

证书号第 5137492 号



发明专利证书

发明名称：一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法

发明人：陈小明;王春江;忻超杰;邵金友;宋启航;田洪淼;陈小亮
侯国珍

专利号：ZL 2021 1 0475777.3

专利申请日：2021 年 04 月 29 日

专利权人：西安交通大学

地址：710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路 28 号

授权公告日：2022 年 05 月 06 日

授权公告号：CN 113289558 B

国家知识产权局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发发明专利证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。专利权期限为二十年，自申请日起算。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨



证书号第 5137492 号



专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 04 月 29 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

申请日时本专利记载的申请人、发明人信息如下：

申请人：

西安交通大学

发明人：

陈小明；王春江；忻超杰；邵金友；宋启航；田洪淼；陈小亮；侯国珍



(21) 申请号 202110475777.3

审查员 冯先明

(22) 申请日 2021.04.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113289558 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(73) 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72) 发明人 陈小明 王春江 忻超杰 邵金友

宋启航 田洪淼 陈小亮 侯国珍

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务

所 61215

专利代理师 弋才富

(51) Int. Cl.

B01J 13/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法

(57) 摘要

一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,首先将剥离所得二维材料与其对应的分散剂交联结合形成水凝胶,并灌注于预处理完成的3D打印可溶化模具中附着成型;随后进行冷冻干燥并将其树脂模具溶解,通过填充灌注保护工艺,得到结构化的三维互联复合材料气凝胶。藉由本发明所述的二维材料“结构化离散成型”工艺,得到的气凝胶复合材料,本发明具有高度结构化、高成型精度和制备工艺简单等特点;由于二维材料选择的不同,同时可以具有更高的力学性能、电学性能及导热性能等,相较于块状气凝胶材料而言,具备定量化提升综合性能的设计与制造优势。

1. 一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 利用3D打印技术制备所需三维结构的可降解树脂模具,并置于蒸镀机中均匀包覆一层金属膜;

(2) 将二维材料与其对应的稳定剂以及交联剂在恒温搅拌下充分结合,形成水凝胶,灌注于树脂模具中形成紧密填充的复合框架;

(3) 将附着于模具中的二维材料水凝胶经冷冻干燥处理得到气凝胶,并置于封装材料中利用真空辅助浸渍法使气凝胶成型;

(4) 除去模具其中一个面上包覆的金属膜,使其包覆的可降解树脂裸露,置于可降解树脂的溶解剂中以去除树脂模具,随后将其置于金属溶解液中以去除残余的金属膜,并将所得复合材料置于封装材料的溶解剂中或以刻蚀、加热的方式去除封装材料,得到三维结构化的二维材料气凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的可降解树脂模具为可降解光敏树脂,其材料配制包括,按重量分数计:选择共聚单体N,N-二甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺40-60份、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸钠40-60份、交联裂解剂甲基丙烯酸酐或N,N-亚甲基双丙烯酰胺40-50份在40-60℃的油浴加热下混合,然后渐次分别加入填充物聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或甲基纤维素90-120份和光引发剂芳酰基膦氧化物或双苯甲酰基苯基氧化膦10-20份,分散均匀。

3. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的包覆一层金属膜采用铜或镍。

4. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的二维材料包括以下之一:六方氮化硼、石墨、过渡金属二硫属化物、金属卤化物、金属碳化物、金属氮化物、层状氧化物和层状氢化物。

5. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的稳定剂为纤维素,其被溶解于尿素与氢氧化钠水溶液中,用于吸附连接所加入的二维材料。

6. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的交联剂用于生成纤维素高分子间的交联键,使之呈网状结构并固定了纤维素高分子间的相对位置,形成三维骨架,其包括以下之一:甲醛、二元羧酸、二元醛、环氧化物。

7. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的二维材料、稳定剂、交联剂比例按照:4mL交联剂加入4-8g二维材料与2-4g稳定剂。

8. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的冷冻干燥处理方法,在处理前保持水凝胶处于稳定的胶体分散体状态,并将其置于液氮中直接冷冻,于冷冻干燥机中进行冷冻干燥。

9. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,其特征在于,所述的封装材料包括以下之一:环氧树脂、PDMS、聚氨酯、弹性硅橡胶、石蜡、松香;所述的降解树脂的溶解剂采用氢氧化钠的水溶液及其它碱性溶液。

10. 根据权利要求1所述的一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法, 其特征在于, 所述的金属溶解液以能充分溶解所镀金属膜且不与二维材料发生反应为条件, 包括稀硝酸、稀盐酸、稀硫酸、三氯化铁溶液、氨的碱性溶液;

所述的封装材料的溶解剂以能充分溶解封装材料且不与二维材料发生反应为条件。

一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法

技术领域

[0001] 本发明适用于微纳制造技术和纳米复合材料技术领域,特别涉及一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,具体为不同分散性能的二维材料进行三维结构化的成型工艺,同时提供一种二维材料三维互联结构的脱模方法,以实现可定制结构的离散化成型。

背景技术

[0002] 二维材料,又称二维纳米材料,是指电子仅可在两个维度上自由运动的材料。自2004年英国曼彻斯特大学的Geim等用胶带从石墨上以机械剥离的方式得到单层石墨烯始,二维材料凭借其奇异的物理化学性质逐渐进入了人们的视野,其所包含的材料种类也在飞速地发展扩大,如石墨、六方氮化硼(h-BN)、过渡金属二硫化物(MoS₂、WS₂、MoSe₂、WSe₂纳米片)、金属卤化物、金属碳化物、层状氧化物和层状氢化物等。由于载流子的迁移与热量的扩散,二维材料的特性往往因其材料尺度和成型工艺,较之本体块状材料,往往表现出与之不同的独特性质。例如,石墨烯具有极高的强度、韧度,高热导率,高载流子迁移率与良好的光学性能;单层六方氮化硼具有高介电常数,高热导率以及优异的压电性能;二维MoS₂具备良好的热稳定性和化学稳定性,也被广泛用于固体润滑剂及反应催化剂等领域。发展至今,二维材料已经成为材料科学、化学和纳米技术等领域的聚焦热点,受到了越来越广泛的关注和研究。

[0003] 在已知二维材料各项优良性能的基础下,如何做到充分发挥其优势,高效利用其性质便成为了一个亟待解决的问题之一。从二维材料的组成及复合化角度出发,单纯的二维材料往往无法完全展现其本身性能,而需要辅助材料的添加以形成复合材料,从而定向发挥其自身优势。以石墨烯为例,其具有较大的比表面积、高化学稳定性、高机械强度、高热导率和优良的透光率等性能,若将其以无序堆叠的形式制成器件,将妨碍其特质的发挥,甚至有害于其机械强度及热导等性能。在材料复合化应用领域,美国南加州大学Yang Yang及其小组使用电辅助使石墨烯纳米片在光固化树脂内部分层对齐,从而3D打印出的人工珍珠层结构,显示出与天然珍珠层相当的比韧性和强度,同时具有各向异性的电学性质。此外,韩国汉阳大学的Kyung-Bum Kim等人率先将具备压电特性的二维氮化硼纳米片掺入PDMS基体中,制成用于检测人体运动的压电传感器,使其在有效发挥压电性能的同时,具备高透明度、高柔性以及亲肤等特性,在可穿戴电子传感器方面具有广阔的发展前景。

[0004] 从二维材料的功能特性及结构化角度出发,针对二维材料的电学特性,以二维材料掺杂的纳米复合材料压电性能为例,由于压电电势输出与所受应力相关,设计三维微结构并调控二维材料的微观形貌,相较压电块体材料,能很大程度提升器件的电压输出。例如,青岛大学Cenxiao Tan等人通过在电纺热塑性聚氨酯(TPU)纤维膜的表面喷涂石墨烯纳米带(GNR)导电纳米网络,石墨烯二维材料提高了器件结构变形范围和传感灵敏度,且二维材料掺杂的复合材料使传感器的应变范围较未掺杂的器件有了一定的提升,利于电子传输通路的形成,改进了器件在传感可靠性、拉伸稳定性等综合性能。进一步,如果对上述复合

材料组成的三维结构进行设计,能在保证力学性能的同时,提升结构效率,在三维方向上优化器件的感知范围。而针对热学性能方面,于块状材料内部构建定向管束,同样有利于热量流动的定向管理,例如,上海交通大学的Jin Chen等通过冷冻干燥工艺,使用纤维素制备氮化硼纳米片内部掺杂互联的环氧树脂复合材料,在9.6%BNNs掺杂的情况下,三维互联的二维材料将复合材料的导热性能提升1400%,且具备良好的电绝缘特性($10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$),在电子器件封装、导热等方面得到了广泛的应用,如果考虑其结构的可设计性,将平膜材料优化为宏观结构可设计的三维空间结构,则其可调控的热学性能将进一步拓展电子绝缘、封装、导热器件的形状与性能。

[0005] 有鉴于此,对二维材料进行复合材料化,并进行宏观结构化成型成为近年来纳米复合材料成型领域研究的热点,也是二维材料走向器件应用和优化的必然要求。

[0006] 通常,二维材料的结构化三维成型工艺有两种,分别是直接成型和模板辅助成型。对前者而言,已用于直接打印二维材料气凝胶的技术包括:二维材料喷墨打印,光固化3D打印二维材料复合的光敏树脂,复合材料流变挤出3D打印。但是,由于打印材料需要权衡基体与纳米材料掺杂的比例、脱气相和二维材料的界面结合特性等工艺局限,以保证其可打印性和可成型特性,同时三维成型精度受二维材料分散、复合材料均匀混合以及属性的制约,功能纳米材料的掺杂与改性并非能完全适应高精度成型的需求,其性能也得不到足够的设计与发挥空间,严重限制了二维材料和二维材料掺杂的复合材料直接打印成型的综合性能。

[0007] 对后者而言,将二维材料附着在模板材料上形成的骨架上,通过冷冻干燥制成与模板结构类似的气凝胶,这种方法能充分发挥二维材料的性能。目前已报道的3D打印模板制备二维材料三维互联复合材料的方法包括:基于高精度SLA技术的空心聚合物体系结构,使用丙烯酸丁二烯苯乙烯墨水3D打印可降解支架,和倒置的高抗冲聚苯乙烯空心模具支架。但是,经这种工艺制得的材料多为块状或不规则多面体,且成型精度受可降解材料精度的限制,成型模具的功能特性往往与成型精度之间存在相互制约;另外,从模具灌注的角度出发,二维材料气凝胶及其复合材料同可降解模板之间的界面相容特性也需要综合考虑,包括亲水性、浸润性、表面光洁度、降解条件、降解产物等,这些性能直接影响了模板辅助成型工艺及二维材料气凝胶的合成效果;从模具结构上总结,该成型方法在结构设计方面也有其局限性,由于可降解材料的高分子材料性能的制约,经这种成型工艺制得的材料多为块状或不规则的多面结构,且难以对成型结构进行二次加工,在无法提高结构化设计能力的同时也限制了其力学性能的发挥,有待于进一步的优化改进。

发明内容

[0008] 为了解决二维材料气凝胶及其复合材料难以结构化成型的问题,以达到高效利用二维材料优良物理与化学性能的目的,本发明的目的在于提供一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,解决了二维材料气凝胶高精度灌注、脱模、成型的问题,所得的三维结构化二维材料气凝胶能根据具体需求最大化发挥其性能优势,并可作为二维材料掺杂的三维互联纳米复合材料成型的有效工艺方法;所制得的结构化二维材料掺杂的复合材料具有高成型精度、高度可定制的特点,适应微结构设计与商业生产需要。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供的具体方案为:

[0010] 一种三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 利用3D打印技术制备所需三维结构的可降解树脂模具,并置于蒸镀机中均匀包覆一层金属膜;

[0012] (2) 将二维材料与其对应的稳定剂以及交联剂在恒温搅拌下充分结合,形成水凝胶,灌注于树脂模具中形成紧密填充的复合框架;

[0013] (3) 将附着于模具中的二维材料水凝胶经冷冻干燥处理得到气凝胶,并置于封装材料中,利用真空辅助浸渍法使气凝胶成型;

[0014] (4) 除去模具其中一个面上包覆的金属膜,使其包覆的可降解树脂裸露,置于可降解树脂的溶解剂中以去除树脂模具,随后将其置于金属溶解液中去除残余的金属膜,并将所得复合材料置于封装材料的溶解剂中或以刻蚀、加热的方式去除封装材料,得到三维结构化的二维材料气凝胶。

[0015] 所述的降解树脂模具为降解光敏树脂,其材料配制包括,按重量分数计:选择共聚单体N,N-二甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺40-60份、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸钠40-60份、交联裂解剂甲基丙烯酸酐或N,N-亚甲基双丙烯酰胺40-50份在40-60℃的油浴加热下混合,然后渐次分别加入填充物聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或甲基纤维素90-120份和光引发剂芳酰基膦氧化物或双苯甲酰基苯基氧化膦10-20份,分散均匀。

[0016] 所述的包裹的金属膜采用铜或镍,其作用为阻止降解树脂模具与水凝胶直接接触而导致模具的溶解。

[0017] 所述的二维材料包括但不限于以下之一:六方氮化硼、石墨、过渡金属二硫属化物、金属卤化物、金属碳化物、金属氮化物、层状氧化物和层状氢化物。

[0018] 所述的稳定剂为纤维素,其被溶解于尿素与氢氧化钠水溶液中,用于吸附连接所加入的二维材料。

[0019] 所述的交联剂用于生成纤维素高分子间的交联键,使之呈网状结构并固定了纤维素高分子间的相对位置,形成三维骨架,其包括但不限于以下之一:甲醛、二元羧酸、二元醛、环氧化物。

[0020] 所述的二维材料、稳定剂、交联剂比例按照:4mL交联剂加入4-8g二维材料与2-4g稳定剂。

[0021] 所述的冷冻干燥处理方法,在处理前保持水凝胶处于稳定的胶体分散体状态,并将其置于液氮中直接冷冻,于冷冻干燥机中进行冷冻干燥。此举有利于阻止冰晶的生长,防止冰晶破坏气凝胶的三维骨架。

[0022] 所述的封装材料包括但不限于以下之一:环氧树脂、PDMS、聚氨酯、弹性硅橡胶、石蜡、松香。由于得到的二维材料气凝胶较为脆弱,且遇水即会分解,故使用封装材料固定所得的三维结构气凝胶,避免其在后续模具的溶解中被溶解剂破坏。

[0023] 所述的降解树脂的溶解剂采用氢氧化钠的水溶液及其它碱性溶液。

[0024] 所述的金属溶解液以能充分溶解所镀金属膜且不与二维材料发生反应为条件,包括稀硝酸、稀盐酸、稀硫酸、三氯化铁溶液、氨的碱性溶液。

[0025] 所述的封装材料的溶解剂以能充分溶解封装材料且不与二维材料发生反应为条件。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] (1) 本发明所述二维材料气凝胶结构化成型工艺,实现了由微观至宏观、由二维至三维的结构设计。将微观的二维材料制成气凝胶,并以宏观的三维结构成型,在最大化保持其本身优良性质的同时,也兼具了三维结构所附加的性能,进一步发掘了二维材料结构化成型的潜力。

[0028] (2) 本发明所提供的离散化成型工艺,解决了部分难以加工、难以成型二维材料的成型问题,为二维材料气凝胶的结构化成型提供了新的思路。此外,所需模具的获得由于使用光固化3D打印技术而能够进行微米尺度的设计,其结构也可随使用需要任意选择,且较为便捷,兼具精度高、灵活性好的特点,大大拓宽了二维材料气凝胶的应用范围,同时也适应商业生产需要,具有良好的经济效益。

[0029] (3) 本发明所述的二维材料水凝胶灌注工序,其目的在于二维材料的离散化灌注成型。相较于传统的一体化成型工艺,其材料形貌与空间排布组成可以在外加条件下被控制,从而能对其力学性能、电学性能及导热性能等进行充分的设计与优化,以达到更优良的性能指标。

附图说明

[0030] 图1是本发明所提供的二维材料气凝胶结构化成型工艺的技术路线图。

[0031] 图2是本发明所述可降解光敏树脂光固化3D打印示意图。

[0032] 图3是本发明所提供的可降解树脂模具示意图。

[0033] 图4是本发明所提供的二维材料水凝胶制备示意图。

[0034] 图5是本发明所提供的二维材料水凝胶/可降解树脂模具复合体示意图。

[0035] 图6是本发明所提供的结构化二维材料气凝胶示意图。

[0036] 图7是本发明中所提供的氮化硼二维材料气凝胶的实物图,包含气凝胶在花朵上所展现出的超轻质量特性。

[0037] 图8是本发明所提供的结构化氮化硼二维材料气凝胶的实物图,包含已成型但未去除金属膜的三维结构8(a),及已去除金属膜的三维结构气凝胶8(b)。

[0038] 图9是本发明所提供的氮化硼二维材料气凝胶扫描电子显微镜图,图9(a)是低放大倍数下的多孔氮化硼纳米片气凝胶,图9(b)是高倍数下显现出氮化硼纳米片层状结构的气凝胶示意图。

具体实施方式

[0039] 下面结合本发明优选的实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0040] 应当补充的是,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明所涉及的三维结构可设计的二维材料气凝胶离散化制备方法,并不用于限定本发明及其实施方式。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施案例在于实现六方氮化硼纳米片气凝胶的三维结构化成型,具体制备工艺,参照图1,包括以下步骤:

[0043] 第一步,树脂模具的制备。

[0044] 通过电子秤称量60g共聚单体N,N-二甲基丙烯酰胺,将其倒入烧杯中备用,接着称量60g共聚单体甲基丙烯酸甲酯并将其倒入烧杯中与N,N-二甲基丙烯酰胺混合,再称量45g

交联裂解剂甲基丙烯酸酐并将其倒入烧杯中使三者混合充分。将盛有混合溶液的烧杯放入磁力搅拌水浴锅中,在50℃条件下油浴搅拌30分钟。随后逐步加入120g填充剂聚乙烯吡咯烷酮和15g光敏剂芳酰基膦氧化物。继续在50℃的条件下持续搅拌3小时即可得到可降解光敏树脂。参照图2,利用面投影微立体光刻技术,将树脂材料4置于树脂槽1中,成形平台3每下降一个层厚,紫外光发射器2即曝光该层对应的形状,重复操作直至完成所需三维形状。参照图3,打印出树脂模具,主视图5、左视剖面图6及俯视剖面图7用于表现其内部结构。树脂模具经去离子水清洗干燥后,置于铜膜蒸镀机中1分钟,得到表面包覆一层铜膜的铜/树脂复合材料。

[0045] 第二步,二维材料复合材料的灌注。

[0046] 二维材料的准备:取粒径约3 μm 的六方氮化硼粉末2g和蔗糖20g,加入至含20g小球,20g中球和25g大球的行星球磨机中,以200rpm球磨6小时。将所获粉末加入至100ml去离子水中,充分混合后置于细胞破碎仪以20%功率比针尖超声1小时。随后将超声后溶液置于离心机中以2000rpm离心20分钟,取上清液。向所得上清液中加入20ml12mol/L浓盐酸,充分搅拌至沉淀完全。将沉淀经过滤、洗涤、干燥后,置于900℃电热炉中热解4小时,得到白色粉末状二维六方氮化硼纳米片(BNNS)。

[0047] 参照图4,将0.8g氢氧化钠、1.5g尿素、10mL去离子水混合,并加入0.4mL环氧氯丙烷,于-10℃环境下置于磁力搅拌器搅拌1小时,随后加入0.6g制备完成的BNNS与0.3g纤维素继续搅拌1小时,得到稳定剂与尿素/氢氧化钠/二维材料混合溶液8。将所得胶体在50℃下保温3小时,经去离子水洗涤2~3次后,得到纤维素/BNNS水凝胶9。将所得纤维素/BNNS水凝胶抽滤至树脂模具中,参照图5,得到包含二维材料水凝胶10、铜膜11及可降解树脂模具12的二维材料水凝胶/可降解树脂模具复合体。

[0048] 第三步,冷冻干燥形成气凝胶。

[0049] 将所得二维材料水凝胶/可降解树脂模具复合体于液氮中冷冻,并置于冷冻干燥机(-60℃,10Pa)冷冻干燥72小时,即得到纤维素/BNNS气凝胶。将液体石蜡于60℃水浴中融化,然后将得到的纤维素/BNNS气凝胶连同树脂模具完全浸入持续1小时,并置于-10℃下固化2小时,随后刮去表面多余的石蜡。

[0050] 第四步,二维材料复合材料的脱模。

[0051] 用砂纸磨去树脂模具一侧外表面的金属膜,于质量分数为5%的氢氧化钠溶液中静置2h至树脂完全溶解。经去离子水洗涤后将复合材料置于50ml质量分数为10%的过氧化氢溶液和50ml质量分数为20%的稀盐酸的混合溶液中,直至包覆的铜膜完全溶解,洗涤、干燥后将复合材料置于60℃恒温烘箱中至石蜡完全融化,取出并以热空气吹至石蜡完全去除,参照图6,得到三维结构化二维材料气凝胶,其包含气凝胶空腔13及三维互联的二维材料14。

[0052] 二维材料气凝胶的物理性质表征。参照图7,将制得的氮化硼气凝胶放置于叶片上,展现出超轻质量的特性。

[0053] 二维材料气凝胶的微观结构表征。参照图8,得到结构化氮化硼二维材料气凝胶实物,包含已成型但未去除金属膜的三维结构(a),及已去除金属膜的三维结构气凝胶(b)。将所得结构化二维材料气凝胶用扫描电子显微镜在不同放大倍数下进行观察,得到如图9(a)所示低放大倍数下的多孔氮化硼纳米片气凝胶,表现出气凝胶多孔疏松的微观结构。并在

高放大倍数下观察得如图9(b)所示层片状二维氮化硼纳米片,表现出良好的二维材料三维互联的效果。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施案例在于实现石墨烯气凝胶的三维结构化成型,具体制备工艺包括以下步骤:

[0056] 第一步,树脂模具的制备。

[0057] 通过电子秤称量50g共聚单体丙烯酰胺,将其倒入烧杯中备用,接着称量60g共聚单体甲基丙烯酸甲酯并将其倒入烧杯中和N,N-二甲基丙烯酰胺混合,再称量40g交联裂解剂甲基丙烯酸酐并将其倒入烧杯中使三者混合充分。将盛有混合溶液的烧杯放入磁力搅拌水浴锅中,在40℃条件下油浴搅拌30分钟。随后逐步加入100g填充剂聚乙烯醇和20g光敏剂芳酰基膦氧化物。继续在50℃的条件下持续搅拌3小时即可得到可降解光敏树脂。利用面投影微立体光刻技术,打印出树脂模具。树脂模具经去离子水清洗干燥后,置于铜膜蒸镀机中1分钟,得到表面包覆一层铜膜的铜/树脂复合材料。

[0058] 第二步,二维材料复合材料的灌注。

[0059] 二维材料的制备。取粒径约150 μ m的石墨颗粒20g、胆酸钠20g及纯度为99.5%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)100ml,加入至400ml去离子水中混合均匀。将混合溶液置于高剪切混合乳化器中,用32mm的转子以4500rpm的转速运行3小时。随后将溶液以2000rpm的转速在离心机中离心1小时,滤去沉淀,将剩余液体置于90℃恒温烘箱3小时,即得二维石墨烯。

[0060] 将0.8g氢氧化钠、1.5g尿素、10mL去离子水和0.4mL甲醛混合,于-10℃环境下置于磁力搅拌器搅拌1小时,随后加入0.5g制备完成的二维石墨烯与0.2g纤维素继续搅拌1小时。将所得胶体在50℃下保温3小时,经去离子水洗涤2~3次后,得到纤维素/石墨烯水凝胶,并将所得纤维素/石墨烯水凝胶抽滤至树脂模具中。

[0061] 第三步,冷冻干燥形成气凝胶

[0062] 将所得的二维材料水凝胶/可降解树脂模具复合体于液氮中冷冻,并置于冷冻干燥机(-60℃,10Pa)冷冻干燥72小时,即得到纤维素/石墨烯气凝胶。将液体石蜡于60℃水浴中融化,然后将得到的纤维素/石墨烯气凝胶连同树脂模具完全浸入持续1小时,并置于0℃下固化2小时,随后刮去表面多余的石蜡。

[0063] 第四步,二维材料复合材料的脱模。

[0064] 用砂纸磨去树脂模具一侧外表面的金属膜,于质量分数为5%的氢氧化钠溶液中静置2h至树脂完全溶解。经去离子水洗涤后将复合材料置于50ml质量分数为10%的过氧化氢溶液和50ml质量分数为10%的稀硫酸的混合溶液中,直至包覆的铜膜完全溶解,洗涤、干燥后将复合材料置于60℃恒温烘箱中至石蜡完全融化,取出并以热空气吹至石蜡完全去除,即得到三维结构化二维石墨烯气凝胶。

[0065] 实施例3

[0066] 本实施案例在于实现二硫化钼复合材料的三维结构化成型,具体制备工艺包括以下步骤:

[0067] 第一步,树脂模具的制备。

[0068] 通过电子秤称量60g共聚单体N,N-二甲基丙烯酰胺,将其倒入烧杯中备用,接着称量50g共聚单体甲基丙烯酸甲酯并将其倒入烧杯中和N,N-二甲基丙烯酰胺混合,再称量50g

交联裂解剂甲基丙烯酸酐并将其倒入烧杯中使三者混合充分。将盛有混合溶液的烧杯放入磁力搅拌水浴锅中,在50℃条件下油浴搅拌30分钟。随后逐步加入100g填充剂甲基纤维素和10g光敏剂双苯甲酰基苯基氧化膦。继续在60℃的条件下持续搅拌3小时即可得到可降解光敏树脂。利用面投影微立体光刻技术,打印出树脂模具。树脂模具经去离子水清洗干燥后,置于铜膜蒸镀机中1分钟,得到表面包覆一层铜膜的铜/树脂复合材料。

[0069] 第二步,二维材料复合材料的灌注。

[0070] 二维材料的制备。取粒径约2 μ m的二硫化钼粉末10g和氢氧化钠50mg,,加入至200ml 1-甲基-2-吡啶酮中,混合均匀后置于超声波清洗机中以50kHz频率和100W功率超声4小时。随后将超声后溶液置于离心机中以2000rpm离心30分钟,取上清液。将所得溶液置于90℃真空干燥箱干燥2小时后,将粉末以1-甲基-2-吡啶酮洗涤2~3次以去除残余氢氧化钠,充分干燥后得到黑色粉末状二维二硫化钼。

[0071] 将1g氢氧化钠、1.5g尿素、10mL去离子水和0.4mL环氧氯丙烷混合,于-10℃环境下置于磁力搅拌器搅拌1小时,随后加入0.8g制备完成的二硫化钼与0.3g纤维素继续搅拌1小时。将所得胶体在50℃下保温3小时,经去离子水洗涤2~3次后,得到纤维素/二硫化钼水凝胶,并将所得纤维素/二硫化钼水凝胶抽滤至树脂模具中。

[0072] 第三步,冷冻干燥形成气凝胶

[0073] 将所得的二维材料水凝胶/可降解树脂模具复合体于液氮中冷冻,并置于冷冻干燥机(-60℃,10Pa)冷冻干燥72小时,即得到纤维素/二硫化钼气凝胶。将环氧树脂单体、固化剂(MHHPA)和催化剂在室温下以100:80:0.6的比例均匀混合,然后将得到的纤维素/二硫化钼气凝胶连同树脂模具完全浸入,持续2小时后转移至真空干燥箱中12小时以去除空气。随后刮去表面多余的环氧树脂,并置于140℃下固化3小时。

[0074] 第四步,二维材料复合材料的脱模。

[0075] 用砂纸磨去树脂模具一侧外表面的金属膜,于质量分数为5%的氢氧化钠溶液中静置2h至树脂完全溶解。经去离子水洗涤后将复合材料置于50ml质量分数为10%的过氧化氢溶液和50ml质量分数为20%的稀盐酸的混合溶液中,直至包覆的铜膜完全溶解,洗涤、干燥后即可得到三维结构化二维二硫化钼复合材料。

[0076] 本发明包括但不限于以上所述实施例,凡在本发明精神原则保护之下所进行的任何等同替换或局部改进,都被视为在本发明所保护的范围之内。

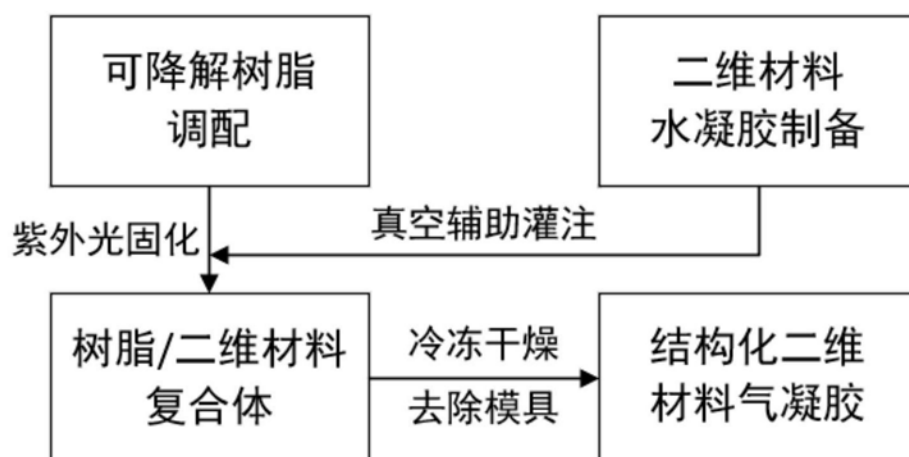


图1

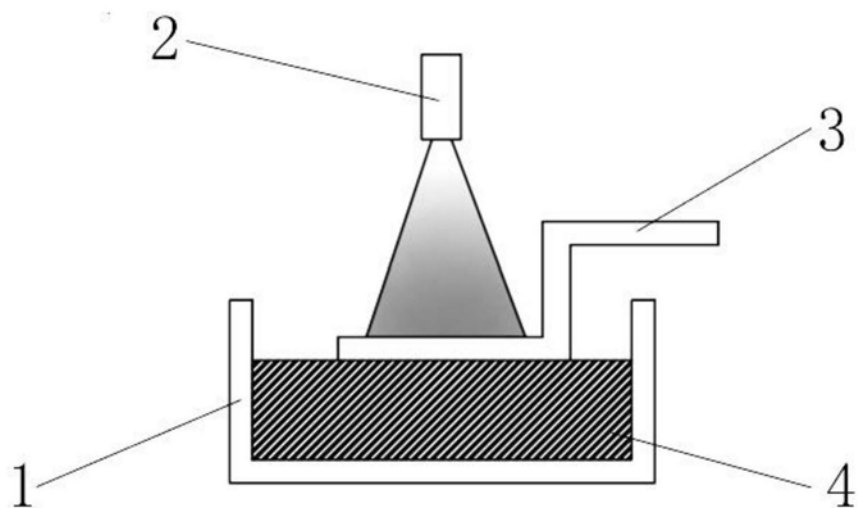


图2

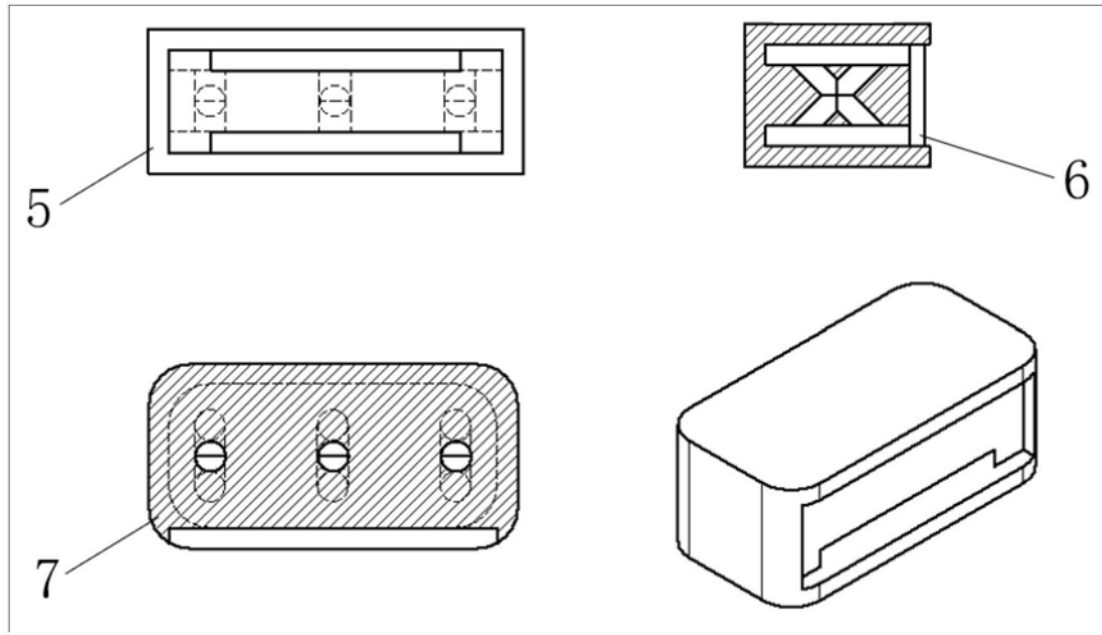


图3

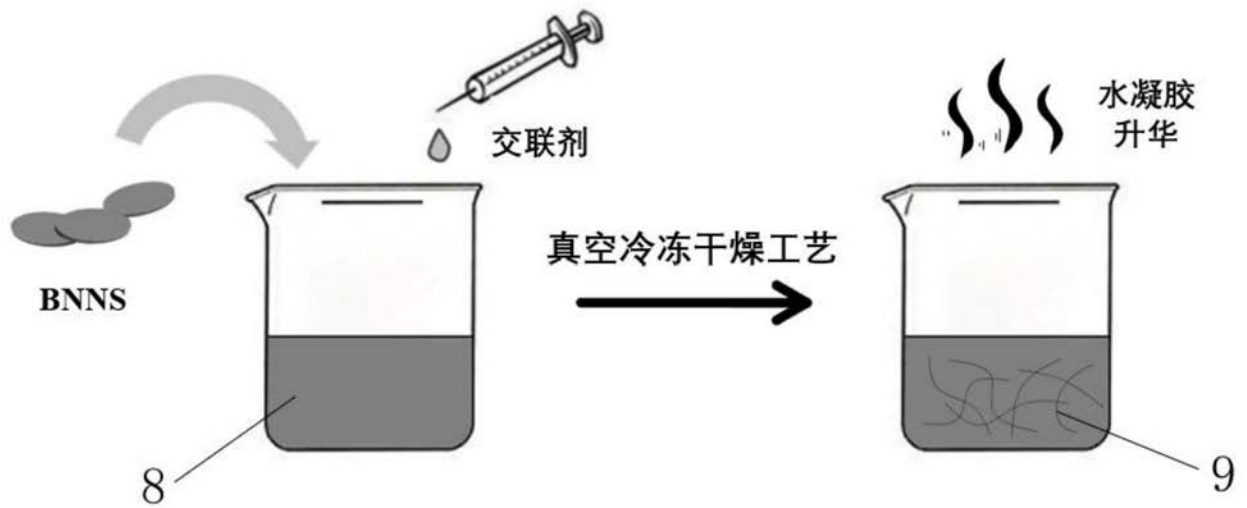


图4

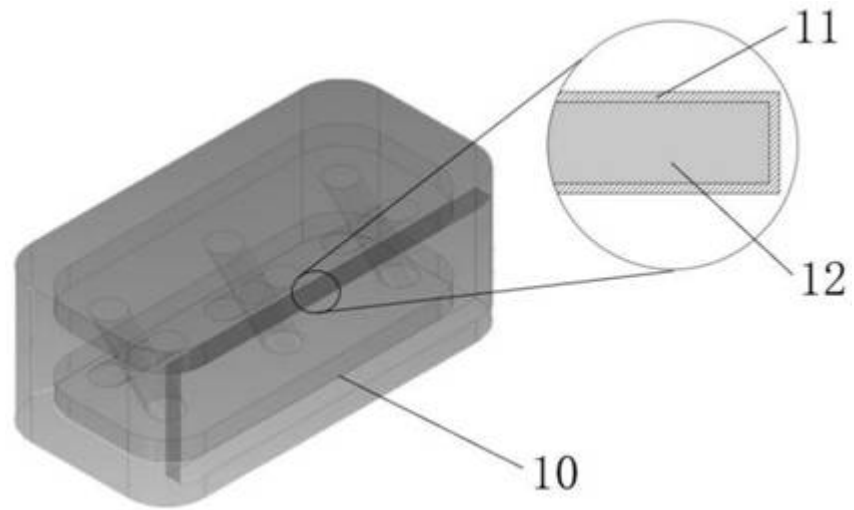


图5

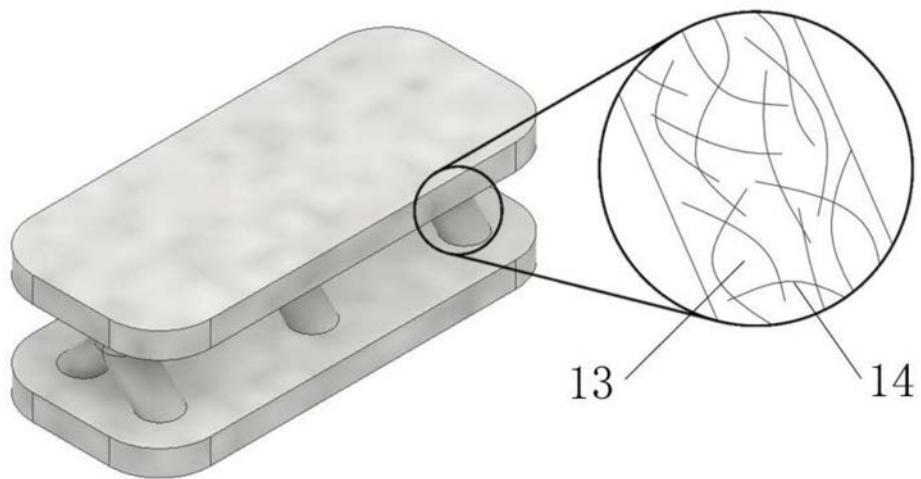


图6



图7

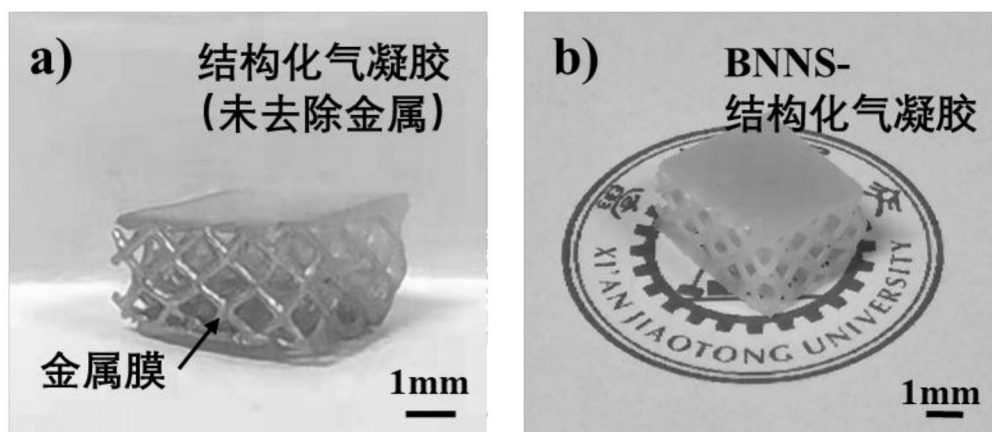


图8

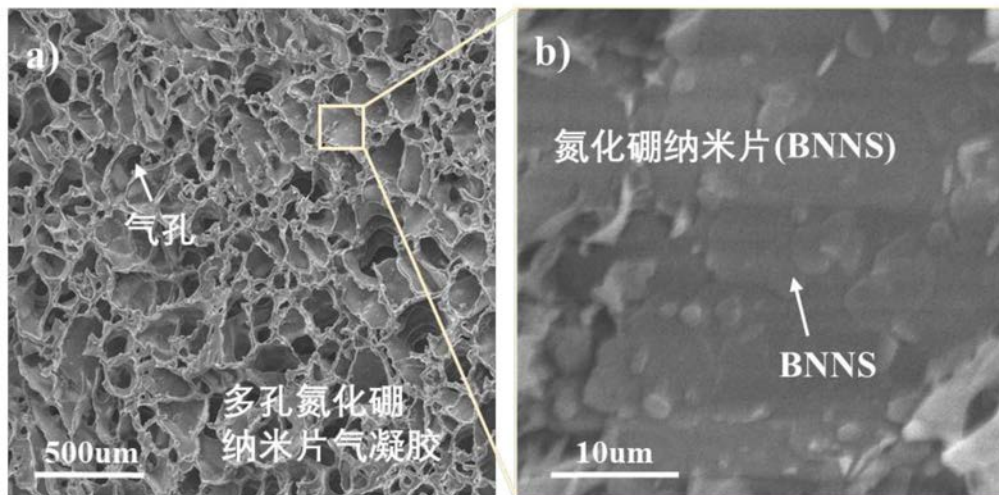


图9