



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683085 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 21

(21) 申请号 202110830016.5

(22) 申请日 2021.07.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113683085 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 常州恒利宝纳米新材料科技有限
公司

地址 213159 江苏省常州市西太湖科技产
业园兰香路8号厂房(1)东侧

(72) 发明人 宋春丽 蒋炎 张荣耀 邵筱珏
马宏明 陈润

(74) 专利代理机构 南京联卓知识产权代理有限
公司 32597

专利代理师 温中印

(51) Int. Cl.

C01B 32/198 (2017.01)

(56) 对比文件

CN 109250711 A, 2019.01.22

CN 102757402 A, 2012.10.31

CN 111232967 A, 2020.06.05

CN 109250710 A, 2019.01.22

US 2017179409 A1, 2017.06.22

CN 109775693 A, 2019.05.21

审查员 吴洋

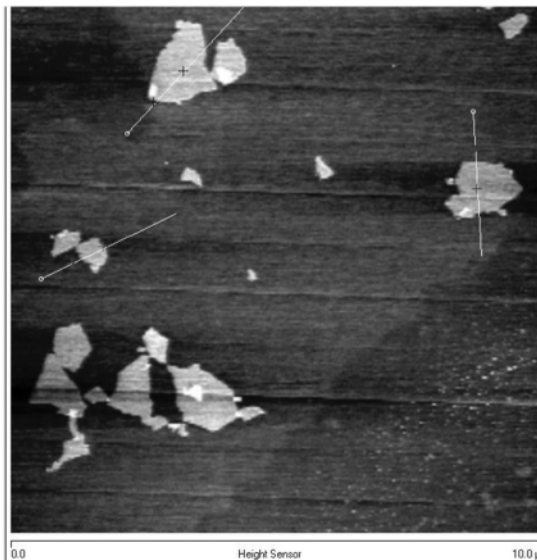
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种氨基化氧化石墨烯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氨基化氧化石墨烯的制备方法,属于石墨烯的制备技术领域。为解决目前常规制备方法制得的氨基化氧化石墨烯存在导电性和耐高温性较差的问题,本发明先将氧化石墨烯进行酰氯化反应,得到活化的氧化石墨烯分散液;再加入2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑进行氨基化反应,最终得到氨基化氧化石墨烯。本申请的制备方法简单,不仅很好地保持了氧化石墨烯的片层结构,从而保持其原有特性,而且材料的导电性和热稳定性得到显著加强。



1. 一种氨基化氧化石墨烯的制备方法,其特征在于,先将氧化石墨烯进行酰氯化反应,得到活化的氧化石墨烯分散液;再加入2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑进行氨基化反应,最终得到氨基化氧化石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与活化的氧化石墨烯分散液中的羧基的摩尔比为(2~3):1。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑的制备方法为:以对硝基苯甲酸、盐酸氨基脲或无水肼为原料,在脱水剂存在条件下先合成中间体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,再以还原剂对中间体进行还原,得到2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述脱水剂为多聚磷酸。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,合成中间体的反应条件为在80~200℃下反应2~12h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,硝基苯甲酸与盐酸氨基脲或无水肼的摩尔比为1:1。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂为硫化钠、铁粉-盐酸或氯化亚锡-盐酸,还原条件为在20~120℃下反应2~18h。

8. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

步骤1,将氧化石墨烯分散在溶剂中,与氯活化剂在催化条件下进行在30~90℃下反应2~24h,得到活化的氧化石墨烯分散液;

步骤2,将2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑加入到所述活化的氧化石墨烯分散液中,在60~200℃下反应2~10h,得到氨基化氧化石墨烯浆料;

步骤3,将氨基化氧化石墨烯浆料清洗、干燥后得到氨基化氧化石墨烯粉末。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,氯活化剂为氯化亚砷或磺酰氯,催化剂为N,N-二甲基甲酰胺。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,氧化石墨烯在分散液中的质量浓度为1%-15%。

一种氨基化氧化石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯的制备技术领域,具体地说,涉及一种氨基化氧化石墨烯的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,是只有一个碳原子厚度的二维材料,它是目前进入应用领域中最薄和最强韧的材料。

[0003] 石墨烯具有巨大的理论比表面积,物理化学性质稳定,可在高工作电压和大电流快速充放电下保持很好的结构稳定性;石墨烯还具有优异的导电性,可以降低内阻,提高超级电容器的循环稳定性;另外,石墨烯几乎是完全透明的,只吸收2.3%的光,并且非常致密,即使是最小的气体原子(氦原子)也无法穿透。这些特征使得它非常适合作为透明电子产品的原料,如透明的触摸显示屏、发光板和太阳能电池板。正是由于石墨烯具有上述诸多优异的物理化学性质,其在储能材料,环境工程,灵敏传感方面被广泛应用,被称为“黑金”或是“新材料之王”,而且潜在的应用前景广大,目前已成为全世界的关注焦点与研究热点。

[0004] 氧化石墨烯的表面存在各种含氧基团,这些含氧官能团使得氧化石墨烯具有更高的化学活性和更多的反应位点,这使得氧化石墨烯易于功能化。功能化的氧化石墨烯由于具有与基体相容性更好的基团,使得其与基体有更好的分散性和界面结合性。氨基化改性氧化石墨烯就是其中之一,它是氨基基团与氧化石墨烯上的羟基、羧基等通过共价键连接在一起,由于氨基与羧基、环氧基等基团有很好的化学键作用,因此氨基化氧化石墨烯在分子材料中具有更好的相容性和分散性。但目前常规制备方法制得的氨基化氧化石墨烯存在导电性和耐高温性较差的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种氨基化氧化石墨烯的制备方法,选择2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑作为氨基化试剂,在保持石墨烯特性的同时提高材料的光电及热稳定性。

[0006] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种氨基化氧化石墨烯的制备方法,先将氧化石墨烯进行酰氯化反应,得到活化的氧化石墨烯分散液;再加入2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑进行氨基化反应,最终得到氨基化氧化石墨烯。

[0008] 进一步地,2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与活化的氧化石墨烯分散液中的羧基的摩尔比为(2~3):1。

[0009] 进一步地,2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑的制备方法为:以对硝基苯甲酸、盐酸氨基脒或无水肼为原料,在缩水剂存在条件下先合成中间体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,再以还原剂对中间体进行还原,得到2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑。

[0010] 更进一步地,所述缩水剂为多聚磷酸。

- [0011] 更进一步地,合成中间体的反应条件为在80~200℃下反应2~12h。
- [0012] 更进一步地,硝基苯甲酸与盐酸氨基脒或无水肼的摩尔比为1:1。
- [0013] 更进一步地,所述还原剂为硫化钠、铁粉-盐酸或氯化亚锡-盐酸,还原条件为在20~120℃下反应2~18h。
- [0014] 进一步地,具体步骤为:
- [0015] 步骤1,将氧化石墨烯分散在溶剂中,与氯活化剂在催化条件下进行在30~90℃下反应2~24h,得到活化的氧化石墨烯分散液;
- [0016] 步骤2,将2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑加入到所述活化的氧化石墨烯分散液中,在60~200℃下反应2~10h,得到氨基化氧化石墨烯浆料;
- [0017] 步骤3,将氨基化氧化石墨烯浆料清洗、干燥后得到氨基化氧化石墨烯粉末。
- [0018] 更进一步地,所述步骤1中,氯活化剂为氯化亚砷或磺酰氯,催化剂为N,N-二甲基甲酰胺。
- [0019] 更进一步地,所述步骤1中,氧化石墨烯在分散液中的质量浓度为1%-15%。
- [0020] 相比于现有技术,本申请的有益效果为:
- [0021] (1) 本申请的氨基化氧化石墨烯的制备方法简单,不仅很好地保持了氧化石墨烯的片层结构,从而保持其原有特性,而且材料的导电性和热稳定性得到显著加强。
- [0022] (2) 本申请以表面羧基活化后的氧化石墨为原料,将羧基转化为化学反应活性更高的酰氯基,然后利用酰氯基与氨基的酰胺化反应成功将合成的2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑接枝到了氧化石墨烯的表面,大大降低了氨基化所需的温度和时间,因而可以很好地保持氧化石墨烯的片层结构,从而保持其原有特性。得到的氨基化石墨烯片径小、层数低,改性高分子材料时有助于在基体材料中的分散,避免团聚,在添加量较小的情况下就可以达到较好的改性效果。

附图说明

- [0023] 图1为实施例2制备的氨基化氧化石墨烯的原子力显微镜照片;
- [0024] 图2为实施例2制备的氨基化氧化石墨烯的红外光谱图。

具体实施方式

- [0025] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。
- [0026] 以下各实施例采用的各原料的来源:
- [0027] 氧化石墨烯购自常州第六元素材料科技股份有限公司,型号为SE2430W-N。
- [0028] 多聚磷酸购自南京化学试剂股份有限公司,80%,化学纯。
- [0029] 其余原料均为常规市售产品。
- [0030] 实施例1
- [0031] 步骤1,将50kg氧化石墨烯通过超声、剪切、乳化的复合分散方式均匀分散在1000kg溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,5℃下加入氯化亚砷,氯化亚砷与氧化石墨烯粉体的质量比为1:4,滴加完成后升温至60℃进行反应,反应过程中冷凝回流并同时进行尾气吸收,反应12h后,缓慢加入适量的水至体系中没有气体产生,再抽滤、洗涤,得到活化的酰氯基氧化石墨烯。

[0032] 步骤2,在反应釜中加入100kg多聚磷酸,加热至160℃,随后加入对硝基苯甲酸16.7kg和盐酸氨基脒12kg,立即有大量气体产生,剧烈搅拌使混合均匀。升温至160℃反应2h。待反应液冷却,倾入600kg冰水中不断搅拌使多聚磷酸充分水解,析出絮状沉淀,用碳酸氢钠中和至pH=7-8,抽滤,滤饼用二甲基亚砜(DMSO)重结晶,干燥,得黄色针状晶体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,产率95%。

[0033] 在反应釜中加入2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑16kg,加入600kg的DMF使其充分溶解,然后于搅拌并加热至120℃的条件下缓慢滴加Na₂S 40kg的水溶液,反应2h。反应完用去离子水洗抽滤,然后气流式喷雾干燥得2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑白色粉末,产率90%。

[0034] 步骤3,将60kg的2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与40kg的酰氨基氧化石墨烯在溶剂DMF中混合,反应温度80℃,反应8小时,反应结束后进行抽滤、洗涤,最后通过超声、剪切、乳化的复合分散方式分散在去离子水中,得到氨基化氧化石墨烯浆料,最后经过冷冻干燥得到氨基化氧化石墨烯粉末。

[0035] 实施例2

[0036] 步骤1,将50kg氧化石墨烯通过超声、剪切、乳化的复合分散方式均匀分散在1000kg溶剂DMF中,10℃下加入氯化亚砷,氯化亚砷与氧化石墨烯粉体的质量比为1:3,滴加完成后升温至60℃进行反应,反应过程中冷凝回流并同时尾气吸收,反应10h后,缓慢加入适量的水至体系中没有气体产生,再抽滤、洗涤,得到活化的酰氨基氧化石墨烯。

[0037] 步骤2,在反应釜中加入100kg多聚磷酸,加热至150℃,随后加入对硝基苯甲酸16.7kg和盐酸氨基脒12kg,立即有大量气体产生,剧烈搅拌使混合均匀。升温至150℃反应5h。待反应液冷却,倾入600kg冰水中不断搅拌使多聚磷酸充分水解,析出絮状沉淀,用碳酸氢钠中和至pH=7-8,抽滤,滤饼用DMSO重结晶,干燥,得黄色针状晶体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,产率96%。

[0038] 在反应釜中加入2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑16kg,加入600kg的DMF使其充分溶解,然后于搅拌并加热至120℃的条件下缓慢滴加Na₂S 35kg的水溶液,反应4h。反应完用去离子水洗抽滤,然后气流式喷雾干燥得2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑白色粉末,产率89%。

[0039] 步骤3,将60kg的2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与40kg的酰氨基氧化石墨烯在溶剂DMF中混合,反应温度90℃,反应8小时,反应结束后进行抽滤、洗涤,最后通过超声、剪切、乳化的复合分散方式分散在去离子水中,得到氨基化氧化石墨烯浆料,最后经过冷冻干燥得到氨基化氧化石墨烯粉末。

[0040] 图1为实施例2制备的氨基化氧化石墨烯的原子力显微镜照片(T/CSTM 00003-2019),从照片中可以看出此方法制备的氨基化氧化石墨烯片径0.6μm,片层厚度0.5nm,达到单层结构,分散性很好,为后续聚合反应提供条件,便于后期应用。

[0041] 图2为实施例2制备的氨基化氧化石墨烯的红外光谱图,从图中可以看出在1600-1700有酰胺键吸收峰,说明两者发生化学键的结合,表明2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑接枝成功。

[0042] 实施例3

[0043] 步骤1,将50kg氧化石墨烯通过超声、剪切、乳化的复合分散方式均匀分散在

1000kg溶剂DMF中,10℃下加入氯化亚砷,氯化亚砷与氧化石墨烯粉体的质量比为1:3,滴加完成后升温至60℃进行反应,反应过程中冷凝回流并同时进行尾气吸收,反应10h后,缓慢加入适量的水至体系中没有气体产生,再抽滤、洗涤,得到活化的酰氨基氧化石墨烯。

[0044] 步骤2,在反应釜中加入100kg多聚磷酸,加热至160℃,随后加入对硝基苯甲酸16.7kg和盐酸氨基脲12kg,立即有大量气体产生,剧烈搅拌使混合均匀。升温至150℃反应5h。待反应液冷却,倾入600kg冰水中不断搅拌使多聚磷酸充分水解,析出絮状沉淀,用碳酸氢钠中和至pH=7-8,抽滤,滤饼用DMSO重结晶,干燥,得黄色针状晶体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,产率93%。

[0045] 在反应釜中加入2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑16kg,加入600kg的DMF使其充分溶解,然后于搅拌并加热至120℃的条件下缓慢滴加Na₂S 35kg的水溶液,反应4h。反应完用去离子水洗抽滤,然后气流式喷雾干燥得2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑白色粉末,产率90%。

[0046] 步骤3,将60kg的2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与40kg的酰氨基氧化石墨烯在溶剂DMF中混合,反应温度90℃,反应8h小时,反应结束后进行抽滤、洗涤,最后通过超声、剪切、乳化的复合分散方式分散在去离子水中,得到氨基化氧化石墨烯浆料,最后经过冷冻干燥得到氨基化氧化石墨烯粉末。

[0047] 实施例4

[0048] 步骤1,将50kg氧化石墨烯通过超声、剪切、乳化的复合分散方式均匀分散在1000kg溶剂DMF中,10℃下加入氯化亚砷,氯化亚砷与氧化石墨烯粉体的质量比为1:3,滴加完成后升温至60℃进行反应,反应过程中冷凝回流并同时进行尾气吸收,反应10h后,缓慢加入适量的水至体系中没有气体产生,再抽滤、洗涤,得到活化的酰氨基氧化石墨烯。

[0049] 步骤2,在反应釜中加入100kg多聚磷酸,加热至150℃,随后加入对硝基苯甲酸16.7kg和无水肼5kg,立即有大量气体产生,剧烈搅拌使混合均匀。升温至180℃反应10h。待反应液冷却,倾入600kg冰水中不断搅拌使多聚磷酸充分水解,析出絮状沉淀,用碳酸氢钠中和至pH=7-8,抽滤,滤饼用DMSO重结晶,干燥,得黄色针状晶体2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑,产率90%。

[0050] 在反应釜中加入2,5-二(4-硝基苯基)-1,3,4-噁二唑16kg,加入600kg的DMF使其充分溶解,然后于搅拌并加热至120℃的条件下缓慢滴加Na₂S 35kg的水溶液,反应4h。反应完用去离子水洗抽滤,然后气流式喷雾干燥得2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑白色粉末,产率94%。

[0051] 步骤3,将60kg的2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑与40kg的酰氨基氧化石墨烯在溶剂DMF中混合,反应温度100℃,反应8h小时,反应结束后进行抽滤、洗涤,最后通过超声、剪切、乳化的复合分散方式分散在去离子水中,得到氨基化氧化石墨烯浆料,最后经过冷冻干燥得到氨基化氧化石墨烯粉末。

[0052] 对原料氧化石墨烯以及各实施例所得的氨基化石墨烯的各项性能进行测试,片径大小和片层厚度按照T/CSTM 00003-2019进行测试,热稳定测试按照GB/T 27761-2011进行测试,氮元素含量按照GB/T 17359-2012进行测试,电阻率利用半导体粉末电阻率进行测试。所得结果见表1。

[0053] 表1测试结果

	GO 片径 (μm)	GO 片层厚度 (nm)	N 含量 (%)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	
[0054]	实施例 1	0.6	0.5	12	0.47	336
	实施例 2	0.7	0.4	15	0.40	326
	实施例 3	0.8	0.6	11	0.43	322
[0055]	实施例 4	0.6	0.7	16	0.36	325
	氧化石墨烯	0.7	0.5	0.1	超出量程	190

[0056] 由表1可知,通过本发明的方法制备的氨基化氧化石墨烯片径较小,片层厚度小,氮含量较高,用于改性高分子材料时有助于在基体材料中的分散,避免团聚。采用本发明的改性方法得到的氨基化氧化石墨烯的含氮量高,利于后期聚合纺丝染色,并且制备出的氨基氧化石墨烯材料电阻率很低,使得材料具有优异的抗静电性能。

[0057] 通过热稳定性测试结果发现,通过本发明的方法制备的氨基化氧化石墨烯热分解温度提高一倍,可很好地应用于后期聚合反应中,避免高温分解。

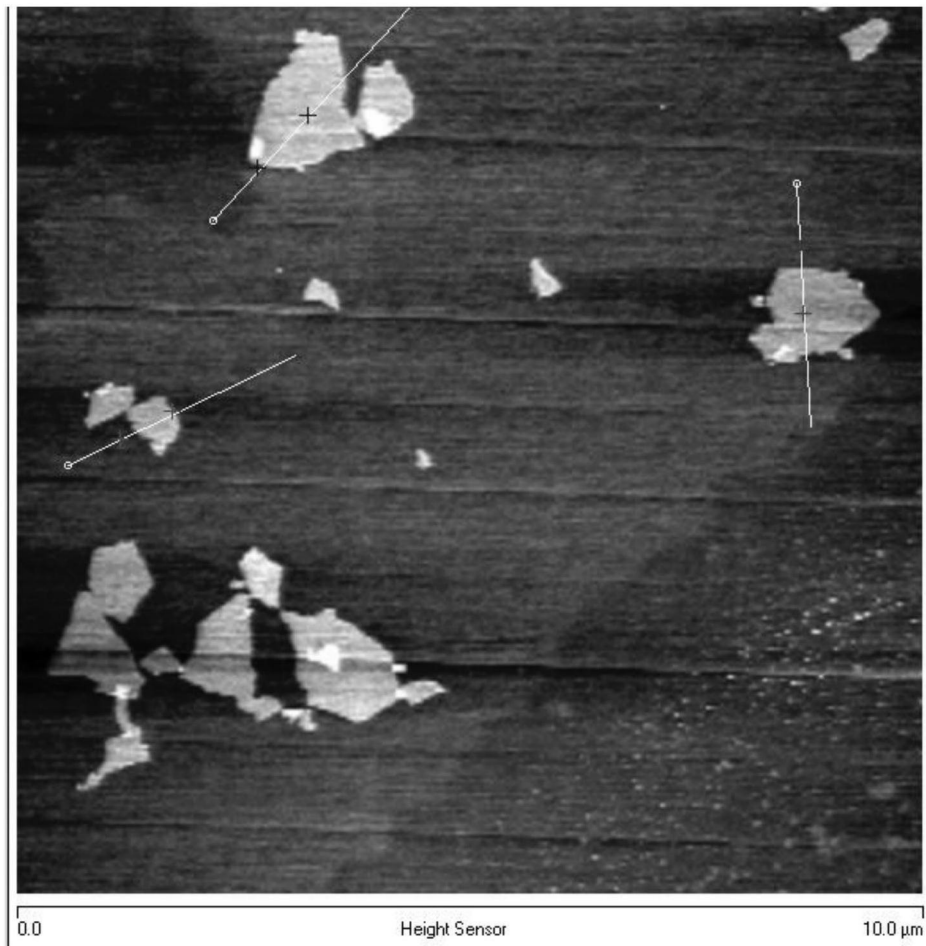


图1

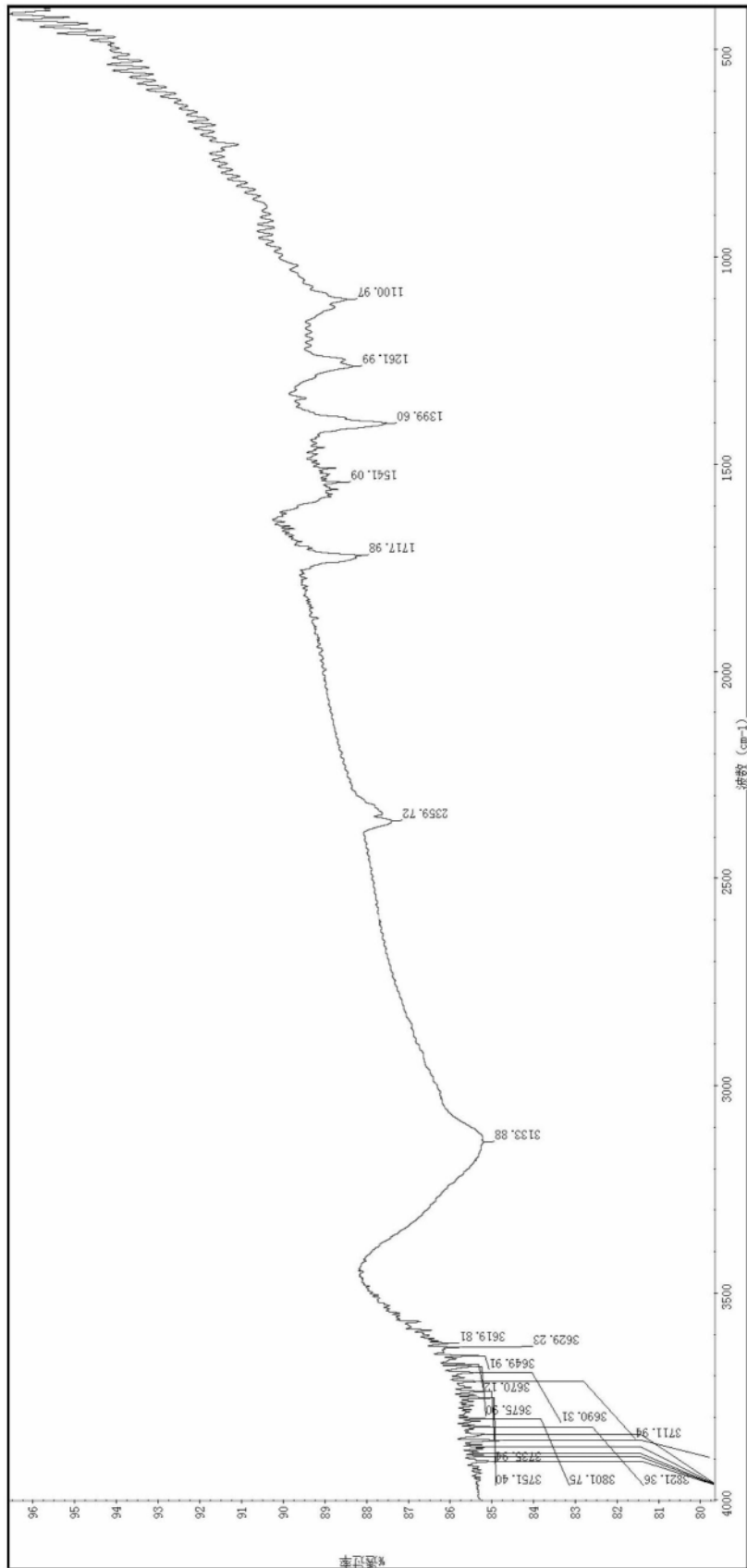


图2