



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683087 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 04

(21) 申请号 202111163033.4

C23C 18/14 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.30

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113683087 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.11.23

CN 103924119 A, 2014.07.16

CN 110342501 A, 2019.10.18

(73) 专利权人 昆明理工大学

CN 109722229 A, 2019.05.07

CN 107442775 A, 2017.12.08

地址 650000 云南省昆明市一二一大街文
昌路68号

EP 2463259 A2, 2012.06.13

(72) 发明人 许磊 唐治梦 张利波 刘建华
夏仡 韩朝辉 朱烨 赵奕舒

张瑞军等. 化学法制备可膨胀石墨中KMnO₄
等氧化剂氧化特性的比较研究.《炭素》.1998,
(第03期), 39-42.

(74) 专利代理机构 昆明普发诺拉知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
53209

Borchers, C. et al.. Mechanism and
kinetics of mechanically induced
transformation of titanium and titanium
hydride: Effect of reaction medium on
microstructure, morphology and hydrogen-
uptake properties.《Journal of Materials
Science》.2004, 第39卷5259-5262.

代理人 葛玉军

审查员 付佳

(51) Int. Cl.

C01B 32/225 (2017.01)

C01B 32/21 (2017.01)

B22F 1/18 (2022.01)

C23C 18/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法

密的高导电、导热性能的改性膨胀石墨, 整个工
艺过程安全、高效、清洁、环保, 低能耗适合工业
化大规模生产。

(57) 摘要

本发明公开了一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法, 涉及新材料合成制备技术领域。首先称取过硫酸钠、过硫酸氨、过硫酸钾中的任意一种, 将其溶于浓硫酸中, 再放入石墨搅拌均匀, 在微波反应釜中进行快速插层氧化, 得到可膨胀石墨; 将二氧化钛或二氧化锆分散在乙醇分散剂和N,N-二甲基甲酰胺活性剂混合溶液中, 再加入可膨胀石墨超声处理, 使悬浊液中的二氧化钛或二氧化锆均匀分散至可膨胀石墨的表面和内部, 过滤取固体产物将其烘干; 烘干后的固体产物在保护性气氛下使用微波原位辐照, 得到表面均匀沉积、无氧化、界面结合紧

1. 一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于包括如下步骤:

S1. 称取过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的任意一种,将其溶于浓硫酸中,制得溶液a,将石墨放入溶液a中,并搅拌均匀,得到混合溶液b;

S2. 将混合溶液b置于微波水热反应釜中进行快速氧化插层,控制反应温度为50~80℃,升温速率为80~150℃/min,保温时间为3~10min;

S3. 将S2中反应后的混合溶液b取出,通过加入溶液体积1~2倍的蒸馏水稀释未反应的浓硫酸放热进一步增大石墨间距,反应结束后,过滤取固体产物,使用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性后烘干,得到可膨胀石墨;

S4. 将二氢化钛或二氢化锆分散在由乙醇分散剂和N,N-二甲基甲酰胺活性剂制备的混合溶液中形成浓度为0.5~3g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入悬浊液中,超声5~10min使悬浊液中的二氢化钛或二氢化锆均匀分散至可膨胀石墨的表面和内部,超声结束后过滤并将得到的固体产物烘干;

S5. 将S4中烘干后的固体产物在保护性气氛下通过微波辐照30~180s,使得可膨胀石墨在膨胀的过程中原位均匀沉积金属颗粒,最后得到黑色蠕虫状产物,即表面沉积金属的膨胀石墨。

2. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S1中过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的任意一种与浓硫酸的质量比为1:15~25,浓硫酸浓度为98%。

3. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S1中石墨大小为8000-50目,石墨与浓硫酸质量比为1:50~100。

4. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S2中微波水热功率为800-1200W,微波频率为2450±50或915±50MHz。

5. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S3和S4中烘干使用鼓风干燥箱干燥,干燥温度60~90℃,干燥时间5~20min,水残余量1~3%。

6. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S4中可膨胀石墨与二氢化钛或二氢化锆质量比为1:0.1~0.8;N,N-二甲基甲酰胺:乙醇体积比为0.1~0.2:1;乙醇浓度为99.7%,二氢化钛或二氢化锆粒径小于325目。

7. 根据权利要求1所述的一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于:所述步骤S5中微波功率为500-3000W,微波频率为2450±50或915±50MHz。

一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新材料合成制备技术领域,具体涉及一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法。

背景技术

[0002] 膨胀石墨作为一种新型功能性碳素材料,由天然石墨鳞片经插层、水洗、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质。膨胀石墨除了具备天然石墨本身的耐冷热、耐腐蚀、自润滑等优良性能以外,还具有天然石墨所没有的柔软、压缩回弹性、吸附性、生态环境协调性、生物相容性、耐辐射性等特性。然而,膨胀石墨在使用时,涉及到石墨与其他组分的相溶性问题,由于石墨表面的矿化度很高,它既不是亲油性物质,也不是亲水性物质。所以必须对石墨表面进行改性才能解决石墨与其他组分的相溶性问题,一般采用石墨表面金属化工艺来达到目的,常用的方法是电化学表面镀,等离子喷涂、化学气相沉积、以及多弧离子镀等方法。然而,上述方法存在反应所用原料成本高、反应所需设备复杂、反应条件苛刻、能耗高、时间长等问题,不适宜大规模化生产。因此,开发一种简单、高效、无氧化表面改性膨胀石墨的方法是至关重要的,以满足批量生产高质量表面改性膨胀石墨的需求。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,解决现有膨胀石墨表面改性存在的反应所用原料成本高、反应所需设备复杂、反应条件苛刻、能耗高、时间长,难以满足大规模工业化生产的问题。

[0004] 为解决上述的技术问题,本发明采用以下技术方案:一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,其特征在于包括如下步骤:

[0005] S1.称取过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的任意一种,将其溶于浓硫酸中,制得溶液a,将石墨放入溶液a中,并搅拌均匀,得到混合溶液b;

[0006] S2.将混合溶液b置于微波水热反应釜中进行氧化插层,控制反应温度为50~80℃,升温速率为80~150℃/min,保温时间为3~10min;

[0007] S3.将S2中反应后的混合溶液b取出,通过加入溶液体积1~2倍的蒸馏水稀释未反应的浓硫酸放热进一步增大石墨间距,反应结束后,过滤取固体产物,使用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性后烘干,得到可膨胀石墨;

[0008] S4.将二氢化钛或二氢化锆分散在由乙醇分散剂和N,N-二甲基甲酰胺活性剂制备的混合溶液中形成浓度为0.5~3g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入悬浊液中,超声5~10min使悬浊液中的二氢化钛或二氢化锆均匀分散至可膨胀石墨的表面和内部,超声结束后过滤并将得到的固体产物烘干;

[0009] S5.将S4中烘干后的固体产物在保护性气氛下使用微波辐照30~180s,使得可膨胀石墨在膨胀的过程中原位沉积金属颗粒,最后得到黑色蠕虫状产物,即表面沉积金属的膨胀石墨。

[0010] 更进一步的技术方案是所述步骤S1中硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的任意一种与浓硫酸的质量比为1:15~25,浓硫酸浓度为98%。

[0011] 更进一步的技术方案是所述步骤S1中石墨大小为8000-50目,石墨与浓硫酸质量比为1:50~100。

[0012] 更进一步的技术方案是所述步骤S2中微波水热功率为800-1200W,微波频率为2450±50或915±50MHz。

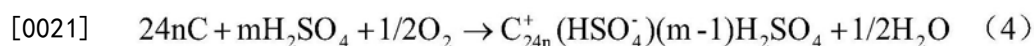
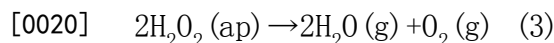
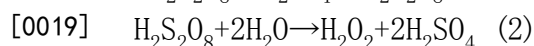
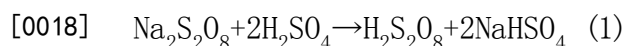
[0013] 更进一步的技术方案是所述步骤S3和S4中干燥使用鼓风干燥箱干燥,干燥温度60~90℃,干燥时间5-20min,水残余量1~3%。

[0014] 更进一步的技术方案是所述步骤S4中可膨胀石墨与二氢化钛或二氢化锆质量比为1:0.1~0.8;N,N-二甲基甲酰胺:乙醇体积比为0.1~0.2:1;乙醇浓度99.7%,二氢化钛或二氢化锆粒径小于325目。

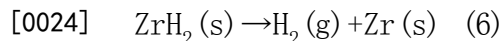
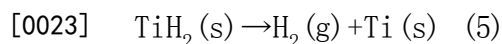
[0015] 更进一步的技术方案是所述步骤S5中微波功率为500-3000W,微波频率为2450±50或915±50MHz。

[0016] 反应机理:

[0017] 可膨胀石墨的制备:微波水热快速氧化插层



[0022] 钛/锆金属沉积:微波闪速加热,原位分解



[0025] 先通过过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵中任意一种,与浓硫酸在50~80℃条件下通过微波加热对石墨进行快速氧化插层,得到可膨胀石墨。再将二氢化钛或二氢化锆分散于乙醇分散剂和N,N-二甲基甲酰胺活性剂制备的混合溶液中,并通过超声的作用使二氢化钛或二氢化锆均匀分散附着至可膨胀石墨表面,在保护气氛下通过微波辐照原位闪速加热二氢化钛/锆附着的可膨胀石墨,使得可膨胀石墨迅速膨胀为膨胀石墨,同时使附着在可膨胀石墨表面的二氢化钛或二氢化锆快速分解金属钛或锆,并均匀沉积在膨胀石墨表面。本发明通过一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法制得表面沉积金属钛的膨胀石墨,钛颗粒与石墨结合紧密,不易脱落,同时沉积金属钛/锆纯度高,无氧化。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:采用微波加热加快氧化插层制备可膨胀石墨,可膨胀石墨的制备效率较一般方法提升90%。同时,使用乙醇分散剂和N,N-二甲基甲酰胺活性剂分散、活化二氢化钛和石墨表面,可有效使二氢化钛/锆附着在石墨表面,及渗透至膨胀石墨间隙内,获得表面均匀沉积钛或锆颗粒的膨胀石墨;此外,在保护气氛下通过微波辐照原位闪速加热,可使得可膨胀石墨迅速膨胀为膨胀石墨,同时使附着在可膨胀石墨表面的二氢化钛或二氢化锆快速分解金属钛或锆,均匀沉积在膨胀石墨表面,膨胀石墨的表面金属沉积镀覆效率较其他方法提升95%以上,制得的膨胀石墨与金属颗粒结合紧密,无氧化,不易脱落,具有高导电、导热和良好的吸波性能,整个工艺过程安全、高效、清洁、环保,低能耗适合工业化大规模生产。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨低倍率SEM图。
- [0028] 图2为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨的EDS能谱图。
- [0029] 图3为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨层间形貌。
- [0030] 图4为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨的钛颗粒形貌。
- [0031] 图5为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨的钛颗粒高倍SEM形貌。
- [0032] 图6为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨的钛颗粒超高倍SEM形貌。
- [0033] 图7为实施例1中得到的表面沉积钛膨胀石墨片的另一个EDS能谱图。

具体实施方式

[0034] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 实施例1

[0036] 按照过硫酸钠2g;98%的浓硫酸50g;石墨1.0g(平均尺寸:50目);二氢化钛(平均尺寸:325目)100mg的量称取原料。

[0037] (1) 首先将过硫酸钠溶于浓硫酸中得到溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀后转移至微波反应釜中进行氧化插层反应,反应温度60℃,微波功率为1200W,微波频率为 2450 ± 50 MHz,升温速率为60℃/min,保温时间为5min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0038] (2) 将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥15min,干燥温度60℃,最后得到可膨胀石墨。

[0039] (3) 二氢化钛混合溶液的制备:将二氢化钛分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5ml N,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为1.23g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化钛分散液中,超声5min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度70℃,干燥时间10min。

[0040] (4) 微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下辐照120s,微波功率:2000W。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积钛的膨胀石墨。

[0041] 表面沉积钛的膨胀石墨的SEM电镜图及eds能谱分别为图1-7。从图1中看出本发明通过一种膨胀石墨原位沉积纳米金属颗粒的表面改性方法,制备出表面与层内均匀沉积的钛改性膨胀石墨;从图2-6可以看出,灰白色的钛颗粒与膨胀石墨结合紧密不易脱落,钛颗粒尺寸为10-500nm;同时,通过eds能谱图2和图7分析发现,膨胀石墨表面沉积的钛颗粒无氧化,纯度高,可满足航空航天等不同领域的需求。

[0042] 实施例2

[0043] 按照过硫酸钾2g;98%的浓硫酸40g;石墨0.5g(平均尺寸:50目);二氢化钛(平均尺寸:325目)200mg的量称取原料。

[0044] (1) 首先将过硫酸钾溶于浓硫酸中,溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀转移至微波反应釜进行氧化插层反应中,反应温度70℃,微波功率为1200W,微波频率为 $2450 \pm$

50MHz,升温速率为70℃/min,保温时间为8min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0045] (2) 将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥15min,干燥温度70℃,最后得到可膨胀石墨。

[0046] (3) 二氢化钛混合溶液的制备:将二氢化钛分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5mlN,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为1.89g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化钛分散液中,超声5min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度60℃,干燥时间15min。

[0047] (5) 微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下微波辐照130s,微波功率:2000W,升温速率为1000℃/min。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积钛的膨胀石墨。

[0048] 实施例3

[0049] 按照过硫酸铵2g;98%的浓硫酸30g;石墨0.5g(平均尺寸:100目);二氢化钛(平均尺寸:500目)240mg的量称取原料。

[0050] (1) 首先将过硫酸钠溶于浓硫酸中得到溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀后转移至微波反应釜中进行氧化插层反应,反应温度80℃,微波功率为800W,微波频率为2450±50MHz,升温速率为100℃/min,保温时间为8min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0051] (2) 将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥15min,干燥温度80℃,最后得到可膨胀石墨。

[0052] (3) 二氢化钛混合溶液的制备:将二氢化钛分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5mlN,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为2.07g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化钛分散液中,超声8min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度70℃,干燥时间10min。

[0053] (4) 微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下辐照150s,微波功率:3000W,升温速率为1000℃/min。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积钛的膨胀石墨。

[0054] 实施例4

[0055] 按照过硫酸铵2g;98%浓硫酸50g;石墨1g(平均尺寸:300目);二氢化锆100mg(平均尺寸:325目)的量称取原料。

[0056] (1) 首先将过硫酸铵溶于浓硫酸中得到溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀转移至微波反应釜中进行氧化反应,反应温度60℃,微波功率为1200W,微波频率为2450±50MHz,升温速率为60℃/min,保温时间为5min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0057] (2) 将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥10min,干燥温度70℃,最后得到可膨胀石墨。

[0058] (3) 二氢化锆混合溶液的制备:将二氢化锆分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5mlN,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为1.37g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化锆分散液中,超声5min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度70℃,干燥时

间10min。

[0059] (5)微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下辐照120s,微波功率:3000W,升温速率为900℃/min。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积锆的膨胀石墨。

[0060] 实施例5

[0061] 按照过硫酸钠2g;浓硫酸40g;石墨0.3g(平均尺寸:300目);二氢化锆200mg(平均尺寸:325目)的量称取原料。

[0062] (1)首先将过硫酸钠溶于浓硫酸中,得到溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀转移至微波反应釜中进行氧化反应,反应温度70℃,微波功率为1200W,微波频率为2450±50,升温速率为70℃/min,保温时间为5min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0063] (2)将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥30min,干燥温度80℃,得到膨胀石墨。

[0064] (3)二氢化锆混合溶液的制备:将二氢化锆分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5ml N,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为2.21g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化锆分散液中,超声5min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度70℃,干燥时间10min。

[0065] (5)微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下辐照130s,微波功率:3000W,升温速率为900℃/min。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积锆的膨胀石墨。

[0066] 实施例6

[0067] 按照过硫酸钾2g;浓硫酸30g;石墨0.5g(平均尺寸:325目);二氢化锆200mg(平均尺寸:500目)的量称取原料。

[0068] (1)首先将过硫酸钠溶于浓硫酸中,得到溶液a,再将石墨加入溶液a中,搅拌均匀转移至微波反应釜中进行氧化反应,反应温度80℃,微波功率为1200W,微波频率为2450±50,升温速率为90℃/min,保温时间为9min。反应结束后,将产物转移到烧杯中,加入溶液体积1~2倍的蒸馏水终止反应。

[0069] (2)将步骤(1)中的反应溶液过滤得到固体产物,将其用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,再通过鼓风干燥箱干燥10min,干燥温度80℃,得到膨胀石墨。

[0070] (3)二氢化锆混合溶液的制备:将二氢化锆分散在50ml乙醇(浓度:99.7%)和5ml N,N-二甲基甲酰胺混合溶液中形成浓度为2.01g/L的悬浊液,再将可膨胀石墨放入二氢化锆分散液中,超声5min,超声结束后过滤,并将得到的固体产物烘干,干燥温度70℃,干燥时间10min。

[0071] (5)微波辐照处理:首先将干燥后的固体产物放入石英坩埚中,将石英坩埚放入微波真空气氛炉中,在氩气保护下辐照150s,微波功率:3000W,升温速率为800℃/min。收集黑色蠕虫状产物,即表面沉积锆的膨胀石墨。

[0072] 尽管这里参照本发明的多个解释性实施例对本发明进行了描述,但是,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。更具体地说,在本申请公开、附图和权利要求的范围内,可

以对主题组合布局的组成部件或布局进行多种变形和改进。除了对组成部件或布局进行的变形和改进外,对于本领域技术人员来说,其他的用途也将是明显的。

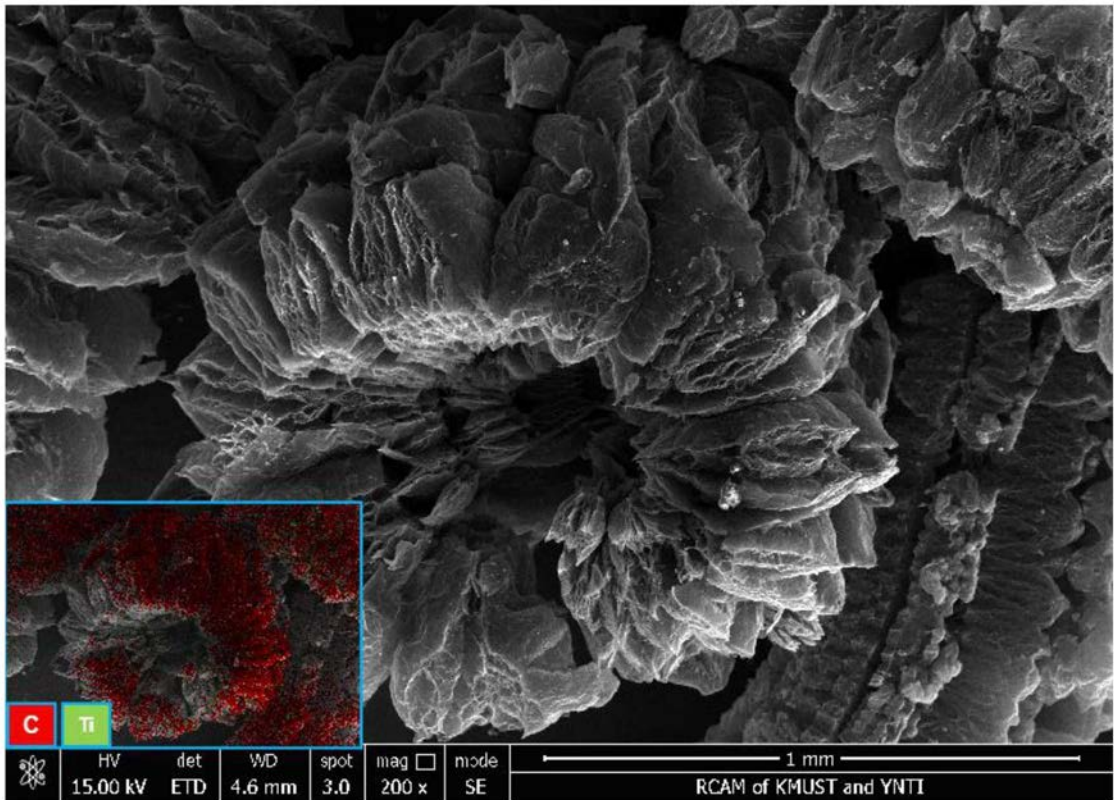


图1

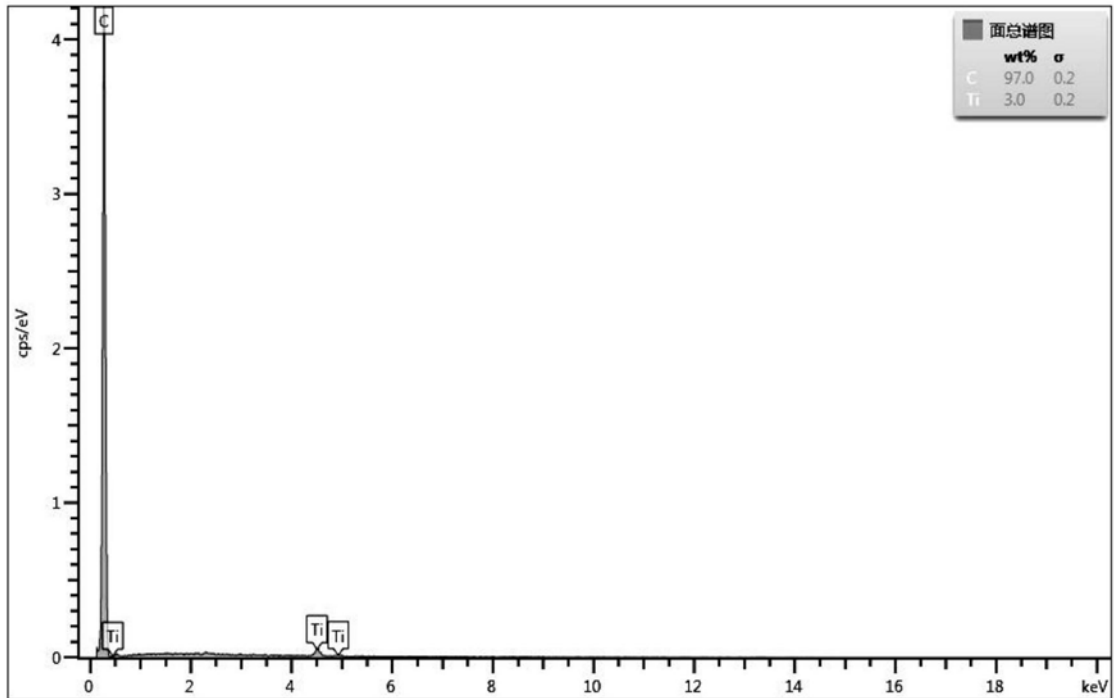


图2

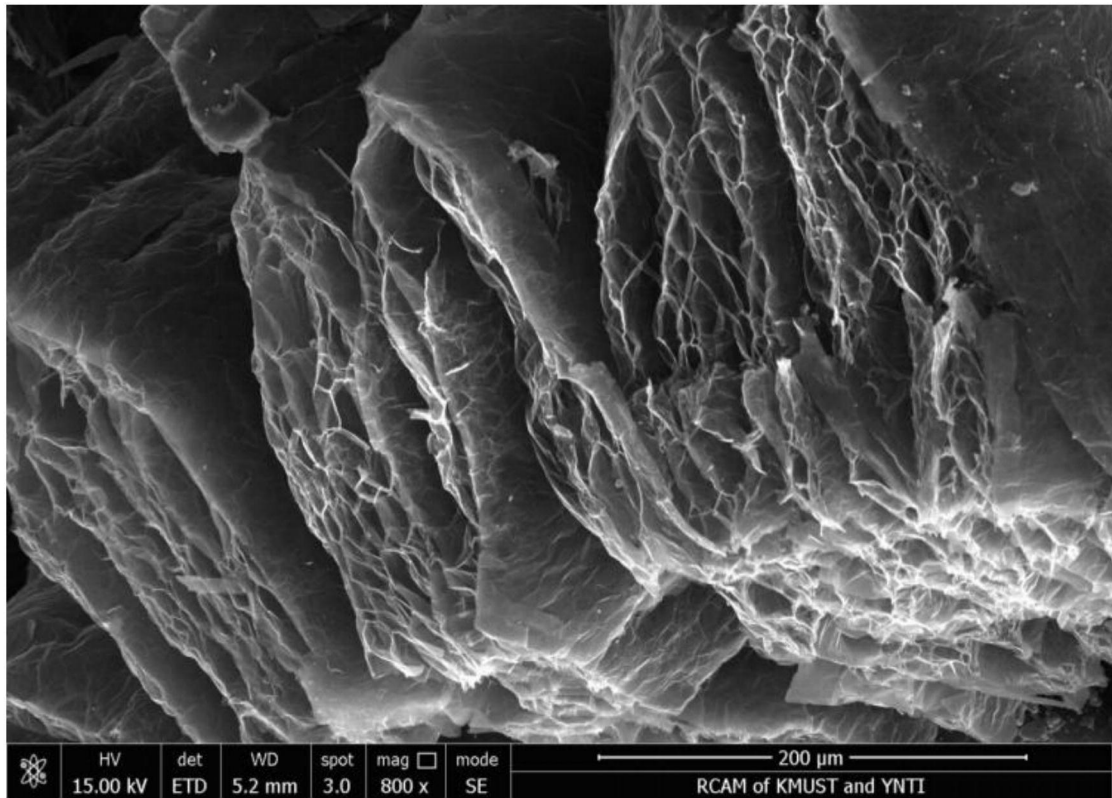


图3

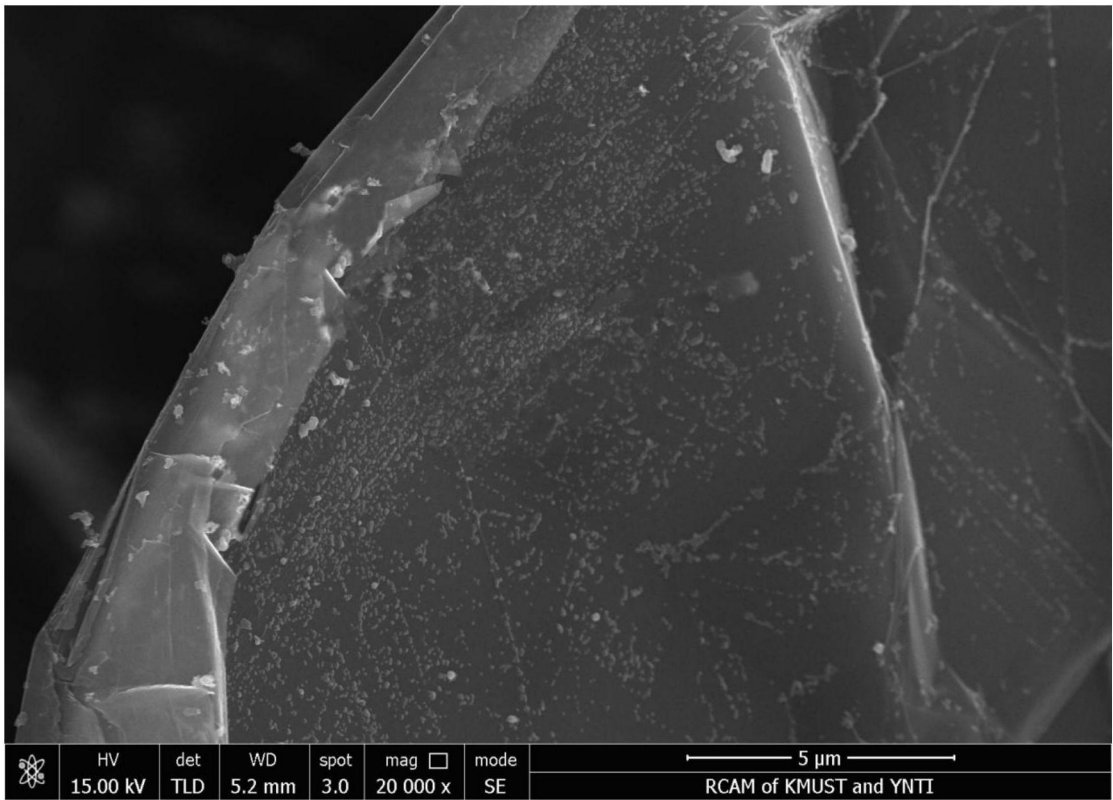


图4

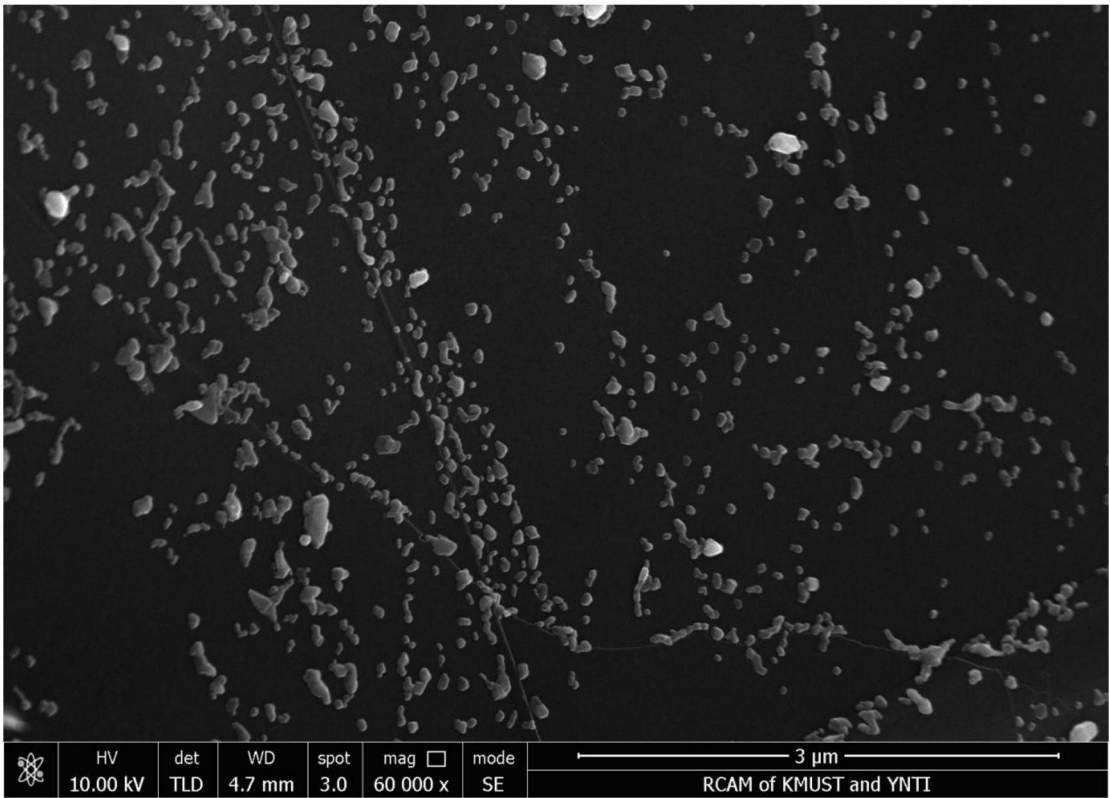


图5

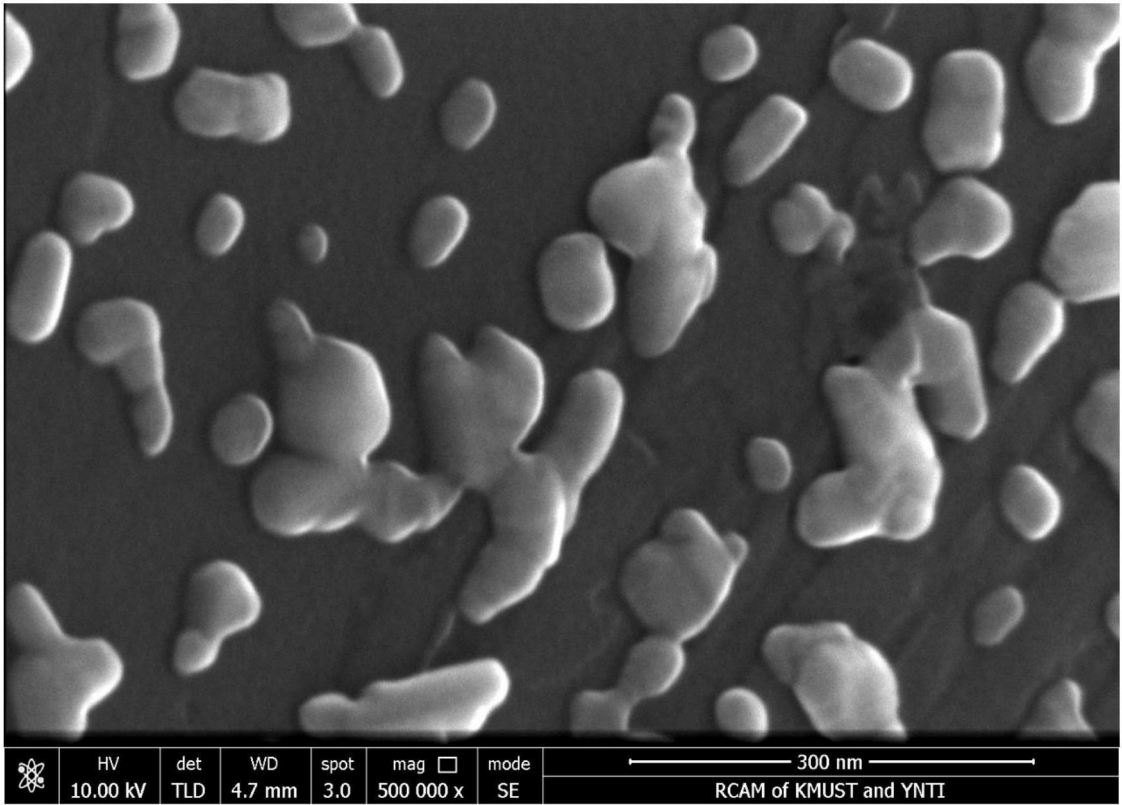


图6

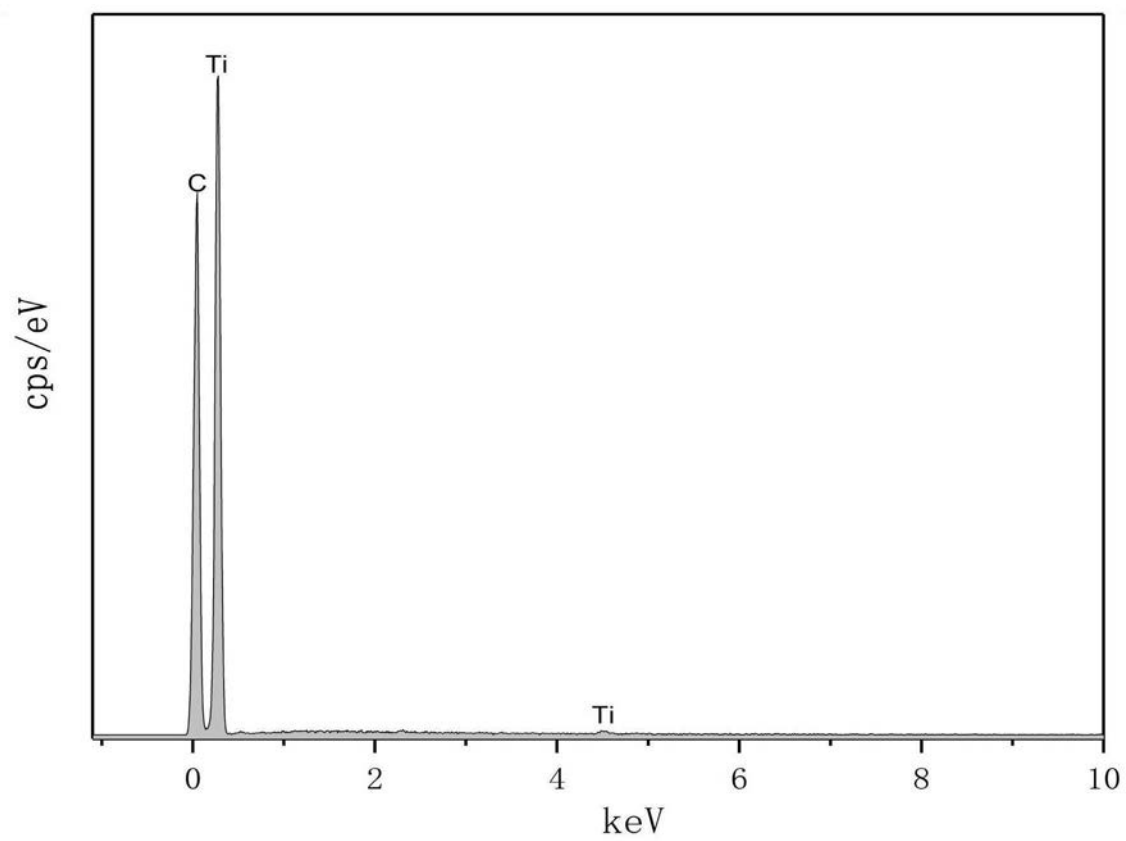


图7