

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年9月28日 (28.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/161993 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 1/08 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
C23C 16/27 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/074397
- (22) 国际申请日: 2017年2月22日 (22.02.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610161232.4 2016年3月21日 (21.03.2016) CN
201610162661.3 2016年3月21日 (21.03.2016) CN
201610919637.X 2016年10月21日 (21.10.2016) CN
201610920318.0 2016年10月21日 (21.10.2016) CN
201610919507.6 2016年10月21日 (21.10.2016) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 周科朝 (ZHOU, Kezhao); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。魏秋平 (WEI, Qiuping); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。马莉 (MA, Li); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。张龙 (ZHANG, Long); 中国湖南省

长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。余志明 (YU, Zhiming); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路308号, Hunan 410011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: FOAM SKELETON REINFORCED COMPOSITE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种泡沫骨架增强复合材料及制备方法与应用

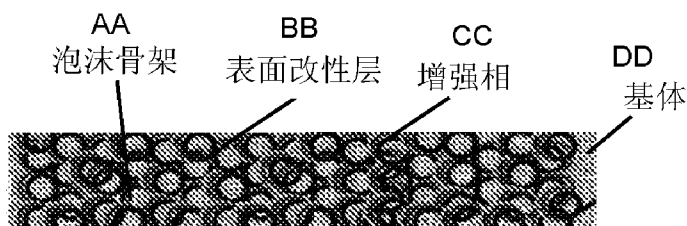


图 1

- AA FOAM SKELETON
- BB SURFACE MODIFIED LAYER
- CC REINFORCED PHASE
- DD MATRIX

(57) Abstract: A foam skeleton reinforced composite, comprising a foam skeleton and a matrix. The foam skeleton is selected from at least one of a metal foam skeleton, an inorganic non-metal foam skeleton, and an organic foam skeleton. The matrix is selected from a metal or polymer.

(57) 摘要: 一种泡沫骨架增强复合材料, 包括泡沫骨架、基体材料, 该泡沫骨架选自泡沫金属骨架、泡沫无机非金属骨架、泡沫有机骨架中的至少一种, 该基体材料选自金属材料或聚合物。



WO 2017/161993 A1

根据细则 4.17 的声明:

— 关于发明人身份(细则 4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种泡沫骨架增强复合材料及制备方法与应用

技术领域

本发明公开了一种泡沫骨架增强复合材料及制备方法与应用，属于复合材料制备技术领域。

背景技术

金刚石具有高导热率（室温可达 2200W/mK）、超硬、耐磨等优异的物理性能。碳纳米管、石墨烯是近年来被发现的新型碳纳米材料，均具有高导热率和优异的电学、力学等性能。因此，将金刚石、石墨烯、碳纳米管单一相或混合相作为增强相与金属复合，可获得更为优异的导热、导电和力学性能，满足不同领域对导热、导电和力学性能的需求。

目前国内外主要研究思路是增加金刚石颗粒含量和改善金刚石颗粒/金属的复合界面，均取得了较好的效果。然而，此种复合结构中的金刚石颗粒（热导率 1800-2200W/mK）犹如一座座由金属（Al-237W/mK、Cu-398W/mK）连接的导热孤岛，既增加了两相界面数量，又难产生协同作用，使金刚石优异的导热性能难以充分发挥。

随着电子器件的频率越来越高，功率越来越大，发热量越来越高，给电子封装材料和电子基板材料的性能提出了挑战，开发新一代高导热封装材料已经成为势在必行的研究工作。现行最有效的方法是在塑封材料中加入高导热无机填料，已有不少国外研究团队获得了热导率大于4W/mK的塑封材料，相比陶瓷和金属材料来说仍然存在相当大的差距。综合现有的研究资料，几乎所有的工艺方法都是采用物料直接混合填充的方式，虽然填充材料的本征热导率很高，有的无机填料热导率甚至可以达到有机材料的 10^4 倍，但是对有机材料导热性能的改性效果并不明显，通常只能达到有机材料的几十至几百倍。

导热粒子随机填充到聚合物遇到的最大问题是有效的导热网络难以形成，因此往往需要较大的填充量，才能够使材料的导热性有小幅度的提高，且最后的导热性远低于纯导电物质。造成这种导热性改善效果不佳的主要原因是粒子之间的高接触热阻。如果复合材料中这些添加的导热粒子之间能够形成三维连通的网络结构，那么其导热效率将会有大幅度提高。

网络互穿结构，即增强相与基体相在空间都保持连续分布，从而可弱化复合界面对材料热学性能的显著影响，既能充分发挥增强相的高增强效率，又不降低基体在复合材料中

的良好塑韧性。然而，对于传统的颗粒增强型复合材料，网络互穿结构的制备难度很大，尤其是非金属增强相网络结构的制备，高的脆性、高的模量和硬度导致其很难加工成型。

中国发明专利 CN105112754A 提出了一种三维网络金刚石骨架增强金属基复合材料及制备方法，其中金属三维网络骨架衬底采用机械加工方法制备或采用金属线编织而成。然而，传统的机械加工方法属于多维加工，加工工序多，成本较高。此外，机械加工受制于传统机械加工手段和设备的束缚，对三维多孔骨架内部孔径、联通性的精细控制难度较大。采用金属线编织的方法，存在三维孔隙间含有缝隙，且工艺流程复杂等问题。

发明内容

本发明的目的在于克服现有金刚石颗粒增强复合材料中的金刚石导热效率不高这一缺陷，提供一种泡沫骨架增强复合材料及制备方法与应用；通过化学气相沉积技术构建高导热泡沫骨架结构增强体，并与基体复合，变高导热孤岛为高导热通道，大幅度提升高导热材料在复合材料中的导热效率。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述复合材料包括泡沫骨架、基体材料，所述泡沫骨架选自泡沫金属骨架、泡沫无机非金属骨架、泡沫有机骨架中的至少一种或所述泡沫骨架选自泡沫金属骨架或泡沫陶瓷骨架或泡沫碳骨架，所述基体材料选自金属材料或聚合物。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述金属基体选自金属铜、铝、镁、银、钛、钴、镍、钨、钼、钽、铌的一种或铜基合金、铝基合金、镁基合金、银基合金、钛基合金、钴基合金、镍基合金、钨基合金、钼基合金、钽基合金、铌基合金中的一种；基体材料为聚合物时，选自石蜡；或选自热塑性聚合物中的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙二醇酯、聚对苯二甲酸、聚甲醛、聚酰胺、聚砜中的一种；或选自热固性聚合物中的环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、氨基树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、有机硅树脂、硅橡胶、发泡聚苯乙烯、聚氨酯中的一种。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述泡沫金属骨架选自泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛、泡沫钴、泡沫钨、泡沫钼、泡沫铬、泡沫铁镍、泡沫铝中的一种；所述泡沫无机非金属骨架选自泡沫碳、泡沫 Al_2O_3 、泡沫 ZrO_2 、泡沫 SiC 、泡沫 Si_3N_4 、泡沫 BN 、泡沫 B_4C 、泡沫 AlN 、泡沫 WC 、泡沫 Cr_7C_3 中的一种；所述泡沫有机骨架选自海绵、聚氨酯(PUR)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、酚醛树脂(PF)等中的一种。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，泡沫孔径为0.01-10mm，孔隙率20-99%或40-99%，

泡沫孔洞均匀分布或随机分布；泡沫骨架为平面结构或三维立体结构。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述泡沫骨架表面设有强化层。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述强化层选自金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜、金刚石/石墨烯膜、金刚石/碳纳米管膜、石墨烯/碳纳米管膜、金刚石/石墨烯/碳纳米管膜中的一种，强化层厚度为0.34nm-800 μ m。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，强化层中，金刚石/石墨烯膜是指在金刚石表面原位生长石墨烯，且石墨烯垂直于金刚石表面形成石墨烯墙，或石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层；

金刚石/碳纳米管膜是指在金刚石表面催化生长碳纳米管，且碳纳米管垂直于金刚石表面或硼或氮掺杂金刚石表面形成碳纳米管林；

石墨烯/碳纳米管膜是指在石墨烯表面催化生长碳纳米管，且碳纳米管垂直于石墨烯表面形成碳纳米管林；

碳纳米管/石墨烯是指在碳纳米管表面催化生长石墨烯，且石墨烯垂直于碳纳米管表面形成石墨烯墙；或在碳纳米管表面生长石墨烯，且石墨烯在碳纳米管表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层；

金刚石/石墨烯/碳纳米管膜是指在金刚石表面生长石墨烯后再催化生长碳纳米管林，且石墨烯在金刚石表面铺展成膜，碳纳米管垂直于金刚石表面形成碳纳米管林；

金刚石/碳纳米管石墨烯是指在金刚石表面催化生长碳纳米管林，再在碳纳米管表面生长石墨烯墙。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，在泡沫骨架衬底表面设置一层第一改性层后，再在改性后的泡沫骨架衬底表面设置强化层。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，改性层材料选自铌、钛、镍、钨、钼、铬、钽、铂、银、硅中的一种或多种的复合。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，强化层中掺杂有改善金刚石导电性能的硼或氮。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，强化层中，金刚石为微米晶金刚石或纳米晶金刚石，晶粒尺寸为1nm-800 μ m；优选5nm-300 μ m。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，对强化层表面进行刻蚀，进一步提高强化层的比表面积；强化层表面刻蚀采用活性氢原子或等离子体或金属催化刻蚀，使强化层表面均匀分布微孔和/或尖锥。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，基体材料中还添加有强化颗粒，强化颗粒选自高

导热颗粒、超硬耐磨颗粒、导电颗粒中的至少一种；所述高导热颗粒选自金刚石粉、石墨烯、碳纳米管、石墨烯包覆金刚石微球、碳纳米管包覆金刚石微球、碳纳米管包覆石墨烯中的至少一种；超硬耐磨颗粒选自金刚石粉、SiC、TiC、TiN、AlN、Si₃N₄、Al₂O₃、BN、WC、MoC、Cr₇C₃中的至少一种；导电颗粒选自石墨、碳纳米管、石墨烯中的至少一种。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，复合材料中，各组分的体积百分含量为：基体材料 10-90%，泡沫骨架增强体 5-80%，强化颗粒体积分数为0-30%，各组分之和为100%。

泡沫骨架增强体中，强化层体积分数为0.1-80%，泡沫骨架体积分数为0.1-20%。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，在基体中，泡沫骨架以单体增强或多体阵列增强，所述多体阵列增强是指泡沫骨架以层片状平行分布或以柱状平行分布于基体中。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，包括下述步骤：

步骤一，泡沫骨架衬底清洗、烘干后，采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在衬底表面沉积铌、镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层，在泡沫骨架表面设置改性层后，得到设置有改性层的泡沫骨架；

步骤二，将步骤一得到的泡沫骨架，置于纳米晶和/或微米晶金刚石混合颗粒的悬浊液中，采用超声震荡、雾化喷射、静电吸附中一种方法在设置有改性层的泡沫骨架表面种植金刚石籽晶，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和/或微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；然后，对泡沫骨架衬底采用化学气相沉积在泡沫骨架表面或金刚石颗粒表面均匀沉积强化层金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜；沉积参数为：

金刚石CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压 10^3 - 10^4 Pa；

石墨烯CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压 $5 \cdot 10^5$ Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

碳纳米管CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-30mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

或

将步骤一得到的泡沫骨架清洗、烘干、种植金刚石籽晶后，采用化学气相沉积在泡沫骨架表面生长强化层金刚石/石墨烯膜、金刚石/碳纳米管膜、石墨烯/碳纳米管膜、碳纳米管/石墨烯、金刚石/石墨烯/碳纳米管膜、金刚石/碳纳米管/石墨烯；

沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，提高化学气相沉积速度并控制沉积物生长方向；沉积工艺为：

金刚石/碳纳米管膜：

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10.0%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，最后，沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压为 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-30mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积金刚石/石墨烯膜：

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，再在金刚石表面沉积石墨烯墙，石墨烯垂直于金刚石表面生长，形成石墨烯墙，或在金刚石表面生长石墨烯，且石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；或

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层；再在沉积有复合催化层的金刚石表面沉积石墨烯，石墨烯垂直于金刚石表面生长，形成石墨烯墙，或石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积石墨烯/碳纳米管膜：

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积石墨烯墙，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，在石墨烯墙表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、

钴的一种或复合催化层，最后，沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；或

首先，在衬底表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层；然后，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积石墨烯墙，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，在石墨烯层表面原位沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积碳纳米管/石墨烯：

首先，在衬底表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积金刚石/石墨烯/碳纳米管膜：

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为10³-10⁴Pa；然后，在金刚石表面沉积石墨烯膜，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；最后，在石墨烯表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层后，沉积碳纳米管林，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；或

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为10³-10⁴Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积

镍、铜、钴的一种或复合催化层；再在沉积有复合催化层的金刚石表面沉积石墨烯层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5-10⁵Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；最后，在石墨烯表面原位沉积碳纳米管林，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5-10⁵Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；

沉积金刚石/碳纳米管/石墨烯：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 0.5-10%；生长温度为 600-1000℃，生长气压为 10³-10⁴Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5-10⁵Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5-10⁵Pa；等离子电流密度 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉。

步骤三、将沉积有强化层的泡沫骨架与基体材料复合。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，强化层中的金刚石膜为掺硼或掺氮金刚石；掺硼或掺氮金刚石沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 0.5-10%；生长温度为 600-1000℃，生长气压为 10³-10⁴Pa；硼源采用采用固体、液体、气体硼源中的一种；氮源采用氮气或氨气中的一种。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，对掺硼或掺氮金刚石表面进行刻蚀，刻蚀采用活性氢原子或等离子体或金属催化刻蚀，使强化层表面均匀分布微孔和/或尖锥；金属催化刻蚀处理，催化刻蚀处理金属选自镍、铜、金、银、钴、铈中的一种，热催化刻蚀处理金属厚度为 1nm-900nm，热催化刻蚀温度 700-1000℃，时间 1-180 分钟。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，在泡沫骨架的强化层表面制备一层第二改性层后采用压力浸渍、无压浸渍、真空吸铸技术中的一种与强化颗粒、金属基体复合；所述第二改性层选自钨、碳化钨、钼、碳化钼、铬、碳化铬、钛、碳化钛、镍、铜、铝、铂、钨基合金、钼基合金、铬基合金、钛基合金、镍基合金、铜基合金、铝基合金、铂基合金中的至少一种；第二改性层采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在强化层表面制备改性层。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，将沉积有强化层的泡沫骨架与聚合

物、强化颗粒、偶联剂、抗氧助剂及加工助剂混合；将混合物加热到聚合物熔点以上、降解温度以下温度范围内，通过浸渍固化成型、注射成型、压制成型、注塑成型、滚塑成型、挤塑成型、层压成型、流延成型中的一种方法成型，将沉积有强化层的泡沫骨架与聚合物基体复合。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，将石蜡加热至 100-180℃，充分融化后，将石蜡支撑材料和阻燃剂加入其中，搅拌，使其充分溶解后，得到相变储能材料基体熔液；将沉积有强化层的泡沫骨架放入相变储能材料基体熔液中，一起放入带有真空设备的管式炉中，设置炉温 90-180℃，抽炉内真空至 10Pa 以下，排气至无明显气泡冒出，随后向炉内通入空气、氮气、氩气中的一种，保温 10-180 分钟后，随炉冷却，得到泡沫骨架增强石蜡复合材料。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料，所述泡沫骨架增强复合材料用于电子封装、热管理器件、相变储能、磨削领域中，或设置有强化层的泡沫骨架直接用于电子封装、污水处理及生物传感器领域中。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，是将泡沫骨架衬底清洗、烘干后，采用压力熔渗技术将泡沫骨架与金属基体复合。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，将泡沫骨架清洗、烘干后，采用化学气相沉积在泡沫骨架表面生长强化层金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜后，与金属基体或聚合物复合；沉积参数为：

金刚石CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa。

石墨烯CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 $5 \cdot 10^5$ Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域磁场强度为100高斯至30特斯拉；

碳纳米管CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压为 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-30mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；或

将泡沫骨架衬底清洗、烘干后，采用化学气相沉积在泡沫骨架表面生长强化层金刚石/石墨烯膜、金刚石/碳纳米管膜、石墨烯/碳纳米管膜、金刚石/石墨烯/碳纳米管膜后，与金属基体复合；

沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等

离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，提高化学气相沉积速度并控制沉积物生长方向；沉积工艺为：

金刚石/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压为 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-30mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉。

沉积金刚石/石墨烯膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，再在金刚石表面沉积石墨烯墙，石墨烯垂直于金刚石表面生长，形成石墨烯墙，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉。

沉积石墨烯/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积石墨烯墙，沉积参数为：沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，在石墨烯墙表面沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉。

沉积碳纳米管/石墨烯：首先，在衬底表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积金刚石/石墨烯/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面沉积石墨烯膜，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 0.5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

最后，在石墨烯表面沉积碳纳米管林，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²。

沉积金刚石/碳纳米管/石墨烯：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为10³-10⁴Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为5-10⁵Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，泡沫骨架衬底清洗、烘干后，先采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在泡沫骨架表面沉积镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层，然后，置于纳米晶和微米晶金刚石混合颗粒的悬浊液中超声波中震荡、分散均匀，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底后；对泡沫骨架采用化学气相沉积在泡沫骨架表面或金刚石颗粒表面生长强化层。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，在强化层表面制备一层改性层后，采用压力熔渗技术与铜基体复合；所述改性层选自钨、碳化钨、钼、碳化钼、铬、碳化铬、钛、碳化钛、镍、铜、铝、铂、钨合金、钼合金、铬合金、钛合金、镍合金、铜合金、铝合金、铂合金中的至少一种；采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在增强体表面制备改性层。

本发明一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，在沉积碳纳米管前，需采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在衬底表面沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层。

本专利选用易于制备且无缝连接的泡沫金属或泡沫陶瓷或泡沫碳骨架作为衬底，利用化学气相沉积技术在其表面制备高导热膜层（如金刚石、石墨烯、碳纳米管），构建出高导热三维网络骨架，再将其与基体复合，使高导热材料与基体形成双连通三维网络互穿结构，使增强相与基体相在空间都保持连续分布，构成连续的导热通道，产生并联式导热，从而弱化复合界面对材料热学性能的负面影响，既能使增强相作为一个整体充分发挥导热

效率，又不降低基体在复合材料中的良好塑韧性。同时还可以添加高导热金刚石粉、石墨烯、碳纳米管或降低热膨胀系数的高导热陶瓷颗粒如 SiC、AlN 等中的一种或多种，实现热学和力学性能的进一步提升。通过硼或氮掺杂金刚石表面获得均匀分布有大量微孔洞和尖锥等形貌，大幅提升其比表面积和传质效率，同样地，采用相应的高导电或高硬耐磨强化层和增强颗粒也可以实现这种泡沫骨架结构增强金属基或聚合物基的复合材料在电学、力学等领域的应用。

通过该方法制得的复合材料可以完整地复制泡沫金属的结构，高导热材料以无缝连接的方式构成一个全连通的整体，以三维网络的形式均匀分布于复合材料中，具有优异的连续导热能力、电荷传导能力和极低密度，使得复合材料的热导率、导电率及机械强度相比较传统复合材料有极大提高，将会是一种很有潜力的新型多功能复合材料，可以广泛应用于在热管理、电子、能源、交通等国民经济领域。

附图说明

附图 1 为本发明中泡沫骨架在基体中以单体增强的结构示意图。

附图 2 为本发明中泡沫骨架在基体中以层片状平行分布增强的结构示意图。

附图 3 为本发明中泡沫骨架在基体中以柱状平行分布增强的结构示意图。

附图 4 为附图 3 的俯视图。

附图 5 为气体作为散热流体，三维空间网络多孔电子封装材料直接与风扇结合。

附图 6 为液体作为散热流体，三维空间网络多孔电子封装材料直接与循环泵结合。

附图 7 为实施例一制备的泡沫金刚石表面 SEM 形貌，其中图 7 (b) 为图 7 (a) 的放大图。

附图 8 为实施例三制备的石墨烯包覆泡沫金刚石表面 SEM 形貌，其中图 8 (b) 为图 8 (a) 的放大图。

附图 9 为实施例四制备的碳纳米管包覆泡沫金刚石表面 SEM 形貌，其中图 9 (b) 为图 9 (a) 的放大图。

具体实施方式

下面通过具体的实施例进一步描述本发明的技术方案。

下面通过具体实施例进一步描述本发明技术方案。

本发明金属基复合材料实施例按以下工艺或步骤进行：

- (1) 将泡沫骨架衬底放入在乙醇中进行超声震荡清洗，取出烘干待用；
- (2) 采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方

法在泡沫骨架表面制备中间过渡层，所述的中间过渡层包括镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层；

(3) 将纳米晶和微米晶金刚石混合颗粒、泡沫骨架衬底、溶剂混合，加热至沸腾，然后，置于大功率超声波中震荡30min、分散均匀后，取出泡沫骨架衬底烘干，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；

(4) 采用热丝化学气相沉积在金属衬底表面沉积连续致密的强化层，所述强化层为选自金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜、石墨烯包覆金刚石、碳纳米管包覆金刚石、碳纳米管包覆石墨烯、碳纳米管/石墨烯复合膜包覆金刚石中的一种；

(5) 具有石墨烯强化层的泡沫骨架与基体材料复合之前，为改善强化层与基体材料的结合性能，需对强化层进行表面改性处理，采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在具有石墨烯强化层的泡沫骨架表面制备钨、碳化钨、钼、碳化钼、铬、碳化铬、钛、碳化钛、镍、铜、铝、铂、钨合金、钼合金、铬合金、钛合金、镍合金、铜合金、铝合金、铂合金中的至少一种改性层；

(6) 经表面改性处理后的泡沫骨架增强体在基体中的布设方式可分为如下三种方式：

a. 泡沫骨架作为整体增强体与基体复合，复合材料整体形成金刚石/金属基体网络互穿结构；

b. 泡沫骨架作为片状增强体与基体复合，增强体在基体中的排布方向为平行排布；

c. 泡沫骨架作为条状增强体与基体复合，增强体在基体中的排布方向为平行排布；

(7) 采用压力熔渗技术将具有强化层的泡沫骨架与金属基体复合。

实施例一：泡沫金刚石骨架增强银基复合材料

泡沫金刚石骨架增强银基复合材料，本例中采用孔径为 0.2mm 泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的钼膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa， CH_4/H_2 体积流量比 1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度 60 μm ，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用真空蒸发的方法在泡沫金刚石骨架表面原位蒸镀一层金属钨膜进行表面改性，钨膜厚度为 200nm；（6）将表面镀钨的泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）将金刚石骨架体积的 2 倍银合金放置在骨架上方，然后放入加热炉中，在高纯氮气保护下 950℃保温 30min，

即可制得泡沫金刚石骨架增强银基复合材料，复合材料热导率分别为 862 W/(m·K)。

实施例二：泡沫石墨烯骨架增强铜基复合材料

泡沫石墨烯骨架增强铜基复合材料，本例中采用孔径为 2 mm 多孔陶瓷氧化铝作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数 10%，首先按照步骤（1）对泡沫氧化铝三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射的技术在泡沫氧化铝三维网络骨架表面沉积厚度为 200nm 的钨膜作为中间过渡层；然后按照步骤（4）利用等离子辅助化学气相沉积在衬底表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为 850℃，沉积气压为 5.0kPa，CH₄/H₂ 体积流量比 10:90，等离子电流密度 5mA/cm²，沉积区域中磁场强度为 500 高斯；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直与衬底表面形成石墨烯墙，得到泡沫氧化铝衬底石墨烯三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用磁控溅射的方法在泡沫石墨烯骨架表面电镀一层金属钨铜合金膜进行表面改性，钨铜合金膜厚度为 200nm；（6）将表面镀有钨铜合金膜的泡沫石墨烯骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）将高导热泡沫石墨烯骨架体积的 2 倍铜硅合金放置在骨架上方，其中 Si 的质量含量为 15%，然后放入加热炉中，在高纯氮气保护下 1350℃保温 30min，即可制得泡沫石墨烯骨架增强铜合金复合材料，复合材料热导率分别为 770 W/(m·K)。

实施例三：金刚石/石墨烯泡沫骨架增强铜基复合材料

泡沫金刚石骨架增强铜基复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 的泡沫镍作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 30%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，首先按照步骤（1）对泡沫镍三维网络衬底表面进行预处理，之后按步骤（2）采用蒸镀的方法在泡沫镍三维网络骨架表面沉积厚度为 300nm 的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 850℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度 300μm，得到泡沫镍衬底金刚石三维网络骨架，再在金刚石表面利用等离子辅助化学气相沉积在金刚石表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨

架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为 900℃，沉积气压为 5.0kPa，CH₄/H₂ 体积流量比 15:85，等离子电流密度 5mA/cm²，沉积区域中磁场强度为 300 高斯；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直与金刚石表面形成石墨烯墙，得到石墨烯包覆金刚石膜的强化层，得到泡沫镍衬底石墨烯包覆金刚石三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用电镀的方法在泡沫石墨烯骨架表面电镀一层金属铬膜进行表面改性，铬膜厚度为 500nm；（6）将表面镀铬的泡沫石墨烯骨架置于模具中，采用作为条状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）采用真空压力铸造法将具有石墨烯强化层的泡沫骨架与铜基体复合，具体工艺参数如下：泡沫石墨烯骨架预制件加热至 1020℃恒温 1h，成型模具加热至 840℃恒温 1h，铜合金（牌号 T1）熔化加热至 1160℃恒温 0.5h 后除气去渣；铜合金液浇注合模且冲头超过浇注口后用压铸真空机对模腔抽真空，当模腔真空度小于 1000Pa 时，冲头继续加压，最终铸造压力为 80MPa，保压 2 分钟后脱模得到泡沫石墨烯骨架增强铜合金复合材料。性能测试结果：复合材料热导率为 954W/(m·K)。

实施例四：金刚石/碳纳米管泡沫骨架增强铝合金复合材料

泡沫金刚石骨架增强铝合金复合材料，本例中采用孔径为 1 mm 泡沫钨作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 40%，首先按照步骤（1）对泡沫钨三维网络衬底进行清洗，之后不加中间过渡层，直接利用化学气相沉积原位生长石墨烯膜；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 900℃，热丝温度 2300℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，控制金刚石膜厚度为 400μm，即得到泡沫钨衬底金刚石三维网络骨架，再磁控溅射在金刚石表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在镍表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到碳纳米管包覆石墨烯膜的强化层，沉积参数为：甲烷、氢气质量流量百分比为 25:75；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 350 高斯，沉积时间 40 分钟得到泡沫钨衬底碳纳米管包覆金刚石三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用电镀的方法在具有竖立的碳纳米管林阵列的泡沫金刚石骨架表面电镀一层金属铜膜，铜膜厚度为 500nm；（6）将表面镀铜的泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）采用真空气压铸造法将具有金刚石/碳纳米管强化层

的泡沫骨架与铝基体复合，具体工艺参数如下：真空室压力 5Pa，网络骨架和成型模具加热温度 720℃恒温 2h，铝合金（牌号 6063）熔化加热温度 760℃恒温 1 小时，浸渗入压力为 8MPa，保压冷却至 400℃卸压，脱模得到复合材料。泡沫石墨烯骨架增强铝合金复合材料。性能测试结果：复合材料整体热导率为 976W/(m·K)。

实施例五:石墨烯/碳纳米管泡沫骨架增强镁合金复合材料

泡沫石墨烯骨架增强镁基复合材料，本例中采用孔径为 1 mm 泡沫钨作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数 7%，首先按照步骤（1）对泡沫钨三维网络衬底进行清洗，之后不加中间过渡层，直接利用化学气相沉积原位生长石墨烯膜；然后按照步骤（4）采用热壁 CVD 沉积石墨烯膜，具体为：在 H₂ 和 Ar 的气氛中加热至 950℃（加热过程中 H₂ 和 Ar 流速分别为 200 和 500mL/min，升温速度为 33℃/分钟），待炉温升至 950℃后热处理 10min；热处理完成后通入 CH₄、H₂ 和 Ar 的混合气体（气体流速分别为甲烷 5 mL/min、氢气 200 mL/min 和氩气 500 mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度 100℃/min，得到石墨烯薄膜平均厚度为 1.7nm，即得到泡沫钨衬底石墨烯三维网络骨架；再磁控溅射在石墨烯表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到碳纳米管包覆石墨烯膜的强化层，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为 10%；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 500 高斯，沉积时间，30min，得到泡沫钨衬底碳纳米管包覆石墨烯三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用真空蒸发的方法在泡沫石墨烯骨架表面蒸镀一层金属钛膜进行表面改性，钛膜厚度为 500nm；（6）将表面镀钛的纳米管包覆石墨烯泡沫骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）采用真空气压铸造法将具有石墨烯强化层的泡沫骨架与镁合金基体复合，具体工艺参数如下：真空室压力 5Pa，网络骨架和成型模具加热温度 700℃恒温 2h，镁合金熔化加热温度 750℃恒温 1 小时，浸渗入压力为 8MPa，保压冷却至 400℃卸压，脱模得到复合材料。泡沫碳纳米管包覆石墨烯骨架增强镁合金复合材料。性能测试结果：复合材料整体热导率为 540W/(m·K)。

实施例六: 泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管骨架增强银基复合材料

泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管骨架增强银基复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 10%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的钼膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米

晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度 60μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；再采用热壁 CVD 在金刚石表面原位沉积石墨烯膜，具体为：在 H₂ 和 Ar 的气氛中加热至 950℃（加热过程中 H₂ 和 Ar 流速分别为 200 和 500mL/min，升温速度为 33℃/分钟），待炉温升至 950℃后热处理 10min；热处理完成后通入 CH₄、H₂ 和 Ar 的混合气体（气体流速分别为甲烷 5 mL/min、氢气 200 mL/min 和氩气 500 mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度 100℃/min，生长时间 50 分钟，即得到泡沫铜金刚石/石墨烯三维网络骨架；再磁控溅射在石墨烯表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到泡沫铜金刚石/石墨烯/碳纳米管三维网络骨架，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为 10%；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 30 特斯拉，生长时间 60 分钟。之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用真空蒸发的方法在泡沫金刚石骨架表面原位蒸镀一层金属钨膜进行表面改性，钨膜厚度为 150nm；（6）将表面镀钨的泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）将金刚石骨架体积的 2 倍银合金放置在骨架上方，然后放入加热炉中，在高纯氮气保护下 950℃保温 30min，即可制得泡沫金刚石骨架增强银基复合材料，复合材料热导率分别为 697 W/(m·K)。

实施例七：泡沫石墨烯骨架增强钛基复合材料

泡沫石墨烯骨架增强铜基复合材料，本例中采用孔径为 2 mm 多孔陶瓷碳化硅作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数 15%，首先按照步骤（1）对泡沫碳化硅三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射的技术在泡沫氧化铝三维网络骨架表面沉积厚度为 200nm 的钨膜作为中间过渡层；然后按照步骤（4）利用等离子辅助化学气相沉积在衬底表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长。

大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为 850℃，沉积气压为 5.0kPa，CH₄/H₂ 体积流量比 10:90，等离子电流密度 5mA/cm²，沉积区域中磁场强度为 500 高斯，生长时间 1 小时；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直与衬底表面形成石

石墨烯墙，得到泡沫石墨烯骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用磁控溅射的方法在泡沫石墨烯骨架表面电镀一层金属钨铜合金膜进行表面改性，钨铜合金膜厚度为 200nm；（6）将表面钨铜合金膜的泡沫石墨烯骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）将高导热泡沫石墨烯骨架体积的 2 倍钛合金放置在骨架上方，然后放入加热炉中，在高纯氮气保护下 1750℃保温 30min，即可制得泡沫石墨烯骨架增强钛合金复合材料，复合材料热导率分别为 728W/(m·K)。

实施例八：泡沫金刚石骨架增强镁基复合材料

泡沫金刚石骨架增强镁基复合材料，本例中采用孔径为 0.35mm 泡沫碳作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 30%，首先按照步骤（1）对泡沫碳三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫碳三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的钼膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，沉积压强 3KPa， CH_4/H_2 体积流量比 1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度 300 μm ，即得到泡沫碳衬底金刚石三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用真空蒸发的方法在泡沫金刚石骨架表面原位蒸镀一层金属钨膜进行表面改性，钨膜厚度为 100nm；（6）将表面镀钨的泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）采用真空气压铸造法将具有泡沫金刚石骨架与镁基体复合，具体工艺参数如下：真空室压力 5Pa，网络骨架和成型模具加热温度 700℃恒温 2h，镁合金熔化加热温度 750℃恒温 1 小时，浸渗入压力为 8MPa，保压冷却至 400℃卸压，脱模得到复合材料，泡沫碳衬底金刚石骨架增强镁基复合材料。性能测试结果：复合材料整体热导率为 875 W/(m·K)。

实施例九：硼掺杂泡沫金刚石骨架增强铝基复合材料

硼掺杂泡沫金刚石骨架增强铝基复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，硼源采用 B_2H_6 ， $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 体积流量比 0.2:1:99，通过控制沉积时间得到硼掺杂金刚石膜厚度 60 μm ，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采

用磁控溅射方法在泡沫金刚石骨架表面沉积一层金属镍膜进行表面改性，镍膜厚度为10nm；（6）将步骤（5）制备的样品放入带真空设备的管式炉内，设置催化温度为900℃，催化刻蚀气氛为氮气，催化刻蚀压强为1大气压，催化刻蚀时间为3h，得到表面分布有孔洞及尖锥的硼掺杂泡沫金刚石骨架；（7）将步骤（6）制得的硼掺杂泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（8）采用真空压力熔渗法将硼掺杂泡沫金刚石骨架与纯铝基体复合，具体工艺参数如下：真空室压力5Pa，网络骨架和成型模具加热温度700℃恒温2h，纯铝加热温度720℃恒温0.5小时，设置熔渗压力8MPa，保压冷却至400℃卸压，脱模得到复合材料。泡沫石墨烯骨架增强铝合金复合材料。性能测试结果：复合材料整体热导率为676W/(m·K)。

本发明聚合物基复合材料实施例按以下工艺或步骤进行：

（1）将泡沫骨架衬底放入在乙醇中进行超声震荡清洗，取出烘干待用；

（2）采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在泡沫骨架表面制备中间过渡层，所述的中间过渡层包括镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层；

（3）将纳米晶和微米晶金刚石混合颗粒、泡沫骨架衬底、溶剂混合，加热至沸腾，然后，置于大功率超声波中震荡30min、分散均匀后，取出泡沫骨架衬底烘干，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；

（4）采用热丝化学气相沉积在金属衬底表面沉积连续致密的强化层，所述强化层为选自金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜、石墨烯包覆金刚石、碳纳米管包覆金刚石、碳纳米管包覆石墨烯、碳纳米管/石墨烯包覆金刚石中的至少一种；

（5）经表面改性处理后的泡沫骨架增强体在基体中的布设方式可分为如下三种方式：a. 泡沫骨架作为整体增强体与基体复合，复合材料整体形成高导热强化层/聚合物网络互穿结构；b. 泡沫骨架作为片状增强体与基体复合，增强体在基体中的排布方向为平行排布；c. 泡沫骨架作为条状增强体与基体复合，增强体在基体中的排布方向为平行排布；

（6）采用浸渍固化等技术将具有强化层的泡沫骨架与聚合物基体复合。

实施例十：（金刚石）

泡沫金刚石骨架增强环氧树脂复合材料，本例中采用孔径为0.2mm泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为50nm的钼膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚

石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，控制金刚石膜厚度为 160μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；（5）将泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在 80℃下按照体积比 1:1 往泡沫金刚石骨架滴入双酚 F 环氧树脂前驱液（二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂），使其渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合体，将上述混合体进行真空处理 2h，排除其中的气泡，使树脂前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中，梯度升温固化，在 100℃下保温 2h，然后升至 160℃，保温 4h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强双酚 F 环氧树脂复合材料，复合材料热导率分别为 349 W/(m·K)。

实施例十一：（石墨烯墙）

泡沫石墨烯骨架增强硅橡胶复合材料，本例中采用孔径为 2 mm 多孔陶瓷氧化铝作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数 10%，首先按照步骤（1）对泡沫氧化铝三维网络衬底进行清洗，之后按（4）利用等离子辅助化学气相沉积在衬底表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为 800℃，沉积气压为 5.0kPa，CH₄/H₂ 体积流量比 30:70，等离子电流密度 5mA/cm²，沉积区域中磁场强度为 500 高斯，沉积时间为 1h；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直与衬底表面形成石墨烯墙，得到泡沫氧化铝衬底石墨烯三维网络骨架；之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用磁控溅射的方法在泡沫石墨烯骨架表面电镀一层金属钨铜合金膜进行表面改性，钨铜合金膜厚度为 200nm；（6）将表面钨铜合金膜的泡沫石墨烯骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）按照体积比 1:2 滴入硅橡胶前驱体溶液，使其渗透并充分浸润泡沫石墨烯骨架，得混合体；将上述混合体进行真空处理 2h，去除其中的溶剂和气泡，使硅橡胶前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中，加热至 80℃，并保温固化 4h，得到泡沫石墨烯骨架增强硅橡胶复合材料，复合材料热导率分别为 278 W/(m·K)。

实施例十二：（石墨烯包覆金刚石）

泡沫金刚石骨架增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 的泡沫镍作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 30%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，首先按照步骤（1）对泡沫镍三维网络衬底（孔径为 0.05mm）

表面进行预处理，之后按步骤（2）采用蒸镀的方法在泡沫镍三维网络骨架表面沉积厚度为 300nm 的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 850℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，控制金刚石膜厚度为 280μm，得到泡沫镍衬底金刚石三维网络骨架，再在金刚石表面利用等离子辅助化学气相沉积在金刚石表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为 800℃，沉积气压为 5.0kPa，CH₄/H₂ 体积流量比 25:75，等离子电流密度 15mA/cm²，沉积区域中磁场强度为 500 高斯，沉积时间 30min；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直与金刚石表面形成石墨烯墙，得到石墨烯包覆金刚石膜的强化层，得到泡沫镍衬底石墨烯包覆金刚石三维网络骨架；按照步骤（6）将泡沫石墨烯骨架置于模具中，采用作为条状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）按照体积比 1:5 滴入 PMMA 的氯仿溶液，使其渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物；将上述混合物置于真空烘箱中于 60℃真空干燥 24h 蒸出氯仿溶剂，然后加热至 110℃，保温 1h 后，降至室温，最终得到泡沫金刚石骨架增强 PMMA 复合材料，复合材料热导率分别为 408 W/(m·K)。

实施例十三：金刚石/碳纳米管

泡沫金刚石/碳纳米管骨架增强环氧树脂复合材料，本例中采用孔径为 1 mm 泡沫钨作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 50%，首先按照步骤（1）对泡沫钨三维网络衬底进行清洗；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 900℃，热丝温度 2300℃，沉积压强 3KPa，沉积时间 200 小时，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，得到金刚石膜厚度 500μm，即得到泡沫钨衬底金刚石三维网络骨架，再磁控溅射在金刚石表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在镍表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到碳纳米管包覆石墨烯膜的强化层，沉积参数为：甲烷、氢气质量流量百分比为 25:75；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 350 高斯，得到泡沫钨衬底碳纳米管包覆金刚石三维网络骨架；按步骤（5）

将泡沫碳纳米管/金刚石骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（6）在 80℃ 下按照体积比 1:1 往泡沫金刚石骨架滴入双酚 F 环氧树脂前驱液（二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂），使其渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合体，将上述混合体进行真空处理 2h，排除其中的气泡，使树脂前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中，梯度升温固化，在 100℃ 下保温 2h，然后升至 160℃，保温 4h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石/碳纳米管骨架增强双酚 F 环氧树脂复合材料，复合材料热导率分别为 536 W/(m·K)。

实施例十四:石墨烯/碳纳米管

泡沫石墨烯/碳纳米管骨架增强硅橡胶复合材料，本例中采用孔径为 1 mm 泡沫镍铁作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数 7%，首先按照步骤（1）对泡沫镍铁三维网络衬底进行清洗，之后不加中间过渡层，直接利用化学气相沉积原位生长石墨烯膜；然后按照步骤采用热壁 CVD 沉积石墨烯膜，具体为：在 H₂ 和 Ar 的气氛中加热至 950℃（加热过程中 H₂ 和 Ar 流速分别为 200 和 500mL/min，升温速度为 33℃/分钟），待炉温升至 950℃ 后热处理 10min；热处理完成后通入 CH₄、H₂ 和 Ar 的混合气体（气体流速分别为甲烷 5 mL/min、氢气 200 mL/min 和氩气 500 mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度 100℃/min，沉积时间 2 小时，即得到泡沫镍铁衬底石墨烯三维网络骨架；再磁控溅射在石墨烯表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到碳纳米管包覆石墨烯膜的强化层，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为 8%；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 500 高斯，沉积时间，30min，得到泡沫镍铁衬底碳纳米管包覆石墨烯三维网络骨架；之后按照步骤（5）将碳纳米管包覆石墨烯泡沫骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）采用浸渍固化进行复合：a）制备硅橡胶前驱液：称取 209 硅橡胶前驱体，将其与购买时配有的固化剂按 10:1 的质量比混合，所得混合物与有机溶剂乙酸乙酯再按质量比 1:9 混合，再剧烈搅拌约 5 分钟，将混合物进行抽真空处理 5 分钟去除其中气泡，最终获得硅橡胶前驱体的乙酸乙酯溶液；b）混合：石墨烯/碳纳米管三维网络骨架放入模具中，然后按照体积比 1:2 滴入硅橡胶前驱体溶液，使其渗透并充分浸润金刚石宏观体，得混合体；c）真空处理：将上述混合体进行真空处理 2h，去除其中的溶剂和气泡，使硅橡胶前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中；d）加热至 80℃，并保温固化 4h，得到泡沫石墨烯/碳纳米管骨架增强硅橡胶复合材料，复合材料的热导率为 254W/mK。

实施例十五：泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管骨架增强PMMA复合材料

泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管骨架增强聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 40%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的钼膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，CH₄/H₂ 体积流量比 1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度 800μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；再采用热壁 CVD 在金刚石表面原位沉积石墨烯膜，具体为：在 H₂ 和 Ar 的气氛中加热至 950℃（加热过程中 H₂ 和 Ar 流速分别为 200 和 500mL/min，升温速度为 33℃/分钟），待炉温升至 950℃后热处理 10min；热处理完成后通入 CH₄、H₂ 和 Ar 的混合气体（气体流速分别为甲烷 5 mL/min、氢气 200mL/min 和氩气 500mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度 100℃/min，生长时间为 3 小时，即得到泡沫铜金刚石/石墨烯三维网络骨架；再磁控溅射在石墨烯表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到泡沫铜金刚石/石墨烯/碳纳米管三维网络骨架，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为 10%；生长温度为 600℃，生长气压 3000Pa；等离子电流密度 5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 500 高斯，生长时间 2 小时。之后按照步骤（5）在与基体材料复合之前，采用真空蒸发的方法在泡沫金刚石骨架表面原位蒸镀一层金属钨膜进行表面改性，钨膜厚度为 150nm；（6）将表面镀钨的泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（7）按照体积比 1:5 滴入 PMMA 的氯仿溶液，使其渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物；将上述混合物置于真空烘箱中于 60℃真空干燥 24h 蒸出氯仿溶剂，然后加热至 110℃，保温 1h 后，降至室温，最终得到泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管骨架增强 PMMA 复合材料，复合材料热导率分别为 567W/(m·K)。

本发明增强体与石蜡复合的实施例按以下工艺或步骤进行：

- （1）将泡沫骨架衬底放入在乙醇中进行超声震荡清洗，取出烘干待用；
- （2）采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在泡沫骨架表面制备中间过渡层，所述的中间过渡层包括镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层；

(3) 将纳米晶和微米晶金刚石混合颗粒、泡沫骨架衬底、溶剂混合，置于超声波中震荡30min、分散均匀后，取出泡沫骨架衬底烘干，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；

(4) 采用热丝化学气相沉积在金属衬底表面沉积连续致密的强化层，所述强化层为选自金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜、石墨烯包覆金刚石、碳纳米管包覆金刚石、碳纳米管包覆石墨烯、碳纳米管/石墨烯包覆金刚石中的至少一种；

(5) 经表面改性处理后的泡沫骨架增强体在相变材料中的布设方式可分为如下三种方式：

a. 泡沫金刚石骨架作为整体增强体与相变材料复合，复合材料整体形成高导热强化层/相变材料网络互穿结构；

b. 泡沫金刚石骨架作为片状增强体与相变材料复合，增强体在基体中的排布方向为平行排布；

c. 泡沫金刚石骨架作为条状增强体与基体复合，增强体在相变材料中的排布方向为平行排布；

(6) 采用真空浸渍固化等技术将具有强化层的泡沫骨架与相变材料复合。

实施例十六：泡沫金刚石增强石蜡相变复合材料：

本例中采用孔径为0.2mm，开孔率50%的泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为50nm的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝CVD沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度800℃，热丝温度2200℃，沉积压强3KPa，CH₄/H₂体积流量比1:99，控制金刚石膜厚度为30μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；（5）将泡沫金刚石骨架置于模具中，泡沫金刚石骨架作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在90℃下按照体积比1:5将泡沫金刚石骨架放到石蜡内，待石蜡渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到金刚石网络的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为19.78 W/(m·K)。

实施例十七：泡沫金刚石增强石蜡相变复合材料：

本例中采用孔径为0.2mm，开孔率50%的泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合

材料体积分数20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为50nm的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝CVD沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度800℃，热丝温度2200℃，沉积压强3KPa，CH₄/H₂体积流量比1:99，控制金刚石膜厚度为100μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；（5）将泡沫金刚石骨架置于模具中，泡沫金刚石骨架作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在90℃下按照体积比1:5将泡沫金刚石骨架放到石蜡内，待石蜡渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到金刚石网络的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为36.51 W/(m·K)。

实施例十八：泡沫铜增强石蜡相变复合材料：

本例中采用孔径为0.2mm，开孔率50%的泡沫铜作为增强体，泡沫铜增强体占复合材料体积分数20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜进行清洗；（2）将泡沫铜置于模具中，泡沫铜作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在90℃下按照体积比1:5将泡沫铜放到石蜡内，待石蜡渗透并充分浸润泡沫铜，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到泡沫铜的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到泡沫铜增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为4.73 W/(m·K)。

实施例十九：泡沫镍增强石蜡相变复合材料：

本例中采用孔径为0.2mm，开孔率50%的泡沫镍作为增强体，泡沫镍增强体占复合材料体积分数20%，首先按照步骤（1）对泡沫镍进行清洗；（2）将泡沫镍置于模具中，泡沫镍作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在90℃下按照体积比1:5将泡沫镍放到石蜡内，待石蜡渗透并充分浸润泡沫镍，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到泡沫镍的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到泡沫镍增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为1.64 W/(m·K)。

实施例二十：泡沫金刚石/石墨烯增强石蜡相变储能材料：

本例中采用孔径为0.2mm的泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数40%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底（孔径为0.05mm）表面进行预处理，之后按步骤（2）采用蒸镀的方法在泡沫镍三维网络骨架表面沉积厚度为300nm的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫

骨架衬底；(4) 采用热丝CVD沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 850℃，热丝温度2200℃，沉积压强3KPa，CH₄/H₂体积流量比1:99，控制金刚石膜厚度为 100μm，得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架，再在金刚石表面利用等离子辅助化学气相沉积在金刚石表面原位生长石墨烯，沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，使石墨烯垂直于金刚石表面生长，获得网孔中含有大量石墨烯包覆金刚石高导热颗粒和骨架表面生长大量石墨烯墙的泡沫骨架，沉积参数为：基体温度为800℃，沉积气压为5.0kPa，CH₄/H₂体积流量比25:75，等离子电流密度15mA/cm²，沉积区域中磁场强度为500高斯，沉积时间30min；同时外加电场下作用下控制石墨烯的生长取向，使它们垂直于金刚石表面形成石墨烯墙，得到石墨烯包覆金刚石膜的强化层，得到泡沫镍衬底石墨烯包覆金刚石三维网络骨架；(5) 将石墨烯包覆的金刚石泡沫骨架置于模具中，金刚石泡沫骨架作为条状增强体在基体中平行设置进行复合；(6) 按照体积比2:3将泡沫金刚石骨架放到石蜡内，设置炉温90℃，待石蜡渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到金刚石网络的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为47.49W/(m·K)。

实施例二十一：泡沫金刚石/石墨烯/碳纳米管增强石蜡复合材料：

本例中采用孔径为0.2mm泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数40%，首先按照步骤(1)对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤(2)采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为500nm的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤(3)得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤(4)采用热丝CVD沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离6mm，基体温度800℃，热丝温度2200℃，沉积压强3KPa，CH₄/H₂体积流量比1:99，通过控制沉积时间得到金刚石膜厚度500μm，即得到泡沫铜衬底金刚石三维网络骨架；再采用热壁CVD在金刚石表面原位沉积石墨烯膜，具体为：在H₂和Ar的气氛中加热至950℃（加热过程中H₂和Ar流速分别为200和500mL/min，升温速度为33℃/分钟），待炉温升至950℃后热处理10min；热处理完成后通入CH₄、H₂和Ar的混合气体（气体流速分别为甲烷5 mL/min、氢气200mL/min和氩气500mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度100℃/min，生长时间为3小时，即得到泡沫铜金刚石/石墨烯三维网络骨架；再磁控溅射在石墨烯表面沉积一层镍，然后利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长

取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到泡沫铜金刚石/石墨烯/碳纳米管三维网络骨架，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为10%；生长温度为600℃，生长气压3000Pa；等离子电流密度5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为500高斯，生长时间2小时；（5）将表面沉积有金刚石/石墨烯/碳纳米管的泡沫骨架置于模具中，泡沫骨架作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）按照体积比2:3将泡沫金刚石骨架放到石蜡内，设置炉温90℃，待石蜡渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到金刚石网络的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为79.38W/(m·K)。

实施例二十二：泡沫金刚石骨架增强Ba(OH)₂·8H₂O相变复合材料：

本例中采用孔径为2 mm多孔镍作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数40%，首先按照步骤（1）对泡沫镍三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫镍三维网络骨架表面沉积厚度为200nm的钨膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝CVD沉积金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度800℃，热丝温度2200℃，沉积压强3KPa，CH₄/H₂体积流量比1:99，控制金刚石膜厚度为300μm，即得到泡沫镍衬底金刚石三维网络骨架；（5）将泡沫金刚石骨架置于模具中，泡沫金刚石骨架作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；（6）在90℃下按照体积比2:3将泡沫金刚石骨架放到石蜡内，待石蜡渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合物，将上述混合物在100℃下进行真空处理0.5h，排除其中的气泡，使石蜡更好地填充到金刚石网络的孔隙中，在100℃下继续保温1h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强石蜡相变储能材料，复合材料热导率为9.59W/(m·K)。

实施例二十三：氮掺杂泡沫金刚石骨架增强环氧树脂复合材料

氮掺杂泡沫金刚石骨架增强环氧树脂复合材料，本例中采用孔径为 0.3mm 泡沫铜作为衬底，泡沫金刚石增强体占复合材料体积分数 20%，首先按照步骤（1）对泡沫铜三维网络衬底进行清洗，之后按步骤（2）采用磁控溅射技术在泡沫铜三维网络骨架表面沉积厚度为 50nm 的铬膜作为中间过渡层；然后按照步骤（3）得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；步骤（4）采用热丝 CVD 沉积氮掺杂金刚石膜，沉积工艺参数：热丝距离 6mm，基体温度 800℃，热丝温度 2200℃，沉积压强 3KPa，硼源采用 N₂，N₂/CH₄/H₂ 体积流量比 0.2:1:99，，通过控制沉积时间得到硼掺杂金刚石膜厚度 60μm，

即得到泡沫铜衬底氮掺杂金刚石三维网络骨架；(5)将氮掺杂泡沫金刚石骨架置于模具中，采用作为片状增强体在基体中平行设置进行复合；(6)在80℃下按照体积比1:1往泡沫金刚石骨架滴入双酚F环氧树脂前驱液（二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂），使其渗透并充分浸润泡沫金刚石骨架，得混合体，将上述混合体进行真空处理2h，排除其中的气泡，使树脂前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中，梯度升温固化，在100℃下保温2h，然后升至160℃，保温4h，最后降至室温得到具有泡沫金刚石骨架增强双酚F环氧树脂复合材料，复合材料热导率为128 W/(m·K)。

从以上实施例得到的热导率和力学性能数据可知，本发明制备的泡沫骨架增强复合材料的热导率获得了巨大提升，金属基复合材料热导率高达976W/mK，聚合物基复合材料热导率高达567W/mK，泡沫金刚石骨架增强石蜡相变材料相比于泡沫金属增强石蜡相变材料的热导率获得了巨大提升，热导率最高可达79.38W/mK，使复合材料的热导率相比较传统相变储能材料有极大提高，综合性能明显高于传统的相变复合材料；本发明制得的复合材料增强相与基体相在三维空间内保持连续分布，形成网络互穿结构，可有效弱化复合界面对材料热学性能的影响，既不降低金属基体良好塑韧性，又能使增强相成为一个整体，最大限度发挥增强体的导热效率，使复合材料的热导率、导电率及机械强度相比较传统复合材料有极大提高，综合性能明显高于传统的金属基或聚合物基复合材料，是一种很有潜力的多功能复合材料。

实施例二十四:碳纳米管/石墨烯

泡沫碳纳米管/石墨烯骨架增强硅橡胶复合材料，本例中采用孔径为1mm泡沫镍铁作为衬底，泡沫石墨烯增强体占复合材料体积分数7%，首先按照步骤(1)对泡沫镍铁三维网络衬底进行清洗，之后不加中间过渡层，直接利用化学气相沉积原位生长碳纳米管；然后按照步骤(4)利用等离子辅助化学气相沉积在石墨烯表面催化生长碳纳米管，同时外加电场下作用下控制碳纳米管的生长取向，使它们垂直与石墨烯表面形成碳纳米管林，得到碳纳米管包覆石墨烯膜的强化层，沉积参数为：甲烷氢气质量流量百分比为8%；生长温度为600℃，生长气压3000Pa；等离子电流密度5mA/cm²；沉积区域中磁场强度为500高斯，沉积时间，30min；随后采用热壁CVD沉积石墨烯膜，具体为：在H₂和Ar的气氛中加热至950℃（加热过程中H₂和Ar流速分别为200和500mL/min，升温速度为33℃/分钟），待炉温升至950℃后热处理10min；热处理完成后通入CH₄、H₂和Ar的混合气体（气体流速分别为甲烷5mL/min、氢气200mL/min和氩气500mL/min），开始生长石墨烯，冷却速度100℃/min，沉积时间2小时，然后得到泡沫镍铁衬底石墨烯包覆碳纳米管

三维网络骨架；之后按照步骤（5）将石墨烯包覆碳纳米管泡沫骨架置于模具中，采用作为整体增强体的布设方式与基体进行复合；（7）采用浸渍固化进行复合：a）制备硅橡胶前驱液：称取 209 硅橡胶前驱体，将其与购买时配有的固化剂按 10:1 的质量比混合，所得混合物与有机溶剂乙酸乙酯再按质量比 1:9 混合，再剧烈搅拌约 5 分钟，将混合物进行抽真空处理 5 分钟去除其中气泡，最终获得硅橡胶前驱体的乙酸乙酯溶液；b）混合：石墨烯包覆碳纳米管三维网络骨架放入模具中，然后按照体积比 1:2 滴入硅橡胶前驱体溶液，使其渗透并充分浸润金刚石宏观体，得混合体；c）真空处理：将上述混合体进行真空处理 2h，去除其中的溶剂和气泡，使硅橡胶前驱液更好地填充到金刚石网络的孔隙中；d）加热至 80°C，并保温固化 4h，得到泡沫石墨烯/碳纳米管骨架增强硅橡胶复合材料，复合材料的热导率为 139W/mK。

权利要求书

1、一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，所述复合材料包括泡沫骨架、基体材料，所述泡沫骨架选自泡沫金属骨架、泡沫无机非金属骨架、泡沫有机骨架中的至少一种或所述泡沫骨架选自泡沫金属骨架或泡沫陶瓷骨架或泡沫碳骨架，所述基体材料选自金属材料或聚合物。

2、根据权利要求 1 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，基体材料为金属时，选自金属铝、铜、镁、银、钛、钴、镍、钨、钼、钽、铌中的一种或铝基合金、铜基合金、镁基合金、银基合金、钛基合金、钴基合金、镍基合金、钨基合金、钼基合金、钽基合金、铌基合金中的一种；基体材料为聚合物时，选自石蜡；或选自热塑性聚合物中的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙二醇酯、聚对苯二甲酸、聚甲醛、聚酰胺、聚砜中的一种；或选自热固性聚合物中的环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、氨基树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、有机硅树脂、硅橡胶、发泡聚苯乙烯、聚氨酯中的一种。

3、根据权利要求 1 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于：所述泡沫金属骨架选自泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛、泡沫钴、泡沫钨、泡沫钼、泡沫铬、泡沫铁镍、泡沫铝中的一种；所述泡沫无机非金属骨架选自泡沫碳、泡沫 Al_2O_3 、泡沫 ZrO_2 、泡沫 SiC 、泡沫 Si_3N_4 、泡沫 BN 、泡沫 B_4C 、泡沫 AlN 、泡沫 WC 、泡沫 Cr_7C_3 中的一种；所述泡沫有机骨架选自海绵、聚氨酯(PUR)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、酚醛树脂(PF)等中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于：所述泡沫骨架表面设有强化层；所述强化层选自金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜、金刚石/石墨烯膜、金刚石/碳纳米管膜、石墨烯/碳纳米管膜、碳纳米管/石墨烯、金刚石/石墨烯/碳纳米管膜、金刚石/碳纳米管/石墨烯中的一种。

5、根据权利要求 4 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于：在泡沫骨架衬底表面设置一层第一改性层后，再在改性后的泡沫骨架衬底表面设置强化层；所述改性层材料选自铌、钛、镍、钨、钼、铬、钽、铂、银、硅中的一种或多种的复合。

6、根据权利要求 5 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于：强化层中，金刚石/石墨烯膜是指在金刚石表面生长石墨烯，且石墨烯垂直于金刚石表面形成石墨烯墙；或在金刚石表面生长石墨烯，且石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层；

金刚石/碳纳米管膜是指在金刚石表面催化生长碳纳米管，且碳纳米管垂直于金刚石表面或硼或氮掺杂金刚石表面形成碳纳米管林；

石墨烯/碳纳米管膜是指在石墨烯表面催化生长碳纳米管，且碳纳米管垂直于石墨烯表面形成碳纳米管林；

碳纳米管/石墨烯是指在碳纳米管表面催化生长石墨烯，且石墨烯垂直于碳纳米管表面形成石墨烯墙；或在碳纳米管表面生长石墨烯，且石墨烯在碳纳米管表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层；

金刚石/石墨烯/碳纳米管膜是指在金刚石表面生长石墨烯后再催化生长碳纳米管林，且石墨烯在金刚石表面铺展成膜，碳纳米管垂直于金刚石表面形成碳纳米管林；

金刚石/碳纳米管石墨烯是指在金刚石表面催化生长碳纳米管林，再在碳纳

米管表面生长石墨烯墙。

7、根据权利要求 1 所述的一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，所述泡沫骨架中，泡沫孔径为 0.01-10mm，开孔率 40-99%，泡沫孔洞均匀分布或随机分布；泡沫骨架为平面结构或三维立体结构。

8、根据权利要求 1-7 任意一项所述的泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，基体材料中还添加有强化颗粒，强化颗粒选自高导热颗粒、超硬耐磨颗粒、导电颗粒中的至少一种；所述高导热颗粒选自金刚石粉、石墨烯、碳纳米管、石墨烯包覆金刚石微球、碳纳米管包覆金刚石微球、碳纳米管包覆石墨烯中的至少一种；超硬耐磨颗粒选自金刚石粉、SiC、TiC、TiN、AlN、Si₃N₄、Al₂O₃、BN、WC、MoC、Cr₇C₃ 中的至少一种；导电颗粒选自石墨、碳纳米管、石墨烯中的至少一种。

9、根据权利要求 8 所述的泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，复合材料中，各组分的体积百分含量为：基体材料体积分数为 10-90%，泡沫骨架体积分数为 5-80%，强化颗粒体积分数为 0-30%，各组分体积百分之和为 100%。

10、根据权利要求 9 所述的泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，在基体中，泡沫骨架以单体增强或多体阵列增强，所述多体阵列增强是指泡沫骨架以层片状平行分布或以柱状平行分布于基体中。

11、一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，包括下述步骤：

步骤一，泡沫骨架衬底清洗、烘干后，采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在衬底表面沉积铌、镍、铜、钨、钼、钛、银、铬中的一种或复合金属层，在泡沫骨架表面设置改性层后，得到设置有改性层的泡沫骨架；

步骤二，将步骤一得到的泡沫骨架，置于纳米晶和/或微米晶金刚石混合颗粒的悬浊液中，采用超声震荡、雾化喷射、静电吸附中一种方法在设置有改性层的泡沫骨架表面种植金刚石籽晶，得到网孔中间镶嵌大量纳米晶和/或微米晶金刚石颗粒的泡沫骨架衬底；然后，对泡沫骨架衬底采用化学气相沉积在泡沫骨架表面或金刚石颗粒表面均匀沉积强化层金刚石膜、石墨烯膜、碳纳米管膜；沉积参数为：

金刚石CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压 10^3 - 10^4 Pa；

石墨烯CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度 0 - 50 mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

碳纳米管CVD沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度 0 - 30 mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

或

将步骤一得到的泡沫骨架清洗、烘干后，采用化学气相沉积在泡沫骨架表面生长强化层金刚石/石墨烯膜、金刚石/碳纳米管膜、石墨烯/碳纳米管膜、碳纳米管/石墨烯、金刚石/石墨烯/碳纳米管膜、金刚石/碳纳米管/石墨烯；

沉积过程中在泡沫骨架衬底上施加等离子辅助生长，并通过在衬底底部添加磁场把等离子体约束在泡沫骨架近表面，强化等离子对泡沫骨架表面的轰击，提高化学气相沉积速度并控制沉积物生长方向；沉积工艺为：

金刚石/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，

沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10.0%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，最后，沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-50%；生长温度为400-1300℃，生长气压为 10^3 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-30mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积金刚石/石墨烯膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，再在金刚石表面沉积石墨烯墙，石墨烯垂直于金刚石表面生长，形成石墨烯墙，或在金刚石表面生长石墨烯，且石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；或

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-10%；生长温度为600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层；再在沉积有复合催化层的金刚石表面沉积石墨烯，石墨烯在金刚石表面铺展成膜，石墨烯层数为单层或多层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为0.5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积石墨烯/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积石墨烯墙，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，在石墨烯墙表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，最后，沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；或

首先，在衬底表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层；然后，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积石墨烯墙，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，在石墨烯层表面原位碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积碳纳米管/石墨烯：首先，在衬底表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为5-80%；生长温度为400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度0-50mA/cm²；沉

积区域中磁场强度为100高斯至30特斯拉；

沉积金刚石/石墨烯/碳纳米管膜：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 0.5-10%；生长温度为 600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面沉积石墨烯膜，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；最后，在石墨烯表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层后，沉积碳纳米管林，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；或

首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 0.5-10%；生长温度为 600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层；再在沉积有复合催化层的金刚石表面沉积石墨烯层，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；最后，在石墨烯表面原位沉积碳纳米管林，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；

沉积金刚石/碳纳米管/石墨烯：首先，采用化学气相沉积技术在衬底表面沉积金刚石，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 0.5-10%；生长温度为 600-1000℃，生长气压为 10^3 - 10^4 Pa；然后，在金刚石表面采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法沉积镍、铜、钴的一种或复合催化层，随后沉积碳纳米管，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度为 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；然后，采用化学气相沉积技术在碳纳米管表面原位沉积石墨烯，沉积参数为：含碳气体质量流量百分比为 5-80%；生长温度为 400-1200℃，生长气压为 5 - 10^5 Pa；等离子电流密度 0-50mA/cm²；沉积区域中磁场强度为 100 高斯至 30 特斯拉；

步骤三、将沉积有强化层的泡沫骨架与基体材料复合。

12、根据权利要求 11 所述的一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，其特征在于：在泡沫骨架的强化层表面制备一层第二改性层后采用压力浸渍、无压浸渍、真空吸铸技术中的一种与强化颗粒、金属基体复合；所述第二改性层选自钨、碳化钨、钼、碳化钼、铬、碳化铬、钛、碳化钛、镍、铜、铝、铂、钨基合金、钼基合金、铬基合金、钛基合金、镍基合金、铜基合金、铝基合金、铂基合金中的至少一种；第二改性层采用电镀、化学镀、蒸镀、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积中的一种方法在强化层表面制备改性层。

13、根据权利要求 12 所述的一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，将沉积有强化层的泡沫骨架与聚合物、强化颗粒、偶联剂、抗氧助剂及加工助剂混合；将混合物加热到聚合物熔点以上、降解温度以下温度范围内，通过浸渍固化成型、注射成型、压制成型、注塑成型、滚塑成型、挤塑成型、层压成型、流延成型中的一种方法成型，将沉积有强化层的泡沫骨架与聚合物基体复合。

14、根据权利要求 12 所述的一种泡沫骨架增强复合材料的制备方法，将石蜡加热至 100-180℃，充分融化后，将石蜡支撑材料和阻燃剂加入其中，搅拌，

使其充分溶解后，得到相变储能材料基体熔液；将沉积有强化层的泡沫骨架放入相变储能材料基体熔液中，一起放入带有真空设备的管式炉中，设置炉温 90-180℃，抽炉内真空至 10Pa 以下，排气至无明显气泡冒出，随后向炉内通入空气、氮气、氩气中的一种，保温 10-180 分钟后，随炉冷却，得到泡沫骨架增强石蜡复合材料。

15、根据权利要求 13 或 14 任意一项所述一种泡沫骨架增强复合材料，其特征在于，所述泡沫骨架增强复合材料用于电子封装、热管理器件、相变储能、磨削领域中，或设置有强化层的泡沫骨架直接用于电子封装、污水处理及生物传感器领域中。

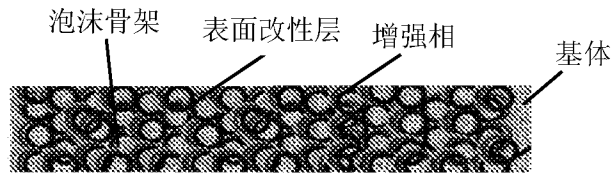


图 1

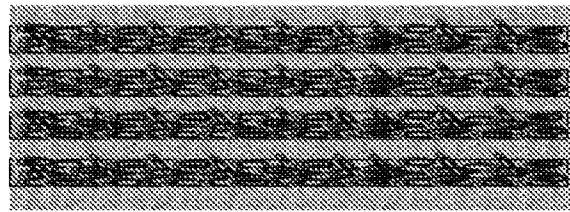


图 2

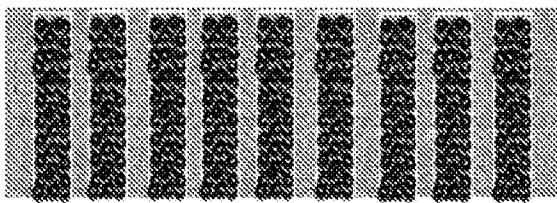


图 3

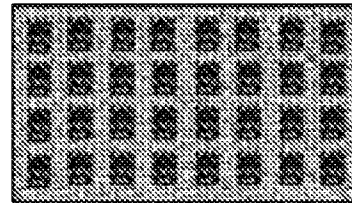


图 4

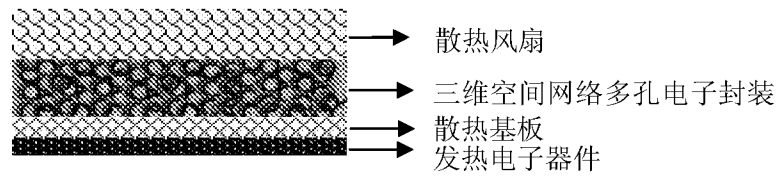


图5

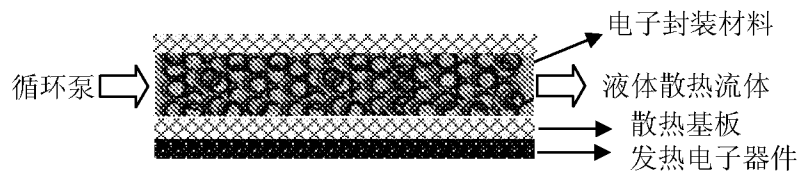


图6

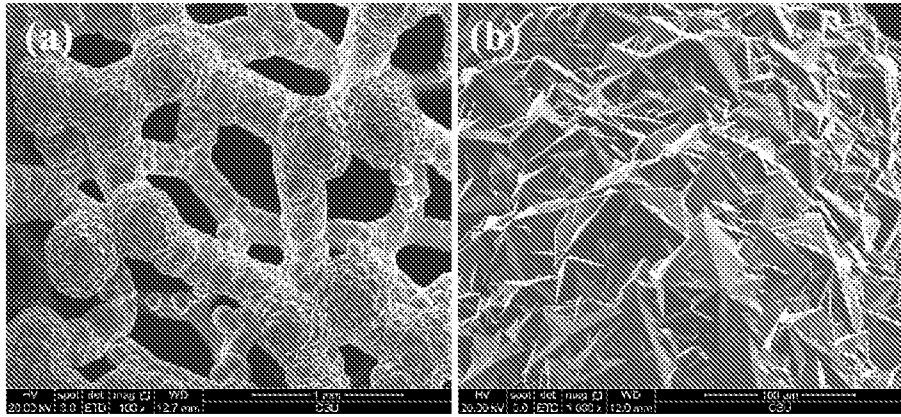


图 7

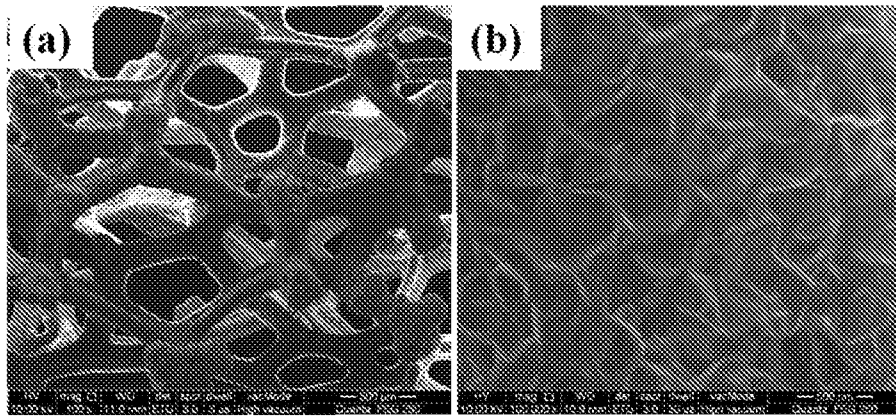


图 8

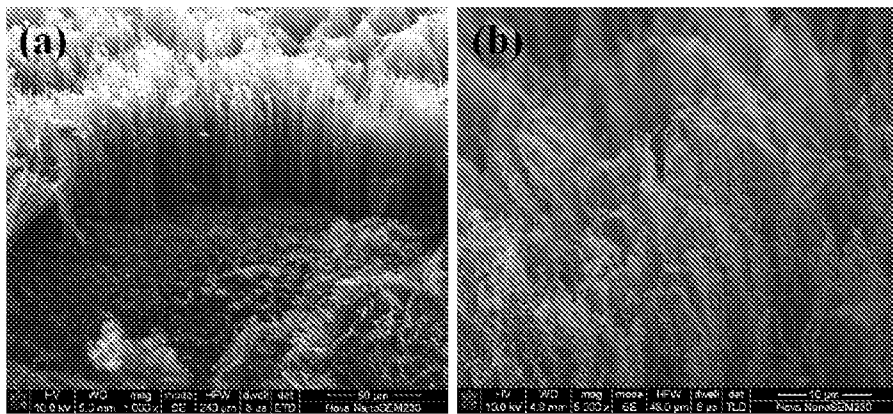


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/074397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/08 (2006.01) i; C23C 16/27 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i; C08L 83/04 (2006.01) i; C08L 33/12 (2006.01) i; C08K 9/02 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; C23C; C08L; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNABS, CNTXT, EPODOC, DWPI, SIPOABS: foam+, skeleton+, reinforc+, enhanc+, composite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105779804 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 20 July 2016 (20.07.2016) claims 1-14	1-15
PX	CN 105733192 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 06 July 2016 (06.07.2016) claims 1-13	1-15
PX	CN 106497522 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 15 March 2017 (15.03.2017) claims 1-14	1-15
PX	CN 105779805 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 20 July 2016 (20.07.2016) claims 1-11	1-15
PX	CN 105671354 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 15 June 2016 (15.06.2016) claims 1-11	1-15
PX	CN 105603265 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 25 May 2016 (25.05.2016) claims 1-11	1-15
PX	CN 105603248 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 25 May 2016 (25.05.2016) claims 1-11	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
17 May 2017

Date of mailing of the international search report
02 June 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
XU, Jianfeng
Telephone No. (86-10) 62084043

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/074397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105695831 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 22 June 2016 (22.06.2016) claims 1-13	1-15
PX	CN 105792605 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 20 July 2016 (20.07.2016) claims 1-9	1-15
X	CN 1896171 A (INSTITUTE OF METAL, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 January 2007 (17.01.2007) claims 1 and 4	1-3, 7
Y	CN 1896171 A (INSTITUTE OF METAL, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 January 2007 (17.01.2007) claims 1 and 4	4-6, 8-15
X	CN 104073673 A (XI'AN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 01 October 2014 (01.10.2014) claim 1	1-3, 7
X	CN 104789194 A (GUANGZHOU BETHE MUSE ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 July 2015 (22.07.2015) claim 4 and description, paragraph [0019]	1-3, 7
X	CN 101906549 A (NANJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) 08 December 2010 (08.12.2010) claim 1	1-3, 7
Y	CN 105112754 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 02 December 2015 (02.12.2015) claims 5 and 9	4-6, 8-15
A	US 2004146736 A1 (ADVANCED MATERIALS PRODUCTS IN) 29 July 2004 (29.07.2004) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/074397

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105779804 A	20 July 2016	None	
CN 105733192 A	06 July 2016	None	
CN 106497522 A	15 March 2017	None	
CN 105779805 A	20 July 2016	None	
CN 105671354 A	15 June 2016	None	
CN 105603265 A	25 May 2016	None	
CN 105603248 A	25 May 2016	None	
CN 105695831 A	22 June 2016	None	
CN 105792605 A	20 July 2016	None	
CN 1896171 A	17 January 2007	CN 100491494 C	27 May 2009
CN 104073673 A	01 October 2014	CN 104073673 B	02 March 2016
CN 104789194 A	22 July 2015	None	
CN 101906549 A	08 December 2010	CN 101906549 B	21 November 2012
CN 105112754 A	02 December 2015	None	
US 2004146736 A1	29 July 2004	US 6852273 B2	08 February 2005

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22C 1/08(2006.01)i; C23C 16/27(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 33/12(2006.01)i; C08K 9/02(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C22C; C23C; C08L; C08K</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNKI, CNABS, CNTXT, EPODOC, DWPI, SIPOABS: 泡沫, 骨架, 增强, 复合材料, foam+, skeleton+, reinforc+, enhanc+, composite</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105779804 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-14</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105733192 A (中南大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-13</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106497522 A (中南大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 权利要求1-14</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105779805 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-11</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105671354 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-11</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105603265 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105603248 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105779804 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-14	1-15	PX	CN 105733192 A (中南大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-13	1-15	PX	CN 106497522 A (中南大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 权利要求1-14	1-15	PX	CN 105779805 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-11	1-15	PX	CN 105671354 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-11	1-15	PX	CN 105603265 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11	1-15	PX	CN 105603248 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 105779804 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-14	1-15																								
PX	CN 105733192 A (中南大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-13	1-15																								
PX	CN 106497522 A (中南大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 权利要求1-14	1-15																								
PX	CN 105779805 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-11	1-15																								
PX	CN 105671354 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-11	1-15																								
PX	CN 105603265 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11	1-15																								
PX	CN 105603248 A (中南大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-11	1-15																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 5月 17日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 6月 2日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>徐建锋</p> <p>电话号码 (86-10)62084043</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105695831 A (中南大学) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 权利要求1-13	1-15
PX	CN 105792605 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-9	1-15
X	CN 1896171 A (中国科学院金属研究所) 2007年 1月 17日 (2007 - 01 - 17) 权利要求1和4	1-3和7
Y	CN 1896171 A (中国科学院金属研究所) 2007年 1月 17日 (2007 - 01 - 17) 权利要求1和4	4-6和8-15
X	CN 104073673 A (西安工程大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 权利要求1	1-3和7
X	CN 104789194 A (广州贝特缪斯能源科技有限公司) 2015年 7月 22日 (2015 - 07 - 22) 权利要求4和说明书第[0019]段	1-3和7
X	CN 101906549 A (南京航空航天大学) 2010年 12月 8日 (2010 - 12 - 08) 权利要求1	1-3和7
Y	CN 105112754 A (中南大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 权利要求5和9	4-6和8-15
A	US 2004146736 A1 (ADVANCED MATERIALS PRODUCTS IN) 2004年 7月 29日 (2004 - 07 - 29) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/074397

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105779804	A	2016年 7月 20日	无	
CN	105733192	A	2016年 7月 6日	无	
CN	106497522	A	2017年 3月 15日	无	
CN	105779805	A	2016年 7月 20日	无	
CN	105671354	A	2016年 6月 15日	无	
CN	105603265	A	2016年 5月 25日	无	
CN	105603248	A	2016年 5月 25日	无	
CN	105695831	A	2016年 6月 22日	无	
CN	105792605	A	2016年 7月 20日	无	
CN	1896171	A	2007年 1月 17日	CN	100491494 C 2009年 5月 27日
CN	104073673	A	2014年 10月 1日	CN	104073673 B 2016年 3月 2日
CN	104789194	A	2015年 7月 22日	无	
CN	101906549	A	2010年 12月 8日	CN	101906549 B 2012年 11月 21日
CN	105112754	A	2015年 12月 2日	无	
US	2004146736	A1	2004年 7月 29日	US	6852273 B2 2005年 2月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)