

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 12 日 (12.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/004892 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 31/04 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
C01G 49/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/089491
- (22) 国际申请日: 2015 年 9 月 14 日 (14.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510382555.1 2015 年 7 月 3 日 (03.07.2015) CN
- (71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。
- (72) 发明人: 盛卫琴 (SHENG, Weiqin); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。 吕强 (LY, Qiang); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。 朱鹤孙 (ZHU, Hesun); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所 (普通合伙) (CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州

市工业园区若水路 388 号苏州纳米技术国家大学科技园 H-216 室 2 层, Jiangsu 215123 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: GRAPHENE/POROUS IRON OXIDE NANOROD COMPOSITE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法

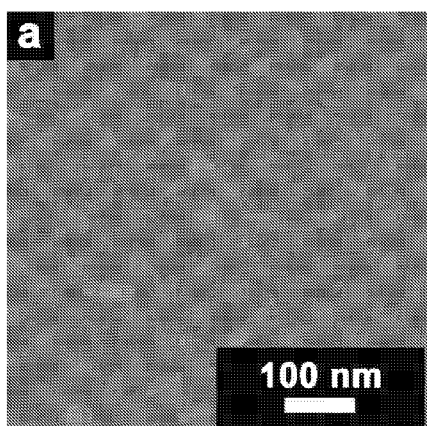


图 1

(57) Abstract: A graphene/porous iron oxide nanorod composite and manufacturing method thereof. The composite comprises graphene and Fe_2O_3 nanoparticles supported by the graphene thereon. The Fe_2O_3 nanoparticles have a cellular porous structure. The composite has a simple synthesis method and a low raw material cost.

(57) 摘要: 一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法, 该复合物包括石墨烯及负载在所述石墨烯上的 Fe_2O_3 纳米粒子, 所述 Fe_2O_3 纳米粒子具有蜂窝状的多孔结构; 该复合物的合成方法简单, 原料的成本低廉。

WO 2017/004892 A1

石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法

本申请要求了申请日为 2015 年 07 月 03 日, 申请号为 201510382555.1, 发明名称为“石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法”的中国专利申请的优先权, 其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于材料化学技术领域, 尤其涉及一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法。

背景技术

10 锂电池作为可携带设备的主要能源, 其应用领域正在不断壮大, 包括电子引擎、绿色能源等。尽管锂电池在商业上已经取得了一些进展, 但是它们储能低, 循环稳定性弱等缺点限制了其在更大范围上的应用。因此, 目前很多研究都在努力寻找一种高效的锂电池电极材料, 例如低维的金属氧化物材料。在可替代负极材料中, 过渡金属氧化物
15 之一的 Fe_2O_3 受到越来越多的关注, 因为它理论容量 (1007 mAh g^{-1}) 远高于石墨及其他过渡金属氧化物 (SnO_2 等), 且其价格低廉、储量丰富、环境友好。

然而 Fe_2O_3 材料电导率差且充放电过程中体积扩张大, 阻碍了其在锂电池中的实际应用。克服此问题的方法是寻找一种具有高比表面积、
20 短扩散路径的活性材料与之复合。比表面积大可使金属氧化物具有更多的锂存储位点和更大的便于锂离子扩散的电极-电解质接触面积。因此, 考虑到其具有巨大的比表面积和良好的电导率, 石墨烯是一种理想的备选材料。

此外, 大量研究表明, 丝蛋白可通过控制纳米材料自组装过程来
25 调控其纳米结构及亲、疏水性, 从而提供可控模板来合成氧化铜、银、

及其他无机纳米颗粒。 α - Fe_2O_3 /graphene、 α - Fe_2O_3 /CNTs、 α - Fe_2O_3 /carbon 等材料已被报道合成，但丝蛋白调控多孔 Fe_2O_3 纳米棒/石墨烯复合材料的合成尚未有报道。

有鉴于上述的缺陷，本设计人，积极加以研究创新，以期创设一种
5 种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法，使其更具有产业上的利用价值。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物及其制备方法，合成原料的成本低廉，容易获得，合
10 成方法简单。

本发明提出了一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物，包括石墨烯及负载在所述石墨烯上的 Fe_2O_3 纳米粒子，所述 Fe_2O_3 纳米粒子具有蜂窝状的多孔结构。

进一步的，所述 Fe_2O_3 纳米粒子的形貌为棒状。

15 本发明还提出了石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将氧化石墨烯与丝蛋白溶液混合，调 pH 为碱性，加入水合肼进行还原，从而获得石墨烯/丝蛋白复合物；

(2) 向上述复合物中加入铁源，继续搅拌至完全溶解；

20 (3) 将上述混合物倒入反应釜中，于 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 反应 $8\sim 36\text{h}$ ；

(4) 反应结束后自然冷却到室温，离心，将产物干燥，得到固体粉末；

(5) 将上述固体粉末于 $320\sim 450^\circ\text{C}$ 下的惰性气氛中煅烧 $3\sim 8\text{h}$ ，然后自然冷却至室温。

进一步的,所述氧化石墨烯与丝蛋白的质量比不大于 1:4。

进一步的,所述氧化石墨烯与水合肼的质量比为 1:(0.0004-20)。

进一步的,所述铁源为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,所述氧化石墨烯与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 1:(20-60)。

5 进一步的,所述步骤(1)中的 pH 为 8~11。

借由上述方案,本发明至少具有以下优点:本发明将氧化铁纳米粒子与石墨烯复合,石墨烯具有较大的比表面积和良好的电导率,增强了氧化铁材料的放电容量;而氧化铁的孔结构增大了氧化铁纳米粒子的比表面积,使其具有更多的锂存储位点和更大的接触面积;丝蛋白诱导氧化铁纳米粒子形成棒状结构和蜂窝状的孔洞,其成本低廉、
10 容易获得、生物相容性好、对环境无污染,而且去除的方法简单。

上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

15 附图说明

此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解,构成本申请的一部分,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

图 1 是本发明实施例一中样品的扫描电镜图;

20 图 2 是本发明实施例一中样品的透射电镜图;

图 3 是本发明实施例一中样品的 XRD 图;

图 4 是本发明实施例一中样品的拉曼光谱图;

图 5 是本发明实施例二中样品的扫描电镜图;

图 6 是本发明实施例三中样品的扫描电镜图;

图 7 是本发明实施例四中样品的扫描电镜图；

图 8 是本发明实施例四中样品的 XRD 图。

具体实施方式

下面将参考附图并结合实施例，来详细说明本发明。

5 实施例 1

石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法：

(1) 将 0.05g 氧化石墨烯与 16 mL 质量分数为 5.06% 的丝蛋白溶液混合，调 pH 为 10，并加入 0.2mL 水合肼进行还原诱导，从而获得石墨烯-丝蛋白纳米纤维复合物；

10 (2) 向上述复合物中加入 2.15g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，继续搅拌至完全溶解；

(3) 将上述混合物倒入反应釜中，于 160°C 下反应 20 小时；

(4) 反应结束后自然冷却到室温，并离心洗涤，最后将产物真空干燥；

15 (5) 将上述所得的固体粉末于真空管式炉中在 400°C 的氩气气氛中煅烧 5 小时，然后自然冷却至室温。

图 1 至 4 分别是本发明实施例一中样品的扫描电镜图、透射电镜图、XRD 图和拉曼光谱图，从图 1 和图 2 可以看出，该方法下制备得到的样品呈一维棒状结构，从图 2 可以看到，棒状的氧化铁纳米粒子上有蜂窝状的孔洞，图 3 表明了该样品为氧化铁，图 4 进一步表明了
20 产物是氧化铁与石墨烯的复合物。

实施例 2

石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法：

(1) 将 0.05g 氧化石墨烯与 0.19 mL 质量分数为 5.06% 的丝蛋白溶液混合，调 pH 为 10，并加入 1mL 水合肼进行还原诱导，从而获得

5 石墨烯-丝蛋白纳米纤维复合物；

(2) 向上述复合物中加入 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，继续搅拌至完全溶解；

(3) 将上述混合物倒入反应釜中，于 120°C 下反应 36 小时；

(4) 反应结束后自然冷却到室温，并离心洗涤，最后将产物真空干燥；

10 (5) 将上述所得的固体粉末于真空管式炉中在 320°C 的氩气气氛中煅烧 8 小时，然后自然冷却至室温。

图 5 是样品的扫描电镜图，从图中可以看出，复合物部分呈棒状，部分呈不规则状。

15 实施例 3

石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法：

(1) 将 0.05g 氧化石墨烯与 10 mL 质量分数为 5.06% 的丝蛋白溶液混合，调 pH 为 10，并加入 20 μL 水合肼进行还原诱导，从而获得石墨烯-丝蛋白纳米纤维复合物；

20 (2) 向上述复合物中加入 3 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，继续搅拌至完全溶解；

(3) 将上述混合物倒入反应釜中，于 200°C 下反应 8 小时；

(4) 反应结束后自然冷却到室温，并离心洗涤，最后将产物真空

干燥；

(5) 将上述所得的固体粉末于真空管式炉中在 450°C 的氩气气氛中煅烧 3 小时，然后自然冷却至室温。

图 6 是样品的扫描电镜图，从图中可以看出，复合物呈棒状。

5

实施例 4

石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法：

实施例一中将步骤 (5) 省略，即为本实施例的合成方法。

图 7 是样品的扫描电镜图，从图中可以看出，复合物煅烧之前也是棒状结构，图 8 是样品的 XRD 图，表面复合物煅烧前的产物是 FeOOH。

综上所述，本发明提出了一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，该方法的原料来源广泛，成本低廉，合成工艺简单；本发明将氧化铁纳米粒子与石墨烯复合，石墨烯具有较大的比表面积和良好的电导率，增强了氧化铁材料的放电容量；而氧化铁的孔结构增大了氧化铁纳米粒子的比表面积，使其具有更多的锂存储位点和更大的接触面积；丝蛋白诱导氧化铁纳米粒子形成棒状结构和多孔结构，而且其成本低廉、容易获得、生物相容性好、对环境无污染，去除的方法简单。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。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。

权 利 要 求 书

1、一种石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物，其特征在于：包括石墨烯及负载在所述石墨烯上的 Fe_2O_3 纳米粒子，所述 Fe_2O_3 纳米粒子具有蜂窝状的多孔结构。

5 2、根据权利要求 1 所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物，其特征在于：所述 Fe_2O_3 纳米粒子的形貌为棒状。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

10 (1) 将氧化石墨烯与丝蛋白溶液混合，调 pH 为碱性，加入水合肼进行还原，从而获得石墨烯/丝蛋白复合物；

(2) 向上述复合物中加入铁源，继续搅拌至完全溶解；

(3) 将上述混合物倒入反应釜中，于 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 反应 $8\sim 36\text{h}$ ；

(4) 反应结束后自然冷却到室温，离心，将产物干燥，得到固体粉末；

15 (5) 将上述固体粉末于 $320\sim 450^\circ\text{C}$ 下的惰性气氛中煅烧 $3\sim 8\text{h}$ ，然后自然冷却至室温。

4、根据权利要求 3 所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，其特征在于：所述氧化石墨烯与丝蛋白的质量比不大于 $1:4$ 。

20 5、根据权利要求 3 所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，其特征在于：所述氧化石墨烯与水合肼的质量比为 $1:(0.0004-20)$ 。

6、根据权利要求 3 所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，其特征在于：所述铁源为 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，所述氧化石墨烯与 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:(20-60)$ 。

7、根据权利要求3所述的石墨烯/多孔氧化铁纳米棒复合物的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）中的 pH 为 8~11。

5

10

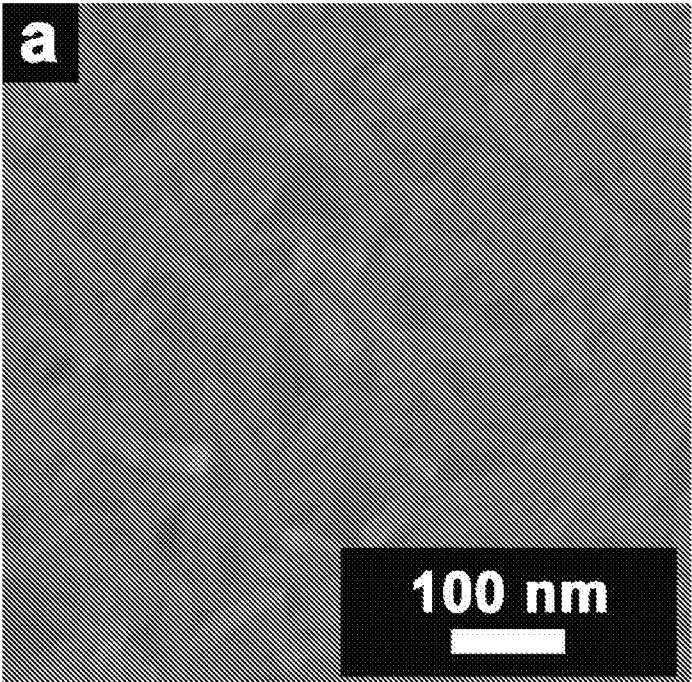


图 1

15

20

25



图 2

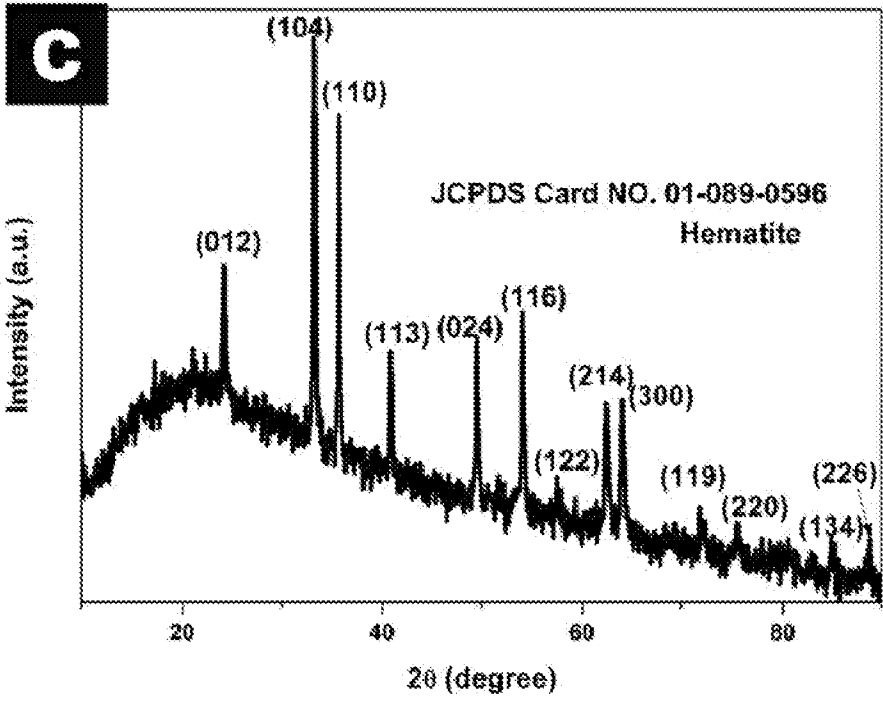


图 3

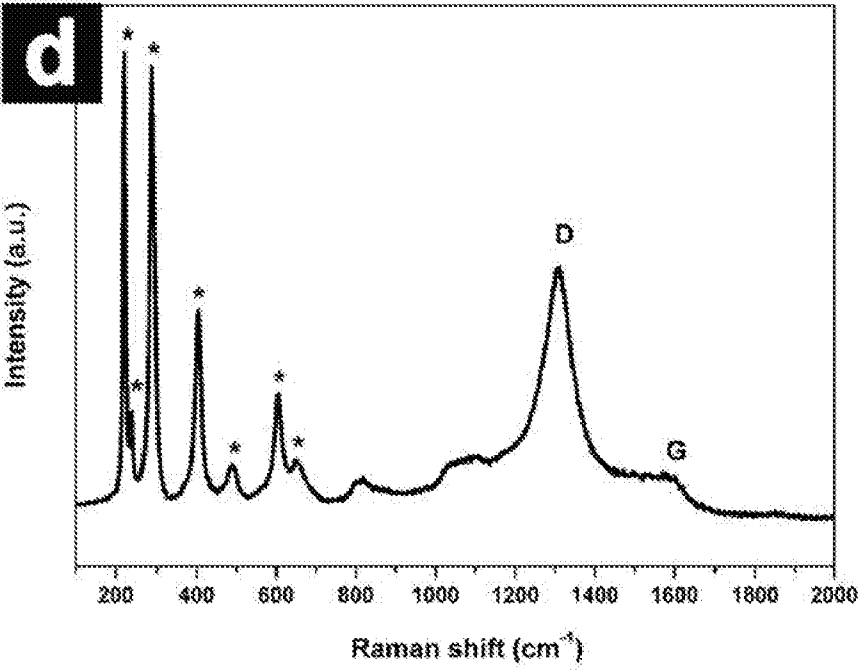


图 4

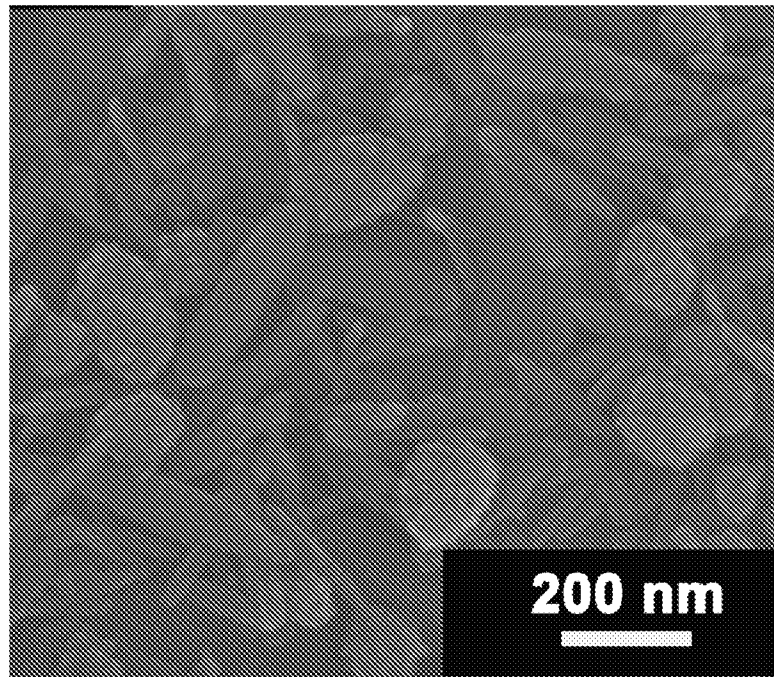


图 5

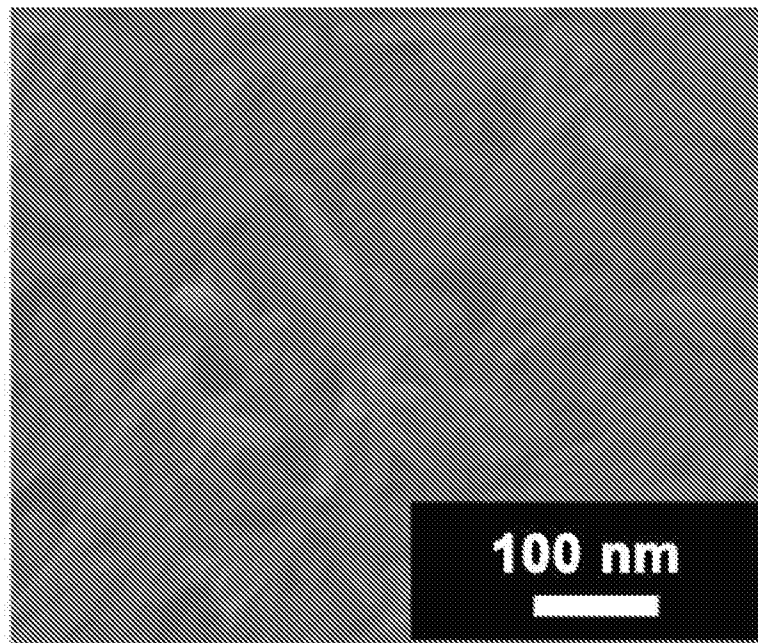


图 6

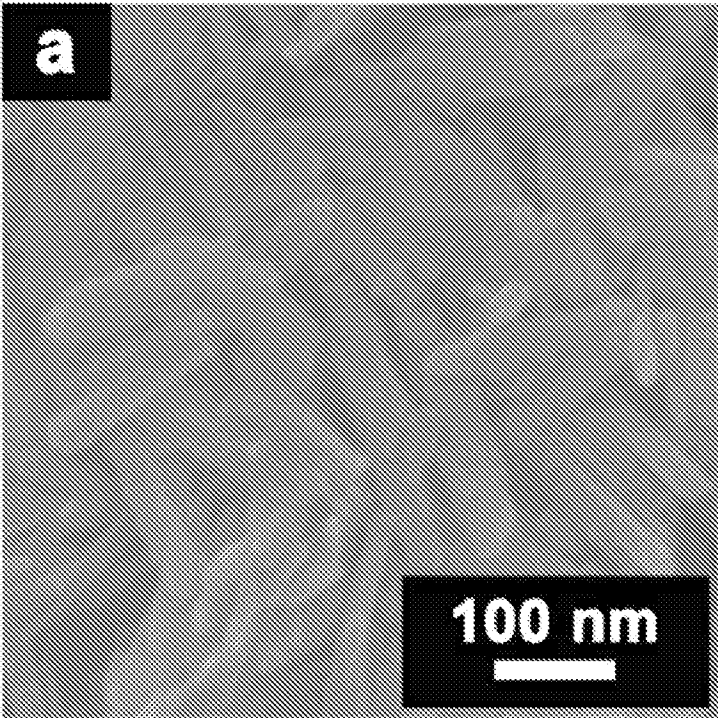


图 7

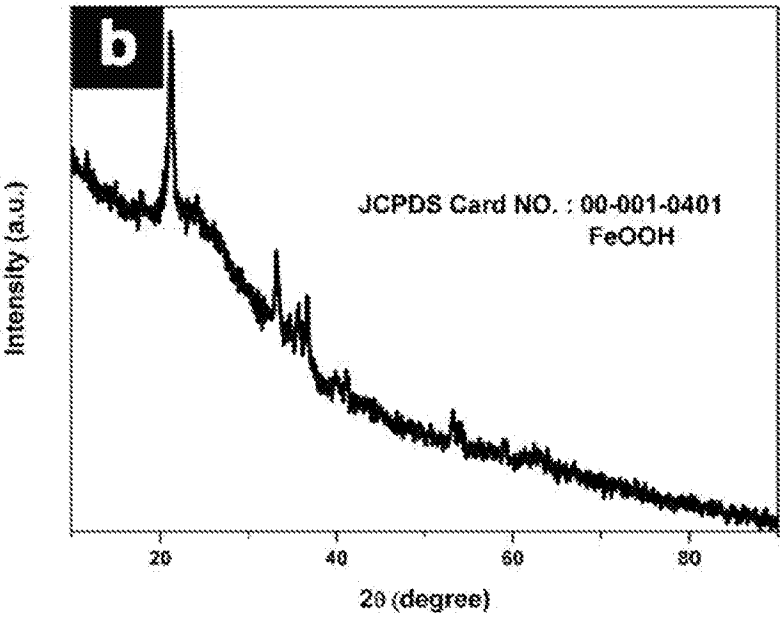


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/089491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/04 (2006.01) i; C01G 49/06 (2006.01) i; B82Y 30/00 (2011.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/-; C01G 49/-; B82Y 30/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: Fe₂O₃, silk fibroin, graphene, iron, ferric, ferric oxide, iron oxide, porous, fibroin, silk, protein, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHOU, Qingliang, "Synthesis of Nanocomposites of Iron Oxides and Graphene and Their Supercapacitor Properties", SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA MASTER'S THESES FULL-TEXT DATABASE, 2012, number 08, 15 August 2012 (15.08.2012), B020-126	1 and 2
Y	SHOU, Qingliang, "Synthesis of Nanocomposites of Iron Oxides and Graphene and Their Supercapacitor Properties", SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA MASTER'S THESES FULL-TEXT DATABASE, 2012, number 08, 15 August 2012 (15.08.2012), B020-126	3-7
Y	CN 102649589 A (FUDAN UNIVERSITY), 29 August 2012 (29.08.2012), description, paragraphs [0006]-[0009], and claim 1	3-7
X	CN 103367720 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY), 23 October 2013 (23.10.2013), description, paragraph [0007], embodiment 1, and figures 3 and 4	1 and 2
A	CN 102543270 A (SOOCHOW UNIVERSITY), 04 July 2012 (04.07.2012), the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 March 2016 (22.03.2016)	Date of mailing of the international search report 13 April 2016 (13.04.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Dongyong Telephone No.: (86-10) 62084852

International application No.
PCT/CN2015/089491

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 C01B 31/04(2006.01)i; C01G 49/06(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 31/-; C01G 49/-; B82Y 30/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS、CNKI、超星科技数字图书馆、WPI、ISI WEB OF KNOWLEDGE: 石墨烯、铁、氧化铁、Fe2O3、多孔、丝蛋白、丝素蛋白、蛋白、纳米、graphene、iron、ferric、ferric oxide、iron oxide、porous、fibroin、silk、protein、nano		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	寿庆亮. "铁氧化物/石墨烯纳米复合材料的制备及超级电容性能研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库(工程科技I辑), 第2012年卷, 第08期, 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15), B020-126	1和2
Y	寿庆亮. "铁氧化物/石墨烯纳米复合材料的制备及超级电容性能研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库(工程科技I辑), 第2012年卷, 第08期, 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15), B020-126	3-7
Y	CN 102649589 A (复旦大学) 2012年 8月 29日 (2012 - 08 - 29) 说明书第[0006]-[0009]段和权利要求1	3-7
X	CN 103367720 A (上海交通大学) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23) 说明书第[0007]段、实施例1以及图3和4	1和2
A	CN 102543270 A (苏州大学) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 全文	1-7
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2016年 3月 22日		国际检索报告邮寄日期 2016年 4月 13日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 徐东勇 电话号码 (86-10)62084852

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/089491

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102649589	A	2012年 8月 29日	CN 102649589 B	2014年 6月 11日
CN	103367720	A	2013年 10月 23日	无	
CN	102543270	A	2012年 7月 4日	CN 102543270 B	2014年 10月 22日