

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于石墨烯复合材料的技术领域，特别地涉及一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

我国茶园分布于 18 个省，茶区划分主要为西南、华东、江南、江北茶区，各茶区由于区域气候土地等资源的差异，所产的特色茶叶与当地的茶文化都有所差异，从而丰富了中国茶文化的内容。

我国盛产茶叶，其产量和出口量与日俱增，加之国家对种植业的重视，就茶叶产量而言，从 2000 年至 2010 年这十年之间，其产量从 68.33 万吨增至 147.506 万吨，至 2015 年，我国茶叶产量达到 209.2 万吨，出口量仅为 30.15 万吨，约占产量 14.3%。由此见我国内销总量及茶叶废弃量之大。若将茶叶渣回收利用，用于制备石墨烯，不仅有利于环境的保护，也能对新材料产业提供新的产品。

现有技术中专利 CN201710196300.5 公开了一种 CeMOF 光催化材料及其制备方法与应用，联吡啶二羧酸的 CeMOFs 通常具有优异的光学性能，但其湿稳定性较差。

市场上使用的石墨烯导热膜和防腐涂料，尤其是有机高分子材料作为导热膜都不具备宽光谱吸收-低发射功能。因此，目前市场上还没有导热膜和防腐涂料具备宽光谱吸收-低发射功能的产品。

发明内容

针对以上现有技术存在的问题，本发明的目的在于提供一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料及其制备方法和应用，生产工艺过程安全环保、成本低且容易操作，制得的茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料具有宽光谱吸收、低发射作用。

本发明的技术内容如下：

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料，其采用原料包括废弃物茶叶渣、CeMOF 以及铜源物质制得的茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料，复合材料具有宽光谱吸收、低发射的功能。

本发明还提供了一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 准备 PVB 乙醇浆料；

2) 制备茶叶渣石墨烯：取茶叶渣干粉在氮气条件下（在氮气速率为 10 ml/min）升温进行加热反应，然后冷却得到茶叶渣炭，加入 CH_3COOK 混匀，在氮气条件下升温进行加热反应，之后冷却得到茶叶渣石墨烯；

3) 制备茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物：取 CeMOF、茶叶渣石墨烯以及铜源物质充分混匀，之后进行离心、洗涤，CeMOF 由淡黄色变成了灰蓝色，加入 DMAC、DMSO 以及葡萄糖，升温进行加热反应，降至室温之后将产物进行洗涤、离心、干燥即得茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物；

4) 制备茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料：将 PVB 乙醇

浆料与茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物充分混合即得茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料。

其中，步骤 1) 所述的 PVB 乙醇浆料为 PVB 与乙醇的混合物，PVB 与乙醇的使用比例为 1:10~40；

步骤 4) 所述的 PVB 乙醇浆料与茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物的使用比例为 1:1~10；

步骤 2) 所述升温之后均保温 1~5 小时；

步骤 3) 所述的铜源物质包括乙酸铜；

步骤 3) 所述的加热反应的温度为 110~140℃，保温 12~24 小时；

步骤 3) 所述的 CeMOF 的制备如下：取 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸混合，并加入 DMF 和 DMSO 中，室温下用玻璃棒搅拌均匀后，升温进行加热反应，之后冷却得到淡黄色析出物，进行洗涤、离心、干燥之后即得 CeMOF。

本发明还提供了一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料可应用于制备导热材料以及防腐涂料。

本发明的有益效果如下：

本发明的茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料采用废弃物茶叶渣作为原料，成本低且原料普遍，解决了废弃物茶叶渣作为垃圾处理浪费资源的问题，该复合材料同时具备宽光谱吸收、低发射的功能，还具有导热作用，可用于制备导热材料（包括导热膜）和防腐涂料，导热膜可用于电子器件导热，解决了现有技术中存在的石墨烯复合材料含有对环境有害的重金属元素，且不具备宽光谱吸收、低发射的功

能等的问题；

本发明的复合材料的制备工艺简单，价格低廉，安全环保，适于连续化工业生产，扩大了其应用领域，能够用于国防事业，具有广阔的市场应用前景。

说明书附图

图 1 为实施例 1 所得茶叶渣石墨烯的拉曼图谱；

图 2 为茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的宽光谱吸收图谱；

图 3 为茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的低发射图谱。

具体实施方式

以下通过具体的实施案例以及附图说明对本发明作进一步详细的描述，应理解这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的保护范围，在阅读了本发明之后，本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定。

若无特殊说明，本发明的所有原料和试剂均为常规市场的原料、试剂。

实施例 1

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的制备：

1) 准备 PVB 乙醇浆料：将 PVB 粉末溶于乙醇中，形成 PVB 乙醇浆料；

2) 制备茶叶渣石墨烯：取茶叶渣干粉在氮气条件下（在氮气速率为 10 ml/min）下，以 1 °C/min 的速率从室温升温至 500~850°C，

保留 1-5 小时，以充分分解因燃烧产生的二噁英和除去杂原子，然后以 5 °C/min 的速率冷却到室温，得到茶叶渣炭；

加入 CH_3COOK （减少对炉膛的腐蚀作用，和减少生产过程中的酸和碱的用量）与茶叶渣炭研磨均匀，在氮气条件下以 1°C/min 的速率从室温升温至 900~1150°C，保留 1~5 小时，进一步除去杂原子以利石墨烯的形成，然后以 5°C/min 的速率冷却到室温，得到茶叶渣石墨烯；

3) 制备茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物：取 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，2, 2'-联吡啶-5, 5'-二甲酸加入到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬水热反应釜中，依次加入 DMF 和 DMSO 混合溶剂中，室温下用玻璃棒搅拌均匀后，将聚四氟乙烯内衬水热反应釜转移至烘箱内，3 h 升温至 110~140°C，保温 9~18 h，降温速率为 3°C/h，降至室温，得到淡黄色析出物，分别依次用 DMF 洗涤离心两次，二氯乙烷浸泡 8~12 h，离心分离；置于真空干燥箱中设定干燥温度 80~90°C，干燥 12~24 h 获得 CeMOF；

在获得 CeMOF 中添加乙酸铜和茶叶渣石墨烯，充分搅拌 12 h，让 CeMOF 与 Cu^{2+} 达到吸附平衡，之后，将混合物进行离心，用 DMAC 溶剂进行两次洗涤，离心分离，除去配合物 CeMOF 表面残留的 Cu^{2+} ，此时原本为淡黄色的配合物 CeMOF 呈现灰蓝色；

将灰蓝色配合物 CeMOF 加入到 DMAC 与 DMSO 混合溶剂中，并加入摩尔量的葡萄糖，将聚四氟乙烯内胆置于不锈钢的水热反应釜中，加热温度 110~140°C，保温时间 12~24 h，降温时间设定 12 h，降至室温。产物经 DMAC 溶剂洗涤，然后用离心机进行高速离心

(9600 rpm), 每次 15 min, 重复五次, 最后将产物放在真空干燥箱中设定温度 80~100℃, 干燥 12~24 h, 获得茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物;

4) 制备茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料: 将 PVB 乙醇浆料与茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物充分混合即得茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料。

如图 1 所示为茶叶渣石墨烯的拉曼图谱, D 峰在 1365cm^{-1} 附近, G 峰出现在 1685cm^{-1} 处, 茶叶渣石墨烯缺陷峰, 在 2685cm^{-1} 处的 2D 峰的出现石墨烯的堆积方式。

仪器名称: 显微拉曼光谱仪, 型号: LabRAM Aramis 生产厂家: 法国 H.J.Y 公司。

实施例 2

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 导热材料的制备:

按 1:10 的比例取 PVB 于乙醇中溶解, 静置 1 小时; 再按照 1:1 的比例加入茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物搅拌均匀, 静置 1 小时到没气泡为止, 通风柜中铺膜, 2 小时后, 在烘箱中烘干成膜。

经测试, 导热系数通过导热系数测量仪 (TC3000D, 西安夏溪电子科技有限公司), 导热系数在 5.5 W/mK。

实施例 3

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 导热材料的制备:

按 1:20 的比例取 PVB 于乙醇中溶解, 静置 1 小时; 再按照 1:2 的比例加入茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物搅拌均匀, 静置 1 小时到

没气泡为止。通风柜中铺膜，2 小时后，在烘箱中烘干成膜；

经测试，导热系数在 5.8W/mK。

实施例 4

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 导热材料的制备：

按 1:25 的比例取 PVB 于乙醇中溶解，静置 1 小时；再按照 1:5 的比例加入茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物搅拌均匀，静置 1 小时到没气泡产生为止。通风柜中铺膜，2 小时后，在烘箱中烘干成膜；

经测试，导热系数在 6.7W/mK。

实施例 5

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 导热材料的制备：

按 1:30 的比例取 PVB 于乙醇中溶解，静置 1 小时；再按照 1:7 的比例加入茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物搅拌均匀，静置 1 小时到没气泡产生为止。通风柜中铺膜，2 小时后，在烘箱中烘干成膜；

经测试，导热系数在 7.1W/mK。

实施例 6

一种茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 导热材料的制备：

按 1:40 的比例取 PVB 于乙醇中溶解，静置 1 小时；再按照 1:10 的比例加入茶叶渣石墨烯-CuCeMOF 复合物搅拌均匀，静置 1 小时到没气泡为止。通风柜中铺膜，2 小时后，在烘箱中烘干成膜；

经测试，导热系数在 7.5W/mK。

图 2 为茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的宽光谱吸收图谱（采用日本日立紫外可见光光度计 U3010，引用 BaSO₄，紫外-可

见漫反射数据是在 200~900 纳米的光谱区域), 从 300 nm 到 900 nm 均显示了较高的吸收, 可见茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料具有宽光谱吸收的功能;

图 3 为茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料的低发射图谱(在日立 F-4500 荧光分光光度计上, 以 450 W 氙灯为激发光源, 在室温下进行光致发光 (PL) 测量), 其激发光的波长为 300 nm 或 350 nm, 可见茶叶渣石墨烯-CuCeMOF-PVB 复合材料具有低发射的功能。