



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105161312 B

(45)授权公告日 2017.11.17

(21)申请号 201510616460.1

(22)申请日 2015.09.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105161312 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(73)专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 刘天西 黄云鹏 缪月娥 张由芳  
赖飞立 鲁恒毅

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司  
31200

代理人 陆飞 盛志范

(51)Int.Cl.

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/34(2013.01)

H01G 11/36(2013.01)

C01B 32/154(2017.01)

(54)发明名称

一种碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶及其协同组装制备方法

(57)摘要

本发明属于纳米纤维碳气凝胶领域,具体为一种碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶及其协同组装制备方法。本发明方法包括:采用静电纺丝法制备聚丙烯腈纳米纤维;通过程序控温预氧化处理,制备出表面功能化的氧化聚丙烯腈纳米纤维;对氧化聚丙烯腈纳米纤维进行匀浆处理,然后在一定条件下将其和氧化石墨烯进行协同组装,经过冷冻干燥处理和高温碳化制备碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶。本发明制备过程简单高效,绿色环保,无任何有毒试剂的使用,且所制得的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶具有质轻、多孔、回弹性良好等优点,解决了传统膜状静电纺丝纤维材料不易三维成型的难题。本发明所制备的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶作为超级电容器电极材料具有优异的电容性能。

(56)对比文件

CN 104674383 A, 2015.06.03,

CN 103198931 A, 2013.07.10,

US 2011/0318504 A1, 2011.12.29,

CN 104407018 A, 2015.03.11,

JP 特开2007-23389 A, 2007.02.01,

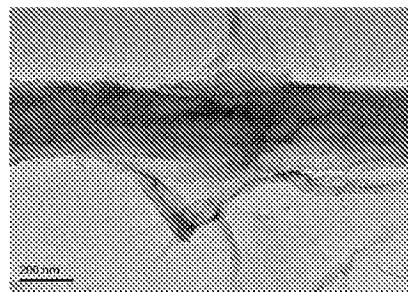
董强;王刚;钱冰清;邱介山.超声辅助静电纺丝技术制备炭纳米纤维/石墨烯复合电极及其超级电容器的性能.《中国化学会第29届学术年会摘要集—第24分会:化学电源》.2014,1.

缪月娥 刘天西.基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤维复合材料的研究进展.《高分子学报》.2012,(第8期),801-811.

傅广港.静电纺丝法构建碳系导电网络骨架及其超级电容器性能.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技II辑(月刊)》.2013,(第11期),C042-97.

审查员 李瑞梅

权利要求书1页 说明书5页 附图3页



1. 一种碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的协同组装制备方法, 其特征在于具体步骤如下:

- (1) 在搅拌和油浴条件下, 配制聚丙烯腈纺丝溶液;
- (2) 采用静电纺丝法制备聚丙烯腈纳米纤维;
- (3) 通过程序控温, 对步骤(2)的聚丙烯腈纳米纤维进行预氧化处理, 得到表面功能化的氧化聚丙烯腈纳米纤维;
- (4) 采用高速匀浆机, 对步骤(3)的氧化聚丙烯腈纳米纤维进行匀浆处理;
- (5) 将氧化石墨烯分散于去离子水中, 超声得到稳定分散的氧化石墨烯分散液;

(6) 将步骤(4)得到的氧化聚丙烯腈纳米纤维分散液和步骤(5)得到的氧化石墨烯分散液混合, 在连续的超声和搅拌处理下进行协同组装过程, 经过液氮冷冻和冷冻干燥, 得到氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶;

(7) 将步骤(6)得到的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶进行高温碳化, 得到碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶;

步骤(1)中所述的配制聚丙烯腈纺丝溶液的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺, 聚丙烯腈纺丝溶液的浓度为0.1~0.15 g/mL; 所述油浴的温度为70~80℃;

步骤(2)中所述静电纺丝的工艺参数为: 流速0.2~0.3 mm/min, 电压为18~20 kV, 接收距离为10~20 cm;

步骤(3)中所述程序控温, 其升温速率为1~2℃/min, 平台温度为250~300℃, 保持2~4 h, 然后自然降温; 该过程在纤维表面引入氨基以实现纤维的表面功能化, 从而为氧化石墨烯和纤维的协同组装提供基础;

步骤(4)中所使用的匀浆机的工作转速为10000~13000 rpm, 处理时间为10~30 min;

步骤(6)中所述的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯混合分散液的氧化石墨烯浓度为1~4 mg/mL, 氧化聚丙烯腈纳米纤维的浓度为2~4 mg/mL;

步骤(6)中协同组装过程进行的条件为: 常温下机械搅拌4~6 h, 超声2~3 h, 再机械搅拌4~6 h; 在该组装过程中, 氧化石墨烯片和氧化聚丙烯腈短纤通过氢键相互作用, 形成稳定的多孔三维网络结构;

步骤(7)中氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶的碳化条件为: 以5~10℃/min的升温速率从室温升到600~800℃, 并保持1~2 h, 然后自然降温。

2. 由权利要求1所述制备方法制备得到的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶。
3. 如权利要求2所述制备方法制备得到的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶作为超级电容器电极材料的应用。

## 一种碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶及其协同组装制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米纤维碳气凝胶技术领域,具体涉及一种碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶及其协同组装制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳气凝胶因其具有孔隙率高、质轻、比表面积大、孔洞结构易于调节及稳定性好、导电率高等优点,被广泛用作催化剂载体、吸附材料、储氢材料及各种电极材料等,被认为是未来十大最具潜力的新材料之一,因而成为研究热点。

[0003] 自然界中不乏基于一维材料的三维构体,如蜘蛛网和骨骼组织,它们都具备很低的密度和良好的结构稳定性。已有研究表明,将一维碳材料如碳纳米管、碳纳米棒等引入碳气凝胶,不仅能显著减小材料的密度,还能有效提高碳气凝胶的各项性能如比表面积、导电性、电化学活性等。但是高效可控地制备基于一维材料的碳气凝胶目前在学界仍颇具挑战性。

[0004] 静电纺丝纳米纤维因为其制备工艺简单、力学性能良好、成分可控等优势,非常适合于构建多孔、质轻、力学性能优异的功能化气凝胶材料。但是,受限于静电纺丝技术的收集方式,传统的沉积收集方法最后得到的宏观产物只能是纤维薄膜而非三维的气凝胶。一些研究者提出可以采用特别设计的接收装置来解决上述问题,但其结果并不理想。因此,人们目前面临的难题就是,如何寻找一种稳固有效的构建方式,将静电纺纳米纤维进行后期的重新组装,可控制备以静电纺纳米纤维为主体的气凝胶材料。

[0005] 石墨烯是一种典型的二维纳米碳材料,由碳原子以 $sp^2$ 杂化排列、紧密堆积而成的蜂窝晶格结构,因其具有密度小、比表面积大、载流子迁移速率大及电导率高等优点而成为化学、物理、材料等学科领域的研究热点。氧化石墨烯边缘具有大量的羧基、羟基等含氧基团,经超声处理很容易实现其在水溶液中的均匀分散。更重要的是,这些官能团还能和静电纺聚合物纳米纤维表面的基团相互作用,形成有效键合。因此,我们期望以这种水分散性良好且环境友好的氧化石墨烯作为交联剂,通过其与电纺纳米纤维表面的化学相互作用力来实现两者的协同组装,最终经过一步碳化以得到结构稳定,电化学性能优异的全碳多孔气凝胶材料。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种具有丰富孔洞结构、低密度、高回弹性以及高结构稳定性的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶及其制备方法。

[0007] 本发明利用氧化石墨烯和氧化聚丙烯腈纳米纤维之间的氢键作用力,通过简单的协同组装方法结合冷冻干燥和高温碳化技术,制备得新型的基于一维-二维纳米材料的功能化碳气凝胶。

[0008] 本发明提供的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的制备方法,具体步骤如下:

[0009] (1) 在高速搅拌和油浴条件下,配制一定浓度的聚丙烯腈(PAN)纺丝溶液;

- [0010] (2)采用静电纺丝法制备聚丙烯腈纳米纤维；
- [0011] (3)通过程序控温，对步骤(2)的聚丙烯腈纳米纤维进行预氧化处理，得到表面功能化的氧化聚丙烯腈纳米纤维；
- [0012] (4)采用高速匀浆机，对步骤(3)的氧化聚丙烯腈纳米纤维进行匀浆处理；
- [0013] (5)将氧化石墨烯(GO)分散于去离子水中，超声得到稳定分散的氧化石墨烯分散液；
- [0014] (6)将步骤(4)得到的氧化聚丙烯腈纳米纤维分散液和步骤(5)得到的氧化石墨烯分散液混合，在连续的超声和搅拌处理下进行协同组装过程，经过液氮冷冻和冷冻干燥，得到氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶；
- [0015] (7)将步骤(6)得到的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶进行高温碳化，得到碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶。
- [0016] 本发明步骤(1)中所述的配制聚丙烯腈纺丝液的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺，聚丙烯腈的浓度为0.1~0.15。
- [0017] 本发明步骤(1)中，所述的油浴的温度为70~80℃。
- [0018] 本发明步骤(2)中，所述的静电纺丝工艺参数为流速0.2~0.3 mm/min，电压为18~20 kV，接收距离为10~20 cm。
- [0019] 本发明步骤(3)中，所述的程序控温升温速率为1~2℃/min，平台温度为250~300℃，保持2~4 h，自然降温。
- [0020] 本发明步骤(4)中，所使用的匀浆机的工作转速为10000~13000 rpm，处理时间为10~30 min。
- [0021] 本发明步骤(5)中，所述的氧化石墨烯由Hummers方法制备。
- [0022] 本发明步骤(6)中，所述的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯混合分散液的氧化石墨烯浓度为1~4 mg/mL，氧化聚丙烯腈纳米纤维的浓度为2~4 mg/mL。
- [0023] 本发明步骤(6)中，所述的协同组装过程进行的条件为：常温下机械搅拌4~6 h，超声2~3 h，再机械搅拌4~6 h。
- [0024] 本发明步骤(7)中，所述的氧化聚丙烯腈纳米纤维-石墨烯气凝胶的碳化条件为：以5~10℃/min的升温速率从室温升到600~800℃，并保持1~2 h，然后自然降温。
- [0025] 附图1为碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的制备过程示意图。
- [0026] 使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、电化学工作站来表征本发明所获得的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的结构形貌和作为超级电容器电极时的电容性能，其结果如下：
- [0027] (1)获得的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶具有稳定的宏观柱状结构，同时具有很低的密度，在一定的压力下具有良好的压缩回弹性能，参见附图2；
- [0028] (2)FTIR的测试结果表明：在聚丙烯腈预氧化处理转化为氧化聚丙烯腈过程中，伴随着 $2239\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )和 $1447\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{CH}_2$ )吸收峰的减弱， $1593\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{N}$ )， $1254\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ )和 $795\text{ cm}^{-1}$ ( $=\text{C}-\text{H}$ )三个新峰出现。氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯气凝胶中出现了归属于氧化石墨烯的 $\text{C}-\text{O}$ ( $1060\text{ cm}^{-1}$ )， $\text{C}-\text{OH}$ ( $1226\text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{C}=\text{O}$ ( $1716\text{ cm}^{-1}$ )吸收峰，这些官能团的存在为碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的协同组装提供了可能性。参见附图3；
- [0029] (3)SEM的测试结果表明：获得的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶具有丰富的孔隙

结构,高倍图显示石墨烯作为交联剂,和碳纳米纤维一起协同组装为连续的网络结构,参见附图4;

[0030] (4) TEM的测试结果表明:碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶微观结构中,石墨烯片层紧紧包裹在碳纳米纤维表面,这种紧密的物理结合有利于形成具有稳定结构的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶,这也正是本发明所要解决的关键技术难题。参见附图5;

[0031] (5) 电化学性能测试结果显示:获得的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶在作为超级电容器电极材料时,显示出优异的双电层电容性能,其比容量可达180 F/g(1 A/g),同时在2000圈的循环测试中也表现出良好的稳定性。参见附图6。

[0032] 本发明所制备的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶具有优异的电容性能,可作为超级电容器电极材料,同时是一种潜在的催化剂载体材料、吸附材料、储氢材料及锂离子电池等新能源器件的电极材料。

[0033] 本发明涉及了四个基本原理:

[0034] (1)选择聚丙烯腈作为碳纤维的前驱体是因为其较高的碳产率和良好的可纺性,同时其亲水而不溶于水的性质也为其实现在水介质中的操作提供了可能性;

[0035] (2)对聚丙烯腈的预氧化处理可进一步增加纤维膜的亲水性,同时在纤维表面引入氨基,氨基会和氧化石墨烯上丰富的羧基和羟基形成稳定的氢键,为后续两者的协同组装奠定基础;

[0036] (3)氧化聚丙烯腈纳米纤维匀浆处理之后有利于纤维在水中的均匀分散。在氧化聚丙烯腈和氧化石墨烯协同组装的过程中,长时间的快速机械搅拌和超声处理都必不可少,这将有利于两者的均匀混合,进而使氧化聚丙烯腈纳米纤维和氧化石墨烯片层通过氢键相互作用形成紧密的包裹结构;

[0037] (4)对氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯聚合物气凝胶的高温碳化处理将氧化聚丙烯腈纳米纤维转化为碳纳米纤维,同时将氧化石墨烯高温还原为导电性能优异的石墨烯,更重要的是把氧化聚丙烯腈纳米纤维和氧化石墨烯片层之间的化学键合转化为物理结合,这是本发明所涉及的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶协同组装制备方法的关键所在。

[0038] 有益效果

[0039] (1)本发明制备过程简单,易于操作,所用的聚合物及试剂均环境友好。

[0040] (1)设计思路巧妙,制备的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶密度低,孔隙结构丰富,回弹性良好,成功解决了传统静电纺丝纤维不易三维成型的难题。

[0041] (2)所制备的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶在作为超级电容器电极材料时具有优异的电容性能,并望在其它新能源领域具有广泛的应用前景。

## 附图说明

[0042] 图1是碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的制备过程示意图。

[0043] 图2是碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的数码照片。

[0044] 图3是聚丙烯腈,氧化聚丙烯腈和氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯复合气凝胶的FTIR谱图。

[0045] 图4是碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶在不同放大倍率下的SEM照片。

[0046] 图5是碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶的TEM照片。

[0047] 图6是碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶电容性能测试结果。其中，(A) 循环伏安曲线，(B) 恒电流充放电曲线，(C) 和(D) 2000圈循环伏安扫描曲线。

### 具体实施方式

[0048] 下面结合具体实例，进一步阐述本发明，应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明做各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

#### [0049] 实施例1

[0050] 称取1 g聚丙烯腈粉末加入10 mL DMF，在80℃油浴加热下高速搅拌5 h后得到颜色微黄的聚丙烯腈透明溶液。对上述聚丙烯腈溶液进行静电纺丝，设置纺丝工艺条件为：流速0.3 mm/min，电压为20 kV，接收距离为15 cm。制备的聚丙烯腈纳米纤维最终以纳米纤维膜的形式沉积在滚筒接收器上，将纤维膜揭下放在真空干燥箱中干燥24 ~ 28 h以除去残余溶剂。制备的聚丙烯腈纤维膜固定在平板上并置于程序控温烘箱中进行预氧化处理，以1 °C/min的升温速率从室温升至250 °C并保持2 h，然后自然降至室温，处理后的氧化聚丙烯腈纤维膜颜色变为深棕色。

[0051] 将上述氧化聚丙烯腈纤维膜剪成 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的膜片，取80 mg置于100 mL烧杯中，加入20 mL去离子水并使其浸透氧化聚丙烯腈纤维膜，然后使用IKA T25匀浆机在13000 rpm的转速下匀浆处理30 min，最后得到浓度为4 mg/mL的氧化聚丙烯腈纤维分散液。

[0052] 将Hummers方法制备的氧化石墨烯超声处理2 h，得到浓度为8 mg/mL的氧化石墨烯分散液。取20 mL该氧化石墨烯分散液加入上述等容量的氧化聚丙烯腈纤维分散液中，接着进行机械搅拌6 h、超声3 h、机械搅拌6 h的连续处理以使氧化石墨烯和氧化聚丙烯腈纳米纤维均匀分散和充分接触，得到的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯均匀分散液中氧化石墨烯的浓度为4 mg/mL，氧化聚丙烯腈纳米纤维的浓度为2 mg/mL。将上述氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯均匀分散液分装至模具中，置于液氮中处理10 min使其充分冷冻，接着将冷冻的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯转移至冷冻干燥机中，干燥48 h后得到协同组装的氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯复合气凝胶。将上述氧化聚丙烯腈纳米纤维-氧化石墨烯复合气凝胶置于程序控温管式炉中进行高温碳化处理，碳化条件为：以10 °C/min的升温速率从室温升到800 °C并保持1 h，自然降温。最后得到碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶。

[0053] 在电化学测试中，采用三电极测试系统，以所制备碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝为对电极。在测试前，预先将电解液通氮气30 min。采用循环伏安法和恒电流充放电研究本发明中所制备的气凝胶材料用作超级电容器电极材料时的电容性能。工作电极的具体制备方法为：称取0.5~0.8 mg的碳纳米纤维-石墨烯复合气凝胶，置于两片洗净的泡沫镍中间，在10 kPa的压力下将其压制成薄片。

#### [0054] 实施例2

[0055] 称取1 g聚丙烯腈粉末加入10 mL DMF，在80℃油浴加热下高速搅拌5 h后得到颜色微黄的聚丙烯腈透明溶液。对上述聚丙烯腈溶液进行静电纺丝，设置纺丝工艺条件为：流速0.3 mm/min，电压为20 kV，接收距离为15 cm。制备的聚丙烯腈纳米纤维最终以纳米纤维

膜的形式沉积在滚筒接收器上,将纤维膜揭下放在真空干燥箱中干燥24 ~ 28 h以除去残余溶剂。制备的聚丙烯腈纤维膜固定在平板上并置于程序控温烘箱中进行预氧化处理,以1 °C/min的升温速率从室温升至250 °C并保持2 h,然后自然降至室温,处理后的氧化聚丙烯腈纤维膜颜色变为深棕色。

[0056] 将上述氧化聚丙烯腈纤维膜剪成 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的膜片,取40 mg置于100 mL烧杯中,加入20 mL去离子水并使其浸透氧化聚丙烯腈纤维膜,然后使用IKA T25匀浆机在13000 rpm的转速下匀浆处理30 min,最后得到浓度为2 mg/mL的氧化聚丙烯腈纤维分散液。将上述氧化聚丙烯腈纳米纤维分散液分装至模具中,置于液氮中处理10 min使其充分冷冻,接着将冷冻的氧化聚丙烯腈纳米纤维转移至冷冻干燥机中,干燥48 h后得到未成型的絮状聚丙烯腈纳米纤维而非聚丙烯腈纳米纤维气凝胶。

[0057] 实施例3

[0058] 将Hummers方法制备的氧化石墨烯超声处理2 h,得到浓度为4 mg/mL的氧化石墨烯分散液。将上述氧化石墨烯分散液分装至模具中,置于液氮中处理10 min使其充分冷冻,接着将冷冻的氧化石墨烯转移至冷冻干燥机中,干燥48 h后得到未成型的絮状氧化石墨烯而非氧化石墨烯气凝胶。

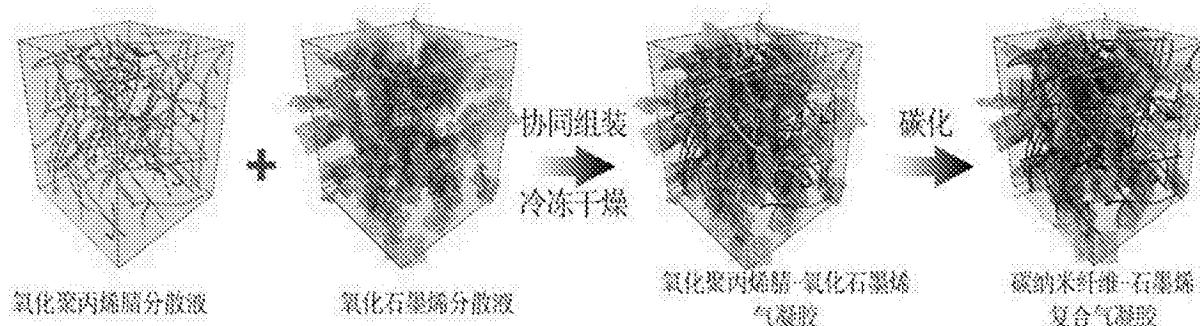


图1

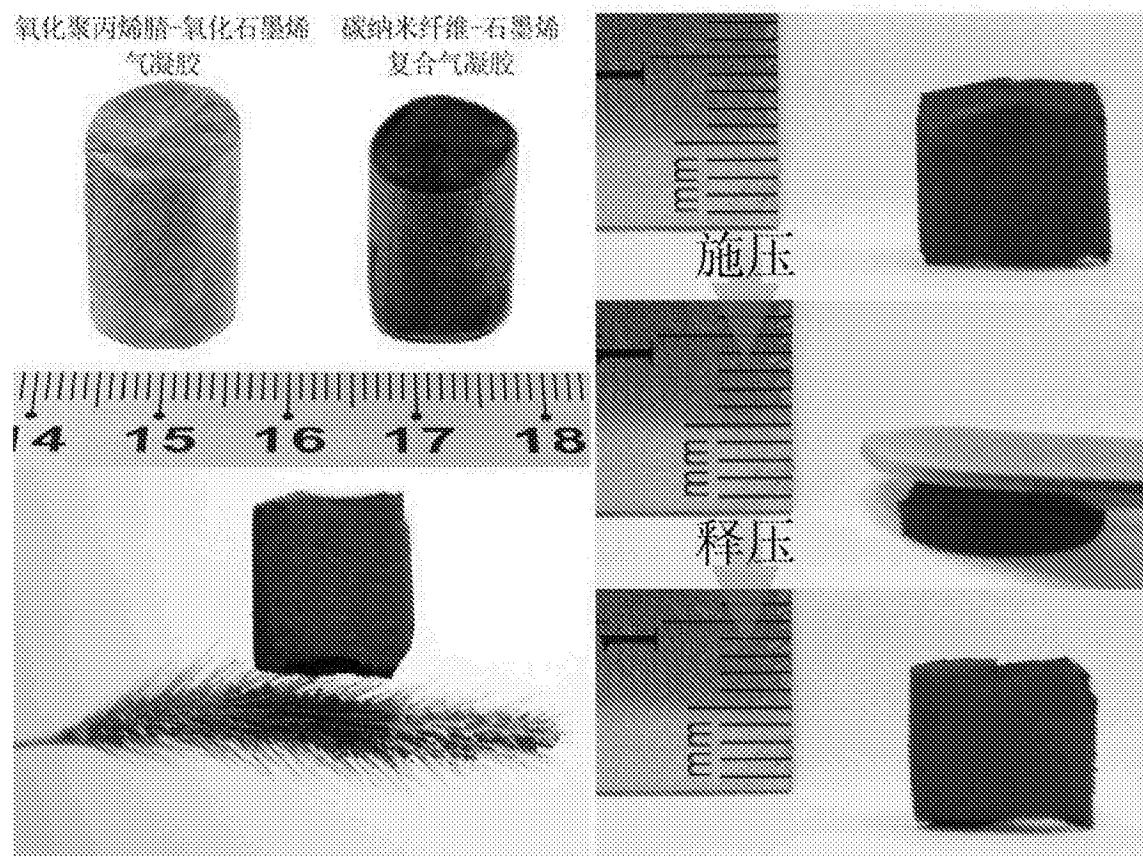


图2

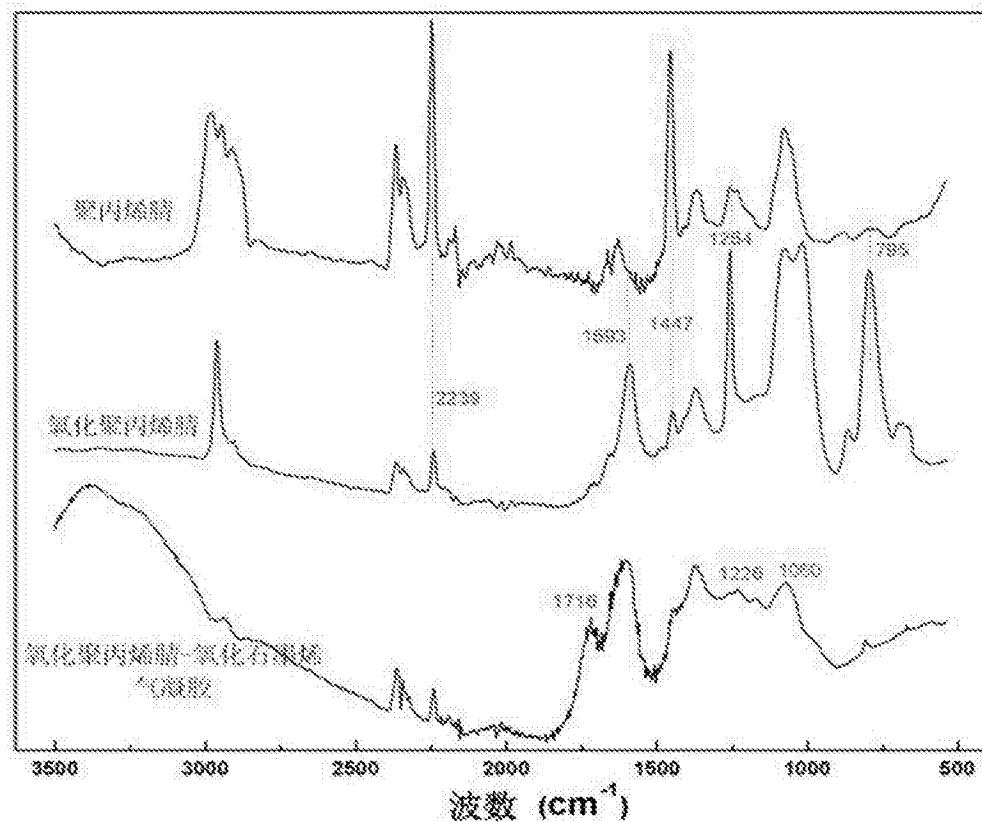


图3

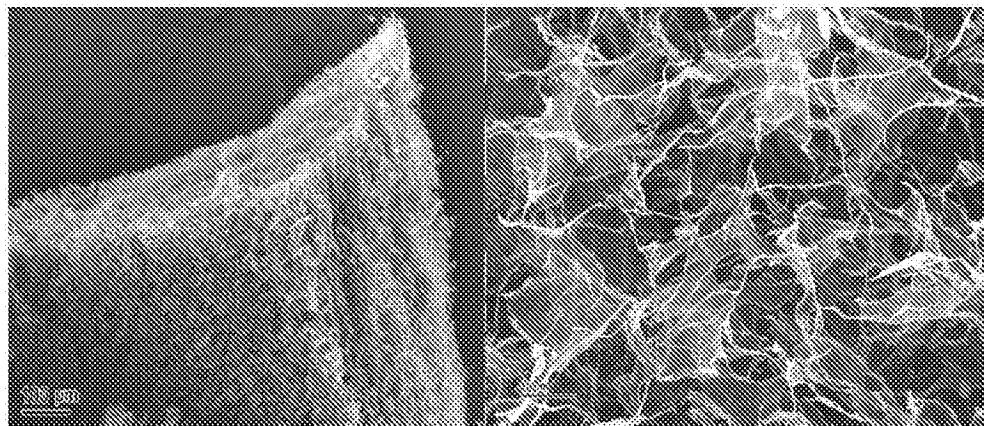


图4

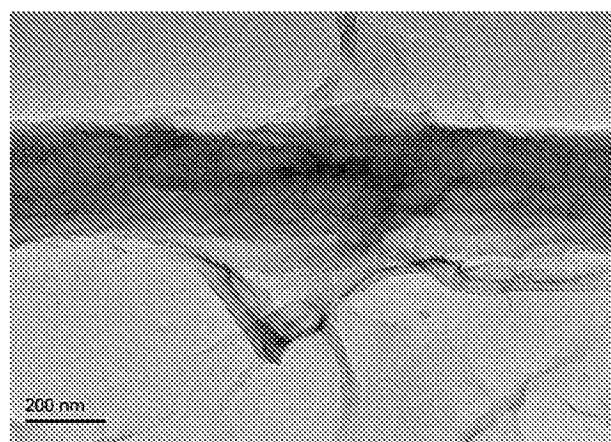


图5

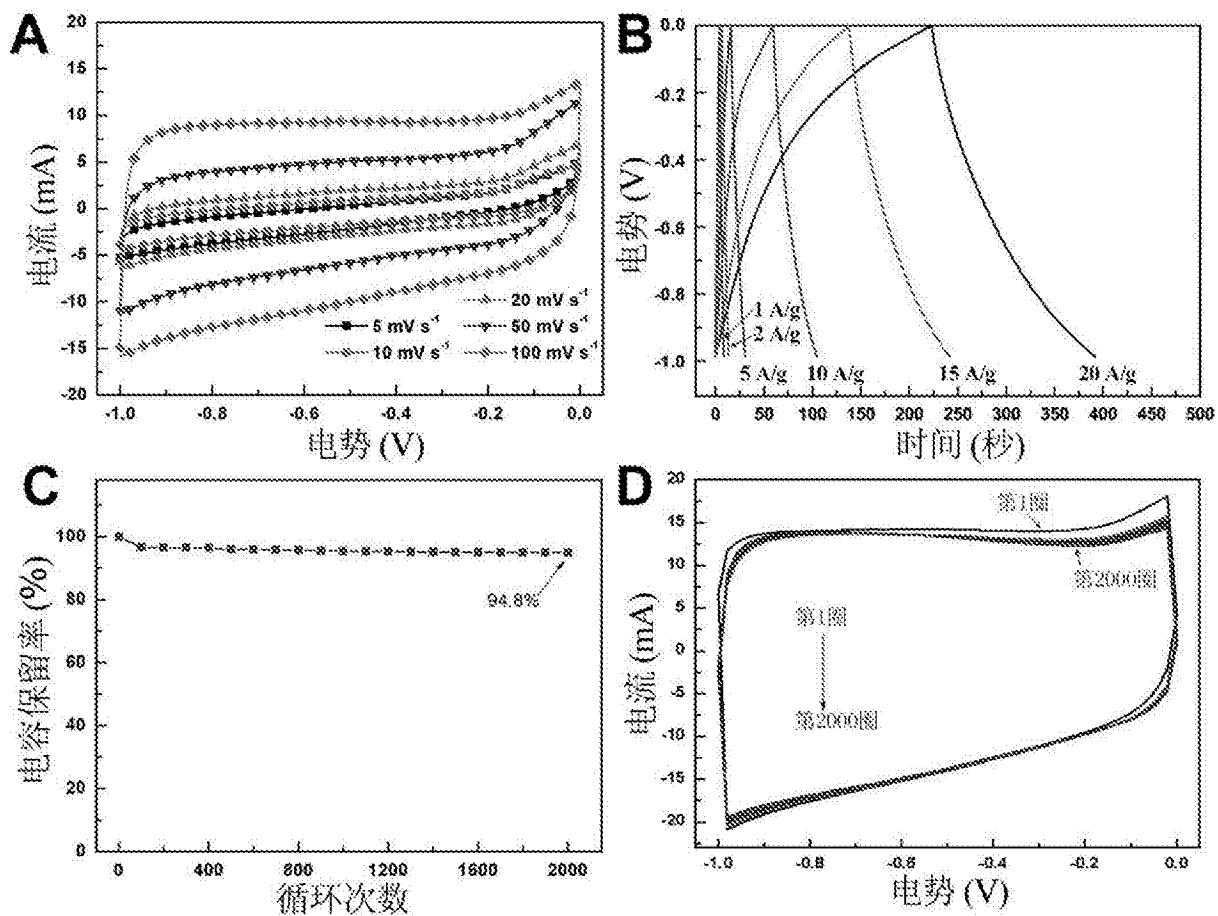


图6