

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050765.0

[51] Int. Cl.

H01B 1/20 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101286375A

[22] 申请日 2008.5.30

[21] 申请号 200810050765.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨小牛 卢智慧

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

一种导电复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高电导率的导电复合材料及其制备方法。该复合材料以高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体为导电填料，绝缘聚合物为基体；高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体：绝缘聚合物体积配比为 1：9-7：3。高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体由溶剂热法合成并经氢气气氛下烧结制得；绝缘聚合物为可溶性聚合物，优选聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固性环氧树脂。该复合材料的制备方法是：将绝缘聚合物在 20-80 摄氏度下溶于溶剂中，然后加入上述高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体，将该悬浮液超声搅拌均匀，待溶剂挥发后，则形成一种体积电导率可达 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级的导电复合材料，其可以作为抗静电材料、电磁屏蔽材料等应用于科学领域。

1、一种高电导率的复合材料，其特征在于，其是以高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体为导电填料，绝缘聚合物为基体的复合材料；

所述的高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体是一种白略显灰色，体积电阻率为 $10^1-10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 的纳米粉体；高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体：绝缘聚合物的体积配比为 1：9—7：3；

所述的绝缘聚合物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固性环氧树脂。

2、一种高电导率的复合材料的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

1) 高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体的制备：

①以醋酸锌和可溶性的铝盐为原料，所述的铝盐为硝酸铝、硫酸铝或氯化铝；

将醋酸锌加入水热合成反应釜内，然后加入铝盐，铝离子摩尔量占金属阳离子总摩尔量的 0.1-10.0%，再加入溶剂，控制醋酸锌在溶液中的浓度为 0.01mol/L-0.5mol/L，所述的溶剂为甲醇、乙醇或一缩二乙二醇，填充度为 85%，最后拧紧水热合成反应釜；

②将步骤①中的水热合成反应釜，放入烘箱中进行水热反应，温度为 120-220℃，反应时间为 2-144 小时；

③将水热合成反应釜取出，冷却至室温，反应产物分别用去离子水及无水乙醇洗涤干净后烘干，得到铝掺杂的氧化锌纳米粉体；

④ 将步骤③中的铝掺杂氧化锌纳米粉体，在氢气气氛下烧结，

温度为 400-700℃，时间为 1-4 小时，最终得到一种高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体；

2) 一种导电复合材料的制备：

将绝缘聚合物在 20—80 摄氏度下溶于氯仿、四氢呋喃、甲苯、苯或邻二氯苯溶剂中，绝缘聚合物浓度为 5-100 毫克/毫升，然后加入高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体，并超声搅拌直至形成均匀的悬浮液，将该悬浮液在室温下放置 2—24 小时，挥发掉溶剂，得到一种高电导率的复合材料；高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体：绝缘聚合物体积配比为 1：9—7：3。

一种导电复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种导电复合材料及其制备方法，具体涉及一种以铝掺杂氧化锌纳米粉体为导电填料，可溶性绝缘聚合物为基体的导电复合材料及其制备方法。

背景技术

随着科学技术的飞速发展和社会的不断进步，种类齐全的电子产品日益普及；功能各异的高分子材料不断被开发利用。然而，作为高科技产品的副产物，静电放电及电磁波辐射这些隐患也随之而来，给产品质量及人们的健康都造成了不同程度的损害。在信息产业方面，电磁干扰和电磁信息泄漏严重影响到网络系统安全和网络信息安全；与日常生活最为密切的产品如手机、电脑、彩电、微波炉等作为电磁辐射源，作用于人体产生一系列生物效应，对人体健康构成了极大的威胁，而且电子产品产生的静电荷，被人体吸收并积累起来后，经常发生静电放电现象。因此，如何使电子产品、高分子材料等拥有抗静电及电磁波屏蔽功能就显得十分迫切了，为解决这些问题，目前采取的有效措施就是开发并利用导电材料，在导电材料中导电聚合物材料因其质轻、易成型、使用方便受到了人们的普遍青睐。

根据组成及导电机理，导电聚合物材料包括本征型和掺合型两种。本征型导电高聚物材料，大多数在空气中不稳定，应用技术难度较高，价格昂贵，目前大多处在实验阶段或者只在尖端科技领域获得

初步应用。掺合型导电聚合物材料是以绝缘聚合物为基体，掺入导电微粒，根据隧道效应，当两个导电微粒之间的非导电层很薄大约10nm时，在电场作用下，电子越过很低的势垒流动而使材料具有导电性能，因为隧道效应只有在导电粒子非常接近时才能产生效果，所以只有导电粒子有足够的填充量时，才能拥有良好的导电效果。

导电微粒的含量对掺合型导电聚合物的导电性能起决定性作用，导电性能随导电微粒含量的增加而增大，但导电聚合物的物理力学性能则会有所下降。当导电填料的体积分数小于临界值时，掺合型导电聚合物的电阻率接近于基体的电阻率，且电阻率随填料含量的增加变化不大；当导电填料的体积分数等于临界值时，其电阻率发生突变性下降；当导电填料的体积分数大于临界值时，其电阻率基本上不随导电填料含量的变化而变化。F. Bueche 于1972 年提出掺合型导电聚合物导电无限网链理论，认为在含有导电微粒的高聚物体系中，当导电微粒的浓度达到一定临界值后，体系中的导电微粒便会形成一种导电无限网链，就如同桥的作用，使载流子从高聚物的一端经过桥到达另一端，从而使绝缘体变成半导体或导体。因此，加入的导电微粒的含量要严格控制一定范围之内，才能获得导电性能和物理力学性能优良的导电复合材料。

掺合型导电聚合物材料一度引起了人们的研究热潮，美国专利 No. 5, 098, 771 中以热塑性树脂或热固性树脂为基体，加入0.5-10 重量%的碳纳米管制备导电复合材料，但是碳纳米管聚集力强，透明的树脂经掺合后变成了黑色，大大的限制了其应用领域。美国专利

No. 5, 853, 877中,为解决聚集的问题对碳纳米管的表面进行了处理,但是,需用到强酸,增加了表面处理的难度。

中国专利CN03148739.4中介绍了一种新型碳纳米微粒制备方法及其含有这种碳纳米微粒的透明导电聚合物复合材料,所述碳纳米微粒具有1-50nm的平均直径,由于粒径低于最短可见光波长的1/2,作为基体的透明树脂能保持透明性。另外,中国专利CN200480029603.6介绍了一种厚度为300-750nm,模糊率(haze ratio)为15%以上的透明导电膜。但是由于上述两种方法制造工艺比较复杂且成本较高而制约了其规模化生产。

在所有的导电复合材料中,浅色导电复合材料是目前国内外研究的重点领域,日本专利8-102227中介绍了一种导电膜,以含锡的氧化铟为导电细粉,用粘度为25cps或更低的含有聚合粘合剂的溶液浸渍基材,然后干燥或固化涂膜。然而,氧化铟的价格昂贵,且含锡的氧化铟为导电细粉呈现特有得蓝黑色,无法大规模、宽领域的使用。

因此,导电复合材料的研究方向是如何制备工艺简单、环境友好、价格低廉、易于染色、功能多样化的高电导率复合材料。

发明内容

本发明目的是提供一种导电复合材料及其制备方法。

其是一种以高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体为导电填料,绝缘聚合物为基体的复合材料;

所述的高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体是一种白略显灰色,体积电阻率为 $10^1-10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 的纳米粉体;高电导率的铝掺杂氧化锌

纳米粉体：绝缘聚合物体积配比为 1：9—7：3；

所述的绝缘聚合物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固性环氧树脂。

该复合材料中高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体质量轻、粒径小，均匀分散在绝缘聚合物基体中，在体积比达到一定值时，粒子之间相互接触，因量子隧道效应，电阻率急剧下降，可达到抗静电及电磁屏蔽的效果。

本发明提供的一种高电导率的复合材料的制备方法，步骤和条件如下：

1) 高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体的制备：

①以醋酸锌和可溶性的铝盐为原料，所述的铝盐为硝酸铝、硫酸铝或氯化铝；

将醋酸锌加入水热合成反应釜内，然后加入铝盐，铝离子摩尔量占金属阳离子总摩尔量的 0.1-10.0%，再加入溶剂，控制醋酸锌在溶液中的浓度为 0.01mol/L-0.5mol/L，所述的溶剂为甲醇、乙醇或一缩二乙二醇，填充度为 85%，最后拧紧水热合成反应釜；

②将步骤①中的水热合成反应釜，放入烘箱中进行水热反应，温度为 120-220℃，反应时间为 2-144 小时；

③将水热合成反应釜取出，冷却至室温，反应产物分别用去离子水及无水乙醇洗涤干净后烘干，得到铝掺杂的氧化锌纳米粉体；

④将步骤③中的铝掺杂氧化锌纳米粉体，在氢气气氛下烧结，温度为 400-700℃，时间为 1-4 小时，最终得到一种高电导率铝掺

杂氧化锌纳米粉体；

2) 一种导电复合材料的制备：

将绝缘聚合物在 20—80 摄氏度下溶于氯仿、四氢呋喃、甲苯、苯或邻二氯苯溶剂中，绝缘聚合物浓度为 5-100 毫克/毫升，然后加入高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体并超声搅拌直至形成均匀的悬浮液，将该悬浮液在室温下放置 2—24 小时，挥发掉溶剂，得到一种高电导率的复合材料；所述的氧化锌纳米粉体：绝缘聚合物体积配比为 1：9—7：3。

有益效果：本发明提供的一种高电导率的复合材料，具有质轻，易合成，价格低廉，环境友好，呈白色略显灰因而容易染色等优点。当所述的高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体：绝缘聚合物体积配比为 1：3 时，其体积电阻率平均值为 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，可以有效的起到抗静电和屏蔽电磁波的作用。适用于制成抗静电纤维、抗静电塑料、抗静电涂料等产品。

具体实施方式

实施例 1：将 2.5g 醋酸锌和 0.0872g 硝酸铝加入到 50ml 的水热合成反应釜内，再加入 40ml 乙醇，然后将水热合成反应釜拧紧，置于烘箱内，在 120℃ 下反应 12 小时，反应完全后，冷却至室温，将产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 遍后于 80℃ 下干燥 12 小时，得到的白色粉体在氢气气氛中 600℃ 烧结 2 小时，最终获得高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体。其形貌由透射电子显微镜照片测定，结合 XRD 衍射图的半峰宽估算出粒子的平均尺寸为 40nm-50nm。将按照此

方法制备足量的样品，取 2g 倒入特制的直径为 10mm 的模具中，在压片机上施加 50Mpa 的压强，将粉体压制成片状，然后用四探针测阻器测定其电阻，换算成体积电阻率为 $20\Omega\cdot\text{cm}$ ；

将聚苯乙烯 (PS) 在 20 摄氏度下溶于氯仿，得到 PS 的氯仿溶液，PS 浓度为 50 毫克/毫升，然后将高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体加入到该溶液中，并超声搅拌直至形成均匀的悬浮液，将该悬浮液在室温下放置 5 小时挥发掉溶剂，得到一种高电导率的复合材料。其中高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体：PS 体积配比为 1：3；电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 2: 将 2.5g 醋酸锌和 0.0880g 硝酸铝加入到 50ml 的水热合成反应釜内，再加入 40ml 甲醇，最后将水热合成反应釜拧紧，置于烘箱内，在 120°C 下反应 12 小时，冷却到室温后，将产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 遍，然后于 80°C 下干燥 12 小时，得到的白色粉体在氢气气氛中 600°C 烧结 2 小时，获得最终的导电粉体，形貌及体积电阻率测定同实施例 1，产品粒径为 15nm-25nm，电导率为 $15\Omega\cdot\text{cm}$ ；

将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在 50 摄氏度下溶于四氢呋喃，得到 50 毫克/毫升 PMMA 的四氢呋喃溶液，然后将高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体加入到该溶液中，并超声搅拌直至形成均匀的悬浮液，将该悬浮液在室温下放置 7 小时挥发掉溶剂，得到一种高电导率的复合材料。高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PMMA 体积配比为 1：3，电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 3:将 2.5g 醋酸锌和 0.0880g 硝酸铝加入到 50ml 的水热合成反应釜内,再加入 40ml 一缩二乙二醇,最后将水热合成反应釜拧紧,置于烘箱内,在 120℃下反应 12 小时,冷却到室温后,将产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 遍,然后于 80℃下干燥 12 小时,得到的白色粉体在氢气气氛中 600℃烧结 2 小时后,获得最终的导电粉体,形貌及体积电阻率测定同实施例 1,产品粒径为 300nm-500nm,其电导率为 $183\Omega\cdot\text{cm}$ 。

制备高电导率铝掺杂氧化锌纳米粉体的条件、步骤和测定方法同实施例 1。将热固性环氧树脂在 80 摄氏度下溶于邻二氯苯中,得到 50 毫克/毫升热固性环氧树脂的邻二氯苯溶液,然后将高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体加入到该溶液中,并超声搅拌直至形成均匀的悬浮液,将该悬浮液在室温下放置 7 小时挥发掉溶剂,得到一种高电导率的复合材料。高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体:热固性环氧树脂体积配比为 1:3,电阻用四探针法测量,经计算其体积电阻率为 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 4:PS 溶液浓度为 5 毫克/毫升。其余的条件和步骤同实施例 1,得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量,经计算其体积电阻率为 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 5:PS 溶液浓度为 100 毫克/毫升,其余的条件和步骤同实施例 1,得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量,经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 6:PMMA 溶液浓度为 5 毫克/毫升,其余的条件和步骤同

实施例 2，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 7：PMMA 溶液浓度为 100 毫克/毫升，其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 8：热固性环氧树脂的浓度为 5 毫克/毫升，其余的条件和步骤同实施例 3，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 9：热固性环氧树脂的浓度为 100 毫克/毫升，其余的条件和步骤同实施例 3，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 10：溶剂为四氢呋喃。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 11：溶剂为甲苯。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 12：溶剂为苯。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 13：溶剂为氯仿。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电

阻率为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 14：溶剂为甲苯。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 15：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PS 体积配比为 1：9。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 16：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PMMA 体积配比为 1：9。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 17：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：热固性环氧树脂体积配比为 1：9。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 18：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PS 体积配比为 7：3。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 19：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PMMA 体积配比为 7：3。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 20：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：热固性环氧树脂体积配比为 7：3。其余的条件和步骤同实施例 3，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

实施例 21：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PS 体积配比为 3：7。其余的条件和步骤同实施例 1，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 22：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：PMMA 体积配比为 3：7。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。

实施例 23：高电导率的铝掺杂氧化锌纳米粉体：热固性环氧树脂体积配比为 3：7。其余的条件和步骤同实施例 3，得到一种复合材料。电阻用四探针法测量，经计算其体积电阻率为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 量级。