



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107474461 B

(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201610403656.7

(22)申请日 2016.06.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107474461 A

(43)申请公布日 2017.12.15

(73)专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米
仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
独墅湖高教区若水路398号

(72)发明人 刘立伟 李伟伟 张慧涛 徐建宝
胡俊雄 李奇 陈明亮 郭玉芬

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256
代理人 王锋

(51)Int.Cl.

C08L 33/12(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08J 9/26(2006.01)

(56)对比文件

CN 102732037 A,2012.10.17,

CN 102674321 A,2012.09.19,

CN 103030974 A,2013.04.10,

CN 104764779 A,2015.07.08,

CN 104807861 A,2015.07.29,

CN 104827021 A,2015.08.12,

CN 103213980 A,2013.07.24,

审查员 王帅

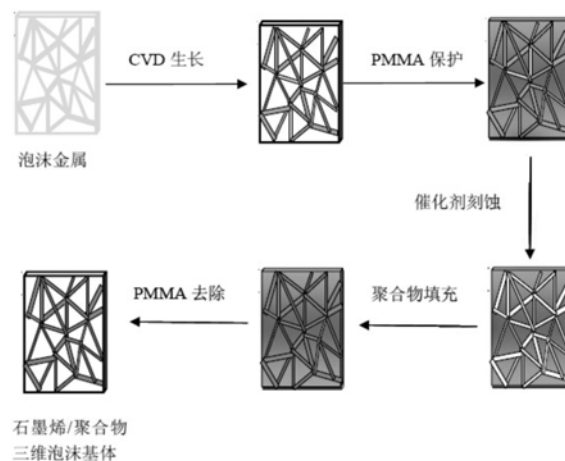
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

石墨烯/聚合物三维泡沫基体、其制备方法
及应用

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体、其制备方法及应用。所述制备方法包括：采用化学气相沉积法在泡沫金属催化剂上生长石墨烯，形成三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物；通过模板置换法将三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物中的泡沫金属催化剂骨架置换为聚合物，获得柔性的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。本发明提供的石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备工艺简单，易于实施，成本低，产率高，而且所获的石墨烯/聚合物三维泡沫基体有优异的导电、导热性能和力学强度，可以作为电极、复合体系等在水处理、生物医药、储能器件、抗静电、热管理、导热散热、传感器、电磁屏蔽，吸波和催化等领域广泛应用。



1. 一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备方法,其特征在于包括:

采用化学气相沉积法在泡沫金属催化剂上生长石墨烯,形成三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物;

于所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物的表面及孔隙结构中分别形成聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层;

以刻蚀剂去除所述复合物中的泡沫金属催化剂骨架,形成包含骨架空位以及聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层的三维骨架结构,所述刻蚀剂包括硫酸、盐酸、硝酸、氯化铁、硝酸铁,过硫酸铵和Marble试剂中的任意一种或两种以上的组合;

以及,将所述三维骨架结构于呈流体状的聚合物中充分浸渍,之后取出并使填充入所述三维骨架结构的骨架空位的聚合物固化,之后除去所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,形成所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体;

和/或,在抽真空、加压或常压条件下,以聚合物填充所述三维骨架结构的骨架空位,之后除去所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,从而获得所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包括:以聚甲基丙烯酸甲酯溶液涂覆所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物的表面和孔隙结构,之后干燥,从而形成所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述泡沫金属催化剂包含铜、镍、铁、钴、铂中的任意一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚合物包括聚酰亚胺、聚氨酯、硅橡胶、丁苯橡胶、丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯,聚乙烯和聚丙烯中的任意一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述化学气相沉积法中采用的碳源包括固相碳源、液相碳源或气相碳源;所述固相碳源包括聚合物、糖类、无定形碳中的任意一种或两种以上的组合,所述聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙二醇、聚二甲基硅氧烷中的任意一种或两种以上的组合,所述糖类包括葡萄糖、蔗糖、果糖、纤维素中的任意一种或两种以上的组合;所述液相碳源包括甲醇、乙醇、丙醇、芳香烃中的任意一种或两种以上的组合;所述气相碳源包括甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烷、一氧化碳、二氧化碳中的任意一种或两种以上的组合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述化学气相沉积法的条件包括:生长温度为400~1200℃,生长时间为30s~2h,生长压力为1torr~800torr,生长气氛包括氢气和/或氩气。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:采用所述化学气相沉积法生长形成的石墨烯的层数为1~20层。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:在外界辅助条件下,利用化学气相沉积法生长形成所述三维石墨烯,所述外界辅助条件包括微波、等离子体条件中的任意一种。

9. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述刻蚀剂的浓度为0.05~6 mol/L。

10. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液的浓度

为1~10wt%。

11. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述聚甲基丙烯酸甲酯的分子量为25,000~4000,000g/mol;所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液中采用的溶剂包括苯甲醚、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、丁酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯中的任意一种或两种以上的组合。

12. 由权利要求1-11中任一项所述方法制备的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

13. 如权利要求12所述的石墨烯/聚合物三维泡沫基体于水处理,生物医药,储能器件,抗静电,热管理,导热散热,传感器,电磁屏蔽,吸波,或者催化领域的用途。

石墨烯/聚合物三维泡沫基体、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体,尤其涉及一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体、其制备方法及应用,属于石墨烯泡沫复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 三维石墨烯是基于二维的石墨烯片通过空间交联形成的三维网状结构,除了具有二维石墨烯的固有性能外,三维石墨在空间导热,导电以及宏量高质量制备方面具有独特的优势。2011年,沈阳金属所成会明小组制得以泡沫镍为模板的三维石墨烯,这种三维石墨烯与硅橡胶复合体系显示了优异的导电性和力学性质。之后,三维石墨烯引起了广泛的兴趣和关注。目前,三维石墨烯多以泡沫镍为模板制备,以泡沫镍为模板,化学气相沉积(CVD)生长的三维石墨烯作为超级电容器的电极,可以提高电容器的能量密度和功率密度;作为气体传感通道,有着ppb级的灵敏度;作为电化学电极,可以体现出高的电催化活性和低于 10^{-9} mol浓度电化学检测能力。

[0003] 然而,利用化学气相沉积(CVD)法在泡沫金属上生长的3D石墨烯,去掉催化剂支撑后,其本身的机械性能很差,在干燥的过程中会产生石墨烯层间堆积的现象,从而导致体积收缩、垮塌。进一步地,在与其他材料复合时3D石墨烯在无支撑情况下很容易产生不可逆形变、破损等,力学强度较差,往往不能发挥三维石墨烯的优异性能和应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备方法,以克服现有技术中的不足。

[0005] 本发明的又一目的在于提供根据前述方法得到的石墨烯/聚合物三维泡沫基体及其用途。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 本发明实施例提供了一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备方法,包括:

[0008] 采用化学气相沉积法(CVD)在泡沫金属催化剂上生长石墨烯,形成三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物;

[0009] 通过模板置换法将所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物中的泡沫金属催化剂骨架置换为聚合物,获得柔性的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0010] 作为优选实施方案之一,该制备方法包括:

[0011] 于所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物的表面及孔隙结构中分别形成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)保护层和填充层;

[0012] 以刻蚀剂去除所述复合物中的泡沫金属催化剂骨架,形成包含骨架空位以及聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层的三维骨架结构;

[0013] 以及,以聚合物填充所述三维骨架结构中的骨架空位,再去除所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,获得所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0014] 本发明的一些实施例还提供了由前述任一种方法制备的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0015] 进一步的,所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体包括聚合物骨架和至少覆盖在所述聚合物骨架表面的、具有三维多孔结构的石墨烯组成。

[0016] 进一步的,所述三维多孔结构所含孔洞的孔径为 $1\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$,孔隙率为80%-99.9%。

[0017] 本发明的一些实施例还提供了所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体的用途,例如在制备水处理试剂或装置,生物医药,储能器件,抗静电材料,热管理材料或装置,导热散热材料或装置,传感器,电磁屏蔽材料或装置,吸波材料或装置,或者催化材料中的应用。

[0018] 相应的,本发明提供了一种电极,其包含所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0019] 相应的,本发明还提供了一种复合体系,其包含所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0020] 本发明首先采用CVD法在泡沫金属催化剂载体表面生长石墨烯,制备形成三维石墨烯/催化剂模板复合体系,然后通过模板置换法将该复合体系中的金属催化剂骨架置换为弹性聚合物,从而形成了柔性的三维石墨烯/聚合物泡沫基体。该制备方法克服了传统制备方法中去掉催化剂支撑后,因三维石墨烯本身的机械性能很差,在干燥的过程中容易产生石墨烯层间堆垛,导致体积收缩、垮塌等缺陷,并且还可克服三维石墨烯在与其他材料复合时,在无支撑情况下容易产生不可逆形变、破损等,力学强度较差,无法发挥三维石墨烯的优异性能和应用价值等问题。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点包括:提供的石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备工艺简单,易于实施,成本低,产率高,而且所获的石墨烯/聚合物三维泡沫基体有优异的导电、导热性能和力学强度,可以作为电极、复合体系等在水处理、生物医药、储能器件、抗静电、热管理、导热散热、传感器、电磁屏蔽,吸波和催化等方面有广泛的应用前景。

附图说明

[0022] 图1为本发明一典型实施例中的一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0023] 鉴于现有技术中的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案。如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0024] 本发明实施例的一个方面提供的一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备方法包括:

[0025] 采用化学气相沉积法(CVD)引入碳源,在泡沫金属催化剂上生长石墨烯,形成三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物;

[0026] 通过模板置换法将所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物中的泡沫金属催化剂骨架置换为聚合物,获得柔性的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0027] 作为优选方案之一,所述制备方法具体包括:

[0028] 于所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物的表面及孔隙结构中分别形成聚甲基

丙烯酸甲酯 (PMMA) 保护层和填充层;

[0029] 以刻蚀剂去除所述复合物中的泡沫金属催化剂骨架,形成包含骨架空位以及聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层的三维骨架结构;

[0030] 以及,以聚合物填充所述三维骨架结构中的骨架空位,再去除所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,获得所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0031] 更具体的,所述制备方法包括:以聚甲基丙烯酸甲酯溶液涂覆所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物的表面和孔隙结构,之后干燥,从而形成所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层。

[0032] 在一些实施案例中,所述聚合物包括聚酰亚胺、聚氨酯、硅橡胶、丁苯橡胶、丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0033] 优选的,所述泡沫金属催化剂为具有三维结构的过渡金属催化剂。

[0034] 更优选的,所述泡沫金属催化剂包含有铜、镍、铁、钴、铂中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0035] 在一些实施例中,所述化学气相沉积法中引入的碳源包括固相碳源、液相碳源或气相碳源。

[0036] 更优选的,所述固相碳源包括聚合物、糖类、无定形碳中的任意一种或两种以上的组合。

[0037] 进一步的,所述聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙二醇、聚二甲基硅氧烷等聚合物中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0038] 所述糖类包括葡萄糖、蔗糖、果糖、纤维素中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0039] 在一些实施例中,所述液相碳源包括甲醇、乙醇、丙醇、芳香烃中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0040] 在一些实施例中,所述气相碳源包括甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烷、一氧化碳、二氧化碳中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0041] 优选的,所述化学气相沉积法的条件包括:生长温度为400~1200℃,生长时间为30s~2h,生长压力为1torr~800torr,生长气氛包括氢气和/或氩气。

[0042] 进一步的,所述制备方法包括:采用所述化学气相沉积法生长形成的石墨烯的层数为1~20层。

[0043] 进一步的,所述制备方法包括:在外界辅助条件下,利用化学气相沉积法生长形成所述三维石墨烯,所述外界辅助条件包括微波、等离子体条件中的任意一种。

[0044] 作为优选方案之一,所述刻蚀剂包括硫酸、盐酸、硝酸、氯化铁、硝酸铁,过硫酸铵和Marble试剂(例如,CuSO₄:HCl:H₂O=1g:10ml:10ml)中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0045] 作为优选方案之一,所述刻蚀剂的浓度为0.05-6mol/L。

[0046] 作为优选方案之一,所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液的浓度为1~10wt%。

[0047] 作为优选方案之一,所述聚甲基丙烯酸甲酯的分子量为25,000~4000,000g/mol。

[0048] 作为优选方案之一,所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液中采用的溶剂包括苯甲醚、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、丁酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0049] 在一些较佳实施方案中,所述制备方法还具体包括:将所述三维骨架结构于呈流体状的聚合物中充分浸渍,之后取出并使填充入所述三维骨架结构的骨架空位的聚合物固化,之后除去所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,形成所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0050] 其中,所述流体状的聚合物可以是熔融态的聚合物。

[0051] 在一些较佳实施方案中,所述制备方法还具体包括:在抽真空、加压或常压条件下,以聚合物填充所述三维骨架结构的骨架空位,之后除去所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层和填充层,从而获得所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0052] 请参阅图1所示,本发明的一典型实施案例中一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体的制备方法包括:首先,在泡沫金属催化剂上采用化学气相沉积法(CVD)引入碳源,形成三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物,然后用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)将生长石墨烯的泡沫金属催化剂保护,即于所述三维石墨烯/泡沫金属催化剂复合物表面形成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)保护层。而后用刻蚀剂进行刻蚀,去除所述复合物中的泡沫金属催化剂,形成包含骨架空位的三维骨架结构,最后再以聚合物填充所述三维金属催化剂留下的骨架空位,之后除去所述聚甲基丙烯酸甲酯保护层,从而获得所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0053] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种石墨烯/聚合物三维泡沫基体。该石墨烯/聚合物三维泡沫基体主要由聚合物骨架和至少覆盖在聚合物骨架表面的、具有三维多孔结构的石墨烯组成。换言之,也可以认为,该石墨烯/聚合物三维泡沫基体主要由具有三维骨架的石墨烯和填充在该三维骨架内的聚合物组成。

[0054] 进一步的,所述三维多孔结构所含孔洞的孔径为 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,孔隙率为80%~99.9%。

[0055] 本发明的另一个方面还提供了所述石墨烯/聚合物三维泡沫基体的用途,例如可作为高力学强度的柔性多孔电极于水处理,生物医药,储能器件,抗静电,热管理,导热散热,传感器,电磁屏蔽,吸波,或者催化等领域广泛应用。

[0056] 相应的,本发明实施例还提供了一种复合体系,其包含所述的石墨烯/聚合物三维泡沫基体。

[0057] 以下通过若干实施例并结合附图进一步详细说明本发明的技术方案。然而,所选的实施例仅用于说明本发明,而不限制本发明的范围。

[0058] 实施例1:参照图1所示,将泡沫镍置于石英管里,然后放入到管式炉中,将管式炉内温度上升到 1000°C ,并保持10min,此时气氛环境为:甲烷为30sccm,氢气为200sccm,氩气为200sccm,气压为常压。生长完成后将石英管取出冷却至室温,然后将浓度约4wt%PMMA的苯甲醚溶液涂覆于生长石墨烯的泡沫镍表面,烘干,放入1M FeCl_3 /0.1M HCl 溶液中进行刻蚀,并水洗烘干,最后浸泡于聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,抽真空,保持2h后,于 80°C 固化,然后在约 50°C 的丙酮溶液中浸泡约24小时,除去PMMA保护层,干燥形成石墨烯/PDMS三维泡沫基体。该泡沫基体的导电率约为 $1\sim 10\text{S/m}$,导热率约为 1W/mK ,抗张强度约为 $50\sim 100\text{MPa}$ 。

[0059] 实施例2:参照图1所示,将泡沫铜置于石英管里,然后放入到管式炉中,将管式炉

内温度上升到1000℃,并保持10min,此时气氛环境为:甲烷为30sccm,氢气为200sccm,氩气为200sccm,气压保持在10torr。生长完成后将石英管取出冷却至室温,然后将PMMA的苯甲醚溶液涂覆于生长石墨烯的泡沫铜表面,烘干,放入1M FeCl₃/0.1M HCl溶液中进行刻蚀,并水洗烘干,最后浸泡于丁苯橡胶中,抽真空,保持2h后,于80℃固化,然后在约50℃的丙酮溶液中浸泡24小时,除去PMMA保护层,干燥形成石墨烯/丁苯橡胶三维泡沫基体,该泡沫基体的导电率约为1~10S/m,导热率约为2W/mK,抗张强度约为20-50MPa。

[0060] 本发明通过采用CVD法在泡沫金属催化剂载体表面生长石墨烯,制备三维石墨烯/催化剂模板复合体系,然后通过模板置换法将金属催化剂骨架置换为弹性聚合物骨架形成柔性的三维石墨烯/聚合物泡沫基体,不仅克服了传统制备方法中去除催化剂支撑后,因三维石墨烯本身的机械性能很差,在干燥的过程中容易产生石墨烯层间堆垛,导致体积收缩、垮塌等缺陷,并且还可克服三维石墨烯在与其他材料复合时,在无支撑情况下容易产生不可逆形变、破损等,力学强度较差,无法发挥三维石墨烯的优异性能和应用价值等问题。同时,本发明提供的石墨烯/聚合物三维泡沫基体具有优异的导电、导热和力学强度,可以作为电极、复合体系等在水处理,生物医药,储能器件,抗静电,热管理,导热散热,传感器,电磁屏蔽,吸波和催化等方面有广泛的应用前景。

[0061] 应当理解,以上所述的仅是本发明的一些实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的创造构思的前提下,还可以做出其它变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。

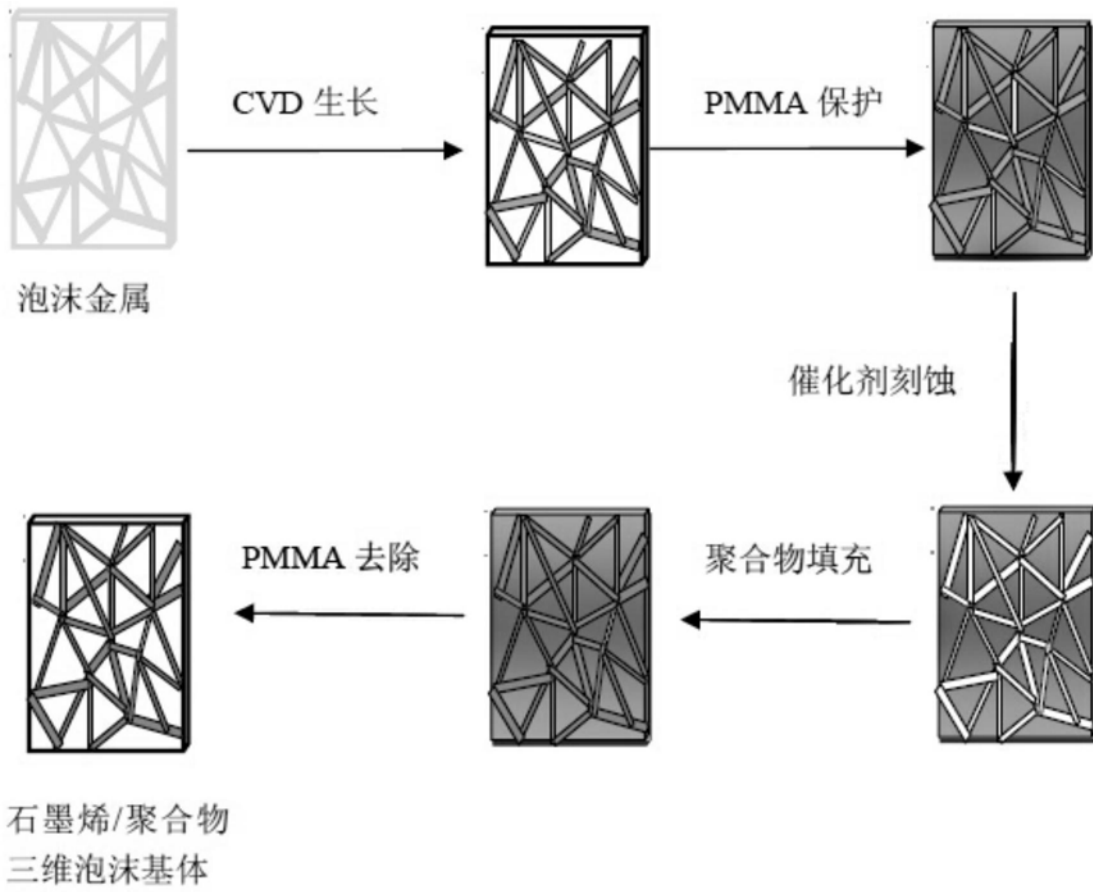


图1