



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111115616 B

(45) 授权公告日 2021.12.03

(21) 申请号 201811298971.3

CN 1694208 A, 2005.11.09

(22) 申请日 2018.11.01

US 6436221 B1, 2002.08.20

US 7195938 B2, 2007.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111115616 A

审查员 付慧琴

(43) 申请公布日 2020.05.08

(73) 专利权人 清华大学

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 魏洋 王广 范守善

(51) Int. Cl.

C01B 32/168 (2017.01)

(56) 对比文件

CN 1808670 A, 2006.07.26

CN 101314464 A, 2008.12.03

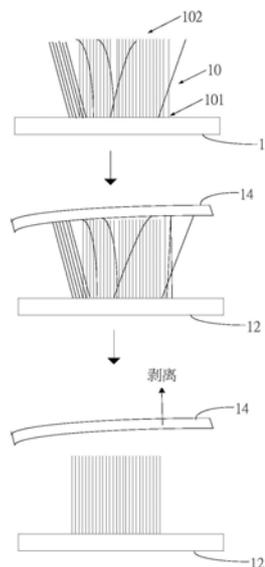
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

碳纳米管阵列的表面修复方法

(57) 摘要

本发明提供一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:提供一碳纳米管阵列以及一基底,该碳纳米管阵列位于该基底的表面,该碳纳米管阵列包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底12的表面倾斜排列;放置一胶带于所述碳纳米管阵列的表面,所述碳纳米管阵列中的碳纳米管与基底的粘结力大于碳纳米管阵列中的碳纳米管与所述胶带的粘结力;以及剥离所述胶带,使所述碳纳米管阵列中在基底12的表面倾斜排列的至少部分碳纳米管在所述基底和胶带的作用力下被竖直拉起,进而使得碳纳米管中列中的碳纳米管竖直排列并基本垂直于基底的表面。



1. 一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:

S21,提供一碳纳米管阵列以及一基底,该碳纳米管阵列位于该基底的表面,该碳纳米管阵列包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底的表面倾斜排列;

S22,施加一压力于碳纳米管阵列的表面,使所述碳纳米管阵列中的碳纳米管倾倒在基底的表面形成一碳纳米管纸,该碳纳米管纸中的碳纳米管与基底的表面平行;

S23,放置一胶带于所述碳纳米管纸的表面,使所述基底、碳纳米管纸和胶带层叠设置形成一三层结构,所述碳纳米管纸中的碳纳米管与基底的粘结力大于碳纳米管纸中的碳纳米管与所述胶带的粘结力;以及

S24,剥离所述胶带,使所述碳纳米管纸中的碳纳米管在基底和胶带的作用力下被竖直拉起形成碳纳米管阵列,且碳纳米管阵列中在基底的表面倾斜排列的碳纳米管被竖直拉起,在基底的表面上竖直排列且基本垂直于基底的表面。

2. 如权利要求1所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,采用一板材朝一个方向对所述碳纳米管阵列施加压力。

3. 如权利要求2所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,施加压力的方向与碳纳米管阵列的表面的交叉角度大于 30° 小于等于 60° 。

4. 如权利要求1所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,该胶带的剥离方向为垂直于碳纳米管纸的表面。

5. 如权利要求1所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,步骤S22中,施加压力的大小为20牛顿。

6. 如权利要求2所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,所述板材的材料为钢、铁、玻璃、硅板、或金刚石。

7. 如权利要求1所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,步骤S23中,将碳纳米管阵列中碳纳米管的底端定义为第一端,顶端定义为第二端,所述胶带放置在所述碳纳米管纸的表面之后,所述第二端粘结在胶带上。

8. 如权利要求7所述的碳纳米管阵列的表面修复方法,其特征在于,步骤S23进一步包括按压所述胶带,使碳纳米管的所述第二端粘结在所述胶带上。

碳纳米管阵列的表面修复方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管阵列的表面修复方法,尤其涉及一种超顺排碳纳米管阵列的表面修复方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管(Carbon Nanotube,CNT)是一种由石墨烯片卷成的中空管状物,其具有优异的力学、热学及电学性质。由多个碳纳米管垂直基底生长形成的碳纳米管阵列能够较好的发挥碳纳米管轴向具有的导电及导热等各种优异性质,具有极为广泛的应用前景,例如可以应用于场发射体,黑体辐射源等多种领域。

[0003] 然而,在碳纳米管阵列的制备、储存和运输等过程中,碳纳米管阵列中的一些碳纳米管容易发生倾斜,弯折,部分碳纳米管会缠绕在一起,进而导致碳纳米管阵列的表面不平整,缺陷增多,影响碳纳米管阵列的性能。因此确有必要提供一种碳纳米管阵列的表面修复方法,使所述碳纳米管阵列中的碳纳米管垂直基底,碳纳米管阵列的表面平整。

发明内容

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种碳纳米管阵列的表面修复方法,该碳纳米管阵列的表面修复方法可以使所述碳纳米管阵列中的碳纳米管垂直基底,碳纳米管阵列的表面平整。

[0005] 一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:

[0006] S11,提供一碳纳米管阵列以及一基底,该碳纳米管阵列位于该基底的表面,该碳纳米管阵列包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底的表面倾斜排列;

[0007] S12,放置一胶带于所述碳纳米管阵列的表面,使所述基底、碳纳米管阵列和胶带层叠设置形成一三层结构,所述碳纳米管阵列中的碳纳米管与基底的粘结力大于碳纳米管阵列中的碳纳米管与所述胶带的粘结力;以及

[0008] S13,剥离所述胶带,使所述碳纳米管阵列中在基底的表面倾斜排列的碳纳米管在所述基底和胶带的作用力下被竖直拉起,进而使得碳纳米管阵列中的碳纳米管竖直排列并基本垂直于基底的表面。

[0009] 一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:

[0010] S21,提供一碳纳米管阵列以及一基底,该碳纳米管阵列位于该基底的表面,该碳纳米管阵列包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底的表面倾斜排列;

[0011] S22,施加一压力于碳纳米管阵列的表面,使所述碳纳米管阵列中的碳纳米管倾倒在基底的表面形成一碳纳米管纸,该碳纳米管纸中的碳纳米管与基底的表面平行;

[0012] S23,放置一胶带于所述碳纳米管纸的表面,使所述基底、碳纳米管纸和胶带层叠设置形成一三层结构,所述碳纳米管纸中的碳纳米管与基底的粘结力大于碳纳米管纸中的碳纳米管与所述胶带的粘结力;以及

[0013] S24,剥离所述胶带,使所述碳纳米管纸中的碳纳米管在基底和胶带的作用力下被

竖直拉起形成碳纳米管阵列,且碳纳米管阵列中在基底的表面倾斜排列的碳纳米管被竖直拉起,在基底的表面上竖直排列且基本垂直于基底的表面。

[0014] 与现有技术相比较,本发明提供的碳纳米管阵列的表面修复方法仅通过一胶带即可将碳纳米管阵列中的发生倾斜,弯折,以及缠绕的碳纳米管拉直,进而使碳纳米管阵列的表面平整,提高碳纳米管阵列的性能,操作简单,节省成本。

附图说明

[0015] 图1为本发明第一实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法的工艺示意图。

[0016] 图2为本发明第一实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法的流程图。

[0017] 图3为本发明第一实施例提供的碳纳米管阵列表面修复之前的电子显微镜照片。

[0018] 图4为本发明第一实施例提供的碳纳米管阵列表面修复之后的电子显微镜照片。

[0019] 图5为本发明第二实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法的工艺示意图。

[0020] 图6为本发明第二实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法的流程图。

[0021] 图7为本发明第二实施例提供的碳纳米管纸的电子显微镜照片。

[0022] 图8为本发明第二实施例提供的碳纳米管阵列表面修复之前的电子显微镜照片。

[0023] 图9为本发明第二实施例提供的碳纳米管阵列表面修复之后的电子显微镜照片。

[0024] 主要元件符号说明

[0025] 碳纳米管阵列 10,20

[0026] 第一表面 101,201

[0027] 第二表面 102,202

[0028] 基底 12,22

[0029] 胶带 14,24

[0030] 压力提供装置 26

[0031] 碳纳米管纸 28

[0032] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

[0033] 请参阅图1和图2,本发明第一实施例提供一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:

[0034] S11,提供一碳纳米管阵列10以及一基底12,该碳纳米管阵列10位于该基底12的表面,该碳纳米管阵列10包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底12的表面倾斜排列;

[0035] S12,放置一胶带14于所述碳纳米管阵列10的表面,使所述基底12、碳纳米管阵列10和胶带14层叠设置形成一三层结构,所述碳纳米管阵列10中的碳纳米管与基底12的粘结力大于碳纳米管阵列10中的碳纳米管与所述胶带14的粘结力;以及

[0036] S13,剥离所述胶带14,使所述碳纳米管阵列10中在基底12的表面倾斜排列的至少部分碳纳米管在所述基底12和胶带14的作用力下被竖直拉起,进而使得碳纳米管阵列中的碳纳米管竖直排列并基本垂直于基底12的表面。

[0037] 步骤S11中,所述至少部分碳纳米管在基底12的表面倾斜排列是指该至少部分碳

纳米管的延伸方向与所述基底12的表面不垂直。

[0038] 所述碳纳米管阵列10优选为超顺排碳纳米管阵列,该超顺排碳纳米管阵列包括多个彼此平行且垂直于基底12的碳纳米管。当然,所述超顺排碳纳米管阵列中存在少数随机排列的碳纳米管,这些碳纳米管不会对超顺排碳纳米管阵列中大多数碳纳米管的整体取向排列构成明显影响。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。该超顺排碳纳米管阵列中的碳纳米管彼此通过范德华力紧密接触形成阵列。

[0039] 该超顺排碳纳米管阵列的尺寸、厚度及表面的面积不限,根据实际需要进行限定。所述超顺排碳纳米管阵列的制备方法不限,可以为化学气相沉积法、电弧放电制备方法或气溶胶制备方法等。本实施例中,所述超顺排碳纳米管阵列的制备方法采用化学气相沉积法,直接生长于第一基底12上,其具体步骤包括:(a)提供所述第一基底;(b)在第一基底表面均匀形成一催化剂层,该催化剂层材料可选用铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)或其任意组合的合金之一;(c)将上述形成有催化剂层的第一基底在700~900℃的空气中退火约30分钟~90分钟;(d)将处理过的第一基底置于反应炉中,在保护气体环境下加热到500~740℃,然后通入碳源气体反应约5~30分钟,生长得到所述超顺排碳纳米管阵列,其高度为200~650微米。本实施例中碳源气可选用乙炔等化学性质较活泼的碳氢化合物,保护气体可选用氮气、氩气或惰性气体。所述超顺排碳纳米管阵列的制备方法已为众多前案公开,例如可参阅冯辰等人在2008年8月13日公开的中国专利申请CN101239712A。

[0040] 所述碳纳米管阵列10可以直接生长于所述基底12上,也可以从其生长基底转移至基底12上。当所述碳纳米管阵列10从其生长基底转移至基底12上时,所述碳纳米管阵列10也可以通过一粘结剂固定在所述基底12上。在该基底12上,碳纳米管阵列10中的碳纳米管靠近该基底12的一端为底端,远离基底12的一端为顶端。由该碳纳米管阵列10中所有碳纳米管的底端共同形成的表面定义为第一表面101,由该碳纳米管阵列10中所有碳纳米管的顶端共同形成的表面定义为第二表面102。

[0041] 所述基底12优选为一平整结构。所述基底12的材料不限可以为柔性或硬质基底。例如,金属、玻璃、塑料、硅片、二氧化硅片、石英片、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、胶带等。当所述基底12为碳纳米管阵列10的生长基底时,所述基底12的材料可以为P型或N型硅、形成有氧化层的硅、石英等。本实施例中,所述基底12为所述碳纳米管阵列10的生长基底,所述基底12为一硅片。

[0042] 步骤S12中,所述胶带14可以为任意传统的胶带,只要保证所述碳纳米管阵列10中的碳纳米管与胶带14的粘结力小于所述碳纳米管阵列10中的碳纳米管与基底12的粘结力即可。例如,双向拉伸聚丙烯(BOPP)胶带、布基胶带、牛皮纸胶带、美纹纸胶带、纤维胶带、聚氯乙烯(PVC)胶带、聚乙烯(PE)胶带等。本实施例中,所述胶带为PVC胶带。所述胶带14的面积优选大于等于所述碳纳米管阵列10的第二表面102的面积。

[0043] 步骤S13中,在剥离所述胶带14的过程中,该胶带14的剥离方向优选为垂直于碳纳米管阵列10的第二表面102,在碳纳米管阵列10的第二表面102放置所述胶带14,碳纳米管阵列10中碳纳米管的顶端会粘结在胶带14上,由于所述碳纳米管阵列10中的碳纳米管与胶带14的粘结力小于所述碳纳米管阵列10中的碳纳米管与基底12的粘结力,当沿所述第二表面102的垂直方向剥离该胶带14时,弯折或倾倒的碳纳米管就会被胶带14拉直,进而垂直所

述基底12,且碳纳米管阵列10不会与所述基底12分离。

[0044] 所述碳纳米管阵列中的碳纳米管竖直排列并基本垂直于基底12的表面是指碳纳米管阵列中的大多数碳纳米管均垂直于基底12的表面,可能存在少数碳纳米管发生倾斜,但是发生倾斜的碳纳米管的数量非常少,对碳纳米管阵列的整体排列不会造成影响,该极少数的发生倾斜的碳纳米管可以忽略不计。

[0045] 请参阅图3,为本实施例碳纳米管阵列表面修复之前的电子显微镜照片,由图中可以看出,碳纳米管阵列中的部分碳纳米管发生倾倒,碳纳米管阵列的表面形貌不平整。请参阅图4,为采用本发明的方法将图3中碳纳米管阵列进行表面修复之后的电子显微镜照片,由图中可以看出,碳纳米管阵列中的碳纳米管没有倾倒,碳纳米管阵列的表面形貌平整。由此说明,本实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法可以使碳纳米管阵列中倾倒或弯折的碳纳米管重新垂直于基底,进而使得碳纳米管阵列的表面平整。

[0046] 可以理解,可以多次重复所述步骤S12和步骤S13,进而使碳纳米管阵列10中倾倒或弯折的碳纳米管全部被拉直,使修复后的碳纳米管阵列中的碳纳米管均垂直于所述基底12,碳纳米管阵列10的表面平整。

[0047] 在步骤S13之后,可进一步包括一去除碳纳米管阵列中碳纳米管顶端的残胶的步骤。优选的,采用等离子体处理去除所述碳纳米管阵列中碳纳米管顶端的残胶。

[0048] 请参阅图5和图6,本发明第二实施例提供一种碳纳米管阵列的表面修复方法,包括以下步骤:

[0049] S21,提供一碳纳米管阵列20以及一基底22,该碳纳米管阵列20位于该基底22的表面,该碳纳米管阵列20包括多个碳纳米管,其中至少部分碳纳米管在基底12的表面倾斜排列;

[0050] S22,施加一压力于碳纳米管阵列20的表面,使所述碳纳米管阵列20中的碳纳米管倾倒于基底22的表面形成一碳纳米管纸28,该碳纳米管纸28中的碳纳米管与基底22的表面平行;

[0051] S23,放置一胶带24于所述碳纳米管纸28的表面,使所述基底22、碳纳米管纸28和胶带24层叠设置形成一三层结构,所述碳纳米管纸28中的碳纳米管与基底22的粘结力大于碳纳米管纸28中的碳纳米管与所述胶带24的粘结力;以及

[0052] S24,剥离该胶带24,使所述碳纳米管纸28中碳纳米管竖立起来形成碳纳米管阵列,且碳纳米管阵列中的延伸方向垂直于所述基底22;剥离所述胶带24,使所述碳纳米管纸28中的碳纳米管在基底22和胶带24的作用力下被竖直拉起形成碳纳米管阵列20,且碳纳米管阵列20中在基底22的表面倾斜排列的碳纳米管被竖直拉起,在基底22的表面上竖直排列且基本垂直于基底22的表面。

[0053] 步骤S21中,所述至少部分碳纳米管在基底22的表面倾斜排列是指该至少部分碳纳米管的延伸方向与所述基底22的表面不垂直。

[0054] 本实施例中的碳纳米管阵列20,基底22以及胶带24分别与第一实施例中的碳纳米管阵列10,基底12以及胶带14相同,在此不再赘述。

[0055] 步骤S22中,由该碳纳米管阵列20中所有碳纳米管的底端共同形成的表面定义为第一表面201,由该碳纳米管阵列20中所有碳纳米管的顶端共同形成的表面定义为第二表面202。可以通过一压力提供装置26对碳纳米管阵列20的第二表面202施加压力。该压力提

供装置26可以为滚轮或板材。当然,所述压力提供装置26并不限定于滚轮或板材,只要是可以提供压力的装置即可。当采用滚轮时,该滚轮可以在第二表面202上沿逆时针滚动,也可以沿顺时针滚动。当采用板材时,施加压力的方向与所述第二表面202的交叉角度大于 0° 小于等于 90° 。优选的,施加压力的方向与所述第二表面202的交叉角度大于 30° 小于等于 60° 。所述板材与碳纳米管阵列20接触的表面优选为平整表面且不具有粘性。所述滚轮或板材的材料不限,可以为钢、铁等金属,也可以为玻璃、硅板、金刚石等非金属。本实施例中,通过一玻璃板材对碳纳米管阵列20的第二表面202施加压力,施加压力的方向与所述第二表面202的交叉角度为 45° 。

[0056] 施加压力不宜太大或太小。施加压力太大容易将碳纳米管阵列20中的碳纳米管破坏,太小则不能形成所述碳纳米管纸28。优选的,施加压力的大小约为20牛顿。

[0057] 优选的,所述压力提供装置26朝一个方向对所述碳纳米管阵列20施加压力,所述碳纳米管阵列20中的碳纳米管朝一个方向倾倒,进而使所述碳纳米管纸28中的碳纳米管沿同一方向择优取向排列。更有利于在剥离胶带24的过程中,使所述碳纳米管纸28中碳纳米管竖立起来形成碳纳米管阵列。请参阅图7,为本实施例中得到的碳纳米管纸28的电子显微镜照片。

[0058] 步骤S23中,将碳纳米管阵列20中碳纳米管的底端定义为第一端,顶端定义为第二端。当所述胶带24放置在所述碳纳米管纸28的表面之后,所述第二端会粘结在胶带24上。可以进一步按压所述胶带24,使碳纳米管的所述第二端更好的粘结在所述胶带24上。

[0059] 步骤S24中,在剥离所述胶带24的过程中,该胶带24的剥离方向优选为垂直于所述碳纳米管纸28的表面。在碳纳米管纸28的表面放置所述胶带24,碳纳米管纸28中碳纳米管的第二端会粘结在胶带24上,由于所述碳纳米管与胶带24的粘结力小于所述碳纳米管与基底22的粘结力,当沿所述第二表面202的垂直方向剥离该胶带24时,所述碳纳米管阵列不会与所述基底22分离,且弯折或倾倒的碳纳米管就会被胶带24拉直,进而垂直所述基底22。

[0060] 所述基本垂直于基底22的表面是指碳纳米管阵列中的大多数碳纳米管均垂直于基底22的表面,可能存在少数碳纳米管发生倾斜,但是发生倾斜的碳纳米管的数量非常少,对碳纳米管阵列的整体排列不会造成影响,该极少数的发生倾斜的碳纳米管可以忽略不计。

[0061] 请参阅图8,为本实施例中碳纳米管阵列表面修复之前的电子显微镜照片,由图中可以看出,碳纳米管阵列中的部分碳纳米管发生倾倒,碳纳米管阵列的表面形貌不平整。请参阅图9,为采用本实施例的方法将图6中碳纳米管阵列进行表面修复之后的电子显微镜照片,由图中可以看出,碳纳米管阵列中的碳纳米管没有倾倒,碳纳米管阵列的表面形貌平整。由此说明,本实施例提供的碳纳米管阵列的表面修复方法可以使碳纳米管阵列中倾倒或弯折的碳纳米管重新垂直于基底,进而使得碳纳米管阵列的表面平整。

[0062] 本发明实施例提供的碳纳米管阵列的修复方法,其一,仅通过一胶带即可将碳纳米管阵列中的发生倾斜,弯折,以及缠绕的碳纳米管拉直,进而使碳纳米管阵列的表面平整,提高碳纳米管阵列的性能,操作简单,节省成本。其二,该方法先将碳纳米管阵列压制成碳纳米管纸,由于碳纳米管纸的表面平整,采用胶带进行粘结并剥离后,更有利于使所有的碳纳米管均垂直于所述基底。其三,该方法还有利于碳纳米管阵列的储存和运输等,由于碳纳米管纸的力学强度比较大,碳纳米管纸中的碳纳米管不易破坏,在储存和运输碳纳米管

阵列之前,先将碳纳米管阵列压制成碳纳米管纸,在使用时或到达运输目的地之后,再采用胶带粘结该碳纳米管纸,剥离该胶带进而对碳纳米管阵列进行修复,修复之后的碳纳米管阵列中的碳纳米管均垂直于所述基底,碳纳米管阵列的表面平整。进而避免储存和运输过程中碳纳米管阵列受到破坏。而且所述基底、碳纳米管纸和胶带层叠设置形成一三层结构,如果运输中先设置成三层结构,进一步避免碳纳米管纸受到挤压磕碰,便于运输。

[0063] 另外,本领域技术人员还可以在本发明精神内做其它变化,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。

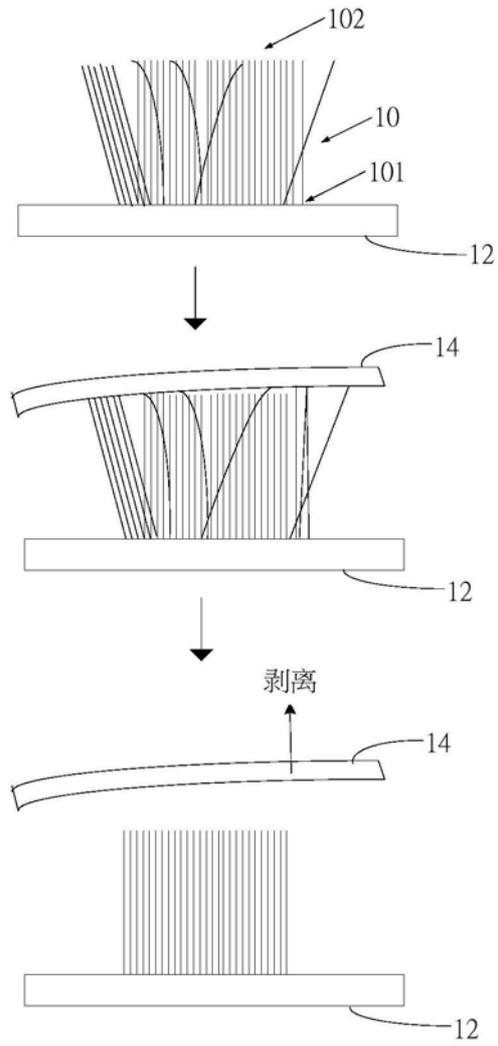


图1

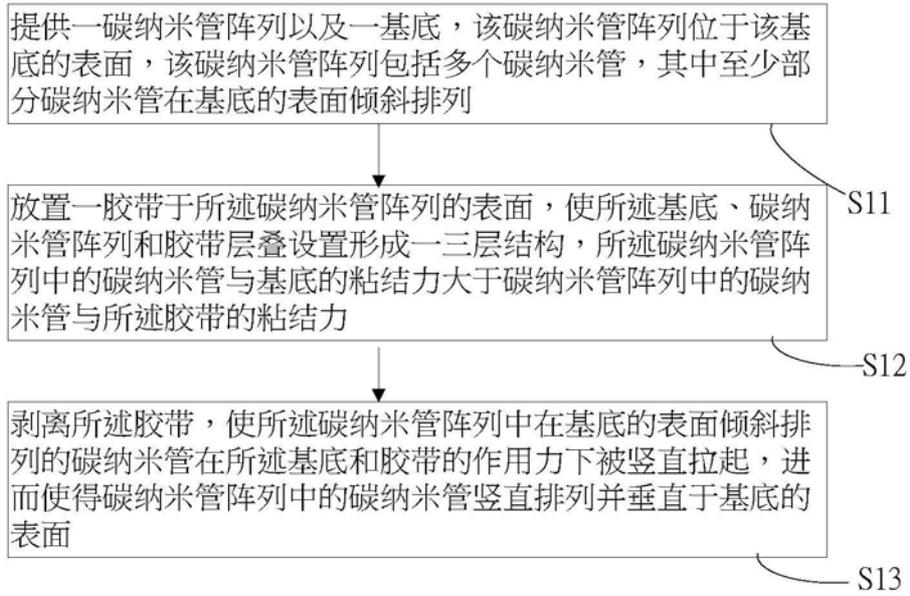


图2

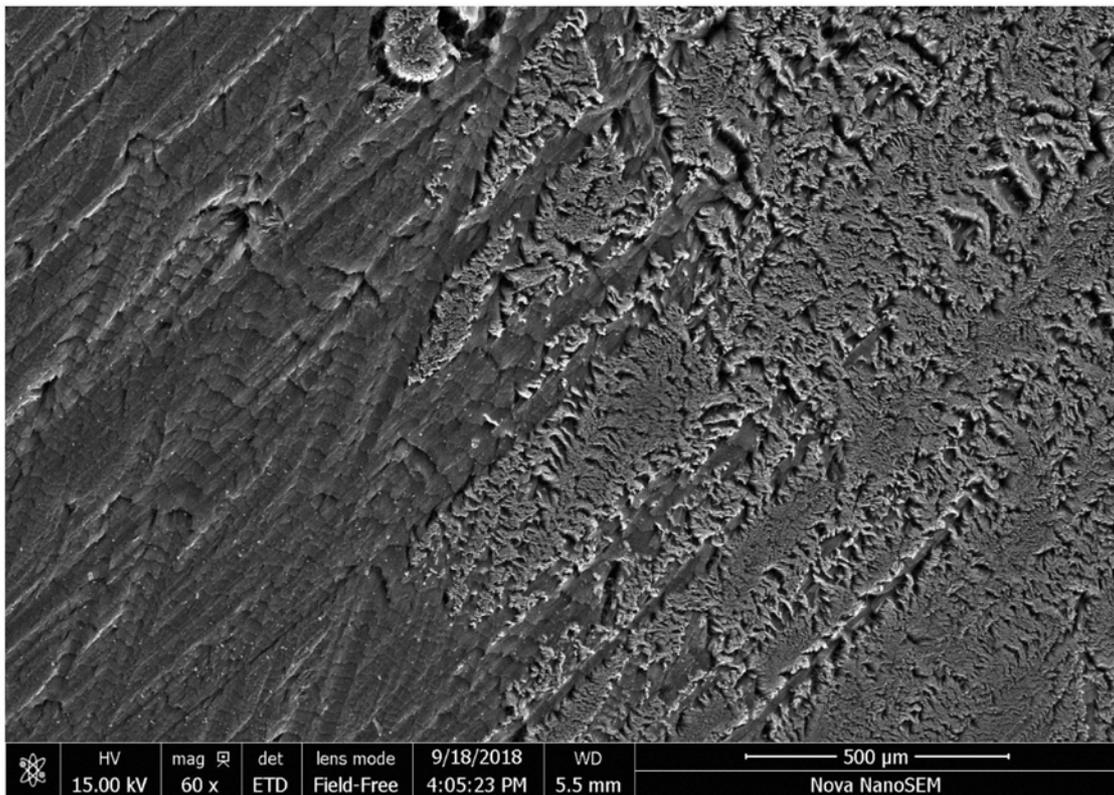


图3

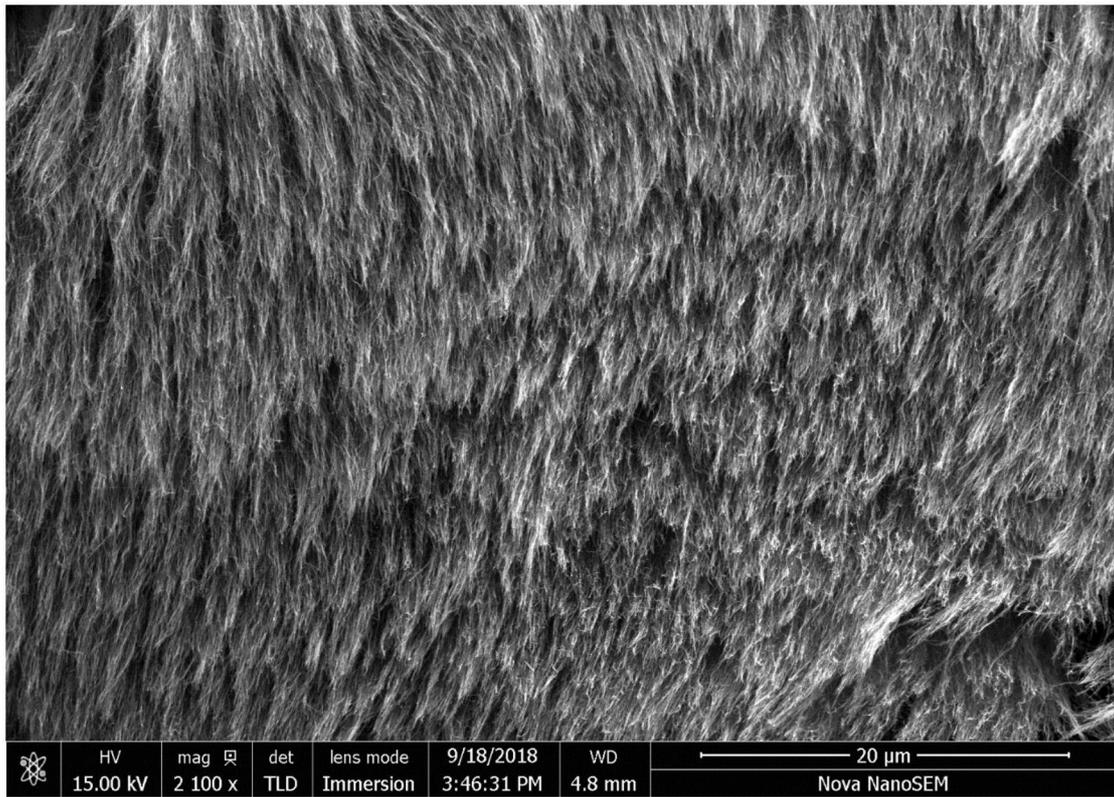


图4

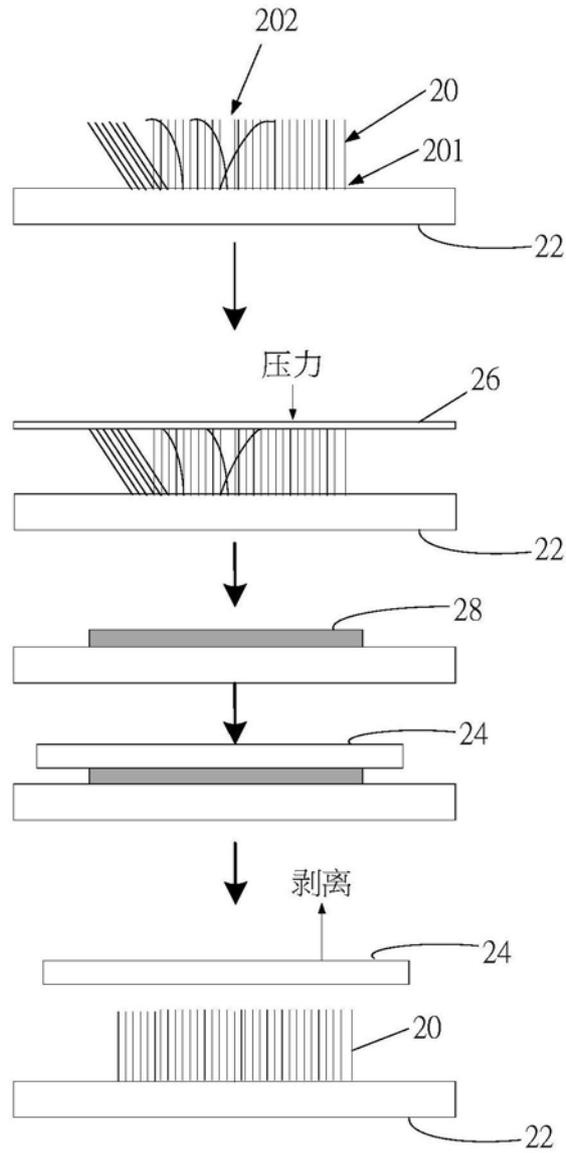


图5

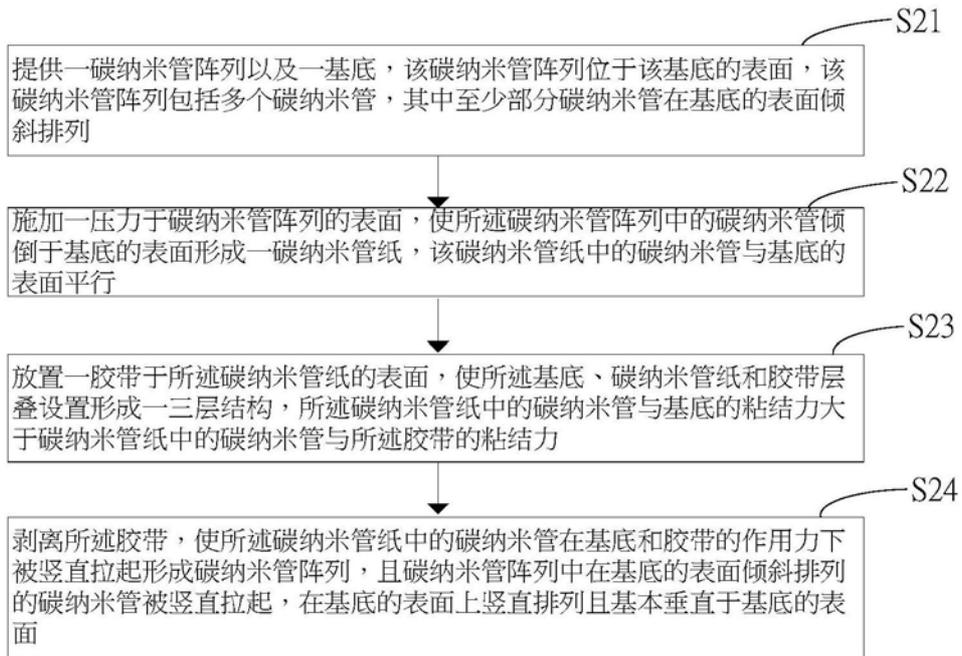


图6

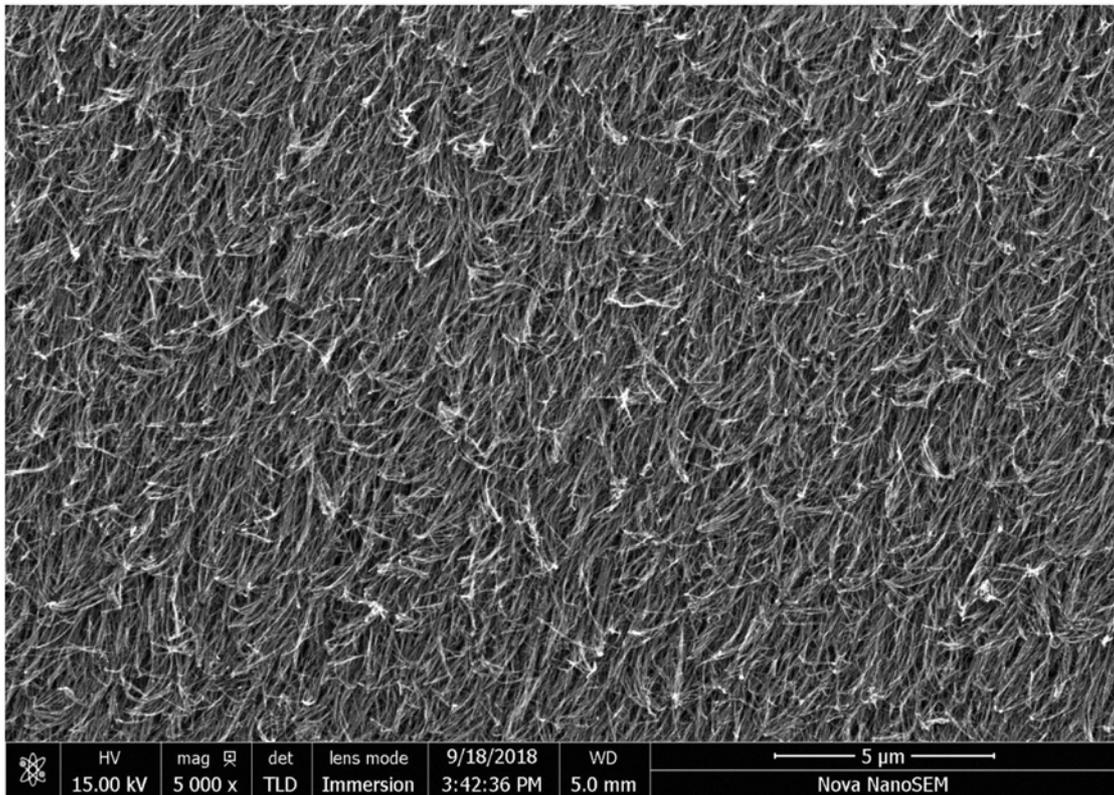


图7

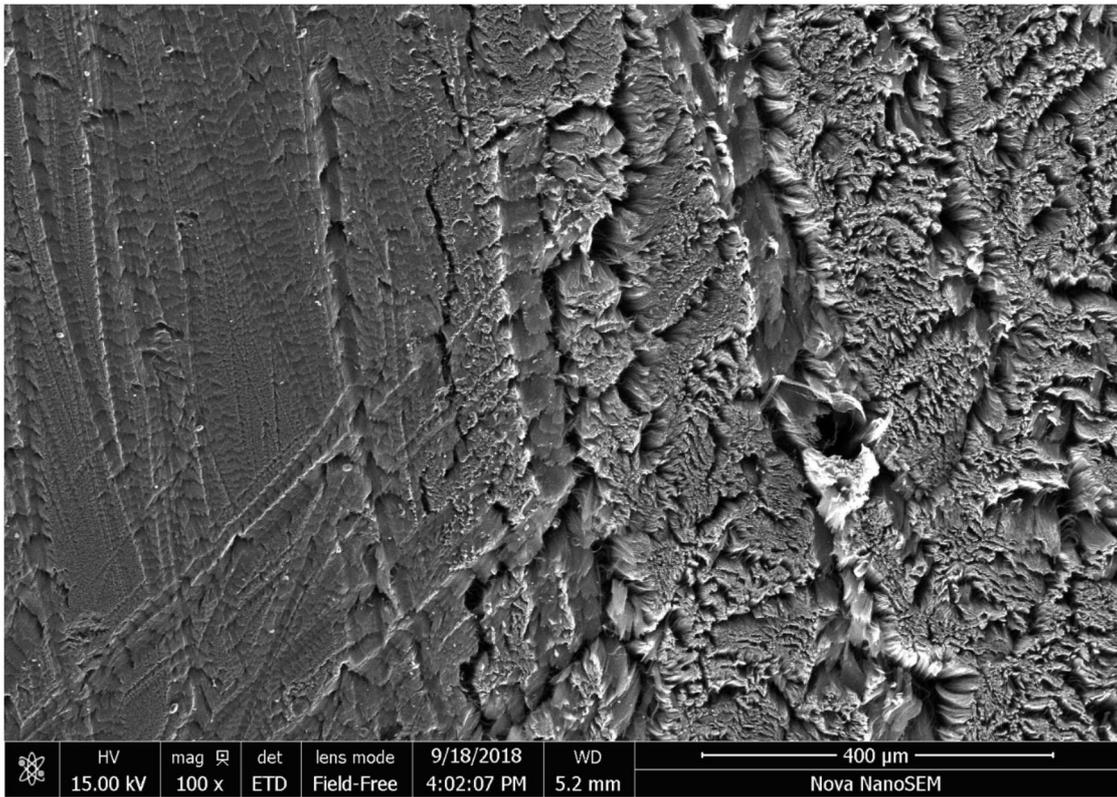


图8

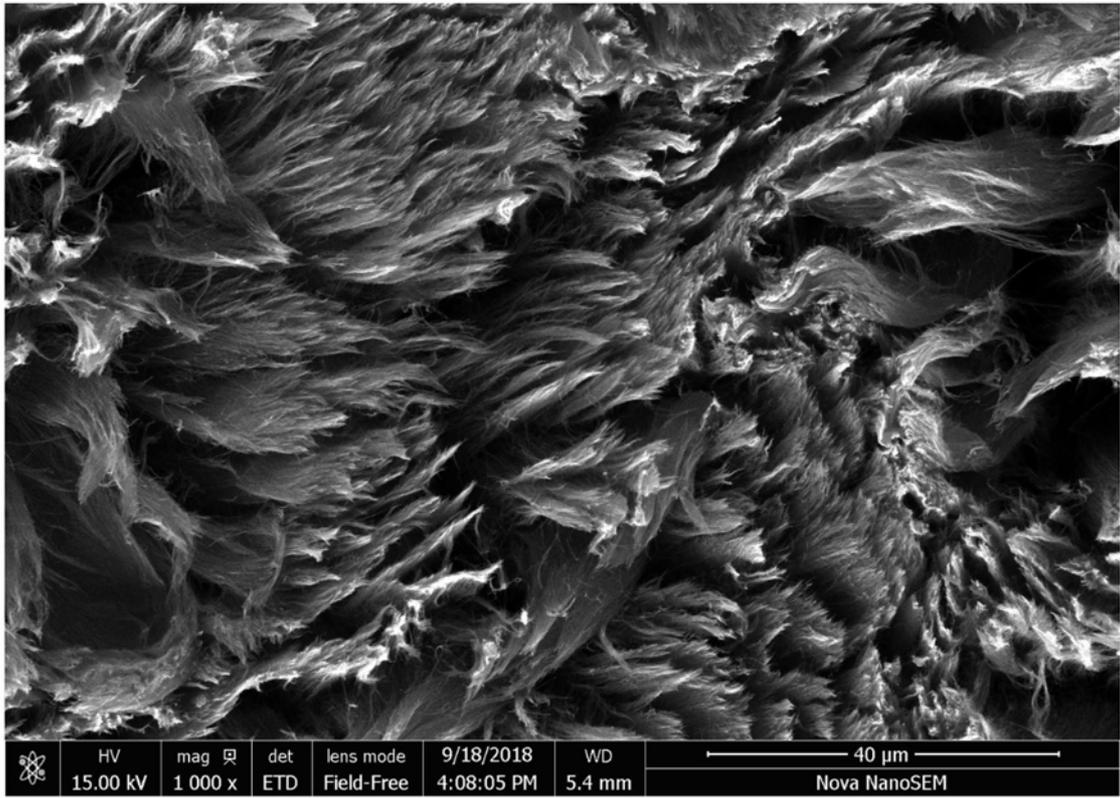


图9