



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101880035 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 10

(21) 申请号 201010212030. 0

(22) 申请日 2010. 06. 29

(71) 申请人 清华大学

地址 518109 广东省深圳市宝安区龙华镇油  
松第十工业区东环二路 2 号

申请人 鸿富锦精密工业(深圳) 有限公司

(72) 发明人 刘锴 姜开利 孙颖慧 范守善

(51) Int. Cl.

*C01B 31/00* (2006. 01)

*B82B 3/00* (2006. 01)

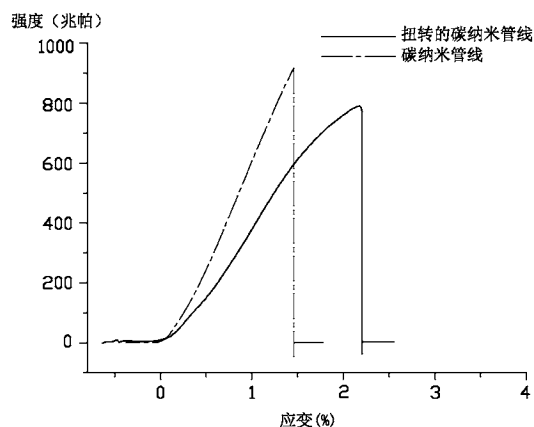
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 7 页

## (54) 发明名称

碳纳米管结构

## (57) 摘要

本发明涉及一种碳纳米管结构,其包括多个碳纳米管相互连接。彼此相邻的碳纳米管之间具有碳碳键。



1. 一种碳纳米管结构,其包括多个碳纳米管相互连接,其特征在于,彼此相邻的碳纳米管之间具有碳碳键。
2. 如权利要求 1 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳碳键的碳原子分别来自相邻的两个碳纳米管。
3. 如权利要求 1 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述相邻的碳纳米管之间通过碳碳键及范德华力结合。
4. 如权利要求 1 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管结构包括至少一碳纳米管膜及至少一碳纳米管线中的一种或组合。
5. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管膜各向同性,该碳纳米管膜中的多个碳纳米管相互缠绕,相互缠绕的碳纳米管之间具有所述碳碳键。
6. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管膜中的多个碳纳米管基本平行于该碳纳米管膜结构的一表面。
7. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管膜中的多个碳纳米管沿同一方向或不同方向择优取向排列,且所述多个碳纳米管相互部分交叠,所述相互部分交叠的碳纳米管之间具有碳碳键。
8. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管膜中的多个碳纳米管首尾相连基本沿一个方向排列,所述首尾相连的碳纳米管之间具有碳碳键。
9. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管结构包括多个相互层叠设置的碳纳米管膜,相邻之间的碳纳米管膜之间具有碳碳键。
10. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管线包括多个碳纳米管首尾相连且沿碳纳米管线轴向呈螺旋状延伸,所述首尾相连的碳纳米管之间具有碳碳键。
11. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管线包括多个碳纳米管首尾相连且沿碳纳米管线轴向择优取向排列,所述首尾相连的碳纳米管之间具有碳碳键。
12. 如权利要求 4 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管结构包括多个碳纳米管线相互平行、缠绕或编织设置,多个碳纳米管线之间具有碳碳键。
13. 一种碳纳米管结构,其特征在于,所述碳纳米管结构包括多个碳纳米管条紧密结合,所述碳纳米管条包括多个碳纳米管首尾相连,所述首尾相连的碳纳米管之间具有碳碳键。
14. 如权利要求 13 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述多个碳纳米管条之间具有碳碳键。
15. 如权利要求 13 所述的碳纳米管结构,其特征在于,所述多个碳纳米管条通过范德华力结合。
16. 如权利要求 13 所述的碳纳米管结构,其特征在于,每一碳纳米管条中的相邻的碳纳米管之间均通过碳碳键连接。

## 碳纳米管结构

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管结构。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管是一种由石墨烯片卷成的中空管状物。碳纳米管具有优异的力学、热学及电学性质,其应用领域非常广阔。例如,碳纳米管可用于制作场效应晶体管、原子力显微镜针尖、场发射电子枪、纳米模板等。上述技术中碳纳米管的应用主要是碳纳米管在微观尺度上的应用,操作较困难。因此,使碳纳米管具有宏观尺度的结构并在宏观上应用具有重要意义。

[0003] 为克服上述问题,范守善等人在 2008 年 8 月 12 日公开的第 CN101239712 号专利申请揭示了一种包括多个碳纳米管且具有宏观尺度的碳纳米管薄膜的制备方法。所述碳纳米管薄膜包括多个碳纳米管通过范德华力首尾相连,从而形成一由碳纳米管组成的自支撑结构在宏观上得以应用。

[0004] 然而,由所述制备方法所制备的碳纳米管薄膜中的碳纳米管之间的结合力较弱,因此,所述碳纳米管薄膜的机械性能还需进一步提高。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,有必要提供一种具有良好机械性能的碳纳米管结构。

[0006] 一种碳纳米管结构,其包括多个碳纳米管相互连接。彼此相邻的碳纳米管之间具有碳碳键。

[0007] 一种碳纳米管结构,包括多个碳纳米管条紧密结合。所述碳纳米管条包括多个碳纳米管首尾相连,所述首尾相连的碳纳米管之间具有碳碳键。

[0008] 与现有技术相比较,所述碳纳米管结构中的多个碳纳米管之间具有多个碳碳键,从而增加了该多个碳纳米管之间的结合力,使该碳纳米管结构具有优异的机械性能。

### 附图说明

[0009] 图 1 为一碳纳米管絮化膜的扫描电镜照片。

[0010] 图 2 为一碳纳米管碾压膜的扫描电镜照片。

[0011] 图 3 为一碳纳米管拉膜的扫描电镜照片。

[0012] 图 4 为一碳纳米管交叉膜的扫描电镜照片。

[0013] 图 5 为一非扭转的碳纳米管线的扫描电镜照片。

[0014] 图 6 为一扭转的碳纳米管线的扫描电镜照片。

[0015] 图 7 为用本发明第一实施例提供的碳纳米管结构的制备方法及用图 6 中的扭转的碳纳米管为原料所制备的碳纳米管线的扫描电镜照片。

[0016] 图 8 为图 6 中的扭转的碳纳米管线与图 7 中的碳纳米管线的拉曼光谱对比图。

[0017] 图 9 为图 6 中的扭转的碳纳米管线与图 7 中的碳纳米管线的测力曲线对比图。

## 具体实施方式

[0018] 本发明提供的碳纳米管结构的制备方法,主要是在碳纳米管预制结构中的相连的碳纳米管之间产生碳碳键,致力于提高其结合力。当然,并不是碳纳米管预制结构中的所有相连之碳纳米管之间都产生碳碳键,而是至少部分相连之碳纳米管之间会产生碳碳键。由于碳碳键的键能大、牢固,因此只要至少部分碳纳米管之间产生碳碳键也会提高该结构的强度。下面将提供具体实施方式来展开说明本发明如何将碳纳米管预制结构中的相连的碳纳米管之间产生碳碳键。

[0019] 本发明提供的碳纳米管结构的制备方法,其包括如下步骤:

[0020] S10,提供一碳纳米管预制结构,所述碳纳米管预制结构包括多个碳纳米管通过范德华力相连;

[0021] S20,将所述碳纳米管预制结构在低氧环境中进行热处理,使至少部分相连之碳纳米管之间形成碳碳键。

[0022] 在步骤 S10 中,所述碳纳米管预制结构为由多个碳纳米管构成的膜状结构、线状结构或者其它形状的结构。所述碳纳米管预制结构可以是形成在一个基底上的碳纳米管结构,比如通过沉积、溅射或者过滤等方式形成在基底(耐高温)上的碳纳米管膜或者碳纳米管线等,只要存在距离达到 0.2 纳米到 9 纳米之间的碳纳米管,即可称为相连的碳纳米管。所述碳纳米管预制结构也可以是一碳纳米管自支撑结构,所谓“自支撑”即该碳纳米管预制结构无需通过设置于一基体表面,即边缘或者相对端部提供支撑而其未得到支撑的其他部分能保持自身特定的形状。由于该自支撑的碳纳米管预制结构中大量的碳纳米管通过范德华力相互吸引,从而使该碳纳米管预制结构具有特定的形状,形成一自支撑结构。通常,所述自支撑的碳纳米管预制结构中距离在 0.2 纳米到 9 纳米之间的碳纳米管的数量较多,这部分碳纳米管之间具有较大的范德华力,从而使得所述碳纳米管预制结构仅通过范德华力即可形成自支撑结构。

[0023] 所述碳纳米管预制结构可包括至少一碳纳米管预制膜,当所述碳纳米管预制结构包括多个碳纳米管预制膜时,该多个碳纳米管预制膜设置,相邻的碳纳米管膜之间通过范德华力相结合。

[0024] 请参阅图 1,所述碳纳米管结构预制膜可为一碳纳米管絮化膜,该碳纳米管絮化膜为将一碳纳米管原料,如一超顺排阵列,絮化处理获得的一自支撑的碳纳米管结构预制膜。该碳纳米管絮化膜包括相互缠绕且均匀分布的碳纳米管。碳纳米管的长度大于 10 微米,优选为 200 微米到 900 微米,从而使碳纳米管相互缠绕在一起。所述碳纳米管之间通过范德华力相互吸引、分布,形成网络状结构。由于该自支撑的碳纳米管絮化膜中大量的碳纳米管通过范德华力相互吸引并相互缠绕,从而使该碳纳米管絮化膜具有特定的形状,形成一自支撑结构。所述碳纳米管絮化膜各向同性。所述碳纳米管絮化膜中的碳纳米管为均匀分布,无规则排列,形成大量尺寸在 1 纳米到 500 纳米之间的间隙或微孔。所述碳纳米管絮化膜的面积及厚度均不限,厚度大致在 0.5 纳米到 100 微米之间。

[0025] 所述碳纳米管结构预制膜可为一碳纳米管碾压膜,该碳纳米管碾压膜为通过碾压一碳纳米管阵列获得的一种具有自支撑性的碳纳米管结构预制膜。该碳纳米管碾压膜包括均匀分布的碳纳米管,碳纳米管沿同一方向或不同方向择优取向排列。所述碳纳米管碾压

膜中的碳纳米管相互部分交叠,并通过范德华力相互吸引,紧密结合,使得该碳纳米管结构预制膜具有很好的柔韧性,可以弯曲折叠成任意形状而不破裂。且由于碳纳米管碾压膜中的碳纳米管之间通过范德华力相互吸引,紧密结合,使碳纳米管碾压膜为一自支撑的结构。所述碳纳米管碾压膜中的碳纳米管与形成碳纳米管阵列的生长基底的表面形成一夹角  $\beta$ , 其中,  $\beta$  大于等于 0 度且小于等于 15 度,该夹角  $\beta$  与施加在碳纳米管阵列上的压力有关,压力越大,该夹角越小,优选地,该碳纳米管碾压膜中的碳纳米管平行于该生长基底排列。该碳纳米管碾压膜为通过碾压一碳纳米管阵列获得,依据碾压的方式不同,该碳纳米管碾压膜中的碳纳米管具有不同的排列形式。具体地,碳纳米管可以无序排列;请参阅图 2,当沿不同方向碾压时,碳纳米管沿不同方向择优取向排列;当沿同一方向碾压时,碳纳米管沿一固定方向择优取向排列。该碳纳米管碾压膜中碳纳米管的长度大于 50 微米。

[0026] 该碳纳米管碾压膜的面积与碳纳米管阵列的尺寸基本相同。该碳纳米管碾压膜厚度与碳纳米管阵列的高度以及碾压的压力有关,可为 0.5 纳米到 100 微米之间。可以理解,碳纳米管阵列的高度越大而施加的压力越小,则制备的碳纳米管碾压膜的厚度越大;反之,碳纳米管阵列的高度越小而施加的压力越大,则制备的碳纳米管碾压膜的厚度越小。所述碳纳米管碾压膜之中的相邻的碳纳米管之间具有一定间隙,从而在碳纳米管碾压膜中形成多个尺寸在 1 纳米到 500 纳米之间的间隙或微孔。

[0027] 所述碳纳米管结构预制膜可为一碳纳米管拉膜。请参见图 3,所述形成的碳纳米管拉膜是由若干碳纳米管组成的自支撑结构。所述若干碳纳米管为沿该碳纳米管拉膜的长度方向择优取向排列。所述择优取向是指在碳纳米管拉膜中大多数碳纳米管的整体延伸方向基本朝同一方向。而且,所述大多数碳纳米管的整体延伸方向基本平行于碳纳米管拉膜的表面。进一步地,所述碳纳米管拉膜中多数碳纳米管是通过范德华力首尾相连。具体地,所述碳纳米管拉膜中基本朝同一方向延伸的多数碳纳米管中每一碳纳米管与在延伸方向上相邻的碳纳米管通过范德华力首尾相连。当然,所述碳纳米管拉膜中存在少数偏离该延伸方向的碳纳米管,这些碳纳米管不会对碳纳米管拉膜中大多数碳纳米管的整体取向排列构成明显影响。所述自支撑为碳纳米管拉膜不需要大面积的载体支撑,而只要相对两边提供支撑力即能整体上悬空而保持自身膜状状态,即将该碳纳米管拉膜置于(或固定于)间隔一定距离设置的两个支撑体上时,位于两个支撑体之间的碳纳米管拉膜能够悬空保持自身膜状状态。所述自支撑主要通过碳纳米管拉膜中存在连续的通过范德华力首尾相连延伸排列的碳纳米管而实现。具体地,所述碳纳米管拉膜中基本朝同一方向延伸的多数碳纳米管,并非绝对的直线状,可以适当的弯曲;或者并非完全按照延伸方向上排列,可以适当的偏离延伸方向。因此,不能排除碳纳米管拉膜的基本朝同一方向延伸的多数碳纳米管中并列的碳纳米管之间可能存在部分接触。

[0028] 具体地,该碳纳米管拉膜包括多个连续且定向排列的碳纳米管片段。该多个碳纳米管片段通过范德华力首尾相连。每一碳纳米管片段由多个相互平行的碳纳米管组成。该碳纳米管片段具有任意的长度、厚度、均匀性及形状。该碳纳米管拉膜具有较好的透光性,可见光透过率可以达到 75% 以上。

[0029] 当所述碳纳米管预制结构包括多层碳纳米管拉膜时,相邻两层碳纳米管拉膜中的择优取向排列的碳纳米管之间形成一交叉角度  $\alpha$ ,  $\alpha$  大于等于 0 度小于等于 90 度 ( $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ )。请参阅图 4,优选地,为提高所述碳纳米管预制膜的强度,所述交叉角

度  $\alpha$  大致为 90 度,即相邻两层碳纳米管拉膜中的碳纳米管的排列方向基本垂直,形成一交叉膜。所述多个碳纳米管拉膜之间或一个碳纳米管拉膜之中的相邻的碳纳米管之间具有一定间隙,从而在碳纳米管预制结构中形成多个均匀分布,无规则排列,尺寸在 1 纳米到 500 纳米之间的间隙或微孔。

[0030] 当所述碳纳米管预制膜为所述碳纳米管拉膜时,为了一体化制备所述碳纳米管预制膜及对碳纳米管预制膜进行热处理得到碳纳米管膜。所述碳纳米管预制膜的制备方法可包括如下步骤:

[0031] S110,提供一基底及一形成在该基底上的碳纳米管阵列;

[0032] S120,将所述碳纳米管阵列连同基底放置于一气压小于  $5 \times 10^{-2}$  帕的真空环境中;以及

[0033] S130,从所述碳纳米管阵列拉取所述碳纳米管预制膜。

[0034] 在步骤 S110 中,所述碳纳米管阵列为超顺排碳纳米管阵列,该超顺排碳纳米管阵列的制备方法采用化学气相沉积法、激光诱导气相沉积法或者其他方法。在本实施例中,该超顺排碳纳米管阵列的制备方法采用化学气相沉积法,其具体步骤包括:提供一平整基底,该基底可选用 P 型或 N 型硅基底,或选用形成有氧化层的硅基底,本实施例优选为采用 4 英寸的硅基底;在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;将上述形成有催化剂层的基底在 300 摄氏度 ~ 900 摄氏度 (如 700 摄氏度) 的空气中退火约 30 分钟 ~ 90 分钟;将处理过的基底置于反应炉中,在保护气体环境下加热到 500 摄氏度 ~ 900 摄氏度 (如 740 摄氏度),然后通入碳源气体反应约 5 ~ 30 分钟,生长得到超顺排碳纳米管阵列。该超顺排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,其高度为 2 微米 ~ 10 毫米,优选为 100 微米 ~ 900 微米。通过上述控制生长条件,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。该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。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、氦气或惰性气体。可以理解,所述碳纳米管阵列的生长方法不限于上述具体方法,通过调整化学气相沉积方法的具体条件得到的其他方法,只要能够生长出适于从中拉取碳纳米管预制膜的碳纳米管阵列即可。

[0035] 步骤 S130 中,所述从碳纳米管阵列拉取一碳纳米管预制膜的步骤进一步包括:

[0036] S131,提供一粘性基条,使该粘性基条接触所述碳纳米管阵列;以及

[0037] S132,沿远离所述碳纳米管阵列的方向移动所述粘性基条,使碳纳米管首尾相连地从碳纳米管阵列中连续地被拉出,从而获得所述碳纳米管预制膜。

[0038] 在步骤 S131 中,该粘性基条通过卡扣、吸附等方式安装在一拉膜装置上。该拉膜装置由计算机实现自动控制,使粘性基条移动。该粘性基条至少一表面具有粘胶,该粘性基条具粘胶的表面接触所述碳纳米管阵列时能够粘结部分碳纳米管,从而选定了由该多个碳纳米管组成的一碳纳米管片段。该粘性基条具有一长度,优选地,该粘性基条的长度与使用该粘性基条拉取得到的碳纳米管预制膜的宽度基本相等。

[0039] 在步骤 S132 中,所述碳纳米管预制膜为所述碳纳米管拉膜。当沿远离所述碳纳米管阵列的方向移动所述粘性基条时,从而以一定速度拉取该选定的碳纳米管片段,从而首尾相连的拉出连续的多个碳纳米管片段,进而形成一连续的碳纳米管预制膜。通过所述拉

膜装置,以一定的速度和拉伸角度移动所述粘性基条,在粘性基条沿远离所述碳纳米管阵列的方向移动的过程中,所述选定的碳纳米管片段从碳纳米管阵列中被拉出。当该选定的碳纳米管片段在拉力作用下沿拉伸方向逐渐脱离基底的同时,由于范德华力作用,在碳纳米管阵列中与该选定的碳纳米管片段相邻的其它碳纳米管片段首尾相连地相继地被拉出,从而形成一连续、均匀的碳纳米管预制膜。

[0040] 当所述碳纳米管预制膜自所述碳纳米管阵列拉取出来时,该碳纳米管预制膜的拉伸方向与所述碳纳米管阵列的生长方向之间的夹角为 30 度~90 度,该生长方向为碳纳米管阵列中的大多数碳纳米管的轴向延伸方向,即垂直于所述基底表面的方法。即,该拉伸方向与所述基底表面的夹角应该控制在 0 度~60 度之间,以进一步提高所述碳纳米管预制膜的均匀性。在本实施例,所述拉伸方向与所述碳纳米管阵列的生长方向之间的夹角为 85 度。

[0041] 所述碳纳米管预制膜从所述碳纳米管阵列拉出时,该拉膜装置及碳纳米管预制膜与所述真空环境内的气体相对运动,产生气流扰动,当该气流扰动的强度大于所述碳纳米管预制膜的承受强度时,所述碳纳米管预制膜产生黑线甚至破损。所述气流扰动的强度与所述真空环境内的气体密度及碳纳米管预制膜的拉伸速度相关。具体地,随着该真空环境内的气体密度的下降(即气压的降低),该碳纳米管预制膜以一定速度移动时,该气流扰动对该碳纳米管预制膜的作用力将随之减少,该碳纳米管预制膜所受到的气流扰动的强度越小,所述碳纳米管预制膜受气流扰动而破损的几率就越大。在该真空环境气压固定的情况下,所述碳纳米管预制膜被拉出的速度越快,受到的气流扰动越大,该碳纳米管预制膜受气流扰动而破损的几率就越小。因此,在所述真空环境内的气压较大时,用较快的拉伸速度,如 0.1 米每秒的拉伸速度,拉伸所述碳纳米管预制膜时,所述碳纳米管预制膜容易受到破坏。而,在本实施例中,由于所述真空环境中的气压小于  $5 \times 10^{-2}$  帕,将所述碳纳米管阵列该真空环境中制备碳纳米管预制膜,能够用较快的拉伸速度,如 0.1 米每秒的拉伸速度,拉伸出质量较好的碳纳米管预制膜,即在所述真空环境下制备碳纳米管预制膜能够提高所述碳纳米管预制膜的质量。进一步地,当所述真空环境内的气压小于  $5 \times 10^{-5}$  帕时,所述拉伸速度可大于等于 10 米每秒,即降低所述真空环境的气压能够提高所述碳纳米管预制膜的拉伸速度,使所述碳纳米管预制膜更快地被拉伸出来,且不会因气流扰动而破坏。

[0042] 由于所述碳纳米管预制膜的拉取过程在气压小于  $5 \times 10^{-2}$  帕的真空环境进行,该真空环境内的气体密度较小,在保证所述碳纳米管预制膜的质量的同时,该碳纳米管预制膜能够以较快的速度移动,从而使得所述碳纳米管预制膜能够以较快的速度被拉出,提高了该碳纳米管预制膜的制备速度与效率。进一步地,由于该真空环境的气体密度较小,其浮力较小,灰尘等杂质容易沉淀,即该真空环境容易保持较高的洁净度。

[0043] 所述碳纳米管预制结构可包括至少一碳纳米管预制线。当所述碳纳米管预制结构包括多个碳纳米管预制线时,所述多个碳纳米管预制线可相互平行、缠绕或编织设置。

[0044] 所述碳纳米管预制线可为将一碳纳米管拉膜经过处理形成的线状结构,所述碳纳米管拉膜的处理方法包括用挥发性有机溶剂浸润处理或机械扭转处理。所述挥发性有机溶剂浸润处理可通过试管将有机溶剂滴落在碳纳米管拉膜表面浸润整个碳纳米管拉膜,或者,也可将上述形成有碳纳米管拉膜的固定框架整个浸入盛有有机溶剂的容器中浸润。该挥发性有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷或氯仿,本实施例中采用乙醇。所述有机溶剂

在挥发时产生的张力使所述碳纳米管拉膜收缩形成所述碳纳米管预制线。请参阅图5,通过挥发性有机溶剂浸润处理所得到的碳纳米管预制线为一非扭转的碳纳米管线,该非扭转的碳纳米管线包括多个沿碳纳米管线长度方向排列的碳纳米管。具体地,该非扭转的碳纳米管线包括多个碳纳米管通过范德华力首尾相连且沿碳纳米管线轴向择优取向排列。所述机械扭转处理可通过采用一机械力将所述碳纳米管拉膜两端沿相反方向扭转。请参阅图6,通过机械扭转处理而得到的碳纳米管预制线为一扭转的碳纳米管线,该扭转的碳纳米管线包括多个绕碳纳米管线轴向螺旋排列的碳纳米管。具体地,该扭转的碳纳米管线包括多个碳纳米管通过范德华力首尾相连且沿碳纳米管线轴向呈螺旋状延伸。可以理解,也可以对获得的碳纳米管拉膜同时或者依次进行有机溶剂挥发性有机溶剂浸润处理或机械扭转处理来获得扭转的碳纳米管线。

[0045] 在步骤 S20 中,所述低氧环境中的氧气分压小于  $1 \times 10^{-2}$  帕,从而使得所述碳纳米管在高温环境中尽量少地被氧化。优选地,所述低氧环境的氧气分压小于  $1 \times 10^{-5}$  帕,此时,所述碳纳米管在高温环境中基本不被氧化。为使所述低氧环境中的氧气的分压小于  $1 \times 10^{-2}$  帕,该低氧环境中可充满惰性气体或直接抽真空降低该低氧环境中的气压。在本实施例中,为节约成本及操作便利,采取直接抽真空的方法,使该低氧环境中的大气气压小于  $5 \times 10^{-2}$  帕,优选地,所述低氧环境中的大气气压小于  $5 \times 10^{-5}$  帕。

[0046] 所述热处理的温度大于 1500 摄氏度,优选地,所述热处理的温度大于 2000 摄氏度以形成更多的碳碳键。所述热处理的方式不限,可通过放置于一真空加热炉中直接进行加热,也可以通过激光照射的方式进行加热。在本实施例中,所述热处理为通过用激光照射所述碳纳米管结构而完成。具体地,所述激光的照射功率在 10 兆瓦到 30 兆瓦之间,扫描频率在 5 毫米每秒到 300 毫米每秒之间。通过激光照射的方式进行热处理,可以在碳纳米管预制结构的选定区域或者部分区域进行加热并形成碳碳键。

[0047] 可以理解,当所述低氧环境通过降低气压(趋于真空)的方式而得到时,且所述碳纳米管预制结构为碳纳米管拉膜或线时,在本实施方式中的碳纳米管结构的制备方法中,所述碳纳米管预制膜或线的制备及热处理可在同一真空工作环境中进行,从而实现连续作业。此时,所述热处理的方式优选为激光照射,且用激光照射的方式进行热处理操作起来较为方便,成本低。

[0048] 在热处理过程中,所述碳纳米管中的碳原子将进行晶格重排,尤其是碳纳米管中由碳原子形成的五圆环、七圆环等不稳定结构容易在高温环境下进行晶格重排过程中形成稳定的六圆环。该碳纳米管中由碳原子形成的五圆环、七圆环等不稳定结构是碳纳米管在生长时所产生的缺陷,如通过 MOCVD 法生长碳纳米管时,必然会具有上述缺陷,这些缺陷将降低碳纳米管的机械性能。而经过热处理后,所述碳纳米管中的缺陷将变少,石墨化程度较好,提高所述碳纳米管结构的机械性能。进一步地,在热处理时,相邻的碳纳米管之间容易在晶格重组时形成碳碳键,尤其是相邻的碳纳米管之间的距离小于 1 纳米时产生碳碳键的概率更大。可以理解,由于相邻的碳纳米管之间通过碳碳键结合形成的结合力将大于相邻的碳纳米管之间通过范德华力结合形成的结合力,因此,所述碳纳米管结构的机械性能优于所述碳纳米管预制结构的机械性能。

[0049] 本发明提供的碳纳米管结构可包括由上述碳纳米管结构的制备方法对一碳纳米管预制结构在低氧环境下进行热处理而得到的产品。



[0050] 所述碳纳米管结构包括多个碳纳米管相互连接,所述多个碳纳米管之间具有碳碳键。即,所述多个碳纳米管中,至少有部分碳纳米管通过碳碳键连接,而未通过碳碳键结合的碳纳米管之间可通过范德华力相连。优选地,所述多个碳纳米管均可通过碳碳键连接。所述碳碳键的碳原子分别来自相邻的两个碳纳米管,即相当于所述多个碳纳米管具有多个“焊点”使相邻的碳纳米管结合成一整体的物质结构,所述焊点即为所述碳碳键。所述碳碳键在所述碳纳米管的位置不限,可以在所述碳纳米管的管壁,也可以在所述碳纳米管的端部。所述碳碳键为共价键,包括  $Sp^2$  及  $Sp^3$  键。由于碳碳键的键长限制,具有碳碳键的相邻的碳纳米管之间的距离小于 1 纳米,而此时,具有碳碳键的相邻的碳纳米管之间同时还具有较强的范德华力,因此,相邻的碳纳米管之间具有碳碳键时的结合力较大。

[0051] 所述碳纳米管结构可包括至少一碳纳米管膜,所述碳纳米管膜可通过上述热处理一碳纳米管预制膜而得到。当所述碳纳米管结构包括多个碳纳米管膜时,所述多个碳纳米管膜相互层叠设置,相邻的碳纳米管膜之间具有多个碳碳键,从而使得所述相邻的碳纳米管膜通过之间即可通过范德华力及碳碳键结合。

[0052] 所述碳纳米管膜可包括相互缠绕且均匀分布的多个碳纳米管,相互缠绕的多个碳纳米管之间具有碳碳键,从而使得所述碳纳米管膜中的碳纳米管之间通过范德华力及碳碳键相互结合、分布,形成网络状结构。所述碳纳米管膜可各向同性,即所述碳纳米管絮化膜中的碳纳米管为均匀分布,无规则排列。所述碳纳米管膜可通过上述制备方法热处理所述碳纳米管絮化膜而得到。

[0053] 所述碳纳米管膜可包括多个均匀分布且沿同一方向或多个不同方向择优取向排列的碳纳米管。所述碳纳米管的多个碳纳米管可基本平行于该碳纳米管膜的一表面。所述碳纳米管膜中的碳纳米管相互部分交叠,所述相互部分交叠的碳纳米管之间具有碳碳键,而未具有碳碳键的相互部分交叠的碳纳米管则通过范德华力相互吸引,从而使得所述碳纳米管膜中的碳纳米管之间通过范德华力及碳碳键相互结合。所述碳纳米管膜可通过上述制备方法热处理所述碳纳米管碾压膜而得到。

[0054] 所述碳纳米管膜可包括多个均匀分布且沿同一方向择优取向排列的碳纳米管,所述择优取向是指在碳纳米管膜中大多数碳纳米管的整体延伸方向基本朝同一方向。而且,所述大多数碳纳米管的整体延伸方向基本平行于碳纳米管膜的表面。进一步地,所述碳纳米管膜中多数碳纳米管是通过碳碳键首尾相连。具体地,所述碳纳米管膜中基本朝同一方向延伸的大多数碳纳米管中每一碳纳米管与在延伸方向上相邻的碳纳米管通过碳碳键首尾相连。由于通过碳碳键首尾相连的碳纳米管能够形成一个整体的物质结构,因此,所述碳纳米管膜也可以描述为包括多个彼此平行的碳纳米管条,每一碳纳米管条均包括多个碳纳米管通过碳碳键首尾相连,而相邻的碳纳米管条基本通过范德华力连接。当然,也不排除少量碳纳米管条之间具有碳碳键,也不排除碳纳米管条中少量的碳纳米管之间依然通过范德华力首尾相连,但这并不影响本发明的效果及性能。所述碳纳米管膜可通过上述制备方法热处理所述碳纳米管拉膜而得到。

[0055] 所述碳纳米管结构可包括至少一碳纳米管线,当所述碳纳米管结构包括多个碳纳米管线时,所述多个碳纳米管线相互平行、缠绕或编织设置,多个碳纳米管线之间具有碳碳键,从而使得所述多个碳纳米管线能够通过范德华力及碳碳键结合。

[0056] 所述碳纳米管线可包括多个碳纳米管通过所述碳碳键首尾相连且沿碳纳米管线

轴向呈螺旋状延伸。由于通过碳碳键首尾相连的碳纳米管能够形成一个整体的物质结构，因此，所述碳纳米管线也可以描述为包括多个沿碳纳米管线轴向呈螺旋状延伸的碳纳米管条，每一碳纳米管条均包括多个碳纳米管通过碳碳键首尾相连，而并列的相邻的碳纳米管条基本通过范德华力连接。所述碳纳米管线可通过上述制备方法热处理一扭转的碳纳米管线而得到。

[0057] 所述碳纳米管线可包括多个碳纳米管通过所述碳碳键首尾相连且沿碳纳米管线轴向择优取向排列。由于通过碳碳键首尾相连的碳纳米管能够形成一个整体的物质结构，因此，所述碳纳米管线也可以描述为包括多个沿碳纳米管线轴向择优取向排列的碳纳米管条，每一碳纳米管条均包括多个碳纳米管通过碳碳键首尾相连，而并列的相邻的碳纳米管条基本通过范德华力连接。所述碳纳米管线可通过上述制备方法热处理一非扭转的碳纳米管线而得到。

[0058] 为了更清楚地说明本发明的碳纳米管结构的制备方法及由该制备方法制备的碳纳米管结构，下面以具体实施例予以说明。对于碳纳米管预制膜、线或者其他形状的结构而言，其处理的方法较为相近，因此本具体实施例以碳纳米管预制线中的扭转的碳纳米管线为例进行说明。

[0059] 选择图 6 所示的扭转的碳纳米管线放置于一真空环境中，所述真空环境中的气压小于等于  $5 \times 10^{-5}$  帕。通过一激光对所述扭转的碳纳米管线进行激光扫描处理，所述激光的扫描功率大致为 30 瓦，所述激光的扫描频率大致为 50 毫米每秒。

[0060] 请参阅图 7，为热处理后得到的碳纳米管线，对比图 6 与图 7，发现碳纳米管结构与碳纳米管预制结构通过扫描电镜照片看，在外观上的区别并不大。请参阅图 8，分别获取图 6 中的扭转的碳纳米管线及图 7 中的碳纳米管线的拉曼光谱并进行对比形成一拉曼光谱对比图。从图中可以看出，经过热处理后，所述碳纳米管线的 G 峰相较扭转的碳纳米管线明显变强，D 峰相较非扭转碳纳米管线明显减弱。证明经过热处理后，碳纳米管线中的碳纳米管的缺陷相较于扭转的碳纳米管线变少，石墨化程度较好。进一步地，请参见图 9，为所述碳纳米管线与扭转的碳纳米管线沿延伸方向所得到的测力曲线对比图。从图中可以看出，经过热处理后，所述碳纳米管线的拉伸强度较所述扭转的碳纳米管线提高约 20%，杨氏模量提高约 50%。这是由于所述扭转的碳纳米管线中相邻的碳纳米管之间的距离大多在 0.2 纳米在 9 纳米之间，而碳碳键如  $Sp^2$ ， $Sp^3$  键的键长大致在 1.4 埃左右。因此，在热处理时，相邻的碳纳米管之间容易在晶格重组时形成碳碳键，尤其是相邻的碳纳米管之间的距离小于 1 纳米时产生碳碳键的概率更大。可以理解，由于相邻的碳纳米管之间通过碳碳键结合形成的结合力将大于相邻的碳纳米管之间通过范德华力结合形成的结合力，因此，所述碳纳米管线的机械性能优于所述扭转的碳纳米管线的机械性能。

[0061] 另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化，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之内。

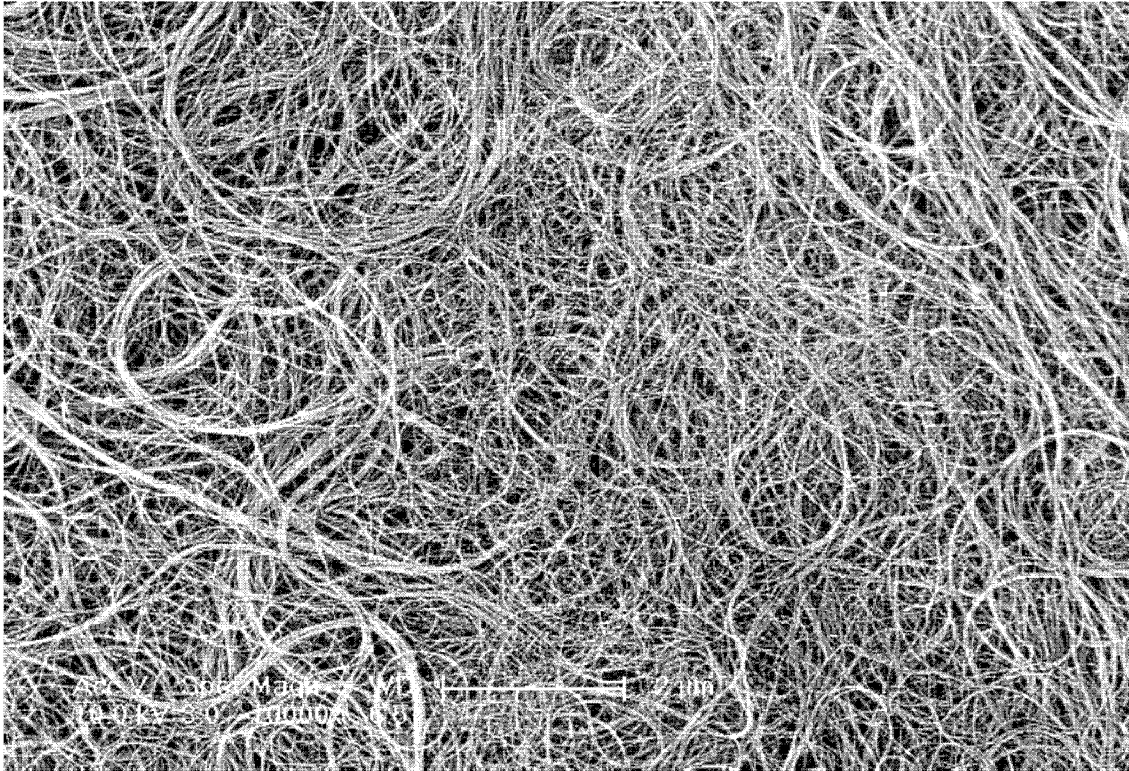


图 1

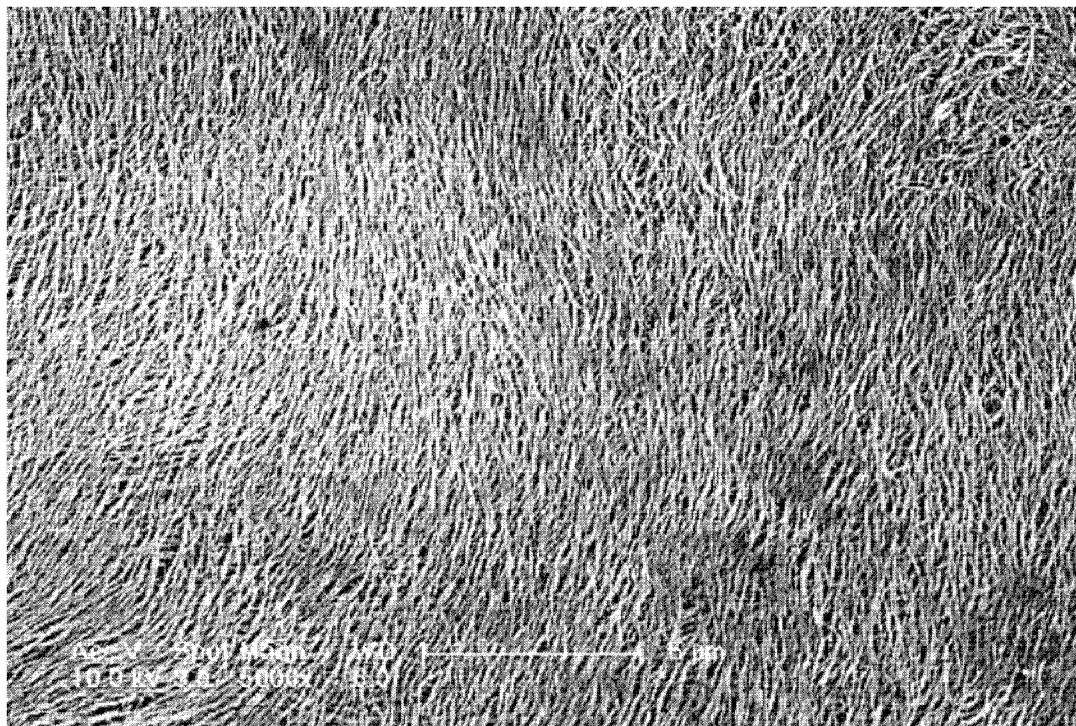


图 2

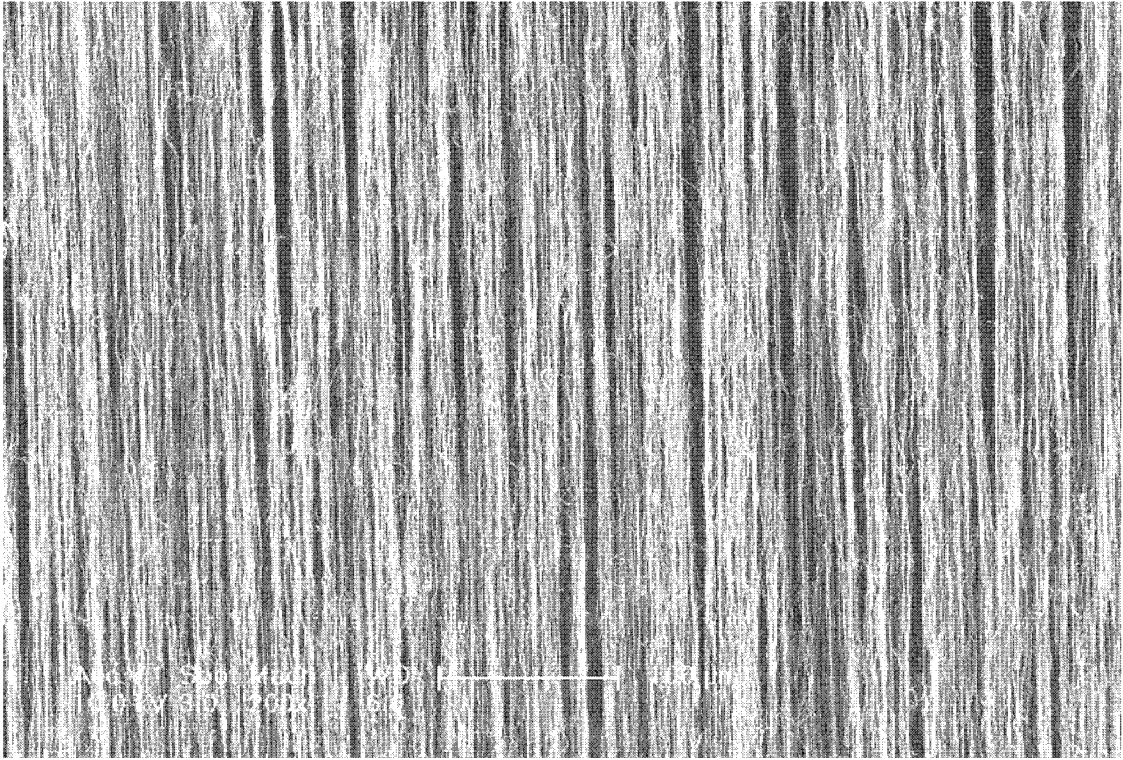


图 3

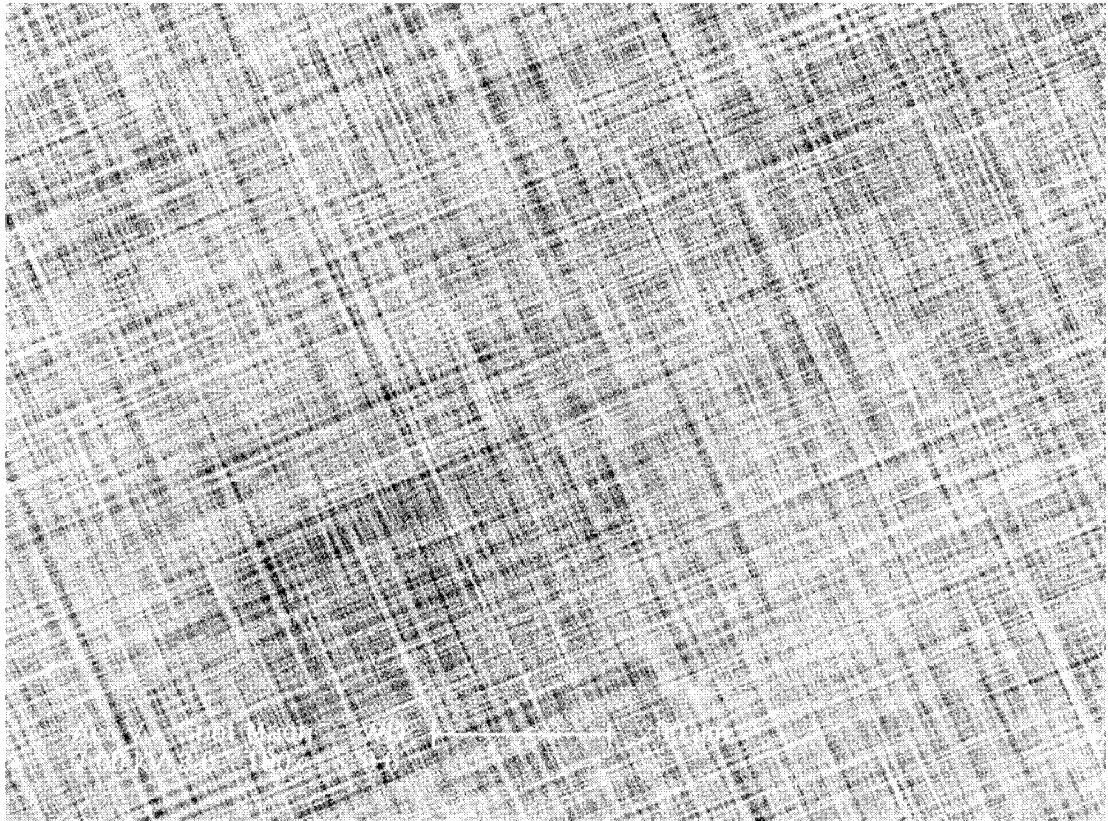


图 4



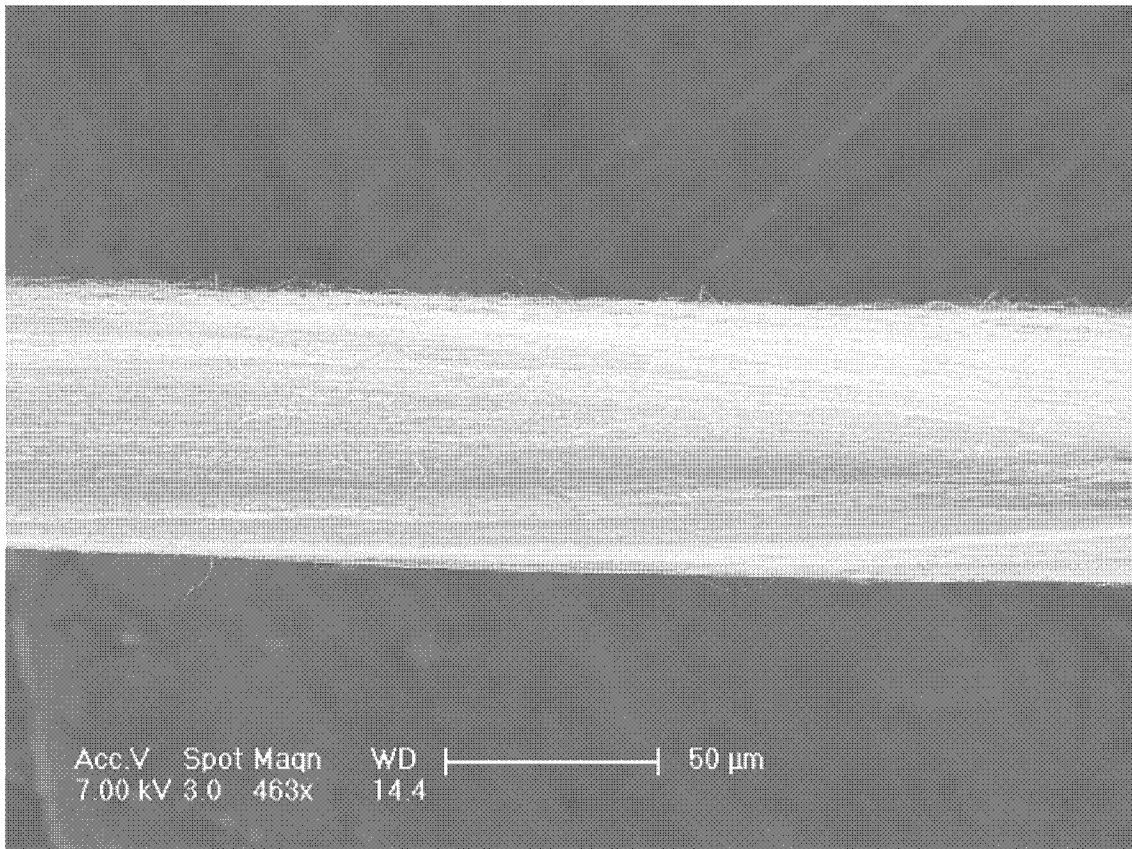


图 5

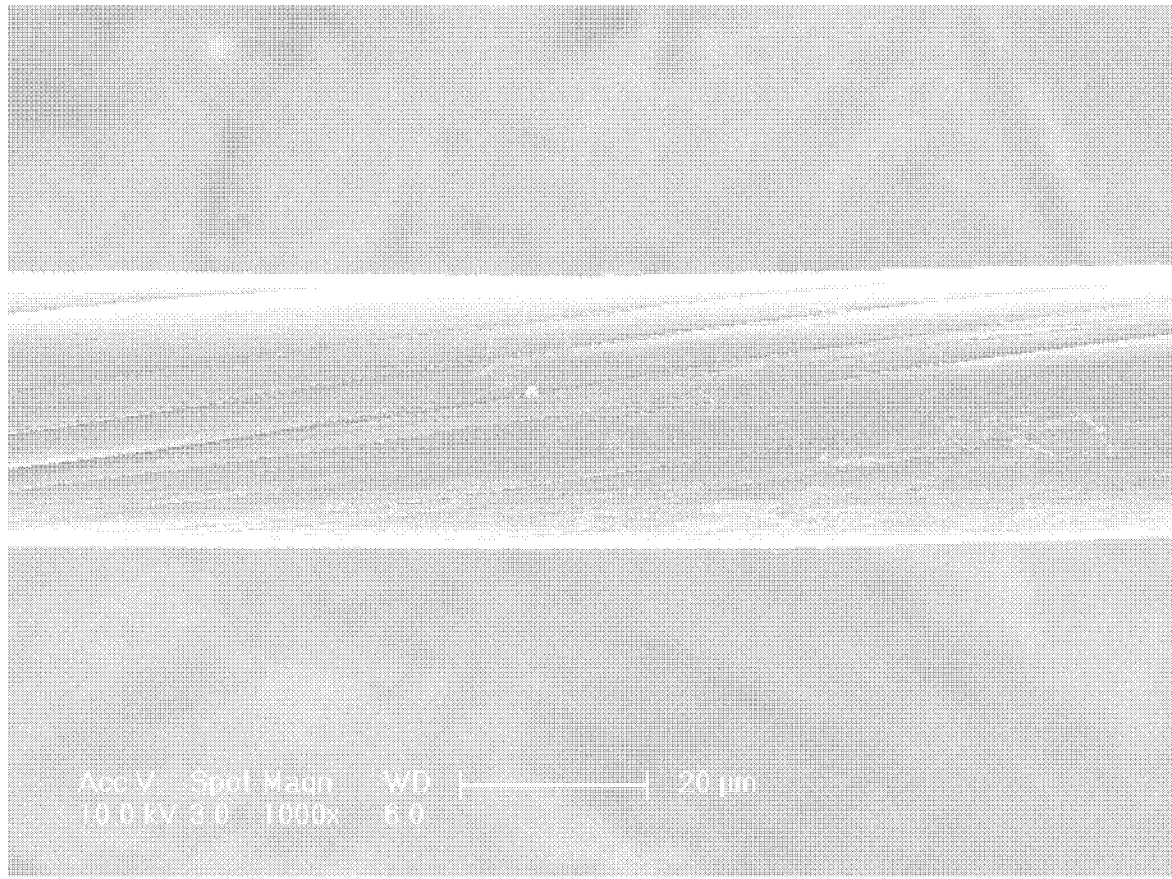


图 6

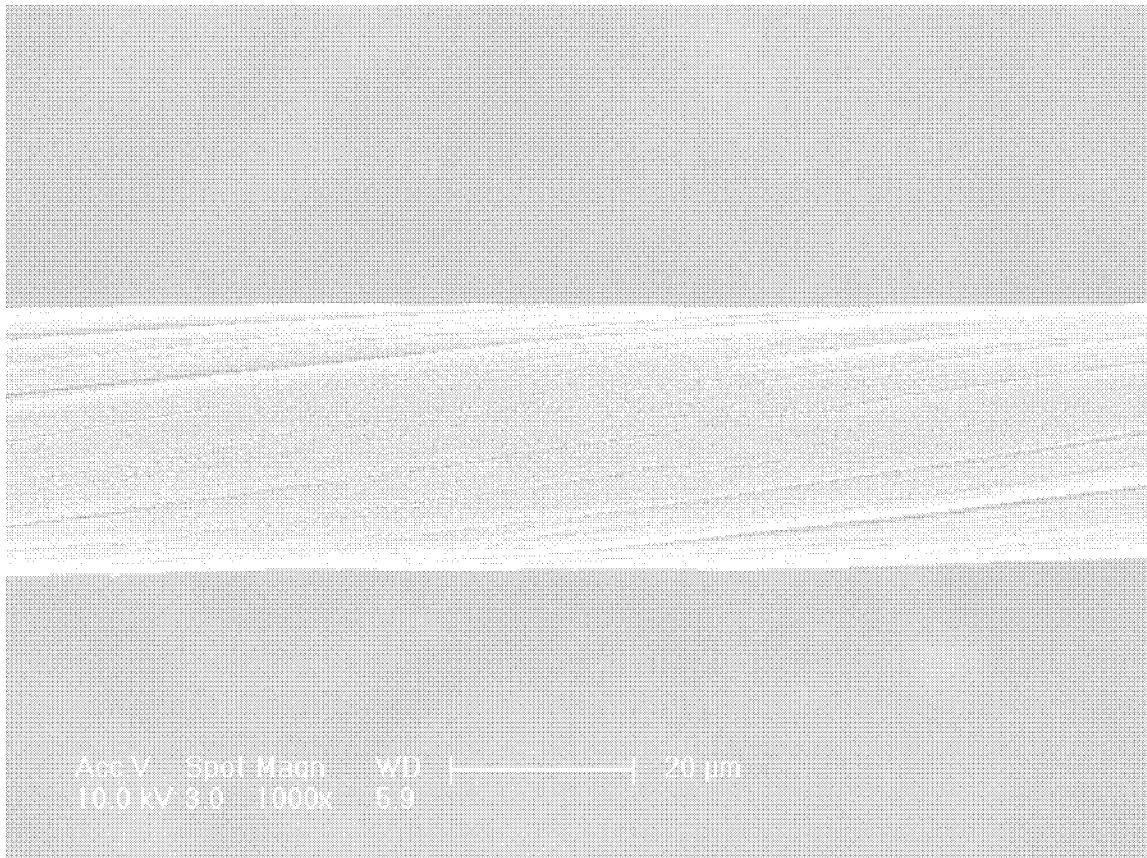


图 7

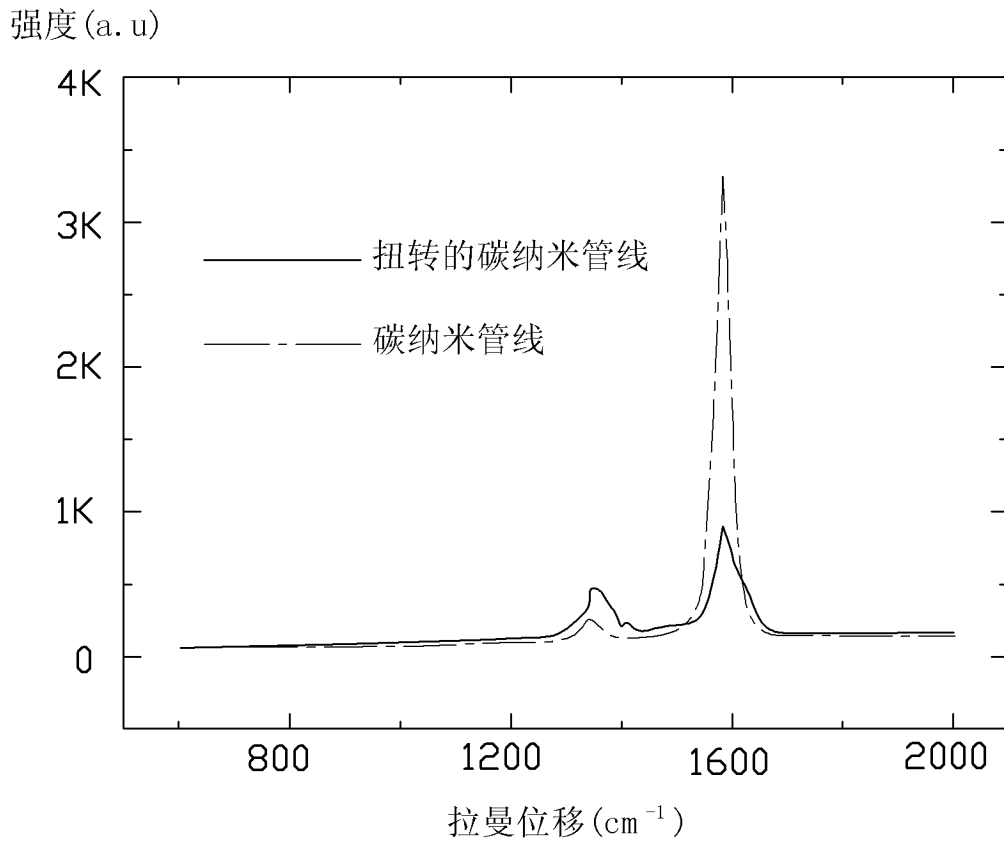


图 8



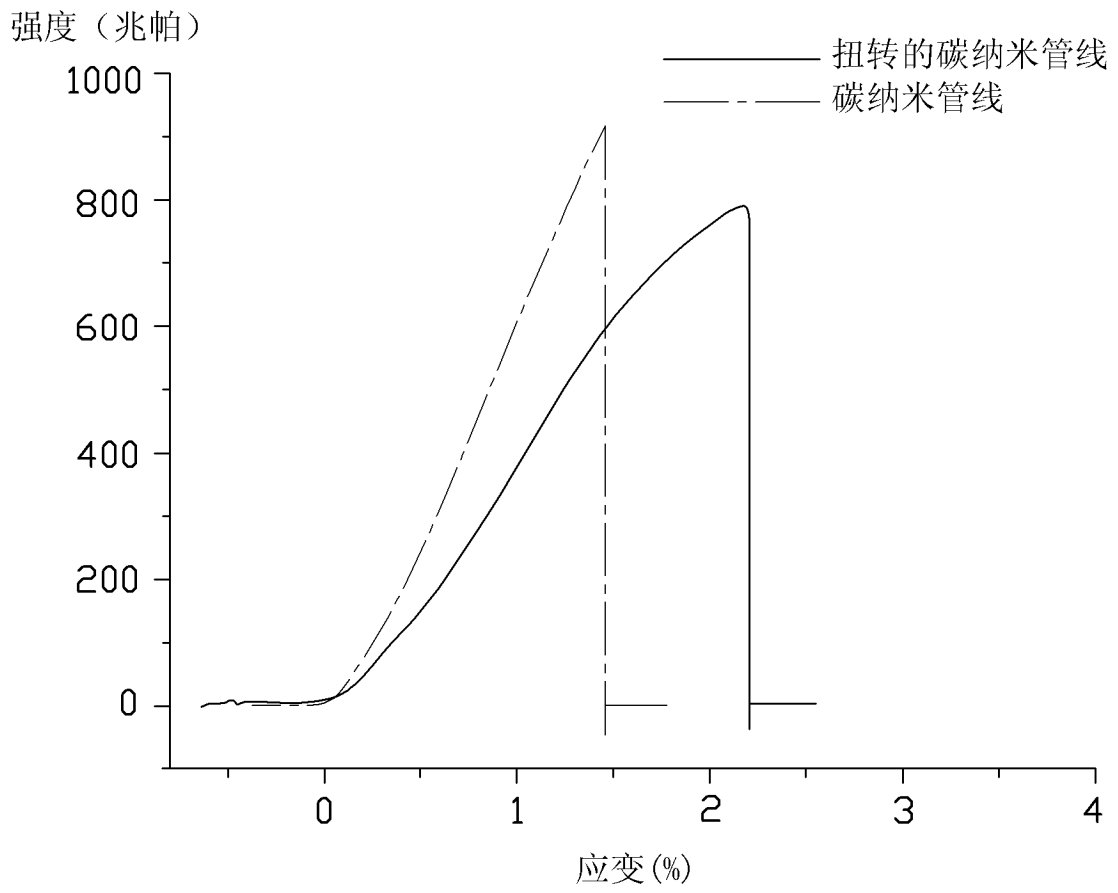


图 9