



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106132872 A

(43)申请公布日 2016. 11. 16

(21)申请号 201580016077.0

(22)申请日 2015.03.26

(30)优先权数据

1405642.8 2014.03.28 GB

1407851.3 2014.05.02 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/050900 2015.03.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/145155 EN 2015.10.01

(71)申请人 曼彻斯特大学

地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 拉胡尔·拉韦恩德兰-奈尔 苏阳

安德烈·海姆

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

C01B 31/04(2006.01)

C08L 29/04(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

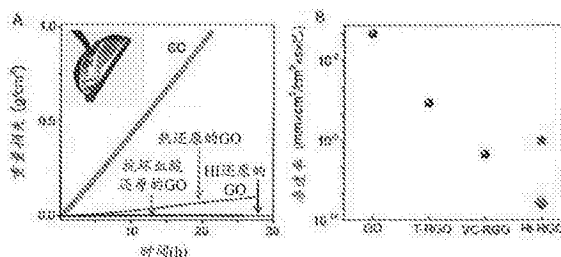
权利要求书3页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

还原的氧化石墨烯屏障材料

(57)摘要

本发明涉及包含还原的氧化石墨烯的屏障材料、制造所述材料的方法及其用途。还原的氧化石墨烯优选地由通过HI、HBr或抗坏血酸还原氧化石墨烯来形成。



1. 还原的氧化石墨烯层压材料膜作为屏障材料的用途,其中所述还原的氧化石墨烯由用还原剂还原氧化石墨烯来形成,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生作为主要组分的显著量的 CO_2 或 CO ,和/或其中用所述还原剂还原所述氧化石墨烯导致源自所述氧化石墨烯的被替代的氧大体上或专门地作为水被排出。

2. 如权利要求1所述的用途,其中所述还原剂选自以下的一种或更多种:HI、HBr和抗坏血酸(维生素C)。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的用途,其中所述还原的氧化石墨烯层压材料膜被支撑在基底上。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的用途,其中交联剂遍及所述还原的氧化石墨烯层压材料被散布。

5. 如权利要求4所述的用途,其中所述交联剂是聚合物。

6. 如权利要求5所述的用途,其中所述聚合物是PVA。

7. 如权利要求4至6中任一项所述的用途,其中rGO在所述层压材料中的量为从30重量%至98重量%。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的用途,其中助粘剂位于所述还原的氧化石墨烯层压材料与所述基底之间。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的用途,其中所述基底是PET。

10. 如权利要求8所述的用途,其中所述基底是金属基底并且所述助粘剂选自植酸、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和聚苯乙烯。

11. 如权利要求8所述的用途,其中所述基底是基于玻璃或硅的基底并且所述助粘剂是偏硅酸钠。

12. 一种制造屏障材料的方法,所述方法包括用还原剂还原氧化石墨烯层压材料以形成还原的氧化石墨烯层压材料的步骤,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,所述步骤不产生作为主要组分的 CO_2 或 CO 。

13. 如权利要求12所述的方法,其中所述还原剂选自以下的一种或更多种:HI、HBr和抗坏血酸(维生素C)。

14. 如权利要求12或权利要求13所述的方法,其中所述方法包括以下步骤:

A) 将氧化石墨烯层压材料膜支撑在基底上;和

B) 还原所述氧化石墨烯以形成支撑于所述基底上的还原的氧化石墨烯层压材料膜。

15. 如权利要求14所述的方法,其中所述方法包括:

Ai) 使GO的悬浮液与聚合物的溶液或悬浮液混合以形成GO/聚合物混合物;

Aii) 将所述混合物沉积至所述基底上以形成支撑于所述基底上的氧化石墨烯聚合物复合层压材料膜;和

B) 还原所述氧化石墨烯以形成支撑于所述基底上的还原的氧化石墨烯聚合物复合层压材料膜。

16. 如权利要求15所述的方法,其中所述聚合物是PVA。

17. 如权利要求14所述的方法,其中所述方法包括:

Ai) 使GO的悬浮液与交联剂的溶液或悬浮液混合以形成GO/交联剂混合物;

Aii) 将所述混合物沉积至所述基底上以形成支撑于所述基底上的交联的氧化石墨烯

复合层压材料膜;和

B)还原所述氧化石墨烯以形成支撑于所述基底上的还原的氧化石墨烯复合层压材料膜。

18.如权利要求14至17中任一项所述的方法,其中所述方法包括,在所述G0膜被支撑在所述基底上之前,改性所述基底以增加在所述基底与所述G0和/或rG0层压材料膜之间的关联的强度的步骤。

19.如权利要求18所述的方法,其中改性所述基底包括用助粘剂涂覆所述基底的表面。

20.如权利要求18所述的方法,其中所述基底是聚合物基底并且改性所述基底的所述步骤包括通过将所述基底暴露至臭氧和/或氧等离子体来氧化所述基底的表面以形成氧化的聚合物基底。

21.如权利要求20所述的方法,其中所述聚合物基底是PET。

22.如权利要求12至19中任一项所述的方法,其中所述基底是多孔结构或材料并且所述方法是降低多孔结构或材料的孔隙度的方法。

23.一种屏障材料,所述屏障材料根据权利要求12至21中任一项所述的方法来制备。

24.一种屏障材料,包含:

氧化的聚合物基底;和

还原的氧化石墨烯层压材料膜;

其中所述还原的氧化石墨烯层压材料膜由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用所述还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自所述氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出。

25.如权利要求24所述的屏障材料,其中所述氧化的聚合物是氧化的PET。

26.一种还原的氧化石墨烯层压材料膜,其中所述还原的氧化石墨烯膜被附加至金属基底并且助粘剂遍及所述还原的氧化石墨烯层压材料和/或在所述还原的氧化石墨烯层压材料与所述基底之间被分散,并且其中所述还原的氧化石墨烯层压材料膜由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用所述还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自所述氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出。

27.如权利要求26所述的膜,其中所述助粘剂是聚合物。

28.如权利要求27所述的膜,其中所述聚合物是PVA。

29.如权利要求26所述的膜,其中所述助粘剂是植酸,例如,PMMA、PVA、聚苯乙烯、聚(4-苯乙烯磺酸盐)、Nafion、羧甲基纤维素、壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺。

30.一种还原的氧化石墨烯层压材料膜,其中所述还原的氧化石墨烯膜被附加至基于玻璃或硅的基底并且助粘剂遍及所述还原的氧化石墨烯层压材料和/或在所述还原的氧化石墨烯层压材料与所述基底之间被分散,并且其中所述还原的氧化石墨烯层压材料膜由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用所述还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自所述氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出。

31.如权利要求26所述的膜,其中所述助粘剂是偏硅酸钠。

32.如权利要求24至31中任一项所述的膜或屏障材料,其中所述还原剂选自HI、HBr和

抗坏血酸。

还原的氧化石墨烯屏障材料

[0001] 本发明涉及包含还原的氧化石墨烯的屏障材料(barrier material)、制造所述材料的方法及其用途。还原的氧化石墨烯优选地由通过HI、HBr或抗坏血酸还原氧化石墨烯来形成。

[0002] 背景

[0003] 由石墨烯及其化学衍生物制成的膜示出了优越的渗透性质。无缺陷的单层石墨烯对于所有气体和液体是完全地不可渗透的。由于该有趣的性质,相信基于石墨烯的涂层对于屏障涂层应用和保护涂层应用是完美的候选物。另外,石墨烯的机械强度、光学透明度、低毒性和高的化学稳定性和热稳定性提供了优于其他屏障材料的优势。然而,基于石墨烯的涂层的实际应用是受限制的,这归因于在生长无缺陷的大面积石墨烯中的困难。经发现,化学气相沉积(CVD)生长的具有多晶边界的石墨烯的氧化屏障性质实际上比不提供屏障更差,这归因于历经延长的时间段渗透通过缺陷和晶粒边界的水和氧气的电化学反应活性。渗透性质对存在于样本中的结构缺陷和裂缝的存在是极其敏感的。对该问题的一个可能的解决方案是使用基于石墨烯的多层膜。

[0004] 在生长无缺陷的CVD石墨烯中的困难限制了用于屏障应用的CVD石墨烯的使用。在另一方面,尽管作出许多努力来改进石墨烯和GO聚合物复合材料的屏障性质,但透气性仍然太高以致不能被用于实际应用。

[0005] 氧化石墨烯(GO)是石墨烯的化学衍生物并且可以经由基于溶液的技术被容易地且廉价地产生并且还可以被容易地应用至聚合物或其他基底。在干燥状态中,氧化石墨烯对所有气体和液体是完全地不可渗透的,但当暴露至潮湿的条件时,它充当分子筛。尽管该性质对于许多应用是有用的,但它作为屏障材料的用途是受限制的,这归因于无屏障的水蒸气运输。许多实际应用在100%相对湿度下且在室温下需要极其低的水蒸气渗透率 $<10^{-6}$ g/m²/天。为了克服该问题的可能的策略之一是还原GO并且在这样做时降低了它的亲水性(参见Yoo等人;Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers; J.Appl.Polym.Sci.;2014)。

[0006] 最近已作出努力以使用热还原的氧化石墨烯(rGO)的多层和基于石墨烯的复合材料以用于在用于有机电子器件、抗氧化性涂层和抗腐蚀涂层的超级屏障中使用。然而,热还原的氧化石墨烯膜(例如在CN 102040217和CN 103633333中描述的那些)是极其易碎的并且包含导致穿过这些膜的有限的水渗透速率的许多结构缺陷。

[0007] 已使用化学方法来还原GO。例如,HI和抗坏血酸还原已被示出产生还原的氧化石墨烯,该HI和抗坏血酸还原与其他还原方法(Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. & Cheng, H.-M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. Carbon 48, 4466-4474, (2010); Zhang, J. 等人 Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. Chem Commun (Camb) 46, 1112-1114, (2010); Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S. & Lee, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. Nature communications 1, 73, (2010); Fernández-Merino, M. J. 等人 Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of

Graphene Oxide Suspensions. The Journal of Physical Chemistry C 114, 6426–6432, (2010))相比具有较低的含氧量。利用化学还原技术的一个问题是这些技术也导致在rGO中的结构缺陷。在现在的工作之前,一般接受的是,全部还原方法都导致rGO,其中 sp^2 结构不被完全地恢复,即,在碳骨架中具有缺陷的rGO仍是存在的(参见Yoo等人; Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers; J. Appl. Polym. Sci.; 2014)。在化学还原的GO中的缺陷的存在是对该材料的使用的显著障碍,因为有效的屏障材料及其起源不被适当地理解。

[0008] CN101812194描述了由大体上均匀地分散于聚合物基质中的rGO形成的屏障材料。

[0009] 本发明的某些实施方案的目的是提供还原的氧化石墨烯膜或复合材料,该还原的氧化石墨烯膜或复合材料对气体和水是大体上不可渗透的,即,其展现出超低的渗透率。某些实施方案的目的是提供rGO膜,该rGO膜比现有技术的膜或复合材料是更少可渗透的。

[0010] 本发明的某些实施方案的另一个目的是提供大体上不可渗透的还原的氧化石墨烯膜或复合材料,该大体上不可渗透的还原的氧化石墨烯膜或复合材料比现有技术的膜或复合材料是更不易碎的和/或化学稳定的。

[0011] 本发明的某些实施方案的目的是提供不可渗透的还原的氧化石墨烯膜或复合材料,该不可渗透的还原的氧化石墨烯膜或复合材料展现出比现有技术的膜或复合材料更好的与某些基底(例如,金属)的粘附。

[0012] 本发明的某些实施方案的目的还是提供柔性的大体上不可渗透的还原的氧化石墨烯膜或复合材料。

[0013] 本发明的某些实施方案的另外的目的是提供用于形成屏障材料的便利的和/或经济的手段。意图的是,屏障可以以相对简单的方式形成。理想地,意图的是,屏障可以原位形成。

[0014] 公开内容的简要描述

[0015] 根据本发明,提供了还原的氧化石墨烯层压材料膜作为屏障材料的用途,其中该还原的氧化石墨烯由用还原剂还原氧化石墨烯来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生气体(例如, CO_2 或CO)。

[0016] 因此,本发明提供了还原的氧化石墨烯层压材料膜作为屏障材料的用途,其中该还原的氧化石墨烯由用还原剂还原氧化石墨烯来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生作为主要组分的 CO_2 或CO,和/或其中用还原剂还原氧化石墨烯导致源自氧化石墨烯的被替代的氧大体上或专门地作为水被排出。还原剂可以是单一的还原剂或它可以是两种、三种或更多种不同的还原剂的组合。还原剂一般地呈液体形式。在某些实施方案中,提供了在含水介质中的还原剂。这在应用方面是最便利的并且在不引起不需要的流出物方面是最环境友好的。然而,还可以采用混合的液体介质例如含水的/醇的溶剂混合物。

[0017] 在根据本发明制造的膜的情况下,氧化石墨烯的还原导致源自氧化石墨烯的氧作为水被排出。在某些实施方案中,在还原步骤期间源自GO的氧的全部作为水被排出。在其他实施方案中,可能的是,源自氧化石墨烯的还原的含氧量的较小比例例如多达35%也可以作为 CO_2 或CO被排出。优选的是,该比例保持尽可能低并且应当小于25%、优选地小于10%或5%。在本发明的上下文中,与来自氧化石墨烯的水的排出相关地使用的术语“大体上”意指至少65%的源自氧化石墨烯的氧以水的形式被排出。这不意指在氧化石墨烯中的氧的至

少65%在还原过程中被除去,但意指在还原过程中除去的氧的量中,该量的至少65%作为水被排出。仅导致水的排出且不导致CO₂或CO的排出的还原剂给出了在本发明中的最好结果。技术人员可以通过简单的化学实验来容易地确定,哪种还原剂产生作为主要组分或专门组分的水并且因此其对于本发明是最适当的。作为例证性实例,气体释放可以通过寻找在还原过程期间的气泡释放来容易地监控。

[0018] 术语‘作为主要组分’意图意指在还原过程中除去的氧的量中,该量的不多于15%,作为CO₂或CO被排出。可能的是,在还原过程中除去的氧的不多于10%作为CO₂或CO被排出。可能的是,在还原过程中除去的氧的不多于5%作为CO₂或CO被排出。可能的是,在还原过程中除去的氧的不多于2%作为CO₂或CO被排出。

[0019] 本发明的还原的氧化石墨烯膜是大体上不可渗透的,并且意图的是,它们能够将通过还原的氧化石墨烯层的任何材料通量限制到非常低的水平。因此,这些材料被视作超低渗透性膜。

[0020] 在将氧化石墨烯完全地还原成石墨烯的意义上,还原将通常是不完全的。当氧化石墨烯不被完全地还原时,得到的材料可以被视作部分地氧化的石墨烯或部分地还原的氧化石墨烯。在本发明的某些实施方案中,氧化石墨烯的还原的程度可以导致氧化石墨烯的原始含氧量的从10%至90%被除去。更通常地,这将处于在还原时被除去的原始含氧量的40%至80%的区域中。理想地,还原的量使得在氧化石墨烯中的原始含氧量的约50%至60%被除去,最优选地以水的形式被专门地除去。在某些情况下,可能的是,设想了其中还原导致存在于氧化石墨烯上的全部原始氧的完全除去的情形;然而,通常,完全还原导致缺陷的存在。出于该原因,部分还原是非常优选的。话虽如此,r氧化石墨烯可以被完全地还原,即,氧化石墨烯的还原的程度可以导致氧化石墨烯的原始含氧量的从90%至100%被除去。

[0021] 用于形成根据本发明的屏障的部分还原的氧化石墨烯可以在某些情况下包含与石墨烯基质相关的还原剂的痕迹。例如,在其中HI用作还原剂的情况下,可以可能在rGO产物中识别到碘。尽管是不可避免的,但可能的是其他还原剂的痕迹也可以保持在rGO产物中。是否如此取决于在反应中采用的单独的还原剂。

[0022] 尽管产物可以被视作部分氧化的石墨烯,我们已发现,在部分氧化过程中使用电化学石墨烯作为起始材料导致包含实质缺陷的部分氧化的产物。该材料不适合用作不可渗透的屏障。

[0023] 优选地,还原剂选自以下的一种或更多种:HI、HBr和抗坏血酸(维生素C)。可能的是,还原剂是HI。

[0024] 许多还原剂在还原氧化石墨烯时引起C-C键断裂,导致CO₂和/或CO的释放。不希望受到理论束缚,据相信,这些气体的释放引起在碳骨架中的缺陷和在层压结构中的间隙的形成。这些缺陷意指sp²结构未被完全地恢复。在还原剂例如HI、HBr和抗坏血酸的情况下,氧主要作为水从氧化石墨烯失去。因此,还原剂可以是引起大体上以水的形式从氧化石墨烯释放氧的还原剂。在原则上,能够满足该标准的任何还原剂在用于制备根据本发明的屏障的工艺中将是有用的。

[0025] 然而,重要的是,任何这样的还原剂不以其他方式干扰sp²结构或导致过量的缺陷。使用还原剂的层压结构的保留在保持导致观察到的渗透率的层压结构中是重要的,该

还原剂不导致气体(例如,CO₂和/或CO,来自氧化石墨烯碳主链中的C-C键的断裂)的释放,但替代地该还原剂释放水。

[0026] 提供了还原的氧化石墨烯膜在屏障材料中的用途,还原的氧化石墨烯包含以从0.01原子%至5原子%的量且更优选地以从0.1原子%至5原子%的量的碘。

[0027] 还原的氧化石墨烯层压材料自身可以是屏障材料,但更典型地,还原的氧化石墨烯将被支撑在基底例如聚合物基底上以形成充当屏障的复合材料。rGO层压材料可以被封装在两种基底例如两种聚合物基底之间。这样的封装的层压材料膜将被期望为当操作时示出对损害的改进的抗性。此类膜已被示出为具有与独立的rGO层压材料相似的渗透性质。

[0028] 助粘剂可以位于还原的氧化石墨烯层压材料和基底之间。‘助粘剂’是增加在rGO层压材料和/或氧化石墨烯层压材料前体与基底之间的关联的强度的任何物质。助粘剂的身份(identity)将取决于基底。用于金属基底的示例性助粘剂包括植酸、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和聚苯乙烯。用于基于玻璃和硅的基底的示例性助粘剂包括偏硅酸钠。

[0029] 该用途可以是在用于易腐坏的产品例如食品、化妆品、药物产品的包装中。可选择地,该用途可以是在电子设备(例如,作为有机发光二极管或在液晶显示器中)的保护中。它可以用于保护物体免于腐蚀或免于其他化学损害。

[0030] 还原的氧化石墨烯膜对气体和液体是大体上不可渗透的。膜在侵蚀性环境中是高度稳定的并且它们是惰性的。它们也是机械地坚固的且柔性的,实际上膜已被示出甚至在重复折叠之后保持它们的屏障性质。

[0031] 本发明的还原的氧化石墨烯膜还可以包含交联剂。交联剂将通常遍及还原的氧化石墨烯层压材料被散布。

[0032] 交联剂是与rGO和/或GO薄片结合的物质。交联剂可以与rGO和/或GO薄片形成氢键,或它可以与rGO和/或GO薄片形成共价键。实例包括二胺(例如,乙二胺、丙二胺、亚苯基二胺)、聚烯丙胺和咪唑。不希望受到理论束缚,据相信,这些实例是与rGO和/或GO薄片形成氢键的交联剂的实例。其他实例包括硼酸根离子和由用聚多巴胺封端GO形成的聚醚酰亚胺。适当的交联体系的实例可以在Tian等人(Adv.Mater.2013,25,2980-2983)、An等人(Adv.Mater.2011,23,3842-3846)、Hung等人(Cross-linking with Diamine monomers to Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing; Chemistry of Materials,2014)和Park等人(Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by polyallylamine;J.Phys.Chem.C;2009)中被发现。

[0033] 交联剂可以是聚合物。聚合物可以遍及膜被散布。它可以占据还原的氧化石墨烯薄片之间的空间,从而提供层间交联。不显著地影响rGO的层压结构的任何聚合物将是合适的。聚合物可以是PVA(参见例如Li等人的Adv.Mater.2012,24,3426-3431)。已发现,通过本发明设想的类型的rGO/聚合物复合材料膜对某些基底(例如,金属)展现出比不包含聚合物的rGO膜改进的粘附性。此类膜中的聚合物的量可以从单分子层的聚合物改变至多分子层厚的聚合物。可以以该方式使用的其他聚合物包括聚(4-苯乙烯磺酸盐)、Nafion、羧甲基纤维素、壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺、聚烯丙胺、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸),等等。聚合物可以包括上文提到的聚合物的两种或更多种的混合物。可能的是,聚合物是水溶性的。

[0034] 在rGO层压材料膜包含交联剂(例如,聚合物或更具体地,PVA)的情况下,在层压材

料中的rGO的量可以为从30重量%至98重量%。在层压材料膜中的rGO的量可以为从50重量%至90重量%。在层压材料膜中的rGO的量可以为从60重量%至80重量%。

[0035] 本发明的还原的氧化石墨烯膜还可以包含交联剂,例如二胺、咪唑、硼酸根离子、聚烯丙胺、聚醚酰亚胺、偏硅酸钠、植酸。偏硅酸钠特别地很好地适合于支撑于基于玻璃或硅的基底上的膜。植酸特别地很好地适合于支撑于金属基底上的膜。

[0036] 本发明还提供了一种制造屏障材料的方法,该方法包括用还原剂还原氧化石墨烯以形成还原的氧化石墨烯的步骤,当还原剂还原氧化石墨烯时,该步骤不产生作为主要组分的气体(例如,CO₂或CO)。任选地,还原剂选自HI、HBr和抗坏血酸。特别合适的还原剂是HI。如上所述,与rGO的用途相关的是屏障材料。在某些实施方案中,在还原步骤期间源自GO的全部氧作为水被排出。在其他实施方案中,可能的是,源自氧化石墨烯的还原的含氧量的较小比例例如多达35%也可以作为CO₂或CO被排出。因此,关于CO₂或CO的产生使用的术语“主要组分”意指这些组分以对应于原始氧化石墨烯的含氧量的多达35%的量被产生。理想地,该量是远远较低的,并且最优选地,在还原期间源自氧化石墨烯的全部氧作为水被排出。如上所述,该量不一定是氧化石墨烯自身的含氧量的全部,因为在某些情况下,还原是氧化石墨烯的部分还原。

[0037] 通常,屏障材料将包括支撑于基底上的还原的氧化石墨烯。优选的方法包括以下步骤:

[0038] a)使氧化石墨烯层压材料膜支撑在基底上;和

[0039] b)还原氧化石墨烯以形成支撑于基底上的还原的氧化石墨烯层压材料膜。

[0040] 氧化石墨烯膜的形成且然后原位还原氧化石墨烯允许具有大体上完美的层压材料结构的还原的氧化石墨烯膜的形成。氧化石墨烯膜形成层压材料结构,在该层压材料结构中,各层通过氢键结合被保持在一起。如果石墨烯或还原的氧化石墨烯薄片被形成为层压材料,那么不会获得这样好的层压材料结构,因为在能够氢键结合的那些材料上存在大体上较少的基团。令人惊异地,当氧化石墨烯膜被还原以形成还原的氧化石墨烯膜时,它保持氧化石墨烯膜的层压材料结构,这意味着获得了甚至更好的渗透性质。

[0041] 在根据本发明的屏障的一个可能的构造中,聚合物可以被插在GO的两个相邻层(在任一侧上的一层)内并且然后进行原位还原。水穿过聚合物层并且逃逸。当聚合物是亲水性聚合物时,该工艺是最有效的。这种类型的原位还原可以关于沉积于基底上的任何GO材料来实施,并且以其最简单的形式,一个可能的构造是GO的层和充当基底的聚合物或其他材料的层。在其他构造中,可以存在通过一个或更多个基层(它们中的每个可以是相同的或不同的)间隔开的若干单独的GO层。重要的是,当原位还原被实施时,基底材料或每种基底材料与还原剂相容,并且技术人员将知道哪种材料与所选择的还原剂相容。

[0042] 可能的是,步骤a)涉及将氧化石墨烯聚合物复合层压材料膜支撑在基底上。在这种情况下,步骤b)将涉及还原氧化石墨烯以形成支撑于基底上的还原的氧化石墨烯聚合物复合层压材料膜。步骤a)可以包括以下步骤:i)使GO的悬浮液与聚合物的溶液或悬浮液混合以形成GO/聚合物混合物;和ii)将混合物沉积至基底上以形成支撑于基底上的氧化石墨烯聚合物复合层压材料膜。GO悬浮液和聚合物溶液或悬浮液二者优选地都是含水的。聚合物优选地是PVA。可以以该方式使用的其他聚合物包括聚(4-苯乙烯磺酸盐)、Nafion、羧甲基纤维素、壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺、聚烯丙胺、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷

磺酸),等等。聚合物可以包括上文提到的聚合物中的两种或更多种。可能的是,聚合物是水溶性的。

[0043] 在之前的段落中描述的步骤导致G0聚合物复合材料膜,其中聚合物遍及膜被散布。聚合物可以占据还原的氧化石墨烯薄片之间的空间,从而提供层间交联。在还原时,聚合物保持在适当位置并且产生rG0聚合物复合材料膜。已发现,当与不包含聚合物的rG0膜相比时,rG0/聚合物复合材料膜对某些基底(例如,金属)展现出改进的粘附性。

[0044] 可能的是,步骤a)涉及将交联的氧化石墨烯层压材料膜支撑在基底上。在这种情况下,步骤b)将涉及还原氧化石墨烯以形成支撑于基底上的交联的还原的氧化石墨烯层压材料膜。步骤a)可以包括以下步骤:i)使G0的悬浮液与交联剂(参见以上;例如,二胺、咪唑、硼酸根离子、聚烯丙胺)的溶液或悬浮液混合以形成G0/交联剂混合物;和ii)将混合物沉积至基底上以形成支撑于基底上的交联的氧化石墨烯层压材料膜。

[0045] 在G0膜被支撑在基底上之前,基底可以被改性以增加在基底与G0和/或rG0层压材料膜之间的关联的强度。

[0046] 改性基底可以包括氧化基底的表面,例如,通过将其暴露至臭氧和/或氧等离子体,以形成氧化的聚合物基底。这是增加在聚合物基底(例如,PET)与G0和/或rG0层压材料膜之间的关联的有效方式。不希望受到理论束缚,据相信,改进的粘附起因于在基底的表面上的氧官能团(例如,羟基、羧基、羰基等等)的增多。这些官能团可以与rG0和/或G0薄片形成氢键,和/或它们可以与rG0和/或G0薄片形成共价键。改性基底可以包括用助粘剂涂覆基底的表面。助粘剂的身份将取决于基底。用于金属基底的示例性助粘剂包括植酸、PMMA和聚苯乙烯。用于基于玻璃和硅的基底的示例性助粘剂包括偏硅酸钠。

[0047] 不管屏障的结构如何,我们已观察到,根据本发明的工艺,使用化学还原剂可以将G0从还原之前的超渗透的材料转化成在还原之后大体上或完全地不可渗透的材料。

[0048] 氧化石墨烯膜可以通过一些不同的技术例如旋涂、喷涂、棒涂和真空过滤来形成。例如,在基底上形成氧化石墨烯膜的步骤可以包括将氧化石墨烯膜以油漆或油墨的形式施加至基底。它可以包括喷涂基底。氧化石墨烯可以作为洗涤物被施加。然后,氧化石墨烯被还原。

[0049] 一些基底可以与还原剂不相容。因此,该方法可以包括以下步骤:

[0050] a)将氧化石墨烯膜支撑在第一基底上;

[0051] b)还原氧化石墨烯以形成支撑于第一基底上的还原的氧化石墨烯膜;和

[0052] c)将还原的G0膜从第一基底转移至第二基底。

[0053] 用于支撑屏障材料的期望的基底是第二基底。G0膜在其上被形成且还原的基底是临时基底。

[0054] 通常,还原剂将作为溶液例如水溶液被施加。还原氧化石墨烯的步骤可以包括将还原剂以油漆的形式施加至氧化石墨烯膜。可选择地,它可以被喷雾至氧化石墨烯材料上或它可以作为洗涤物被施加。可选择地,在还原剂可以采用气体(例如,HI或HBr)的形式,的情况下,它可以作为气体被施加,例如,通过使氧化石墨烯膜经受包括还原剂的气氛。

[0055] 在某些实施方案中,屏障材料可以作为两组分涂覆体系被提供。此体系类似于粘合剂体系,该粘合剂体系中,粘合剂组分和硬化剂被分别地提供,用于后续组合以提供粘合剂。在G0屏障物的情况下,涂覆体系的一个组分包含在合适介质中提供的G0薄片,并且第二

组分包含也在合适介质中提供的还原剂(例如HI、HBr和/或抗坏血酸)。

[0056] 氧化石墨烯膜可以具有从5nm至500nm的厚度。

[0057] 还原氧化石墨烯的步骤可以在从约-5℃至约150℃、优选地从约50℃至约120℃且甚至更优选地从约70℃至约100℃的温度下进行。

[0058] 还原反应可以通过眼睛来跟踪:氧化石墨烯是棕色的并且还原的氧化石墨烯是黑色的且发光的。氧化石墨烯膜可以暴露于还原剂,直到它变成黑色的且发光的。用于任何应用的还原步骤的精确持续时间将取决于一些因素,特别是膜的厚度。还原步骤可以耗费从约0.5分钟至约120小时(例如,从1分钟至12小时),尽管更通常地,其将耗费从约5分钟至约75分钟。举例来说,对于HI和HBr,还原通常耗费从约0.5分钟至约30分钟(例如,从约5分钟至约30分钟),并且对于抗坏血酸,还原通常耗费从约30分钟至约75分钟(例如,从约45分钟至约75分钟)。

[0059] 该工艺还可以包括用清洗剂清洗还原的氧化石墨烯膜的步骤。清洗步骤可以包含一次或更多次清洗。清洗剂的精确选择将取决于所使用的还原剂。通常,极性质子溶剂(例如,水或具有1、2或3个碳原子的有机醇,例如,乙醇或甲醇)将被用作清洗剂。在HI或HBr是还原剂的情况下,乙醇可以用作清洗剂。在抗坏血酸是还原剂的情况下,水可以用作清洗剂。

[0060] 该工艺还可以包括干燥还原的氧化石墨烯膜的步骤。这可以不涉及特定的动作,即,留下膜干燥持续短的时段或它可以涉及将少量的热(例如,小于约40℃)和/或空气流施加至膜。因此,在还原步骤之后,该工艺可以包括干燥rGO膜的经考虑的步骤。干燥可以通过允许还原的rGO静置或在减压下持续从10分钟至6小时的时间段来实现。可选择地,温度可以被升高为高于环境温度持续干燥时间的一部分。

[0061] 可能的是,该工艺涉及从还原的氧化石墨烯膜除去基底以提供独立的还原的氧化石墨烯膜。然而,优选地,膜被形成使得其被支撑在基底上,基底连同还原的氧化石墨烯膜一起形成屏障材料。

[0062] 本发明提供了使用本发明的方法制备的屏障材料。本发明还提供了包含支撑于基底上的还原的氧化石墨烯的复合屏障材料,该还原的氧化石墨烯包含以从0.1原子%至5原子%的量的碘。

[0063] 本发明还提供了用于易腐坏物品(例如,食品、药物产品、化妆产品、化学产品,等等)的包装,该包装包含支撑于聚合物基底上的还原的氧化石墨烯膜,其中该还原的氧化石墨烯通过用选自HI、HBr和抗坏血酸的还原剂还原氧化石墨烯来形成。还原的氧化石墨烯可以包含以从0.1原子%至5原子%的量的碘。优选地,用于在用于易腐坏的产品包装材料中使用的还原剂是抗坏血酸。

[0064] 本发明还提供了电子设备,该电子设备包含通过用选自HI和抗坏血酸的还原剂还原氧化石墨烯形成的还原的氧化石墨烯膜。还原的氧化石墨烯膜可以被支撑在基底例如聚合物基底上。电子设备可以包括还原的氧化石墨烯膜,其中该还原的氧化石墨烯包含以从0.1原子%至5原子%的量的碘。

[0065] 还原的氧化石墨烯通常具有从约5原子%至约25原子%的含氧量。

[0066] 在HI是还原剂的情况下,还原的氧化石墨烯可以包含以从约0.1原子%至约5原子%的量的碘。还原的氧化石墨烯可以包含以从约0.5原子%至约3原子%或优选地从约1

原子%至约2原子%的量的碘。

[0067] 当HI用作还原剂时,残余量的碘被包含至还原的氧化石墨烯中。不希望受到理论束缚,作者相信,可能的是,该残余的碘有助于还原的氧化石墨烯膜的通过层间交联的不可渗透性。

[0068] 基底可以是聚合物基底,例如,聚合物膜。可以是合适的聚合物的实例包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)和聚(乙烯醇)(PVA)。聚合物的选择将取决于精确的应用而改变。PET例如对于某些应用(例如,用于易腐坏物品的包装)是特别有用的。rGO膜对聚合物基底的良好粘附可以用PVA来实现并且这还示出良好的机械性质。因此,基底可以是PET膜,或基底可以是PVA膜。

[0069] 基底可以是基于硅的,例如氧化的硅片(其也可以支撑一个或更多个电子设备或电子设备的一个或更多个部分)。

[0070] 基底可以可选择地是金属,例如金属箔片或金属物体。当基底是技术物体时,它可以是任何尺寸。它可以是用于储存易腐坏产品的小的罐或类似物,或者,在膜被用于防止腐蚀的情况下,它可以是大的结构,例如建筑物、桥梁或车辆(例如,汽车或船)。在较大的结构的情况下,氧化石墨烯膜可以作为油漆被施加至基底,并且还原剂可以作为第二油漆或洗涤剂被施加。

[0071] 基底可以是柔性的,例如,柔性聚合物基底。

[0072] 基底可以是多孔结构或材料。在这种情况下,本发明的方法是减小多孔结构或材料的孔隙度的方法。多孔结构和材料的实例包括岩石(例如,基岩)、砖、混凝土、建筑物、多孔聚合物。

[0073] 本发明的特别可能的应用是在核工业中,其中非常低渗透性的涂层可以使用本发明的方法被施加至在核工业中使用的材料或结构。本发明的屏障可以找到在核工业中的其他应用,例如容纳放射性废物或泄漏物。屏障可以因此用于容器或可以以土工织物材料的形式被使用,该土工织物材料可以用于核现场上的隔离区域。

[0074] 在本发明的另外的方面中,提供了还原的氧化石墨烯层压材料膜,在还原的氧化石墨烯层压材料膜中,聚合物遍及膜被散布,其中还原的氧化石墨烯膜被附加至金属基底。优选地,聚合物是PVA。聚合物还可以包括聚(4-苯乙烯磺酸盐)、Nafion、羧甲基纤维素、壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺等等。还原的氧化石墨烯层压材料膜将通常由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出,该还原剂例如是选自HI、HBr和抗坏血酸的还原剂。

[0075] 在本发明的另外的方面中,提供了屏障材料,所述屏障材料包含:

[0076] 氧化的聚合物基底;和

[0077] 还原的氧化石墨烯层压材料膜。

[0078] 优选地,氧化的聚合物是氧化的PET。氧化的聚合物基底可以通过氧化聚合物基底的表面,例如通过使其暴露至臭氧和/或氧等离子体来形成。还原的氧化石墨烯层压材料膜将通常由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出,该还原剂例如是选自HI、HBr和抗坏血酸的还原

剂。术语‘氧化的聚合物基底’意图意指聚合物基底(并且特别地,聚合物基底的表面)具有比聚合物通常具有的含氧量更高的含氧量。它不意图简单地意指聚合物包含氧。

[0079] 在本发明的另外的方面中,提供了还原的氧化石墨烯层压材料膜,其中该还原的氧化石墨烯膜被附加至金属基底并且助粘剂遍及还原的氧化石墨烯层压材料和/或在还原的氧化石墨烯层压材料与基底之间被分散。助粘剂可以是聚合物,例如,PMMA、PVA、聚苯乙烯、聚(4-苯乙烯磺酸盐)、Nafion、羧甲基纤维素、壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺。助粘剂可以是植酸。还原的氧化石墨烯层压材料膜将通常由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出,该还原剂例如是选自HI、HBr和抗坏血酸的还原剂。

[0080] 在本发明的另外的方面中,提供了还原的氧化石墨烯层压材料膜,其中该还原的氧化石墨烯膜被附加至基于玻璃或硅的基底并且助粘剂遍及还原的氧化石墨烯层压材料和/或在还原的氧化石墨烯层压材料与基底之间被分散。助粘剂可以是偏硅酸钠。还原的氧化石墨烯层压材料膜将通常由用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料来形成,当该还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用还原剂还原相应的氧化石墨烯层压材料导致源自氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出,该还原剂例如是选自HI、HBr和抗坏血酸的还原剂。

[0081] 在本发明的上述方面的任何中,还原剂可以是HI或HBr。HI或HBr可以作为溶液或作为气体被使用。可选择地,它们可以被原位形成,例如,由一种或更多种卤化物盐和一种或更多种酸的混合物形成。此外,还原剂可以是HI或HBr和另一种酸例如乙酸的组合。

[0082] 本发明还可以在编号的段落中的任何中被描述:

[0083] 1. 还原的氧化石墨烯膜在屏障材料中的用途,其中所述还原的氧化石墨烯由用还原剂还原氧化石墨烯来形成,当所述还原剂还原氧化石墨烯时,这不产生CO₂或CO,和/或其中用所述还原剂还原所述氧化石墨烯导致源自所述氧化石墨烯的氧大体上或专门地作为水被排出。

[0084] 2. 如在第1段中所描述的用途,其中所述还原剂是单一的还原剂或是两种或三种不同的还原剂的组合。

[0085] 3. 如在第1段或第2段中所描述的用途,其中所述还原剂呈液体形式。

[0086] 4. 如在第1、2或3段中任一项所描述的用途,其中源自氧化石墨烯的还原的含氧量的多达35%作为CO₂或CO被排出。

[0087] 5. 如在任一前述段落中所描述的用途,其中氧化石墨烯的还原的程度导致氧化石墨烯的原始含氧量的从10%至90%被除去。

[0088] 6. 如在任一前述段落中所描述的用途,其中还原剂选自以下的一种或更多种:HI、HBr和抗坏血酸(维生素C)。

[0089] 7. 如在任一前述段落中所描述的用途,其中还原的氧化石墨烯被支撑在基底上以形成充当屏障的复合材料。

[0090] 8. 如在任一前述段落中所描述的用途,其中还原的氧化石墨烯包含以从0.01原子%至5原子%的量的碘。

[0091] 9. 如在任一前述段落中所描述的用途,其中还原的氧化石墨烯膜还包含穿过膜散

布的聚合物。

[0092] 10. 如在第9段中所描述的用途, 其中聚合物是PVA。

[0093] 11. 一种屏障材料, 包含支撑于基底上的根据第1至10段中任一项的还原的氧化石墨烯。

[0094] 12. 一种制造屏障材料的方法, 所述方法包括用还原剂还原氧化石墨烯以形成还原的氧化石墨烯的步骤, 当所述还原剂还原氧化石墨烯时, 这不产生作为主要组分的CO₂或CO。

[0095] 13. 一种制备在基底上的还原的氧化石墨烯膜的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0096] a) 将氧化石墨烯膜支撑在基底上; 和

[0097] b) 还原氧化石墨烯以形成支撑于基底上的还原的氧化石墨烯膜。

[0098] 14. 根据第12至13段中任一项所述的方法, 其中所述方法是降低多孔材料或结构的孔隙度的方法, 并且其中, 在存在的情况下, 基底是多孔结构或材料。

[0099] 附图简述

[0100] 参考附图, 在下文中进一步描述本发明的实施方案, 在附图中:

[0101] 图1示出穿过GO和rGO膜的水渗透。(A)用GO和具有500nm的厚度的不同的rGO膜密封的装有水的容器的重量损失。插图示出HI酸还原的GO的光学照片。(B)GO和用不同技术还原的GO的透水性(箭头指示我们的实验的检测限度)。星形符号是用于40nm金属化的PET的水蒸气渗透率。

[0102] 图2示出穿过rGO涂覆的PET的水渗透和气体渗透。(A)对裸露的12μm厚的PET和涂覆有30nm厚的HI还原的GO的PET的He泄漏测量的实施例。上部插图示出了He渗透率对rGO厚度的依赖。星形符号是用于穿过50nm厚的抗坏血酸还原的GO涂层的He渗透。下部插图示出具有~35%的光学透明度的30nm rGO涂覆的PET的光学照片。在PET上的100nm厚的rGO的光学透明度为7%, 并且200nm厚的rGO是完全不透明的。(B)在PET上的HI-rGO相对于裸露的PET的关于He、H₂和H₂O的渗透率的比较(箭头指示我们的实验的检测限度)。星形符号是用于40nm金属化的PET的水蒸气渗透率。

[0103] 图3示出HI-rGO的盐屏障性质(salt barrier properties)。(A)在用HI酸还原之前和之后, 从具有1M NaCl的进料侧穿过1μm厚的GO膜的Cl⁻离子渗透。上部插图-光学照片示出在除去GO/RGO层之后HF酸滴加实验对涂覆有500nm厚的GO和rGO的290nm氧化的硅基底(1cm×1cm)的影响。在GO涂覆的样品中的白色中心区域是归因于通过HF酸蚀刻SiO₂。下部插图-1μm厚的HI-RGO涂覆的/内衬的玻璃培养皿的照片。(B)对热还原的、HI酸和抗坏血酸还原的GO膜的X-射线衍射。

[0104] 图4示出相对于裸露的PET, 用于在12μm厚的PET的顶部上的30nm厚的HI-rGO的光学透射率。插图示出在裸露的PET与rGO涂层之间的边界附近的膜的AFM图像。蓝色曲线: 沿着灰线的高度概况。

[0105] 图5示出证明穿过具有和不具有抗坏血酸-rGO涂层的砖块(~20cm长)的水渗透的照片。不具有石墨涂层的砖块迅速地吸收水, 但是水可以停留在抗坏血酸-rGO涂覆的部分的顶部上持续许多小时。

[0106] 图6示出PVA-GO复合材料膜, 该PVA-GO复合材料膜展现出与GO层压材料的屏障性质相似的屏障性质, 但具有改进的机械强度。a-用于填充有水或其他液体的且用1μm厚的

PVA-GO膜(在其用HI酸还原之前和之后)密封的容器的重量损失。测量在室温下在手套箱中进行。绿色曲线示出在用HI还原之后的水渗透;其他曲线是用于非还原的PVA-GO。b-对于HI还原的PVA-GO膜的X-射线衍射。

[0107] 图7示出还原条件对从抗坏血酸还原获得的膜的屏障性质的影响。

[0108] 图8示出机械变形对屏障性质的影响。a-在多重重叠之前和之后的穿过40nm Al和200nm HI-rGO(二者都在12 μ m PET上)的He渗透。插图:测试的HI-rGO的照片。b-穿过裸露的PET、在PET上的40nm厚的Al和在PET上的<50nm厚的HI-rGO(在它们的应变之前和之后)的He渗透。应变通过向膜的一侧施加2巴的氦气压力且向另一侧上施加真空来产生。

[0109] 发明详述

[0110] 屏障材料是对气体和水蒸气大体上不可渗透的材料。其中材料变成屏障材料的精确渗透性取决于具体的应用。有机发光二极管和其他电子应用常常需要比在某些食品包装应用中可能需要的更不可渗透的材料。根据经验,贯穿该说明书,屏障材料是在100%RH和室温下具有低于10⁻⁶g/m²/天的透水性的材料。然而,对于某些较不关键的应用,在100%RH和室温下的低于10⁻⁵g/m²/天的透水性、或甚至在100%RH和室温下的低于10⁻⁴g/m²/天的透水性可以是可接受的。这些材料展现出气体和水蒸气的透射的相对较大的程度。在所涉及的特定应用中,这可以是完全地可接受的。技术人员将能够确定用于任何特定应用的适当水平的不可渗透性。渗透率的程度是可允许的,因此准确地取决于本发明的屏障被用于的目的。例如,在可以用于核应用的屏障材料的情况下,非常低水平的渗透率,例如,在100%RH和室温下的低于10⁻⁶g/m²/天的透水性可以是更适当的,而在食品包装应用中,对于较不敏感的食品,低得多的水平的不可渗透性,即,较高渗透率例如在100%RH和室温下的低于10⁻⁴g/m²/天的透水性可以是更适当的。

[0111] 原子百分比被定义为元素中的原子在表示物质的100种原子中的数目。在数学上,原子百分数是

$$[0112] \quad \text{原子百分数 (i)} = \frac{N_i}{N_{\text{总}}} \times 100 \%$$

[0113] 其中N_i是感兴趣的原子的数目且N_总是原子的总数目。因此,原子%可以表示为100*一个组分的原子的数目/样品中的所有原子的总数目,它与100*一个组分的摩尔数/全部组分的摩尔数相同。

[0114] 还原的氧化石墨烯是已被还原的氧化石墨烯。它不是原始的石墨烯,因为它保留某些含氧量。它相比氧化石墨烯是大体上较少氧化的。

[0115] 本发明涉及可以由氧化石墨烯膜形成的还原的氧化石墨烯膜的用途。还原的氧化石墨烯膜和氧化石墨烯膜是层压材料膜。它们包括单独的氧化石墨烯薄片的堆叠,其中薄片分别主要地是单层还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯。尽管薄片分别主要地是单层还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯,但在本发明的范围内的是,还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯中的某些作为两层的或很少层的还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯存在。因此,可能的是,还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯的按重量计至少75%呈单层还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯薄片的形式,或可能的是,还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯的按重量计至少85%呈单层还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯薄片的形式(例如,还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯的按重量计至少95%,例如至少99%呈单层还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯薄片的形式),且剩余

部分由两层的或很少层的还原的氧化石墨烯或氧化石墨烯组成。

[0116] 用于该应用中的氧化石墨烯可以通过本领域中已知的任何手段来制造。在优选的方法中,氧化石墨可以由石墨薄片(例如,天然的石墨薄片)、通过用在浓硫酸中的高锰酸钾和硝酸钠处理石墨薄片来制备。该方法被称作Hummers法。另一种方法是Brodie法,其涉及将氯酸钾(KClO_3)添加至石墨在发烟硝酸中的浆料。为了复查,参见Dreyer等人, *The chemistry of graphene oxide*, *Chem.Soc.Rev.*, 2010, 39, 228-240。

[0117] 单独的氧化石墨烯(GO)片材可以然后通过超声的帮助下将氧化石墨溶解在水或其他极性溶剂中被剥离,并且然后大部分残余物可以通过离心被除去并且通过任选地渗析步骤以除去另外的盐。因此,将在水中的氧化石墨剥离成单独的氧化石墨烯可以通过声处理技术、随后以10000rpm离心以除去少数的层和厚的薄片来实现。氧化石墨烯膜可以通过经由一些不同的技术例如旋涂、喷涂、棒涂和真空过滤重新堆叠这些单层氧化石墨烯来形成。

[0118] 氧化石墨烯通过Hummers法来制备,并且该氧化石墨烯通过声处理被分散在水中以制造氧化石墨烯在水中的稳定分散体。对于我们的实验,我们主要使用两种类型的样品,独立的膜和GO或rGO涂覆的基底例如12 μm PET、25-100 μm 金属箔片和290nm氧化的硅片。为了制造独立的膜,GO分散体被真空过滤以获得具有范围从500nm至5 μm 的厚度的独立的GO膜。在不同的基底上的GO涂层通过棒涂技术来制造。GO膜和GO涂层主要地通过热路线和化学路线来还原。热还原在10%氢氟气体混合物中在300 $^{\circ}\text{C}$ 下实施持续四小时,并且化学还原使用之前报道的HI酸和抗坏血酸还原方法来实施(Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. & Cheng, H.-M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* 48, 4466-4474, (2010); Zhang, J. 等人 Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem Commun(Camb)* 46, 1112-1114, (2010); Moon, I.K., Lee, J., Ruoff, R.S. & Lee, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications* 1, 73, (2010); Fernández-Merino, M.J. 等人 Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 6426-6432, (2010))。

[0119] HI还原通过在90 $^{\circ}\text{C}$ 下将GO膜或GO涂层暴露至HI酸蒸气持续若干分钟来实施。还原时间取决于膜或涂层的厚度而从0.5-30分钟变化,这是为了实现GO的完全还原。在还原之后,样品用乙醇清洗若干次以除去残余的HI酸并且最终在空气中干燥样品。对于抗坏血酸还原,GO膜或GO涂层在90 $^{\circ}\text{C}$ 下被浸没至具有30mg/ml的浓度的抗坏血酸溶液中持续1小时。样品进一步地用水清洗并且最终在空气中干燥。GO和rGO样品的渗透性质被测量。简言之,对于蒸气渗透,独立的膜和rGO涂覆的PET被粘合至具有直径为1cm的开口的Cu箔,并且置于专门设计的金属容器的两个O形环之间。透气性通过使用计算机控制的精密天平(Denver instruments)通过监测填充有溶剂或水的容器随着时间的流逝的重量损失来测量。对于气体渗透测量,我们使用结合有真空法兰(vacuum flange)的标准的真空组件以允许气体的泵送、压力计和受控的供应。rGO涂覆的PET置于两个橡胶垫片之间并且从一侧加压(多达1巴)并且通过使用质谱分析法监测在另一侧上的气体泄漏。我们使用允许检测氮气和氢气的氮气泄露检测器INFICON UL200。

[0120] 图1A示出穿过具有 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度的GO和rGO独立的膜的水蒸气渗透的实施例。与我们之前的报道相符合,独立的GO膜对于所有气体是完全地不可渗透的,但示出未受阻的水蒸气渗透。在 300°C 下在退火之后的相同样品示出少十倍的水蒸气渗透,但他们是极其易碎的。在相似的热还原条件下的不同的热还原的样品的水蒸气渗透宽泛地改变(以 $<60\%$ 的因数)。不希望受到理论束缚,这种改变可以通过存在于样品中的不同程度的结构缺陷来解释。相比之下,化学还原的样品示出一致的水渗透率并且具有比热还原的GO膜更低的数量级。HI酸还原的GO展现出对水蒸气的最好屏障性质并且它低于我们的 $<0.1\text{mg}$ 的检测限度持续若干天,这对穿过HI酸还原的GO膜的水蒸气渗透给出了作为 $10^{-11}\text{mm}\cdot\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 的上限,这比当前商业使用的金属化的PET膜小两个数量级。图1B比较GO和用热技术和化学技术还原的GO的渗透率值。我们也已对其他有机溶剂例如丙酮、甲醇、乙醇、丙醇等等进行渗透实验,并且未发现任何(为了标绘图的清楚起见,数据未包括在图1中)。

[0121] 为了评价超薄化学还原的GO涂层的渗透性质并且为了评估它的用于屏障涂层的应用,我们已进一步研究了在PET上的rGO的薄层的气体 and 蒸气渗透性质。图2示出在 $12\mu\text{m}$ PET上的HI酸还原的GO的薄层的渗透性质。在PET上的rGO涂层的厚度通过原子力显微镜(AFM)并且还通过测量在 550nm 处的光学透射率来测量。为了评价这些膜的气体(He 和 H_2)屏障性质,我们使用 He 泄露检测器。发现 He 是用于研究PET或任何聚合物膜的渗透性质的最好的探针气体,这是由于它的优于所有其他气体的小尺寸和高的扩散系数。我们的 $12\mu\text{m}$ PET示出 $10^{-7}\text{mm}\cdot\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 的 He 渗透率,这与文献值一致。穿过 30nm 厚的rGO涂覆的PET的 He 渗透(参见图2A的底部插图)比裸露的PET的 He 渗透低大于两个数量级。图2A上部插图示出 He 渗透对rGO厚度的厚度依赖并且发现 200nm rGO涂层足以完全地阻挡 He ,渗透率比未涂覆的PET小至少5个数量级。这些rGO涂覆的PET的水分屏障性质通过重量分析技术来测量并且发现 30nm rGO涂层足以完全地阻止水蒸气渗透。我们的对于水蒸气渗透的实验检测限度在图2B中被示出。与 40nm 金属化的(Al)PET相比,穿过 30nm rGO涂覆的PET的水渗透小至少一个数量级。我们还已测试在PET上的抗坏血酸还原的GO并且对于 He 或水蒸气渗透率未发现任何重要改变(参见图2A的上部插图)。rGO涂覆的PET的这种异常的渗透性质打开了在屏障涂层尤其是在包装(例如,食品和药物包装)中的许多可能的应用。还重要的是,注意到,在rGO与PET之间的粘附足够强以致经得住许多测量的循环以及还有机械刮伤、拉伸和折叠。

[0122] rGO膜和涂层的优越的水和气体屏障行为引导我们进一步研究盐渗透性质,该盐渗透性质可以用于抗腐蚀的和耐化学的涂层或内衬应用中。rGO膜的盐渗透性质如下被测量。简言之, 1M 盐溶液(NaCl)和水被填充在用rGO膜分离的U形的两隔室容器中。穿过膜的盐扩散通过用离子色谱法和重量分析技术测量渗透至纯水侧的盐来监测。图3示出随着时间的流逝穿过参比GO和HI酸还原的GO膜的 Cl^- 渗透的实施例。如之前报道的,我们的GO膜允许盐的超快渗透,而在还原之后,我们未检测到穿过膜的盐的任何渗透。我们的对于穿过rGO膜的盐渗透的检测限度小于穿过原始膜的至少1000倍。我们还已测量出穿过抗坏血酸还原的GO的盐渗透并且未发现盐渗透。为了探索对于各种应用、尤其是对于化学防护和抗腐蚀涂层的这些膜的盐屏障性质,我们已用GO和RG0涂覆 290nm Si/SiO_2 基底,并且然后通过将HF酸滴加在涂层的顶部上用氢氟(HF)酸处理该基底持续几小时。HF被视作最具腐蚀性的且有毒的酸。图3插图示出在滴加测试以及除去保护性涂层之后的基底的光学照片。如从图看明显的是,HF渗透穿过 500nm 厚的GO并且完全地蚀刻 290nm SiO_2 层,而相同厚度的RG0完全

地阻挡HF的渗透。进一步地,我们还实施对于抗坏血酸-rGO涂覆的金属箔(例如,Cu和Ni)的关于具有不同浓度的硝酸和硫酸溶液(从0.05M至高度浓缩的)的滴加实验并且发现在至少48小时期间无降解或蚀刻。我们还将抗坏血酸-rGO涂覆的Ni和钢板浸没至饱和的氯化铁和氯化钠溶液持续数天并且没有发现对Ni和钢板的降解。这些简单实验示出高质量还原的GO用于化学防护和抗腐蚀涂层或内衬的潜能。图3A底部插图示出rGO内衬的示例。我们已成功地通过使用喷涂用1 μ m GO来涂覆玻璃培养皿并且用HI酸还原它。rGO内衬的培养皿示出对HF酸的良好耐化学性持续许多天。PVA/rGO膜例如在以下实施例3中描述的那些也被示出对HF是不可渗透的。

[0123] 不希望受到理论束缚,我们可以使用还原过程的已知机理和还原的GO的结构来解释所观察到的高质量还原的GO的屏障性质。GO膜中的分子和离子渗透主要通过GO片材之间的层间毛细管发生,并且原始氧化石墨烯的毛细管宽度取决于湿度或含水量而从0.7nm变化至1.3nm。在化学还原或热还原之后,该层间毛细管皱缩(collapse)并且层间距离减小至 0.36 ± 0.01 nm(参见图3B)。这样减小的层间间距不足以使水或任何其他气体渗透穿过膜。对于不同的rGO样品,还原的质量可以容易地从X-射线衍射峰判断。图3B示出用于用热、VC和HI酸还原的GO膜的衍射峰。与其他两种样品相比,HI酸还原的样品的较尖锐的x-射线峰示出较高度度的石墨化。尽管石墨化的程度在抗坏血酸-rGO中是略微较低的(较宽的X-射线峰),但它示出与HI-rGO膜或涂层的渗透性质近乎相同的渗透性质。我们在HI酸还原的GO与抗坏血酸还原的GO之间发现的唯一差异是穿过独立的rGO膜的水蒸气渗透。穿过抗坏血酸-rGO的水渗透高于HI-rGO膜的一个数量级。另一方面,在PET上的超薄层抗坏血酸和HI酸还原的GO涂层示出相似的性质。这可以归因于与薄涂层相比的用抗坏血酸完全还原500nm厚的膜的困难。在抗坏血酸还原的GO和热还原的GO的渗透性质中观察到的显著差异指示,除石墨化的程度之外,在还原过程期间形成的原子缺陷的量对于渗透性质而言可以是关键的。在热还原期间,含有氧的官能团作为CO和CO₂气体分解并释放。含有氧的官能团的分解还可以从石墨烯平面除去碳原子并且导致石墨烯晶格中的扭曲。在另一方面,在用抗坏血酸和HI酸的化学还原期间,据相信,含有氧的官能团与还原剂化学反应并且主要作为水分子而不是含有碳的气体来释放氧。可能的是,这导致化学地还原的GO的较少的结构无序和较高的石墨化。这可以从高质量还原的GO的非常有光泽的且平滑的表面看出。

[0124] 总之,高质量HI酸还原的GO膜示出对于不同的气体、盐和水蒸气的完美的屏障性质。高质量rGO的这些性质在不同的实际应用中可以是有用的,实际应用例如用于电子器件、食品和药物包装以及化学和腐蚀防护应用的O₂和水分屏障涂层。该技术的可量测性和溶液加工性对于各种应用具有高优势。尽管HI酸还原的GO示出完美的屏障性质,但我们设想它可能不适合于所有应用。然而,抗坏血酸还原的GO还示出与HI酸还原的GO的屏障性质近乎相同的屏障性质,并且可以适合于其中HI还原的GO将不适合的应用。

[0125] 实施例1.在PET上的HI-rGO的光学表征和AFM表征

[0126] 为了表征在PET上的rGO膜,使用了扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和光学吸收光谱法。图4示出用于HI-rGO的30nm厚的膜的吸收光谱。对于可见光谱,透射率从 $\approx 30\%$ 变化至40%。rGO涂层的厚度在环境条件下使用Veeco Dimension 3100AFM以轻敲模式来测量。图4的插图示出用于在PET上的30nm厚的HI-rGO的代表性AFM图像。

[0127] 实施例2.在粗糙且多孔的表面上的rGO涂层

[0128] 为了理解表面粗糙度和孔隙度对我们的rGO膜的屏障性质的影响,我们已将GO沉积至各种表面上。那些表面包括聚合物材料例如多孔聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、聚砜等等以及极其粗糙的基底例如砖块和混凝土表面。在所有这些基底上的GO层压材料通过在80℃下用抗坏血酸溶液处理它们持续2小时或在50℃下用抗坏血酸溶液处理它们持续24小时来还原。我们已发现,尽管屏障质量对粗糙度和孔隙度可能是敏感的,但GO层压材料提供用于所有测试表面的高渗透屏障。举例来说,图5示出用抗坏血酸-rGO半涂覆的常规红砖的照片。如果将水倾倒入砖块上,那么它仅停留在用高度疏水性的rGO覆盖的部分上。人们可以通过测量用于水坑的消失所需要的时间来量化抗坏血酸-rGO的屏障性质(图5)。不具有任何涂层的砖块在几秒内便吸收了水。相比之下,在rGO涂覆的部分的顶部上的水停留持续许多个小时并且最终主要由于蒸发而消失。考虑到蒸发,我们估计,抗坏血酸-rGO处理的砖块的拒水性是未涂覆的砖块的~4,000倍。

[0129] 实施例3-用于改善的粘附的聚乙烯醇改性的GO

[0130] 在经处理的表面与rGO之间的粘附对于作为化学和抗腐蚀涂层的此类膜的长远用途是关键的。rGO至塑料和玻璃表面的粘附已被发现是强的。定性地,石墨膜与标准的屏障膜(在PET上的40nm Al)一样坚固,但是耐磨性需要进一步的研究和量化。相比之下,rGO至金属表面的粘附是弱的,这导致防护涂层的容易的刮伤和部分剥落。为了克服对金属表面的弱粘附的缺点,我们已提供具有与PVA交联的夹层的GO层压材料。为了该报道的目的,我们已测试PVA-GO复合材料膜在它们的化学还原之前和之后的渗透性质。

[0131] PVA-GO样品通过使用磁力搅拌器掺合GO与PVA的水溶液来制备。选择浓度,使得在水蒸发之后,我们获得了在最终层压材料中的60-80重量百分比的GO。所有的经测试的PVA-GO膜都展现出相似的性质,无论它们的PVA分数如何。我们使用真空过滤、滴加铸制和棒涂技术以产生独立的PVA-GO膜和PVA-GO涂覆的基底。图6a示出我们对于水和其他有机蒸气穿过1 μ m厚的PVA-GO膜(在它用HI还原之前和之后)的渗透测量的实施例。与GO相似,PVA-GO膜完全地阻挡所有气体和蒸气,除水之外。在用HI还原PVA-GO之后,水渗透被近似地减少了四个数量级(图6)。

[0132] 我们也已研究此类交联的GO膜的盐渗透性质并且发现渗透率也超过我们的检测限度。我们不仅测试了HI还原的PVA-GO而且测试了抗坏血酸还原的PVA-GO并且未观察到主要差异。图6b的插图示出用抗坏血酸还原的PVA-rGO涂覆的钢板的光学照片。此类保护层展现出对金属表面的良好的粘附,该金属表面包括铜、钢、镍等等。用抗坏血酸还原的PVA-GO涂覆的铜箔关于酸腐蚀被测试。我们未能在与正文本文中描述的且涉及用未改性的rGO保护的氧化的Si片的那些测试相似的测试中检测到任何腐蚀迹象(图3a)。

[0133] 图6b示出用于HI还原的PVA-rGO膜的X-射线衍射。它们展现出与HI-RGO相似的层状结构,但具有 ≈ 4.2 Å的层间间距,即,显著地大于在不具有PVA的膜中的层间间距(参见图3b)。在层间距离中的这种增加归因于在还原的GO片材(插层状复合材料)之间的PVA分子的存在。虽然层间距离增大,但捕获在石墨烯片材之间的聚合物分子的存在有效地阻挡穿过在复合材料膜中的0.6 Å的额外空间的所有的分子和离子渗透。

[0134] 膜也分别使用聚乙烯吡咯烷酮和咪唑作为交联剂来制备。所实施的方法大体上与PVA交联的膜相同。在咪唑的情况下,GO在80℃下与咪唑搅拌以获得更好的交联。

[0135] 实施例4-还原条件对抗坏血酸还原的GO的影响

[0136] 为了研究在不同的还原条件下的抗坏血酸还原的G0的屏障性质,我们还在不同的温度下且还在不同的还原时间期间进行利用被抗坏血酸还原的G0的水渗透实验。结果在图7中示出。图7示出抗坏血酸还原在高于约60℃时是更有效的。低于60℃时还原的样品甚至在还原48小时之后示出低几倍的水屏障性质。然而,对于在高于60℃时还原的G0,1小时还原足以获得良好的水屏障性质。

[0137] 实施例5-增加在G0和/或rG0层压材料膜与各种基底之间的粘附的方法

[0138] 活化PET基底-PET基底通过在乙醇和异丙醇中声处理、然后用干燥的氮气流干燥来清洁。在清洁过程之后,PET基底被放置在UV光/臭氧下持续0.5-2h,以进行表面活化。可选择地,代替UV/臭氧暴露,PET基底可以在30W-300W的功率下通过氧等离子体处理持续5min-30min。在该过程中,PET的表面用含有氧的官能团活化,这对于改善G0/rG0涂层在PET上的粘附(由于在G0与PET之间的改善的结合)和均一性是有益的。

[0139] 金属表面预涂覆-用聚合物或分子预涂覆金属基底是改善G0至金属表面的粘附的选择。例如,我们可以在金属表面上旋涂20-100nm厚的PMMA以改善G0/rG0至金属的粘附。

[0140] 我们也已测试植酸作为预涂覆分子的用途:金属基底(钢)被浸渍在植酸内持续10-60min并且然后在其顶部上施加G0涂层。据相信,植酸与金属的表面的原子形成络合物并且与G0平面形成 π - π 相互作用,这可以改善G0至金属基底的粘附。

[0141] 基于玻璃或其他硅的基底-我们发现,偏硅酸钠-G0复合材料(交联的)展现出对玻璃基底的良好粘附。因此,包含60wt%G0与剩余部分的偏硅酸钠的层压材料膜示出比纯的G0层压材料更好的对玻璃基底的粘附。

[0142] 实施例6-机械变形和磨损对屏障性质的影响

[0143] 屏障膜的机械坚固性对于它们的实际应用是重要的。对于我们的rG0膜的机械稳定性的定性评价,在不同方向上多次(>10)折叠至小于1mm的半径之前和之后,我们已进行对于在PET上的HI-rG0的He测试。图8a示出我们的结果的实施例并且将它们与用于经历相同变形的工业标准膜(在PET上的Al)的那些相比较。Al膜在He渗透率方面展现出2-3倍的增加,而相似的厚度的HI-rG0未示出可辨别的变化。仅具有 ≥ 200 nm的HI-rG0厚度的膜展现出增加的He泄漏(参见图8)。在这种情况下,得到的渗透率为大于我们的检测限度的>100倍,但仍保持显著地低于穿过标准的渗铝的PET的气体渗透(甚至在其变形之前)。

[0144] 与薄涂层的气体渗透相比,在多次重叠之后的用于较厚的rG0膜的增加的气体渗透可以归因于它们对PET的较弱粘附。为了支持该构思,我们已对在PET上的薄的和厚的rG0二者进行了简单的刮伤测试并且发现在PET上的薄的(<50nm)rG0涂层相对于通过PTFE或木棒的刮伤是稳定的,而较厚的膜展现出刮伤标记。我们相信,与用作气体屏障的标准Al膜相似,刮伤性(scratchability)、粘附和机械坚固性可以通过用另一种薄的PET或聚合物膜封装rG0被显著地改善。

[0145] 为了进一步评价机械应变对我们的屏障膜的渗透性质的影响,我们通过引入跨越PET膜的不同的压力来施加各向同性的应变。在使我们的PET膜破裂之前,我们可以对我们的PET膜施加的最大压力为约4巴,并且因此,我们将施加至屏障膜的压力限制到2巴。膜在该压力下被保持30分钟,并且渗透实验在释放它之后进行。图8b示出应变对裸露的PET和用Al和HI-rG0涂覆的PET的影响。裸露的PET展现出高的He渗透,但它在施加应变之前和之后很少改变。工业标准的渗铝的PET在应变之后变成对He多了十倍的透过性,几乎与裸露的

PET一样的透过性。这示出应变测试有效地破坏作为气体屏障的Al膜。虽然我们也已观察到用于应变的在PET上的HI-rGO的在He渗透方面的十倍增加,但渗透率保持远低于渗铝的PET片材(在它们的应变之前)(图8)。

[0146] 贯穿本说明书的描述和权利要求,术语“包括”和“包含”及其变型意指“包括但不限于”,并且它们并不意图(且不)排除其它部分、添加剂、组分、整数或步骤。贯穿本说明书的描述和权利要求,单数涵盖复数,除非上下文另有要求。具体地,在使用不定冠词的情况下,应理解本说明书预期多个以及单个,除非上下文另有要求。

[0147] 结合本发明的特定方面、实施方案或实施例所描述的特征、整数、特性、化合物、化学部分或基团应理解为可应用于本文描述的任何其它方面、实施方案或实施例,除非与该方面、实施方案或实施例不相容。在本说明书(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤可以在任何组合中组合,除了其中至少某些此类特征和/或步骤相互排斥的组合以外。本发明不被任何前述实施方案的细节限制。本发明扩展到在本说明书(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的特征的任何新颖特征或任何新颖组合,或如此公开的任何方法或过程的步骤的任何新颖步骤或任何新颖组合。

[0148] 读者的注意力被引导到与本说明书同时提交或在此之前提交的与本申请有关的并且向公众开放以供查阅本说明书的所有论文和文献,并且所有此类论文和文献的内容通过引用并入本文。

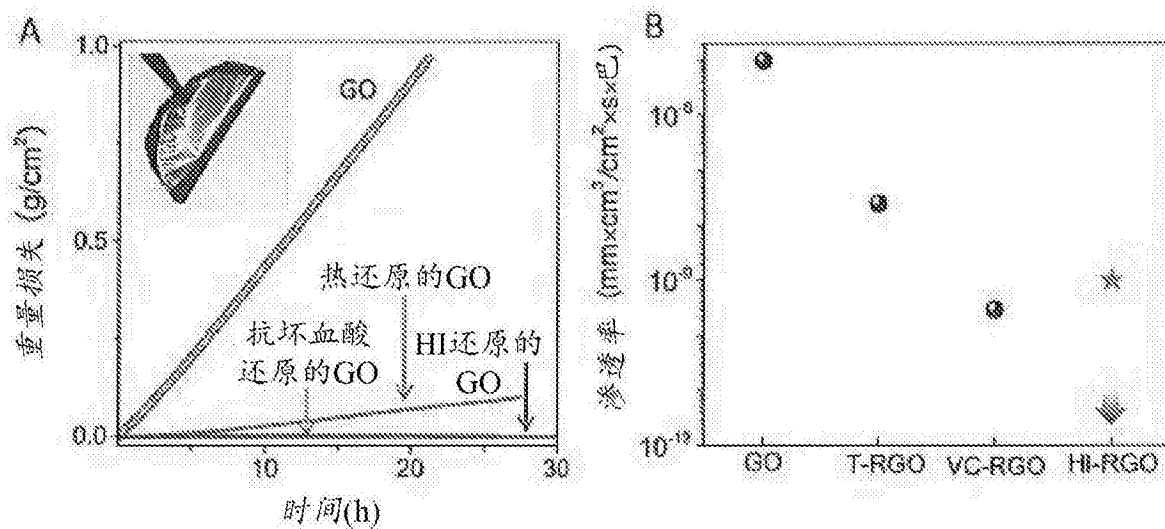


图1

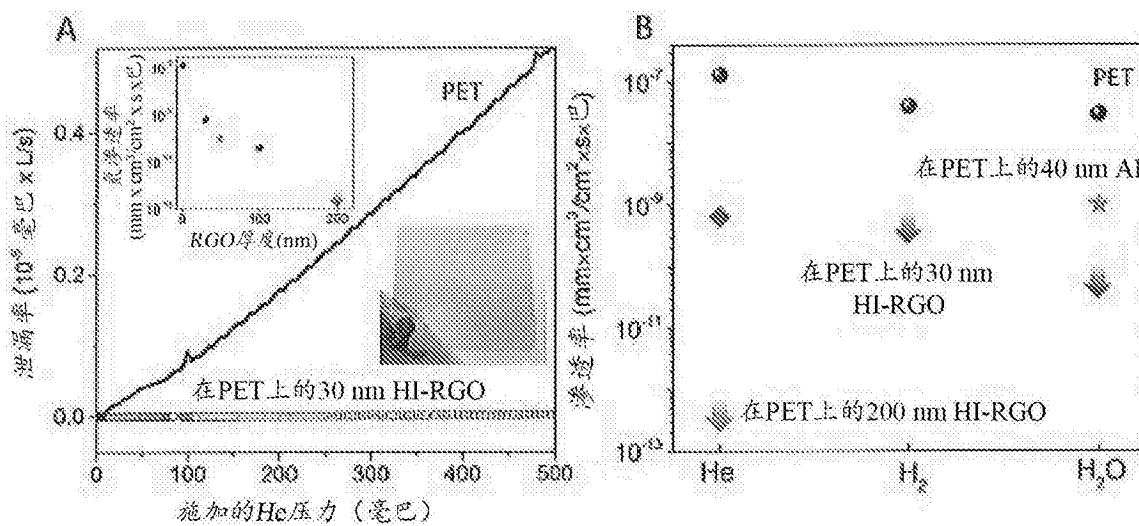


图2

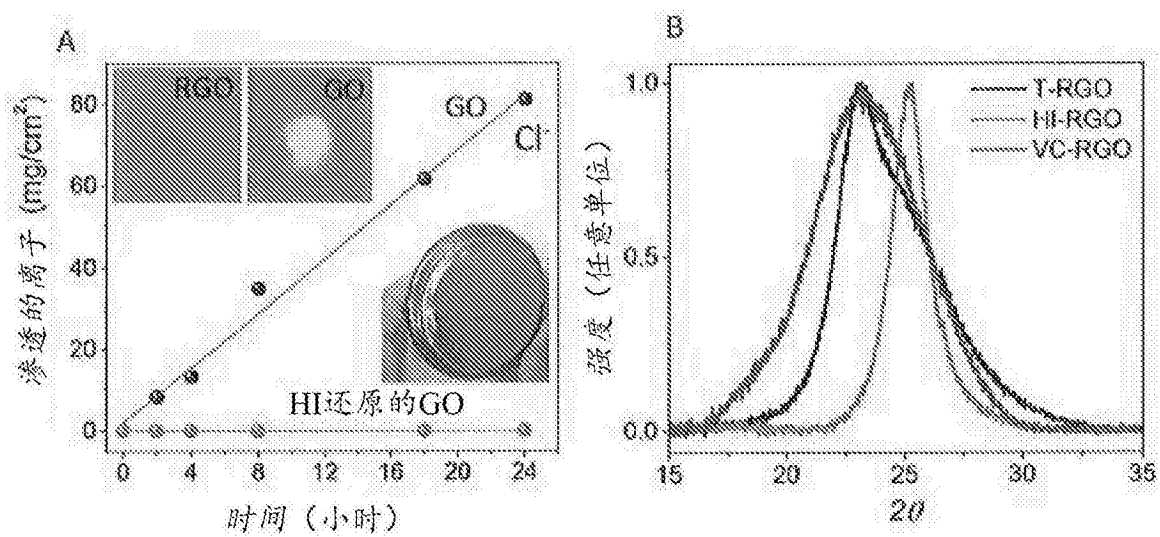


图3

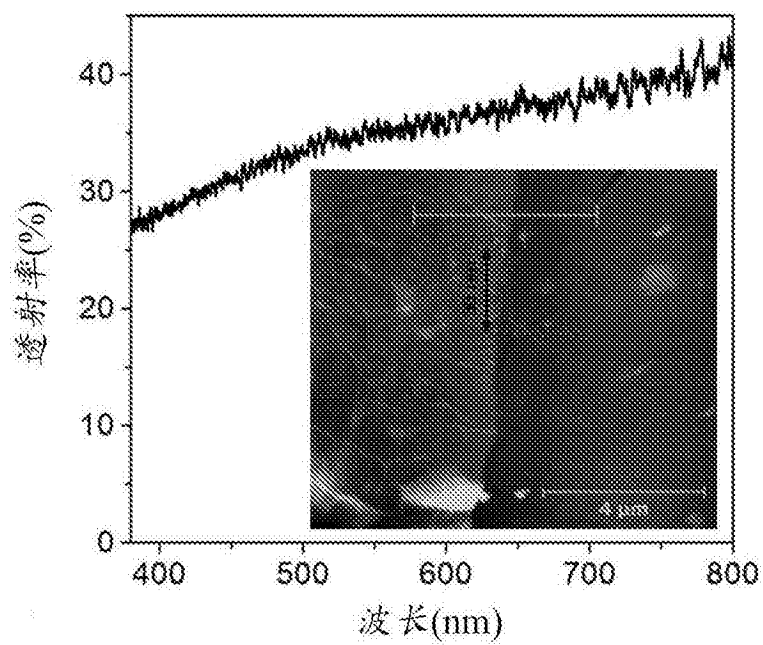


图4

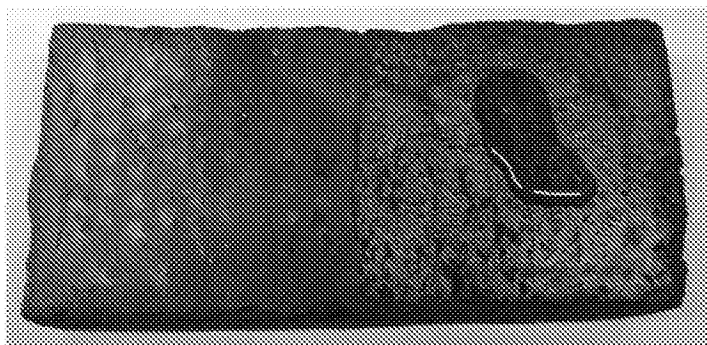


图5

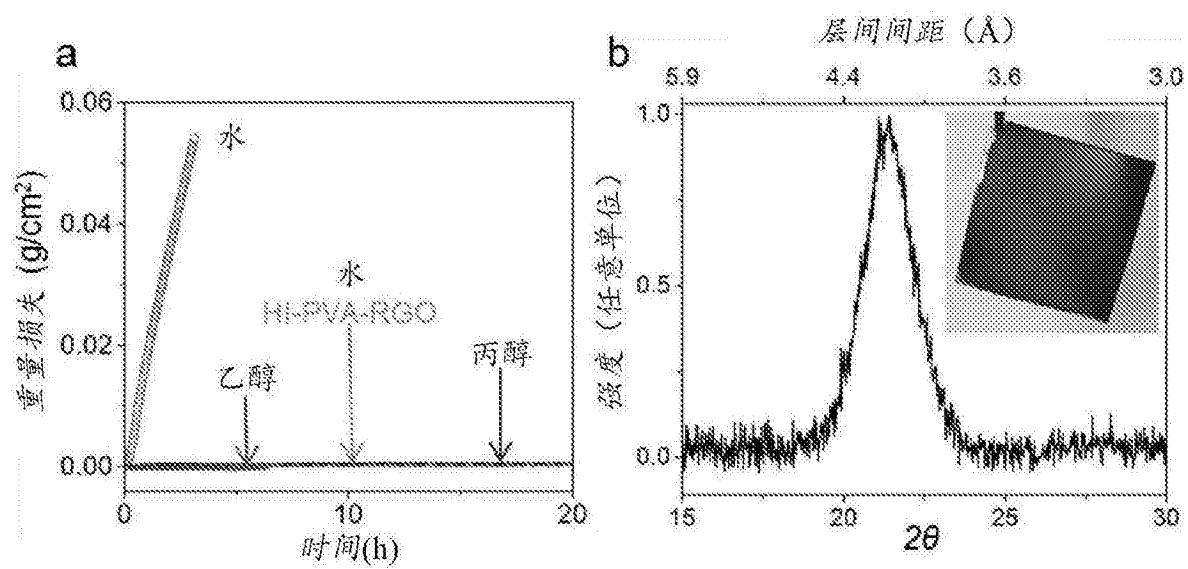


图6

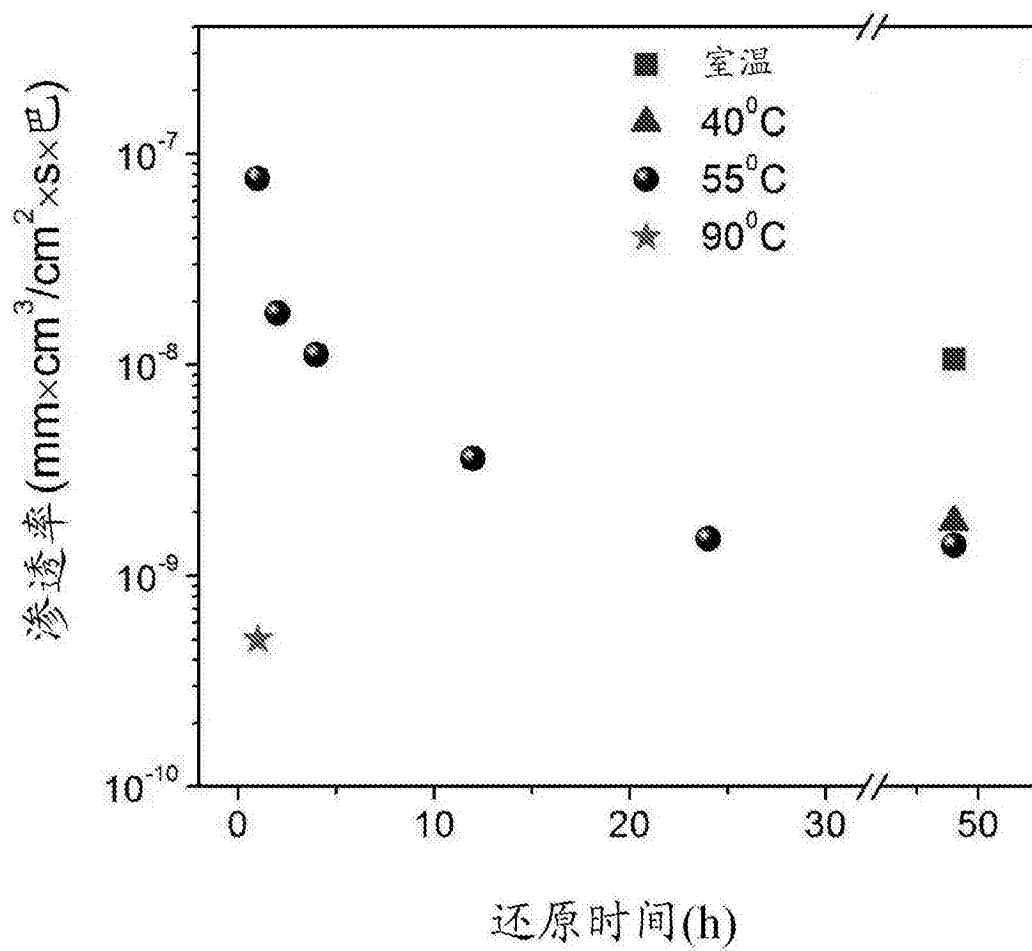


图7