



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107012349 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201610058351.7

(22)申请日 2016.01.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107012349 A

(43)申请公布日 2017.08.04

(73)专利权人 香港理工大学  
地址 中国香港九龙红磡

(72)发明人 邓泽贤 陈玲 陈镜昌 余大民  
罗永祥

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理  
有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51)Int.Cl.

G22C 1/08(2006.01)

G22C 21/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1804099 A,2006.07.19,  
CN 104451227 A,2015.03.25,  
CN 104745976 A,2015.07.01,

审查员 刘彪

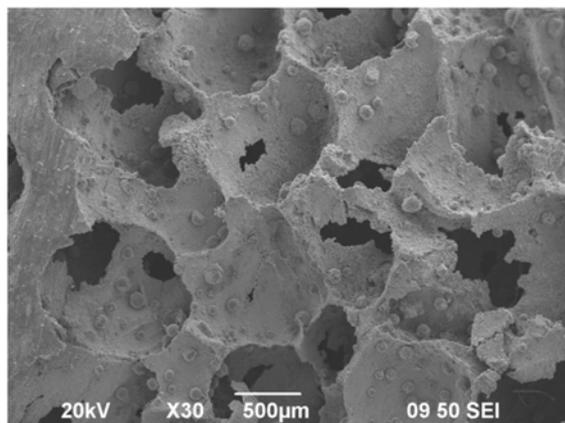
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,该方法包括:用混合酸对碳纳米管进行预处理;对碳纳米管进行化学镀铜,在其表面包覆一层金属铜;再将具有金属铜镀层的碳纳米管与铝粉和尿素颗粒均匀混合,冷压成型,温水浸泡后干燥;最后通过粉末冶金,在不需气氛保护的情况下运用微波烧结技术,仅用数分钟,得到碳纳米管增强泡沫铝基复合材料。本发明的优点在于,提高了碳纳米管与基体之间的界面结合力,碳纳米管的分散性提高并对其结构的破坏低;实现了对泡沫铝基复合材料的孔径,孔隙率的有效控制;结合微波烧结技术,能够节能快速的制备出性能优异的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料。



1. 一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、碳纳米管的预处理:

将碳纳米管加入到混合酸中加热到60-80℃,保持3-8小时,冷却后抽滤清洗,真空干燥得到酸化后的碳纳米管;

S2、碳纳米管的表面化学镀铜:

将所述酸化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散;逐滴加入氯化锡的敏化溶液,同时磁力搅拌,抽滤得到敏化后的碳纳米管;将所述敏化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散,逐滴加入氯化钯活化溶液,同时磁力搅拌,抽滤得到活化后的碳纳米管;将所述活化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散得到碳纳米管分散液,将所述碳纳米管分散液加入到化学镀液中开始化学沉积,抽滤清洗,真空干燥后得到金属铜镀覆的碳纳米管;

S3、材料的均匀混合与冷压成型:

将所述金属铜镀覆的碳纳米管和铝粉加入无水乙醇中,超声分散后加热,并同时磁力搅拌直至无水乙醇基本挥发;将该金属铜镀覆的碳纳米管和铝粉的复合粉末真空干燥后,再与尿素颗粒进行混合,将混合物转入模具中,在200-600MPa的压力下压制成型,得到预制胚;

S4、微波烧结:

将所述预制胚置于温水中浸泡1-3小时,干燥后置于微波窑中,使用微波炉进行微波烧结,得到所述碳纳米管增强泡沫铝基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述碳纳米管为多壁碳纳米管、单壁碳纳米管中的至少一种,所述混合酸为硫酸和硝酸的混合酸。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中“将所述酸化后的碳纳米管加入到去离子水中”时,碳纳米管的重量百分数为1-3%。

4. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述氯化锡的敏化溶液的制备方法是先将4-6g的二水氯化锡溶于8-10ml的浓度为38%的盐酸中,再加入去离子水,标定到50ml。

5. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述氯化钯活化溶液的制备方法是先将0.3-0.5g的氯化钯溶于8-10ml的浓度为38%的盐酸中,再加入去离子水,标定到50ml。

6. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,采用化学镀法在碳纳米管表面镀铜的工艺条件如下:

化学镀液成分为五水硫酸铜10-20g/L,乙二胺四醋酸二钠10-25g/L,聚乙二醇40-60g/L,其余为水;将所述碳纳米管分散液加入到化学化学镀液中后,持续搅拌,并逐滴加入甲醛;之后将pH值调到10-12;施镀温度为常温,时间为15-60min。

7. 根据权利要求6所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管分散液与所述化学镀液的体积比1:1;按所述碳纳米管分散液与所述化学镀液总体积的1.5%-3%加入甲醛。

8. 根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所

述步骤S3中使用的铝粉,为纯铝粉或者铝合金粉,或者铝合金粉与铝粉的混合物;尿素在上述混合物中所占的体积分数为30%-80%。

9.根据权利要求1所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中,将所述微波窑置于微波炉腔体中,开启微波进行烧结,微波频率2.45GHz,烧结温度600-650℃,烧结时间3-10分钟。

10.根据权利要求9所述的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述微波窑的材质为氧化铝、氧化锆、碳化硅或者碳的复合材料。

## 一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及泡沫铝基复合材料技术领域,更具体的说,涉及一种碳纳米管作为增强相的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 泡沫铝基复合材料是由金属铝为基体和气孔组成的新型多孔材料。此材料有着质轻,比表面积大,比力学强度高,减振隔音性好,散热性好,电磁屏蔽性能高等优点,兼具结构功能双重属性,已经被广泛的运用于航空航天,建筑,机械,国防,交通运输等领域。为了提高泡沫铝的综合性能,不同的颗粒或纤维增强相被加入到泡沫铝中,从而得到泡沫铝基复合材料。

[0003] 公开号为CN 103194634B和CN1075562C的发明专利申请公开了一种采用氢化钛为发泡剂,与铝熔体混合发泡分别制备锰颗粒和碳化硅颗粒增强泡沫铝基复合材料,以提高了材料的系能效果。此熔体发泡法需要得到金属熔体,耗能,耗时且不环保。同时由于氢化钛的发泡分解的温度(450℃)和金属铝的熔融温度(660℃)的差异,容易导致气孔大小,分布不均,发泡过程难以控制。

[0004] 公开号为CN101798665B的发明专利申请公开了一种碳纤维增强的泡沫铝基复合材料的制备方法。该方法要求在碳纤维使用前采用电镀或化学镀进行表面镀覆金属铜或金属镍,以解决随后碳纤维与金属铝复合是可能发生的金属碳化、渗碳、电化学腐蚀现象,从而增强碳纤维增强相与金属铝之间的结合力。但由于该方法同样采用氢化钛作为发泡剂,属于熔体发泡法,对能源消耗较大,而且较难制备小尺寸,小孔径的样品。

[0005] 碳纳米管有着优异的导热,导电以及力学性能,可作为一种有效的一维纳米增强相。碳纳米管增强的泡沫铝基复合材料是在铝基泡沫材料中加入碳纳米管为增强相,不但保留了泡沫铝的多种优秀性能,同时还提高了材料的强度,硬度,导热,导电,热稳定性和耐腐蚀性。但由于碳纳米管的有着极大的比表面积,与熔融铝的浸润度不佳,很难均匀的分散在铝基体中,使得复合材料的性能不能得到最大程度的提高。

[0006] 公开号为CN104745976A的发明专利申请公开了一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法。该方法采用化学气相沉积法将碳纳米管分散在铝粉表面,以尿素为致孔剂在氩气保护下烧结。为了将碳纳米管与铝粉进行充分混合,此方法运用了机械球磨法,但这对碳纳米管的结构有着一定的破坏,对复合材料的性能带来了不利影响。

[0007] 公开号为CN104745853A的发明专利申请公开了一种泡沫铝/纳米碳复合材料的制备方法。该方法将铝胚料延成箔,再将纳米碳和发泡剂(如氢化钛,氢化镁等)的浆料涂与铝箔上,经过反复叠片,三维轧制,高温发泡而得复合泡沫铝材料。这同样属于熔体发泡技术,发泡过程不易控制,对能源消耗大。

[0008] 综上所述,目前所报道的碳纳米管增强的泡沫铝基复合材料制备技术都有着一定程度的改进空间。

## 发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题在于,提供一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,解决现有技术会对碳纳米管的结构有着一定的破坏、制备过程不易控制、能源消耗大等问题。

[0010] 本发明解决上述技术问题的技术方案在于,提供一种碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] S1、碳纳米管的预处理:

[0012] 将碳纳米管加入到混合酸中加热到60-80℃,保持3-8小时,冷却后抽滤清洗,真空干燥得到酸化后的碳纳米管;

[0013] S2、碳纳米管的表面化学镀铜:

[0014] 将所述酸化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散;逐滴加入氯化锡的敏化溶液,同时磁力搅拌,抽滤得到敏化后的碳纳米管;将所述敏化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散,逐滴加入氯化钯活化溶液,同时磁力搅拌,抽滤得到活化后的碳纳米管;将所述活化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散得到碳纳米管分散液,将所述碳纳米管分散液加入到化学镀液中开始化学沉积,抽滤清洗,真空干燥后得到金属铜镀覆的碳纳米管;

[0015] S3、材料的均匀混合与冷压成型:

[0016] 将所述金属铜镀覆的碳纳米管和铝粉加入无水乙醇中,超声分散后加热,并同时磁力搅拌直至无水乙醇基本挥发;将该金属铜镀覆的碳纳米管和铝粉的复合粉末真空干燥后,再与尿素颗粒进行混合,将混合物转入模具中,在200-600MPa的压力下压制成型,得到预制胚;需要特别说明的是,该步骤中使用的铝粉,可以为纯铝粉,也可以为铝合金粉,或者铝合金粉与铝粉的混合物;

[0017] S4、微波烧结:

[0018] 将所述预制胚置于温水中浸泡1-3小时,干燥后置于微波窑中,使用微波炉进行微波烧结,得到所述碳纳米管增强泡沫铝基复合材料。

[0019] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S1中,所述碳纳米管为多壁碳纳米管、单壁碳纳米管中的至少一种,所述混合酸为硫酸和硝酸的混合酸。其它氧化性酸,如高锰酸、双氧水也可以作为碳纳米管预处理的试剂。

[0020] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S2中“将所述酸化后的碳纳米管加入到去离子水中”时,碳纳米管的重量百分数为1-3%。

[0021] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S2中,所述氯化锡的敏化溶液的制备方法是先将4-6g的二水氯化锡溶于8-10ml的浓度为38%的盐酸中,再加入去离子水,标定到50ml。

[0022] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S2中,所述氯化钯活化溶液的制备方法是先将0.3-0.5g的氯化钯溶于8-10ml的浓度为38%的盐酸中,再加入去离子水,标定到50ml。

[0023] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S2中,采用化学镀法在碳纳米管表面镀铜的工艺条件如下:

[0024] 化学镀液成分为五水硫酸铜10-20g/L,乙二胺四醋酸二钠10-25g/L,聚乙二醇40-60g/L,其余为水;将所述碳纳米管分散液加入到化学化学镀液中后,持续搅拌,并逐滴加入甲醛;之后将pH值调到10-12;施镀温度为常温,时间为15-60min。

[0025] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述碳纳米管分散液与所述化学镀液的体积比1:1;按所述碳纳米管分散液与所述化学镀液总体积的1.5%-3%加入甲醛。

[0026] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S3中,尿素在所述混合物中所占的体积分数为30%-80%。

[0027] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述步骤S4中,将所述微波窑置于微波炉腔体中,开启微波进行烧结,微波频率2.45GHz,烧结温度600-650℃,烧结时间3-10分钟。

[0028] 在本发明的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的制备方法中,所述微波窑的材质为氧化铝、氧化锆、碳化硅或者碳的复合材料。

[0029] 实施本发明,具有如下有益效果:该方法使用的设备工艺简单,成本较低,有效的改善的碳纳米管在泡沫铝基体中的分散程度,同时提高碳纳米管与基体之间的界面结合,减少对碳纳米管结构的破坏,有效的控制泡沫铝的孔的形状,孔径和孔隙率。

## 附图说明

[0030] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0031] 图1为本发明实施例1制得的铜镀覆碳纳米管的场发射透射电子显微镜图;

[0032] 图2为本发明实施例1制得的铜镀覆碳纳米管的X射线能谱分析图;

[0033] 图3为本发明实施例1制得的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的扫描电镜图;

[0034] 图4为本发明实施例1制得的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的实拍图;

[0035] 图5为本发明实施例6制得的碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的实拍图。

## 具体实施方式

[0036] 为了使本发明的技术目的、技术方案以及技术效果更加清楚,以便本领域技术人员理解和实施,下面将结合附图及具体实施例对本发明做进一步详细的说明,这些实施例只用于说明本发明,并不限制本发明。

[0037] 实施例1

[0038] (1) 碳纳米管的预处理

[0039] 将多壁碳纳米管(管壁外径8-15nm,平均长度为50 $\mu$ m,购自中国南京先丰纳米材料科技有限公司)浸入体积比为1:3的硫酸(浓度98%)和硝酸(浓度68%)的混合酸中,加热到60℃,5个小时,冷却后用去离子水反复冲洗抽滤至pH值接近7,再在真空干燥箱中80℃干燥24小时,得到酸化后的碳纳米管。

[0040] (2) 碳纳米管的表面化学镀铜

[0041] 将50mg酸化后的碳纳米管加入到150ml的去离子水中,超声分散30分钟。将4.5g的二氯化锡溶到6ml的38%的盐酸中,再用去离子水将总体积加到50ml,以配得氯化锡敏化溶液。将0.3g的氯化钯溶于38%的盐酸中,再用去离子水将总体积加到50ml,以配得氯化钯

活化溶液。随后将50ml的氯化锡的敏化溶液逐滴加入到上述碳纳米管的分散液中,同时磁力搅拌,搅拌30分钟后抽滤,得到敏化后的碳纳米管;随后将滤出的敏化后的碳纳米管加入到去离子水中,超声分散30分钟,再将所配的50ml的氯化钯活化溶液逐滴加入到敏化后的碳纳米管分散液中,同时磁力搅拌,搅拌30分钟后抽滤,得到活化后的碳纳米管;最后将活化后的碳纳米管再次加入到100ml去离子水中,超声分散30分钟,再将此碳纳米管分散液倒入到100ml铜的化学镀液中进行化学镀。化学镀过程中持续磁力搅拌并缓慢加入4ml的还原剂甲醛,并用2mol/l的氢氧化钠溶液调节镀液的pH值保持在11.5-12之间。反应1h后,将镀液中的碳纳米管抽滤清洗,80℃真空干燥24小时后,得到金属铜镀覆的碳纳米管。其中每100ml的化学镀液包含1g的五水硫酸铜,1.35g的乙二胺四醋酸二钠和0.5g的聚乙二醇。所得到的铜镀覆碳纳米管在场发射透射电子显微镜下的形貌如图1所示。碳纳米管的表面发现有许多清晰可见的纳米铜颗粒。从图2的x射线能谱分析图可以找到铜的特征峰,由此可再次证明铜颗粒已被成功的镀在碳纳米管表面。

[0042] (3) 材料的均匀混合与冷压成型

[0043] 将0.056g铜镀覆的碳纳米管在200ml无水乙醇中超声分散30分钟,再将20g的铝粉加入,超声分散30分钟,随后将此碳纳米管与铝粉的分散液加热至50℃,并同时磁力搅拌直至无水乙醇基本挥发;将此有铜镀层的碳纳米管和铝的复合粉末于80℃真空干燥后再与8g粒径为0.5-1mm的球形的尿素颗粒进行混合;随后将混合物放入不锈钢圆柱形模具中在常温及200-600MPa的压力下压制成型,其保压时间为3-5分钟,得到铜镀覆碳纳米管含量为5vol%的铝复合材料预制胚;

[0044] (4) 将上一步骤得到的得到铜镀覆碳纳米管含量为5vol%的铝复合材料预制胚置于50℃的温水中浸泡1-3小时,以洗去大部分的尿素颗粒,于80℃真空干燥后得到多泡沫孔铝基复合材料预制胚,将其置于微波窑中,且随窑放入微波炉(2.45GHz,1.6kW)腔体中,开启微波进行碳纳米管铝泡沫胚体烧结,烧结温度为600-650℃,烧结时间为3-5分钟,保温10分钟,空冷至室温,最后得到碳纳米管含量为5vol%的泡沫铝基复合材料。其形貌如图3所示,可见孔径大小为0.5mm-1mm的球形泡沫孔洞,且孔洞有一定的连通性,孔隙率大约为60%。该碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的实拍照片如图4所示。

[0045] 实施例2

[0046] 具体方法和步骤同实施例1,不同的条件是:步骤(3)中铜镀覆的碳纳米管的量增加到0.112g,最终得到铜镀覆碳纳米管含量为10vol%,孔隙率大约为60%的泡沫铝复合材料。

[0047] 实施例3

[0048] 具体方法和步骤同实施例1,不同的条件是:步骤(3)中铜镀覆的碳纳米管的量增加到0.166g,最终得到铜镀覆碳纳米管含量为15vol%,孔隙率大约为60%的泡沫铝复合材料。

[0049] 实施例4

[0050] 具体方法和步骤同实施例1,不同的条件是:步骤(3)中尿素颗粒的量增加到12g,最终得到铜镀覆碳纳米管含量为5vol%,孔隙率大约为75%的泡沫铝复合材料。

[0051] 实施例5

[0052] 具体方法和步骤同实施例1,不同的条件是:步骤(3)中尿素颗粒的量减小到6g,最

终得到铜镀覆碳纳米管含量为5vol%，孔隙率大约为50%的泡沫铝复合材料。

[0053] 实施例6

[0054] 具体方法和步骤同实施例1，不同的条件是：步骤(3)中加入的尿素是无固定形态的颗粒而非球形，最终得到铜镀覆碳纳米管含量为5vol%，孔隙率大约为60%的泡沫铝复合材料。该碳纳米管增强泡沫铝基复合材料的实拍照片如图5所示。

[0055] 以上仅在说明本发明的技术发明，对本发明的保护范围不构成任何限制。凡采用等同变换或是等效替换而形成的技术方案，均落在本发明权利保护范围之内。

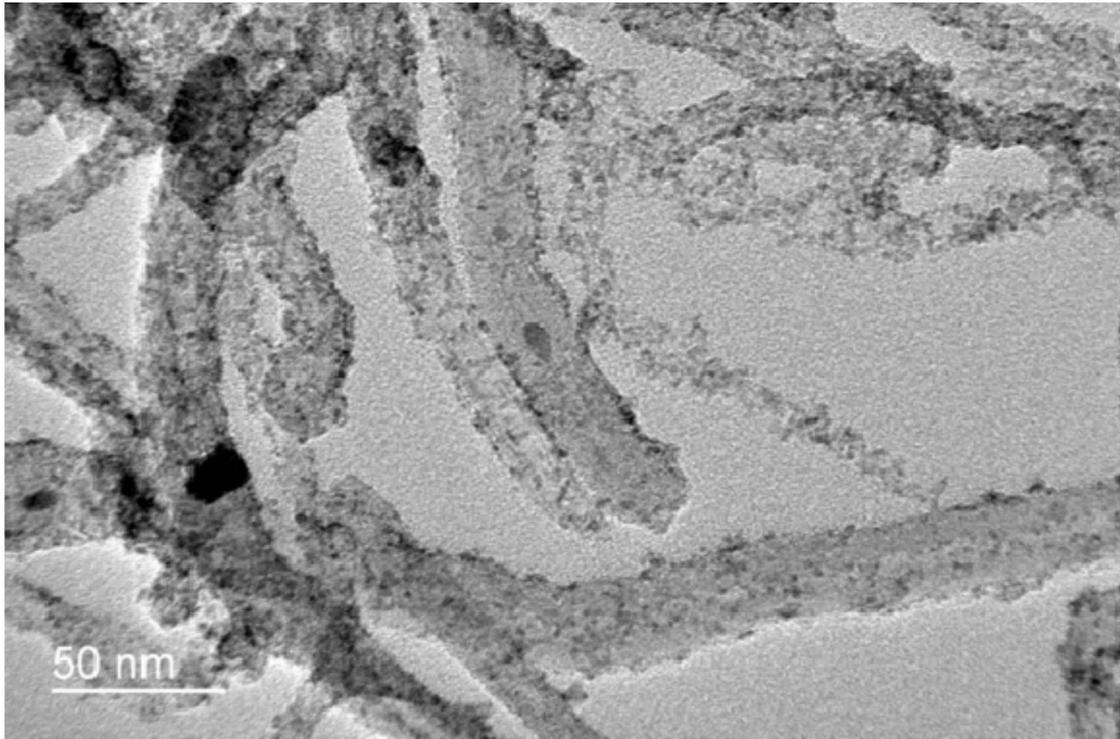


图1

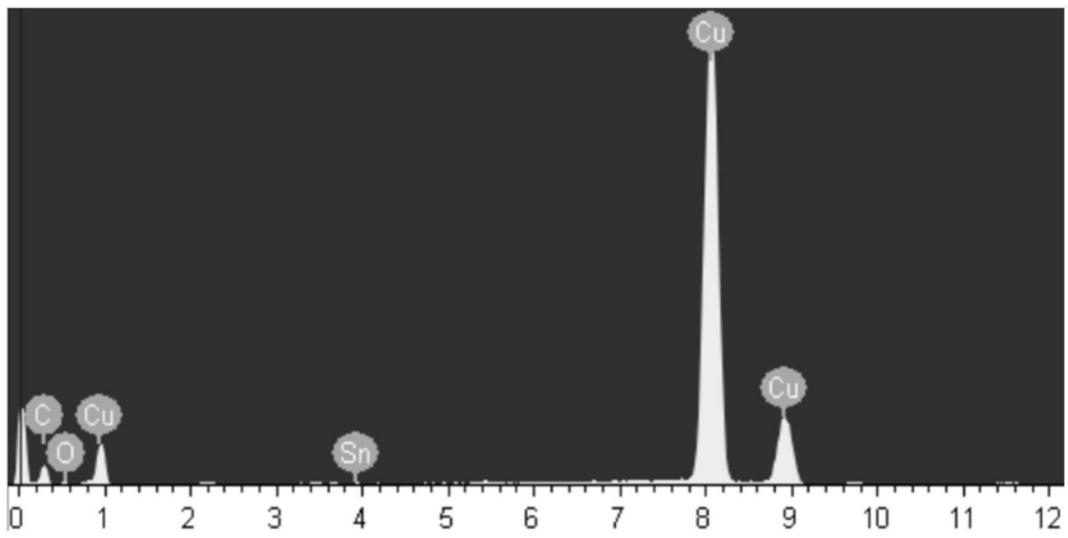


图2

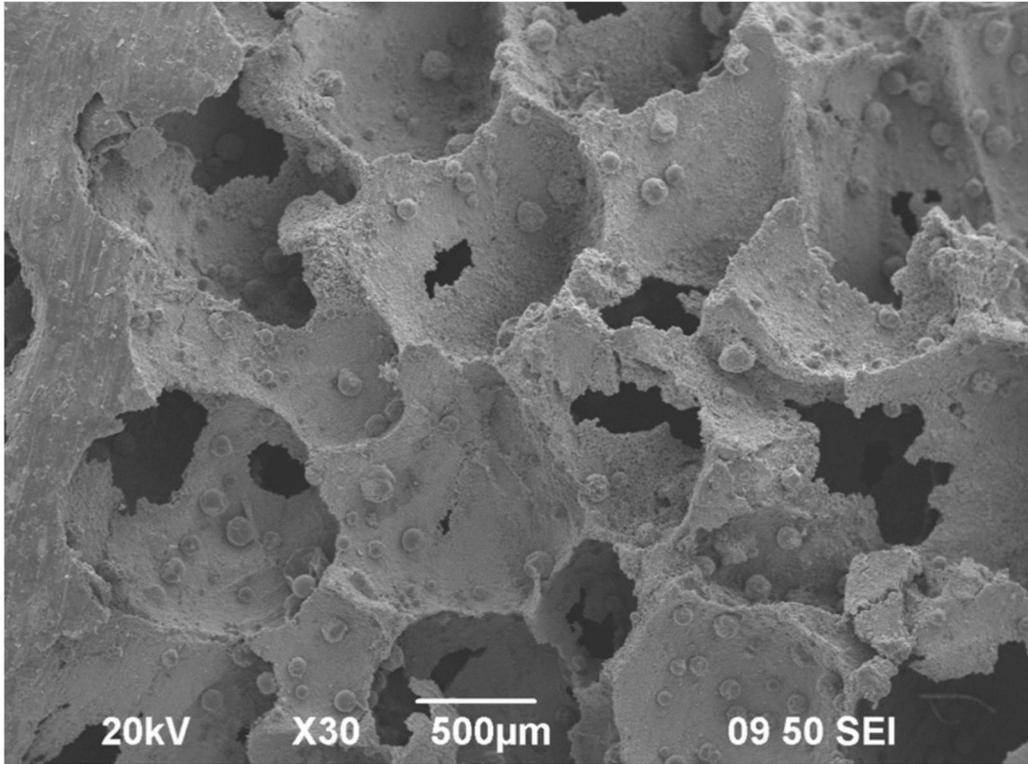


图3



图4



图5