



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105800594 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201610094917.1

C01B 32/194(2017.01)

(22)申请日 2016.02.19

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105800594 A

CN 104310383 A, 2015.01.28, 权利要求3.

CN 101817516 A, 2010.09.01, 全文.

CN 104072808 A, 2014.10.01, 全文.

(43)申请公布日 2016.07.27

CN 104401971 A, 2015.03.11, 全文.

CN 204276064 U, 2015.04.22, 全文.

(73)专利权人 四川大学

地址 610000 四川省成都市一环路南一段
24号

李侃社, 张升炎, 牛红梅, 康洁, 陈创前. 石墨在固相剪切碾磨力场下的片层剥离及与PVC的纳米复合.《复合材料学报》.2013, 第30卷(第2期), 第94-98页.

(72)发明人 张楚虹 白时兵 刘超 文豪

谭讲

审查员 任乐

(74)专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通

合伙) 51124

代理人 梁鑫

(51)Int.Cl.

C01B 32/19(2017.01)

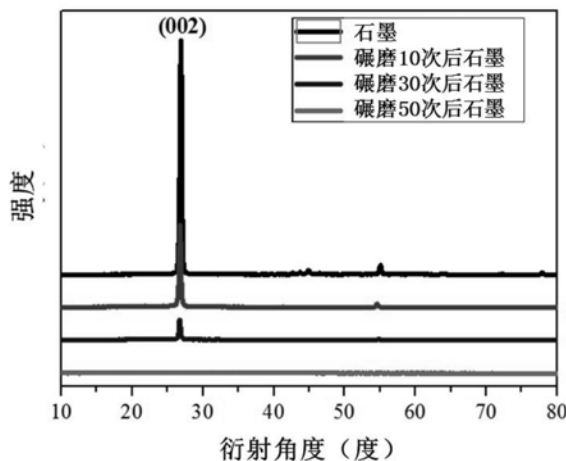
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种基于固相力化学反应器的石墨烯材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于石墨烯制备技术领域,具体涉及一种基于固相力化学反应原理的石墨烯材料制备方法。本发明技术方案是利用固相力化学反应器的三维强剪切结构,在碾磨石墨的过程中引入助磨剂,通过三维剪切结构引发的三维剪切力使助磨剂与石墨产生强烈的相互摩擦作用,剥离石墨,从而制备单层或少数层石墨烯。本发明方法为将石墨与助磨剂分别干燥后,加入混合机中混合均匀,移入固相力化学反应器中碾磨,再去除助磨剂和杂质离子,于温度60-90℃干燥,得到层数为小于8层、基底缺陷少的高性能石墨烯材料。本发明制备石墨烯材料的新方法具有简单、高效、清洁和低成本的特点,制备的石墨烯材料基底缺陷少,且可一步实现石墨烯的表面功能化。



1. 石墨烯制备方法,其特征在于包括以下步骤:

a、将石墨与助磨剂混合,使石墨均匀分散于助磨剂中得到混合原料;所述的助磨剂为固体助磨剂为但不限于金属盐类、金属或无机氧化物类或有机低分子粉体类中的任意一种或任意几种的混合物;

b、将步骤a得到的混合原料加入固相力化学反应器中进行碾磨,得到石墨烯/助磨剂复合材料;所述的碾磨过程中控制固相力化学反应器的磨盘盘面温度为25-40℃,压力为15-25KN,转速为100-400转/分,循环研磨为5-100次;

c、将步骤b得到的石墨烯/助磨剂复合材料去除助磨剂,即得到石墨烯材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤a中所述的石墨为石墨粉或鳞片石墨。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤a中所述的石墨与助磨剂的重量比例为1:99~99:1。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于去除助磨剂的方法为溶解、化学洗涤或离心分离中的至少一种。

5. 石墨烯制备方法,其特征在于包括以下步骤:

a、将石墨与助磨剂混合,使石墨均匀分散于助磨剂中得到混合原料;所述的助磨剂为高分子材料类;

b、将步骤a得到的混合原料加入固相力化学反应器中进行碾磨,得到石墨烯/助磨剂复合材料;所述的碾磨过程中控制固相力化学反应器的磨盘盘面温度为25-40℃,压力为15-25KN,转速为100-400转/分,循环研磨为5-100次;

c、将步骤b得到的石墨烯/助磨剂复合材料去除助磨剂,即得到官能团化的石墨烯材料。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于步骤a中所述的石墨为石墨粉或鳞片石墨。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤a中所述的石墨与助磨剂的重量比例为1:99~99:1。

8. 根据权利要求5~7任一项所述的方法,其特征在于去除助磨剂的方法为溶解、化学洗涤或离心分离中的至少一种。

一种基于固相力化学反应器的石墨烯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯制备技术领域,具体涉及基于固相力化学反应器的石墨烯材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯作为一种新兴的2D碳材料,由于其独特的化学结构、超大的比表面积及优异的电学、力学、热学等性能已成为新能源材料、光催化材料、生物材料等领域的研究前沿和热点。石墨烯有单层和少层,单层石墨烯是指由一层以苯环结构(即六角形蜂巢结构)周期性紧密堆积的碳原子构成的一种二维碳材料。少层石墨烯是指由3-10层以苯环结构(即六角形蜂巢结构)周期性紧密堆积的碳原子层以不同堆垛方式(包括ABC堆垛,ABA堆垛等)堆垛构成的一种二维碳材料。

[0003] 目前石墨烯的制备方法主要有以下几种:

[0004] (1) 机械剥离法,其中最著名的是微机械剥离法,又名胶带法,Novoselovt等于2004年用一种极为简单的微机械剥离法成功地从高定向热解石墨上剥离并观测到单层石墨烯,验证了单层石墨烯的独立存在。具体工艺如下:首先利用氧等离子在1mm厚的高定向热解石墨表面进行离子刻蚀,当在表面刻蚀出宽20 μm ~2mm、深5 μm 的微槽后,用光刻胶将其粘到玻璃衬底上,再用透明胶带反复撕揭,然后将多余的高定向热解石墨去除并将粘有微片的玻璃衬底放入丙酮溶液中进行超声,最后将单晶硅片放入丙酮溶剂中,利用范德华力或毛细管力将单层石墨烯“捞出”^[1]。其最大优点在于工艺简单、样品的质量高,但是产量、产率低,不可控,不能实现石墨烯的大面积和规模化制备。因此,该法最大的贡献在于首次用实验证明了二维石墨烯是可以独立存在的。此外该法制备的石墨烯质量较好,可用于对石墨烯本征物性的研究。球磨法是最近发展起来的一种新的制备石墨烯的机械剥离法^[2-3],并可实现与高分子、金属、陶瓷等材料的原位复合。由于球磨法是通过球磨过程中强大的冲击力破碎大片石墨,边缘的碳碳键发生均裂形成具有活性的石墨烯边缘,再与相应的官能团发生反应,所以得到的多是边缘官能化的石墨烯。

[0005] (2) 外延生长法,主要为SiC外延生长法将SiC单晶片经过氧化或 H_2 刻蚀处理,再置于超高真空和高温(1000 $^\circ\text{C}$)环境下,利用电子束轰击SiC单晶片除去其表面氧化物,再在高温条件下(1250-1450 $^\circ\text{C}$)将其表面层中的Si原子蒸发,使表面剩余的碳原子发生重构,即可在SiC单晶片表面外延生长石墨烯^[4-6]。其重要特点就是制备的石墨烯的结构及电子特性与石墨烯和基体间的界面有关。该方法可望在工业规模上生产出集成电路用石墨烯,但由于该方法的制备条件苛刻,所用设备为高温、超高真空和使用单晶基体等,将会限制其在集成电路以外的其他大规模应用。

[0006] (3) 化学氧化还原法,主要工艺为在鳞片石墨中先加入浓硫酸和 NaNO_3 进行预氧化,再加入 KMnO_4 氧化,然后保持冰浴2小时。将其转移至35 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应2小时,接着在冰浴条件下加入蒸馏水,转移至98 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应15分钟,然后将其拿出加入蒸馏水稀释,最后加入30%的双氧水,得到金黄色沉淀,即氧化石墨。用5%盐酸洗涤氧化石墨,最后用蒸馏水洗

涤至溶液呈中性,离心分离得到氧化石墨沉淀。氧化石墨在外力(如超声波)的作用下,在水中或其它极性溶剂中可以发生剥离,形成氧化石墨烯,再经过各种还原方法(如热还原、水热还原、化学还原等)还原除去各种含氧基团,最终得到石墨烯^[7-9]。其设备简便,其作为一种低成本、可实现石墨烯批量生产的方法,受到相关科技工作者的高度重视,从刚开始使用水合肼、肼硼、氢化钠等有毒试剂到采用醇类、维生素C等环境友好型还原剂,发展到热还原、电化学还原等环保型还原方式,所制备的石墨烯质量也有较大提高,其应用范围也不断扩大。但是氧化石墨还原法制备的石墨烯也存在一定缺陷,因为在制备氧化石墨烯的过程中,石墨的C-C键断裂,共轭结构遭到破坏,以至于氧化石墨烯为绝缘体。还原过程是对石墨烯网状结构的修复,使之脱氧实现石墨化。但该方法得到的石墨烯往往具有结构缺陷,不能充分显示石墨烯优异的化学和物理性能。

[0007] (4) 化学气相沉积法,将经过处理的1-2cm²单晶硅、金属基体(如铜镍合金)置入高温管式炉内,通入Ar和H₂混合气体一定时间排出空气,以甲烷、乙烯等含碳化合物为前驱体,同时混合入氢气,气流量分别控制在5-50和1000-1500sccm,通入管式炉中,其在400-1000℃温度下分解生成热解碳,热解碳经过成核重排而生长形成石墨烯,然后用酸溶液刻蚀基底部分,即可分离出石墨烯产品^[10-12]。其制备过程简单,所得石墨烯质量很高,可实现大面积生长,而且较易于转移到各种基体上,该方法现在被广泛用于制备石墨烯晶体管和透明导电薄膜,目前已逐渐成为制备高质量石墨烯的重要方法,但是其制备的条件极其的苛刻,所用的设备为高温管式炉,成本也极高,无法实现大规模的生产。

[0008] 目前,在石墨烯生产方面的专利主要为对于化学氧化还原方法的改进方法,仍然无法从根本上解决氧化还原反应的问题,例如,中国专利《一种层数可控的高质量石墨烯的制备方法》(CN103342358A)采用Hummers法,通过调控石墨烯的氧化程度和解离程度,来制备石墨烯,该法中采用氢气和氩气的混合气体在300-1000℃下还原氧化石墨烯,存在还原时间长,对设备要求高,反应危险和成本高等问题。

[0009] 由于石墨烯的质量、产量及应用与石墨烯的制备方法密切相关,而目前的生产技术批量化和高性能不能兼顾。因此,探究简单、高效、清洁和低成本,且具有多功能的制备方法是石墨烯应用亟待解决的问题。

[0010] 参考文献:

[0011] [1]Novoselov K S,Geim A K,Morozov S V,et al.Electric field effect in atomically thin carbon films.Science,2004,306(5696):666-669

[0012] [2]Jeon I Y,Shin Y R,Sohn G J,et al.Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling[J].Proceedings of the National Academy of Sciences,2012,109(15):5588-5593.

[0013] [3]Jeon I Y,Choi H J,Jung S M,et al.Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J].Journal of the American Chemical Society,2012,135(4):1386-1393.

[0014] [4]Sutter P W,Flege J I,Sutter E A.Epitaxial graphene on ruthenium.Nat.Mater.,2008,7(5):406-411.

[0015] [5]刘忠良,碳化硅薄膜的外延生长、结构表征与石墨烯的制备.中国科学技术大

学(合肥),博士学位论文,2009.

[0016] [6]Hummers W,Offeman R.Preparation of graphitic oxide.J.Am.Chem.Soc., 1958,80(6):1339.

[0017] [7]Stankovich S,Dikin D A,Piner R D,et al.Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.Carbon,2007,45(7):1558-1565.

[0018] [8]Yang D X,Velamakanni A,Bozoklu G,et al.Chemical analysis of graphene oxide after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy.Carbon,2009,47(1):145-152.

[0019] [9]Ju H M,Huh S H,Choi S H,et al.Structures of thermally and chemically reduced graphene.Mater.Lett.,2010,64(3):357-360.

[0020] [10]Xuesong Li,Weiwei Cai,Jinho An,Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J].Science,Science2009 0036-8075

[0021] [11]Alfonso Reina,Xiaoting Jia,John Ho,Large Area,Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition.NANO LETTERS[J] 2009 Vol.9,No.1,30-35

[0022] [12]KimKS,Z hao Y,Jang H,etal.Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J].Nature,2009,457(7230):706-710.

发明内容

[0023] 本发明要解决的技术问题是提供一种基于固相力化学反应器的石墨烯制备方法。本发明方法包括以下步骤:

[0024] a、将石墨与助磨剂混合,使石墨均匀分散于助磨剂中得到混合原料;

[0025] b、将步骤a得到的混合原料加入固相力化学反应器中进行碾磨,得到石墨烯/助磨剂复合材料;

[0026] c、将步骤b得到的石墨烯/助磨剂复合材料去除助磨剂,即得到石墨烯材料。

[0027] 进一步的,上述方法步骤b所述的碾磨过程中控制固相力化学反应器的磨盘盘面温度为25-40℃,压力为15-25KN,转速为100-400转/分,循环研磨为5-100次。

[0028] 上述方法中所述的固相力化学反应器优选为磨盘式固相力化学反应器。更优选,所述磨盘式固相力化学反应器为ZL95111258.9《力化学反应器》中记载的力化学反应器。

[0029] 其中,上述方法步骤a中所述的石墨为石墨粉或鳞片石墨。

[0030] 进一步的,上述方法步骤a中所述的石墨与助磨剂的重量比例为1:99~99:1。

[0031] 其中,上述的方法中使用的助磨剂为固体助磨剂。进一步的,所述的固体助磨剂为金属盐类、金属或非金属氧化物类、有机低分子粉体类或高分子材料类中的至少一种。例如,所述的金属盐类固体助磨剂可以为氯化钠、氯化钾等。所述的金属或无机氧化物类助磨剂可以为二氧化硅、二氧化钛、氧化铁等。所述有机低分子粉体助磨剂可以为三聚氰胺、尿素等。所述高分子材料助磨剂可以为聚丙烯酸、聚苯乙烯、聚丙烯醇等。

[0032] 其中,上方法步骤b所述的碾磨过程中控制固相力化学反应器磨盘的压力为15-25KN;

[0033] 其中,上述方法步骤b所述的碾磨过程中控制固相力化学反应器磨盘的转速为100-400转/分;

[0034] 其中,上述方法步骤b所述的碾磨过程中控制循环研磨5-100次。

[0035] 其中,上述方法步骤c中所述去除助磨剂的方法为溶解、化学洗涤或离心分离中的至少一种。

[0036] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:

[0037] 本发明方法所需要的原料为天然石墨与氯化钠等助磨剂,自然界来源广泛,成本低廉。本发明方法中采用的是微机械剥离的机理,条件温和,不存在强烈的氧化还原反应,安全,无环境污染风险。本发明方法剥离过程中,不存在强烈的氧化还原过程,几乎不破坏石墨烯的结构,可以最大程度的保留石墨烯的完整的基底结构,因此,相比目前的氧化还原技术,自身具有更好的热学、电学、力学等性质。此外,本发明反应条件温和,不涉及高温高压反应,并且工序简单,能耗低、生产成本低廉,可实现大规模工业生产,具有很好的应用前景。同时,本发明方法另一重要优势是利用固相力化学反应器强大的粉碎、分散、混合和活化作用,还可将助磨剂中的官能团接枝到石墨烯表面,一步即可制备得到表面官能化石墨烯材料,具有更广的应用范围。

附图说明

[0038] 图1、碾磨前石墨与加氯化钠助磨剂碾磨50次后石墨的扫描电镜图。

[0039] 图2、原石墨与加氯化钠助磨剂碾磨不同次数下的石墨的X射线衍射图。图中从上往下,分别为原石墨和加氯化钠助磨剂碾磨10次、30次、50次后的石墨。

[0040] 图3、原石墨与加氯化钠助磨剂碾磨50次后的石墨的拉曼图谱。

[0041] 图4、加氯化钠助磨剂碾磨50次后石墨高倍下的透射电镜图。

[0042] 图5、加氯化钠助磨剂碾磨50次后所得到的石墨硝酸处理后的原子力显微镜图。

[0043] 图6、氧化还原法制备氧化石墨烯的高倍下透射电镜图。

[0044] 图7、表面官能化石墨烯反应原理示意图。

[0045] 图8、原石墨、聚丙烯酸与加聚丙烯酸助磨剂碾磨50次后石墨的红外光谱图。

具体实施方式

[0046] 本发明是利用固相力化学反应器的三维强剪切结构,在碾磨石墨的过程中引入助磨剂,通过三维剪切结构引发的三维剪切力使助磨剂与石墨产生强烈的相互摩擦作用,剥离石墨,制备单层或少数层石墨烯。在碾磨过程中,石墨附着于固体碾磨剂的表面,由于助磨剂与助磨剂或石墨之间受到盘面的强大挤压力而产生了较强的摩擦力,从而使得层状的石墨结构发生了滑移,进而产生了剥离的效果,最后通过后处理去掉助磨剂,从而制备出单层或少数层石墨烯。

[0047] 本发明使用的固相力化学反应器具三维剪磨盘结构,由一个可动磨盘和一个固定磨盘,或两个可动磨盘组成。转动物料在两个磨盘之间进行碾磨,装有调节磨盘相对转速和磨盘温度的装置。它可提供强大剪切力,具有比基于冲击力的球磨更为优异的粉碎、分散、

混合和活化功能,可在室温实现高分子材料和无机材料的超细粉碎,可规模化制备高分子纳米共混复合材料等。优选的,所述磨盘式固相力化学反应器为ZL95111258.9《力化学反应器》中公开的力化学反应器。

[0048] 而助磨剂应满足以下条件:1、石墨对其有一定的附着作用;2、能够一定程度的承受盘面的挤压力;3、在后处理的过程易去除,不会对制备的石墨烯造成污染。

[0049] 本发明方法另一重要优势是,利用固相力化学反应器的力化学作用,可以将助磨剂中的官能团接枝到石墨烯表面,制备表面官能化石墨烯材料。在官能化石墨烯的碾磨制备过程中,石墨在受到助磨剂力的作用,发生了断裂和滑移,在断裂点处产生碳的活性自由基,同时,助磨剂由于受到磨盘的强大的三维剪切力的作用,也会发生断裂,在断裂处同样会产生活性的自由基。在磨盘的挤压剥离过程中,石墨上的碳的活性自由基与助磨剂产生的活性自由基极易相结合发生反应,从而使得助磨剂中的官能团接枝到石墨烯的表面(反应示意图如图7)。因此,制备功能化石墨烯所用的助磨剂在满足前面所述的三个条件的基础上,还需要能在磨盘的三维剪切力的作用下能很好的活化,产生活性自由基,主要为一些有机低分子粉体材料和高分子材料。如使用聚丙烯酸作为助磨剂,用本发明方法可在石墨烯上枝接大量的羧基基团;而使用聚乙烯醇作为助磨剂,用本发明方法可在石墨烯上枝接大量的羟基基团;使用三聚氰胺作为助磨剂,用本发明方法可在石墨烯上枝接大量的胺基基团。而如果要枝接其他基团,或者要枝接两种或两种以上基团,则仅需要按上述原理在满足上述3条基本条件的众多的有机低分子粉体材料和高分子材料中选择助磨剂,并进行合适的组合即可。

[0050] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行具体描述。以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,对发明内容本身不做任何限定,该领域的技术熟练人员可以根据本发明作出一些非本质的改进和调整。

[0051] 实施例一使用本发明方法制备石墨烯

[0052] 将鳞片石墨(325目,碳含量>99%)与氯化钠分别于温度90℃下干燥4小时,称取30g的鳞片石墨和1kg的氯化钠加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中向冷却装置通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为25℃,压力为15KN,转速为150转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与氯化钠的复合材料。将石墨烯与氯化钠复合材料转入蒸馏水中,除去其中的氯化钠,再将得到的产物,用1mol/L的盐酸处理12小时,在8000转/分的转速下离心洗涤20min后得到的沉淀在60℃下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯粉末(如图1)。XRD和拉曼图谱(如图2、3)显示,石墨已经剥离为石墨烯。将所得石墨烯粉末分散于水中测试其高倍下透射电镜(如图4)显示,石墨烯粉末层数为4-8层。其原子力显微镜下测试显示,其片层大小为1.8-2um左右(如图5)。

[0053] 实施例二使用本发明方法制备石墨烯

[0054] 将鳞片石墨(325目,碳含量>99%)与氯化钠分别于温度90℃下干燥4小时,称取30g的鳞片石墨和1kg的氯化钠加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为30℃,压力为20KN,转速为150转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与氯化钠的复合材料。将石墨烯与氯化钠复合材料转入蒸馏水中,除去其中的氯化钠,再将得到的产物,用1mol/L的稀硫酸处理12小时,在8000转/分的转速下离心洗涤20min后得到的沉淀在60℃下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯

粉末,石墨烯粉末层数为4-8层,其片层大小为1.8-2 μm 左右。

[0055] 实施例三使用本发明方法制备石墨烯

[0056] 将石墨粉(325目,碳含量>99%)与 SiO_2 分别于温度90 $^\circ\text{C}$ 下干燥6小时,称取10g的石墨粉和1kg的 SiO_2 加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为40 $^\circ\text{C}$,压力为25KN,转速为200转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与 SiO_2 的复合材料。将石墨烯与 SiO_2 复合材料分散于氢氟酸中,然后离心分离出石墨烯,反复离心3次,彻底除去其中的 SiO_2 ,再将得到的产物,用1mol/L的稀硫酸处理12小时,在5000转/分的转速下离心洗涤30min后得到的沉淀在60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯粉末,石墨烯粉末层数为1-6层。其片层大小为1.5-2 μm 左右。

[0057] 实施例四使用本发明方法制备石墨烯

[0058] 将石墨粉(325目,碳含量>99%)与 SiO_2 分别于温度90 $^\circ\text{C}$ 下干燥6小时,称取10g的石墨粉和1kg的 SiO_2 加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为40 $^\circ\text{C}$,压力为20KN,转速为200转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与 SiO_2 的复合材料。将石墨烯与 SiO_2 复合材料分散于氢氟酸中,然后离心分离出石墨烯,反复离心3次,彻底除去其中的 SiO_2 ,再将得到的产物,用1mol/L的稀硫酸处理12小时,在5000转/分的转速下离心洗涤30min后得到的沉淀在60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯粉末,石墨烯粉末层数为1-6层。其片层大小为1.5-2 μm 左右。

[0059] 实施例五使用本发明方法制备石墨烯

[0060] 将石墨粉(325目,碳含量>99%)与聚丙烯酸分别于温度60 $^\circ\text{C}$ 下干燥8小时,称取50g的石墨粉和1kg的聚丙烯酸加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为30 $^\circ\text{C}$,压力为20KN,转速为300转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与聚丙烯酸的复合材料。将石墨烯与聚丙烯酸复合材料分散于蒸馏水中,然后离心分离出石墨烯,反复离心3次,彻底除去其中的聚丙烯酸,再将得到的产物,用1mol/L的稀硫酸处理12小时,在10000转/分的转速下离心洗涤10min后得到的沉淀在60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯粉末,得到最终的石墨烯粉末,石墨烯粉末层数为2-5层,其片层大小为1.1-1.7 μm 左右,由红外光谱可知,其表面上接枝有大量的羧基基团(如图8)。

[0061] 实施例六使用本发明方法制备石墨烯

[0062] 将鳞片石墨(325目,碳含量>99%)与聚丙烯酸分别于温度60 $^\circ\text{C}$ 下干燥8小时,称取50g的鳞片石墨和1kg的聚丙烯酸加入高速搅拌机中混合均匀,然后置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为30 $^\circ\text{C}$,压力为25KN,转速为300转/分,循环研磨50次,得到石墨烯与聚丙烯酸的复合材料。将石墨烯与聚丙烯酸复合材料分散于无水乙醇中,然后离心分离出石墨烯,反复离心3次,彻底除去其中的聚丙烯酸,再将得到的产物,用1mol/L的稀硫酸处理12小时,在10000转/分的转速下离心洗涤10min后得到的沉淀在60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时,得到最终的石墨烯粉,得到最终的石墨烯粉末,石墨烯粉末层数为2-5层,其片层大小为1.1-1.7 μm 左右,其表面上接枝有大量的羧基基团。

[0063] 对比例一

[0064] 将鳞片石墨(325目,碳含量>99%)于温度90度下干燥6小时,称取300g鳞片石墨置入固相力化学反应器中,碾磨过程中通入室温的冷却循环水,并控制磨盘盘面温度为40 $^\circ\text{C}$,

压力为25KN,转速为200转/分,发现石墨镶嵌入力化学反应器的齿槽中,碾磨效果不佳,未得到石墨烯材料。

[0065] 对比例二

[0066] 在干燥的250mL烧杯中加入1.5g鳞片石墨(325目),0.75gNaNO₃,35ml浓硫酸,冰浴2小时(保持温度低于4℃)。②缓慢加入4.5gKMnO₄(加入过程必须缓慢,防止浓硫酸喷溅),然后保持冰浴2小时。将烧杯转移至35℃水浴锅中反应2小时。③接着在冰浴条件下向烧杯中缓慢加入69ml蒸馏水(加入要缓慢滴加,待浓硫酸稀释后,可以快速加入,保持温度不要超过50℃),加水完成后将烧杯转移至98℃水浴锅中反应15分钟。④然后将烧杯拿出加入50ml蒸馏水稀释,最后向烧杯中加入7.5ml30%的双氧水,得到金黄色沉淀,即为氧化石墨。⑤将烧杯静置20分钟,氧化石墨沉淀至下方,将上清液倒掉,接着用5%盐酸洗涤氧化石墨,最后用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,离心分离得到氧化石墨沉淀。将所得到的石墨烯进行透射电镜的表征如图6,可见使用本方法制备的石墨的晶格结构受到了一定程度的破坏,基底存在着大量的缺陷。

[0067] 由实施例和对比例一对比可知,助磨剂在碾磨过程中起着至关重要的作用。而由于有众多助磨剂可供选择使得此方法相对于目前的氧化还原方法具有极大的优势,由实施例与对比例二对比可知,本发明方法所需要的原料仅为天然石墨与氯化钠等助磨剂,自然界来源广泛,成本低廉,而氧化还原方法需要众多的氧化剂(如高锰酸钾、浓硫酸、浓硝酸等)和还原剂(如水合肼等),成本相对较高;本发明方法中采用的是微机械剥离的机理,条件温和,安全,无环境污染风险,而氧化还原方法中涉及了强烈的氧化还原反应,后处理的中产生了大量的废物,提高了成本,也对环境安全造成了风险;本发明方法剥离过程中,由于不存在强烈的氧化还原过程,几乎不破坏石墨烯的结构,可以最大程度的保留石墨烯的完整的基底结构,而目前的氧化还原技术中的强烈的氧化还原反应破坏了石墨烯的基底结构,造成石墨烯上大量的缺陷。此外,本发明不涉及高温高压反应,且工序简单,能耗低、生产成本低廉,可实现大规模工业生产,具有很好的应用前景。

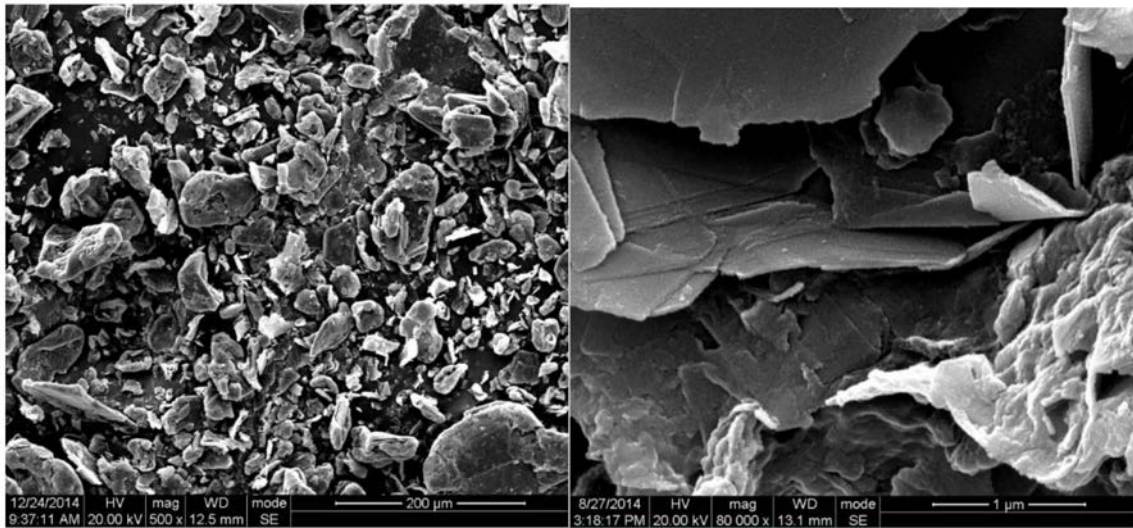


图1

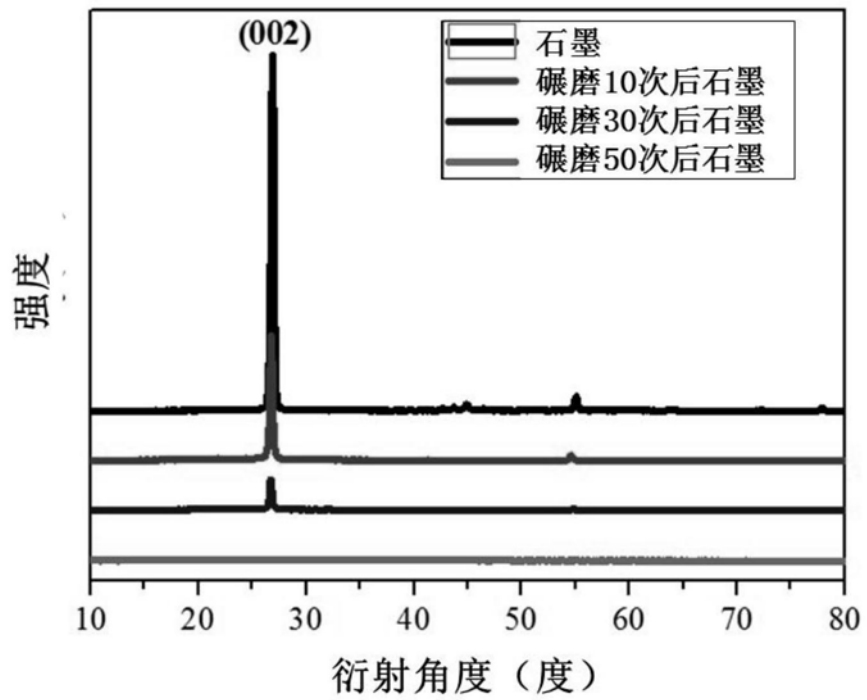


图2

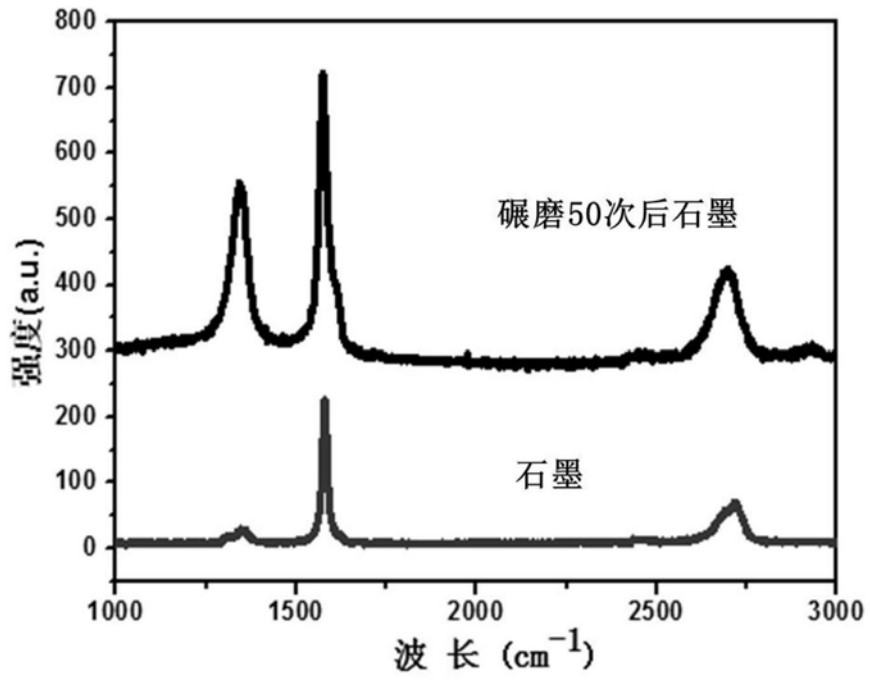


图3

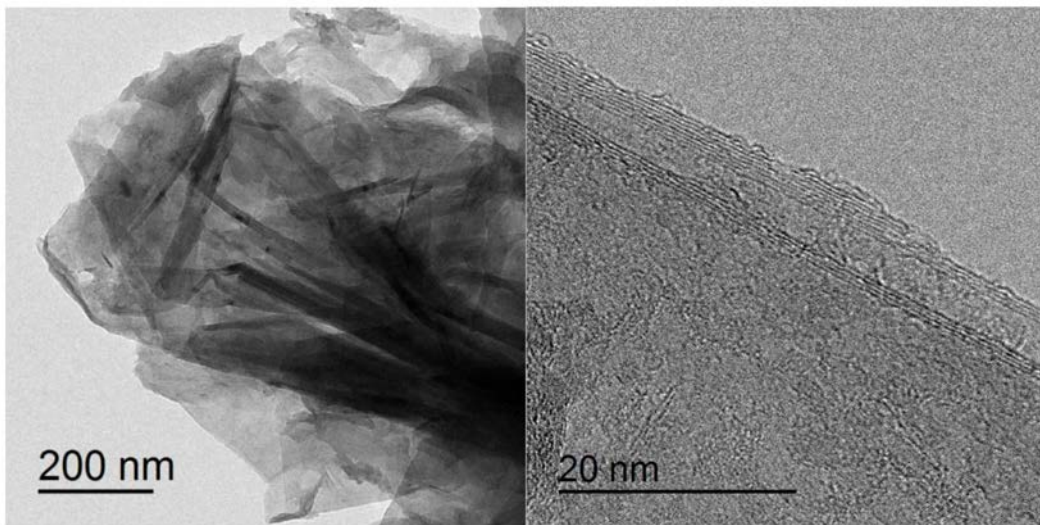


图4

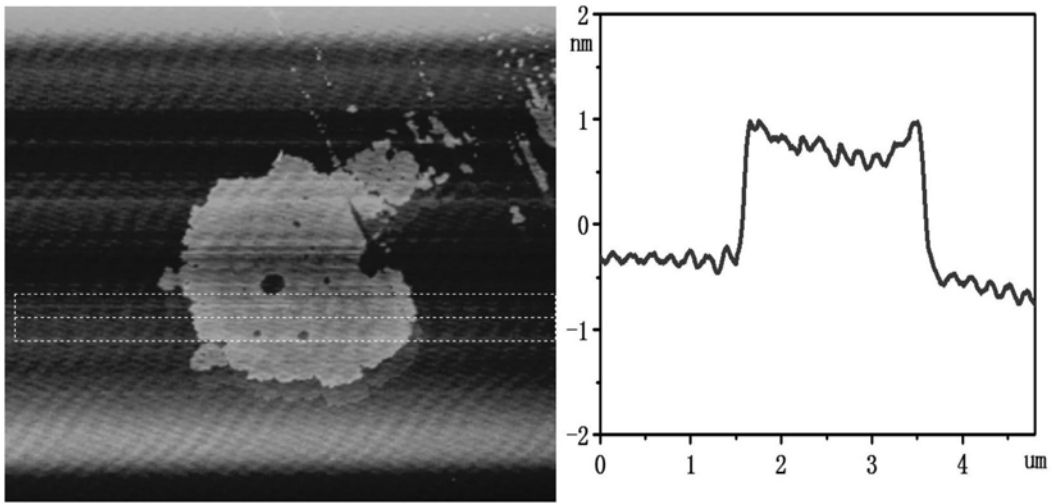


图5

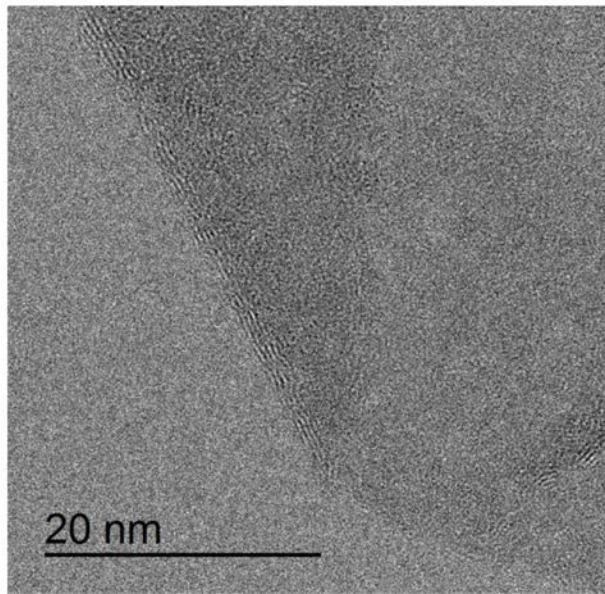


图6

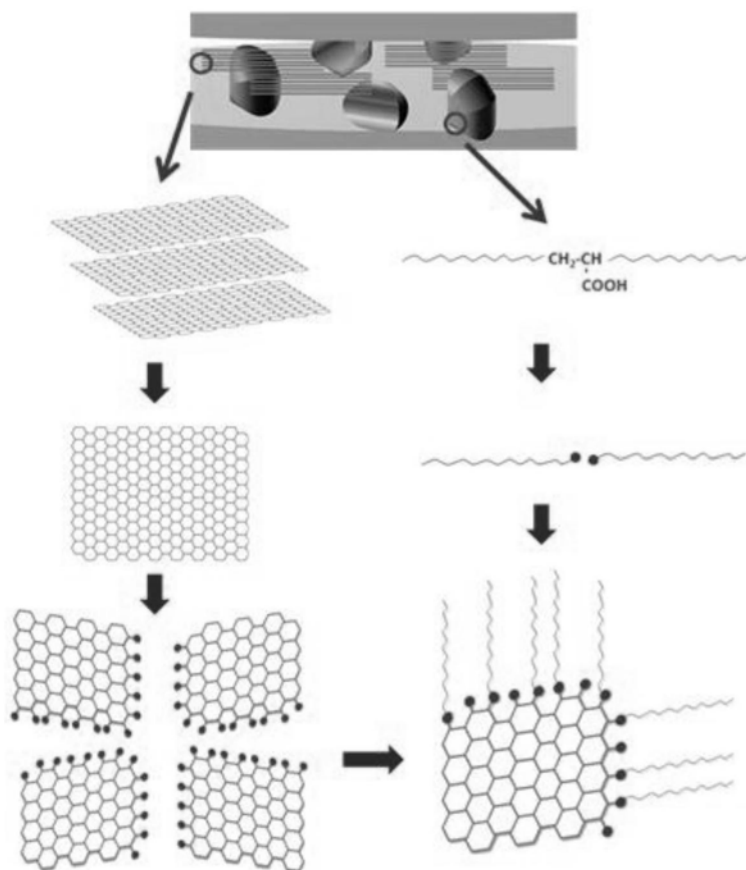


图7

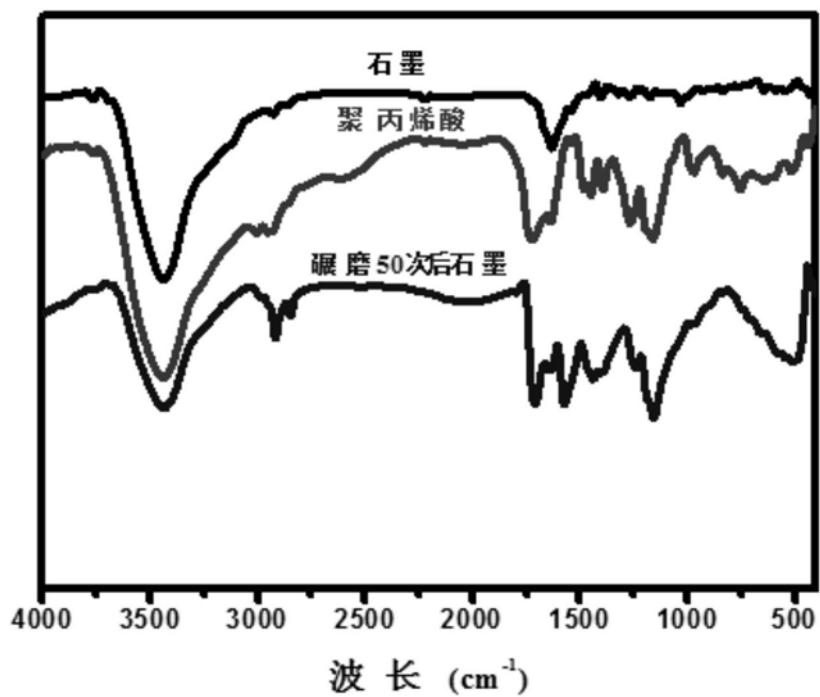


图8