



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105813976 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201580002366.5

(22)申请日 2015.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105813976 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(66)本国优先权数据
201410244717.0 2014.06.04 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2015/080559 2015.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/184969 ZH 2015.12.10

(73)专利权人 苏州高通新材料科技有限公司
地址 215125 江苏省苏州市工业园区星湖街218号生物纳米园A4栋112室

(72)发明人 蒋永华 栗建民 郝建东

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 彭久云

(51)Int.Cl.
C01B 32/15(2017.01)
D01F 9/12(2006.01)

审查员 程可可

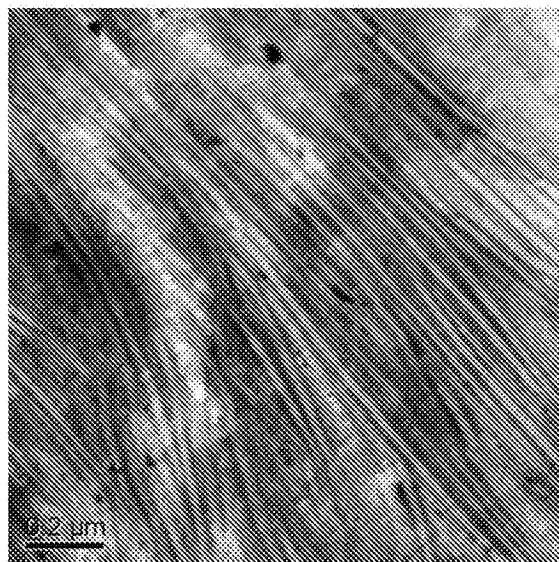
权利要求书3页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

从有机高分子材料制备碳粉末的方法以及检测有机高分子材料中的结晶形态的方法

(57)摘要

一种从有机高分子材料制备碳粉末的方法以及一种检测有机高分子材料中的结晶形态的方法。制备碳材料产物的方法包括的碳化步骤为：使用不含重金属离子的强氧化剂使含有纳米级结晶的直链高分子材料碳化从而获得纳米级碳材料。也公开了使用酸处理有机高分子材料从而获得表面碳化的材料或含石墨烯的粉末材料的方法。



1. 一种制备碳材料的方法,其包括以下步骤:

碳化步骤:使用强氧化剂使含有纳米级结晶的直链高分子材料碳化从而获得纳米级碳材料,

其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低1-50℃。

2. 权利要求1的方法,其中所述含有纳米级结晶的直链高分子材料为聚烯烃、聚炔烃或其他结构对称的直链烃聚合物材料。

3. 权利要求1的方法,其中所述直链高分子材料是结构对称的高分子。

4. 权利要求1的方法,其中所述直链高分子材料选自:聚乙烯蜡、聚乙炔、含卤族元素的聚炔烃、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、含卤族元素的聚烯烃、聚丙烯。

5. 权利要求1的方法,其中所述直链高分子材料选自:氯化聚乙烯、聚氯乙烯。

6. 权利要求1的方法,其中所述强氧化剂不含有重金属离子。

7. 权利要求1的方法,其中所述强氧化剂含有一种或多种以下物质:通式R-SO₃H的化合物,其中R选自F、Cl、Br;H₂SO₄与HCl的组合;H₂SO₄与HF的组合;浓硫酸;发烟硫酸;及其组合。

8. 权利要求2的方法,其中所述强氧化剂含有一种或多种以下物质:通式R-SO₃H的化合物,其中R选自F、Cl、Br;H₂SO₄与HCl的组合;H₂SO₄与HF的组合;浓硫酸;发烟硫酸;及其组合。

9. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:1至1:300。

10. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:1至1:200。

11. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:2至1:150。

12. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:2至1:120。

13. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:3至1:100。

14. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:4至1:90。

15. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:5至1:80。

16. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:9至1:75。

17. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:10至1:70。

18. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:13至1:65。

19. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述直链高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:15至1:60。

20. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链

高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-40℃。

21. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-30℃。

22. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-20℃。

23. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-15℃。

24. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-10℃。

25. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低2-7℃。

26. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比所述直链高分子材料中结晶部分的结晶温度低5-20℃。

27. 权利要求1或2的方法,其中所述强氧化剂为氟磺酸、氯磺酸或其组合。

28. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,还包括前处理步骤,所述前处理步骤包括:将所述直链高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度的温度保持1至100小时,然后以低于1℃/分钟的速度将所述直链高分子材料降温至室温,从而使得所述直链高分子材料中含有纳米级洋葱状结晶;

其中所述方法所得的碳粉末包含纳米级洋葱状碳球。

29. 前述权利要求1-8中任一项所述的方法,还包括前处理步骤,所述前处理步骤包括:将所述直链高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度的温度保持12-48小时,然后以低于1℃/分钟的速度将所述直链高分子材料降温至室温,从而使得所述直链高分子材料中含有纳米级洋葱状结晶;

其中所述方法所得的碳粉末包含纳米级洋葱状碳球。

30. 权利要求1-8中任一项的方法,还包括前处理步骤,所述前处理包括:将所述直链高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度将所述直链高分子材料以1cm/s至1m/s的速度进行拉伸,将拉伸后的直链高分子材料以高于20℃/分钟的速度骤冷至室温,从而使得所述直链高分子材料中含有纳米级纤维状结晶;

其中所得的碳粉末包含纳米级碳纤维。

31. 权利要求1-8中任一项的方法,还包括前处理步骤,所述前处理包括:将所述直链高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度将所述直链高分子材料以5cm/s至20cm/s的速度进行拉伸,将拉伸后的直链高分子材料以高于20℃/分钟的速度骤冷至室温,从而使得所述直链高分子材料中含有纳米级纤维状结晶;

其中所得的碳粉末包含纳米级碳纤维。

32. 权利要求1-8中任一项的方法,还包括前处理步骤,所述前处理包括:将所述直链高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度将所述直链高分子材料以8cm/s至12cm/s的速度进行拉伸,将拉伸后的直链高分子材料以高于20℃/分钟的速度骤冷至室温,从而使得所述直链高分子材料中含有纳米级纤维状结晶;

其中所得的碳粉末包含纳米级碳纤维。

33. 一种纳米级碳材料,其特征在于,所述纳米级碳材料含有磺酸基团,所述纳米级碳材料为纤维状、球状、六边形状、树枝状或其组合。

34. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为1-40%。

35. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为2-35%。

36. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为3-32%。

37. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为4-30%。

38. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为5-28%。

39. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为6-25%。

40. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为7-23%。

41. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为8-20%。

42. 权利要求33的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为10-18%。

43. 检测有机高分子材料中的结晶形态的方法,其包括:

碳化步骤:使用强氧化剂使所述有机高分子材料碳化从而获得碳材料,

观察和确认步骤:观察所述碳材料的微观形态,所述碳材料的微观形态即反映了所述有机高分子材料中的结晶形态。

44. 权利要求43的方法,其中所述强氧化剂不含有重金属离子。

从有机高分子材料制备碳粉末的方法以及检测有机高分子材料中的结晶形态的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从有机高分子材料制备碳粉末的方法以及一种检测有机高分子材料中的结晶形态的方法。本发明的第二方面涉及使用酸处理有机高分子材料从而获得表面碳化的材料或含石墨烯的粉末材料的方法。

背景技术

[0002] 现有的技术一般采用高温碳化的方式从高分子制备各种形态的碳材料。高分子结晶过程及结晶形态虽然经过了几十年的研究,到目前为止还没有形成定论,而且由于高分子结晶在应力或温度条件下具有不稳定性,也给研究高分子结晶带来了重重困难。现有的制备碳材料的最终形态都与材料最初的外观形态相关,而高分子由于稳定性不够,因此给研究高分子结晶带来了很大困难。

发明内容

[0003] 本发明第一方面通过运用强氧化剂使高分子结晶形态迅速保持下来且碳化成型,可以制备纳米级与高分子结晶相关的各种形态的纳米碳材料,因此提供了一种从有机高分子材料制备碳粉末的方法。另外,本发明第一方面也提供了一种检测有机高分子材料中的结晶形态的方法,该方法通过使高分子不同结晶过程的结晶碳化,根据最终碳材料的结晶类型逆推高分子的结晶类型及过程。从最终的碳材料形态结合高分子结晶形态来研究高分子的方法在现有技术中也没有报导。

[0004] 因此,本发明的第一方面涉及以下内容:

[0005] 实施方式1.一种制备碳材料的方法,其包括以下步骤:

[0006] 碳化步骤:使用不含重金属离子的强氧化剂使含有纳米级结晶的直链高分子材料碳化从而获得纳米级碳材料。

[0007] 实施方式2.实施方式1的方法,其中所述含有纳米级结晶的直链高分子材料为聚烯烃、聚炔烃或其他结构对称的直链烃聚合物材料,优选所述高分子材料是结构对称的高分子,更优选所述高分子材料选自:聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、聚乙炔、含卤族元素的聚炔烃、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、聚氯乙烯、含卤族元素的聚烯烃、聚丙烯。

[0008] 实施方式3.实施方式1或2的方法,其中所述强氧化剂含有以下中的一种或多种:通式 $R-SO_3H$ 的化合物,其中R选自F、Cl、Br; H_2SO_4 与HCl的组合; H_2SO_4 与HF的组合;浓硫酸;发烟硫酸;及其组合,优选所述强氧化剂为氟磺酸、氯磺酸或其组合。

[0009] 实施方式4.前述实施方式中任一项所述的方法,其中所述有机高分子材料与所述强氧化剂的重量比为:1:1至1:300,优选1:1至1:200,更优选至1:2至1:150,更优选至1:2至1:120,更优选至1:3至1:100,更优选至1:4至1:90,更优选至1:5至1:80,更优选至1:9至1:75,更优选至1:10至1:70,更优选至1:13至1:65,更优选至1:15至1:60。

[0010] 实施方式5.前述实施方式中任一项所述的方法,其中所述碳化步骤进行的温度比

所述高分子材料中结晶部分的结晶温度低1-50℃,优选低2-40℃,更优选低2-30℃,更优选低2-20℃,更优选低2-15℃,更优选低2-10℃,最优选低2-7℃,还优选低5-20℃。

[0011] 实施方式6.前述实施方式中任一项所述的方法,其特征在于,还包括前处理步骤,所述前处理步骤包括:将所述高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度的温度保持1至100小时,优选12-48小时,然后以低于1℃/分钟的速度将所述高分子材料降温至室温,从而使得所述高分子材料中含有纳米级洋葱状结晶;

[0012] 其中所述方法所得的碳粉末包含纳米级洋葱状碳球。

[0013] 实施方式7.实施方式1-5中任一项的方法,其特征在于,还包括前处理步骤,所述前处理包括:将所述高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7度将所述高分子材料以1cm/s至1m/s,优选5cm/s至20cm/s,优选8cm/s至12cm/s的速度进行拉伸,将拉伸后的高分子材料以高于20℃/分钟的速度骤冷至室温,从而使得所述高分子材料中含有纳米级纤维状结晶;

[0014] 其中所得的碳粉末包含纳米级碳纤维。

[0015] 实施方式8.一种纳米级碳材料,其特征在于,所述纳米级碳材料含有磺酸基团,所述纳米级碳材料为纤维状、球状、六边形状、树枝状或其组合。

[0016] 实施方式9.实施方式8的纳米级碳材料,其特征在于,所述磺酸根基团的含量为1-40%。

[0017] 实施方式10.检测有机高分子材料中的结晶形态的方法,其包括:

[0018] 碳化步骤:使用不含重金属离子的强氧化剂使所述有机高分子材料碳化从而获得碳材料,

[0019] 观察和确认步骤:观察所述碳材料的微观形态,所述碳材料的微观形态即反映了所述有机高分子材料中的结晶形态。

[0020] 本发明的第二方面也涉及使用酸处理有机高分子材料从而获得表面碳化的材料或含石墨烯的粉末材料的方法。本发明的第二方面涉及以下内容:

[0021] 实施方式1.处理待处理材料的表面的方法(或者制备表面附碳材料的方法),所述方法包括:使酸与待处理材料接触从而获得表面附碳材料。

[0022] 实施方式2.实施方式1的方法,其中在接触时,所述酸的温度为25-150℃,优选30至130℃,优选40至120℃,优选45至110℃,优选50至100℃,优选55至95℃,优选60至90℃,优选65至85℃,优选70至80℃。

[0023] 实施方式3.前述实施方式中任一项的方法,其中所述接触所持续的时间为0.1秒至30天,优选1秒至1天,更优选10秒至10小时,更优选60秒至1小时,更优选300秒至10分钟。

[0024] 实施方式4.前述实施方式中任一项的方法,其中所述待处理材料与酸的重量比为:10000:1至1:10000,优选5000:1至1:5000,更优选2000:1至1:2000,更优选1000:1至1:1000,更优选500:1至1:500,更优选100:1至1:100,更优选至50:1至1:50,更优选至10:1至1:100,更优选至1:1至1:90,更优选至1:2至1:80,更优选至1:3至1:70,更优选至1:4至1:50,更优选至1:5至1:40,更优选至1:8至1:30,更优选至1:9至1:25,更优选至1:10至1:15,更优选至1:11至1:13。

[0025] 实施方式5.前述实施方式中任一项的方法,其中所述待处理材料是有机高分子材料或者所述待处理材料的表面覆盖有有机高分子材料,优选地,所述有机高分子材料是塑

料。

[0026] 实施方式6.实施方式5的方法,其中所述有机高分子材料选自聚烯烃(例如聚乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯)、聚酯、聚酰胺。

[0027] 实施方式7.前述实施方式中任一项的方法,其中所述酸是路易斯酸或者布朗斯特酸。

[0028] 实施方式8.前述实施方式中任一项的方法,其中所述酸选自有机酸或无机酸,例如有机磺酸或无机磺酸。在一种实施方式中,所述表面附碳材料的表面碳层带有磺酸基团。

[0029] 实施方式9.前述实施方式中任一项的方法,其中所述酸选自氟磺酸、氯磺酸、硫酸/盐酸混合物、硫酸/氢氟酸混合物,及其任意组合。

[0030] 实施方式10.前述实施方式中任一项的方法,其中所述酸的浓度为高于80%,优选高于81%,优选高于82%,优选高于83%,优选高于84%,优选高于85%,优选高于86%,优选高于87%,优选高于88%,优选高于89%,优选高于90%,优选高于91%,优选高于92%,优选高于93%,优选高于94%,优选高于95%,优选高于96%,优选高于97%,优选高于98%,优选高于99%,最优选为99.5%至100%。

[0031] 实施方式11.一种表面附碳材料,其中所述材料具有表面碳层,所述表面碳层的表面电阻为 10^{14} 至 $10^0\Omega$,优选 10^{13} 至 $10^2\Omega$,优选 10^{12} 至 $10^3\Omega$,优选 10^{11} 至 $10^4\Omega$,优选 10^{10} 至 $10^5\Omega$,优选 10^9 至 $10^6\Omega$,优选 10^8 至 $10^7\Omega$ 。在一种实施方式中,所述表面碳层是连续的(优选在视觉上是连续的)。在一种实施方式中,所述表面碳层是光滑的(优选在视觉上是光滑的)。

[0032] 实施方式12.实施方式11的表面附碳材料,其中所述表面碳层的厚度为 10^{-9} - 10^{-1} 米,优选 10^{-8} - 10^{-2} 米,优选 10^{-7} - 10^{-3} 米,优选 10^{-6} - 10^{-4} 米,优选 10^{-5} - 10^{-3} 米。

[0033] 实施方式13.实施方式11或12的表面附碳材料,其中所述表面碳层具有微孔结构,其中所述微孔的孔径为0.001-100微米,0.004-50微米,优选0.008-10微米,优选0.01-8微米,优选0.05-5微米,优选0.1-1微米,优选0.3-0.7微米,优选0.4-0.6微米。

[0034] 实施方式14.实施方式11-13中任一项的表面附碳材料,其中所述表面附碳材料由实施方式1-10中任一项的方法制备。

[0035] 实施方式15.由实施方式1-10中任一项的方法制备的制品,或者由实施方式11-14中任一项的表面附碳材料制备的制品。

[0036] 实施方式16.实施方式15的制品,其中所述制品选自:塑料电镀制品,抗静电管(板/膜),散热片(膜)。

[0037] 实施方式17.制备固体粉末或其溶液的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0038] a.使酸与待处理材料接触,其中所述待处理材料含有有机高分子材料,优选地,所述待处理材料是有机高分子材料,更优选所述有机高分子材料是塑料;

[0039] b.进行分离从而获得所述固体粉末或者所述固体粉末的水溶液。

[0040] 实施方式18.实施方式17的方法,其中在接触时,所述酸的温度为60-175°C,优选65至170°C,优选70至165°C,优选75至160°C,优选80至155°C,优选85至150°C,优选90至145°C,优选95至140°C,优选100至135°C,优选105至130°C,优选110至125°C,优选115至120°C。

[0041] 实施方式19.实施方式17-18中任一项的方法,其中所述接触所持续的时间为5分钟至30天,优选10分钟至15天,更优选30分钟至72小时,更优选1小时至40小时,更优选2小时至30小时,更优选5小时至24小时,更优选10小时至20小时,更优选12小时至18小时。

[0042] 实施方式20.实施方式17-19中任一项的方法,其中所述待处理材料与酸的重量比为:10000:1至1:10000,优选5000:1至1:5000,更优选2000:1至1:2000,更优选1000:1至1:1000,更优选500:1至1:500,更优选100:1至1:100,更优选至50:1至1:50,更优选至10:1至1:100,更优选至1:1至1:90,更优选至1:2至1:80,更优选至1:3至1:70,更优选至1:4至1:50,更优选至1:5至1:40,更优选至1:8至1:30,更优选至1:9至1:25,更优选至1:10至1:15,更优选至1:11至1:13。

[0043] 实施方式21.实施方式17-20中任一项的方法,其中在进行所述接触之前,将所述酸恒温5-60分钟。

[0044] 实施方式22.实施方式17-21中任一项的方法,其中所述有机高分子材料选自聚烯烃(例如聚乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯)、聚酯、聚酰胺。

[0045] 实施方式23.实施方式17-22中任一项的方法,其中所述酸是路易斯酸或者布朗斯特酸。

[0046] 实施方式24.实施方式17-23中任一项的方法,其中所述酸选自有机酸或无机酸,例如有机磺酸或无机磺酸。在一种实施方式中,所述固体粉末带有磺酸基团。

[0047] 实施方式25.实施方式17-24中任一项的方法,其中所述酸选自氟磺酸、氯磺酸、硫酸/盐酸混合物、硫酸/氢氟酸混合物,及其任意组合。

[0048] 实施方式26.实施方式17-25中任一项的方法,其中所述酸的浓度为高于80%,优选高于81%,优选高于82%,优选高于83%,优选高于84%,优选高于85%,优选高于86%,优选高于87%,优选高于88%,优选高于89%,优选高于90%,优选高于91%,优选高于92%,优选高于93%,优选高于94%,优选高于95%,优选高于96%,优选高于97%,优选高于98%,优选高于99%,最优选为99.5%至100%。

[0049] 实施方式27.实施方式17-26中任一项的方法,其中所述固体粉末在水中的溶解度为5%~30%,优选为10%~25%,更优选为15%~20%,最优选为16%~18%。

[0050] 实施方式28.实施方式17-27中任一项的方法,其中所述固体粉末的微观形态为片状、球状、纤维状,或其组合。

[0051] 实施方式29.实施方式17-28中任一项的方法制备的固体粉末或固体粉末的溶液。

附图说明

[0052] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例,而非对本发明的限制。

[0053] 图1在实施例1中使用的含有纳米级结晶的有机高分子材料的透射电镜图。

[0054] 图2在实施例1中获得的碳材料的透射电镜图。

[0055] 图3在实施例2中使用的含有纳米级结晶的有机高分子材料的透射电镜图。

[0056] 图4在实施例2中获得的碳材料的透射电镜图。

[0057] 图5在实施例2中获得的碳材料的透射电镜图(其中显示了一根碳纤维的结晶情况)。

[0058] 图6在实施例5中使用的有机高分子材料的透射电镜图。

[0059] 图7本发明实施例12的方法制备的聚乙烯镀铜产品图。

[0060] 图8本发明实施例13的方法制备的抗静电管。

- [0061] 图9本发明实施例14的方法制备的类石墨烯(片状)。
[0062] 图10本发明实施例14的方法制备的类石墨烯(片状)。
[0063] 图11本发明实施例15的方法制备的碳材料(球状)。
[0064] 图12本发明实施例16的方法制备的碳材料(纤维状)。

具体实施方式

[0065] 在本发明中术语“结晶的大小”是指有机高分子材料中结晶的较小维度(extent)的尺寸。比如,如果有有机高分子材料的结晶为纤维状,那么结晶的大小是指该纤维的直径;而如果有有机高分子材料的结晶为球状,那么结晶的大小是指该球状结晶的直径。

[0066] 本文中所述的“纳米级结晶”是指构成该结晶的尺寸为1纳米至小于等于100nm。

[0067] 本文中所述的“纳米级碳材料”是指构成该纳米级碳材料的碳粉末的尺寸为1纳米至小于等于100nm。碳粉末的尺寸也是指该碳粉末的较小维度(extent)的尺寸。比如,该碳粉末如果微观上为碳纤维,那么该尺寸为该碳纤维的直径,如果该碳粉末微观上为碳球,那么该尺寸为该碳球的直径。

[0068] 在本申请中,当谈及高分子材料“结构上对称”时,是指以高分子碳骨架为轴,其它原子或短支链对称分布在碳骨架的两端,并且其中对称分布的其它原子或短支链占其它原子或短支链总数的60%以上。在一些实施方式中,该对称性为70%以上,或者80%以上,尤其是90%以上。一般而言,高分子链的结构对称性越高,越容易结晶。

[0069] “不含重金属离子的强氧化剂”是指以非金属离子组成的强氧化剂,其能够将高分子材料直接氧化成碳材料。所述强氧化剂的实例如氯磺酸、氟磺酸、浓硫酸等,以及这些强氧化剂的组合。这里的“不含重金属离子”是指重金属离子含量小于100ppm,并且不向强氧化剂中有意地引入重金属离子。在一些实施方式中,重金属离子含量小于50ppm,或者小于10ppm,或者小于5ppm。在本申请中,术语“重金属离子”是指比重大于5克每立方厘米的金属形成的离子。这种金属包括但不限于:铜、铅、锌、铁、钴、镍、锰、镉、汞、钨、钼、金、银等。

[0070] 在本申请中,当谈及“结晶温度”时,是指高分子材料中结晶部分的结晶温度。

[0071] 本发明的一些实施方式提供一种制备碳材料的方法,其包括以下步骤:

[0072] 碳化步骤:使用强氧化剂使含有纳米级结晶的有机高分子材料如直链高分子材料碳化从而获得纳米级碳材料。所述碳化步骤具体地是使用强氧化剂与含有纳米级结晶的有机高分子材料如直链高分子材料接触使其碳化从而获得纳米级碳材料。所述强氧化剂优选为不含重金属离子的。

[0073] 本发明的制备碳材料的方法,还可以描述为包括以下步骤:使用不含重金属离子的强氧化剂使具有不同结晶过程和不同结晶状态的直链高分子碳化以制备纳米级碳纤维和碳球及其他与高分子结晶有关形态的碳材料。

[0074] 所述碳化步骤具体地包括:以聚乙烯或聚氯乙烯及其他结构较对称的聚合物直链烃材料为原材料,经过诸如不同热处理或不同拉伸或压缩的处理后,以氟磺酸或(和)氯磺酸为反应介质;将反应介质加热至60-150℃,在搅拌状态下恒温5-60分钟后加入原材料,恒温反应1-72小时,反应产物经沉淀、过滤得到碳材料产物,经干燥得到固体粉末,这些粉末在扫描电镜下呈现出不同的形态,如纤维状、球状、六边形状、片状、树枝状等。

[0075] 不受理论限制,认为通过使用强氧化剂使含有纳米级结晶的有机高分子材料如直

链高分子材料碳化,能够使高分子结晶形态迅速保持下来且碳化成型,最终获得的纳米级碳材料具有与高分子结晶相类似,甚至是相同的形态。制备的纳米级碳材料可以用于碳材料适用的各种用途。由于本发明使用不含重金属的强氧化剂进行碳化,从而使得制备的碳材料中也不含有重金属,因此本发明的方法制备的碳材料能够特别适合于需要低重金属含量的应用。

[0076] 可以用于本发明的方法中的含有纳米级结晶的有机高分子材料没有具体的限制,例如可以为含有纳米级结晶的直链高分子材料,其具体地可以为聚烯烃、聚炔烃或其他结构对称的直链烃聚合物材料,优选所述聚烯烃是结构对称的高分子。在本发明中,可以使用的有机高分子材料可以是各种线性高聚物,例如聚烯烃均聚物、聚烯烃共聚物,优选主链为碳链的高分子,具体地可以选自:聚乙烯、聚异丁烯、天然橡胶、聚丁二烯、丁苯橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈。这些聚合物的对称性可以为60%以上,70%以上,或者80%以上,尤其是90%以上。一般而言,高分子链的结构对称性越高,越容易结晶。在聚烯烃用作所述有机高分子材料的情况下,所述聚烯烃选自:聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、聚氯乙烯、含卤族元素的聚烯烃、聚丙烯。所述聚烯烃可以为聚C₂烯烃、聚C₃烯烃、聚C₄烯烃、聚C₅烯烃、聚C₆烯烃、聚C₇烯烃、聚C₈烯烃、聚C₉烯烃、或聚C₁₀烯烃。在聚炔烃用作所述有机高分子材料的情况下,所述聚炔烃可以为:聚乙炔、聚C₂₋₁₀炔烃、含卤族元素的聚C₂₋₁₀炔烃。所述聚C₂₋₁₀炔烃可以为聚C₂炔烃、聚C₃炔烃、聚C₄炔烃、聚C₅炔烃、聚C₆炔烃、聚C₇炔烃、聚C₈炔烃、聚C₉炔烃、或聚C₁₀炔烃。另外,高分子材料的立构规整度也会对高分子材料的结晶性能有影响。在一些实施方式中,用于本发明的方法的有机高分子材料的立构规整度为大于65%,大于75%,大于80%,大于85%,大于90%,甚至是大于95%。另外,高分子材料的支化度也可能影响高分子材料的结晶性能。在一些实施方式中,用于本发明的方法的有机高分子材料的支化度为低于15个支链/1000个碳原子,低于10个支链/1000个碳原子,低于8个支链/1000个碳原子,低于5个支链/1000个碳原子,或低于3个支链/1000个碳原子。

[0077] 可以用于本发明的方法中的强氧化剂没有特别限制,只要其能够达到本发明的目的即可。所述强氧化剂优选为不含重金属离子的。所述强氧化剂尤其是可以为氧化性磺化剂。氧化性磺化剂是指具有氧化性的磺化剂。所述氧化性磺化剂中的氧化性和磺化性可以由一种物质提供,或者分别由不同的物质提供,例如,一种物质提供氧化性,一种物质提供磺化性。通常的氧化性磺化剂选自:通式R-SO₃H的化合物,其中R选自F、Cl、Br;H₂SO₄与HCl的组合;H₂SO₄与HF的组合;浓硫酸;发烟硫酸;SO₃;及其组合。在一些实施方式中,所述强氧化剂为氟磺酸、氯磺酸或其组合。在使用氧化性磺化剂的情况下,本发明的方法获得的碳材料会含有磺酸根基团。磺酸根基团为碳材料引入了官能团,使得碳材料的亲水性等其他性质得到改善。

[0078] 在本发明的方法中,所述强氧化剂的用量没有特别限制,只要能够达到本发明的目的即可。然而,一般而言,所述强氧化剂的用量应该大于等于所述有机高分子材料的用量。在一些实施方式中,所述有机高分子材料与所述强氧化剂的重量比为1:1至1:300,优选1:1至1:200,更优选至1:2至1:150,更优选至1:2至1:120,更优选至1:3至1:100,更优选至1:4至1:90,更优选至1:5至1:80,更优选至1:9至1:75,更优选至1:10至1:70,更优选至1:13至1:65,更优选至1:15至1:60。氧化剂的量的增加有利于加快碳化步骤的速度,并且能够使

得到的纳米级碳材料官能化,例如带有磺酸根基团。然而减少氧化剂的用量,基于成本考虑而言是有利的。

[0079] 在本发明的方法所用的含有纳米级结晶的有机高分子材料中,在即将进行所述碳化步骤之前,所述高分子材料中结晶的大小为:1纳米至100纳米;优选5纳米至100纳米;优选10纳米至100纳米;优选20纳米至90纳米;优选30纳米至80纳米;优选40纳米至70纳米;优选50纳米至60纳米。该高分子材料中结晶的大小对应于所得的碳材料的尺寸大小。分子的结晶大小大于纳米级时(例如大于100nm时),可能导致不能完全碳化,而不能获得相应碳材料,而仅获得碳包覆的高分子结晶,获得的碳材料尺寸较大,也不利于碳材料在实际应用中充分发挥作用。不受理论限制,认为,分子的结晶太小(例如小于1nm)时,由于碳化过程中,碳原子有可能被官能化,而导致获得的官能化的碳微粒可能容易溶于溶剂或反应介质中,而难以以简单高效的方式回收。

[0080] 在本发明的制备碳材料的方法的一些实施方式中,在即将进行所述碳化步骤之前,所述高分子材料的结晶度为:10%以上,30%以上,优选40%以上,优选50%以上,优选60%以上;其中所述结晶度可以优选低于90%,优选低于80%,或低于70%。在本发明的方法中,高分子材料的结晶部分变成碳材料回收,而无定形部分往往被彻底氧化而损失掉。因此,结晶度较高时,使得获得的碳材料的产率较高。然而从容易制备的角度来说,本发明中使用的有机高分子材料的结晶度可以例低于90%,或低于80%,较低的结晶度会使高分子材料中的结晶不相互作用,结晶形态不复杂。

[0081] 在本发明的方法中,反应温度在低于所述高分子材料中结晶部分的结晶温度以下进行。在一些实施方式中,所述碳化步骤进行的温度比所述高分子材料中结晶部分的结晶温度低1-50℃,优选低2-40℃,更优选低2-30℃,更优选低2-20℃,更优选低2-15℃,更优选低2-10℃,最优选低2-7℃。

[0082] 碳化步骤的反应温度优选低于有机高分子材料的结晶温度,这样使得反应期间不会破坏高分子材料中的结晶形态,从而获得所期望的碳材料。相反地,反应温度也不应该过低,较高的反应温度使得反应速度较快进行,高分子材料中的结晶不会继续变大,确保得到预期的纳米级结晶。

[0083] 在本发明的方法中,对于碳化反应的时间没有特别限制,一般而言碳化反应的时间根据需要为半小时至10天。在一些实施方式中,所述碳化步骤进行的时间为1-120小时,优选2-72小时,优选3-60小时,或者5-40小时,或者8-20小时。碳化时间增长,有利于碳化反应的完全,同时也有利于在获得的碳材料上进行的官能化反应。然而时间也不宜过长,合适的反应时间使得碳材料不会被过度官能化,从而确保碳材料的收率,并且从生产效率的角度来说也不适合使用太长的反应时间。

[0084] 在一些实施方式中,本发明的制备碳材料的方法还包括前处理步骤。进行前处理步骤的目的主要是在所述高分子材料中形成所需形态的结晶,从而获得所需形态的碳材料。

[0085] 在一些实施方式中,所述前处理步骤包括:将所述高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7摄氏度的温度保持1至100小时,优选12-48小时,然后以低于1℃/分钟的速度将所述高分子材料降温至室温或低于室温,从而使得所述高分子材料中含有纳米级洋葱状结晶。在这种情况下,所述方法所得的碳粉末包含纳米级洋葱状碳球。然

而,在高分子材料中制备球状结晶的方法并不限于此。

[0086] 在一些实施方式中,所述方法包括以下步骤:在所述碳化之前,选取支化度低(支化度低于5个支链/1000个碳原子)的高对称(对称性大于80%)的聚乙烯,将聚乙烯加热至结晶温度以上,然后在低于结晶温度2-7℃结晶1-100小时,然后再缓慢降至室温,将所述聚乙烯材料在低于结晶温度的不含重金属的强氧化剂中处理,可制得高纯度的具有较好结晶形态的洋葱状碳球,碳球直径为5-500纳米。

[0087] 在一些实施方式中,所述前处理步骤包括:将所述高分子材料加热至高于结晶温度,然后降温至比结晶温度低2-7摄氏度将所述高分子材料以1cm/s至1m/s,优选5cm/s至20cm/s,优选8cm/s至12cm/s的速度进行拉伸,将拉伸后的高分子材料以高于20℃/分钟的速度骤冷至室温或低于室温,从而使得所述高分子材料中含有纳米级纤维状结晶。在这种情况下,所得的碳粉末包含纳米级碳纤维。然而,在高分子材料中制备纤维状结晶的方法并不限于此。

[0088] 在以上的实施方式中,所述的“比结晶温度低2-7摄氏度”包括“比结晶温度低2摄氏度、3摄氏度、4摄氏度、5摄氏度、6摄氏度、7摄氏度。在一些实施方式中,在所述前处理步骤中,使所述高分子材料结晶的温度也可以在结晶温度至比结晶温度低1度的范围内进行。

[0089] 在一些实施方式中,所述方法包括:在所述碳化之前,选取支化度低(支化度低于5个支链/1000个碳原子)的高对称(对称性大于80%)的聚乙烯,在应力作用下以一定速度拉伸(1cm/s至1m/s),然后用液氮迅速冷却,然后进行上述碳化步骤,可制得高纯度的碳纤维,所述纤维状碳材料直径为1-500纳米,长度为0.005-500微米。

[0090] 在本发明的制备碳材料的方法的一些实施方式中,所述纳米级碳材料的形状与所述高分子材料中的结晶的形状相同,所述纳米级碳材料的大小与所述高分子材料中的结晶的大小相差小于20%,小于15%,小于10%,或者小于5%。

[0091] 在本发明的制备碳材料的方法的一些实施方式中,所述纳米级碳材料的形状为以下的一种或多种:纤维状、球状、六边形状、树枝状等。

[0092] 本发明的一些实施方式提供一种纳米级碳材料,其特征在于,所述纳米级碳材料含有磺酸基团。在以上所述的方法中,如果不含有重金属的强氧化剂为氧化性磺化剂的情况下,所得到的纳米级碳材料常常含有磺酸基团。所得到的纳米级碳材料不含有重金属,而含有磺酸根基团,这使得该碳材料非常有利地可以用于水处理,其在能够发挥碳材料的吸附作用的同时,磺酸根基团能够除去水中的重金属离子,也能够在一程度上除去钙镁离子。另一方面来说,在碳材料用于填料的应用中,碳材料上含有一些官能团,能够使得碳材料与基质之间结合更紧密。

[0093] 在一些实施方式中,本发明的纳米级碳材料中所述磺酸根基团的含量为1-40%,例如,2-35%,3-32%,4-30%,5-28%,6-25%,7-23%,8-20%,10-18%。

[0094] 在一些实施方式中,本发明的纳米级碳材料的形状为以下的一种或多种:纤维状、球状、六边形状、树枝状、片状等。

[0095] 在一些实施方式中,本发明的纳米级碳材料的尺寸为1纳米至100纳米;优选5纳米至100纳米;优选10纳米至100纳米;优选20纳米至90纳米;优选30纳米至80纳米;优选40纳米至70纳米;优选50纳米至60纳米。

[0096] 在一些实施方式中,所述纳米级碳材料的结晶度大于50%,优选大于60%,优选大

于70%，优选大于80%，优选大于90%。

[0097] 本发明的一些实施方式还涉及本发明的纳米级碳材料的用途。所述用途包括用作导电、导热材料，用于锂电池中尤其是用于正极材料中，用作增强材料，用于水处理中，用作填料等。

[0098] 因此，本发明还涉及包含本发明的纳米级碳材料的锂离子电池正极材料。该正极材料可以为磷酸铁锂型正极材料，但是不限于此。在该正极材料中含有1wt%至10wt%的本发明的纳米级碳材料时，正极材料的放电比容量可达到约160mAh/g。

[0099] 本发明也涉及使用本发明的纳米级碳材料进行填充的有机高分子材料。该高分子材料优选为聚酰胺、聚酯等。一般而言，作为填料使用时，本发明的纳米级碳材料的用量可以为2wt%至20wt%，但是使用范围可以根据应用的不同而变化，不限于此。例如，当该高分子材料为尼龙66时，使用2wt%至8wt%的本发明的纳米级碳材料作为填料，能够使尼龙66的拉伸强度提升50%以上，弯曲强度提升30%以上。

[0100] 本发明的一些实施方式提供一种检测有机高分子材料中的结晶形态的方法，其包括：

[0101] 碳化步骤：使用强氧化剂使所述有机高分子材料碳化从而获得碳材料。所述强氧化剂优选为不含重金属离子的强氧化剂。

[0102] 检测方法还包括：观察和确认步骤：观察所述碳材料的微观形态，所述碳材料的微观形态即反映了所述有机高分子材料中的结晶形态。

[0103] 在一种实施方式中，检测有机高分子材料中的结晶形态的方法，其包括使所述高分子材料的结晶碳化，根据最终碳材料的结晶类型逆推高分子的结晶类型和/或过程。其中，所述碳化步骤包括：使用强氧化剂使所述高分子材料碳化以制备碳材料。所述强氧化剂优选为不含重金属离子的强氧化剂。所述方法还包括：观察获得所述碳粉末的微观形态，所述碳粉末的微观形态即反映了有机高分子材料中的结晶形态的信息。

[0104] 在一些实施方式中，在进行碳化步骤之前，检测所述有机高分子材料的结晶温度。检测高分子材料中结晶的结晶温度的方法是本领域技术人员所已知的。例如，检测高分子材料中结晶的结晶温度可以通过热重分析方法、差示扫描量热(DSC)等方法测得。

[0105] 在一些实施方式中，所述碳化步骤进行的温度比所述有机高分子材料的结晶温度低1-50℃，优选低2-40℃，更优选低2-30℃，更优选低2-20℃，更优选低2-15℃，更优选低2-10℃，最优选低2-7℃。

[0106] 在一些实施方式中，所述碳化步骤进行的时间为1-120小时，优选2-72小时，优选3-60小时，或者5-40小时，或者8-20小时。

[0107] 本发明的第二方面涉及使用酸处理有机高分子材料从而获得表面碳化的材料或含石墨烯的粉末材料的方法。

[0108] 在本申请中，术语“类石墨烯”与“官能化石墨烯”都是指在表面含有官能团的石墨烯，该官能团优选为磺酸基。

[0109] 在一种具体实施方式中，本发明涉及有机高分子材料或者表面附有有机高分子材料的其它材料的表面附碳方法及其制品和用途。

[0110] 本发明以聚乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯等直链烯烃聚合物为原材料，或以表面覆有该类材料的其他材料(包括陶瓷、金属及其他非金属材料)为原材料，于25-150℃在氟磺

酸或(和)氯磺酸或(和)硫酸/盐酸、硫酸/氢氟酸混合物等超强氧化酸中浸渍反应1/3600-24小时,得到原材料表面覆碳的中(终)端产物。其中有机高分子材料与酸的重量比为:10000:1至1:10000,优选5000:1至1:5000,更优选2000:1至1:2000,更优选1000:1至1:1000,更优选500:1至1:500,更优选100:1至1:100,更优选至50:1至1:50,更优选至10:1至1:100,更优选至1:1至1:90,更优选至1:2至1:80,更优选至1:3至1:70,更优选至1:4至1:50,更优选至1:5至1:40,更优选至1:8至1:30,更优选至1:9至1:25,更优选至1:10至1:15,更优选至1:11至1:13。

[0111] 该中(终)端产物的特点:表面碳层是一层连续、表面光洁的黑色物质,碳层厚度在 0.4×10^{-6} -5毫米之间,且表面碳层具有微孔结构,孔径在0.004-10微米之间,表面电阻用万用电表测试在 10^{12} - $10^3 \Omega$ 之间。基于碳材料本身的特点,该中(终)端产物可广泛应用于材料的导电、导热、防腐、耐磨、阻燃、着色、电镀、吸波、荧光屏蔽、防辐射、润滑等领域。

[0112] 产品中(终)端应用:

[0113] 塑料电镀:以此表面覆碳材料做塑料电镀,前期工艺无需粗化等工艺,只需要直接沉钼后就可以进行后续工艺。此方法的优点:1、塑料电镀工艺具有重金属污染,主要污染源(六价铬)来自粗化工艺,采用本发明方法后,减少了污染环节,更环保。2、拓展了塑料电镀种类,目前市场上塑料电镀主要品种是ABS,工业界一直想开发聚乙烯类材料的电镀,经过几十年的开发,目前还没有很好的办法,本发明可以很好的解决这个问题。

[0114] 抗静电管(板/膜):此表面自覆碳材料可以直接用来做抗静电管(板/膜)。现在的抗静电管(板/膜)是在原材料里加入导电剂后再挤出得到的,此工艺存在的问题主要体现在:1、导电剂主要以炭黑为主,添加与原材料造粒时粉尘较严重;2、添加导电剂后原材料体系力学性能下降;3、挤出过程中物料的流动稳定性不好。采用本发明可以直接以原材料挤出管材在进行表面处理后即可使用,可以克服上述缺点。且表面电阻可达 $10^3 \Omega$,按照一般情况来说,导电性越好,所需添加的导电剂用量越多,对材料的性能影响会越大,采用本发明的材料则不会存在这类问题。采用本方法后,抗静电管(板/膜)价格可以大幅度下降,比较现有的方法,价格可下降10-50%。

[0115] 散热片(膜):此表面覆碳材料可以直接用来做散热材料,在发热源温度在50-90℃时,可使材料温度降低3-30℃。此发明可以控制表面自覆碳层的厚度,而且材料终端产品的厚度可由材料本身决定。如膜根据使用材料的不同可以做到10微米以下,现在的导热膜材料大部分厚度都在10微米以上。

[0116] 此外,本发明的第二方面还涉及制备固体粉末的方法,该固体粉末,和含有该固体粉末的溶液。在一种实施方式中,该固体粉末含有官能化的石墨烯。

[0117] 本发明以聚乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯等直链烯烃为原材料,以氟磺酸或(和)氯磺酸或(和)硫酸/盐酸或(和)硫酸/氢氟酸混合物等超强氧化酸为反应介质。将反应介质加热至60-150℃,恒温5-60分钟后加入原材料,恒温反应1-24小时,将反应产物经过分离后得到水溶液产物,经干燥得到固体粉末。其中有机高分子材料与酸的重量比为:10000:1至1:10000,优选5000:1至1:5000,更优选2000:1至1:2000,更优选1000:1至1:1000,更优选500:1至1:500,更优选100:1至1:100,更优选至50:1至1:50,更优选至10:1至1:100,更优选至1:1至1:90,更优选至1:2至1:80,更优选至1:3至1:70,更优选至1:4至1:50,更优选至1:5至1:40,更优选至1:8至1:30,更优选至1:9至1:25,更优选至1:10至1:15,更优选至1:11至1:13。

[0118] 该产物包括水溶液产物和固体粉末,产品特色:1、最终产物为碳材料,颜色为棕黄或褐色或黑色,材料形态体现为类石墨烯状(薄片)或(和)球状或(和)纤维状等多种类型;2、终端产品带有磺酸基,在PH值为4-6时,水溶液中溶解度可达到20%,且粘度小;3、类石墨烯状产品直径可达100微米;厚度可控(厚度范围从0.5-100纳米),且均一度超过90%;4、球状碳材料具有好的结晶性,球直径从5-100纳米;5、纤维状碳材料直径为1-500纳米,长度为0.005-500微米,且具有较好的结晶性;6、以该产品自成膜,表面电阻可达 10^3 欧姆。

[0119] 实施例

[0120] 本申请的实施例中使用以下原料,其它的原料都是常规的,或者可以从市场上购得:

[0121] 表1

[0122]

原料	来源	性质备注(高分子材料的结晶温度、结晶度)
低密度聚乙烯	燕山石化, LDPE	材料结晶温度 110℃, 结晶度 35-50%
中密度聚乙烯	燕山石化, MDPE	材料结晶温度 127℃, 结晶度 70-80%
高密度聚乙烯	燕山石化, HDPE 5000S	材料结晶温度 136℃, 结晶度 80-90%
聚氯乙烯	齐鲁石化, PVC s1000	玻璃化温度 76℃
发烟硫酸	天津渤海化工集团, 发烟硫酸	浅棕色粘稠发烟液体
氯磺酸	天津渤海化工集团, 氯磺酸	淡黄色的液体
氟磺酸	丹东中和化工厂, 氟磺酸	无色透明液体

[0123] 测试方法

[0124] 有机高分子材料的结晶形态的测量:在本发明中采用透射电镜(TEM)、进行测量。

[0125] 磺酸根基团的含量:在本发明中,磺酸根基团的含量采用元素分析方法测得。

[0126] 实施例1-11是本发明第一方面的实施例

[0127] 实施例1:(使用高密度聚乙烯制备球形碳材料)

[0128] 高密度聚乙烯HDPE 5000S的结晶温度为136℃,结晶度为80-90%。

[0129] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至180℃,然后缓慢降温至130℃,在130℃恒温48小时,然后缓慢冷却至室温,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0130] 将处理后的聚乙烯用醋酸乙烯铀着色,超薄切片后通过透射电镜方法来检测经处理的聚乙烯的结晶,如图1所示。从图1中可以看出,该经处理的聚乙烯的结晶为大小为30-60纳米的球状结晶。

[0131] 以500重量份纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至120℃,加入10重量份经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过

滤后得到7重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质大多为球状物质,碳球大小在30-60纳米,透射电镜显示,该球状物质具有洋葱状结晶,结晶形态较好。如图2所示。经过元素分析发现,该纳米级碳材料中的磺酸根基团的含量为5%。

[0132] 实施例2:(使用高密度聚乙烯制备纤维状碳材料)

[0133] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至200℃,然后在保温125℃的情况下以10cm/s的速度缓慢拉伸,拉伸后的样品在液氮中淬冷,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0134] 通过透射电镜方法来检测经处理的聚乙烯的结晶。如图3所示。从图3中可以看出,该经处理的聚乙烯的结晶为直径为10-30纳米、长度为30-100微米的纤维状结晶。

[0135] 以500重量份数纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至120℃,加入10重量份数经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过滤后得到6重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质大多为纤维状,纤维直径10-30纳米,纤维长度在30-100微米,透射电镜显示,该纤维状物质结晶较完整,如图4、5所示。经过元素分析发现,该纳米级碳材料中的磺酸根基团的含量为3%。

[0136] 实施例3:

[0137] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至200℃,然后缓慢降温至130℃,在127℃恒温1分钟,然后液氮淬冷,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0138] 通过透射电镜方法来检测经处理的聚乙烯的结晶。如图6所示。从图6中可以看出,该经处理的聚乙烯无纳米级结晶。

[0139] 以500重量份纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至120℃,加入10重量份经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过滤后得到0.5重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质主要为无定形碳材料,但没有纳米级碳结晶。

[0140] 在实施例3中,高分子材料中没有很好地形成结晶的情况下,无法获得纳米级碳材料,绝大部分碳微粒被过度氧化或者官能化后,而溶于反应介质中。

[0141] 实施例4:(使用结晶温度110℃,结晶度35-50%的低密度聚乙烯制备球形碳材料)

[0142] 将10重量份低密度聚乙烯LDPE熔融升温至160℃,然后在保温105℃的情况下以10cm/s的速度缓慢拉伸,拉伸后的样品在液氮中淬冷,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0143] 以500重量份数纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至100℃,加入10重量份数经过前处理的低密度聚乙烯,恒温反应10小时,得到的产物经静置、过滤后得到3重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质大多为纤维状,纤维直径10-30纳米,纤维长度在10-80微米,透射电镜显示,该纤维状物质结晶较完整。经过元素分析发现,该纳米级碳材料中的磺酸根基团的含量为8%。

[0144] 实施例5:(使用结晶温度110℃,结晶度35-50%的低密度聚乙烯制备纤维状碳材料)

[0145] 将10重量份低密度聚乙烯LDPE熔融升温至150℃,然后缓慢降温至108℃,在108℃恒温96小时,然后缓慢冷却至室温,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0146] 以500重量份纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至100℃,加入10重量份经过前处理的低密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过

滤后得到4重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质大多为20-40nm的球状物质。经过元素分析发现,该纳米级碳材料中的磺酸根基团的含量为10%。

[0147] 实施例6:(使用无定形聚氯乙烯)

[0148] 本实施例中使用的聚氯乙烯是一种无定形聚合物,其不含有结晶。10重量份的该无定形聚氯乙烯经500重量份氯磺酸在120℃处理后,可得到无定形碳材料5重量份,X射线衍射显示基本上没有结晶形态的碳。

[0149] 实施例7:(使用氟磺酸作为强氧化剂,使用高密度聚乙烯作为有机高分子材料制备球形碳材料)

[0150] 高密度聚乙烯HDPE 5000S的结晶温度为136℃,结晶度为80-90%。

[0151] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至180℃,然后缓慢降温至130℃,在130℃恒温48小时,然后缓慢冷却至室温,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0152] 以500重量份纯度大于98%的氟磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至120℃,加入10重量份经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过滤后得到6.5重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质大多为球状物质,碳球大小在30-60纳米,透射电镜显示,该球状物质具有洋葱状结晶,结晶形态较好。经过元素分析发现,该纳米级碳材料中的磺酸根基团的含量为6%。

[0153] 实施例8:(使用结晶温度为136℃,结晶度为80-90%的高密度聚乙烯HDPE 5000S,在高于结晶温度的温度进行碳化步骤)

[0154] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至180℃,然后缓慢降温至130℃,在130℃恒温48小时,然后缓慢冷却至室温,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0155] 以500重量份纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至140℃,加入10重量份经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过滤后得到8重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质少数为球状物质,碳球大小在10-30纳米,大部分为二维类石墨烯碳材料。

[0156] 与实施例1相比,实施例8的反应温度较高,高于高分子材料的结晶温度。本实施例表明,在高于结晶温度的温度下进行反应,会导致高分子结晶在一定的程度上变为无定形状态,从而导致获得的球状结晶变小,产物中存在大量类石墨烯碳材料。

[0157] 实施例9:(使用结晶温度为136℃,结晶度为80-90%的高密度聚乙烯HDPE 5000S,在高于结晶温度的温度进行碳化步骤)

[0158] 将10重量份高密度聚乙烯HDPE 5000S熔融升温至200℃,然后在保温125℃的情况下以10cm/s的速度缓慢拉伸,拉伸后的样品在液氮中淬冷,将处理后的聚乙烯准备待用。

[0159] 以500重量份数纯度大于98%的氯磺酸为反应介质,在油浴或蒸汽条件下,升温至140℃,加入10重量份数经过前处理的高密度聚乙烯,恒温反应12小时,得到的产物经静置、过滤后得到6重量份粉末固体,固体的X射线衍射表明该物质为碳材料,扫描电镜显示该物质部分为纤维状,纤维直径5-15纳米,纤维长度在5-20微米;还有部分为二维类石墨烯碳材料。

[0160] 与实施例2相比,实施例9的反应温度较高,高于高分子材料的结晶温度。本实施例表明,在高于结晶温度的温度下进行反应,会导致高分子结晶在一定的程度上变为无定形

状态,从而导致获得的结晶尺寸变小,产物中存在类石墨烯碳材料。

[0161] 实施例10:(应用1)

[0162] 将实施例1制备的碳材料2%与草酸亚铁、碳酸锂、磷酸二氢铵共混,球磨后经750℃烧结,所制得的磷酸铁锂材料的放电比容量达160mAh/g。

[0163] 实施例11:(应用2)

[0164] 将5wt%的实施例2制备的碳材料与尼龙66(上海杰事杰新材料股份有限公司)共混挤出,制得混合材料1。与其相比较,将5wt%直径为3-5微米、长度为1-3毫米的短切碳纤维(上海力硕复合材料科技有限公司)与尼龙66共混挤出,制得混合材料2。观察获得的材料的微观形态,并根据国家标准GB/T1447-2005和GB1449-2005分别将以上制得的混合材料和纯的尼龙66进行切割并铣到规定的形状和尺寸,在Instron3369万能试验机上测试拉伸强度、弯曲强度,所得的性能数据比较如下(所有的数据都是测试五组数据的平均值),如表2所示:

[0165] 表2

[0166]

样品	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度(MPa)	微观形态
尼龙66	52.26	117.58	体系均匀
尼龙66+5%实施例2 的碳材料	78.32	172.65	体系均匀
尼龙66+5%短切碳纤 维	58.45	121.96	有浮纤,短切 纤维团聚

[0167] 从以上的数据可以看出,添加实施例2的碳材料的尼龙66的拉伸强度较纯尼龙66材料提升50%,弯曲强度提升47%,而使用现有技术中的微米级短切纤维不能达到本发明的效果。

[0168] 以下是本发明第二方面的实施例

[0169] 实施例12

[0170] 图7是本发明第二方面的方法制备的附碳材料用于电镀铜的实施例。结果证实了以上第二方面所述的优点。

[0171] 实施例13

[0172] 图8是本发明第二方面的方法制备的附碳材料,其可用作抗静电管。

[0173] 实施例14

[0174] 图9和图10分别是本发明第二方面的方法制备的片状官能化石墨烯的透射电镜图像,其表明了本发明第二方面的方法制备的官能化石墨烯粉末的以上第二方面所述的优点。

[0175] 实施例15

[0176] 图11是本发明第二方面的方法制备的球状官能化石墨烯的透射电镜图像,其也表明了本发明第二方面的方法制备的官能化石墨烯粉末的以上第二方面所述的优点。

[0177] 实施例16

[0178] 图12是本发明第二方面的方法制备的纤维状官能化石墨烯的透射电镜图像,其也表明了本发明第二方面的方法制备的官能化石墨烯粉末的以上第二方面所述的优点。

[0179] 以上所述仅是本发明的示范性实施方式,而非用于限制本发明的保护范围,本发明的保护范围由所附的权利要求确定。

[0180] 本申请要求于2014年6月4日递交的中国专利申请第201410244717.0号的优先权,在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一部分。

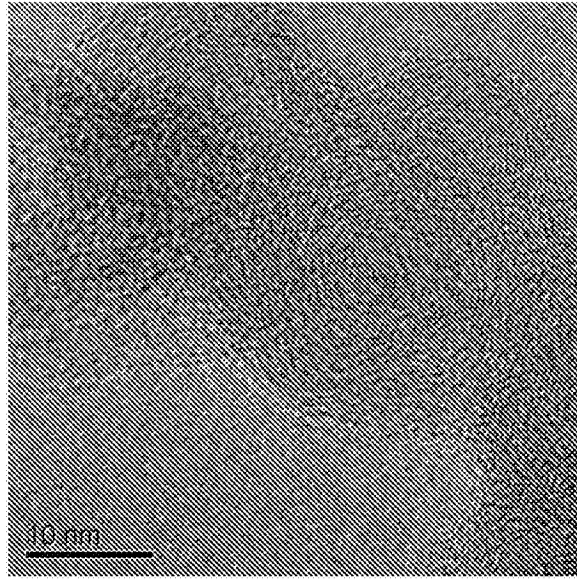


图1

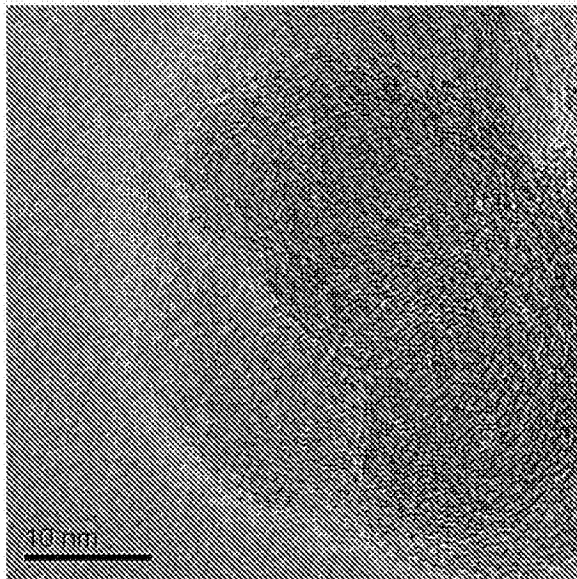


图2

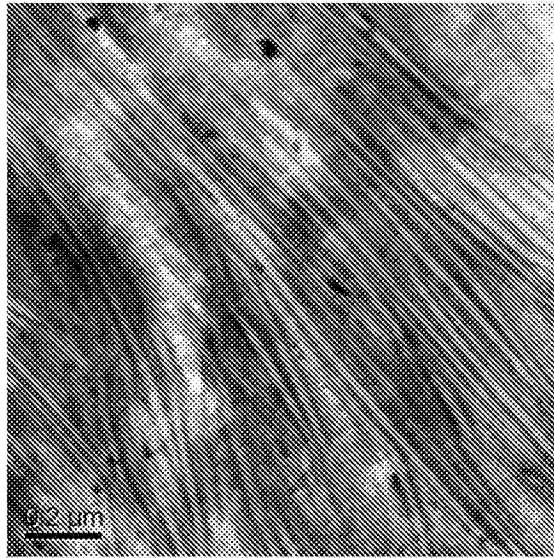


图3

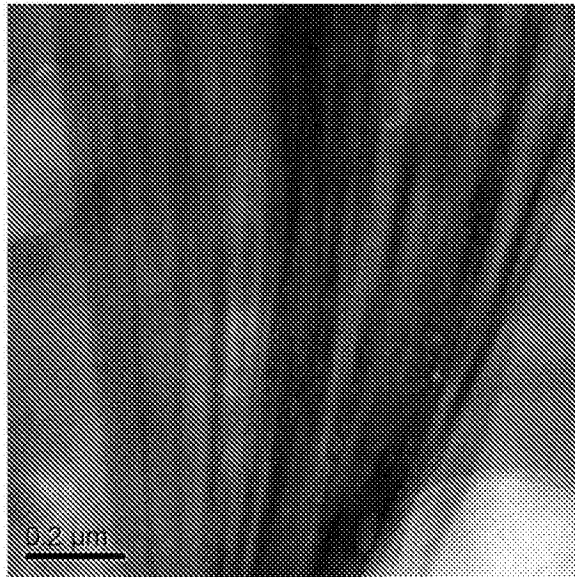


图4

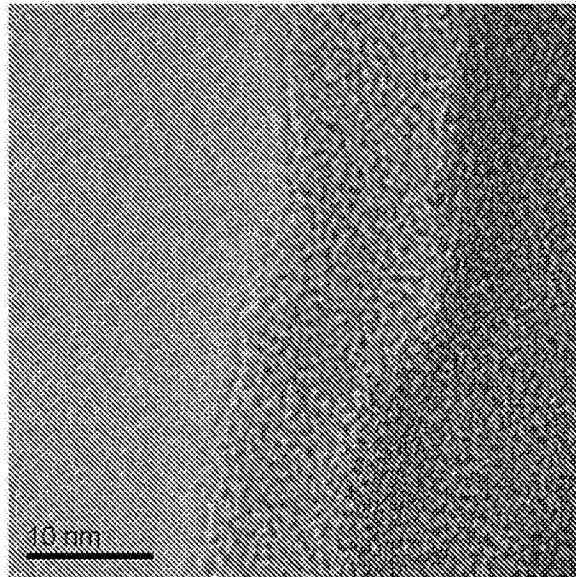


图5

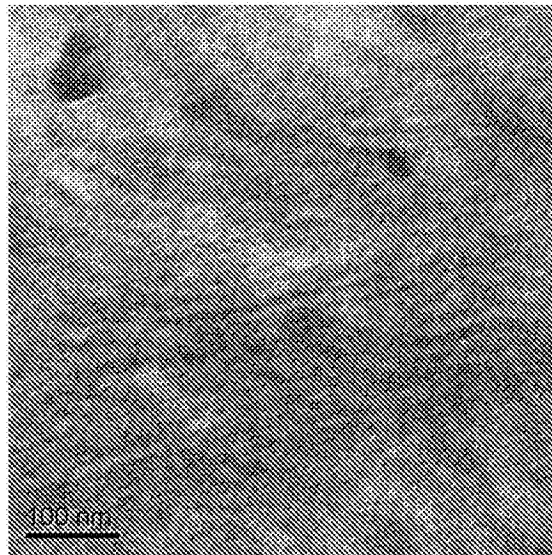


图6

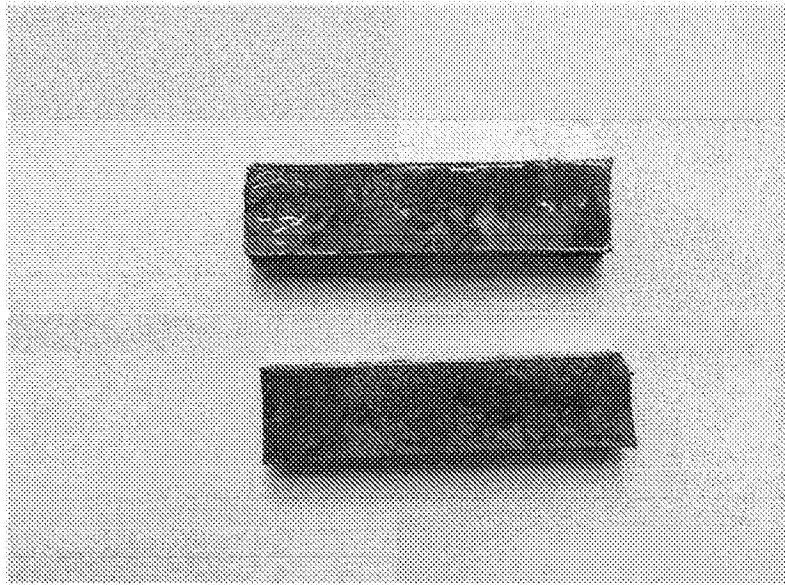


图7

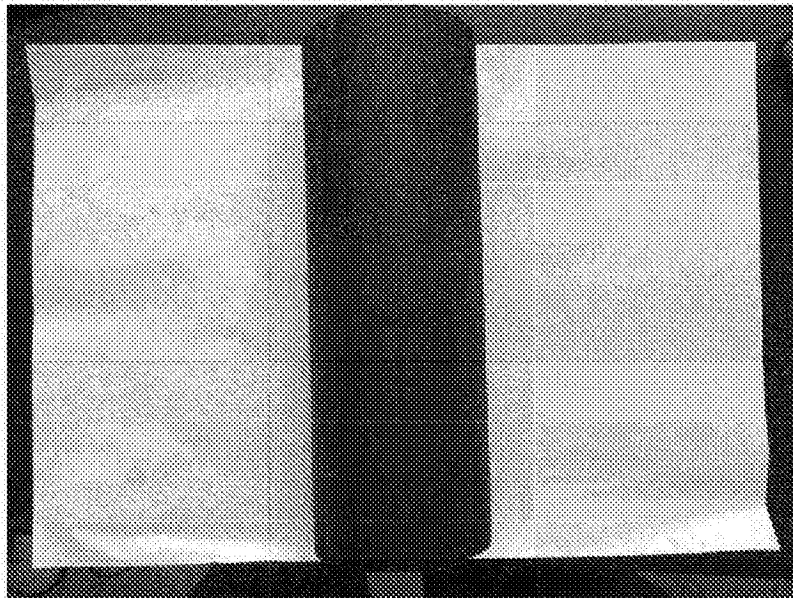


图8

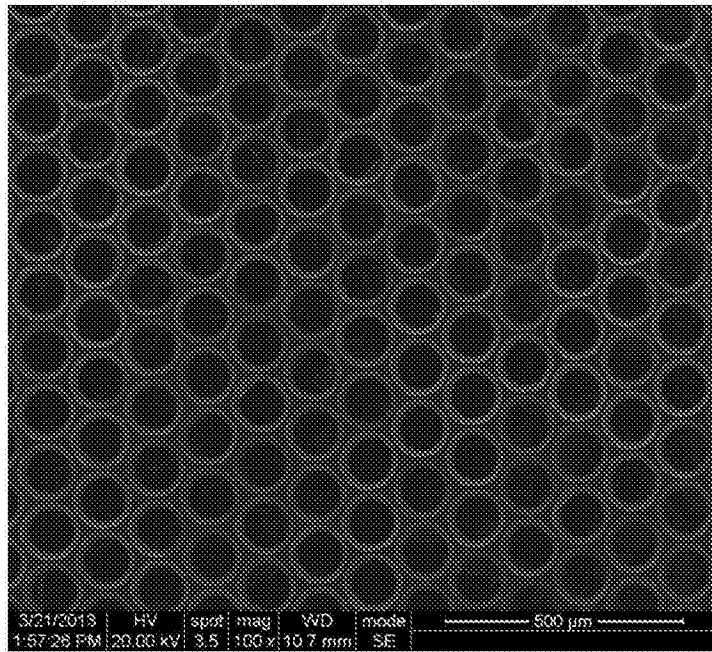


图9

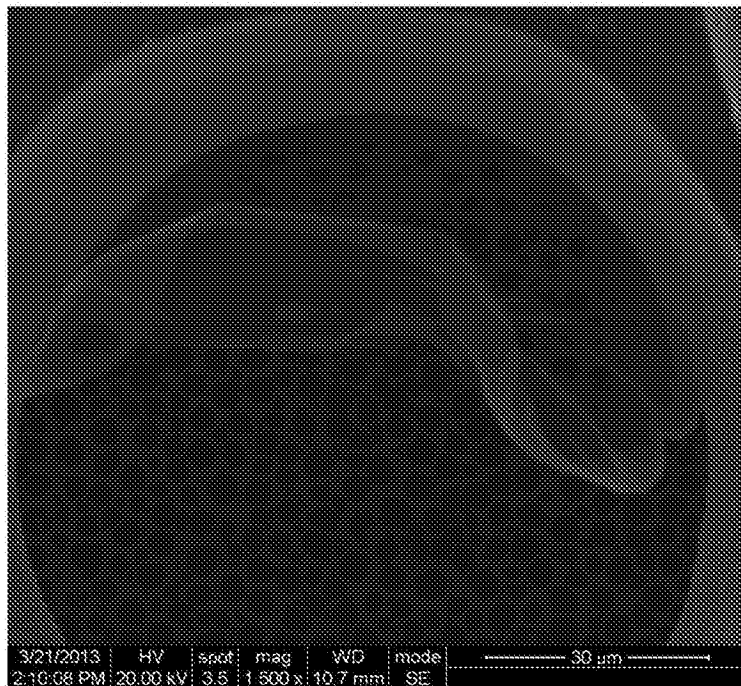


图10

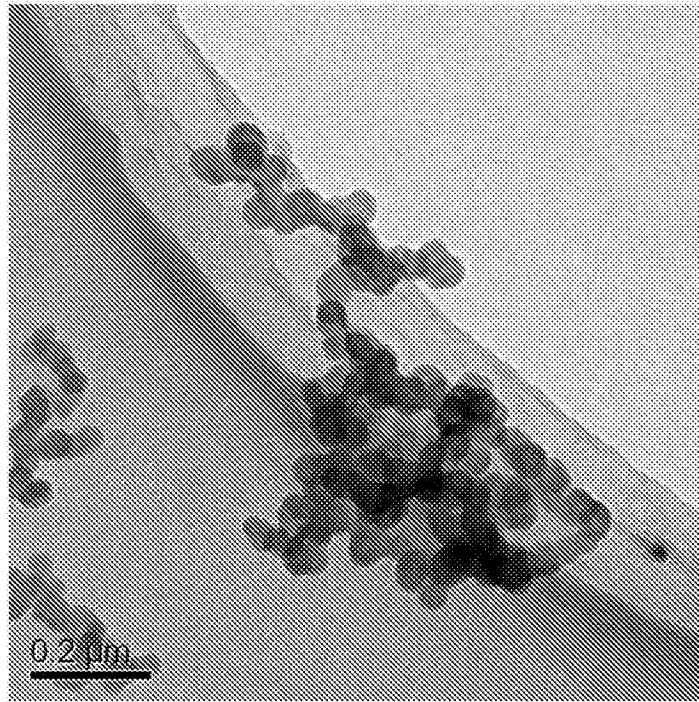


图11

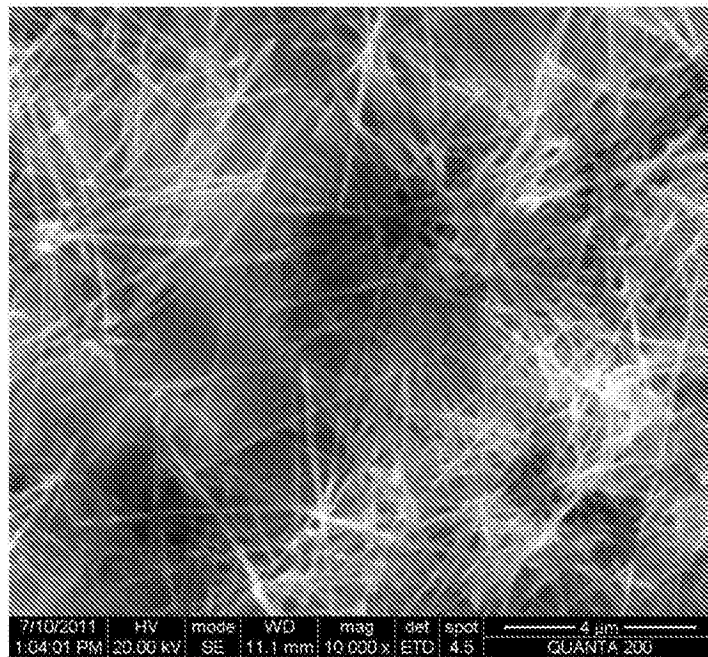


图12