



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101765560 B

(45) 授权公告日 2012.09.26

(21) 申请号 200880101275.7  
(22) 申请日 2008.07.28  
(30) 优先权数据  
60/962,831 2007.08.01 US  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010.01.29  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2008/071326 2008.07.28  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/018204 EN 2009.02.05  
(73) 专利权人 陶氏环球技术公司  
地址 美国密歇根  
(72) 发明人 玛丽·安·勒格斯  
布赖恩·C·尼克利斯  
迈克尔·S·帕克特  
罗伯特·C·切希林斯基 陈树涛  
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 陈平  
(51) Int. Cl.  
C01B 31/04 (2006.01)  
C01B 31/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2007/0092432 A1, 2007.04.26, 说明书第  
[0099]-[0102].  
Hannes C. Schniepp et al.,  
Functionalized Single Graphene Sheets  
Derived from Splitting Graphite Oxide.《The  
Journal of Physical Chemistry B》.2006, 第  
110卷(第17期), 第8535-8539页.  
吴泽等. 可膨胀石墨的制备及影响因素.《哈  
尔滨理工大学学报》.2007, 第12卷(第2期),  
第128-130页.  
Sasha Stankovich et al..Synthesis of  
graphene-based nanosheets via chemical  
reduction of exfoliated graphite oxide.  
《Carbon》.2007, 第45卷第1558-1565页.

审查员 李欣玮

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 5 页

(54) 发明名称  
制备层状剥离石墨烯的高效率方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备氧化石墨的方法,所述氧化石墨提供层状剥离石墨烯、优选具有高表面积的层状剥离石墨烯。所述方法比以前的已知体系使用少相当多的氯酸盐。

1. 一种用于制备氧化石墨的方法,所述方法包括:

(a) 在反应容器中混合反应混合物,所述反应混合物包含作为起始材料的浓硫酸、浓硝酸、第一量的氯酸盐以及石墨;

(b) 使反应混合物反应以形成氧化石墨;以及

(c) 将所述的氧化石墨从反应混合物中分离,

其中所述氯酸盐与所述石墨的重量比为大于 2 : 1 至小于 8 : 1,并且在所述反应过程中,通过拉曼光谱监测所述反应混合物中所述起始材料、硝酸根离子或硝酸根-石墨配合物的存在。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述第一量的所述氯酸盐以监测的速率添加,以使得由拉曼光谱测量的在所述反应中的过量硝酸根离子的浓度最小化。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中选择所述氯酸盐的第一量,以使得在第一量的所述氯酸盐的添加完成之后,所述反应混合物中没有拉曼光谱可检测到的硝酸根-石墨配合物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在第一量的所述氯酸盐的添加完成之后,所述反应混合物中有拉曼光谱可检测到的硝酸根-石墨配合物,然后添加一次或多次第二量的氯酸盐,直到拉曼光谱不再观测到硝酸根-石墨配合物,其中每一次的第二量可以相同或不同。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氯酸盐是氯酸钾、氯酸钙或氯酸钠。

6. 一种用于制备氧化石墨的方法,所述方法包括:

(a) 在反应容器中混合反应混合物,所述反应混合物包含作为起始材料的浓硫酸、浓硝酸、氯酸钠以及石墨;

(b) 使反应混合物反应以形成氧化石墨;以及

(c) 将所述的氧化石墨从反应混合物中分离,

其中所述氯酸钠是氯酸钠水溶液,并且在所述反应过程中,通过拉曼光谱监测所述反应混合物中所述起始材料、硝酸根离子或硝酸根-石墨配合物的存在。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中:

所述氯酸钠与所述石墨的重量比为 20 : 1 至 0.1 : 1;

所述氯酸钠水溶液的浓度是至少 0.1 摩尔的氯酸钠 / 升氯酸钠的水溶液;

所述反应混合物的温度被保持在 0°C 和 55°C 之间;或者

所述石墨基本上由大小的特征为 -10 目以上目数的粒子构成。

8. 一种用于制备氧化石墨的方法,所述方法包括:

(a) 在反应容器中混合反应混合物,所述反应混合物包含作为起始材料的硫酸、硝酸、第一量的氯酸盐以及石墨;

(b) 使反应混合物反应以形成氧化石墨;以及

(c) 将所述的氧化石墨从反应混合物中分离,

其中所述氯酸盐与所述石墨的重量比为大于 2 : 1 至小于 8 : 1;所述硫酸和硝酸中的一种分别是发烟硫酸或发烟硝酸,并且所述硫酸和硝酸中的另一种分别是浓硫酸或浓硝酸,或者所述硫酸是发烟硫酸并且所述硝酸是发烟硝酸;并且在所述反应过程中,通过拉曼光谱监测所述反应混合物中所述起始材料、硝酸根离子或硝酸根-石墨配合物的存在。

9. 一种用于制备氧化石墨的方法,所述方法包括:

(a) 在反应容器中混合反应混合物,所述反应混合物包含作为起始材料的硫酸、硝酸、氯酸钠以及石墨;

(b) 使反应混合物反应以形成氧化石墨;以及

(c) 将所述的氧化石墨从反应混合物中分离,

其中所述氯酸钠是氯酸钠水溶液,并且所述硫酸和硝酸中的一种分别是发烟硫酸或发烟硝酸,并且所述硫酸和硝酸中的另一种分别是浓硫酸或浓硝酸,或者所述硫酸是发烟硫酸并且所述硝酸是发烟硝酸;并且在所述反应过程中,通过拉曼光谱监测所述反应混合物中所述起始材料、硝酸离子或硝酸-石墨配合物的存在。

10. 一种用于制备层状剥离石墨烯的方法,所述方法包括:

提供根据权利要求 1 所述的方法制备的氧化石墨;以及

使所述氧化石墨进行层状剥离步骤以产生层状剥离石墨烯。

## 制备层状剥离石墨烯的高效率方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备氧化石墨和层状剥离石墨烯的方法,所述层状剥离石墨烯优选是高度层状剥离石墨烯(即,超高表面积层状剥离石墨(exfoliated graphene)),涉及由此制备出的氧化石墨和层状剥离石墨烯,并且涉及含有层状剥离石墨烯的复合材料。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管具有非常有益的性质,因此具有很多实际并且潜在的应用,包括电屏蔽、导电聚合物复合材料和氢存储储存器。然而,碳纳米管遭遇到了高的合成成本。备选的碳材料具有以显著更低的花费提供类似性质的可能。

[0003] 一种这样的备选材料是石墨。石墨是丰富的天然矿物,并且是在自然界中发现的最刚性材料之一(杨氏模量约 1060 千兆帕斯卡(gPa)),其具有优异的电和热的传导性。其具有比粘土更好的机械、热和电的性质,以及更低的密度。相比于其它导电填料比如碳纳米管(每克约 \$100(\$/g))、气相生长碳纤维(VGCF,\$40/lb 至 \$50/lb)以及碳纤维(约 \$5/lb 至 \$6/lb),结晶石墨的成本更低(对于石墨纳米薄片为每磅 \$1.5 美元(\$/lb)至 \$1.6/lb,并且小于 \$5/lb),并且相对于炭黑的机械性质,石墨具有优异的机械性质,使得石墨成为有吸引力的用于同时需要最终产物的物理机械性质改进以及电导性的商业应用的代替品。

[0004] 石墨由  $sp^2$ -碳原子的六边形排列或网络的层状片构成。六边形排列的碳原子的片基本上是平坦的,并且取向,使得它们基本上彼此平行。

[0005] 石墨是  $sp^2$ -结合碳的芳香族片,所述  $sp^2$ -结合碳的芳香族片是天然产生三维(3-D)石墨的二维(2-D)对应物(Niyogi等,“Solution Properties of Graphite and Graphene,美国化学会期刊(Journal of the American Chemical Society),2006,128,7720)。在石墨中的石墨烯片的夹层间距是**3.34 Å**,这表示  $sp^2$ -结合碳的范德华距离(Niyogi等)。Niyogi S. 等还提及了化学改性石墨烯的制备。

[0006] 下列文献均提及了制备石墨烯的方法:Novoselov KS等的“Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,”科学(Science),2004;306:666;Meyer J. 等的“The structure of suspended graphene sheets,”自然(Nature),2007;446:60-63;以及Novoselov KS等的“Two-dimensional atomic crystals,”Proceedings of the National Academy of Sciences,2005;102:10451-10453。

[0007] Mack 等的“Graphite Nanoplatelet Reinforcement of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers,”高级材料(Advanced Materials),2005;17(1):77-80,提及了石墨烯具有约 2630 平方米/克( $m^2/g$ )的 Braunauer-Emmett-Teller(BET)理论表面积。

[0008] 层状剥离石墨通常是层状剥离或部分层离的石墨,这种层状剥离或部分层离的石墨的 BET 表面积大于石墨的 BET 表面积,但小于单石墨烯片的 BET 理论表面积(即,小于  $2630m^2/g$ )。

[0009] 石墨的层状剥离或膨胀(expansion)是在石墨中的石墨烯片之间的距离增加,产

生具有非常大的表面积的纳米材料的过程。这样的材料有利于各种不同的应用,包括例如形成复合材料。

[0010] 常规的层状剥离石墨烯典型地具有约  $25\text{m}^2/\text{g}$  至约  $150\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积,这取决于平均粒子大小。常规的玻璃石墨烯通常通过如下步骤制备:石墨的氧化/插层 (intercalation) 来产生膨胀的氧化石墨,之后进行层状剥离步骤,比如在高温的快速加热。Prud'homme 等的最近工作 (W02007/047084) 显示,众所周知的 Staudenmaier 合成 (Staudenmaier, L., Ber. Dtsh. Chem. Ges., 1898, 31, 1484) 使用混合的浓硫酸和硝酸,当其 与高的氯酸钾浓度结合时,可以提供非常强氧化的浆液,用于石墨的氧化/插层,从而可以由该石墨形成高度层状剥离石墨烯。例如,WO 2007/047084 描述了其中氯酸钾与石墨的重量比在 20 : 1 和 8 : 1 (wt/wt) 之间的石墨氧化物制剂。在 WO 2007/047084 的实施例中实际使用的比率为 11 : 1。在原始的 Staudenmaier 方法中,据报道氯酸钾与石墨的重量比为 2 : 1 (参见 Chemical Abstract Number 0 : 95311)。然而,原始的 Staudenmaier 制备方法没有产生优异性质所需要的高表面积。

[0011] 在 PCT 国际专利申请公布 (PIPAPN) WO 2008/079585 号以及在美国专利申请公布 (USPAPN) US 2008-0171824 号和 US 2008-0039573 号中提及高度层状剥离石墨烯。

[0012] 美国专利 (USPN) US 3,676,315 号;和 US 4,004,988 号提及了包括采形石墨阳极的电解池电解制备氯酸钠水溶液等。USPN US 4,773,975 提及了与氯酸钠水溶液接触的包含石墨粒子的阴极室等。USPN US 4,806,215 提及了使用包括石墨和氯酸钠水溶液试剂的阴极室制备二氧化氯和氢氧化钠的方法等。

[0013] 最终产生层状剥离石墨烯的已知氧化方法的一个相当大的缺点是需要使用大量的氯酸盐,氯酸盐是一种昂贵并且具有形成有害或爆炸性反应的可能的材料。这样的缺点使得已知方法在商业上是不利的。因此,尽管知道如何通过制备氧化石墨来膨胀石墨,但期望以更有效、经济和安全方式,以工业量生产这样的膨胀石墨 (即,氧化石墨)。

## 发明内容

[0014] 本发明提供用于制备膨胀的石墨氧化物和层状剥离石墨烯的有效率并且经济的方法,所述层状剥离石墨烯优选为高度层状剥离石墨烯。本发明使用硫酸、硝酸和氯酸盐的强氧化混合物来氧化石墨,但是,与以前已知的体系不同的是,使用相当少的氯酸盐来获得基本上相当的材料。

[0015] 因此,在第一方面,本发明提供一种用于制备氧化石墨的方法。所述方法包括:(a) 在反应容器中混合反应混合物,该反应混合物包含作为起始原料的硫酸、硝酸、第一量的氯酸盐以及石墨;(b) 使所述反应混合物反应以形成氧化石墨;以及 (c) 将氧化石墨从反应混合物中分离,其中氯酸盐与石墨的重量比大于 2 : 1 至小于 8 : 1。优选地,石墨基本上由大小的特征为 -10 目以上目数的粒子构成。

[0016] 在第二方面,本发明提供一种用于制备氧化石墨的方法,所述方法包括:(a) 在反应容器中混合反应混合物,所述反应混合物包含作为起始原料的浓硫酸、浓硝酸、氯酸钠以及石墨;(b) 使反应混合物反应以形成氧化石墨,其中当氯酸钠是固体氯酸钠时,反应混合物的温度为 40 摄氏度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 以上;以及 (c) 将氧化石墨从反应混合物中分离。优选地,石墨基本上由大小的特征为 -10 目以上目数的粒子构成。还优选地,当氯酸钠是固体氯酸钠

时,包含该固体氯酸钠的反应混合物的温度为 100℃ 以下,更优选 55℃ 以下。

[0017] 在第三方面,本发明提供一种制备氧化石墨的方法,其中在反应中涉及的起始材料和各种中间产物被实时监测,优选通过拉曼光谱监测。

[0018] 在第四方面,本发明提供一种制备层状剥离石墨烯的方法。该方法包括:提供根据本发明的第一方面或第二方面的方法制备的氧化石墨;以及,将氧化石墨进行层状剥离步骤,以产生高度层状剥离石墨烯。优选地,层状剥离石墨烯是高度层状剥离石墨烯。

#### 附图说明

[0019] 图 1 是显示通过拉曼光谱监测的 -325 目石墨的氧化反应中起始材料、中间产物和产物的浓度的曲线图,其中石墨和氯酸盐的比率为 1 : 2.75。

[0020] 图 2 是显示通过拉曼光谱监测的 -325 目石墨的氧化反应中起始材料、中间产物和产物的浓度的曲线图,其中石墨和氯酸盐的比率为 1 : 11。

[0021] 图 3 是显示通过拉曼光谱监测的 -10 目石墨的氧化反应中起始材料、中间产物和产物的浓度的曲线图,其中石墨和氯酸盐的比率为 1 : 2.75。

[0022] 图 4 显示通过拉曼光谱监测的 -10 目石墨的氧化反应中起始材料、中间产物和产物的浓度的曲线图,其中石墨和氯酸盐的比率为 1 : 8.25。

[0023] 图 5 是显示包含高度层状剥离石墨烯的聚合物复合材料的透射电子显微镜 (TEM) 的显微照片,所述高度层状剥离石墨烯最终由 -325 目石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 11 条件下制备的。

[0024] 图 6 是显示包含高度层状剥离石墨烯的聚合物复合材料的 TEM 的显微照片,所述高度层状剥离石墨烯最终由 -325 目石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 5.5 的条件下制备的。

#### 具体实施方式

[0025] 如上面所述的,本发明提供用于制备氧化石墨(也称为膨胀的石墨氧化物)和层状剥离石墨烯、优选高度层状剥离石墨烯(即,超高表面积层状剥离石墨)的工业可行的方法。本发明第一和第二方面的方法优选不包括电解(即,第一和第二方面的石墨不包括电解池的电极(阳极或阴极))。

[0026] 在本文描述的任何实施方案中,开放式术语“包括”、“包含”等(其与“含有”、“具有”和“特征在于”同义)可以被相应的部分封闭式短语“基本上由.....构成”、“基本上由.....组成”等或相应的封闭式短语“由.....组成”“由.....构成”等代替。

[0027] 如本文使用的,术语“石墨”是指基本上由碳构成的磨碎的固体粒子。优选地,石墨是粉末或片状形式。优选地,石墨基本上由大小的特征为 -10 目以上目数(例如,-100 目石墨)的粒子构成。-10 目石墨是指可以通过 -10 目筛的石墨。更优选地,该石墨基本上由大小的特征为约 -100 目以上目数、还更优选约 -300 目以上目数的粒子构成。粒子大小和目数反向相关。

[0028] 术语“层状剥离石墨烯”是指任何通过层状剥离石墨氧化物而得到的碳材料。术语“高度层状剥离石墨烯”是指通过层状剥离石墨氧化物而得到的并且具有 400m<sup>2</sup>/g 至 1500m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积的碳材料。优选地,层状剥离石墨烯的 BET 表面积为 500m<sup>2</sup>/g 以上,更

优选地大于  $600\text{m}^2/\text{g}$ , 还更优选  $700\text{m}^2/\text{g}$  以上, 甚至更优选  $800\text{m}^2/\text{g}$  以上。尽管通常优选更高的 BET 表面积, 但是在本发明的一些实施方案中, 层状剥离石墨烯的 BET 表面积为  $1400\text{m}^2/\text{g}$  以下, 并且在其它实施方案中, 为  $1200\text{m}^2/\text{g}$  以下。

[0029] 术语“氧化石墨”和“层状剥离石墨氧化物”同义, 并且是指通过氧化石墨而获得的并且包含碳原子和氧原子的碳材料, 其中如果不是全部就是大部分的氧原子都被共价结合到一些碳原子上。优选地, 氧化石墨基本上由元素碳和氧构成。

[0030] 根据本发明, 石墨氧化以形成膨胀的石墨氧化物是通过在反应容器中混合包含石墨硫酸、硝酸和氯酸盐的反应混合物而进行的。优选地, 温度被保持低于  $55^\circ\text{C}$ 。反应可以由下列等式 (等式 1) 表示, 其中使用氯酸钾作为氯酸盐:

[0031] 石墨 + 过量  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 过量  $\text{HNO}_3$  + 过量  $\text{KClO}_3 \rightarrow$  石墨氧化物 +  $\text{KCl}$  (1)

[0032] 已知硫酸和硝酸的混合导致硝鎘离子 ( $\text{NO}_2^+$ ) 的形成。然而, 发明人已经发现的是硝鎘离子与石墨粒子的反应导致中间体石墨 - 硝鎘配合物的形成, 而石墨 - 硝鎘配合物是氧化石墨的重要前体。此外, 发明人已经测定如果反应中硝鎘离子不足, 则氯酸盐不可能攻击石墨离子, 但是如果硝鎘离子浓度太高, 则过量硝鎘消耗了氯酸盐并且阻碍了其作为石墨的氧化剂的应用。因此, 例如, 如果使用大的粒子石墨, 则仅有少量的硝鎘离子被消耗以形成石墨硝鎘中间体, 并且过量硝鎘离子不适宜地与氯酸盐反应以形成  $\text{NO}_2\text{ClO}_3$  盐。

[0033] 通过上述发现, 本发明允许选择特殊比率的硝酸、硫酸、氯酸盐和石墨起始材料, 从而最有效率、成本有效地并且使得不安全状况的危险最小地提供石墨氧化物产物。

[0034] 有利地, 与所述用于产生石墨氧化物以及最终产生层状剥离石墨烯的前述系统相比, 本发明的方法使用相当少的氯酸盐, 并且还令人惊奇地提供了具有至少与以前的方法所产生的性质一样有利的性质的石墨氧化物和层状剥离石墨烯。

[0035] 在本发明的第一方面中, 以及在本发明的第二方面的一些实施方案中, 氯酸盐与石墨的重量比大于 2 : 1 但小于 8 : 1。优选至少 3 : 1, 更优选至少 4 : 1, 并且优选 7 : 1 以下, 更优选 6 : 1 以下。特别优选的是氯酸盐与石墨的重量比为至少 4 : 1 并且不大于 6 : 1。

[0036] 在本发明的氧化反应中使用的硫酸和硝酸均优选是浓缩形式。通常地, 在现有技术中提及发烟硫酸和发烟硝酸作为在氧化反应中使用的酸。这种混合物产生非常高浓度的硝鎘离子, 因此产生过量的硝鎘离子, 并且如上所论述的那样, 这种过量可能不适宜地与氯酸盐直接反应。因此, 在本发明中, 尽管可以使用发烟硫酸和 / 或硝酸, 尤其是如果他们被控制以限定硝鎘离子的形成, 则优选的是, 酸可以是非 - 发烟酸, 并且反而优选是浓酸。

[0037] 浓硫酸通常以 95% 至 98% 溶液售卖。浓硝酸通常以 65% 至 70% 溶液售卖。两种酸均容易从各种供应商中获得, 氯酸盐和石墨也一样。在反应混合物中的硫酸浓度可以不同, 但是基于反应混合物的总重量计, 优选至少约 50 重量%, 更优选至少约 55 重量%, 并且不大于 70 重量%, 更优选不大于约 65 重量%。在反应混合物中的硝酸的浓度基于反应混合物的总重量优选至少约 17 重量%, 更优选至少约 23 重量%, 并且优选不大于约 35 重量%, 更优选不大于约 30 重量%。

[0038] 在本发明中使用的石墨可以从各种资源中获得, 并且以各种形式使用。当根据本文描述的方法使用时, 越细的石墨起始材料产生的膨胀石墨氧化物的表面积比使用粗石墨 (例如, -10 目石墨) 可获得的表面积越高。这在下面的实施例中有说明。因此, 在本发明

中使用的石墨优选地是磨碎的,并且优选筛目大小至少为约-100目,更优选至少约200目,并且还更优选至少约-300目。最优选的是约-325目石墨(即,粒子将是约 $44\mu\text{m}$ 以下)。尽管优选细小的石墨,但是也可以使用粗石墨,而且优选调节酸的浓度,使得过量的硝鎘离子不导致氯酸盐的消耗。

[0039] 在反应混合物中的石墨的浓度基于反应混合物的总重量优选至少约2重量%,更优选至少约4重量%,并且优选不大于约15重量%,更优选不大于约10重量%,还更优选不大于约8重量%。

[0040] 反应优选在0摄氏度( $^{\circ}\text{C}$ )进行,但是可以使用其它温度。对于反应应当进行多长时间没有特别限制,但是优选地,反应在30小时的反应时间内猝灭,更优选在24小时的反应时间内猝灭,或在6小时的反应时间内猝灭。在很多情况下,在反应开始的4小时之内,已经发生了大范围的氧化。在大约4小时的氧化,可以获得 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0041] 在根据本发明的典型步骤中,优选在添加其它反应物之前,首先将硫酸和硝酸混合在一起。浓硫酸和浓硝酸的量如上面所论述,体积比在约255:100和约255:150之间,特别地255:135(硫酸:硝酸)是尤其优选的。

[0042] 在本发明的第一方面,优选地,氯酸盐是氯酸钾、氯酸钙或氯酸钠,更优选氯酸钾(固体粉末)或氯酸钠(固体粉末),还更优选氯酸钾(固体粉末)或氯酸钠水溶液。

[0043] 在本发明的第二方面,氯酸钠优选是固体氯酸钠,或更优选是氯酸钠水溶液。优选地,氯酸钠水溶液的氯酸钠浓度为至少0.1体积摩尔浓度(M;即,每升氯酸钠水溶液中的氯酸钠0.1摩尔)至饱和溶液,即氯酸钠在水中饱和时的浓度。在其它实施方案,氯酸钠浓度是8体积摩尔浓度以下。在一些实施方案中,饱和的氯酸钠水溶液是溶液。在其它实施方案中,饱和的氯酸钠水溶液还包含固体氯酸钠。

[0044] 在本发明的第二方面的其它实施方案中,反应混合物的温度被保持在 $0^{\circ}\text{C}$ 和 $55^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0045] 氯酸钠在 $20^{\circ}\text{C}$ 的水中的溶解度是按每100毫升(mL)水计209克(g)氯酸钠。重量%是通过将氯酸盐的重量除以(氯酸盐的重量+水的重量之和)而计算出的。因此,在 $20^{\circ}\text{C}$ 和 $1.00\text{g}/\text{mL}$ 的水密度下,饱和的氯酸钠水溶液将是 $209\text{g}/309\text{g}$ 或68重量%。

[0046] 此外,在本发明的第二方面,氯酸钠与石墨的重量比优选为20:1至1:10。

[0047] 在硫酸和硝酸混合之后,可以有足够的时间来形成硝鎘离子,例如2小时至4小时。然后,将石墨添加到酸混合物中,优选在搅拌的条件下添加,直到石墨基本上被分散在酸混合物中。这样可以形成石墨-硝鎘中间体。然后,添加氯酸盐,分批或全部一次添加,优选分批添加。优选地,缓慢添加氯酸盐,使得可以控制 $\text{ClO}_2$ 气体逸出,并且可以避免过量氯酸盐的成本。添加氯酸盐之后,反应混合物可以搅拌,直到形成所需量的石墨氧化物,优选约4小时和50小时之间,更优选不超过约30小时,更优选不超过约24小时。

[0048] 例如,通过在搅拌下,将反应混合物添加至过量的去离子水中,可以猝灭反应。然后,可以通过例如过滤、离心或离心分离石墨氧化物产物,优选通过过滤进行。过滤后的产物可以用另外的去离子水洗涤,然后例如在约 $60^{\circ}\text{C}$ 和 $80^{\circ}\text{C}$ 之间的温度干燥过夜。

[0049] 由石墨氧化物形成层状剥离石墨烯可以通过各种方法进行,这些方法包括溶液法、超声法或热法。优选的是在约 $250^{\circ}\text{C}$ 至约 $2000^{\circ}\text{C}$ 的温度、更优选在约 $500^{\circ}\text{C}$ 至约 $1500^{\circ}\text{C}$ 的温度,还更优选在约 $1000^{\circ}\text{C}$ 的温度进行的热层状剥离。热层状剥离优选在基本上惰性气

氛,例如,在基本上由氮、氩、氦或它们的混合物构成的气氛下进行。在典型工艺中,如上面所述制备的石墨氧化物被放置在石英皿或其它合适的高温容器中,并且在惰性气氛比如氮下,加热炉内在高温放置短时间,比如在约 1000°C 放置 30 秒。然后将容器和产物从炉中取出并冷却。在使用之前,绒毛状的黑色层状剥离石墨烯可以在混合器或其它均化器中被均一化。

[0050] 本发明的另一方面涉及石墨氧化物形成工艺中的起始原料、中间体和产物的实时监测。这样的监测在大规模工业化生产过程中特别有利,在所述的大规模工业化生产过程中,实时调节反应,比如调节起始材料的量和 / 或反应条件,可以使得最大地形成所需的产物,并且减少有害或爆炸条件的可能性。此外,监测可以控制硝鎘离子的浓度,如上所述,硝鎘离子与石墨粒子形成中间体。如所述的,优选限制硝鎘离子的过量形成,以避免昂贵氯酸盐的消耗。

[0051] 拉曼光谱是特别适合用于实时监测石墨氧化物制备工艺的技术。使用拉曼光谱,能够监测起始材料,包括氯酸盐或由硫酸 / 硝酸形成的硝鎘离子,以及观察到的硝鎘 - 石墨中间体配合物。氧化石墨产物的形成还可以通过拉曼光谱监测。因此,浓硝酸和浓硫酸可以提供石墨 - 硝鎘配合物的最佳浓度所需的比率添加,必要时通过用拉曼光谱实时监测反应并且调节浓硝酸和浓硫酸的相对量的情况下进行添加。

[0052] 因此,根据这个方面,本发明提供一种用于制备石墨氧化物的方法,其中监测氯酸盐、硝鎘离子、硝鎘 - 石墨配合物和 / 或石墨氧化物,优选实时并且优选通过拉曼光谱进行监测。

[0053] 通过混合硫酸和硝酸形成的硝鎘离子可以在拉曼光谱中以约 1396 倒数厘米 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 的谱带的形式观察到。不希望束缚于任何特别理论的情况下,据信一旦将石墨添加到在本发明的方法中形成的反应混合物中,则硝鎘离子与石墨粒子反应以形成石墨 - 硝鎘配合物。石墨 - 硝鎘配合物在拉曼中以在约  $1629\text{cm}^{-1}$  的谱带的形式观察到。氯酸钾以在约  $940\text{cm}^{-1}$  的谱带的形式观察到。表示氧化石墨的具有  $\text{sp}^3$  杂化的碳以在约  $1360\text{cm}^{-1}$  的谱带的形式观察到。。

[0054] 在本发明的优选实施方案中,选择起始材料的量,使得过量硝鎘离子在反应混合物中的浓度在整个反应中最小化。因而,在本发明的第一方面的一些实施方案中,以监测的速率添加第一量的氯酸盐,以使过量硝鎘离子在反应中的浓度最小化,这通过拉曼光谱测量。硝鎘的浓度通过如上所述的监测反应以及使用合适量的起始材料被最小化。通过使过量硝鎘浓度最小化,发现可以获得更高表面积氧化石墨。优选地,选择第一量的氯酸盐,使得在第一量的氯酸盐的添加完成之后,没有可通过拉曼光谱在反应混合物中检测到的硝鎘 - 石墨配合物。当第一量的氯酸盐的添加完成之后,通过拉曼光谱可在反应混合物中检测到硝鎘 - 石墨配合物时,则添加一次或多次第二量的氯酸盐,直到通过拉曼光谱不再观察到硝鎘 - 石墨配合物为止,其中每一次的第二量都可以相同或不同。优选地,氯酸盐的每一次第二量都小于氯酸盐的第一量。

[0055] 下面的实施例是对本发明的举例说明,而不是对其范围的限制。

[0056] 实施例

[0057] 概述

[0058] 仪器 : 使用在 532 纳米 (nm) 的可见激发以及与光纤探头形成界面的光谱仪收集拉

曼光谱。探针的尖端被安装在便携式探针台上,并且立即放置在容纳有反应物的管的外部。探针被构造用于 180 度背散射收集。拉曼光谱系统配置如下:

[0059] 相干 532nm 二极管 - 泵入的 Nd/YAG 激光 - 具有双晶;

[0060] Kaiser Holospec 光栅摄谱仪;

[0061] 532nm Holoplex 光栅、过滤器、探头;

[0062] 4.5mm 焦距物镜, Mark II 探针, 多模光纤: 50 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 中心激发, 100  $\mu\text{m}$  中心收集。

[0063] 应当注意到, 尽管在实施例中使用上述仪器构造, 但是可以具有很多可以用于此目的并且提供类似结果的构造。

[0064] 氧化反应: 氧化反应可以按如下进行。浓硫酸和浓硝酸分别以 255 : 135 体积比彼此混合。氯酸钾通过 500  $\mu\text{m}$  筛进行筛选以消除任何大的块。开始称量出预定量的预 - 混合的浓硫酸 / 浓硝酸溶液 (255 : 135)、石墨和合适量的过筛氯酸钾。向石墨 (graduate) 中添加所述量的预 - 混合酸。以低但是可观察到的 rpm 开动磁力搅拌器。将石墨添加到量筒中。使混合酸和石墨搅拌约 10 分钟以确保石墨均匀地分散在酸溶液中。

[0065] 反应在通风橱中进行, 并且氯酸钾的添加在另外的有机玻璃 (Plexiglas) 防护罩后进行。记录酸 / 石墨混合物的初始温度。当二氧化氯气体 (黄色气体) 逸出时, 在混合物中可能存在一些泡腾。以小的增量缓慢地添加氯酸钾, 目的在于刚在量筒的一半高度下保持发泡浆液。当添加完成时, 用轻塑料称量皿覆盖并且使反应物搅拌 4 至 48 小时。

[0066] 反应的猝灭: 量取 200mL 去离子水到 600mL 烧杯中。停止搅拌并且移去盖子。将管的内容物倾倒入猝灭水中, 并且使用去离子水喷射瓶彻底漂洗该管。使总的猝灭体积增加至 400mL, 并且使其搅拌 10 分钟。使用 4" 漏斗和 #1Whatman 滤纸, 过滤 400mL 溶液。用另外的 50mL 去离子水漂洗滤饼。在漂洗水全部通过过滤器之后, 通过用刮刀刮干净滤纸将湿的滤饼从滤纸上移出, 并且使滤饼在 60°C 至 80°C 干燥过夜。

[0067] 石墨氧化物的层状剥离 - 层状剥离石墨烯的形成: 通过将石墨氧化物放置在石英皿中, 并且将该石英皿滑入到处于 1000°C、氮气下的加热管式炉中 30 秒, 然后取出并且冷却该石英皿, 由此从石墨氧化物制备出层状剥离石墨烯。然后, 将绒毛状的黑色层状剥离石墨烯在混合器中短暂处理, 以使该材料均一化。

[0068] 拉曼谱带归属: 拉曼谱带和它们的归属提供在表 1 中。

[0069] 表 1: 振动谱带的归属

[0070]

谱带 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属	谱带 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
435	浓硫酸	1180	浓硫酸
495	浓硝酸	1309	浓硝酸
575	浓硫酸	1360	$\text{sp}^3$ 碳
650	浓硝酸	1395	硝鎔

687	浓硝酸	1550	浓硝酸
910	浓硫酸	1555-1625	sp <sup>2</sup> 碳
940	氯酸盐	1630	硝鎇 - 石墨配合物
1040	参比 (两种酸)	1670	浓硝酸

[0071] 比较例 1. 细石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 11 的情况下的氧化

[0072] 这个实施例示出了在氯酸盐与石墨的重量比为 11 : 1 (即 11 : 1) 的情况下的氧化反应。使用细石墨 (-325 目)。反应和产物的细节提供在表 2 中。

[0073] 表 2 : 实验描述

[0074]

细节	反应时间	样品号	BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g)
0.25 g 细石墨 (-325 目) 6.5 mL 新混合的酸 2.75 g KClO <sub>3</sub> 的批量添加 覆盖有称量皿 冰浴	基线 (酸+ 石墨)	rxa0178	未测量 (NM)
	30 分钟	rxa0180	NM
	1 小时	rxa0182	NM
	2 小时	rxa0184	NM
	4 小时	rxa0186	NM
	6 小时	rxa0188	NM
	24 小时	rxa0190	976

[0075] 高浓度氯酸盐的使用产生具有高表面积的产物。拉曼分析显示, 通过添加 KClO<sub>3</sub>, 硝鎇离子浓度立即降低至零, 并且首次出现在 1360cm<sup>-1</sup> 的 sp<sup>3</sup> 碳谱带, 这表明石墨的氧化 (参见图 2A, 显示在开始的 6 小时的反应进展)。图 2B 显示在整个反应过程中 sp<sup>3</sup> 碳持续增加。硝鎇 - 石墨配合物 (1630cm<sup>-1</sup>) 没有再形成, 这可能表示硝鎇离子的缺乏可以使硝鎇 - 石墨配合物不再形成。

[0076] 实施例 1. 细石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 2.75 的情况下的氧化

[0077] 这个实施例示出了在氯酸盐与石墨的重量比为 2.75 : 1 的情况下的氧化反应。使用细石墨 (-325 目)。反应和产物的细节提供在表 3 中。

[0078] 表 3. 实验描述

细节	反应时间	样品号	BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g)
[0079] 0.9 g 细石墨 (-325 目); 在 50 mL 烧杯中进行; 30 mL 混合酸; 2.475 g KClO <sub>3</sub> 的批量添加; 覆盖有称量皿	基线 (酸 + 石墨)	rxa0054	NM
	30 分钟	rxa0057	NM
	4 小时	rxa0058	20
	24 小时	rxa0061	19
	48 小时	rxa0063	22

[0080] 低浓度 KClO<sub>3</sub> 的使用产生相当低表面积的产物, 该表面积测量出为 22m<sup>2</sup>/g。反应的拉曼光谱分析显示, 通过添加 KClO<sub>3</sub>, 硝鎘离子浓度立即降低, 并且首次出现在 1360cm<sup>-1</sup> 的 sp<sup>3</sup> 碳谱带, 这表明石墨的氧化 (参见图 1A, 显示在开始的 4 小时的反应进展)。图 1B 显示在整个 24 小时中 sp<sup>3</sup> 碳持续增加。在 24 小时过程中均存在硝鎘离子, 硝鎘离子在 24 小时过程中缓慢降低至 0。在 30 分钟之后, 未检测到硝鎘 - 石墨配合物。

[0081] 实施例 2. 粗石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 2.75 的情况下的氧化

[0082] 这个实施例示出了在氯酸盐与石墨的重量比为 2.75 : 1 的情况下的氧化反应。使用粗石墨 (-10 目)。反应和产物的细节提供在表 4 中。

[0083] 表 4. 实验描述

细节	反应时间	样品号	BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g)
[0084] 0.9 g 粗石墨 在 100 mL 量筒中进行 30 mL 混合酸 2.475 g KClO <sub>3</sub> 的批量添加 覆盖有称量皿	基线 (酸 + 石墨)	Rxa0064	NM
	30 分钟	Rxa0066	NM
	4 小时	Rxa0068	70
	24 小时	Rxa0070	63
	48 小时	Rxa0072	60

[0085] 更低浓度的 KClO<sub>3</sub> 和粗石墨的使用产生相当低表面积的产物, 该表面积测量出为 60m<sup>2</sup>/g。拉曼分析显示, 通过添加 KClO<sub>3</sub>, 硝鎘离子浓度立即降低, 并且首次出现在 1360cm<sup>-1</sup> 的 sp<sup>3</sup> 碳谱带, 这表明石墨的氧化 (参见图 3A)。图 3B 显示在整个反应过程中 sp<sup>3</sup> 碳持续增加。然而, 在反应的整个过程中均存在硝鎘离子, 并且硝鎘离子在 48 小时过程中缓慢降低。在 4 小时之后, 硝鎘 - 石墨配合物的强度持续增加, 可能表示过量硝鎘离子还可以继续与石墨粒子的新区域 (new region) 反应。

[0086] 实施例 3. 在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 8.25 的情况下的氧化

[0087] 这个实施例示出了在氯酸盐与石墨的重量比为 8.25 : 1 的情况下的氧化反应。使

用粗石墨 (-10 目)。反应和产物的细节提供在表 5 中。

[0088] 表 5. 实验描述

[0089]

细节	反应时间	样品号	BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g)
0.9 g 粗石墨 在 100 mL 量筒中进行 30 mL 混合酸 7.425 g KClO <sub>3</sub> 的批量添加 覆盖有称量皿	基线 (酸 + 石墨)	rxa0065	NM
	30 分钟	rxa0067	NM
	4 小时	rxa0069	120
	24 小时	rxa0071	175
	48 小时	rxa0073	180

[0090] 更高浓度的 KClO<sub>3</sub> 的使用产生约 180m<sup>2</sup>/g 的表面积。这是粗石墨的合理高的表面积。拉曼分析显示,通过添加KClO<sub>3</sub>,硝鎘离子浓度立即降低,并且首次出现在 1360cm<sup>-1</sup> 的 sp<sup>3</sup> 碳谱带,这表明石墨的氧化(参见图 4A)。图 4B 显示在整个反应过程中 sp<sup>3</sup> 碳持续增加,并且在 48 小时周期内硝鎘离子变为 0。在 4 小时之后,硝鎘-石墨配合物的强度持续增加,可能表示过量硝鎘离子还可以继续与石墨粒子的新区域(new region)反应。

[0091] 实施例 4. 细石墨在石墨与氯酸盐的比率为 1 : 5.5 的情况下的氧化

[0092] 这个实施例示出了在氯酸盐与石墨的重量比为 5.5 : 1 的情况下的氧化反应。在这个实施例中,10g 的 -325 目石墨片与 55g KClO<sub>3</sub> 在 260mL 体积比为 255 : 135 的混合硫酸 / 硝酸反应。将该反应搅拌 23 小时,然后猝灭并且过滤。如在上面的通用部分中描述的那样进行层状剥离。所得的高度层状剥离石墨烯产物的表面积为 855m<sup>2</sup>/g。

[0093] 下面的归纳了前面的比较例和实施例的结果的表 6,揭示了根据本发明的方法制备的高度层状剥离石墨烯具有与使用两倍量的氯酸盐制备的高度层状剥离石墨烯相当的 BET 表面积。此外,结果显示,在一些本发明的实施方案中,为了产生高度层状剥离石墨烯,相对于使用更粗石墨材料(例如,-10 目)相比,优选使用更细石墨材料(例如,-325 目)开始。无论如何,在应用更苛刻工艺条件,比如在更高温度下加热中间体石墨氧化物的情况下,可以从更粗石墨材料制备高度层状剥离石墨烯。

[0094] 表 6. 提供比较例 1 和实施例 1 至 4 的结果的总结

[0095]

实施例号	开始的石墨 大小	石墨:氯酸盐 重量比	产物的 BET 表 面积 (m <sup>2</sup> /g)
比较例 1	-325 目	1 : 11	976
1	-325 目	1 : 2.39	22

2	-10 目	1 : 2.39	60
3	-10 目	1 : 7.17	180
4	-325 目	1 : 5.5	855

[0096] 实施例 5. 高度层状剥离石墨烯 - 聚合物复合材料的形成

[0097] 这个实施例比较了根据本发明的减少氯酸盐的方法（例如，实施例 4）制备出的高度层状剥离石墨烯与使用高氯酸盐浓度（比较例 1）制备出的高度层状剥离石墨烯在形成高度层状剥离石墨烯 - 聚合物复合材料方面的使用。如上面在表 6 显示，这两种高度层状剥离石墨烯具有类似的高表面积。

[0098] 高度层状剥离石墨烯 - 聚合物复合材料按如下制备：制备 2 克的复合材料样品，所述的复合材料样品包含：高度层状剥离石墨烯，该高度层状剥离石墨烯已经被超声形成薄片（包含粒子混合物的高度层状剥离石墨烯的形式，每一颗粒子都包含一个或多个石墨烯片且大量缺乏膨胀的蠕虫状结构（worm-like structure）（比如 Prud'homme 等在 WO 2007/047084 中提及的那些）；以及乙烯乙酸乙烯酯共聚物 EVA (ELVAX™ 4987W, E. I. DuPont de Nemours and Company)，该复合材料样品包含浓度范围在 2.5 重量% (wt%) - 10wt% 的高度层状剥离石墨烯薄片。这种高度层状剥离石墨烯薄片是这样制备的：在添加 EVA 之前，典型地通过在超声浴中的 100mL 甲苯溶剂中超声处理 0.1gram 的高度层状剥离石墨烯，例如，实施例 4 或比较例 1 的高度层状剥离石墨烯，处理 20 小时，以将任何膨胀的蠕虫状结构打碎。然后，在高于 95°C (EVA 共聚物的熔点)，但低于 110°C (甲苯的熔点) 的温度，将高度层状剥离石墨烯薄片溶液添加到 1.9 克 EVA 在相同溶剂（即，甲苯）中的溶液中，以形成 5wt% 的高度层状剥离石墨烯薄片 - 聚合物的甲苯溶液。然后，将混合的溶液冷却并且在 85°C 进行真空旋转蒸发以移出溶剂（甲苯）。然后，将残余的橡胶状粉末再在 75°C 的真空烘箱中干燥过夜，以移除任何剩余的残留溶剂。

[0099] 实施例 6：测试高度层状剥离石墨烯薄片 - 聚合物复合材料

[0100] 在分别混合约 2 克的各自均是实施例 5 的石墨烯薄片 - 聚合物复合材料之后，使用 Leco 镶样机在每平方英寸 5000 磅，即绝对压力 (psia)（即，340 大气压）和 160°C 下，将每一种所得混合物分别熔融压制成盘。每一个盘被切割成长条，检查所述长条的体积电阻率和形貌。形貌在 JEOL 1230 透射电子显微镜中检查。对于 TEM，使用低温超薄切片机，在 -100°C 制备每一个盘的样品。获得薄截面 (Thin section)，然后在 TEM 中检查，并且使用 Gatan, Inc. (Pleasanton, California, USA) CCD 数字照相机拍摄代表性图像。

[0101] 比较实施例 5 的石墨烯薄片 - 聚合物复合材料的样品（由根据本发明的方法（例如，实施例 4）从高度层状剥离石墨烯制备）与根据采用高氯酸盐浓度的方法制备的高度层状剥离石墨烯所形成的高度层状剥离石墨烯薄片 - 聚合物复合材料（例如，比较例 1）的样品，显示没有明显的差别。具体地，高度层状剥离石墨烯薄片 - 聚合物复合材料表现出类似的电阻率（对于比较例 1 材料为 11,414 欧姆 - 厘米 (ohm-cm)，而对于实施例 4 材料为 1014ohm-cm)。如通过薄截面 TEM 观察的形貌，也是类似的（对于比较例 1 样品参见图 5，而对于实施例 4 样品参见图 6）。因此，这个实施例显示本发明的减少氯酸盐的方法提供了高度层状剥离石墨烯产物，所述高度层状剥离石墨烯产物具有由高氯酸盐工艺所制备的高度

层状剥离石墨烯所具有类似性能。

[0102] 实施例 7:高度层状剥离石墨烯-聚合物复合材料的形成

[0103] 在没有超声预处理的情况下,将高度层状剥离石墨烯粉末(例如,实施例 4 的高度层状剥离石墨烯粉末)直接添加到 EVA 聚合物熔体中,以形成高度层状剥离石墨烯-聚合物复合材料。典型地,将 2.5 克的高度层状剥离石墨烯添加到在 Braybury 或哈克(Haake)密炼机中的 47.5 克的熔融 EVA 中,以制备 50 克的 5 重量%高度层状剥离石墨烯复合材料。

[0104] 实施例 8:从石墨和氯酸钠水溶液制备石墨氧化物的 1-克-规模制备

[0105] 这个过程应当在具有良好通风的通风橱中进行。在每一次反应和过滤之前,应当检查通风橱的效率。这个反应使用了粉末状的氧化剂( $\text{NaClO}_3$ )和浓的无机酸。在该反应过程中产生有毒并且爆炸性的中间体( $\text{ClO}_2$ )。

[0106] 每次反应中材料的量:1g 石墨粉末或片;11g(最大量) $\text{NaClO}_3$ ;以及 26mL(最大量)的新制混合酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{HNO}_3$ 的比率为 255mL/135mL)。

[0107] 优选地,反应在厚壁的玻璃罐中进行,该玻璃罐用无紧固配合的特氟隆盖子覆盖,并且用磁力搅拌器在 0°C 至 5°C 混合,同时放置在磁力搅拌板上。四个 160mL 玻璃培养管放置在该玻璃罐的内部,并且容纳有反应内容物。在反应之前,浓硫酸和浓硝酸分别以 255:135 的体积比彼此混合。将相等部分的硫酸仔细地添加到空的反应管中,然后将等量部分(彼此)的硝酸添加到在管内的硫酸中。这种混合物将温热至约 50°C 至 60°C。开始搅拌所得酸混合物。使所得酸混合物冷却。然后,插入热电偶以监测温度。通过层状剥离漏斗添加 1.0g 的 -325 目石墨,将石墨添加至管中。检查混合物的温度。向烧杯中称量入一定量的氯酸钠并且添加适量的水,以产生 50 重量%的氯酸钠溶液。必需缓慢地添加以控制氧化反应。向管中添加氯酸钠水溶液,缓慢地进行 20 分钟,同时通过调节氯酸钠水溶液的添加速率来控制温度,从而将温度控制在所需的水平。(在氯酸钠水溶液中的水与酸反应以释放热)。使反应持续 4 小时至 96 小时(通常 24 小时)。反应内容物通过将它们添加到各自容纳有 250mL 去离子水的单独烧杯中而猝灭。然后,将猝灭的混合物(约 400mL)过滤(或离心),并且将粗产物用各自 50mL 去离子水洗涤,从而产生棕色的滤饼。在实验室烘箱(60°C 至 80°C)中干燥,直到获得恒定的重量。在上面的通用部分描述那样进行层状剥离,以产生高度层状剥离石墨烯。重复总计 14 次反应。14 次反应的结果,标记 1 至 14,下面显示在表 7 中。在表 7 中,“Vol”表示体积,而“Amt”表示量。

[0108] 表 7. 从石墨和氯酸钠水溶液到石墨氧化物的 1-克-规模制备

[0109]

实施例 8 反应 序号	重量 $\text{NaClO}_3$ (g)	$\text{NaClO}_3$ 与石墨的 重量比	Vol. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL)	Vol. $\text{HNO}_3$ (mL)	Vol. $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Amt. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mol)	Amt. $\text{HNO}_3$ (mol)	Amt. $\text{H}_2\text{O}$ (mol)	BET 面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	6.8	6.8 : 1	12.2	6.0	7.8	0.2	0.1	0.3	638
2	7.5	7.5 : 1	12.0	5.5	8.6	0.2	0.1	0.3	700
3	7.5	7.5 : 1	10.7	6.8	8.6	0.2	0.2	0.4	605

4	4	4 : 1	13.8	7.5	4.7	0.3	0.2	0.4	479
5	7.5	7.5 : 1	13.3	3.9	8.6	0.2	0.1	0.2	614
6	9.3	9.3 : 1	10.9	4.4	10.9	0.2	0.1	0.2	684
7	10.3	10.3 : 1	10.7	3.6	11.7	0.2	0.1	0.2	629
8	4.5	4.5 : 1	13.8	7.0	5.2	0.3	0.2	0.4	450
9	4	4 : 1	15.3	6.2	4.7	0.3	0.1	0.3	377
10	10.2	10.2 : 1	9.4	4.7	11.7	0.2	0.1	0.3	595
11	4.5	4.5 : 1	15.6	5.2	5.2	0.3	0.1	0.3	458
12	9.3	9.3 : 1	9.9	5.5	10.9	0.2	0.1	0.3	600
13	8.1	8.1 : 1	12.0	4.4	9.6	0.2	0.1	0.2	662
14	7.5	7.5 : 1	12.0	5.5	8.6	0.2	0.1	0.3	655

[0110] 实施例 9 :在变化初始温度和反应物的量的情况下,从石墨和氯酸钠水溶液制备石墨氧化物的 1-克 - 规模制备

[0111] 如下表 8 所示变化,重复实施例 8 的过程。在表 8 中,“在 NaClO<sub>3</sub> 水溶液添加开始时的石墨温度 (°C)”列出的是石墨 - 酸悬浮液在氯酸钠水溶液 (“aq.”) 开始并且历时 20 分钟被缓慢添加至管中,同时允许温度放热升高时的温度。在表 8 中, HNO<sub>3</sub> 的摩尔与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的摩尔的比率为 1,意味着使用 9.5mL HNO<sub>3</sub> 和 17.9mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;而 0.5 的比率意味着使用 4.8mLHNO<sub>3</sub> 和 8.9mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

[0112] 表 8. 在变化初始温度和反应物的量的情况下,从石墨和氯酸钠水溶液制备石墨氧化物的 1-克 - 规模制备

[0113]

实施例 9 反应序号	在 NaClO <sub>3</sub> 水 溶液添加开 始时的石墨 温度 (°C)	NaClO <sub>3</sub> 与 石墨的重量 比	HNO <sub>3</sub> 的摩 尔与 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的 摩尔的比率	NaClO <sub>3</sub> 在 NaClO <sub>3</sub> 水溶 液中的浓度 (体 积摩尔浓度)	BET 表面 积 (m <sup>2</sup> /g)
1	5	2.39 : 1	0.5	2.5	46
2	5	2.39 : 1	0.5	5	103
3	5	2.39 : 1	1	2.5	173
4	5	2.39 : 1	1	5	133
5	5	4.78 : 1	0.5	2.5	14

6	5	4.78 : 1	0.5	5	655
7	5	4.78 : 1	1	2.5	647
8	5	4.78 : 1	1	5	654
9	5	7.17 : 1	0.5	2.5	18
10	5	7.17 : 1	0.5	5	476
11	5	7.17 : 1	1	2.5	455
12	5	7.17 : 1	1	5	688
13	20	2.39 : 1	0.5	2.5	120
14	20	2.39 : 1	0.5	5	248
15	20	2.39 : 1	1	2.5	274
16	20	2.39 : 1	1	5	146
17	20	4.78 : 1	0.5	2.5	53
18	20	4.78 : 1	0.5	5	707
19	20	4.78 : 1	1	2.5	674
20	20	4.78 : 1	1	5	680
21	20	7.17 : 1	0.5	2.5	48
22	20	7.17 : 1	0.5	5	739
23	20	7.17 : 1	1	2.5	574
24	20	7.17 : 1	1	5	812
25	35	2.39 : 1	0.5	2.5	44
26	35	2.39 : 1	0.5	5	107
27	35	2.39 : 1	1	2.5	183
28	35	2.39 : 1	1	5	132
29	35	4.78 : 1	0.5	2.5	120

30	35	4.78 : 1	0.5	5	608
31	35	4.78 : 1	1	2.5	610
32	35	4.78 : 1	1	5	703
33	35	7.17 : 1	0.5	2.5	80
34	35	7.17 : 1	0.5	5	595
35	35	7.17 : 1	1	2.5	577
36	35	7.17 : 1	1	5	713

[0114] 实施例 10 : 在变化初始温度的情况下, 从石墨和固体氯酸钠制备石墨氧化物的 1- 克 - 规模制备

[0115] 在根据下面表 9 所示的变化的情况下, 重复实施例 8 的过程。在表 9 中, “在固体  $\text{NaClO}_3$  (或  $\text{KClO}_3$ ) 添加开始时的石墨温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )” 列出的是石墨 - 酸悬浮液当固体氯酸钠 (或固体氯酸钾) 开始并且历时 20 分钟被缓慢添加至管中, 同时允许温度放热升高时的温度。在表 9 中,  $\text{HNO}_3$  的摩尔与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔的比率为 1, 意味着使用 9.5mL  $\text{HNO}_3$  和 17.9mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。此外, 在表 9 中, 固体氯酸钾项是为比较而显示的。

[0116] 表 9. 在变化初始温度的情况下, 从石墨和固体氯酸钠到石墨氧化物的 1- 克 - 规模制备

[0117]

实施例 10 反应序号	固体 $\text{NaClO}_3$ (或 $\text{KClO}_3$ ) 添加开始时的 石墨温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{NaClO}_3$ (或 $\text{KClO}_3$ ) 与石墨的重 量比	$\text{HNO}_3$ 摩尔 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 摩尔的比率	BET 表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{KClO}_3$	(20)	(5.50 : 1)	1	477
1	5	4.78 : 1	1	14
2	20	4.78 : 1	1	231
3	55	4.78 : 1	1	160
4*	20	4.78 : 1	1	58

[0118] \* 添加 5.2mL 的去离子水, 之后添加固体  $\text{NaClO}_3$

[0119] 实施例 11 : 从石墨和氯酸钠水溶液制备石墨氧化物的 10- 克 - 规模制备

[0120] 反应在 1000mL 玻璃罐中进行, 该玻璃罐被无紧固配合的 3- 孔特氟隆盖子覆盖, 并

且在 0°C 至 5°C 下,用顶置 (overhead) 特氟隆搅拌器混合。氧化剂 (NaClO<sub>3</sub> 水溶液) 无论何处的添加都耗时 30 分钟至 2 小时,并且使用 50mL 滴管进行。使反应持续 1 小时至 120 小时,之后,移去盖子并且排放气体。用去离子水猝灭内容物,将猝灭的混合物过滤,并且用去离子水洗涤滤饼。

[0121] 原料:

[0122] 去离子水、10 克的 -325 目石墨粉末、浓硫酸 (CAS#:7664-93-9)、浓硝酸 (CAS#:7697-37-2)、以及溶解于 52 克去离子水中的 47.75 克的氯酸钠 (CAS#:7775-09-9)。

[0123] 一般反应器设置:

[0124] 10 克反应器中设置有热电偶孔,并且在孔中设置有两个热电偶。将顶置玻璃搅拌棒经由中心孔放入在特氟隆盖中,将热电偶孔 (玻璃管) 放入特氟隆盖的另一个孔中,并且一部分在反应液体表面下面,且将两个 3 毫米 (mm) 直径的热电偶插入到孔中,并且在特氟隆盖的第三孔用于滴管尖端。

[0125] 在反应器周围放置大的玻璃水 / 冰浴容器并且将反应器固定在适当位置。在顶置搅拌器以每分钟 150 转 (rpm) 运行的情况下,分别向反应器中添加浓硫酸和浓硝酸,以形成具有 65 : 35 体积比的混合物。等待混合酸冷却至 0°C 至 5°C 之后,添加石墨片。在搅拌下,将细石墨粉末 (-325 目石墨;10 克) 添加在反应器内的酸混合物中,以产生石墨粉末在混合酸中的悬浮液。将氯酸钠溶解在去离子水中,以产生其饱和溶液。当酸 / 石墨混合物的初始温度达到 0°C 至 5°C 时,开始添加饱和的氯酸钠水溶液,同时通过调节氯酸钠水溶液的添加速率来控制温度,由此将温度保持在低于 5°C。量取 2.5 升 (L) 去离子水到 4L 烧杯中。停止反应顶置搅拌器。移出反应器的盖子,并且将反应内容物倒入到 2.5L 猝灭水中。将另外的去离子水添加至烧杯中以漂洗反应器几次,从而产生有光泽粒子的绿 - 棕色悬浮液。将悬浮液过滤,并且用 1500mL 去离子水洗涤滤饼。将洗涤后的滤饼在实验室烘箱 (60°C 至 80°C) 中干燥至恒定重量,从而产生黑色产物 (石墨氧化物)。

[0126] 如由实施例所示,氯酸钠水溶液是用于根据本发明的方法制备氧化石墨的氯酸盐的有利形式。氯酸钠水溶液促进了氯酸盐在瞬间反应中的添加速率的更好控制,因此当使用拉曼光谱监测时,硝鎗离子 - 石墨配合物的浓度的更好实时控制。

[0127] 尽管本发明已经在上面根据其优选实施方案进行了描述,但是它可以在本公开的精神和范围之内变化。因此,本申请意欲覆盖利用了本文所公开的一般原理的本发明的任何变化、用途或改编。此外,本申请意欲覆盖这些在本发明所属领域内的已知或常规实践之内的不同于本公开内容并且将落入在后附权利要求的范围之内的偏离。

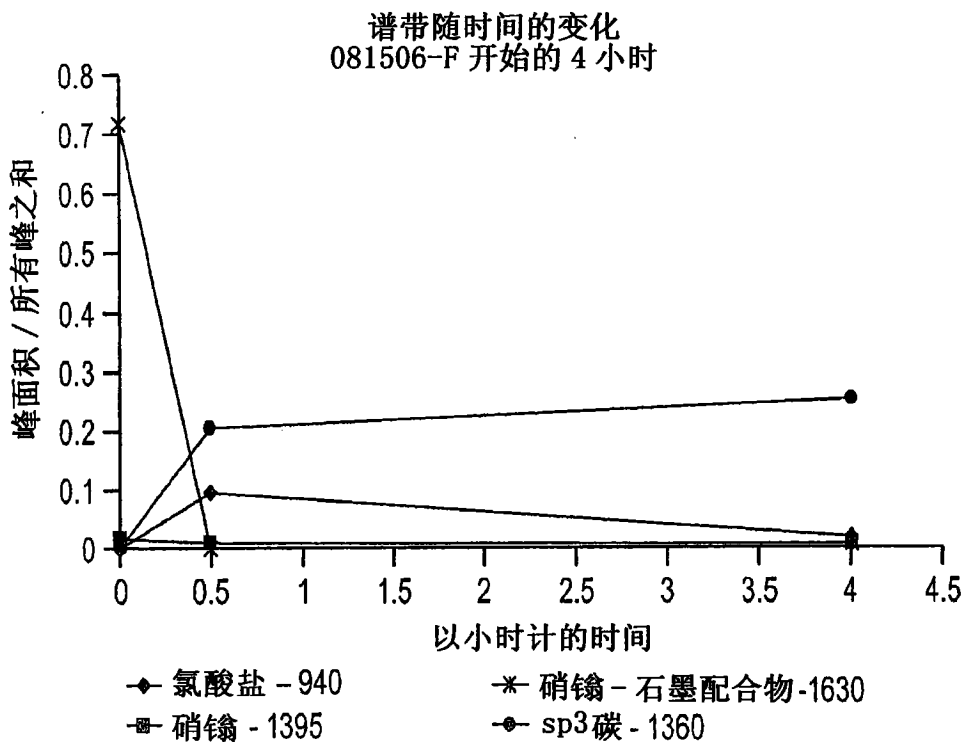


图 1A

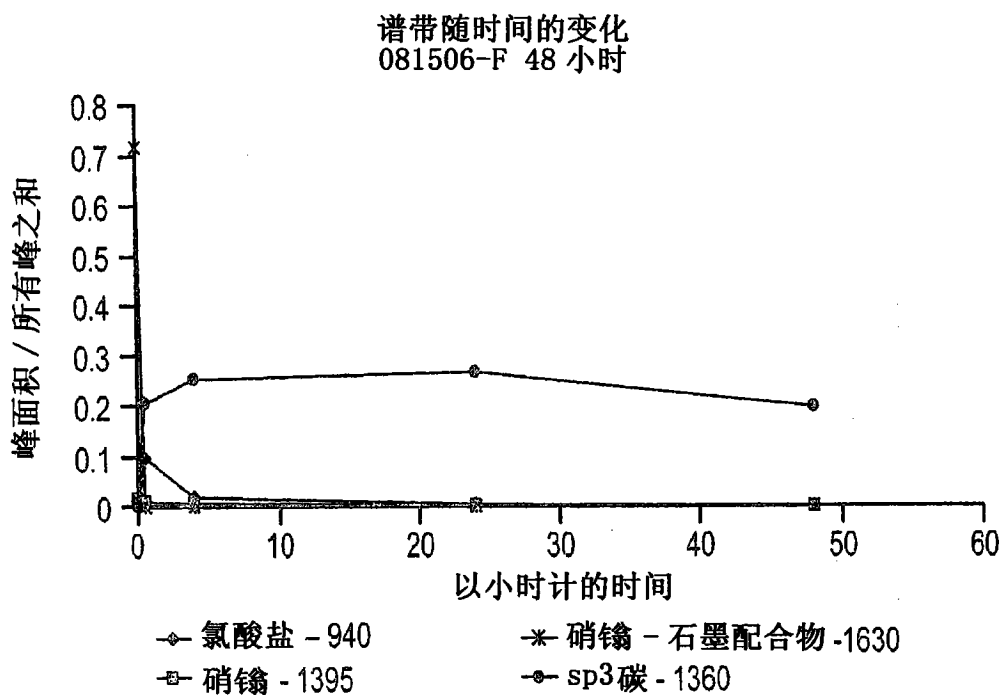


图 1B

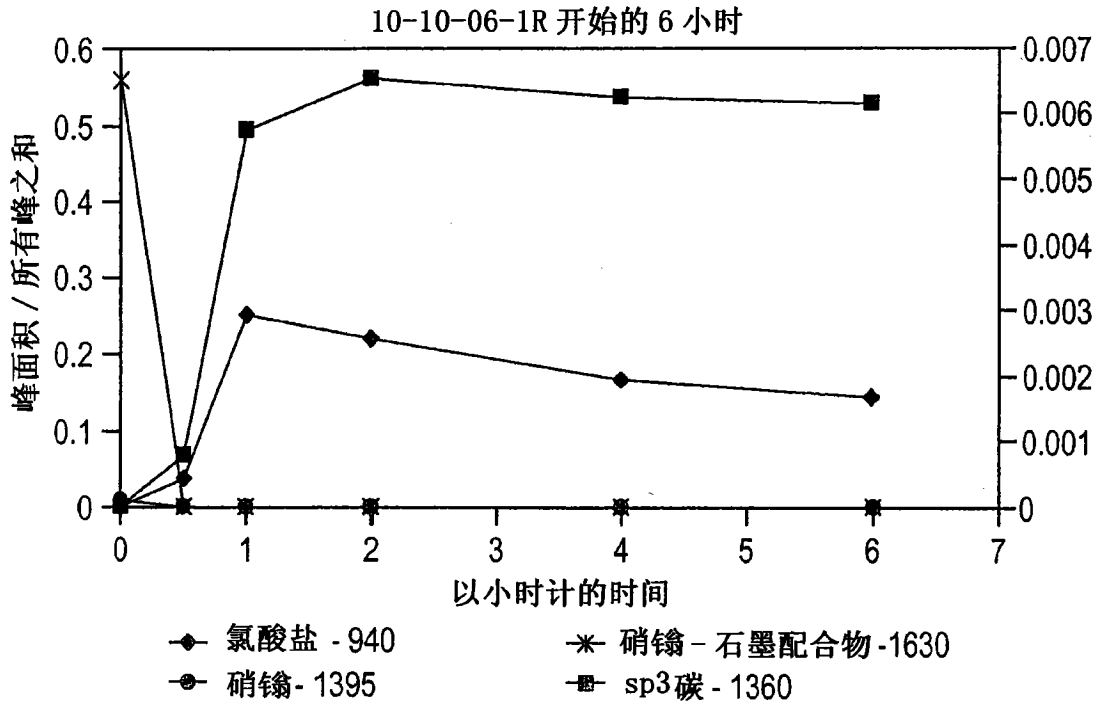


图 2A

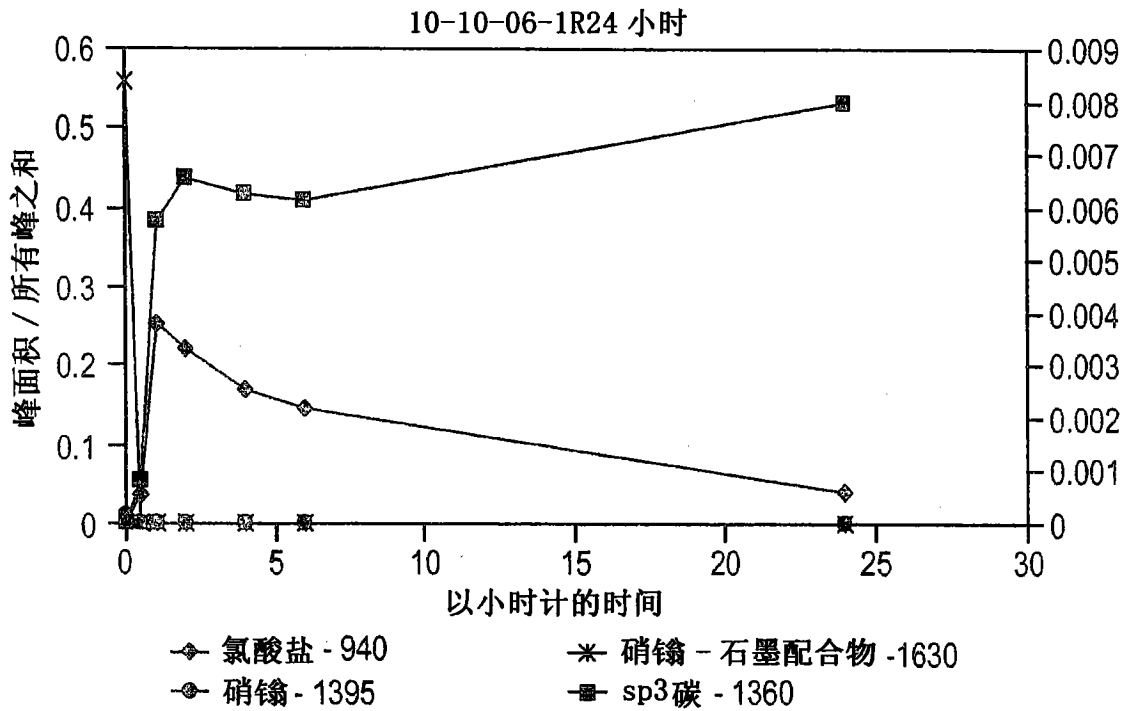


图 2B

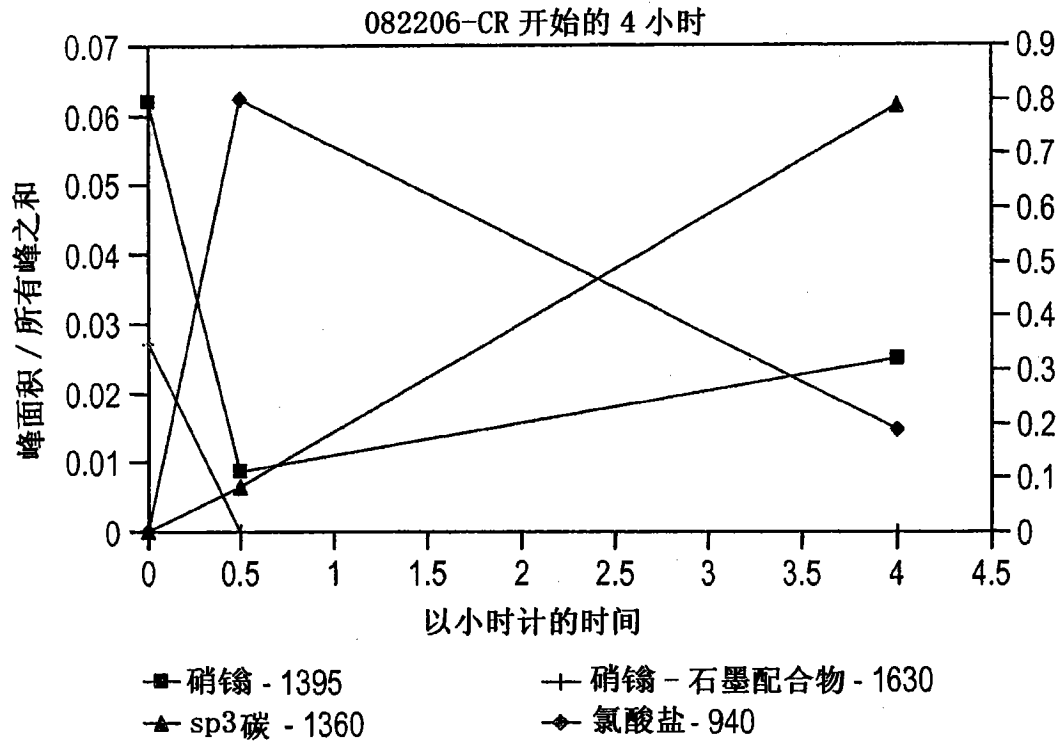


图 3A

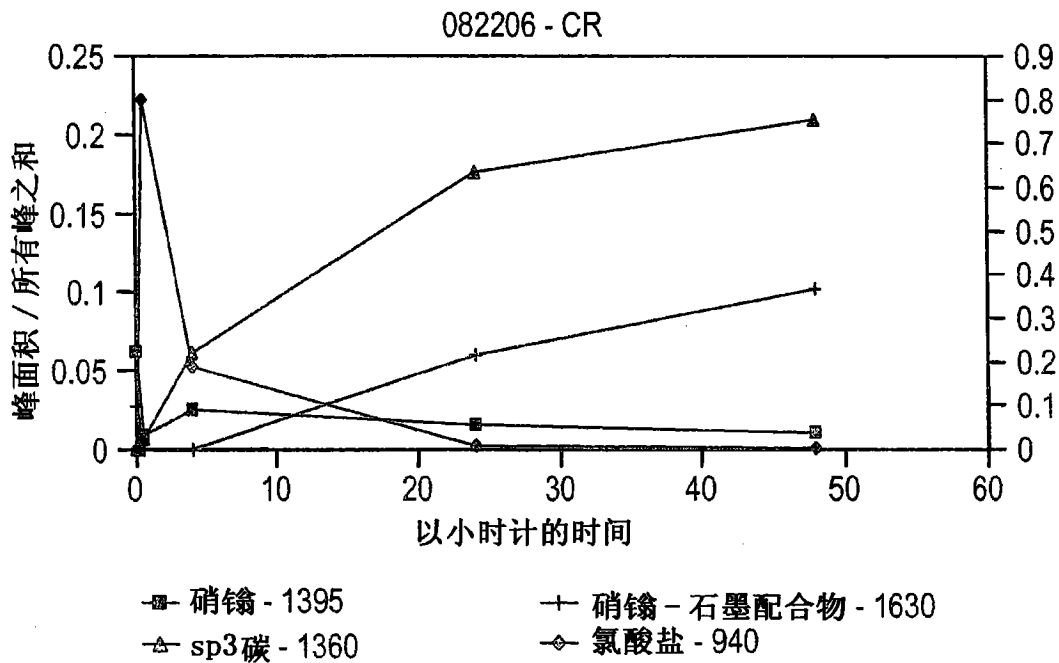


图 3B

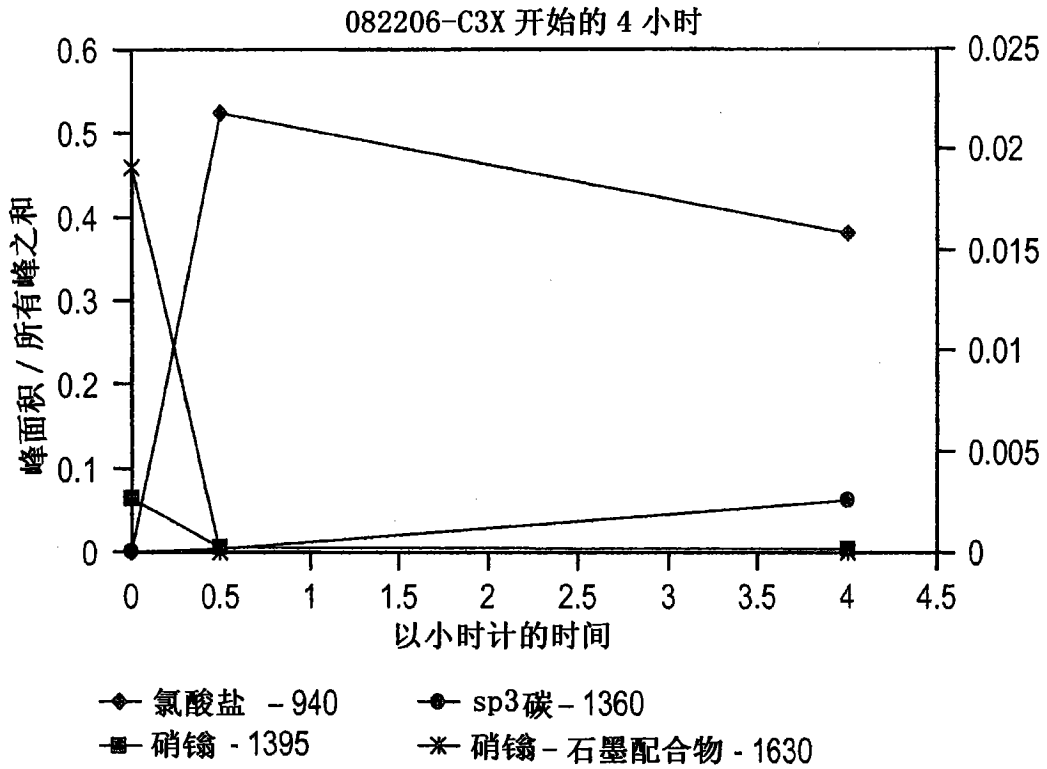


图 4A

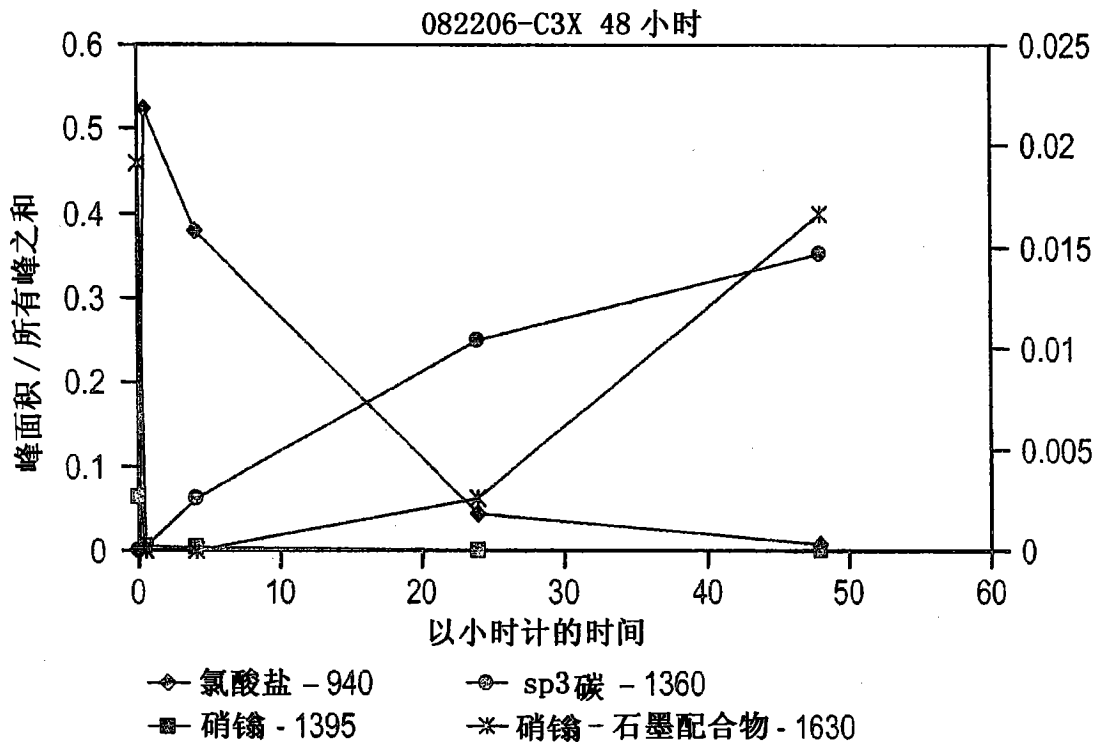


图 4B

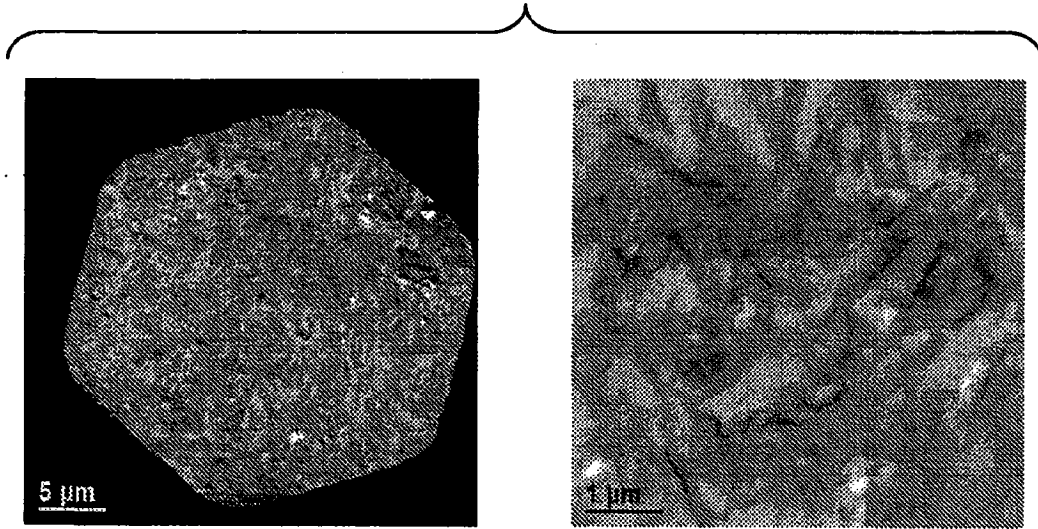


图 5

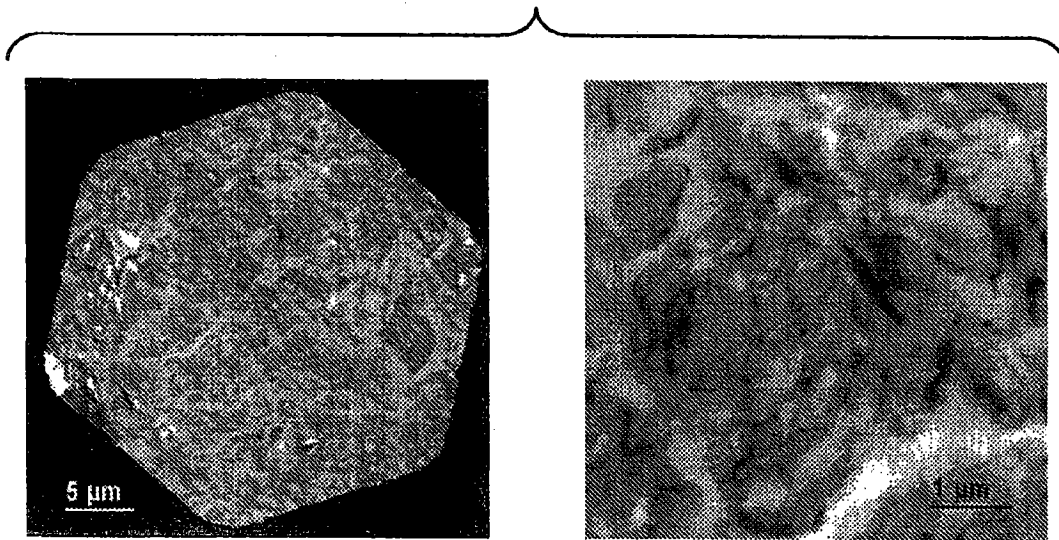


图 6