



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106270497 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610652595.8

(22)申请日 2016.08.10

(71)申请人 安徽省宁国天成电工有限公司

地址 242300 安徽省宣城市宁国市经济技术
开发区

(72)发明人 汪洋 陈启志 江盈 肖美玲

(74)专利代理机构 合肥顺超知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 34120

代理人 俞强

(51) Int. Cl.

B22F 1/02(2006.01)

C01B 31/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,制备步骤如下:①采用hummer法对石墨原料进行氧化处理得氧化石墨;②将氧化石墨和合金材料通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌得混合物一;③将混合物一放入真空干燥箱中至烘干得混合物二;④向混合物二中加入去离子水和稳定剂,超声处理,然后进行冷冻干燥得混合物三;⑤将混合物三高温还原,期间不断通入甲烷、乙烯和氩气,然后退火,本发明添加导电合金材料,与氧化石墨烯在还原的过程中进行反应,同时通入碳源气体,一方面提高了导电导热能力,另一方面部分碳元素对合金材料具有一定的还原能力,在通碳的条件下可形成新的石墨烯,提高了产率。

1. 一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,制备步骤如下:

1) 采用hummer法对石墨原料进行氧化处理得氧化石墨;

2) 将步骤1)中的氧化石墨和合金材料通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌得混合物一;

3) 将步骤2)中的混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为60-75℃至烘干得混合物二;

4) 向混合物二中加入去离子水和稳定剂,超声处理18-20min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;

5) 将步骤4)中的混合物三加热至950-1000℃,保持15-20min,期间不断通入甲烷、乙烯和氩气,然后退火,即得终产品。

2. 根据权利要求1一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)种的石墨原料为鳞片石墨或石墨粉或膨胀石墨。

3. 根据权利要求1一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中的合金材料为黄铜、白铜、钛青铜、铬铜中的一种或一种以上的组合物。

4. 根据权利要求1一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中搅拌速度为300-350r/min,搅拌时间为20-25min。

5. 根据权利要求1一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤5)中退火至室温时间为5-6h。

6. 根据权利要求1一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤4)种稳定剂为十二烷基苯磺酸钠或柠檬酸。

一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯制备的技术领域,具体涉及一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯具有完美的二维晶体结构,它的晶格是由六个碳原子围成的六边形,厚度为一个原子层。石墨烯是已知的世上最薄、最坚硬的纳米材料,它几乎是完全透明的,只吸收2.3%的光;导热系数高达 $5300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,高于碳纳米管和金刚石,常温下其电子迁移率超过 $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,又比纳米碳管或硅晶体高,而电阻率只约 $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$,比铜或银更低,为世上电阻率最小的材料。因其电阻率极低,电子迁移的速度极快,因此被期待可用来发展更薄、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。

[0003] 制备石墨烯常见的方法为机械剥离法、氧化还原法、SiC外延生长法和化学气相沉积法。但是机械剥离法耗时长、产率低且产品稳定性差,难以宏量生产;氧化还原法在氧化、还原、超声的过程中往往会造成碳原子的缺失,而且导电性能减弱;SiC外延生长法需在高温真空下反应,对设备的要求太高;化学气相沉积法工艺不成熟,成本高、沉积速率慢。面对石墨烯的需求量越来越大,急需研发新的制备高性能石墨烯的方法。

发明内容

[0004] 针对上述存在的问题,本发明提出了一种具有高产率制备高导热合金-石墨烯复合材料的方法。

[0005] 为了实现上述的目的,本发明采用以下的技术方案:

[0006] 一种高导热合金-石墨烯复合材料的制备方法,制备步骤如下:

[0007] 1)采用hummer法对石墨原料进行氧化处理得氧化石墨;

[0008] 2)将步骤1)中的氧化石墨和合金材料通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌得混合物一;

[0009] 3)将步骤2)中的混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为 $60-75^{\circ}\text{C}$ 至烘干得混合物二;

[0010] 4)向混合物二中加入去离子水和稳定剂,超声处理18-20min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;

[0011] 5)将步骤4)中的混合物三加热至 $950-1000^{\circ}\text{C}$,保持15-20min,期间不断通入甲烷、乙烯和氩气,然后退火,即得终产品。

[0012] 优选的,步骤1)种的石墨原料为鳞片石墨或石墨粉或膨胀石墨。

[0013] 优选的,步骤2)中的合金材料为黄铜、白铜、钛青铜、铬铜中的一种或一种以上的组合物。

[0014] 优选的,步骤2)中搅拌速度为 $300-350\text{r}/\text{min}$,搅拌时间为20-25min。

[0015] 优选的,步骤5)中退火至室温时间为5-6h。

[0016] 优选的,步骤4)种稳定剂为十二烷基苯磺酸钠或柠檬酸。

[0017] 由于采用上述的技术方案,本发明的有益效果是:首先采用时效性好、安全性高的hummer法对石墨原料进行氧化处理,然后将合金材料与之共混,通过高能球磨机得到纳米级别的混合料,增大接触面积,利于充分反应,再在搅拌器的作用下使之均匀分散在相互的体系中,添加合金的复合特性。然后进行超声处理,对氧化石墨层层分离得氧化石墨烯,采用十二烷基苯磺酸钠或柠檬酸为稳定剂可显著提高石墨烯的产率。然后再进行高温还原,在还原的过程中不断的通入甲烷、乙烯等能够高温分解补充碳源的气体,同时通入氩气进行保护,含合金的氧化石墨烯被还原,一方面促进石墨烯与合金之间渗入作用,形成复合材料,另一方面,部分合金内的金属元素被碳元素置换出来,其纳米颗粒的小粒径增加了石墨烯的导电性,同时由于不断通入的碳源,会在金属的表面形成石墨烯包膜,生成纳米级金属-石墨烯复合材料,增加了耐磨、耐疲劳、耐蚀等金属特性,具有更广的功能范围。

[0018] 本发明通过导电合金材料与石墨原料制备石墨烯,增强了石墨烯的功能性,采用氧化还原法与气相沉积法相结合,通过纳米金属颗粒与补充碳源形成石墨烯包膜弥补了氧化还原碳元素缺失的问题,提高了石墨烯的产率,同时也增强了还原后石墨烯的导电性。

具体实施方式

[0019] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0020] 实施例1:

[0021] 采用hummer法对鳞片石墨、石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和黄铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用320r/min,搅拌20min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为62℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和十二烷基苯磺酸钠,超声处理18min,然后进行冷冻干燥得混合物三;将混合物三加热至980℃,保持15min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.5h得终产品。

[0022] 实施例2:

[0023] 采用hummer法对鳞片石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和白铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用300r/min,搅拌20min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为60℃至烘干得混合物二;得向混合物二中加入去离子水和十二烷基苯磺酸钠,超声处理19min,然后进行冷冻干燥,混合物三;将混合物三加热至990℃,保持18min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.8h得终产品。

[0024] 实施例3:

[0025] 采用hummer法对石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和钛青铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用350r/min,搅拌22min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为65℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和十二烷基苯磺酸钠,超声处理20min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将

混合物三加热至960℃,保持20min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.2h得终产品。

[0026] 实施例4:

[0027] 采用hunmmer法对膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和铬铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用330r/min,搅拌25min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为68℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和十二烷基苯磺酸钠,超声处理20min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至950℃,保持16min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5h得终产品。

[0028] 实施例5:

[0029] 采用hunmmer法对鳞片石墨、膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和黄铜、白铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用310r/min,搅拌23min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为70℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和柠檬酸,超声处理19min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至1000℃,保持15min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火6h得终产品。

[0030] 实施例6:

[0031] 采用hunmmer法对膨胀石墨、石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和黄铜、白铜、钛青铜、铬铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用330r/min,搅拌22min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为72℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和柠檬酸,超声处理19min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至1000℃,保持17min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.5h得终产品。

[0032] 实施例7:

[0033] 采用hunmmer法对鳞片石墨、石墨粉、膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和白铜、钛青铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用340r/min,搅拌24min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为75℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和柠檬酸,超声处理18min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至950℃,保持19min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.4h得终产品。

[0034] 实施例8:

[0035] 采用hunmmer法对膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和白铜、铬铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用350r/min,搅拌25min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为70℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和柠檬酸,超声处理20min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至970℃,保持20min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.6h得终产品。

[0036] 实施例9:

[0037] 采用hunmmer法对鳞片石墨、石墨粉、膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化

石墨和黄铜、铬铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用320r/min,搅拌24min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为65℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和十二烷基苯磺酸钠,超声处理18min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至970℃,保持18min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.6h得终产品。

[0038] 实施例10:

[0039] 采用hummer法对膨胀石墨、石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨和黄铜、白铜、铬铜通过高能球磨机研磨,然后加入去离子水,在磁力搅拌器上进行搅拌,采用340r/min,搅拌25min得混合物一;将混合物一放入真空干燥箱中,调节温度为72℃至烘干得混合物二;向混合物二中加入去离子水和稳定剂,超声处理18min,然后进行冷冻干燥,得混合物三;将混合物三加热至980℃,保持17min,加热过程中不断通入甲烷、乙烯和氩气,退火5.8h得终产品。

[0040] 对照组1:

[0041] 采用hummer法对膨胀石墨、石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨放入真空干燥箱中,调节温度为70℃至烘干得混合物一;向混合物一中加入去离子水,超声处理20min,然后进行冷冻干燥得混合物二;将混合物二加热至1050℃,保持30s得终产品。

[0042] 对照组2:

[0043] 采用hummer法对膨胀石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨放入真空干燥箱中,调节温度为65℃至烘干得混合物一;向混合物一中加入去离子水,超声处理18min,然后进行冷冻干燥得混合物二;将混合物二加热至1050℃,保持30s得终产品。

[0044] 对照组3:

[0045] 采用hummer法对石墨粉进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨放入真空干燥箱中,调节温度为70℃至烘干得混合物一;向混合物一中加入去离子水,超声处理20min,然后进行冷冻干燥得混合物二;将混合物二加热至1050℃,保持30s得终产品。

[0046] 对照组4:

[0047] 采用hummer法对鳞片石墨进行氧化处理得氧化石墨;将氧化石墨放入真空干燥箱中,调节温度为65℃至烘干得混合物一;向混合物一中加入去离子水,超声处理18min,然后进行冷冻干燥得混合物二;将混合物二加热至1050℃,保持30s得终产品。

[0048] 将采用本发明实施例制得的产品和对照组制得的产品进行对比:平均石墨烯产率较对照组提高了42.3%,单层石墨烯的产率较对照组提高了26.5%,导电系数较对照组提高了5.4倍。

[0049] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。