



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104801244 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201510165464. 2

(22) 申请日 2015. 04. 09

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济技术开  
发区白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 陆标

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公  
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

B01J 13/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制  
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维石墨烯—铜纳米线复  
合气凝胶的制备方法。本发明包括以下步骤，首先  
制备铜纳米线，再将铜纳米线和氧化石墨烯溶液  
混合于乙二醇溶液中，加入抗坏血酸作为还原剂，  
通过水热反应制备三维石墨烯—铜纳米线复合水  
凝胶。最后用 0.5wt% 的水合肼溶液洗涤产物水  
凝胶，随后冷冻干燥处理得到三维石墨烯—铜纳  
米线复合气凝胶。所述的三维石墨烯—铜纳米线  
复合气凝胶具有三维多孔结构、压缩性能好、密度  
小、电导率高等优点。

1. 一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 向乙二醇中加入铜纳米线,分散均匀后加入抗坏血酸,分散均匀后加入浓度约为 8mg/ml 的氧化石墨烯水溶液,得到混合溶液;氧化石墨烯在混合溶液中的浓度约为 0.8—1.5mg/ml;抗坏血酸与氧化石墨烯的质量比约为 2:1;铜纳米线在混合溶液中的浓度约为 0.1—0.3mg/ml;

(2) 将步骤 1 得到的混合溶液转移至水热反应釜,在 160℃ 下反应 6h 左右,反应结束后自然降温至室温,得到柱状复合水凝胶;

(3) 将柱状复合水凝胶置于 0.5wt% 的水合肼溶液中浸泡洗涤 24h,且每 8h 更换一次水合肼溶液;

(4) 将步骤 3 处理后的复合水凝胶洗涤干净后,通过冷冻干燥得到三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶。

## 一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,尤其涉及一种简单易行的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯作为一种独特二维纳米材料,具有比表面积大、电子迁移率高、良好的热稳定性和卓越的机械性能,已经广泛应用于电子器件、能源储存、化学催化、环境污染治理等领域。实验室石墨烯的制备一般采用成本低廉、制备工艺简单的氧化还原法,通过制备氧化石墨烯,再经过还原氧化石墨烯作为石墨烯的廉价替代品。近年来,三维石墨烯材料逐渐成为制备功能化石墨烯材料的研究热点。相对于原始石墨烯,三维石墨烯由于其三维多孔结构,具有高的孔隙率、大的比表面积和易回收利用等特点,因此广泛应用于污染物吸附领域。除此之外,良好的压缩性能、较高的电导率、低密度的优点,使其在传感器研究方向上应用具有极大的潜力。但通过水热法制备的三维石墨烯,易坍塌、机械稳定性差,无法满足实际应用中的要求。

[0003] 铜纳米线作为一维金属纳米材料,不仅具有纳米材料的共性还具有其特殊的性能。如:一维方向上卓越电子传输能力,良好的柔韧性和催化性能。本发明采用水热法,构建三维石墨烯—铜纳米线复合水凝胶,再通过冷冻干燥最终得到复合气凝胶,不仅保持了三维石墨烯三维多孔结构,由于铜纳米的加入增强了其压缩性能和机械稳定性,并且提高了其导电性。

### 发明内容

[0004] 针对现有三维石墨烯材料压缩性能差的问题,本发明的目的在于:提供一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制备方法。所述复合气凝胶压缩性能好,且制备方法简单易行、成本低、可重复性高。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0006] (1) 向乙二醇中加入铜纳米线,分散均匀后加入抗坏血酸,分散均匀后加入浓度为 8mg/ml 的氧化石墨烯水溶液,得到混合溶液;氧化石墨烯在混合溶液中的浓度为 0.8—1.5mg/ml;抗坏血酸与氧化石墨烯的质量比为 2:1;铜纳米线在混合溶液中的浓度为 0.1—0.3mg/ml;

[0007] (2) 将步骤 1 得到的混合溶液转移至水热反应釜,在 160℃ 下反应 6h,反应结束后自然降温至室温 (25℃),得到复合水凝胶;

[0008] (3) 将柱状复合水凝胶置于 0.5wt% 的水合肼溶液中浸泡洗涤 24h,且每 8h 更换一次水合肼溶液;

[0009] (4) 将步骤 3 处理后的复合水凝胶洗涤干净后,通过冷冻干燥得到三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶。

[0010] 本发明的有益效果在于：本发明所述方法制备三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶尺寸大小可控、工艺简单易行、原材料丰富、成本低廉、易于推广。所制备的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶具有三维多孔结构，比表面积大、密度小、电导率高等特点。且由于加入铜纳米线，复合气凝胶具有良好的压缩性能和机械稳定性。综上所述，这些特点使得此复合气凝胶在污染物吸附、超级电容器、传感器等领域拥有巨大的应用前景。

#### 附图说明

[0011] 图 1 为本发明制备的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的外观形貌；

[0012] 图 2 为参照 B 反应物配比得到的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的扫描电镜图片；

[0013] 图 3 为参照 C 反应物配比得到的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的扫描电镜图片；

[0014] 图 4 为本发明制备的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的 XRD 图片；

[0015] 图 5 为本发明制备的三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶的压缩测试压缩前、压缩中和压缩后的直观图。

#### 具体实施方式

[0016] 本发明制备一种三维石墨烯—铜纳米线复合气凝胶。石墨烯作为一种特殊的二维纳米材料具有比表面积大、电子迁移率高、良好的热稳定性和机械性能。本发明采用低浓度的氧化石墨烯溶液通过水热反应还原氧化石墨烯自组装形成三维水凝胶结构，并且石墨烯片与片之间形成的  $\pi-\pi$  保证了此结构的稳定性。铜纳米均匀分布在此三维结构中，与石墨烯形成复合气凝胶不仅在结构上提供了支撑的作用，增强了结构的稳定性，而且由于铜纳米线良好的柔韧性和卓越的电子传输能力使得此复合气凝胶的机械和电学性能得到提高。综上所述这种气凝胶具有三维多孔结构，比表面积大、密度小、电导率高，良好的压缩性能和机械稳定性。

[0017] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术解决方案，这些实施例不能理解为是对技术解决方案的限制。

[0018] 以下实施例中的氧化石墨烯的制备方法为：在冰水浴中缓慢将 270ml 浓硫酸 / 磷酸混酸 ( $H_2SO_4:H_3PO_3=9:1, V/V$ ) 滴加至装有 2g 天然石墨粉烧杯中并保持搅拌，随后缓慢加入 12g 高锰酸钾，混合均匀后，将烧杯转移至 50℃ 水浴锅中反应 12h。反应完毕后，将 300ml 冰水加入烧杯中，冷却至室温后，再滴加 5ml 30% 双氧水，得到亮黄色产物。最后将产物分别用盐酸、去离子水离心洗涤，直至  $pH=6$ ，转速为 8000r/min，最后冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0019] 铜纳米线的制备方法为：制备方法按照 Y. Chang 等人在 Langmuir 上公开的方法进行的 (Y. Chang ;M. L. Lye ;H. C. Zeng ;Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires. Langmuir, 2005, 21, 3746-3748.)。具体为：配置 15M 的 NaOH 溶液，取 20ml 加入至单口烧瓶中并水浴加热至 60℃，滴加 1ml 0.1M  $Cu(NO_3)_2$  至 NaOH 溶液中并剧烈搅拌，再依次加入 0.16ml 无水乙二胺、25ul 质量分数为 35% 的  $N_2H_4$  水溶液，搅 45s 后，静置反应 90min。反应完毕后，将烧瓶放置在冰水浴中，冷却至 10℃ 后，在溶液上方悬浮有一层

红棕色的产物,用滴管吸掉溶液,保留上层的红棕色产物,最后用水和乙醇混合溶液离心洗涤红棕色产物,离心转速 6000rpm/min,离心时间 10min,重复洗涤 5 次,真空干燥后得到铜纳米线粉末。

[0020] 实施例 1

[0021] 将所得到氧化石墨加入水中,超声 4h 得到氧化石墨烯水溶液,其中氧化石墨烯溶液浓度为 8mg/ml。取 4 个烧杯(分别标记为 A ~ D 分别)分别加入 18ml、18ml、16.25ml、16.25ml 乙二醇,使得 4 个烧杯中的量相等,按照表 1 所示的配比向烧杯中依次加入铜纳米线、抗坏血酸、氧化石墨烯溶液;每种物质加入后通过机械搅拌和超声波处理形成分散均匀的混合溶液。再将烧杯中混合溶液分别转移至高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中,将反应釜至于 160℃ 鼓风干燥箱中反应 6h,待反应结束后,将反应釜自然降温至室温(25℃),得到三维石墨烯-铜纳米线复合水凝胶。将反应得到的柱状复合水凝胶取出,至于 0.5wt% 的水合肼溶液浸泡洗涤 24h,且每 8h 更换一次水合肼溶液。最后将洗涤干净的产物冷冻干燥得到三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶。

[0022] 表 1. 反应物配比

[0023]

	A	B	C	D
乙二醇 (ml)	18	18	16.25	16.25
铜纳米线 (mg)	2	4	4	6

[0024]

抗坏血酸 (mg)	32	32	60	30
氧化石墨烯溶液 (ml)	2	2	3.75	3.75

[0025] 图 1 为参照 B 反应物配比得到的三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶直观图,气凝胶为圆柱状,测量其密度约为 2.5mg/cm<sup>3</sup>。

[0026] 图 2、3 分别为参照 B 和 C 反应物配比得到的三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶的扫描电镜图片(由于 A 和 D 的扫描电镜图片与 B 和 C 类似,因此不再示出),图中能明显看出石墨烯的褶皱、铜纳米线、三维多孔微观结构。由于二维石墨烯之间形成  $\pi-\pi$  键构成三维多孔结构,铜纳米穿插分布在石墨烯三维结构中,使得三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶具有比表面积大、低密度、良好的机械性能和高电导率。

[0027] 图 4 为为参照 B 反应物配比得到的三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶的 XRD 图谱,从图中可以看出在 24.3° 出现的石墨烯(002)衍射峰,和铜面心立方晶体结构(111)、(200)、(220)衍射峰,表明产物中氧化石墨烯被还原、只有单质铜存在,不存在铜的其它氧化物。

[0028] 图 5 为得到的三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶实物图,将样品进行压缩,压缩后至原始高度的 40% 左右,松开压力后样品回复至原始未压缩状态。

[0029] 根据以上结果,本发明制备得到的三维石墨烯-铜纳米线复合气凝胶密度小、电导率高、压缩性能好、机械稳定性强,该复合气凝胶可在污染物吸附、超级电容器、传感器等

领域得到广泛应用。

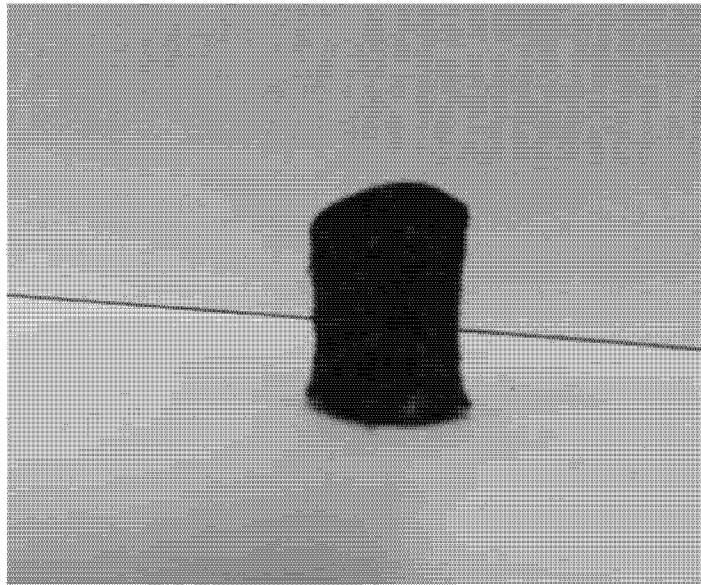


图 1

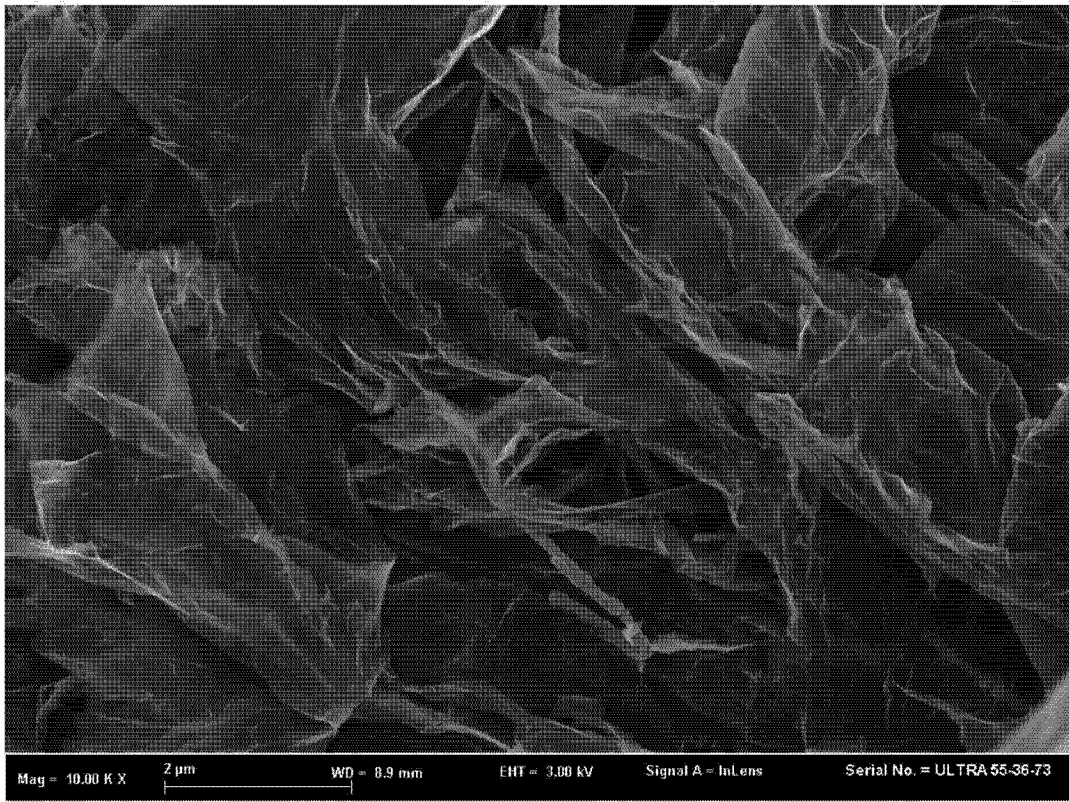


图 2

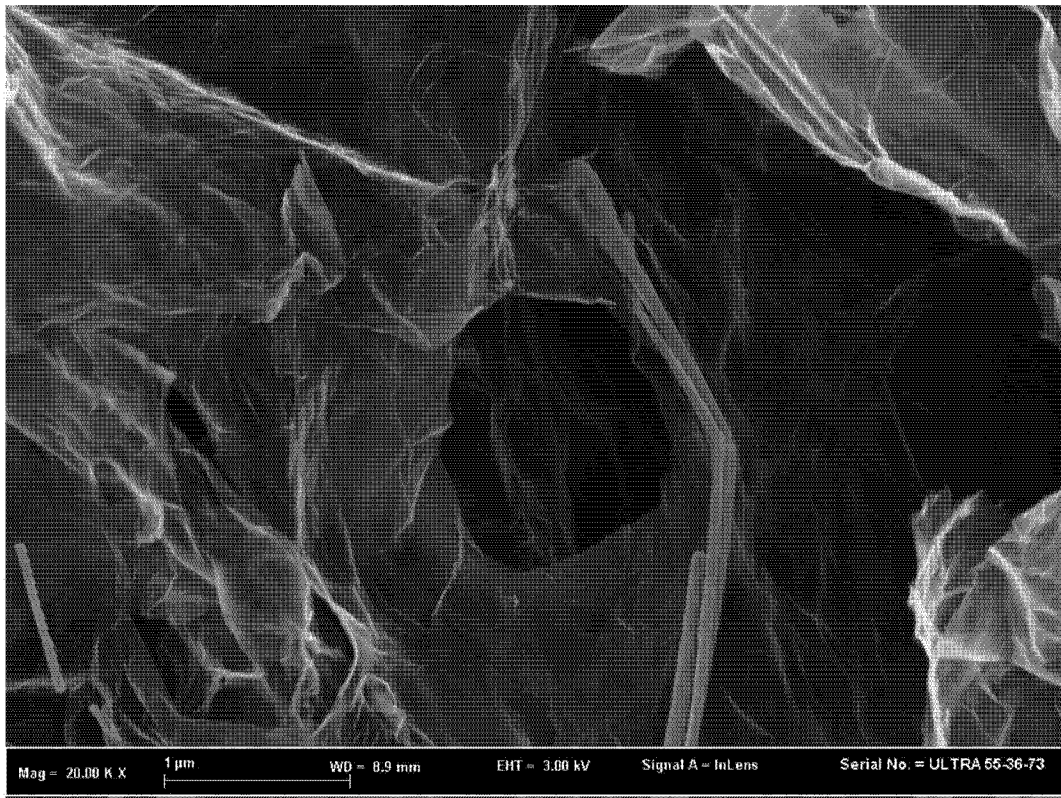


图 3

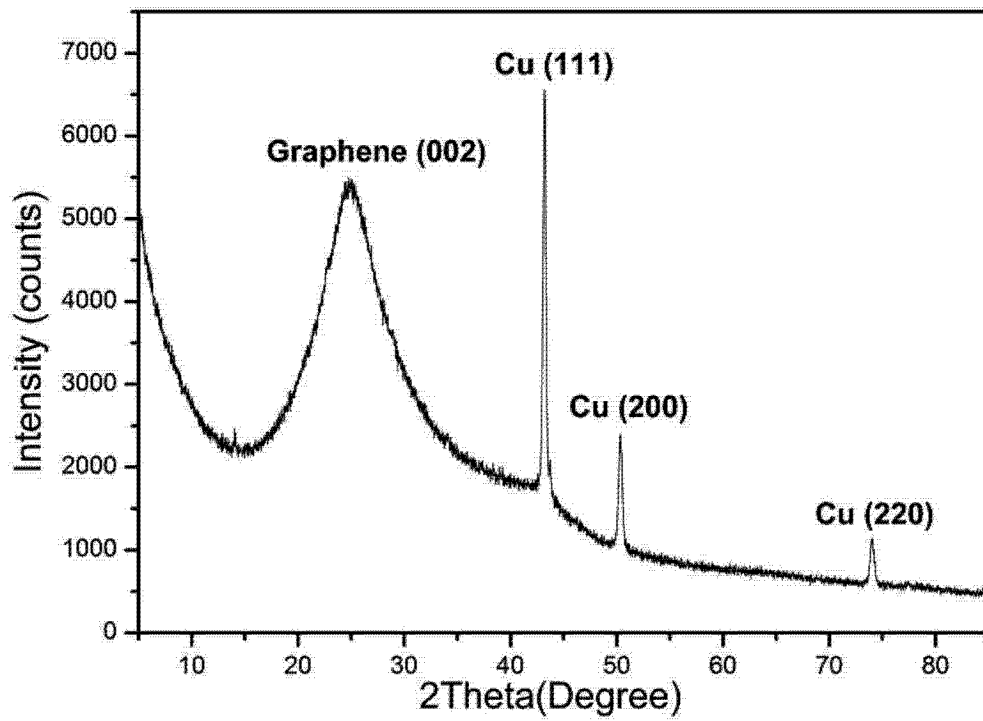


图 4



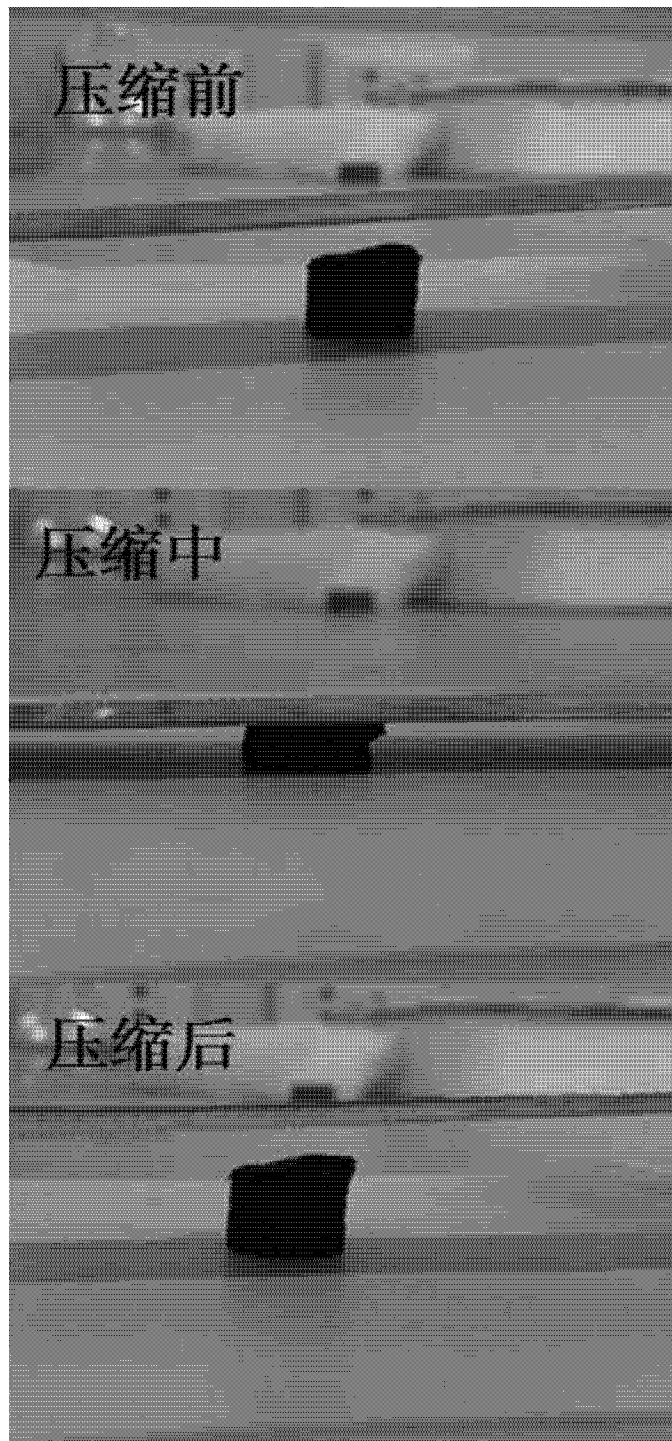


图 5