



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108277376 A

(43)申请公布日 2018.07.13

(21)申请号 201810304490.2

(22)申请日 2018.04.08

(71)申请人 孟静

地址 050000 河北省石家庄市裕华区槐北路416号40栋3单元602号

(72)发明人 王书杰

(51)Int.Cl.

C22C 1/10(2006.01)

B22D 13/10(2006.01)

B22D 27/18(2006.01)

B22D 19/16(2006.01)

C01B 3/24(2006.01)

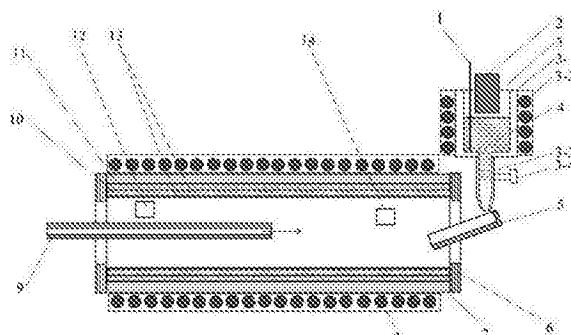
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

石墨烯复合材料制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯复合材料制备方法，涉及石墨烯复合材料的制备方法技术领域。所述方法通过多次离心凝固的方式进行石墨烯-金属基多层复合材料的制备，制备时间短，能耗低，制备设备价格低，有利于大规模生产和推广。



1. 一种石墨烯复合材料制备方法,其特征在于包括如下步骤:

S101: 将主体金属材料加入熔炼浇注系统(3)的熔炼坩埚(3-1)中,并控制熔炼加热器(3-2)工作进行熔炼,根据热偶(1)的显示温度,到达设计温度T1后,将不同于主体金属材料的另一种元素棒材(2)添加到熔炼坩埚(3-1)中,使得熔炼坩埚(3-1)中熔体成分为C1;通过控制熔炼浇注系统(3)中熔体控制阀门(3-4)打开,将熔化的熔体通过熔体浇道(5)浇入水平设置的离心铸型(7)中,然后关闭熔体控制阀门(3-4),熔体在离心铸型(7)的离心力的作用下形成管状形状;

S102: 同时通过控制离心铸型加热器(8)给其内的熔体加热,并通过离心铸型(7)内的第一红外测温仪(12)和第二红外测温仪(14)给其内的熔体进行测温,然后通过反应气体注入管(9)注入甲烷气体,甲烷气体在离心铸型中的熔体(10)表面分解为碳及氢气,部分碳元素进入离心铸型中的熔体(10)中,并在离心铸型中的熔体(10)表面形成石墨烯层(13);关闭反应气体注入管(9);然后根据第一红外测温仪(12)和第二红外测温仪(14)的温度,控制离心铸型中的熔体(10)凝固;形成第1层石墨烯-合金复合材料层;

S103: 在一层石墨烯形成,且离心铸型(7)中的第一层熔体(10)凝固后,将不同于主体金属材料的另一种元素棒材(2)添加到熔炼坩埚(3-1)中,使得熔炼坩埚(3-1)中熔体成分为C2,根据热偶(1)测量的温度,到达设计温度T2后,然后通过控制熔体控制阀门(3-4)打开,将熔化的熔体通过熔体浇道(5)浇入水平设置的离心铸型(7)中,然后关闭熔体控制阀门(3-4),熔体在离心力的作用下形成管状形状;

S104: 同时通过控制离心铸型加热器(8)给离心铸型内的熔体加热,通过第一红外测温仪(12)和第二红外测温仪(14)显示的温度给熔体进行加热控制,要求此时的熔体凝固点要小于上一层金属熔体的凝固点;然后通过反应气体注入管(9)注入甲烷气体;甲烷气体在离心铸型中的金属层(10)表面分解为碳及氢气,部分碳元素进入离心铸型中的熔体(10)中,并在离心铸型中的熔体(10)表面形成第二层石墨烯层(13);然后根据第一红外测温仪(12)和第二红外测温仪(14)的温度,控制离心铸型中的熔体(10)凝固;形成第2层石墨烯-合金复合材料层;

S105: 重复上述S103-S104的步骤,使得熔炼坩埚(3-1)中熔体成分达到Cn,设计合金体系最低温度达到Tn,形成第n层石墨烯-合金复合材料层后,通过控制离心铸型加热器(8)的功率,离心铸型中的复合材料层在离心转动下,冷却已经制备的石墨烯-合金复合材料层,使得第一红外测温仪(12)和第二红外测温仪(14)测量的温度降低 $\Delta T$ ,然后重复步骤S101,将主体金属材料添加入熔炼坩埚(3-1)中,使得熔炼坩埚(3-1)中熔体成分返回至为C1,同时设计温度恢复至T1- $\Delta T$ ,将熔体直接注入离心铸型(7)中,直接凝固为固体,充入甲烷形成第n+1层石墨烯-合金复合材料层;然后重复步骤S103,使得熔炼坩埚(3-1)中熔体成分为C2,设计温度为T2,熔体注入离心铸型(7)中,然后充入甲烷,形成第n+2层石墨烯-合金复合材料层;

S106: 重复步骤S105直到形成第2n层石墨烯-合金复合材料层;

S107: 重复以上过程形成具有多层结构的石墨烯-金属基复合材料。

2. 如权利要求1所述的石墨烯复合材料制备方法,其特征在于:所述主体金属材料为镍,添加的另一种元素棒材(2)的制作材料为铜,n=10,C1=Ni (10at.%Cu),T1为1440°C;C2=Ni (20at.%Cu),T2为1410°C;C3=Ni (30at.%Cu),T3为1380°C;C4=Ni (40at.%Cu),T4为1350

°C ; C5=Ni (50at.%Cu) , T5为1315°C ; C6=Ni (60at.%Cu) , T6为1280°C ; C7=Ni (70at.%Cu) , T7为1235°C ; C8=Ni (80at.%Cu) , T8为1190°C ; C9=Ni (90at.%Cu) , T9为1140°C , Δ T=200°C。

3. 如权利要求1所述的石墨烯复合材料制备方法,其特征在于:所述主体金属材料为铜,添加的另一种元素棒材(2)的制作材料为铝,n=4,C1=Cu (5at.%Al) ,T1为1080°C ;C2=Cu (10at.%Al) ,T2为1070°C ;C3=Cu (15at.%Al) ,T3为1050°C ;C4=Cu (17at.%Al) ,T4为1032°C ,Δ T=200°C 。

4. 如权利要求1所述的石墨烯复合材料制备方法,其特征在于:通过不同浓度的熔体间隔浇入,间隔形成石墨烯层,来控制石墨烯及金属合金层的层数n;通过控制每个间隔浇入离心铸型中的熔体(10)的质量来控制每层金属的厚度h。

5. 如权利要求1所述的石墨烯复合材料制备方法,其特征在于:所述离心铸型加热器(8)用于防止浇入的熔体凝固,同时用于控制离心铸型中的熔体(10)的温度。

## 石墨烯复合材料制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯材料技术领域，尤其涉及一种石墨烯复合材料制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是一种由碳原子组成的二维碳纳米材料，具有优异的物理学特性，在材料科学、信息科学、能源、生物医药等方面具有广泛的应用前景，被认为是一种未来革命性的材料。石墨烯是已知强度最高的材料之一，而且还具有很好的韧性，因此是制备高强新材料的首选方法。常见的石墨烯复合材料有：石墨烯-纳米粒子复合材料、石墨烯聚合物复合材料、石墨烯-碳基材料复合材料和石墨烯-金属基复合材料等。石墨烯超高的导热率，添加在金属基体中，在能够提高复合材料力学性能同时，提高了金属基复合材料的导热率。通常石墨烯-金属基复合材料主要利用气相沉积等方式制备。但是制备时间长，能耗高，制备设备昂贵，不利于大规模生产。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是提供一种制备时间短、能耗小、成本低、有利于大规模生产的石墨烯复合材料制备方法。

[0004] 为解决上述技术问题，本发明所采取的技术方案是：一种石墨烯复合材料制备方法，其特征在于包括如下步骤：

S101：将主体金属材料加入熔炼浇注系统的熔炼坩埚中，并控制熔炼加热器工作进行熔炼，根据热偶的显示温度，到达设计温度T1后，将不同于主体金属材料的另一种元素棒材添加到熔炼坩埚中，使得熔炼坩埚中熔体成分为C1；通过控制熔炼浇注系统中熔体控制阀门打开，将熔化的熔体通过熔体浇道浇入水平设置的离心铸型中，然后关闭熔体控制阀门，熔体在离心铸型的离心力的作用下形成管状形状；

S102：同时通过控制离心铸型加热器给其内的熔体加热，并通过离心铸型内的第一红外测温仪和第二红外测温仪给其内的熔体进行测温，然后通过反应气体注入管注入甲烷气体，甲烷气体在离心铸型中的熔体表面分解为碳及氢气，部分碳元素进入离心铸型中的熔体中，并在离心铸型中的熔体表面形成石墨烯层；关闭反应气体注入管；然后根据第一红外测温仪和第二红外测温仪的温度，控制离心铸型中的熔体凝固；形成第1层石墨烯-合金复合材料层；

S103：在一层石墨烯形成，且离心铸型中的第一层熔体凝固后，将不同于主体金属材料的另一种元素棒材添加到熔炼坩埚中，使得熔炼坩埚中熔体成分为C2，根据热偶测量的温度，到达设计温度T2后，然后通过控制熔体控制阀门打开，将熔化的熔体通过熔体浇道浇入水平设置的离心铸型中，然后关闭熔体控制阀门，熔体在离心力的作用下形成管状形状；

S104：同时通过控制离心铸型加热器给离心铸型内的熔体加热，通过第一红外测温仪和第二红外测温仪显示的温度给熔体进行加热控制，要求此时的熔体凝固点要小于上一层金属熔体的凝固点；然后通过反应气体注入管注入甲烷气体；甲烷气体在离心铸型中的金

属层表面分解为碳及氢气,部分碳元素进入离心铸型中的熔体中,并在离心铸型中的熔体表面形成第二层石墨烯层;然后根据第一红外测温仪和第二红外测温仪的温度,控制离心铸型中的熔体凝固;形成第2层石墨烯-合金复合材料层;

S105:重复上述S103-S104的步骤,使得熔炼坩埚中熔体成分达到C<sub>n</sub>,设计合金体系最低温度达到T<sub>n</sub>,形成第n层石墨烯-合金复合材料层后,通过控制离心铸型加热器的功率,离心铸型中的复合材料层在离心转动下,冷却已经制备的石墨烯-合金复合材料层,使得第一红外测温仪和第二红外测温仪测量的温度降低ΔT,然后重复步骤S101,将主体金属材料添加入熔炼坩埚中,使得熔炼坩埚中熔体成分返回至为C<sub>1</sub>,同时设计温度恢复至T<sub>1</sub>-ΔT,将熔体直接注入离心铸型中,直接凝固为固体,充入甲烷形成第n+1层石墨烯-合金复合材料层;然后重复步骤S103,使得熔炼坩埚中熔体成分为C<sub>2</sub>,设计温度为T<sub>2</sub>,熔体注入离心铸型中,然后充入甲烷,形成第n+2层石墨烯-合金复合材料层;

S106:重复步骤S105直到形成第2n层石墨烯-合金复合材料层;

S107:重复以上过程形成具有多层结构的石墨烯-金属基复合材料。

[0005] 进一步的技术方案在于:所述主体金属材料为镍,添加的另一种元素棒材(2)的制作材料为铜,n=10,C<sub>1</sub>=Ni (10at.%Cu),T<sub>1</sub>为1440℃;C<sub>2</sub>=Ni (20at.%Cu),T<sub>2</sub>为1410℃;C<sub>3</sub>=Ni (30at.%Cu),T<sub>3</sub>为1380℃;C<sub>4</sub>=Ni (40at.%Cu),T<sub>4</sub>为1350℃;C<sub>5</sub>=Ni (50at.%Cu),T<sub>5</sub>为1315℃;C<sub>6</sub>=Ni (60at.%Cu),T<sub>6</sub>为1280℃;C<sub>7</sub>=Ni (70at.%Cu),T<sub>7</sub>为1235℃;C<sub>8</sub>=Ni (80at.%Cu),T<sub>8</sub>为1190℃;C<sub>9</sub>=Ni (90at.%Cu),T<sub>9</sub>为1140℃;ΔT=200℃。

[0006] 进一步的技术方案在于:所述主体金属材料为铜,添加的另一种元素棒材的制作材料为铝,n=4,C<sub>1</sub>=Cu (5at.%Al),T<sub>1</sub>为1080℃;C<sub>2</sub>=Cu (10at.%Al),T<sub>2</sub>为1070℃;C<sub>3</sub>=Cu (15at.%Al),T<sub>3</sub>为1050℃;C<sub>4</sub>=Cu (17at.%Al),T<sub>4</sub>为1032℃;ΔT=200℃。

[0007] 进一步的技术方案在于:通过不同浓度的熔体间隔浇入,间隔形成石墨烯层,来控制石墨烯及金属合金层的层数n;通过控制每个间隔浇入离心铸型中的熔体的质量来控制每层金属的厚度h。

[0008] 进一步的技术方案在于:所述离心铸型加热器用于防止浇入的熔体凝固,同时用于控制离心铸型中的熔体的温度。

[0009] 进一步的技术方案在于:通过不同浓度的熔体间隔浇入,间隔形成石墨烯层,来控制石墨烯及金属合金层的层数n;通过控制每个间隔浇入离心铸型中的熔体的质量来控制每层金属的厚度h。

[0010] 进一步的技术方案在于:所述离心铸型加热器用于防止浇入的熔体凝固,同时用于控制离心铸型中的熔体的温度。

[0011] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:所述方法通过离心凝固的方式进行石墨烯-金属基复合材料的制备,制备时间短,能耗低,制备设备价格低,有利于大规模生产和推广。

## 附图说明

[0012] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0013] 图1是本发明实施例所述装置的结构示意图;

图2是本发明实施例通过所述方法制备的复合材料的单壁剖视结构示意图;

其中：1、热偶；2、另一种元素棒材；3、熔炼浇铸系统；3-1、熔炼坩埚；3-2、熔炼加热器；3-3、熔体滴入管；3-4、熔体控制阀门；4、熔体；5、熔体浇道；6、离心铸型挡板；7、离心铸型；8、离心铸型加热器；9、反应气体注入管；10、离心铸型中的熔体；11、离心铸型中已凝固的合金；12第一红外测温仪；13：石墨烯层；14第二红外测温仪。

## 具体实施方式

[0014] 下面结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0015] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明，但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广，因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0016] 如图1所示，本发明实施例公开了一种石墨烯复合材料制备装置，包括熔炼浇筑注系统3、熔体浇道5、离心铸型7、离心铸型挡板6、离心铸型加热器8、反应气体注入管9、第一红外测温仪12和第二红外测温仪14。所述熔炼浇筑注系统3用于对主体金属材料以及另一种元素棒材2进行加热，使其熔化。所述熔炼浇筑注系统3的熔体滴入管3-3的出口位于所述熔体浇道5的上侧，所述熔体浇道5倾斜设置，且其下端位于水平设置的离心铸型7的一端开口内，所述熔炼浇筑注系统3熔化的熔体通过所述熔体浇道5传输到所述离心铸型7内。

[0017] 所述离心铸型7的两端开口内设置有沿其径向方向延伸的圆环状离心铸型挡板6，所述离心铸型7的外周设置有离心铸型加热器8，所述离心铸型加热器8用于对离心铸型7内的熔体及反应气体进行加热。所述第一红外测温仪12和第二红外测温仪14位于所述离心铸型7的左右两侧，用于测量离心铸型7内熔体的温度，通过所述两个红外测温仪进行温度测量，可以提高温度测量的准确性。

[0018] 所述反应气体注入管9的一端延伸至所述离心铸型7内两个红外测温仪之间（靠近所述离心铸型7的中间部位，可使充入的反应气体向两端逃逸，使反应更充分）。所述离心铸型7的外侧设置有驱动装置和控制装置，所述驱动装置用于在控制装置的控制下驱动所述离心铸型7转动，所述第一红外测温仪12和第二红外测温仪14与所述控制装置的信号输入端连接，所述控制装置用于根据第一红外测温仪12和第二红外测温仪14测量的温度控制所述离心铸型加热器进行工作。

[0019] 进一步的，如图1所示，所述熔炼浇筑注系统3包括熔炼坩埚3-1、熔炼加热器3-2、熔体滴入管3-3以及熔体控制阀门3-4。所述熔炼加热器3-3位于所述熔炼坩埚3-1外，用于对所述熔炼坩埚3-1内的材料进行加热，所述热偶1位于所述熔炼坩埚3-1内，用于测量熔炼坩埚3-1内的温度。所述熔体滴入管3-3的上端与所述熔炼坩埚3-1相连通，所述熔体滴入管3-3的下端位于所述熔体浇道6之上。所述热偶1的信号输出端与所述控制装置的信号输入端连接，所述控制装置用于根据热偶测量的温度值控制所述坩埚加热器进行加热。

[0020] 进一步的，所述装置的外侧还可以设置炉体，所述炉体用于使所述装置与外界环境进行隔绝。

[0021] 本发明还公开了一种石墨烯复合材料制备方法，所述方法使用上述所述装置，所

述方法包括如下步骤：

S101：将主体金属材料加入熔炼浇注系统3的熔炼坩埚3-1中，并控制熔炼加热器3-2工作进行熔炼，根据热偶1的显示温度，到达设计温度T1后，将不同于主体金属材料的另一种元素棒材2添加到熔炼坩埚3-1中，使得熔炼坩埚3-1中熔体成分为C1；通过控制熔炼浇注系统3中熔体控制阀门3-4打开，将熔化的熔体通过熔体浇道5浇入水平设置的离心铸型7中，然后关闭熔体控制阀门3-4，熔体在离心铸型7的作用下形成管状形状；

S102：同时通过控制离心铸型加热器8给其内的熔体加热，并通过离心铸型7内的第一红外测温仪12和第二红外测温仪14给其内的熔体进行测温，然后通过反应气体注入管9注入甲烷气体，甲烷气体在离心铸型中的熔体10表面分解为碳及氢气，部分碳元素进入离心铸型中的熔体10中，并在离心铸型中的熔体10表面形成石墨烯层13，关闭反应气体注入管9；然后根据第一红外测温仪12和第二红外测温仪14的温度，控制离心铸型中的熔体10凝固，形成第1层石墨烯-合金复合材料层；

S103：在一层石墨烯形成，且离心铸型7中的第一层熔体10凝固后，将不同于主体金属材料的另一种元素棒材2添加到熔炼坩埚3-1中，使得熔炼坩埚3-1中熔体成分为C2，根据热偶1测量的温度，到达设计温度T2后，然后通过控制熔体控制阀门3-4打开，将熔化的熔体通过熔体浇道5浇入水平设置的离心铸型7中，然后关闭熔体控制阀门3-4，熔体在离心力的作用下形成管状形状；

S104：同时通过控制离心铸型加热器8给离心铸型内的熔体加热，通过第一红外测温仪12和第二红外测温仪14显示的温度给熔体进行加热控制，要求此时的熔体凝固点要小于上一层金属熔体的凝固点；然后通过反应气体注入管9注入甲烷气体；甲烷气体在离心铸型中的金属层10表面分解为碳及氢气，部分碳元素进入离心铸型中的熔体10中，并在离心铸型中的熔体10表面形成第二层石墨烯层13；然后根据第一红外测温仪12和第二红外测温仪14的温度，控制离心铸型中的熔体10凝固，形成第2层石墨烯-合金复合材料层；

S105：重复上述S103-S104的步骤，使得熔炼坩埚3-1中熔体成分达到Cn，设计合金体系最低温度达到Tn，形成第n层石墨烯-合金复合材料层后，通过控制离心铸型加热器8的功率，离心铸型中的复合材料层在离心转动下，冷却已经制备的石墨烯-合金复合材料层，使得第一红外测温仪12和第二红外测温仪14测量的温度降低 $\Delta T$ ，然后重复步骤S101，将主体金属材料添加到熔炼坩埚3-1中，使得熔炼坩埚3-1中熔体成分返回至为C1，同时设计温度恢复至T1- $\Delta T$ ，将熔体直接注入离心铸型7中，直接凝固为固体，充入甲烷形成第n+1层石墨烯-合金复合材料层；然后重复步骤S103，使得熔炼坩埚3-1中熔体成分为C2，设计温度为T2，熔体注入离心铸型7中，然后充入甲烷，形成第n+2层石墨烯-合金复合材料层；

S106：重复步骤S105直到形成第2n层石墨烯-合金复合材料层；

S107：重复以上S101-S106的过程形成具有多层结构的石墨烯-金属基复合材料，图2是所述复合材料的单壁剖视结构示意图。

[0022] 需要说明的是，添加的另一种元素棒材2后合金的熔点应低于前一次已经凝固的金属的熔点，由于添加另一种元素棒材2中，合金的凝固点降低，因此上一层已经凝固的金属不会完全熔化，并能保证石墨烯层不被破坏。

[0023] 优选的，本实施例中，所述主体金属材料为镍，添加的另一种元素棒材2的制作材料为铜，n=10，C1=Ni (10at.%Cu)，T1为1440℃；C2=Ni (20at.%Cu)，T2为1410℃；C3=Ni

(30at.%Cu), T3为1380℃; C4=Ni (40at.%Cu), T4为1350℃; C5=Ni (50at.%Cu), T5为1315℃; C6=Ni (60at.%Cu), T6为1280℃; C7=Ni (70at.%Cu), T7为1235℃; C8=Ni (80at.%Cu), T8为1190℃; C9=Ni (90at.%Cu), T9为1140℃; ΔT=200℃。

[0024] 优选的,本实施例中,所述主体金属材料为铜,添加的另一种元素棒材2的制作材料为铝,n=4,C1=Cu (5at.%Al), T1为1080℃; C2=Cu (10at.%Al), T2为1070℃; C3=Cu (15at.%Al), T3为1050℃; C4=Cu (17at.%Al), T4为1032℃; ΔT=200℃。

[0025] 进一步的,所述方法通过不同浓度的熔体间隔浇入,间隔形成石墨烯层,来控制石墨烯及金属合金层的层数n;通过控制每个间隔浇入离心铸型中的熔体10的质量来控制每层金属的厚度h。所述离心铸型加热器8用于防止浇入的熔体凝固,同时用于控制离心铸型中的熔体10的温度。

[0026] 综上,所述装置和方法通过离心的方式进行石墨烯-金属基复合材料的制备,制备时间短,能耗低,制备设备价格低,有利于大规模生产和推广。

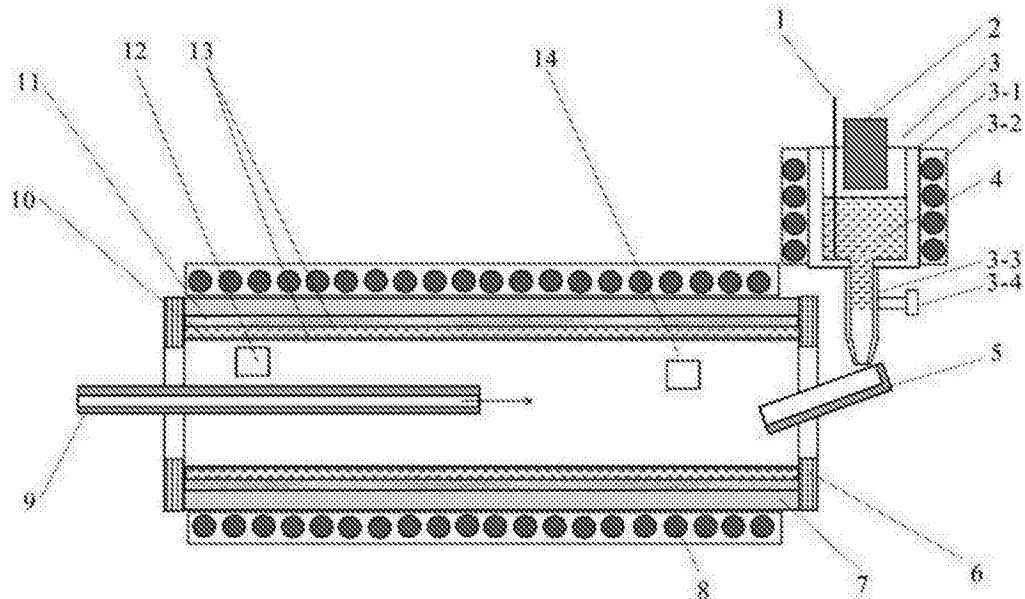


图1

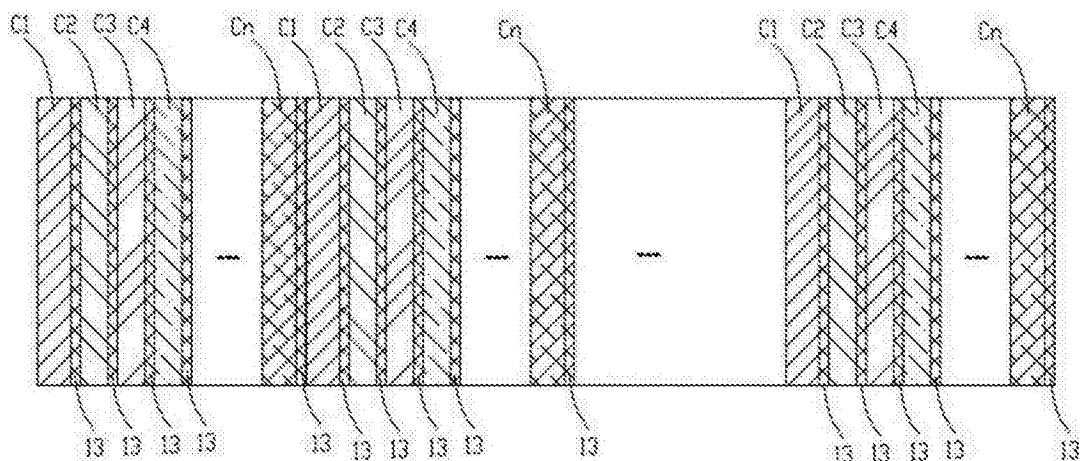


图2