



(10) 授权公告号 CN 117164352 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202311126698.7

(22) 申请日 2023.09.04

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117164352 A

(43) 申请公布日 2023.12.05

(73) 专利权人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路37号

(72) 发明人 郭林 赵赫威 李逢时 杜佳佳

(51) Int. Cl.

C04B 35/14 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

(56) 对比文件

Tommaso Magrini et.al.Transparent and tough bulk composites inspired by nacre.Nature Communications.2019,第10卷1-

10.

赵赫威;郭林.仿贝壳珍珠母层状复合材料的制备及应用.科学通报.2017,(第06期),580-581.

审查员 陈雯婷

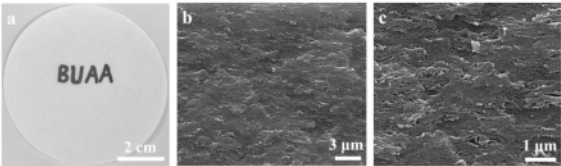
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明属于材料领域,涉及纳米材料学、仿生学、光学等技术领域,具体涉及一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法。本发明通过液相合成法得到氧化石墨烯-二氧化硅纳米片,然后借助真空辅助抽滤制备得到仿贝壳复合材料,最后通过烧结制备得到了一种高强高韧仿贝壳透明复合材料。具体方法是:(1)将氧化石墨烯与硅源混合制备得到氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液;(2)配制烧结助剂溶液,同时溶解有机物粘接剂;(3)将(1)中分散液与(2)中溶液混合形成浆料,通过真空辅助抽滤得到复合薄膜;(4)将(3)得到的薄膜进行高温烧结,最终实现了高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备。



1. 一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

第一步,在烧杯中加入0.5-5L无水乙醇、10-700mg氧化石墨烯(GO),室温搅拌,得到分散均匀的棕黄色悬浊液;再向烧杯中依次加入120-150mL氨水、500-800 μ L硅酸四乙酯,在室温下搅拌反应3-5h;

第二步,将第一步得到的反应溶液在8000r/min的条件下离心5min,将得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍,再将该物质的水系分散液超声10-30min得到分散均匀的氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液;

第三步,用分析天平称取0.6-0.8g硅酸四乙酯、0.1-0.3g氯化铝、0.03-0.05g硼酸于烧杯中,再加入10mL去离子水室温搅拌3-6h溶解,得到透明的无色溶液;

第四步,用分析天平称取20-800mg的有机物,再加入去离子水搅拌,得到均匀的溶解液;所述有机物为聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠或壳聚糖;

第五步,用移液枪量取1-3mL第三步得到的溶液、6-10mL第四步得到的溶液于50mL烧杯中,再加入30mg第二步得到的分散液,随后用去离子水定容至20mL,在室温条件下搅拌12-36h,再利用真空辅助抽滤的方法抽膜,最终得到黑色薄膜样品;

第六步,将第五步所制得的薄膜样品放置于管式炉,600-700 $^{\circ}$ C煅烧1h,然后升温至800-1200 $^{\circ}$ C煅烧1h,最终得到透明复合薄膜样品。

2. 根据权利要求1所述的一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法,其特征在于:第五步制备得到的薄膜复合材料厚度为2-50 μ m,薄膜内部纳米片紧密堆积,形成与贝壳珍珠层类似的有序层状结构。

3. 根据权利要求1所述的一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法,其特征在于:第六步中600-700 $^{\circ}$ C煅烧时管式炉的升温速率5 $^{\circ}$ C/min,800-1200 $^{\circ}$ C煅烧时管式炉的升温速率为3 $^{\circ}$ C/min。

4. 根据权利要求1所述的一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法,其特征在于:第六步制备得到的样品为透明薄膜复合材料,厚度为1-25 μ m,该方法制备得到的仿贝壳透明复合材料的抗拉强度为1-25MPa,硬度为0.1-0.35GPa,杨氏模量为0.2-2GPa,具有在波长400-800nm范围内80%以上的透光度。

一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,涉及纳米材料学、仿生学、光学等技术领域,具体涉及一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 透明材料在工业、建筑、电子器件以及军事等领域具有广泛的应用,这些应用场景要求材料兼具优异的力学性能及光学性质。目前常用的透明材料分为无机玻璃和透明聚合物两大类,然而无机玻璃易发生脆性断裂,透明聚合物的力学性能较差,均难以满足现实需求,从而限制了透明材料的应用范畴。新型透明复合材料兼具无机玻璃和透明聚合物的优点,不仅能有效克服无机玻璃的脆性和透明聚合物的低表面硬度,还能在获得优异力学性能的同时引入新的性能,如隔热性能、电学性能等,实现透明复合材料的功能化应用。

[0003] 复合材料能综合不同组分材料的多种性能而受到人们的青睐。自然界中具有多级结构的贝壳是天然复合材料的典型代表,其经过亿万年的发展和进化,体现出了完美的结构与性能的结合。从微观结构来看,贝壳是由碳酸钙及有机质组成,由于独特的“砖-泥”结构,使其具有高的强度,同时兼具良好的韧性,平衡了强度和韧性之间的矛盾,已成为制备高强高韧层状复合材料的模型结构,也为我们提供了制备与研究高强高韧透明复合材料的新思路。

[0004] 近年来,人们尝试模仿贝壳的微观结构来制备性能优异的透明复合材料。目前已经发展了多种制备仿贝壳透明复合材料的技术,如层层组装法、激光雕刻法、离心法等。最常见的层层组装法是通过将两种或多种具有相互作用的组分进行交替组装,形成仿贝壳透明复合材料,该组装技术可以制备出尺寸精细可控的复合材料。但是该工艺需要连续的重复步骤才能构建一定厚度的材料,过程较为繁杂。因此,亟需发展一种简单制备高强高韧仿生透明复合材料的技术。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有制备方法的不足,利用应用广泛的氧化石墨烯和简单稳定的氧化硅等为原料,创新性地提出了一种操作简单、无污染、实验条件温和且具有普适性制备一种高强高韧仿贝壳透明复合材料的方法。本发明通过简单的液相合成法得到氧化石墨烯-二氧化硅纳米片结构单元,然后借助真空辅助抽滤的方法制备得到具有仿贝壳结构复合材料,最后通过高温烧结,获得一种高强高韧仿贝壳透明复合材料。其包括如下步骤:

[0006] 第一步,在烧杯中加入0.5-5L无水乙醇、10-700mg氧化石墨烯(GO),室温搅拌,得到分散均匀的棕黄色悬浊液;再向烧杯中依次加入120-150mL氨水、500-800 μ L硅酸四乙酯,在室温下搅拌反应3-5h;

[0007] 第二步,将第一步得到的反应溶液在8000r/min的条件下离心5min,将得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍,再将该物质的水系分散液超声10-30min得到分散

均匀的氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液；

[0008] 第三步,用分析天平称取0.6-0.8g硅酸四乙酯、0.1-0.3g氯化铝、0.03-0.05g硼酸于烧杯中,再加入10mL去离子水室温搅拌3-6h溶解,得到透明的无色溶液；

[0009] 第四步,用分析天平称取20-800mg的有机物,再加入去离子水搅拌,得到均匀的溶解液；

[0010] 第五步,用移液枪量取1-3mL第三步得到的溶液、6-10mL第四步得到的溶液于50mL烧杯中,再加入30mg第二步得到的分散液,随后用去离子水定容至20mL,在室温条件下搅拌12-36h,再利用真空辅助抽滤的方法抽膜,最终得到黑色薄膜样品；

[0011] 第六步,将第五步所制得的薄膜样品放置于管式炉,600-700℃煅烧1h,然后升温至800-1200℃煅烧1h,最终得到透明复合薄膜样品。

[0012] 在本发明中,如果没有特别的说明,所采用的药品可直接使用无需进一步提纯。

[0013] 在本发明中,如果没有特别的说明,所采用的装置、仪器、设备、材料、工艺、方法、步骤、制备条件等都是本领域常规采用的或者本领域普通技术人员按照本领域常规采用的技术可以容易地获得。

[0014] 进一步的,第二步中离心转速为8000r/5min,离心得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍。

[0015] 进一步的,第四步中所述有机物能与氧化硅形成一定粘结性,可选聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠或壳聚糖。

[0016] 进一步的,第五步所制得的薄膜样品厚度为2-50 μm ,薄膜内部纳米片紧密堆积,形成与贝壳珍珠层类似的有序排列的层状结构。

[0017] 进一步的,第六步中600-700℃煅烧时管式炉的升温速率5℃/min,800-1200℃煅烧时管式炉的升温速率为3℃/min,煅烧温度优选950-1150℃。

[0018] 进一步的,程序控温烧结后的样品为透明薄膜,厚度为1-25 μm 。

[0019] 进一步的,该方法制备得到的仿贝壳透明复合材料的抗拉强度为1-25MPa,硬度为0.1-0.35GPa,杨氏模量为0.2-2GPa,具有在波长400-800nm范围内80%以上的透光度。

[0020] 相对于现有的高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备策略,本发明具有如下优点:

[0021] 1、本发明在制备过程中所选用的原料简单易得、成本较低,绿色环保,整个制备过程操作简单,且具有普适性。

[0022] 2、本发明制备得到的透明薄膜复合材料是由氧化石墨烯-二氧化硅纳米片通过真空辅助抽滤制备得到的,其微观结构为类贝壳珍珠层的有序层状结构,薄膜厚度在1-25 μm 之间。本发明制备得到的材料兼具高强度、高韧性以及高透光性,协同提升了复合材料的强度和韧性,突破了透明复合材料强度韧性难以同步提升的瓶颈。

[0023] 3、本发明制备方法简单,理论上具有扩大生产的可能,保证其实际应用。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1得到的热处理前复合薄膜的光学照片及其截面扫描电子显微镜照片。

[0025] 图2为本发明实施例1得到的高强高韧仿贝壳透明复合材料的光学照片及其截面扫描电子显微镜照片。

[0026] 图3为本发明实施例1得到的高强高韧仿贝壳透明复合材料的透光度曲线图。

[0027] 图4为本发明实施例1得到的高强高韧仿贝壳透明复合材料的应力-应变曲线图。

[0028] 图5为本发明实施例2得到的高强高韧仿贝壳透明复合材料的光学照片及其截面扫描电子显微镜照片。

[0029] 图6为本发明实施例3得到的高强高韧仿贝壳透明复合材料的光学照片及其截面扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图和实施例来具体说明高强高韧仿贝壳透明复合材料的制备方法。但应当理解,这些实施例仅用于阐述本发明,而并不以任何方式限制本发明的保护范围。

[0031] 实施例1

[0032] 20 μ m厚仿贝壳透明薄膜复合材料的制备方法

[0033] 第一步,在2L烧杯中加入1.4L无水乙醇、70mg氧化石墨烯(GO),室温搅拌,得到分散均匀的棕黄色悬浊液;再向烧杯中依次加入130mL氨水、600 μ L硅酸四乙酯,在室温下搅拌反应3.5h;

[0034] 第二步,将第一步得到的反应溶液在8000r/min的条件下离心5min,将得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍,再将该物质的水系分散液超声20min得到分散均匀的氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液;

[0035] 第三步,用分析天平称取0.6g硅酸四乙酯、0.1g氯化铝、0.03g硼酸于烧杯中,再加入10mL去离子水室温搅拌3.5h溶解,得到透明的无色溶液;

[0036] 第四步,用分析天平准确称取200mg聚乙烯醇于烧杯中,再加入10mL去离子水搅拌,水浴加热至80 $^{\circ}$ C保温2.5h;

[0037] 第五步,用移液枪量取1.5mL第三步得到的溶液、6mL第四步得到的溶液于50mL烧杯中,再加入30mg第二步得到的分散液,随后用去离子水定容至20mL,在室温条件下搅拌16h,再利用真空辅助抽滤的方法抽膜,最终得到黑色薄膜样品(图1);

[0038] 第六步,将第五步所制得的薄膜样品放置于管式炉进行程序控温烧结,管式炉升温速率为5 $^{\circ}$ C/min,在700 $^{\circ}$ C煅烧1h,然后调节升温速率为3 $^{\circ}$ C/min,升温至1000 $^{\circ}$ C煅烧1h,最终得到厚度为20 μ m的透明复合薄膜样品,该复合材料具有与贝壳珍珠层类比的有序排列的层状结构(图2),且具有在波长400-800nm范围内82%以上的透光度(图3)。

[0039] 本发明中,采用万能力学试验机拉伸实验来测试实施例1仿贝壳透明复合材料的力学性能,测试标距为5mm,拉伸位移速率为0.05mm/min。测试结果表明,制得的实施例1二氧化硅-聚乙烯醇仿贝壳透明复合材料的抗拉强度为 $\sim$ 15MPa(图4)。

[0040] 实施例2

[0041] 18 μ m厚仿贝壳透明薄膜复合材料的制备方法

[0042] 第一步,在2L烧杯中加入1.4L无水乙醇、70mg氧化石墨烯(GO),室温搅拌,得到分散均匀的棕黄色悬浊液;再向烧杯中依次加入130mL氨水、600 μ L硅酸四乙酯,在室温下搅拌反应3.5h;

[0043] 第二步,将第一步得到的反应溶液在8000r/min的条件下离心5min,将得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍,再将该物质的水系分散液超声20min得到分散均匀

的氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液；

[0044] 第三步,用分析天平称取0.6g硅酸四乙酯、0.1g氯化铝、0.03g硼酸于烧杯中,再加入10mL去离子水室温搅拌3.5h溶解,得到透明的无色溶液；

[0045] 第四步,用分析天平准确称取200mg聚乙烯醇于烧杯中,再加入10mL去离子水搅拌,水浴加热至80℃保温2.5h；

[0046] 第五步,用移液枪量取1.5mL第三步得到的溶液、6mL第四步得到的溶液于50mL烧杯中,再加入30mg第二步得到的分散液,随后用去离子水定容至20mL,在室温条件下搅拌16h,再利用真空辅助抽滤的方法抽膜,最终得到黑色薄膜样品；

[0047] 第六步,将第五步所制得的薄膜样品放置于管式炉进行程序控温烧结,管式炉升温速率为5℃/min,在700℃煅烧1h,然后调节升温速率为3℃/min,升温至1100℃煅烧1h,最终得到厚度为18μm的透明复合薄膜样品。提高烧结温度后薄膜样品透光度有所提升,且薄膜微观层状结构更加密实(图5)。

[0048] 实施例3

[0049] 15μm厚仿贝壳透明薄膜复合材料的制备方法

[0050] 第一步,在2L烧杯中加入1.4L无水乙醇、70mg氧化石墨烯(GO),室温搅拌,得到分散均匀的棕黄色悬浊液；再向烧杯中依次加入130mL氨水、450μL硅酸四乙酯,在室温下搅拌反应3.5h；

[0051] 第二步,将第一步得到的反应溶液在8000r/min的条件下离心5min,将得到的沉淀物依次用无水乙醇、去离子水各洗两遍,再将该物质的水系分散液超声20min得到分散均匀的氧化石墨烯-二氧化硅纳米片分散液；

[0052] 第三步,用分析天平称取0.6g硅酸四乙酯、0.1g氯化铝、0.03g硼酸于烧杯中,再加入10mL去离子水室温搅拌3.5h溶解,得到透明的无色溶液；

[0053] 第四步,用分析天平准确称取200mg聚乙烯醇于烧杯中,再加入10mL去离子水搅拌,水浴加热至80℃保温2.5h；

[0054] 第五步,用移液枪量取1.5mL第三步得到的溶液、6mL第四步得到的溶液于50mL烧杯中,再加入30mg第二步得到的分散液,随后用去离子水定容至20mL,在室温条件下搅拌16h,再利用真空辅助抽滤的方法抽膜,最终得到黑色薄膜样品；

[0055] 第六步,将第五步所制得的薄膜样品放置于管式炉进行程序控温烧结,管式炉升温速率为5℃/min,在700℃煅烧1h,然后调节升温速率为3℃/min,升温至1000℃煅烧1h,最终得到厚度为15μm的透明复合薄膜样品。随着硅源加入量的减少,单个纳米片的厚度变薄,最终所得复合薄膜样品厚度变薄,透光度也有了明显的提升(图6)。

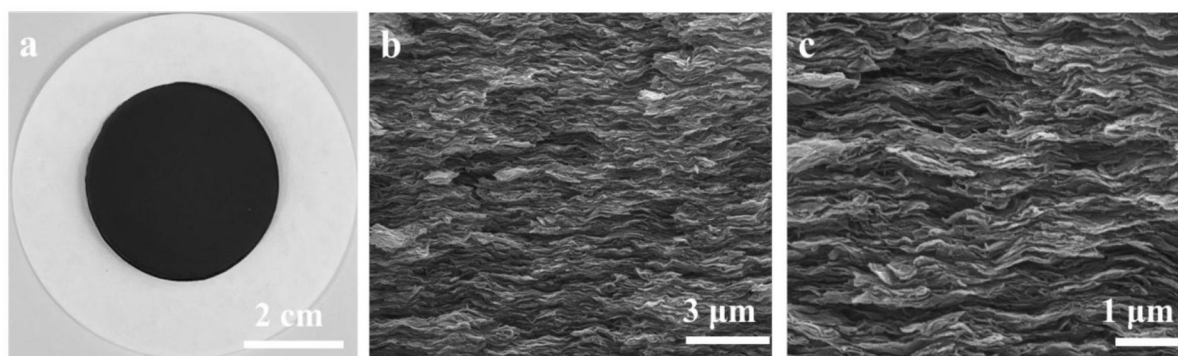


图1

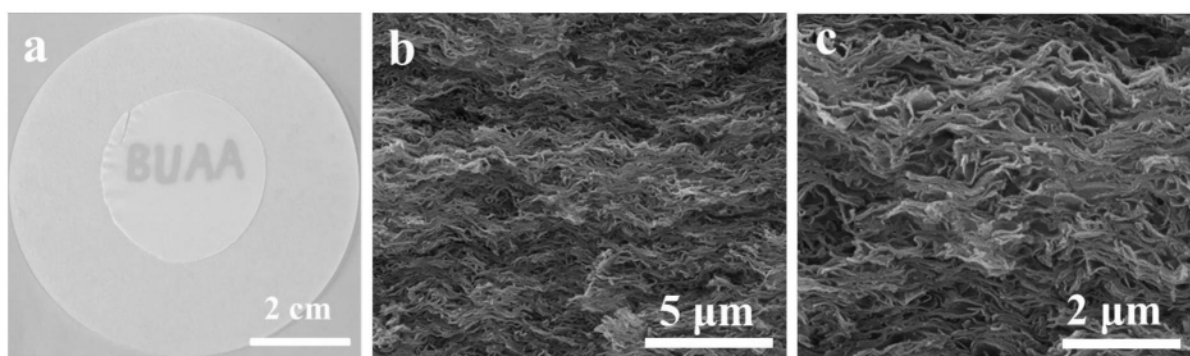


图2

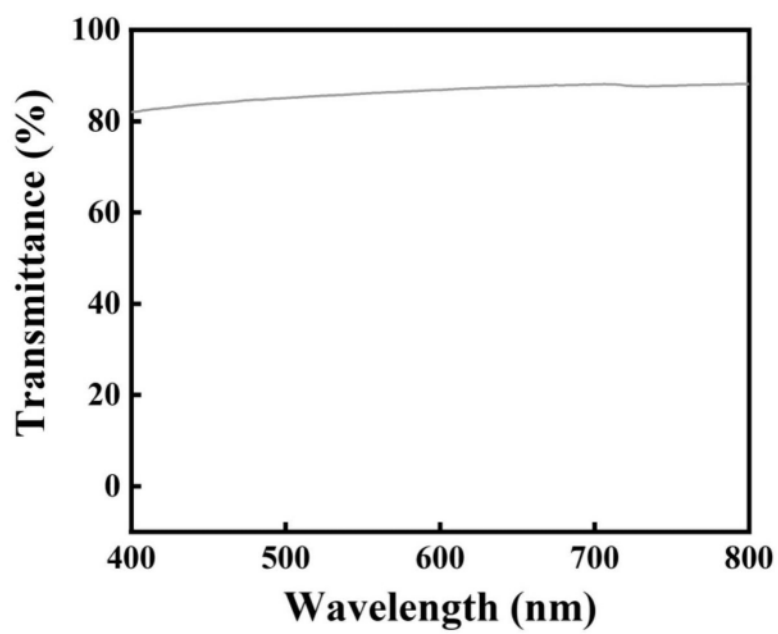


图3

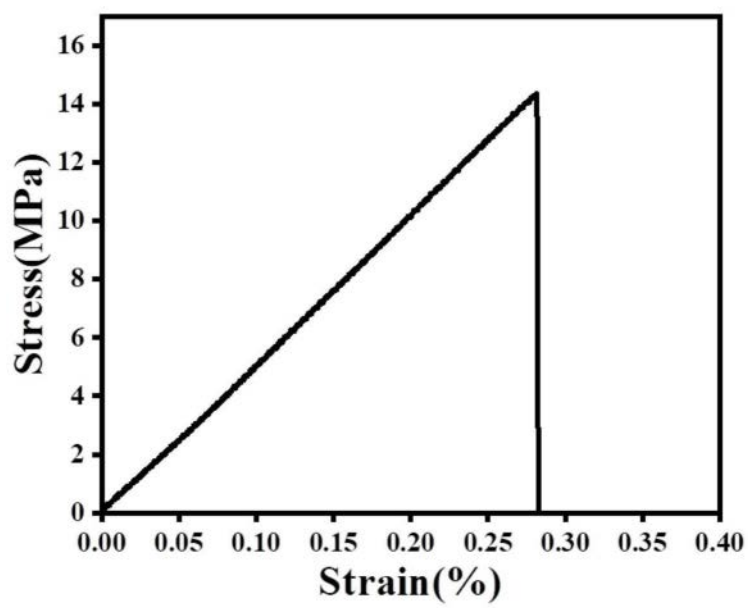


图4

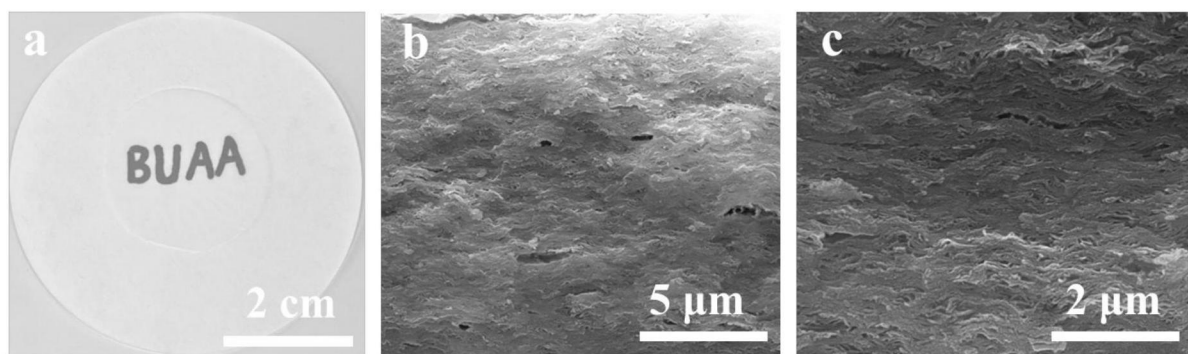


图5

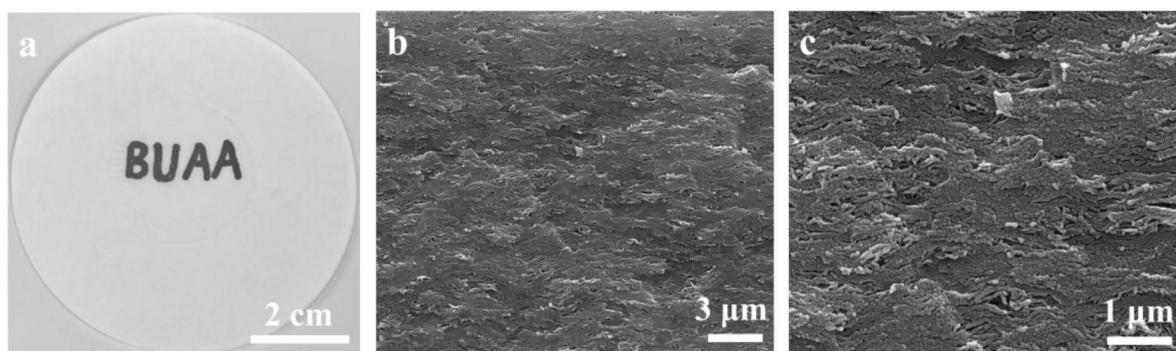


图6