



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112538596 A

(43)申请公布日 2021.03.23

(21)申请号 202010382234.2

G25D 7/00(2006.01)

(22)申请日 2020.05.08

G21D 1/26(2006.01)

(71)申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

H01B 1/02(2006.01)

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
独墅湖高教区若水路398号

H01B 1/04(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(72)发明人 刘丹丹 王平 魏小典 赵静娜
李清文

C22C 101/10(2006.01)

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王茹 王锋

(51)Int.Cl.

G22C 47/00(2006.01)

G22C 49/14(2006.01)

G25D 5/54(2006.01)

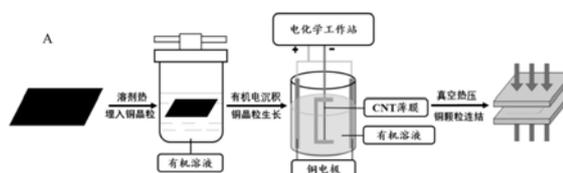
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

一种碳纳米管-金属复合导体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳纳米管-金属复合导体及其制备方法。所述制备方法包括：提供碳纳米管聚集体，其包含由碳纳米管聚集形成的网络结构；将所述碳纳米管聚集体置入金属盐的有机溶液中进行溶剂热反应，从而至少在碳纳米管聚集体的网络结构内生成金属晶粒，之后进行一次退火、还原处理；通过有机电沉积方式在经前述步骤处理过的碳纳米管聚集体的表面和内部沉积金属，获得碳纳米管-金属复合导体。本发明通过溶剂热反应和有机电沉积方式将金属有效的构筑于碳纳米管内网络结构中，在碳纳米管内部成核，再通过退火、还原处理和热压的方法，促使晶核生长，减少晶界，利用热压减少管间和金属层空隙，提高碳纳米管-金属复合导体的电导率和载流量。



CN 112538596 A

1. 一种碳纳米管-金属复合导体的制备方法,其特征在于包括:
 - (1) 提供碳纳米管聚集体,其包含由碳纳米管聚集形成的网络结构;
 - (2) 将所述碳纳米管聚集体置入金属盐的有机溶液中,并在温度为20~30℃的条件下进行溶剂热反应,从而至少在碳纳米管聚集体的网络结构内生成金属晶粒,之后进行一次退火、还原处理;
 - (3) 通过有机电沉积方式在经步骤(2)处理过的碳纳米管聚集体的表面和内部沉积金属,获得碳纳米管-金属复合导体。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于还包括:
 - (4) 对步骤(3)所获碳纳米管-金属复合导体进行二次退火、还原处理。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于还包括:
 - (5) 对经步骤(4)处理后的碳纳米管-金属复合导体进行热压处理。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述碳纳米管聚集体包括碳纳米管薄膜或碳纳米管纤维。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述有机溶液包括金属盐和有机溶剂。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述金属盐包括醋酸铜、醋酸镍、醋酸钴或醋酸铁。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述有机溶液中金属盐的浓度为2~30mmol/L,优选为5~30mmol/L。
8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂包括乙腈、丙酮、乙醇中的任意一种或两种以上的组合。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述溶剂热反应的时间为0.5~1h。
10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述金属晶粒的粒径为50~200nm,所述金属晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上。
11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)包括:在还原性气氛中,于200~300℃对溶剂热反应最终获得的碳纳米管聚集体进行一次退火、还原处理2~3h。
12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于:所述还原性气氛包括惰性气体和氢气形成的混合气氛;优选的,所述惰性气体与氢气的流量比为100~200:150~250。
13. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述有机电沉积方式的工艺条件为:电流密度为0.1~5A/dm²,沉积时间为0.5~2.0h。
14. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述二次退火、还原处理的温度为200~300℃,时间为2~3h;和/或,所述步骤(5)中,所述热压处理的压力为30~100Mpa,温度为200~1000℃,时间为0.5~2h。
15. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于包括:采用浮动催化裂解法制备得到所述的碳纳米管薄膜。
16. 由权利要求1-15中任一项所述方法制备的碳纳米管-金属复合导体,其中金属晶体均匀分布于碳纳米管聚集体网络结构的表面和内部。
17. 根据权利要求16所述的碳纳米管-金属复合导体,其特征在于:所述碳纳米管-金属

复合导体内部金属的含量为80~95wt%；和/或，所述碳纳米管聚集体表面的金属层的厚度为0.2~1 μ m。

18. 根据权利要求16所述的碳纳米管-金属复合导体，其特征在于：所述碳纳米管-金属复合导体的电导率为 $1\sim 2.5\times 10^7$ s/m，载流量为 $2\sim 8\times 10^5$ A/cm²，力学强度为300~1000MPa。

一种碳纳米管-金属复合导体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管-金属复合导体及其制备方法,属于导电材料技术领域。

背景技术

[0002] 轻质大载流导体在航空航天如无人机、卫星和智能装备等方面有重大需求。一直以来,电线电缆中导体均为高密度的金属材料,在利用金属材料提供可靠的载流性能同时,也需要承担其重量大的不足,因此电缆轻量化一直是西方发达国家高度重视的前沿科学问题亦是亟待解决的技术难题。以轻质的纳米碳材料替代或部分替代现有的金属材料,是导体轻量化的重要研究方向。碳纳米管纤维具有轻质柔性高强等优异性能,且电导率高出碳纤维1~2个数量级,是导体轻量化的理想材料。但以碳纳米管纤维替代电缆中导体其导电能力不及金属。针对这些问题,近年来,许多研究人员采用各种方法制备了形式多样的碳纳米管复合导体,如公开号为CN101948988A的专利是将多壁碳纳米管粉末填充到电工铝块上均匀钻好的孔内,经过摩擦减压工艺压制成复合材料,然后拉制出复合导电纤维,该发明的不足之处就是不能制备出微米级的超细纤维。如公开号为CN104616718A的专利是将芳纶作为加强芯,外面包裹碳纳米管纤维层,最外层添加保护套形成柔性高强度导电纤维。但该发明致命的弱点就是只依靠纤维层作为导电媒介,电导率不高;还有一种将高强碳纳米管纤维进行化学镀或者电镀的方式形成镀层,制备出一种轻质高强度的碳纳米管与金属的复合导电纤维,该方法也有一定的缺陷,化学镀制备出的复合导电纤维内应力大,缺陷较多,仅仅依靠纤维表面金属进行电子传输,没有发挥碳纳米管自身的优势。

[0003] 综上,现有技术主要存在以下缺点:1)粉末填充热拉法,由于碳纳米管与铝之间的结合力不强,在热拔出的复合导线强度不高;2)以芳纶作为芯线的外包法,由于碳纳米管本身的电导率不高,导致复合导线的电流承载能力有限,而且在通电过程中,导线本身会因电阻过大而产生焦耳热,温度升高导致内芯芳纶的强度显著降低不能起到有效的增强作用;3)高强度碳纳米管纤维做内芯,表面通过化学镀和电镀的方法沉积铜,无法避免铜镀层的颗粒不均匀,均匀性不好,缺陷较多,影响复合纤维的强度。且仅仅依靠纤维表面金属进行电子传输,没有发挥碳纳米管自身的优势。

[0004] 再者,目前很多文献报导的碳纳米管镀铜结构都是芯鞘结构,普通的无机盐体系沉积的金属仅存在碳纳米管表层,在碳纳米管的外层包覆上或薄或厚的铜层,依靠增加金属的厚度提高导体材料的电性能和载流能力。复合纤维的性能取决于表面铜层的厚度,铜层越厚,电导率越高。虽然电学性能提高了,但是这种结构的复合纤维由于铜层和碳纳米管纤维之间很差的表面结合力以及缺陷较多的铜层,导致电导率提高的程度有限,力学性能也不是很理想,而且没有充分利用碳纳米管,只利用了纤维表面。

[0005] 因此设计有效的碳纳米管/铜复合结构是实现轻质大载流导线的关键,也已然成为业界研究人员长期以来一直努力的方向。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种碳纳米管-金属复合导体及其制备方法,从而克服了现有技术中的不足。

[0007] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0008] 本发明实施例提供了一种碳纳米管-金属复合导体的制备方法,其包括:

[0009] (1) 提供碳纳米管聚集体,其包含由碳纳米管聚集形成的网络结构;

[0010] (2) 将所述碳纳米管聚集体置入金属盐的有机溶液中,并在温度为20~30℃的条件下进行溶剂热反应,从而至少在碳纳米管聚集体的网络结构内生成金属晶粒,之后进行一次退火、还原处理;

[0011] (3) 通过有机电沉积方式在经步骤(2)处理过的碳纳米管聚集体的表面和内部沉积金属,获得碳纳米管-金属复合导体。

[0012] 在一些实施例中,所述制备方法还包括:(4) 对步骤(3)所获碳纳米管-金属复合导体进行二次退火、还原处理。

[0013] 在一些实施例中,所述制备方法还包括:(5) 对经步骤(4)处理后的碳纳米管-金属复合导体进行热压处理。

[0014] 本发明实施例还提供了由前述方法制备的碳纳米管-金属复合导体,其中金属晶粒均匀分布于碳纳米管聚集体网络结构的表面和内部。

[0015] 较之现有技术,本发明的有益效果至少在于:

[0016] 本发明为了利用纤维内部的碳纳米管,将金属镀到碳纳米管聚集体内部,使金属与碳纳米管充分作用,最大化的利用碳纳米管优异的性能,通过溶剂热和有机体系电化学可控沉积的方法,将金属有效的构筑于碳纳米管聚集体内部的网络结构中,在碳纳米管内部成核,有效的调控晶粒尺寸,减少晶界,通过减少金属用量有效的降低碳纳米管内纤维的电阻,充分发挥碳纳米管的优异性能,再通过退火、还原处理和热压的方法,促使晶核生长,金属晶粒长大,减少晶界,利用热压减少管间和金属层空隙,获得连续金属-碳结构的导电薄膜,充分利用了碳纳米管与金属的相互作用,利用碳纳米管优异的导热性能,低膨胀系数,通大电流时能迅速散热,提高碳纳米管-金属复合导体的电导率和载流量,进一步提高复合导体的力学和电学性能。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1A是本发明一典型实施方案中碳纳米管/金属复合导体的制备流程示意图。

[0019] 图1B是本发明一典型实施方案中碳纳米管/金属复合导体的制备时碳纳米管薄膜内部结构变化示意图。

[0020] 图2A是本发明一典型实施方案中不同浓度下碳纳米管聚集体内部、表面铜含量对比示意图。

[0021] 图2B是本发明一典型实施方案中不同电流密度下碳纳米管聚集体内部、表面铜含

量对比示意图。

[0022] 图2C是本发明一典型实施方案中不同沉积时间下碳纳米管聚集体内部、表面铜含量对比示意图。

[0023] 图2D是本发明一典型实施方案中制备的碳纳米管-金属复合导体的横截面结构示意图。

[0024] 图2E是本发明一典型实施方案中制备的碳纳米管-金属复合导体的内部结构示意图。

[0025] 图2F是本发明一典型实施方案中制备的碳纳米管-金属复合导体的表面结构示意图。

[0026] 图3A和图3B是对照例2中制备的碳纳米管-金属复合导体的内部结构示意图。

具体实施方式

[0027] 如前所述,采用浮动方法制备的碳纳米管薄膜,具有结构致密、取向差、表面疏水等特点,传统的电化学体系(无机盐)沉积无法到达薄膜的内部网络中。鉴于现有技术的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案。

[0028] 概况的讲,本案的技术方案主要是通过有机体系电化学可控沉积的方法,将金属有效的构筑于碳纳米管内网络结构中,有效的调控晶粒尺寸,减少晶界,通过减少金属用量有效的降低碳纳米管内纤维的电阻,充分发挥碳纳米管的优异性能。再经过退火、还原处理和热压的方法,金属晶粒长大,减少晶界,进一步提高复合导体的力学和电学性能。

[0029] 下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 本发明实施例的一个方面提供的一种碳纳米管-金属复合导体的制备方法,其包括:

[0031] (1) 提供碳纳米管聚集体,其包含由碳纳米管聚集形成的网络结构;

[0032] (2) 将所述碳纳米管聚集体置入金属盐的有机溶液中,并在温度为20~30℃的条件下进行溶剂热反应,从而至少在碳纳米管聚集体的网络结构内生成金属晶粒,之后进行一次退火、还原处理;

[0033] (3) 通过有机电沉积方式在经步骤(2)处理过的碳纳米管聚集体的表面和内部沉积金属,获得碳纳米管-金属复合导体。

[0034] 本发明采用有机体系电化学沉积对碳纳米管-金属进行处理,制备了高导电性能和载流能力的碳纳米管-金属复合导体,其中金属晶体均匀的分布在碳纳米管聚集体内部。

[0035] 在一些优选实施例中,所述制备方法还包括:

[0036] (4) 对步骤(3)所获碳纳米管-金属复合导体进行二次退火、还原处理。

[0037] 在一些优选实施例中,所述制备方法还包括:

[0038] (5) 对经步骤(4)处理后的碳纳米管-金属复合导体进行热压处理。

[0039] 在一些优选实施例中,所述碳纳米管聚集体包括碳纳米管薄膜或碳纳米管纤维。

[0040] 进一步地,所述的制备方法包括:采用浮动催化裂解法制备得到所述的碳纳米管薄膜。

[0041] 在一些优选实施例中,所述有机溶液包括金属盐和有机溶剂。本发明的有机电化学沉积溶液体系与普通电化学沉积不同,该体系采用有机溶液能够将金属构筑于碳纳米管聚集体的网络结构内部,充分发挥碳纳米管的优势。

[0042] 进一步地,所述金属盐包括醋酸铜、醋酸镍、醋酸钴或醋酸铁等,但不限于此。

[0043] 在一些优选实施例中,所述有机溶液中金属盐的浓度为2~30mmol/L,优选为5~30mmol/L。进一步地,所述有机溶剂包括乙腈、丙酮、乙醇等中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0044] 在一些优选实施例中,步骤(2)中,所述溶剂热反应的时间为0.5~1h。

[0045] 在一些优选实施例中,步骤(2)中,所述金属晶粒的粒径为50~200nm,所述金属晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上。

[0046] 在一些优选实施例中,步骤(2)包括:在还原性气氛中,于200~300℃对溶剂热反应最终获得的碳纳米管聚集体进行一次退火、还原处理2~3h。

[0047] 进一步地,所述还原性气氛包括惰性气体和氢气形成的混合气氛。

[0048] 进一步地,所述惰性气体与氢气的流量比为100~200:150~250。

[0049] 在一些优选实施例中,步骤(3)中,所述有机电沉积方式的工艺条件为:电流密度为0.1~5A/dm²,沉积时间为0.5~2.0h。

[0050] 在一些优选实施例中,步骤(4)中,所述二次退火、还原处理的温度为200~300℃,时间为2~3h。

[0051] 在一些优选实施例中,步骤(5)中,所述热压处理的压力为30~100Mpa,温度为200~1000℃,时间为0.5~2h。

[0052] 本发明采用溶剂热处理反应结合有机电化学沉积促使碳纳米管聚集体内部镀铜等金属技术,通过有机溶剂热高温高压处理,碳纳米管聚集体内部填入金属晶粒,经过有机电化学沉积促使内部铜晶粒得到生长并充满碳纳米管聚集体内部,调整电流密度的大小,从而获得大小均匀的金属纳米晶粒,电镀一段时间后,碳纳米管聚集体内外填满金属晶粒。

[0053] 作为本发明的一更为优选实施案例之一,请参阅图1A所示,以碳纳米管-铜复合导体为例,所述碳纳米管-金属复合导体的制备方法具体步骤如下:

[0054] 1) 配制有机溶液,金属盐包含乙酸铜,有机溶剂包含乙腈、丙酮、乙醇等;

[0055] 2) 有机热处理,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铜晶粒;

[0056] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铜还原成铜;

[0057] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度和电镀时间来制备性能和结构优越的碳纳米管-铜复合导体;

[0058] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铜,故需要再次退火,还原;

[0059] 6) 将退火后的碳纳米管-铜复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中,调整热压时间和温度得到性能优越的碳纳米管-铜复合材料。

[0060] 本发明实施例的另一个方面还提供了由前述方法制备的碳纳米管-金属复合导体,其中金属晶体均匀分布于碳纳米管聚集体网络结构的表面和内部。

[0061] 进一步地,所述碳纳米管-金属复合导体内部金属的含量为80~95wt%。

[0062] 进一步地,所述碳纳米管聚集体表面的金属层的厚度为0.2 μm ~1 μm 。

[0063] 进一步地,所述碳纳米管-金属复合导体的电导率为1~2.5 $\times 10^7\text{s/m}$,载流量为2~8 $\times 10^5\text{A/cm}^2$,力学性能强度为300~1000MPa。

[0064] 下面结合若干优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而对其不起任何限定作用。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件。

[0065] 实施例1

[0066] 本实施例涉及一种碳纳米管-铜复合导体的制备方法,请参阅图1A所示,其可以具体包括如下步骤:

[0067] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸铜,有机溶液浓度为2mmol/L,有机溶剂采用乙腈。

[0068] 2) 于温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 进行有机热处理,反应0.5h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铜晶粒,铜晶粒的粒径为50~200nm,铜晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0069] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铜还原成铜,退火条件为Ar流量为200sccm,H₂流量为150sccm,退火时间为3h,退火温度250 $^{\circ}\text{C}$;

[0070] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为0.1A/dm²和电镀时间为2h来制备性能和结构优越的碳纳米管-铜复合导体。

[0071] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铜,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0072] 6) 将退火后的碳纳米管-铜复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为30Mpa,时间为2h,温度为200 $^{\circ}\text{C}$,得到性能优越的碳纳米管-铜复合材料:经测试,本实施例所获碳纳米管-铜复合材料内部金属的含量为80~85%,金属层的厚度为0.2~0.4 μm ,碳纳米管-铜复合材料的电导率为1~1.5 $\times 10^7\text{s/m}$,载流量为2~2.5 $\times 10^5\text{A/cm}^2$,力学性能强度为300~500MPa。

[0073] 本实施例中,碳纳米管-铜复合材料制备时碳纳米管薄膜内部结构变化示意图可参阅图1B。本实施例制备的碳纳米管-铜复合材料的横截面结构示意图请参阅图2D,内部结构示意图请参阅图2E,表面结构示意图请参阅图2F。

[0074] 在本发明的一些典型实施例中,本案发明人还对不同浓度下获得的碳纳米管-铜复合材料进行了检测,其碳纳米管内部、表面铜含量对比示意图请参阅图2A。不同电流密度下获得的碳纳米管-铜复合材料的碳纳米管内部、表面铜含量对比示意图请参阅图2B。不同沉积时间下获得的碳纳米管-铜复合材料的碳纳米管内部、表面铜含量对比示意图请参阅图2C。

[0075] 实施例2

[0076] 本实施例涉及一种碳纳米管-铜复合导体的制备方法,请参阅图1A所示,其可以具体包括如下步骤:

[0077] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸铜,有机溶液浓度为30mmol/L,有机溶剂采用乙腈。

[0078] 2) 于温度为30℃进行有机热处理,反应1h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铜晶粒,铜晶粒的粒径为50~200nm,铜晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0079] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铜还原成铜,退火条件为Ar流量为200sccm,H₂流量为200sccm,退火时间为3h,退火温度300℃;

[0080] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为5A/dm²和电镀时间为0.5h来制备性能和结构优越的碳纳米管-铜复合导体。

[0081] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铜,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0082] 6) 将退火后的碳纳米管-铜复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为100Mpa,时间为0.5h,温度为1000℃,得到性能优越的碳纳米管-铜复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-铜复合材料内部金属的含量为90~95%,金属层的厚度为0.8~1μm,碳纳米管-铜复合材料的电导率为2~2.5×10⁷s/m,载流量为6~8×10⁵A/cm²,力学性能强度为700~1000MPa。

[0083] 对本实施例所获碳纳米管-铜复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0084] 实施例3

[0085] 本实施例涉及一种碳纳米管-铜复合导体的制备方法,请参阅图1A所示,其可以具体包括如下步骤:

[0086] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸铜,有机溶液浓度为16mmol/L,有机溶剂采用乙醇。

[0087] 2) 于温度为25℃进行有机热处理,反应0.8h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铜晶粒,铜晶粒的粒径为50~200nm,铜晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0088] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铜还原成铜,退火条件为Ar流量为150sccm,H₂流量为200sccm,退火时间为2.5h,退火温度250℃;

[0089] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为2.5A/dm²和电镀时间为1.2h来制备性能和结构优越的碳纳米管-铜复合导体。

[0090] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铜,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0091] 6) 将退火后的碳纳米管-铜复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处

理,其中热压压力为80Mpa,时间为1h,温度为600℃,得到性能优越的碳纳米管-铜复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-铜复合材料内部金属的含量为85~90%,金属层的厚度为0.6~0.8μm,碳纳米管-铜复合材料的电导率为 $1.5\sim 2\times 10^7$ s/m,载流量为 $4\sim 6\times 10^5$ A/cm²,力学性能强度为600~800MPa。

[0092] 对本实施例所获碳纳米管-铜复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0093] 实施例4

[0094] 本实施例涉及一种碳纳米管-铜复合导体的制备方法,请参阅图1A所示,其可以具体包括如下步骤:

[0095] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸铜,有机溶液浓度为10mmol/L,有机溶剂采用丙酮。

[0096] 2) 于温度为25℃进行有机热处理,反应1h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铜晶粒,铜晶粒的粒径为50~200nm,铜晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0097] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铜还原成铜,退火条件为Ar流量为100sccm,H₂流量为250sccm,退火时间为2h,退火温度200℃;

[0098] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为1A/dm²和电镀时间为1h来制备性能和结构优越的碳纳米管-铜复合导体。

[0099] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铜,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0100] 6) 将退火后的碳纳米管-铜复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为50Mpa,时间为1.5h,温度为400℃,得到性能优越的碳纳米管-铜复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-铜复合材料内部金属的含量为80~90%,金属层的厚度为0.2~0.6μm,碳纳米管-铜复合材料的电导率为 $1\sim 2\times 10^7$ s/m,载流量为 $2\sim 6\times 10^5$ A/cm²,力学性能强度为300~700MPa。

[0101] 对本实施例所获碳纳米管-铜复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0102] 实施例5

[0103] 本实施例涉及一种碳纳米管-镍复合导体的制备方法,其可以具体包括如下步骤:

[0104] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸镍,有机溶液浓度为15mmol/L,有机溶剂采用丙酮。

[0105] 2) 于温度为25℃进行有机热处理,反应1h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入镍晶粒,镍晶粒的粒径为50~200nm,镍晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0106] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸镍还原成镍,退火条件为Ar流量为100sccm,H₂流量为250sccm,退火时间为3h,退火温度200℃;

[0107] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 和电镀时间为1h来制备性能和结构优越的碳纳米管-镍复合导体。

[0108] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化镍,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0109] 6) 将退火后的碳纳米管-镍复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为50Mpa,时间为1.5h,温度为 400°C ,得到性能优越的碳纳米管-镍复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-镍复合材料内部金属的含量为80~90%,金属层的厚度为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$,碳纳米管-镍复合材料的电导率为 $1\sim 2\times 10^6\text{s}/\text{m}$,载流量为 $1\sim 2\times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$,力学性能强度为500~700MPa。

[0110] 对本实施例所获碳纳米管-镍复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0111] 实施例6

[0112] 本实施例涉及一种碳纳米管-钴复合导体的制备方法,其可以具体包括如下步骤:

[0113] 1) 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸钴,有机溶液浓度为 $30\text{mmol}/\text{L}$,有机溶剂采用乙腈。

[0114] 2) 于温度为 30°C 进行有机热处理,反应1h,高压釜里放入制备好的有机电解液,将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入钴晶粒,钴晶粒的粒径为 $50\sim 200\text{nm}$,钴晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0115] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸钴还原成钴,退火条件为Ar流量为 200sccm , H_2 流量为 200sccm ,退火时间为3h,退火温度 300°C ;

[0116] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 和电镀时间为0.5h来制备性能和结构优越的碳纳米管-钴复合导体。

[0117] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化钴,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0118] 6) 将退火后的碳纳米管-钴复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为100Mpa,时间为0.5h,温度为 1000°C ,得到性能优越的碳纳米管-钴复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-钴复合材料内部金属的含量为90~95%,金属层的厚度为 $0.8\sim 1\mu\text{m}$,碳纳米管-钴复合材料的电导率为 $2\sim 2.5\times 10^7\text{s}/\text{m}$,载流量为 $6\sim 8\times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$,力学性能强度为700~1000MPa。

[0119] 对本实施例所获碳纳米管-钴复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0120] 实施例7

[0121] 本实施例涉及一种碳纳米管-铁复合导体的制备方法,其可以具体包括如下步骤:

[0122] 配制有机溶液,其中金属盐采用乙酸铁,有机溶液浓度为 $5\text{mmol}/\text{L}$,有机溶剂采用乙醇。

[0123] 2) 于温度为 20°C 进行有机热处理,反应0.8h,高压釜里放入制备好的有机电解液,

将封装好的样品放入高压釜密封,通过加热高压釜,创造高温高压环境,使得碳纳米管薄膜内部提前埋入铁晶粒,铁晶粒的粒径为50~200nm,铁晶粒在网络结构内的填充体积百分比在90%以上;

[0124] 3) 将制备好的复合导体进行退火,还原处理,使碳纳米管薄膜内部的乙酸铁还原成铁,退火条件为Ar流量为150sccm,H₂流量为200sccm,退火时间为2.5h,退火温度250℃;

[0125] 4) 处理好的薄膜用银胶固定在自制的铜模具上,用热熔胶将模具封装好放入电沉积装置中,采用三电极体系,通过调控电流密度为2.5A/dm²和电镀时间为1.2h来制备性能和结构优越的碳纳米管-铁复合导体。

[0126] 5) 由于电镀过程中可能存在电镀不完全的氧化铁,故需要再次退火、还原,温度和时间范围与步骤3)中一致。

[0127] 6) 将退火后的碳纳米管-铁复合材料放入直径5cm空心的圆柱模具中进行热压处理,其中热压压力为80Mpa,时间为1h,温度为600℃,得到性能优越的碳纳米管-铁复合材料。经测试,本实施例所获碳纳米管-铁复合材料内部金属的含量为85~90%,金属层的厚度为0.6~0.8μm,碳纳米管-铁复合材料的电导率为1.5~2×10⁷s/m,载流量为4~6×10⁵A/cm²,力学性能强度为600~800MPa。

[0128] 对本实施例所获碳纳米管-铁复合材料的各项性能进行测试,结果与实施例1基本一致。

[0129] 对照例1

[0130] 本对照例与实施例1相比,区别之处在于:采用无机体系进行溶剂热处理反应。

[0131] 本对照例采用无机体系,更容易在碳管表面沉积金属,主要是依靠金属来传输电子,沉积在纤维表面,均匀性不好;而本发明采用有机体系沉积则在纤维内部网络间进行沉积,更多的发挥碳纳米管自身的作用。

[0132] 对照例2

[0133] 本对照例直接采用电镀、化学镀在碳纳米管膜或碳纳米管纤维上沉积金属,得到的碳纳米管-金属复合导体的SEM图请参阅图3A和图3B,其电导率为0.5~1×10⁷s/m,载流量为1~2×10⁵A/cm²,力学强度为300~700Mpa,明显不如实施例1的各项性能优异。

[0134] 对照例3

[0135] 本对照例与实施例1相比,区别之处在于:采用水热法在碳纳米管膜或碳纳米管纤维内引入金属晶粒,再采用基于水相体系的电镀、化学镀方式沉积金属层。

[0136] 本对照例得到的碳纳米管-金属复合导体的电导率为0.5~1×10⁷s/m,载流量为1~2×10⁵A/cm²,力学强度为300~700Mpa,明显不如实施例1的各项性能优异。

[0137] 对照例4

[0138] 本对照例与实施例1相比,区别之处在于:缺少一次退火、还原步骤。

[0139] 本对照例得到的碳纳米管-金属复合导体的电导率为0.1~0.5×10⁷s/m,载流量为0.1~0.2×10⁵A/cm²,力学强度为300~500Mpa,明显不如实施例1的各项性能优异。

[0140] 对照例5

[0141] 本对照例与实施例1相比,区别之处在于:缺少二次退火、还原步骤。

[0142] 本对照例得到的碳纳米管-金属复合导体的电导率为0.5~1×10⁷s/m,载流量为1~2×10⁵A/cm²,力学强度为300~800Mpa,明显不如实施例1的各项性能优异。

[0143] 对照例6

[0144] 本对照例与实施例1相比,区别之处在于:缺少最后热压步骤。

[0145] 本对照例得到的碳纳米管-金属复合导体的电导率为 $0.8\sim 1.0\times 10^7\text{s/m}$,载流量为 $0.5\sim 1\times 10^5\text{A/cm}^2$,力学性能为300-700MPa,明显不如实施例1的各项性能优异。

[0146] 综上所述,本发明为了利用纤维内部的碳纳米管,将金属镀到碳纳米管聚集体内部,使金属与碳纳米管充分作用,最大化的利用碳纳米管优异的性能,通过溶剂热反应和有机体系电化学可控沉积的方法,将金属有效的构筑于碳纳米管聚集体内网络结构中,在碳纳米管内部成核,通过退火和水溶液镀促使晶核生长,利用热压减少管间和金属层空隙,获得连续金属-碳结构的导电薄膜,充分利用了碳纳米管与金属的相互作用,利用碳纳米管优异的导热性能,低膨胀系数,通大电流时能迅速散热,提高碳纳米管-金属复合导体的电导率和载流量。

[0147] 本发明的各方面、实施例、特征及实例应视为在所有方面为说明性的且并不打算限制本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0148] 在本发明案中标题及章节的使用不意味着限制本发明;每一章节可应用于本发明的任何方面、实施例或特征。

[0149] 在本发明案通篇中,在将组合物描述为具有、包含或包括特定组份之处或者在将过程描述为具有、包含或包括特定过程步骤之处,预期本发明教导的组合物也基本上由所叙述组份组成或由所叙述组份组成,且本发明教导的过程也基本上由所叙述过程步骤组成或由所叙述过程步骤组成。

[0150] 除非另外具体陈述,否则术语“包含(include、includes、including)”、“具有(have、has或having)”的使用通常应理解为开放式的且不具限制性。

[0151] 应理解,各步骤的次序或执行特定动作的次序并非十分重要,只要本发明教导保持可操作即可。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0152] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0153] 尽管已参考说明性实施例描述了本发明,但所属领域的技术人员将理解,在不背离本发明的精神及范围的情况下可做出各种其它改变、省略及/或添加且可用实质等效物替代所述实施例的元件。另外,可在不背离本发明的范围的情况下做出许多修改以使特定情形或材料适应本发明的教导。因此,本文并不打算将本发明限制于用于执行本发明的所揭示特定实施例,而是打算使本发明将包含归属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。

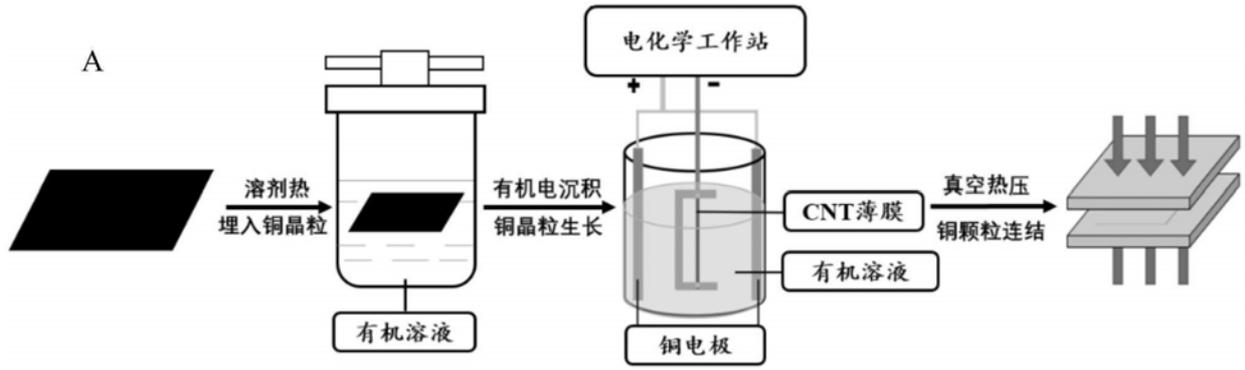


图1A

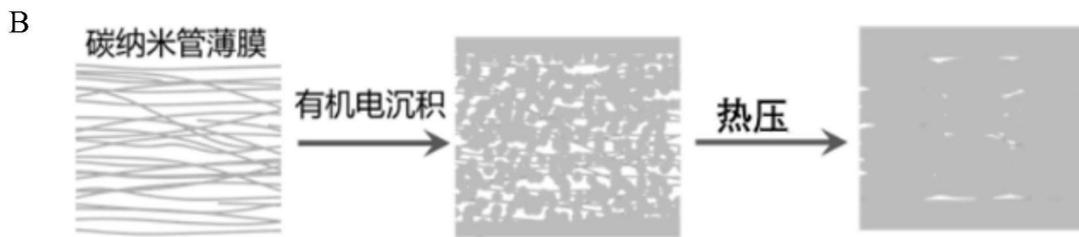


图1B

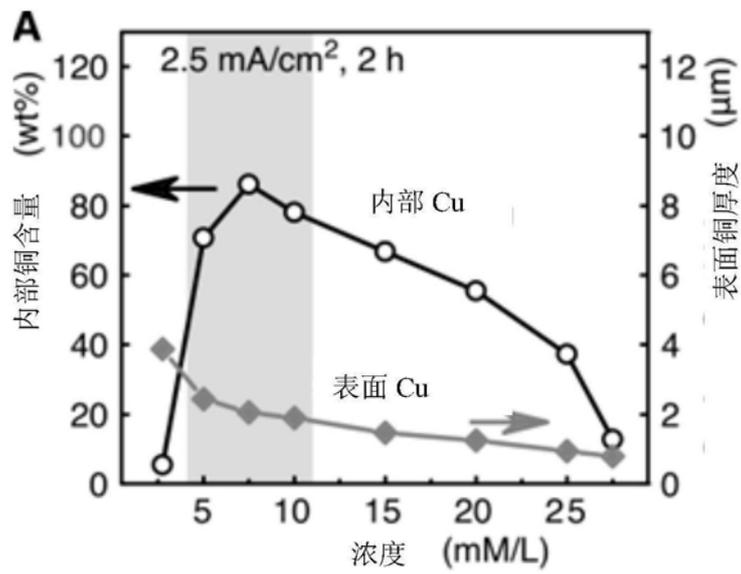


图2A

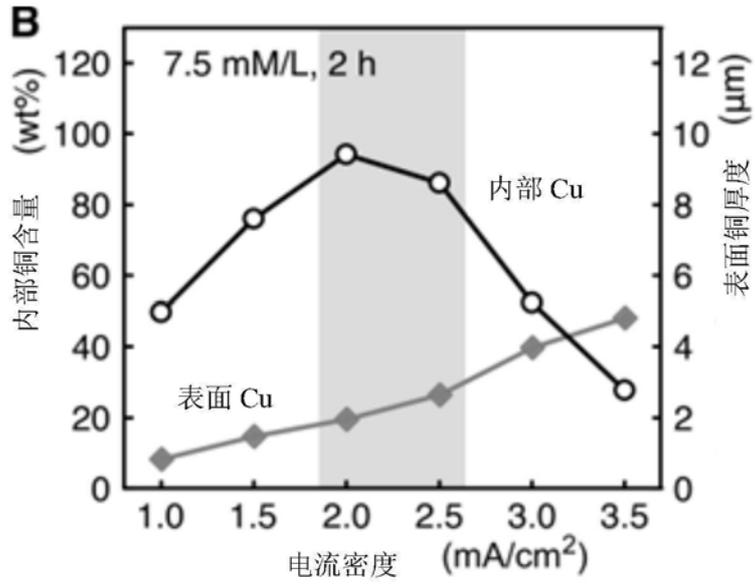


图2B

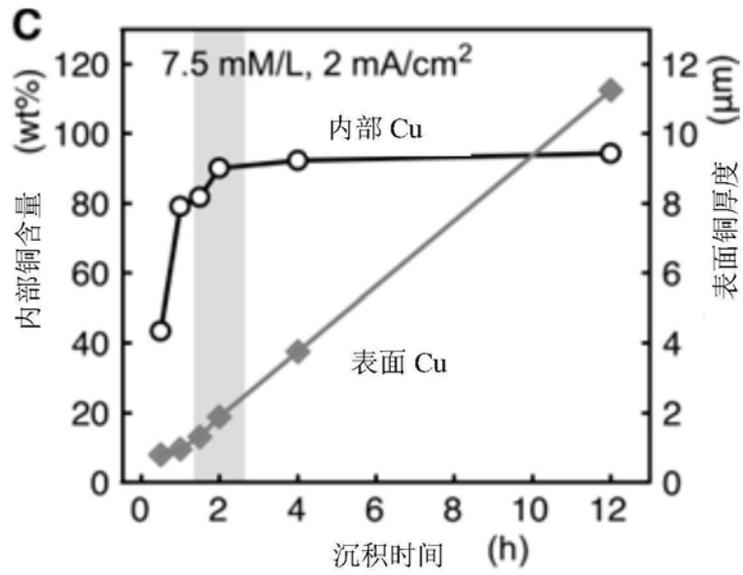


图2C

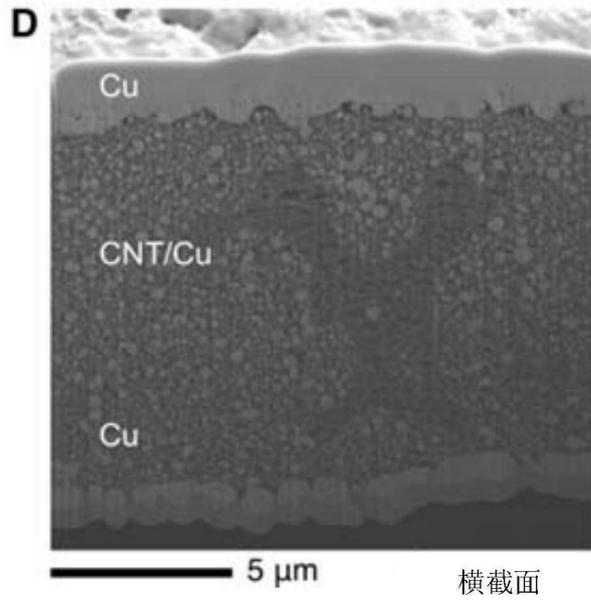


图2D

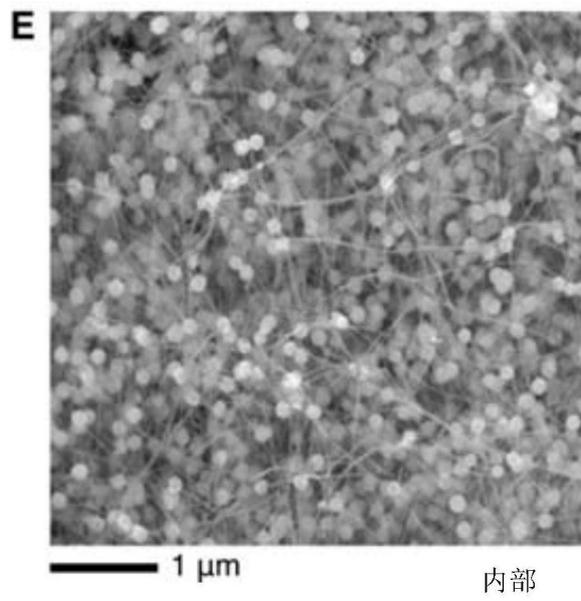


图2E

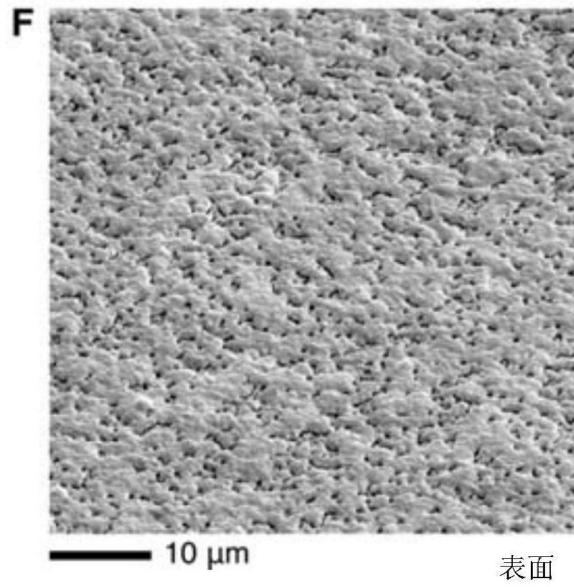


图2F

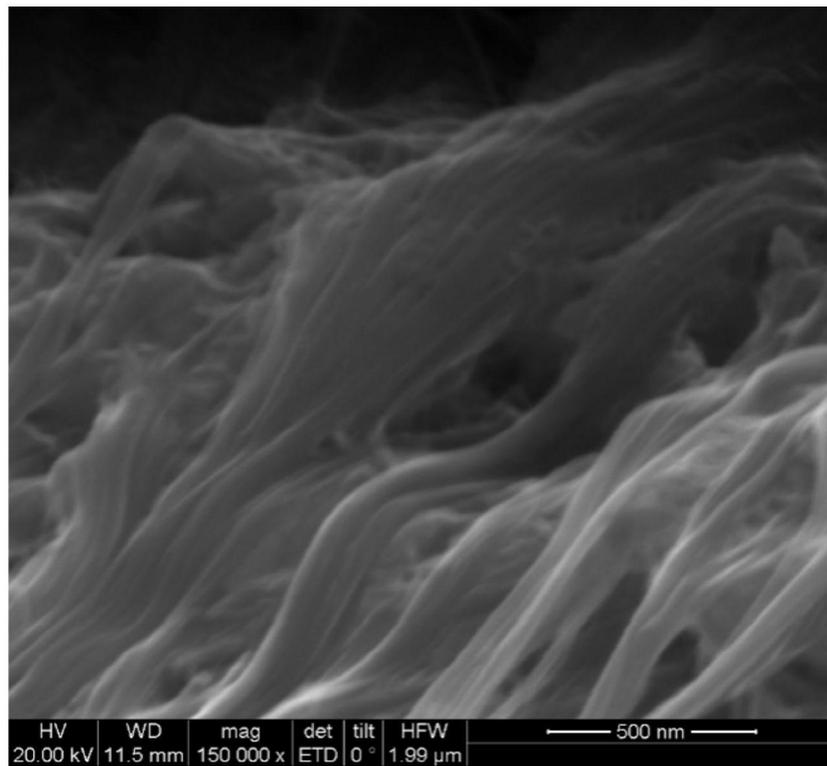


图3A

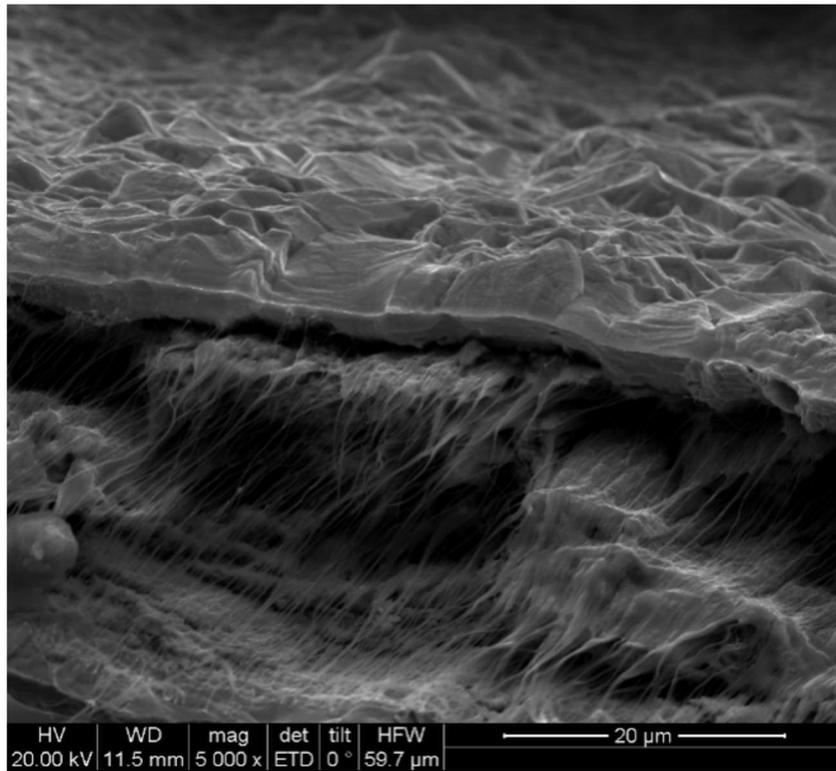


图3B