



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108083262 A

(43)申请公布日 2018.05.29

(21)申请号 201810102765.4

(22)申请日 2018.02.01

(71)申请人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄
西路336号

(72)发明人 赵训 曹笃霞 李国忠 赵松芳

(74)专利代理机构 济南誉丰专利代理事务所
(普通合伙企业) 37240

代理人 高强

(51) Int. Cl.

C01B 32/184(2017.01)

C01B 32/198(2017.01)

C01B 33/158(2006.01)

C01B 33/155(2006.01)

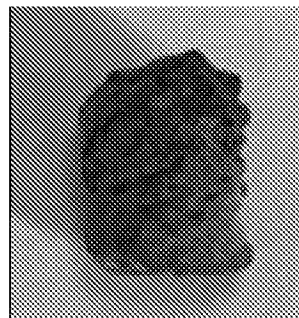
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法

(57)摘要

本发明属于介孔材料及其制备技术,具体地说涉及一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,该制备方法是将氧化石墨烯稀溶液,经还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶,以该块体还原氧化石墨烯气凝胶作为支撑骨架,将其浸渍于硅前聚体中,经溶胶-凝胶、干燥得到复合气凝胶,该制备方法所需原材料种类较少且容易获取,成本低,得到的产品在保持二氧化硅气凝胶高比表面积、高孔隙率的情况下结合还原氧化石墨烯气凝胶的高弹性,提高了其整体性和机械性能。



1. 一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,其特征在于,包括以下具体步骤:

(1)通过改良Hummer法得到氧化石墨烯;

① 称取石墨粉1-3g、浓硫酸120-150ml、磷酸15-20ml,置于冰浴条件下充分搅拌,使其分散均匀;

② 缓慢加入6-8g高锰酸钾,搅拌20-30分钟使其充分溶解;

③ 移入55℃油浴加热,回流12h;

④ 将得到的溶液缓慢加入到80ml冰水中,滴加过氧化氢溶液,直至溶液呈亮黄色;

⑤ 加入500ml 0.2M的HCl溶液,静止分层后倒掉上浊液;

⑥ 用乙醇洗涤至中性;

⑦ 水溶液透析至无硫酸根离子,得到氧化石墨烯稀溶液;

(2)将得到的氧化石墨烯稀溶液稀释至2-8mg/ml,加入还原剂,在90℃下保温3-8h,利用体积分数为14%的稀氨水置换还原氧化石墨烯水凝胶中的液体,将其进行冷冻,最后进行冷冻干燥24-48h,直至干燥完全,得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶;

(3)选取合适硅前聚体利用稀盐酸调节pH为2-4,使其水解10-30min,利用稀氨水调节PH为6-8,形成硅溶胶,在溶胶凝胶前将良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶浸渍于硅溶胶;

(4)步骤(3)中得到的渍于硅溶胶的块体还原氧化石墨烯气凝胶经老化、表面处理、溶剂交换、干燥处理得到整体性好的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

2. 根据权利要求1所述的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,其特征在于,所述的还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶,是指通过化学还原得到的块体还原氧化石墨烯气凝胶,还原剂可选取硫化铵、乙二胺、抗坏血酸、亚硫酸钠中的任意一种,还原剂与氧化石墨烯质量比为(7-12):1。

3. 根据权利要求1所述的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,其特征在于,所述的具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指体积压缩70%—80%,撤去外力后仍能恢复原状的还原氧化石墨烯气凝胶。

4. 根据权利要求1所述的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,其特征在于,所述的硅前聚体是指水玻璃、正硅酸乙酯(TEOS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)等含氧硅烷。

5. 根据权利要求1所述的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法,其特征在于,所述的干燥处理方式依据前聚体类型确定:当选取甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)等分子式本身带有疏水基团($-\text{CH}_3$)硅前聚体时,可利用水作为溶剂,凝胶后,利用体积分数为14%的稀氨水进行溶剂交换、冷冻,最后采取冷冻干燥方式得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶;当选取水玻璃、正硅酸乙酯(TEOS)等分子式不含疏水基团($-\text{CH}_3$)硅前聚体时,需采用无水乙醇作为溶剂,凝胶后,利用三甲基氯硅烷进行疏水性处理,然后利用正己烷进行溶剂交换,最后常压干燥得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及介孔材料及其制备技术,具体地说涉及一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化硅气凝胶是一种具有3D多孔纳米结构的新型材料,具有诸多优异物理性能如超低密度,高比表面积,高孔隙率等,由于这些优良性能,它被应用于多个领域,如建筑/工业中的绝热材料,化学传感器,声学传感器,能量存储设备,防水涂层,医疗和制药应用等。但是,其制备过程需要的条件苛刻,得到的样品强度低、很难制备成块等缺点限制了其大范围的应用。因此,克服上述二氧化硅气凝胶的缺点是十分必要的。

[0003] 石墨烯碳原子采用 sp^2 杂化的形式,碳原子与碳原子之间以 δ 键相连接,这种连接方式使得碳原子之间的链接柔韧性很好,当有外压存在时,碳原子不需要重新排列来适应外力,而只需碳原子面弯曲变形即可,这不仅保证了石墨烯结构的稳定性,同时也使得它具有良好的弹性。专利CN 107235744A公布了一种石墨烯-二氧化硅气凝胶的制备方法,是将还原氧化石墨烯rGO溶胶、二氧化硅溶胶、壳聚糖溶液通过磁力搅拌得到混合凝胶,以此制备成块性好、力学性能较佳的复合气凝胶,但是,其制备过程较为复杂,所需原材料种类较多,成本较高。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法。该制备方法所需原材料种类较少且容易获取,成本低,得到的产品在保持二氧化硅气凝胶高比表面积、高孔隙率的情况下结合还原氧化石墨烯气凝胶的高弹性,提高了其整体性和机械性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法是将氧化石墨烯稀溶液,经还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶,以该块体还原氧化石墨烯气凝胶作为支撑骨架,将其浸渍于硅前聚体中,经溶胶-凝胶、干燥得到整体性好的复合气凝胶。所述的氧化石墨烯稀溶液是指通过改良Hummer法得到的氧化石墨烯水溶液;所述的还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指通过化学还原得到的块体还原氧化石墨烯气凝胶。所述的硅前聚体是指水玻璃、正硅酸乙酯(TEOS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)等含氧硅烷,容易获取,成本低。

[0006] 本发明涉及的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法包括以下具体步骤:

(1)通过改良Hummer法得到氧化石墨烯;

① 称取石墨粉1-3g、浓硫酸120-150ml、磷酸15-20ml,置于冰浴条件下充分搅拌,使其分散均匀;

- ② 缓慢加入6-8g高锰酸钾,搅拌20-30分钟使其充分溶解;
- ③ 移入55℃油浴加热,回流12h;
- ④ 将得到的溶液缓慢加入到80ml冰水中,滴加过氧化氢溶液,直至溶液呈亮黄色;
- ⑤ 加入500ml 0.2M的HCl溶液,静止分层后倒掉上浊液;
- ⑥ 用乙醇洗涤至中性;
- ⑦ 水溶液透析至无硫酸根离子,得到氧化石墨烯稀溶液。

[0007] (2) 将得到的氧化石墨烯稀溶液稀释至2-8mg/ml,加入还原剂,在90℃下保温3-8h,利用体积分数为14%的稀氨水置换还原氧化石墨烯水凝胶中的液体,将其进行冷冻,最后进行冷冻干燥24-48h,直至干燥完全,得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶。

[0008] (3) 选取合适硅前聚体利用稀盐酸调节PH为2-4,使其水解10-30min,利用稀氨水调节PH为6-8,形成硅溶胶,在溶胶凝胶前将良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶浸渍于硅溶胶。

[0009] (4) 步骤(3)中得到的渍于硅溶胶的块体还原氧化石墨烯气凝胶经老化、表面处理、溶剂交换、干燥处理得到整体性好的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0010] 作为优选,还原剂可选择硫化铵、乙二胺、抗坏血酸、亚硫酸钠中的任意一种,还原剂与氧化石墨烯质量比为(7-12):1。

[0011] 作为优选,良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指体积压缩70%—80%,撤去外力后仍能恢复原状的还原氧化石墨烯气凝胶,选取具有良好弹性性能的还原氧化石墨烯气凝胶有助于提高还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶机械性能。

[0012] 作为优选,干燥处理方式依据前聚体类型选取:选取甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)等分子式本身带有疏水基团($-\text{CH}_3$)硅前聚体时,可利用水作为溶剂,凝胶后,利用体积分数为14%的稀氨水进行溶剂交换、冷冻,最后采取冷冻干燥方式得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶;选取水玻璃、正硅酸乙酯(TEOS)等分子式不含疏水基团($-\text{CH}_3$)硅前聚体时,需采用无水乙醇作为溶剂,凝胶后,利用三甲基氯硅烷进行疏水性处理,然后利用正己烷进行溶剂交换,最后常压干燥得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。能够有效缩短制备周期,降低生产成本。

[0013] 与现有技术相比,本发明的增益效果有:硅前聚体材料选取多样,只选取一种或两种即可,制备周期短,干燥方式采用常压或者冷冻干燥,成本低;制备过程相对简单,在保持二氧化硅气凝胶高比表面积、高孔隙率的情况下结合还原氧化石墨烯气凝胶的高弹性,提高了其整体性和机械性能。

附图说明

[0014] 图1为本发明中具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶;

图2为本发明中的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

具体实施方式

[0015] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0016] 一种还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法是首先通过改良Hummer法

得到的氧化石墨烯,然后经还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶,以该块体还原氧化石墨烯气凝胶作为支撑骨架,将其浸渍于硅前聚体中,经溶胶-凝胶、干燥得到整体性好的复合气凝胶;所述的经还原法制备得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指通过水热还原或化学还原得到块体还原氧化石墨烯气凝胶;所述的硅前聚体是指水玻璃、正硅酸乙酯 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 等含氧硅烷。

[0017] 实施例1

本发明涉及的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法包括以下步骤:

(1) 通过改良Hummer法得到氧化石墨烯;

- ① 称取石墨粉3g、浓硫酸150ml、磷酸20ml,置于冰浴条件下充分搅拌,使其分散均匀;
- ② 缓慢加入8g高锰酸钾,搅拌30分钟使其充分溶解;
- ③ 移入55℃油浴加热,回流12h;
- ④ 将得到的溶液缓慢加入到80ml冰水中,滴加过氧化氢溶液,直至溶液呈亮黄色;
- ⑤ 加入500ml 0.2M的HCl溶液,静止分层后倒掉上浊液;
- ⑥ 用乙醇洗涤至中性;
- ⑦ 水溶液透析至无硫酸根离子。

[0018] (2) 将得到的氧化石墨烯水溶液稀释至8mg/ml,加入还原剂,在90℃下保温8h,利用体积分数为14%的稀氨水置换还原氧化石墨烯水凝胶中的液体,将其进行冷冻,最后进行冷冻干燥48h,直至干燥完全,得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶。

[0019] (3) 选取合适的硅前聚体,利用稀盐酸调节pH为4,使其水解30min,利用稀氨水调节pH为8,形成硅溶胶,在溶胶凝胶前将良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶浸渍于硅溶胶。

[0020] (4) 步骤(3)得到的渍于硅溶胶的块体还原氧化石墨烯气凝胶经老化、表面处理、溶剂交换、干燥得到整体性好的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0021] 作为优选,还原剂可选择硫化铵、乙二胺、抗坏血酸、亚硫酸钠中的任意一种,还原剂与氧化石墨烯质量比为12:1。

[0022] 作为优选,良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指体积压缩80%,撤去外力后仍能恢复原状的还原氧化石墨烯气凝胶。

[0023] 作为优选,选取甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 硅前聚体时,利用水作为溶剂,凝胶后,利用体积分数为14%的稀氨水进行溶剂交换、冷冻,最后采取冷冻干燥方式得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0024] 实施例2

本发明涉及的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法包括以下步骤:

(1) 通过改良Hummer法得到氧化石墨烯;

- ① 称取石墨粉2g、浓硫酸130ml、磷酸18ml,置于冰浴条件下充分搅拌,使其分散均匀;
- ② 缓慢加入7g高锰酸钾,搅拌25分钟使其充分溶解;
- ③ 移入55℃油浴加热,回流12h;
- ④ 将得到的溶液缓慢加入到80ml冰水中,滴加过氧化氢溶液,直至溶液呈亮黄色;
- ⑤ 加入500ml 0.2M的HCl溶液,静止分层后倒掉上浊液;

⑥ 用乙醇洗涤至中性；

⑦ 水溶液透析至无硫酸根离子。

[0025] (2) 将得到的氧化石墨烯水溶液稀释至5mg/ml,加入还原剂,在90℃下保温5h,利用体积分数为14%的稀氨水置换还原氧化石墨烯水凝胶中的液体,将其进行冷冻,最后进行冷冻干燥36h,直至干燥完全,得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶。

[0026] (3) 选取合适硅前聚体,利用稀盐酸调节pH为3,使其水解20min,利用稀氨水调节pH为7,形成硅溶胶,在溶胶凝胶前将良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶浸渍于硅溶胶。

[0027] (4) 步骤(3)中得到的渍于硅溶胶的块体还原氧化石墨烯气凝胶经老化、表面处理、溶剂交换、干燥得到整体性好的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0028] 作为优选,还原剂可选择硫化铵、乙二胺、抗坏血酸、亚硫酸钠等,还原剂与氧化石墨烯质量比为10:1。

[0029] 作为优选,良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指体积压缩75%,撤去外力后仍能恢复原状的还原氧化石墨烯气凝胶。

[0030] 作为优选,选取甲基三乙氧基硅烷(MTES)硅前聚体时,可利用水作为溶剂,凝胶后,利用体积分数为14%的稀氨水进行溶剂交换、冷冻,最后采取冷冻干燥方式得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0031] 实施例3

本发明涉及的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶的制备方法包括以下步骤:

(1) 通过改良Hummer法得到氧化石墨烯;

① 称取石墨粉1g、浓硫酸120ml、磷酸15ml,置于冰浴条件下充分搅拌,使其分散均匀;

② 缓慢加入6g高锰酸钾,搅拌20分钟使其充分溶解;

③ 移入55℃油浴加热,回流12h;

④ 将得到的溶液缓慢加入到80ml冰水中,滴加过氧化氢溶液,直至溶液呈亮黄色;

⑤ 加入500ml 0.2M的HCl溶液,静止分层后倒掉上浊液;

⑥ 用乙醇洗涤至中性;

⑦ 水溶液透析至无硫酸根离子。

[0032] (2) 将得到的氧化石墨烯水溶液稀释至2mg/ml,加入还原剂,在90℃下保温3h,利用体积分数为14%的稀氨水置换还原氧化石墨烯水凝胶中的液体,将其进行冷冻,最后进行冷冻干燥24h,直至干燥完全,得到具有良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶。

[0033] (3) 选取合适硅前聚体,利用稀盐酸调节pH为2,使其水解10min,利用稀氨水调节pH为6,形成硅溶胶,在溶胶凝胶前将良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶浸渍于硅溶胶。

[0034] (4) 步骤(3)中得到的渍于硅溶胶的块体还原氧化石墨烯气凝胶经老化、表面处理、溶剂交换、干燥得到整体性好的还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0035] 作为优选,还原剂可选择硫化铵、乙二胺、抗坏血酸、亚硫酸钠等,还原剂与氧化石墨烯质量比为7:1。

[0036] 作为优选,良好弹性的块体还原氧化石墨烯气凝胶是指体积压缩70%,撤去外力后仍能恢复原状的还原氧化石墨烯气凝胶。

[0037] 作为优选,采取正硅酸乙酯(TEOS)硅前聚体时,采用无水乙醇作为溶剂,凝胶后,利用三甲基氯硅烷进行疏水性处理,然后利用正己烷进行溶剂交换,最后常压干燥得到还原氧化石墨烯-二氧化硅块体气凝胶。

[0038] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。



图1

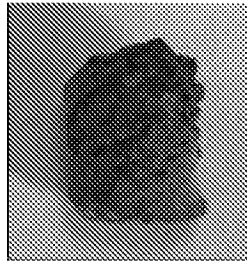


图2