



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110723732 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 15

(21) 申请号 201910944714.0

(22) 申请日 2019.09.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110723732 A

(43) 申请公布日 2020.01.24

(73) 专利权人 王偲偲
地址 215421 江苏省苏州市太仓市沙溪镇
印东新村41幢5号

(72) 发明人 王偲偲

(74) 专利代理机构 北京融智邦达知识产权代理
事务所(普通合伙) 11885
专利代理师 吴强

(51) Int. Cl.
C01B 32/28 (2017.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

- CN 109422262 A, 2019.03.05
- CN 106635336 A, 2017.05.10
- JP 2007238411 A, 2007.09.20
- JP 2015127364 A, 2015.07.09
- US 2016115033 A1, 2016.04.28

审查员 王朝富

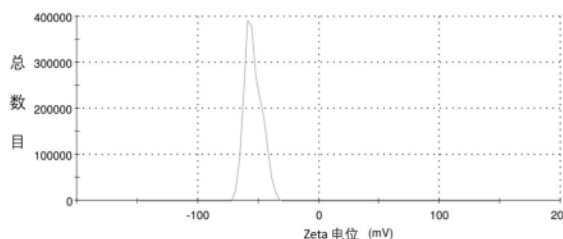
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备方法包括以下步骤:(1) 金刚石预处理:将金刚石加入碱溶液中,控制温度在 20~95℃,保温,洗涤,干燥,煅烧;(2) 制备金刚石预处理液:将煅烧的金刚石在去离子水中超声分散,加入芳香胺类化合物和亚硝酸酯类化合物,得到金刚石悬浊液,冷却,得到金刚石预处理液;(3) 湿法细磨:将金刚石预处理液加入带有筛网的珠磨机,珠磨得到金刚石悬浮液;(4) 离心分散:将金刚石悬浮液超声分散,离心收集上层清液,得到超分散纳米金刚石悬浮液。本发明超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备的纳米金刚石悬浮液的金刚石粒径分布集中,大小均匀,不团聚。



1. 一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 金刚石预处理:将金刚石加入碱溶液中,控制温度在20~95℃,保温1~38h,洗涤至pH值为中性,干燥,煅烧;

(2) 制备金刚石预处理液:将煅烧的金刚石在去离子水中超声分散,加入苯胺类化合物和亚硝酸酯类化合物,得到金刚石悬浊液,将所述金刚石悬浊液加热保温一定时间后冷却,得到金刚石预处理液;

所述苯胺类化合物选自对氨基苯甲酸、氨基苯磺酸中的一种或多种;所述亚硝酸酯类化合物为亚硝酸异戊酯;

(3) 湿法细磨:将金刚石预处理液加入带有筛网的珠磨机,珠磨一定时间后收集从筛网流出的金刚石悬浮液;(4) 离心分散:将所述金刚石悬浮液超声分散,离心收集上层清液,得到超分散纳米金刚石悬浮液。

2. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的金刚石通过CVD法制备得到;所述CVD法为等离子CVD法、微波等离子CVD法、热丝CVD法中的一种。

3. 根据权利要求2所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述金刚石包括基底和设于基底上的金刚石膜;所述金刚石膜包括至少一层纳米金刚石颗粒;所述纳米金刚石颗粒的粒径范围为2~500nm。

4. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)碱溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液的一种或两种,质量分数为30~40wt%。

5. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中煅烧的真空度 $<10^{-2}$ mbar,煅烧温度为900~1200℃,煅烧时间为0.5~2h。

6. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中金刚石悬浊液的质量浓度为0.001~10wt%。

7. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述苯胺类化合物、亚硝酸酯类化合物在预处理液中的摩尔浓度均为 10^{-4} ~ 10^{-2} mol/L。

8. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)金刚石悬浊液加热温度为40~90℃,保温时间为1~38h。

9. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)筛网孔径范围为0.50~500 μ m,珠磨机的转速为3000~6000min⁻¹,珠磨时间1~8h。

10. 根据权利要求1所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)金刚石悬浮液的质量分数为0.005~3wt%;所述超声分散的时间为0.5~1h,功率为200~800W;所述离心的转速为1000~4000rpm/min,离心时间为0.5~8h。

一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金刚石领域,特别是涉及一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法。

背景技术

[0002] 金刚石是一种优秀的21世纪材料。由于金刚石具有优异的导热性、高硬度、低摩擦、良好的光学性、生物相容性系数等特点,纳米金刚石不仅继承了大尺度金刚石颗粒的优点,而且还具有纳米材料的特性。因此,纳米金刚石已经被广泛地运用于例如研磨剂、切削刀具、生物传感器、电化学电极等不同领域中。

[0003] 爆轰法是目前生产纳米金刚石的主要方法,其通过炸药(例如:TNT-RDX混合炸药)爆炸所产生的瞬时高温高压少氧条件,将密闭状态下的石墨转化为金刚石。爆轰法成本低、速度快,但所得的金刚石原粉的杂质含量高(占比可达80%)。这是由于爆轰法所产生的温度不均匀,所得的爆轰法金刚石结晶度低。而且所得金刚石中除了含有大量的未转化的石墨和其他不定型碳,为去除爆轰法金刚石中的杂质,现有技术(比如:CN 107074555A题为:纳米金刚石石凝聚物的悬浮液、及纳米金刚石个位数纳米分散液)中将金刚石原料置于强酸中,利用强酸的氧化性在加热的情况下去除石墨。在实际操作上,由于不同批次的金刚石原料中的石墨含量差异较大,因此该对技术不可控因素多、氧化时间选择跨度大、对人员经验要求高且会产生大量的强酸废液,因而不利于广泛运用。此外,所制备爆轰法爆轰法金刚石颗粒粒径直径虽然可以达到3~6nm,但是实际上,所得的纳米金刚石颗粒比表面积高而团聚严重,因此粒径分布广,从纳米级到毫米。

发明内容

[0004] 针对上述不足之处,本发明的目的在于提供一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备的纳米金刚石悬浮液的金刚石粒径分布集中,大小均匀,不团聚的优点。

[0005] 本发明的技术方案概述如下:

[0006] 一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0007] (1) 金刚石预处理:将金刚石加入碱溶液中,控制温度在20~95℃,保温1~38h,洗涤至pH值为中性,干燥,煅烧;

[0008] (2) 制备金刚石预处理液:将煅烧的金刚石在去离子水中超声分散,加入芳香胺类化合物和亚硝酸酯类化合物,得到金刚石悬浊液,将所述金刚石悬浊液加热保温一定时间后冷却,得到金刚石预处理液;

[0009] (3) 湿法细磨:将金刚石预处理液加入带有筛网的珠磨机,珠磨一定时间后收集从筛网流出的金刚石悬浮液;

[0010] (4) 离心分散:将所述金刚石悬浮液超声分散,离心收集上层清液,得到超分散纳米金刚石悬浮液。

[0011] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤1)中的金刚石通过CVD法制备得到;所述CVD法为等离子CVD法、微波等离子CVD法、热丝CVD法中的一

种。化学沉积技术(CVD)是一种已商业化的能够快速生产制备纳米金刚石的表面技术。由于自生长金刚石成本非常高,因此使用CVD技术生长金刚石时一般会选取一适合的基板,纳米金刚石在高温高压的条件下以膜的形式沉积在基板上,生产纳米金刚石的生产气体大多选用是含有氢气和含碳气体(比如:甲烷)的混合气,含碳气体用于在沉积金刚石过程中提供碳源。氢气可刻蚀在沉积纳米金刚石的过程中形成的非金刚石相(比如:石墨、不定型碳)。因此用CVD技术生产出来的纳米金刚石结晶度高、杂质和缺陷含量少,是一种理想的可用于制备纳米金刚石溶液的原料。

[0012] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述金刚石包括基底和设于基底上的金刚石膜;所述金刚石膜包括至少一层纳米金刚石颗粒;所述纳米金刚石颗粒的粒径范围为2~500nm。

[0013] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(1)碱溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液的一种或两种,质量分数为30~40wt%。碱溶液可以去除纳米金刚石底部基板。

[0014] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(1)中煅烧的真空度 $<10^{-2}$ mbar,煅烧温度为900~1200℃,煅烧时间为0.5~2h。

[0015] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(2)中金刚石悬浊液的质量浓度为0.001~10wt%。

[0016] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(2)苯胺类化合物选自对氨基苯甲酸、氨基苯磺酸中的一种或多种;所述亚硝酸酯类化合物为亚硝酸异戊酯;所述苯胺类化合物、亚硝酸酯类化合物在预处理液中的摩尔浓度均为 10^{-4} ~ 10^{-2} mol/L。当在金刚石颗粒分散的水中加入的芳香胺类化合物和亚硝酸酯类化合物,能够保护金刚石颗粒,并使金刚石表面桥接上不同的芳香类官能团,能够防止纳米金刚石在后续过程中再团聚。

[0017] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(2)金刚石悬浊液加热温度为40~90℃,保温时间为1~38h。

[0018] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(3)筛网孔径范围为0.50~500 μ m,珠磨机的转速为3000~6000 min^{-1} ,珠磨时间1~8h。震动式珠磨机中所使用的液体介质为去离子水或者是含有芳香胺类化合物和亚硝酸酯类化合物的水溶液。

[0019] 优选的是,所述的超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,其中,所述步骤(4)金刚石悬浮液的质量分数为0.005~3wt%;所述超声分散的时间为0.5~1h,功率为200~800W;所述离心的转速为1000~4000rpm/min,离心时间为0.5~8h。离心分离的目的为去除震动珠磨时混入金刚石悬浮液的破碎陶瓷磨料。

[0020] 本发明的有益效果是:

[0021] (1)本发明超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,选用CVD技术生产的高质量纳米金刚石膜原料,制备均匀超分散的纳米金刚石悬浮液,制备的纳米金刚石悬浮液的金刚石粒径分布集中,大小均匀,不团聚;本发明在金刚石悬浮液的制备过程中,未使用对环境、人体有污染的试剂,所制备的纳米金刚石悬浮液可以用作研磨剂、散热添加剂、金刚石电极晶种液,还能用于生物医药领域。

[0022] (2) 本发明超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,将CVD技术生产的高质量纳米金刚石膜为原料,其所含石墨、碳、金属等污染物几乎可以忽略。因此所制备的纳米金刚石溶液质量高。通过碱溶液去除纳米金刚石底部基板,通过在金刚石颗粒分散的水溶液中加入芳香胺类化合物和亚硝酸酯类化合物,能够包护金刚石颗粒,并使金刚石表面桥接上不同的芳香类官能团,能够防止纳米金刚石在后续过程中再团聚。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1制备超分散纳米金刚石悬浮液的Zeta电位分布图;

[0024] 图2为本发明实施例1超分散纳米金刚石悬浮液的粒径分布图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0026] 实施例1:

[0027] 一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备方法包括以下步骤:

[0028] (1) 将金刚石加入30wt%的氢氧化钾溶液中,将微波等离子CVD制备的硅基纳米金刚石膜浸没在以上氢氧化钾溶液并将加热到50℃并保温8h;其中所用的硅基纳米金刚石膜的基板为硅片,纳米金刚石膜由多层粒径为5~35nm大小的金刚石颗粒组成,收集纳米金刚石沉淀物并用去离子水多次冲洗,直到pH值为中性,然后干燥,取干燥后的金刚石沉淀物,放入带有真空功能加热炉中,先将加热炉抽真空至 10^{-3} mbar,然后以100℃/min升温至1000℃后保温1h;

[0029] (2) 将煅烧所得金刚石在去离子水中超声分散后,加入对氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯;并将所得金刚石悬浊液加热至80℃保温24h时间后冷却,得到金刚石预处理液;其中金刚石在去离子水中的质量分数为6.05%;其中对氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0083mol/L和0.0096mol/L。

[0030] (3) 将金刚石预处理液缓慢均匀的滴入震动式珠磨机,震动式珠磨机所用液体介质为含有对氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0083mol/L和0.0096mol/L的水溶液,震动式珠磨机转子转速设置为 3000min^{-1} ,震动式珠磨机所用磨料为 $35\mu\text{m}$ 平均粒径的二氧化锆,震动珠磨机与一筛网相连,筛网网孔大小为 $1\mu\text{m}$,震动式珠磨机4h后收集从筛网中流出的金刚石质量分数为0.05wt%金刚石悬浮液。

[0031] (4) 对上述纳米金刚石悬浊液进行超声分0.5h,功率为500W,金刚石悬浮液的质量分数为0.005wt%,将超声后的纳米金刚石悬浮液在转速2000rpm下进行离心,离心时间为1h,收集上清液,最终得到粒径为20~60nm的超分散纳米金刚石的悬浮液。

[0032] 实验结果如图1和图2所示,从图1可以看出,本实例制备得到的超分散纳米金刚石颗粒的Zeta电位为-55.5mV,最外侧超分散的纳米金刚石颗粒的最外侧电荷为负电荷。Zeta电位的绝对值超过30mV,说明纳米金刚石悬浮液十分稳定。

[0033] 从图2可以看出,本实例制备得到的超分散纳米金刚石粒径主要分布在20~60nm,且粒径分布十分集中,说明所得纳米金刚石大小均匀。

[0034] 实施例2:

[0035] 一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备方法包括以下步骤:

[0036] (1) 将金刚石加入30wt%的氢氧化钠溶液中,将等离子CVD法制备的硅基纳米金刚石膜浸没在以上氢氧化钠溶液并将加热到20℃并保温38h;其中所用的硅基纳米金刚石膜的基板为硅片,纳米金刚石膜由多层粒径为5~35nm大小的金刚石颗粒组成,收集纳米金刚石沉淀物并用去离子水多次冲洗,直到pH值为中性,然后干燥,取干燥后的金刚石沉淀物,放入带有真空功能加热炉中,先将加热炉抽真空至 10^{-3} mbar,然后以100℃/min升温至1100℃后保温2h;

[0037] (2) 将煅烧所得金刚石在去离子水中超声分散后,加入氨基苯磺酸与亚硝酸异戊酯;并将所得金刚石悬浊液加热至50℃保温36h时间后冷却,得到金刚石预处理液;其中金刚石在去离子水中的质量分数为4.32%;其中对氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0031mol/L和0.0075mol/L。

[0038] (3) 将金刚石预处理液缓慢均匀的滴入震动式珠磨机,震动式珠磨机所用液体介质为含有对氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0031mol/L和0.0075mol/L的水溶液,震动式珠磨机转子转速设置为 5000min^{-1} ,震动式珠磨机所用磨料为60 μm 平均粒径的二氧化锆,震动珠磨机与一筛网相连,筛网网孔大小为1 μm ,震动式珠磨机6h后收集从筛网中流出的金刚石质量分数为0.07wt%金刚石悬浮液;

[0039] (4) 对上述纳米金刚石悬浊液进行超声分散1h,功率为600W,金刚石悬浮液的质量分数为1wt%,将超声后的纳米金刚石悬浮液在转速3000rpm下进行离心,离心时间为1h,收集上清液,最终得到粒径为10~50nm的超分散纳米金刚石的悬浮液。

[0040] 本实施例制备得到的超分散纳米金刚石颗粒的Zeta电位为-53.5mV,最外侧超分散的纳米金刚石颗粒的最外侧电荷为负电荷,Zeta电位的绝对值超过30mV,说明纳米金刚石悬浮液十分稳定;本实例制备得到的超分散纳米金刚石粒径主要分布在10~50nm,且粒径分布十分集中,说明所得纳米金刚石大小均匀。

[0041] 实施例3:

[0042] 一种超分散纳米金刚石悬浮液的制备方法,制备方法包括以下步骤:

[0043] (1) 将金刚石加入30wt%的氢氧化钠溶液中,将等离子CVD法制备的硅基纳米金刚石膜浸没在以上氢氧化钠溶液并将加热到95℃并保温1h;其中所用的硅基纳米金刚石膜的基板为硅片,纳米金刚石膜由多层粒径为5~35nm大小的金刚石颗粒组成,收集纳米金刚石沉淀物并用去离子水多次冲洗,直到pH值为中性,然后干燥,取干燥后的金刚石沉淀物,放入带有真空功能加热炉中,先将加热炉抽真空至 10^{-3} mbar,然后以100℃/min升温至1200℃后保温0.5h;

[0044] (2) 将煅烧所得金刚石在去离子水中超声分散后,加入对氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、亚硝酸异戊酯;并将所得金刚石悬浊液加热至90℃保温1h时间后冷却,得到金刚石预处理液;其中金刚石在去离子水中的质量分数为0.7%;其中对氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0047mol/L、0.0051mol/L、0.0093mol/L。

[0045] (3) 将金刚石预处理液缓慢均匀的滴入震动式珠磨机,震动式珠磨机所用液体介质为含有对氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、亚硝酸异戊酯的浓度分别为0.0047mol/L、0.0051mol/L、0.0093mol/L的水溶液,震动式珠磨机转子转速设置为 6000min^{-1} ,震动式珠磨机所用磨料为60 μm 平均粒径的二氧化锆,震动珠磨机与一筛网相连,筛网网孔大小为10 μm ,

震动式珠磨机8h后收集从筛网中流出的金刚石质量分数为0.25wt%金刚石悬浮液；

[0046] (4) 对上述纳米金刚石悬浊液进行超声分散1h,功率为800W,金刚石悬浮液的质量分数为3wt%,将超声后的纳米金刚石悬浮液在转速1000rpm下进行离心,离心时间为5h,收集上清液,最终得到粒径为40~60nm的超分散纳米金刚石的悬浮液。

[0047] 本实施例制备得到的超分散纳米金刚石颗粒的Zeta电位为-60.4mV,最外侧超分散的纳米金刚石颗粒的最外侧电荷为负电荷,Zeta电位的绝对值超过30mV,说明纳米金刚石悬浮液十分稳定;本实例制备得到的超分散纳米金刚石粒径主要分布在40~60nm,且粒径分布十分集中,说明所得纳米金刚石大小均匀。

[0048] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。

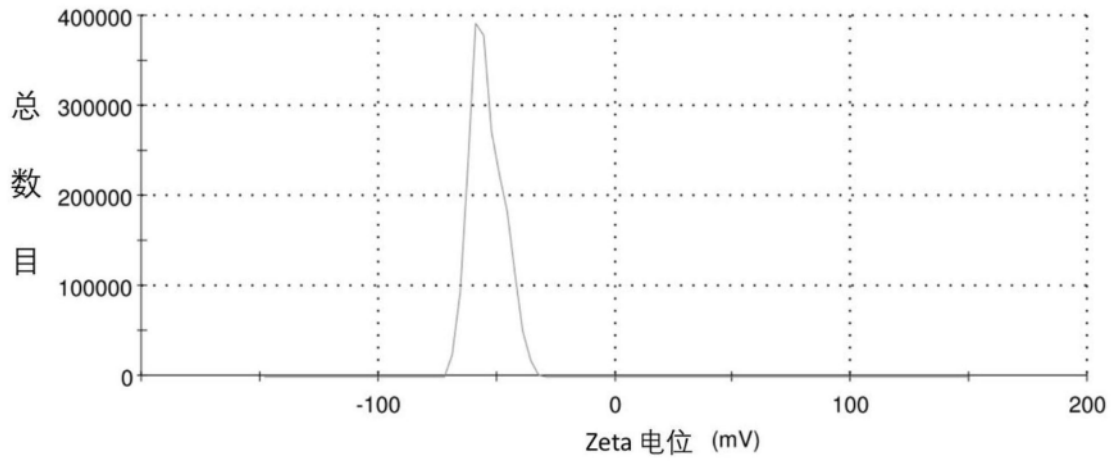


图1

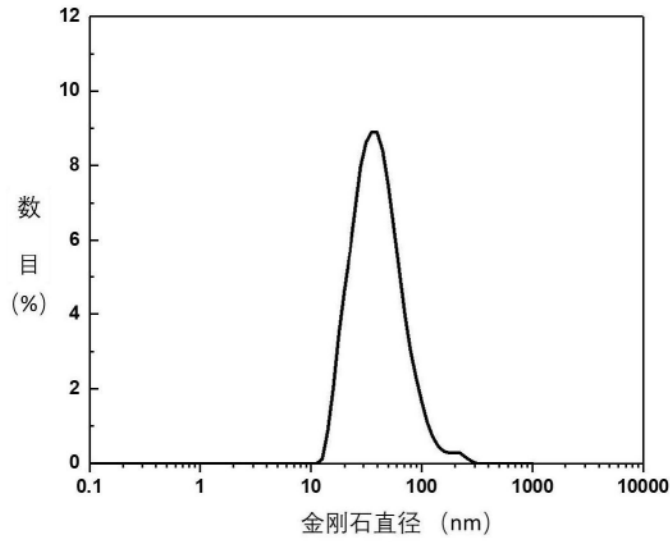


图2