



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106185906 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610566947.8

(22)申请日 2016.07.15

(71)申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72)发明人 高超 彭鑫 许震

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种石墨烯弹性薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯弹性薄膜及其制备方法,该石墨烯膜由氧化石墨烯经过溶液成膜和化学还原步骤得到。该石墨烯膜由具有微观尺度褶皱的宏观多层褶皱石墨烯通过物理交联组成;垂直方向上,薄膜具有双层结构,层间由多层石墨烯膜链接;水平方向上,薄膜由弹性的贯通的半球状起伏构成,球壁具有褶皱,因此具有极高的垂直压缩弹性以及水平拉伸弹性。该薄膜具有极好的柔性,反复对折10万次以上不留下折痕。此高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,弹性断裂伸长率为30-50%,压缩率为80-90%,导电率为600-1000S/cm,可用作高弹导电器件。

1. 一种石墨烯弹性薄膜,其特征在于,所述弹性薄膜由两层石墨烯膜交联而成,所述石墨烯膜表面具有半球状凸起结构,同一层石墨烯膜上的半球状凸起结构相互连通;所述半球状凸起结构的球壁具有褶皱。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯弹性薄膜,其特征在于,所述半球状凸起结构的半径0.1~2mm,球壁上褶皱的面密度(单位面积上褶皱线条的长度)为500~2000um/um²。

3. 一种石墨烯弹性薄膜的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

(1)将100重量份的氧化石墨烯配制成浓度为6~30mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入0.1-10重量份的助剂,所述助剂为低温可挥发以及可降解的小分子;超声分散后,倒在模具板上,在一定空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

(2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。

(3)还原后的石墨烯膜置于40-90℃的乙醇中5~10min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述步骤1中的空气相对湿度为50-80%。

5. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述的助剂选自碳酸氢铵、氯化铵、碳酸铵、盐酸、乙酸以及氨水中的一种或者多种。

6. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述的氢碘酸溶液HI含量为15—35wt%,还原温度为70—100摄氏度,还原时间为4-8h。

一种石墨烯弹性薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新型弹性石墨烯膜材料及其制备方法,尤其涉及一种石墨烯弹性薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 2010年,英国曼彻斯特大学的两位教授Andre Geim和Konstantin Novoselov因为首次成功分离出稳定的石墨烯获得诺贝尔物理学奖,掀起了全世界对石墨烯研究的热潮。石墨烯有优异的电学性能(室温下电子迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$),突出的导热性能($5000 \text{W}/(\text{MK})$),超常的比表面积($2630 \text{M}^2/\text{g}$),其杨氏模量(1100GPa)和断裂强度(125GPa)。石墨烯优异的导电导热性能完全超过金属,同时石墨烯具有耐高温耐腐蚀的优点,而其良好的机械性能和较低的密度更让其具备了在电热材料领域取代金属的潜力。

[0003] 宏观组装氧化石墨烯膜是纳米级石墨烯的一个重要应用形式,常用的制备方法是抽滤法、刮膜法、旋涂法、喷涂法和浸涂法等。

[0004] 然而,目前所制备的石墨烯膜不具有高拉伸高弹性,不能在高弹性器件方面得到应用。16年石高全教授用宏观模板组装的方法在石墨烯膜表面创造了很多的巨大褶皱,做到了石墨烯膜的高弹性拉伸,但是其垂直压缩方面并没有涉及。其不完全的弹性不能满足科技快速发展的需求。而且膜结构设计的不足使得其柔性尚不明确,限制了其在柔性器件方面的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种石墨烯弹性薄膜及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种石墨烯弹性薄膜,所述弹性薄膜由两层石墨烯膜交联而成,所述石墨烯膜表面具有半球状凸起结构,同一层石墨烯膜上的半球状凸起结构相互连通;所述半球状凸起结构的球壁具有褶皱。

[0007] 进一步地,所述半球状凸起结构的半径 $0.1 \sim 2 \text{mm}$,球壁上褶皱的面密度(单位面积上褶皱线条的长度)为 $500 \sim 2000 \text{um}/\text{um}^2$

[0008] 一种石墨烯弹性薄膜的制备方法,包含如下步骤:

[0009] (1)将100重量份的氧化石墨烯配制成浓度为 $6 \sim 30 \text{mg}/\text{mL}$ 氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入 $0.1 \sim 10\%$ 重量份(固含量)的助剂,所述助剂为低温可挥发以及可降解的小分子;超声分散后,倒在模具板上,在一定空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0010] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。

[0011] (3)还原后的石墨烯膜置于 $40 \sim 90^\circ \text{C}$ 的乙醇中 $5 \sim 10 \text{min}$,以洗去氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0012] 进一步地,所述步骤1中的空气相对湿度为 $50 \sim 80\%$ 。

[0013] 进一步地,所述的无机盐选自碳酸氢铵、氯化铵、碳酸铵、盐酸、乙酸以及氨水中的一种或者多种。

[0014] 进一步地,所述的氢碘酸溶液HI含量为15—35,还原温度为70—100摄氏度,还原时间为4—8h。

[0015] 本发明的有益效果在于:本发明通过溶液成膜和化学还原,赋予膜双层结构,并且每层膜都有起伏的球状褶皱构成,使得其可以在垂直以及水平方向上都具有极高的垂直压缩弹性、水平拉伸弹性以及柔性。其制备机理如下:

[0016] 其一、小分子酸或者盐的作用下,氧化石墨烯液晶得到部分破坏,氧化石墨烯片层上负电荷被中和使得其自身产生很多的褶皱。

[0017] 其二、在高相对湿度成膜过程中,因为缺少电荷排斥,氧化石墨烯不能完美堆叠,使得褶皱被保留在氧化石墨烯膜中。在氢碘酸还原过程中,一方面褶皱使得氢碘酸更容易进入膜结构,使得还原效果更好;另一方面,氢碘酸还原后会使得碘残留在氧化石墨烯层间。

[0018] 其三、在高温还原过程中,可挥发性盐或者酸以及碘元素分解,不断产生小气孔,使得膜结构变薄,形成多褶皱的三维立体结构。

[0019] 其该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平弹性断裂伸长率为30—50%,弹性垂直压缩率为80—90%,导电率为600—1000S/cm,可用作高弹导电器件。

附图说明

[0020] 图1为弹性石墨烯膜的表面图。

[0021] 图2为弹性石墨烯膜的拉伸曲线。

[0022] 图3为弹性石墨烯膜的截面扫面电镜。

[0023] 图4为弹性石墨烯膜的压缩曲线;

[0024] 图5为本发明弹性薄膜的结构示意图,其中包括半球状凸起和褶皱结构。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步的描述。本实施例只用于对本发明做进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据上述发明的内容做出一些非本质的改变和调整,均属于本发明的保护范围。

[0026] 实施例1:

[0027] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为6mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的0.1%的助剂,所述助剂为氯化铵;分散后,倒在模具板上在空气相对湿度50%下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0028] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为15wt%,还原温度为70℃,还原时间为4h。

[0029] (3)还原后的石墨烯膜置于90℃的乙醇中5min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0030] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为30%,弹性压缩率为80%,导电率为600S/cm。

[0031] 实施例2:

[0032] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为16mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石

墨烯质量的0.5%的助剂,所述助剂为盐酸;分散后,倒在模具板上在空气相对湿度70%下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0033] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为30wt%,还原温度为80℃,还原时间为6h。

[0034] (3)还原后的石墨烯膜置于40℃的乙醇中10min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0035] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为36%,弹性压缩率为94%,导电率为800S/cm。

[0036] 图1阐明了其表面褶皱结构,为其拉伸性能提供了基础(图2);图3阐明了垂直弹性结构,为其高弹性能提供了基础(图4)。结合图2和4,可以看出,所述弹性薄膜由两层石墨烯膜交联而成,所述石墨烯膜表面具有半球状凸起结构,同一层石墨烯膜上的半球状凸起结构相互连通;所述半球状凸起结构的球壁具有褶皱。通过测试,半球状凸起结构的半径0.1~2mm,球壁上褶皱的面密度(单位面积上褶皱线条的长度)为500~2000um/um²

[0037] 实施例3:

[0038] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为20mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的1%的助剂,所述助剂为乙酸分散后,倒在模具板上在空气相对湿度60%下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0039] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为35wt%,还原温度为90℃,还原时间为8h。

[0040] (3)还原后的石墨烯膜置于90℃的乙醇中5min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0041] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为50%,弹性压缩率为90%,导电率为1000S/cm。

[0042] 实施例4:

[0043] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为30mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的9%的助剂,所述助剂为碳酸铵;分散后,倒在模具板上在空气相对湿度80%下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0044] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为30,还原温度为100摄氏度,还原时间为8h。

[0045] (3)还原后的石墨烯膜置于90℃的乙醇中10min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0046] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为50%,弹性压缩率为90%,导电率为1000S/cm。

[0047] 实施例5:

[0048] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为30mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的10%的助剂,所述助剂为碳酸氢铵;分散后,倒在模具板上在空气相对湿度70%下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0049] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为30wt%,还原温度为70摄氏度,还原时间为4h。

[0050] (3)还原后的石墨烯膜置于80℃的乙醇中8min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0051] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为30%,弹性压缩率为90%,电导率为800S/cm,可用作高弹导电器件。

[0052] 实施例6:

[0053] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为19mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的10%的助剂,所述助剂为氨水;分散后,倒在模具板上在70%空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0054] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为20wt%,还原温度为80摄氏度,还原时间为8h。

[0055] (3)还原后的石墨烯膜置于50℃的乙醇中10min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0056] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为35%,弹性压缩率为83%,电导率为900S/cm。

[0057] 实施例7:

[0058] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为6mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的5%的助剂,所述助剂为盐酸和乙酸的混合物(质量比1:3);分散后,倒在模具板上在60%空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0059] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为25wt%,还原温度为70摄氏度,还原时间为4h。

[0060] (3)还原后的石墨烯膜置于80℃的乙醇中7min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0061] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为50%,弹性压缩率为90%,电导率为607S/cm。

[0062] 实施例8:

[0063] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为23mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的7%的助剂,所述助剂为碳酸氢铵和碳酸铵的混合物(质量比2:1);超声分散后,倒在模具板上在50%空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0064] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为26wt%,还原温度为70摄氏度,还原时间为8h。

[0065] (3)还原后的石墨烯膜置于60℃的乙醇中10min,以洗去表面氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜。

[0066] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上,水平方向弹性断裂伸长率为30%,弹性压缩率为90%,电导率为1000S/cm,可用作高弹导电器件。

[0067] 实施例9:

[0068] (1)将氧化石墨烯配制成浓度为30mg/mL氧化石墨烯水溶液,在溶液中加入氧化石墨烯质量的8%的助剂,所述助剂为氯化铵与碳酸氢铵的混合物(质量比1:1);分散后,倒在模具板上在80%空气相对湿度下自然晾干成氧化石墨烯膜;

[0069] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液

HI含量为35wt%，还原温度为100摄氏度，还原时间为4h。

[0070] (3)还原后的石墨烯膜置于90℃的乙醇中5min，以洗去表面氢碘酸，然后自然晾干，得到石墨烯弹性薄膜。

[0071] 该高柔性石墨烯导热膜可耐反复弯折10万次以上，水平方向弹性断裂伸长率为50%，弹性压缩率为90%，电导率为1000S/cm。

[0072] 实施例10：

[0073] (1)将100重量份的氧化石墨烯配制成浓度为6mg/mL氧化石墨烯水溶液，在溶液中加入0.1重量份的氯化铵，超声分散后，倒在模具板上，在空气相对湿度(如表1所示)下自然晾干成氧化石墨烯膜；

[0074] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液HI含量为30wt%，还原温度为80摄氏度，还原时间为4h。

[0075] (3)还原后的石墨烯膜置于40℃的乙醇中5min，以洗去氢碘酸，然后自然晾干，得到石墨烯弹性薄膜A1~A10。

[0076] 表1：不同相对湿度下得到的产物的性能

[0077]

相对湿度%	30	40	45	50	60	70	80	90	95	100
产物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
半球结构的半径 mm	无	无	无	0.1	0.5	1.3	2	2	2	2
褶皱的面密度 um/um ²	10	40	110	503	870	1300	2000	2000	2000	2000
耐反复弯折次数	无	无	无	10 ⁵	3.2x 10 ⁵	1.2x 10 ⁶	1.2x10 ⁷	2.1x10 ⁷	2.6x10 ⁷	3.2x10 ⁷
平弹性断裂伸 率%	1	3	6	30	34	45	50	50	50	50

[0078]

弹性垂直压缩率%	无	无	无	80	82	85	90	90	90	90
----------	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----

[0079] 从上表可以看出，在低相对湿度下(50%)，石墨烯薄膜不足以形成连续的孔状结构因此没有拉伸以及压缩弹性；随着相对湿度的提高，其孔状结构成型，而且孔径越来越大，褶皱面密度越来越高，因此其拉伸压缩性能逐步提高；在相对湿度超过80%以后，其性能基本不变，可归结为，相对湿度对其结构的调控已达到极限。

[0080] 实施例11：

[0081] (1)将100重量份的氧化石墨烯配制成浓度为6mg/mL氧化石墨烯水溶液，在溶液中加入0.1重量份的氯化铵；超声分散后，倒在模具板上，在空气相对湿度80%下自然晾干成氧化石墨烯膜；

[0082] (2)将晾干后的氧化弹性石墨烯薄膜在氢碘酸水溶液中还原。所述的氢碘酸溶液

HI含量如表2所示,还原温度为80摄氏度,还原时间为4h。

[0083] (3)还原后的石墨烯膜置于40℃的乙醇中5min,以洗去氢碘酸,然后自然晾干,得到石墨烯弹性薄膜B1~B10。

[0084] 表2:不同氢碘酸溶液HI含量(wt%)的产物的性能

[0085]

HI含量(wt%)	10	13	14	15	20	25	30	32	35	37
产物	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
半球结构的半径 mm	无	无	无	0.3	0.7	1.1	1.5	1.7	2	1.5
褶皱的面密度 um/um ²	15	59	170	703	970	1080	1500	1800	2000	1600
耐反复弯折次数	无	无	无	1.1x10 ⁵	2.2x 10 ⁵	3.2x 10 ⁵	5.3x10 ⁶	9.7x10 ⁶	1.2x10 ⁷	7.2x 10 ⁴
平弹性断裂伸长 率%	1.3	2.7	5.1	33	37	39	43	48	50	41
弹性垂直压缩率%	无	无	无	81	82	84	87	88	90	72

[0086] 从上表可以看出,在低浓度氢碘酸下(15%),氧化石墨烯膜还原力度不够,不足以使得石墨烯薄膜形成连续的孔状结构,因此没有拉伸以及压缩弹性;随着氢碘酸浓度的提高,其孔状结构成型,而且孔径越来越大,褶皱面密度越来越高,因此其拉伸压缩性能逐步提高;在氢碘酸浓度超过37%以后,其性能反而有所下降,可归结为过高的氢碘酸浓度使得表面还原过渡影响了氢碘酸进入氧化石墨烯膜内部,使得膜材料不均匀,进而损伤性能。

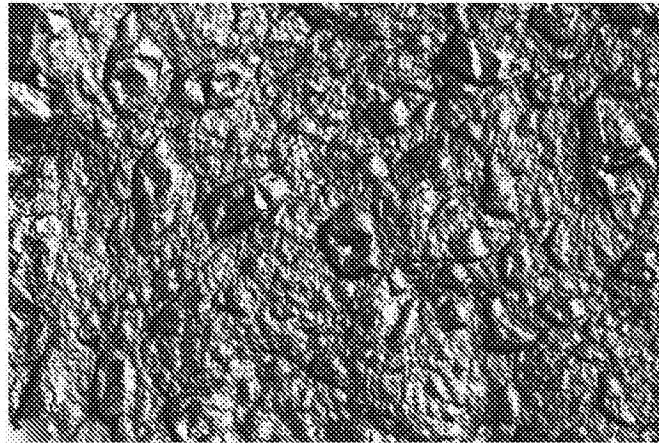


图1

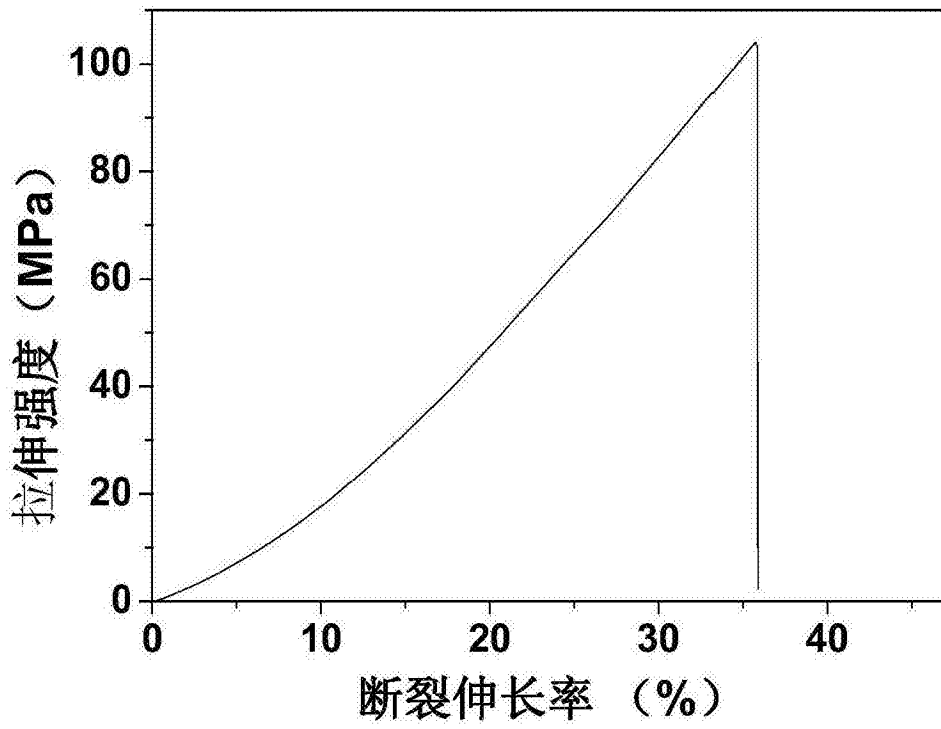


图2

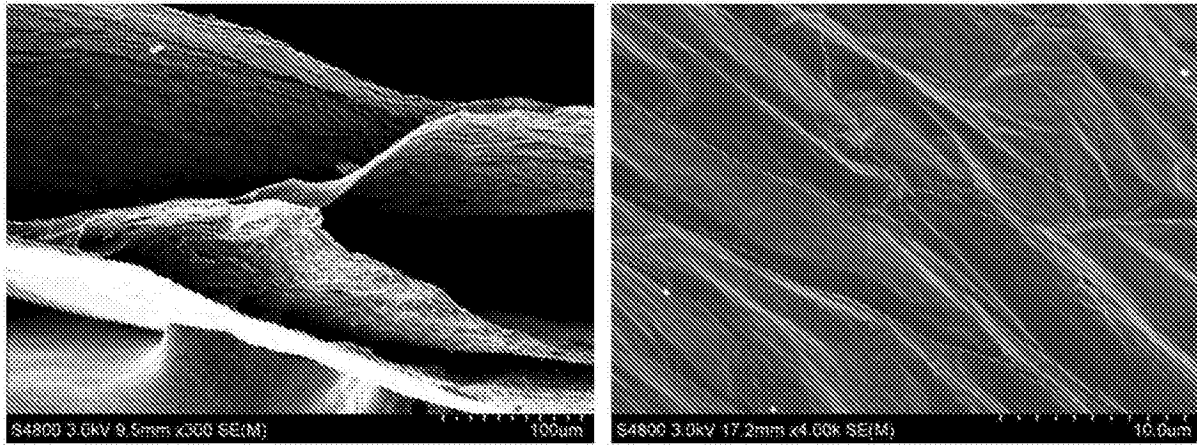


图3

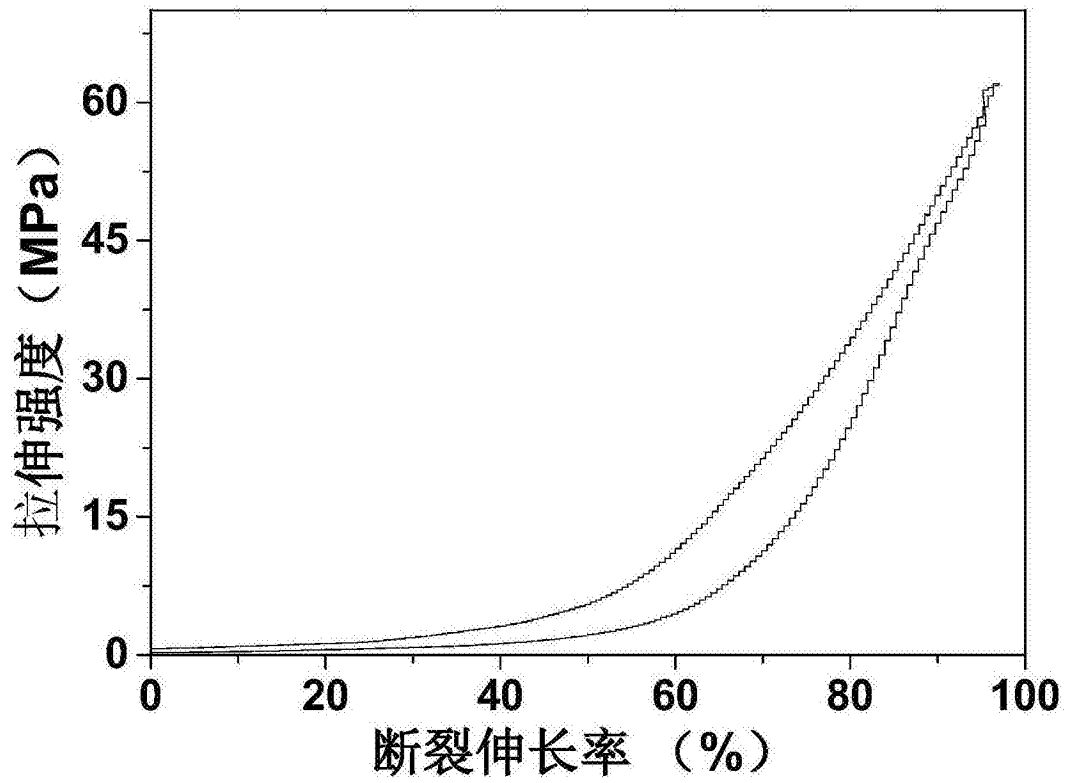


图4

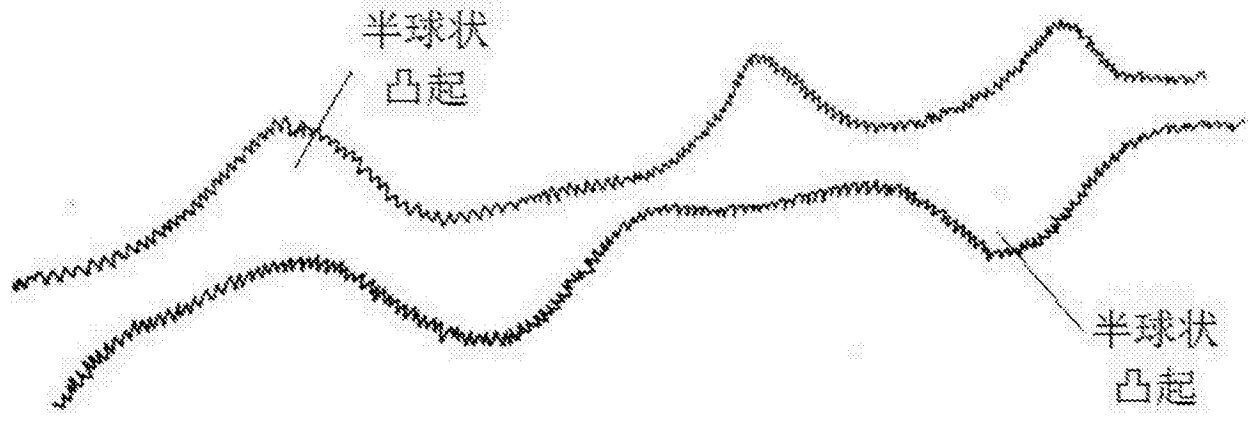


图5