



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104495831 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201510001526.6

CN 102502609 A, 2012.06.20, 权利要求1.

(22)申请日 2015.01.04

审查员 林丹丹

(73)专利权人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路74号

(72)发明人 孙立国 藏琳琳 孙文豪 汪成
张艳红

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

(51)Int.Cl.

C01B 31/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 103204497 A, 2013.07.17, 说明书第[0020]-[0027]、[0031]-[0032]段.

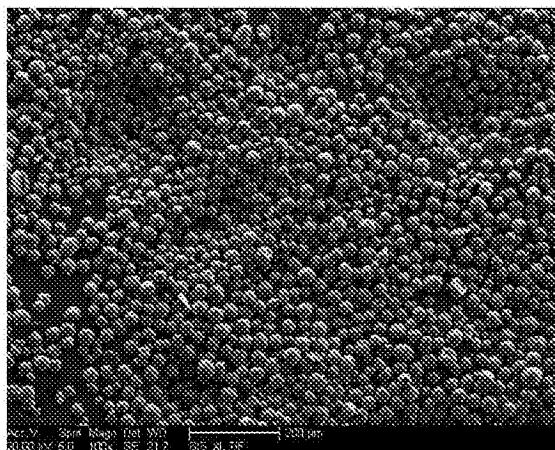
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种实心的石墨烯微珠的制备方法

(57)摘要

一种实心的石墨烯微珠的制备方法。本发明涉及一种实心碳材料微珠的制造技术,尤其涉及一种实心的石墨烯微珠的制备方法。本发明是为解决现有制备石墨烯微珠的方法制得的石墨烯微珠尺寸小的问题。方法:一、将氧化石墨烯干粉和聚乙烯吡咯烷酮粉末混合均匀后加入去离子水,得到悬浮液;二、将步骤一得到的悬浮液倒入盛有二甲基硅油的聚丙烯微波炉盒中,搅拌后在室温下静置沉析,得到氧化石墨烯微珠;三、将步骤二得到氧化石墨烯微珠进行三步加热固化,并在氮气气氛下煅烧得到石墨烯微珠。本发明可制备出尺寸为2~60 μm 的石墨烯微珠,并且形貌上都保存石墨烯片的褶皱结构,得到的石墨烯微珠稳定不散,方法使固化时间缩短了。



1. 一种实心的石墨烯微珠的制备方法,其特征在於一种实心的石墨烯微珠的制备方法按以下步骤进行:

一、将氧化石墨烯干粉和粘接剂粉末进行混合,混合均匀后加入去离子水,得到悬浮液;

所述的氧化石墨烯干粉与粘接剂粉末的质量比(1~1.5):5;所述的氧化石墨烯干粉与去离子水的质量比为1:(200~240);

二、将步骤一得到的悬浮液倒入盛有二甲基硅油的聚丙烯微波炉盒中,在温度为80~90℃和搅拌速度为400rpm~600rpm的条件下搅拌2h~3h,然后在室温下静置沉析12h~24h,得到氧化石墨烯微珠;

所述的步骤一得到的悬浮液与二甲基硅油的体积比为1:(400~500);

三、将步骤二得到氧化石墨烯微珠采用分步升温加热法进行固化;所述的分步升温加热法具体按以下步骤进行:将步骤二得到氧化石墨烯微珠在温度为80~100℃下加热2h~2.8h,然后升温至温度为150℃,并在温度为150℃下加热10h~11h,再升温至温度为280℃,并在温度为280℃下加热2h~2.8h,得到固化完全的氧化石墨烯微珠,然后在氮气气氛下,将固化完全的氧化石墨烯微珠在温度为750~850℃下煅烧2h~3h,得到实心的石墨烯微珠;

其中步骤一中所述的粘接剂为聚乙烯吡咯烷酮。

2. 根据权利要求1所述的一种实心的石墨烯微珠的制备方法,其特征在於步骤二中所述的二甲基硅油的粘度为500cst。

3. 根据权利要求1所述的一种实心的石墨烯微珠的制备方法,其特征在於步骤二中在温度为85℃和搅拌速度为500rpm的条件下搅拌2h。

4. 根据权利要求1所述的一种实心的石墨烯微珠的制备方法,其特征在於步骤三中然后在氮气气氛下,在温度为800℃下煅烧2h~2.8h,得到实心的石墨烯微珠。

一种实心的石墨烯微珠的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种实心碳材料微珠的制造技术,尤其涉及一种实心的石墨烯微珠的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是只有一个碳原子厚度的以 sp^2 杂化轨道组成的二维材料,首次被英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫,成功地在实验中从剥离出来。由于石墨烯独特的二维结构和出色的固有的物理特性,诸如高的导电性和大表面积,使其在能源储存领域具有极大的潜力,尤其是在超级电容器电极材料方面的应用。

[0003] 近几年来,三维石墨烯堆积结构作为一种新型纳米电容器电极材料,已经引起了科研人员的高度重视。例如,Singh等通过化学气相沉积法得到了孔隙可控,且表面具有一定粗糙度的泡沫网状结构石墨烯层;Choi等用聚苯乙烯胶体粒子作为硬模板,制备了三维大孔石墨烯膜;通过水热方法,Wu等将 Fe_3O_4 纳米粒子负载在具有相互交联骨架的三维氮掺杂石墨烯气凝胶上,并且应用在超级电容器上。

[0004] 目前已经有人用其他方法制备石墨烯微珠,只是尺寸在微米级的较少,用到乳化技术做的石墨烯球是中空的,而我们制备的是实心的。这是因为我们加入聚合物作为粘接剂的缘故。

发明内容

[0005] 本发明是为解决现有制备石墨烯微珠的方法制得的石墨烯微珠尺寸小的问题,而提供一种实心的石墨烯微珠的制备方法。

[0006] 本发明的一种实心的石墨烯微珠的制备方法按以下步骤进行:

[0007] 一、将氧化石墨烯干粉和粘接剂粉末进行混合,混合均匀后加入去离子水,得到悬浮液;

[0008] 所述的氧化石墨烯干粉与粘接剂粉末的质量比(1~1.5):5;所述的氧化石墨烯干粉与去离子水的质量比为1:(200~240);

[0009] 二、将步骤一得到的悬浮液倒入盛有二甲基硅油的聚丙烯微波炉盒中,在温度为 $80\sim 90^\circ C$ 和搅拌速度为 $400rpm\sim 600rpm$ 的条件下搅拌 $2h\sim 3h$,然后在室温下静置沉析 $12h\sim 24h$,得到氧化石墨烯微珠;

[0010] 所述的步骤一得到的悬浮液与二甲基硅油的体积比为1:(400~500);

[0011] 三、将步骤二得到氧化石墨烯微珠采用分步升温加热法进行固化;所述的分步升温加热法具体按以下步骤进行:将步骤二得到氧化石墨烯微珠在温度为 $80\sim 100^\circ C$ 下加热 $2h\sim 3h$,然后升温至温度为 $150^\circ C$,并在温度为 $150^\circ C$ 下加热 $10h\sim 12h$,再升温至温度为 $280^\circ C$,并在温度为 $280^\circ C$ 下加热 $2h\sim 3h$,得到固化完全的氧化石墨烯微珠,然后在氮气气氛下,将固化完全的氧化石墨烯微珠在温度为 $750\sim 850^\circ C$ 下煅烧 $2h\sim 3h$,得到实心的石墨烯微珠。

[0012] 本发明的有益效果

[0013] 1、本发明可制备出尺寸为2~60 μm 的石墨烯微珠,并且内部为实心结构,微珠表面和内部形貌上都保存石墨烯片的褶皱结构。

[0014] 2、本发明选用水溶性的聚乙烯吡咯烷酮作为石墨烯片层之间的粘接剂,随着水从液滴内部逐渐扩散蒸发,水溶性的聚乙烯吡咯烷酮也随之向液滴外层扩散,在整个固化过程中聚乙烯吡咯烷酮起到粘合固型的作用,使得得到的石墨烯微珠稳定不散。

[0015] 3、在高速搅拌过程中,采用直接加热的方式对混合液小液滴进行固化,固化速率得到了极大的提升,固化时间缩短了。

[0016] 4、聚乙烯吡咯烷酮中的吡咯氮和羰基的存在给石墨烯微珠提供了赝电容特性,对具有双电层电容性能的碳材料有很大的影响。

[0017] 5、本发明可以将二维的石墨烯转变成三维堆积结构的石墨烯微珠,并且石墨烯在超级电容器电极材料领域具有广阔的应用前景。

附图说明

[0018] 图1为试验一得到的实心的石墨烯微珠100倍扫描电镜图片;

[0019] 图2为试验一得到的实心的石墨烯微珠表面2万倍扫描电镜图片;

[0020] 图3为试验一得到的实心的石墨烯微珠内部2万倍扫描电镜图片;

[0021] 图4为试验一中氧化石墨烯和试验一得到的实心的石墨烯微珠的X射线衍射图;其中a为试验一中氧化石墨烯,b为试验一得到的实心的石墨烯微珠;

[0022] 图5为验证试验(三)中的循环伏安曲线图,其中a为试验一得到的实心的石墨烯微珠的循环伏安曲线,b为聚乙烯吡咯烷酮碳化后的碳微珠的循环伏安曲线。

具体实施方式

[0023] 具体实施方式一:本实施方式的一种实心的石墨烯微珠的制备方法按以下步骤进行:

[0024] 一、将氧化石墨烯干粉和粘接剂粉末进行混合,混合均匀后加入去离子水,得到悬浮液;

[0025] 所述的氧化石墨烯干粉与粘接剂粉末的质量比(1~1.5):5;所述的氧化石墨烯干粉与去离子水的质量比为1:(200~240);

[0026] 二、将步骤一得到的悬浮液倒入盛有二甲基硅油的聚丙烯微波炉盒中,在温度为80~90 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌速度为400rpm~600rpm的条件下搅拌2h~3h,然后在室温下静置沉析12h~24h,得到氧化石墨烯微珠;

[0027] 所述的步骤一得到的悬浮液与二甲基硅油的体积比为1:(400~500);

[0028] 三、将步骤二得到氧化石墨烯微珠采用分步升温加热法进行固化;所述的分步升温加热法具体按以下步骤进行:将步骤二得到氧化石墨烯微珠在温度为80~100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2h~3h,然后升温至温度为150 $^{\circ}\text{C}$,并在温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10h~12h,再升温至温度为280 $^{\circ}\text{C}$,并在温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2h~3h,得到固化完全的氧化石墨烯微珠,然后在氮气气氛下,将固化完全的氧化石墨烯微珠在温度为750~850 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧2h~3h,得到实心的石墨烯微珠。

[0029] 本实施方式的有益效果

[0030] 1、本实施方式可制备出尺寸为2~60 μm 的石墨烯微珠,并且形貌上都保存石墨烯片的褶皱结构。

[0031] 2、本实施方式选用水溶性的聚乙烯吡咯烷酮作为石墨烯片层之间的粘接剂,随着水从液滴内部逐渐扩散蒸发,水溶性的聚乙烯吡咯烷酮也随之向液滴外层扩散,在整个固化过程中聚乙烯吡咯烷酮起到粘合固型的作用,使得得到的石墨烯微珠稳定不散。

[0032] 3、在高速搅拌过程中,采用直接加热的方式对混合液小液滴进行固化,固化速率得到了极大的提升。

[0033] 4、聚乙烯吡咯烷酮中的吡咯氮和羰基的存在给石墨烯微珠提供了赝电容特性,对具有双电层电容性能的碳材料有很大的影响。

[0034] 5、本实施方式可以将二维的石墨烯转变成三维堆积结构的石墨烯微珠,并且石墨烯在超级电容器电极材料领域具有广阔的应用前景。

[0035] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中所述的粘接剂为聚乙烯吡咯烷酮、三聚氰胺或葡萄糖中的一种。其他步骤及参数与具体实施方式一相同。

[0036] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:步骤二中所述的二甲基硅油的粘度为500cst。其他步骤及参数与具体实施方式一或二相同。

[0037] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤二中在温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌速度为500rpm的条件下搅拌2h。其他步骤及参数与具体实施方式一至三之一相同。

[0038] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤三中将步骤二得到氧化石墨烯微珠采用分步升温加热法进行固化;所述的分步升温加热法具体按以下步骤进行:将步骤二得到氧化石墨烯微珠在温度为80~100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2h~2.8h,然后升温至温度为150 $^{\circ}\text{C}$,并在温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10h~11h,再升温至温度为280 $^{\circ}\text{C}$,并在温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2h~2.8h,得到固化完全的氧化石墨烯微珠。其他步骤及参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0039] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤四中在氮气气氛下,将步骤三得到的固化完全的氧化石墨烯微珠在温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧2h~2.8h,得到实心的石墨烯微珠。其他步骤及参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0040] 用以下试验来验证本发明的有益效果

[0041] 试验一:本试验的一种利用高速搅拌技术制备石墨烯微珠的方法按以下步骤进行:

[0042] 一、将氧化石墨烯干粉和聚乙烯吡咯烷酮粉末进行混合,混合均匀后加入去离子水,得到悬浮液;所述的氧化石墨烯干粉与聚乙烯吡咯烷酮粉末的质量比1:5;所述的氧化石墨烯干粉与去离子水的质量比为1:200;

[0043] 二、将步骤一得到的悬浮液倒入盛有二甲基硅油的聚丙烯微波炉盒中,在温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌速度为500rpm的条件下搅拌2h,然后在室温下静置沉析24h,得到氧化石墨烯微珠;所述的步骤一得到的悬浮液与二甲基硅油的体积比为1:500;

[0044] 三、将步骤二得到氧化石墨烯微珠采用分步升温加热法进行固化;所述的分步升

温加热法具体按以下步骤进行：将步骤二得到氧化石墨烯微珠在温度为100℃下加热2h，然后升温至温度为150℃，并在温度为150℃下加热1h，再升温至温度为280℃，并在温度为280℃下加热2h，得到固化完全的氧化石墨烯微珠，然后在氮气气氛下，将固化完全的氧化石墨烯微珠在温度为800℃下煅烧2.5h，得到实心的石墨烯微珠。

[0045] (一)采用型号为MX2600FE的扫面电镜对试验一得到的实心的石墨烯微珠进行扫描，得到如图1所示的实心的石墨烯微珠100倍的扫描电镜照片、如图2所示的实心的石墨烯微珠表面2万倍的扫描电镜照片和如图3所示的实心的石墨烯微珠内部2万倍的扫描电镜照片，从图1可以看出，石墨烯微珠的粒径在20~60微米之间，直径分布较窄，从图2和3可以看出所得的实心的石墨烯微珠为实心结构，而且表面和内部都具有明显褶皱感。

[0046] (二)采用型号为D8advance的X射线衍射对试验一中所述的氧化石墨烯和试验一得到的实心的石墨烯微珠进行检测，得到如图4所示的XRD衍射图，其中a为试验一中氧化石墨烯，b为试验一得到的实心的石墨烯微珠；从图4可以看出，实心的石墨烯微珠在11°处的尖锐衍射峰消失了，说明氧化石墨烯被成功地还原了。

[0047] (三)以试验一得到的石墨烯微珠涂覆的泡沫镍为工作电极，以铂电极为对电极，以氧化汞电极为参比电极，以氢氧化钾为电解质，采用循环伏安法对试验一得到的实心的石墨烯微珠进行检测，所述的循环伏安法参数为：扫描速率为10mV/s，电压扫描范围为-0.4V~0.6V，扫描次数为1次，得到如图5所示的循环伏安曲线图，其中a为试验一得到的实心的石墨烯微珠的循环伏安曲线，b为聚乙烯吡咯烷酮碳化后的碳微珠的循环伏安曲线；从图5可以看出，石墨烯微珠具有双电层电容和赝电容的特性，赝电容特性来源于聚乙烯吡咯烷酮中的吡咯氮和羰基。

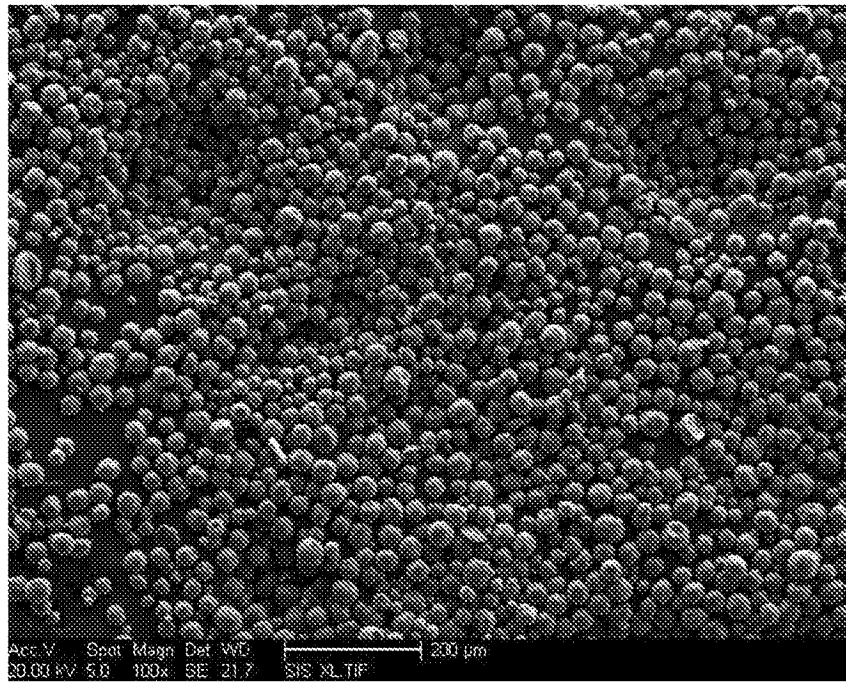


图1

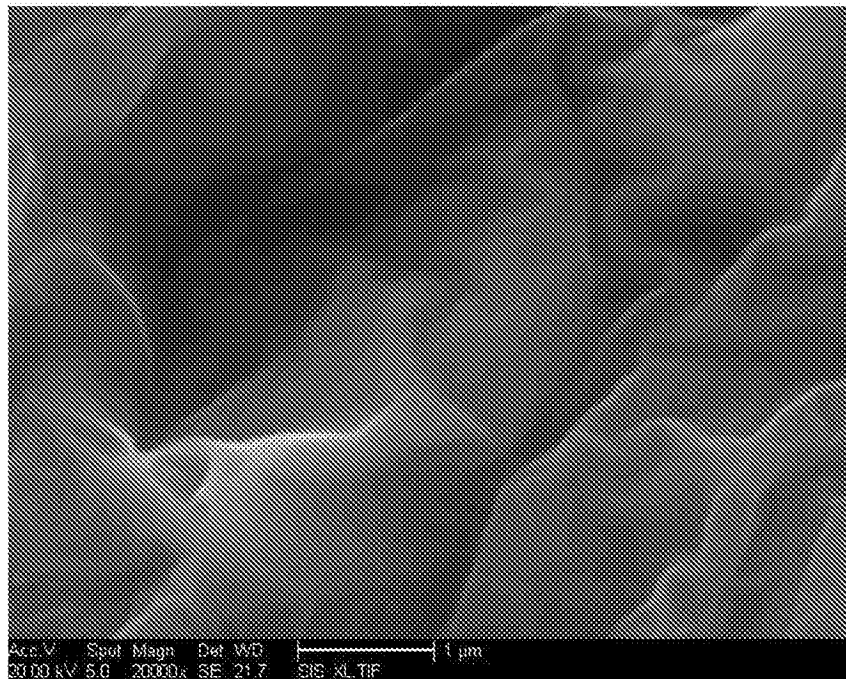


图2

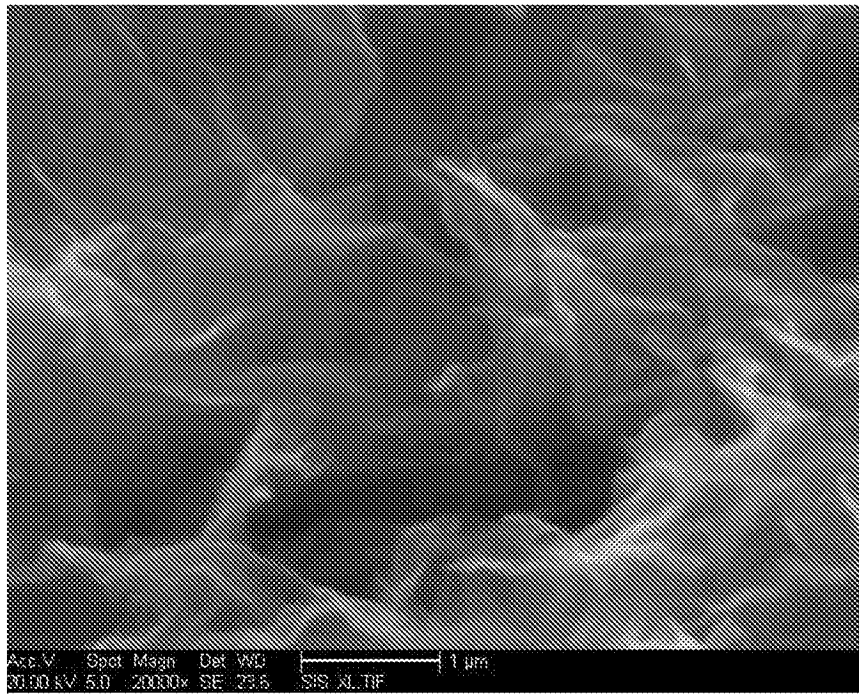


图3

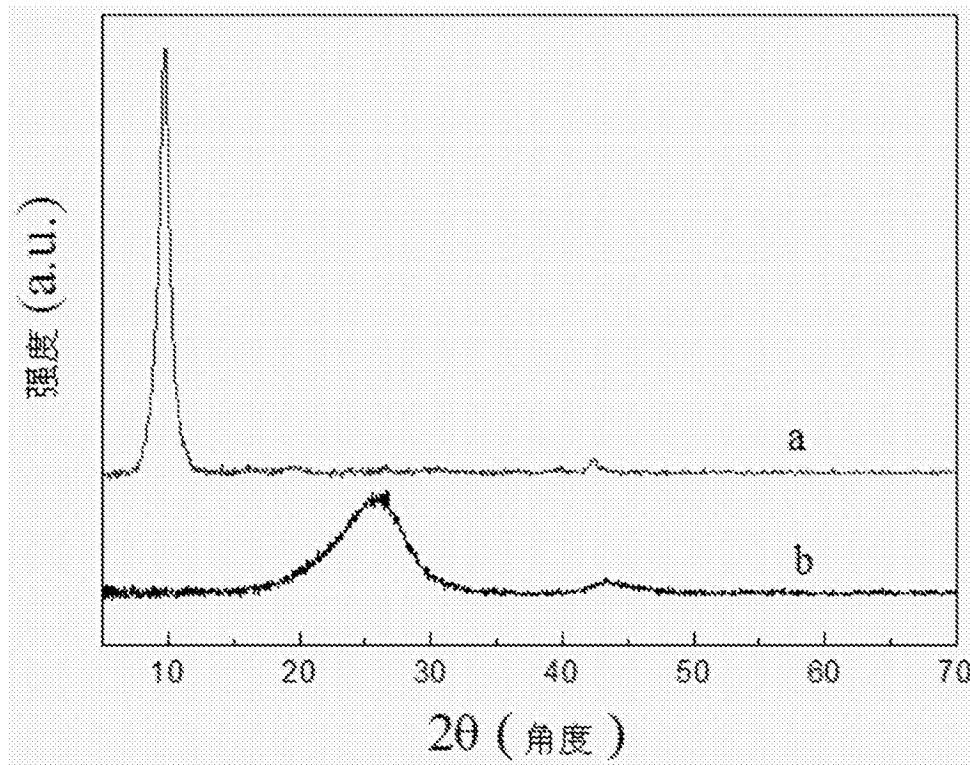


图4

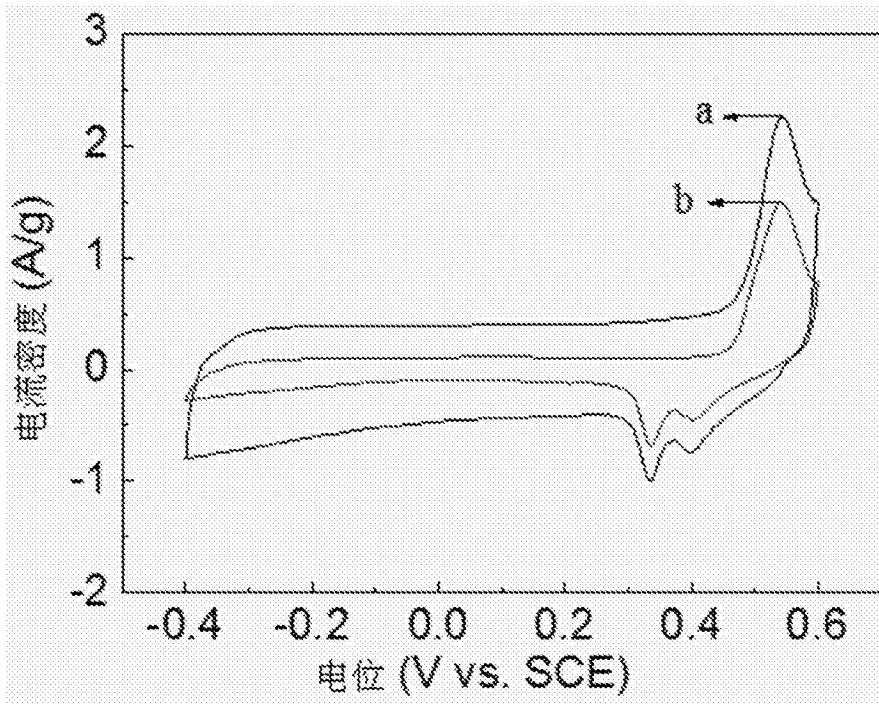


图5