



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101353785 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200710075300.6

[0033], [0039] 段.

(22) 申请日 2007.07.25

CN 1644494 A, 2005.07.27, 全文.

(73) 专利权人 清华大学

审查员 徐方明

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华-
富士康纳米科技研究中心 401 室

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 罗春香 刘亮 姜开利 刘长洪
范守善

(51) Int. Cl.

C23C 16/26(2006.01)

C23C 16/448(2006.01)

C23C 16/52(2006.01)

C23C 16/56(2006.01)

(56) 对比文件

US 6426134 B1, 2002.07.30, 说明书第 2 栏
第 1-15 行.

US 2007/0099792 A1, 2007.05.03, 说明书第

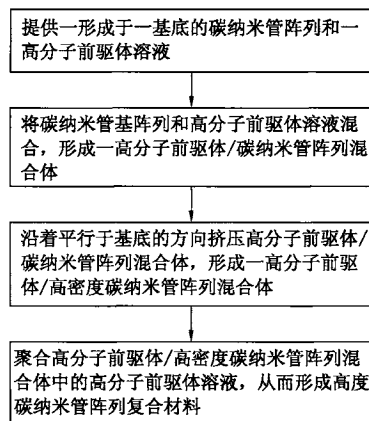
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法

(57) 摘要

一种高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,该方法包括以下步骤:提供一形成于一基底的碳纳米管阵列和一高分子前驱体溶液;将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合,形成一高分子前驱体/碳纳米管阵列混合物;沿着平行于基底的方向挤压高分子前驱体/碳纳米管阵列混合物,形成一高分子前驱体/高密度碳纳米管阵列混合物;聚合高分子前驱体/高密度碳纳米管阵列混合物中的高分子前驱体,从而形成高密度碳纳米管阵列复合材料。本发明的高密度碳纳米管阵列复合材料具有良好的导热性能,可广泛地应用于导热材料或复合材料等方面。



1. 一种高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其包括以下步骤:
提供一形成于一基底的碳纳米管阵列和一高分子前驱体溶液;
将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合,形成一高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体;
沿着平行于基底的方向挤压该高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体,形成一高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体;以及
聚合高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体中的高分子前驱体溶液,从而形成高密度碳纳米管阵列复合材料。
2. 如权利要求 1 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管阵列的制备方法为化学气相沉积法,该方法包括以下步骤:提供一基底;在基底表面形成一催化剂层;将上述形成有催化剂层的基底在空气中退火;将退火后的基底置于低压反应炉中加热,然后通入碳源气体与载气的混合气体进行反应,生长得到碳纳米管阵列。
3. 如权利要求 2 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管阵列为单壁碳纳米管阵列、双壁碳纳米管阵列或多壁碳纳米管阵列中的一种。
4. 如权利要求 1 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,所述的高分子前驱体溶液为由硅橡胶、灌封胶、环氧树脂或者石蜡中的一种高分子材料组成的溶液。
5. 如权利要求 1 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合为在一挤压装置中将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合。
6. 如权利要求 5 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,所述的挤压装置包括一下压板,一上压板,两个第一侧板与两个第二侧板设置于上压板和下压板之间,并在上压板和下压板之间的中心位置形成一空腔;上压板通过螺丝对称地固定于下压板上,上压板的面积与下压板相等;两个第一侧板沿第一方向对称地分布于空腔的两侧,两个第二侧板沿第二方向对称地分布于空腔的另外两侧,其中,第一方向与第二方向相互垂直。
7. 如权利要求 6 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,沿着平行于基底的方向挤压高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体为采用上述的挤压装置进行挤压,该挤压过程包括:用第一侧板沿着第一方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体进行挤压;之后,用第二侧板沿着第二方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体进行挤压。
8. 如权利要求 5 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合后,进一步包括一抽真空处理过程。
9. 如权利要求 8 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,所述的抽真空处理过程,包括以下步骤:首先将放置于挤压装置空腔中的碳纳米管阵列浸没在高分子前驱体溶液中;之后,将上述的挤压装置放入真空室抽真空,真空度小于 0.2 大气压。
10. 如权利要求 1 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,高密

度碳纳米管阵列复合材料中碳纳米管阵列的密度为化学气相沉积法直接生长所得到的碳纳米管阵列密度的 10 ~ 200 倍。

11. 如权利要求 1 所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其特征在于,聚合高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体中的高分子前驱体溶液的过程包括以下步骤:掺入固化剂,混合均匀,加热聚合固化。

高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管阵列复合材料的制备方法,尤其涉及一种高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 自1991年日本 NEC 公司的 Iijima 发现碳纳米管 (Carbon Nanotube, CNT) 以来 (Iijima S., Nature, vol 354, p56 (1991)), 立即引起科学界及产业界的极大重视。碳纳米管具有优良的机械和光电性能,被认为是复合材料的理想添加物。碳纳米管 / 聚合物复合材料首次报道后已成为世界科学研究的热点 (Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., Tranth D., Science., vol265, p1212 (1994); Calvert P., Nature, vol399, p210 (1999))。碳纳米管作为增强体和导电体,形成的复合材料具有抗静电,吸收微波和屏蔽电磁等性能,具有广泛的应用前景。

[0003] 碳纳米管复合材料的制备方法通常有原位聚合法、溶液共混法和熔体共混法。原位聚合法是利用碳纳米管表面的官能团参与聚合或利用引发剂打开碳纳米管的 π 键,使其参与聚合反应而达到与有机相的良好相容。溶液共混一般是把碳纳米管分散到聚合物的溶剂中,再将聚合物溶入其中,加工成型后将溶剂清除,从而制得复合材料。融体共混法是把碳纳米管与聚合物基体材料在大于基体材料熔点的温度下熔融并均匀混合而得到碳纳米管复合材料。

[0004] 由于碳纳米管具有优异的机械强度和热导率,利用定向排列的碳纳米管阵列结构,可制备性能优异的碳纳米管导热材料和碳纳米管复合增强材料。碳纳米管对复合材料的导热性能和机械性能增强效果与碳纳米管在复合材料中的密度相关。

[0005] 目前,采用化学气相沉积 (CVD) 方法制备碳纳米管阵列的技术已经相当成熟。然而,CVD 方法直接生长所得到的碳纳米管阵列的密度小于 0.01 克每立方厘米 (g/cm^3),在微观上看是较为松散的,碳纳米管之间的间距大于碳纳米管自身直径的数倍。CVD 法直接生长所得到的碳纳米管阵列受 CVD 方法生长的限制,在其阵列中碳纳米管的密度基本上是确定的,无法任意调控。以该低密度碳纳米管阵列制备的复合材料,由于其中碳纳米管导热通道的密度太低,从而使得其在导热或复合材料等应用中并没有达到理想的效果。

[0006] Don N. Futaba 等人 (请参见“Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes”, Don N. Futaba et al., Nature Materials, vol5, p987 (2006)) 利用收缩效应把单壁碳纳米管收缩成高密度碳纳米管阵列,且证实了其所制备的高密度碳纳米管阵列,具有单个碳纳米管的固有特性,例如大的比表面积、优异的柔韧性以及导电性等。高密度碳纳米管阵列可应用于弹性加热器和密闭能量存储器件的超级电容器的电极上,但是该方法制备的工序较复杂,且制备的碳纳米管阵列的密度也不可以任意调控。

[0007] 因此,提供一种工序简单、密度可控的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法

十分必要。

发明内容

[0008] 以下将以实施例说明一种工序简单、密度可控的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法。

[0009] 一种高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其包括以下步骤:提供一形成于一基底的碳纳米管阵列和一高分子前驱体溶液;将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合,形成一高分子前驱体/碳纳米管阵列混合体;沿着平行于基底的方向挤压该高分子前驱体/碳纳米管阵列混合体,形成一高分子前驱体/高密度碳纳米管阵列混合体;聚合高分子前驱体/高密度碳纳米管阵列混合体中的高分子前驱体,从而形成高密度碳纳米管阵列复合材料。

[0010] 与现有技术相比较,利用本发明所提供的方法制备的高密度碳纳米管阵列复合材料中,碳纳米管阵列的密度可根据需要控制为 CVD 法直接生长所得到的碳纳米管阵列复合材料的 10-200 倍,即复合材料中碳纳米管导热通道的密度提高了 10-200 倍,从而该碳纳米管阵列复合材料具有良好的导热性能。其次,由于碳纳米管之间紧密地填充高分子材料,使得碳纳米管之间连接稳定,比纯碳纳米管阵列的力学性能更为优良。

附图说明

[0011] 图 1 是本发明实施例高密度碳纳米管阵列的制备方法的流程示意图。

[0012] 图 2 是本发明实施例高密度碳纳米管阵列复合材料的挤压装置的结构示意图。

[0013] 图 3 是本发明实施例高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0014] 下面将结合附图及具体实施例,对本技术方案作进一步的详细说明。

[0015] 请参阅图 1,本技术方案实施例提供了一种硅橡胶/高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

[0016] (一) 提供一形成于一基底的碳纳米管阵列和一高分子前驱体溶液。

[0017] 制备该碳纳米管阵列的方法为化学气相沉积法。本实施例中碳纳米管阵列的制备过程具体为:

[0018] 首先,提供一基底,该基底可选用 P 型或 N 型硅基底,或选用石英片,此外还可选用玻璃,本实施例优选为采用 4 英寸的硅基底;

[0019] 其次,在基底上沉积一个催化剂层,催化剂可以选用铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 或者其任意组合的合金之一,本实施例优选为铁作催化剂,所形成的催化剂薄膜的厚度为 0.5 ~ 5 纳米 (nm),本实施例优选为 1nm 厚度铁催化剂薄膜,此外,形成催化剂层的方法还可以是电子束蒸发或磁控溅射;

[0020] 再次,将沉积有催化剂层的基底放置在空气中,在 300°C 下退火 0.2 ~ 12h,催化剂层经退火后形成氧化颗粒;

[0021] 再次,将基底放置在低压反应炉中,通入保护气体,在保护气体的保护下加热至一个预定温度,一般为 600 ~ 1000°C。保护气体为惰性气体或氮气,优选地,保护气体为氩气;

以及

[0022] 再次,通入碳源气与载气的混合气体,反应 0.1 ~ 2 小时生长出碳纳米管阵列。其中,碳源气为碳氢化合物,可为乙炔、乙烯、甲烷等,优选地,碳源气为乙炔;载气为惰性气体或者氢气,优选地,载气为氢气。

[0023] 该碳纳米管阵列为多个彼此平行且垂直于基底生长的碳纳米管形成的纯碳纳米管阵列,由于生成的碳纳米管长度较长,部分碳纳米管会相互缠绕。

[0024] 通过控制上述生长条件,该超顺排碳纳米管阵列中基本不含有杂质,如无定型碳或残留的催化剂金属颗粒等。可以理解,本实施例提供的碳纳米管阵列不限于上述制备方法。本实施例提供的碳纳米管阵列包括单壁碳纳米管阵列、双壁碳纳米管阵列以及多壁碳纳米管阵列中的一种。

[0025] 其中,高分子前驱体溶液为由硅橡胶、灌封胶、环氧树脂或石蜡中的一种组成的溶液。可以理解,本技术方案中所涉及的高分子前驱体溶液并不仅限于上述的溶液,只要是通过低粘度的前驱体固化方式聚合的、可以溶解以及熔化形成的低粘度液体的高分子材料均可。

[0026] 本实施方式采用的高分子前驱体溶液为硅橡胶溶液。该硅橡胶溶液的制备方法为在硅橡胶中加入适量乙酸乙酯稀释,搅拌均匀后,形成一种硅橡胶的溶液。

[0027] (二) 将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合,形成一高分子前驱体/碳纳米管阵列混合物。

[0028] 其中,将碳纳米管阵列和高分子前驱体溶液混合为在一挤压装置中进行混合。请参阅图 2,本实施例中所描述的挤压装置 10 包括一上压板 12,一下压板 14,两个第一侧板 16,两个第二侧板 18。上述的两个第一侧板 16 与上述的两个第二侧板 18 设置于上压板 12 和下压板 14 之间,并在上压板 12 和下压板 14 之间的中心位置形成一空腔 22。上压板 12 通过螺丝 24 对称地固定于下压板 14 上,上压板 12 的面积与下压板 14 相等。进一步地,两个第一侧板 16 沿第一方向对称地分布在空腔 22 的两侧;两个第二侧板 18 沿第二方向对称地分布在空腔 22 的另外两侧,其中,上述的第一方向与第二方向相互垂直。

[0029] 本实施例中,将碳纳米管阵列 40 和高分子前驱体溶液 50 混合包括以下步骤:将上述碳纳米管阵列 40 连同基底 30 放置于挤压装置 10 的空腔 22 中,之后,将高分子前驱体溶液 50 倒入放置有碳纳米管阵列 40 的挤压装置 10 空腔 22 中进行混合后,形成一高分子前驱体/碳纳米管阵列混合物 60。

[0030] 其中,将一碳纳米管阵列 40 连同基底 30 直接放置于上述挤压装置 10 的空腔 22 中,具体的,先将上述的两个第一侧板 16 和两个第二侧板 18 放置在下压板 14 上,在下压板 14 的中心位置形成一空腔 22,再将碳纳米管阵列 40 连同基底 30 直接放置到上述的空腔 22 中,再将高分子前驱体溶液 50 倒入放置有碳纳米管阵列 40 的挤压装置空腔 22 中,之后将再将上压板 12 固定到下压板 14 上。

[0031] 其中,将高分子前驱体溶液 50 倒入挤压装置 10 空腔 22 中后,进一步还包括一抽真空的过程。其包括以下步骤:首先将放置于挤压装置 10 空腔 22 中的碳纳米管阵列 40 浸没在高压前驱体溶液 50 中;之后,将挤压装置 10 放入真空室抽真空,真空度小于 0.2 大气压 (atm),真空度和抽真空的时间可根据实际需要进行选择,抽真空过程可以使得碳纳米管阵列 40 中的气泡膨胀,从而浮出液面;待碳纳米管阵列 40 中的空气排净后,高分子前驱

体溶液 50 便可充分填充碳纳米管之间的间隙,使得高分子前驱体溶液 50 和碳纳米管阵列 40 形成良好的混合,从而形成一种高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60。

[0032] 可以理解,本发明所述的将碳纳米管阵列 40 和高分子前驱体溶液 50 混合并不限于本实施例所述的采用在挤压装置 10 中进行混合的方式。只要是能保证将碳纳米管阵列 40 浸没在高分子前驱体溶液 50 中,使高分子前驱体溶液 50 充分填充碳纳米管之间的间隙的混合方式均可。

[0033] (三) 沿着平行于基底的方向挤压高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60,形成一高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70。

[0034] 请参阅图 3,本实施例中所述的沿着平行于基底的方向挤压高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 为采用上述的挤压装置 10 进行挤压。该挤压过程包括以下步骤:用第一侧板 16 沿着第一方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压;之后,用第二侧板 18 沿着第二方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压。

[0035] 所述的用第一侧板 16 沿着第一方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压,包括以下步骤:首先通过两个第二侧板 18 固定设置在挤压装置 10 的空腔 22 中的高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60,之后通过两个第一侧板 16 沿着第一方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压,随着挤压形变程度的增大,上述高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 中的碳纳米管之间的间距在第一方向上减小。

[0036] 所述的用第二侧板 18 沿着第二方向相对移动,对高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压,包括以下步骤:用两个第一侧板 16 把上述挤压后的高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 固定,通过两个第二侧板 18 沿着第二方向相对移动,对上述挤压后的高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 进行挤压,随着挤压形变程度的增大,上述挤压后的高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 中的碳纳米管之间的间距在第二方向上减小。

[0037] 其中,通过对上述的高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 的挤压使得高分子前驱体 / 碳纳米管阵列混合体 60 中的碳纳米管阵列的密度达到预先设定的密度,从而形成高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70。该预先设定的密度可根据实际需要进行选择。

[0038] 可以理解,碳纳米管阵列 40 中的碳纳米管之间的间距随着挤压形变的增大而减小;碳纳米管阵列 40 的密度随着挤压形变的增大而增加。因此,本实施例可通过控制对碳纳米管阵列 40 施加的挤压形变的程度的大小,进而控制所述的高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70 中碳纳米管阵列的密度。

[0039] 本实施例获得的高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70 的碳纳米管阵列的密度为 CVD 法直接生长所得到的碳纳米管阵列 40 密度的 50 倍;该高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70 中的碳纳米管排列紧密,且定向排列。

[0040] 另外,本发明中所采用的挤压装置 10 并不限于采用图 2 所示的结构,进一步,本发明高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70 的制备并不限于采用特定的挤压装置 10 压缩的方式,其关键在于能沿着平行于基底的方向对碳纳米管阵列 40 施加一机械压力,通过挤压使碳纳米管阵列 40 中的碳纳米管之间的间距减小,密度增大,从而获得高分子前驱

体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70, 因此依据本发明精神对本发明所述挤压装置作其它非实质性变化, 都应包含在本发明所要求的保护范围内。

[0041] (四) 聚合高分子前驱体 / 高密度碳纳米管阵列混合体 70 中的高分子前驱体溶液 50, 从而形成高密度碳纳米管阵列复合材料 80。

[0042] 其中, 高分子前驱体溶液 50 固化步骤包括: 在 高分子前驱体溶液 50 中预先加入少量固化剂, 控制固化剂的添加量以使高分子前驱体溶液 50 的固化时间多于两个小时为准; 按该高分子材料的适当固化方法, 如加热, 使高分子前驱体溶液 50 聚合固化。此外, 高分子前驱体溶液 50 为单组分的高分子前驱体 50 时, 还可以采用室温静置固化的方式进行聚合, 即在室温下, 静置该单组分的高分子前驱体溶液 50 进行固化聚合。

[0043] 固化剂包括环氧树脂固化剂、碱性类固化剂及酸性类固化剂, 其中碱性类固化剂包括脂肪族二胺、芳香族多胺、改性脂肪胺及其它含氮化合物, 酸性类固化剂包括有机酸、酸酐、三氟化硼及其络合物。

[0044] 本实施例所得到的硅橡胶 / 高密度碳纳米管阵列复合材料的热导率为 3 瓦 / 米 · K(W/mK), 而 CVD 法直接生长所得到的硅橡胶 / 碳纳米管阵列复合材料的热导率仅为 1W/mK, 因此, 本实施例的硅橡胶 / 高密度碳纳米管阵列复合材料与 CVD 法直接生长所得到的硅橡胶 / 碳纳米管阵列复合材料相比, 导热性能更好。

[0045] 所制备的高密度碳纳米管阵列复合材料中, 碳纳米管阵列的密度可达到 CVD 法直接生长所得到的碳纳米管阵列密度的 10-200 倍。

[0046] 本实施例所制备的高密度碳纳米管阵列复合材料, 因为其中的碳纳米管阵列的密度可根据需要控制为 CVD 法直接生长所得到的碳纳米管阵列复合材料的 50 倍, 从而该高碳纳米管阵列复合材料具有良好的导热性能; 此外, 本实施例所制备的硅橡胶 / 高密度碳纳米管阵列复合材料, 由于其中的碳纳米管之间紧密填充有硅橡胶材料, 使得碳纳米管之间连接稳定, 比纯碳纳米管阵列的力学性能更为优良, 在导热领域具有很好的应用。

[0047] 可以理解, 本发明所述的高密度碳纳米管阵列复合材料的制备方法并不只限于上述的制备步骤, 也可是先对碳纳米管阵列进行挤压, 之后将高分子前驱体溶液灌入挤压后的碳纳米管阵列中, 聚合高分子前驱体溶液, 形成高密度碳纳米管复合材料。

[0048] 另外, 本领域技术人员还可以在本发明精神内做其它变化, 当然, 这些依据本发明精神所做的变化, 都应包含在本发明所要求保护的范围内。

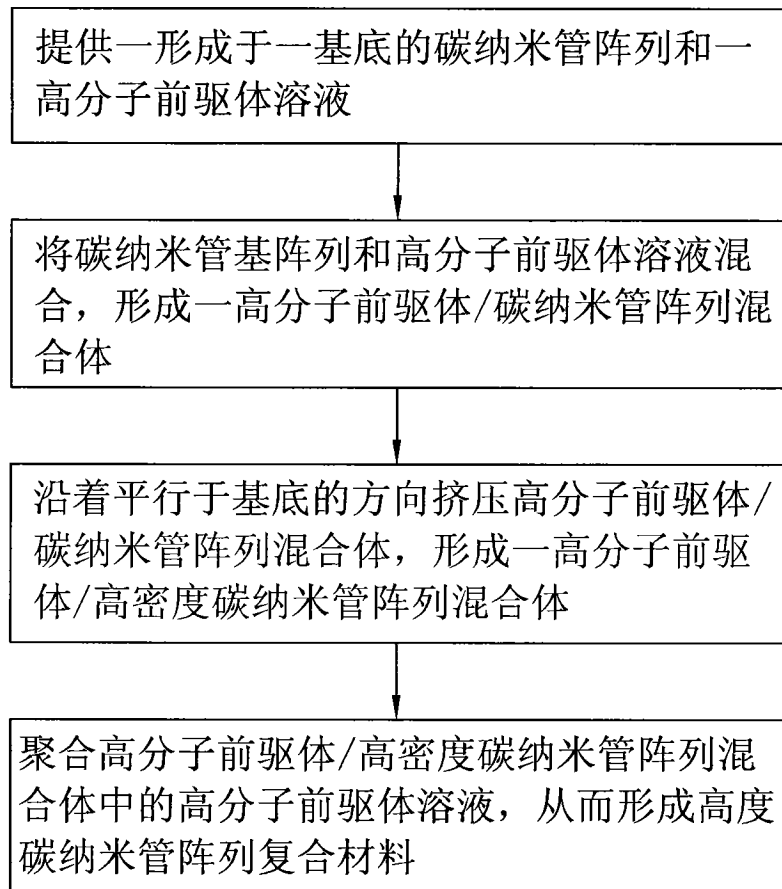


图 1

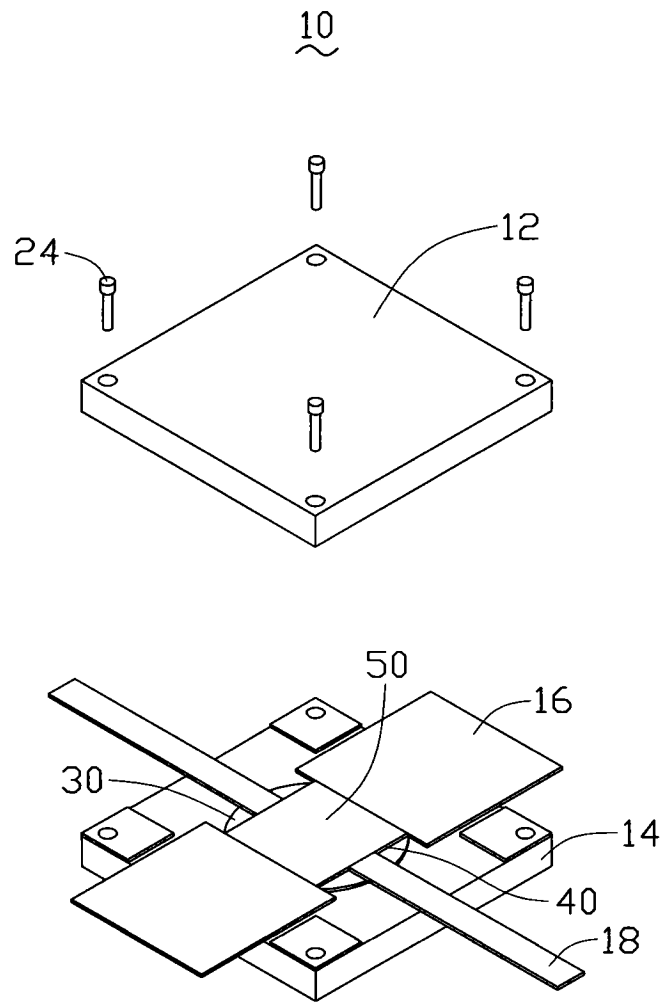


图 2

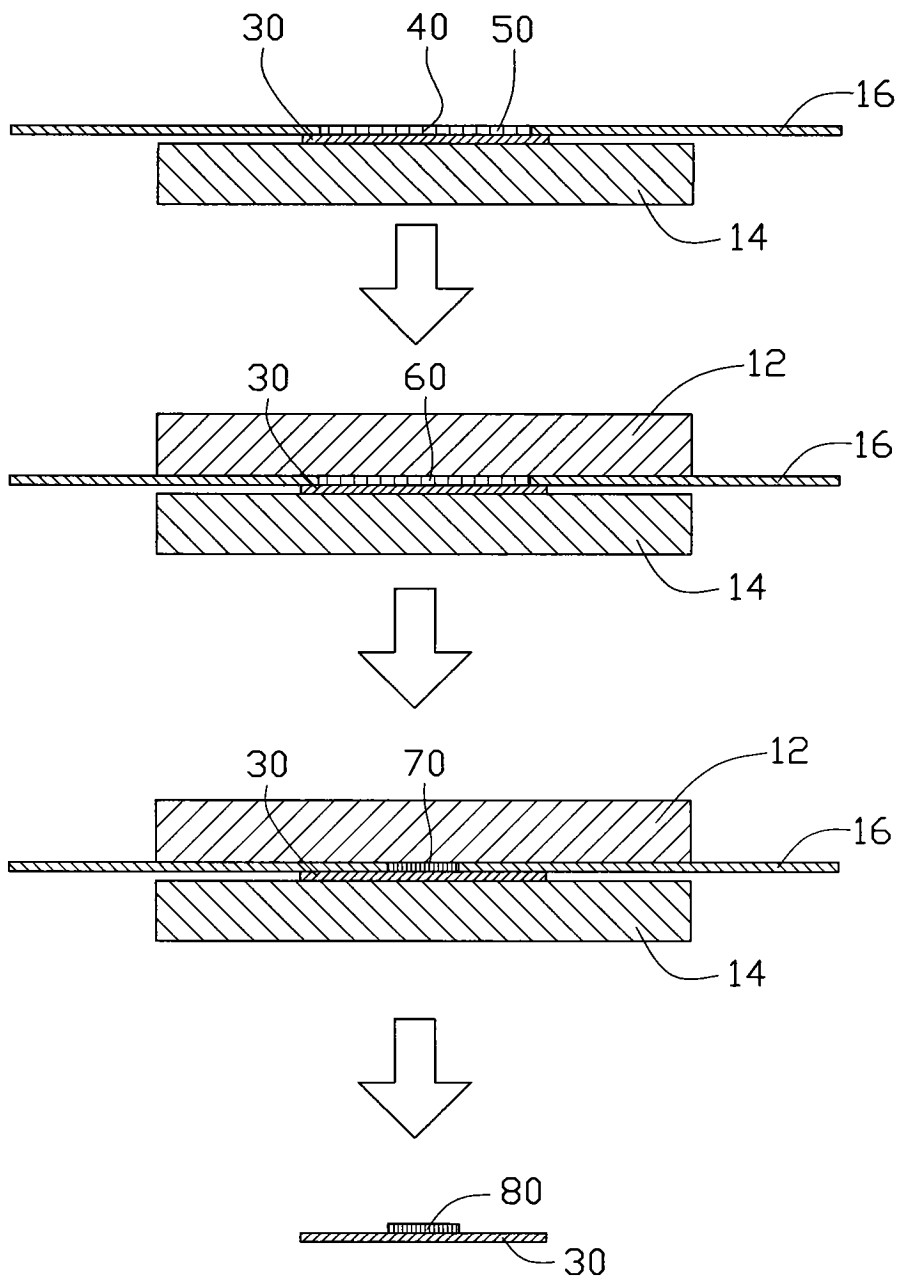


图 3