



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120553696 A

(43) 申请公布日 2025. 08. 29

(21) 申请号 202510777987.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2025.06.11

C01B 32/186 (2017.01)

C01F 17/235 (2020.01)

(71) 申请人 重庆青山工业有限责任公司

C01F 17/10 (2020.01)

地址 402760 重庆市璧山区青杠街道

申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

(72) 发明人 曹永鹏 王海兵 彭志远 陈明亮

仲思蒙 罗敏 刘立伟 程俊

袁扬 李奇 陈云 徐竟耕

母芝验 谢彦景 田磊 杨健

李东 袁恒 张霄霆 唐渐鸿

谭长成 王奇 刘定杰 陈豪杰

周子遥 张晓东

(74) 专利代理机构 重庆博凯知识产权代理有限公司 50212

专利代理师 万霞

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法

(57) 摘要

本发明属于石墨烯制备技术领域,具体公开了基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法,包括:对铜基底进行预处理;将二氧化铈纳米颗粒和分散剂加入去离子水中,然后超声分散均匀,得到二氧化铈悬浮液;将预处理后的铜基底浸入二氧化铈悬浮液中,然后提拉铜基底以在铜基底表面形成二氧化铈涂层,再静置干燥,备用;将步骤S3表面具有二氧化铈涂层的铜基底置于反应腔室中,然后抽真空,再升温至800~1060℃,同时向反应腔室内通入碳源、氢气和保护气体,保温10-30 min,从而在铜基底表面制得石墨烯复合材料。本发明能有效提高铜基底表面均匀分布的活性位点数量,提高石墨烯的生长速率,保证石墨烯生长的均匀性,同时还能提高石墨烯的导热性能,降低电阻率。

1. 基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 具体包括以下步骤:

S1: 对铜基底进行预处理;

S2: 将二氧化铈纳米颗粒和分散剂加入去离子水中, 然后超声分散均匀, 得到二氧化铈悬浮液;

S3: 将步骤S1中预处理后的铜基底浸入二氧化铈悬浮液中, 然后提拉铜基底以在铜基底表面形成二氧化铈涂层, 再静置干燥, 备用;

S4: 将步骤S3表面具有二氧化铈涂层的铜基底置于反应腔室中, 然后抽真空, 再升温至800~1060°C, 同时向反应腔室内通入碳源、氢气和保护气体, 保温10-30 min, 从而在铜基底表面制得石墨烯复合材料。

2. 根据权利要求1所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 步骤S1预处理时, 先将铜基底浸入酸性溶液中酸洗, 再依次用去离子水和乙醇溶液清洗, 最后置于60-80°C烘箱中干燥即可。

3. 根据权利要求1所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 所述二氧化铈悬浮液中二氧化铈浓度为0.1-1 mol/L。

4. 根据权利要求1所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 分散剂为0.2%-1% wt的聚乙烯吡咯烷酮。

5. 根据权利要求1所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 步骤S3中, 二氧化铈涂层的厚度为50 nm~500μm。

6. 根据权利要求1所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 步骤S4中, 碳源为固态碳源和气态碳源中的一种或多种, 所述固态碳源为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯、六甲基苯、联苯、二苯甲烷、三苯甲烷、萘、四氢化萘、糖类、活性炭、无定形碳和乙炔黑中的一种或多种; 所述气态碳源为甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、一氧化碳和二氧化碳中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 所述碳源为气态碳源时, 碳源、氢气和保护气体的流量比为8:1:20。

8. 根据权利要求1或6所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 所述保护气体为氮气或惰性气体。

9. 根据权利要求6所述的基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法, 其特征在于, 所述碳源为固态碳源时, 所述固态碳源均匀分布在铜基体表面, 且固态碳源的厚度为50nm~500μm。

基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯制备技术领域,具体涉及基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法。

背景技术

[0002] 在当今科技飞速发展的时代,石墨烯以其独特的二维结构和卓越的物理化学性能,如超高的电子迁移率、出色的热导率以及优异的机械强度等,在电子学、储能、光电子学等众多前沿领域展现出了无可比拟的应用潜力。

[0003] 化学气相沉积(CVD)法凭借能够实现大面积、高质量石墨烯生长的优势,成为目前最具前景的制备方法之一。在化学气相沉积(CVD)法制备石墨烯的过程中,铜因其低碳溶解度以及对单层石墨烯生长优异的催化性能,成为最常用的衬底材料之一。铜不仅能够有效催化碳源分解,还能通过其表面特性促进石墨烯的成核和生长。然而,现有的基于铜基底的CVD工艺仍面临诸多挑战:铜基底表面活性位点分布不均,导致石墨烯生长缓慢且不均匀,缺陷较多,石墨烯质量不稳定,且石墨烯的导热性低,电阻率高,难以满足高功率电子器件的需求。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述不足,本发明的目的就在于提供二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法,本发明能有效提高铜基底表面均匀分布的活性位点数量,提高石墨烯的生长速率,且保证石墨烯生长的均匀性,同时还能提高石墨烯的导热性能,降低电阻率。

[0005] 本发明的技术方案是这样实现的:

基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法,具体包括以下步骤:

S1:对铜基底进行预处理;

S2:将二氧化铈纳米颗粒和分散剂加入去离子水中,然后超声分散均匀,得到二氧化铈悬浮液;

S3:将步骤S1中预处理后的铜基底浸入二氧化铈悬浮液中,然后提拉铜基底以在铜基底表面形成二氧化铈涂层,再静置干燥,备用;

S4:将步骤S3表面具有二氧化铈涂层的铜基底置于反应腔室中,然后抽真空,再升温至800~1060℃,同时向反应腔室内通入碳源、氢气和保护气体,保温10-30 min,从而在铜基底表面制得石墨烯复合材料。

[0006] 进一步地,步骤S1预处理时,先将铜基底浸入酸性溶液中酸洗,再依次用去离子水和乙醇溶液清洗,最后置于60-80℃烘箱中干燥即可。

[0007] 进一步地,所述二氧化铈悬浮液中二氧化铈浓度为0.1-1 mol/L。

[0008] 进一步地,分散剂为0.2%-1% wt的聚乙烯吡咯烷酮。这里采用的聚乙烯吡咯烷酮能有效分散二氧化铈,且成膜性和粘附性好,杂原子少,高温下可分解作为固态碳源。

[0009] 进一步地,步骤S3中,二氧化铈涂层的厚度为50 nm~500 μ m。研究表明当二氧化铈涂层控制在这个厚度范围时,二氧化铈能与铜基底完全接触,从而利于石墨烯的生长。

[0010] 进一步地,步骤S4中,碳源为固态碳源和气态碳源中的一种或多种,所述固态碳源为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯、六甲基苯、联苯、二苯甲烷、三苯甲烷、萘、四氢化萘、糖类、活性炭、无定形碳和乙炔黑中的一种或多种;所述气态碳源为甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、一氧化碳和二氧化碳中的一种或多种。

[0011] 进一步地,所述碳源为气态碳源时,碳源、氢气和保护气体的流量比为8:1:20。

[0012] 进一步地,所述保护气体为氮气或惰性气体。

[0013] 进一步地,所述碳源为固态碳源时,所述固态碳源均匀分布在铜基体表面,且固态碳源的厚度为50nm~500 μ m。研究表明固态碳源的厚度不能太厚或者太薄,否则不利于石墨烯的均匀生长。在实际应用中用旋转涂覆调控固态碳源的厚度或者用厚度刮板来刮涂不同的厚度。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

1、本发明在铜基底表面形成二氧化铈涂层,二氧化铈独特的晶体结构使其表面存在丰富的活性位点。在萤石晶胞结构中,阳离子缺陷位于对称的立方格位,且存在氧空位缺陷,这些缺陷位置成为了反应的活性中心。当碳源气体(如甲烷)通入反应体系后,甲烷分子能够吸附在这些活性位点上,二氧化铈可通过提供额外的活性位点促进碳氢键的活化,使甲烷更易分解产生碳原子,从而能提高石墨烯的生长速率,在铜基底表面生长得到均匀分布的石墨烯。

[0015] 2、本发明在铜基底表面得到的石墨烯复合材料中含有二氧化铈,二氧化铈在石墨烯生长过程中能促进石墨烯生长,同时二氧化铈纳米颗粒的存在有利于复合材料内部结构热量的传递和扩散,从而提高导热性能;石墨烯具有高导电性,二氧化铈能促进复合材料内部的电子传输,从而能降低复合材料的电阻率。

[0016] 3、本发明在铜基底表面制备石墨烯复合材料,在电缆、发电机、电动机、电池等领域具有广泛的应用前景,为石墨烯在高科技产业中的大规模应用提供了强有力的技术支持。

附图说明

[0017] 图1-实施例1预处理后和涂覆二氧化铈后铜箔表面的SEM图。

[0018] 图2-实施例1涂覆二氧化铈后铜箔表面石墨烯复合材料的光学显微镜图。

[0019] 图3-实施例1涂覆二氧化铈后铜箔表面石墨烯复合材料的XRD图。

[0020] 图4-测量实施例1和对比例1的碳收率和氢气生产率。

[0021] 图5-测量铜箔、实施例1制得的石墨烯复合材料和对比例1制得石墨烯材料的热导率和电阻率。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0023] 实施例1

基于二氧化铈催化改性制备石墨烯复合材料的方法,具体包括以下步骤:

(1) 对厚度约为0.1 mm的铜箔进行预处理:将铜箔浸入6M的HCl溶液中,清洗10分钟,以去除表面的氧化物和杂质。将酸洗后的铜箔用去离子水清洗10分钟,以去除残留的酸液,再将铜箔浸入乙醇溶液中清洗10分钟,进一步去除有机杂质。将清洗后的铜箔置于60°C的烘箱中干燥过夜,确保表面完全干燥。

[0024] (2) CeO₂悬浮液的制备:将CeO₂纳米颗粒和0.2% wt的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入100 ml去离子水中,超声处理10分钟,使CeO₂纳米颗粒均匀分散,得到浓度为0.5mol/L的CeO₂悬浮液。

[0025] (3) 将预处理后的铜箔完全浸入CeO₂悬浮液中,缓慢提拉铜箔,使其表面形成均匀的CeO₂涂层(厚度为300 nm),然后静置干燥。

[0026] (4) 将涂覆有CeO₂涂层的铜箔放入化学气相沉积(CVD)反应腔。抽真空并用高纯氩气(Ar)清洗反应腔2-3次,确保反应腔内无残余气。再以10°C/min的升温速度将反应腔加热至1000°C,保持1000°C恒温,通入氢气(H₂)与甲烷(CH₄),控制流速在500 sccm,Ar:CH₄:H₂的流量比为20:8:1。在1000°C下生长10分钟左右,关闭甲烷气体,以自然冷却速率使样品温度冷却至室温,从而在铜箔表面制得石墨烯复合材料。

[0027] 对比例1

在铜箔表面制备石墨烯材料的方法,具体包括以下步骤:

(1) 对厚度约为0.1 mm的铜箔进行预处理:将铜箔浸入6M的HCl溶液中,清洗10分钟,以去除表面的氧化物和杂质。将酸洗后的铜箔依次用去离子水清洗10分钟,以去除残留的酸液,将铜箔浸入乙醇溶液中清洗10分钟,进一步去除有机杂质。将清洗后的铜箔置于60°C的烘箱中干燥过夜,确保表面完全干燥。

[0028] (2) 将预处理后的铜箔放入化学气相沉积(CVD)反应腔。抽真空并用高纯氩气(Ar)清洗反应腔2-3次,确保反应腔内无残余气。加热和气体通入:以10°C/min的升温速度将反应腔加热至1000°C。保持1000°C恒温,通入氢气(H₂)与甲烷(CH₄),控制流速在500 sccm,Ar:CH₄:H₂的流量比为20:8:1。在1000°C下生长10分钟左右,关闭甲烷气体,以自然冷却速率使样品温度冷却至室温,从而在铜箔表面制得石墨烯复合材料。

[0029] 实施例2

本实施例同实施例1,不同之处在于,本实施例中CeO₂悬浮液浓度为0.1mol/L,涂覆的CeO₂涂层的厚度为50 nm。本实施在铜箔表面制得均匀分布石墨烯复合材料。

[0030] 实施例3

本实施例同实施例1,不同之处在于,本实施例中CeO₂悬浮液浓度为1mol/L,涂覆的CeO₂涂层的厚度为100μm。本实施在铜箔表面制得均匀分布石墨烯复合材料。

[0031] 1、实施例1预处理后和涂覆二氧化铈后铜箔表面的SEM图,图1(a)为预处理后铜箔表面形貌。可以清晰看到,经过预处理后的铜箔表面整体光滑且均匀,无明显的氧化物残留或杂质沉积,说明有效去除了表面污染物。为后续CeO₂涂覆提供了理想的支撑基础。图1(b)展示了涂覆CeO₂后的铜箔表面形貌,图中可见,CeO₂涂层在铜箔表面形成了一层均匀分布的颗粒状结构,无明显团聚现象或未覆盖区域。这样的颗粒分布有效增加了表面活性位点的数量,为后续CVD过程中碳原子的吸附和扩散提供了更多的位点。通过对比原始铜箔和涂覆二氧化铈后铜箔表面的SEM图像可以看出,CeO₂涂层不仅在物理覆盖上实现了均匀分布,还通过颗粒的细化进一步优化了表面特性,为后续石墨烯生长提供了有利条件。

[0032] 2、利用光学显微镜系统观察铜箔表面石墨烯的生长情况,并分析其形貌特征及生长质量。从图2中可以看到,加入二氧化铈催化改性后的铜箔基底表面均匀覆盖了一层二氧化铈石墨烯,说明二氧化铈催化改性有效提升了石墨烯的均匀性和质量。为了确认材料是否成功合成,进行了XRD测试以分析晶体结构。如图3所示,在制备的催化剂上有明显的材料峰,二氧化铈已成功涂覆在铜箔表面。且除了铜和二氧化铈的特征峰外,新增的峰对应碳材料的晶体结构特征,如标注的(002)晶面,表明成功在Cu/CeO₂上生长出了碳材料。

[0033] 3、测量实施例1和对比例1的碳收率和氢气生产率,图4(a)为碳收率柱状图,图4(b)为氢气生产率随时间的变化图,由图4(a)可知,纯铜作为基底时,碳收率为10.5;而当铜表面涂覆二氧化铈(Cu/CeO₂)后,碳收率大幅提升至40.4。这表明二氧化铈的涂覆对碳材料的生成有显著的促进作用,是因为二氧化铈具有独特的催化性能,能够为碳源的转化提供更多活性位点,促进碳原子的吸附、沉积和重组,从而提高了碳收率。从图4(b)可知,铜与二氧化铈(Cu + CeO₂)共同作用时 H₂生产率明显高于纯铜基底,二氧化铈对氧含量和活性位点的调控,营造了稳定的反应氛围。稳定的环境保证了H₂生成反应能持续、稳定地进行,避免了因反应条件波动导致的H₂生成速率变化。

[0034] 4、测量铜箔、实施例1制得的石墨烯复合材料和对比比例1制得石墨烯材料的热导率和电阻率,具体结果分别如图5(a)和图5(b)所示,由图5(a)可见,在铜基底直接生成碳材料后,热导率有所提升,说明碳材料的引入改善了材料整体的热传导性能。而二氧化铈催化的石墨烯铜箔复合材料(Cu/CeO₂/C)热导率进一步提高,这是因为二氧化铈的催化作用优化了石墨烯的生长,二氧化铈纳米颗粒使得复合材料内部结构更有利于热量的传递和扩散,增强了传输效率。由图5(b)可见,在相同温度条件下,二氧化铈催化的石墨烯铜箔复合材料(Cu/CeO₂/C)电阻率最低,由于石墨烯的高导电性以及二氧化铈的催化改性作用,使得复合材料内部的电子传输更加顺畅,降低了材料的电阻。

[0035] 最后需要说明的是,本发明的上述实施例仅是为说明本发明所作的举例,而并非是对本发明实施方式的限定。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他不同形式的变化和变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

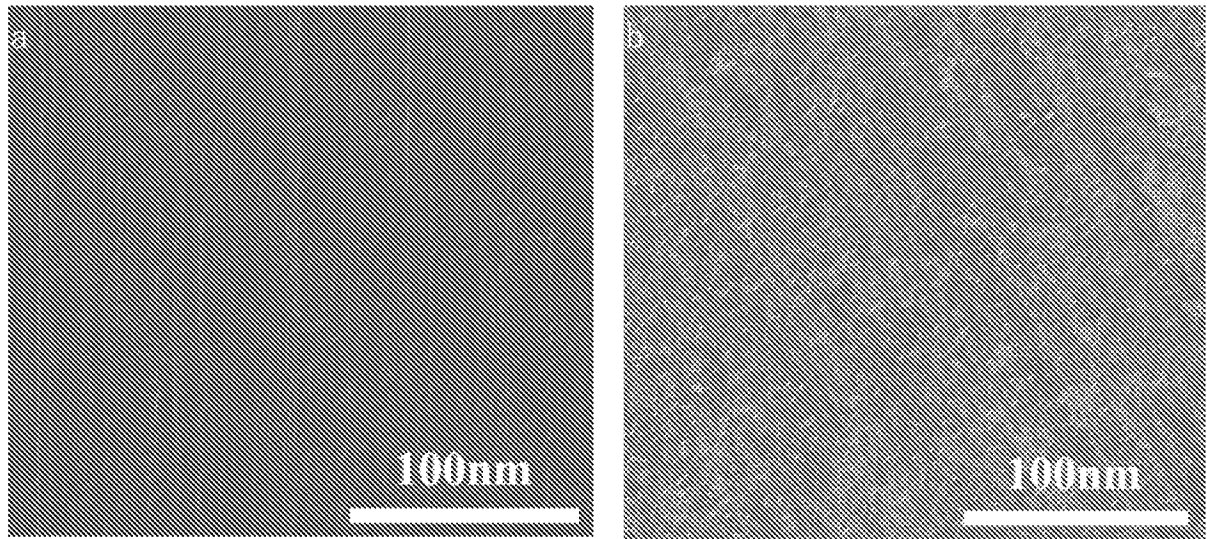


图1

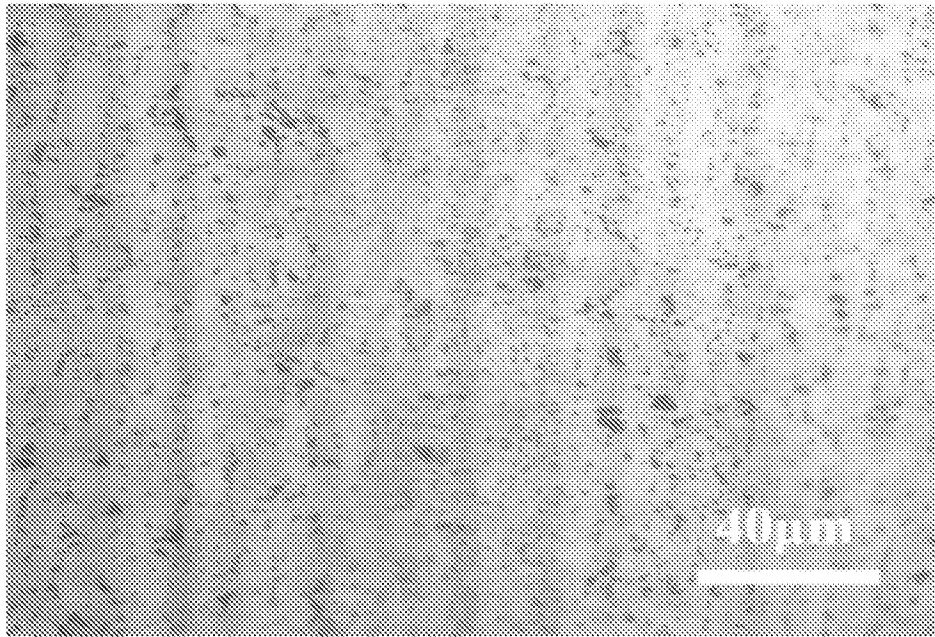


图2

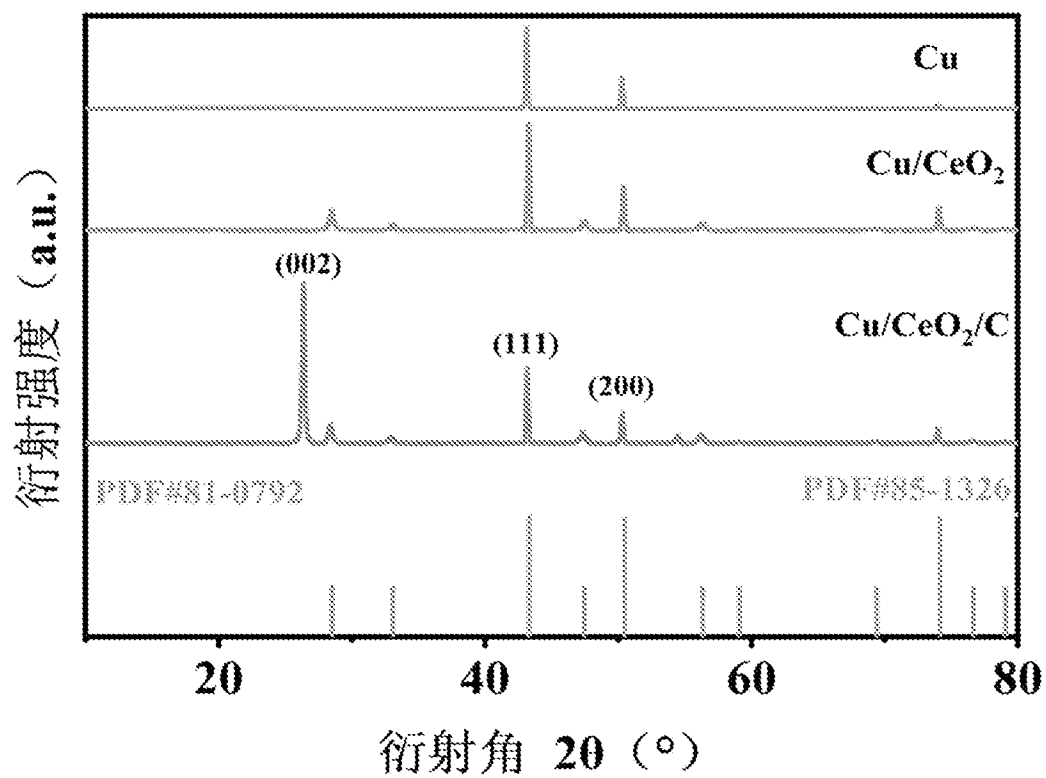


图3

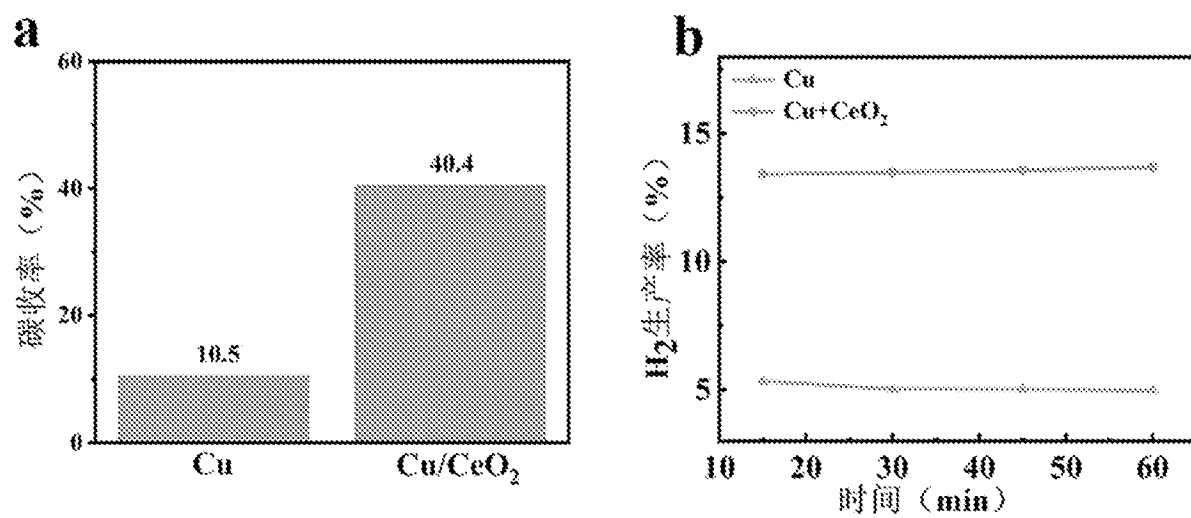


图4

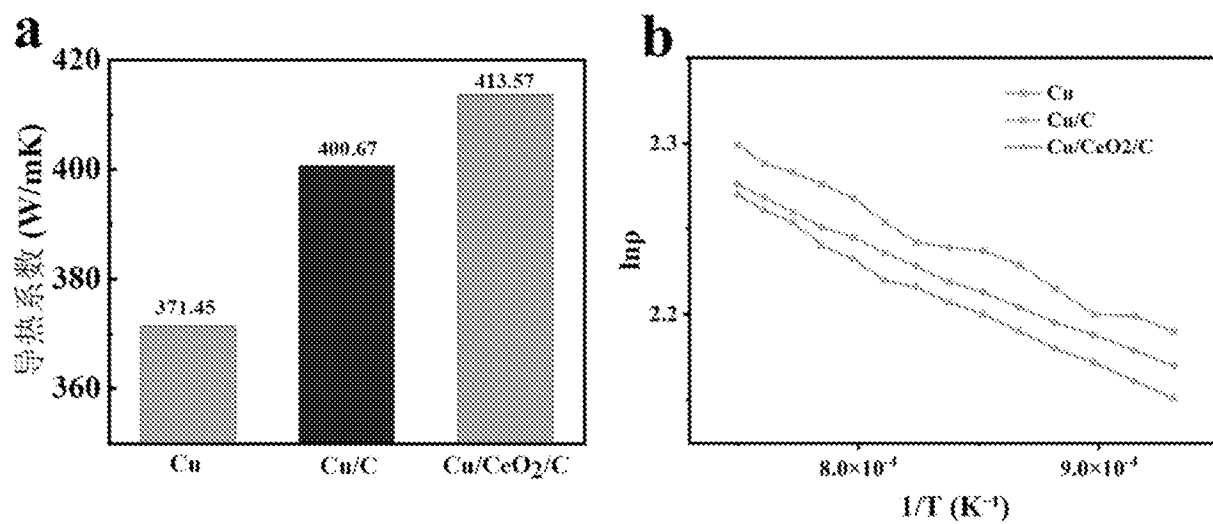


图5