



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112582105 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(21) 申请号 202011329617.X

(22) 申请日 2020.11.24

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72) 发明人 王奔 朱彦松 段玉岗 肖鸿明越科

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务所 61215

代理人 贺建斌

(51) Int. Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

C01B 32/184 (2017.01)

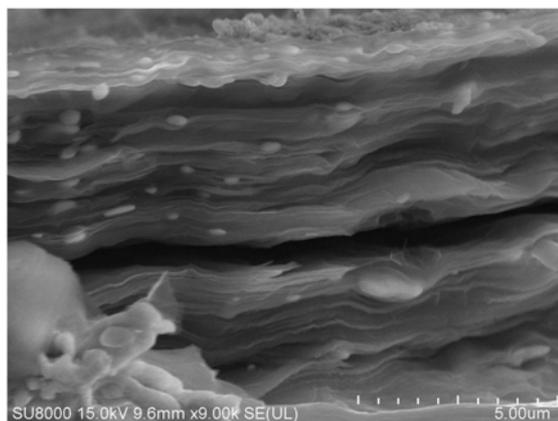
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法

(57) 摘要

一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,先通过氧化石墨烯与金属纳米颗粒的杂化,将相邻的氧化石墨烯片通过金属纳米颗粒包裹交联起来,减小氧化石墨烯片之间的界面电阻;再利用化学还原或低温热处理对杂化膜进行预还原,使其具有导电性能;最后通过电加热对杂化膜进行800℃-2000℃的热还原,还原后的石墨烯杂化膜电导率与超高温石墨化处理后的石墨烯膜在同一个数量级 10^5S/m ;本发明减少了时间成本,同时也解决了高温炉的尺寸对杂化膜大小的限制。



1. 一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于:首先将氧化石墨烯与金属纳米颗粒杂化,将相邻的氧化石墨烯片通过金属纳米颗粒包裹交联起来,减小氧化石墨烯片之间的界面电阻;再利用化学还原或低温热处理对杂化膜进行预还原,使其具有导电性能;最后通过电加热对杂化膜进行800℃-2000℃的热还原,还原后的杂化膜电导率与超高温石墨化处理后的石墨烯膜在同一个数量级 10^5S/m 。

2. 一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 采用顺序抽滤的方法,首先将氧化石墨烯溶液与金属盐溶液按照比例混合均匀,将混合溶液倒入真空抽滤装置进行抽滤,得到含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜;

(2) 再将具有还原性的溶液倒入步骤(1)中真空抽滤装置进行二次抽滤,将金属离子原位还原成金属纳米颗粒;

(3) 将步骤(2)制备好的杂化膜进行预还原,赋予导电性;再利用电加热将预还原的杂化膜进行800℃-2000℃的高温热还原,将氧化石墨烯还原为石墨烯。

3. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述步骤(1)的具体步骤为:首先将氧化石墨烯溶液与金属盐溶液按比例混合,通过磁力搅拌、超声分散,使两者混合均匀,之后将混合溶液倒入真空抽滤装置,当混合溶液抽干后,便在滤纸表面形成了一层含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜,此时杂化膜由氧化石墨烯片层层堆叠组装而成,金属离子通过强静电力吸附在氧化石墨烯片上。

4. 根据权利要求3所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于:所述的含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜的厚度根据需求,通过调整混合溶液的体积控制。

5. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述步骤(2)的具体步骤为:向真空抽滤装置中倒入具有还原性的溶液,具有还原性的溶液会优先流过相邻氧化石墨烯片之间的纳米通道;当还原性的溶液流过纳米通道时,金属离子首先被原位还原成金属原子,再形成团簇,最后成核长大,成为金属纳米颗粒,并将相邻的氧化石墨烯片包裹交联起来,改善了氧化石墨烯片之间的界面电阻。

6. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述步骤(3)的具体步骤为:当还原性的溶液抽干后,再将杂化膜通过化学还原或是采用300-500℃的低温热还原对杂化膜进行预还原,预还原后的杂化膜具有导电性;最后在真空操作箱中将预还原的杂化膜置于石墨电极之间,采用可编程直流电源在石墨电极两端加载脉冲电流,使预还原的杂化膜在焦耳热的作用下快速升温至800℃-2000℃,去除氧化石墨烯中的含氧官能团,将氧化石墨烯还原为石墨烯。

7. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述的金属离子采用银离子、铜离子、铝离子或铁离子。

8. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中还原性的溶液采用抗坏血酸溶液或柠檬酸溶液。

9. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在于,所述的氧化石墨烯溶液能够采用表面改性的碳纳米管溶液代替,对碳纳米管进行羧基化,使其带负电。

10. 根据权利要求2所述的一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,其特征在

于,所述的含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜能够通过旋涂法或涂布法制备。

一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯杂化膜制备技术领域,具体涉及一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种以 SP^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料,具有优异的导电、导热性能;而石墨烯膜是由石墨烯片层层组装而成的宏观薄膜,导电导热能力强,同时具有优异的柔韧性,可应用在新一代柔性器件散热、航空航天中的电磁屏蔽、吸波、雷击防护中。

[0003] 绝大多数的石墨烯膜是由氧化石墨烯膜作为前驱体,经过低温化学还原或是高温物理还原制备,氧化石墨烯中的含氧官能团和其他缺陷往往会散射或捕捉 SP^2 杂化形成的大 π 键中的电荷载流子,严重影响石墨烯膜的电导率与热导率。低温化学还原可以去除氧化石墨烯中大部分的含氧官能团,将氧化石墨烯膜还原为石墨烯膜;但是目前低温化学还原得到的石墨烯膜其电导率很难超过 $2 \times 10^4 S/m$,主要是由于石墨烯中的很多缺陷尚未被修复。为了进一步提高石墨烯膜的导电率,修复石墨烯中的缺陷,需要将石墨烯膜置于真空气氛炉中,在真空或惰性气氛保护下进行高温还原,当还原温度达到 $2000^\circ C - 3000^\circ C$ 时,石墨烯中的含氧官能团被完全去除,而且石墨烯中的缺陷被修复,石墨烯膜的电导率可提升至 $10^5 S/m$ 数量级。

[0004] 但是进行高温热还原时,石墨烯膜的大小往往会受到炉腔尺寸的限制,而且传统的高温炉升温降温速率有限,制备石墨烯膜需要大量的时间成本。

发明内容

[0005] 为了克服上述的技术缺点,本发明的目的在于提供了一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,并利用电加热还原氧化石墨烯,减少了时间成本,同时也解决了高温炉的尺寸对杂化膜大小的限制。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采取如下的技术方案:

[0007] 一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,首先将氧化石墨烯与金属纳米颗粒杂化,将相邻的氧化石墨烯片通过金属纳米颗粒包裹交联起来,减小氧化石墨烯片之间的界面电阻;再利用化学还原或低温热处理对杂化膜进行预还原,使其具有导电性能;最后通过电加热对杂化膜进行 $800^\circ C - 2000^\circ C$ 的热还原,还原后的杂化膜电导率与超高温石墨化处理后的石墨烯膜在同一个数量级 $10^5 S/m$ 。

[0008] 一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 采用顺序抽滤的方法,首先将氧化石墨烯溶液与金属盐溶液按照比例混合均匀,将混合溶液倒入真空抽滤装置进行抽滤,得到含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜;

[0010] (2) 再将具有还原性的溶液倒入步骤(1)中真空抽滤装置进行二次抽滤,将金属离子原位还原成金属纳米颗粒;

[0011] (3) 将步骤(2)制备好的杂化膜进行预还原,赋予导电性;再利用电加热将杂化膜进行800°C-2000°C的高温热还原,将氧化石墨烯还原为石墨烯。

[0012] 所述步骤(1)的具体步骤为:首先将氧化石墨烯溶液与金属盐溶液按比例混合,通过磁力搅拌、超声分散,使两者混合均匀,之后将混合溶液倒入真空抽滤装置,当混合溶液抽干后,便在滤纸表面形成了一层含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜,此时杂化膜由氧化石墨烯片层层堆叠组装而成,金属离子通过强静电力吸附在氧化石墨烯片上。

[0013] 所述的含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜的厚度可以根据需求,通过调整混合溶液的体积控制。

[0014] 所述步骤(2)的具体步骤为:向真空抽滤装置中倒入具有还原性的溶液,由于步骤(1)的杂化膜中相邻的氧化石墨烯片之间会存在纳米通道,对于还原性的溶液阻力小,因此,具有还原性的溶液会优先流过相邻氧化石墨烯片之间存在的纳米通道;当还原性的溶液流过纳米通道时,金属离子首先被原位还原成金属原子,再形成团簇,最后成核长大,成为金属纳米颗粒,并将相邻的氧化石墨烯片包裹交联起来,改善了氧化石墨烯片之间的界面电阻。

[0015] 所述步骤(3)的具体步骤为:将步骤(2)得到的杂化膜通过化学还原或是采用300-500°C的低温热还原对杂化膜进行预还原,预还原后的杂化膜具有导电性;最后在真空操作箱中将杂化膜置于石墨电极之间,采用可编程直流电源在石墨电极两端加载脉冲电流,使杂化膜在焦耳热的作用下快速升温至800°C-2000°C,去除氧化石墨烯中的含氧官能团,将氧化石墨烯还原为石墨烯。

[0016] 所述的金属离子采用银离子、铜离子、铝离子或铁离子等。

[0017] 所述步骤(2)中还原性的溶液采用抗坏血酸溶液或柠檬酸溶液等。

[0018] 所述的氧化石墨烯溶液能够采用表面改性的碳纳米管溶液代替,对碳纳米管进行羧基化,使其带负电。

[0019] 所述的含有金属离子的氧化石墨烯杂化膜能够通过旋涂法或涂布法制备。

[0020] 与现有技术相比较,本发明的有益效果有:

[0021] 所制备的石墨烯杂化膜由石墨烯片层层组装堆叠而成,具有良好的分层结构;金属纳米颗粒将相邻的石墨烯片包裹交联起来,改善了石墨烯片之间的界面电阻,在杂化膜内部形成了导电通路。

[0022] 通过将石墨烯与金属纳米颗粒杂化,制备出杂化膜的电导率能够在800°C-2000°C的电加热还原后与高温石墨化处理后的石墨烯膜电导率在同一个数量级(10^5S/m)。

[0023] 采用电加热对杂化膜进行高温还原,升温降温速率快,减少了时间成本,同时也解决了高温炉的尺寸对杂化膜大小的限制。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1的工艺路线示意图。

[0025] 图2是本发明实施例1中含有银离子的氧化石墨烯杂化膜结构示意图。

[0026] 图3是本发明实施例1中还原性溶液流过纳米通道的示意图。

[0027] 图4是本发明实施例1中银离子被原位还原成银原子团簇及银纳米颗粒的示意图。

[0028] 图5是本发明实施例1中预还原后的杂化膜电加热示意图。

[0029] 图6(a)是本发明实施例1中银纳米颗粒包裹石墨烯片的扫描电镜图片;图6(b)是本发明实施例1中银原子团簇的扫描电镜图片。

[0030] 图7是本发明实施例1中杂化膜截面的扫描电镜图片。

[0031] 图8是本发明实施例3中银纳米颗粒熔化交联后的扫描电镜图片。

[0032] 其中:1为氧化石墨烯/硝酸银的混合溶液;2为真空抽滤装置;3为含有银离子的氧化石墨烯杂化膜;4为抗坏血酸溶液;5为银离子;6为氧化石墨烯片;7为银原子团簇;8为银纳米颗粒;9为上石墨板;10为下石墨板;11为预还原后的杂化膜;12为螺栓。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明。

[0034] 实施例1,一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1)量取10ml的氧化石墨烯溶液(8mg/ml)与1ml的硝酸银溶液(0.1mol/L)按体积比10:1混合,混合时将硝酸银溶液逐滴缓慢地加入正在磁力搅拌的氧化石墨烯溶液中,之后继续磁力搅拌1h;将混合均匀的混合溶液继续置于超声浴中超声30min做一步分散;由于氧化石墨烯表面的大量含氧官能团使得氧化石墨烯带负电性,银离子通过强静电作用均匀地负载在氧化石墨烯片表面及边缘上;首先将分散完成后的氧化石墨烯/硝酸银的混合溶液1倒入真空抽滤装置2中,滤纸采用直径为50mm,孔径0.22 μ m的醋酸纤维素滤纸,真空抽滤装置2外接真空泵,抽滤时真空泵的负压为0.09MPa;

[0036] (2)如图2所示,当步骤(1)中氧化石墨烯/硝酸银的混合溶液1抽干、将会在滤纸表面形成一层含有银离子的氧化石墨烯杂化膜3,此时含有银离子的氧化石墨烯杂化膜3具有良好的层级结构,银离子5均匀地吸附在氧化石墨烯片6上;称取5g的抗坏血酸粉末,溶于50ml的去离子水中制成抗坏血酸溶液;再将抗坏血酸溶液倒入真空抽滤装置2中继续抽滤,如图3所示,由于相邻的氧化石墨烯片6之间存在纳米通道,对于抗坏血酸溶液4的阻力较小,抗坏血酸溶液4会优先流过纳米通道;如图4所示,由于抗坏血酸分子中的二烯醇基具有极强的还原性,当抗坏血酸溶液4流过纳米通道时,抗坏血酸脱氢被氧化,银离子首先被原位还原成银原子,再形成银原子团簇7,最后成核长大,成为银纳米颗粒8,并将相邻的氧化石墨烯片包裹交联起来;抽滤5h后,将多余抗坏血酸溶液4从真空抽滤装置2倒出,之后将杂化膜连同滤纸放入高压釜内;

[0037] (3)由于此时抗坏血酸溶液4已经充分浸润杂化膜,因此将高压釜放置于烘箱中加热至90 $^{\circ}$ C,通过化学方法对杂化膜进行预还原,赋予杂化膜一定的导电性;反应完成后,将杂化膜从滤纸上取下并自然晾干;如图5所示,之后在真空操作箱中,将预还原后的杂化膜11放置于两组石墨电极之间,每组石墨电极由上石墨板9和下石墨板10构成,上石墨板9和下石墨板10通过螺栓12连接以增加石墨电极与预还原后的杂化膜11接触的可靠性;两组石墨电极分别连接直流电源的正负极,直流电源具有可编程功能,实验采用脉冲波形加载,并采用红外测温传感器实时监测杂化膜表面温度,控制温度始终在银的熔点之下,通过直流电源的脉冲波形,实现对预还原后的杂化膜11的闪烧,闪烧的最高温度为800 $^{\circ}$ C,在高温去除氧化石墨烯的含氧官能团的同时,不会影响银纳米颗粒的形貌和大小;

[0038] 如图6(a)所示,两片石墨烯之间被直径约为210nm的银纳米颗粒包裹交联;如图6(b)所示,可以观测到一些银纳米团簇发生在两片相邻石墨烯之间;如图7所示,最终得到的

石墨烯杂化膜具有良好的分层结构,银纳米颗粒将相邻的石墨烯片之间包裹交联起来,极大地改善了石墨烯片之间的界面电阻。

[0039] 实施例2,一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 量取8ml的氧化石墨烯溶液(8mg/ml)与1ml的氯化铁溶液(0.1mol/L)按体积比8:1混合,混合时将氯化铁溶液逐滴缓慢地加入正在磁力搅拌的氧化石墨烯溶液中,之后继续磁力搅拌1h;将混合均匀的混合溶液继续置于超声浴中超声30min做一步分散;由于氧化石墨烯表面的大量含氧官能团使得氧化石墨烯带负电性,铁离子通过强静电作用均匀地负载在氧化石墨烯片表面及边缘上;将分散完成后的混合溶液倒入真空抽滤装置中,滤纸采用直径为50mm,孔径0.22um的醋酸纤维素滤纸,真空抽滤装置外接真空泵,抽滤时真空泵的负压为0.09MPa;

[0041] (2) 当步骤(1)中混合溶液抽干、将会在滤纸表面形成一层含有铁离子的氧化石墨烯杂化膜,此时杂化膜具有良好的层级结构,铁离子均匀地吸附在氧化石墨烯片上;称取3g的柠檬酸粉末,溶于30ml的去离子水中制成柠檬酸溶液;再将柠檬酸溶液倒入真空抽滤装置中继续抽滤,由于相邻的氧化石墨烯片之间存在纳米通道,对于柠檬酸溶液的阻力较小,柠檬酸溶液会优先流过纳米通道;由于柠檬酸具有还原性,当柠檬酸溶液流过纳米通道时,铁离子首先被原位还原成铁原子,再形成团簇,最后成核长大,成为铁纳米颗粒,并将相邻的氧化石墨烯片包裹交联起来;抽滤5h后,将多余柠檬酸溶液从真空抽滤装置倒出,之后将杂化膜从滤纸上取下并自然晾干;

[0042] (3) 将步骤(2)制备的杂化膜置于真空气氛炉中,在真空环境下以5°C/min的加热速率升温至300°C,保温2h,对杂化膜进行预还原,赋予杂化膜一定的导电性;之后在真空操作箱中,将预还原后的杂化膜放置于两组石墨电极之间,每组石墨电极由上石墨板和下石墨板构成,上石墨板和下石墨板通过螺栓连接以增加石墨电极与预还原后的杂化膜接触的可靠性;两组石墨电极分别连接直流电源的正负极,直流电源具有可编程功能,实验采用脉冲波形加载,并采用红外测温传感器实时监测杂化膜表面温度,控制温度始终在铁的熔点之下,通过直流电源的脉冲波形,实现对预还原后的杂化膜的闪烧,闪烧的最高温度为1500°C,在高温去除氧化石墨烯的含氧官能团的同时,不会影响铁纳米颗粒的形貌和大小;

[0043] 最终得到的石墨烯杂化膜具有良好的分层结构,铁纳米颗粒将相邻的石墨烯片之间包裹交联起来,极大地改善了石墨烯片之间的界面电阻。

[0044] 实施例3,一种高导电且内部连续的石墨烯杂化膜制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 量取10ml的氧化石墨烯溶液(8mg/ml)与1ml的硝酸银溶液(0.1mol/L)按体积比10:1混合,混合时将硝酸银溶液逐滴缓慢地加入正在磁力搅拌的氧化石墨烯溶液中,之后继续磁力搅拌1h;将混合均匀的混合溶液继续置于超声浴中超声30min做一步分散;由于氧化石墨烯表面的大量含氧官能团使得氧化石墨烯带负电性,银离子通过强静电作用均匀地负载在氧化石墨烯片表面及边缘上;首先将分散完成后的混合溶液倒入真空抽滤装置中,滤纸采用直径为50mm,孔径0.22um的醋酸纤维素滤纸,真空抽滤装置外接真空泵,抽滤时真空泵的负压为0.09MPa;

[0046] (2) 当步骤(1)中混合溶液抽干、将会在滤纸表面形成一层含有银离子的氧化石墨烯杂化膜,此时含有银离子的氧化石墨烯杂化膜具有良好的层级结构,银离子均匀地吸附在氧化石墨烯片上;称取5g的抗坏血酸粉末,溶于50ml的去离子水中制成抗坏血酸溶液;再

将抗坏血酸溶液倒入真空抽滤装置中继续抽滤,由于相邻的氧化石墨烯片之间存在纳米通道,对于抗坏血酸溶液的阻力较小,抗坏血酸溶液会优先流过纳米通道;由于抗坏血酸分子中的二烯醇基具有极强的还原性,当抗坏血酸溶液流过纳米通道时,抗坏血酸脱氢被氧化,银离子首先被原位还原成银原子,再形成团簇,最后成核长大,成为银纳米颗粒,并将相邻的氧化石墨烯片包裹交联起来;抽滤5h后,将多余抗坏血酸溶液从真空抽滤装置倒出,之后将杂化膜连同滤纸放入高压釜内;

[0047] (3) 由于此时抗坏血酸溶液已经充分浸润杂化膜,因此将高压釜放置于烘箱中加热至90℃,通过化学方法对杂化膜进行预还原,赋予杂化膜一定的导电性;反应完成后,将杂化膜从滤纸上取下并自然晾干;之后在真空操作箱中,将预还原后的杂化膜放置于两组石墨电极之间,每组石墨电极由上石墨板和下石墨板构成,上石墨板和下石墨板通过螺栓连接以增加石墨电极与预还原后的杂化膜接触的可靠性;两组石墨电极分别连接直流电源的正负极,直流电源具有可编程功能,实验采用脉冲波形加载,并采用红外测温传感器实时监测杂化膜表面温度,通过直流电源的脉冲波形,实现对预还原后的杂化膜的闪烧,闪烧的最高温度为2000℃,由于此时加热温度已经超过了银的熔点,但闪烧可以实现快速升温与降温;因此,银纳米颗粒会发生瞬间熔化与再结晶,并在熔化的过程中不断浸润相邻石墨烯片之间的缝隙,最后再结晶将两片石墨烯片包裹起来。

[0048] 如图8所示,可以发现银纳米颗粒的形貌发生了改变,由球状颗粒变为扁平状,这主要是由于快速熔化与瞬间结晶造成的,但此时扁平状的银聚集体仍然将相邻的石墨烯片包裹交联起来,形成导电网络。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

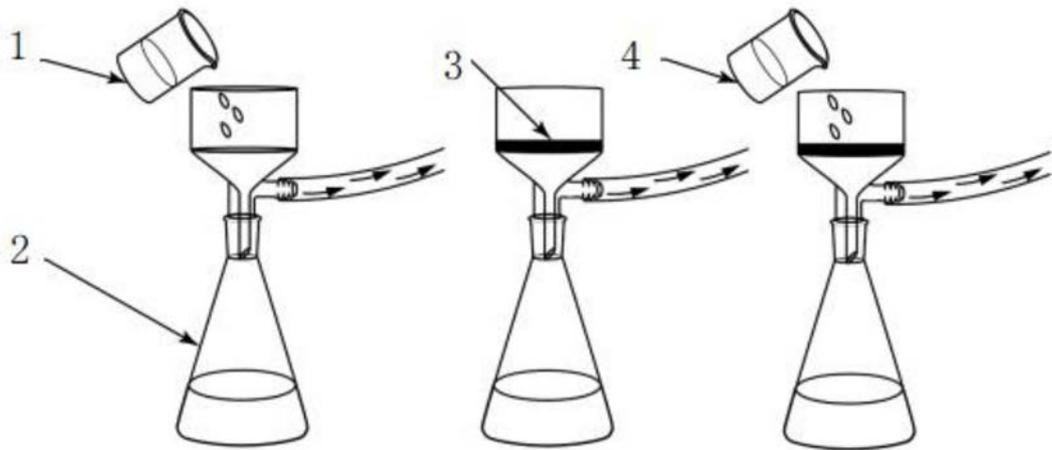


图1

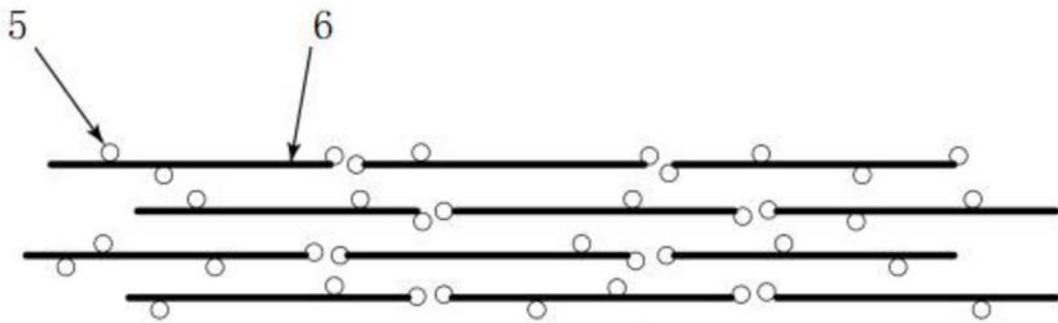


图2

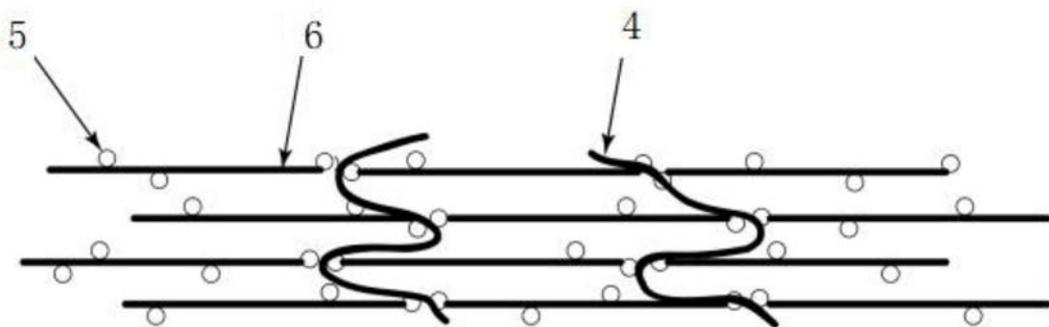


图3

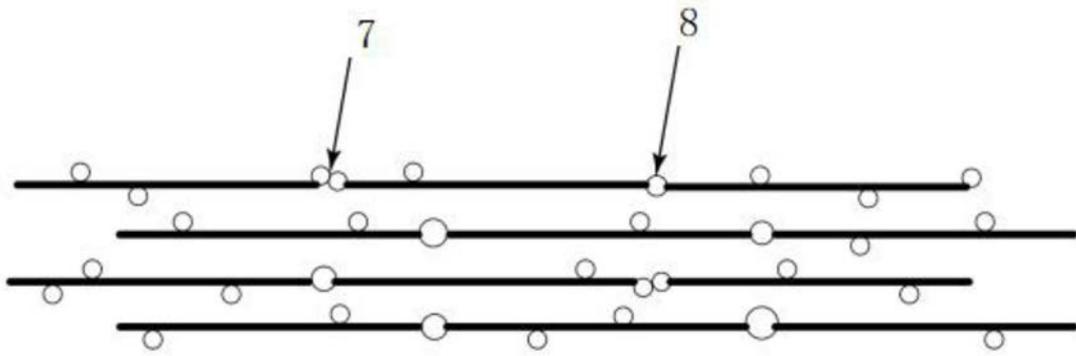


图4

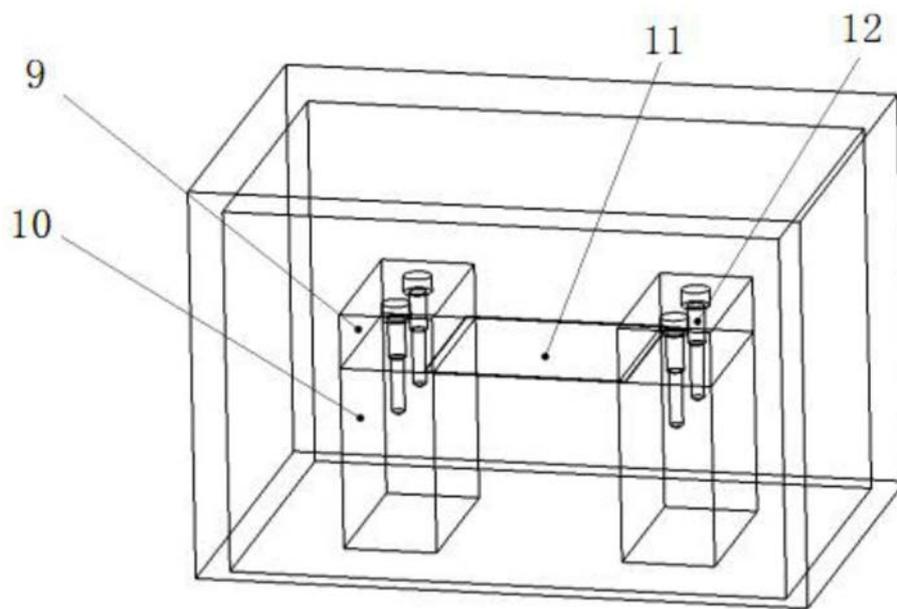


图5

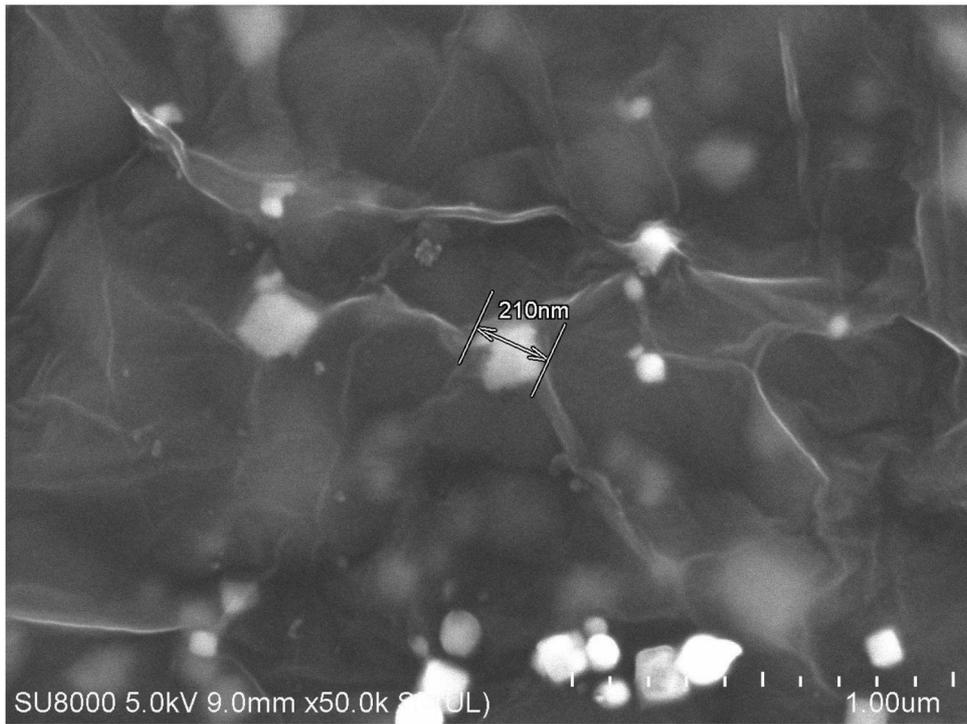


图6 (a)

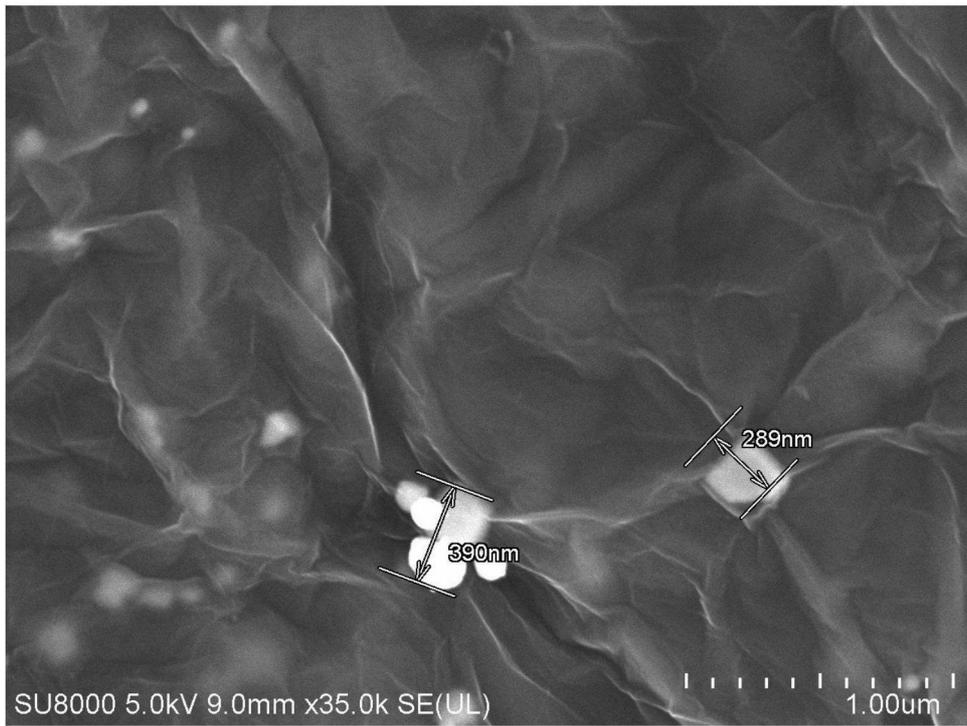


图6 (b)

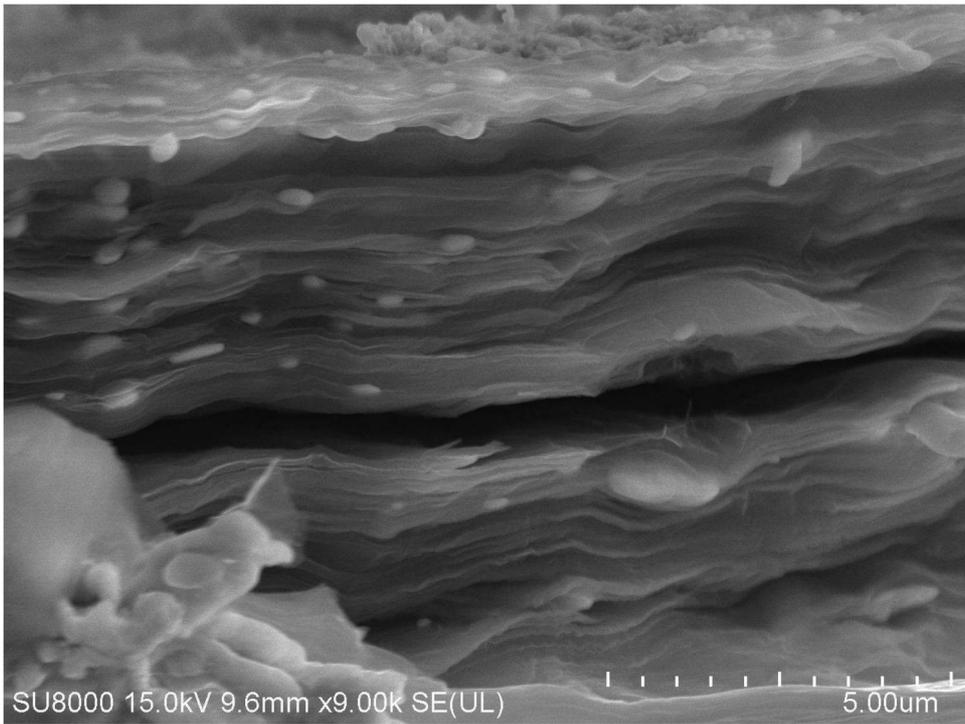


图7

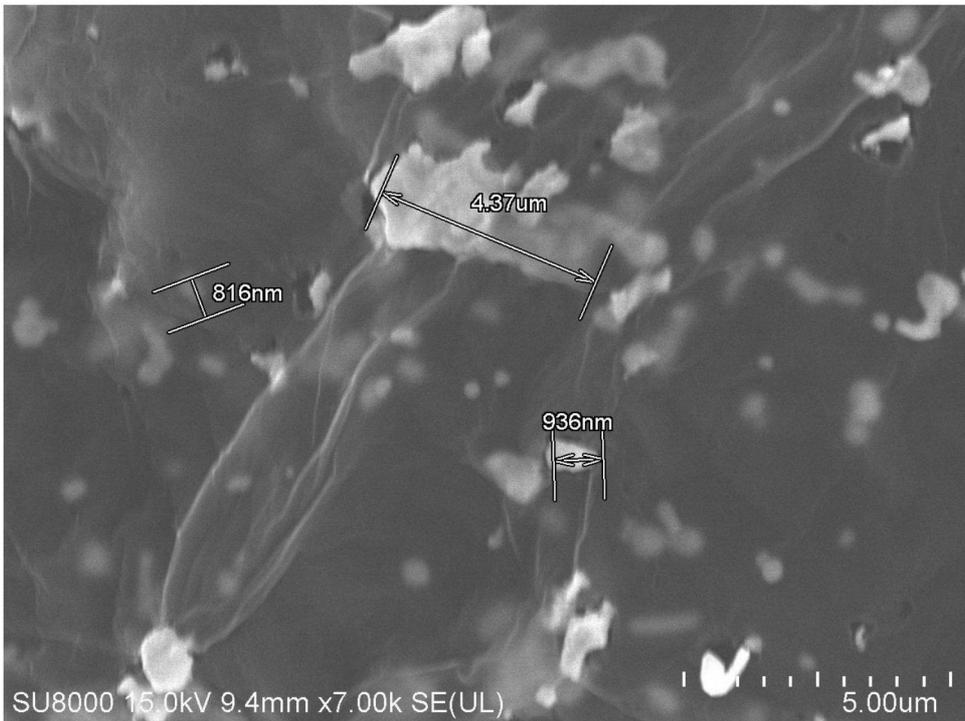


图8