



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110526241 A

(43)申请公布日 2019.12.03

(21)申请号 201910699883.2

(22)申请日 2019.07.31

(71)申请人 山西大同大学

地址 037009 山西省大同市兴云街405号

(72)发明人 秦君 李小梅 冯锋 李琳

白云峰 柯佳 卢珍 刘志雄

(74)专利代理机构 太原晋科知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 14110

代理人 郑晋周

(51)Int.Cl.

C01B 32/198(2017.01)

G25B 1/00(2006.01)

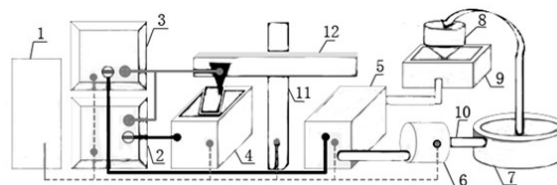
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置及方法

(57)摘要

一种电解氧化法制备氧化石墨烯(GO)的装置及方法,属于氧化石墨烯的规模化生产领域,可解决现有的氧化石墨烯的制备方法中存在的问题。该装置包括GO反应系统、GO快速回收系统、电解液降温与回收系统等核心组成部分。该装置以硫酸作为电解质,以石墨纸作为生产原料。首先,将石墨原料进行电解插层,加大石墨层间距,提高氧化效率。其次,在较高的电压下将插层石墨进行电解氧化,使得石墨烯材料表面连接大量的含氧基团,最终得到GO。生成的GO被快速分离、回收,电解液也同步得到回收和循环再利用。发明的GO生产装置不产生任何重金属离子和其他有害物质排放,并且可根据生产规模进行不同程度的放大设计。



1. 一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置,其特征在于:包括控制台(1)、电源I(2)、电源II(3)、电解池I(4)、电解池II(5)、升降机、抽液泵(6)、降温池(7)、G0回收器(8)和硫酸回收槽(9),控制台(1)的输出端通过导线分别和电源I(2)、电源II(3)、升降机、抽液泵(6)的输入端连接,升降机上设有阳极I,电解池I(4)中设有浓硫酸和阴极,电解池II(5)中设有稀硫酸和阴极,电源I(2)的阳极通过导线和升降机上的阳极I连接,电源I(2)的阴极通过导线和电解池I(4)的阴极连接,电源II(3)的阳极通过导线和升降机上的阳极I连接,电源II(3)的阴极通过导线和电解池II(5)的阴极连接,电解池II(5)的两端分别设有出液口和进液口,出液口通过耐酸软管(10)和抽液泵(6)的入口连接,抽液泵(6)的出口通过耐酸软管(10)和降温池(7)的入口连接,降温池(7)的出口通过耐酸软管(10)和G0回收器(8)的入口连接,G0回收器(8)的出口位于硫酸回收槽(9)之内,硫酸回收槽(9)的出口通过耐酸软管(10)和电解池II(5)的进液口连接,硫酸回收槽(9)沿垂直方向的位置高于电解池II(5)。

2. 根据权利要求1所述的一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置,其特征在于:所述升降机包括相互垂直的升降机纵轴(11)和升降机横轴(12),升降机纵轴(11)和升降机横轴(12)内分别设有升降机丝杆(13)或滑轨,升降机横轴(12)通过底座I(14)与升降机纵轴(11)连接,升降机横轴(12)上设有沿升降机横轴(12)滑动的底座II(15),阳极I通过支架(16)位于底座II(15)上,电解池I(4)和电解池II(5)分别位于升降机横轴(12)两端的底部。

3. 根据权利要求1所述的一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置,其特征在于:所述G0回收器(8)为漏斗式快速过滤器皿,G0回收器(8)的数量大于等于2。

4. 根据权利要求1所述的一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置,其特征在于:所述硫酸回收槽(9)底部为锥形,硫酸回收槽(9)的出口位于最底部。

5. 根据权利要求1所述的一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置,其特征在于:所述降温池(7)包括水槽和耐酸的降温器(17),所述水槽为圆形或方形或长条形,所述降温器(17)为夹层套杯式或螺旋管式或普通球形/蛇形/直行式,降温器(17)的一端与抽液泵(6)的出口连接,另一端与G0回收器(8)的入口连接。

6. 一种电解氧化法制备氧化石墨烯的方法,其特征在于:采用两步电解氧化工艺,带有进、出液口的电解池,包括电解液抽取、驱动、降温、快速分离回收,以及G0回收,包括如下步骤:

第一步,将石墨原料在以浓硫酸为电解液的电解池I中,在低电压下进行电化学插层;

第二步,将插层后的石墨原料控除浓硫酸后,在以稀硫酸为电解液的电解池II中,在高电压下进行电化学氧化,得到氧化石墨烯片层;

第三步,利用流体驱动装置抽取电解池II中的电解液,经过降温,过滤回收电解液,过滤后的氧化石墨烯片层经过清洗,得到最终产物氧化石墨烯。

7. 根据权利要求6所述的一种电解氧化法制备氧化石墨烯的方法,其特征在于:包括如下步骤:

第一步,将石墨纸安装到升降机的横轴(12)的阳极I上;

第二步,控制升降机将阳极I的石墨纸插入电解池I(4)中,充分浸泡于浓硫酸中,设置电解电压为恒压1.5V并开启电源I(2),石墨纸在电解池I(4)中进行10-20min的电解插层反应,得到体积膨胀5-8倍的硫酸插层石墨纸;

第三步,控制升降机,将膨胀后的石墨纸升高,控除浓硫酸后,转移到电解池II(5)中,

开启电源Ⅱ(3),设定恒定电压+7V,将膨胀后的石墨纸浸入电解池Ⅱ(5)中的稀硫酸溶液中,膨胀的后的石墨纸在稀硫酸溶液中作为损耗性阳极,与电解水产生的含氧自由基反应,生成带有含氧基团的絮状G0,从石墨纸上脱落,进入稀硫酸电解液中;

第四步,开启抽液泵(6),生成的G0絮状物随着稀硫酸溶液进入G0回收器(8),G0被G0回收器(8)截留,稀硫酸溶液通过G0回收器(8)进入硫酸回收槽(9);

第五步,硫酸回收槽(9)中的稀硫酸在重力作用下流回电解池Ⅱ(5)中,G0回收器(8)截留的G0用去离子水清洗5-7次后,得到G0产物。

一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于氧化石墨烯的规模化生产技术领域，具体涉及一种电解氧化法制备氧化石墨烯(GO)的装置及方法。

背景技术

[0002] 石墨烯材料是一类新型材料，具有导电性高、化学稳定性良好、以及多孔吸附性能优异等突出优点。因此，石墨烯材料在新能源、环境保护、工业防护等领域具有极高的应用价值与潜力。氧化石墨烯GO是合成石墨烯材料的主要原料(前驱体)，通过将GO在一定条件下进行聚合反应即可得到石墨烯气凝胶等新型多孔吸附材料。因此，GO的合成工艺及其经济性、安全性关系到石墨烯类多孔材料能否在众多领域实现大规模应用。

[0003] 现有的GO合成工艺主要为化学氧化法，即通过浓的无机酸(浓硫酸、浓磷酸)、强氧化剂(高锰酸钾、重铬酸钾等)和石墨混合后，进行长时间氧化反应、反复清洗后方可得到GO。采用化学氧化法的GO生产工艺较为成熟，但依然存在一系列问题：(1)合成反应存在一定的危险性，高锰酸钾等强氧化剂在浓硫酸中温度高于50℃时，生成的中间产物极易发生爆炸；(2)反应中引入了大量 Mn^{2+} 、 Cr^{6+} 等重金属离子，需要大量的去离子水进行冲洗，同时也导致重金属离子排放；(3)合成反应周期长，放大合成设备造价高。

[0004] 另一种新兴的GO合成法是电解氧化法，该方法利用石墨材料作为电解反应阳极，在电解质中将石墨快速氧化转变为GO。已有研究文献报道了该方法的GO合成原理，合成的GO含氧量高，水中分散性好，能够用于合成优质的石墨烯材料。当前电解氧化法合成GO局限于实验室基础研究，并且存在一系列问题：(1)在普通电解池中随着反应的进行，生成的GO漂浮在电解液表面，阻碍电解反应的进行，导致生成的GO的质量下降；(2)一步电解氧化法得到的产物中，分散性的GO片层含量较高，难以进行快速分离回收；(3)生成的GO中含氧量较高且导电性差，在电解池中产生分压效应，导致施加在阳极的膨胀石墨纸上的电压降低，电解反应速度降低(4)随着电解氧化反应的进行，电解液和电解池温度不断升高，产生安全隐患；(5)缺乏快速、放大的GO生产工艺，无法应对规模化生产需求。

发明内容

[0005] 本发明针对现有的氧化石墨烯的制备方法中存在的问题，提供一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置及方法，本装置可进行一定比例的放大，实现不同级别的产量，同时确保生产的GO具有较高的质量。

[0006] 本发明采用如下技术方案：

一种电解氧化法制备氧化石墨烯的装置，包括控制台、电源I、电源II、电解池I、电解池II、升降机、抽液泵、降温池、GO回收器和硫酸回收槽，控制台的输出端通过导线分别和电源I、电源II、升降机、抽液泵的输入端连接，升降机上设有阳极I，电解池I中设有浓硫酸和阴极，电解池II中设有稀硫酸和阴极，电源I的阳极通过导线和升降机上的阳极I连接，电源I的阴极通过导线和电解池I的阴极连接，电源II的阳极通过导线和升降机上的阳极I连接，

电源Ⅱ的阴极通过导线和电解池Ⅱ的阴极连接,电解池Ⅱ的两端分别设有出液口和进液口,出液口通过耐酸软管和抽液泵的入口连接,抽液泵的出口通过耐酸软管和降温池的入口连接,降温池的出口通过耐酸软管和G0回收器的入口连接,G0回收器的出口位于硫酸回收槽的上方,硫酸回收槽的出口通过耐酸软管和电解池Ⅱ的进液口连接,硫酸回收槽沿垂直方向的位置高于电解池Ⅱ。

[0007] 所述升降机包括相互垂直的升降机纵轴和升降机横轴,升降机纵轴和升降机横轴内分别设有升降机丝杆或滑轨,升降机横轴通过底座Ⅰ与升降机纵轴连接,升降机横轴上设有沿升降机横轴滑动的底座Ⅱ,阳极Ⅰ通过支架位于底座Ⅱ上,电解池Ⅰ和电解池Ⅱ分别位于升降机横轴两端的底部。

[0008] 所述G0回收器为漏斗式快速过滤器皿,G0回收器的数量大于等于2,可确保一个在用其他备用的连续生产条件,漏斗式快速过滤器皿可选砂芯漏斗。

[0009] 所述硫酸回收槽底部为锥形,硫酸回收槽的出口位于最底部。

[0010] 所述降温池包括水槽和耐酸的降温器,所述水槽为圆形或方形或长条形,所述降温器为夹层套杯式或螺旋管式或普通球形/蛇形/直形,降温器的一端与抽液泵的出口连接,另一端与G0回收器的入口连接。

[0011] 一种电解氧化法制备氧化石墨烯的方法,采用两步电解氧化工艺,带有进、出液口的电解池,包括电解液抽取、驱动、降温、快速分离回收,以及G0回收,包括如下步骤:

第一步,将石墨原料在以浓硫酸为电解液的电解池Ⅰ中,在低电压下进行电化学插层;

第二步,将插层后的石墨原料控除浓硫酸后,在以稀硫酸为电解液的电解池Ⅱ中,在高电压下进行电化学氧化,得到絮状氧化石墨烯产物;

第三步,利用流体驱动装置(抽液泵)抽取电解池Ⅱ中的电解液,经过降温,过滤回收电解液,过滤后的氧化石墨烯絮状物经过清洗,得到最终产物氧化石墨烯。

[0012] 一种电解氧化法制备氧化石墨烯的方法,包括如下步骤:

第一步,将石墨纸安装到升降机的横轴的阳极Ⅰ上;

第二步,控制升降机将阳极Ⅰ的石墨纸插入电解池Ⅰ中,充分浸泡于浓硫酸中,设置电解电压为恒压1.5V并开启电源Ⅰ,石墨纸在电解池Ⅰ中进行10-20min的电解插层反应,得到体积膨胀5-8倍的硫酸插层石墨纸;

第三步,控制升降机,将膨胀后的石墨纸升高,控除浓硫酸后,转移到电解池Ⅱ中,开启电源Ⅱ,设定恒定电压+7V,将膨胀后的石墨纸浸入电解池Ⅱ中的稀硫酸溶液中,膨胀的后的石墨纸在稀硫酸溶液中作为损耗性阳极,与电解水产生的含氧自由基反应,生成带有含氧基团的G0片层,从石墨纸上脱落,进入稀硫酸电解液中;

第四步,开启抽液泵,生成的G0片层随着稀硫酸溶液进入G0回收器,G0被G0回收器截留,稀硫酸溶液透过G0回收器进入硫酸回收槽;

第五步,硫酸回收槽中的稀硫酸在重力作用下流回电解池Ⅱ中,G0回收器截留的G0用去离子水清洗5-7次后,得到G0产物。

[0013] 本发明的有益效果如下:

1. 该发明设计了完整的、集成式的氧化石墨烯生产装置,以该装置的结构为蓝本可进行放大,搭建规模化的氧化石墨烯生产线。

[0014] 2. 该发明的氧化石墨烯生产线可进行氧化石墨烯快速生产,将生产流程缩短到1

小时以内,耗时远低于传统氧化法合成时间(大于6小时)。

[0015] 3. 该发明的氧化石墨烯生产线,在氧化石墨烯生产中不引入锰(Mn)、镉(Cd)、铬(Cr)等重金属元素,生产的氧化石墨烯中不含有任何金属元素及其他杂质。属于环境友好的绿色合成生产线。

[0016] 4. 该发明的生产线使用浓、稀硫酸作为电解液,简单抽滤后即可重复使用。

[0017] 5. 该发明的生产线配置有冰(水、油)浴降温组件,克服了传统普通电解池存在的电解液升温、产物变质的缺点。

[0018] 6. 该发明的生产线配置有泵组、快速回收过滤组件、垂直流体驱动组件。能够快速将生产出的氧化石墨烯从电解池Ⅱ中移除和回收,克服了普通电解池中氧化石墨烯漂浮在电解液中,阻碍电解反应或导致阳极电导率降低的问题。

附图说明

[0019] 图1为本发明的流程图;

图2为本发明装置的结构示意图;

图3为本发明的升降滑台的结构示意图;

其中:1-控制台;2-电源Ⅰ;3-电源Ⅱ;4-电解池Ⅰ;5-电解池Ⅱ;6-抽液泵;7-降温池;8-GO回收器;9-硫酸回收槽;10-耐酸软管;11-升降机纵轴;12-升降机横轴;13-升降机丝杆;14-底座Ⅰ;15-底座Ⅱ;16-支架;17-降温器;

图4为本发明的电解池Ⅰ的结构示意图;

图5为本发明的电解池Ⅱ的结构示意图;

图6为本发明实施例制备的氧化石墨烯及石墨烯水凝胶,其中,A为氧化石墨烯,B为氧化石墨烯,C为石墨烯水凝胶;

图7为本发明实施例制备的石墨烯气凝胶的扫描电子显微镜图;

图8为本发明实施例制备的石墨烯气凝胶对正丁醇的快速吸附图;

图9为本发明的降温器的实物图,其中,A为双层夹套杯型,B为螺旋管型,C为球形/蛇形/直形;

图10为本发明的GO回收器(砂芯漏斗)的实物图。

具体实施方式

[0020] 升降机为通过控制台控制的电动升降机,为二轴式丝杆或导轨结构,升降机纵轴高度为40-50cm,升降机横轴长度为30-40cm,升降机横轴通过转接底座安装在升降机纵轴上,升降机横轴可以在20-30cm范围内升降,电解阳极通过支架安装于升降机横轴上的滑动底座,电解阳极可以水平横向移动,通过控制器实现电解阳极的水平移动以及升降机横轴的垂直移动。

[0021] 电解池Ⅰ为方槽型,向其中加入浓硫酸作为电解质。电解池Ⅱ两端分别设有进出口,采用耐酸软管连接抽液泵、降温池、砂芯池和硫酸回收槽形成回路,采用40%(m/m)稀硫酸作为电解质,降温池内设有降温器和冰水浴(或压缩机制冷)。

实施例

[0022] 1. G0生产流程

(1)将生产原料(石墨纸)安装到升降机的横轴上的阳极I上,升降机的作用是平滑、稳定的将石墨纸进行固定与转移。

[0023] (2)控制升降机将阳极石墨纸插入电解池I中,充分浸泡于浓硫酸中,设置电解电压为恒压1.5V并开启电源I,石墨纸在电解池I中进行10-20min的电解插层反应后体积增大,由原来的薄片状转变为膨胀5-8倍的硫酸插层石墨。

[0024] (3)控制升降机将膨胀石墨纸升高,控除浓硫酸,然后转移到电解池II中,开启电源II,设定恒定电压为+7V,将膨胀石墨纸下端慢慢浸入电解池II中的稀硫酸溶液中,膨胀石墨纸在稀硫酸中作为损耗性阳极,能够与电解水产生的含氧自由基快速反应,生成带有大量含氧基团的G0片层,进而从石墨纸阳极上脱落下来,进入稀硫酸电解液中。

[0025] (4)电解池II与抽液泵连接,抽液泵从电解池II中不断抽取稀硫酸电解液,生成的G0碎屑随流动的硫酸溶液进入降温池,降温池的作用是确保G0稀硫酸混合溶液保持较低的温度,防止G0缩聚变质。

[0026] (5)在抽液泵的推动下,G0稀硫酸混合溶液继续被驱动流入由玻璃砂芯漏斗和硫酸回收槽组成的G0回收组件,其中,G0被砂芯漏斗截留,而稀硫酸通过砂芯漏斗流入硫酸回收槽中,砂芯漏斗数量大于等于2,确保一个在用其他备用的连续生产条件。

[0027] (6)由玻璃砂芯漏斗和硫酸回收槽组成的G0回收组件的垂直方向高于电解池II,因而稀硫酸受重力作用流回到电解池II,并对新生成的G0产生冲刷效应,使得G0快速脱离阳极。

[0028] (7)利用砂芯漏斗控除稀硫酸后,利用少量去离子水将G0反复抽滤冲洗5-7次后,即可得到G0产物。

[0029] 2. 技术效果、试验及实际应用

检验利用本发明的装置制备的G0的反应活性,将利用本发明的装置合成的G0(图6A、图6B)应用于制备石墨烯气凝胶材料。

[0030] 向浓度为8mg/mL(以石墨纸质量计算)的G0中加入乙二胺作为交联剂,在95℃下恒温反应14小时后,得到石墨烯水凝胶,由图6C可见水凝胶为冻状。接下来,将水凝胶进行冷冻干燥处理后,即可得到超轻的石墨烯气凝胶。利用扫描电子显微镜对石墨烯气凝胶进行表征,得到的结构成像为图7。由图可见石墨烯气凝胶由片层较薄的石墨烯交联而成不规则的多孔网络状结构。

[0031] 进一步将石墨烯气凝胶应用于汽油模拟物(正丁醇)的吸附试验(图8),结果表明石墨烯气凝胶可以在10秒以内将同等体积的正丁醇进行充分吸收。以上结果表明采用本发明中的合成装置制得的G0为高反应活性的氧化石墨烯。

[0032] G0的快速移除与回收

在利用普通的单一电解池制备G0的反应中,随着石墨的氧化反应和水的电解反应的进行,越来越多的氧化石墨脱落进入稀硫酸电解液中,由于G0的含氧量较高且导电性弱,导致电解液的电导率迅速下降且电阻增大,阻碍了新的石墨材料继续进行电解氧化反应。

[0033] 利用本发明中的泵组将电解池II中的硫酸持续抽离,将生成的G0利用砂芯漏斗(孔隙20-30μm)进行快速过滤分离,而硫酸电解液则回流进入电解池II,保证了电解液的良

好的导电率,推动G0合成反应连续进行。

[0034] 降温组件的应用保证电解池正常温度

在常规电解氧化法合成G0反应中,作为阳极的石墨纸逐渐被氧化,导电性降低的同时电阻增大。因此,与稀硫酸电解液接触的石墨纸部位温度快速升高,进而导致稀硫酸温度升高。由于G0的反应活性较高,电解液温度升高会导致部分生成的G0发生交联和变质,导致最终的G0产品质量下降。本发明的装置结构中采用螺旋管等降温组件,结合热交换(冰水浴或压缩机冷却)对电解液进行快速降温,使得电解池Ⅱ中的温度保持在室温以内($<25^{\circ}\text{C}$),从而将阳极电解氧化反应区域的温度降下来,保证G0产物拥有较高的活性与质量。

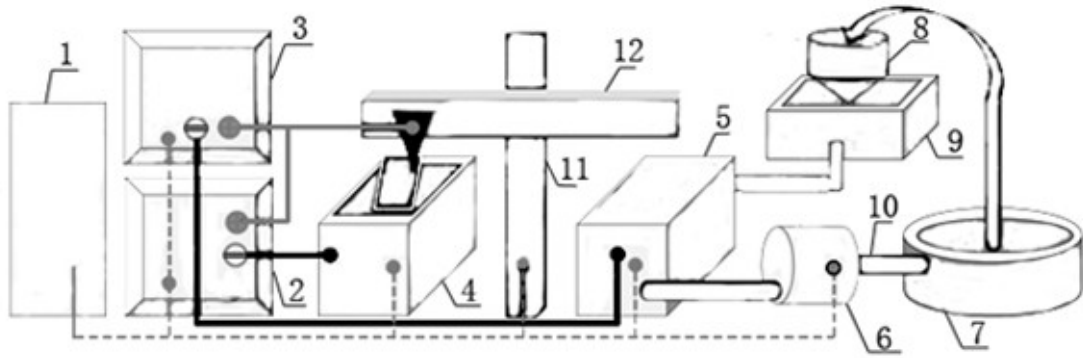


图1

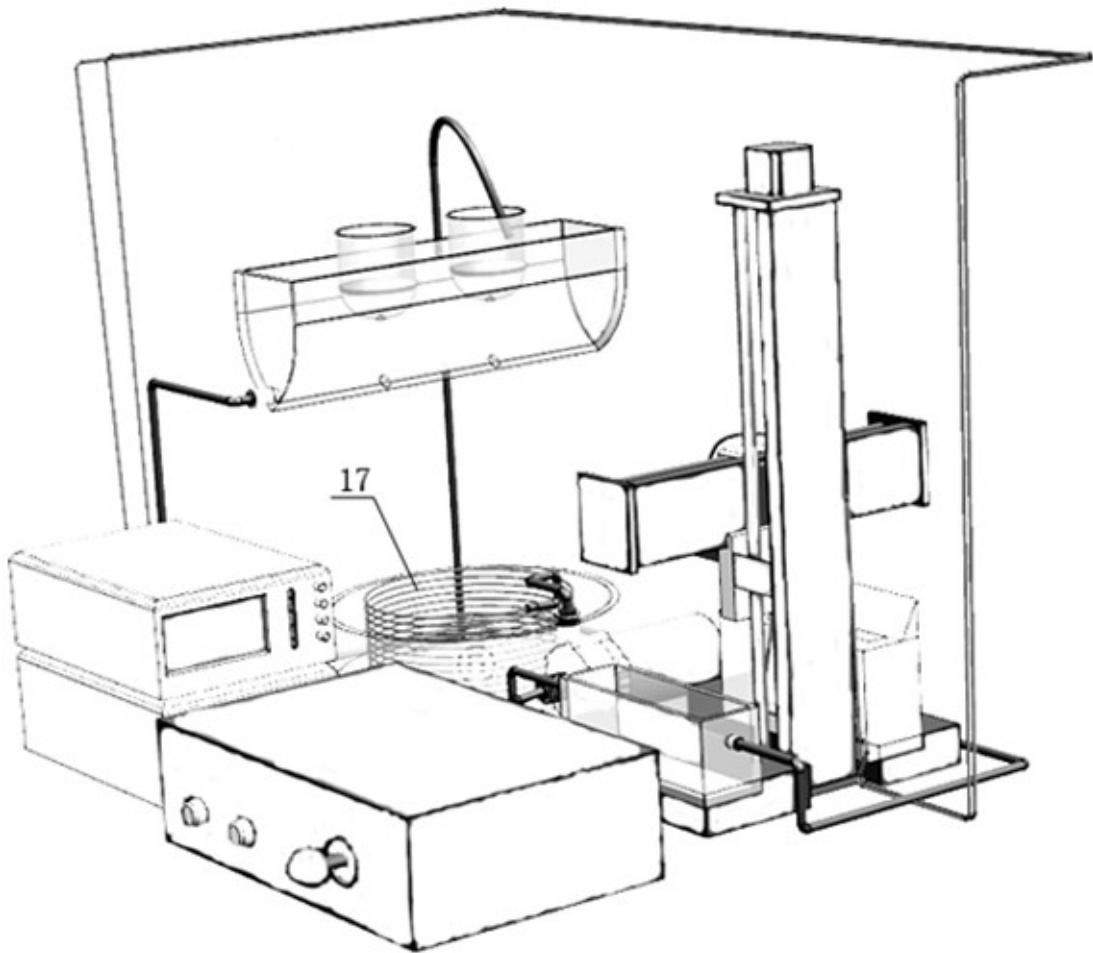


图2

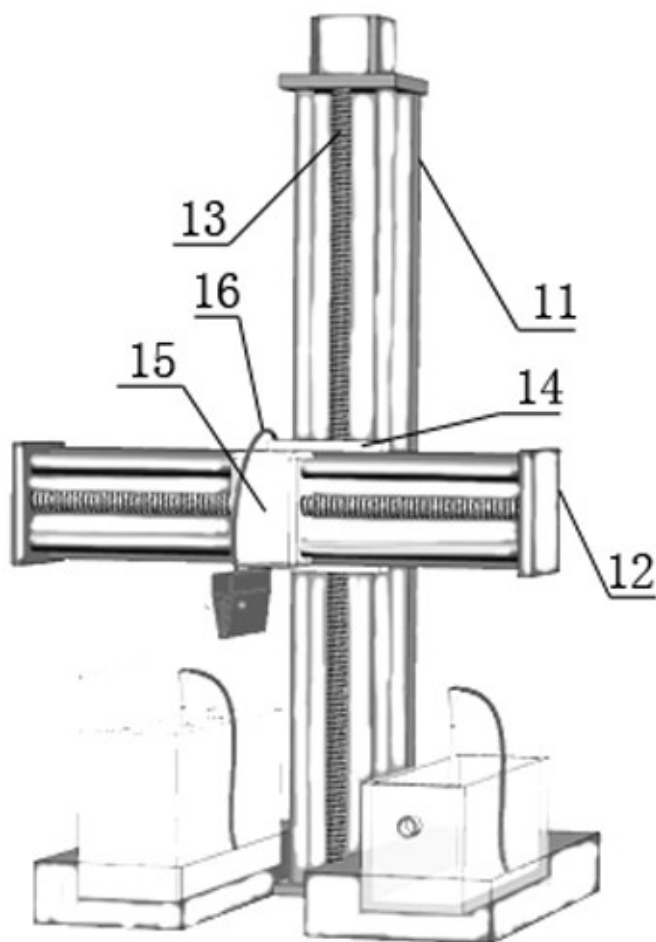


图3



图4

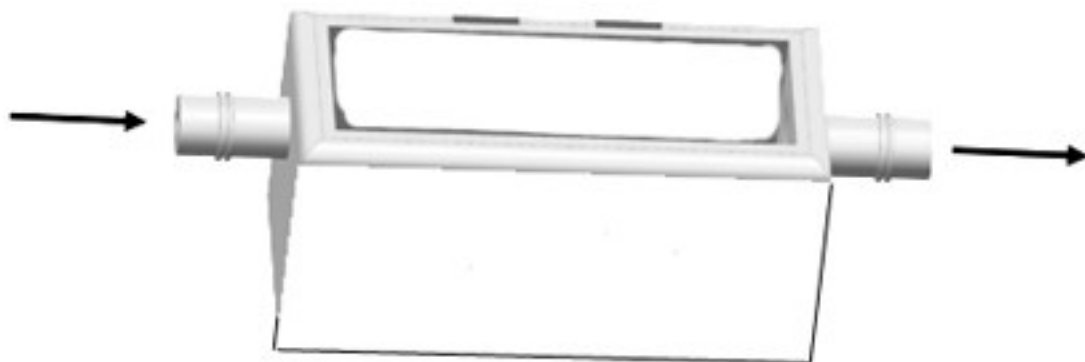


图5

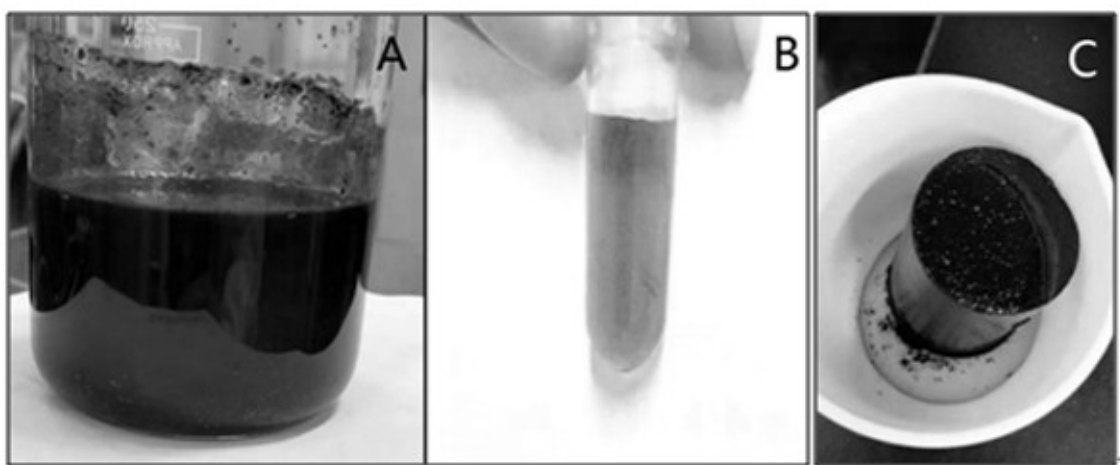


图6

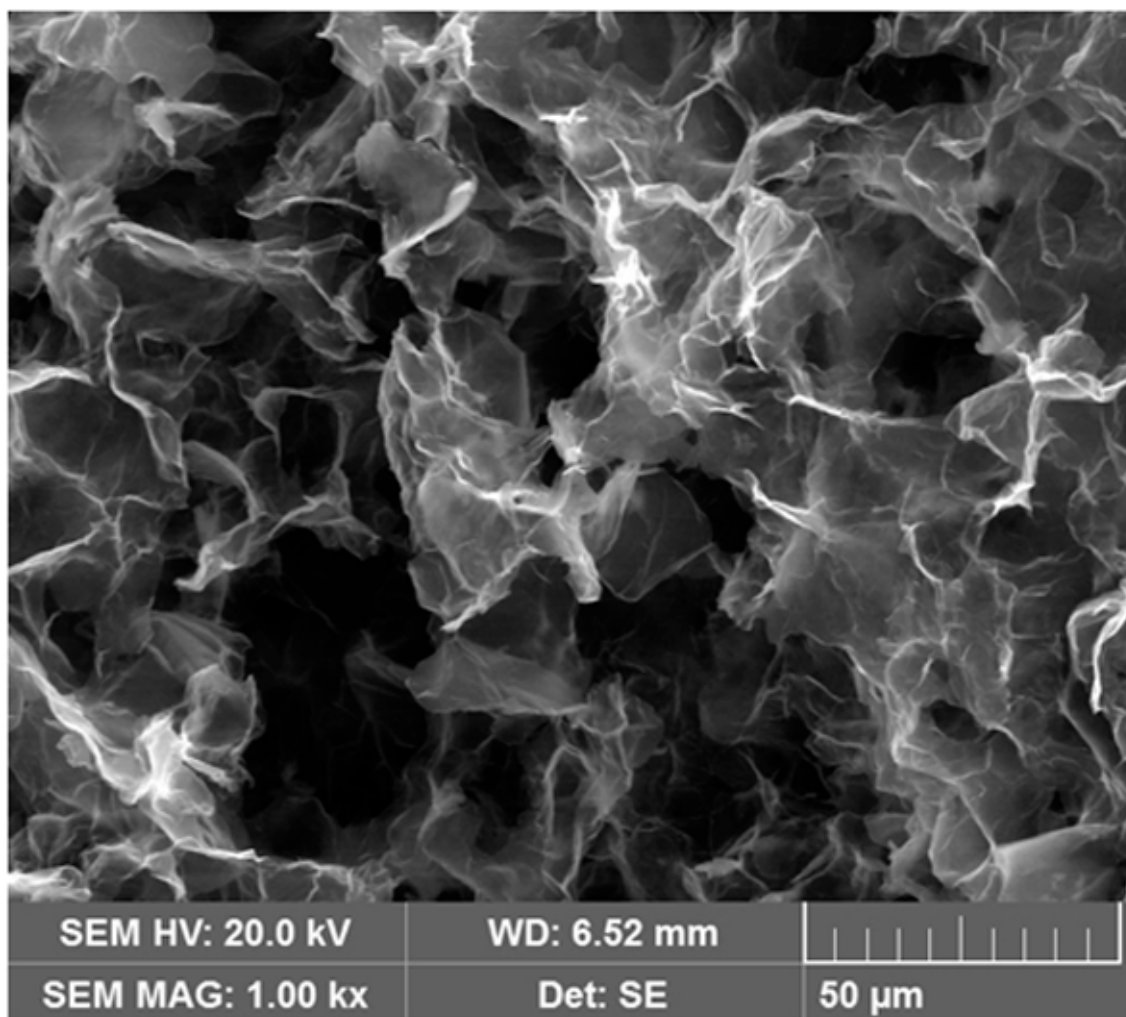


图7

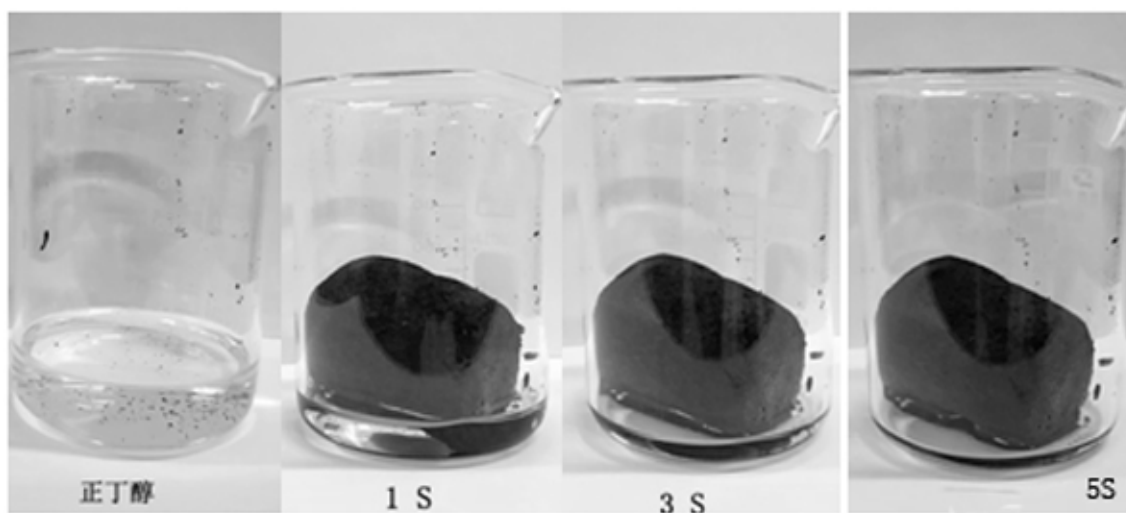


图8

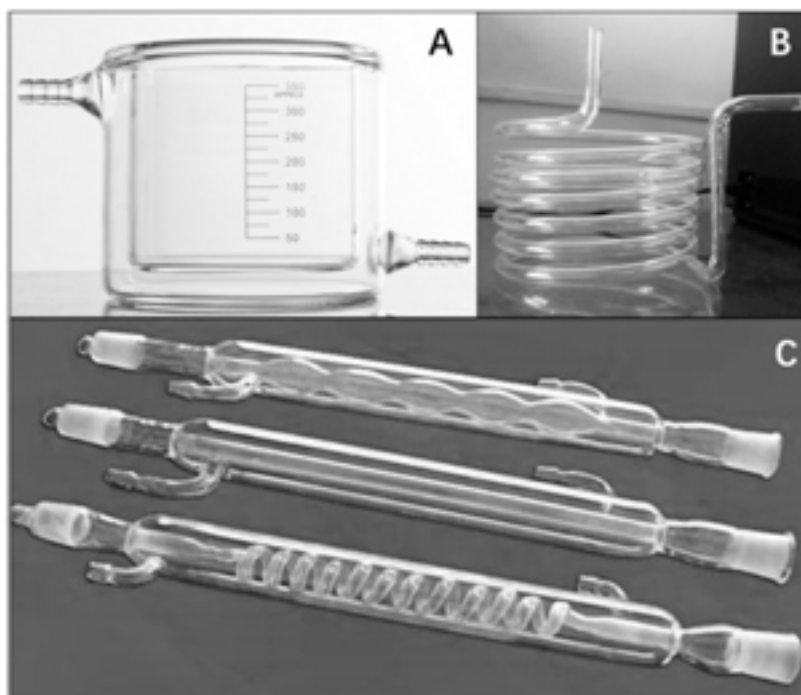


图9



图10