



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102827587 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201210349754. 9

(22) 申请日 2012. 09. 18

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 黄富强 周密

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C09K 5/06(2006. 01)

H01B 1/18(2006. 01)

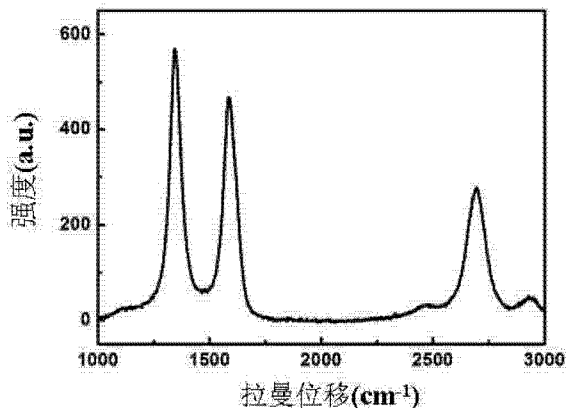
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料及其制备方法和应用, 所述材料包括: 石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料、以及填充在所述石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料中的相变储能材料, 其中石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料包括多孔陶瓷基底及沉积在其上的石墨烯。本发明提供的复合热管理材料可以有效解决现有技术中存在的相变储能材料热交换性能低问题, 对相变储能复合材料研究和应用具有极大意义。



1. 一种相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料, 其特征在于, 包括: 石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料、以及填充在所述石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料中的相变储能材料, 其中石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料包括多孔陶瓷基底及沉积在其上的石墨烯。

2. 根据权利要求 1 所述的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料, 其特征在于, 所述多孔陶瓷基底为无序多孔陶瓷基底或有序多孔陶瓷基底。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料, 其特征在于, 所述相变储能材料为硬脂酸、结晶水合盐、氯化铝结晶、硝酸锂、过氧化钠和 / 或伍德合金。

4. 一种权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料的制备方法, 其特征在于, 包括:

通过化学气相沉积方法在所述多孔陶瓷基底上直接生长石墨烯形成所述石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料; 以及

在所述石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料的孔中填充所述相变储能材料以得到所述相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 还包括所述多孔陶瓷基底的制备, 包括: 以陶瓷材料为基材制备多孔陶瓷、将所得的多孔陶瓷高温退火成型, 以得到所述多孔陶瓷基底。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述陶瓷材料选自二氧化硅、三氧化二铝、氮化铝、氧化镁、碳化硅、氧化锆和碳化硼中的一种或几种。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述多孔陶瓷的制备采用机械成型法、颗粒堆积法、添加造孔剂法、发泡法、有机泡沫浸渍工艺、溶胶凝胶法或冷冻干燥法以根据是否需要定向传热制备孔径可调的各向异性的无序多孔陶瓷或各向同性的有序多孔陶瓷。

8. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述多孔陶瓷的高温退火成型的温度在 1000-2500 °C 之间, 保温时间在 0.1 ~ 20 小时之间。

9. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化学气相沉积法所采用的碳源包括: 甲烷、乙烯、乙炔、乙醇、乙烷、丙烷以及它们的任意混合气体; 采用的保护气体包括: 氮气、氩气、氦气以及它们的任意混合气体; 以及采用的还原气体为氢气。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化学气相沉积法包括以下步骤: 先程序升温至一定反应温度后保温; 导入所述碳源、还原气体和保护气体; 以及待反应完毕后程序降温至室温。

11. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述程序升温的升温速率在 0.5-20 °C / 分钟, 所述一定的温度为 600-1400°C, 保温时间为 0-240 分钟。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的制备方法, 其特征在于, 导入气体的速度为 1-800 sccm, 反应时间为 1-480 分钟。

13. 根据权利要求 10 或 11 所述的制备方法, 其特征在于, 所述程序降温的降温速率为 5-50 °C / 分钟。

14. 一种根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料在光伏、导电材料、散热器件和储能材料中的应用。

相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯复合材料领域,具体涉及一种相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料及其制备方法。所述相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料主要用于光伏、导电材料、定向散热和储能等领域。

背景技术

[0002] 相变储能材料通过材料发生相变时吸收或释放大量热量,实现能量的储存和利用,可有效解决能量供求在时间和空间上的不匹配的矛盾。因此,相变储能技术被广泛应用于具有间断性或不稳定性的热管理领域,如太阳能利用、工业余热废热回收、建筑节能等领域。但是在相变储能技术的开发方面存在诸多的问题,其中之一就是除去金属外,所有的相变材料都存在导热系数小,传热性能不高的情况,这样导致材料的能量储放速度不高。因此,如何突破这一瓶颈,加强材料的热交换性能成为了储能技术亟待解决的问题。

[0003] 石墨烯自被成功分离,就因其优异的物理特性引起科学界的广泛兴趣。作为世界上导电性最好的材料,石墨烯中的电子运动速度达到了光速的 $1/300$,远远超过了电子在一般导体中的传导速度;热扩散性能更是高达 5000W/mK 。根据其优异的导热性能,使它在微电子领域和热扩散器件方面也具有巨大的应用潜力。另外石墨烯材料还是一种优良的改性剂,把石墨烯作为导电材料与各种物质复合,应用到新能源领域如光伏,储能领域如锂离子电池和超级电容器,散热、导电和热管理等诸多领域中。由于其高导电性、高比表面积,还可适用于作为电极材料助剂。

[0004] 本申请人之前的专利 CN102585776A 公开一种三维石墨烯 / 相变储能复合材料及其制备方法,其采用泡沫金属作为生长基体在其上生长石墨烯,通过复制泡沫金属的结构形成三维石墨烯金属泡沫,以提供复合相变储能材料的空间,该法利用三维石墨烯的高导热系数及多孔性结构使相变储能体系的热导率成倍地提高,为相变储能复合材料的研究提供了新的思路。然而该法相变储能材料的复合需要在真空条件下通过浸渍完成,制备条件相对要求严格。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种新颖的热管理用的相变储能材料 / 石墨烯复合材料。在此,本发明人意识到虽然诸如由氮化铝,氧化铝等烧结而成的多孔陶瓷本身并不具有较高的导热性能。然而利用石墨烯优良的热导性能,使之与多孔陶瓷复合,不但使得多孔陶瓷具备导电性,而且热扩散性能得到有效地提高,还可以通过调控多孔陶瓷的孔结构特征达到定向热传导的目的。因此,可采用多孔陶瓷替代泡沫金属作为石墨烯生长模板制备三维石墨烯 / 多孔陶瓷作为复合填充相变储能材料。

[0006] 在此,本发明提供一种相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料,包括:石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料、以及填充在所述石墨烯 / 多孔陶瓷导热 / 导电材料中

的相变储能材料,其中石墨烯/多孔陶瓷导热/导电材料包括多孔陶瓷基底及沉积在其上的石墨烯。本发明提供的复合热管理材料采用复合石墨烯的多孔陶瓷基底,来源广泛,骨架结构稳定、具有极佳的导热导电性能,可以有效解决解决现有技术中存在的相变储能材料热交换性能低问题,而为相变储能复合材料的研究提供了新的一种思路,对相变储能复合材料研究和应用具有极大意义。

[0007] 在本发明中,所述多孔陶瓷基底可为无序多孔陶瓷基底或有序多孔陶瓷基底。本发明的基底采用为无序多孔陶瓷基底或有序多孔陶瓷基底,适用范围广,可提供对定向传热有不同要求的材料。

[0008] 又,在本发明中,所述相变储能材料可为硬脂酸、结晶水合盐、氯化铝结晶、硝酸锂、过氧化钠和/或伍德合金。本发明的相变储能材料来源广泛。

[0009] 另一方面,本发明还提供一种上述相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合热管理材料的制备方法,包括:通过化学气相沉积方法在所述多孔陶瓷基底上直接生长石墨烯形成所述石墨烯/多孔陶瓷导热/导电材料;以及在所述石墨烯/多孔陶瓷导热/导电材料的孔中填充所述相变储能材料以得到所述相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合热管理材料。

[0010] 本发明采用化学气相沉积法,工艺简单,过程易控制,制得的材料热管理性能优异,而且本发明不需要在真空条件下实施背接触层的沉积,设备投资少,可以大规模生产。采用本发明的方法制备的相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合热管理材料不但具有优异的相变储能性能,而且导热性良好,具有定向热传导的性能。

[0011] 本发明的方法还可包括所述多孔陶瓷基底的制备,包括:以陶瓷材料为基材制备多孔陶瓷、将所得的多孔陶瓷高温退火成型,以得到所述多孔陶瓷基底。

[0012] 在本发明中,所述陶瓷材料可选自二氧化硅、三氧化二铝、氮化铝、氧化镁、碳化硅、氧化锆和碳化硼中的一种或几种。

[0013] 又,所述多孔陶瓷的制备可采用机械成型法、颗粒堆积法、添加造孔剂法、发泡法、有机泡沫浸渍工艺、溶胶凝胶法或冷冻干燥法以根据是否需要定向传热制备孔径可调的各向异性的无序多孔陶瓷或各向同性的有序多孔陶瓷。

[0014] 又,所述多孔陶瓷的高温退火成型的温度可在 1000-2500℃ 之间,保温时间可在 0.1 ~ 20 小时之间。

[0015] 在本发明中,所述化学气相沉积法所采用的碳源可包括:甲烷、乙烯、乙炔、乙醇、乙烷、丙烷以及它们的任意混合气体;采用的保护气体可包括:氮气、氩气、氦气以及它们的任意混合气体;以及采用的还原气体可为氢气。

[0016] 又,所述化学气相沉积法可包括以下步骤:先程序升温至一定反应温度后保温;导入所述碳源、还原气体和保护气体;以及待反应完毕后程序降温至室温。

[0017] 较佳地,所述程序升温的升温速率在 0.5-20℃/分钟,所述一定的温度为 600-1400℃,保温时间为 0-240 分钟。导入气体的速度为 1-800sccm,反应时间为 1-480 分钟。所述程序降温的降温速率为 5-50℃/分钟。

[0018] 再一方面,本发明提供上述相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合热管理材料在光伏、导电材料、散热器件、定向热传导材料和储能等方面中的应用。

附图说明

[0019] 图 1A 是本发明中采用的有序多孔氧化铝和石墨烯 / 有序多孔氧化铝复合材料 (GF/ 多孔 Al_2O_3) 的实物图 ;

图 1B 是示出本发明中采用的硬脂酸 / 多孔氧化铝 (SA/ Al_2O_3) 的底面、侧面和表面的实物图 ;

图 1C 是本发明中采用的无序多孔氧化铝和石墨烯 / 无序多孔氧化铝复合材料的实物图 ;

图 1D 是硬脂酸 / 无序多孔氧化铝和硬脂酸 / 石墨烯 / 无序多孔氧化铝复合材料 (即、实施例 1 制得的样品) 的实物图 ;

图 2 是实施例 1 相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料的拉曼 (Raman) 谱图 ;

图 3 是实施例 1 的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料在不同时间段的红外热成像图 ;

图 4 是实施例 1 的相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料的 DSC 曲线。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图及下述具体实施方式进一步说明本发明, 应理解, 下述实施方式和 / 或附图仅用于说明本发明, 而非限制本发明。

[0021] 在本发明中, 所述相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料的制备方法以陶瓷材料作为基材, 制备得到多孔陶瓷 ; 将多孔的基底高温退火成型, 得到多孔的陶瓷基底 ; 利用化学气相沉积法, 通过在绝缘陶瓷衬底上直接宏量制备石墨烯的方法, 得到一种石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。将该多孔复合材料填充上相变储能材料得到相变储能材料 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合热管理材料。

[0022] 更具体地, 作为示例, 本发明的方法包括如下步骤 :

(1) 以市售高纯的二氧化硅、三氧化二铝、碳化硅、氧化锆和碳化硼等材料中的一种或几种材料作为基材制备多孔陶瓷基板, 多孔陶瓷基板的制备方法可采用颗粒堆积法, 添加造孔剂法, 发泡法, 有机泡沫浸渍工艺, 溶胶凝胶法和冷冻干燥法等方法以根据是否需要定向传热制备孔径可调的各向异性的无序多孔基底或各向同性的有序多孔基底, 将该多孔基底在高温炉中退火成多孔陶瓷。

[0023] 参见图 1A, 左边示出有序的多孔氧化铝基底。参见图 1C, 左边示出无序的多孔氧化铝基底。

[0024] (2) 将步骤 (1) 中退火后的陶瓷基底放入化学气相沉积反应室, 密封并检查高温反应室气密性, 在保护气氛下排出高温反应室中残余气体, 然后进行程序升温, 升温速率在 $0.5-20^{\circ}C / 分钟$ 。加热至反应温度 $600-1300^{\circ}C$, 恒温 $0-240$ 分钟, 优选 $1-180$ 分钟后, 导入碳源、氢气和保护气, 气体流量为 $1-800scm$, 反应时间 $1-480$ 分钟, 优选 $1-180$ 分钟, 反应完毕, 控制降温速率为 $5-50^{\circ}C / 分钟$, 优选 $10-50^{\circ}C / 分钟$, 冷却至室温。应理解, 程序升温可以分段进行, 例如先升温至 $1000^{\circ}C$, 保温一段时间, 再升温至 $1200^{\circ}C$, 又保温一段时间。

[0025] 又参见图 1A, 右边示出复合石墨烯的有序多孔氧化铝。参见图 1B, 其从左到右示出 SA/ Al_2O_3 的底面、侧面和表面的实物图, 从中可见陶瓷基底也具有有序多孔结构。参见图 1C, 右边示出复合石墨烯的无序多孔氧化铝。

[0026] (3)在步骤(2)所制备的石墨烯/多孔陶瓷复合材料中填充相变储能材料,即得到相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合导电/导热材料。相变储能材料包括但不限于硬脂酸、结晶水合盐(例如水合硫酸钠)、氯化铝结晶、硝酸锂、过氧化钠和/或伍德合金。

[0027] 参见图 1D,其示出硬脂酸/多孔氧化铝和硬脂酸/石墨烯/多孔氧化铝复合材料的对比,左边为硬脂酸/多孔氧化铝的实物图,右边为硬脂酸/石墨烯/多孔氧化铝复合材料实物图,从中可见陶瓷材料作为导热体和整体骨架填充相变材料。图 2 示出本发明复合材料的拉曼(Raman)谱图,从该图可知石墨烯成功的生长在陶瓷壁上。又参见图 3,其示出本发明的复合材料在不同时间段的红外热成像图,从该图可知石墨烯有效地提高了陶瓷的导热性能。图 4 是本发明的复合材料的 DSC 曲线,从该图可知复合材料在升温时吸收能量并储存能量,降温的时候释放能量。

[0028] 步骤(1)中,在高温炉中进行高温退火的温度可在 1000-2500℃之间,保温温度可在 0.1-20 小时之间,优选 0.5~20 小时。

[0029] 步骤(2)中,化学气相沉积法所采用的碳源可包括:甲烷、乙烯、乙炔、乙醇、乙烷、丙烷以及它们的混合气。采用的保护气体可包括:氮气、氩气、氦气以及它们的混合气。采用的还原气体(分裂气体)可为氢气。

[0030] 本发明的复合材料的制备工艺简单,导热性能优异,环境友好,取材广泛。该相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合导电/导热材料的制备具有原创性和积极的科学意义,并能应用到光伏、导电、散热和储能等诸多领域。

[0031] 下面进一步举例实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的反应温度、时间、投料量等也仅是合适范围中的一个示例,即、本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而非要限定于下文示例的具体数值。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明,所有的百分比和份数按重量计。

[0032] 实施例 1

采用机械成型的工艺,利用模具将氧化铝机械成型制备成有序多孔结构后在 50-150℃的烘箱中烘干 0.5-5 小时,将烘干后的样品放到马弗炉中以 1-10℃/min 的速度加热到 1300-2500℃保温 0.1-10 小时。冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 10℃/分钟的升温速度加热至 1100℃、1150℃、1200℃、1250℃,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟,300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 10℃/分钟降到 400℃,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯/多孔陶瓷复合材料填充入硬脂酸后得到硬脂酸/石墨烯/多孔陶瓷复合材料,该材料具有定向热传导,相变储能和等多种性能。样品的照片、拉曼光谱、不同时间段的红外热成像图和 DSC 曲线如图 1、图 2、图 3 和图 4 所示。

[0033] 实施例 2

采用颗粒堆积法,将市售的氧化铝放入模具中在 5MPa、10MPa、15MPa、20MPa 的压强下

保压 10 分钟、20 分钟、30 分钟。取出压制好的基片,处理掉基片边缘的凸起。将基片放入到高温炉中,以 10°C / 分钟的速度升温至 1600°C,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 10°C / 分钟的升温速度加热至 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟,300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 10°C / 分钟降到 400°C,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入伍德合金后得到伍德合金 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

[0034] 实施例 3

采用添加发泡剂法制备氮化铝的多孔材料。将该材料放入马弗炉中,以 10°C / 分钟的速度升温至 1300°C,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 10°C / 分钟的升温速度加热至 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟,300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 10°C / 分钟降到 400°C,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入伍德合金后得到伍德合金 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

[0035] 实施例 4

采用有机泡沫浸渍工艺,利用聚氨酯泡沫浸渍氧化铝浆料后在 50-150°C 的烘箱中烘干 0.5-5 小时,将烘干后的样品放到马弗炉中以 1-10°C / min 的速度加热到 1300-2500°C 保温 0.1-10 小时。冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 10°C / 分钟的升温速度加热至 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟,300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 10°C / 分钟降到 400°C,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入伍德合金后得到伍德合金 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

[0036] 实施例 5

将 B₄C 球磨 1 小时。加入 5% 的粘结剂,通过充分研磨真空干燥,获得干燥后样品;称取干燥后样品 0.2g、0.4g、0.6g 放入内径 10mm 的模具中,在 5MPa、10MPa、15MPa、20MPa 的压强下保压 10 分钟、20 分钟、30 分钟。取出压制好的基片,处理掉基片边缘的凸起。将基片放入到高温炉中,以 10°C / 分钟的速度升温至 1300°C,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 10°C / 分钟的升温速度加热至 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟,300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 10°C / 分钟降到 400°C,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入硝酸锂后得到硝酸锂 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

料。

[0037] 实施例 6

将 B_4C 与 Al_2O_3 以质量比 1:1 的比例混合后球磨 1 小时。加入 5% 的粘结剂,通过充分研磨真空干燥,获得干燥后样品;称取干燥后样品 0.2g、0.4g、0.6g 放入内径 10mm 的模具中,在 5MPa、10MPa、15MPa、20MPa 的压强下保压 10 分钟、20 分钟、30 分钟。取出压制好的基片,处理掉基片边缘的凸起。将基片放入到高温炉中,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的速度升温至 $1300^\circ C$,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的升温速度加热至 $1100^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ 、 $1250^\circ C$,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟、300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 $10^\circ C / \text{分钟}$ 降到 $400^\circ C$,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入结晶水合盐后得到结晶水合盐 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

[0038] 实施例 7

将 Al_2O_3 与 SiO_2 以质量比 1:1 的比例混合后球磨 1 小时。加入 5% 的粘结剂,通过充分研磨真空干燥,获得干燥后样品;称取干燥后样品 0.2g、0.4g、0.6g 放入内径 10mm 的模具中,在 5MPa、10MPa、15MPa、20MPa 的压强下保压 10 分钟、20 分钟、30 分钟。取出压制好的基片,处理掉基片边缘的凸起。将基片放入到高温炉中,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的速度升温至 $1300^\circ C$,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的升温速度加热至 $1100^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ 、 $1250^\circ C$,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟、300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 $10^\circ C / \text{分钟}$ 降到 $400^\circ C$,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入过氧化钠后得到过氧化钠 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

[0039] 实施例 8

将 Al_2O_3 与 ZrO_2 以质量比 1:1 的比例混合后球磨 1 小时。加入 5% 的粘结剂,通过充分研磨真空干燥,获得干燥后样品;称取干燥后样品 0.2g、0.4g、0.6g 放入内径 10mm 的模具中,在 5MPa、10MPa、15MPa、20MPa 的压强下保压 10 分钟、20 分钟、30 分钟。取出压制好的基片,处理掉基片边缘的凸起。将基片放入到高温炉中,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的速度升温至 $1300^\circ C$,保温 1 小时后,自然冷却至室温。将多孔陶瓷装入 CVD 反应炉,通入 100sccm 氢气和 300sccm 氩气,以 $10^\circ C / \text{分钟}$ 的升温速度加热至 $1100^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ 、 $1250^\circ C$,恒温时间分别持续 10 分钟、30 分钟、60 分钟,之后通入 10sccm、20sccm、30sccm、40sccm 甲烷,调节氢气流量到 50sccm,反应时间分别 30 分钟、60 分钟、150 分钟、180 分钟、210 分钟、240 分钟、300 分钟。反应结束后停止通入甲烷,保持氢气和氩气的流量不变,控制降温速率为 $10^\circ C / \text{分钟}$ 降到 $400^\circ C$,然后自然冷却到室温。将得到的石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料填充入硬脂酸后得到硬脂酸 / 石墨烯 / 多孔陶瓷复合材料。

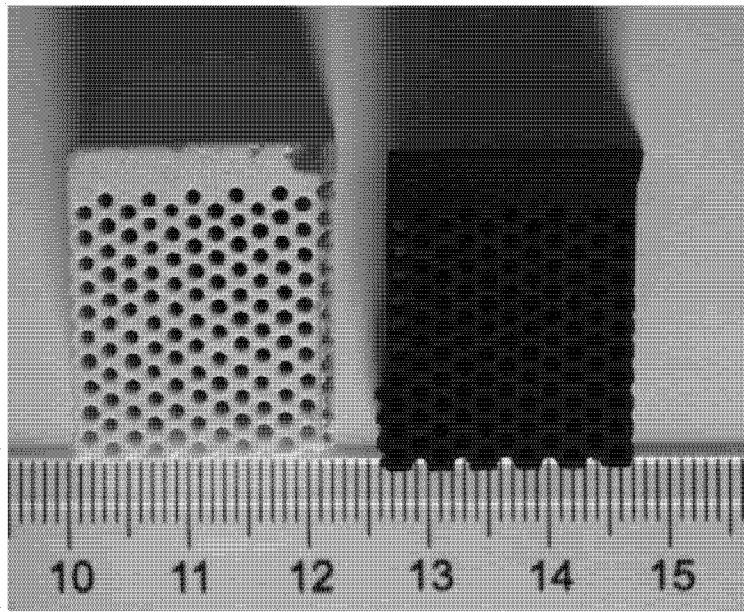


图 1A

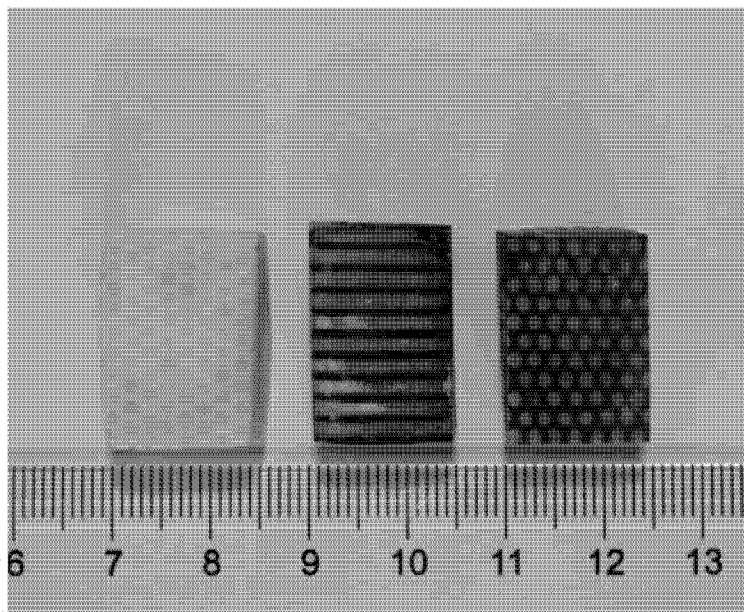


图 1B

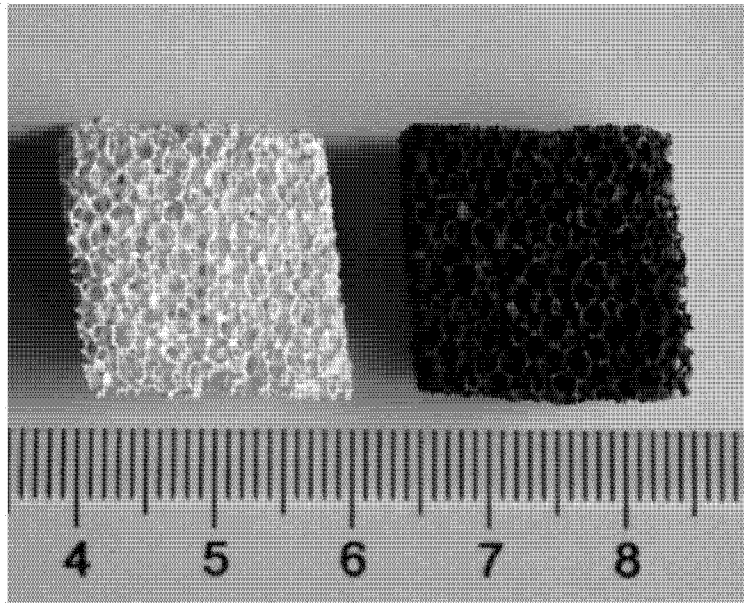


图 1C

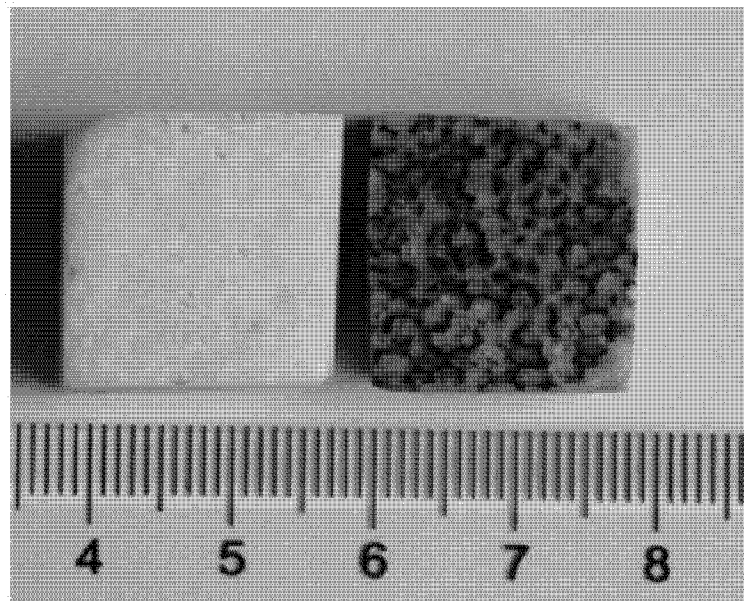


图 1D

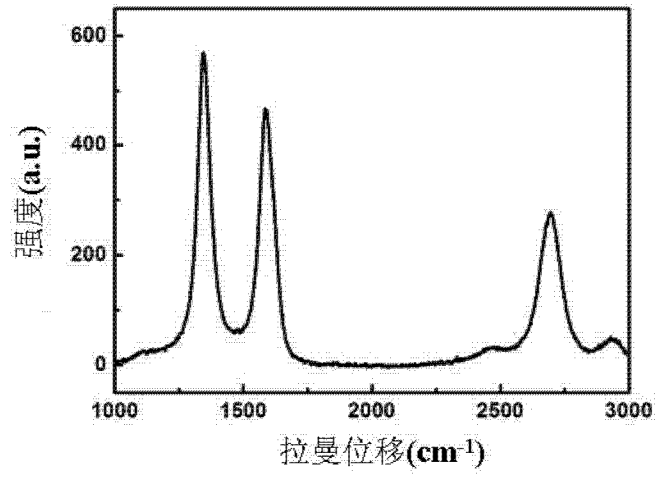


图 2

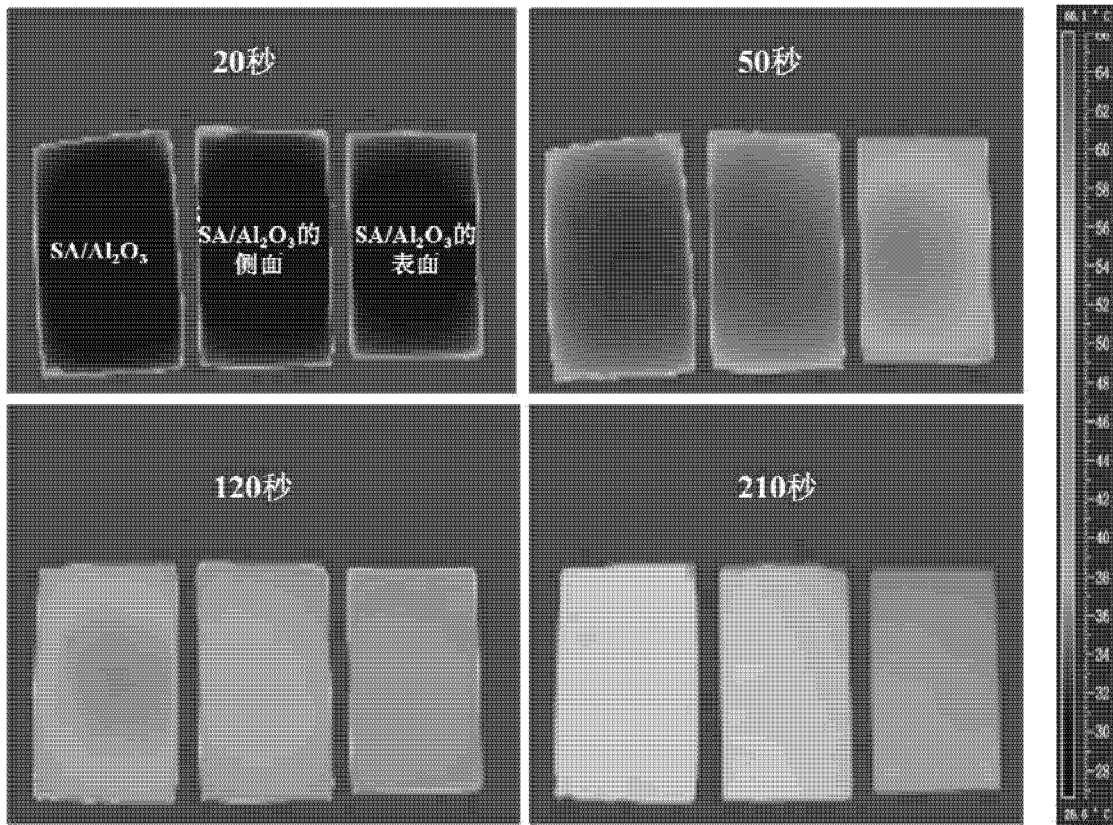


图 3

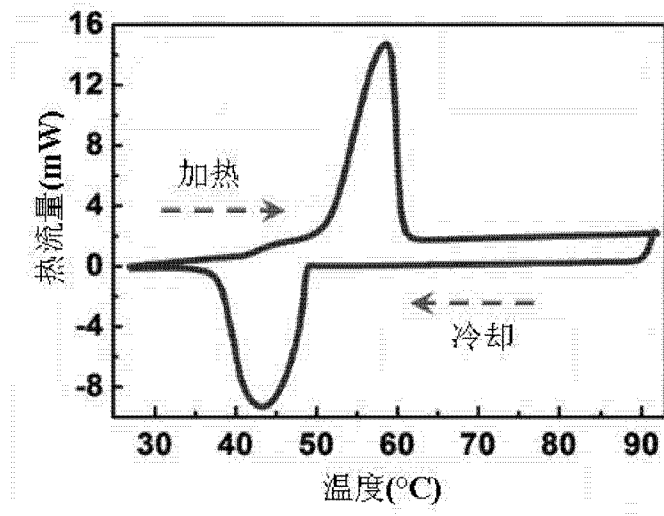


图 4