



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108975310 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201811095913.0

(22)申请日 2018.09.19

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园1号

(72)发明人 张素风 张璐璐 钱立伟 杨金帆
敖志锋 张宏宇

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 徐文权

(51)Int.Cl.

C01B 32/15(2017.01)

C01B 32/05(2017.01)

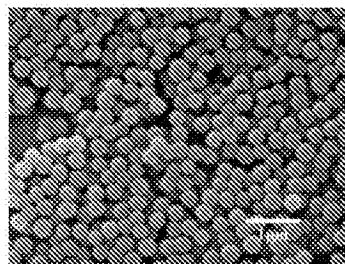
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法
及制备的水热碳球

(57)摘要

本发明提供一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法及制备的水热碳球,包括如下步骤:S1、配置葡萄糖溶液;S2、将步骤S1配置的葡萄糖溶液放入高压釜中,将高压釜密封,并通过高压釜上的进气口通入气体加压至0.6~3.1MPa;S3、将步骤S2的高压釜加热进行水热反应;S4、将步骤S3中所获得的产物洗涤、干燥,获得水热碳球。本发明通过改变压力,就能高效制备出可调尺寸在60nm~2 μ m、分散性好、尺寸均一的水热碳球,因此能够提高碳球性能的稳定性的。



1. 一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1、配置葡萄糖溶液;
 - S2、将步骤S1配置的葡萄糖溶液放入高压釜中,将高压釜密封,并通过高压釜上的进气口通入气体加压至0.6~3.1MPa;
 - S3、将步骤S2的高压釜加热进行水热反应;
 - S4、将步骤S3中所获得的产物洗涤、干燥,获得水热碳球。
2. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,步骤S1中,葡萄糖溶液浓度为0.1M~2M。
3. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,步骤S3中,水热反应的温度为160~220℃,时间为2~12h。
4. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,步骤S2中,通入的气体为氮气、氩气或二氧化碳。
5. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,步骤S2中,葡萄糖溶液用量为高压釜体积的1/3-2/3。
6. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,步骤S4中,产物洗涤是采用无水乙醇、去离子水反复超声、离心清洗,直至清洗液为透明。
7. 根据权利要求6所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,离心速度为3000~10000r/min,离心时间20~30min。
8. 根据权利要求1所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,其特征在于,干燥是将洗涤后的产物放入真空干燥箱中,60~80℃干燥6~12h。
9. 一种权利要求1-8任一项所述的制备方法制备得到的水热碳球,其特征在于,水热碳球的直径为60nm~2μm。

一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法及其制备的水热碳球

技术领域

[0001] 本发明属于微纳米碳球制备领域,特别是涉及一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法及其制备的水热碳球。

背景技术

[0002] 水热碳球因其温和的制备条件及丰富的表面含氧官能团被广泛应用于催化剂载体、超级电容器、载药、模板及吸附方面。水热碳球相比于传统的化学气相沉积、高温碳化、电弧放电法制备碳球更加绿色环保,所采用的原料如葡萄糖也具有可再生、可持续发展性。可控的尺寸和尺寸的均一性对碳球性能的稳定性非常重要,然而传统的水热法制备出的碳球往往尺寸可控性差,可调尺寸范围窄。因此,尺寸的高效可控以及较宽的可调尺寸范围对水热碳球的合成至关重要。

[0003] 到目前为止,只有少数可控合成水热碳球的例子。例如,Sun and Li报道通过改变葡萄糖溶液的浓度、水热时间和温度制备出尺寸范围在200nm~1.5 μ m的碳球,尺寸较大。Chen and Li采用两步法制备单分散水热碳球,首先在0.1M葡萄糖溶液中制备~93nm的碳种子,然后将碳种子放入0.1M~0.4M葡萄糖溶液中二次水热碳化,制备出尺寸在167nm~400nm分散性较好的碳微球,尺寸较大。Gong通过添加聚丙烯酸钠作为分散剂制备水热碳球,通过延长时间可以获得400nm~1 μ m尺寸范围的碳球,但该方法在水热体系中引入了杂质,增加后续的清洗困难。Zhang以离子液体为尺寸控制剂,通过改变用量制备出尺寸范围在20~110nm尺寸范围的氮掺杂碳纳米微球,但碳球的分散性较差。因此,如何在不引入杂质的前提下,一锅法可控合成从几十纳米到几微米的水热碳球仍然是一个技术难点,尤其是对于小于100nm的碳球,因为其尺寸较小,表面能较大,为了使水热体系更稳定,前驱体会快速在其表面继续生长,最终长成大于100nm尺寸的碳球。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法及其制备的水热碳球,以解决现有技术中碳球可调尺寸窄、尺寸可控性差的问题。

[0005] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1、配置葡萄糖溶液;

[0008] S2、将步骤S1配置的葡萄糖溶液放入高压釜中,将高压釜密封,并通过高压釜上的进气口通入气体加压至0.6~3.1MPa;

[0009] S3、将步骤S2的高压釜加热进行水热反应;

[0010] S4、将步骤S3中所获得的产物洗涤、干燥,获得水热碳球。

[0011] 优选的,步骤S1中,葡萄糖溶液浓度为0.1M~2M。

[0012] 优选的,步骤S3中,水热反应的温度为160~220 $^{\circ}$ C,时间为2~12h。

- [0013] 优选的,步骤S2中,通入的气体为氮气、氩气或二氧化碳。
- [0014] 优选的,步骤S2中,葡萄糖溶液用量为高压釜体积的1/3-2/3。
- [0015] 优选的,步骤S4中,产物洗涤是采用无水乙醇、去离子水反复超声、离心清洗,直至清洗液为透明。
- [0016] 进一步的,离心速度为3000~10000r/min,离心时间20~30min。
- [0017] 优选的,干燥是将洗涤后的产物放入真空干燥箱中,60~80℃干燥6~12h。
- [0018] 一种所述的制备方法制备得到的水热碳球,水热碳球的直径为60nm~2μm。
- [0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:
- [0020] 本发明只需要通过改变压力,就能高效制备出可调尺寸在60nm~2μm、分散性好、尺寸均一的水热碳球。原因在于:不加压水热碳球的合成机理如下,葡萄糖在水电离出的H⁺离子催化下异构成果糖,果糖经过脱水生成5-羟甲基糠醛,然后再经过聚合-缩合-脱水生成芳香簇,芳香簇达到临界过饱和点后爆发成碳核,碳核吸收水解过程中的小分子生长成碳球。加压后,水密度增加,能够电离出更多的H⁺离子,促使葡萄糖快速的生成5-羟甲基糠醛,使后续的核爆发阶段更为集中,生成的碳球尺寸均一性更好。同时随着压力的提高5-羟甲基糠醛的产率提高,进而生成更多的碳核,受初始原料的限制,碳核难以长大。本发明方法能够实现碳球的可控制备,因此能够提高碳球性能的稳定性。本发明的制备方法不存在容易团聚、引入杂质等技术问题。
- [0021] 本发明制备的水热碳球的直径为60nm~2μm,直径可以控制在100nm以下,分散性好,尺寸均一,能保证碳球性能的稳定。

附图说明

- [0022] 图1为本发明实施例1中所获得的碳球的扫描电镜图;
- [0023] 图2为本发明实施例2中所获得的碳球的扫描电镜图;
- [0024] 图3为本发明实施例3中所获得的碳球的扫描电镜图;
- [0025] 图4为本发明实施例4中所获得的碳球的扫描电镜图。

具体实施方式

- [0026] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。
- [0027] 本发明旨在提供一种新型环保的高效控制水热碳球尺寸的方法,以实现碳球可调尺寸范围宽、碳球单分散性好、尺寸均一,产物得率高,以利于规模化制备和工业生产。
- [0028] 本发明所述的压力辅助尺寸可控水热碳球的制备方法,包括如下步骤:
- [0029] S1、配置葡萄糖溶液浓度为0.1M~2M;
- [0030] S2、将步骤S1所获得葡萄糖溶液放入高压釜中,将高压釜密封,并通过高压釜上的进气口通入气体,使压力增加0.5~3.0MPa,即加压至0.6~3.1MPa;
- [0031] S3、将步骤S2的高压釜加热到160~220℃下恒温2~12h后,冷却至室温;
- [0032] S4、将步骤S3中所获得的产物洗涤、干燥,获得目标产物。
- [0033] 所述步骤S2中,所述葡萄糖溶液放于高压釜内用螺纹密封。
- [0034] 所述葡萄糖溶液用量为高压釜体积的1/3-2/3。

[0035] 所述加压是除去压力釜在室温下产生的自产压力外,额外增加的压力。

[0036] 所述步骤S4中,产物洗涤是采用无水乙醇、去离子水反复超声/离心清洗,直至清洗液为透明。

[0037] 所述离心速度为3000~10000r/min,离心时间20~30min。

[0038] 所述干燥是将洗涤后的产物放入真空干燥箱中,60~80℃干燥6~12h。

[0039] 具体实施例如下。

[0040] 实施例1

[0041] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为1M;

[0042] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液60mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氮气使压力增加0.5MPa,加热至200℃恒温12h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0043] 3) 将上述溶液用3000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0044] 4) 将上述清洗后的碳球至于60℃真空干燥箱中干燥12h,即得到水热碳球。

[0045] 图1所示为实施案例1所获得的碳球的扫描电镜图,由图中可以看出,碳球尺寸均一,分散性好,尺寸在200nm左右。

[0046] 实施例2

[0047] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为0.5M;

[0048] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液60mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氮气使压力增加1.0MPa,加热至180℃恒温10h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0049] 3) 将上述溶液用5000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0050] 4) 将上述清洗后的碳球至于60℃真空干燥箱中干燥12h,即得到水热碳球。

[0051] 图2所示为实施案例2所获得的碳球的扫描电镜图,由图中可以看出,碳球直径均一,分散性好,尺寸在800nm左右。

[0052] 实施例3

[0053] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为0.5M;

[0054] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液60mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入二氧化碳使压力增加1.5MPa,加热至180℃恒温5h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0055] 3) 将上述溶液用8000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0056] 4) 将上述清洗后的碳球至于60℃真空干燥箱中干燥12h,即得到水热碳球。

[0057] 图3所示为实施案例3所获得的碳球的扫描电镜图,由图中可以看出,碳球直径均一,分散性好,尺寸在400nm左右。

[0058] 实施例4

[0059] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为1.5M;

[0060] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液60mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氮气使压力增加3.0MPa,加热至180℃恒温3h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0061] 3) 将上述溶液用10000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0062] 4) 将上述清洗后的碳球至于60℃真空干燥箱中干燥12h,即得到水热碳球。

[0063] 图4所示为实施案例4所获得的碳球的扫描电镜图,由图中可以看出,碳球直径均一,分散性好,尺寸在60nm左右。

[0064] 实施例5

[0065] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为0.1M;

[0066] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液33mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氮气使压力增加至2MPa,加热至160℃恒温3h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0067] 3) 将上述溶液用10000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0068] 4) 将上述清洗后的碳球至于70℃真空干燥箱中干燥10h,即得到水热碳球。

[0069] 实施例6

[0070] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为2M;

[0071] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液40mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氮气使压力增加2.5MPa,加热至170℃恒温2h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0072] 3) 将上述溶液用10000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0073] 4) 将上述清洗后的碳球至于75℃真空干燥箱中干燥8h,即得到水热碳球。

[0074] 实施例7

[0075] 1) 配置葡萄糖溶液浓度为1.5M;

[0076] 2) 取上述浓度的葡萄糖溶液50mL,放入100mL的高压釜中,密封,通入氩气使压力增加3.0MPa,加热至220℃恒温2h,反应结束后自然冷却至室温,获得碳球溶液。

[0077] 3) 将上述溶液用10000r/min离心分离,并用无水乙醇和去离子水反复超声分散、离心,直至清洗液澄清。

[0078] 4) 将上述清洗后的碳球至于80℃真空干燥箱中干燥6h,即得到水热碳球。

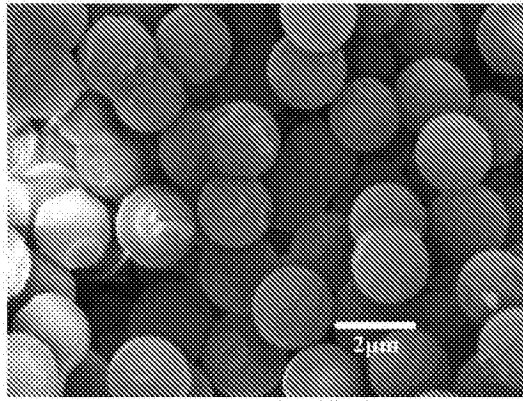


图1

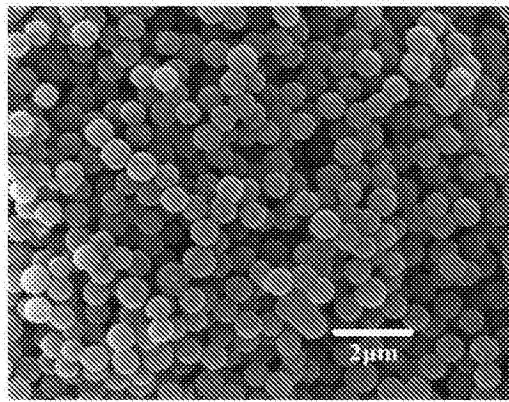


图2

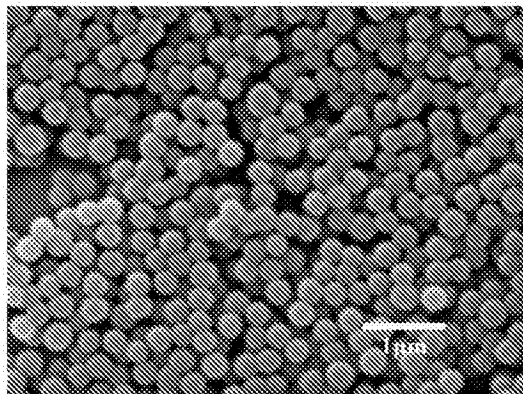


图3

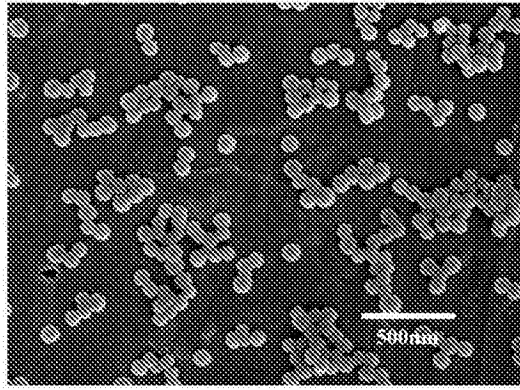


图4