

## 附件 5

# 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项 目 申 报 表

项目名称: 银纳米线/石墨烯复合三维多孔材料的制备及应用				
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
蒋刘默	201667090209	应用化学	女	2016
李昆渝	201667090404	应用化学	男	2016
赵 琳	201667090203	应用化学	女	2016
谢文智	201667090211	应用化学	女	2016
刘 涛	201667090130	应用化学	男	2016
指导教师	曾巨澜	职称	副教授	
项目所属一级学科	化学	项目科类(理科/文科)	理科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <p>项目负责人<b>蒋刘默</b>自 2017 年 3 月开始在导师曾巨澜博士的课题组进行实验研究工作, 参与了省杰出青年基金“糖醇类相变材料的制备、性能调控及应用研究”的研究工作, 主要进行掺杂石墨烯等纳米材料的赤藓糖醇/聚苯胺定形相变材料的制备与表征相关工作。初步掌握了石墨烯的还原、分散及材料成型等实验手段与研究方法, 掌握了相关的表征方法。参与的研究工作相关成果已申报发明专利 2 项, 撰写了一篇论文正在审稿中。</p> <p>团队成员<b>李昆渝</b>自 2017 年 3 月开始在导师曾巨澜博士的课题组进行实验研究工作, 参与了省教育厅优秀青年科研项目“太阳能吸收式制冷用中温定形相变材料的制备与性能研究”的研究工作, 主要进行掺杂金属纳米线等纳米材料的赤藓糖醇</p>				

相变材料的制备与表征相关工作。初步掌握了银纳米线的制备与分散等实验手段与研究方法，掌握了相关的表征方法。参与的研究工作相关成果已申报发明专利 1 项。

团队成员具备良好的专业素质和实验动手能力，四大化学及实验成绩优异，团队成员的英语能力和计算机操作能力均很强，其有三人通过英语六级，两人通过英语四级，一人通过计算机二级；熟悉常用的办公及图形处理软件的使用；掌握常用的化学相关科研工具软件的使用。

#### 研究论文：

1. Ju-Lan Zeng, Li Shu, **Liu-Mo Jiang**, Yu-Hang Chen, Yu-Xiang Zhang, Ting Xie, Li-Xian Sun, Zhong Cao. Thermodynamic and thermal energy storage properties of a new medium temperature phase change material, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2018

#### 发明专利：

1. 曾巨澜，舒梨，张宇翔，谢婷，蒋刘默，李昆渝，曹忠，一种低过冷度中温相变储热材料，中国发明专利，申请号：20181003778.1

2. 曾巨澜，张宇翔，谢婷，舒梨，蒋刘默，曹忠，一种有机中温相变储热材料，中国发明专利，申请号：201810037767.X

#### 指导教师承担科研课题情况

指导老师曾巨澜博士，化学与生物工程学院副教授，**湖南省自然科学基金杰出青年基金获得者**，主持各级科研项目多项，发表 SCI 论文 30 余篇，其中 **ESI 高被引论文 1 篇；授权发明专利 7 项**。指导学生完成“高性能定形相变材料的开发与相变太阳能热水器的设计”获**第六届全国大学生节能减排社会实践与科技竞赛二等奖**；指导本科生撰写学术论文“对苯二甲醛缩对氨基苯磺酸席夫碱的合成、表征及在酸性环境中对钢材的缓蚀性能研究”入选第**“第五届全国大学生创新年会学术论文”**（全省仅三篇）；指导学生创作作品“用于吸收式制冷空调的相变太阳能吸收储热器”获**湖南省第九届“挑战杯”大学生课外学术科技作品竞赛“西安世园会”专项竞赛三等奖**。近年来承担的科研课题如下：

1. 糖醇类相变材料的制备、性能调控及应用研究，湖南省自然科学基金杰出青年基金（2017JJ1026），2017.1—2019.12，主持；

2. 太阳能吸收式制冷用中温定形相变材料的制备与性能研究，湖南省教育厅科研优秀青年项目（15B002），2015.9—2018.8，主持；
3. 掺杂铜、银纳米线的定形相变材料的制备及性能研究，国家自科（21003014），2011.1-2013.12，主持；
4. 聚苯胺基复合定形相变储热材料的制备与性能研究，省自科（13JJ3068），2013.1-2015.12，主持；
5. 掺杂一维纳米材料的定形相变材料的制备及性能研究，湖南省科技计划（2010FJ3167），2010.1-2011.12，主持；
6. 膨胀石墨基高导热定形相变材料的制备与性能研究，湖南省教育厅科学研究项目（12C0007），2012.9-2014.8，主持。

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

### 一、目的

1. 以银纳米线和石墨烯为原料，通过冷冻铸造的方法，制备出具有高的比表面积和高孔隙率的银纳米线/石墨烯三维多孔材料。
2. 制得以银纳米线/石墨烯三维多孔材料为支撑材料的高导热、高储热密度的糖醇定形相变材料。

### 二、内容

1. **银纳米线的制备。**银纳米线的制备拟分成两种方法：一是尝试采用多元糖醇如赤藓糖醇或甘露醇同时作为还原剂和溶剂还原银离子制备银纳米线，探索制备条件与影响因素，获得制备银纳米线的新方法；二是按已有文献方法采用乙二醇为还原剂制备高长径比的银纳米线。该部分内容主要应用到物理化学中电化学部分的知识指导实验工作，并采用仪器分析的方法与技术对产物进行表征。
2. **银纳米线/石墨烯稳定悬浮液的制备。**分别以水或具有较高蒸汽压的醇为溶剂，研究在溶剂中制备银纳米线/石墨烯稳定悬浮液的条件与影响因素，如纳米材料/溶剂比例、温度、表面活性剂的用量、分散方式及时间、其他辅助试剂的需求与否等，最终得到能稳定保存 1h 以上的银纳米线/石墨烯稳定悬浮液。
3. **采用冷冻铸造的方法制备银纳米线/石墨烯三维多孔材料。**将银纳米线/石墨烯稳定悬浮液置于插入到液氮（或其他冷源如干冰等）的铜棒上端，通过调节铜棒露出液氮的高度控制表面温度，使银纳米线/石墨烯稳定悬浮液从底部开始

定向结冰，然后冻干并在管式炉内烧结，完成冷冻铸造。研究温度，冷冻速度，悬浮液组成等因素对银纳米线/石墨烯三维多孔材料结构及性能的影响，获得高孔隙率、低密度的银纳米线/石墨烯三维多孔材料。

4. 以银纳米线/石墨烯三维多孔材料为支撑材料制备定形相变材料。通过自吸附法和真空浸渍法制备纳米线/石墨烯/多元糖醇定形相变材料，研究银纳米线/石墨烯三维多孔材料对定形相变材料定形性能、储热性能和导热性能的影响，总结其规律，获得高性能的定形相变材料。

### 三、拟解决的主要问题

1. 以冷冻铸造的方法制备银纳米线/石墨烯三维多孔材料过程中各影响因素的优化。

2. 以银纳米线/石墨烯三维多孔材料为支撑材料制备高性能定形相变材料。

### 国内外研究现状和发展动态

新材料的开发与应用是科技进步的基石，尤其是在能源与环境领域有着无可替代的重要地位，并已得到政策层面的确认。其中，纳米材料是新材料家族中当之无愧的主角。作为纳米材料家族中的杰出代表，银纳米线及石墨烯等一维和二维纳米材料自问世以来即因其超高的比表面积以及由此而产生的特异性能而备受人们的关注。石墨烯因其高比表面积、导电导热性能极强、成本低、超强亲油、低密度的特性，广泛应用于电极、储能单元、超级电容器、生物传感器、气体传感器、有机污染物或油污的超级吸附材料和催化等研究领域<sup>1-6</sup>，其研究热度毋庸置疑。银纳米线因具有高比表面积和极高导电能力而成为透明电极中铟锡氧化物 (Indium Tin Oxide, 简称 ITO) 最具潜力的替代材料之一<sup>7,8</sup>；同时，银纳米线还具有极高的导热性能，作为导热增强填料具有广泛的应用前景<sup>9</sup>。此外，银纳米线的高比表面积使它可以方便地被修饰，加之其高导电性，使银纳米线在电化学领域如电极材料、电化学传感器及电催化等方面极具应用潜力<sup>10</sup>。

银纳米线和石墨烯等纳米材料的应用都要基于一个前提，即充分发挥其高比表面积的特性。但是其高比表面积会产生极高的表面能，使它们产生团聚，从而影响其应用。将它们制备成三维多孔材料能有效地防止团聚，从而保持它们的高比表面特性，充分发挥它们的特性，进而促进它们的应用。此外，石墨烯为由碳

原子组成的高度共轭体系，存在限域效应，虽然石墨烯内部的导热导电性能都极强，但石墨烯片与片之间的导热导电不佳<sup>11</sup>。银纳米材料不存在限域效应，热和电均能顺利地在银纳米材料的边缘进行传递，因此将银纳米材料与石墨烯构建成复合材料能有效地解决石墨烯片之间的传热和导电问题<sup>12</sup>。但目前尚未见石墨烯/金属纳米线三维有序多孔材料的报导。

在将纳米材料构筑成三维器件时，应尽可能提高三维器件的比表面和孔隙率，以充分发挥纳米材料高比表面的特性以及由此带来的各种特异性能。目前构筑成三维纳米器件的主要方法包括两大类：即从前驱体通过水热法、溶剂热法、模板法和微乳液法等方法，由原子（分子）自组装得到三维纳米器件<sup>13</sup>。该方法得到的三维纳米器由原子（分子）直接构成，而不是由零维、一维或二维纳米材料构建而成，也就不具备低维纳米材料的特性，而只呈现三维纳米材料的特性。另一类方法是通过静态模态法由低维纳米材料组装构成三维纳米器件，基本的过程为将低维纳米材料在确定的模板上沉积，再除去模板得到三维纳米器件，该方法可以在三维纳米器件中保持低维纳米材料的特性，而其难点在于难以找到合适的模板材料，更难以实现低维纳米材料在三维的模板上沉积。

冷冻铸造（freeze casting）是近年来兴起的一种由粉体材料制备三维有序多孔结构的新方法<sup>14, 15</sup>。如下图所示：含粉体材料的固液混合物中的液体（通常为水，也可以是其他液体）在确定的一端被冷却而凝固而产生冰晶，冰晶有序定向生长，将混合物中的粉末挤到冰晶界面上构成三维结构，经过冻干并烧结后即可得到三维有序多孔结构。因冰晶定向生长，相对前述静态模板法，冷冻铸造也可称为动态模板法。其优点是方法简单，可保持低维材料的特性，结构可调等。目前已有通过冷冻铸造制备基于石墨烯、碳纳米管的三维材料的报导。

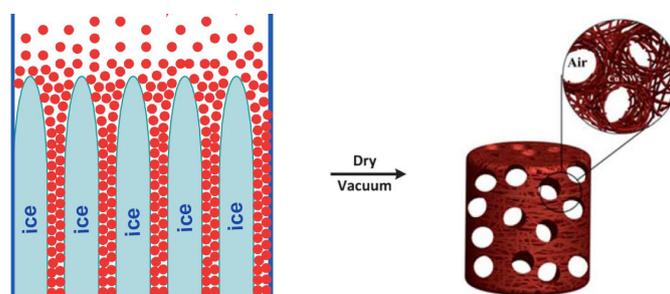


图 1 冷冻铸造示意图

在冰晶定向生长过程中，细小的粉末由于其体积小，对冰晶生长的阻力很小，将被冰晶挤开，形成开放的通道；二维的石墨烯对冰晶生长的阻力较大，会被挤开形成开放的通道，或完全阻止冰晶的定向生长，使通道被阻断。一维的银纳米线对冰晶生长有一定阻力，又有较长的长度，将不能完全阻止冰晶的生长，而有可能被横向嵌在冰晶中，两端固定在被冰晶推挤而形成的壁上，在冰晶被除去后，形成内部互联的三维多孔结构，其中的银纳米线可完全暴露在孔道中，有利于发挥银纳米线的特性。因此，将银纳米线与石墨烯经冷冻铸造制备成三维有序多孔材料，将能充分发挥银纳米线与石墨烯的优异特性并克服他们的不足，获得性能优异的三维有序多孔纳米器件，促进其应用。此即本项目拟实现的主要研究目标。

此外，相变材料是一种可以提高能源利用效率，解决热能供给与使用在时间与空间上不匹配的问题的新型能源材料，但是目前存在需提高导热性能，解决封装问题的不足<sup>16</sup>。为此，本项目将在获得银纳米线/石墨烯三维有序多孔材料的基础上，将有机相变材料担载于有序多孔材料内获得高导热的定形相变材料，促进相变材料的应用。

### 参考文献

1. 谢青, 田佳瑞, 何宫樊, 和冲冲, 康辉, 魏小波, 孙久铭, 蹇伟中, 张强 and 魏飞, *储能科学与技术*, 2016, 861-868.
2. 雷颖, 杨蓉, 王黎晴, 李兰, 杨文宇, 苏香香 and 路蕾蕾, *化学通报*, 2017, 802-808.
3. 于小雯, 盛凯旋, 陈骥, 李春 and 石高全, *化学学报*, 2014, 319-332.
4. 闻雷, 陈静, 罗洪泽 and 李峰, *科学通报*, 2015, 630-644.
5. 孙赛楠, 于飞, 刘凡, 韩生 and 马杰, *现代化工*, 2015, 32-36.
6. Z. Xu, H. Y. Sun, X. L. Zhao and C. Gao, *Adv Mater*, 2013, **25**, 188-193.
7. 朱瑞, *量子电子学报*, 2014, 128.
8. 张楷力, 堵永国 and 王震, *贵金属*, 2016, 68-75.
9. A. Munari, X. Ju, E. Dalton, A. Mathewson and K. M. Razeeb, in *Electronic Components and Technology Conference, 2009. ECTC 2009. 59th*, 2009, pp. 448-452.
10. 苗智颖, 秦霞, 邵学广 and 陈强, *纳米技术与精密工程*, 2016, 342-347.
11. H. Sohn, Y. S. Woo, W. Shin, D.-J. Yun, T. Lee, F. S. Kim and J. Hwang, *Appl Surf Sci*, 2017, **419**, 63-69.
12. K. Bindumadhavan, P.-Y. Chang and R.-a. Doong, *Electrochim Acta*, 2017, **243**, 282-290.

13. 孙社稷 and 樊慧庆, *电子元件与材料*, 2017, 62-66.
14. 张勋, 刘书海 and 肖华平, *材料导报*, 2017, 99-112.
15. H. Zhang and A. I. Cooper, *Adv Mater*, 2007, **19**, 1529-1533.
16. 汪意, 杨睿, 张寅平 and 王馨, *储能科学与技术*, 2013, 362-368.

#### 本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

项目负责人蒋刘默以及李昆渝自 2017 年 3 月开始在导师曾巨澜博士的课题组进行实验研究工作, 主要进行掺杂石墨烯、金属纳米线等纳米材料的赤藓糖醇/聚苯胺定形相变材料的制备与表征相关工作。初步掌握了银纳米线的制备、石墨烯的还原、分散及成型等实验手段与研究方法, 掌握了相关的表征方法。同时对冷冻铸造技术进行了全面的文献调研, 在此基础上确定了在实验室进行冷冻铸造实验的方案, 并进行了初步的验证。

**金属纳米线的制备:** 我们已经成功按文献报道的多元醇法 (ACS Appl. Mater. Inter. 9 (2017) 25465-25473) 合成了高长径比的银纳米线: 首先将  $\text{AgNO}_3$  与高分子量的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶解于乙二醇中, 加入  $\text{FeCl}_3$ , 将混合物于  $130^\circ\text{C}$  加热一定时间, 混合物经无纺布过滤除去纳米粒子及短纳米线, 即可得到直径约 50nm, 长度约  $150\mu\text{m}$  的银纳米线, 长径比约 3000。其中 PVP 和  $\text{FeCl}_3$  共同作为螯合剂, 乙二醇作为溶剂与还原剂。但最后的分离纯化过程还需进步摸索。此外, 我们初步探索了在多元糖醇中制备银纳米线的可行性, 产物的 XRD 图中存在金属银的特征衍射峰, 证明该方法在理论上是可以制备金属银的, 后续还将在表征以及具体的条件控制方面进行深入的探索。

**糖醇/石墨烯定形相变材料的制备:** 我们首先将石墨烯均匀分散到溶剂 (水或者低沸点极性有机溶剂) 中, 然后按一定比例加入糖醇, 形成石墨烯均匀分散的糖醇溶液, 再除去溶剂, 加热余下的糖醇/石墨烯混合物至糖醇熔点以上, 再超声处理使混合物中石墨烯进一步分散均匀, 然后冷却得到复合相变材料, 或者在复合相变材料微颗粒表面沉积聚苯胺制得定形相变材料。我们发现当石墨烯的比例达到 6 wt% 以上时, 无须沉积聚苯胺复合相变材料就成为了定形相变材料。同时, 我们发现当混合物中石墨烯的含量在 3-6 wt% 的范围内, 并从高于糖醇熔点的温度下被定向冷却时, 得到的固体中石墨烯具有类似于冷冻铸造得到三维结构。这一发现为本项目的实施提供了一个很好的启发: 即我们可以使用具有较高熔点但具

有较高蒸汽压的有机物为溶剂来进来冷冻铸造，以争取获得新颖的三维有序多孔材料。

**冷冻铸造技术实施方案：**根据文献报导及实验室实际情况，我们确定了冷冻铸造实验的具体方案：在冷阱中加入液氮或干冰为冷源，再将直径 50mm 的铜棒向下插入到冷源中，在铜棒的顶端放置直径约 20mm 的模具，模具底部与铜棒顶端之间涂导热胶，在模具中加入银纳米线/石墨烯稳定悬浮液即可进行冷冻铸造实验。通过调整冷源物质及铜棒露出冷源的高度可以改变铜棒顶端的温度（即冷冻铸造的结晶起始端温度），从而调节冰晶生长速度，进而改变三维有序多孔材料的结构。实验室已购置冷冻干燥机，即可进行冷冻铸造实验。

基于我们已经参与的一些研究工作的相关成果，现在已申报发明专利 2 项，撰写的一篇论文正在审稿中。

#### 论文：

1. Ju-Lan Zeng, Li Shu, **Liu-Mo Jiang**, Yu-Hang Chen, Yu-Xiang Zhang, Ting Xie, Li-Xian Sun, Zhong Cao. Thermodynamic and thermal energy storage properties of a new medium temperature phase change material, Journal of thermal analysis and calorimetry, 2018

#### 专利：

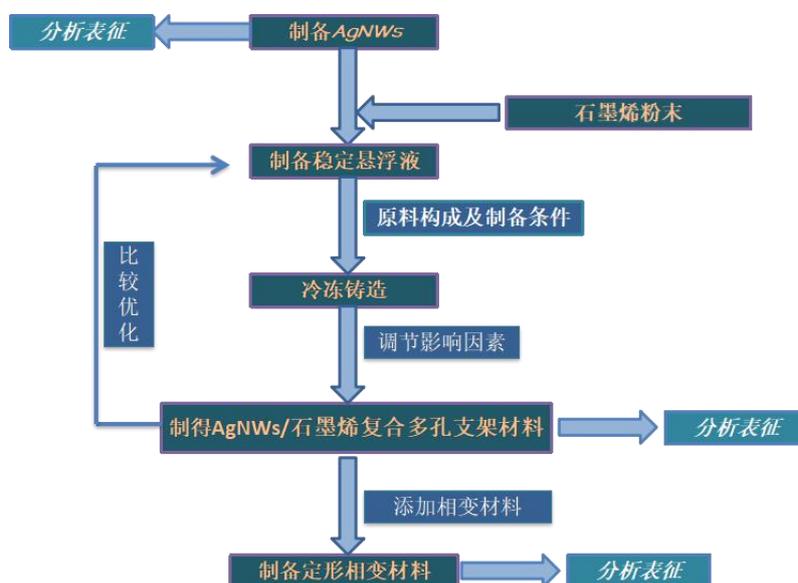
1. 曾巨澜，舒梨，张宇翔，谢婷，**蒋刘默**，**李昆渝**，曹忠，一种低过冷度中温相变储热材料，中国发明专利，申请号：20181003778.1；
2. 曾巨澜，张宇翔，谢婷，舒梨，**蒋刘默**，曹忠，一种有机中温相变储热材料，中国发明专利，申请号：201810037767.X。

#### 项目的创新点和特色

1. 将银纳米线与石墨烯经冷冻铸造制备成三维有序多孔材料，将能充分发挥银纳米线与石墨烯的特性，克服原低维纳米材料的不足，获得性能优异的三维有序多孔纳米器件
2. 将银纳米线/石墨烯三维有序多孔材料作为支撑材料制备高性能定形相变材料，解决相变材料的应用障碍。

## 项目的技术路线及预期成果

项目技术路线如下：



**预期成果：**获得高孔隙率，低密度的银纳米线/石墨烯三维有序多孔材料，掌握制备条件及各因素对材料制备的影响规律，制得高性能的定形相变材料。依据所获得的研究成果，发表论文 1-3 篇。

## 年度目标和工作内容（分年度写）

**2018. 4-2018. 12：**完成高长径比银纳米线的制备工作；阶段性完成在多元糖醇中制备银纳米线的研究工作；熟练掌握冷冻铸造实验技术。

**2019. 1-2019. 10：**制备得到银纳米线/石墨烯稳定悬浮液；进行冷冻铸造实验制备银纳米线/石墨烯三维有序多孔材料，并根据表征结构优化实验参数，同时总结各参数对材料结构与性能的影响规律。

**2019. 10-2020. 4：**将获得的三维有序多孔材料应用于定形相变材料的制备，并对获得的定形相变材料进行表征，以优化定形相变材料的制备工作。

在项目进行过程中，随时进行阶段性总结，撰写研究论文和申报专利，同时指导下一阶段的研究工作。

### 指导教师意见

该项目在进行系统的文献调研的基础上，紧密追踪材料科学和储能材料研究的前沿，同时结合学生的专业知识以及未来发展愿景，提出通过冷冻铸造的技术制备银纳米线/石墨烯三维有序多孔材料，有望获得一种具有优异性能的三维多孔纳米材料。同时，本项目还拟将获得的三维多孔材料作为支撑材料制备高性能定形相变材料，预期可为相变材料的实际应用做出一定贡献。项目的研究方案切实可行，研究目标明确，项目的实施将对学生创新能力的培养、专业知识的学习与掌握有重要意义，也对相关领域科研工作地开展有重要的理论与现实意义。

签字：

日期：

注：本表栏空不够可另附纸