



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102145888 A

(43) 申请公布日 2011.08.10

(21) 申请号 201110090764.0

(22) 申请日 2011.04.12

(71) 申请人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁开发区东南
大学路2号

(72) 发明人 孙立涛 毕恒昌 尹奎波 万能
徐峰

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006.01)

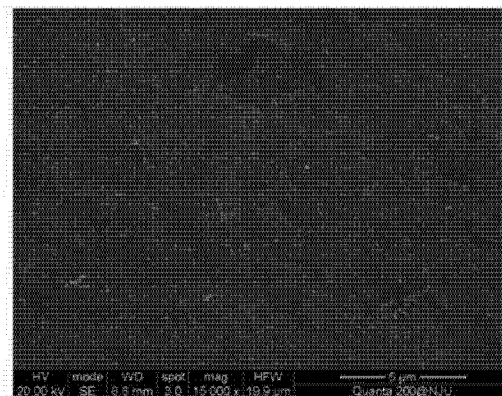
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种石墨烯三维实体制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用水热还原法制备石墨烯三维实体的方法,包括以下步骤:将氧化石墨烯与水混合,进行搅拌或超声分散,形成质量体积浓度为 1mg/ml—10mg/ml 的氧化石墨烯溶液,接着加入碱溶液,使溶液 pH 值处于 8—13 的范围,然后将该溶液倒入水热反应釜中,并将反应釜置于干燥箱中升温至 100℃—400℃ 反应,并持续 3h—48h,然后冷却,取出烘干,得到石墨烯三维实体。本发明制备的石墨烯实体表面光滑,密度大且导电性较好,制备方法操作方便,简单易行。



1. 一种石墨烯三维实体制备方法,其特征在于,将氧化石墨烯与水混合,进行搅拌或超声分散,形成质量体积浓度为 1mg/ml—10mg/ml 的氧化石墨烯溶液,接着加入碱性溶液,并使溶液 pH 值处于 8—13 的范围;将该溶液倒入水热反应釜中,置于干燥箱中升温至 100℃—400℃ 反应,持续 3h—48h,然后冷却,取出烘干,得到石墨烯三维实体。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯三维实体制备方法,其特征在于:所述的反应温度为 150℃—280℃。

3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯三维实体制备方法,其特征在于:所述的反应时间为持续 8h—24h。

4. 根据权利要求 1 所述的石墨烯三维实体制备方法,其特征在于,所述的碱溶液为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠中的任一种或几种组合。

5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯三维实体制备方法,其特征在于,所述的 pH 值在 9—11 之间。

6. 根据权利要求 1—5 所述任一石墨烯三维实体制备方法,其特征在于,所述的反应釜置于干燥箱中升温的速率在 5℃ /min—100℃ /min。

7. 根据权利要求 1—5 所述任一石墨烯三维实体制备方法,其特征在于,所述石墨烯三维实体的烘干为负压或常压烘干,烘干温度控制在 10℃—80℃。

一种石墨烯三维实体制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯三维实体的制备方法。

背景技术

[0002] 随着石墨烯的发现,其优异的电学性质、力学性质、热学性质和磁学性质引起了人们的广泛关注,同时制备石墨烯的方法也层出不穷,主要有微机械剥离法 (Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang Y., Dubonos, S. V. et al. Science 2004, 306, 666)、化学法 (Stankovich, S., Dikin, D. A. et al. Carbon 2007, 45, 1558) 和外延生长法 (Kim, K. S., Zhao, Y. et al. Nature 2009, 457, 706), 研究人员对这些方法制得的石墨烯进行了多方面性质的研究,但研究的对象大都是厚度为微米量级以下的石墨烯薄膜。石墨烯三维实体是石墨烯片杂乱的团聚在一起形成的,层数较多且结合较杂乱,厚度在 100 微米以上,现有技术中,很少有人研究石墨烯三维实体的制备 (Park, S. J., An, J. H., Suk, J. W., Ruoff, R. S. Small 2009, 6, 210; Chen, H., Muller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G., Li, D. Adv. Mater. 2008, 20, 3557)。有些研究人员利用水热还原法制备出了石墨烯三维实体 (Xu, Y. X., Sheng, K. X., Li, C. et al. ACS NANO 2010, 4, 4324), 它们的力、电性能相对于以前利用胶体自组装所得的实体性能有了很大提高,不过这些实体都是在没加碱性溶液的前提下获得的,致使这些实体的表面很粗糙,另外致密度也不高,使其不能满足很多领域的要求。

发明内容

[0003] 本发明提供了一种制备石墨烯三维实体的方法,所制得的石墨烯三维实体表面光滑,致密度高,同时强度、密度和电导率都得到了很大提高。

[0004] 本发明是采用水热还原法,按照包括以下步骤的方法制备:将氧化石墨烯与水混合,进行搅拌或超声分散,形成质量体积浓度为 1mg/ml-10mg/ml 的氧化石墨烯溶液,接着加入碱性溶液,并使溶液 pH 值处于 8-13 的范围;将该溶液倒入水热反应釜中,置于干燥箱中升温至 100℃-400℃ 反应,持续 3h-48h,然后冷却,取出烘干,得到石墨烯三维实体。

[0005] 作为本发明的一种改进,将干燥箱的反应温度设定为 150℃-280℃,这样制得的产品品质更好。

[0006] 本发明的一种改进,溶液倒入水热反应釜中后,置于干燥箱中的反应时间为持续 8h-24h,这样同样可提高产品品质。

[0007] 本发明制备过程中所用的碱溶液为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠中的任一种或几种组合,当然也可以是其他类似的碱溶液。

[0008] 本发明的一种改进,将氧化石墨烯溶液的 pH 值调制在 9-11 之间,根据该值控制加入各种碱性物质的量,有利于提高产品品质。

[0009] 本发明的一种改进,反应釜置于干燥箱中升温的速率控制在 5℃/min-100℃/min。

[0010] 本发明的一种改进,石墨烯三维实体的烘干采用负压或常压烘干,烘干温度控制在 10°C - 80°C 。

[0011] 本发明将氧化石墨烯溶液置于反应釜中,利用高温高压得到了还原后的石墨烯,在反应的过程中利用石墨烯的胶体性质及还原后憎水团聚的性质,得到了力电性能优良的石墨烯三维实体,特别是碱溶液的加入,起到了以下两方面的作用:一是碱本身也可以对氧化石墨烯进行还原,所以在一定程度上辅助了水热法还原氧化石墨烯;二是碱的加入使得结合成石墨烯实体的颗粒尺寸减小。综合二者使得石墨烯三维实体的表面粗糙程度大幅下降和致密度得到了极大提高,同时力学性能和电学性能都有了很大程度的提高,从而对石墨烯的宏观应用开辟了一条新路。制备方法操作方便,简单易行。

附图说明

[0012] 图 1 为未加氨水所制得的的石墨烯三维实体的扫描电子显微图片。

[0013] 图 2 为加氨水调制 $\text{pH} = 10$ 所制得的的石墨烯三维实体的扫描电子显微图片。

[0014] 图 3 为加氨水调制 $\text{pH} = 10$ 所制得的石墨烯三维实体的剖面低倍扫描电子显微照片。

[0015] 图 4 为加氨水调制 $\text{pH} = 10$ 所制得的石墨烯三维实体的剖面高倍扫描电子显微照片。

[0016] 图 5 为加氨水调制 $\text{pH} = 8$ 所制得的石墨烯三维实体的扫描电子显微图片。

[0017] 图 6 为加氢氧化钠调制 $\text{pH} = 13$ 所制得的石墨烯三维实体的扫描电子显微图片。

具体实施方式:

[0018] 实施例 1:第一步,称取 55mg 的氧化石墨烯片,置于烧杯中,在烧杯中加入 33ml 去离子水,接着进行超声分散 (40KHz、15min),使溶液无明显颗粒,然后加入氨水使溶液 pH 值为 10;

[0019] 第二步,将烧杯中的溶液倒入水热反应釜 (容积 50ml) 内杯中,拧紧外杯盖子,竖立放入干燥箱中,设置升温速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、反应温度为 180°C 、反应时间为 15h,待反应结束后自然冷却。所制得石墨烯三维实体的扫描电子显微图片如图 2 所示,可以观察到表面光滑;

[0020] 第三步,将制好的实体在 45°C 、常压下进行 15h 的干燥;干燥后产物的扫描电子显微照片如图 3 和图 4 所示。图 3 为低倍扫描电子显微照片,呈现了样品的整个剖面,从图中看不出孔洞裂缝等缺陷,结合较致密;图 4 为高倍扫描电子显微照片,进一步证明,石墨烯片结合的很致密。

[0021] 对于样品进行了密度、电导率和硬度的测量,同时还和未加氨水的情况进行了比较,参见表 1。由于致密度的提高,使得样品的密度和电导率提高了很多。

[0022]

样品	密度 (g/cm^3)	电导率 (S/cm)	硬度(HV)
未加氨水	1.43	6.3×10^{-3}	14.5
加氨水	1.68	7.8×10^{-2}	15.8

[0023] 表 1

[0024] 实施例 2:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:氧化石墨烯的分散是通过搅拌实现的,同时加入了较少氨水使溶液 $\text{pH} = 8$,图 5 为所得石墨烯三维实体的扫描电子显微图片,可以看出,所得实体表面也很光滑。表 2 为该石墨烯三维实体与没加氨水所得三维实体的相关性能比较。

[0025]

样品	密度 (g/cm^3)	电导率 (S/cm)	硬度 (HV)
未加氨水	1.43	6.3×10^{-3}	14.5
加氨水 ($\text{pH} = 8$)	1.66	7.2×10^{-2}	15.3

[0026] 表 2

[0027] 实施例 3:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:干燥箱升温速率设置为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,同样得到如图 2 所示的类似结果,性能对比参见表 3。

[0028] 实施例 4:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:干燥箱升温速率设为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,所得结果类似于图 2 所示,不同升温速率下制备产品的性能参数对比见表 3。

[0029]

升温速率	密度 (g/cm^3)	电导率 (S/cm)	硬度 (HV)
$5^\circ\text{C}/\text{min}$	1.65	7.5×10^{-2}	15.6
$50^\circ\text{C}/\text{min}$	1.68	7.8×10^{-2}	15.8
$100^\circ\text{C}/\text{min}$	1.67	7.3×10^{-2}	15.4

[0030] 表 3

[0031] 实施例 5:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:碱性溶液为氢氧化钠溶液,同时调制 pH 值为 13,得到了图 6 所示的结果,石墨烯三维实体表面光滑,相关的扫描电子显微照片类似于图 3、图 4。

[0032] 实施例 6:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:碱性溶液为氢氧化钾,同时调制 pH 值为 13,同样得到了如图 6 所示的类似结果。

[0033] 实施例 7:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:碱性溶液为碳酸钠溶液,同样得到了图 2 所示的类似结果。

[0034] 实施例 8:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:干燥箱反应温度设为 100℃,同样得到如图 2 所示的类似结果,扫描电子显微照片类似图 3,性能参数对比参见表 4。

[0035] 实施例 9:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:干燥箱反应温度设为 400℃,同样得到图 2、图 3 所示的类似结果,性能参数对比参见表 4。

[0036]

不同反应温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	电导率 (S/cm)	硬度 (HV)
100	1.63	7.2×10^{-2}	15.3
180	1.68	7.8×10^{-2}	15.8
400	1.71	7.9×10^{-2}	16.0

[0037] 表 4

[0038] 实施例 10:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:在干燥箱中反应持续时间为 3h,同样得到如图 2、图 3 所示的类似结果,相关性能对比见表 5。

[0039] 实施例 11:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:在干燥箱中反应持续时间为 48h,同样得到图 2、图 3 所示的类似结果,性能参数对比参见表 5。

[0040]

不同反应时间 (h)	密度 (g/cm ³)	电导率 (S/cm)	硬度 (HV)
3	1.64	7.4×10^{-2}	15.6
15	1.68	7.8×10^{-2}	15.8
48	1.70	8.0×10^{-2}	15.9

[0041] 表 5

[0042] 实施例 12:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:氧化石墨烯溶液的质量体积浓度配制成 1mg/ml,石墨烯三维实体的烘干为负压烘干,得到了类似于图 3、图 4 所示的结果。

[0043] 实施例 13:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:氧化石墨烯溶液的浓度配制成 10mg/ml,烘干温度为 10℃,同样得到类似于图 3、图 4 所示的结果。

[0044] 实施例 14:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:烘干温度为 80℃,同样得到类似于图 3、图 4 所示的结果。

[0045] 实施例 15:制备方法基本同实施例 1,不同之处为:调节氨水的量使 pH = 9,同时反应温度变为 150℃,反应时间改为 24h,所得结果类似于图 2、图 3。相关的性能参数对比参见表 6。

[0046] 实施例 16:制备方法基本同例 5,不同之处为:调节氢氧化钠的量使 pH = 11,同时反应温度变为 280℃,反应时间变为 8h,所得结果类似于图 4、图 6。相关性能参数对比参见表 6。

[0047]

样品	密度 (g/cm ³)	电导率 (S/cm)	硬度 (HV)
实施例 15	1.65	7.5×10^{-2}	16.0
实施例 16	1.67	7.9×10^{-2}	15.7

[0048] 表 6

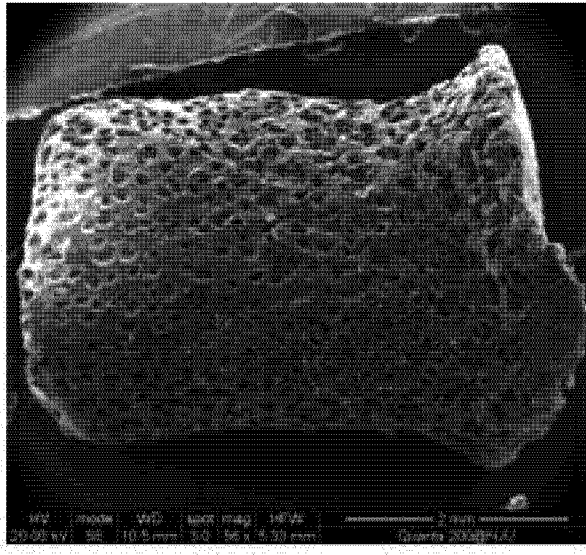


图 1

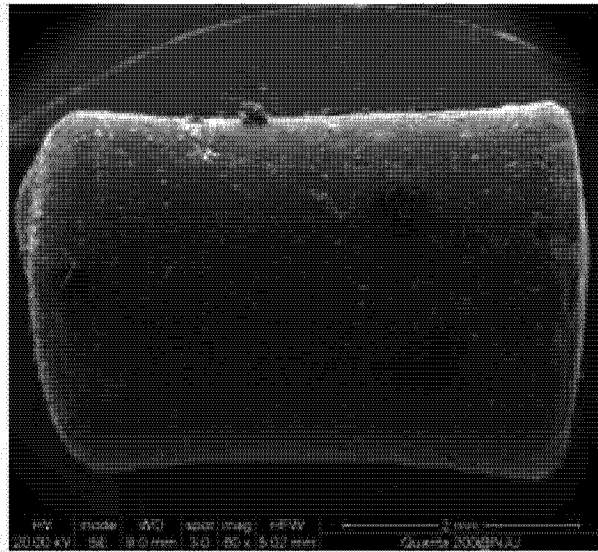


图 2

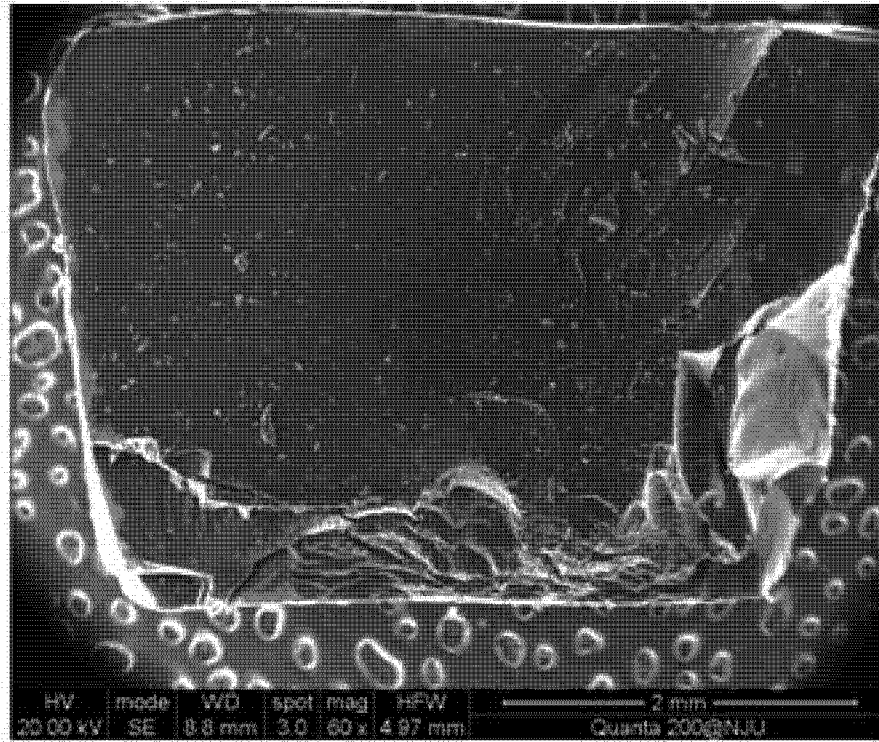


图 3

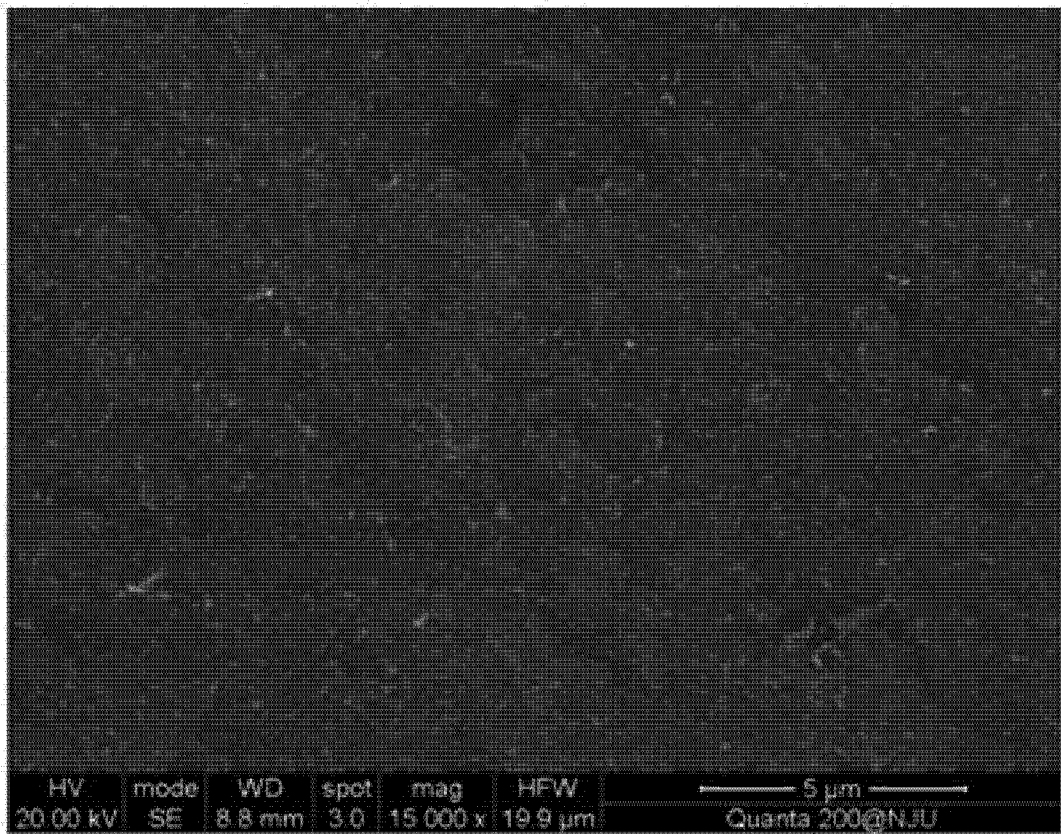


图 4

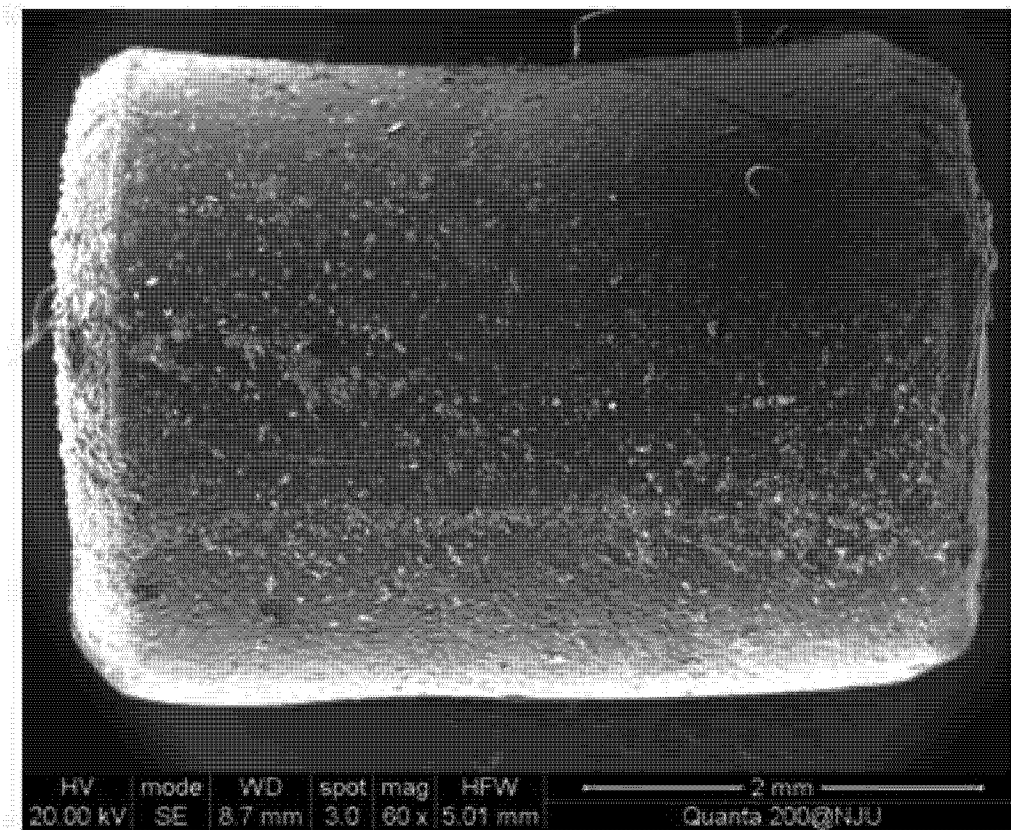


图 5

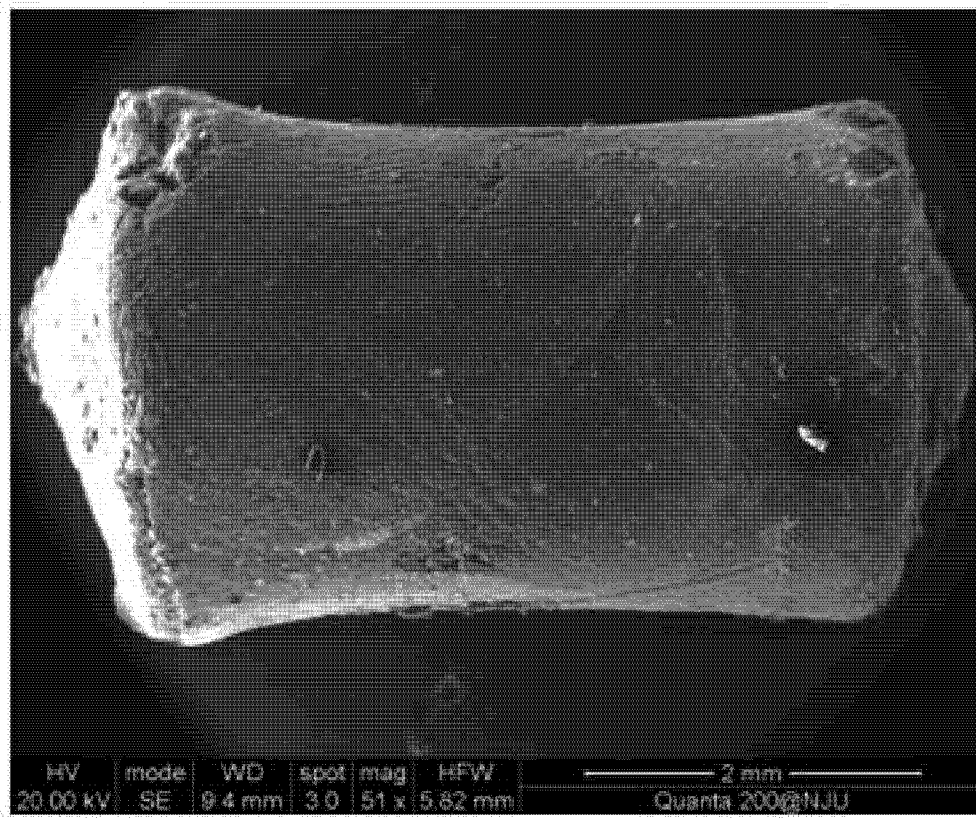


图 6