



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109133044 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201811139267.3

(22)申请日 2018.09.28

(71)申请人 台州学院

地址 317000 浙江省台州市临海市东方大道605号

(72)发明人 肖圣威

(74)专利代理机构 濮阳华凯知识产权代理事务所(普通合伙) 41136

代理人 王传明

(51) Int. Cl.

C01B 32/19(2017.01)

C01B 32/196(2017.01)

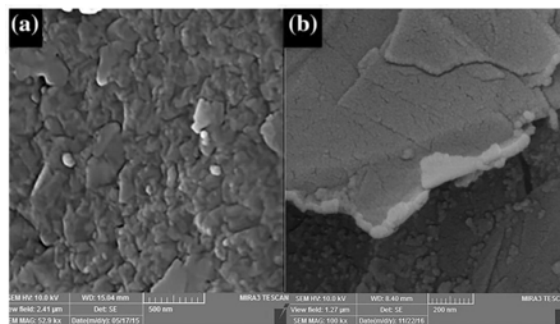
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种水溶性石墨烯材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水溶性石墨烯材料的制备方法,以天然石墨粉体为原料,并以高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂,经混合、球磨、热处理剥层步骤后,以去离子水、过氧化氢水溶液和盐酸水溶液去除残余的剥层试剂和副产物,最终获得高质量的水溶性石墨烯材料。通过本方法制得的水溶性石墨烯材料质量优越,水分散性能好,制备方法简单安全,制备周期短,适合大量生产制备。



1. 一种水溶性石墨烯材料的制备方法,以天然石墨粉体为原料、高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 准确称取50~100mg天然石墨粉体、250~500mg高锰酸钾和500~1000mg柠檬酸,加入到5~10ml球磨罐中,球磨处理30~60min,获得紫色混合物;

(2) 将步骤(1)获得的紫色混合物转移到坩埚中,100~150℃热处理20~60min,冷却至室温,得到水溶性石墨烯材料粗产品;

(3) 将步骤(2)坩埚中的水溶性石墨烯材料粗产品转移到玻璃烧杯中,加入50ml沸腾状态的去离子水,磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液无色透明,洗去残余的高锰酸钾和柠檬酸;

(4) 将步骤(3)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加10~30ml过氧化氢水溶液,保持磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的高锰酸钾,高速离心获得固体;

(5) 将步骤(4)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加10~30ml盐酸水溶液,保持磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的锰氧化物,高速离心获得固体;

(6) 将步骤(5)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的盐酸溶液,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液酸碱中性;

(7) 将步骤(6)高速离心获得的固体冻干,获得水溶性石墨烯材料。

2. 根据权利要求1所述的一种水溶性石墨烯的制备方法,其特征在于,所述天然石墨粉体的纯度 $\geq 98.0\%$,所述天然石墨粉体的粒度为200~1000目,所述高锰酸钾的纯度 $\geq 99.9\%$,所述柠檬酸的纯度 $\geq 99.9\%$,所述过氧化氢水溶液的质量百分比浓度为30%,所述盐酸水溶液的质量百分比浓度为10%。

3. 根据权利要求1所述的一种水溶性石墨烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中高速离心的转速为12000~20000r/min。

4. 根据权利要求1所述的一种水溶性石墨烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中磁力搅拌的转速为180~300r/min。

5. 根据权利要求1所述的一种水溶性石墨烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中超声处理的频率为20~40kHz,功率为200~300W。

一种水溶性石墨烯材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯材料技术领域,尤其是一种水溶性石墨烯材料的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯材料作为一种新型的二维纳米材料,自从被发现以来,人们发现了石墨烯越来越多的优异性能,比如高强度、高导电性、高传感灵敏度等等。

[0003] 现有的石墨烯材料制备方法制备周期长,产品水分散性能差,而且反应过程容易出现危险,安全系数低。

发明内容

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种水溶性石墨烯材料的制备方法,以天然石墨粉体为原料、高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂,包括如下步骤:

[0005] (1) 准确称取50~100mg天然石墨粉体、250~500mg高锰酸钾和500~1000mg柠檬酸,加入到5~10ml球磨罐中,球磨处理30~60min,获得紫色混合物;

[0006] (2) 将步骤(1)获得的紫色混合物转移到坩埚中,100~150℃热处理20~60min,冷却至室温,得到水溶性石墨烯材料粗产品;

[0007] (3) 将步骤(2)坩埚中的水溶性石墨烯材料粗产品转移到玻璃烧杯中,加入50ml沸腾状态的去离子水,磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液无色透明,洗去残余的高锰酸钾和柠檬酸;

[0008] (4) 将步骤(3)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加10~30ml过氧化氢水溶液,保持磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的高锰酸钾,高速离心获得固体;

[0009] (5) 将步骤(4)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加10~30ml盐酸水溶液,保持磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的锰氧化物,高速离心获得固体;

[0010] (6) 将步骤(5)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌5~10min,超声处理20~40min,去除残余的盐酸水溶液,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液酸碱中性;

[0011] (7) 将步骤(6)高速离心获得的固体冻干,获得水溶性石墨烯材料。

[0012] 上述的一种水溶性石墨烯的制备方法,所述天然石墨粉体的纯度 $\geq 98.0\%$,所述天然石墨粉体的粒度为200~1000目,所述高锰酸钾的纯度 $\geq 99.9\%$,所述柠檬酸的纯度 $\geq 99.9\%$,所述过氧化氢水溶液的质量百分比浓度为30%,所述盐酸溶液的质量百分比浓度为10%。

[0013] 上述的一种水溶性石墨烯的制备方法,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中高速离心的转速为12000~20000r/min。

[0014] 上述的一种水溶性石墨烯的制备方法,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)

中磁力搅拌的转速为180~300r/min。

[0015] 上述的一种水溶性石墨烯的制备方法,所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中超声处理的频率为20~40kHz,功率为200~300W。

[0016] 本发明的有益效果是,通过本方法制得的水溶性石墨烯材料质量优越,水分散性能好,制备方法简单安全,制备周期短,适合大量生产制备。

附图说明

[0017] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0018] 图1为本发明中天然石墨粉体(a)和实施例1中水溶性石墨烯材料(b)的扫面电子显微镜照片对比;

[0019] 图2为本发明中天然石墨粉体(a)和实施例1中水溶性石墨烯材料(b)的X射线粉末衍射谱图对比;

[0020] 图3为本发明中天然石墨粉体(a)和实施例1中水溶性石墨烯材料(b)的拉曼谱图对比;

[0021] 图4为本发明中实施例1中水溶性石墨烯材料的热重分析图谱;

[0022] 图5为本发明中实施例1中水溶性石墨烯材料的紫外吸收谱图。

具体实施方式

[0023] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,下面对本发明做进一步的说明,显而易见地,下面所描述的仅仅是本发明的部分实施例,对于本领域的普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,根据这些实施例获得其他的实施例,都属于本发明的保护范围。

[0024] 【实施例1】

[0025] 一种水溶性石墨烯材料的制备方法,以天然石墨粉体为原料、高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂,包括如下步骤:

[0026] (1)准确称取70mg天然石墨粉体、350mg高锰酸钾和700mg柠檬酸,加入到5ml球磨罐中,球磨处理30min,获得紫色混合物;

[0027] (2)将步骤(1)获得的紫色混合物转移到坩埚中,100℃热处理30min,冷却至室温,得到水溶性石墨烯材料粗产品;

[0028] (3)将步骤(2)坩埚中的混合物转移到玻璃烧杯中,加入50ml沸腾状态的去离子水,磁力搅拌5min,超声处理20min,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液无色透明,洗去残余的高锰酸钾和柠檬酸;

[0029] (4)将步骤(3)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加20ml过氧化氢水溶液,保持磁力搅拌5min,超声处理20min,去除残余的高锰酸钾,高速离心获得固体;

[0030] (5)将步骤(4)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加20ml盐酸水溶液,保持磁力搅拌5min,超声处理20min,去除残余的锰氧化物,高速离心获得固体;

[0031] (6)将步骤(5)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌5min,超声处理20min,去除残余的盐酸水溶液,高速离心获得固体,重复此过程直至离

心后的清液酸碱中性；

[0032] (7) 将步骤(6) 高速离心获得的固体冻干, 获得水溶性石墨烯材料。

[0033] 详细的, 所述天然石墨粉体的纯度 $\geq 98.0\%$, 所述天然石墨粉体的粒度为1000目, 所述高锰酸钾的纯度 $\geq 99.9\%$, 所述柠檬酸的纯度 $\geq 99.9\%$, 所述过氧化氢水溶液的质量百分比浓度为30%, 所述盐酸溶液的质量百分比浓度为10%; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中高速离心的转速为16000r/min; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中磁力搅拌的转速为200r/min; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中超声处理的频率为30kHz, 功率为250W。

[0034] **【实施例2】**

[0035] 一种水溶性石墨烯材料的制备方法, 以天然石墨粉体为原料、高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂, 包括如下步骤:

[0036] (1) 准确称取50mg天然石墨粉体、250mg高锰酸钾和500mg柠檬酸, 加入到5ml球磨罐中, 球磨处理30min, 获得紫色混合物;

[0037] (2) 将步骤(1)获得的紫色混合物转移到坩埚中, 120℃热处理30min, 冷却至室温, 得到水溶性石墨烯材料粗产品;

[0038] (3) 将步骤(2)坩埚中的混合物转移到玻璃烧杯中, 加入50ml沸腾状态的去离子水, 磁力搅拌5min, 超声处理40min, 高速离心获得固体, 重复此过程直至离心后的清液无色透明, 洗去残余的高锰酸钾和柠檬酸;

[0039] (4) 将步骤(3)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中, 加入40ml去离子水, 磁力搅拌均匀分散, 滴加10ml过氧化氢水溶液, 保持磁力搅拌5min, 超声处理40min, 去除残余的高锰酸钾, 高速离心获得固体;

[0040] (5) 将步骤(4)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中, 加入40ml去离子水, 磁力搅拌均匀分散, 滴加10ml盐酸, 保持磁力搅拌5min, 超声处理40min, 去除残余的锰氧化物, 高速离心获得固体;

[0041] (6) 将步骤(5)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中, 加入40ml去离子水, 磁力搅拌5min, 超声处理40min, 去除残余的盐酸水溶液, 高速离心获得固体, 重复此过程直至离心后的清液酸碱中性;

[0042] (7) 将步骤(6)高速离心获得的固体冻干, 获得水溶性石墨烯材料。

[0043] 详细的, 所述天然石墨粉体的纯度 $\geq 98.0\%$, 所述天然石墨粉体的粒度为800目, 所述高锰酸钾的纯度 $\geq 99.9\%$, 所述柠檬酸的纯度 $\geq 99.9\%$, 所述过氧化氢水溶液的质量百分比浓度为30%, 所述盐酸溶液的质量百分比浓度为10%; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中高速离心的转速为12000r/min; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中磁力搅拌的转速为180r/min; 所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中超声处理的频率为20kHz, 功率为200W。

[0044] **【实施例3】**

[0045] 一种水溶性石墨烯材料的制备方法, 以天然石墨粉体为原料、高锰酸钾和柠檬酸为剥层试剂, 包括如下步骤:

[0046] (1) 准确称取100mg天然石墨粉体、500mg高锰酸钾和1000mg柠檬酸, 加入到10ml球磨罐中, 球磨处理60min, 获得紫色混合物;

[0047] (2) 将步骤(1)获得的紫色混合物转移到坩埚中,150℃热处理60min,冷却至室温,得到水溶性石墨烯材料粗产品;

[0048] (3) 将步骤(2)坩埚中的混合物转移到玻璃烧杯中,加入50ml沸腾状态的去离子水,磁力搅拌10min,超声处理20min,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液无色透明,洗去残余的高锰酸钾和柠檬酸;

[0049] (4) 将步骤(3)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加30ml过氧化氢水溶液,保持磁力搅拌10min,超声处理20min,去除残余的高锰酸钾,高速离心获得固体;

[0050] (5) 将步骤(4)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌均匀分散,滴加30ml盐酸水溶液,保持磁力搅拌10min,超声处理20min,去除残余的锰氧化物,高速离心获得固体;

[0051] (6) 将步骤(5)高速离心获得的固体转移到玻璃烧杯中,加入40ml去离子水,磁力搅拌10min,超声处理20min,去除残余的盐酸水溶液,高速离心获得固体,重复此过程直至离心后的清液酸碱中性;

[0052] (7) 将步骤(6)高速离心获得的固体冻干,获得水溶性石墨烯材料。

[0053] 详细的,所述天然石墨粉体的纯度 $\geq 98.0\%$,所述天然石墨粉体的粒度为1000目,所述高锰酸钾的纯度 $\geq 99.9\%$,所述柠檬酸的纯度 $\geq 99.9\%$,所述过氧化氢水溶液的质量百分比浓度为30%,所述盐酸溶液的质量百分比浓度为10%;所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中高速离心的转速为20000r/min;所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中磁力搅拌的转速为300r/min;所述步骤(3)、步骤(4)、步骤(5)和步骤(6)中超声处理的频率为40kHz,功率为300W。

[0054] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明,本发明的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。

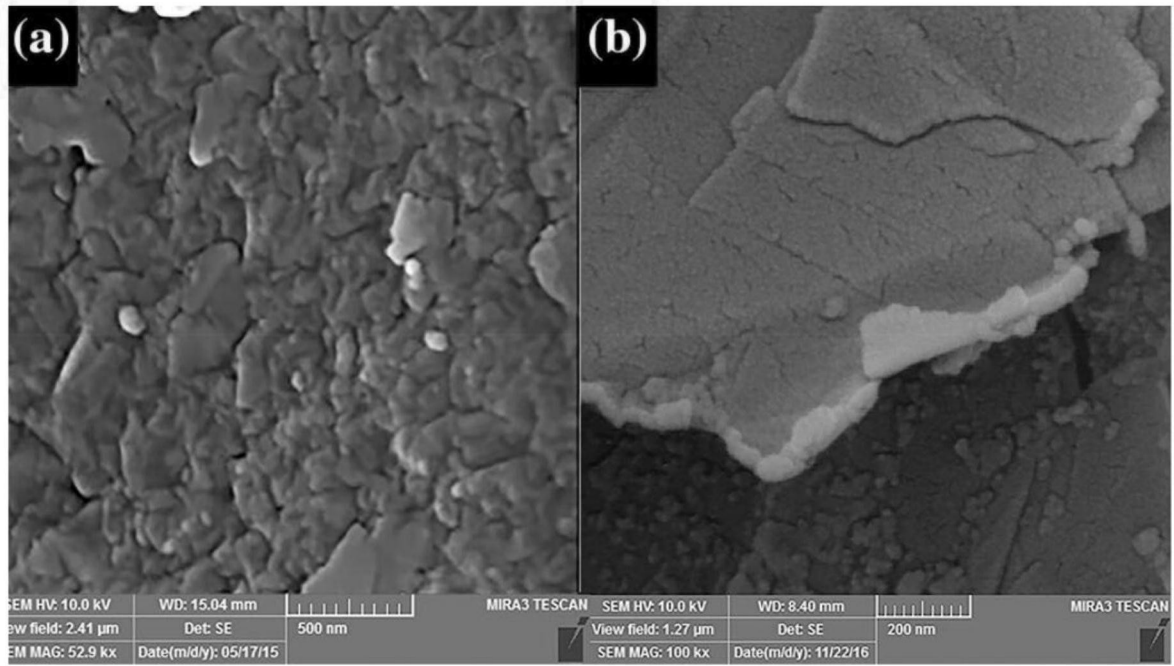


图1

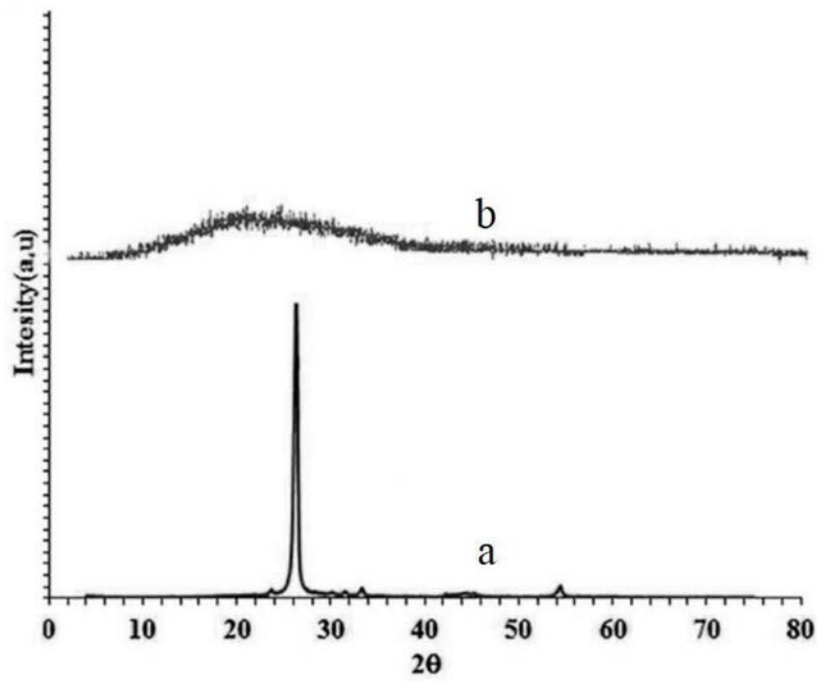


图2

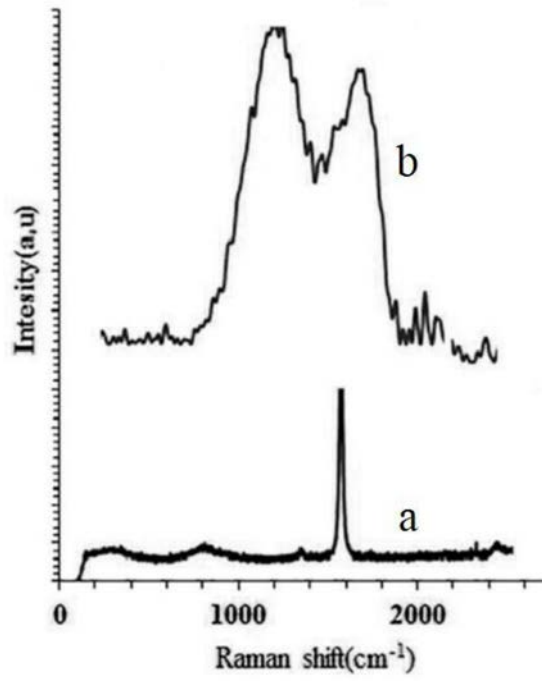


图3

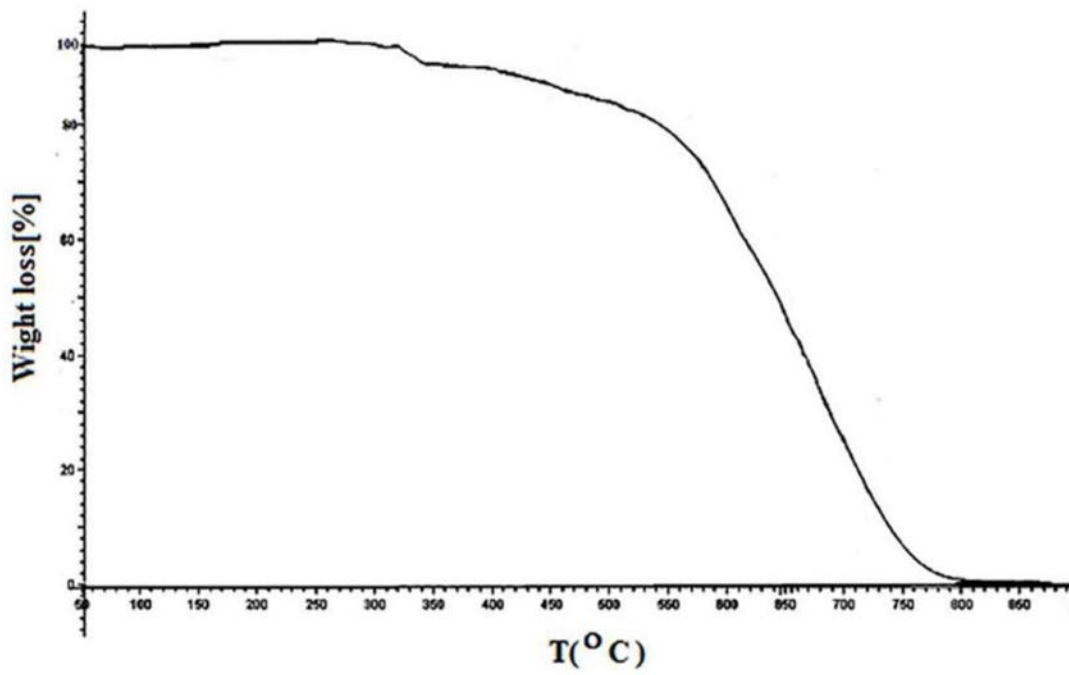


图4

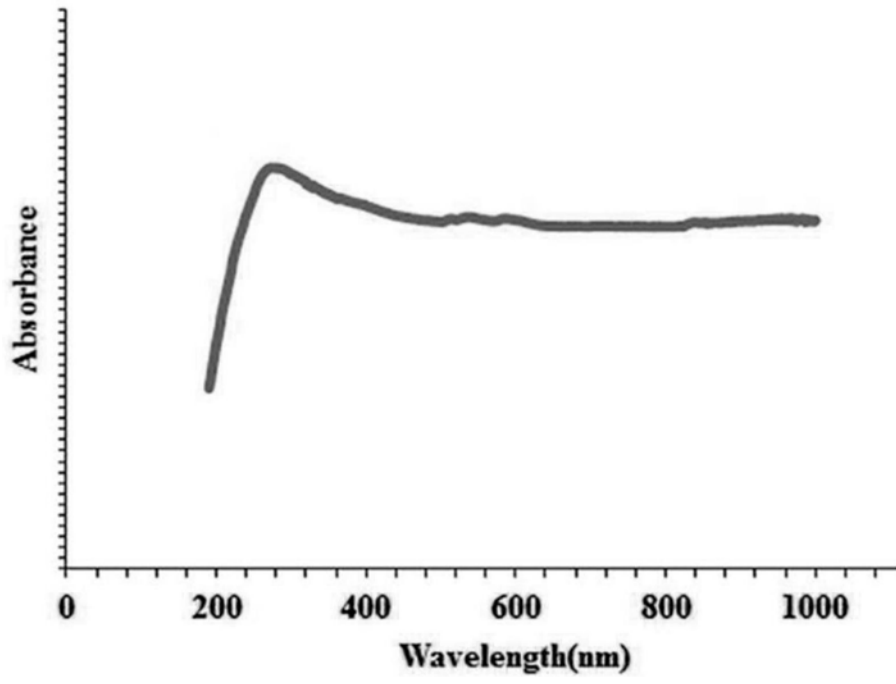


图5