



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114180569 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111570742.4

(22) 申请日 2021.12.21

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路  
96号

(72) 发明人 朱彦武 熊娟 潘飞

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

C01B 32/215 (2017.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种混合相石墨的提纯方法

(57) 摘要

本发明提供了一种混合相石墨的提纯方法，包括以下步骤：A) 将包含2H和3R混合相的石墨粉与酸液混合进行插层；B) 在步骤A) 得到的石墨粉中加入去离子水；抽滤分离后再洗涤，得到单一相2H石墨。本申请提供的提纯方法可将含有2H和3R相的石墨提纯为单一相2H石墨；与现有提纯石墨的技术相比，该提纯方法不需要成本高昂、高危害的反应试剂和高温高压的苛刻条件，具有处理过程简单、操作方便、高效快速、条件温和、环境友好、成本低廉等优点。

1. 一种混合相石墨的提纯方法,包括以下步骤:
  - A) 将包含2H和3R混合相的石墨粉与酸液混合进行插层;
  - B) 在步骤A)得到的石墨粉中加入去离子水;抽滤分离后再洗涤,得到单一相2H石墨。
2. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述酸液选自体积浓度为70%~90%的硫酸和硝酸的混合液,所述硫酸和所述硝酸的体积比为(9~49):1。
3. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述石墨粉中3R的含量为20~50wt%。
4. 根据权利要求2所述的提纯方法,其特征在于,所述石墨粉与所述酸液的比例为1g:(10~100)mL。
5. 根据权利要求2所述的提纯方法,其特征在于,所述去离子水和所述酸液的体积比为(2~4):1。
6. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述混合采用常温搅拌的方式,所述常温搅拌的转速为300~1000r/min,所述常温搅拌的时间为6~12h。
7. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述洗涤之后还包括烘干,所述烘干的温度为60~80℃,所述烘干的时间为3~5h。
8. 根据权利要求1~7任一项所述的提纯方法,其特征在于,所述石墨粉的粒径为400nm~20μm。

## 一种混合相石墨的提纯方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨相提纯领域,尤其涉及一种混合相石墨的提纯方法。

### 背景技术

[0002] 石墨作为最常见的晶体碳材料,已历经超过百年的广泛发展和深入研究,从石墨的基本结构单元-石墨烯片出发,逐层堆叠即形成块体石墨。根据不同有序堆叠方式,石墨可分为2H(Hexagonal structure)相和3R(Rhombohedral structure)相,其中,单层石墨(即石墨烯)以ABAB次序堆叠形成六方结构得到2H相;而3R相则是石墨烯以ABCABC次序堆叠得到菱形结构。大多数天然石墨与人造石墨为混合相,同时包含2H和3R相,而2H结构石墨内聚能略微高于3R结构石墨,表明该结构热力学上更稳定,在混合相石墨中通常占比更高。

[0003] 石墨堆叠方式对能带结构、层间耦合等产生显著影响。不同的堆叠方式影响层间相互作用,导致能带结构在狄拉克点附近产生明显变化。AB堆叠的双层石墨烯能带结构在费米能级附近表现为抛物线,而ABA三层石墨烯的能带结构是单层石墨烯狄拉克锥与AB堆叠双层石墨烯能带结构的组合,呈现半金属性质,可通过电场调节其能带重叠程度。而ABC堆叠的三层石墨烯则拥有显著不同的能带结构,在狄拉克点附近呈现的是抛物线型的色散关系的叠加,ABC三层石墨烯的带隙比ABA三层石墨烯更明显,呈现半导体性质,可施加栅压调控带隙。

[0004] 现阶段石墨提纯工艺多数旨在提高碳含量,主要有酸碱法、氢氟酸法还有高温提纯法等。公开号为CN110526240A的中国专利公开了一种天然微晶石墨的提纯方法,其采用酸碱法,将NaOH溶液处理后的碱洗石墨与 $H_2SO_4$ 溶液混合后加入到水热釜中,在 $100^\circ C$ 下浸渍反应,虽然将微晶石墨的固定碳含量从 $80\% \sim 90\%$ 提高至 $99\%$ 以上,且过程中基本不涉及石墨损失,但步骤繁琐,生产周期长,反应设备的酸碱耐受性要求高等限制了该方法发展。此外,公开号为CN109867281A的中国专利公开了一种高纯石墨的制备方法,其采用高温提纯,将原料石墨在氮气保护下升温至 $1000 \sim 1800^\circ C$ ,通入含卤混合气体处理 $0.5 \sim 2$ 小时,然后继续升温至 $2000 \sim 2300^\circ C$ 再通入氯气处理 $1 \sim 2$ 小时,该方法可得到碳含量在 $99.99\%$ 以上的高纯石墨,但高温处理过程能耗过高,且使用大量卤素气体。另外一种常见的石墨提纯方法采用氢氟酸除去杂质,安全隐患大,且环境问题突出。

[0005] 上述报道石墨提纯工艺主要针对石墨的碳含量提高,针对石墨混合相提纯的方法鲜有报道。传统实现石墨相变提纯方法主要采用包括激光加热、焦耳热等手段对石墨进行高温或高压处理,将石墨粉体中的3R相完全转变为热力学稳定的2H相,能耗较大。研究表明将大片径石墨粉碎成小片径石墨时,石墨样品中的3R结构会逐渐增加,最高可达 $50\%$ 。公开号为CN1331048A的中国专利公开了一种天然3R型石墨矿的提纯方法,其将天然3R型石墨矿粉碎为 $100 \sim 200$ 目石墨粉,然后在氢氟酸与盐酸配比为 $2.5:0.5 \sim 3:1$ 的混合酸液搅拌下处理,反应温度和浸泡时间分别为 $30 \sim 80^\circ C$ 和 $20 \sim 30$ 小时,虽然经酸处理后除去硅酸盐类金属氧化物杂质,可将原先3R含量为 $30 \sim 50\%$ 的石墨矿粉处理成含3R石墨达到 $80\%$ 以上,但该方法仅能提高纯度,不能得到单一相结构,且时间冗长,工艺涉及高危害的氢氟酸。

[0006] 综上,一种经济、高效、环境友好的石墨粉体批量相提纯技术仍待发展。

### 发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题在于提供一种混合相石墨的提纯方法,该提纯方法可将含有2H和3R相的石墨提纯为单一相2H石墨,且高效快捷、条件温和。

[0008] 有鉴于此,本申请提供了一种混合相石墨的提纯方法,包括以下步骤:

[0009] A) 将包含2H和3R混合相的石墨粉与酸液混合进行插层;

[0010] B) 在步骤A)得到的石墨粉中加入去离子水;抽滤分离后再洗涤,得到单一相2H石墨。

[0011] 优选的,所述酸液选自体积浓度为70%~90%的硫酸和硝酸的混合液,所述硫酸和所述硝酸的体积比为(9~49):1。

[0012] 优选的,所述石墨粉中3R的含量为20~50wt%。

[0013] 优选的,所述石墨粉与所述酸液的比例为1g:(10~100)mL。

[0014] 优选的,所述去离子水和所述酸液的体积比为(2~4):1。

[0015] 优选的,所述混合采用常温搅拌的方式,所述常温搅拌的转速为300~1000r/min,所述常温搅拌的时间为6~12h。

[0016] 优选的,所述洗涤之后还包括烘干,所述烘干的温度为60~80℃,所述烘干的时间为3~5h。

[0017] 优选的,所述石墨粉的粒径为400nm~20μm。

[0018] 本申请提供了一种混合相石墨的提纯方法,其采用酸液对石墨粉进行一次性酸处理,然后抽滤和水洗,即得到单一相2H石墨;与现有提纯石墨的技术相比,不需要成本高昂、高危害的反应试剂和高温高压的苛刻条件,具有处理过程简单、操作方便、高效快速、条件温和、环境友好、成本低廉等优点。

### 附图说明

[0019] 图1为实施例1中经过酸处理前后石墨粉的XRD图;

[0020] 图2为实施例1中经过酸处理前后石墨粉的SEM照片,其中图2a,图2c和图2e为原始石墨粉,图2b,图2d和图2f为酸处理后石墨粉;

[0021] 图3为实施例2中经过酸处理前后石墨粉的XRD对比图;

[0022] 图4为实施例3得到的石墨粉的XRD图;

[0023] 图5为不同酸液和石墨配比下得到的石墨粉的XRD图。

### 具体实施方式

[0024] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0025] 鉴于现有技术中低成本、高效、经济环境友好制备单一相结构石墨粉末难以实现的问题,本申请提供了一种将含有2H和3R相的混合相石墨完全变成单一2H相石墨的提纯方法,其通过对混合相石墨粉末进行简单的酸处理、抽滤、水洗和烘干步骤,可将含有2H和

3R相的石墨提纯为单一相2H石墨;与现有提纯石墨的技术相比,该提纯方法不需要成本高、高危害的反应试剂和高温高压的苛刻条件,具有处理过程简单、操作方便、高效快速、条件温和、环境友好、成本低廉等优点。具体的,本发明实施例公开了一种混合相石墨的提纯方法,包括以下步骤:

[0026] A) 将包含2H和3R混合相的石墨粉与酸液混合进行插层;

[0027] B) 在步骤A)得到的石墨粉中加入去离子水;抽滤分离后再洗涤,得到单一相2H石墨。

[0028] 在上述提纯的过程中,本申请首先将包含2H和3R混合相的石墨粉与酸液混合进行插层;更具体地,所述酸液作为插层剂,在本申请中,所述插层剂选自硫酸和硝酸的混合溶液,所述混合溶液中硫酸和硝酸的体积浓度为70~90%,且硫酸和硝酸的体积比为9~49:1;所述混合溶液中酸的浓度不能过低,体积浓度低于70%的硫酸与硝酸,没有提纯效果;浓度也不能过高,使用浓硫酸与浓硝酸也可以达到使3R相消失的效果,但是2H相XRD的主峰有一定的宽化,对有序相结构有一定破坏,这是由于硫酸和硝酸的浓度越高,氧化能力越高。

[0029] 本申请中硝酸作为氧化剂,是必不可少的,但要适量;硫酸起最重要的插层作用,最开始按照硫酸:硝酸为3:2的比例进行,可以达到使3R相消失的效果,但是2H相XRD的主峰有一定的宽化,对有序相结构有一定破坏;之后进行浓度、比例调控,9:1提纯比例适宜,效果良好;但是加大石墨粉量后,需要减少硝酸用量,加大硫酸用量,继续按照9:1比例,提纯失败,具体可见对比比例。

[0030] 在本申请中,所述石墨粉的粒径为400nm~20 $\mu$ m,所述石墨粉与所述酸液的比例为1g:(10~100)mL。实验结果证明,鳞片石墨粉阿拉丁750~850目石墨和超细石墨粉麦克林8000目石墨均可提纯成功。

[0031] 在上述过程中,所述混合采用常温搅拌的方式,所述常温搅拌的转速为300~1000r/min,所述常温搅拌的时间为6~12h。

[0032] 本申请然后在上述插层后的石墨粉中加入去离子水中止插层过程,其中加入的去离子水与插层剂比例为:去离子水:插层剂=2~4:1。按照本发明,然后抽滤分离处理后的石墨粉末与低浓度酸液,并继续用去离子水洗涤抽滤后的石墨滤饼,直到洗涤的溶液pH为7即可,得到经过酸处理的石墨滤饼;最后将所得滤饼烘干去除水分,得到干燥石墨粉末;所述烘干的温度为60~80 $^{\circ}$ C,所述烘干的时间为3~5小时。

[0033] 在本申请中,硫酸和硝酸作为插层剂,硫酸在硝酸的辅助作用下进入石墨层间,在水洗退插层脱去层间物质之后,石墨的相结构发生变化,实现提纯效果。

[0034] 本申请提供的提纯方法在常温下即可实现将不同比例的2H相和3R相混合相石墨完全转变为2H相石墨,处理过程高效快速,只要6小时即可将含有2H和3R相的混合相石墨完全变成为单一2H相石墨,并且反应前后石墨的片状结构及尺寸得以保留。

[0035] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的混合相石墨粉的提纯方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0036] 实施例1

[0037] 超细石墨粉为8000目石墨粉,其中XRD分析3R含量为40%,购于上海麦克林生化科技有限公司,浓硫酸、浓硝酸为分析纯;

[0038] 称取500mg石墨粉加入干燥的烧杯中,量取25mL插层剂加入到烧杯中混合,插层剂

为体积浓度为70%的硫酸与硝酸溶液,硫酸与硝酸体积比为9:1;烧杯保持密封,常温搅拌6小时;处理结束后往烧杯加入50mL的去离子水停止反应;将得到的混合溶液进行抽滤,用去离子水洗涤抽滤后的石墨滤饼至中性即可,得到经过酸处理的石墨滤饼;将所得滤饼在80℃下烘干并去除水分。如图1所示,XRD测试结果显示石墨中3R结构的特征衍射峰完全消失;如图2所示,石墨的片状结构及尺寸在反应后得以保留。

[0039] 实施例2

[0040] 石墨粉为750~850目石墨粉,其中XRD分析3R含量为24.8%,购于上海阿拉丁试剂公司,浓硫酸、浓硝酸为分析纯;

[0041] 称取500mg石墨粉加入干燥的烧杯中,量取25mL插层剂加入到烧杯中混合,插层剂为体积浓度为70%的硫酸与硝酸溶液,硫酸:硝酸体积比为9:1;烧杯保持密封,常温搅拌6小时;处理结束后往烧杯加入50mL的去离子水停止反应;将得到的混合溶液进行抽滤,用去离子水洗涤抽滤后的石墨滤饼至中性即可,得到经过酸处理的石墨滤饼;将所得滤饼在80℃下烘干并去除水分。如图3所示,XRD测试结果显示石墨中3R结构的特征衍射峰完全消失。

[0042] 实施例3

[0043] 超细石墨粉为8000目石墨粉,其中XRD分析3R含量为40%,购于上海麦克林生化科技有限公司,浓硫酸、浓硝酸为分析纯;

[0044] 称取1.5g石墨粉加入干燥的烧杯中,量取25mL插层剂加入到烧杯中混合,插层剂为体积浓度为70%的硫酸与硝酸溶液,硫酸与硝酸体积比为9.8:0.2;烧杯保持密封,常温搅拌6小时;处理结束后往烧杯加入50mL的去离子水停止反应;将得到的混合溶液进行抽滤,用去离子水洗涤抽滤后的石墨滤饼至中性即可,得到经过酸处理的石墨滤饼;将所得滤饼在80℃下烘干并去除水分。如图4所示,XRD测试结果显示石墨中3R结构的特征衍射峰完全消失。

[0045] 对比例1

[0046] 超细石墨粉为8000目石墨粉,其中XRD分析3R含量为40%,购于上海麦克林生化科技有限公司,浓硫酸、浓硝酸为分析纯;

[0047] 称取1.5g石墨粉加入干燥的烧杯中,量取25mL插层剂加入到烧杯中混合,插层剂为体积浓度为70%的硫酸与硝酸溶液,硫酸与硝酸体积比为9.5:0.5;烧杯保持密封,常温搅拌6小时;处理结束后往烧杯加入50mL的去离子水停止反应;将得到的混合溶液进行抽滤,用去离子水洗涤抽滤后的石墨滤饼至中性即可,得到经过酸处理的石墨滤饼;将所得滤饼在80℃下烘干并去除水分。按照上述过程提纯石墨,区别仅在于硫酸和硝酸的体积比发生了变化,如图5所示,XRD测试结果显示石墨中3R结构的特征衍射峰弱化,但依旧存在,依旧是混合相石墨。

[0048] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0049] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一

致的最宽的范围。

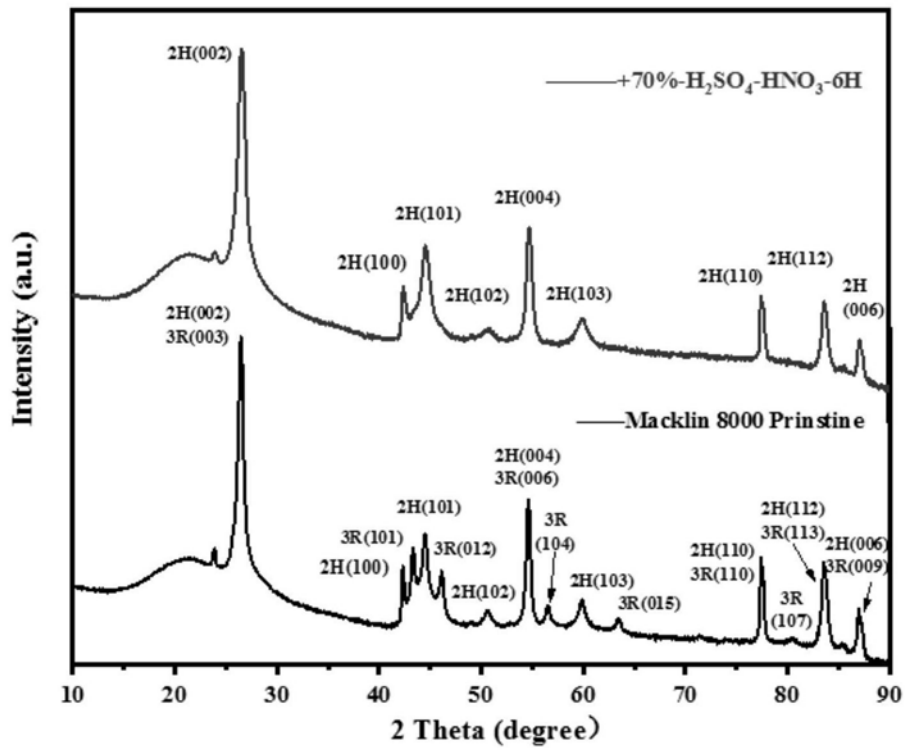


图1



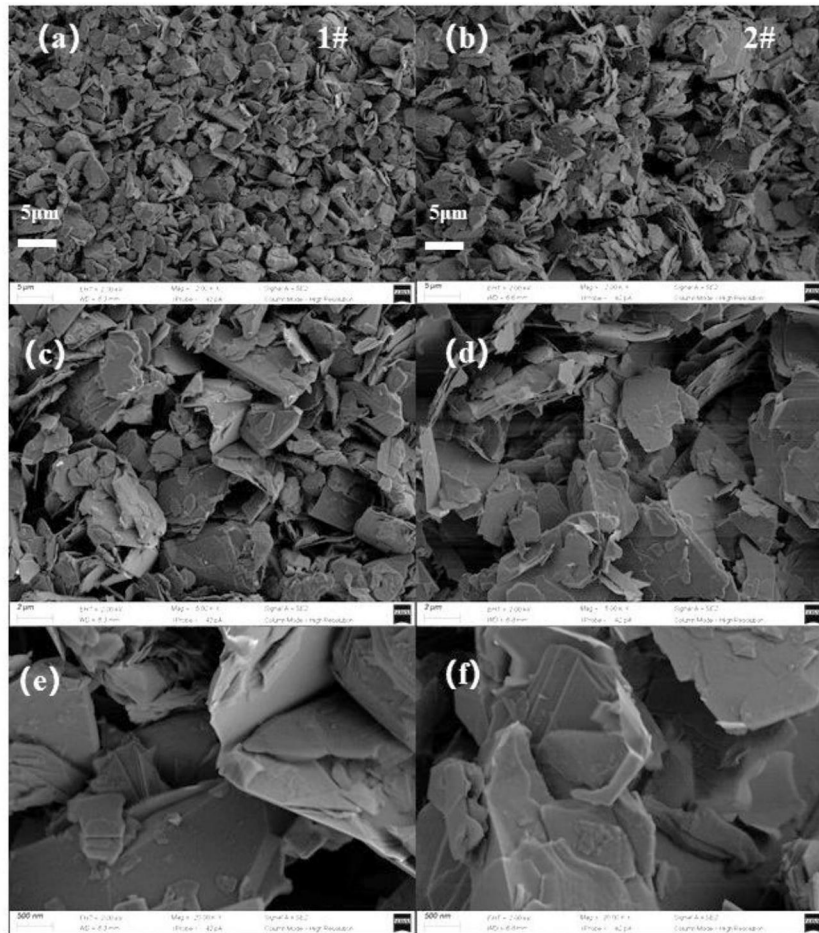


图2

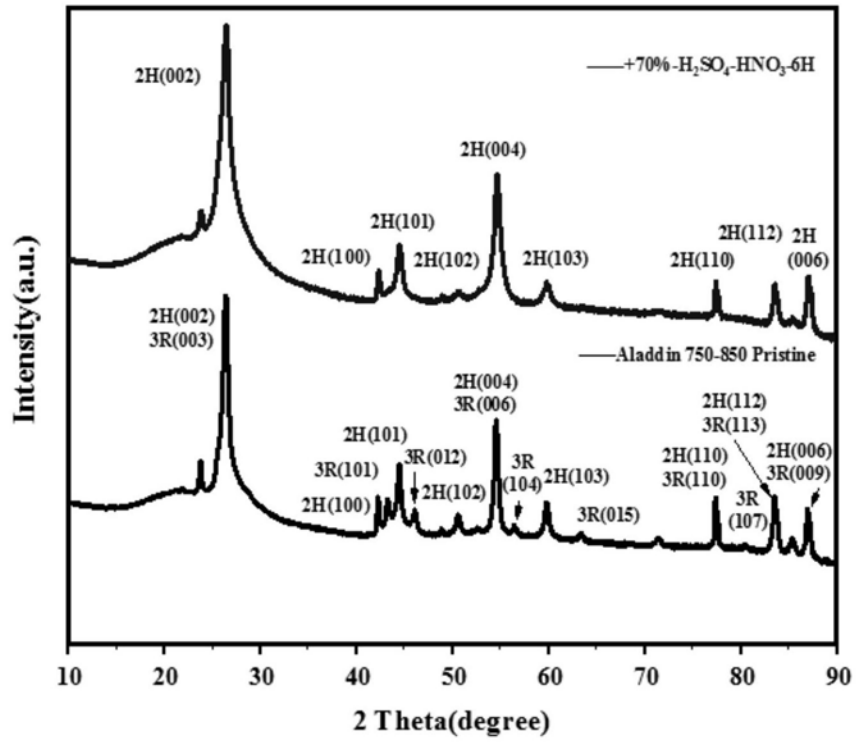


图3

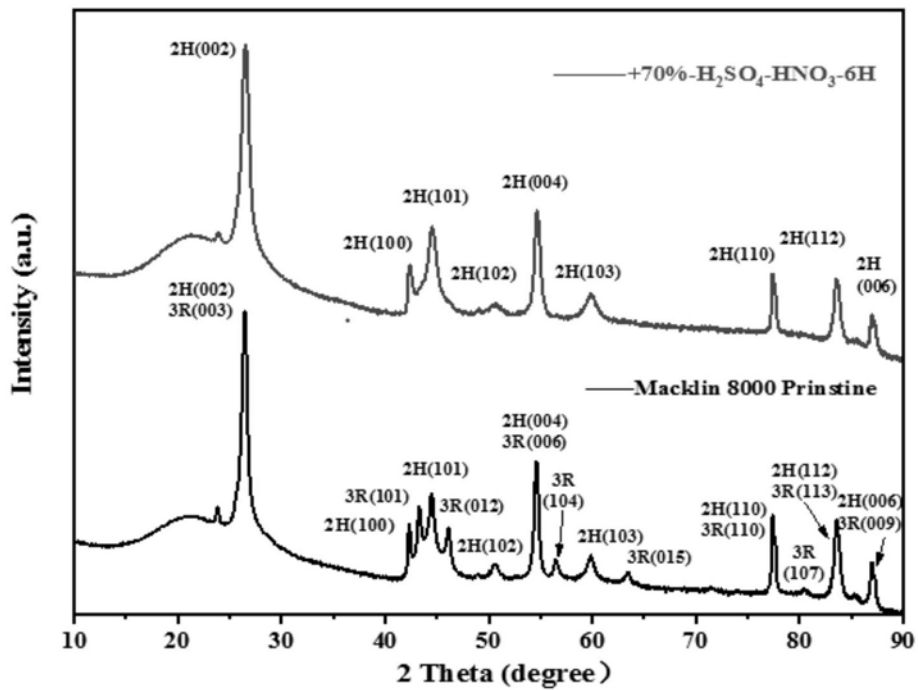


图4

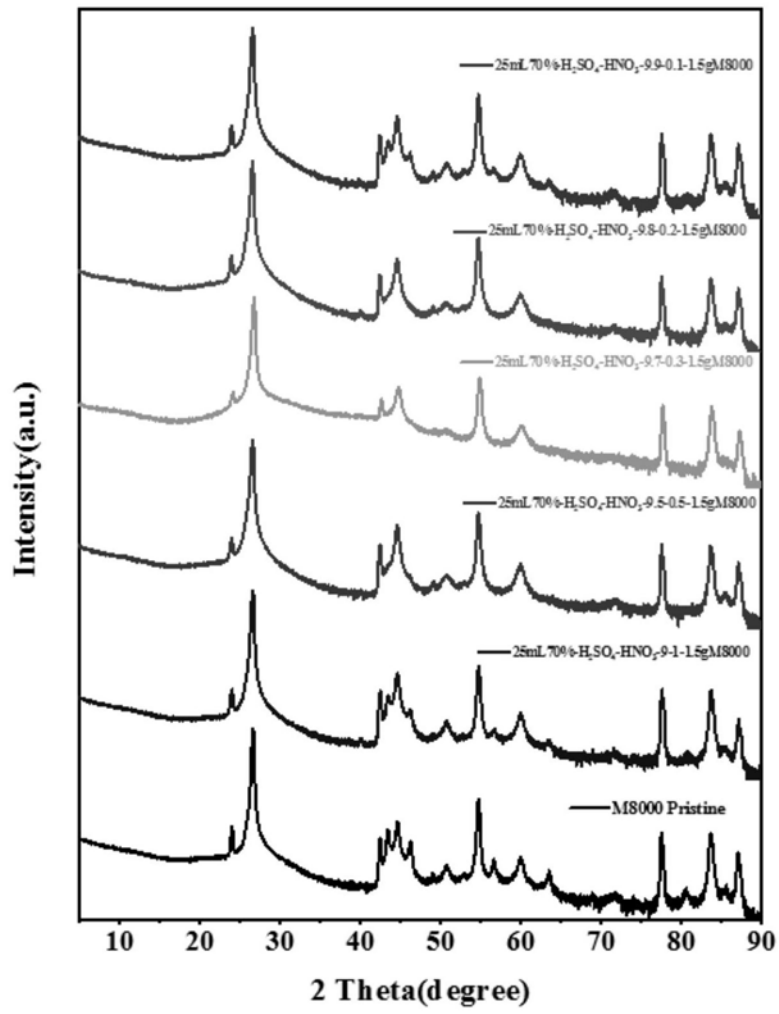


图5