



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111847430 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(21) 申请号 202010682802.0

(22) 申请日 2020.07.15

(71) 申请人 广东墨睿科技有限公司

地址 523600 广东省东莞市道滘镇万道路2  
号华科城创新岛产业孵化园内第12栋  
02-04号房屋

(72) 发明人 蔡金明 戴东方 萧文秋 周燕

(74) 专利代理机构 东莞科强知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44450

代理人 李林学

(51) Int.Cl.

C01B 32/184 (2017.01)

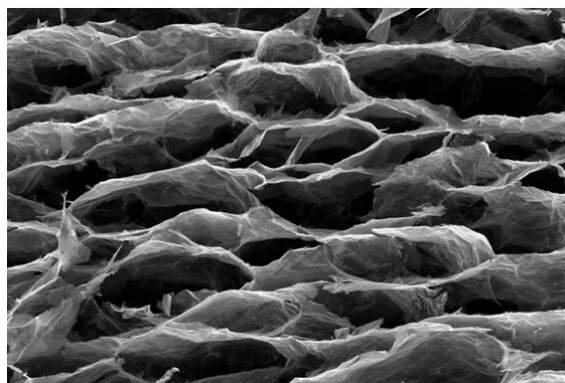
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

### (54) 发明名称

一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法

### (57) 摘要

本发明涉及石墨烯技术领域,一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,包括以下步骤:a、在碱性溶液中加入一定量的氧化石墨,机械搅拌0.5-6 h,配置成浓度为2mg/ml~10mg/ml的分散性良好的氧化石墨烯溶液;b、将步骤a所制得的氧化石墨烯溶液的温度调至水的冰点到沸点之间,加入还原剂,磁力搅拌0.5~2h,倒入反应釜并密封后,放入烘箱中进行水热反应,得到石墨烯水凝胶;c、将步骤b所制得的石墨烯水凝胶,用2%~20%的乙醇溶液进行多次醇洗,冷冻干燥后即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。这种石墨烯气凝胶密度低、机械强度高,且交联孔均匀,电导率高,回弹性好,具有重大应用价值。



1. 一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

a、在碱性溶液中加入一定量的氧化石墨,机械搅拌0.5-6 h,配置成浓度为2mg/ml - 10mg/ml的分散性良好的氧化石墨烯溶液;

b、将步骤a所制得的氧化石墨烯溶液的温度调至水的冰点到沸点之间,加入还原剂,磁力搅拌0.5 - 2h,倒入反应釜并密封后,放入烘箱中进行水热反应,得到石墨烯水凝胶;

c、将步骤b所制得的石墨烯水凝胶,用2% - 20%的乙醇溶液进行多次醇洗,冷冻干燥后即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

2. 如权利要求1所述的一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤c所述干燥方法采用超临界干燥,具体包括:采用乙醇或者氨水对石墨烯水凝胶中存在的溶剂水以及可溶性反应物、反应产物进行溶剂置换,冷冻后,采用超临界乙醇或者超临界氨水方式对其进行干燥。

3. 如权利要求2所述的一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于:所述冷冻为定向冷冻或非定向冷冻,冷冻温度为-10℃——液氮温度,干燥时间20 - 60h,干燥真空度0.1- 50000Pa。

4. 如权利要求1所述的一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤b中所述还原剂采用L-抗坏血酸、糖类物质、氨水、柠檬酸钠、硼氢化钠,氢碘酸、硫酸氢钠、乙二胺中的一种。

5. 如权利要求1所述的一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤b中所述的还原剂与氧化石墨烯的质量比为1 :1 - 50 :1。

6. 如权利要求1所述的一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤b中所述的水热反应其温度为85℃ - 180℃,时间为1.5 - 24h。

7. 一种高强度高回弹石墨烯气凝胶,其特征在于:所述石墨烯气凝胶是一种由二维石墨烯相互交联形成的三维网络结构的无机导电气凝胶;所述石墨烯气凝胶的孔径为1nm - 200μm,孔隙率75 - 95%,密度2 - 50mg/cm<sup>3</sup>,压缩率0 - 98%,电导率1 - 4000S/m,比表面积100 - 600m<sup>2</sup>/g,应力0 - 60KPa。

## 一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯技术领域,特别涉及一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 气凝胶于1931 年被 Kistler首次提出,它是一种超低密度、大孔体积、高比表面积纳米多孔固态材料,这些特征都归因其纳米颗粒相连所构成的三维网状结构,一般来说,气凝胶首先通过溶胶凝胶过程制得湿凝胶,然后经溶剂交换过程除去网络空隙中表面张力较大的溶剂,最后利用特殊干燥法(如超临界CO<sub>2</sub>干燥、冷冻干燥)来制得气凝胶。

[0003] 石墨烯具有优异的物化性能,独特的结构使其能耐酸耐碱;独特的热性能,导热性能优异,其导热系数比其他材料高一倍以上;独特的电学和光学性能,很高的电子迁移率及良好的透明性,优异的力学性能,杨氏模量可达1TPa,理论的比表面积能达到2600m<sup>2</sup>/g;独特和优异的性能,使得石墨烯在许多领域都具有广阔的潜在应用前景;但是石墨烯往往会因受到 $\pi$ - $\pi$ 相互作用而团聚、堆积,导致比表面积缩小,电阻增大,性能大幅降低,从而限制了其应用前景。

[0004] 解决这一问题最有效的办法之一就是将其石墨烯片进行自组装,使其具备三维网络结构,即石墨烯气凝胶(GA);石墨烯气凝胶继承了石墨烯和气凝胶高比表面积、高孔隙率、高电导率以及良好的热导率和机械强度等特性;石墨烯气凝胶虽然具有独特的特性,例如超低密度,超弹性和多功能性,然而,开发具有超低密度的超弹性和抗疲劳的石墨烯气凝胶是一个巨大的挑战,因为在降低气凝胶密度的同时提高机械性能通常是矛盾的。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,解决传统石墨烯气凝胶低密度与机械性能无法同时兼顾的技术问题,提供了一种工艺简单,绿色环保,同时兼具高强度与高回弹性能,且具备极高电导率的石墨烯气凝胶的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案是这样的:

一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶的制备方法,包括以下步骤:

a、在碱性溶液中加入一定量的氧化石墨,机械搅拌0.5-6 h,配置成浓度为2mg/ml - 10mg/ml的分散性良好的氧化石墨烯溶液;

b、将步骤a所制得的氧化石墨烯溶液的温度调至水的冰点到沸点之间,加入还原剂,磁力搅拌0.5 - 2h,倒入反应釜并密封后,放入烘箱中进行水热反应,得到石墨烯水凝胶;

c、将步骤b所制得的石墨烯水凝胶,用2% -20%的乙醇溶液进行多次醇洗,冷冻干燥后即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

[0007] 作为优选,步骤c所述干燥方法采用超临界干燥,具体包括:采用乙醇或者氨水对石墨烯水凝胶中存在的溶剂水以及可溶性反应物、反应产物进行溶剂置换,冷冻后,采用超临界乙醇或者超临界氨水方式对其进行干燥。

[0008] 作为优选,所述冷冻为定向冷冻或非定向冷冻,冷冻温度为 $-10^{\circ}\text{C}$ ——液氮温度,干燥时间20 -60h,干燥真空度0.1- 50000Pa。

[0009] 作为优选,步骤b中所述还原剂采用L-抗坏血酸、糖类物质、氨水、柠檬酸钠、硼氢化钠,氢碘酸、硫酸氢钠、乙二胺中的一种。

[0010] 作为优选,步骤b中所述的还原剂与氧化石墨烯的质量比为1 :1 - 50 :1。

[0011] 作为优选,步骤b中所述的水热反应其温度为 $85^{\circ}\text{C}$  - $180^{\circ}\text{C}$ ,时间为1.5 -24h。

[0012] 一种高强度高回弹石墨烯气凝胶,所述石墨烯气凝胶是一种由二维石墨烯相互交联形成的三维网络结构的无机导电气凝胶;所述石墨烯气凝胶的孔径为1nm -200 $\mu\text{m}$ ,孔隙率75 - 95%,密度2 - 50mg/cm<sup>3</sup>,压缩率0 -90%,电导率1 -1000S/m,比表面积100 - 800m<sup>2</sup>/g,应力0 -60KPa。

[0013] 本发明的有益效果是:本发明提出了一种高强度高回弹的石墨烯气凝胶及其制备方法,该方法采用了碱分散的氧化石墨烯制备石墨烯气凝胶,不仅可以实现低密度和高机械性能,且可同时兼具高度有序的网络结构和高电导率,克服了传统石墨烯气凝胶低密度与机械性能无法同时兼顾的技术问题,因此,该方法所制备出来的高强度高回弹的石墨烯气凝胶可广泛用于溶剂吸附,气敏传感等领域。

## 附图说明

[0014] 图1为实施例2所制备的石墨烯气凝胶的SEM图。

[0015] 图2为实施例3所制备的气凝胶的不同应力-应变曲线图。

[0016] 图3为实施例4所制备的气凝胶得50%应变500次循环的应力应变曲线图。

## 具体实施方式

[0017] 实施例1:

用改进Hummers法制备氧化石墨烯:将2g鳞片石墨与50ml浓硫酸混合,冰水浴搅拌30min形成悬浮液;把烧杯转移到 $40^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,每次加入1g高锰酸钾,总共加入4g,每隔15min加1次,添加高锰酸钾完毕后继续在 $40^{\circ}\text{C}$ 的条件下中温反应24h;中温反应结束后把烧杯转移到 $98^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,不停的搅拌,保持溶液温度在 $98^{\circ}\text{C}$ ;然后加入双氧水直到没有气体产生(即气泡不再逸出),之后用5% 盐酸酸洗2次、去离子水水洗至pH=7,冷冻干燥后可得到氧化石墨粉末。

[0018] 将200mg氧化石墨烯粉末与100ml的去离子水混合,机械搅拌0.5 h,配置浓度为2mg/ml的氧化石墨烯溶液,调节pH为12;在溶液中加入L-抗坏血酸600mg,搅拌1h后,把该溶液倒入反应釜中, $85^{\circ}\text{C}$ 反应6h,用10%乙醇进行溶剂置换3天,每天换两次乙醇溶液,溶剂置换结束后,在 $-20^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻,在干燥真空度1000 Pa条件下干燥20h,即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

[0019] 实施例2:

用改进Hummers法制备氧化石墨烯:将2g鳞片石墨与50ml浓硫酸混合,冰水浴搅拌30min形成悬浮液;再把烧杯转移到 $40^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,每次加入1g高锰酸钾,总共需加入4g,每隔15min加1次,添加高锰酸钾完毕后继续在 $40^{\circ}\text{C}$ 的条件下中温反应24h;中温反应结束后把烧杯转移到 $98^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,不停的搅拌,保持溶液温度在 $98^{\circ}\text{C}$ ,然后加入双氧水直到没

有气体产生(即气泡不再逸出),之后用5% 盐酸酸洗2次、去离子水水洗至pH=7,冷冻干燥后可得到氧化石墨粉末。

[0020] 将200mg氧化石墨粉末与100ml的去离子水混合,机械搅拌0.5 h,配置浓度为2mg/ml的氧化石墨烯溶液,调节pH为12;在溶液中加入2g葡萄糖,搅拌2h后,把该溶液倒入反应釜中,100℃反应6h,用10%乙醇进行溶剂置换3天,每天换两次乙醇溶液,溶剂置换结束后,在-30℃条件下冷冻,在干燥真空度2000 Pa条件下干燥30h,即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

[0021] 如图1所示,为石墨烯气凝胶的SEM图。

[0022] 图中可见,石墨烯气凝胶是一种由二维石墨烯相互交联形成的三维网络结构的无机导电气凝胶,经过碱处理以后水热反应后可形成有序的孔洞结构,孔宽20-30μm,这也是该气凝胶拥有高机械性能的原因之一。

[0023] 经测定,所述石墨烯气凝胶的孔径为1nm - 100μm,孔隙率75 -95%,密度5 -50mg/cm<sup>3</sup>,压缩率0 - 90%,电导率1 -1000S/m,比表面积100 -800m<sup>2</sup>/g,应力0 - 60KPa。

[0024] 实施例3:

用改进Hummers法制备氧化石墨烯:将2g鳞片石墨与50ml浓硫酸混合,冰水浴搅拌30min形成悬浮液;再把烧杯转移到40℃的水浴锅中,加入1g高锰酸钾,总共需加入4g,每隔15min加1次,添加高锰酸钾完毕后继续在40℃的条件下中温反应24h;中温反应结束后把烧杯转移到98℃的水浴锅中,不停的搅拌,保持溶液温度在98℃,然后加入双氧水直到没有气体产生(即气泡不再逸出),之后用5% 盐酸酸洗2次、去离子水水洗至pH=7,冷冻干燥后可得到氧化石墨粉末。

[0025] 将1g氧化石墨烯粉末与100ml的去离子水混合,机械搅拌0.5 h,配置浓度为10mg/ml的氧化石墨烯溶液,调节pH为12;在溶液中加入1g硼氢化钠,搅拌0.5h后,把该溶液倒入反应釜中,120℃反应3h,用10%乙醇进行溶剂置换3天,每天换两次乙醇溶液,溶剂置换结束后,在-20℃条件下冷冻,在干燥真空度1000 Pa条件下干燥60h,即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

[0026] 如图2所示,石墨烯气凝胶的不同应力-应变曲线图。

[0027] 质量仅为12mg的石墨烯气凝胶在70%的应变下,可以承载30KPa的载荷,说明石墨烯气凝胶的优异的力学性能。

[0028] 实施例4:

用改进Hummers法制备氧化石墨:将2g鳞片石墨与50ml浓硫酸混合,冰水浴搅拌30min形成悬浮液;把烧杯转移到40℃的水浴锅中,加入1g高锰酸钾,总共需加入4g,每隔15min加1次,添加高锰酸钾完毕后继续在40℃的条件下中温反应24h;中温反应结束后把烧杯转移到98℃的水浴锅中,不停的搅拌,保持溶液温度在98℃,然后加入双氧水直到没有气体产生(即气泡不再逸出),之后用5% 盐酸酸洗2次、去离子水水洗至pH=7,冷冻干燥后可得到氧化石墨粉末。

[0029] 将400mg氧化石墨烯粉末与100ml的去离子水混合,机械搅拌0.5 h,配置浓度为4mg/ml的氧化石墨烯溶液,调节pH为12;在溶液中加入柠檬酸钠800mg,搅拌1h后,把该溶液倒入反应釜中,180℃反应6h,用氨水进行溶剂置换3天,每天换两次乙醇溶液,溶剂置换结束后,在-50℃条件下冷冻,在干燥真空度50000 Pa条件下干燥20h,即可得到高强度高回弹

的石墨烯气凝胶。

[0030] 如图3所示,石墨烯气凝胶得50%应变500次循环的应力应变曲线图。

[0031] 500次循环后石墨烯气凝胶高度保持95.6%,最大应力保持70.3%,展现出优异的机械性能。

[0032] 实施例5:

用改进Hummers法制备氧化石墨:将2g鳞片石墨与50ml浓硫酸混合,冰水浴搅拌30min形成悬浮液;把烧杯转移到40℃的水浴锅中,加入1g高锰酸钾,总共需加入4g,每隔15min加1g,添加高锰酸钾完毕后继续在40℃的条件下中温反应24h;中温反应结束后把烧杯转移到98℃的水浴锅中,不停的搅拌,保持溶液温度在98℃,然后加入双氧水直到没有气体产生(即气泡不再逸出),之后用5% 盐酸酸洗2次、去离子水水洗至pH=7,冷冻干燥后可得到氧化石墨粉末。

[0033] 将500mg氧化石墨粉末与100ml的去离子水混合,机械搅拌0.5 h,配置浓度为5mg/ml的氧化石墨烯溶液,调节pH为12;在溶液中加入含500mg的乙二胺溶液,搅拌1h后,把该溶液倒入反应釜中,180℃反应6h,用氨水进行溶剂置换3天,每天换两次乙醇溶液,溶剂置换结束后,在-30℃条件下冷冻,在干燥真空度3000 Pa条件下干燥40h,即可得到高强度高回弹的石墨烯气凝胶。

[0034] 以上仅为本发明的优选实施例,依据上述实施例所做的等同置换或推演,均应属于本发明的涵盖范围。

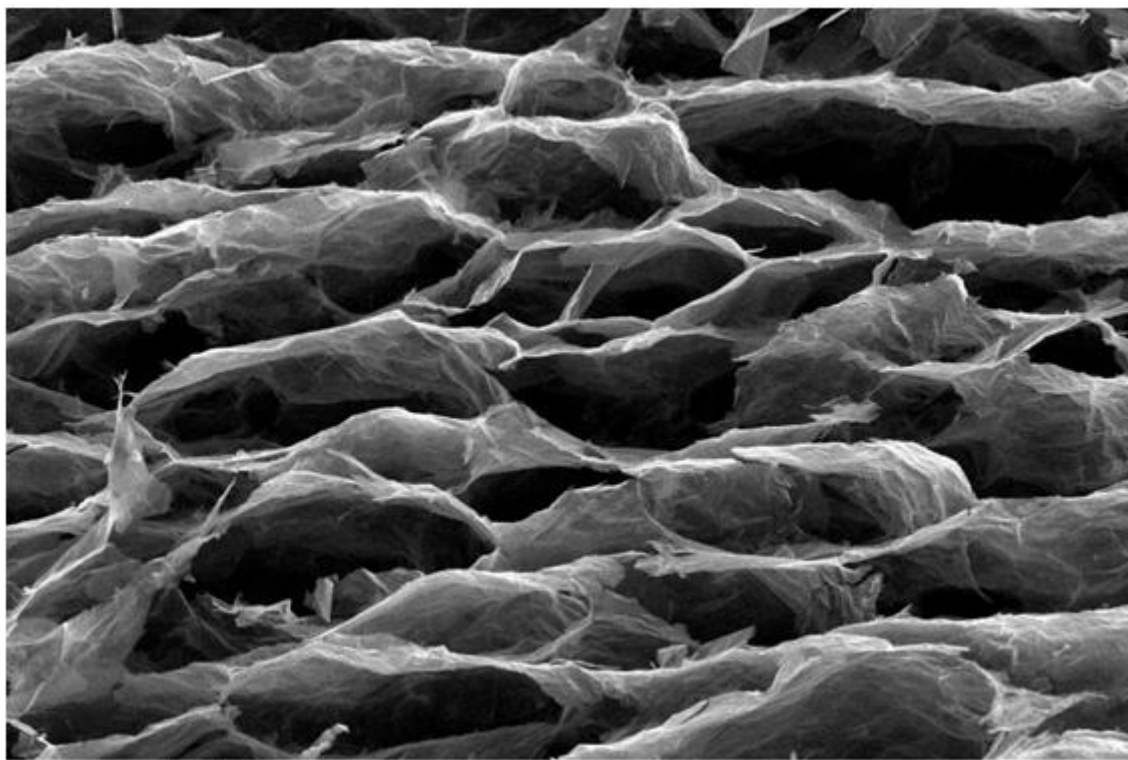


图1

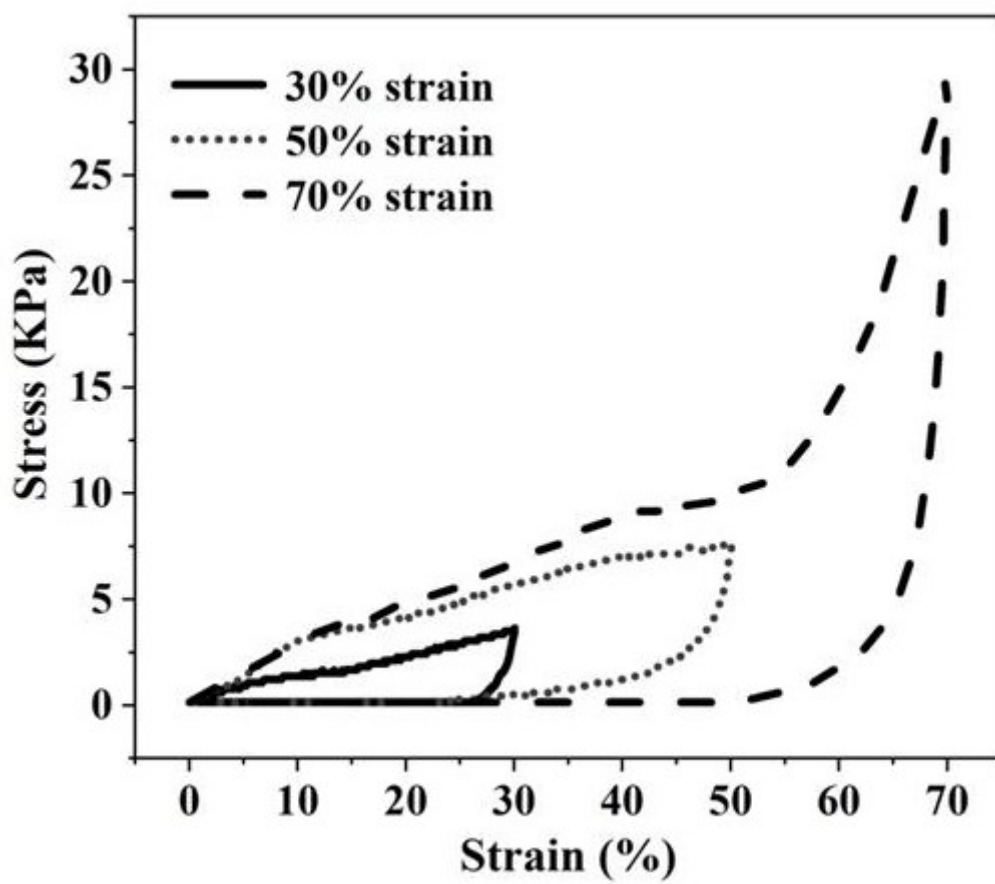


图2



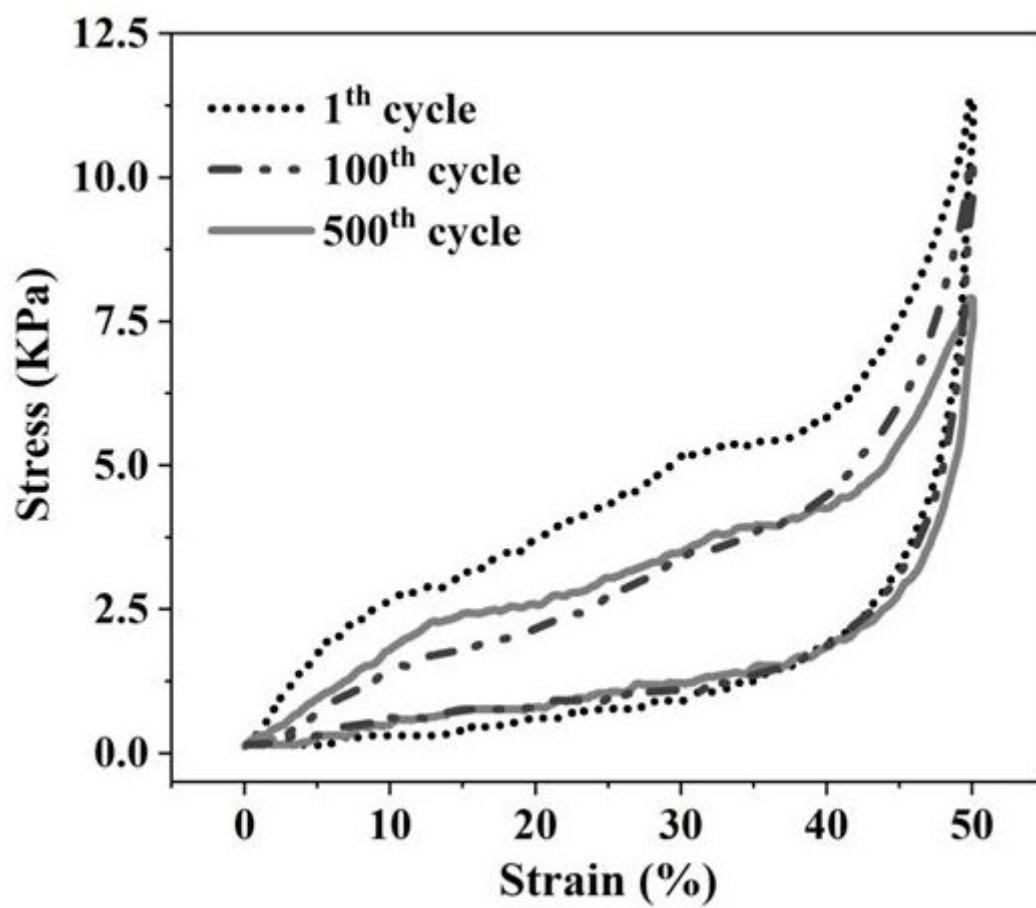


图3