



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102674315 A

(43) 申请公布日 2012.09.19

(21) 申请号 201210123313.7

(22) 申请日 2012.04.25

(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 孙海燕 许震

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶及其制备方法。它包括以下步骤:(1)将1重量份的氧化石墨烯分散于 10^4 ~4000重量份的水中形成氧化石墨烯分散液;(2)将1重量份碳纳米管分散于 5^4 ~4000重量份的氧化石墨烯分散液中,得到氧化石墨烯-碳纳米管分散液;(3)将氧化石墨烯-碳纳米管分散液进行冷冻干燥或超临界干燥,得到氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶;(4)将氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶采用化学还原法还原或高温热还原法还原,得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。本发明的工艺简单,过程绿色环保,所得到的全碳超轻气凝胶具有低密度、高导电率、高比表面积、弹性温度范围广等优点。

1. 一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶,其特征在于,由石墨烯搭建成大孔结构,碳纳米管吸附于石墨烯表面作弹性支撑单元,密度为 $0.5\sim 350\text{ mg/cm}^3$,孔径为 $50\text{ 纳米}\sim 500\text{ 微米}$,可压缩率为 $30\sim 80\%$,弹性在 $-196\text{ }^\circ\text{C}\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围有效,导电率大于 100S/m 。

2. 一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 1 重量份的氧化石墨烯分散于 $10\sim 4000$ 重量份的水中形成氧化石墨烯分散液;

(2) 将 1 重量份碳纳米管分散于 $5\sim 4000$ 重量份的氧化石墨烯分散液中,得到氧化石墨烯-碳纳米管分散液;

(3) 将氧化石墨烯-碳纳米管分散液进行冷冻干燥或超临界干燥,得到氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶;

(4) 将氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶采用化学还原法还原或高温热还原法还原,得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

3. 根据权利要求 1 所述一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管或羧化碳纳米管中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法,其特征在于,所述的化学还原法采用的还原剂为水合肼、硼氢化钠、葡萄糖、抗坏血酸钠、乙二醇、二乙二醇、氢溴酸、氢碘酸或醋酸中的一种或多种;还原时间为 $0.5\sim 24$ 小时,还原温度为 $10\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法,其特征在于,所述的高温热还原法的还原温度为 $200\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$,还原时间为 $0.5\sim 24$ 小时。

一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯(Graphene)是碳原子排列构成的单层二维晶体,近年来引起了学术界和工业界的广泛关注。这种材料具有已知材料最高的强度(Science, 2008, 321, 385-388),优异的导电性和导热性。以天然石墨为原料,石墨烯的批量生产可以通过化学氧化-还原法来实现(Tung, V. C., et al. Nature Nanotechnol., 2009, 4, 25-29)。通过化学还原或热还原石墨烯中间体氧化石墨烯,可以恢复石墨烯的结构以及其良好的性能,而且所制备的还原石墨烯具有过程简单,价格低廉等优点。高碳和全碳气凝胶材料由于其低密度、多孔、高比表面积等特性,在航空航天、能源、工业催化、环保等多方面有广泛用。目前高碳和全碳的超轻弹性气凝胶(低于 10 mg/mL)主要有以下几种:纯碳纳米管气凝胶(Cao AY, et al. Science, 2005, 310, 1307-1310)、填充高分子的纳米管气凝胶(Mateusz, B. B., et al. Adv. Mater., 2007, 19, 661-664)、填充高分子的石墨烯气凝胶(Chen, ZP, et al. Nature materials, 2011, 10, 424-428)。这些报道表明,纯碳纳米管气凝胶必须采用阵列式碳纳米管为原料,难以规模化生产;以纯石墨烯或氧化石墨烯为原料,必须填充高分子才能让材料具有一定的弹性,但高分子的加入会影响材料的导电导热等性能。另外,采用纳米氧化镍可以制备超轻气凝胶,但材料的导电导热等性能不突出(Schaedler, T. A., et al. Science, 2011, 334, 962-965)。所以,如何简便方便地制备全碳气凝胶仍然是一个挑战。此外,将石墨烯独特的二维拓扑结构和碳纳米管的弹性力学特性结合起来制备复合全碳超轻弹性气凝胶还从未有研究涉及。本发明用高分散性的氧化石墨烯与碳纳米管复合共组装,制备全碳超轻弹性气凝胶,方法简便。本发明开发的全新石墨烯基复合全碳弹性气凝胶材料,在超轻热导电材料、阻尼材料、超级电容器、锂离子电池、催化、环保领域有着广泛的应用前景。

发明内容

[0003] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶及其制备方法。

[0004] 石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶是由石墨烯搭建成大孔结构,碳纳米管吸附于石墨烯表面作弹性支撑单元,密度为 0.5~350 mg/cm³,孔径为 50 纳米~500 微米,可压缩率为 30~80%,弹性在 -196℃~1000℃ 的温度范围有效,导电率大于 100S/m。

[0005] 石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法包括以下步骤:

- (1) 将 1 重量份的氧化石墨烯分散于 10~4000 重量份的水中形成氧化石墨烯分散液;
- (2) 将 1 重量份碳纳米管分散于 5~4000 重量份的氧化石墨烯分散液中,得到氧化石墨烯-碳纳米管分散液;

(3)将氧化石墨烯-碳纳米管分散液进行冷冻干燥或超临界干燥,得到氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶;

(4)将氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶采用化学还原法还原或高温热还原法还原,得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

[0006] 所述的碳纳米管为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管或羧化碳纳米管中的一种或多种。

[0007] 所述的化学还原法采用的还原剂为水合肼、硼氢化钠、葡萄糖、抗坏血酸钠、乙二醇、二乙二醇、氢溴酸、氢碘酸或醋酸中的一种或多种;还原时间为0.5~24小时,还原温度为10~100℃。

[0008] 所述的高温热还原法的还原温度为200~1200℃,还原时间为0.5~24小时。

[0009] 本发明与现有技术相比具有的有益效果:

1、采用氧化石墨烯为原料制备石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶,原料易得;

2、制备过程简单方便;

3、制得的石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶具有以石墨烯搭建大孔结构,碳纳米管吸附于其表面做支撑的三维网络复合结构;

4、制得的石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶有很好的弹性、极低的密度同时保持碳材料的优异的导电导热性能。

具体实施方式

[0010] 石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶是由石墨烯搭建成大孔结构,碳纳米管吸附于石墨烯表面作弹性支撑单元,密度为0.5~350 mg/cm³,孔径为50纳米~500微米,可压缩率为30~80%,弹性在-196℃~1000℃的温度范围有效,导电率大于100S/m。

[0011] 石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶制备方法包括以下步骤:

(1)将1重量份的氧化石墨烯分散于10~4000重量份的水中形成氧化石墨烯分散液;

(2)将1重量份碳纳米管分散于5~4000重量份的氧化石墨烯分散液中,得到氧化石墨烯-碳纳米管分散液;

(3)将氧化石墨烯-碳纳米管分散液进行冷冻干燥或超临界干燥,得到氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶;

(4)将氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶采用化学还原法还原或高温热还原法还原,得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

[0012] 所述的碳纳米管为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管或羧化碳纳米管中的一种或多种。

[0013] 所述的化学还原法采用的还原剂为水合肼、硼氢化钠、葡萄糖、抗坏血酸钠、乙二醇、二乙二醇、氢溴酸、氢碘酸或醋酸中的一种或多种;还原时间为0.5~24小时,还原温度为10~100℃。

[0014] 所述的高温热还原法的还原温度为200~1200℃,还原时间为0.5~24小时。

[0015] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,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。

[0016] 实施例 1:

步骤(a): 将 1 重量份的氧化石墨烯分散于 4000 重量份的水中,搅拌 2 小时,得到氧化石墨烯分散液;

步骤(b): 将 1 重量份羧化多壁碳纳米管分散于 4000 重量份的步骤 a 所得到的氧化石墨烯分散液中,搅拌 10 小时,得到氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合溶液;

步骤(c): 取步骤 b 所得的氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合溶液于 -100°C 冷冻成型,并冷冻干燥得到成型的氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶;

步骤(d): 将步骤 c 中所得的氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶置于还原剂水合肼(浓度 1%)中在 80°C 还原 1h,干燥后得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

[0017] 本方法得到的石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶,由石墨烯搭建成大孔结构,碳纳米管吸附于石墨烯表面作支撑。气凝胶密度为 0.5 mg/cm^3 ,可压缩率大于 30%,弹性温度范围为 $-196^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,导电率大于 100S/m。

[0018] 实施例 2:

步骤(a):将 1g 的氧化石墨烯产物分散于 200g 的水中搅拌得到氧化石墨烯分散液;

步骤(b):将 1g 羧化单壁碳纳米管溶于 200g 的步骤 a 中的氧化石墨烯分散液,搅拌混合得到石墨烯-单壁碳纳米管溶液;

步骤(c):取步骤(b)所得的石墨烯-单壁碳纳米管溶液在 -100°C 下冷冻成型,并冷冻干燥得到氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合气凝胶;

步骤(d):将步骤(c)中所得的氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合气凝胶置于氢碘酸中 80°C 还原 10h,得到具有石墨烯-单壁碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

[0019] 本方法得到的石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶,密度为 12 mg/cm^3 ,可压缩率大于 50%,弹性温度范围为 $-196^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,导电率大于 100S/m。

[0020] 实施例 3:

步骤(a):将 1g 的氧化石墨烯产物分散于 10g 的水中,搅拌得到氧化石墨烯分散液;

步骤(b):将 1g 羧化多壁碳纳米管溶于 5 g 步骤 a 所得到的氧化石墨烯分散液中,搅拌混合得到氧化石墨烯-多壁碳纳米管溶液;

步骤(c):取步骤(b)所得的氧化石墨烯-多壁碳纳米管溶液,在 -50°C 下冷冻成型并临界干燥得到氧化石墨烯-多壁碳纳米管气凝胶;

步骤(d):将步骤(c)中所得的氧化石墨烯-多壁碳纳米管气凝胶置于 1000°C 下高温处理 1h,得到具有石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶。

[0021] 本方法得到的石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶,密度为 350 mg/cm^3 ,可压缩率大于 80%,弹性温度范围为 $-196^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,导电率大于 100S/m。

[0022] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。