



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111422857 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010039284.0

B01J 21/18(2006.01)

(22)申请日 2020.01.14

B01J 23/26(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

(71)申请人 昂星新型碳材料常州有限公司

地址 213000 江苏省常州市金坛区薛埠镇
百花东路162号

(72)发明人 宋东成 陈武峰 陈建慧 盛圆圆
徐晴川 张晓平

(74)专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 刘兰

(51)Int.Cl.

C01B 32/19(2017.01)

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

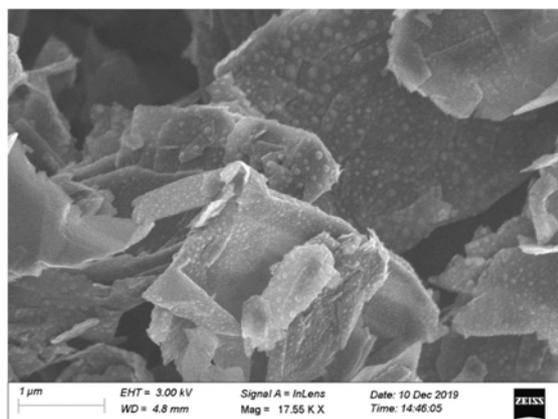
权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

石墨烯纳米气泡材料及其制备方法和应用、
吸附剂、催化剂、光学材料、储能材料

(57)摘要

本发明提供了一种石墨烯纳米气泡材料及其制备方法和应用、吸附剂、催化剂、光学材料、储能材料。所述石墨烯纳米气泡材料的制备方法包括以下步骤:(a)将石墨原料与氧化性酸加热反应;(b)步骤(a)反应所得产物与插层剂加热反应;(c)步骤(b)所得产物与膨胀剂加热反应,反应后固液分离,得石墨烯纳米气泡材料;(d)对石墨烯纳米气泡材料进行机械力处理,得到石墨烯纳米气泡材料。该方法工艺科学,简单易行,无需昂贵的设备和贵金属作为反应条件,所得石墨烯纳米气泡材料的产率较高,气泡尺寸较大,直径在100-300nm之间,且为封闭式的气泡,制备过程易于控制,原料来源广泛,制备成本低于1.5g/元,适合批量化生产。



1. 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (a) 将石墨原料与氧化性酸加热反应;
 - (b) 步骤(a)反应所得产物与插层剂加热反应;
 - (c) 步骤(b)所得产物与膨胀剂加热反应,反应后固液分离,得石墨纳米气泡材料;
 - (d) 对石墨纳米气泡材料进行机械力处理,得到石墨烯纳米气泡材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,石墨原料包括鳞片石墨、可膨胀石墨或膨胀石墨中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,氧化性酸包括浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、次氯酸或高锰酸中的至少一种;
优选地,插层剂包括 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 O_3 、 CrO_3 或 K_2FeO_4 中的至少一种;
优选地,膨胀剂包括 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 NH_4HCO_3 或 NH_4NO_3 中的至少一种;
优选地,插层剂和膨胀剂不同。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,石墨原料、氧化性酸、插层剂和膨胀剂的质量比为1:(18-108):(0.1-1):(5-60),优选为1:(45-55):(0.2-0.8):(5-20),进一步优选为1:50:0.5:10。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,加热反应温度为0-50℃,反应时间为10min-4h;
优选地,步骤(b)中,加热反应温度为0-60℃,反应时间为30min-10h;
优选地,步骤(c)中,加热反应温度为0-40℃,反应时间为1min-1h。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在固液分离后,还依次包括洗涤和干燥的步骤,然后得到石墨纳米气泡材料;
优选地,干燥温度为30-120℃,干燥时间为3-12h。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的制备方法,其特征在于,机械力处理的方式包括超声法、球磨法、高剪切乳化分散法、高压均质法、气流粉碎法、超重力旋转法、超临界流体法或微流化法中的至少一种。
8. 采用权利要求1-7任一项所述的制备方法得到的石墨烯纳米气泡材料。
9. 权利要求8所述的石墨烯纳米气泡材料在制备吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料中的应用。
10. 一种吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料,其特征在于,包括权利要求8所述的石墨烯纳米气泡材料。

石墨烯纳米气泡材料及其制备方法和应用、吸附剂、催化剂、 光学材料、储能材料

技术领域

[0001] 本发明涉及无机材料领域,具体而言,涉及一种石墨烯纳米气泡材料及其制备方法和应用、吸附剂、催化剂、光学材料、储能材料。

背景技术

[0002] 气泡是日常生活中一个很普遍的现象,对于肉眼可见的气泡,其形成及性质不管是实验还是理论已相当成熟,而那些肉眼不可见的气泡,甚至是纳米级气泡的研究就相对欠缺。随着科技发展,上个世纪80年代提出纳米气泡概念。之后很多研究者对纳米气泡进行研究,也有一些突破性成果。

[0003] 2004年石墨烯材料问世,自此以后,石墨烯以其独特的结构和性质引起广泛重视。研究者在研究2D材料的覆盖时发现单层或者多层石墨烯可以束缚一些气体分子形成凸起状,称之为石墨烯纳米气泡。

[0004] 石墨烯纳米气泡的制备方法有高温质子轰击、机械剥离覆盖、高温解离后冷却、电化学等。目前有关石墨烯纳米气泡的文章和专利不多,且其形成的机制和材料性质的变化在进一步研究中,研究者发现一些奇特的现象,在石墨烯覆盖下的纳米气泡可以移动传输物质,纳米气泡内部有高达数Gpa的压力,还被认为在非线性光学材料领域有潜在应用价值。

[0005] 2010年加州大学伯克利分校的M.F.Crommie课题组在铂表面高温生长石墨烯时采用冷却方式得到石墨烯纳米气泡(尺寸大于3nm),此制备方法条件苛刻,需要依靠昂贵的金属,且对仪器和设备要求高,制备的气泡尺寸较小。2016年E.Khestanova等人采取将石墨烯转移到层状材料表面,控制好条件会产生气泡结构,但此种方法制备的气泡产率不高,且步骤多、难以控制。

[0006] 中国专利(CN201910302265.X)公开了一种制备石墨烯气泡材料的方法,该方法使用胶带解理石墨,贴在氧等离子体处理的基体表面,通过热处理、液氮低温冷却在基底上得到石墨烯气泡。此方法需要使用昂贵仪器,且难以批量化生产以供研究者进一步研究其性质。

[0007] 2012年陈成猛教授在文章“Macroporous ‘bubble’ graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors”中提出模板诱导法制备大孔“气泡”石墨烯薄膜,此方法制备的泡状石墨烯薄膜的气泡为开启状态,而非封闭状态。同样的,中国专利(CN104627995B)公开了一种泡状石墨烯材料及其制备方法,该方法将草酸与氧化石墨烯分散液按照比例溶解,经过干燥后在保护气体氛围下400-1000℃高温处理,最后100-200℃下经过水合肼蒸汽还原得到泡状石墨烯材料。

[0008] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0009] 本发明的第一目的在于提供一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,该方法工艺科学,简单易行,无需昂贵的设备和贵金属作为反应条件,所得石墨烯纳米气泡材料的产率较高,气泡尺寸较大,直径在100-300nm之间,且为封闭式的气泡,制备过程易于控制,原料来源广泛,制备成本低于1.5g/元,适合批量化生产。

[0010] 本发明的第二目的在于提供一种采用上述制备方法得到的石墨烯纳米气泡材料。

[0011] 本发明的第三目的在于提供一种石墨烯纳米气泡材料的应用。

[0012] 本发明的第四目的在于提供一种吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料。

[0013] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0014] 第一方面,本发明提供了一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (a) 将石墨原料与氧化性酸加热反应;

[0016] (b) 步骤(a)反应所得产物与插层剂加热反应;

[0017] (c) 步骤(b)所得产物与膨胀剂加热反应,反应后固液分离,得石墨纳米气泡材料;

[0018] (d) 对石墨纳米气泡材料进行机械力处理,得到石墨烯纳米气泡材料。

[0019] 作为进一步优选的技术方案,石墨原料包括鳞片石墨、可膨胀石墨或膨胀石墨中的至少一种。

[0020] 作为进一步优选的技术方案,氧化性酸包括浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、次氯酸或高锰酸中的至少一种;

[0021] 优选地,插层剂包括 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 O_3 、 CrO_3 或 K_2FeO_4 中的至少一种;

[0022] 优选地,膨胀剂包括 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 NH_4HCO_3 或 NH_4NO_3 中的至少一种;

[0023] 优选地,插层剂和膨胀剂不同。

[0024] 作为进一步优选的技术方案,石墨原料、氧化性酸、插层剂和膨胀剂的质量比为1:(18-108):(0.1-1):(5-60),优选为1:(45-55):(0.2-0.8):(5-20),进一步优选为1:50:0.5:10。

[0025] 作为进一步优选的技术方案,步骤(a)中,加热反应温度为0-50℃,反应时间为10min-4h;

[0026] 优选地,步骤(b)中,加热反应温度为0-60℃,反应时间为30min-10h;

[0027] 优选地,步骤(c)中,加热反应温度为0-40℃,反应时间为1min-1h。

[0028] 作为进一步优选的技术方案,在固液分离后,还依次包括洗涤和干燥的步骤,然后得到石墨纳米气泡材料;

[0029] 优选地,干燥温度为30-120℃,干燥时间为3-12h。

[0030] 作为进一步优选的技术方案,机械力处理的方式包括超声法、球磨法、高剪切乳化分散法、高压均质法、气流粉碎法、超重力旋转法、超临界流体法或微流化法中的至少一种。

[0031] 第二方面,本发明提供了一种采用上述制备方法得到的石墨烯纳米气泡材料。

[0032] 第三方面,本发明提供了一种上述石墨烯纳米气泡材料在制备吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料中的应用。

[0033] 第四方面,本发明提供了一种吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料,包括上述石

墨烯纳米气泡材料。

[0034] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0035] 本发明提供的石墨烯纳米气泡材料的制备方法将石墨原料依次与氧化性酸、插层剂和膨胀剂加热反应,石墨原料依次与氧化性酸和插层剂反应,氧化性酸首先对石墨原料进行插层,然后插层剂在氧化性酸体系中实现氧化插层的效果,石墨原料的层间距被打开;再与膨胀剂反应,在反应体系中会产生气体,这些气体会有一部分进入到被打开的石墨原料的层间距中并被石墨材料束缚,同时随着石墨原料的膨胀,被束缚的气体形成气泡,经固液分离后得到石墨纳米气泡材料,再对石墨纳米气泡材料进行机械力处理,使得石墨纳米气泡材料转化为石墨烯纳米气泡材料。

[0036] 该方法工艺科学,简单易行,只需加热反应即可形成所需气泡,无需昂贵的设备和贵金属作为反应条件,所得石墨烯纳米气泡材料的产率较高,气泡尺寸较大,直径在100-300nm之间,且为封闭式的气泡,制备过程易于控制,原料来源广泛,制备成本低于1.5g/元,适合批量化生产。

附图说明

[0037] 图1为实施例1所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0038] 图2为实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的SEM图;

[0039] 图3为实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的Raman光谱图;

[0040] 图4为实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的XRD图;

[0041] 图5为实施例4所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0042] 图6a为实施例5所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0043] 图6b为实施例6所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0044] 图6c为实施例7所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0045] 图6d为实施例8所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0046] 图7a为实施例9所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0047] 图7b为实施例10所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0048] 图7c为实施例11所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0049] 图8a为实施例12所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0050] 图8b为实施例13所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0051] 图8c为实施例14所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0052] 图9a为实施例15所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0053] 图9b为实施例16所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图;

[0054] 图9c为实施例17所得中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图。

具体实施方式

[0055] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

[0056] 根据本发明的一个方面,在至少一个实施例中提供了一种石墨烯纳米气泡材料的

制备方法,包括以下步骤:

[0057] (a) 将石墨原料与氧化性酸加热反应;

[0058] (b) 步骤(a)反应所得产物与插层剂加热反应;

[0059] (c) 步骤(b)所得产物与膨胀剂加热反应,反应后固液分离,得石墨纳米气泡材料;

[0060] (d) 对石墨纳米气泡材料进行机械力处理,得到石墨烯纳米气泡材料。

[0061] 上述制备方法将石墨原料依次与氧化性酸、插层剂和膨胀剂加热反应,石墨原料依次与氧化性酸和插层剂反应,氧化性酸首先对石墨原料进行插层,然后插层剂在氧化性酸体系中实现氧化插层的效果,石墨原料的层间距被打开;再与膨胀剂反应,在反应体系中会产生气体,这些气体会有一部分进入到被打开的石墨原料的层间距中并被石墨材料束缚,同时随着石墨原料的膨胀,被束缚的气体形成气泡,经固液分离后得到石墨纳米气泡材料,再对石墨纳米气泡材料进行机械力处理,使得石墨纳米气泡材料转化为石墨烯纳米气泡材料。

[0062] 该方法工艺科学,简单易行,只需加热反应即可形成所需气泡,无需昂贵的设备和贵金属作为反应条件,所得石墨烯纳米气泡材料的产率较高,气泡尺寸较大,直径在100-300nm之间,且为封闭式的气泡,制备过程易于控制,原料来源广泛,制备成本低于1.5g/元,适合批量化生产。

[0063] 需要说明的是:

[0064] 上述“石墨原料”石墨原料是指自然界形成的天然石墨或对天然石墨进行化学反应处理得到的石墨衍生物。

[0065] 上述“氧化性酸”是指酸中除了氢、氧元素之外的中心元素在化学反应中表现出强氧化性。

[0066] 上述“插层剂”是指能够侵入石墨原料层间,并在层间与碳原子键合,形成一种并不破坏石墨层状结构的化合物的物质。

[0067] 上述“膨胀剂”是指一种可以通过理化反应引起体积膨胀的材料。

[0068] 上述“机械力处理”是指在机械力的作用下对石墨纳米气泡材料进行的处理,机械力也可称为外力,是外部对物体施加的力。

[0069] 在一种优选的实施方式中,石墨原料包括鳞片石墨、可膨胀石墨或膨胀石墨中的至少一种。石墨原料包括但不限于鳞片石墨,可膨胀石墨,膨胀石墨,鳞片石墨和可膨胀石墨的组合,可膨胀石墨和膨胀石墨的组合,鳞片石墨和膨胀石墨的组合,或鳞片石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨的组合等。鳞片石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨的来源广泛,价格低廉,能进一步降低石墨烯纳米气泡材料的制备成本。

[0070] 优选地,氧化性酸包括浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、次氯酸或高锰酸中的至少一种。氧化性酸包括但不限于浓硫酸,浓硝酸,高氯酸,次氯酸,高锰酸,浓硫酸和浓硝酸的组合,高氯酸和次氯酸的组合,次氯酸和高锰酸的组合,浓硫酸、浓硝酸和高氯酸的组合,或高氯酸、次氯酸和高锰酸的组合等。以上各种氧化性酸的氧化性较强,易于对石墨原料进行插层,有利于降低反应难度,从而降低反应温度,节约能源。

[0071] 上述“浓硫酸”是指 H_2SO_4 质量分数大于或等于70%的硫酸溶液。上述“浓硝酸”是指 HNO_3 质量分数为65%-85%的硝酸溶液。

[0072] 优选地,插层剂包括 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 O_3 、 CrO_3 或 K_2FeO_4 中的至少一

种。插层剂包括但不限于 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 O_3 、 CrO_3 、 K_2FeO_4 、 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2O_2 的组合， $KMnO_4$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 的组合， O_3 和 CrO_3 的组合， CrO_3 和 K_2FeO_4 的组合， $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 和 $KMnO_4$ 的组合，或 O_3 、 CrO_3 和 K_2FeO_4 的组合等。以上各插层剂与氧化性酸的配合效果更好，能使得石墨原料的层间距基本被全部打开，从而增加后续进入石墨原料层间的气泡量。

[0073] 优选地，膨胀剂包括 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 NH_4HCO_3 或 NH_4NO_3 中的至少一种。膨胀剂包括但不限于 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2C_2O_4$ 和 H_2O_2 的组合， $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 $H_2C_2O_4$ 的组合， NH_4HCO_3 和 NH_4NO_3 的组合， $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 的组合，或 $H_2C_2O_4$ 、 NH_4HCO_3 和 NH_4NO_3 的组合等。当选用以上膨胀剂时，石墨原料和气泡的膨胀更加容易，所形成气泡的直径更大。

[0074] 优选地，插层剂和膨胀剂不同。

[0075] 优选地，石墨原料、氧化性酸、插层剂和膨胀剂的质量比为1：(18-108)：(0.1-1)：(5-60)，优选为1：(45-55)：(0.2-0.8)：(5-20)，进一步优选为1：50：0.5：10。上述质量比典型但非限制性的为1：18：0.1：5、1：50：0.1：5、1：108：0.1：5、1：18：0.5：5、1：50：0.5：5、1：108：0.5：5、1：18：1：5、1：50：1：5、1：108：1：5、1：18：0.1：30或1：50：0.1：60等。经试验验证，当石墨原料、氧化性酸、插层剂和膨胀剂的质量比在以上范围内时，石墨的层间被打开，插层剂和膨胀剂进行层间反应，合理控制好温度、时间和物料比例即可得到石墨纳米气泡材料。

[0076] 在一种优选的实施方式中，步骤(a)中，加热反应温度为0-50℃，反应时间为10min-4h。上述反应温度典型但非限制性的为0、5、10、15、20、25、30、35、40、45或50℃，反应时间典型但非限制性的为10min、30min、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h或4h。

[0077] 优选地，步骤(b)中，加热反应温度为0-60℃，反应时间为30min-10h。上述反应温度典型但非限制性的为0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55或60℃，反应时间典型但非限制性的为30min、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h。

[0078] 优选地，步骤(c)中，加热反应温度为0-40℃，反应时间为1min-1h。上述反应温度典型但非限制性的为0、5、10、15、20、25、30、35或40℃，反应时间典型但非限制性的为1min、10min、20min、30min、40min、50min或1h。

[0079] 在一种优选的实施方式中，在固液分离后，还依次包括洗涤和干燥的步骤，然后得到石墨纳米气泡材料。

[0080] 优选地，干燥温度为30-120℃，干燥时间为3-12h。上述干燥温度典型但非限制性的为30、40、50、60、70、80、90、100、110或120℃，干燥时间典型但非限制性的为3、4、5、6、7、8、9、10、11或12h。

[0081] 在一种优选的实施方式中，机械力处理的方式包括超声法、球磨法、高剪切乳化分散法、高压均质法、气流粉碎法、超重力旋转法、超临界流体法或微流化法中的至少一种。机械力处理的方式包括但不限于超声法，球磨法，高剪切乳化分散法，高压均质法，气流粉碎法，超重力旋转法，超临界流体法，微流化法，超声法和球磨法的组合，高剪切乳化分散法和高压均质法的组合，气流粉碎法和超重力旋转法的组合，超临界流体法和微流化法的组合，超声法、球磨法和高剪切乳化分散法的组合，高压均质法、气流粉碎法和超重力旋转法的组合，或超重力旋转法、超临界流体法和微流化法的组合等。

[0082] 上述“超声法”是指利用超声作用的处理方式。

- [0083] 上述“球磨法”是指利用球磨机进行的处理方式。
- [0084] 上述“高剪切乳化分散法”是指利用高剪切乳化分散机进行的处理方式。
- [0085] 上述“高压均质法”是指利用高压均质机进行的处理方式。
- [0086] 上述“气流粉碎法”是指利用气流粉碎作用的处理方式。
- [0087] 上述“超重力旋转法”是指利用超重力旋转床进行的处理方式。
- [0088] 上述“超临界流体法”是指利用超临界流体的作用的处理方式。
- [0089] 上述“微流化法”是指利用微流化器进行的处理方式。
- [0090] 需要说明的是：
- [0091] 气泡的尺寸大小从电镜图中所得，通过选取100个气泡大小进行统计平均值得到气泡尺寸大小。
- [0092] 气泡是否为封闭式气泡是通过电镜的高能电子束在高倍聚焦时聚集到某一气泡范围，如果气泡慢慢破裂，露出底部石墨，其他区域正常，则为封闭式气泡，否则为非封闭式气泡。
- [0093] 根据本发明的另一方面，提供了一种采用上述制备方法得到的石墨烯纳米气泡材料。该石墨烯纳米气泡材料采用上述方法制备得到，气泡尺寸大且为封闭式气泡，成本低廉。
- [0094] 根据本发明的另一方面，提供了一种上述石墨烯纳米气泡材料在制备吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料中的应用。将上述石墨烯纳米气泡材料应用于制备吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料中，能显著降低以上各材料的制备成本，同时提高其吸附、催化、光学或储能效果。
- [0095] 根据本发明的另一方面，提供了一种吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料，包括上述石墨烯纳米气泡材料。上述吸附剂、催化剂、光学材料或储能材料包括上述石墨烯纳米气泡材料，因而至少具有成本低廉，吸附、催化、光学或储能效果好的优点。
- [0096] 需要说明的是：
- [0097] 上述“吸附剂”是指能够有效地从气体或液体中吸附其中某些成分的物质。
- [0098] 上述“催化剂”是指在化学反应里能改变反应物化学反应速率(提高或降低)而不改变化学平衡，且本身的质量和化学性质在化学反应前后都没有发生改变的物质。
- [0099] 上述“光学材料”是用于光学实验和光学仪器中的具有一定光学性质和功能的材料的统称。
- [0100] 上述“储能材料”是指利用物质发生物理或化学变化来储存能量的功能性材料，它所储存的能量可以是电能、机械能、化学能和热能，也可以是其他形式的能量；储电、储热、储氢、太阳能电池等所用到的材料广义上都属于储能材料，例如锂离子电池材料、钠离子电池材料、水系电池材料或全钒液流电池材料等。下面结合实施例和对比例对本发明做进一步详细的说明。
- [0101] 实施例1
- [0102] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法，包括以下步骤：
- [0103] S1、称取1kg鳞片石墨，加入20kg浓硫酸(98wt%)和10kg浓硝酸(67wt%)，调整水浴锅温度在25℃，磁力搅拌30min得到悬浊液；
- [0104] S2、将100g $K_2Cr_2O_7$ 加入到第一步反应所得悬浊液中，调整水浴锅温度在30℃，继

续搅拌反应1h;

[0105] S3、将5kg过硫酸铵加入到第二步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在10℃,反应5min;

[0106] S4、反应结束后,使用玻璃纤维膜进行抽滤洗涤,直至抽滤液为中性为止,滤饼在60℃烘箱中烘干处理8h即可得到石墨纳米气泡材料;

[0107] S5、将500g石墨纳米气泡材料和1kg PVP加入到15L水中得到分散液,使用工业级超声波设备(3000W)中超声处理4h,在离心机中将上述分散液以6000rpm离心30min,去掉沉淀,上层液中即可得到石墨烯纳米气泡材料分散液,将分散液使用0.22μm滤膜过滤,使用水多次洗涤,最后在80℃真空干燥10h即可得到石墨烯纳米气泡材料。

[0108] 图1显示的是实施例1得到的中间产物石墨纳米气泡材料的SEM图,可以看出,石墨表面含有大量的气泡。

[0109] 图2显示的是实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的SEM图,从图中可以看出石墨烯片上仍有气泡的存在,说明石墨烯纳米气泡材料的形成。

[0110] 图3显示的是实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的Raman光谱图,可以看出,其中 1350cm^{-1} 对应的是D峰, 1580cm^{-1} 对应的是G峰, 2728cm^{-1} 对应的是2D峰, $I_D/I_G=0.12$,且2D峰型对称,证明所制备的石墨烯纳米气泡材料缺陷少。

[0111] 图4显示的是实施例1得到的石墨烯纳米气泡材料的XRD图,从图中可以看出, $2\theta=26.30^\circ$,此过程表面石墨的结构未被破坏。

[0112] 实施例2

[0113] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0114] S1、称取100g可膨胀石墨,加入1kg浓硫酸(98wt%)和8kg高氯酸,调整水浴锅温度在25℃,磁力搅拌30min得到悬浊液;

[0115] S2、将4g KMnO_4 和16g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加入到第一步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在30℃,继续搅拌反应1h;

[0116] S3、将8kg过硫酸铵加入到第二步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在10℃,反应5min;

[0117] S4、反应结束后,使用玻璃纤维膜进行抽滤洗涤,直至抽滤液为中性为止,滤饼在60℃烘箱中烘干处理8h即可得到石墨纳米气泡材料;

[0118] S5、将10g石墨纳米气泡材料和200g的碳酸氢钠作为球磨的原料和助剂,将600g乙醇加入到行星式球磨机中,装填2kg氧化锆研磨球,其中大球:中球:小球的质量比为3:4:3,使分散液的体积在1/3的高度。设定转速为240rpm,球磨时间为6h。球磨结束后取出分散液,使用0.22μm滤膜进行压滤洗涤直至洗涤液为中性,滤饼再分散于水中冷冻干燥12h即得石墨烯纳米气泡材料。

[0119] 实施例3

[0120] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0121] S1、称取10g可膨胀石墨,加入200g浓硫酸(98wt%)和50g高氯酸,调整水浴锅温度在25℃,磁力搅拌30min得到悬浊液;

[0122] S2、将2g KClO_3 加入到第一步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在30℃,继续搅拌反应1h;

[0123] S3、将80g H₂O₂ (20%) 加入到第二步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在10℃,反应5min;

[0124] S4、反应结束后,使用玻璃纤维膜进行抽滤洗涤,直至抽滤液为中性为止,滤饼在60℃烘箱中烘干处理8h即可得到石墨纳米气泡材料;

[0125] S5、将5g石墨纳米气泡材料加入到100g NMP中得到分散液,使用超声波细胞粉碎机(900W)中超声处理1h,在离心机中将上述分散液以6000rpm离心30min,去掉沉淀,上层液中即可得到石墨烯纳米气泡材料分散液,将分散液使用0.22μm滤膜过滤,使用乙醇和水多次洗涤,最后在80℃干燥10h即可得到石墨烯纳米气泡材料。

[0126] 实施例4

[0127] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0128] S1、称取100g鳞片石墨,加入2kg浓硫酸(98wt%),调整水浴锅温度在15℃,磁力搅拌1h得到悬浊液;

[0129] S2、将20g高铁酸钾加入到第一步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在50℃,继续搅拌反应3h;

[0130] S3、将1kg过硫酸铵加入到第二步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在20℃,反应3min;

[0131] S4、反应结束后,使用玻璃纤维膜进行抽滤洗涤,直至抽滤液为中性为止,滤饼在100℃烘箱中烘干处理6h即可得到石墨纳米气泡材料;

[0132] S5、将50g石墨纳米气泡材料加入到100g NMP中得到分散液,在高剪切乳化分散机中6000rpm剪切搅拌30min,在离心机中将上述分散液以6000rpm离心30min,去掉沉淀,上层液中即可得到石墨烯纳米气泡材料分散液,将分散液使用0.22μm滤膜过滤,使用乙醇和水多次洗涤,最后在80℃干燥10h即可得到石墨烯纳米气泡材料。

[0133] 实施例5

[0134] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例4不同的是,本实施例中浓硫酸的质量为11kg,高铁酸钾的质量为5g,过硫酸铵的质量为400g,其余均与实施例4相同。

[0135] 本实施例中各原料的质量比不在本发明优选范围内。

[0136] 实施例6-8

[0137] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例4不同的是,实施例6-8中,步骤S1中的反应温度分别为0、50和55℃,反应时间分别为4h、10min和5min,其余均与实施例4相同。

[0138] 实施例8中步骤S1中的反应温度和反应时间不在本发明优选范围内。

[0139] 从图5、图6a-图6d可以看出,实施例4的效果优于实施例5-8,且实施例6和7的实验结果优于实施例8的实验结果。

[0140] 实施例9-11

[0141] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例4不同的是,实施例9-11中,步骤S2中的反应温度分别为0、60和65℃,反应时间分别为10h、30min和20min,其余均与实施例4相同。

[0142] 实施例11中步骤S2中的反应温度和反应时间不在本发明优选范围内。

[0143] 从图5、图7a-图7c可以看出,实施例4的气泡多、片层厚,实施例9的气泡一般、片层

厚,实施例10的气泡很少、片层厚,实施例11的气泡很少、片层薄,可见实施例4的效果优于实施例9-11,且实施例9和10的实验结果优于实施例11的实验结果。

[0144] 实施例12-14

[0145] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例4不同的是,实施例12-14中,步骤S3中的反应温度分别为0、40和-5℃,反应时间分别为1h、1min和3h,其余均与实施例4相同。

[0146] 实施例14中步骤S3中的反应温度和反应时间不在本发明优选范围内。

[0147] 从图5、图8a-图8c可以看出,实施例4的气泡多、片层厚,实施例12的气泡少、片层厚,实施例13的气泡一般、片层稍薄,实施例14的气泡很少、片层厚,可见实施例4的效果优于实施例12-14,且实施例12和13的实验结果优于实施例14的实验结果。

[0148] 实施例15-17

[0149] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例4不同的是,实施例15-17中,步骤S4中的干燥温度分别为30、120和28℃,反应时间分别为12h、3h和24h,其余均与实施例4相同。

[0150] 实施例17中步骤S4中的干燥温度和干燥时间不在本发明优选范围内。

[0151] 从图5、图9a-图9c可以看出,实施例4的气泡多、片层厚,实施例15的气泡很少、片层厚,实施例16的气泡少、片层厚,实施例17的气泡特别少,可见实施例4的效果优于实施例15-17,且实施例15和16的实验结果优于实施例17的实验结果。

[0152] 对比例1

[0153] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例1不同的是,本对比例中不包括步骤S1,在步骤S2中直接将1kg鳞片石墨与100g $K_2Cr_2O_7$ 混合,调整水浴锅温度在30℃,继续搅拌反应1h,其余步骤均与实施例1相同。

[0154] 对比例2

[0155] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例1不同的是,本对比例中不包括步骤S2,在步骤S3中5kg过硫酸铵加入到第一步反应所得悬浊液中,调整水浴锅温度在10℃,反应5min,其余步骤均与实施例1相同。

[0156] 对比例3

[0157] 一种石墨烯纳米气泡材料的制备方法,与实施例1不同的是,本对比例中,将步骤S1-S3替换为:1kg鳞片石墨、20kg浓硫酸(98wt%)、10kg浓硝酸(67wt%)、100g $K_2Cr_2O_7$ 和5kg过硫酸铵共同混合,然后于25℃搅拌反应1h,步骤S4和S5与实施例1相同。

[0158] 同样将对比例1-3所得中间产物在电镜下进行观察,结果发现:对比例1中由于缺少氧化性酸体系,呈现的是石墨块。对比例2中缺少插层剂,电镜里所呈现的是石墨微弱的插层,边缘有些卷曲。对比例3中所有物质共同混合,石墨未起到氧化插层就直接反应,石墨表面未有气泡出现。

[0159] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

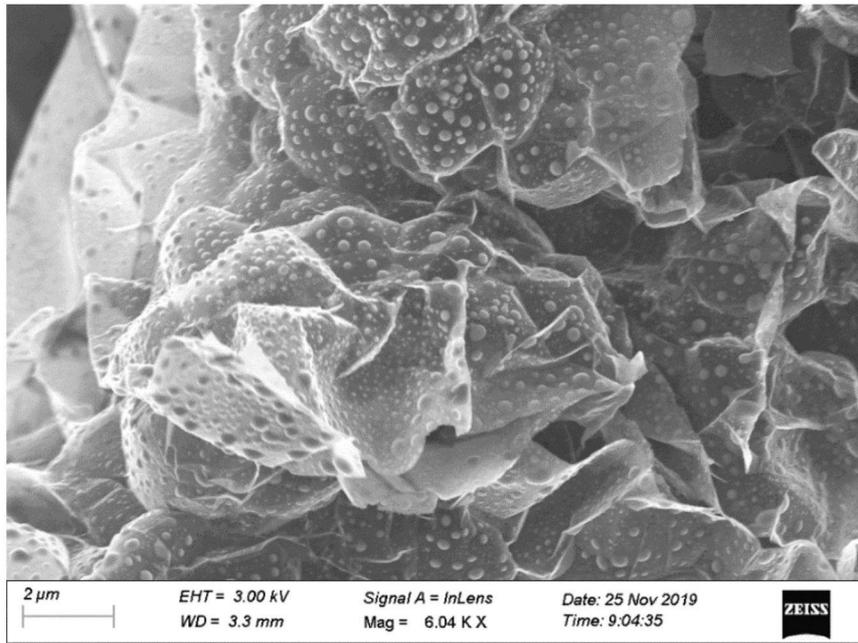


图1

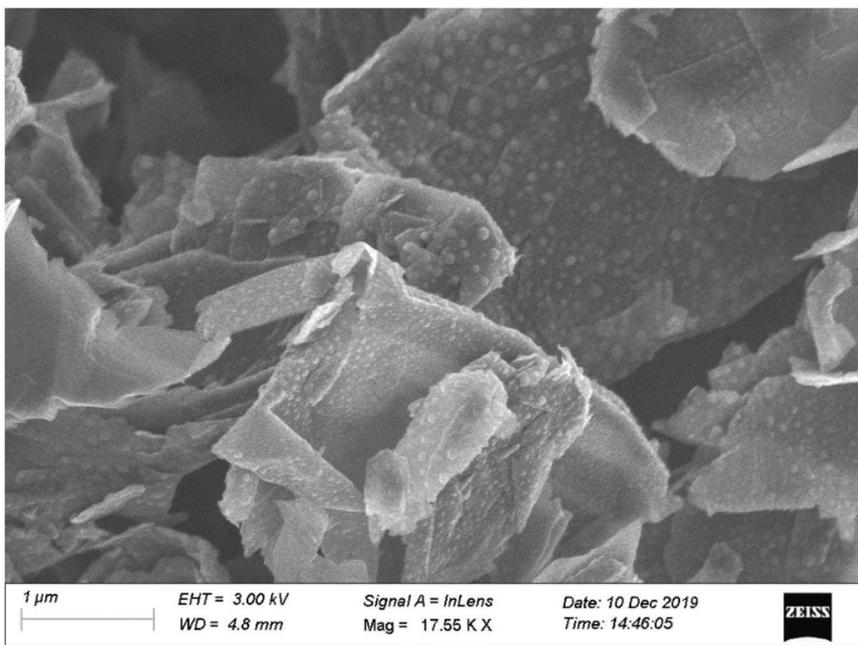


图2

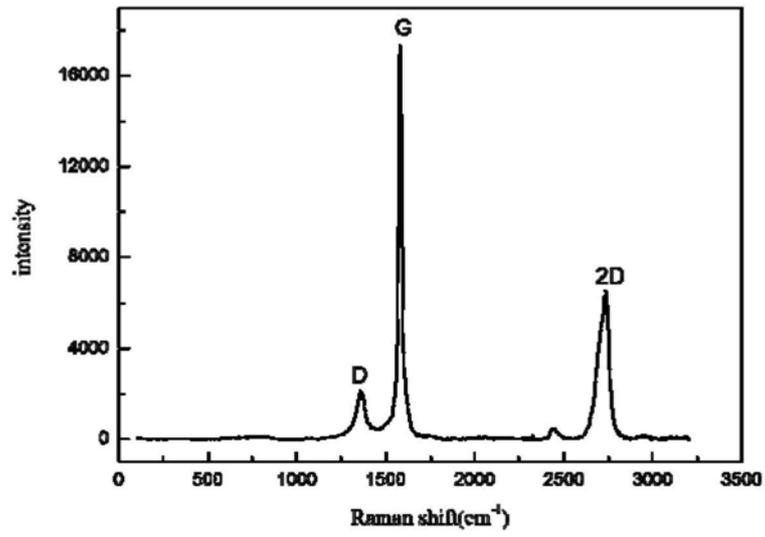


图3

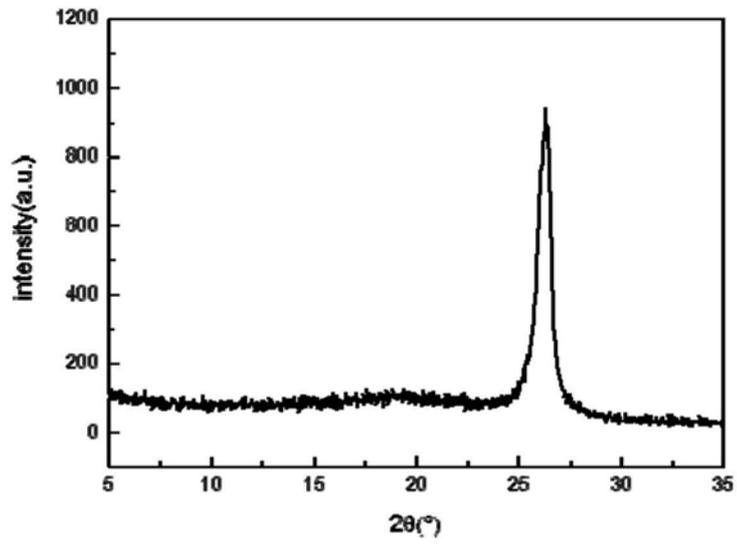


图4

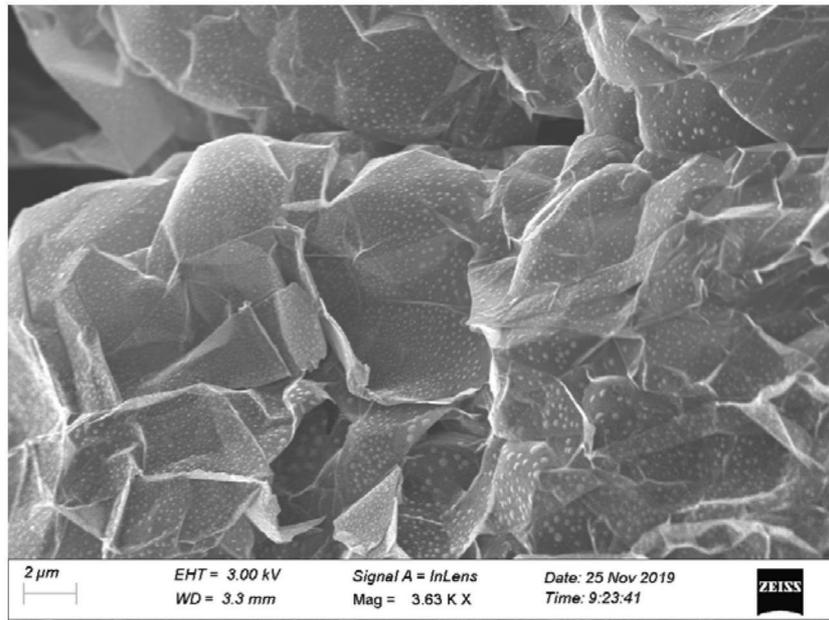


图5

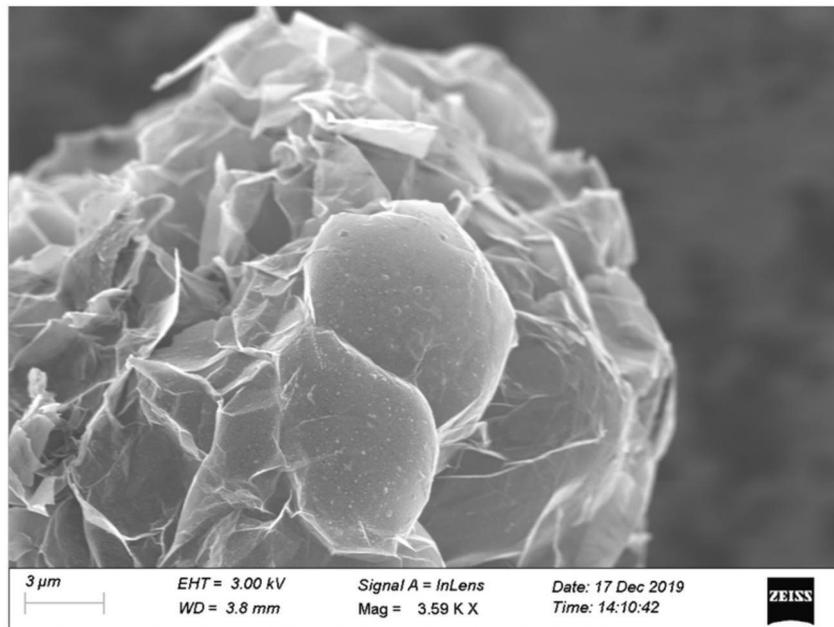


图6a

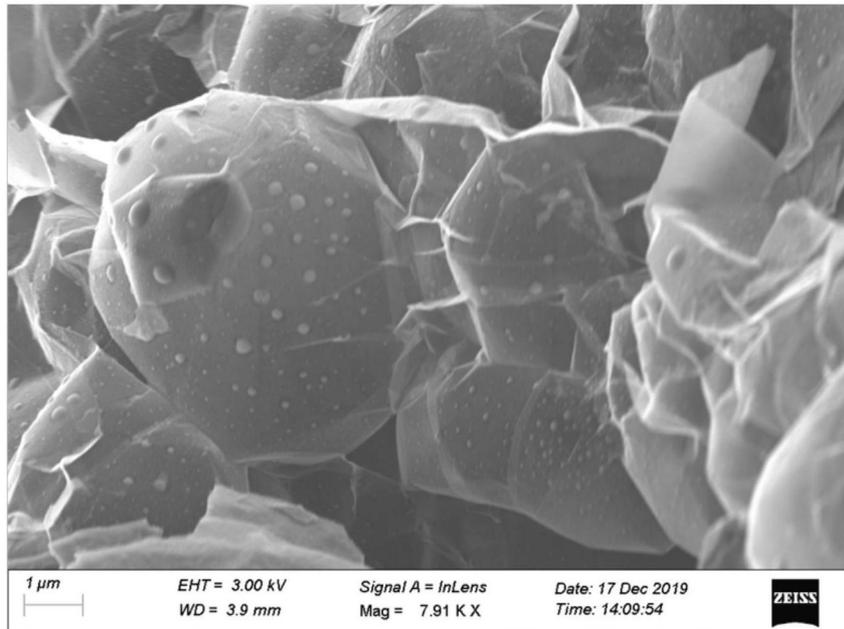


图6b

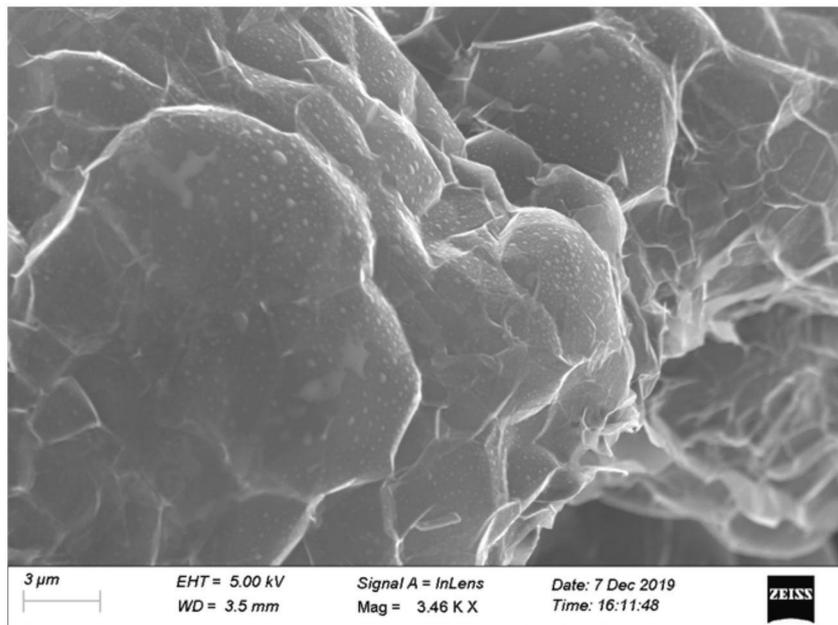


图6c

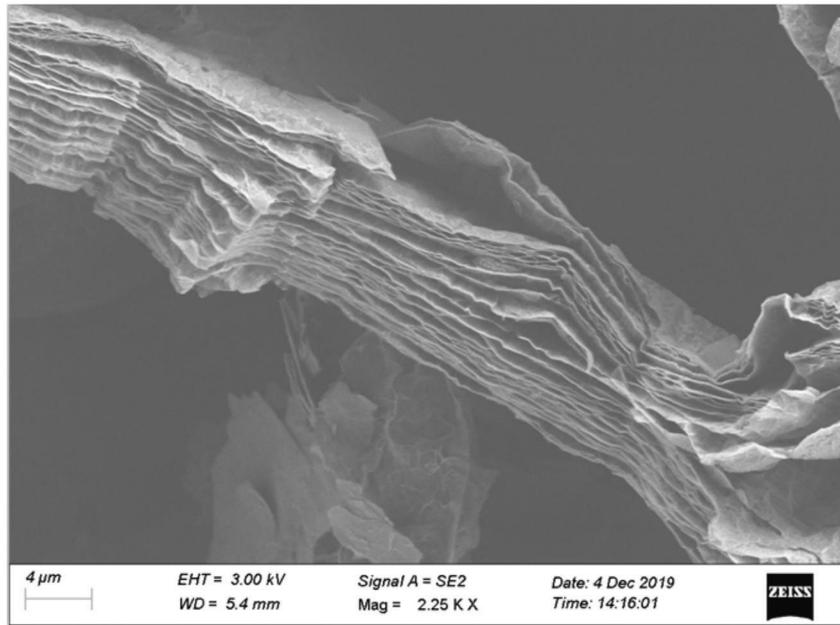


图6d

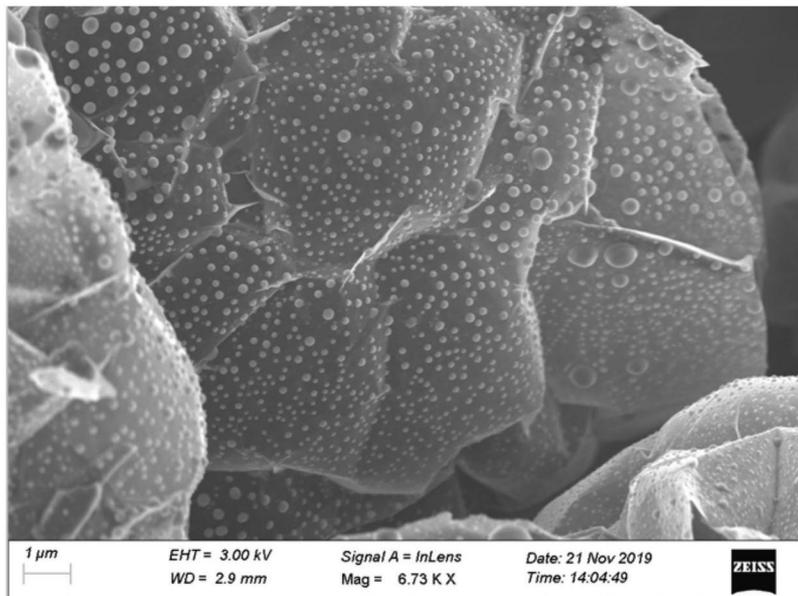


图7a

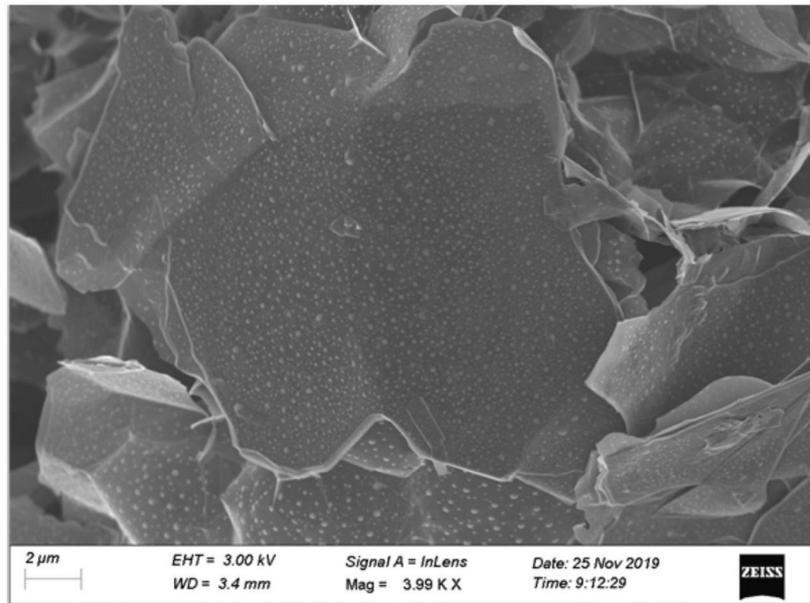


图7b

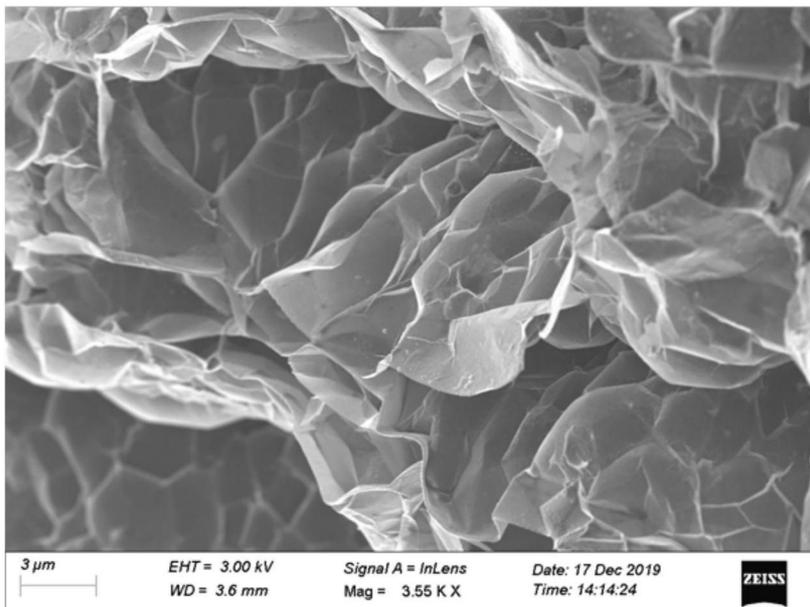


图7c

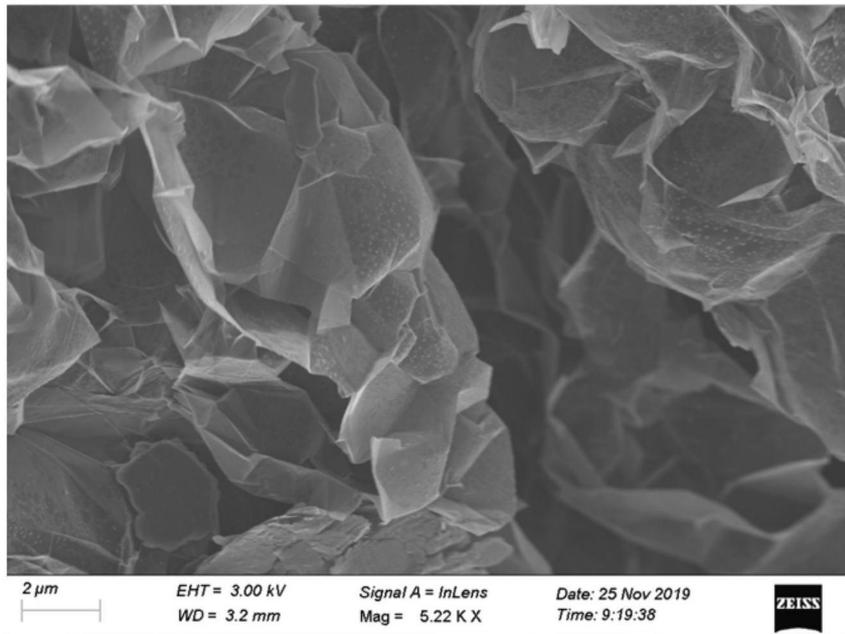


图8a

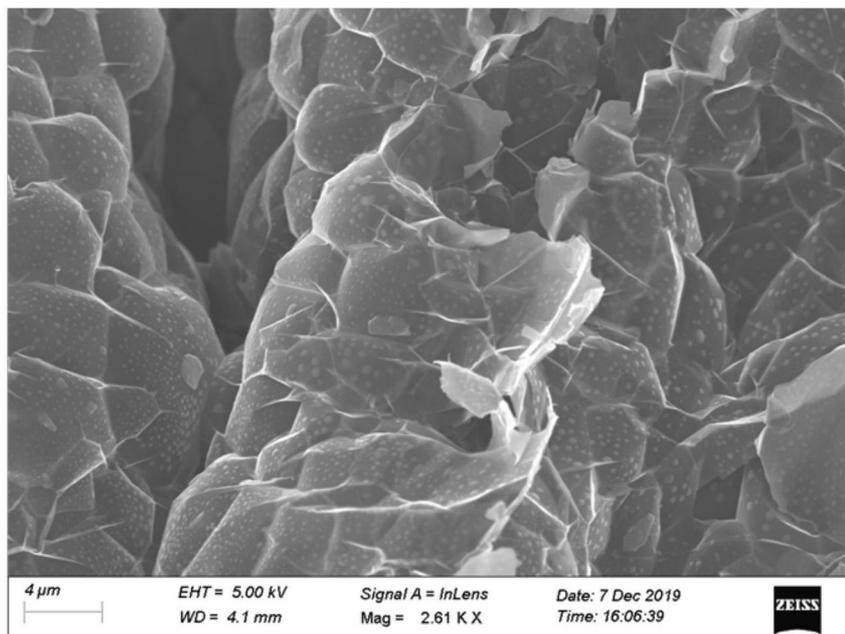


图8b

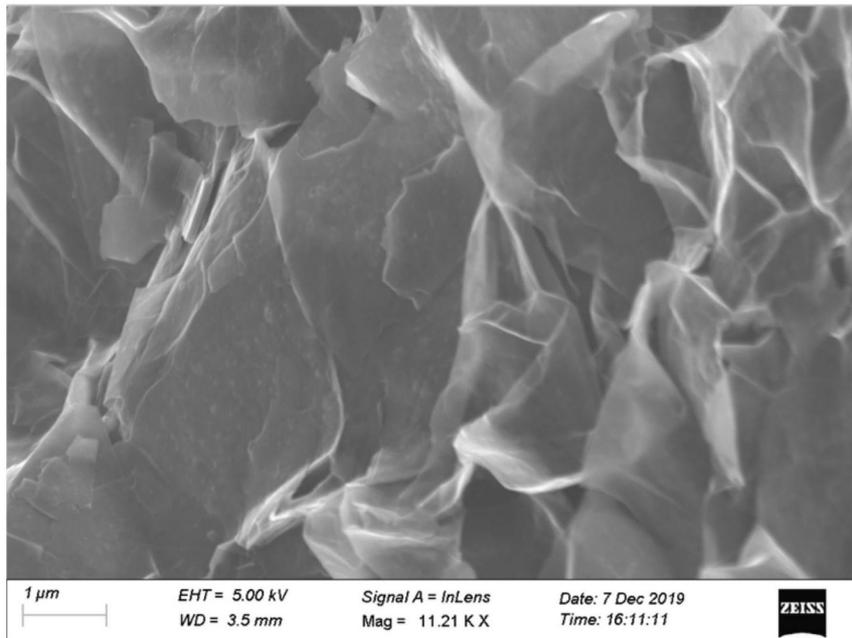


图8c

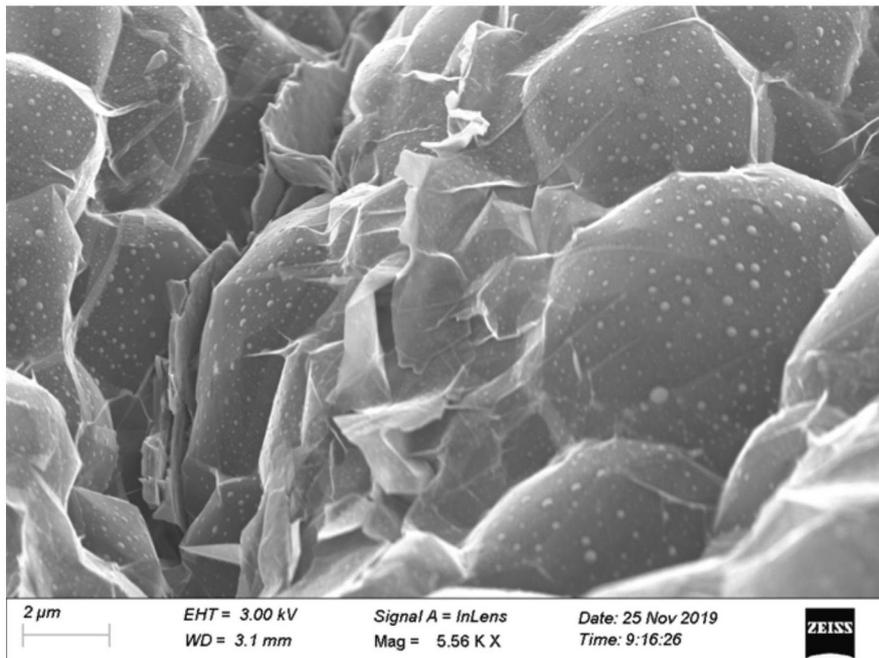


图9a

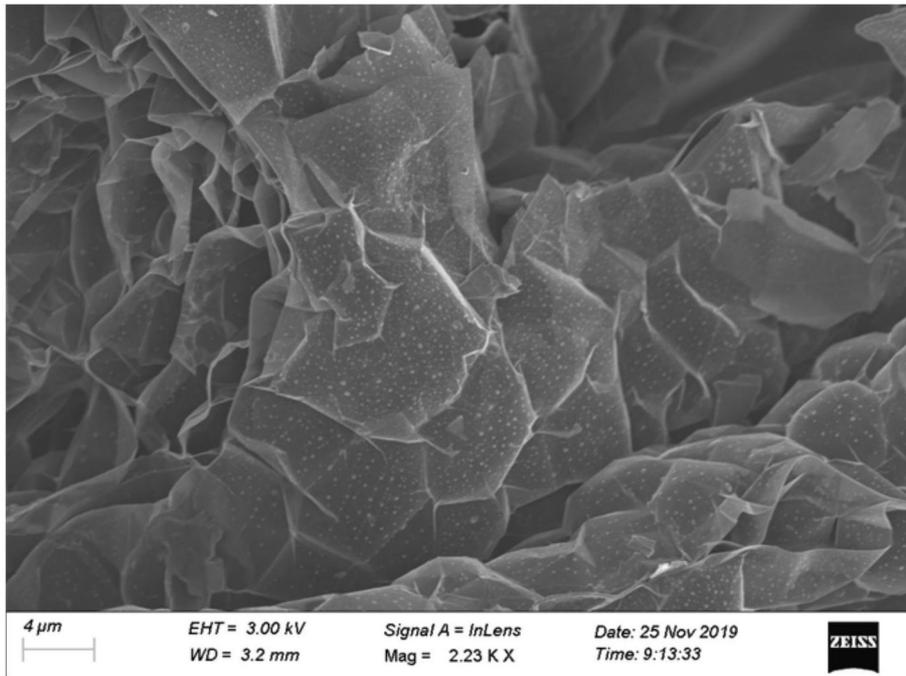


图9b

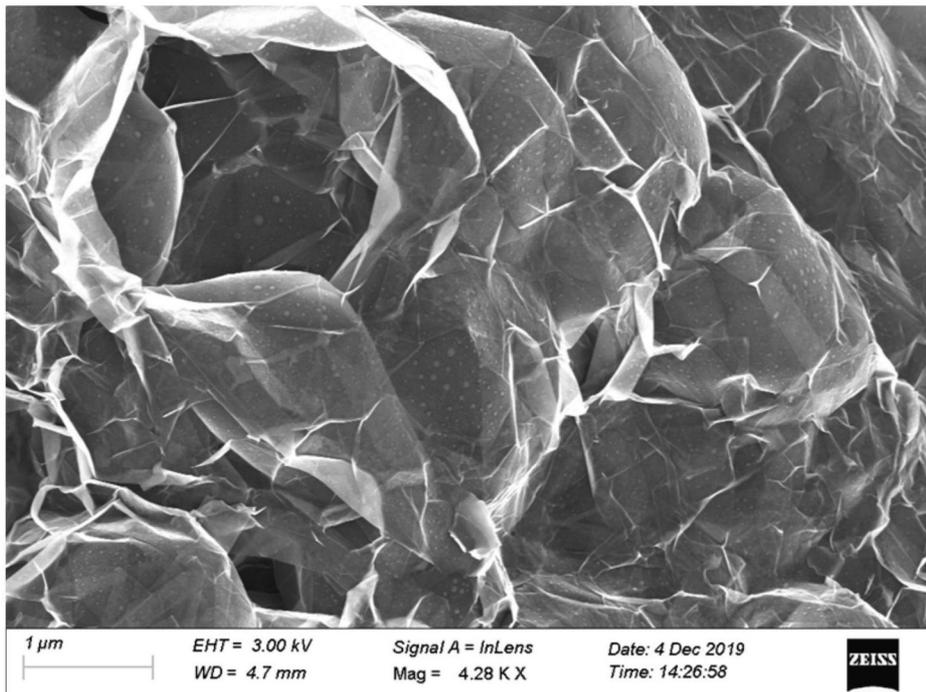


图9c