



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1953935 B

(45) 授权公告日 2010. 05. 05

(21) 申请号 200580015469. 1

(22) 申请日 2005. 05. 13

(30) 优先权数据

60/571, 022 2004. 05. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 11. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/005293 2005. 05. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02005/113432 EN 2005. 12. 01

(73) 专利权人 索尼德国有限责任公司

地址 德国科恩

(72) 发明人 W·E·福特 J·韦塞尔斯

安田章夫 J·巴杰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张轶东 赵苏林

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0153965 A1, 2003. 08. 14, 全文.

US 6420293 B1, 2002. 07. 16, 第 5 栏第 60 行
到第 62 行, 权利要求 14、23 和 25.

审查员 史卫良

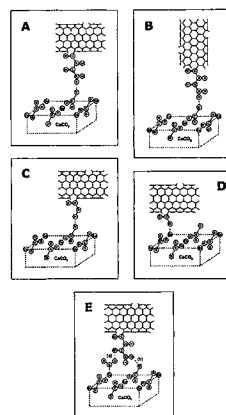
权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 29 页

(54) 发明名称

包括碳纳米管和金属碳酸盐的复合材料

(57) 摘要

本发明涉及碳纳米管复合材料、它的生产方
法和这种复合材料的应用。



1. 一种复合材料,其包括:
碳纳米管,和
Me- 碳酸盐,其中 Me 表示金属阳离子,
其中含有氧原子的官能团连接在所述碳纳米管上,这使得所述碳纳米管可以分散在极性溶剂中。
2. 根据权利要求 1 的复合材料,其中 Me 表示不同金属阳离子的混合物。
3. 根据权利要求 1 的复合材料,其中 Me 表示 Ca^{2+} 或者 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合。
4. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述碳纳米管为单壁、双壁或者多壁的碳纳米管,或者为上述碳纳米管的任意混合物。
5. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述含有氧原子的官能团是 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 或 $-\text{CONHCONH}_2$ 。
6. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述官能团位于所述碳纳米管的末端。
7. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述官能团位于所述碳纳米管的壁上。
8. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述官能团位于所述碳纳米管的末端和壁上。
9. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述碳纳米管聚集成束或者绳。
10. 根据权利要求 1 的复合材料,其中将连接有含有氧原子的官能团的所述碳纳米管与脲混合,然后将其加热至大于脲的熔点的温度。
11. 根据权利要求 10 的复合材料,其中将所述连接有含有氧原子的官能团的碳纳米管与脲混合,然后将其加热至一定温度,使得脲或者其分解产物反应而改性所述的含有氧原子的官能团,或者聚合,从而引入新官能团,这使得碳纳米管可以分散于极性溶剂中。
12. 根据权利要求 11 的复合材料,其中将醛加入到脲中,从而调节所述的改性或者聚合反应。
13. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述金属阳离子 Me 选自以下一组金属离子,该组包括: Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Bi^{3+} 。
14. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述 Me- 碳酸盐的实验式为 $(\text{Me})_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z$,其中 Me 为二价金属阳离子,而 x、y 和 z 是满足方程 $x = y+z/2$ 的整数值,包括 $z = 0$ 。
15. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述 Me- 碳酸盐是 CaCO_3 ,包括无定形或者结晶相的 CaCO_3 或者其组合。
16. 根据权利要求 1 的复合材料,其在基质上。
17. 根据权利要求 1 的复合材料,它是通过从溶液中沉淀而生产的。
18. 根据权利要求 1 的复合材料,它是通过从溶液中沉淀而生产的,所述沉淀包括以下步骤:将碳纳米管在极性溶剂中的分散体与 Me 的非碳酸盐和碳酸根离子源混合。
19. 根据权利要求 1 的复合材料,所述复合材料是通过从溶液中沉淀而生产的,所述沉淀包括以下步骤:将碳纳米管在第一极性溶剂中的分散体与 Me- 碳酸盐粉末或者 Me- 碳酸盐在第二极性溶剂中的分散体混合。
20. 根据权利要求 17 的复合材料,所述复合材料是通过从溶液中沉淀而生产的并且其被收集。
21. 根据权利要求 20 的复合材料,其中所述复合材料在收集之后被沉积在基质上。

22. 根据权利要求 21 的复合材料,所述复合材料以悬浮液的形式被沉积在基质上。
23. 根据权利要求 17 的复合材料,所述复合材料被直接从溶液中沉淀在基质上。
24. 根据权利要求 16 的复合材料,其中所述基质由选自以下的一组材料制成,该组包括玻璃、硅、金属、半金属、塑料、导电玻璃、导电聚合物、陶瓷、织物、纤维素、淀粉、牙齿、软骨、腱和骨骼。
25. 根据权利要求 16 的复合材料,其中所述基质为图案化的基质。
26. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述复合材料中的 Me- 碳酸盐被进一步处理,这种处理是通过加热将其部分或者完全转化为金属或者金属氧化物而进行的。
27. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述复合材料中的 Me- 碳酸盐被进一步处理,这种处理是通过还原将其部分或者完全转化为金属或者金属氢化物而进行的。
28. 根据权利要求 1 的复合材料,其中对所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐进行进一步处理,这种处理是通过将所述复合材料暴露于酸而使其部分或者完全转化为另一种 Me- 盐,由此形成所述的另一种 Me- 盐而进行的。
29. 根据权利要求 28 的复合材料,其中在将所述 Me- 碳酸盐转化为另一种 Me- 盐之后,对所述复合材料用极性溶剂进行处理,从而除去所述的另一种 Me- 盐。
30. 根据权利要求 28 的复合材料,它包括碳纳米管壳。
31. 根据权利要求 28 的复合材料,其中在将所述 Me- 碳酸盐转化为另一种 Me- 盐之后,对所述复合材料进行干燥。
32. 根据权利要求 31 的复合材料,其中在基质上含有至少一层碳纳米管层。
33. 根据权利要求 1 的复合材料,其中所述金属阳离子 Me 选自包括 VO^{2+} 和 UO_2^{2+} 的一组金属氧代离子。
34. 一种形成碳纳米管复合材料的方法,包括以下步骤:
- 提供碳纳米管,
 - 将碳纳米管分散于极性溶剂中,
 - 将金属阳离子和碳酸根阴离子引入到含有分散的碳纳米管的所述极性溶剂中,和
 - 共沉淀 Me- 碳酸盐和所述碳纳米管,其中 Me 表示金属阳离子,从而形成含有所述 Me- 碳酸盐的碳纳米管复合材料,
- 其中含有氧原子的官能团连接在所述碳纳米管上,这使得所述碳纳米管可以分散在极性溶剂中。
35. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 b) 通过以下步骤得以进行:赋予所述碳纳米管以能够使得碳纳米管可以分散于极性溶剂中的官能团,和将所述官能化的碳纳米管分散于所述极性溶剂中。
36. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 b) 通过以下步骤得以进行:将所述碳纳米管与脲混合并且熔化该脲,所述熔化任选地在醛的存在下进行,和随后将上述官能化的碳纳米管分散于极性溶剂中。
37. 根据权利要求 34 的方法,其中所述步骤 c) 和 d) 通过以下步骤得以进行:将 Me 的非碳酸盐溶解于含有所述官能化的碳纳米管的所述极性溶剂中,和将所得溶液暴露于气态碳酸铵或者气态氨和二氧化碳的混合物下,从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me- 碳酸盐的复合材料。

38. 根据权利要求 37 的方法,其中所述 Me 的非碳酸盐包括一价、二价或者三价金属阳离子。

39. 根据权利要求 38 的方法,其中所述 Me 的非碳酸盐为钙盐。

40. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 c) 和 d) 通过以下步骤得以进行:首先将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与一价阳离子碳酸盐或者其溶液混合,随后与 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合,或者首先将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合,随后与一价阳离子碳酸盐或者其溶液混合,其中 Me 表示金属阳离子,从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me-碳酸盐的复合材料。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中所述一价阳离子碳酸盐为 Na_2CO_3 ,而所述 Me 的非碳酸盐为 CaCl_2 。

42. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 c) 和 d) 通过以下步骤得以进行:以任何顺序将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与脲或者其溶液以及 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合,其中 Me 表示金属阳离子,随后加热上述混合所得的溶液或者分散体,来促进脲的分解,从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me-碳酸盐的复合材料。

43. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 c) 和 d) 通过以下步骤得以进行:以任何顺序将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与脲或者其溶液、Me 的非碳酸盐或者其溶液以及脲酶或者其溶液混合,其中 Me 表示金属阳离子,来促进脲的分解,从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me-碳酸盐的复合材料。

44. 根据权利要求 42 的方法,其中所述 Me 的非碳酸盐为钙盐。

45. 根据权利要求 42 的方法,其中所述 Me-碳酸盐是 CaCO_3 。

46. 根据权利要求 34 的方法,其中步骤 d) 中的所述共沉淀在基质存在下发生。

47. 一种形成碳纳米管复合材料的方法,包括以下步骤:

a) 提供碳纳米管,

b) 将所述碳纳米管分散于极性溶剂中,

c) 提供 Me-碳酸盐颗粒在极性溶剂中的分散体,

d) 将所述碳纳米管的分散体与所述 Me-碳酸盐颗粒的分散体混合,从而形成含有吸附在所述 Me-碳酸盐颗粒表面的所述碳纳米管的碳纳米管复合材料,

其中含有氧原子的官能团连接在所述碳纳米管上,这使得所述碳纳米管可以分散在极性溶剂中。

48. 根据权利要求 47 的方法,其中步骤 b) 通过以下步骤得以进行:赋予所述碳纳米管以能够使得碳纳米管可以分散于极性溶剂中的官能团,将所述官能化的碳纳米管分散于所述极性溶剂中。

49. 根据权利要求 47 的方法,其中步骤 b) 通过以下步骤得以进行:将所述碳纳米管与脲混合并且熔化脲,所述熔化任选地在醛的存在下进行,随后将上述官能化的碳纳米管分散于极性溶剂中。

50. 根据权利要求 47 的方法,其中步骤 c) 中所述 Me-碳酸盐颗粒在极性溶剂中的分散体是通过将 Me 的可溶性非碳酸盐溶液与一价阳离子的可溶性碳酸盐溶液混合而新鲜制备的。

51. 根据权利要求 50 的方法,其中所述可溶性的 Me 非碳酸盐包括一价、二价或者三价

金属阳离子。

52. 根据权利要求 51 的方法,其中所述可溶性的 Me 非碳酸盐为钙盐。

53. 根据权利要求 50 的方法,其中所述可溶性的一价阳离子碳酸盐为 Na_2CO_3 。

54. 根据权利要求 47 的方法,其中步骤 c) 中所述 Me- 碳酸盐颗粒在极性溶剂中的分散体是通过将沉淀法碳酸钙粉末分散在所述极性溶剂中而新鲜制备的。

55. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中将含有所述 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料从溶液中沉淀并且进行收集。

56. 根据权利要求 55 的方法,其中在收集之后将所述碳纳米管复合材料沉积在基质上。

57. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中将含有所述金属碳酸盐的所述碳纳米管复合材料以悬浮液的形式沉积在基质上并且使其干燥。

58. 根据权利要求 47 的方法,其中步骤 d) 中所述碳纳米管吸附到 Me- 碳酸盐颗粒上发生在基质上。

59. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中所述基质由选自以下的一组材料制成,该组包括玻璃、硅、金属、半金属、塑料、导电玻璃、导电聚合物、陶瓷、织物、纤维素、淀粉、牙齿、软骨、腱和骨骼。

60. 根据权利要求 59 的方法,其中所述基质的表面预备有通过形成配位键或者氢键而连接至 Me- 碳酸盐的官能团。

61. 根据权利要求 55 的方法,其中所述基质为图案化的基质。

62. 根据权利要求 55 的方法,其中所述基质的图案化是通过采用通过形成配位键或者氢键连接至 Me- 碳酸盐的官能团,以及不通过形成配位键或者氢键连接至 Me- 碳酸盐的官能团而进行的。

63. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中使含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料经受引起所述材料断裂的作用力。

64. 根据权利要求 55 的方法,其中使在基质上含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料经受压力,其中所述压力足以将所述碳纳米管复合材料破碎成碎块。

65. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中对含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料中的所述 Me- 碳酸盐进行进一步处理,这种处理是通过用一价阳离子的磷酸盐溶液进行热液处理而将其部分或者完全转化为碳酸化羟磷灰石而进行的。

66. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中对所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐进行进一步处理,这种处理是通过加热将其部分或者完全转化为金属或者金属氧化物而进行的。

67. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中对所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐进行进一步处理,这种处理是通过还原将其转化为金属或者金属氢化物而进行的。

68. 根据权利要求 34 或 47 的方法,其中对所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐进行进一步处理,这种处理是通过将所述复合材料暴露于酸而将其部分或者完全转化为另一种 Me- 盐,由此形成所述的 Me- 盐而进行的。

69. 根据权利要求 68 的方法,其中所述酸为水溶液。

70. 根据权利要求 68 的方法,其中所述酸为气态的酸。

71. 根据权利要求 68 的方法,其中在将所述 Me- 碳酸盐转化为另一种 Me- 盐之后,对所

述复合材料用极性溶剂进行处理,从而除去所述的另一种 Me⁻ 盐,和任选地对其进行干燥。

72. 根据权利要求 68 的方法,其中在将所述 Me⁻ 碳酸盐转化为另一种 Me⁻ 盐之后,对所述复合材料进行干燥并且随后对其用极性溶剂进行处理,从而除去所述的另一种 Me⁻ 盐。

73. 根据权利要求 68 的方法,其中所述复合材料被沉积在基质上。

74. 根据权利要求 73 的方法,其中在将所述复合材料沉积在基质上之后,将胶带施加于所述复合材料上并且随后将所述胶带除去,从而提起一些复合材料。

75. 根据权利要求 1 ~ 29 中任一项的碳纳米管复合材料,其中含有结晶 Me⁻ 碳酸盐组分。

76. 权利要求 75 的碳纳米管复合材料的用途,用作电子场致发射材料。

77. 权利要求 75 的碳纳米管复合材料的用途,用于微电子装置或者薄膜晶体管中;用于电化学装置中;用于化学或者电化学传感器中、用于接触式传感器中、用于致动器中或者用于人造肌肉中;用于导电层中;或者用于电泳油墨中。

78. 权利要求 75 的碳纳米管复合材料的用途,用于生物学装置中;用作细胞生长的支撑物;用作骨骼、牙齿或者软骨再生的支架;用作骨骼、牙齿或者软骨的替代物;用于表面处理植入的生物学材料或者装置;或者用作药物施用的胶囊。

79. 权利要求 75 的碳纳米管复合材料的应用,用作玻璃、塑料或者半导体上的透明电极。

包括碳纳米管和金属碳酸盐的复合材料

[0001] 本发明涉及碳纳米管复合材料、它的生产方法和这种复合材料的应用。

[0002] 由于具有突出的性能,比如:(1)良好的平面电导率,(2)高纵横比,(3)高化学稳定性,和(4)高机械强度,碳纳米管(CNTs)的潜在应用价值非常巨大。这些性能使得CNTs在复合材料中的应用充满希望,借此CNT组分可以改善材料性能,比如抗拉强度和电导率。已经研究的大多数复合材料都是CNTs和有机聚合物的混合物。几种CNTs与无机物质(陶瓷)复合材料已经得到了报道。在这些实例中无机组分为碳化物、氮化物、硅酸盐、磷酸盐或者金属氧化物,包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛和羟磷灰石。

[0003] 含有碳酸钙的陶瓷复合材料是广泛应用的复合材料,特别是作为生物材料。例如,珠母贝(也称为珍珠母)是含有超过95wt%碳酸钙和1~5%有机物质的天然复合材料。珠母贝具有突出的机械性能,其断裂韧性高于单独的碳酸钙组分的3000倍。珠母贝的生长及其所得结构性能和机械性能在很大程度上取决于无机组分和有机组分之间的相互作用。

[0004] 为了生产新的复合材料,人们已经付出了许多努力来模仿生物进程。用于上述试验的有机组分通常是含有极性基团的聚合物。最通常应用的极性基团是羧酸(-COOH),其可以通过与钙离子配位而结合至碳酸钙。已经证实,在碳酸钙的羧酸根氧原子和含酰胺的聚合物的-NH基团之间的氢键是合成制备结晶碳酸钙复合材料的一种替代的结合机制。还可以通过将促进或者抑制碳酸钙结晶的官能团将基质表面图案化,来选择性地生长或者沉积碳酸钙晶体。仿生复合材料具有许多应用,特别是用于医疗领域,例如用作骨骼或者牙齿替换物和用于医疗植入物的表面处理,从而使得它们具有生物相容性。

[0005] 除生物医学应用之外,预期新型的含CNT复合材料在电子器件(比如场致发射显示器(FEDs)和场效应晶体管(FETs))的研发过程中也是重要的。

[0006] 普遍认为,CNTs是一种可利用的最佳电子场致发射材料和下一代FEDs的理想替代品。两种制造FEDs阴极的一般方法是:通过化学蒸汽沉积(CVD)直接生长CNTs和沉积预合成的CNTs。CVD方法通常需要反应性环境和温度(一般 $> 800^{\circ}\text{C}$),由此使得该方法不能用于制造应用低熔点($\sim 650^{\circ}\text{C}$)玻璃基质和聚合物体系的FEDs。含有预合成CNTs的浆液挤压或者浆料丝网印刷是用于广泛场致发射极应用的相对低成本工艺,但是对于退火后浆料,公开的工艺通常需要 $> 300^{\circ}\text{C}$ 的温度。另一种工艺应用真空模铸方法沉积CNT-聚合物膜,但是该工艺需要热压以除去剩余的溶剂和防止在此薄膜中形成空隙。利用电泳沉积,同样制造了用于场致发射的CNT薄膜,但是其中需要加热至 800°C 以除去残余的溶剂。迄今为止报道的唯一室温制造CNT场致发射阴极的方法通过浸涂工艺将CNTs自组装应用到基质上,但是该方法有赖于水-基质-空气的三线处的表面相互作用,由此,其对制造条件敏感并且难于控制。

[0007] 利用常规方法制造基于CNT的FEDs的主要障碍在于要在基质和CNTs之间实现良好的电接触。较差的电接触会在CNT-基质界面产生电阻热,在发射中引起永久降解(Nilsson等人,Applied Physics Letters 79,1036(2001))。根据本发明实施方案沉积在多种导电基质上的CNTs扫描电子显微镜(SEM)测量表明,所述CNTs与基质形成了良好的电接触。

[0008] CNTs 的一种最有希望的应用涉及将它们用作 FETs 的通道。特别是,已经表明,基于低密度单壁 CNTs 的无规排列或者无规则网络的晶体管 (SWNTs) 显示了高于基于非晶态硅或者并五苯晶体管的装置性能 (Shiraishi 等人, Chemical Physics Letters 394,110(2004);Meitl 等人, Nano Letters 4,1643(2004);Zhou 等人, Nano Letters 4, 2031(2004);Hu 等人, Nano Letters 4,2513(2004);Snow 等人, Applied Physics Letters 86,033105(2005))。与反门控装置相比,将液体或者固体电解质用作门控材料可以得到改良的装置特性 (Kruger 等人, Applied Physics Letters 78,1291(2001);Rosenblatt 等人, Nano Letters 2,869(2002);Lu 等人, Nano Letters 4,623(2004))。此外,通过电力或者化学工艺修饰整体中的金属纳米管,使得半导体通道而不是金属通道支配电流传送 (Avouris, Chemical Physics 281,429(2002);Joselevich, Angewandte Chemie International Edition 43,2992(2004);Balasubramanian 等人, Nano Letters 4, 827(2004);Seidel 等人, Nano Letters 4,831(2004);Meitl 等人, Nano Letters 4, 1643(2004);Snow 等人, Applied Physics Letters 86,033105(2005);Li 和 Zhang, Carbon 43,651(2005)),和 / 或通过掺杂 (Takenobu 等人, Nature Materials 2,683(2003);Lu 等人, Nano Letters 4,623(2004);Zhou 等人, Nano Letters 4,2031(2004)),可以改良基于 CNT 的 FETs 性能。然而,要使基于 CNTs 的无规则网络的晶体管竞争优于当前基于 CMOS 的晶体管,必须要克服几个难题。这些难题中包括控制 CNTs 在网络中的位置和密度的能力。据此,本发明的目的就是提供易于制备和模仿天然存在的有机陶瓷复合材料结构的碳纳米管复合材料。本发明的目的还在于提供生产碳纳米管复合材料的方法,该方法不需要使用现有技术工艺中通常应用的特别高温就可以将碳纳米管沉积在基质上。此外,本发明的目的还在于提供碳纳米管复合材料,该碳纳米管复合材料使得碳纳米管可以在控制位置和控制密度的情况下沉积在基质上,同时还在基质和碳纳米管之间提供了良好的电接触。

[0009] 所有上述目的通过以下复合材料得到实现,所述复合材料包括:

[0010] 碳纳米管和

[0011] Me- 碳酸盐,其中 Me 表示金属阳离子,优选为二价金属阳离子。

[0012] 在一种实施方案中,Me 表示不同金属阳离子的混合物,其中优选 Me 表示 Ca^{2+} 或者 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合。

[0013] 在一种实施方案中,所述 Me- 碳酸盐不溶或者微溶于极性溶剂,其中优选所述极性溶剂为水,而所述 Me- 碳酸盐为二价阳离子的碳酸盐,优选为 CaCO_3 。优选在 25°C 下,所述 Me- 碳酸盐具有溶度积常数 K_{sp} ,其中所述 K_{sp} 取使得 $-\log K_{\text{sp}}$ 为 $+3 \sim +33$ 的值。所述溶度积常数 K_{sp} 是描述微溶盐的溶解性的实体,例如如 Atkins“Physical Chemistry”,第三版, Oxford University Press, Reprinted 1988, chapter 12.4 所描述和定义,其全部内容在此引入作为参考。

[0014] 在一种实施方案中,所述碳纳米管为单壁、双壁或者多壁的碳纳米管或者是上述纳米管的任意混合物。

[0015] 优选含有氧原子的官能团 (比如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 和 / 或 $-\text{CONHCONH}_2$) 连接在所述碳纳米管上,这些官能团使得所述碳纳米管可以溶于或者分散于极性溶剂 (比如水) 中。在此使用的术语“复合材料”是指至少两种在形式或者组成上不同的材料的三维组合,其具有分离其中组分的明显界面。由于组分集成接近分子尺度,因此本发明的具体复合材

料也可以认为是有机-无机“混杂”材料。然而,在本发明一些实施方案中提及的“复合材料”中,至少两种组分中的一种已经通过进一步的处理步骤被除去或者可能被替换了。

[0016] 术语“官能的”在此是指给予极性特性,而“官能团”在此是指给予与它们相关的分子或者物质以极性特性的原子或者原子团。在根据本发明的复合材料中,通过所述官能团给予碳纳米管的极性特性在纳米管和极性溶剂、Me-碳酸盐和基质之间提供了更强的相互作用。所述官能团可以通过官能团原子和碳纳米管原子之间的直接共价键与碳纳米管进行缔合。另外,所述官能团可以间接地与碳纳米管相缔合,其中在所述官能团的原子和非共价连接碳纳米管的分子的原子之间存在直接的共价键。

[0017] 当涉及碳纳米管在溶剂中时,在此使用的术语“可溶的”和“可分散的”以及相应的术语对“溶液”/“分散体”和“溶解”/“分散”可以互换。然而,在本文中,不应当将“溶解性”理解为是指真正的分子分散,而是可以指胶体分散或者悬浮,其中几个或者许多单个碳纳米管被缔合成所述的“绳”或者“束”。可以将这些集群进一步缠绕成二维(2D)“薄膜”和无规则互连结构的三维(3D)“席”。通过干燥,上述无规则互连结构可以形成挠性膜状材料,有时也称为“布基纸(bucky paper)”。

[0018] 当涉及适于形成根据本发明的复合材料的溶剂时,在此使用术语“极性溶剂”。所述溶剂需要具备的具体特征是其应当具有溶解碳纳米管组分的能力和不具有溶解复合材料 Me-碳酸盐组分的能力。优选的极性溶剂为水,但是能够与水混溶的极性有机溶剂通常也是适宜的。适宜的极性有机溶剂包括甲酰胺(HCONH_2)、N,N-二甲基甲酰胺($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、1-甲基-2-吡咯烷酮($-(\text{CH}_2)_3\text{CON}(\text{CH}_3)-$)、二甲基亚砷($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇,其中最后的术语是指含有一个、两个或者三个碳原子的有机醇,更具体而言,是指甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$)、乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1,3-丙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1,2-丙二醇($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$)和丙三醇($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$)。

[0019] 在一种实施方案中,使得所述碳纳米管可以溶于极性溶剂的所述含有氧原子的官能团位于碳纳米管的末端。该方案具有以下优点:有利于碳纳米管在复合材料中的端到端或者共线布置。在此使用的术语

[0020] “共线”的意思是在相同的纵轴上对准排列。

[0021] 在一种实施方案中,所述官能团位于所述碳纳米管的壁上。该方案有利于平行地或者并排地布置碳纳米管。

[0022] 在一种实施方案中,所述官能团位于所述碳纳米管的末端和壁上。

[0023] 在一种实施方案中,所述碳纳米管被聚集成束或者绳。

[0024] 优选将与含有氧原子的官能团连接的碳纳米管与脲进行混合,然后将其加热至高于脲熔点的温度,优选约 $140 \sim 160^\circ\text{C}$,更优选约 150°C 。

[0025] 在一种优选的实施方案中,将与含有氧原子的官能团连接的所述碳纳米管与脲混合,然后将其加热至使得脲或者其分解产物反应的温度,从而改性所述含有氧原子的官能团和/或聚合引入新官能团(比如 $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{CONHCONH}_2$),这使得碳纳米管可以溶于极性溶剂比如水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇中。

[0026] 在优选的实施方案中,优选将苯甲醛(比如,对-甲氧基苯甲醛)加入到脲中,从而调节所述改性和/或聚合反应。

[0027] 优选所述金属阳离子 Me 选自以下金属离子,包括: Ag^{1+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、

Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Bi^{3+} 。熟知这些金属阳离子形成不溶于极性溶剂或者仅仅微溶于其中的 Me- 碳酸盐,其中极性溶剂如上所定义。

[0028] 在一种实施方案中,所述 Me- 碳酸盐的实验式为 $(\text{Me})_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z$,其中 Me 为二价金属阳离子,优选为 Ca^{2+} 或者 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合,并且 x、y 和 z 是满足方程 $x = y+z/2$ 的整数值,包括 $z = 0$,优选其中所述 Me- 碳酸盐是 CaCO_3 。优选所述 CaCO_3 包括无定形 CaCO_3 、结晶相 CaCO_3 或者其组合。

[0029] 在一种实施方案中,所述金属阳离子 Me 选自以下,包括通式为 MO_n^{m+} 简单的单体含氧阳离子,其中 $n = 1$ 或者 2 和 $m = 1, 2$ 或者 3, 0 表示氧,和 M 表示选自 V(钒)和 U(铀)的金属。优选当 $M = V$ 时,所述含氧阳离子为 VO_2^+ (氧钒根离子),和当 $M = U$ 时,所述含氧阳离子为 UO_2^{2+} (铀酰离子)。这些离子含有 MO 单元,其中金属-氧键实质上为双键(即, $M = O$),并且其可以在多种化学反应中得到保持。金属-氧键的偶极性使得部分负电荷位于氧原子上,并且提高了金属含氧阳离子和给予氢键的基团之间形成氢键的可能性(Franczyk 等人, *Journal of the American Chemical Society* 114, 8138(1992))。此外,熟知铀酰离子与碳酸根离子(CO_3^{2-})以及羧基($-\text{COO}^-$)形成非常稳定的配合物(Franczyk 等人, *Journal of the American Chemical Society* 114, 8138(1992))。氧钒根离子也可以与多种含羧基化合物形成稳定的配合物(Selbin, *Chemical Reviews* 65, 153(1965); Garrriba 等人, *Inorganic Chemistry* 42, 3981(2003))。基于上述思考可以期望,简单的单体含氧阳离子(比如 VO_2^+ 和 UO_2^{2+})的碳酸盐化合物,可以象金属阳离子(比如 Ca^{2+})一样,与所连接的含有氧原子的官能团(比如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 和 / 或 $-\text{CONHCONH}_2$)的碳纳米管形成复合材料。

[0030] 在一种实施方案中,复合材料中的所述碳纳米管的含量为占复合材料中的固体的总重量的 0.01 ~ 10%, 优选 0.2 ~ 5%。

[0031] 优选根据本发明的复合材料在基质上。

[0032] 在优选的实施方案中,根据本发明的复合材料是通过从溶液中沉积而形成的,其中优选地将其从溶液中沉淀和收集,优选通过离心进行收集。在一种实施方案中,在收集之后,将所述复合材料沉积在基质上。

[0033] 在一种实施方案中,所述复合材料是干燥的并且所述复合材料为粉末的形式。该粉末是自由流动的,言外之意是可以对其进行倾倒。优选所述粉末的初级颗粒尺寸为 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$,其中术语“初级颗粒”是指可以通过显微学分辨的复合材料的最小颗粒。初级颗粒可以形成较大的团聚体。

[0034] 优选在离心期间,施加到所述复合材料上的向心力为 $0.1\text{N} \sim 1000\text{N}$, 优选为 $0.1\text{N} \sim 100\text{N}$, 更优选为 $0.5\text{N} \sim 50\text{N}$, 并且最优选为 $1\text{N} \sim 40\text{N}$ 。在一种实施方案中,在离心期间,施加在所述复合材料上的向心压力为 $0.01\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$, 优选 $0.01\text{MPa} \sim 4\text{MPa}$, 更优选 $0.02\text{MPa} \sim 3\text{MPa}$, 并且最优选 $0.06\text{MPa} \sim 2\text{MPa}$ 。

[0035] 在一种实施方案中,所述复合材料是通过从溶液中沉积而形成的,其中所述沉积包括以下步骤:混合碳纳米管在极性溶剂中的分散体与金属非碳酸盐和碳酸根离子源,其中所述极性溶剂优选为水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇。

[0036] 优选沉积包括以下步骤:混合碳纳米管的第一极性溶剂分散体与 Me- 碳酸盐粉末或者 Me- 碳酸盐的第二极性溶剂分散体,其中优选所述第一极性溶剂和所述第二极性溶剂

选自水和 $C_1 \sim C_3$ 醇, 并且更优选其中所述第一极性溶剂和所述第二极性溶剂相同。

[0037] 在一种实施方案中, 将所述复合材料以悬浮液的形式沉积在基质上。

[0038] 在一种实施方案中, 它被直接地从溶液中沉积在基质上。

[0039] 优选当所述复合材料为悬浮液的形式时, 其初级颗粒尺寸为 $0.1 \mu m \sim 100 \mu m$, 其中术语“初级颗粒”是指可以通过显微学分辨的复合材料的最小颗粒。所述初级粒子可以形成较大的团聚体 (“次级颗粒”)。

[0040] 优选所述基质由选自以下的材料形成, 包括玻璃、硅、半导体、金属、半金属、塑料、导电玻璃、导电聚合物、陶瓷、织物、纤维素、淀粉、牙齿、软骨、腱和骨骼。

[0041] 优选所述基质为图案化的基质。

[0042] 在一种实施方案中, 通过对所述复合材料中的 $Me-$ 碳酸盐进行进一步处理, 这种处理是通过将复合材料暴露于酸而将 $Me-$ 碳酸盐部分或者完全转化成另一种 $Me-$ 盐, 从而形成所述的 $Me-$ 盐而进行的, 其中, 优选在将所述 $Me-$ 碳酸盐转化为另一种 $Me-$ 盐之后对所述复合材料进行处理, 优选用极性溶剂 (比如水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇) 对其进行清洗, 从而除去所述的另一种盐。优选所述酸为水溶液, 更优选为无机酸, 甚至更优选为盐酸或者硫酸的水溶液。然而, 在另一种实施方案中, 所述酸为浓无机酸, 比如浓盐酸或者浓硫酸, 并且所述暴露于酸是通过暴露于酸烟而进行。

[0043] 在一种实施方案中, 已经进行了暴露于酸的所述复合材料包括碳纳米管壳, 优选所述碳纳米管壳在所有三维空间中的平均长度为 $1 \mu m \sim 100 \mu m$, 更优选为 $5 \mu m \sim 30 \mu m$ 。相信所述壳包括主要由碳纳米管组成的外部部分和主要由盐、溶剂和其它非纳米管组分组成的内部容积。通常, 这些壳显现出 $Me-$ 碳酸盐或者另一种 $Me-$ 盐 (暴露于酸之后) 的整体晶形。本发明设想上述壳可以用作以其内部容积运送物质的载体。

[0044] 在一种实施方案中, 在将所述 $Me-$ 碳酸盐转化为另一种 $Me-$ 盐之后, 对所述复合材料进行干燥, 优选在基质上对其进行干燥。优选所述干燥的复合材料包括至少一层碳纳米管层, 优选在基质上。在本文中, 有时还将所述碳纳米管层称为碳纳米管“席”。应当相信, 通过在基质上对所述壳进行干燥、压缩和压平, 从而形成“席”。

[0045] 在一种实施方案中, 通过加热将所述复合材料中的所述 $Me-$ 碳酸盐转化为金属或者金属氧化物, 来对所述复合材料中的 $Me-$ 碳酸盐进行进一步处理。

[0046] 在一种实施方案中, 通过还原将所述复合材料中的 $Me-$ 碳酸盐转化为金属或者金属氢化物, 来对所述复合材料中的 $Me-$ 碳酸盐进行进一步处理。该工艺可以直接进行或者经金属氧化物进行。

[0047] 本发明目的也通过形成碳纳米管复合材料的方法而得到了实现, 所述方法包括以下步骤:

[0048] a) 提供碳纳米管,

[0049] b) 将所述碳纳米管分散在极性溶剂中, 优选分散在水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇中

[0050] c) 将金属阳离子和碳酸盐引入到含有溶解的碳纳米管的所述极性溶剂中, 和

[0051] d) 共沉淀 $Me-$ 碳酸盐和所述碳纳米管, 其中 Me 表示金属阳离子, 优选为二价阳离子, 更优选为不同金属阳离子的混合物, 最优选为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合, 从而形成含有所述 $Me-$ 碳酸盐的碳纳米管复合材料。

[0052] 在一种实施方案中, 通过使碳纳米管具有使得碳纳米管可分散于极性溶剂中

(比如水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇, 优选为甲醇或者乙醇) 的官能团 (比如 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 和 / 或 $-CONHCONH_2$) 和将所述官能化的碳纳米管分散于所述极性溶剂中, 步骤 b) 得以进行。

[0053] 优选地, 通过将所述碳纳米管与脲混合并且熔化脲, 所述熔化优选在醛 (优选苯甲醛, 比如对-甲氧基苯甲醛) 存在下进行, 和随后将所述官能化的碳纳米管分散于极性溶剂 (比如水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇, 优选为甲醇或者乙醇) 中, 步骤 b) 得以进行。

[0054] 在一种实施方案中, 通过将 Me 的非碳酸盐溶解于含有所述官能化的碳纳米管的所述极性溶剂中和将所述溶液暴露于气态碳酸铵、或者气态氨和二氧化碳的混合物, 从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me- 碳酸盐的复合材料, 步骤 c) 和 d) 得以进行。

[0055] 优选所述 Me 的非碳酸盐包括一价、二价或者三价阳离子, 更优选二价阳离子, 更优选 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合, 其中优选所述 Me 的非碳酸盐为钙盐, 优选为 $CaCl_2$ 。

[0056] 在一种实施方案中, 通过将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体首先与一价阳离子碳酸盐或者其溶液混合, 随后使其与 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合, 或者将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体首先与 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合, 随后使其与一价金属阳离子碳酸盐或者其溶液混合, 其中 Me 表示阳离子, 优选二价阳离子, 更优选 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合, 从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me- 碳酸盐的复合材料, 步骤 c) 和 d) 得以进行。

[0057] 优选所述一价阳离子碳酸盐是 Na_2CO_3 并且所述 Me 的非碳酸盐是 $CaCl_2$ 。

[0058] 在另一种实施方案中, 通过以任意顺序将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与脲或者其溶液以及 Me 的非碳酸盐或者其溶液混合, 其中 Me 表示金属阳离子, 优选二价阳离子, 更优选 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的混合物, 并且随后对上述混合所得的所述溶液或者分散体进行加热以促进脲的分解, 从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me- 碳酸盐的复合材料, 步骤 c) 和 d) 得以进行。

[0059] 在一种实施方案中, 通过以任意顺序将所述碳纳米管在极性溶剂中的分散体与脲或者其溶液、Me 的非碳酸盐或者其溶液 (其中 Me 表示金属阳离子, 优选二价阳离子, 更优选 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的混合物) 和脲酶或者其溶液混合以促进脲的分解, 从而共沉淀含有所述碳纳米管和所述 Me- 碳酸盐的复合材料, 步骤 c) 和 d) 得以进行。

[0060] 优选所述 Me- 碳酸盐为 $CaCO_3$ 并且所述 Me 非碳酸盐为 $CaCl_2$ 。

[0061] 在一种实施方案中, 所述 Me- 碳酸盐和所述碳纳米管的共沉淀在基质存在下发生。

[0062] 本发明的目的还通过形成碳纳米管复合材料的方法得到了实现, 所述方法包括以下步骤:

[0063] a) 提供碳纳米管,

[0064] b) 将碳纳米管分散于极性溶剂中, 优选分散在水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇中,

[0065] c) 提供 Me- 碳酸盐颗粒 (优选细碎的 Me- 碳酸盐颗粒) 在极性溶剂中的分散体, 所述极性溶剂优选为水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇,

[0066] d) 将所述碳纳米管的分散体与所述 Me- 碳酸盐颗粒的分散体混合, 从而形成含有吸附在所述 Me- 碳酸盐颗粒表面的所述碳纳米管的碳纳米管复合材料。

[0067] 在一种实施方案中, 通过赋予所述碳纳米管以能够使得碳纳米管可分散于极性溶剂 (比如水或者 $C_1 \sim C_3$ 醇, 优选甲醇或者乙醇) 中的官能团 (比如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-CONH_2$ 和 /

或 $-\text{CONHCONH}_2$), 并且将所述官能化的碳纳米管分散在所述极性溶剂中, 步骤 b) 得以进行。

[0068] 优选通过将所述碳纳米管与脲混合并且熔化脲 (所述熔化任选地在醛, 优选苯甲醛比如对-甲氧基苯甲醛的存在下进行), 以及随后将上述官能化的碳纳米管分散于极性溶剂 (比如水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇, 优选甲醇或者乙醇) 中, 步骤 b) 得以进行。

[0069] 在一种实施方案中, 在步骤 c) 中所述 Me- 碳酸盐颗粒在极性溶剂中的分散体是通过混合可溶性 Me 非碳酸盐溶液与可溶性一价阳离子碳酸盐溶液而新鲜制备的, 其中两种溶液的溶剂优选都为水。

[0070] 优选所述可溶性 Me 非碳酸盐包括一价、二价或者三价金属阳离子, 更优选为二价阳离子, 更优选为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的组合。

[0071] 在一种实施方案中, 所述可溶性 Me 非碳酸盐为钙盐, 优选为 CaCl_2 。

[0072] 优选所述可溶性一价阳离子碳酸盐为 Na_2CO_3 。

[0073] 在一种实施方案中, 步骤 c) 中的所述 Me- 碳酸盐颗粒在极性溶剂中的分散体是通过将沉淀的碳酸钙粉末分散于所述极性溶剂 (优选为水) 而新鲜制备的。

[0074] 在一种实施方案中, 将含有所述 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料从溶液中沉淀和收集, 优选通过离心进行沉淀和收集。在一种实施方案中, 在收集之后, 将所述复合材料沉积在基质上。在优选的实施方案中, 施加于所述复合材料上的向心力和 / 或向心压力如上所列出。

[0075] 优选, 将含有所述金属碳酸盐的所述碳纳米管复合材料以悬浮液的形式沉积在基质上并且使其干燥。

[0076] 在一种实施方案中, 步骤 d) 中所述的碳纳米管向 Me- 碳酸盐颗粒的吸附发生于基质上。

[0077] 在一种实施方案中, 所述基质由选自以下的材料形成, 包括玻璃、硅、半导体、金属、半金属、塑料、导电玻璃、导电聚合物、陶瓷、织物、纤维素、淀粉、牙齿、软骨、腱和骨骼。

[0078] 优选所述基质的表面填充有通过形成配位键和 / 或氢键键合 Me- 碳酸盐的官能团, 优选为 $-\text{COOH}$ 基团。

[0079] 更优选所述基质为图案化的基质, 其中优选所述基质的图案化是采用通过形成配位键和 / 或氢键与 Me- 碳酸盐连接的官能团 (优选为 $-\text{COOH}$ 基团) 和不能通过形成配位键和 / 或氢键与 Me- 碳酸盐连接的官能团 (优选为 $-\text{CH}_3$ 基团) 而进行的。

[0080] 在一种实施方案中, 使含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料受力, 使得所述材料断裂, 优选通过研磨、通过应用作用力或者超声、或者通过热冲击使其受力, 其中, 优选使基质上的含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料经受足以将所述碳纳米管复合材料破碎成片断的压力。

[0081] 为了破碎所述复合材料而施加的压力可以由本领域熟练技术人员容易地进行确定, 不需要进行过度试验。通常具有可以通过人工施加的强度的压力满足上述要求。

[0082] 在一种实施方案中, 通过采用一价阳离子磷酸盐溶液 (优选磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 进行水热处理, 将含有 Me- 碳酸盐的所述碳纳米管复合材料中的 Me- 碳酸盐部分或者完全转化为碳化羟基磷灰石, 来对 Me- 碳酸盐进行进一步处理。

[0083] 在一种实施方案中, 通过加热使所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐部分或者完全转化为金属或者金属氧化物, 来进一步处理所述 Me- 碳酸盐。通常熟知 Me- 碳酸盐可以受

热分解成金属氧化物和二氧化碳。例如, Ag_2CO_3 在约 220°C 时分解成 Ag_2O 和 CO_2 , 在温度更高时形成金属 Ag (Merck Index 12th ed., #8650)。所述金属氧化物或者金属可以用于催化剂、传感器、光学装置等, 其可以与热处理的复合材料中的碳纳米管的优越性能结合起来。

[0084] 在一种实施方案中, 通过还原将所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐部分或者完全转化为金属或者金属氢化物, 来进一步处理所述的 Me- 碳酸盐。所述还原可以直接进行或者经金属氧化物进行。通过还原进行的上述转化作用的反应产物可以用作催化剂或者用作电化学装置的阳极或阴极材料, 所述电化学装置比如是电池、燃料电池或者电容器。所述还原可以通过, 例如, 在高温和 / 或高压下应用氢气而得到实现。所述还原通常为本领域熟练技术人员所熟知的。

[0085] 在一种实施方案中, 通过将所述复合材料暴露于酸而将所述复合材料中的所述 Me- 碳酸盐部分或者完全转化为另一种 Me- 盐而对其进行进一步处理, 从而形成所述 Me- 盐, 其中优选所述酸为无机酸 (比如盐酸、硫酸、硝酸或者高氯酸) 或者 pKa 小于 2 的有机酸 (比如三氟乙酸或者甲苯磺酸), 以将全部或者部分所述 Me- 碳酸盐组分分解, 其中, 优选在暴露于酸之后对所述碳纳米管复合材料进行处理, 优选用水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇对其进行冲洗。在一些实施方案中, 所述酸为浓酸, 以及暴露于酸是通过暴露于酸烟而得以进行的。在其它实施方案中, 所述酸为水溶液。

[0086] 在一种实施方案中, 在将所述 Me- 碳酸盐转化为另一种 Me- 盐之后, 对所述复合材料进行处理, 优选极性溶剂 (比如水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇) 对其进行冲洗并且任选地对其进行干燥, 或者对所述复合材料进行干燥和处理, 优选极性溶剂 (比如水或者 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇) 对其进行冲洗, 从而除去所述的其它 Me- 盐。

[0087] 优选暴露于酸的时间为 0.1 ~ 60 分钟, 优选为 1 ~ 10 分钟。

[0088] 在一种实施方案中, 所述酸为水溶液, 优选为盐酸或者硫酸水溶液。在一种实施方案中, 所述酸为气体, 优选为气体氢氯酸。

[0089] 在一种实施方案中, 所述复合材料被沉积在基质上, 其中优选在将所述复合材料沉积在基质上之后, 将胶带应用于所述复合材料, 随后再将其除去, 从而提起一些复合材料。优选经受胶带应用和随后提起胶带的所述复合材料至少部分剩余在所述基质上, 并且包括相对于基质垂直定向的垂直方向碳纳米管束。在优选的实施方案中, 垂直方向的纳米管束的密度是使得相邻的垂直方向纳米管束之间的平均距离大约与它们的平均长度相等尺寸的密度。

[0090] 更优选在暴露于酸之后, 将胶带应用至所述碳纳米管复合材料上以及再将其除去, 从而提起一些复合材料。

[0091] 本发明目的还通过根据本发明方法形成的碳纳米管复合材料得到了实现, 优选通过涉及基质的方法、或者备选地通过涉及施加作用力使得材料断裂的方法、或者另外通过涉及随后对 Me- 碳酸盐进行转化的方法、或者另外通过涉及进行酸处理的方法、或者通过涉及上述步骤任意组合的方法。

[0092] 在优选的实施方案中, 根据本发明的碳纳米管复合材料含有结晶 Me- 碳酸盐组分。

[0093] 本发明目的还通过将根据本发明的碳纳米管复合材料用作各种应用的电子源而得到实现, 所述应用比如是平板显示器、真空荧光显示器、并联电子束显微术、纳米光刻技

术、气体离子化传感器、便携式 X 射线管和致密微波放大器。本发明目的还通过将根据本发明的碳纳米管复合材料用于以下应用而得到实现，其用作导电涂层、用作发光元件、或者用于微电子器件中、用于电化学装置（比如电池、燃料电池或者电容器）中、用于传感器（优选化学或者电化学传感器、或者接触式传感器）中、用于致动器中、用于硬组织或者软组织替换的生物医学装置中、和 / 或用作生物学细胞生长的支撑物，优选用于骨骼或者牙齿替换物、用于神经元生长、或者用于人工肌肉中、用于导电层中、用于电泳油墨中、用作骨骼、牙齿或者软骨再生的支架、或者用于表面处理植入的生物医学材料或者装置。

[0094] 本发明的发明人吃惊地发现，通过应用共沉积工艺可以形成碳纳米管复合材料，所述复合材料另外还含有金属碳酸盐。本发明发明人还惊人地发现，通过应用吸附工艺可以形成碳纳米管复合材料，所述复合材料另外还含有金属碳酸盐。进行所述共沉积作用的一个先决条件是预先使碳纳米管可以溶于极性溶剂（比如水溶液）中，该增溶作用可以通过赋予碳纳米管以极性官能团而得到实现。一种实现所述官能化的方法是熔脲工艺，例如，如欧洲专利申请 EP 02 027 863.6 和 PCT 申请 PCT/EP03/10600 中所述。其全部内容在此引入作为参考。

[0095] 用于增溶碳纳米管的熔脲工艺可以产生与含有氧原子和氮原子的极性有机官能团连接的纳米管，所述极性有机官能团包括酰胺、脲和 / 或氨基甲酸酯基团。这些使得纳米管可以溶于极性溶剂（比如水和甲醇）的基团，可以经碳酸钙羧酸根阴离子和酰胺和 / 或脲官能团 NH 基团之间的氢键键合，以与 Ueyama 等人研究的聚合物 (Macromolecules 34, 2607 (2001)) 相似的方式与碳酸钙发生相互作用。由以下提供的实施例获得的结果表明，经熔脲处理的 CNTs 和碳酸钙结晶复合材料可以通过简单共沉积或者吸附工艺容易地获得。CNT-CaCO₃ 结晶复合材料的形成代表了经自组装浓缩和组织 CNTs 的新方法。因为个体颗粒包括通过沉积获得的粉末，因此可以通过例如机械或者电泳装置单独对它们进行操纵和定位。本发明的发明人预期所述复合材料还可以在图案化的基质上的选定位置进行生长或者沉积，类似于 Aizenberg 等人 (Nature 398, 495 (1999) ; Journal of the American Chemical Society 121, 4500 (1999) ; Science 299, 1205 (2003)) 和 Han 等人 (Langmuir 18, 182 (2002)) 试验所表明的方式。上述复合材料可以用于医疗或者生物医学应用中，比如用于组织设计或者用作生物学细胞生长的支撑物。所述 CaCO₃ 组分可以通过，例如，用酸处理复合材料而容易地得到部分或者完全除去。此外，本发明的发明人预期保持组成结构的剩余 CNT 组件或者网络可以用作多种应用的部件，包括薄膜晶体管、传感器、和燃料电池、电池以及电容器的电极。本发明的发明人在此证明，经低温工艺将 CNT-CaCO₃ 结晶复合材料用于制造场致发射装置的阴极适用于玻璃和聚合物基质。

[0096] 优选实施方案（本发明的最佳方式）

[0097] 根据优选的实施方案，含有碳纳米管 (CNTs) 和碳酸钙 (CaCO₃) 的结晶复合材料是以三种方法进行制备的：

[0098] 1、将氯化钙和 CNTs 的水溶液分散体暴露于气体碳酸铵。通过离心对沉淀的复合材料进行收集，并且沉淀的复合材料包括结晶碳酸钙和 CNTs。

[0099] 2、将碳酸钠水溶液与氯化钙水溶液混合，从而形成含有无定形碳酸钙的微粒，然后将 CNTs 的水分散体加入其中。通过离心对沉淀的复合材料进行收集，并且沉淀的复合材料包括结晶碳酸钙和 CNTs。

[0100] 3、将 CNTs 的水分散体与沉积的碳酸钙粉末的水悬浮液混合。通过离心对复合材料进行收集,并且沉淀的复合材料包括结晶碳酸钙和 CNTs。

[0101] 所述碳纳米管的结晶复合材料先前还没有被描述过,其具有多种技术应用,在这些应用中应用如制备所得的复合材料或者经化学转化之后的复合材料。特别是,显示电子场致发射的阴极是通过以下方法制备的:1) 从溶液中沉淀 CNT-CaCO₃ 复合材料,2) 将沉淀沉积在导电基质上,和 3) 用胶带处理基质表面,从而除去复合材料的松散粘结部分和提起仍然附着于基质表面的 CNTs。沉淀步骤 1) 可以涉及离心作用。此外,在进行步骤 3) 胶带处理之前,所述工艺可以包括将所述复合材料暴露于酸从而分解全部或者部分 CaCO₃ 组分的另外步骤。此外,在酸处理之后和步骤 3) 胶带处理之前,可以对所述基质进行干燥工艺(例如,加热和/或真空)。

[0102] 在此使用的术语“碳纳米管”通常是表示优选在各个末端端接半球形盖的中空石墨碳管。其方向是可变的。单壁碳纳米管(SWNTs)的直径为 4 埃(A)至几纳米(nm),并且其长度可以为数微米(μm)或者更长。SWNTs 一般并排聚集成通常称为“绳”或者“束”的绳状结构。多壁碳纳米管(MWNTs)含有多于一层形成管的同心碳层。根据本发明的碳纳米管可以为 SWNTs、MWNTs、双壁碳纳米管(DWNTs)、多壁碳纳米管(FWNTs)、布基管、碳丝及其组合。所述碳纳米管可以通过本领域熟练技术人员熟知的工艺制造,并且可以任选地对它们进行进一步纯化。所述碳纳米管可以显示出不同的电性质(取决于围绕管的石墨结构螺旋的方式以及其它制作方式),并且可以为绝缘的、半导电的或者导电的(金属或者半金属)。在一些实施方案中,所述碳纳米管被化学改性和/或官能化。

[0103] 在此使用的缩略语 SWNT 意指表示单壁碳纳米管。在此使用的缩略语 U-SWNT 意指表示已经经受了脲熔化物并且由此被溶液化的单壁碳纳米管。在此使用的术语 UA-SWNT 意指表示经受了脲熔化物的单壁碳纳米管,其中苯甲醛(优选对-甲氧基苯甲醛)存在于脲熔化物中。

[0104] 通常而言,在此使用的术语“复合材料”意指表示包括几种组分材料;然而,它还意图包括那些由于其它事件或者反应而使得其中一种或者几种组分转化为其它物质或者消失的材料,由此其中可能仅仅留下一组分。例如,根据本发明的复合材料还可以是仅仅包括碳纳米管的材料,其中 Me- 碳酸盐组分可能最初或者在同一阶段存在,但是随后由于蒸发或者燃烧或者用酸处理而消失。

[0105] 根据本发明,优选含有氧原子的官能团(比如羧酸(-COOH)和醇/酚(-OH)基团)连接在碳纳米管上。涉及氧化剂/氧化条件的纯化碳纳米管的通用方法,比如回流硝酸或者在空气中加热,使得所述含氧官能团通过化学改性纳米管而得到形成,特别是在末端和侧壁的缺陷处形成。所述官能团比如是那些也可以间接附着至碳纳米管的官能团,即,通过含官能团化合物的非共价吸附附着。熟知吸附到碳纳米管侧壁的化合物包括平面芳香分子(萘衍生物、卟啉衍生物等)、聚合物(聚对苯乙炔、聚乙烯醇等)和表面活性剂(十二烷基磺酸钠、两亲肽(Dieckmann 等人, *Journal of the American Chemical Society* 125, 1770 (2003))等)。将含氧官能团引入到碳纳米管上的第三种方法是使用试剂比如氮宾或者重氮衍生物对其进行共价连接。可以获得数篇概述了将官能团附着至碳纳米管的多种方法的综述(Sun 等人, *Accounts of Chemical Research* 35, 1096 (2002); Niyogi 等人, *Accounts of Chemical Research* 35, 1105 (2002); Hirsch, *Angewandte*

ChemieInternational Edition 41,1853(2002);Bahr 和 Tour, Journal ofMaterials Chemistry 12,1952(2002))。

[0106] 基于以下两个理由,比如 $-COOH$ 和 $-OH$ 的官能团可以合宜地用于实现本发明。所述基团为合宜基团的一个理由是它们改良碳纳米管在水溶液或者有机溶剂中的溶解性。在上下文中,不必将“溶解性”理解为真正的分子分散,而是可以指其中几个或者许多个体碳纳米管被缔合成称为“束”或者“绳”的胶体分散体。不过,至少所述束外表面上的碳纳米管官能团可以接近离子或者其它分子。

[0107] 所述含氧原子官能团合宜于实现本发明的另一原因在于,它们可以在复合材料中起将碳纳米管连接至金属碳酸盐的桥的作用。不希望受任何理论限制,当生产含金属碳酸盐的碳纳米管复合材料时,可以设想存在两种可以独立发生或者同时发生的方案。在一种方案中,通过纳米管吸附金属离子,导致金属离子以高的局部浓度存在于纳米管表面,从而促进了金属碳酸盐的局部表面沉积。在另一方案中,纳米管连接在已经在溶剂本体中得到成核的金属碳酸盐或者微晶上。但是不论在何种情形中,所述纳米管都由于其持续生长而掺进了金属碳酸盐基体中,形成了复合材料。最终,当含有复合材料的颗粒尺寸足够大时,颗粒就会沉淀出来。发明人提及的总体工艺,即将金属碳酸盐表面沉积在碳纳米管上和/或将碳纳米管吸附在金属碳酸盐颗粒或者微晶上,随后将碳纳米管掺入金属碳酸盐基体上,然后以“共沉淀”的形式沉淀所述复合材料。应当认识到,在共沉淀期间,金属碳酸盐组分最初可以不必形成为热力学最有利的相,但是由于时间或者外力(比如加热或者压力,比如离心作用期间的向心力)的结果,其可以随后转变成更稳定的相。

[0108] 在本发明的第三实施方案中,将碳纳米管加入到处于热力学稳定相的含有金属碳酸盐颗粒的悬浮液中。由于纳米管上含有氧原子的官能团和金属碳酸盐表面的相互作用,碳纳米管吸附在金属碳酸盐颗粒上,从而形成含有金属碳酸盐和纳米管的复合材料。

[0109] 形成稳定的碳酸盐化合物的金属离子通常倾向于与富含氧的配体形成它们最稳定的化合物。“硬软酸碱”(HSAB)理论(Pearson, Journal of the American Chemical Society 85,3533(1963))指出,金属离子和配体可以根据它们的极化度分类为“硬或者软”;硬(不可极化的)金属离子强烈连接至硬配体上,并且反之亦然。硬金属离子具有相对较小、致密的正电荷中心;这些包括 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。硬配体具有相对较小的、高负电荷的给体原子(键接至金属离子的原子);这些包括 O 和 N。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子对含氧配体的亲合性就是这些离子被含氧基团(比如 $-COOH$ 和 $-OH$)官能化的碳纳米管吸附的原因。同样,这也是官能化纳米管被吸附在表面含有 Me 和碳酸盐离子晶格的金属碳酸盐颗粒或者微晶上的原因。除了所述金属-配体配位键接相互作用之外,氢键也可能有助于在包括碳纳米管和 Me-碳酸盐的复合材料共沉淀期间所涉及的作用力。图解说明含氧原子官能团如何能够在根据本发明实施方案形成的复合材料中的碳纳米管和碳酸钙之间起桥接作用的示意图示于图 1 中。

[0110] 除了图 1 中所示的氢键之外,静电(库仑)相互作用也可能有助于复合材料中碳纳米管和碳酸钙之间的连接。一方面,在中性、无盐水溶液中碳纳米管倾向于带负电荷(Nagahara 等人, Applied Physics Letters 80,3826(2002)),这可能是由于水分子经电荷转移相互作用得到极化或者 $-OH \cdots \pi$ 氢键得到形成,如富勒烯簇中的情形(Andrievsky 等人, Chemical Physics Letters 364,8(2002);Chaplin,“Water Structure and

Behavior”, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>)。另一方面,当 pH 值低于零电荷点 $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 8.2$ 时,多晶碳酸钙在水中的表面电荷倾向于为正电荷 (Salinas-Nolasco 等人, *Journal of Colloid and Interface Science* 274,16(2004))。因此,在接近中性的水悬浮液中,在碳纳米管和碳酸钙之间有可能发生诱人的库仑相互作用,这有利于形成 CNT- CaCO_3 复合材料。

[0111] 在本发明的一种实施方案中,将连接有含氧原子官能团的碳纳米管与脲混合,然后将其加热至高于脲熔点的温度,优选 $\sim 150^\circ\text{C}$,其中脲的分解产物进行反应以改性所述含氧官能团和 / 或聚合以引入新的官能团 (比如 $-\text{CONH}_2$ 和 CONHCONH_2)。该方法使得碳纳米管更易溶于极性溶剂 (比如水) 中,并且另外形成了可以在碳纳米管和 Me- 碳酸盐之间起桥接作用的官能团。任选地,将醛 (优选苯甲醛,比如对 - 甲氧基苯甲醛) 加入到熔化的脲中,从而调控所述改性和 / 或聚合反应。

[0112] 优选地,所述 Me- 碳酸盐是碳酸钙 (CaCO_3)。

[0113] 无水 CaCO_3 的三种结晶形式是天然存在的,并且作为 CaCO_3 水合物的无定形形式也是天然存在的。所述三种结晶多晶型物为方解石、霰石和球霰石。碳酸钙从溶液中沉淀时形成的特定多晶型和形态取决于多种因素,包括有机分子以及其它金属离子在溶液中的存在 (Review: **CÖlfen**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8,23(2003))。通常,当 CaCO_3 从通过 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应制备的过饱和溶液中沉淀时,无定形碳酸钙 (ACC) 是形成更稳定结晶形态的前体 (Pontoni 等人, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 5123(2003))。以菱形晶体而著称的方解石,在环境条件下的热力学优于霰石和球霰石。 Mg^{2+} 的存在有利于霰石多晶型物的生长 (Raz 等人, *Advanced Materials* 12,38(2000); Meldrum 和 Hyde, *Journal of Crystal Growth* 231,544(2001)),而可与水混溶的醇 (乙醇、异丙醇、二甘醇) 的存在有利于球霰石多晶型物的生长,防止其转化为方解石 (Manoli 和 Dalas, *Journal of Crystal Growth* 218,359(2000))。

[0114] 存在多种通过从溶液中沉淀形成 CaCO_3 的方法。一般而言,它们都涉及将 Ca^{2+} 水溶性盐的水溶液与碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 源混合。并且,一般而言, Ca^{2+} - 盐的性质并非至关重要的因素,不过,如上所述,某些有机阴离子可能会影响进行沉淀的碳酸钙的晶形。

[0115] 适于通过从水溶液中沉淀形成 CaCO_3 的 Ca^{2+} 盐包括氯化物 (CaCl_2 或者其水合物)、硝酸盐 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或者其水合物)、乙酸盐 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或者其水合物) 和高氯酸盐 ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 或者其水合物)。由于氯化物、硝酸盐和高氯酸盐还微溶于 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇 (甲醇、乙醇、1- 丙醇、异丙醇等),因此根据本发明,还可以将这些醇或者醇 - 水混合物代替水用作沉淀 CaCO_3 的溶剂。然而,如上所述, $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 醇的存在可能会影响进行沉淀的碳酸钙的晶形。

[0116] 为了通过从 Ca^{2+} 的水溶性盐的水溶液中沉淀形成 CaCO_3 ,已经有数种碳酸根离子源得到了应用,它们也可以用于本发明中。一般而言,这些碳酸根离子源或者为碳酸根离子的水溶性盐,或者为 CO_2 和碱的组合。适宜的水溶性碳酸盐包括那些含有碱金属离子的碳酸盐 (例如, Na_2CO_3 (Kawano 等人, *Journal of Crystal Growth* 237-239,419(2002)) 或者含有铵离子的碳酸盐 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Dickinson 等人, *Journal of Crystal Growth* 244, 369(2002))。也可以使用相应的碳酸氢根离子 (HCO_3^-) 盐。在商业上, CaCO_3 是通过将 CO_2 鼓泡通过消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的含水浆液而进行制备的。

[0117] 另一种提供碳酸根离子的方法是通过从固体碳酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 中的蒸气扩散 (Raz 等人, *Advanced Materials* 12,38(2000))。当其蒸发时,碳酸铵可以分解成 CO_2 和氨

气。当溶于水时， CO_2 将水合形成碳酸 (H_2CO_3)，同时 NH_3 起碱的作用，从而将碳酸中和成碳酸根和 / 或碳酸氢根离子。

[0118] 包括无定形 CaCO_3 纳米颗粒的球状多孔微粒 ($4 \sim 6 \mu\text{m}$) 是通过以下方法进行制备的：在室温下，将 0.33M 的 Na_2CO_3 溶液迅速倾倒入等体积量的 0.33M 的 CaCl_2 溶液中；当将其在室温下在水中贮存过夜后， $> 80\%$ 的微粒将转化成菱形方解石微晶 (Volodkin 等人, *Biomacromolecules* 5,1962(2004))。当在氯化钙水溶液中通过经由碱催化水解碳酸二甲酯释放二氧化碳，在数分钟至数小时的时程内缓慢沉淀碳酸钙时，还可以获得无定形碳酸钙球。

[0119] 在本发明的一种实施方案中，将碳纳米管溶液加入到新近形成的含有无定形 CaCO_3 纳米颗粒的球形多孔微粒的悬浮液中。不希望受任何机制的限制，本发明的发明人认为，由于在如上所述的 CNTs 上含有氧原子的官能团与 CaCO_3 颗粒表面之间相互作用的结果，CNTs 迅速吸附到微粒上。无定形 CaCO_3 微粒自发转化成菱形的结晶 CaCO_3 颗粒，同时 CNTs 被掺入上述所得的颗粒中，形成结晶 CNT- CaCO_3 复合材料。 CaCO_3 由其无定形形式向结晶相的转化是自发发生的，因为其结晶相在热力学上更为稳定，但是外力（比如离心作用期间的向心力）的存在可以提高转化速率。通过控制悬浮液中无定形 CaCO_3 微粒和加入到所述悬浮液的溶液中 CNTs 的相对量，复合材料中 CNT 和 CaCO_3 组分之间的比例可以得到容易地控制。涉及根据此实施方案制备 CNT- CaCO_3 复合材料的工艺示意说明于图 2 中。

[0120] 另一种为沉淀 CaCO_3 提供碳酸根源的方法是分解脲 (NH_2CONH_2)。通过在 90°C 下，在脲存在下老化 (2.5 ~ 72 小时) 钙盐水溶液，可以获得霰石形式 CaCO_3 的均匀针状晶体 (Wang 等人, *Journal of Colloid and Interface Science* 218,545(1999))。在上述条件下脲分解产生 CO_2 和氨气，如上所述，这提供了碳酸根和 / 或碳酸氢根离子源。作为热分解的替代方案，脲的分解可以在室温下通过酶催化反应实现。由此，碳酸钙沉淀在 5 ~ 10 分钟内，由含 CaCl_2 (0.25 ~ 0.50M)、脲 (0.25 ~ 0.75M) 和尿素酶 (0.2 ~ 0.2mg/mL) 的溶液获得 (Sondi 和 Matijevi, *Journal of Colloid and Interface Science* 238,208(2001))。

[0121] 在本发明的一种实施方案中，在含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐的复合材料共沉淀期间，将 Mg^{2+} 离子加入到溶液中。如上所指出，在碳酸钙沉淀期间， Mg^{2+} 的存在可以调节碳酸钙沉淀的晶形和形态。如此获得的碳酸盐主要为成块的 CaCO_3 ，但是局部可能具有类似于 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的组成， $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 为通称为白云石的矿物质。

[0122] 在本发明的一种实施方案中，将碳纳米管分散体与新近制备的沉淀碳酸钙粉末的悬浮液混合，从而形成 CNT- CaCO_3 复合材料。由于如上所述 CNTs 上的极性官能团与颗粒表面之间相互作用的结果，CNTs 吸附到 CaCO_3 颗粒上。包括各种 CaCO_3 颗粒形状和尺寸的合成沉淀碳酸钙 (PCC) 都是可以市场购买到的，比如，例如梭形的 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 长的颗粒得自于 Merck KGaA (产品号码 102069) 或者立方形的 $15 \sim 40\text{nm}$ 尺寸的颗粒得自于 NanoMaterials Technology Pte Ltd (NPCC)。当制备复合材料时，通过控制悬浮液中沉淀碳酸钙和 CNTs 的相对量，复合材料中 CNT 和 CaCO_3 组分之间的比例可以得到轻易地控制。

[0123] 在本发明的一种实施方案中，将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐 (优选 CaCO_3) 的复合材料暴露于含磷酸盐的水溶液，从而形成含有碳纳米管和羟基碳酸根磷灰石 (HCA) 的复合材料。含 CaCO_3 复合材料的转化可以部分地进行或者完全进行；如果所述转化部分地发生，那么由此形成的材料就是包括碳纳米管以及 CaCO_3 和 HCA 混合物的复合材料。羟基碳

酸根磷灰石,也称为碳酸根羟磷灰石,其理想式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ 。最近,HCA 作为植入物中的生物活性材料得到了许多关注,因为它在化学组成和结构上类似于原生骨骼,并且对于支持细胞连接、增殖和分化显示了有效兼容性(Kasuga 等人, *Biomaterials* 24, 3247(2003))。当将包括碳酸钙(球霰石形式)和聚(乳酸)的复合材料浸泡在 pH 值为 7.4 和 37°C 的模拟体液(含有 2.5mM Ca^{2+} 、142mM Na^+ 、1.5mM Mg^{2+} 、5.0mM K^+ 、149mM Cl^- 、4.2mM HCO_3^- 、1.0mM HPO_4^{2-} 和 0.5mM SO_4^{2-} 、50mM 三(羟甲基)甲胺和 45mM HCl)中维持 3 小时,骨骼状的 HCA 将形成在复合材料的表面(Kasuga 等人, *Biomaterials* 24, 3247(2003))。据此,预期根据本发明的复合材料同样可以用于上述使用和应用中,从而利用其中碳纳米管的优越机械强度和化学惰性以及可能的导电性和 / 或导热性。

[0124] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3)的复合材料暴露于含磷酸盐的水溶液,从而形成含有碳纳米管和羟磷灰石的复合材料。含 CaCO_3 复合材料的转化可以是部分的或者是完全的;如果所述转化完全进行,那么由此形成的材料就是包括碳纳米管以及 CaCO_3 和羟磷灰石混合物的复合材料。与 HCA(羟基碳酸根磷灰石)相似,由于其优良的生物适应性和生物活性,羟磷灰石是另一种用于生物医学应用的广泛关注的材料。羟磷灰石的理想式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,由磷酸根完全替换碳酸钙中的碳酸根离子形成。 CaCO_3 的霰石多晶型物向羟磷灰石的转化通过以下方法得到实现,例如,将其暴露于水热条件(160 ~ 200°C 下持续 4 ~ 7 小时)下的磷酸盐水溶液中,通过溶解-重结晶装置实现(Jinawath 等人, *Materials Science and Engineering C* 22, 35(2002)),并且还可以在室温下(7 ~ 14 天)将其置于磷酸盐缓冲液中,经表面反应得到(Ni 和 Rather, *Biomaterials* 24, 4323(2003))。 CaCO_3 的方解石多晶型物向羟磷灰石的转化可以通过以下方法实现,例如在 120 ~ 160°C 下,在 H_3PO_4 悬浮液中热处理方解石晶体 6 ~ 30 小时(Yoshimura 等人, *Materials Science and Engineering C* 24, 521(2004))。据此,预期根据本发明的复合材料同样可以用于新生物医学使用和应用中,从而利用其中碳纳米管的优越机械强度和化学惰性以及可能的导电性和 / 或导热性。

[0125] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3)的复合材料暴露于酸,从而根据以下方程式的分解反应完全除去或者部分除去 CaCO_3 组分, $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。所述复合材料可以比如在基质上以悬浮液或者固体的形式存在,而所述酸可以以溶液或者蒸气或者烟雾的形式存在。如果通过酸分解反应形成的钙盐是可溶性钙盐,那么它可以通过洗涤,例如,用水或者甲醇洗涤而被除去。 CaCO_3 组分的除去会留下与交织的 CNTs 的挠性织物状壳,其外形类似于复合材料自身的形状,比如为菱面体,但是在干燥时该壳倾向于坍塌。如果在酸分解反应期间 CO_2 得到了充分迅速的释放,那么交织的 CNTs 的壳会进裂开。通过应用 pH 值为 2 的缓冲酸性溶液,壳的破裂可以得到避免。

[0126] 在本发明的一种实施方案中,通过暴露于 Ca^{2+} 的螯合剂水溶液(比如乙二胺四乙酸(EDTA)或者乳酸),所有或者部分 CaCO_3 组分被从含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3)的复合材料中除去。当用 pH 值为 7 ~ 7.5 的 EDTA(二钠盐)水溶液处理时,涂覆有聚合电解质的多孔微粒的 CaCO_3 核溶解了(Volodkin et al., *Langmuir* 20, 3398(2004), *Biomacromolecules* 5, 1962(2004))。利用此方法从 CNT- CaCO_3 复合材料中除去 CaCO_3 组分可以避免 CO_2 的迅速释放,从而使得交织的 CNTs 不会进裂开。

[0127] 在本发明的一种实施方案中,在对 CaCO_3 组分进行化学转化之前,将含有碳纳米管

和 Me- 碳酸盐 (优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在基质上。当复合颗粒从含水悬浮液或者浆液中沉积时, 基质表面和复合颗粒之间的粘着可以充分坚固, 使得颗粒在干燥时得到固定, 如以下一些实施例所表明。在一种实施方案中, 通过利用毛细管力, 例如, 使用玻璃毛细管或者绘图笔尖对复合材料的悬浮液或者浆液进行处置和将其沉积在基质上。

[0128] 在本发明的一种实施方案中, 在沉积在基质上之前, 将含有碳纳米管和 CaCO_3 的复合材料内的颗粒破碎成较小的碎块。

[0129] 在本发明的一种实施方案中, 通过应用例如硬尼龙丝, 对粉末形式的干燥复合颗粒单个地或者以小簇形式操作或者将其定位在基质上。从其所涉及的体积中, 将 CNTs 以单个颗粒复合材料的形式而不是溶液形式定位在基质上的优点是很明显的。边长为 $10\text{-}1\ \mu\text{m}$ 的近似立方颗粒的体积大约为 $10^{-3}\ \mu\text{m}^3$ 。而如此小体积的溶液, 基本上为烟雾微滴, 非常难于转移和精确放置于基质上。另外, 通过电动现象 (比如电泳或者介电泳) 定位或者操作悬浮液或者浆液中的颗粒要使用外加电场。例如, Suzuki 等人 (Langmuir 20, 11005 (2004)) 利用负介电泳的排斥力在玻璃基质上制造了微粒的二维线和网格图案。在介电泳期间可以使用含水溶剂, 但是, 如果颗粒的悬浮液或者浆液是使用电泳力进行定位或者操作的, 则可以优选使用非水溶剂 (比如乙醇) 替换含水溶剂。

[0130] 在本发明的一种实施方案中, 含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐 (优选 CaCO_3) 的复合材料被涂覆了另一种材料。含有方解石 (CaCO_3) 核和二氧化硅 (SiO_2) 壳的复合颗粒可以通过以下方法进行制备: 向 CaCO_3 颗粒的浆液中加入 Na_2SiO_3 溶液, 并且将所得混合物加热至 80°C 同时用气体 CO_2 将其中和至 pH 值为 7 (Zhang 和 Li, Powder Technology 141, 75 (2004))。其中所得的二氧化硅壳的厚度取决于 CaCO_3 颗粒的大小以及 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{CaCO}_3$ 的摩尔比。所述壳为充分多孔的壳, 足以使得 CaCO_3 核可以通过用 HCl 酸化核 / 壳复合颗粒而得到消除 (Zhang 和 Li, Powder Technology 141, 75 (2004))。另外, 用于所述壳的二氧化硅源为硅的有机酯, 比如四乙氧基硅烷 (亦称为原硅酸四乙基酯) 通称为 **Stöber** 工艺的四乙氧基硅烷在乙醇 - 水 - 氨混合物中的水解, 用于将二氧化硅壳涂覆在多种颗粒上 (Hardikar and **Matijević**, Journal of Colloid and Interface Science 221, 133 (2000)), 并且还可以对 **Stöber** 工艺进行进一步修饰, 使得其中包括硅烷偶联剂和胺而非氨气作为催化剂 (Kobayashi 等人, Colloids and Surfaces A251, 197 (2004))。第三种可以将二氧化硅壳形成在含有碳纳米管和 CaCO_3 的复合材料上的方法是在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下, 将所述复合材料暴露于四甲氧基硅烷或者四乙氧基硅烷的蒸气 (Tanaka 等人, Langmuir 20, 3780 (2004))。

[0131] 在本发明的一种实施方案中, 将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐 (优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在基质上, 然后进行提起纳米管的处理, 从而使得它们从基质表面上垂直伸出。通常称为 “活化” 的几种提起纳米管的表面处理方法, 在用于改良印刷 CNTs 的场致发射特性现有技术中都是已知的。所述多种活化工艺包括采用乙烯基带进行摩擦和剥离 (Kim 等人, Journal of Vacuum Science and Technology B 22, 1331)、多重场致发射循环 (Kim 等人, Applied Physics Letters 84, 5350 (2004))、氩离子辐照 (Kim 等人, Carbon 42, 1807 (2004))、紫外激光器辐照 (Zhou 等人, Japanese Journal of Applied Physics, Part 141, 4314 (2002)) 和应用胶带 (Vink 等人, Applied Physics Letters 83, 3552 (2003))。

[0132] 在本发明的一种实施方案中, 将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐 (优选 CaCO_3) 的

复合材料沉积在基质上,通过粘合层将其连接至感压胶纸带,然后将胶带剥离以提起纳米管,从而使得它们从基质表面上垂直伸出。优选地,对感压胶带进行设计,从而通过消除几乎不会留下残余物,比如,用于半导体片切割的切割带。更优选所述感压胶带具有可固化的粘合层,所述粘合层在该带被剥离之前被固化。粘合层得到固化的意思是,当受到外部干扰(比如热或者光线)时,其松散了其粘合性能(“粘性”),比如市售的可紫外固化的切割带,例如得自于 Lintec Corporation(Tokyo, Japan) 和 Semiconductor Equipment Corporation(Moorpark, California)。

[0133] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在基质上,在对其进行处理以提起纳米管之前,首先对其进行处理以部分地或者完全地除去 CaCO_3 组分,从而使得它们从基质表面上垂直伸出。

[0134] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在刚性的导电基质上,比如硅或者多孔硅(优选 n- 型或者 p- 型掺杂硅)、金属薄膜(比如涂覆铝或者金的玻璃或者硅)或者导电金属薄膜(比如玻璃或者硅上的铟锡氧化物(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO) 或者镓或者铝掺杂氧化锌)上。

[0135] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在挠性的导电基质上,比如金属薄膜(比如涂覆铝或者金的聚酯或者聚酰亚胺)或者导电金属薄膜(比如,比如聚酯或者聚酰亚胺的聚合物上的铟锡氧化物(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO) 或者镓或者铝掺杂的氧化锌)上。

[0136] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在表面上具有绝缘层(优选二氧化硅)的导电基质(优选 n- 或者 p- 掺杂的硅)上。

[0137] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在刚性或者挠性基质上的电极上或者电极之间,从而形成与电极电连接的碳纳米管网络。

[0138] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在刚性或者挠性基质上的电极上或者电极之间,从而使得碳纳米管与电极处于电连接中。如图 3 中示意说明,复合材料中的碳纳米管可以在场效应晶体管装置中提供导电通道,所述导电通道可以反门控穿过离子传导性电解质(图 3A) 或者门控穿过离子传导性电解质(图 3B)。

[0139] 在本发明的一种实施方案中,将含有碳纳米管和 Me- 碳酸盐(优选 CaCO_3) 的复合材料沉积在刚性或者挠性透明绝缘基质(比如,玻璃或者塑料)上或者半导体(比如, GaN) 上,此后,通过例如将复合材料暴露于酸或者 Me 离子螯合剂而将 Me- 碳酸盐组分除去,从而形成含有碳纳米管网络的导电薄膜,优选为透明的导电薄膜。

[0140] 现在参考以下附图,其中缩略语 TEM 是指透射电子显微术,而缩略语 SEM 是指扫描电子显微术:

[0141] 图 1 图解说明了在根据本发明的复合材料中,碳纳米管与碳酸钙(CaCO_3) 进行相互作用的可能机制(未按比例绘制)。所述 CaCO_3 组分可以是其任意固态相(无定形、球霏石、霏石、方解石) 或者其混合物。不希望受任何理论限制,

[0142] 图 1A 图解说明了在碳酸钙组分表面上的碳酸根离子与脲熔化物改性的碳纳米管

(侧壁改性)的末端酰胺基之间的氢键键合。

[0143] 图 1B 图解说明了碳酸钙组分表面上的碳酸根离子与脲熔化物改性的碳纳米管(末端改性)的末端酰胺基之间的氢键键合。

[0144] 图 1C 图解说明了在碳酸钙表面上的碳酸根离子与酸纯化的碳纳米管(侧壁改性)的羧基之间的氢键键合。对于位于纳米管末端的羧基,可以绘制出类似的结构。

[0145] 图 1D 图解说明了在碳酸钙组分表面上的钙离子与酸纯化的碳纳米管(侧壁改性)的羧酸根基团之间的配位连接。对于位于纳米管末端的羧酸根基团,可以绘制出类似的结构。

[0146] 图 1E 图解说明了碳酸钙组分表面与脲熔化物改性的碳纳米管(侧壁改性)之间的氢键键合。其中所示两种相互作用位于(a)水合钙离子和羰基之间以及(b)碳酸根离子和末端酰胺基之间。

[0147] 图 2 是根据实施例 5,经转化无定形 CNT-CaCO₃ 复合材料而制备结晶 CNT-CaCO₃ 复合材料的步骤示意图(未按比例绘制)。1:含有无定形 CaCO₃ 的多孔微粒,2:吸附至含有无定形 CaCO₃ 的多孔微粒的 CNT,3:含有结晶 CaCO₃ 的微粒,4:嵌入含有结晶 CaCO₃ 的微粒内的 CNT。

[0148] 图 3:场效应晶体管装置的示意性截面视图,其中描述于本发明中的 CNT-CaCO₃ 复合材料薄膜充当通道(未按比例绘制)。5:导体(大块基质;门电极),6:非导体(薄膜或者基质),7:导体(源电极),8:导体(漏极),9:CNT-CaCO₃ 复合材料(通道),10:离子导体(电解质),11:导体(门电极)。

[0149] 图 4A 是根据实施例 1 制备的水溶性 U-SWNTs 束的 TEM 图像。放大率:15000 倍。

[0150] 图 4B 是根据实施例 2 制备的水溶性 UA-SWNTs 束的 SEM 图像。放大率:20200 倍。

[0151] 图 5A 是根据实施例 1 制备的水溶性 U-SWNTs 的红外吸收光谱。其中样品包括在 CaF₂ 上的材料的干燥薄膜。

[0152] 图 5B 是根据实施例 2 制备的水溶性 UA-SWNTs 的红外吸收光谱。其中样品包括在 CaF₂ 上的材料的干燥薄膜。

[0153] 图 6A 是根据实施例 1 制备的水溶性 U-SWNTs 水溶液的紫外-可见光吸收谱。基于 800nm 处的吸光度,在此溶液中 SWNTs 的浓度大约为 5mg/L。

[0154] 图 6B 是根据实施例 2 制备的水溶性 UA-SWNTs 水溶液的紫外-可见光吸收谱。基于 800nm 处的吸光度,在此溶液中 SWNTs 的浓度大约为 4mg/L。

[0155] 图 7A 是根据实施例 4,通过将 (NH₄)₂CO₃ 蒸气扩散入 CaCl₂ 溶液并且沉积在硅基质上而制备的 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 SEM 图像。放大率:70 倍。

[0156] 图 7B 是根据实施例 4,通过将 (NH₄)₂CO₃ 蒸气扩散入 CaCl₂ 溶液并且沉积在硅基质上而制备的 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 SEM 图像。放大率:200 倍。

[0157] 图 8 是机械压碎的 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 SEM 图像。将根据实施例 4 制备的干燥结晶复合颗粒在硅基质和钳尖端之间机械压碎。

[0158] 图 9A 是在沉积在硅基质上之前,机械压碎的根据实施例 4 制备的 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 SEM 图像。放大率:100 倍。

[0159] 图 9B 是在沉积在硅基质上之前,机械压碎的根据实施例 4 制备的 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 SEM 图像。放大率:100 倍。

[0160] 图 10A 是根据实施例 5, 通过将 Na_2CO_3 溶液加入到 CaCl_2 溶液中并且沉积在 FTO 基质上而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:3000 倍。

[0161] 图 10B 是根据实施例 5, 通过将 CaCl_2 溶液加入到 Na_2CO_3 溶液中并且被沉积在 FTO 基质上而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0162] 图 11A 是根据实施例 5, 通过将 Na_2CO_3 溶液加入到 CaCl_2 溶液中并且被沉积在 FTO 基质上而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0163] 图 11B 是根据实施例 5, 通过将 CaCl_2 溶液加入到 Na_2CO_3 溶液中并且被沉积在 FTO 基质上而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0164] 图 12 是根据实施例 6, 通过吸附在来自于 Merck 的沉淀碳酸钙粉末上获得并且被沉积在 FTO-玻璃基质上的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:30000 倍和 50 倍(插图)。

[0165] 图 13 是根据实施例 6, 通过吸附在来自于 NanoMaterialsTechnology 的沉淀碳酸钙粉末上并且沉积在 FTO-玻璃基质上而获得的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:30000 倍和 500 倍(插图)。

[0166] 图 14A 是根据实施例 4, 通过将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 溶液并且被沉积在金基质上而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1500 倍。

[0167] 图 14B 是根据实施例 7, 在用 1M HCl 溶液对示于图 12A 中的样品进行处理以溶解 CaCO_3 组分后, 由此所得样品的 SEM 图像。放大率:1400 倍。此图像中的视图范围与图 14A 中大致相同。

[0168] 图 15A 是根据实施例 4, 通过将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 溶液并且沉积在硅基质上而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:400 倍。

[0169] 图 15B 是根据实施例 7, 在用 0.25M H_2SO_4 溶液对示于图 14A 中的样品进行处理以溶解 CaCO_3 组分后, 由此所得样品的 SEM 图像。放大率:400 倍。此图像中的视图范围与图 15A 中大致相同。

[0170] 图 16A 是通过根据实施例 4 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 溶液并且沉积在硅基片上, 随后根据实施例 7 用 0.25M H_2SO_4 处理以溶解 CaCO_3 组分而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:3000 倍。

[0171] 图 16B 是以更高放大率获得的与图 16A 同一样品的 SEM 图像。放大率:10000 倍。

[0172] 图 17A 是根据实施例 5 将 CaCl_2 溶液加入至 Na_2CO_3 溶液中并且沉积在 FTO 基质上, 随后根据实施例 8 用 1M HCl 溶液处理从而溶解 CaCO_3 组分而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:100 倍。

[0173] 图 17B 是以更高放大率获得的与图 17A 样品相同的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0174] 图 18A 是根据实施例 5 将 CaCl_2 溶液加入至 Na_2CO_3 溶液中并且被沉积在 FTO 基质上, 随后根据实施例 8 用 1M HCl 溶液处理从而溶解 CaCO_3 组分而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0175] 图 18B 是以更高放大率获得的与图 18A 样品相同的 SEM 图像。放大率:9000 倍。

[0176] 图 19A 是根据实施例 5 将 CaCl_2 溶液加入至 Na_2CO_3 溶液中并且沉积在 FTO 基质上, 随后根据实施例 8 用 1M HCl 溶液处理从而部分溶解 CaCO_3 组分而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:1000 倍。

[0177] 图 19B 是以更高放大率获得的与图 19A 样品相同的 SEM 图像。放大率:2500 倍。

[0178] 图 20A 是根据实施例 4 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 溶液中并且沉积在硅基质上,随后根据实施例 7 用 0.25M H_2SO_4 溶液处理从而溶解 CaCO_3 组分,随后根据实施例 10 用 Scotch Magic 810 胶带进行处理从而提起 SWNTs 而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:13000 倍。

[0179] 图 20B 是根据实施例 4 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 溶液中并且沉积在硅基质上,随后根据实施例 7 用 0.25M H_2SO_4 溶液处理从而溶解 CaCO_3 组分,随后根据实施例 10 用 Scotch Magic 810 胶带进行处理从而提起 SWNTs 而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:15000 倍。

[0180] 图 21A 是,根据实施例 5 将 CaCl_2 溶液加入至 Na_2CO_3 溶液中并且沉积在 FTO 基质上,随后根据实施例 9 用 1M HCl 蒸气处理从而溶解 CaCO_3 组分,随后用可 UV 固化的切割带处理从而提起 SWNTs 而制备的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:20000 倍。

[0181] 图 21B 是,根据实施例 5 将 CaCl_2 溶液加入至 Na_2CO_3 溶液中并且沉积在 FTO 基质上,随后根据实施例 9 用 1M HCl 溶液处理从而溶解 CaCO_3 组分,随后用可 UV 固化的切割带处理从而提起 SWNTs 而制备的 UA-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:20000 倍。

[0182] 图 22 是根据实施例 6 通过吸附在来自于 Merck 的沉淀碳酸钙粉末上并且沉积在 FTO-玻璃基质上,随后根据实施例 11 用可 UV 固化的切割带进行处理从而提起 SWNTs 而获得的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:30000 倍和 50 倍(插图)。

[0183] 图 23 是根据实施例 6 通过吸附在来自于 NanoMaterialsTechnology 的沉淀碳酸钙粉末上并且沉积在 FTO-玻璃基质上,随后根据实施例 11 用可 UV 固化的切割带进行处理从而提起 SWNTs 而获得的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率 40000 倍。

[0184] 图 24A 是在场致发射测量系统中样品和探针构造的示意图。

[0185] 图 24B 是在场致发射测量系统中的电子线路示意图,其中 V_s 表示电源电压, V_c 表示通过电流测量电阻器 (10k Ω) 的电压。

[0186] 图 25A 是在峰值为 9kV (脉冲电压模式) 下,由两种样品获得的电流与宏观电场的曲线图。所述样品是利用硅基质根据实施例 4 (通过扩散碳酸铵蒸气制备 SWNT- CaCO_3 复合材料)、实施例 7 (用 0.25M 的硫酸浴处理以除去 CaCO_3 组分) 和实施例 10 (用 Scotch 胶带进行活化) 所述的工艺进行制备的。

[0187] 图 25B 为图 25A 中所示数据的 Fowler-Nordheim 曲线图。

[0188] 图 26 是以实施例 4~5 (经共沉淀制备 CNT- CaCO_3 复合材料)、实施例 7~9 (酸处理从而除去 CaCO_3 组分) 和实施例 10 (用胶带活化) 所述工艺为基础,生产电子场致发射阴极的步骤示意图 (未按比例描绘)。12: CaCO_3 相,13: CNT 相,14: CNT 壳,15: CNT 席,16: 导电基质,17: CNT 电子场致发射器位置。

[0189] 图 27 是以实施例 6 (经吸附制备 CNT- CaCO_3 复合材料) 和实施例 11 (用胶带活化) 所述工艺为基础,生产电子场致发射阴极的步骤示意图 (未按比例描绘)。16: 导电基质,12: CaCO_3 相,13: CNT 相,17: CNT 电子场致发射器位置。

[0190] 图 28 是根据实施例 13,通过将 MnCl_2 溶液加入到 Na_2CO_3 溶液并且沉积在 FTO 基质上而制备的 UA-SWNT- MnCO_3 复合材料的 SEM 图像。放大率:5000 倍 (A) 和 60000 倍 (B)。

[0191] 图 29 是通过光学显微术获得的显示碳纳米管壳悬浮液的图像,其中所述碳纳米

管壳是根据实施例 8, 通过用 HCl 水溶液溶解 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的 CaCO₃ 组分而获得的。所应用的复合材料与图 10B 中所示材料相同。放大率:500 倍。

[0192] 现在参考以下实施例, 这些实施例用于说明而非限制本发明。这些实施例提供了以下方法: 利用熔化脲由酸提纯的 SWNTs 制备水溶性 SWNTs (实施例 1~3) 的方法、通过将 (NH₄)₂CO₃ 蒸气扩散入 CaCl₂ 的水溶液中而制备 SWNT-CaCO₃ 复合材料 (实施例 4) 的方法、通过混合 Na₂CO₃ 和 CaCl₂ 水溶液而制备 SWNT-CaCO₃ 复合材料 (实施例 5) 的方法、通过吸附至 CaCO₃ 粉末而制备 SWNT-CaCO₃ 复合材料 (实施例 6) 的方法、使用酸除去 SWNT-CaCO₃ 复合材料的 CaCO₃ 组分 (实施例 7~9) 的方法、使用胶带将 SWNTs 从包上提起 (实施例 10) 的方法、使用胶带将 SWNTs 从复合材料上提起 (实施例 11) 的方法、证明根据上述方法制备的样品的场致发射 (实施例 12) 的方法、通过混合 Na₂CO₃ 和 MnCl₂ 水溶液制备 SWNT-MnCO₃ 复合材料 (实施例 13) 和通过混合 Na₂CO₃ 和 VOSO₄ 水溶液制备 SWNT-VOCO₃ 复合材料 (实施例 14) 的方法。用于这些实施例中的碳纳米管都是得自于 Carbon Solutions, Inc., Riverside, CA (批号为 03-101a 或者批号为 03-102) 的预纯化 SWNTs 试验样品, 它们可以通过改性电弧法产生, 随后进行酸纯化, 然后再进行另外的纯化步骤而生产的。所得酸性位点的浓度为 4~6 原子%。在用熔化脲增溶之后, 通过透射电子显微术 (TEM) 和扫描电子显微术 (SEM) 获得的 SWNTs 图像表明它们含有明显量的无定形碳以及其它含碳杂质。SWNTs 的浓度 (mg/L) 通过用 800nm 处的吸光度 (稀释之后, 光程为 1cm) 除以系数 0.019 而得到推定 (Bahr 等人, Chemical Communications 2001, 193)。虽然在此给出的实施例集中在含有碳酸钙 (CaCO₃) 的碳纳米管复合材料上, 但是很显然, 本领域熟练技术人员根据在此提供的教导可以轻易扩展到上述所列之外的其它不溶性或者微溶性 Me- 碳酸盐, 在实施例 13 中以 MnCO₃ 作为例证进行了说明, 在实施例 14 中以 VOCO₃ 作为例证进行了说明。

[0193] 实施例 1: U-SWNTs 的制备

[0194] 该方法通过使酸纯化的 SWNTs 上的官能团与熔化脲中存在的活性组分反应, 提供了水溶性的 SWNTs。

[0195] 将预纯化的 SWNTs (批号 03-101a) (3.3mg) 与脲 (130mg) 混合, 并且在 ~150°C 下将其加热 7 分钟。冷却至室温后, 用水 (1mL) 对所得物质进行提取, 从而得到黑褐色溶液。将高氯酸钠一水合物 (25mg) 加入到提取液中并且进行简短的涡旋混合, 从而使其溶解完全。将所得混合物在室温下放置过夜, 在第二天对其进行离心 (5000rpm 下离心 10 分钟)。除去上清液之后, 通过将所得固体悬浮在甲醇 (1mL) 中用超声波作用对其进行洗涤 (1 分钟), 随后对其进行离心 (5000rpm 下离心 10 分钟)。尝试用甲醇 (1mL) 再次对其进行洗涤, 从而使得其大部分得到溶解。所得的对沉淀无限稳定的 U-SWNTs 溶液的 SWNT 含量对应于大约 310mg/L 的浓度。基于提取体积以及它的测定浓度, 在此方法中得到溶液化的 SWNTs 的百分比为 13%。所得 U-SWNTs 在水 (3g/L) 和甲醇 (1g/L) 中具有优良的溶解度。通过 TEM 获得的 U-SWNT 材料的图像 (例如, 图 4A) 表明其含有 SWNTs 束以及附有或者未附有金属催化剂颗粒的无定形碳和碳离子。这些束的直径十分均匀 (10~20nm) 和长度一般 1 μm。红外吸收光谱 (例如, 图 5A) 表明在 U-SWNTs 上存在脲类官能团。其水溶液的紫外-可见光吸收谱在 235nm 处具有最大值 (例如, 图 6A)。

[0196] 实施例 2: UA-SWNTs 的制备

[0197] 该方法通过使酸纯化的 SWNTs 上的官能团与熔化脲中存在的活性组分以及对-甲

氧基苯甲醛反应,提供了水溶性的 SWNTs。

[0198] 首先将预纯化的 SWNTs (批号 03-101a) (15.6mg) 与脲 (629mg) 混合物在 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热 2.5 分钟,直至其完全熔化为止。此时停止加热并且将对 - 甲氧基苯甲醛 (114 μL) 加入其中,然后继续加热 6 分钟。冷却至室温后,将可溶性材料从所得物质中提取出来,先用水 (每次 1mL) 提取 11 次,然后用甲醇 (每次 1mL) 提取 6 次。通过循环 3 次以下步骤,将 UA-SWNTs 从甲醇提取物中分离出来:用高氯酸钠一水合物沉淀和将其分散在乙醇中,随后将其溶解在甲醇中。基于提取物的体积以及它们的测定浓度,在此方法中得到溶液化的纳米管的百分比为 50%。UA-SWNTs 的溶解性与 U-SWNTs 的溶解性相似。通过 TEM 和 SEM (例如,图 4B) 获得的图象表明其含有与 U-SWNT 材料方向相似的纳米管束。红外吸收光谱 (例如,图 5B) 表明在 UA-SWNTs 上存在脲类官能团。由于残余有对 - 甲氧基苯甲醛和 / 或相关物质,因此所得 UA-SWNTs 水溶液的紫外 - 可见光吸收谱在 224nm 和 276nm 处具有最大值 (例如,图 6B)。在通过凝胶过滤除去这些残余物之后,光谱在 246nm 处具有最大值,同时在约 270nm 处具有肩峰。

[0199] 实施例 3 :UA-SWNTs 的制备

[0200] 该方法与实施例 2 的方法类似,但是相对于 SWNTs,使用了降低量 (一半量) 的脲和对 - 甲氧基苯甲醛。

[0201] 首先将预纯化的 SWNTs (批号 03-102) (3.5mg) 与脲 (70mg) 混合物在 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 分钟,直至其完全熔化为止。停止加热,同时将对 - 甲氧基苯甲醛 (12.6 μL) 加入其中,然后继续加热 6 分钟。冷却至室温后,将可溶性材料从所得物质中提取出来,先用水 (1mL) 提取,然后用乙醇 (每次 1mL) 提取 2 次。通过循环 2 或者 3 次以下步骤,将 UA-SWNTs 从乙醇提取物中分离出来:分别用高氯酸钠一水合物沉淀,随后将其溶解在水中。基于提取物的体积以及它们的测定浓度,在此方法中得到溶液化的纳米管的百分比为 50%。

[0202] 实施例 4 :通过将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 蒸气扩散入 CaCl_2 的水溶液中进行的 SWNT- CaCO_3 复合材料的制备。

[0203] 该方法使用 CaCl_2 作为可溶性的钙离子非碳酸盐源和来自碳酸铵的蒸气作为可溶性碳酸根离子源,提供了含有 U-SWNTs 或者 UA-SWNTs 和结晶碳酸钙的复合材料。

[0204] 在 2mL 聚丙烯管形瓶中,对氯化钙 (30mM, 0.3mL) 水溶液与 U-SWNTs 或者 UA-SWNTs 的水溶液 (0.7mL) 进行混合。在与氯化钙溶液混合之前纳米管的浓度大约为 4 ~ 5mg/L (例如,如图 6 中所示)。将碳酸铵粉末 ($\sim 25\text{mg}$) 置于 25mL 玻璃烧杯的底部,同时打开含有溶液的管形瓶,并且将烧瓶用 Parafilm "M" 层紧紧密封和放置在室温下。在 30 分钟时间内,在管形瓶中明显有沉淀形成。1.5 ~ 2.5 小时之后,将管形瓶从烧杯中取出、封盖和贮存在室温下。为了紧密沉淀,对所得样品进行离心 (5000rpm 下离心 5 分钟),从而得到黑色固体和无色上清液。在离心作用期间,施加在复合材料上的向心力和压力分别大约为 40N 和 2MPa。

[0205] 为了除去过量的盐,将无色上清液除去和通过涡旋混合将所得固体悬浮在水 (1mL) 中,并且通过离心再次使其致密。重复洗涤步骤一次。

[0206] 在将通过上述方法获得的复合材料沉积在导电基质上之后,通过 SEM 对它们进行测定。如果没有预先对所得固体进行洗涤以除去过量的盐,在进行成像之前,在基质上用 10 μL 的等分水将其洗涤两次。通过移液管沉积在硅基质上的如上所制备的 U-SWNT- CaCO_3

复合材料和 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料的代表性 SEM 图象分别存在于图 7A 和图 7B 中。

[0207] 如上所制备的 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料主要含有菱形晶体,其最大的平面(对应于方解石的 {1014} 生长平面)一般宽 20 ~ 60 μm(图 7A)。与 U-SWNT-CaCO₃ 相比,UA-SWNT-CaCO₃ 结晶复合材料较为疏松并且在大小和形状上更为多分散;较大的颗粒(尺寸至多为 100 μm)看起来含有较小的菱形单元(大小最低为 5 μm)聚集体(图 7B)。基于用于所述制备中的试剂量,经测定在复合材料的固体总重量中含有 0.35% 的碳纳米管。

[0208] 在图 7 中与复合颗粒相连接的基质表面的暗斑是缠绕的碳纳米管包。看起来这些包有助于将颗粒固着在表面上。

[0209] 在一些情形中,在复合材料被沉积在基质上并且被干燥之后,将它们机械压碎。图 8 中的 SEM 图象显示了按照上述方式压碎的 U-SWNT-CaCO₃ 复合颗粒的边缘。通过剩余侧面的角边缘,材料的复合材料性质得到了清楚揭示,这反映了结晶 CaCO₃ 组分的影响,并且由于复合材料的纳米管组分的作用,纤维从断裂颗粒伸出并且位于它们之间。

[0210] 在一些情形中,通过用搅拌棒研磨悬浮在少量水中的粉末几分钟,将复合材料机械压碎。使用“0”号书写钢笔将压碎的复合材料点样在硅基质上的 SEM 图象分别存在于图 9A 和图 9B 中。这些图象表明,通过该方法压碎的复合材料破裂成了各种大小与形状的断片。其中沉积了压碎的复合材料处的斑点通常为圆形,直径与 #0 钢笔的开口类似(0.35mm)。

[0211] 实施例 5:通过混合 Na₂CO₃ 和 CaCl₂ 水溶液进行的 CNT-CaCO₃ 复合材料的制备。

[0212] 该方法使用氯化钙作为可溶性的钙离子非碳酸盐源和碳酸钠作为可溶性碳酸根离子源,提供了含有 U-SWNTs 或者 UA-SWNTs 和结晶碳酸钙的复合材料。

[0213] 在 2mL 聚丙烯管形瓶中,将碳酸钠(0.33M, 100 μL)水溶液加入到氯化钙(0.33M, 100 μL)水溶液中,同时用涡旋搅拌机对其进行搅拌,从而形成乳状悬浮液。1 分钟之后,将 U-SWNTs 或者 UA-SWNTs 的水溶液(6 μL)加入到上述所得乳状悬浮液中,同时用涡旋搅拌机进行搅拌。在混合之前,纳米管在水溶液中的浓度大约为 1700 ~ 1800mg/L。10 ~ 20 之后,通过离心使所述悬浮液致密(5000rpm 下离心 10 分钟),从而得到黑色固体和无色上清液。在离心作用期间,施加在复合材料上的向心力和压力分别大约为 8N 和 0.4MPa。在 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的制备中的上清液的 pH 值为 6 ~ 7,而在制备 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料中的上清液的 pH 值为 8 ~ 9。

[0214] 另外,当将上述碳酸钠和氯化钙溶液混合的顺序颠倒时,即将 CaCl₂ 溶液加入到 Na₂CO₃ 溶液中时,得到了含碳纳米管和结晶碳酸钙的复合材料。在离心之后,在制备 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料中的上清液的 pH 值为 7 ~ 8,而在制备 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料中的上清液 pH 值为 6 ~ 7。

[0215] 为了从上述复合材料中除去过量的盐,将上清液除去,并且通过短暂超声波浴(大约 2 秒)将所得固体悬浮在水(200 μL)中,和通过离心(在 5000rpm 下离心 10 分钟)进行收集。在离心作用期间,施加在复合材料上的向心力和压力分别大约为 8N 和 0.4MPa。

[0216] 在将通过上述方法获得的复合材料沉积在玻璃基质(PilkingtonPLC, TEC-15)上的氟掺杂的二氧化锡(FTO)上之后,通过电子显微术对所述复合材料进行测定。使用内径为 0.6mm 的玻璃毛细管(Mariefeld GmbH, 目录编号 2930203)将复合材料沉积为点。U-SWNT-CaCO₃ 复合材料和 UA-SWNT-CaCO₃ 复合材料的代表性 SEM 图象分别存在于图 10 和

图 11 中。

[0217] 通过 SEM 获得的图象表明,所得复合材料被沉积为几乎圆形的斑点,其直径与所用毛细管的直径相似。在各次制备中得到的复合颗粒的大小都是十分均匀的,即 $4 \sim 7 \mu\text{m}$ (图 10A)、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ (图 10B)、 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ (图 11A) 和 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ (图 11B),并且其形状通常为扭曲或者盘绕的菱面体。在各次制备之间大小的变化看起来与上清液的 pH 值相关:在轻微酸性至中性 (pH 值 $6 \sim 7$) 条件下得到较小的颗粒 ($4 \sim 12 \mu\text{m}$),然而在中性至轻微碱性 (pH 值 $7 \sim 9$) 条件下得到较大的颗粒 ($15 \sim 30 \mu\text{m}$)。基于用于所述制备中的试剂量,经测定在复合材料中含有占固体总重量的 0.32% 的碳纳米管。

[0218] 实施例 6:通过吸附在 CaCO_3 粉末上进行的 CNT- CaCO_3 复合材料的制备。

[0219] 该方法提供了含有 U-SWNTs 或者 UA-SWNTs 和结晶碳酸钙的复合材料,其使用沉淀的 CaCO_3 粉末作为碳酸钙源。

[0220] 将沉淀的 CaCO_3 粉末 (0.55mg) (Merck KGaA, 产品号码 102069) 置于 2mL 聚丙烯管形瓶中,向其中加入 U-SWNTs 水溶液 ($10 \mu\text{L}$) 以及纯水 ($20 \mu\text{L}$)。在加入到管形瓶中的溶液中的纳米管浓度大约为 1800mg/L。将上述混合物机械混混合且用搅拌棒将其充分研磨,对所得悬浮液进行离心(在 5000rpm 下离心 10 分钟),从而得到黑色沉淀和澄清的黑褐色上清液。在离心作用期间,施加在复合材料上的向心力和压力分别大约为 1N 和 0.06MPa。将上清液除去并且用水对其进行稀释,从而通过 UV-可见吸收测定其纳米管含量。经测定,上清液含有大约 15% 的最初 CNTs,即在 U-SWNT- CaCO_3 复合材料中存在 85% 的纳米管。在除去上清液之后,通过将复合材料再悬浮于水 ($50 \mu\text{L}$) 中、研磨、然后通过离心对其进行浓缩,对所得复合材料进行洗涤。在洗涤步骤之后的上清液为无色溶液,这表明在复合材料中在纳米管和 CaCO_3 之间存在强烈吸附作用。

[0221] 类似地,使用无涂层的沉淀碳酸钙 (NanoMaterials Technology PteLtd, 产品 NPCC-UNC) 对另一种含有 U-SWNTs 和结晶碳酸钙的复合材料进行制备。经测定,由 U-SWNTs 和 0.66mg 碳酸钙粉末的悬浮液得到的上清液含有大约 16% 的最初 CNTs,即在 U-SWNT- CaCO_3 复合材料中存在 84% 的纳米管。

[0222] 在此实施例中获得的 U-SWNT- CaCO_3 复合材料的代表性 SEM 图象示于图 12 和图 13 中。在使用超声波浴短暂(大约 5 秒)分散之后,使用玻璃毛细管 (Marienfeld GmbH, 目录编号 2930203) 将复合材料以水悬浮液的形式沉积在 FTO 基质上。在两种情形中,复合材料都含有吸附和连接在 CaCO_3 晶体上的碳纳米管疏松网络,在来自 Merck 的沉淀碳酸钙的情形中,所述网络通常为梭形并且长度为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ (图 12),在来自 NanoMaterials Technology 的沉淀碳酸钙的情形中,所述网络通常为边长大约为 100nm 的立方体(图 13)。复合材料中的纳米管还被吸附在 FTO 表面上(图 12 和图 13)。基于用于所述制备中的试剂量,经测定在复合材料的固体总重量中含有 2.8% 的碳纳米管。

[0223] 使用得自于 Merck 的沉淀碳酸钙粉末和 UA-SWNTs 制备的复合材料得到了与 U-SWNTs 相似的结果。

[0224] 实施例 7:使用酸性水溶液浴进行的 CNT- CaCO_3 复合材料中 CaCO_3 组分的除去。

[0225] 该方法利用无机酸浴,提供了在基质上从 CNT- CaCO_3 复合材料中除去碳酸钙组分、留下粘合的纳米管薄膜的方法。

[0226] 将根据实施例 4 所述方法,将通过碳酸铵扩散方法制备并且沉积在基质上的

CNT-CaCO₃ 复合材料正面朝上放置在 5mL 玻璃烧杯的底部,所述玻璃烧杯含有硫酸 (0.25M) 或者盐酸 (1M) 水溶液 (~2mL), 并且将其静静放置 10 ~ 30 分钟。然后将基质转入到含有水的 10mL 玻璃烧杯中并且将其静静放置 0.5 ~ 2 分钟,从而除去任何剩余的盐。将上述水清洗步骤重复一次,然后在空气中对基质进行干燥。由 SEM 获得的图象表明,该方法中的酸处理除去了全部 CaCO₃ 组分,剩余了形状通常类似于前体 CNT-CaCO₃ 复合颗粒的缠绕纳米管,但是它们通常自身或者在基质上进行了收缩和折叠,并且由于 CaCO₃ 组分分解期间 CO₂ 的释放,它们会被进裂(例如,图 14 ~ 16)。用硫酸溶液处理后的残余物有时还含有有角的叶片状晶体,所述晶体可能含有结晶硫酸钙水合物(石膏)。

[0227] 当如上所述使用酸浴从复合材料中除去 CaCO₃ 组分时,纳米管组分倾向于从基质上脱离和消失于酸浴中。以下两个实施例提供了将 CNT-CaCO₃ 复合材料暴露于 HCl 的替代方法,该替代方法降低了纳米管的损失。

[0228] 实施例 8:通过用小体积分量的酸性水溶液滴定而进行的 CNT-CaCO₃ 复合材料中 CaCO₃ 组分的除去。

[0229] 该方法通过利用控制量的酸溶液,提供了在基质上从 CNT-CaCO₃ 复合材料中部分或者完全除去碳酸钙组分、留下纳米管粘合薄膜的方法。在该方法期间在干燥步骤之前,含有碳纳米管的中空壳的悬浮液可以作为中间体获得。

[0230] 根据实施例 5 所述方法,利用碳酸钠和氯化钙水溶液制备 CNT-CaCO₃ 复合材料并且将其沉积在 FTO- 玻璃基质上。

[0231] 将等份的少量 (1 ~ 2 μL) 盐酸 (1M HCl) 水溶液施加在基质上,直至复合颗粒所坐落的区域刚刚被液体覆盖为止。大约 2 小时之后,在 80°C 的烘箱中,在密闭容器中用 CaCl₂ 粉末作为干燥剂将所述基质干燥 15 分钟。通过将所述基质置于水浴中 30 分钟将盐除去,随后将其短暂浸入第二水浴中。

[0232] CaCO₃ 组分被除去的程度有赖于以下反应的化学计量: $2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。在此实施例所应用的条件下,除了液体边缘的区域附近 CaCO₃ 组分得到了完全溶解,液体边缘区域附近的 CaCO₃ 组分由于 HCl 的局部缺乏而被部分溶解。

[0233] 根据此实施例用等份 1M HCl 处理的 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料的代表性 SEM 图象存在于图 17 ~ 19 中。其中 CaCO₃ 组分得到部分溶解的复合颗粒通常在蚀刻的复合材料周围具有阴影形的特征(例如,图 19)。这些阴影形的特征为缠绕的纳米管包,所述纳米管包在沉积和酸蚀刻工艺期间从晶体上分离并且连接在基质表面上。

[0234] 在干燥之前,从 U-SWNT-CaCO₃ 复合材料晶体上除去 CaCO₃ 组分之后获得的水悬浮液的光学显微术显示了含有碳纳米管的壳,所述碳纳米管的一般形状和大小与最初结晶复合材料的形状和大小一致。图 29 中显示了一种实例,其中可以看到菱形壳,其壁包括纳米管。在此实施例中,由于 CaCO₃ 组分分解时 CO₂ 的迅速释放,看上去大多数壳被破裂了。通过使用更稀以及可能缓冲的酸溶液和 / 或使用 Ca²⁺ 的螯合剂溶剂,所述迅速释放以及随后壳的破裂可以被避免,如上所进一步指出。

[0235] 实施例 9:使用酸烟进行的 CNT-CaCO₃ 复合材料中 CaCO₃ 组分的除去。

[0236] 该方法通过利用控制量的酸蒸汽,提供了在基质上从 CNT-CaCO₃ 复合材料中除去碳酸钙组分、留下纳米管粘合薄膜的方法。

[0237] 将根据实施例 5 制备和沉积在 FTO 基质上的 CNT-CaCO₃ 复合材料与包含在聚丙烯

盖中的 20 μ L 37% HCl 一起置于 35 \times 10-mm 培养皿中。在约 1 分钟时间内 CaCO_3 组分开始分解,并且在约 10 分钟时间内分解完全,剩下被 CaCl_2 水溶液围绕的 CNT 包,其中复合材料已经得到了定位。通过将基质浸入水浴中可以将 CaCl_2 除去,但是任何微弱粘结的 CNT 包也易于被除去。为了使 CNT 包的损失最小化,最好在将样品浸入水浴之前对其进行干燥。所述干燥可以通过以下方法实现:在 80 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中,在密闭容器中用 CaCl_2 粉末作为干燥剂将所述基质干燥 15 分钟。

[0238] 实施例 10:使用胶带将 CNTs 从包上提起

[0239] 这些方法提供了使用胶带除去薄膜的疏松粘结部分、随后进行酸处理和提起 CNTs,从而使得它们从基质表面上垂直伸出的方法。

[0240] 将来自于实施例 7 的样品正面朝上放置在坚硬表面上,使其与一片 Scotch Magic Tape 810 (3M, Inc.) 接触,并且用手指将其轻轻挤压 \sim 10 秒钟。通过剥离将所述带除去。由 SEM 获得的图象表明,胶带处理除去了大部分含纳米管的包并且导致了数层被暴露。在更高的放大率下,这些层中的 CNTs 将更为明显,其中尖锐的纳米管束从包的撕破边缘伸出(例如,图 20)。这些束的直径通常为约 10 \sim 20nm,而它们的伸出长度为约 0.1 \sim 1 μ m。所得结果基本上与基质的性质(硅或者金)或者酸的类型(硫酸或者盐酸)无关。

[0241] 用 Scotch Magic Tape 810 活化的样品的 SEM 图象显示在表面上有长方形的有机残余物斑,这可能是粘合剂残余物。为了避免所述残余物,使用壳 UV 固化的切割带代替上述胶带。

[0242] 将来自于实施例 8 \sim 9 的样品正面朝上放置在坚硬表面上,使其连接一条可 UV 固化的切割带,并且将其人工挤压 1 分钟,其中为了施加均匀压力,在中间使用一片硬塑料片。在将所述带剥离之前,将其暴露于 366nm 的手提灯光线 5 分钟。以高放大倍数得到的图象表明,切割带同样可以有效用于提起 CNTs,从而使得它们垂直伸出基质表面(例如,图 21)。单壁 CNTs 为束状,其直径通常为 10 \sim 20nm,长度通常为 0.1 \sim 1 μ m。在复合材料被沉积的区域内,经测定垂直定向的纳米管束的密度大约为 10 个/平方米(例如,图 21)。

[0243] 实施例 11:使用胶带从通过吸附至 CaCO_3 粉末而获得的复合材料上提起 CNTs

[0244] 该方法提供了使用胶带在基质上提起含有 CaCO_3 粉末的复合材料的 CNTs,从而使得它们从基质表面上垂直伸出的方法。

[0245] 将来自于实施例 6 的样品正面朝上放置在坚硬表面上,使其连接一条可 UV 固化的切割带,并且将其人工挤压 1 分钟,其中为了施加均匀压力,在中间使用一片硬塑料片。在将所述带剥离之前,将其暴露于 366nm 的手提灯光线 5 分钟。SEM 检测表明,胶带处理除去了复合材料中的大部分 CaCO_3 颗粒(图 22 和图 23)。将 CNTs 提起,从而使得不论是否剩余颗粒它们都垂直伸出基质。在颗粒保留在表面上的位置处,它们显然是由于与 CNTs 的相互作用而保持在那里,这种相互作用使 CNTs 连接至 FTO 表面(例如,图 22)。单壁 CNTs 为束状,其直径通常为 10 \sim 20nm,长度通常为 0.11 μ m。在复合材料被沉积的区域内,垂直定向的纳米管束的密度经测定大约为 10 个/平方米。

[0246] 实施例 12:场致发射测定

[0247] 这些测定表明了先前实施例所述的工艺提供了形成电子场致发射阴极的方法。

[0248] 探针-样品构造的示意图和场致发射测量系统的电路都示于图 24 中。相对于接地探针电极,或者将负的直流电压或者将三角波电压脉冲施加到基电极上。脉冲模式操作

为 4 微秒的脉冲宽度和 100Hz 的脉冲频率 (40% 负荷)。所述测定在 7×10^{-6} 托的真空水平 和 $10\text{k}\Omega$ 的电流测定电阻值下进行。在峰值电压为 9kV 下用两种样品获得的结果示于 图 25 中, 该图表明它们具有类似的场致发射特性。所述样品是使用硅基质进行制备的, U-SWNT- CaCO_3 复合材料是通过碳酸铵扩散法进行制备的 (实施例 4), 使用 0.25M 的硫酸溶 除去 CaCO_3 组分 (实施例 7) 和在酸处理后用 Scotch 胶带从包上提起纳米管 (实施例 10)。

[0249] 图 26 和 27 是以实施例 1 ~ 11 所述工艺为基础生产电子场致发射阴极的步骤示 意图。

[0250] 实施例 13 : 通过混合 Na_2CO_3 和 MnCl_2 水溶液进行的 CNT- CaCO_3 复合材料的制备。

[0251] 该方法提供了含有 UA-SWNTs 和碳酸锰的复合材料, 其中使用氯化锰作为可溶性 的锰离子非碳酸盐源和碳酸钠作为可溶性碳酸根离子源。

[0252] 在 2mL 聚丙烯管形瓶中, 将氯化锰 (0.33M, 100 μL) 水溶液加入到碳酸钠 (0.33M, 100 μL) 水溶液中, 同时用涡旋搅拌机对其进行搅拌, 从而形成乳状悬浮液。1 分钟之后, 将 UA-SWNTs 的水溶液 (11 μL) 加入到上述所得悬浮液中, 同时用涡旋搅拌机进行搅拌。在混 合之前, 纳米管在水溶液中的浓度大约为 470mg/L。20 分钟之后, 通过离心作用 (在 5000rpm 下离心 10 分钟) 使所述悬浮液致密, 由此得到浅灰色固体和无色上清液, 这表明了纳米管 基本上定量地与上述得到的固体复合材料进行了结合。在离心作用期间, 施加在复合材料 上的向心力和压力分别大约为 8N 和 0.4MPa。上清液的 pH 值大约为 7。

[0253] 为了从上述 UA-SWNT- MnCO_3 复合材料中除去过量的盐, 将上清液除去, 并且通过短 暂超声波浴 (大约 2 ~ 3 秒) 将所得固体悬浮在水 (200 μL) 中, 和通过离心 (在 5000rpm 下离心 10 分钟) 进行收集。在离心作用期间, 施加在复合材料上的向心力和压力分别大约 为 8N 和 0.4MPa。重复该洗涤方法一次。在通过微量吸液管将一些上述悬浮液沉积在玻璃 基质 (Pilkington PLC, TEC-15) 上的氟掺杂的二氧化锡 (FTO) 上之后, 通过电子显微术对 所述复合材料进行测定。

[0254] 在此实施例中获得的 UA-SWNT- MnCO_3 复合材料的代表性 SEM 图象示于图 28 中。所 述复合材料含有吸附至互连 MnCO_3 颗粒的碳纳米管网络。这些颗粒具有十分均匀的尺寸和 形状, 大致为直径为大约 0.5 μm 的球形。基于用于所述制备中的试剂量, 经测定在复合材 料的固体总重量中含有 0.14% 的碳纳米管。

[0255] 实施例 14 : 通过混合 Na_2CO_3 和 VOSO_4 水溶液进行的 CNT- VOCO_3 复合材料的制备。

[0256] 该方法提供了含有 UA-SWNTs 和氧钒根碳酸盐的复合材料, 其中使用硫酸氧钒作 为可溶性的氧钒根离子非碳酸盐源和碳酸钠作为可溶性碳酸根离子源。

[0257] 在 2mL 聚丙烯管形瓶中, 将硫酸氧钒 (0.33M, 100 μL) 水溶液加入到碳酸钠 (0.33M, 100 μL) 水溶液中, 同时用涡旋搅拌机对其进行搅拌, 从而形成褐色悬浮液。1 分 钟之后, 将 UA-SWNTs 的水溶液 (11 μL) 加入到上述所得悬浮液中, 同时用涡旋搅拌机进行 搅拌。在混合之前, 纳米管在水溶液中的浓度大约为 470mg/L。10 分钟之后, 通过离心作 用 (在 5000rpm 下离心 10 分钟) 使所得悬浮液致密, 从而得到褐黑色固体和 pH 值大约为 7 的深蓝色上清液。将抗坏血酸加入到上清液中, 从而将钒 (+5) 还原到钒 (+4) 氧化态, 使 得溶液颜色变为浅绿色, 这表明纳米管基本上定量地与如上所得的固体复合材料进行了结 合。在离心作用期间, 施加在复合材料上的向心力和压力分别大约为 8N 和 0.4MPa。基于用 于所述制备中的试剂量, 经测定在复合材料的固体总重量中含有 0.12% 的碳纳米管。

[0258] 在本发明说明书、权利要求书和 / 或附图中公开的本发明特征既可以单独应用，也可以以其任意组合使用，它们都是实现本发明多种形式的内容。

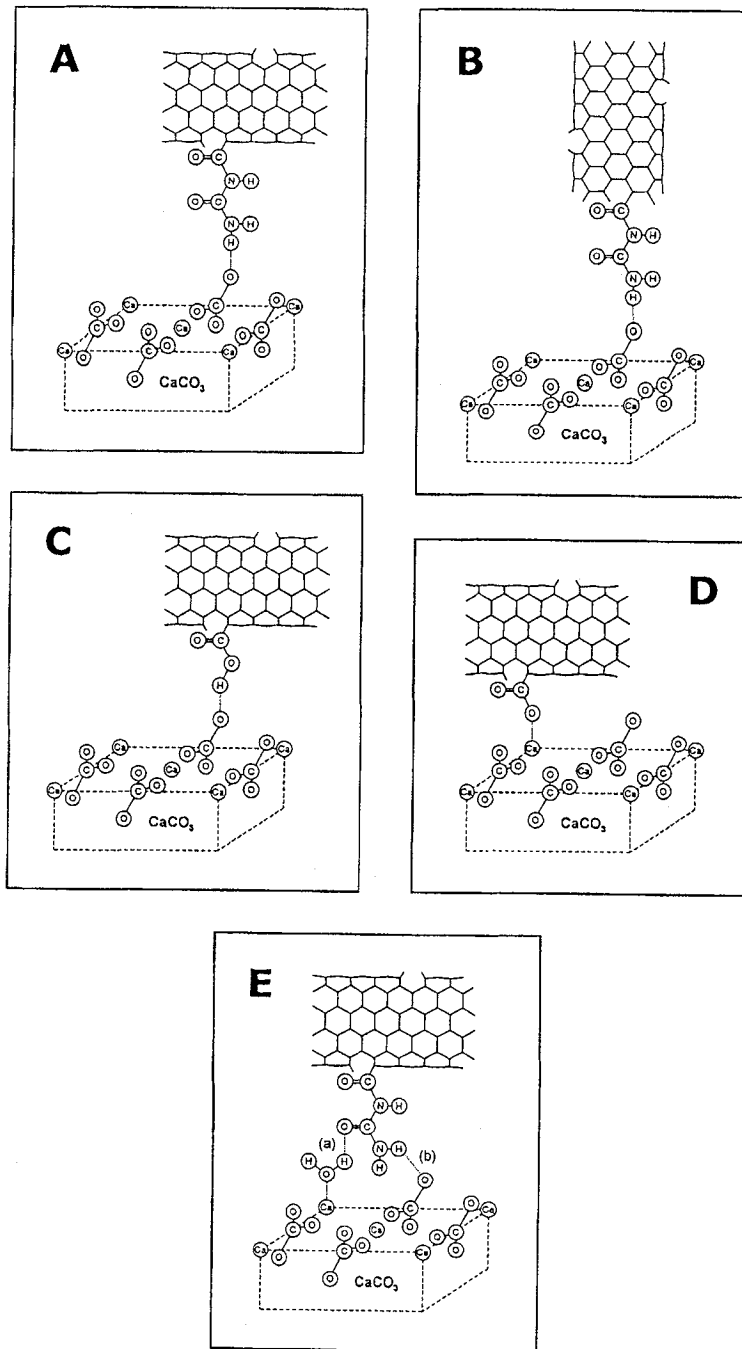


图 1

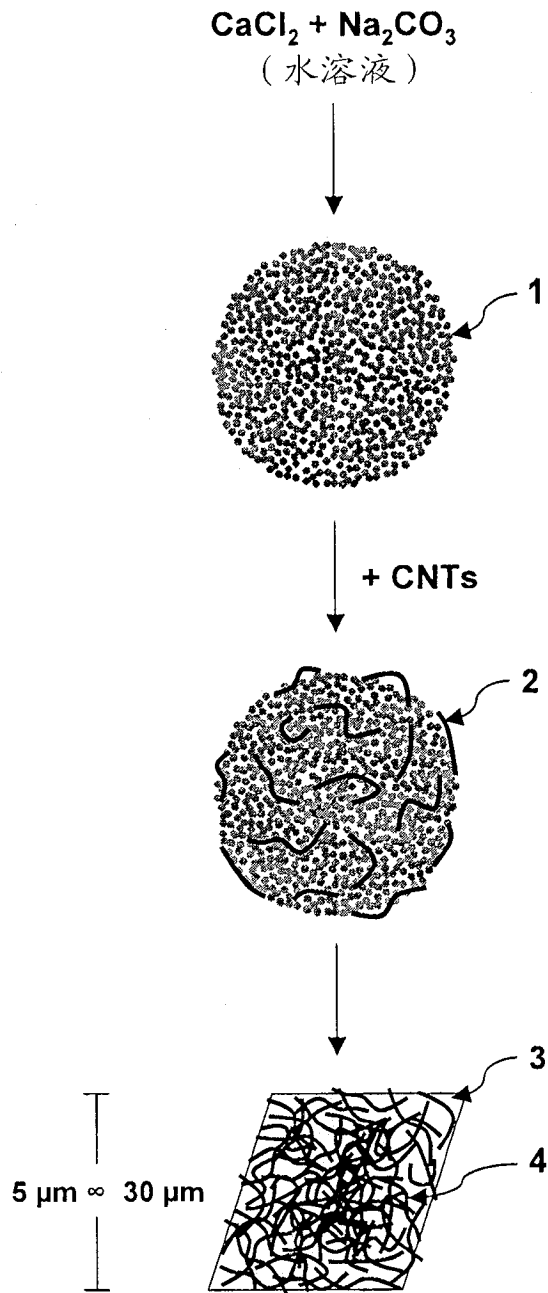


图 2

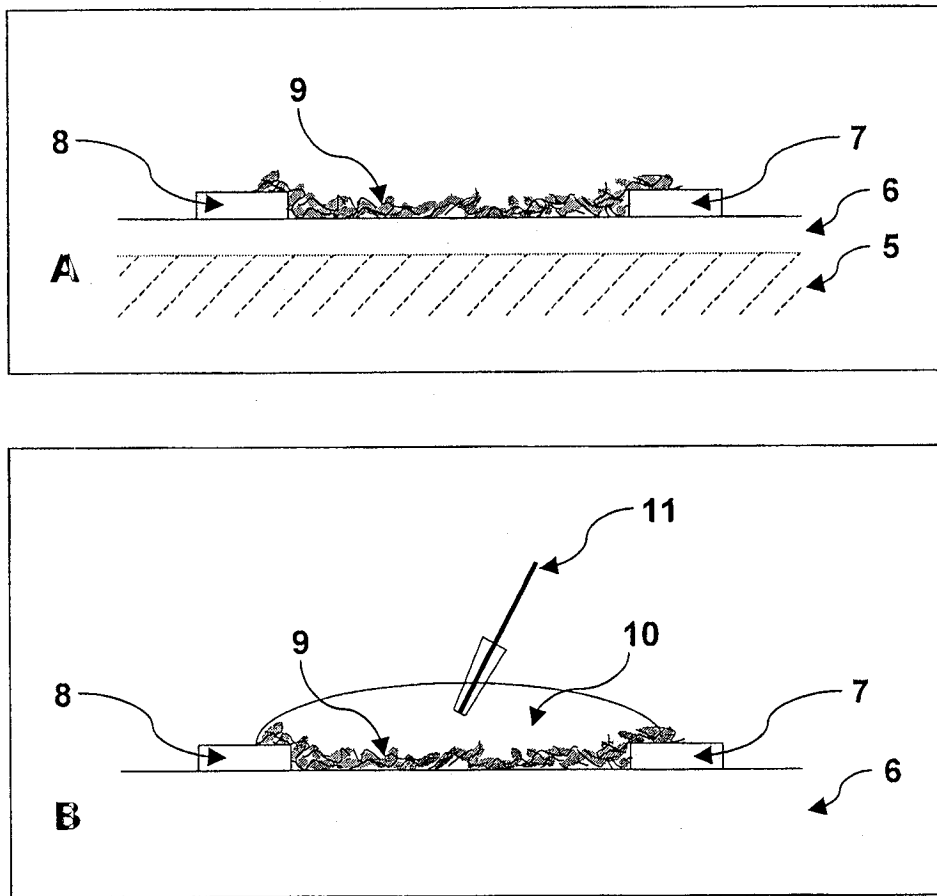


图 3

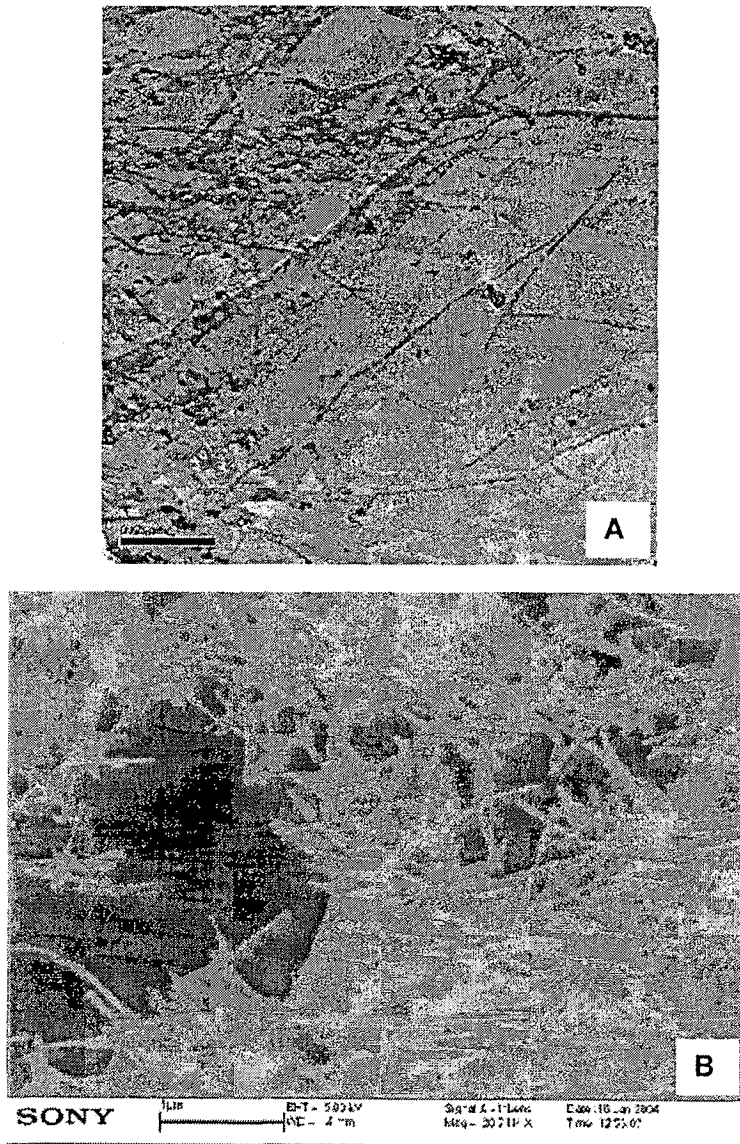


图 4

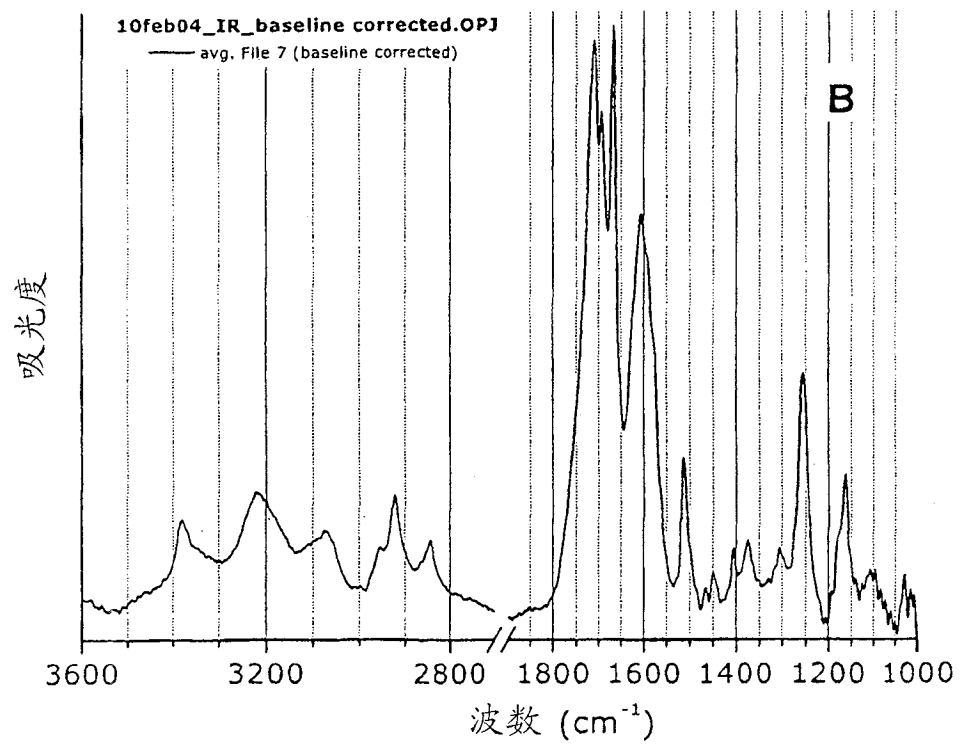
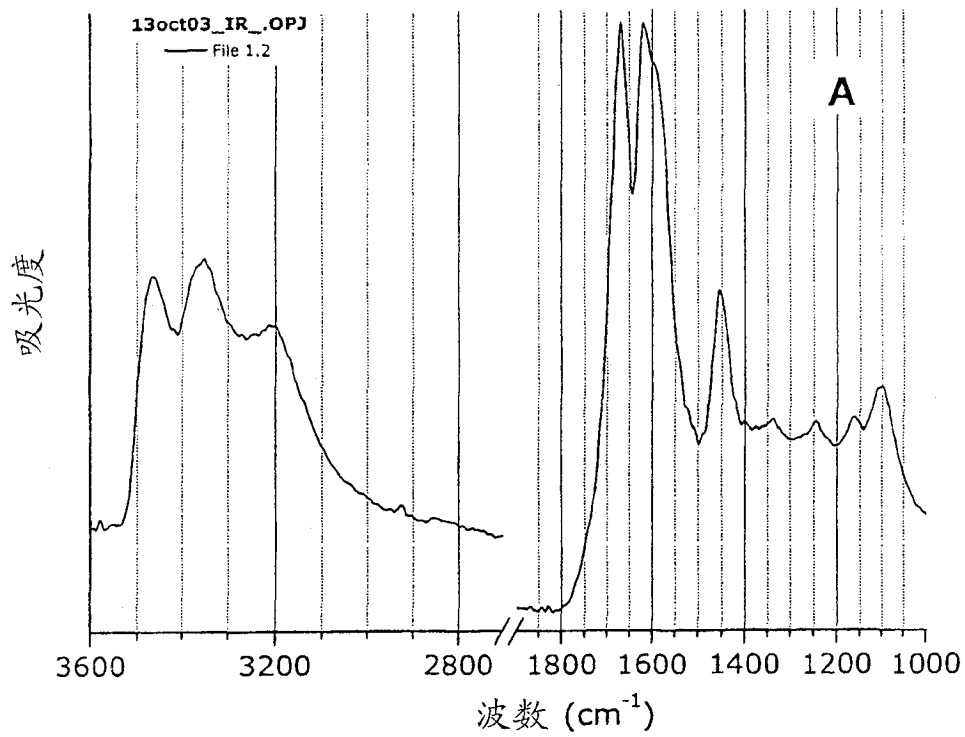


图 5

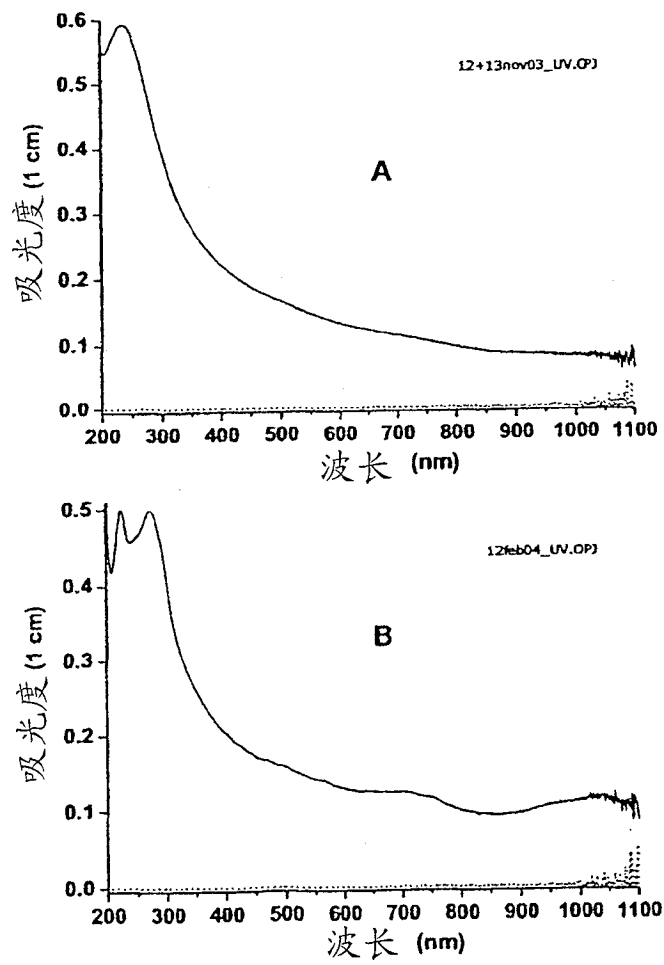


图 6

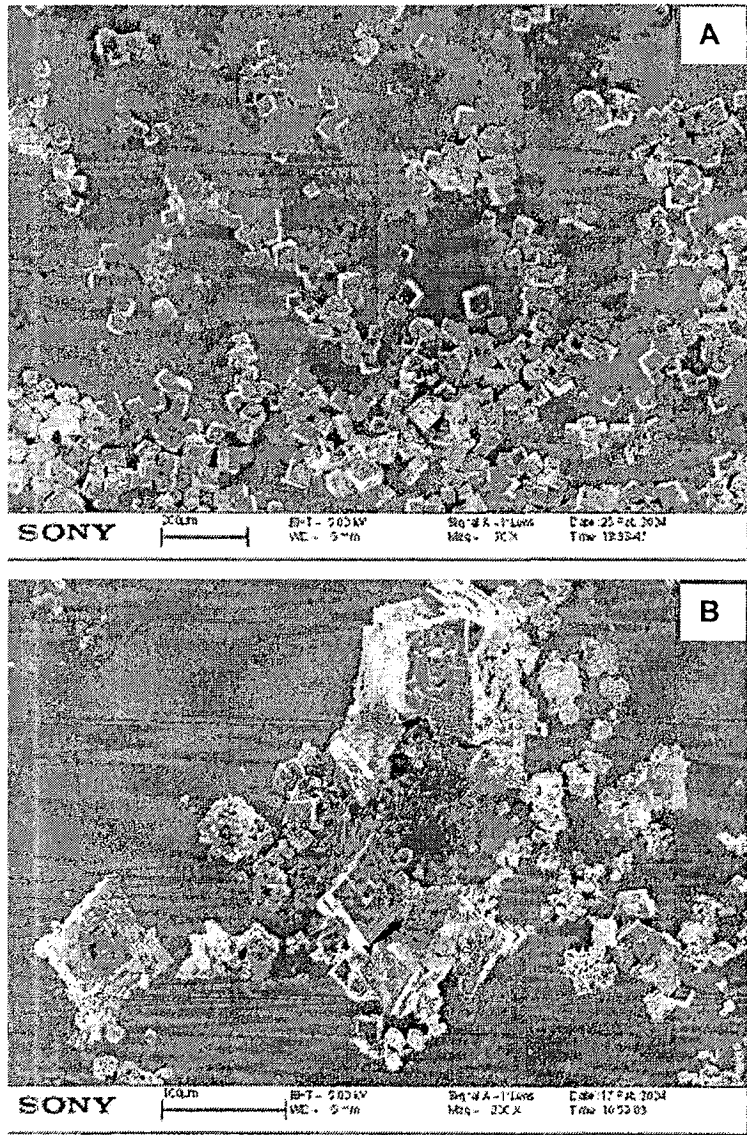


图 7

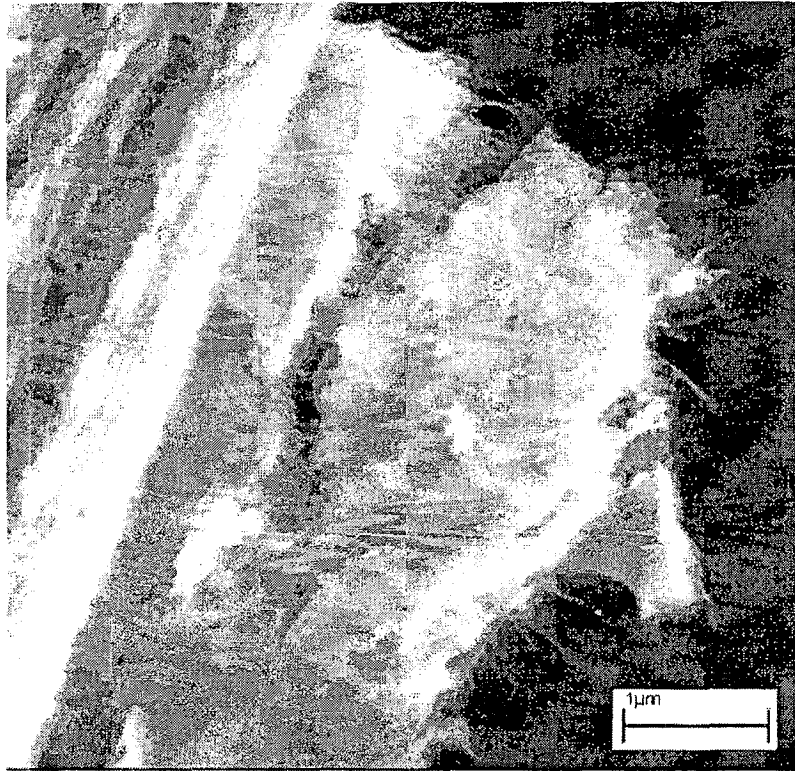


图 8

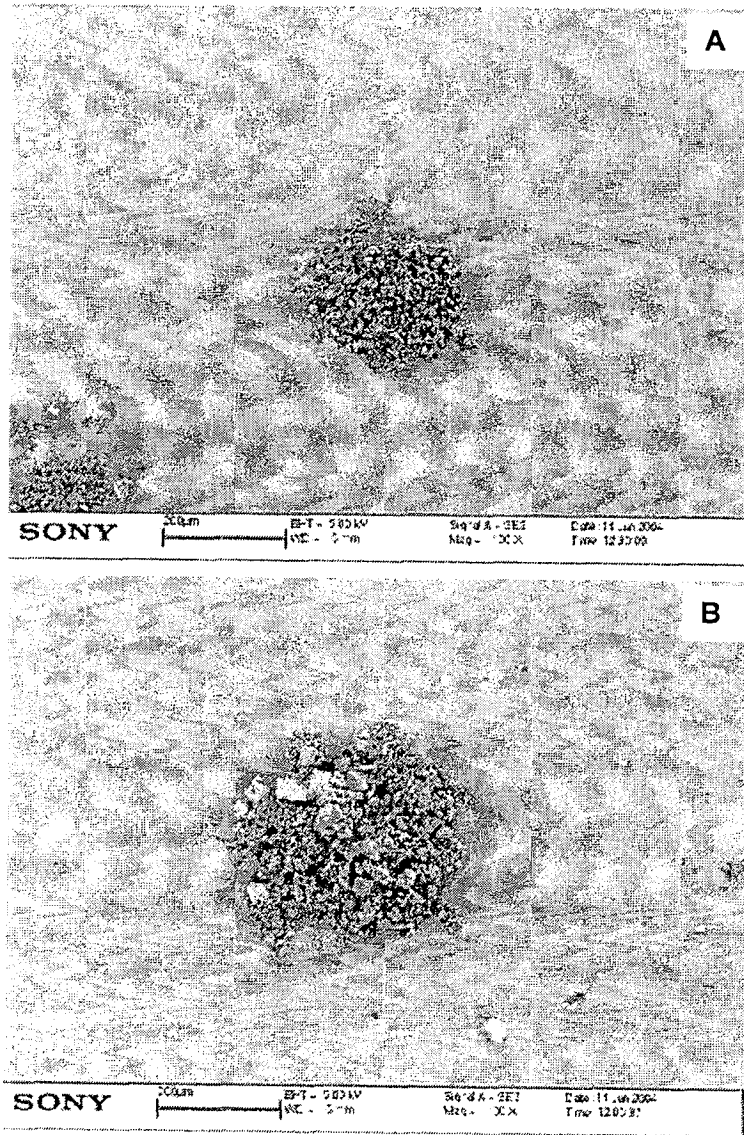


图 9



图 10

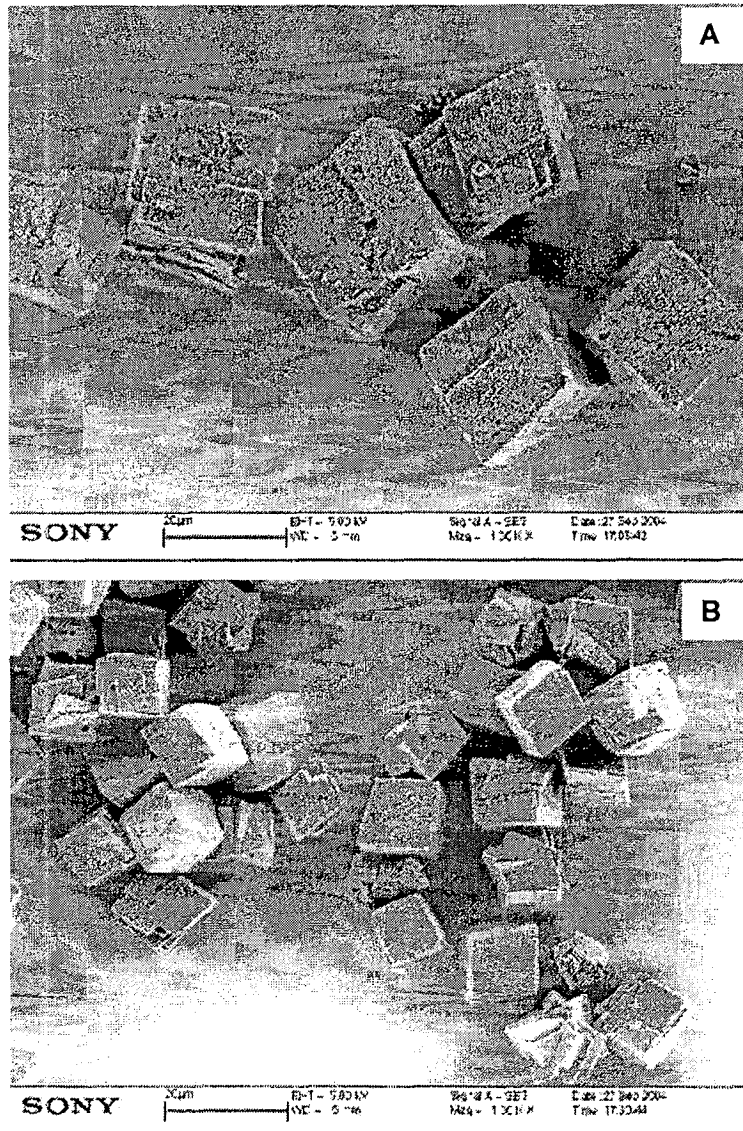


图 11

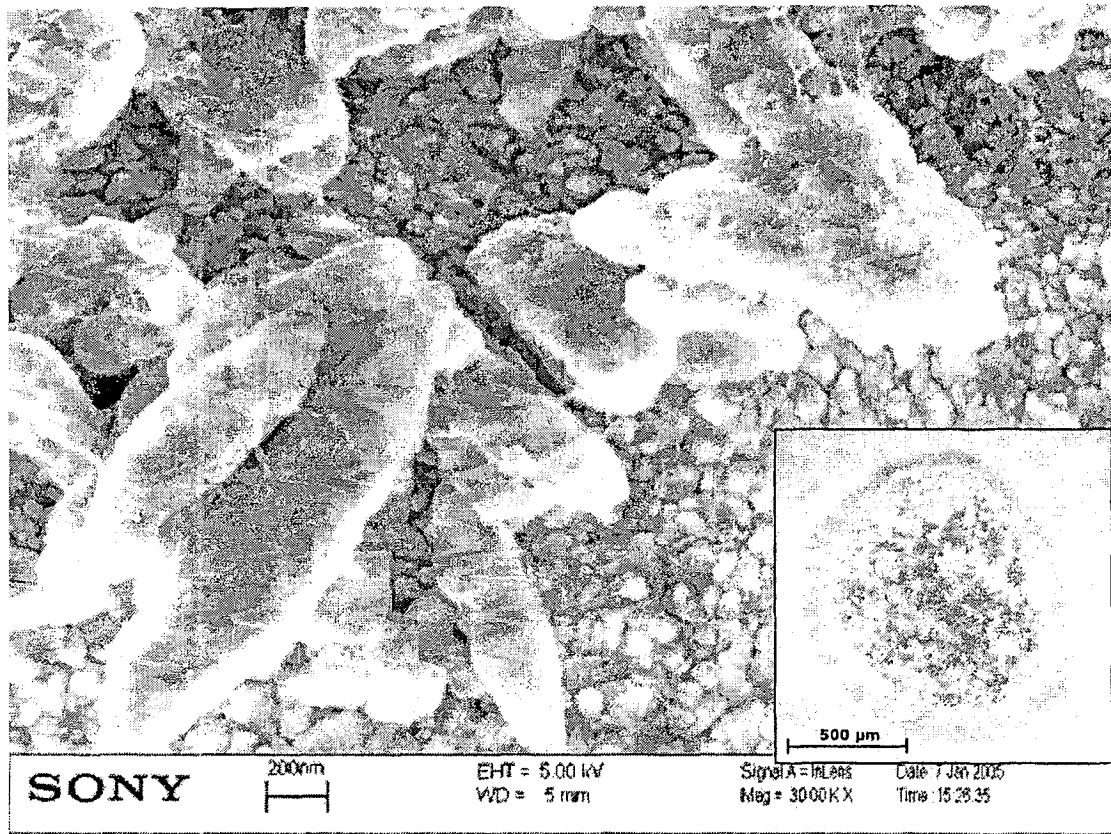


图 12

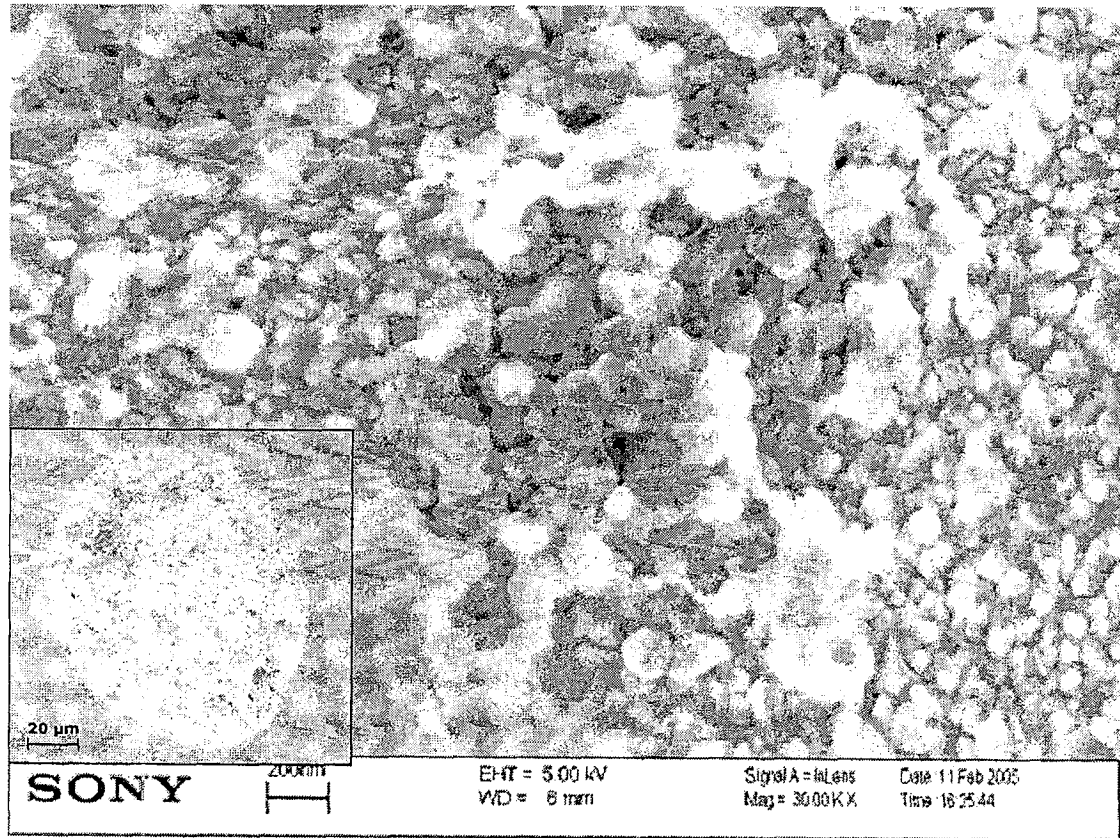


图 13

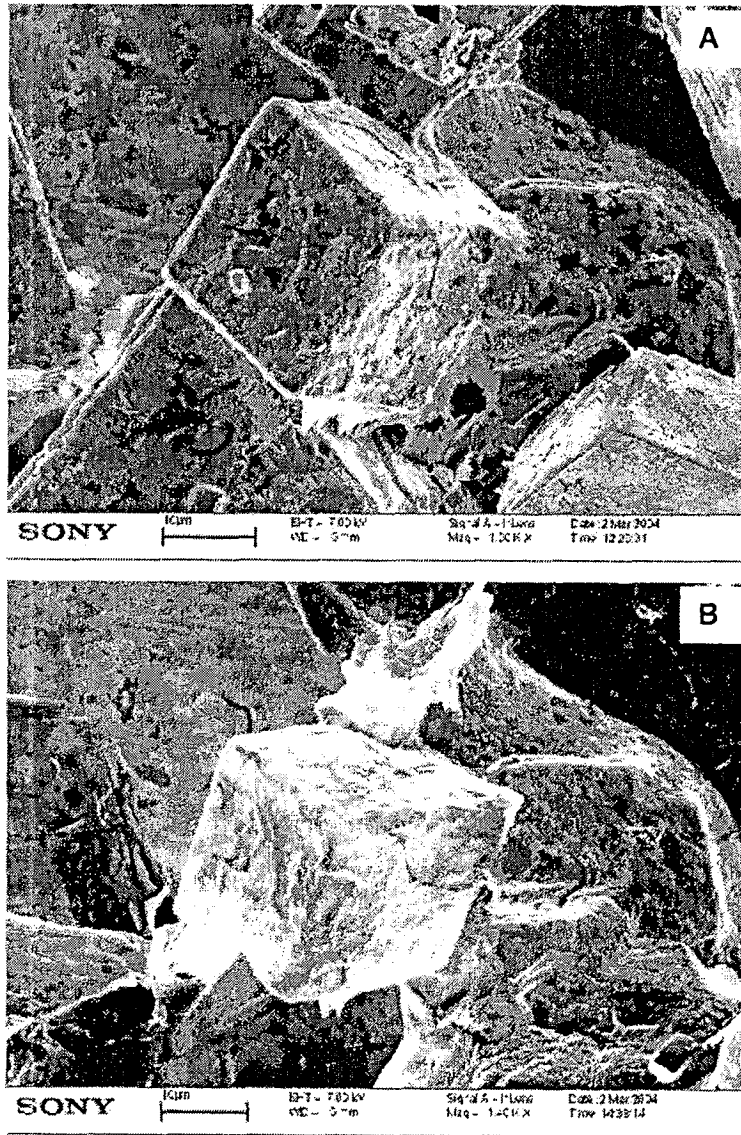


图 14

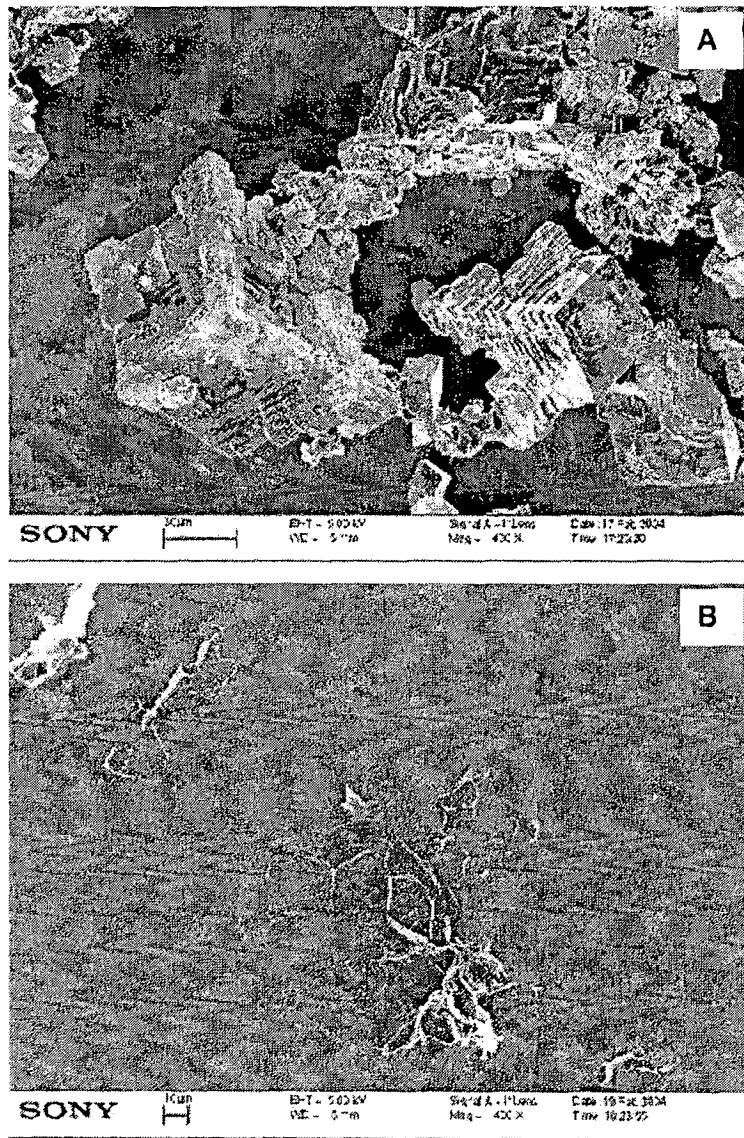


图 15

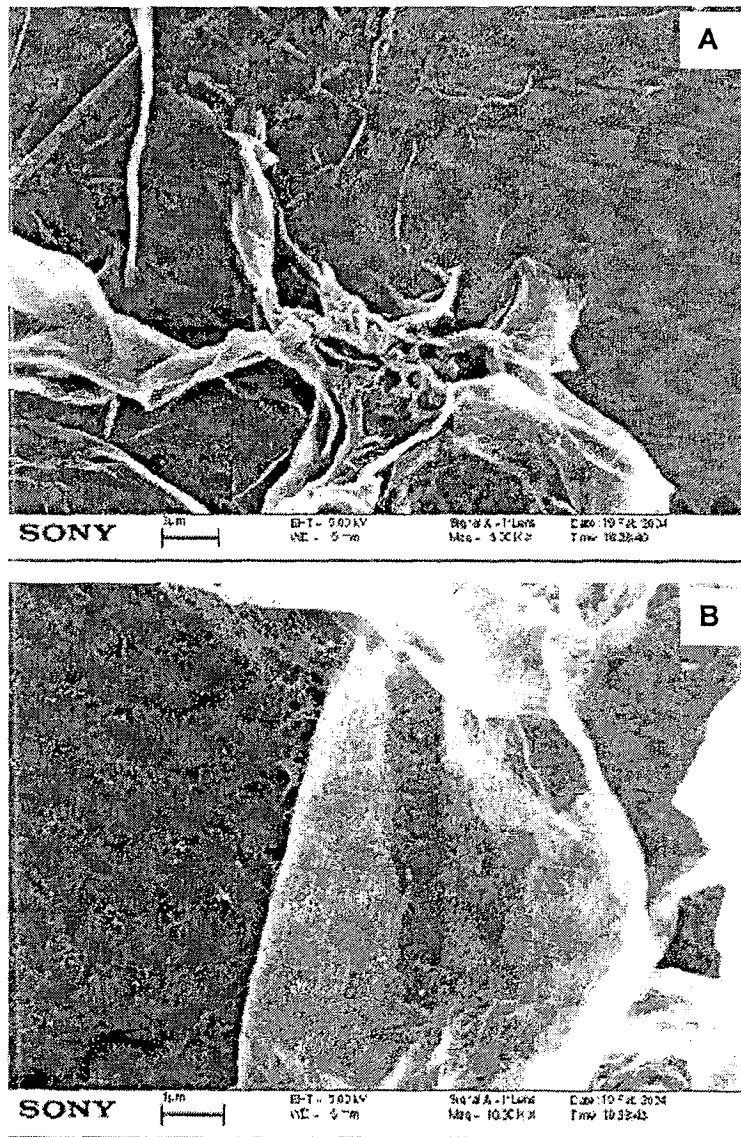


图 16

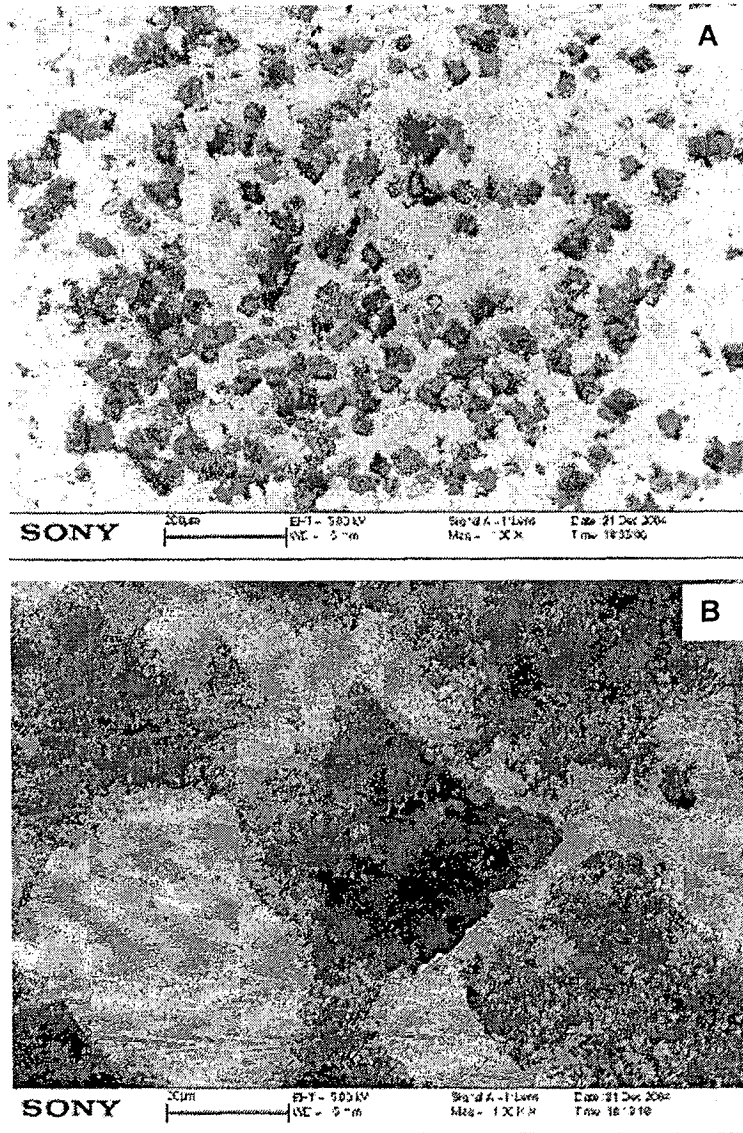


图 17

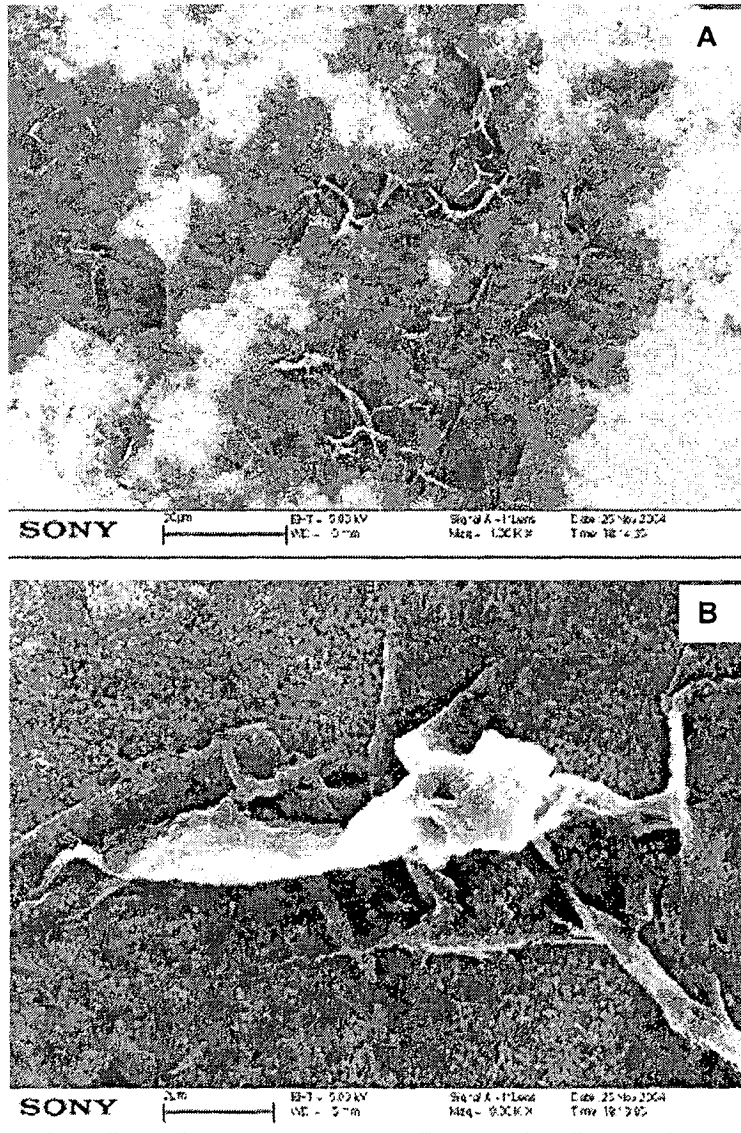


图 18

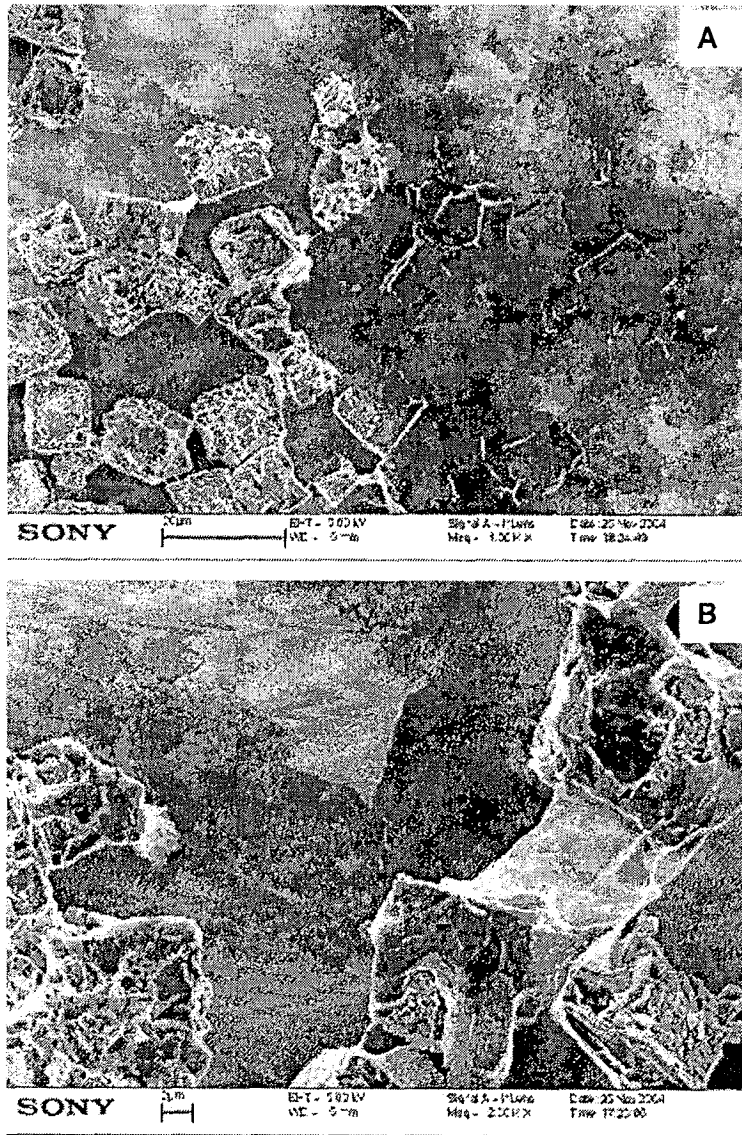


图 19

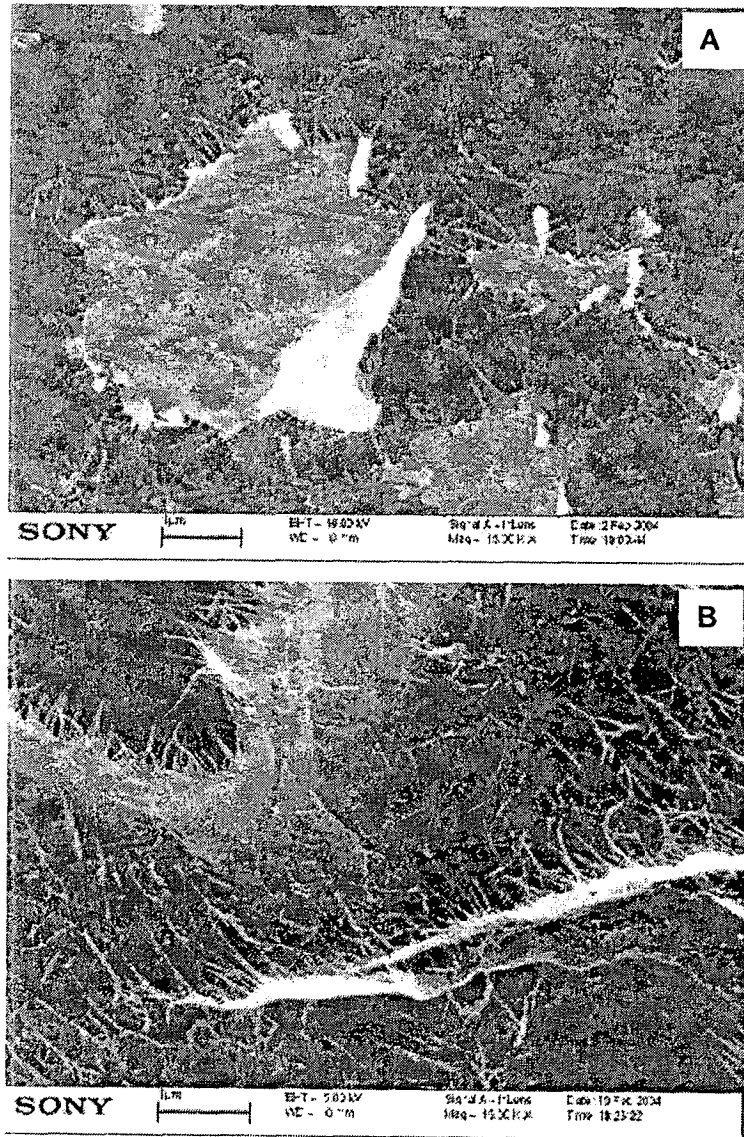


图 20

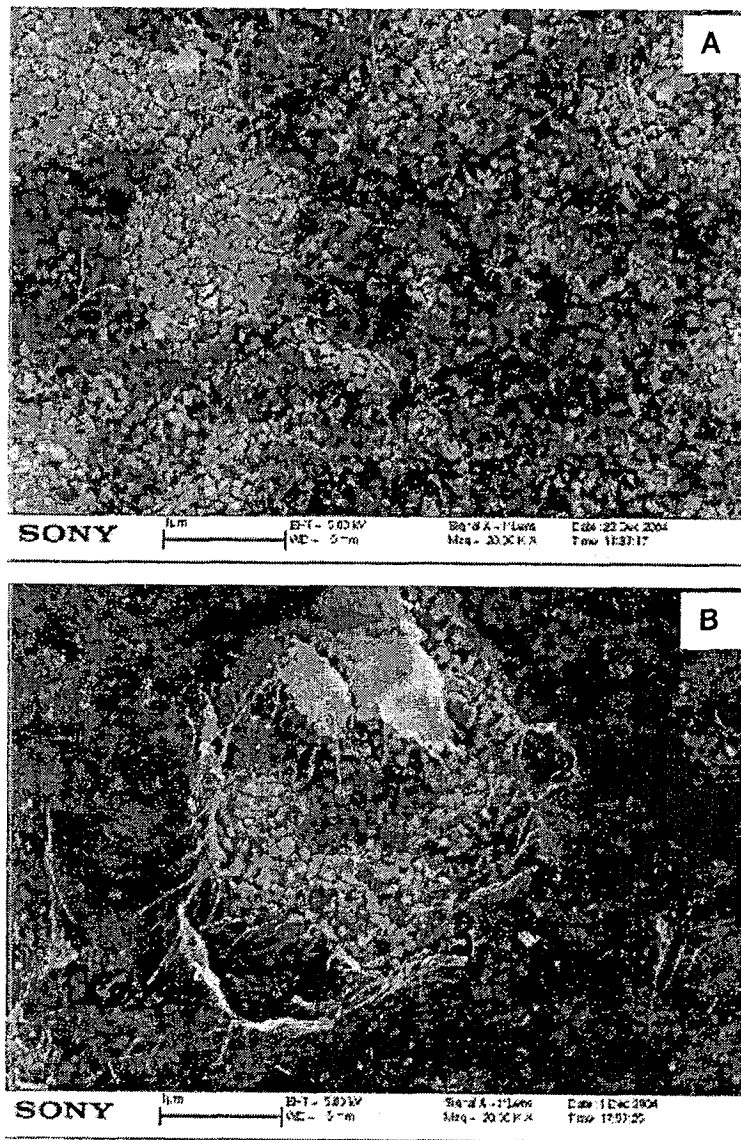


图 21

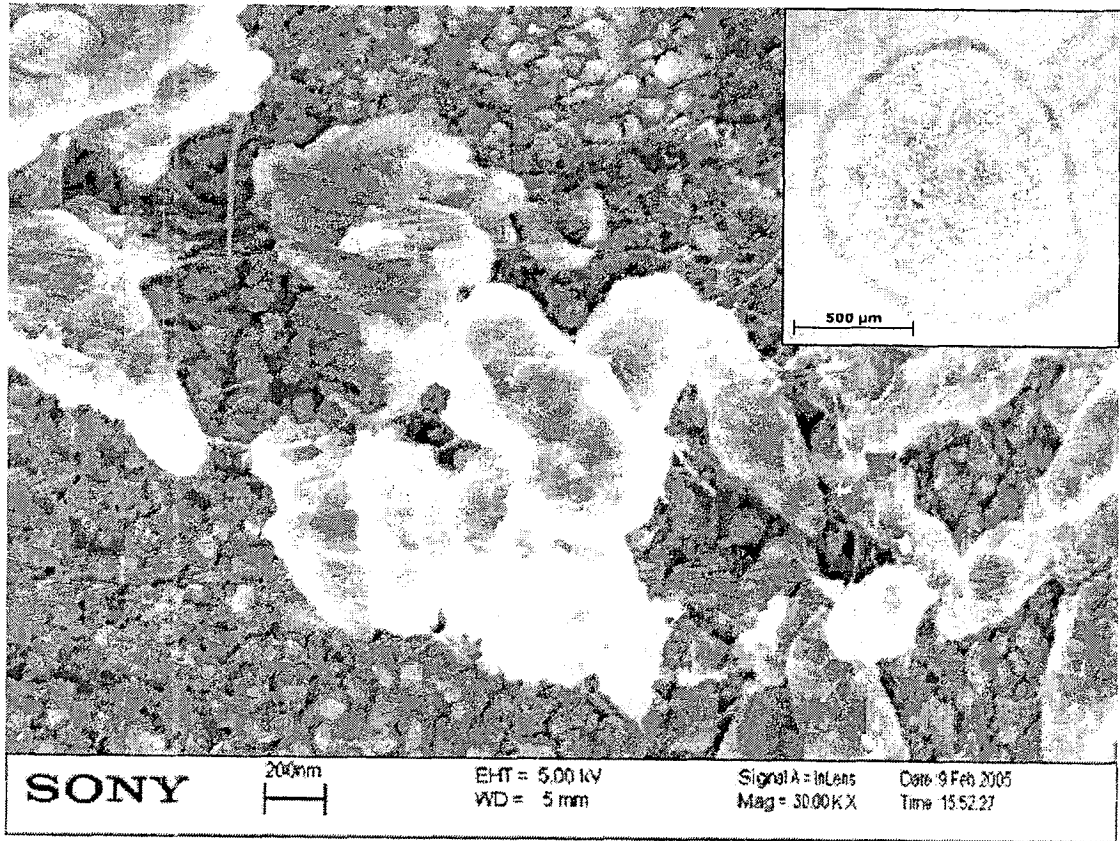


图 22

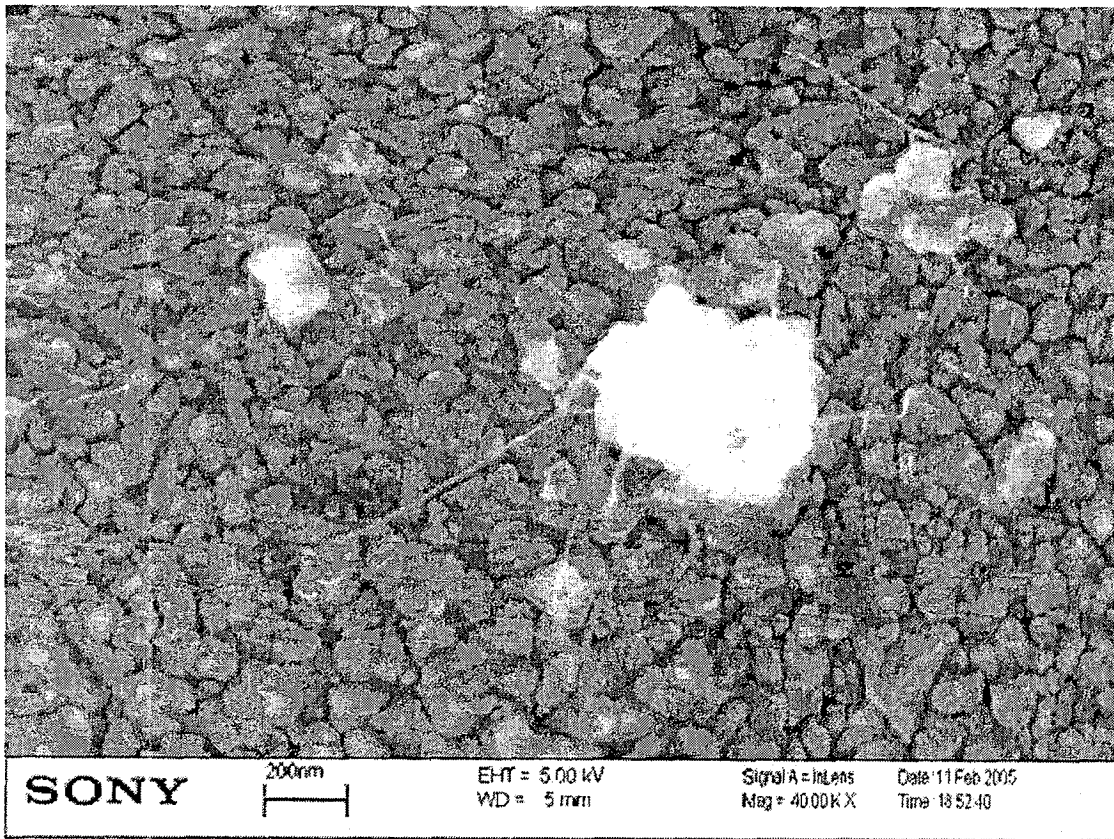


图 23

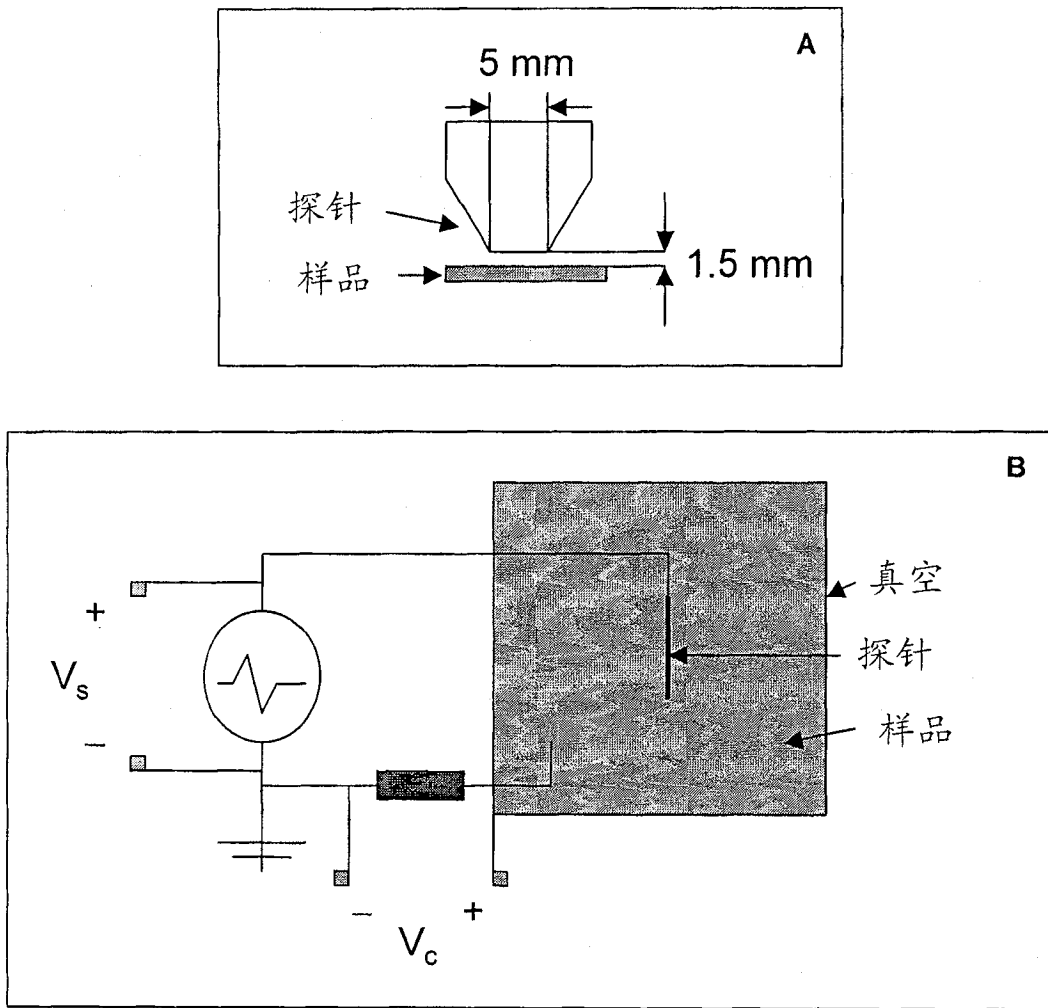


图 24

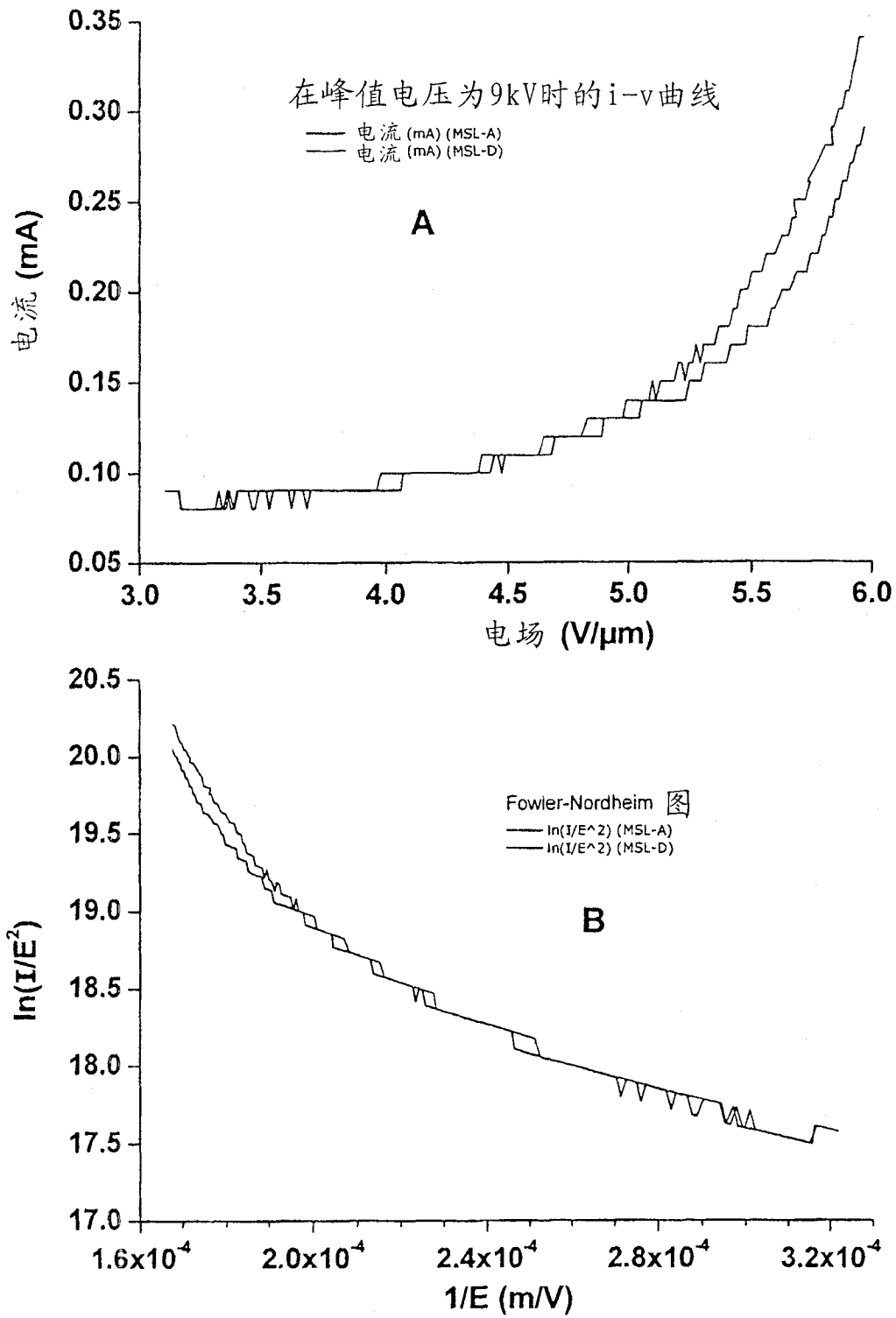


图 25

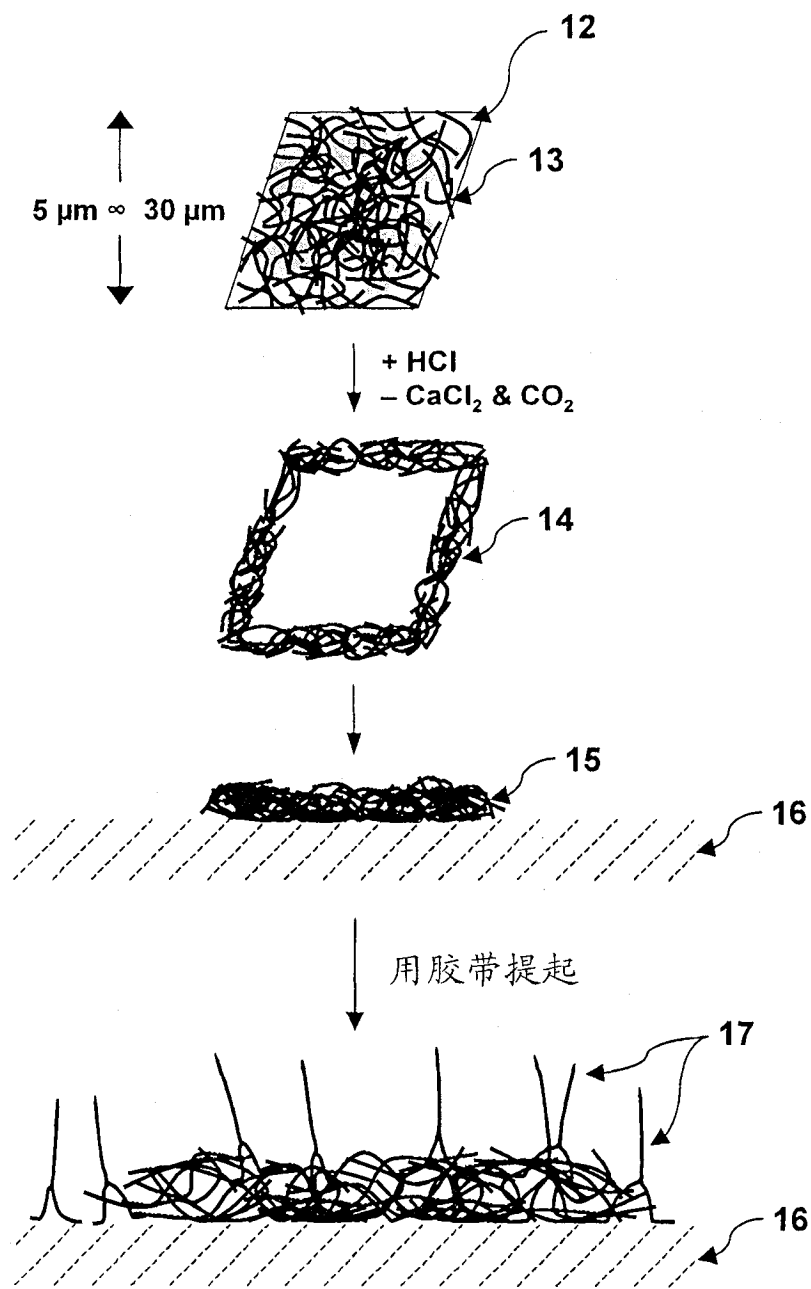


图 26

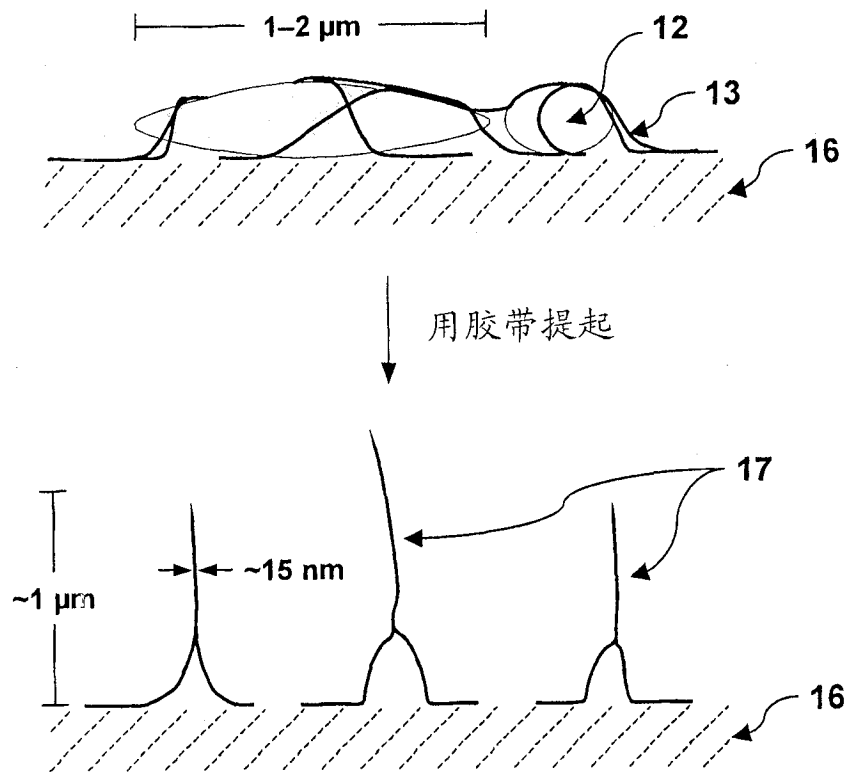


图 27

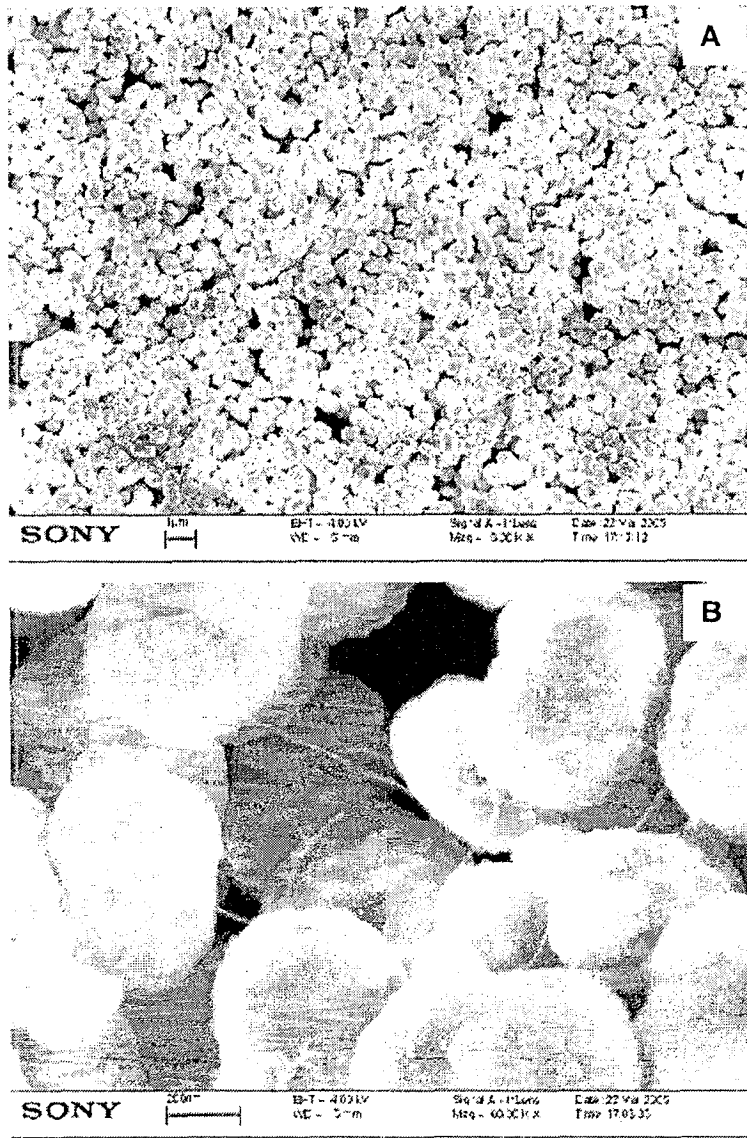


图 28

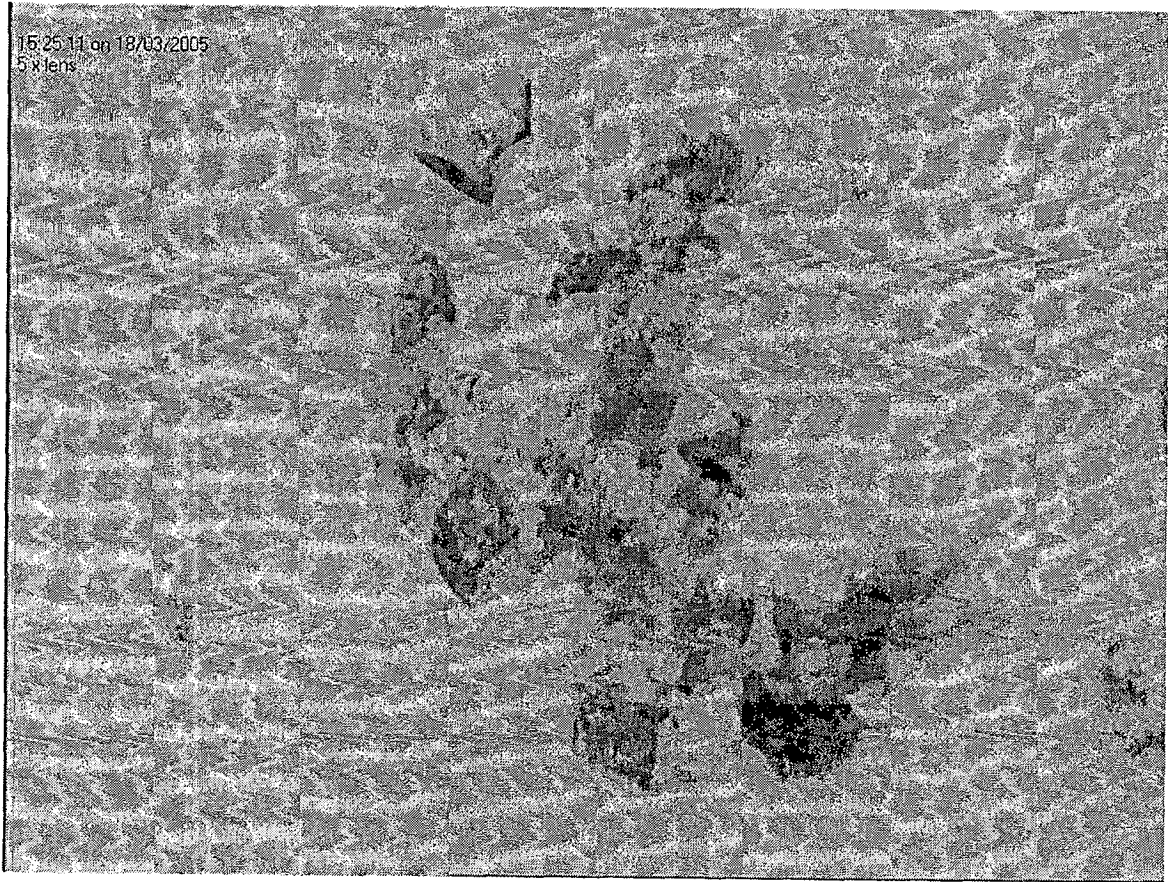


图 29