



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112209365 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 202010922969.X

(22) 申请日 2020.09.04

(71) 申请人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东  
路729号

(72) 发明人 罗文 刘家兴 全小倩 黄金

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 陈嘉毅

(51) Int. Cl.

C01B 32/168 (2017.01)

C01B 32/184 (2017.01)

C01B 32/159 (2017.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于碳纳米管-石墨烯复合材料制备领域,公开了一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料及其制备方法和应用。该制备方法包括:S1.将长度为310~600nm的超短碳纳米管与氧化石墨烯通过液相自组装法得到水溶性超短碳纳米管-氧化石墨烯分散液;S2.在步骤S1中加入还原剂硼氢化钠,在反应温度为60~90℃,时间为30~120min的条件下,制备得到水溶性超短碳纳米管-石墨烯复合材料。该方法工艺简单,能够制备相对均一的超短碳纳米管-石墨烯复合材料,可用于电子设备热管理、热能储存领域。



1. 一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 将长度为310~600nm的超短碳纳米管溶液与氧化石墨烯溶液通过液相自组装法得到水溶性超短碳纳米管-氧化石墨烯分散液,所述超短碳纳米管溶液浓度为0.25~2mg/mL,所述氧化石墨烯溶液的浓度为0.25~2mg/mL;

S2. 在步骤S1中加入还原剂硼氢化钠,在温度为60~90℃,时间为30~120min的条件下,制备得到超短碳纳米管-石墨烯复合材料;

步骤S1中所述液相自组装法包括以下步骤,S11. 在0~5℃条件下,分别超声分散所述超短碳纳米管分散液和所述氧化石墨烯分散液;S12. 继续在0~5℃超声条件下将超短碳纳米管分散液逐滴加入氧化石墨烯分散液中;S13. 滴加完毕后,继续超声自组装得到超短碳纳米管-氧化石墨烯复合材料分散液。

2. 如权利要求1所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述超短碳纳米管与所述氧化石墨烯的体积比为1:(0.25~4)。

3. 如权利要求1所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述超短碳纳米管通过将碳纳米管浸泡在发烟硫酸和硝酸的体积比为1:(1~5)溶液中制备得到。

4. 如权利要求1所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述氧化石墨烯通过将石墨置于磷酸和硫酸的体积比为1:(5~10)的溶液中制备得到。

5. 如权利要求3所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述发烟硫酸中的三氧化硫的含量为15~30%。

6. 如权利要求1所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯与所述硼氢化钠的质量比为1:(5~60)。

7. 如权利要求1所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管为多壁碳纳米管或者单壁碳纳米管的一种。

8. 如权利要求7所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述单壁碳纳米管的外径为1~2nm,所述多壁碳纳米管的外径为6~50nm。

9. 如权利要求1~8任一项所述的制备方法得到的超短碳纳米管-石墨烯复合材料。

10. 如权利要求9所述的超短碳纳米管-石墨烯复合材料在电子设备热管理、热能储存领域中的应用。

## 一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合碳材料领域,更具体地,涉及一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管是由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管,层与层之间保持固定的距离,约0.34nm,直径一般为2~20nm,长度在微米级,具有高表面积、高导电性和导热性等优良性能。

[0003] 石墨烯是由碳原子以 $sp^2$ 杂化连接所形成的具有蜂巢结构的单原子层,目前是世界上最新的二维材料,厚度仅为0.34nm,具有优良的机械性能,以及高表面积、高导电性、高柔韧性和导热性等优良性能。

[0004] 由于这些优良的性能,碳纳米管和石墨烯受到了人们广泛的重视。为了更加充分地发挥两种材料的优点,人们采用合适的方法将两者结合起来,形成了碳纳米管-石墨烯复合材料,通过协同作用,发挥出比单一材料更优异的性能。

[0005] 然而,由于碳纳米管的高长径比使得石墨烯片层之间的距离过大,导致石墨烯和碳纳米管容易脱落分离,复合材料的结构稳定性较差,性能难以长期保持。所以,碳纳米管-石墨烯复合材料的应用仍有所限制。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种尺寸相对均一的超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料的应用。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] S1.将长度为310~600nm的超短碳纳米管溶液与氧化石墨烯溶液通过液相自组装法得到水溶性超短碳纳米管-氧化石墨烯分散液,所述碳纳米管溶液浓度为0.25~2mg/mL,所述氧化石墨烯溶液的浓度为0.25~2mg/mL;

[0012] S2.在步骤S1中加入还原剂硼氢化钠,在温度为60~90℃,时间为30~120min的条件下,制备得到水溶性超短碳纳米管-石墨烯复合材料;

[0013] 步骤S1中所述液相自组装法包括以下步骤,S11.在0~5℃条件下,分别超声分散所述超短碳纳米管分散液和所述氧化石墨烯分散液;S12.继续在0~5℃超声条件下将超短碳纳米管分散液逐滴加入氧化石墨烯分散液中;S13.滴加完毕后,继续超声自组装得到超短碳纳米管-氧化石墨烯复合材料分散液。

[0014] 所述超声自组装的条件为:超声功率为30~60千瓦,反应时间为30~120min。

[0015] 发明人制备得到的尺寸相对均一的超短碳纳米管通过液相自组装法将超短碳纳

米管穿插于石墨烯片层间,进一步提高了复合材料的稳定性,通过超短碳纳米管和石墨烯之间的协同作用,提高了复合材料的导热性。

[0016] 优选地,所述超短碳纳米管分散液与所述氧化石墨烯分散液的体积比为1:(0.25~4)。

[0017] 优选地,步骤S1中所述超短碳纳米管通过将碳纳米管浸泡在发烟硫酸和硝酸的体积比为1:(1~5)溶液中制备得到。

[0018] 优选地,步骤S1中所述氧化石墨烯通过将石墨置于磷酸和硫酸的体积比为1:(5~10)的溶液中制备得到。

[0019] 优选地,所述发烟硫酸中的三氧化硫的含量为15~30%,当三氧化硫的含量低于15%时,不能够形成310~600nm超短碳纳米管,当三氧化硫的含量高于30%时,危险系数提高,考虑到安全因素,所以控制三氧化硫含量低于30%。

[0020] 优选地,所述氧化石墨烯与所述硼氢化钠的质量比为1:(5~60)。

[0021] 优选地,所述碳纳米管为多壁碳纳米管或者单壁碳纳米管的一种。

[0022] 优选地,所述单壁碳纳米管的外径为1~2nm,所述多壁碳纳米管的外径为6~50nm,单壁碳纳米管外径过小,作用力不大,无法维持长时间的使用,外径过大不容易处理,制备所需的时间成本过大。

[0023] 通过上述制备方法得到的超短碳纳米管-石墨烯复合材料。

[0024] 一种超短碳纳米管-石墨烯复合材料在电子设备热管理、热能储存领域中的应用。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] 本发明采用长度在310~600nm的碳纳米管与氧化石墨烯通过液相自组装法制备得到一种相对均一的超短碳纳米管-氧化石墨烯复合材料,超短碳纳米管穿插在石墨烯片层之间,增强了分子间相互作用力,能够保持长期稳定,可以应用于对复合材料的稳定性要求高的场景。

## 附图说明

[0027] 图1超短碳纳米管-石墨烯复合材料的分散液图。

[0028] 图2超短碳纳米管的扫描电镜图。

[0029] 图3超短碳纳米管的透射电镜图。

[0030] 图4超短碳纳米管-石墨烯复合材料的透射电镜图。

## 具体实施方式

[0031] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范畴。

[0032] 本实施例用到的超短碳纳米管和氧化石墨烯均通过以下方法制备得到。

[0033] 首先将0.5g的单壁碳纳米管浸泡在发烟硫酸(15%SO<sub>3</sub>)中12h,然后高速搅拌24h后静置沉淀,经去离子水多次冲洗后真空干燥;取0.25g干燥样品分散在100mL的发烟硫酸(15%SO<sub>3</sub>)中,再缓慢加入100mL发烟硫酸(15%SO<sub>3</sub>)和60%硝酸体积比为1:1的混合酸,冰浴

搅拌12小时,然后升温至65℃搅拌2h,向分散液中加入0.6L的去离子水。同时,利用外部冰浴快速降温至室温,然后真空抽滤;将滤饼搅拌溶于甲醇和乙醚的混合液中,然后再加入乙醚调节pH至中性,将滤饼真空抽滤和干燥。取一定量超短碳纳米管放入含有去离子水的烧杯中,经过超声和离心分散除去下层沉淀后,得到1mg/mL的均匀的超短碳纳米管分散液。

[0034] 其次将400mL浓磷酸和浓硫酸体积比为1:7的混合酸加入含有3g石墨的烧杯中,然后在冰浴条件下缓慢加入18g的高锰酸钾,边加入边搅拌使其混合均匀,然后将混合溶液移至50℃水浴条件下搅拌反应24h。反应结束后,混合液冷却至室温,随后缓慢倾倒在5mL30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与400mL水混合制得的冰块里,当混合液变成金黄色后,用滤网过滤后静置并去除上清浓酸液,再用去离子水清洗并离心10min后去除上层液体,反复清洗离心直到洗出液的pH为7,然后真空抽滤并干燥得到氧化石墨。称取制得的氧化石墨放入含有去离子水的烧杯中,经过超声和离心分散除去下层沉淀后,得到1mg/mL的均匀的氧化石墨烯分散液。

[0035] 实施例1

[0036] 步骤S1,量取50mL上述制备好的超短碳纳米管分散液和25mL氧化石墨烯分散液(体积比为1:0.5),分别放入两个烧杯中,在冰浴条件下,对它们进行超声分散60min;然后保持冰浴条件超声,将超短碳纳米管分散液缓慢滴加入氧化石墨烯分散液中,滴加完毕后,继续超声60min,得到超短碳纳米管-氧化还原石墨烯复合材料溶液。

[0037] 步骤S2,将步骤S1中超短碳纳米管-氧化还原石墨烯复合材料溶液加入一定量NaOH将pH值调至9,然后加入1g NaBH<sub>4</sub>搅拌使其分散均匀,然后在氮气保护下60℃进行可控还原反应1.5h,产物经过去离子水多次洗涤和PTFE抽滤后,在常温下真空干燥48小时,得到超短碳纳米管-石墨烯复合材料。

[0038] 由上述制备的超短碳纳米管-石墨烯复合材料导热率高,可以用于电子设备热管理和热能储存领域。

[0039] 实施例2-5的制备方法基本同实施例1,原料配比如表1

[0040] 表1

反应条件	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
发烟硫酸 (SO <sub>3</sub> 含量)	15%	30%	15%	15%
发烟硫酸和硝酸的体积比	1:1	1:1	1:1	1:5
浓磷酸和浓硫酸体积比	1:7	1:7	1:7	1:7
超短碳纳米管分散液和氧化石墨烯分散液体积比	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5
反应温度和反应时间	60 °C, 1.5 h			

[0041] 表2

反应条件	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
发烟硫酸 (SO <sub>3</sub> 含量)	15%	15%	15%	15%	15%	15%
发烟硫酸 和硝酸的 体积比	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
浓磷酸和 浓硫酸体 积比	1:5	1:10	1:7	1:7	1:7	1:7
超短碳纳 米管分散 液和氧化 石墨烯分 散液体积 比	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5
反应温度 和反应时 间	60 °C, 1.5 h	60 °C, 1.5 h	60 °C, 30 min	90 °C, 30 min	90 °C, 2 h	60 °C, 2 h

[0043]

[0044] 由上述实施例1和实施例3制备的超短碳纳米管-石墨烯复合材料做SEM和TEM表征,从图2和图3看,制备的产品相对均一性好,碳纳米管的尺寸在310~600nm之间,有利于提高结构稳定性。

[0045] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

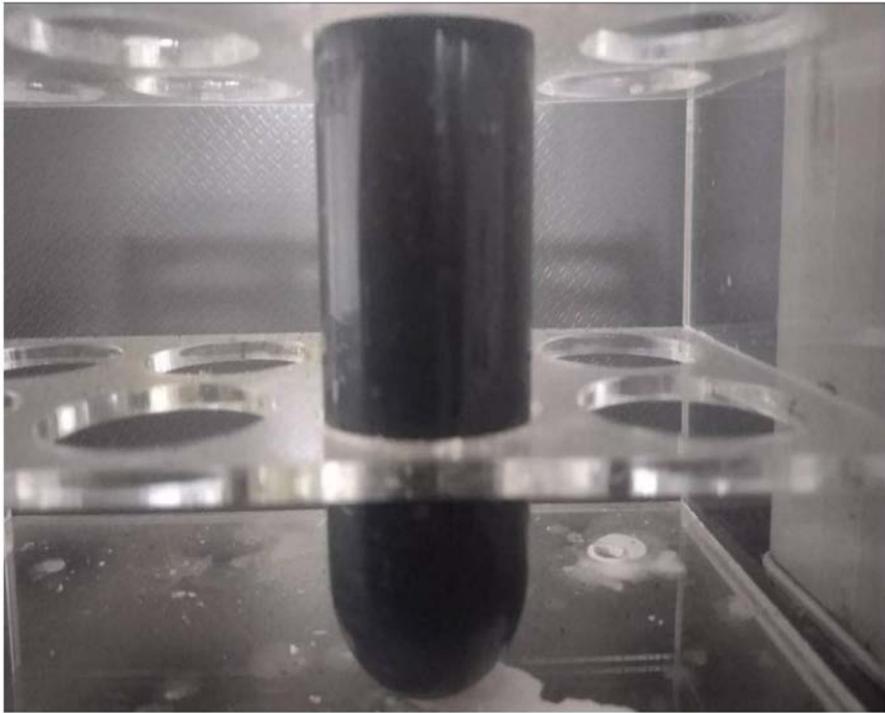


图1

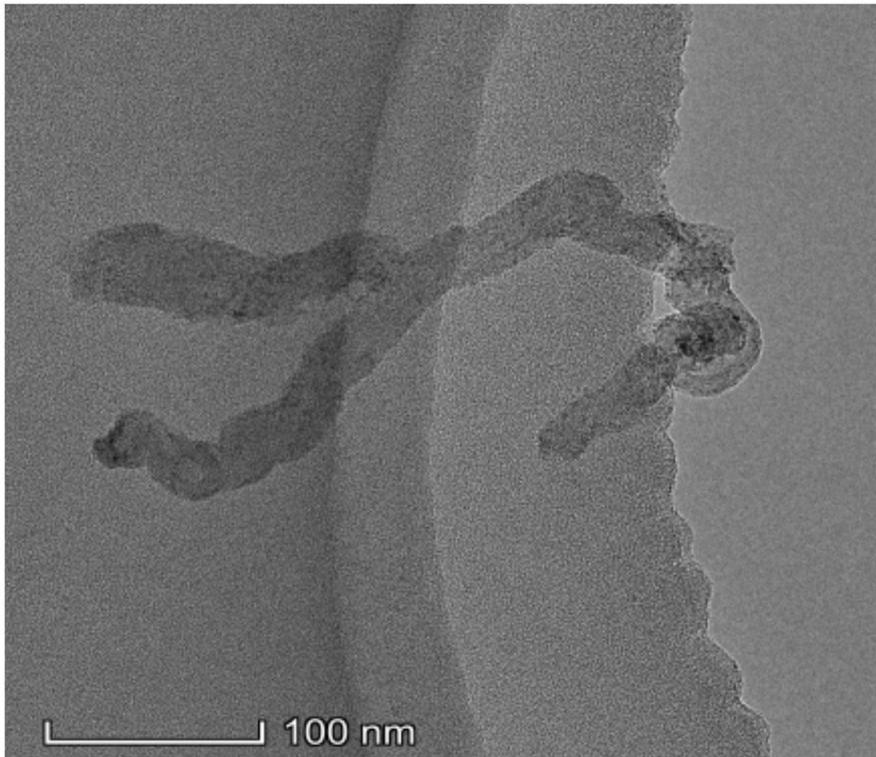


图2

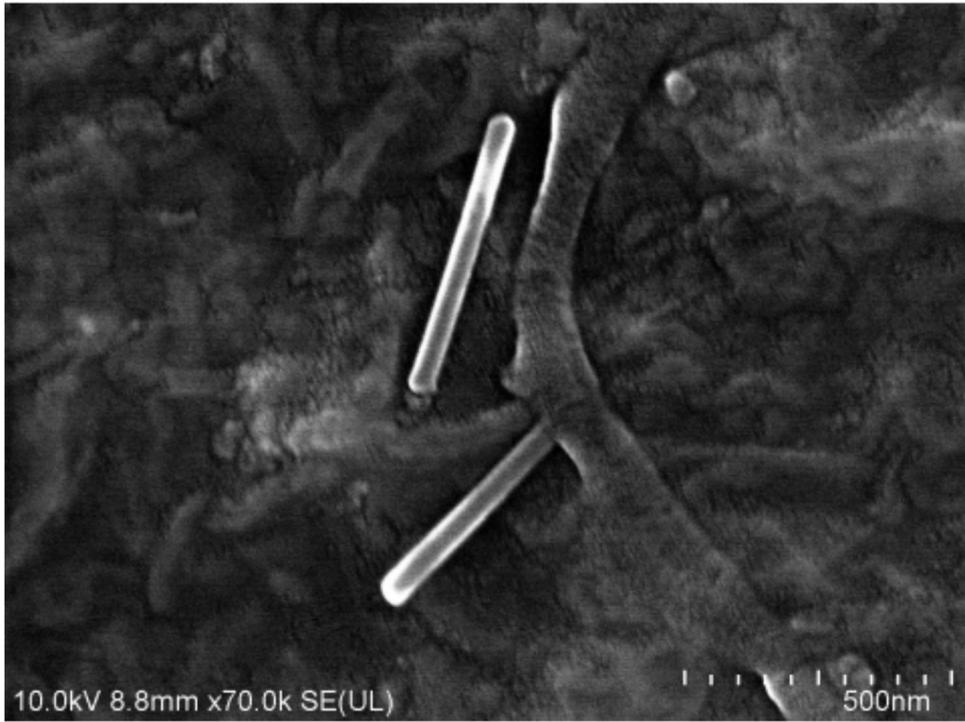


图3

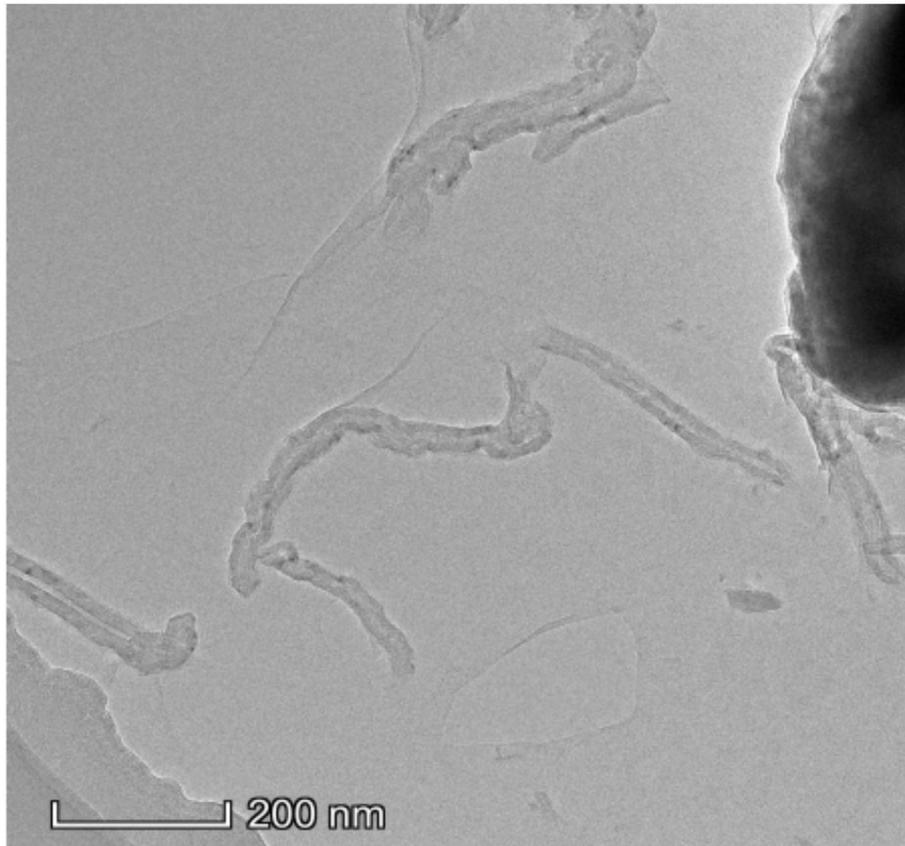


图4