非触媒材料不同的物质。例如,根据本发明的一些具体实施例,阻障涂层可选择自例如烷氧硅烷、烷基硅氧、铝氧烷、铝纳米粒子、旋涂玻璃与玻璃纳米粒子等的物质,而非触媒材料可为金属盐。根据本发明的一些具体实施例,结合阻障涂层而使用的非触媒材料可为铝盐或其水合物。根据本发明的另一个具体实施

例,使用作为非触媒材料的铝盐可为硝酸铝或其水合物。

[0068] 碳纤维基板一般是利用上浆剂涂布纤维而行商业生产。虽然广泛范围的上浆剂被使用在商业纤维上,但最常结合于碳纤维而使用的则是环氧树脂的树脂上浆剂。结合本发明已经发现到,上浆剂的存在可能是不利于碳纤维基板上的碳纳米管成长的。更具体而言,最常结合于碳纤维而使用的环氧树脂树脂上浆剂可预防碳纤维丝束或类似纤维结构中的个别碳纤维长丝在碳纳米管成长于其上之前适当地展开。当碳纤维基板无法适当地展开时,有时会有触媒材料未完全涂布碳纤维基板的情形,因此会看到不良的碳纳米管成长。然而,若在进行碳纳米管成长之前就移除上浆剂,则碳纤维即可轻易地展开,且可直接对其施用触媒材料。因此,移除碳纤维基板中的上浆剂、展开碳纤维基板、以及对碳纤维基板施用触媒材料可促进基板上的碳纳米管覆盖率。不受理论或机制的限制,相信环氧树脂上浆剂不利于纳米管成长之处并不只因为环氧树脂上浆剂会导致触媒材料在碳纤维基板上的覆盖率不佳,还因为环氧树脂通常是一个不良于成长碳纳米管于其上的表面。

[0069] 根据本发明的一些具体实施例,本发明的方法可进一步包括(例如通过加热)移除碳纤维基板中的上浆剂。根据本发明的另一些具体实施例,可得到或制得不含上浆剂的碳纤维基板。根据本发明的一些具体实施例,不含上浆剂的碳纤维基板可被展开,以增进触媒材料沉积于其上。根据本发明的一些具体实施例,不含上浆剂的碳纤维基板可具有沉积于其上的阻障涂层。

[0070] 根据本发明的一些具体实施例,触媒材料与非触媒材料可通过例如喷涂、浸涂、滚筒涂布、类似以溶液为基础的沉积技术的一种技术或技术组合而沉积。根据本发明的一些具体实施例,触媒材料与非触媒材料各自可从至少一种溶液中沉积。根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可自第一溶液而沉积,且非触媒材料可自第二溶液而沉积。根据本发明的一些具体实施例,触媒材料可在非触媒材料之前、之后或同时沉积。根据本发明的另一些具体实施例,可同时自相同溶液沉积触媒材料与非触媒材料。根据本发明的一些具体实施例,所述至少一溶液可含有水作为溶剂。

[0071] 根据本发明的一些具体实施例,触媒材料与非触媒材料在至少一种溶液中各具有介于约 0.1mM 与约 1.0M 之间的浓度。在其它具体实施例中,触媒材料与非触媒材料在所述至少一种溶液中各具有介于 0.1mM 与约 50mM 之间、或介于 10mM 与约 100mM 之间、或介于 50mM 与约 1.0M 之间的浓度。当触媒材料与非触媒材料是在相同溶液中时,参考浓度范围是指溶液中每一成份的浓度,而不是整体溶液浓度。

[0072] 根据本发明的一些具体实施例,含有触媒材料的所述至少一种溶液也可含有过氧化氢或类似的氧化剂。在所述至少一种溶液中使用过氧化氢的一项明显优点为,当所述溶液被沉积在碳纤维基板上时,纳米粒子的触媒前驱物可直接由可溶性材料形成。当使用醋酸亚铁(II)作为触媒材料时,所述至少一溶液中含有过氧化氢则是特别有利的。不受理论或机制的限制,相信从过氧化氢与醋酸亚铁(II)之间的反应所形成的触媒前驱物可转化为活性触媒,其对于在碳纤维基板上成长碳纳米管而言是特别有效的。此外,含有过氧化氢之触媒溶液是一种非常稳定的水溶液,其可以储存并被使用达更长时间。相较之下,当没有过氧化氢存在时,相同的触媒溶液可在储存期间会形成沉淀物。

[0073] 使用于所述至少一溶液中的溶剂一般可不受限制地加以变化,只要可有效溶解或分散触媒材料与非触媒材料(如果有的话)。特别合适的溶剂可包含:例如水、醇类(例如

甲醇、乙醇或异丙醇)、酯类(例如乙酸甲酯、乙酸乙酯)、酮类(例如丙酮或丁酮)以及其混合物。根据本发明的一些具体实施例,可添加少量的共同溶剂以使过渡金属盐溶解于溶剂中(否则盐类会无法在其中充分溶解)。示例性的此种共同溶剂可包括:例如甘醇二乙醚、二甘醇二乙醚、三甘醇二乙醚、二甲基甲酰胺以及二甲基亚砷。一般而言,具有相对低的沸点的溶剂是优选的,使得在碳纤维基板暴露至碳纳米管成长条件之前溶剂可被轻易去除。快速去除溶剂可增进均质触媒材料涂层的形成。在较高沸点的溶剂或倾向于聚集在碳纤维基板表面的溶剂中,会发生触媒材料的不均匀分布,因而导致较差的碳纳米管成长与覆盖性。就此方面而言,能有效润湿碳纤维基板的表面的溶剂是特别有利的,因为这类溶剂倾向于使触媒材料更均匀分布于碳纤维基板上。

[0074] 虽然在本发明方法中含有非触媒材料一般是有利的,但非触媒材料的量会有上限,若高于所述上限,则碳纳米管成长会变得困难或不可实行。当非触媒材料是在触媒材料之后、或与触媒材料同时沉积时,此情形特别为真。当非触媒材料是在触媒材料之前沉积时,则不需使用此上限。若包括有过多的非触媒材料,非触媒材料即会过度覆盖触媒材料,因而抑制碳原料气体扩散进入触媒材料且阻挡碳纳米管成长。当触媒材料与阻障涂层同时沉积时,相同情况对阻障涂层也为真。根据本发明的一些具体实施例,非触媒材料对触媒材料的摩尔比例可为最多约8:1。根据本发明的另一些具体实施例,非触媒材料对触媒材料的摩尔比例可为最多约6:1。根据本发明的另一些具体实施例,非触媒材料对触媒材料的摩尔比例可为最多约4:1。根据本发明的另一些具体实施例,非触媒材料对触媒材料的摩尔比例可为最多约2:1。

[0075] 在沉积触媒材料之后,可使用以化学气相沉积(CVD)为基础的方法或用于碳纳米管成长的其它方法于碳纤维基板上成长碳纳米管。碳纳米管合成的示例性方法包括:例如微腔式、热或电浆增强的化学气相沉积(CVD)技术、雷射烧灼、电弧放电、火焰合成以及高压一氧化碳(HiPCO)技术,其全部皆为所述领域技术人员所熟知。根据本发明的一些具体实施例,以化学气相沉积为基础的成长方法可为经电浆增强的。根据本发明的一些具体实施例,用于成长碳纳米管的方法可以碳纤维基板是在暴露于碳纳米管成长条件时以连续方式被运送通过反应器而连续发生。

[0076] 根据本发明的具体实施例,碳纳米管成长可以连续(即移动的)方式、或以批次(即静止的)条件来进行。一般而言,为了增进适合商业生产的高处理量合成,优选的是在碳纳米管成长期间运送碳纤维基板。根据本发明的非限制性具体实施例,碳纳米管成长可发生于适用于连续碳纳米管成长的反应器中。具有这类特征的示例性反应器说明于共同拥有的美国专利申请案序号12/611,101中,其先前通过引用形式而并入本文。虽然上述反应器是设计为连续运送基板通过反应器而暴露于碳纳米管成长条件,但如果需要的话,这些反应器也可以批次模式来运作(其中基板是保持静止的)。如果需要的话,也可以使用适于批次式碳纳米管成长的其它反应器。用于成长碳纳米管的示例性碳纳米管反应器与某些方法细节的进一步细节于下文提出。应注意本文所述方法并不限于特定的碳纳米管反应器,在本发明方法中可使用所述领域技术人员所熟知的任何适当反应器。

[0077] 碳纳米管成长可以以在升高温度下发生的化学气相沉积(CVD)为基础。特定的温度为触媒选择的函数,但一般可介于约摄氏500度至摄氏1000度的范围间。根据本发明的一些具体实施例,所述温度可介于约摄氏550度至约摄氏800度的范围。根据本发明的具

体实施例,所述温度会影响碳纳米管成长速率和 / 或所得到的碳纳米管直径。

[0078] 根据本发明的具体实施例,可通过以 CVD 为基础的方法来进行碳纳米管成长,其可为经电浆增强的。可经由含碳的原料气体(例如乙炔、乙烯和 / 或甲烷)来促进 CVD 方法。碳纳米管合成方法一般会使用惰性气体(例如氮气、氩气和 / 或氦气)作为主要载气而与含碳的原料气体结合使用。含碳的原料气体一般可以介于总混合物的约 0.1% 至约 50% 之间的范围提供。根据本发明的一些具体实施例,含碳的原料气体可介于总混合物的约 0.1% 至约 10% 的范围内。经由从成长腔室中移除湿气与氧,即可准备 CVD 成长的实质惰性环境。

[0079] 可视需要使用产生电浆的电场来影响碳纳米管成长的方向。电浆可通过在成长方法中提供电场而产生。通过适当调整电浆喷洒与电场的几何性,即可合成出垂直对齐的碳纳米管(即,与碳纤维的表面垂直)。在某些条件下,即使没有电浆存在,紧密分隔的碳纳米管仍可维持一实质垂直成长方向,而产生类似于地毯或森林的碳纳米管致密数组。

[0080] 根据本发明的一些具体实施例,乙炔气体可被离子化,以产生用于碳纳米管合成的冷却碳电浆喷射流。在碳纳米管合成期间,碳电浆可被导向碳纤维基板。因此,根据本发明的一些具体实施例,在碳纤维基板上的成长碳纳米管的方法可包括(a)形成碳电浆;以及(b)将碳电浆引导至配置在碳纤维基板上的触媒材料上。根据本发明的一些具体实施例,碳纤维基板可被主动加热至约 550 摄氏度至约 800 摄氏度之间,以促进碳纳米管成长。为了起始碳纳米管之成长,于反应器中放入两种或更多种气体:惰性载体气体(例如氩气、氦气或氮气)以及含碳的原料气体(例如乙炔、乙烯、乙烷或甲烷)。

[0081] 根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管成长可于特别的矩形反应器中发生,所述矩形反应器经设计用于在纤维材料上连续合成与成长碳纳米管。这类的反应器说明于共有且待审的美国专利申请案第 12/611,101 号中(通过引用形式而并入本案)。此反应器使用碳纳米管的大气压力成长,其有助于被并入连续碳纳米管成长方法中。此外,如果需要的话,所述反应器可以批次方式运作,其中碳纤维基板是保持为静止的。根据本发明的一些具体实施例,碳纳米管可经由 CVD 方法在大气压力下以及在介于约 550 摄氏度至约 800 摄氏度之间的升高温度下、于多分区反应器中而成长。碳纳米管合成可在大气压力下发生的事实是可促进将反应器并入成长在碳纤维基板上的碳纳米管的连续产线中的一项因素。与使用这种分区反应器的线内连续程序一致的另一优势为,碳纳米管成长可在数秒内发生,而非如在所述领域一般的其它程序与设备中配置者,需在数分钟内(或更久)才发生。

[0082] 根据上述具体实施例设计的碳纳米管合成反应器可包含下列特征:

[0083] 矩形配置的合成反应器:所述领域中熟知的典型碳纳米管合成反应器的截面是圆形的。其原因有很多,包含例如历史性原因(例如在实验室中通常是使用圆柱形反应器)以及便利性(例如流动动力特性较易于圆柱形反应器中仿真、加热器系统可直接接纳圆管(例如石英等)、以及易于制造。不同于圆柱形的惯例,本发明提供一种具有矩形截面的碳纳米管合成反应器。这种差异的原因包含至少下列原因:

[0084] 1) 反应器体积的无效率使用。由于要被反应器处理的许多碳纤维基板都相对为平坦(例如平坦条带、类似片材的形式或展开的丝束与粗纱),因此圆形截面是反应器体积的一种无效率使用。此无效率导致了圆柱形碳纳米管合成反应器的数项缺点,包含:例如 a) 保持充分的系统除气;增加的反应器体积需要增高的气体流速来维持相同程度的除气,其

导致在开放环境中碳纳米管的高量生产的无效率性 ;b) 增加的含碳的原料气体的流速 ;如上述 a) 中所述,系统除气的惰性气体流量的相对增加会需要增加的含碳的原料气体的流速。考虑到示例性 12K 碳纤维纤维粗纱的体积大致是比具有矩形截面的合成反应器的总体积小约 2000 倍。在等效的圆柱形反应器中(即,圆柱形反应器所具有的宽度容纳与矩形截面的反应器相同的平坦化玻璃纤维材料),玻璃纤维材料的体积约比反应器体积小 17500 倍。虽然气相沉积程序(例如 CVD)一般都是由压力与温度单独统御,但体积也对沉积效率有明显的影 响。虽然就矩形反应器而言,其仍具有过剩体积,且此过剩体积会有促进不要的反应。然而,圆柱形反应器所具有的可促进不要的反应的体积约为八倍。由于发生竞争性反应的机会较大,因此在圆柱形反应器中,所需的反应有效地发生较缓慢。对于连续性成长程序的发展而言,碳纳米管成长中的此减速是会有问题的。矩形反应器配置的另一个益处是,仍可进一步减少反应器体积,其是通过使用小的矩形腔室高度来使体积比例更佳,并使反应更有效率。在本文所述的某些具体实施例中,矩形合成反应器的总体积并没有比正通过合成反应器的碳纤维基板的总体积超过约 3000 倍。在某些进一步的具体实施例中,矩形合成反应器的总体积并没有比正通过合成反应器的碳纤维基板的总体积超过约 4000 倍。在更进一步的某些具体实施例中,矩形合成反应器的总体积比正通过合成反应器的碳纤维基板的总体积小超过约 10000 倍。此外,可注意到,当使用圆柱形反应器时,需要更多的含碳的原料气体来提供与具有矩形截面的反应器相同的流量百分率。应可推知在某些其它具体实施例中,合成反应器具有多边形形式描述而非矩形(但仍与矩形相当类似)的截面,且相较于具有圆形截面的反应器而言,其提供反应器体积的类似减少情况。以及 c) 有问题的温度分布 ;当使用相对小直径的反应器时,从腔室中心到其壁部的温度梯度最小的,但随反应器尺寸增加(例如将使用在商用等级生产中),这类的温度梯度会增加。温度梯度导致了碳纤维基板中产品质量变异(即产品质量的变化为径向位置的函数)。当使用具有矩形截面的反应器时,实质避免了这个问 题。特别是,当使用平面基板时,在基板的尺寸向上增加时,反应器高度可保持固定。反应器的顶部与底部之间的温度梯度基本上为可忽略的,且因此可避免其所产生的热问题与产品质量变异。

[0085] 2) 气体导入。因为在本领域中通常是使用管状炉,因此,一般的碳纳米管合成反应器系于一端导入气体,并牵引气体通过反应器而达另一端。在本文公开的某些具体实施例中,可于反应器中央、或在目标成长区内对称地导入气体,即使在侧部、或通过反应器的上板与下板。这提升整体的碳纳米管成长速率,因为输入的原料气体是连续注入于系统的最热部分,这是碳纳米管成长最为活跃的地方。

[0086] 分区。提供相对为冷的除气区域的腔室从矩形合成反应器的两个端部延伸。其已经确定,若热的气体与外部环境(即矩形反应器的外部)混合,则会增加碳纤维基板的衰减。冷的除气区域系于内部系统与外部环境之间提供缓冲。所述领域中熟知的碳纳米管合成反应器配置一般需要仔细地(且缓慢地)冷却基板。在本矩形碳纳米管成长反应器出口处的冷的除气区域达成了在短时间内进行冷却,即如连续式线内处理中所需。

[0087] 非接触式、热壁式的金属反应器。在某些具体实施例中,使用了金属热壁式反应器(例如不锈钢)。这型反应器的使用似乎违反直觉,因为金属(特别是不锈钢)对于碳沉积更为敏感(即煤熏与副产物形成)。因此,大部分的碳纳米管合成反应器都是由石英制成,因为其较不会有碳沉积,石英较易于清洁,且石英有助于样品观察。然而,已经观察到,

在不锈钢上增加的煤熏与碳沉积导致了更为一致、有效率、更快速且稳定的碳纳米管成长。在未受理论限制下,其已经指出,结合大气操作,在反应器中所发生的 CVD 程序会受扩散限制。即,碳纳米管形成触媒是“过度进料的 (overfed)”,因其相对较高的分压(相较于在部分真空下操作之反应器而言)之故,在反应器系统中有太多碳是可使用的。结果,在开放系统中(特别是洁净的开放系统),会有太多的碳可黏着至碳纳米管形成触媒粒子,连累了其合成碳纳米管的能力。在某些具体实施例中,故意让矩形反应器在反应器是“脏的”(即在碳反应器壁部上有煤熏沉积)的时候运转。一旦碳在反应器的壁部上沉积为单一层时,碳将直接沉积在其本身上方。由于部分可用碳会因此机制而“被放弃”,因此剩余的碳进料(以自由基的形式)会以不毒化触媒的速率而与碳纳米管形成触媒进行反应。现有的系统都是“洁净地”运转,当其为连续处理而开放时,会以降低的成长速率而产生更低的碳纳米管的产率。

[0088] 虽然一般而言,以上述“脏的”的方式来进行碳纳米管的合成是有益的,但设备中的某些部分(例如气体分歧管与进气口)因煤熏产生阻塞时,仍然会负面地影响碳纳米管成长程序。为了对抗这个问题,可以煤熏抑制涂层(例如氧化硅、氧化铝或氧化镁)来保护碳纳米管成长反应腔室的这类区域。在实际上,设备的这些部分可浸涂于这些煤熏抑制涂层。如 INVAR(可从 ArcelorMittal 商业上获得的镍-钢合金)的金属是可与这些涂层一起使用,因为 INVAR 具有类似的 CTE(热膨胀系数),其可确保涂层在较高温度下涂层的黏着性,避免煤熏显著地在关键区域中产生。

[0089] 结合的触媒还原作用与碳纳米管合成。在本文公开的碳纳米管合成反应器中,触媒还原作用与碳纳米管成长两者可在反应器内进行。在所述领域熟知的一般程序中,通常花 1 至 12 个小时来进行还原步骤。根据本发明的具体实施例,在反应器中会发生两种操作,这至少部分是因为含碳的原料气体被导入于反应器的中心处、而非导入所述领域中一般使用的圆柱形反应器的末端处之故。还原程序于碳纤维基板进入加热区时发生。经由此点,在还原触媒(经由氢自由基相互反应)之前,气体就已经有时间与壁部反应及冷却。还原作用就是在这个过渡区域中发生。碳纳米管成长发生在系统中最热的绝热区,其最大成长速率是发生在靠近反应器中央的进气口附近。

[0090] 应了解不实质影响本发明中各种具体实施例的作用的修饰例也被包含于本文所提出的发明的定义中。因此,下述实例仅想要说明、而非限制本发明。

[0091] 实例 1:在 650 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻碍涂层中间层上的铁触媒与非触媒材料于碳纤维基板上进行之碳纳米管成长。就此实例而言,在去离子水中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃(新泽西州莫里斯顿,霍尼韦尔国际公司)溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,并利用加热枪移除溶剂(600 华氏度)。在去离子水中制备 20mM 的醋酸亚铁(II)与 7.5mM 的硝酸铝九水合物溶液,接着经由浸涂方法而对所述碳纤维基板施用所述溶液,并再次利用加热枪移除溶剂(600 华氏度)。图 1A 与 1B 显示碳纤维基板的示例性 SEM 影像,所述碳纤维基板以与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料中间层上的醋酸铁触媒前驱物涂布。如图 1A 所示,涂层覆盖了碳纤维的整个表面。加热枪(600 华氏度)的使用可使热分解发生,导致触媒纳米粒子形成,如图 1B 所示。经涂布的基板接着在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下,可成长出长度达大致 3 微米的碳纳米管,相当于

达接近 0.05 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 1C 显示示例性的 SEM 影像, 其为在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管, 其中所述醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料中间层上。当在 750 摄氏度重复进行碳纳米管成长时, 可在相同的成长时间中观察到较长的碳纳米管 (长度达接近 35 微米), 相当于达接近 0.58 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 1D 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像, 其中所述醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在非触媒玻璃材料中间层上。

[0092] 实例 2: 在 650 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻障涂层中间层上的铁触媒于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 650 摄氏度下重复进行实例 1 的碳纳米管成长, 但不同处在于触媒溶液并未含有非触媒硝酸铝材料。就此实例而言, 在去离子水中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿, 霍尼韦尔国际公司) 溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上, 并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。接着经由浸涂方法对所述碳纤维基板施用 20mM 的醋酸亚铁 (II) 的去离子水溶液, 并再次利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。经涂布的基板接着在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下, 可成长出长度达大致 1.5 微米的碳纳米管, 相当于达接近 0.025 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 2A 与 2B 显示在温度为 650 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下, 使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像, 其中醋酸铁触媒前驱物是沉积在非触媒玻璃材料中间层上。相较于实施例 1, 碳纳米管成长与覆盖率皆明显较为不佳。

[0093] 实例 3: 在 780 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻障涂层中间层上的铁触媒、过氧化氢与非触媒材料于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 780 摄氏度下重复进行实例 1 的碳纳米管成长, 但不同处在于触媒溶液含有过氧化氢且醋酸铁的浓度较高。就此实例而言, 在去离子水中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿, 霍尼韦尔国际公司) 溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上, 并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。在去离子水中制备 40mM 的醋酸亚铁 (II)、7.5mM 的硝酸铝九水合物与 0.015vol. % 过氧化氢溶液, 接着经由浸涂方法而对所述碳纤维基板施用所述溶液, 并再次利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。经涂布的基板接着在温度为 780 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下, 可成长出长度达大致 80 微米的碳纳米管, 相当于达接近 1.3 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。

[0094] 实例 4: 在 750 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻障涂层中间层下方的铁触媒、过氧化氢与非触媒材料于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 750 摄氏度下重复进行实例 3 的碳纳米管成长, 但不同处在于非触媒中间层与触媒溶液的添加顺序恰为相反。就此实例而言, 在去离子水中制备 80mM 的醋酸亚铁 (II)、15mM 的硝酸铝九水合物与 0.015vol. % 过氧化氢溶液。接着经由浸涂方法而对所述碳纤维基板施用所述溶液, 并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。在异丙醇中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿, 霍尼韦尔国际公司) 溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上, 并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。然后经涂布的基板接着在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下,

可成长出长度达大致 40 微米的碳纳米管,相当于达接近 0.067 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 3 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在一层非触媒玻璃材料下方。

[0095] 如图 3 所示,由“相反”涂布顺序成长的碳纳米管产生碳纳米管长度在整个纤维基板上较不一致。然而应注意的是,关于此涂布形式仍有某些益处,包括有较高的维持能力以及在许多情况下都可增进基板的强度。此外,这种涂布形式可使非触媒材料升高离开基板表面而至碳纳米管的尖端处。从基板表面移除绝缘性物质的能力有利于电气与热应用,也有利于界面机械特性。

[0096] 实例 5:在 675 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用与阻障涂层同时沉积的铁触媒、过氧化氢与非触媒材料于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 675 摄氏度下重复进行实例 3 的碳纳米管成长,但不同处在于触媒溶液与非触媒玻璃材料同时沉积。就此实例而言,在去离子水中制备 100mM 的醋酸亚铁 (II)、18.75mM 的硝酸铝九水合物、0.015vol. % 过氧化氢以及 1.25vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿,霍尼韦尔国际公司) 溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。经涂布的基板接着在温度为 675 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下,可成长出长度达大致 2 微米的碳纳米管,相当于达接近 0.03 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 4 显示在温度为 675 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下,使用醋酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中醋酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料及非触媒玻璃材料一起沉积。如图 4 所示,从单一水溶液成长的碳纳米管可呈现出相当均匀的长度,并可于纤维表面上维持明显的覆盖性。

[0097] 实例 6:在 750 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻障涂层中间层下方的铁与钴触媒于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 750 摄氏度下重复进行实例 4 的碳纳米管成长,但不同处在于使用了利用替代的触媒前驱物的不同触媒溶液。就此实例而言,在去离子水中制备 500mM 的柠檬酸铁 (III) 铵、518mM 的醋酸钴 (II) 四水合物与 1.0vol. % 氨溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。在异丙醇中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿,霍尼韦尔国际公司) 溶液并经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,再次利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。经涂布的基板接着在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下,可成长出长度达大致 40 微米的碳纳米管,相当于达接近 0.67 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。

[0098] 实例 7:在 750 摄氏度的连续式 CVD 条件下使用沉积在阻障涂层中间层下方的铁触媒与非触媒材料于碳纤维基板上进行的碳纳米管成长。在 750 摄氏度下重复进行实例 4 的碳纳米管成长,但不同处在于使用了替代铁盐触媒前驱物。就此实例而言,在去离子水中制备 40mM 的硝酸铁 (III) 九水合物与 10mM 的硝酸铝九水合物溶液。接着经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,并利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。在去离子水中制备 2.5vol. % 的 Accuglass T-11 旋涂玻璃 (新泽西州莫里斯顿,霍尼韦尔国际公司) 溶液并经由浸涂方法将所述溶液施用至碳纤维基板上,再次利用加热枪移除溶剂 (600 华氏度)。

经涂布的基板接着在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 下被运送通过连续式 CVD 碳纳米管成长反应器。在这些条件下,可成长出长度达大致 5 微米的碳纳米管,相当于达接近 0.08 微米 / 秒的碳纳米管成长速率。图 5 显示在温度为 750 摄氏度、直线速度为 2ft/min 的连续化学气相沉积条件下、使用硝酸铁触媒前驱物在碳纤维基板上成长的碳纳米管的示例性 SEM 影像,其中硝酸铁触媒前驱物是与非触媒硝酸铝材料一起沉积在一层非触媒玻璃材料中间层下方。如图 5 所示,使用此触媒材料,碳纳米管成长率与覆盖性较低。

[0099] 虽然已参照公开的具体实施例来描述本发明,但本领域技术人员将可直接理解这些具体实施例仅为示例本发明之用。应理解在不脱离本发明的精神下可进行各种修饰。上述公开的特定具体实施例仅为示例之用,本领域技术人员在得到本文所教导的益处下可对本发明进行不同、但却为等效方式的改良与实施。此外,除了下述权利要求书中所描述的以外,本文所示的结构或设计的细节无任何限制。因此,明显可知可对上述公开的特定示例具体实施例进行调整、组合或修饰,且所有的这类变化例都被视为是落于本发明的范畴与精神内。在描述到成分或方法“包含”、“包含有”、“含有”或“包括”各种组份或步骤时,这些成分与方法也可“基本上含有”这些各种组份与操作步骤或“由其组成”。以上公开的所有数值与范围都是可以某种程度变化。无论何时,在公开到数值范围的下限值与上限值时,皆视为已经公开了落于所述较广范围内的任何数值或任何次范围。同时,在权利要求书中的用语具有其清楚的原始意义,除非专利权人另行清楚指明。如果在本说明书中使用的文字或用语与经由引用形式而被并入本文中一篇或多篇专利或其它文件之间有任何冲突,则应采用与本说明书一致的定义。



图 1A

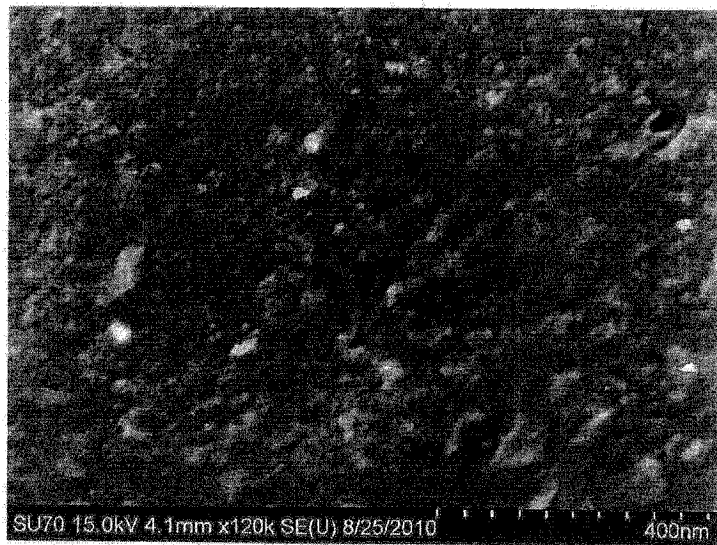


图 1B

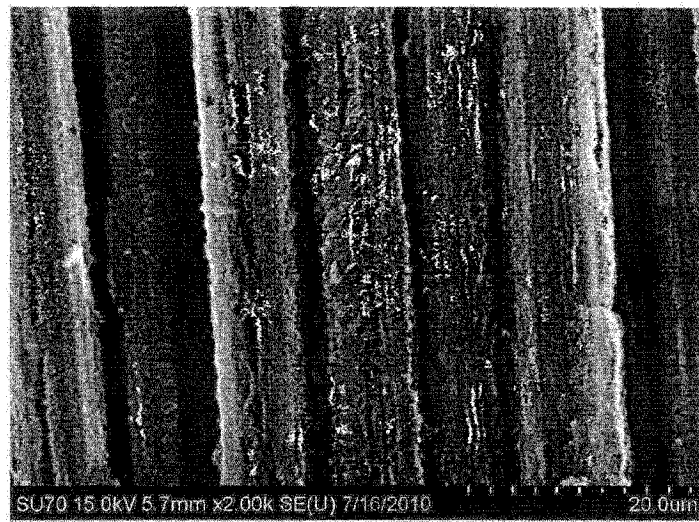


图 1C

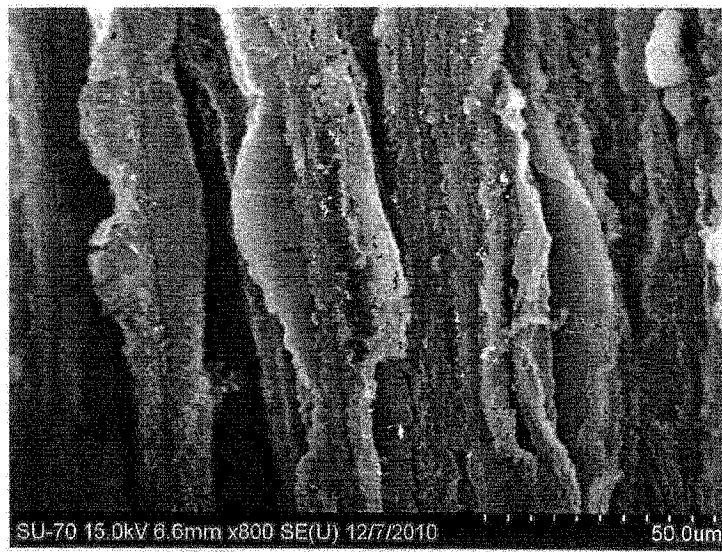


图 1D

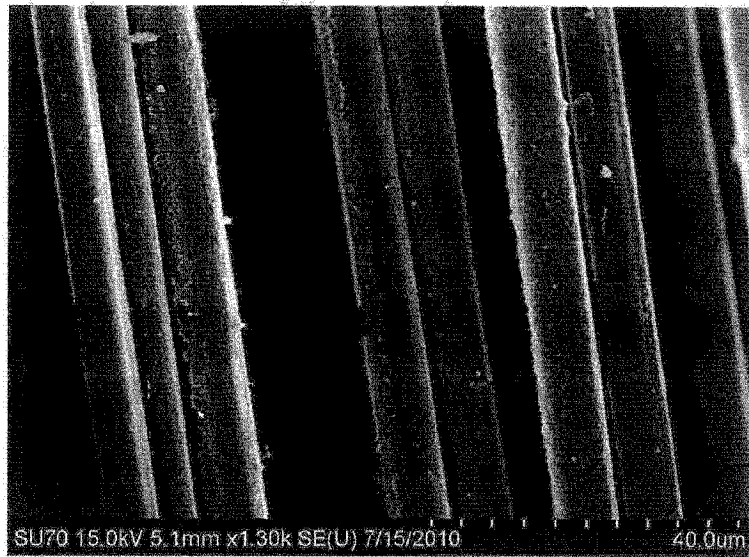


图 2A

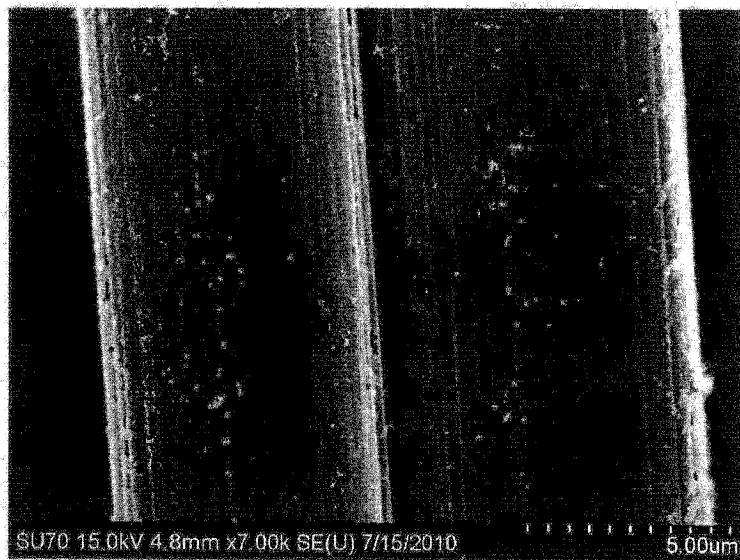


图 2B

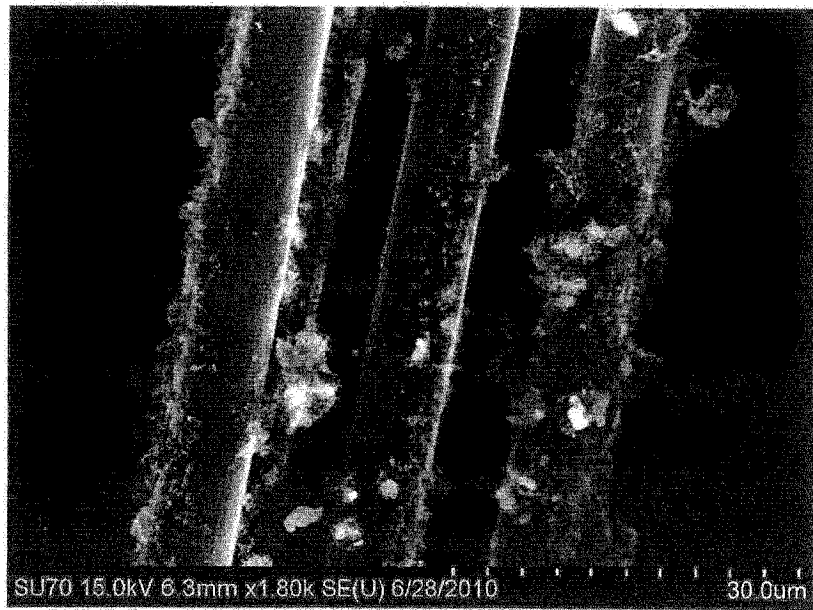


图 5