



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757035 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201110105420. 2

(22) 申请日 2011. 04. 26

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层
专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 钟玲珑 王要兵

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

(56) 对比文件

CN 101857221 A, 2010. 10. 13, 权利要求
1-11.

A. Vadivel Murugan, et. al.. Rapid,
Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of
Graphene Nanosheets and Their Polyaniline

Nanocomposites for Energy Storage.

《Chemistry of Materials》. 2009, 第 21 卷 (第
21 期), 第 5004-5006 页.

Izabela Janowska, et. al.. Microwave
Synthesis of Large Few-Layer Graphene
Sheets in Aqueous Solution of Ammonia.《Nano
Research》. 2010, 第 3 卷第 126-137 页.

审查员 杨坤

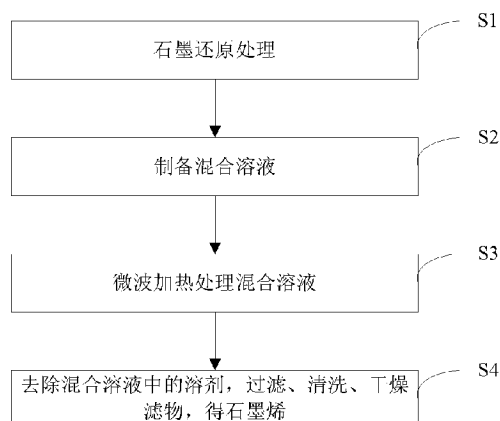
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种石墨烯的制备方法

(57) 摘要

本发明属于电化学材料领域,其公开了一种
石墨烯的制备方法,包括步骤:石墨加热处理;制
备含石墨的混合溶液;微波加热处理混合溶液;
去除混合溶液中的溶剂,并过滤、清洗、干燥滤物,
得到石墨烯;煅烧氧化石墨烯与碳酸铵混合物,
制得石墨烯。本发明将溶剂热法和微波法这两种
方法相结合,可以得到高纯度石墨烯;同时,尿素
或乙酸铵分解能提供氨气,能够对石墨烯中的缺
陷进行修复,提高石墨烯的电导率,所合成的石墨
烯作为电极材料可应用与超级电容器中。



1. 一种石墨烯的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

S1、将石墨置于反应器中,随后往反应器中通入还原气体,于 800-1200℃下加热处理,冷却,制得石墨粉体;

S2、将步骤 S1 得到的石墨粉体加入到二甲基甲酰胺或五氟苯腈中,随后加入尿素或乙酸铵,超声分散,得到混合溶液;

S3、将步骤 S2 所得混合溶液中置于微波反应器中,调节微波功率至 400-800W,于 250 ~ 300℃下加热 5 ~ 15min;

S4、过滤、清洗、干燥经步骤 S3 微波加热处理过的混合溶液,得到所述石墨烯。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 S1 中,所述还原气体为氢气,或者氢气和氩气的混合气体。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述氢气和氩气的混合气体中,氢气和氩气的体积百分比为 5% 和 95%。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 S2 中,所述石墨与尿素或乙酸铵的质量比为 2:1。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 S4 中,所述还包括如下处理过程:在过滤经步骤 S3 微波加热处理过的混合溶液之前,对该混合溶液以 600rpm 的速率超声 90min。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 S4 中,所述清洗处理过程包括:用丙酮和乙醇反复清洗。

一种石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学材料领域,尤其涉及一种石墨烯的制备方法。

背景技术

[0002] 英国曼彻斯特大学的安德烈·K·海姆 (Andre K. Geim) 等在 2004 年制备出石墨烯材料,由于其独特的结构和光电性质受到了人们广泛的重视。单层石墨由于其大的比表面积,优良的导电、导热性能和低的热膨胀系数而被认为是理想的材料。如:1,高强度,杨氏模量, (1, 100GPa), 断裂强度:(125GPa);2,高热导率, (5, 000W/mK);3,高导电性、载流子传输率, (200, 000cm²/V*s);4,高的比表面积, (理论计算值:2, 630m²/g)。尤其是其高导电性质,大的比表面性质和其单分子层二维的纳米尺度的结构性质,可在超级电容器和锂离子电池中用作电极材料。到目前为止,所知道的制备石墨烯的方法有多种,如:(1) 微机械剥离法;这种方法只能产生数量极为有限石墨烯片,可作为基础研究;(2) 超高真空石墨烯外延生长法;这种方法的高成本以及小圆片的结构限制了其应用;(3) 化学气相沉积法 (CVD);此方法可以满足规模化制备高质量石墨烯的要求,但成本较高,工艺复杂。(4) 溶剂剥离法;此方法缺点是产率很低,限制它的商业应用;(5) 氧化-还原法;整个过程涉及到将石墨氧化成氧化石墨,氧化石墨剥落产生的石墨烯氧化物,再通过化学或热还原为石墨烯;此方法合成的石墨烯较容易产生缺陷;(6) 电解法;此方法可合成大量的石墨烯,但是合成出的石墨烯的表面均带有大量的正离子或负离子或有机物;(7) 溶剂热法;此方法合成的石墨烯纯度较高,但是反应时间相对较长;(8) 微波法通过控制微波加热的功率、时间等参数,可容易地调整对石墨处理的强弱程度;此外,微波法开停方便,具有高效和节能的优点,此方法需要对石墨烯做前期处理。

[0003] 然而,根据K. Naoil的理论 (Fuel Cells., 2010, 0, 1-9, "Nanohybrid Capacitor": The Next Generation Electrochemical Capacitors),石墨烯的纯度对于石墨烯电极材料的电压有着极大的影响,从而影响超级电容器的性能。因此,寻找到高产率、高纯度石墨烯的制备方法是一个急需解决的问题。

[0004] 目前常用的水热法 (Carbon 45 (2007) 1558-1565, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide) 还原石墨烯主要采用水合肼作为还原剂,而水合肼含有毒性,且残留在石墨烯产品中,除去相应的杂质还需相应的步骤,而采用尿素或乙酸铵作为还原剂,水热后分解成相应的气体,不会对石墨烯造成污染,而且使工艺得到简化。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高产率、高纯度,且制备工艺简单的石墨烯的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种石墨烯的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1)、将石墨(如,平均直径 300 μm 、纯度 99%的膨胀石墨)置于反应器中,随后往反应器中通入还原气体(如,氢气、体积百分数数 5%和 95%氢气和氩气的混合气)去除反应器中的氧气,并加热至 800-1200 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理 60s,冷却,得到石墨粉体;

[0009] (2)、将(1)中的石墨粉体加入二甲基甲酰胺(DMF)或五氟苯腈中,再加入尿素或乙酸铵(其中,石墨与尿素或乙酸铵的质量比为 2:1),搅拌均匀,得到混合溶液,然后将混合液放入石英反应釜中;

[0010] (3)、将(2)中的石英反应釜放入微波反应器(如,微波炉)中,调节微波的功率到 400-800W,在 180 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热 5-15min;

[0011] (4)、将(3)中的石英反应釜冷却至室温,并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波处理过的混合溶液;随后滤出沉淀物,并用丙酮和乙醇反复清洗,接着在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥,冷却,得到产率可到达 10-15%的石墨烯。

[0012] 本发明提供一种石墨烯制备方法,具有如下优点:

[0013] (1)、将溶剂热法和微波法这两种方法相结合,在得到高纯度石墨烯的同时,具有高效和节能的优点;

[0014] (2)、采用的设备简单,操作方便,生产步骤少,适合于大规模生产;

[0015] (3)、避免使用水合肼等有毒害的试剂。尿素或乙酸铵分解能提供氨气,能够对石墨烯中的缺陷进行修复,提高石墨烯的电导率,所合成的石墨烯作为电极材料可应用与超级电容器中。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明石墨烯制备方法的工艺流程图;

[0017] 图 2 为本发明制得石墨烯的 SEM 图。

具体实施方式

[0018] 本发明提供的以微波-溶剂热法合成石墨烯的制备方法,先通过对膨胀石墨进行前处理,再将膨胀石墨以一定的浓度后,与尿素或乙酸铵等添加剂加入到溶剂中并放入反应釜中,最后将反应釜放入微波炉中,在一定的温度和功率下加热,就可得到高产率、高纯度的石墨烯。

[0019] 一种石墨烯的制备方法,如图 1 所示,包括如下步骤:

[0020] S1、将石墨(如,平均直径 300 μm 、纯度 99%的膨胀石墨)置于反应器中,随后往反应器中通入还原气体(如,氢气、体积百分数数 5%和 95%氢气和氩气的混合气)用以去除反应器中的氧气,达到隔绝氧气作用,并加热至 800-1200 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理 60s,冷却,得到石墨粉体;

[0021] S2、将步骤 S1 中的石墨粉体加入 DMF(二甲基甲酰胺)或五氟苯腈中,再加入尿素或乙酸铵(其中,石墨与尿素或乙酸铵的质量比为 2:1),搅拌均匀,得到混合溶液,然后将混合液放入石英反应釜中;

[0022] S3、将步骤 S2 中的石英反应釜放入微波反应器(如,微波炉)中,调节微波的功率到 400-800W,在 180 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热 5-15min;

[0023] S4、将步骤 S3 中的石英反应釜冷却至室温,并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波

处理过的混合溶液；随后滤出沉淀物，并用丙酮和乙醇反复清洗，接着在 80℃ 的真空干燥箱中干燥，冷却，得到所述石墨烯，如图 2 所示。

[0024] 本发明提供了一种石墨烯制备方法，将溶剂热法和微波法这两种方法相结合，在得到高纯度石墨烯的同时，具有高效和节能的优点；本发明采用的设备简单，操作方便，生产步骤少，适合于大规模生产；本发明还避免使用水合肼等有毒害的试剂，采用尿素或乙酸铵分解能提供氨气，能够对石墨烯中的缺陷进行修复，提高石墨烯的电导率，所合成的石墨烯作为电极材料可应用与超级电容器中。

[0025] 下面对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0026] 实施例 1

[0027] (1)、将平均直径 300 μm、纯度 99% 的膨胀石墨置于反应器中，随后往反应器中通入氢气，并加热至 800℃ 进行加热处理 60s，冷却，得到石墨粉体；

[0028] (2)、将 (1) 中的 1mg 石墨粉体加入 20ml 的 DMF 溶剂中，再加入 0.5mg 的尿素，搅拌均匀，得到混合溶液，然后将混合液放入石英反应釜中；

[0029] (3)、将 (2) 中的石英反应釜放入微波炉中，调节微波的功率到 400W，在 180℃ 的温度下加热 15min；

[0030] (4)、将 (3) 中的石英反应釜冷却至室温，并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波处理过的混合溶液；随后滤出沉淀物，并用丙酮和乙醇反复清洗，接着在 80℃ 的真空干燥箱中干燥，冷却，得到产率可到达 14% 的石墨烯。

[0031] 实施例 2

[0032] (1)、将平均直径 300 μm、纯度 99% 的膨胀石墨置于反应器中，随后往反应器中通入体积百分数数 5% 和 95% 氢气和氩气的混合气，并加热至 1200℃ 进行加热处理 60s，冷却，得到石墨粉体；

[0033] (2)、将 (1) 中的 1mg 石墨粉体加入 20ml 的五氟苯腈中，再加入 0.5mg 的乙酸铵，搅拌均匀，得到混合溶液，然后将混合液放入石英反应釜中；

[0034] (3)、将 (2) 中的石英反应釜放入微波炉中，调节微波的功率到 800W (根据权利要求，给出一个温度值)，在 300℃ 的温度下加热 5min；

[0035] (4)、将 (3) 中的石英反应釜冷却至室温，并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波处理过的混合溶液；随后滤出沉淀物，并用丙酮和乙醇反复清洗，接着在 80℃ 的真空干燥箱中干燥，冷却，得到产率可到达 10% 的石墨烯。

[0036] 实施例 3

[0037] (1)、将平均直径 300 μm、纯度 99% 的膨胀石墨置于反应器中，随后往反应器中通入体积百分数数 5% 和 95% 氢气和氩气的混合气，并加热至 1000℃ 进行加热处理 60s，冷却，得到石墨粉体；

[0038] (2)、将 (1) 中的 1mg 石墨粉体加入 20ml 的五氟苯腈中，再加入 0.5mg 的尿素，搅拌均匀，得到混合溶液，然后将混合液放入石英反应釜中；

[0039] (3)、将 (2) 中的石英反应釜放入微波炉中，调节微波的功率到 600W，在 250℃ 的温度下加热 10min；

[0040] (4)、将 (3) 中的石英反应釜冷却至室温，并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波处理过的混合溶液；随后滤出沉淀物，并用丙酮和乙醇反复清洗，接着在 80℃ 的真空干燥箱

中干燥,冷却,得到产率可到达 15%的石墨烯。

[0041] 实施例 4

[0042] (1)、将平均直径 300 μm 、纯度 99%的膨胀石墨置于反应器中,随后往反应器中通入体积百分数数 5%和 95%氢气和氩气的混合气,并加热至 900 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理 60s,冷却,得到石墨粉体;

[0043] (2)、将 (1) 中的 1mg 石墨粉体加入 20ml 的二甲基甲酰胺中,再加入 0.5mg 的乙酸铵,搅拌均匀,得到混合溶液,然后将混合液放入石英反应釜中;

[0044] (3)、将 (2) 中的石英反应釜放入微波炉中,调节微波的功率到 700W,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热 12min;

[0045] (4)、将 (3) 中的石英反应釜冷却至室温,并以 600rpm 的速率超声 90 分钟微波处理过的混合溶液;随后滤出沉淀物,并用丙酮和乙醇反复清洗,接着在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥,冷却,得到产率可到达 12%的石墨烯。

[0046] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

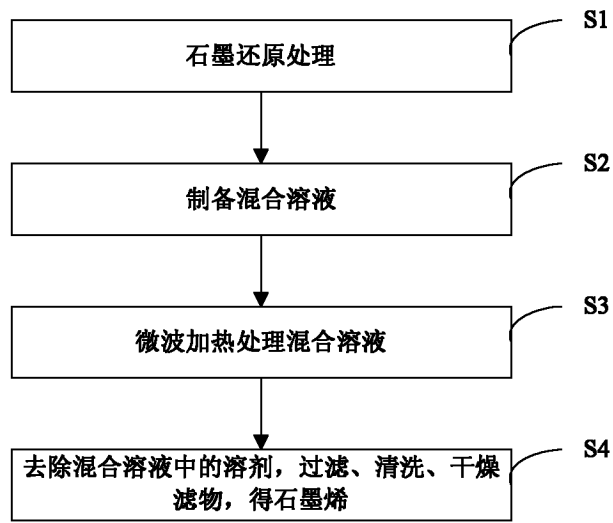


图 1

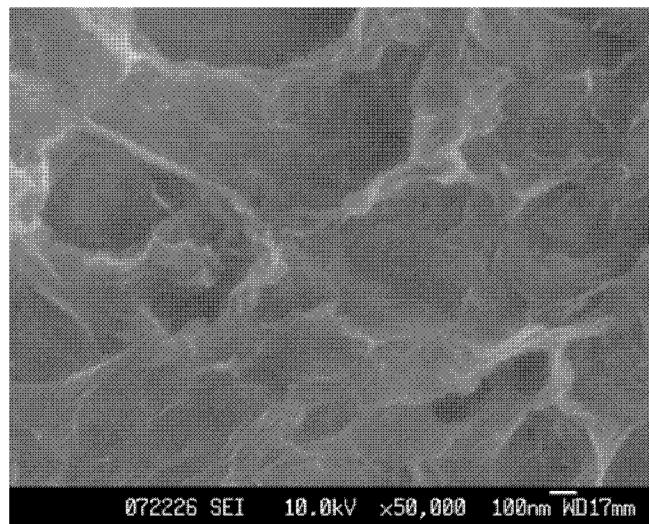


图 2