



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114572971 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(21) 申请号 202210398257.1

(22) 申请日 2022.04.16

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 陶静梅 李国庆 易健宏 刘意春
鲍瑞 李凤仙 方东 李才巨
游昕 谈松林

(74) 专利代理机构 昆明隆合知识产权代理事务
所(普通合伙) 53220

专利代理师 龙燕

(51) Int. Cl.

C01B 32/186 (2017.01)

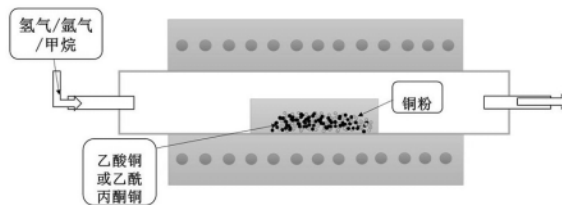
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种在铜粉表面制备石墨烯的方法

(57) 摘要

本发明公开一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,属于新材料制备领域。本发明以铜粉为催化基底,以甲烷为碳源,将铜粉与无水乙酸铜粉末或乙酰丙酮铜粉末按一定比例研磨混合均匀,将混合粉末放置于管式炉加热区;在氢气和氩气的混合气氛下,将混合粉末加热到500-600℃,保温一定时间,使无水乙酸铜或乙酰丙酮铜转化为表面包覆碳膜的纳米铜颗粒,以阻碍铜粉的高温粘接。然后继续升温至1000℃以上,并通入甲烷,实现在铜粉上制备较高质量的多层石墨烯。本发明简单易行,能够在铜粉上制备出多层石墨烯,且适于大规模工业化成产,在粉末冶金和复合材料以及电子电力等领域存在广泛的潜在应用。



1. 一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 纯铜粉作为催化基底,取无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末,将经过表面处理的铜粉和无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末混合,研磨使其混合均匀,无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末与铜粉的质量比为(2~5):(20~50);

(2) 将铜粉和无水乙酸铜或乙酰丙酮铜混合粉体倒入刚玉坩埚中,并放入管式炉加热区,在大气压力下,通入高纯氢气和高纯氩气的混合气体,在40min内将炉温升至500-600℃,保温时间为30-50min;保温结束后,然后在35min内继续将炉温升至1020-1050℃,当温度到达1020-1050℃时,即刻通入1-20sccm的甲烷碳源,并且保温时间为20-40min,保温结束后,关闭甲烷气阀,在氢气和氩气的混合气氛下通过打开炉盖实现快速降温,在150min内使样品降到室温,得到石墨烯-铜复合粉体,溶解铜粉以后得到石墨烯。

2. 根据权利要求1所述在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(1)中铜粉表面处理的过程为:去除铜粉表面的氧化物和污染物,在高纯氢气和氩气的混合气氛下于500-600℃还原60min。

3. 根据权利要求1所述在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(1)研磨时间为30-60min。

4. 根据权利要求1所述在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于:铜粉纯度大于等于99.99%,尺寸为5μm-200μm。

5. 根据权利要求1所述在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的氢气、氩气和甲烷的纯度大于等于99.999%,氢气流量20-100sccm,氩气流量150-500sccm。

6. 根据权利要求1所述在铜粉表面制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(2)中无水乙酸铜或乙酰丙酮铜的纯度为分析纯。

一种在铜粉表面制备石墨烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,属于新材料制备领域。

背景技术

[0002] 在现代工业中,铜粉在众多领域都具有广泛而且重要的应用,例如,催化材料、导电浆料、润滑油添加剂以及粉末冶金和3D打印的原料。然而,由于铜粉的表面积较大,在空气中易于氧化而降低其本身的性能。因此,铜粉的氧化是限制其应用的主要因素。目前,有研究表明,在铜衬底上通过化学气相沉积包覆多层石墨烯薄膜能够实现长达6年的防氧化效果。由于石墨烯良好的金属性能,使得其不会影响铜粉的导热以及导电性能。因此,在铜粉上制备多层石墨烯能够有效地解决其易于氧化的问题。而且,多层石墨烯由于其基本的石墨结构,具有很强的耐磨性能,因此这种多层石墨烯/铜的壳核结构也能够应用到耐磨材料领域。

[0003] 目前,在铜基复合材料领域,以石墨烯为增强相的铜基复合材料是一个研究热点,人们期望借助石墨烯的优异性能来提高铜基复合材料的综合性能,然而石墨烯在铜基体中的易于团聚的问题难以解决。因此,在铜粉表面原位制备高质量的石墨烯,能够实现石墨烯在铜基体中均匀分散。所以,通过化学气相沉积在铜粉表面包覆石墨烯具有重要的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,以铜粉为催化基底,以甲烷为碳源,将铜粉与无水乙酸铜粉末或乙酰丙酮铜粉末按一定比例研磨混合均匀,将混合粉末放置于管式炉加热区;在氢气和氩气的混合气氛下,将混合粉末加热到500-600℃,保温一定时间,使得无水乙酸铜或乙酰丙酮铜转化为表面包覆碳膜的纳米铜颗粒,以阻碍铜粉的高温粘接;然后继续升温至1000℃以上,并通入甲烷,实现在铜粉上较高质量多层石墨烯的制备;本发明简单可行,能够在铜粉上制备多层石墨烯,且制备过程简单、安全、可控,有助于推动石墨烯的产业化制备,具有重要的理论及实践意义。

[0005] 为了实现以上发明目的,本发明的技术方案为:

(1) 纯铜粉作为催化基底,取无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末,将经过表面处理的铜粉和无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末混合,研磨使其混合均匀,无水乙酸铜或乙酰丙酮铜粉末与铜粉的质量比为(2~5):(20~50);

(2) 将铜粉和无水乙酸铜或乙酰丙酮铜混合粉体倒入刚玉坩埚中,并放入管式炉加热区,在大气压力下,通入高纯氢气和高纯氩气的混合气体,在40min内将炉温升至500-600℃,保温时间为30-50min;保温结束后,然后在35min内继续将炉温升至1020-1050℃,当温度到达1020-1050℃时,即刻通入1-20sccm的甲烷碳源,并且保温时间为20-40min,保温结束后,关闭甲烷气阀,在氢气和氩气的混合气氛下通过打开炉盖实现快速降温,在150min内使样品降到室温,得到石墨烯-铜复合粉体,溶解铜粉以后得到石墨烯。

[0006] 优选的,本发明步骤(1)中铜粉表面处理的过程为:去除铜粉表面的氧化物和污染物,在高纯氢气和氩气的混合气氛下于500-600 °C还原60min。

[0007] 优选的,本发明步骤(1)研磨时间为30-60min。

[0008] 优选的,本发明所述铜粉纯度大于等于 99.99%,尺寸为 5 μ m-200 μ m。

[0009] 优选的,本发明步骤(3)中所述的氢气、氩气和甲烷的纯度大于等于99.999%,氢气流量20-100sccm,氩气流量150-500sccm。

[0010] 优选的,本发明步骤(2)中无水乙酸铜或乙酰丙酮铜的纯度为分析纯。

[0011] 本发明的原理:由于无水乙酸铜或乙酰丙酮铜等这样只含有碳、氢、氧和铜元素的物质在500-600 °C的低温和氢气与氩气混合气氛的共同作用下煅烧,会得到表面包裹碳膜的纳米铜颗粒,因此可以利用这种碳膜包裹的纳米铜颗粒来阻碍铜粉的高温粘接。然后以铜粉为催化基底,以甲烷为碳源,将铜粉与无水乙酸铜粉末或乙酰丙酮铜粉末按一定比例研磨混合均匀,将混合粉末放置于管式炉加热区。在氢气和氩气的混合气氛下,将混合粉末加热到500-600 °C,保温一定时间,使得无水乙酸铜或乙酰丙酮铜转化为表面包覆碳膜的纳米铜颗粒,以阻碍铜粉的高温粘接。然后继续升温至1000 °C以上,并通入甲烷,即可实现在铜粉上较高质量多层石墨烯的制备。

[0012] 本发明的有益效果:

(1)本发明通过将铜粉与只含有碳、氢、氧和铜元素的物质按一定比例混合,然后通过化学气相沉积实现了在铜粉上制备石墨烯的目的,克服了以往铜粉于高温下容易相互粘接的问题。

[0013] (2)本发明采用的无水乙酸铜或乙酰丙酮铜的价格低廉,不会给石墨烯的制备过程增加过多的成本。

[0014] (3)本发明的工艺简单成熟、安全可控并且重复性较高,适合于工业化生产。

附图说明

[0015] 图1是本发明的工艺流程图。

[0016] 图2是本发明的控温曲线图。

[0017] 图3是1020 °C生长的转移到硅片上的石墨烯的光学显微图。

[0018] 图4是图3中转移到硅片上的石墨烯的拉曼光谱谱图。

[0019] 图5是1050 °C生长的转移到硅片上的石墨烯的光学显微图。

[0020] 图6是图5中转移到硅片上的石墨烯的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体实例对本发明作进一步的详细阐述,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0022] 实施例1

一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1)称取50 g纯铜粉作为催化基底,在20sccm氢气和200sccm氩气的混合气氛下于500 °C还原60min,以去除铜粉表面的氧化物和污染物。

[0023] (2)称取5 g的无水乙酸铜粉末,将铜粉和无水乙酸铜粉末混合到玛瑙研钵中,研

磨60 min,使其混合均匀。

[0024] (3)将铜粉和无水乙酸铜混合粉体倒入刚玉坩埚中,并放入管式炉加热区,在大气压力下,通入20sccm高纯氢气和150sccm高纯氩气的混合气体,在40min内将炉温升至500℃,保温时间为30min;保温结束后,然后在35min内继续将炉温升至1020℃,当温度到达1020℃时,即刻通入20sccm的甲烷碳源,并调整氩气流量为500sccm,氢气流量维持不变,然后保温时间为20min,保温结束后,关闭甲烷气阀,在20sccm高纯氢气和200sccm高纯氩气的混合气氛下通过打开炉盖实现快速降温,在150min内使样品降到室温,得到石墨烯-铜复合粉末。

[0025] 将所制备的石墨烯-铜复合粉末,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜粉,12小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗4次、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的SiO₂/Si片上,并在120℃下加热60s,实现石墨烯从铜粉表面转移到SiO₂/Si片表面,并在硅片上通过金相显微镜观察石墨烯的形貌并测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,转移到硅片上的石墨烯的光学显微镜照片如图3所示,从图3可以看出石墨烯的尺寸在微米级;在图3中的黑点位置打了拉曼光谱,其拉曼光谱如图4所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在1356.6 cm⁻¹的缺陷峰D峰的强度较低,而在1585.7cm⁻¹附近的特征峰G峰强度非常高,并且I_D/I_G=0.21,缺陷程度很低,说明石墨烯的质量较高,并且在2712 cm⁻¹附近的2D峰高低于1585.7cm⁻¹附近的特征峰G峰,并且I_{2D}/I_G=0.36,说明石墨烯的层数大于3层,因此,在铜粉上制备出了质量较高的多层石墨烯。

[0026] 实施例2

一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1)称取20 g纯铜粉作为催化基底,在20sccm氢气和200sccm氩气的混合气氛下于550℃还原60min,以去除铜粉表面的氧化物和污染物;

(2)称取2 g的无水乙酸铜粉末,将铜粉和无水乙酸铜粉末混合到玛瑙研钵中,研磨60min,使其混合均匀。

[0027] (3)将铜粉和无水乙酸铜混合粉体倒入刚玉坩埚中,并放入管式炉加热区,在大气压力下,通入100sccm高纯氢气和300sccm高纯氩气的混合气体,在40min内将炉温升至600℃,保温时间为50min;保温结束后,然后在35min内继续将炉温升至1050℃,当温度到达1050℃时,即刻通入1sccm的甲烷碳源,并调整氩气流量为500sccm,氢气流量调整为20sccm,然后保温时间为40min,保温结束后,关闭甲烷气阀,在20sccm高纯氢气和200sccm高纯氩气的混合气氛下通过打开炉盖实现快速降温,在150min内使样品降到室温,得到石墨烯-铜复合粉末。

[0028] 将所制备的石墨烯-铜复合粉末,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜粉,12小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗4次、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的SiO₂/Si片上,并在120℃下加热60s,实现石墨烯从铜粉表面转移到SiO₂/Si片表面,并在硅片上通过金相显微镜观察石墨烯的形貌并测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,转移到硅片上的石墨烯的光学显微镜照片如图5所示,从图5可以看出石墨烯的尺寸在微米级;在图5中的黑点位置打了拉曼光谱,其拉曼光谱如图6所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在

1358.8 cm^{-1} 的缺陷峰D峰的强度较低,而在1586.9 cm^{-1} 附近的G峰特征峰强度非常高,并且 $I_D/I_G=0.17$,缺陷程度很低,说明石墨烯的质量较高,并且在2714.3 cm^{-1} 附近的2D峰高低于1586.9 cm^{-1} 附近的特征峰G峰,并且 $I_{2D}/I_G=0.43$,说明石墨烯的层数大于3层,因此,在铜粉上制备出了质量较高的多层石墨烯。

[0029] 实施例3

一种在铜粉表面制备石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1)称取30g纯铜粉作为催化基底,在20sccm氢气和200sccm氩气的混合气氛下于600 $^{\circ}\text{C}$ 还原60min,以去除铜粉表面的氧化物和污染物;

(2)称取4g的无水乙酸铜粉末,将铜粉和无水乙酸铜粉末混合到玛瑙研钵中,研磨40min,使其混合均匀。

[0030] (3)将铜粉和无水乙酸铜混合粉体倒入刚玉坩埚中,并放入管式炉加热区,在大气压力下,通入80sccm高纯氢气和500sccm高纯氩气的混合气体,在40min内将炉温升至550 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为40min;保温结束后,然后在35min内继续将炉温升至1030 $^{\circ}\text{C}$,当温度到达1030 $^{\circ}\text{C}$ 时,即刻通入15sccm的甲烷碳源,并调整氩气流量为500sccm,氢气流量调整为80sccm,然后保温时间为40min,保温结束后,关闭甲烷气阀,在20sccm高纯氢气和200sccm高纯氩气的混合气氛下通过打开炉盖实现快速降温,在150min内使样品降到室温,得到石墨烯-铜复合粉末。

[0031] 通过和实施例1相同的检测方法,本实施例在铜粉上制备出了质量较高的多层石墨烯。

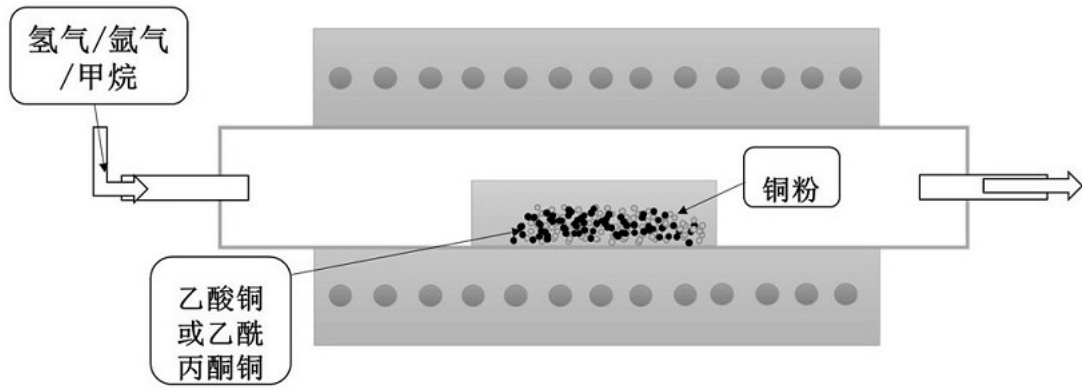


图1

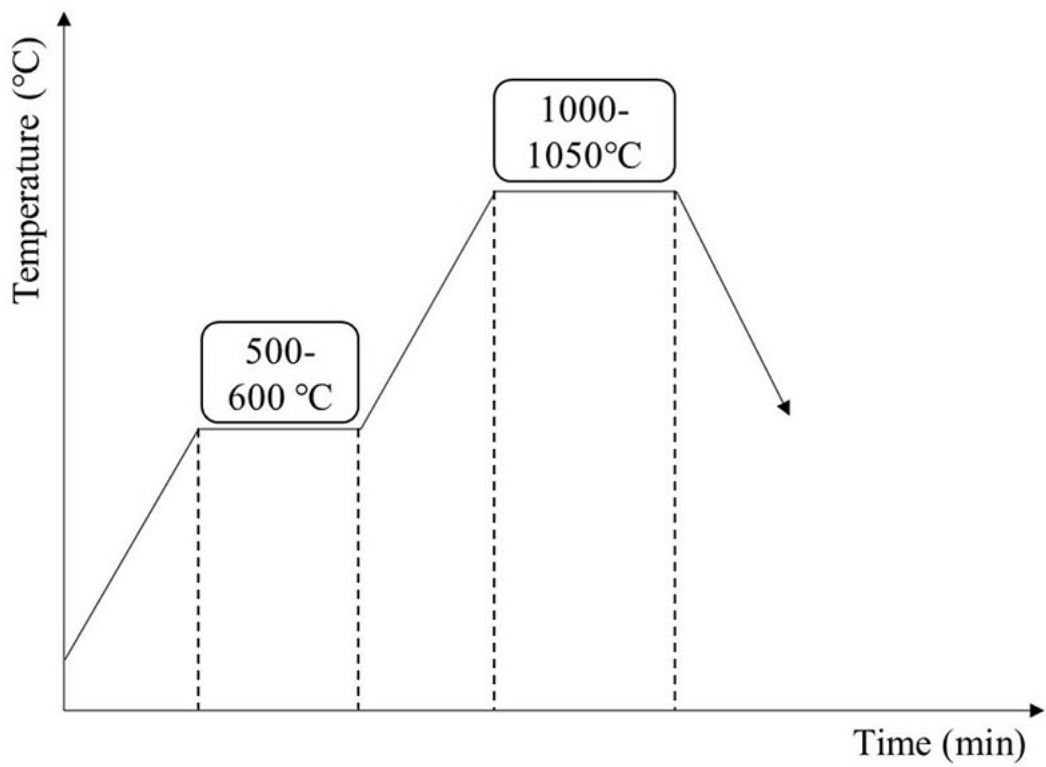


图2

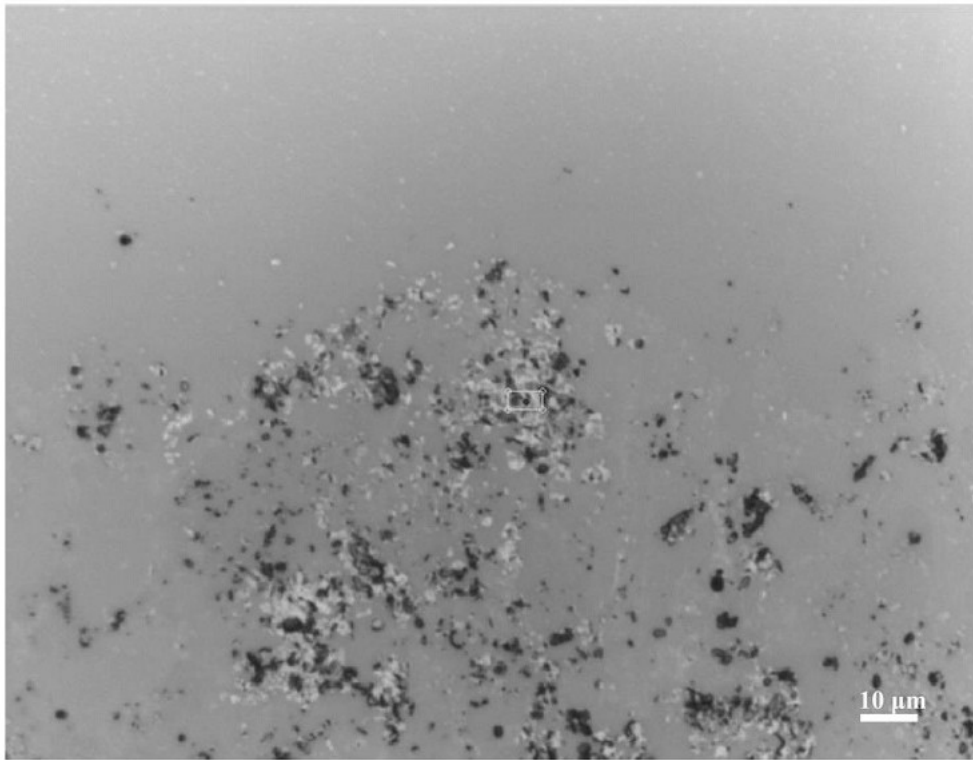


图3

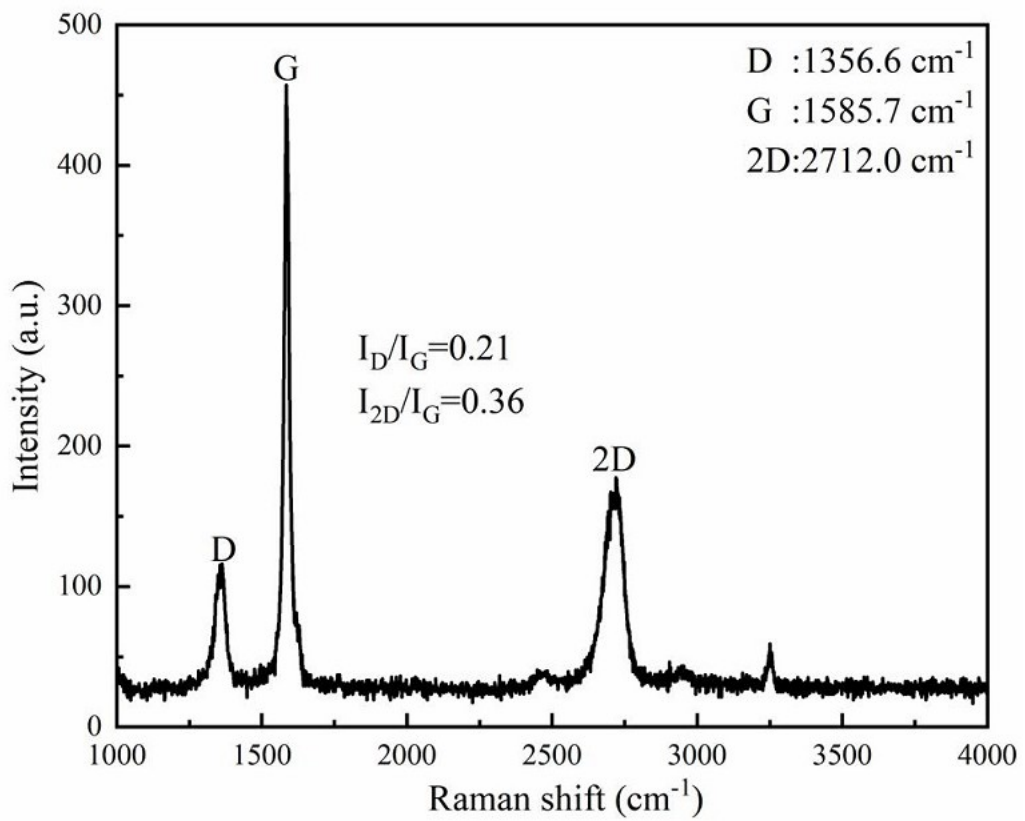


图4

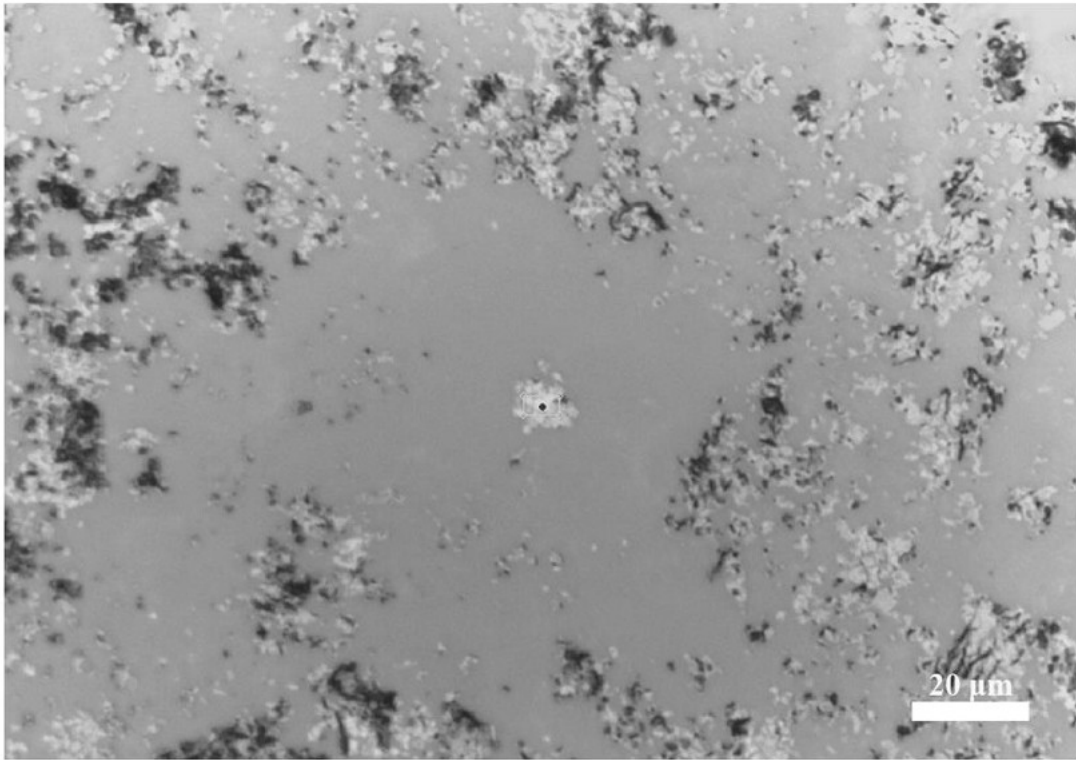


图5

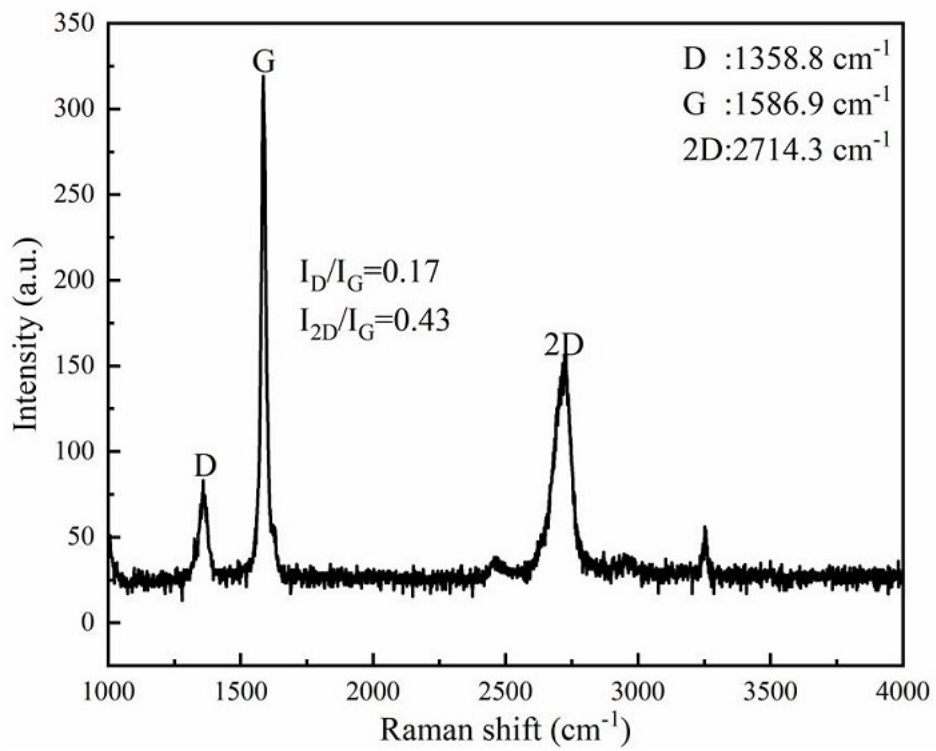


图6