



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105236398 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201510658686.8

审查员 刘静

(22)申请日 2015.10.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105236398 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(73)专利权人 青岛迈可威微波创新科技有限公司

地址 266109 山东省青岛市高新技术产业
开发区华东路826-8号

(72)发明人 冯国通 邱宁 王秀振

(74)专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有
限公司 37101

代理人 崔滨生

(51)Int.Cl.

C01B 32/184(2017.01)

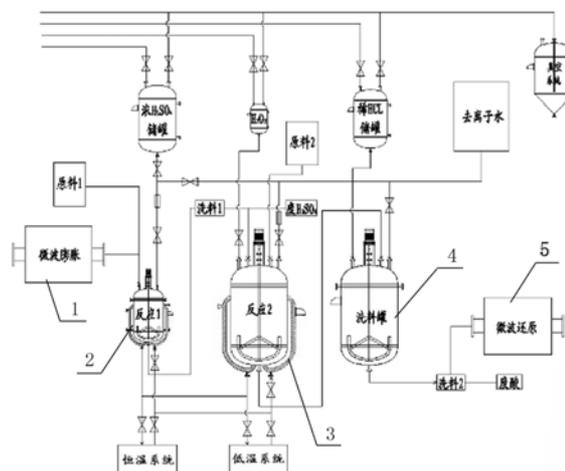
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

一种微波辅助制备石墨烯的生产方法

(57)摘要

本发明提供了一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,步骤为:将石墨放入微波膨胀装置中进行快速膨胀,得到蠕虫状石墨;将蠕虫状石墨进行氧化反应,经洗涤、干燥后得到干燥的氧化石墨;将干燥的氧化石墨送入微波还原装置中,在真空或惰性气体保护条件下同时进行剥离与还原,得到干燥的石墨烯粉末。本发明的优势在于膨胀之后的蠕虫状石墨更有利于氧化过程的进行,其次,剥离与还原在一个步骤内完成,大大节约时间同时避免了强毒性还原剂的使用,本发明克服了传统石墨烯制备工艺中制备周期长的缺点,并简化了操作过程,减少了部分化学试剂的使用,是一种速度快,产率高,污染低,适合工业化的生产工艺。



CN 105236398 B

1. 一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,步骤为:将石墨放入微波膨胀装置中进行快速膨胀,得到蠕虫状石墨;将蠕虫状石墨进行氧化反应,经洗涤、干燥后得到干燥的氧化石墨;干燥过程是在50-80℃条件下干燥至无水分;将干燥的氧化石墨送入微波还原装置中,同时进行剥离与还原,得到干燥的石墨烯粉末;

将蠕虫状石墨制备得到氧化石墨的过程具体为:1)在搅拌状态下向第一反应釜内加入浓硫酸和原料1,搅拌均匀后加入蠕虫状石墨,持续搅拌进行反应1,洗涤、干燥后得洗料1;2)在搅拌状态下向第二反应釜内加入浓硫酸,缓慢加入原料2,搅拌均匀后再缓慢加入已干燥的洗料1,加料结束后持续搅拌进行反应2,反应过程为中温30-50℃下保温2-8h,中温反应结束,向反应2中缓慢加水20-150L,之后升至高温80-95℃保温10-120min;反应结束后加入双氧水完成氧化过程,得到氧化石墨;

所述石墨烯粉末的干燥过程是在-10℃至-60℃冷冻干燥至无水分,所述原料1中包含过硫酸钾40-1000g和五氧化二磷40-1000g,原料2包含高锰酸钾100-2500g和硝酸钠20-500g,所述步骤1)中加入浓硫酸2-20L;步骤2)中加入浓硫酸10-80L,双氧水1-10L;所述步骤1)中反应1的反应过程为高温70-90℃下保温2-10h,之后在低温0-10℃下保温0.5-4h。

2. 根据权利要求1所述的一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,所述石墨为鳞片石墨或膨胀石墨,粒度为10-1000目。

3. 根据权利要求1所述的一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,所述微波膨胀装置中微波功率为1-100Kw,时间为20-1200s,微波膨胀容量为10-250L,对石墨的单次送样量为20-500g。

4. 根据权利要求1所述的一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,洗涤过程是加水洗涤直到洗液的pH值为6-7。

5. 根据权利要求1所述的一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,所述微波还原装置中微波功率为1-50Kw,时间为20-600s。

6. 根据权利要求1所述的一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其特征在于,所述剥离与还原过程在惰性气体保护或真空条件下进行,真空压强 $\leq 35\text{Kpa}$ 。

一种微波辅助制备石墨烯的生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯制备的技术领域,特别涉及一种利用微波辅助与氧化工艺相结合的方式,实现石墨烯的工业化生产工艺。

背景技术

[0002] 石墨烯(Graphene)具有完美的二维晶体结构,它的晶格是由六个碳原子围成的六边形,厚度为一个原子层。碳原子之间由s键连接,结合方式为sp²杂化。石墨烯因在电学、力学、储能及光学等领域表现出优异的性能,从而引起了广泛的关注。石墨烯及其复合材料作为核心材料,在新能源电池、电子电器及航空航天等领域拥有良好的应用前景。

[0003] 目前有关石墨烯的制备方法主要有物理方法和化学方法:物理方法主要是微机械剥离法,这是最早用于制备石墨烯的方法,主要通过机械力从新鲜石墨晶体的表面剥离出石墨烯片层,但所得石墨烯的量非常少,不能满足石墨烯的大量应用。另外还有SiC分解法和化学气相沉积等方法可以用于制备石墨烯,但同时都不能避免高成本的缺点。目前最有希望实现石墨烯量产的方法是氧化石墨还原法,即通过强酸(浓硫酸,硝酸)将本体石墨氧化制备氧化石墨,进一步处理得到氧化石墨烯,再利用化学还原法或其他方法将氧化石墨烯还原为石墨烯。但化学还原方法中最主要的还原剂是剧毒物水合肼,且还原过程耗时过长。另一类方法需要的热处理条件更为苛刻(高温1050℃,高真空或者惰性气体保护)。这些问题成为阻碍石墨烯快速工业化制备的主要因素。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,克服了传统石墨烯制备工艺中制备周期长的缺点,并简化了操作过程,减少了部分化学试剂的使用,提供了一种速度快,产率高,污染低,适合工业化生产的微波辅助制备石墨烯的技术工艺。

[0005] 本发明可通过如下技术方案来实现,一种微波辅助制备石墨烯的生产方法,其主要特点包含以下步骤:将石墨放入微波膨胀装置中进行快速膨胀,得到蠕虫状石墨;将蠕虫状石墨进行氧化反应,经洗涤、干燥后得到干燥的氧化石墨;将干燥的氧化石墨送入微波还原装置中,同时进行剥离与还原,得到干燥的石墨烯粉末。

[0006] 进一步的,所述石墨为鳞片石墨或膨胀石墨,粒度为10-1000目。

[0007] 进一步的,所述微波膨胀装置中微波功率为1-100kw,时间为20-1200s,微波膨胀容量为10-250L,对石墨的单个送样量为20-500g。

[0008] 进一步的,将蠕虫状石墨制备得到氧化石墨的过程具体为:1)在搅拌状态下向第一反应釜内加入浓硫酸和原料1,搅拌均匀后加入蠕虫状石墨,持续搅拌进行反应1,洗涤、干燥后得洗料1;2)在搅拌状态下向第二反应釜内加入浓硫酸,缓慢加入原料2,搅拌均匀后再缓慢加入已干燥的洗料1,加料结束后持续搅拌进行反应2,反应结束后加入双氧水完成氧化过程,得到氧化石墨。

[0009] 进一步的,所述原料1中包含过硫酸钾40-1000g和五氧化二磷40-1000g,原料2包

含高锰酸钾100-2500g和硝酸钠20-500g;所述步骤1)中加入浓硫酸2-20L;步骤2)中加入浓硫酸10-80L,双氧水1-10L。

[0010] 进一步的,所述步骤1)中反应1的反应过程为高温70-90℃下保温2-10h,之后在低温0-10℃下保温0.5-4h;洗涤过程是加水洗涤直到洗液的pH值为6-7。

[0011] 进一步的,所述步骤2)中反应2的反应过程为中温30-50℃下保温2-8h,中温反应结束,向反应2中缓慢加水20-150L,之后升至高温80-95℃保温10-120min。

[0012] 进一步的,所述氧化石墨的干燥过程是在50-80℃条件下干燥至无水分;所述石墨烯粉末的干燥过程是在-10℃至-60℃冷冻干燥至无水分。

[0013] 进一步的,所述微波还原装置中微波功率为1-50kw,时间为20-600s。

[0014] 进一步的,所述剥离与还原过程在惰性气体保护或真空条件下进行,真空压强 \leq 35kpa。

[0015] 采用以上技术方案,本发明工业化制备石墨烯的优势在于:

[0016] (1) 将石墨原料经过微波膨胀(即蠕虫状石墨)更有利于石墨的氧化工艺;

[0017] (2) 工艺过程操作简单,可进行工业化生产;

[0018] (3) 剥离与还原一次完成,既节约了时间,又避免了大量有毒化学物质的使用。

附图说明

[0019] 图1是本发明结构示意图。

[0020] 图2是实施例1得到的蠕虫状石墨的扫描电子显微镜照片。

[0021] 图3是实施例1得到的石墨烯的扫描电子显微镜照片。

[0022] 图4是实施例1得到的氧化石墨的红外光谱图。

[0023] 图5是实施例1得到的石墨烯的红外光谱图。

[0024] 图6是实施例1得到的石墨烯的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0025] 如图1所示,本发明制备石墨烯主要包含以下步骤:

[0026] 第一步:蠕虫状石墨的制备

[0027] 将鳞片石墨或可膨胀石墨自动送入微波膨胀装置1进行微波膨胀,得到蓬松的蠕虫状石墨。所述的鳞片石墨或膨胀石墨可通过商业途径获得,粒度要求在10-1000目之间。

[0028] 所述微波膨胀装置1包括腔体及进料装置,所述腔体内壁上均匀设置多个微波发射装置,腔体容量为10-250L;所述进料装置采用聚四氟乙烯或金属材质的螺旋进料器,微波腔体采用石英或刚玉材质。

[0029] 所述微波膨胀过程中微波辐照功率为1-100kw,微波辐照时间为20-1200s,优选为60-300s,对鳞片石墨或可膨胀石墨的单次送样量为20-500g,优选为50-200g。

[0030] 第二步:蠕虫状石墨的预氧化

[0031] 在搅拌状态下向第一反应釜内加入浓硫酸2-20L,并依次加入原料1中的过硫酸钾和五氧化二磷,搅拌均匀后再加入蠕虫状石墨,在高温下进行反应1,继续保持搅拌。

[0032] 所述反应1的反应温度为70-90℃高温并保温2-10h,之后在低温0-10℃下保温0.5-4h,加入去离子水洗涤直到洗液的pH值为6-7,得到洗料1,进行干燥。控制低温的目的

是防止浓硫酸稀释产生的高温引起不必要的安全隐患。洗料1的干燥方式优选为电加热方式,加热温度为50-80℃条件下干燥至无水分为止。

[0033] 第三步:氧化石墨的制备

[0034] 向第二反应釜内加入浓硫酸10-80L,并依次缓慢加入原料2中的高锰酸钾和硝酸钠,搅拌均匀后再缓慢加入已干燥的洗料1,继续保持搅拌进行反应2,加料全程低温0-10℃保持20-120min。该过程中原料2及洗料1需在2h小时内缓慢加入到第二反应釜中,防止反应2过程中产生凝块导致氧化不充分。

[0035] 加料结束将反应2升至中温段30-50℃并保温2-8h。中温反应结束,向反应2中缓慢加入去离子水20-150L,之后升温至高温段80-95℃保温10-120min。高温段过程结束后,开启低温系统,待反应体系温度降至20-30℃后向反应2中加入1-10L双氧水即可完成氧化过程,得到氧化石墨。

[0036] 本发明的第一反应釜及第二反应釜中,所述中温和高温控制的加热方式可以采用内置电加热方式或恒温浴方式,恒温介质为水或导热油;低温控制可采用低温介质循环的方式,低温介质可选用低温导热油、乙醇或水。

[0037] 第四步:氧化石墨的清洗

[0038] 将上述反应2得到的氧化石墨自动一次性完全输入到洗料罐4中,搅拌状态下,首先用10-80L稀盐酸洗涤,所述的稀盐酸体积浓度为1:5-50,优先选择1:10。排掉酸液之后用足量去离子水洗涤至洗液pH值在6-7之间,得到洗料2,进行干燥,优选为-10℃~-60℃冷冻干燥至无水分为止。

[0039] 所述洗料1和洗料2的第一次洗涤需通过流量计及控制阀门控制去离子水的流速,以保证反应釜内温度在10℃以下为宜,之后可用大量去离子水清洗,至洗液的pH值在6-7之间。

[0040] 第五步:石墨烯的剥离与还原

[0041] 将充分冻干后的氧化石墨转移至微波还原装置5中,在惰性气体保护或真空条件下,惰性气体优选但不限于氮气或氩气;本发明的剥离与还原优先选择在真空条件下进行,真空压强 $\leq 35\text{kpa}$,优选为20kpa。开启微波辐照,功率为1-50kw,时间为20-600s,得到干燥的石墨烯粉末。将干燥后的洗料2自动输入微波腔体进行微波剥离与还原,得到蓬松干燥的石墨烯粉末。

[0042] 所述微波还原装置5包括微波腔体、以及与腔体连接的进料端和出料端;所述腔体内壁均匀设置多个微波发射装置,腔体容量为10-100L,微波腔体采用石英或刚玉材质。腔体的进料端设置惰性气体进口,出料端设置抽真空系统。

[0043] 本发明中所述原料1包含过硫酸钾(40-1000g)和五氧化二磷(40-1000g),所述过硫酸钾与五氧化二磷的质量比优选为1:1;原料2包含高锰酸钾(100-2500g)和硝酸钠(20-500g);所述化学试剂优选但不限于化学纯和工业级试剂。

[0044] 本发明首先利用微波膨胀对石墨进行前处理,得到的蓬松的蠕虫状石墨,更有利于氧化过程的充分进行。对氧化石墨采用微波法进行还原,将剥离过程与还原过程合并为一个步骤,不仅大大缩短了工艺时间,同时避免了大量化学试剂的使用,为石墨烯的大规模制备提供了过程更快速,环境更友好的可行性方法。制备过程中可以采用扫描电子显微镜对蠕虫状石墨和石墨烯的形貌进行表征;采用傅里叶红外测试仪对氧化石墨和石墨烯的含

氧基团进行表征,采用拉曼光谱对石墨烯的缺陷进行表征。

[0045] 实施例1

[0046] 选取粒径为325目的鳞片石墨80g在10kw的微波条件下辐照5分钟得到蠕虫状石墨。如图2所示为蠕虫状石墨的扫描电子显微镜照片,从图片中可以看出,石墨片层未完全分离,但片层间距已经明显增大,且呈现弯曲褶皱状。

[0047] 向反应1的反应釜内依次加入5L浓硫酸,120g过硫酸钾和120g五氧化二磷,充分搅拌均匀后再一次性加入蠕虫状石墨。将反应1体系升温至 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 并在该温度下保持6小时。开启低温系统,使反应1体系温度控制在 10°C 以下,剧烈搅拌并缓慢加入去离子水至体系温度不再上升为止,之后再使用足量去离子水洗涤至洗液的pH值在6-7之间。将洗料1充分干燥。在 10°C 以下的低温条件下,向反应2的反应釜中依次缓慢加入20L浓硫酸,100g高锰酸钾和20g硝酸钠,维持搅拌并在两小时内缓慢加入干燥的洗料1,之后将体系温度升至 40°C 并在该温度下保持3.5小时。之后缓慢加入40L去离子水将反应2体系温度升至 $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,在该温度下继续恒温搅拌30分钟。开启低温循环系统,至反应2体系温度降至 $20-30^{\circ}\text{C}$ 时一次性迅速加入2L双氧水。至此蠕虫状石墨的氧化过程结束。图4所示为氧化石墨的红外光谱图,从图片中可以看出,氧化石墨含有大量的氧化基团,说明蠕虫状石墨已被充分氧化,同时也说明,微波膨胀后的石墨更利于氧化完全。

[0048] 将反应2的产物一次性转移至洗料罐中,搅拌状态下首先加入20L体积浓度为1:10的稀盐酸清洗,之后加入足量去离子水清洗,直到洗液pH值在6-7之间为止。获得洗料2在 -20°C 条件下冷冻干燥至无水。

[0049] 将干燥的洗料2转移至微波还原腔体内,开启真空系统使微波腔内真空压强为20kpa,设置微波辐照功率为10kw,微波辐照时间为3分钟,开启微波还原系统,即可得到干燥的石墨烯粉末。图3所示为石墨烯的扫描电子显微镜照片,可以看出制备的石墨烯为极薄的单层石墨烯。图5所示为石墨烯的红外光谱图,可以看出经微波剥离与还原后的石墨几乎不含氧化基团,仅在 1368.5cm^{-1} 处产生一个特征峰,说明微波法对石墨烯的还原表现出优异的特性。图6所示为石墨烯的拉曼光谱图,可以看出石墨烯由较弱的D峰(1350cm^{-1}),较强的G峰(1600cm^{-1})和更加明显的2D峰(2680cm^{-1})组成,2D峰明显强于D峰,说明制备的石墨烯主要是以单层石墨烯为主。

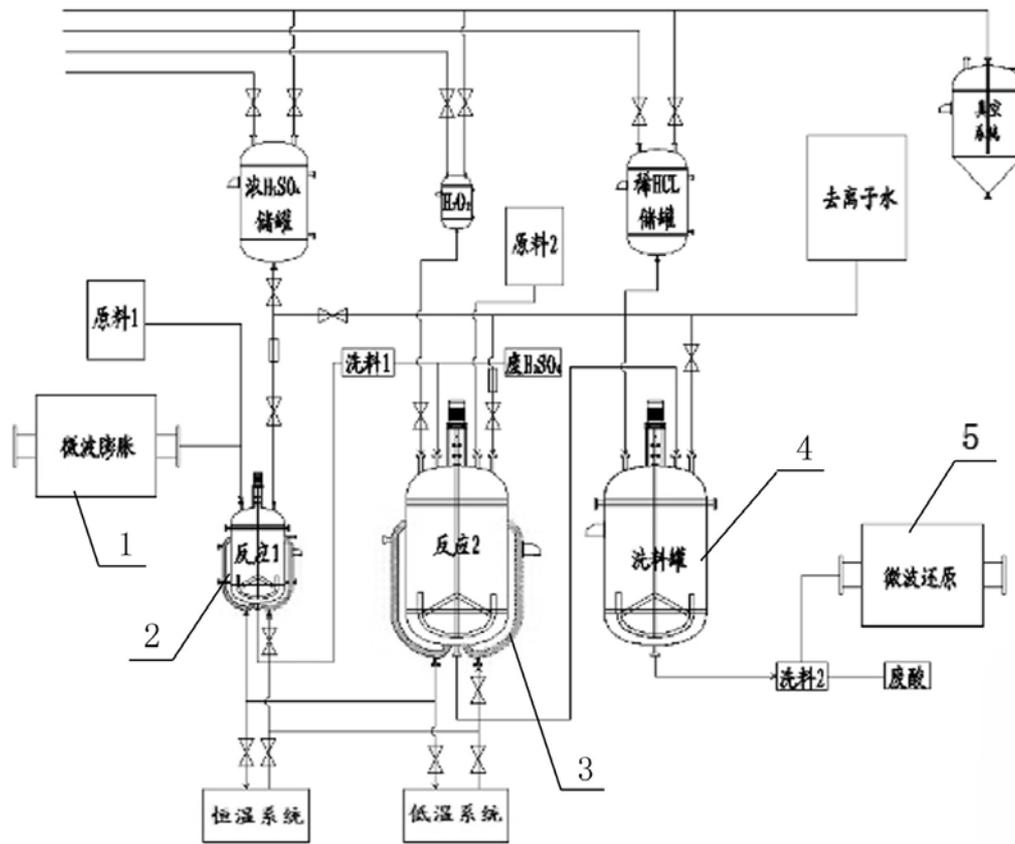


图1

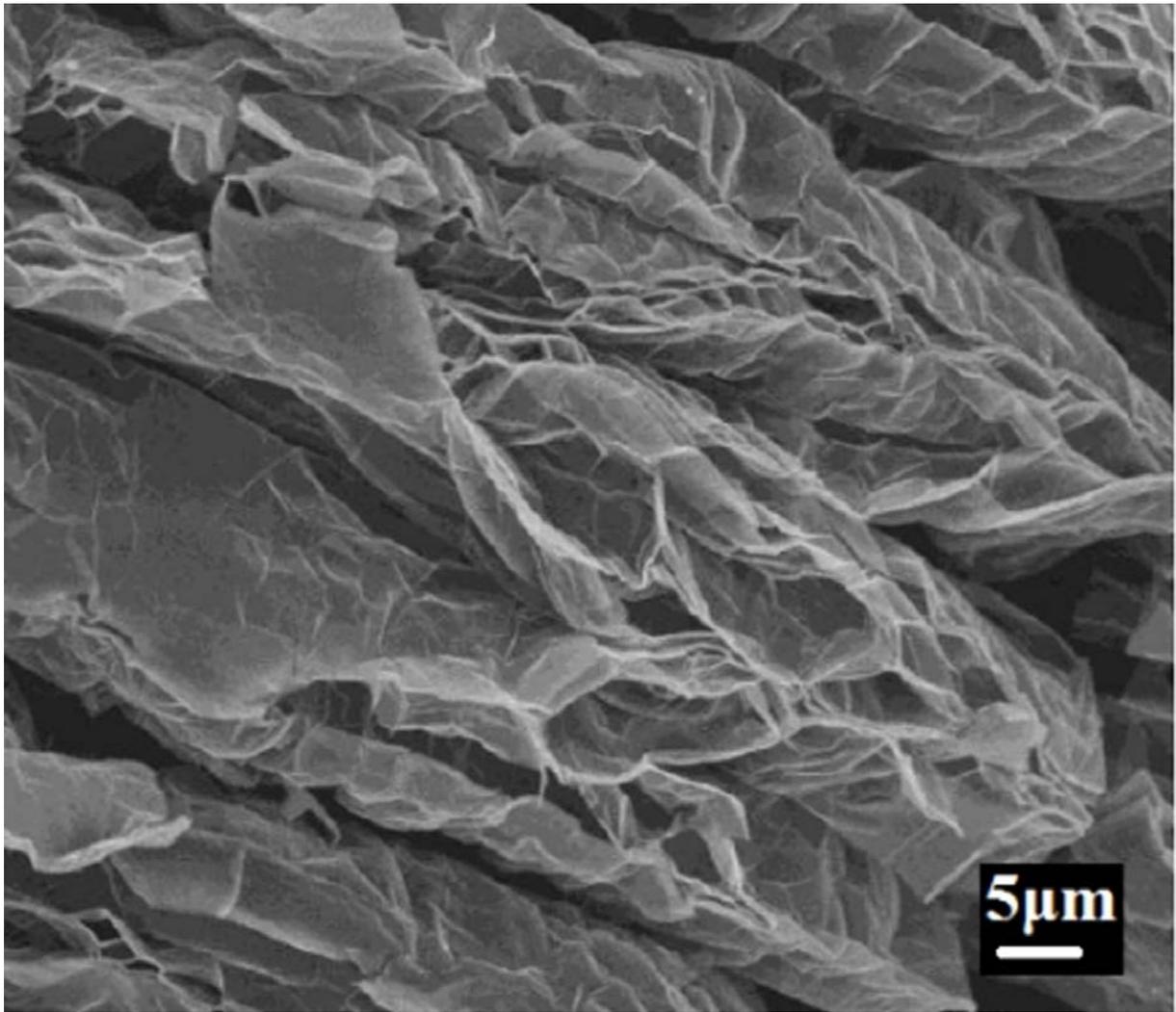


图2

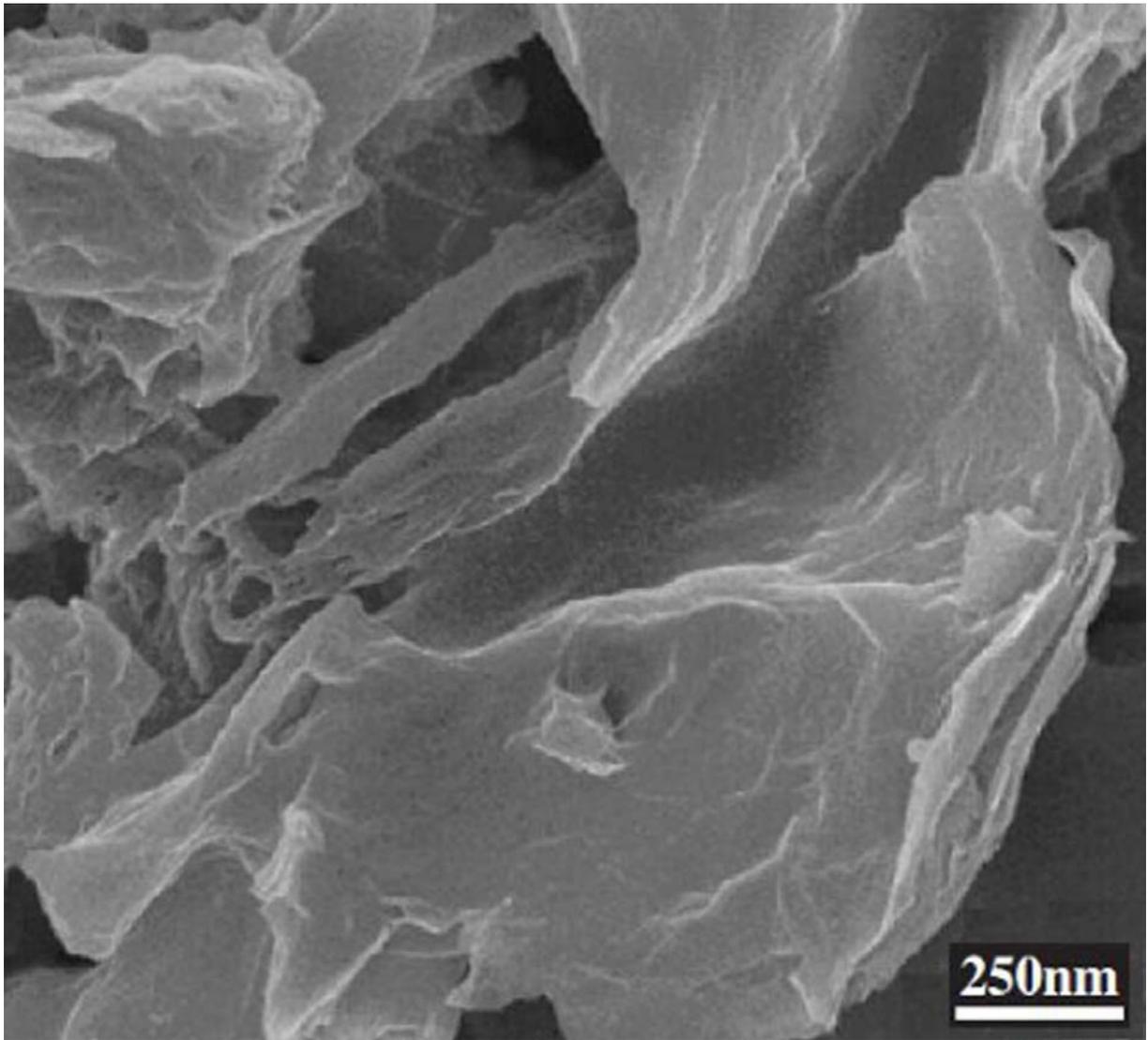


图3

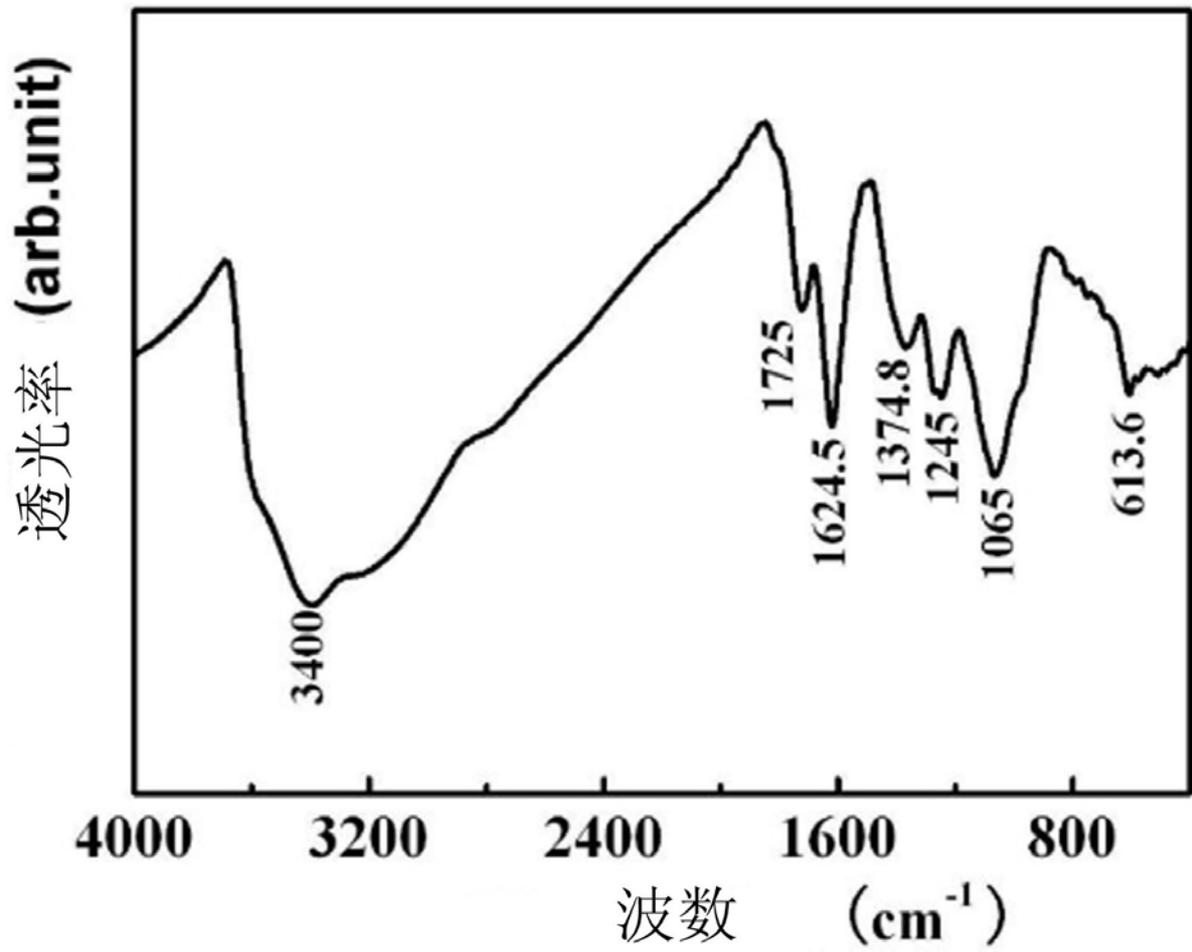


图4

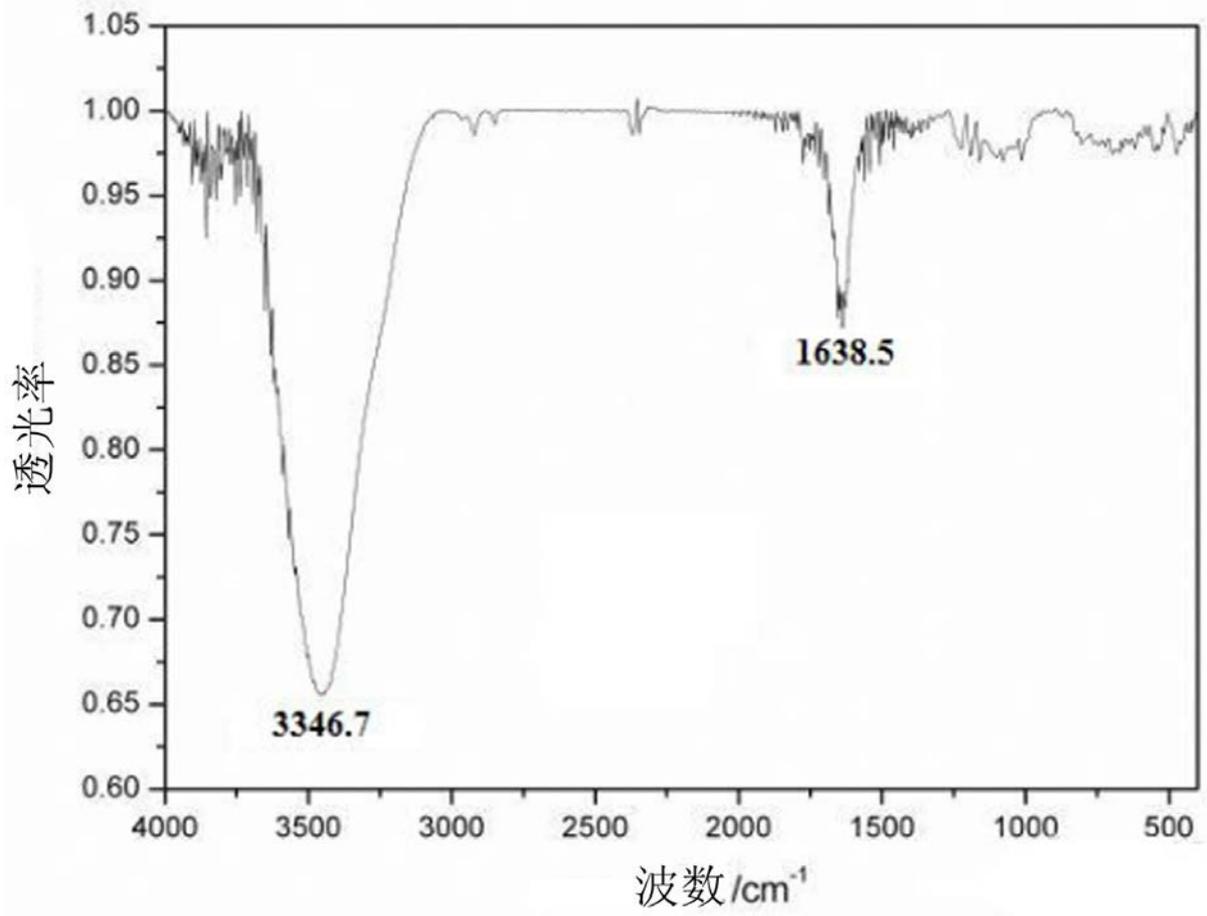


图5

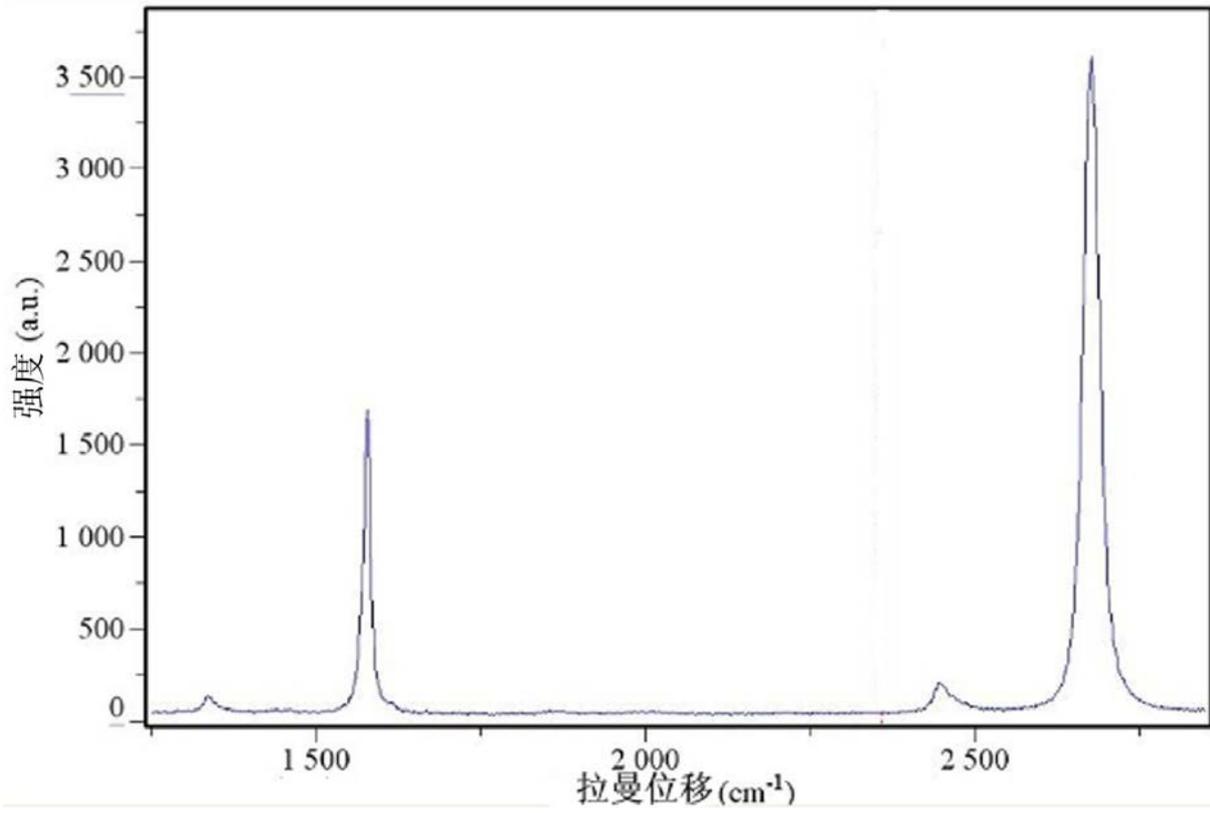


图6