



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113677832 B

(45) 授权公告日 2024.02.09

(21) 申请号 202080027947.5  
 (22) 申请日 2020.04.09  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 113677832 A  
 (43) 申请公布日 2021.11.19  
 (30) 优先权数据  
 10-2019-0042597 2019.04.11 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2021.10.11  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2020/004833 2020.04.09  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/209635 KO 2020.10.15  
 (73) 专利权人 株式会社探原  
 地址 韩国京畿道安山市  
 (72) 发明人 姜性雄 朴是雨 张炳权  
 (74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
 11332  
 专利代理师 刘明海 胡彬

C30B 29/64 (2006.01)  
 C30B 33/00 (2006.01)  
 B82Y 40/00 (2011.01)  
 B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 105131321 A, 2015.12.09  
 CN 106315542 A, 2017.01.11  
 CN 107235486 A, 2017.10.10  
 KR 20160072535 A, 2016.06.23  
 KR 20170061121 A, 2017.06.02  
 US 2016318766 A1, 2016.11.03

Yubing Sun et al..Interaction of sulfonated graphene oxide with U(VI) studied by spectroscopic analysis and theoretical calculations.《Chemical Engineering Journal》.2016,第310卷第292-299页.

(续)

审查员 袁方强

(51) Int. Cl.

C30B 29/02 (2006.01)

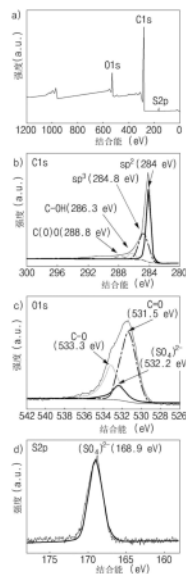
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

水分散性石墨烯纳米片

(57) 摘要

本发明涉及石墨烯纳米片及其制造方法,更特别地,涉及水分散性石墨烯纳米片及其制造方法。本发明的水分散性石墨烯纳米片的特征在于基面的端部的至少一部分被硫酸化。



CN 113677832 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

Zoran M. Markovic et al..Antibacterial potential of electrochemically exfoliated graphene sheets.《Journal of Colloid and Interface Science》.2017,第500卷第30-43页.

Jinlin Lu et al..Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acidgrafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells.《Scientific Reports》.2016,第6卷第21530(1-12)页.

Jun Liu et al..Sulfated Graphene

Oxide as a Hole-Extraction Layer in High-Performance Polymer Solar Cells.《J. Phys. Chem. Lett.》.2012,第3卷第1928-1933页.

Z. M. Markovic et al..Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene.《RSC Advances》.2016,第6卷(第45期),第39275-39283页.

Khaled Parvez et al..Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts.《J. Am. Chem. Soc.》.2014,第136卷第6083-6091页.

1. 一种制造水分散性石墨烯纳米片的方法,所述方法包括以下步骤:将石墨材料正极和金属材料负极的至少一部分浸入含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中,所述过硫酸盐含有过硫酸根离子( $S_2O_8^{2-}$ );和通过电化学反应诱导源自石墨的石墨烯纳米片的边缘部分中的硫酸化,

其中电化学反应期间将混合电解质水溶液中的pH保持在7或更高,

其中所述水分散性石墨烯纳米片中碳层的基面边缘的至少一部分被硫酸化以包含碳-硫酸键C-O-SO<sub>3</sub>H或C-O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

其中所述混合电解质水溶液中含有的过硫酸盐包括选自由以下组成的组中的至少一种:过硫酸铵( $(NH_4)_2S_2O_8$ )、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )和过硫酸钠( $Na_2S_2O_8$ ),

其中所述碱性盐包括选自由以下组成的组中的至少一种:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾,并且

其中所述缓冲剂包括选自由以下组成的组中的至少一种:乙酸铵、碳酸铵、硝酸铵、甲基醋酸铵、甲基碳酸铵、甲基硫酸铵、甲基硝酸铵、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、磷酸二氢锂、磷酸二氢钠和磷酸二氢钾。

2. 根据权利要求1所述的制造水分散性石墨烯纳米片的方法,其中所述混合电解质水溶液中含有的过硫酸盐的摩尔浓度为0.01至2M。

3. 根据权利要求1所述的制造水分散性石墨烯纳米片的方法,其中所述混合电解质水溶液的pH调节至8或更高。

4. 根据权利要求3所述的制造水分散性石墨烯纳米片的方法,其中所述混合电解质水溶液的pH为8至13。

## 水分散性石墨烯纳米片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯纳米片及其制造方法,更特别地,涉及水分散性石墨烯纳米片及其制造方法,以及包含石墨烯纳米片的组合物。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是二维薄膜形式的碳材料,其中具有 $sp^2$ 杂化轨道的碳原子以六边形蜂窝结构的晶格结构排列,并以薄的原子级厚度堆叠。石墨烯是一种在结构和化学上非常稳定的材料,并且据报道,石墨烯具有约130GPa的拉伸强度和约 $4,800-5,300W/m \cdot K$ 的热导率,以及具有约 $10^8 A/cm^2$ 或更大的最大允许电流密度和约 $280,000cm^2/V \cdot s$ 的电荷迁移率的高电学性能。石墨烯作为优秀导体的一个性能是,它的电荷迁移率比硅快约100倍,并且可以传导比铜高约100倍的电流。此外,已知石墨烯可以具有比用作常规透明电极的氧化铟锡(ITO)更高的透射率。通过使用如上所述的石墨烯的性能,应用石墨烯的研究正在各种工业领域中进行。

[0003] 同时,石墨烯由碳组成,而仅在石墨烯表面被包覆或化学官能团键合到石墨烯表面后以主要分散在有机溶剂中的形式用于工业领域。然而,为了在材料工业中有效地应用和实现石墨烯的优异性能,由于稳定分散在水中的水分散性石墨烯纳米片的技术和经济优势非常大,因此存在对水分散性石墨烯纳米片的需求。

[0004] 因此,作为将石墨烯分散在水中的方法,通常已知一种使石墨碳层氧化以制备氧化石墨烯以及使用该氧化石墨烯的方法,其中氧官能团无规地偶联至碳层的一部分,或一种使如上所述无规地结合至氧化石墨烯的氧官能团磺化,并用磺酸根官能团取代一些或全部氧官能团,从而局部恢复共轭结构并诱导强表面电荷以将其分散在水中的方法。此外,已知一种使用有机或无机分散剂分散石墨烯纳米片的方法,该石墨烯纳米片通过石墨碳层的机械剥离来生产。

[0005] 然而,已知氧化石墨烯会显著丧失石墨烯的机械、电、化学和热性能,因为过量的氧官能团无规地结合至碳层并严重破坏石墨烯的固有结构。此外,已知在水分散性石墨烯通过氧化石墨烯磺化的情况下,因为需要首先氧化和还原石墨烯然后磺化等的多步过程,并且用磺酸根官能团取代氧官能团是局部的,所以难以抵消上述氧化石墨烯的结构变形和退化的问题。此外,当使用有机或无机分散剂将通过石墨碳层剥离产生的石墨烯纳米片分散在水中时,存在的缺点是石墨烯纳米片的应用受到很大限制,这取决于含有石墨烯纳米片的石墨烯组合物中石墨烯纳米片的纯度、石墨烯纳米片和分散剂之间的相分离、石墨烯纳米片的沉降以及所使用的有机或无机分散剂的类型和性质的问题。

[0006] 因此,除了已知的常规方法之外,还有对具有优异水分散性同时简单并且还改善石墨烯的结构变形以及随之而来的物理性能劣化的问题的石墨烯纳米片的持续需求。

### 发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明的一个目的是提供稳定分散在水中的水分散性石墨烯纳米片、其制造方法以及包含该水分散性石墨烯纳米片的水分散性石墨烯组合物。更具体地,本发明的一个目的是提供石墨烯纳米片及其制造方法,以及使用该石墨烯纳米片获得的石墨烯组合物,该石墨烯纳米片可以表现出石墨烯的优异的机械、电、化学和热性能,并且可以在不使用单独的分散剂的情况下稳定地分散在水中。

[0009] 技术方案

[0010] 为实现上述目的,本发明提供一种水分散性石墨烯纳米片,其中碳层基面的端部的至少一部分被硫酸化。

[0011] 此外,本发明提供一种水分散性石墨烯组合物,其包含根据本发明的水分散性石墨烯纳米片和水,其基本上不含分散剂。

[0012] 此外,本发明提供一种制造水分散性石墨烯纳米片的方法,包括以下步骤:将石墨材料正极和金属材料负极的至少一部分浸入含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中,所述过硫酸盐含有过硫酸根离子( $S_2O_8^{2-}$ );和通过电化学反应诱导源自石墨的石墨烯纳米片的端部中的硫酸化,其中在混合电解质水溶液中的电化学反应期间,混合电解质水溶液的pH保持在7或更高。

[0013] 有益效果

[0014] 本发明的水分散性石墨烯纳米片可以提供一种水分散性石墨烯组合物,该组合物能够稳定分散在水中,并且更具体地,在使用水作为溶剂同时基本上不使用分散剂的情况下,具有优异的分散性和分散稳定性。因此,可以提供使用石墨烯的材料的技术、经济和环境应用和利用的各种简单方法。

[0015] 此外,本发明的水分散性石墨烯纳米片可以表现出石墨烯固有的优异的机械、电、化学和热性能。

[0016] 此外,当使用本发明的水分散性石墨烯纳米片的制造方法时,可以提供如上所述的在水中具有优异分散性的石墨烯纳米片,以及使用该石墨烯纳米片的石墨烯组合物。

## 附图说明

[0017] 本说明书所附的以下附图用于说明本发明的优选实施方案,并且用于帮助理解本发明的技术细节以及本发明的上述内容,因此本发明不应被解释为仅局限于附图中描述的内容。

[0018] 图1示出了根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的X射线光电子能谱(XPS)分析的结果。

[0019] 图2示出了根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的透射电子显微镜(TEM)观察的结果。

[0020] 图3示出了(a)通过原子力显微镜对根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的观察结果,并且示出了(b)在通过原子力显微镜测量后对其厚度分布的统计分析的结果。

[0021] 图4示出了通过Turbiscan观察根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的水分散稳定性的结果。

[0022] 图5示出了与根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的制造方法不同,在混合电解质水溶液中的电化学反应期间,在混合电解质水溶液的pH保持在7或更低的条件下制造的

水不可分散的石墨烯纳米片的光电子能谱分析的结果。

### 具体实施方式

#### [0023] 水分散性石墨烯纳米片

[0024] 作为对制备具有优异水分散性的石墨烯纳米片的深入研究的结果,本发明的发明人制造了石墨烯纳米片,其中石墨烯碳层的基面的端部的至少一部分被硫酸化,并且发现以这种方式制备的石墨烯纳米片保持了石墨烯固有的基面的结构和物理性质而石墨烯基面中的碳原子结构不被氧化石墨烯中的氧官能团破坏和变形,并且具有在没有单独分散剂的情况下稳定分散在水中的性质,由此完成了本发明。

[0025] 更具体地,根据本发明的水分散性石墨烯纳米片可以在基面中保持单晶碳层,并且可以通过排除石墨烯的无规氧化和选择性地硫酸化石墨烯的边缘从而诱导强表面电荷而表现出优异的水分散性。

[0026] 根据本发明的水分散性石墨烯纳米片具有其中碳层基面的端部的至少一部分被硫酸化的结构。具体地,根据本发明的水分散性石墨烯纳米片可以具有其中基面的边缘被选择性硫酸化的结构。

[0027] 在本发明中,基面可以由单晶碳层构成,且单晶碳层表示其中碳原子以六边形结构规则排列的碳层。

[0028] 在水分散性石墨烯纳米片中,基面的端部的至少一部分,更具体地,边缘被选择性硫酸化,因此可以诱导分散在水中的石墨烯纳米片的极性。更具体地,可以在分散在水中的石墨烯纳米片中诱导负(-)表面电荷。本发明的效果是,但不限于,水分散性石墨烯纳米片的“水分散性”可以是由于在基面端部的至少一部分中形成的硫酸根基团赋予的极性。在一个实施方案中,分散在水中的水分散性石墨烯纳米片的zeta电位( $\zeta$ )可以是-25mV或更低( $\zeta \leq -25\text{mV}$ )。

[0029] 在本发明的申请文件中,zeta电位可能具有测量误差,这取决于测量装置,但是可以表示在使用水作为溶剂制备浓度为0.01wt%的含有水分散性石墨烯纳米片的水分散体之后,使用zeta电位测量装置(ELSZ-1000,OTSUKA Electronics)测量的值。

[0030] 在一个实施方案中,水分散性石墨烯纳米片的硫酸化程度可以通过石墨烯纳米片上的硫原子与碳原子的比率来确定,并且根据本发明的水分散性石墨烯纳米片中的硫原子与碳原子的比率(S/C比)可以是但不限于例如0.005至0.05,并且在一个实施方案中,0.008至0.02。如果硫原子与碳原子的比率在上述范围内,则可以具有表现出优异的水分散性的效果。

[0031] 在本发明的申请文件中,硫原子与碳原子的比率表示基于使用X射线光电子能谱(XPS)测量的碳和硫的各原子浓度(%)值的这些原子浓度的比率。

[0032] 此外,水分散性石墨烯纳米片的基面平均直径可以是但不限于0.1至10 $\mu\text{m}$ ,特别地0.5至5 $\mu\text{m}$ ,基面的平均厚度可以是但不限于1至6nm,特别地2至4nm。如果水分散性石墨烯纳米片的基面的平均直径和平均厚度在上述范围内,则它具有非常大的比表面积,并且可以具有表现出优异的机械、电和热性能的效果。

[0033] 在本发明的申请文件中,基面的平均直径是指在测量涂覆在氧化硅( $\text{SiO}_2$ )基底上的多个石墨烯纳米片中的100个水分散性石墨烯纳米片中的每一个的直径之后的统计值,

并且平均直径可以是根据常用方法测量的值,例如,使用原子力显微镜 (AFM) 测量的值。此外,基面的平均厚度是指在测量涂覆在氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 基底上的多个石墨烯纳米片中的100个水分散性石墨烯纳米片中的每一个的厚度之后的统计值,并且平均厚度可以是根据常用方法测量的值,例如,使用原子力显微镜测量的值。

#### [0034] 水分散性石墨烯组合物

[0035] 在一个方面,本发明可以提供水分散性石墨烯组合物,其包含根据本发明的水分散性石墨烯纳米片和水。此外,由于水分散性石墨烯纳米片优异的水分散性,水分散性石墨烯组合物可以基本上不包含分散剂。

[0036] 在本发明的申请文件中,分散剂是指任选地添加以改善水分散性石墨烯纳米片的水分散性的材料,并且其类型不受限制,例如,它可以指已知的有机分散剂和无机分散剂。有机分散剂可以是但不限于,例如具有1-20个碳原子的饱和羧酸和不饱和羧酸,如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸,具有6-34个碳原子的羟基羧酸、脂环族羧酸和芳族羧酸。此外,作为烯基琥珀酸酐,可以提及辛烯基琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸酐等。作为具有硫醇基的有机分散剂,例如可以提及烷硫醇,例如巯基乙醇、巯基-2-丙醇、1-巯基-2,3-丙二醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基琥珀酸、己硫醇、戊二硫醇、十二烷硫醇、十一烷硫醇和癸硫醇。具有酚环的有机分散剂可以是例如三苯基膦、三丁基膦、三辛基膦、三丁基膦等。具有氨基的有机分散剂可以是例如丙胺、丁胺、己胺、庚胺、辛胺、2-乙基己胺、壬胺、癸胺、十二胺、十六胺、油胺等。

[0037] 此外,可以不包括也可以用作分散剂的已知表面活性剂,并且这样的表面活性剂可以包括例如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂和阳离子表面活性剂。阴离子表面活性剂可以是例如高级脂肪酸盐、烷基磺酸盐、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐、烷炔磺酸盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐、烷基硫酸酯盐、烷基醚硫酸酯盐、烷基磷酸酯盐、烷基醚磷酸酯盐、烷基醚羧酸盐、 $\alpha$ -甾体脂肪酸甲酯盐或甲基牛磺酸盐。非离子表面活性剂可以是例如甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、烷基糖苷等。两性表面活性剂可以是例如烷基甜菜碱、脂肪酸酰胺丙基甜菜碱、烷基胺氧化物等。阳离子表面活性剂可以是例如烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、烷基吡啶鎓盐等。此外,可以例举聚合物表面活性剂如氟基表面活性剂、纤维素衍生物、聚羧酸盐和聚苯乙烯磺酸盐。

[0038] 水分散性石墨烯组合物包含水作为溶剂并且基本上不含分散剂,其中术语“基本上不含”是指基于包含水和水分散性石墨烯纳米片的组合物的总重量,分散剂的含量为5重量%或更少,例如4重量%或更少、3重量%或更少、2重量%或更少、1重量%或更少、或0重量%(即根本不包含)。

[0039] 水分散性石墨烯组合物包括根据本发明的水分散性石墨烯纳米片,其中水分散性石墨烯纳米片可以由例如单层构成,可以包括由多个碳层构成的水分散性石墨烯纳米片的叠层,并且可以包括其混合物形式,但不限于此。

[0040] 此外,水分散性石墨烯组合物中的水分散性石墨烯纳米片的含量可以根据需要调节,并且不限于此,但是例如,其可以占基于组合物的总重量的0.01至10重量%。

[0041] 水分散性石墨烯组合物可以表现出优异的水分散性和水分散稳定性。具体地,当在室温下储存12周时,水分散性石墨烯组合物可以表现出5%或更小的透光率变化,并且可以表现出优异的水分散性以及水分散稳定性。在一个实施方案中,透光率的变化可以为5%或更小,优选1%至4%,更优选0.1%至3%,最优选0.01%至2%。

[0042] 在本发明的申请文件中,可以使用已知的方法测量透光率。在一个实施方案中,为了测量水分散性石墨烯组合物水分散稳定性,可以在使用水作为溶剂制备含有0.01重量%的水分散性石墨烯纳米片的水分散性石墨烯组合物之后,通过使用在制备后立即用Turbiscan(Turbiscan Lab Expert,Leanontech)设备(光源:880nm的近红外线)测量的透光率(%)测量值和室温下储存12周后的测量值,计算并表示透光率的变化。

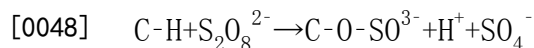
[0043] 水分散性石墨烯纳米片的制造方法

[0044] 在一个方面,本发明提供了一种制造水分散性石墨烯纳米片的方法。

[0045] 该制造水分散性石墨烯纳米片的方法包括以下步骤:将石墨材料正极和金属材料负极的至少一部分浸入含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中,所述过硫酸盐含有过硫酸根离子( $S_2O_8^{2-}$ );和通过电化学反应诱导源自石墨的石墨烯纳米片的端部中的硫酸化。具体地,为了诱导石墨烯纳米片的端部中的硫酸化,在混合电解质水溶液中的电化学反应期间,混合电解质水溶液的pH保持在7或更高。

[0046] 具体地,在准备混合电解质水溶液和石墨材料正极以及金属材料负极以制备用于电化学反应的反应炉之后,当在将正极和负极的至少一部分浸入所制备的混合电解质水溶液之后施加电场时,作为正极材料的石墨的碳层端部的至少一部分(具体地其边缘)中的过硫酸根离子可以进行电化学反应以诱导硫酸化。通过电场中的电化学反应诱导的碳层端部的至少一部分中的硫酸化反应可以由下面的反应式1表示。在下面的反应式1中,C-H表示石墨中碳层的边缘中存在的键,且过硫酸根离子存在于含有过硫酸盐的混合电解质水溶液中,表明形成了边缘硫酸化的石墨烯纳米片。

[0047] [反应式1]



[0049] 首先,为了通过电化学反应诱导在石墨碳层边缘处的选择性硫酸化,应当制备含有过硫酸盐的电解质水溶液,所述过硫酸盐含有过硫酸根离子。可以直接制备和使用含有过硫酸盐的电解质水溶液,或者可以获得和使用市售产品,但不限于此。

[0050] 具体地,含有过硫酸盐的电解质水溶液可以包含选自由以下组成的组中的至少一种:过硫酸铵( $(NH_4)_2S_2O_8$ )、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )和过硫酸钠( $Na_2S_2O_8$ )。为了制备含有过硫酸盐的电解质水溶液,将选自由过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠组成的组中的至少一种加入蒸馏水中并搅拌以制备过硫酸盐电解质水溶液,但是制备方法不限于此。在这种情况下,过硫酸盐电解质水溶液中过硫酸根离子的摩尔浓度优选在0.01M至2M的范围内。

[0051] 本发明的发明人已经通过实验证实,因为当混合电解质水溶液的pH为7或更低时,含有过硫酸盐的混合电解质水溶液中所含的过硫酸根离子发生水解,所以难以通过电化学反应诱导碳层端部的一部分的硫酸化。因此,混合电解质水溶液可以通过除添加过硫酸盐之外添加碱性盐以将pH调节至7或更高,优选8或更高来制备。在这种情况下,可以加入的碱性盐可以是但不限于例如选自由以下组成的组中的至少一种:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾。当加入碱性盐时,为了制备均匀的电解质水溶液,

优选在混合和搅拌它们之后使用它们。此时,待加入的碱性盐的量优选为使得含有过硫酸盐和碱性盐的混合电解质水溶液的pH调节在8至13的范围内。

[0052] 此外,在含有过硫酸盐和碱性盐的混合电解质水溶液的电化学反应期间,混合电解质水溶液的pH必须稳定地保持在7或更高,以防止过硫酸根离子水解,从而稳定地诱导碳层边缘的硫酸化。因此,优选另外添加缓冲剂以将电化学反应期间含有过硫酸盐和碱性盐的混合电解质水溶液的pH保持在7或更高。此时,待加入的缓冲剂可以是但不限于,例如选自自由以下组成的组中的至少一种:乙酸铵、碳酸铵、硝酸铵、甲基醋酸铵、甲基碳酸铵、甲基硫酸铵、甲基硝酸铵、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、磷酸二氢锂、磷酸二氢钠和磷酸二氢钾,并且就混合电解质水溶液的均匀性而言,优选混合它们然后搅拌它们。此时,待加入的缓冲剂的量优选为使得含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液的pH调节在8至13的范围内。

[0053] 为了通过使用含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液诱导构成石墨烯纳米片的碳层的端部的至少一部分的硫酸化,石墨材料被用作电化学反应的阳极(正极)。作为这样的石墨材料的正极,如果它由石墨材料形成,其形状没有特别限制,但是例如可以使用已知的石墨棒或石墨箔。此外,优选使用金属材料作为阴极(负极),并且例如可以使用已知的金属线、金属箔或金属网,但金属材料还原电极的形状也没有特别限制。

[0054] 对于电化学反应,将正极和负极的至少一部分浸入上述制备的含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中,并向正极施加恒定电压或恒定电流,以诱导石墨碳层边缘的硫酸化。此时,就反应的稳定性而言,优选将施加到正极的恒定电压调节在+1至+30伏(V)的范围内,并且当施加恒定电流时,优选在1至50安(A)的范围内施加。

[0055] 电化学反应后,通过电化学反应在碳层端部硫酸化的水分散性石墨烯纳米片漂浮在混合电解质水溶液中或沉积在反应容器底部。优选收集制备的水分散性石墨烯纳米片,并用蒸馏水充分洗涤,以完全去除剩余的过硫酸盐、碱性盐和/或缓冲剂。此后,可以通过将过量的蒸馏水加入洗涤过的水分散性石墨烯纳米片中并使用市售的超声波处理来制备水分散性石墨烯组合物。水分散性石墨烯组合物为分散体的形式,并且如上所述,即使基本上不包含分散剂,其也表现出优异的水分散性和水分散稳定性效果。

[0056] 所制备的水分散性石墨烯纳米片的制备量、硫酸化程度和zeta电位等可以通过含有过硫酸盐和碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中过硫酸盐的浓度、混合电解质的pH、所施加的恒定电压或恒定电流值以及电化学反应时间来在宽范围内控制,但是优选将电化学反应期间混合电解质水溶液的pH保持在7或更高。

[0057] 在下文中,将参考实施例等详细描述本发明,以帮助理解本发明。然而,根据本发明的实施例可以以各种其他形式修改,并且本发明的范围不应被解释为限于以下实施例。提供本发明的实施例是为了向具有本发明所属领域的普通知识的人更完整地解释本发明。

#### [0058] 实施例1.水分散性石墨烯纳米片的制造

[0059] 首先,将过硫酸铵加入蒸馏水中并搅拌以制备含有过硫酸盐的0.35M电解质水溶液。将作为碱性盐的氢氧化锂和作为缓冲剂的醋酸铵另外加入上述制备的含有过硫酸盐的0.35M电解质水溶液中,然后搅拌以将含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质的pH调节至11。在将石墨箔正极和铂箔负极浸入制备的混合电解质水溶液中后,向正极施加5A恒定电流以进行1小时电化学反应。电化学反应从pH 11开始,即混合电解质水溶液的初始pH,

并在1小时后当混合电解质的pH降至约pH 7时终止。为了确定如此制备的水分散性石墨烯纳米片的厚度、半径、结构和组成,进行了光电子能谱(XPS)分析、透射电子显微镜(TEM)分析和原子力显微镜(AFM)分析,结果如图1至图3所示。

[0060] 在下文中,将参考附图进行详细描述。

[0061] 图1是示出水分散性石墨烯纳米片的光电子能谱(X射线光电子能谱,XPS,AXIS Ultra DLD,Kratos)分析的结果的图,其示出了使用光电子能谱测量和分析水分散性石墨烯纳米片的化学组成和化学键的结果。

[0062] 参考图1的a)的宽结合能范围的XPS测量光谱,可以证实根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的C1s、O1s、S2p XPS峰。参考图1的b)的C1s XPS峰进行更详细的化学组成和化学键分析,可以证实根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的碳(C)原子仅由碳-碳键( $sp^2$ 和 $sp^3$ )和碳-氧键(C-OH和C(O)O)组成。具体地,根据以上结果,因为水分散性石墨烯纳米片不含碳-硫(C-S)键,所以可以推断碳原子不是通过与硫结合而被磺化(C-SO<sub>3</sub>H,磺酸盐),而是被硫酸化(C-O-SO<sub>3</sub>H,硫酸盐)。此外,更具体地,参考图1的c)中的O1s峰,除了碳-氧键(C-O和C=O)之外,还直接观察到硫酸根键(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,532.2eV)。参考图1的d)的S2p峰,可以证实直接观察到硫酸根键(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,168.9eV)而不是磺酸根(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)键。由此,可以证实在本发明的水分散性石墨烯纳米片中,基面端部的至少一部分被硫酸化。

[0063] 图2示出了根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的透射电子显微镜(TEM,JEOL)观察结果。通过TEM观察结果,可以证实水分散性石墨烯的纳米片的边缘被选择性硫酸化。

[0064] 具体地,参考图2的TEM观察结果,水分散性石墨烯纳米片可以由单晶碳层构成,并且可以看出,该单晶碳层的半径为几微米,并且是由多个薄碳层构成的石墨烯纳米片。更具体地,参考图2的a)至f),可以看出水分散性石墨烯纳米片的基面是其中碳原子以六边形晶体结构规则排列的单晶石墨烯纳米片。图2的a)至f)示出了观察到水分散性石墨烯纳米片的选区电子衍射(SAED)图案的点。在由碳-碳原子的 $sp^2$ 共价键构成的石墨烯结构中,如果诱导硫酸根键与结合至基面的碳原子结合,则六边形结构中碳原子的排列变形和错位,因此不能观察到SAED结果中所示的单晶衍射图案。因此,从图2的TEM结果可以证实,根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的基面由碳-碳原子之间的 $sp^2$ 共价键构成的单晶石墨烯纳米片构成,并且边缘被选择性硫酸化。由此,可以证实,在根据本发明的水分散性石墨烯纳米片中,石墨烯中的碳-碳共价键没有解离和硫酸化,而是仅边缘处的C-H键被选择性硫酸化。

[0065] 图3是用原子力显微镜(Atomic Force Microscopy,AFM, Park System AFM)测量根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的半径和厚度分布后的统计分析结果。

[0066] 从图3的a)中所示的多个水分散性石墨烯纳米片的AFM观察结果可以看出,根据本发明的水分散性石墨烯纳米片具有数微米或更大的平均半径,具体地,平均半径为0.5至5微米。此外,基于图3的b)中所示的100个水分散性石墨烯纳米片的AFM厚度测量结果,可以看出根据本发明的水分散性石墨烯纳米片大部分(约99%)由平均厚度为5纳米(nm)或更小的石墨烯纳米片组成。

[0067] 实施例2. 取决于混合电解质水溶液pH的石墨烯纳米片硫酸化的评价

[0068] 根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的硫酸化程度主要由含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液的pH决定。

[0069] 为了证实这一点,首先将过硫酸铵电解质的浓度固定为0.35M,并且将含有过硫酸

铵、碱性盐(氢氧化锂)和缓冲剂(乙酸铵)的混合电解质水溶液的初始pH调节至分别为8、9、10、11、12和13。向混合电解质水溶液中的石墨材料正极施加5A的恒定电流,并且进行1小时电化学反应以制备水分散性石墨烯纳米片。此时,调节缓冲剂(乙酸铵)的添加量,使得在电化学反应1小时后混合电解质水溶液的最终pH相等地终止于约pH 7。

[0070] 通过使用光电子能谱(X射线光电子能谱,XPS,AXIS Ultra DLD,Kratos)测量碳和硫的原子浓度(%),分析在每种混合电解质水溶液的初始pH条件下制备的水分散性石墨烯纳米片的边缘的硫酸化程度。

[0071] 表1示出了当在每种混合电解质水溶液的电化学反应开始之前初始pH被调节至8、9、10、11、12和13时制备的水分散性石墨烯纳米片的碳和硫的原子浓度(%)以及硫/碳的原子比(S/C)。

[0072] 表1:

[0073]

峰/初始pH	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12	pH 13
C 1s	90.17	89.83	89.28	88.38	89.12	87.76
S 2p	0.72	0.90	1.16	1.41	1.60	1.49
S/C比	0.008	0.010	0.013	0.016	0.018	0.017

[0074] 实施例3.取决于硫酸化程度的水分散性石墨烯纳米片表面电荷的评价

[0075] 将实施例2中制备的水分散性石墨烯纳米片分散在水中以制备浓度为0.01重量%的分散体,然后使用zeta电位计(ELSZ-1000,OTSUKA Electronics)测量zeta电位。

[0076] 表2示出了当将混合电解质水溶液的初始pH调节至8、9、10、11、12和13时,并且在过硫酸盐混合电解质水溶液中电化学反应1小时后最终pH为约7的条件下,制备的含有水分散性石墨烯纳米片的分散体的zeta电位。

[0077] 表2:

[0078]

初始 pH	8	9	10	11	12	13
表面电荷 (mV)	-25.4	-28.73	-30.91	-33.34	-34.68	-34.40

[0079] 从表2中可以看出,当分散在水中时根据本发明的水分散性石墨烯纳米片表现出不同大小的表面电荷,这取决于在碳层边缘诱导硫酸化的程度。根据本发明的水分散性石墨烯纳米片在分散于水中的状态下表现出强的负(-)表面电荷的原因可以通过在碳层的边缘诱导的硫酸根官能团的非常大的电离常数来解释。例如,亚硫酸根离子的电离常数为 $K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2}$ 。

[0080] 实施例4.水分散性石墨烯组合物的制备以及水分散稳定性评价

[0081] 将符合水分散石墨烯纳米片的制备条件的混合电解质水溶液的初始pH调节至11,并向混合电解质中的石墨氧化电极施加5A的恒定电流以引发电化学反应1小时,然后将混合电解质的最终pH调节至约7以制备水分散性石墨烯纳米片。在制备含有0.01重量%的所制备的水分散性石墨烯纳米片的水分散性石墨烯组合物之后,测量12周的分散稳定性(使用的光源:880nm的近红外线)。图4示出了用Turbiscan(Turbiscan Lab Expert, Leanontech)设备观察包括所制备的水分散性石墨烯纳米片的水分散性石墨烯组合物的水分散稳定性的结果。

[0082] 从图4中可以看出,证实了在12周的Turbiscan测量后,石墨烯组合物的透光率

(%)从17%增加至19%，并且水分散稳定性非常好，Turbiscan稳定性指数(TSI)值为约0.4。

[0083] 从以上结果可以证实，在根据本发明的水分散性石墨烯纳米片的情况下，由于在含有过硫酸盐、碱性盐和缓冲剂的混合电解质水溶液中的电化学反应，碳层的边缘被硫酸化，并且基面由单晶碳层构成。此外，证实了由于在碳层边缘诱导的硫酸根官能团，可以在不使用有机分散剂或无机分散剂的情况下制备具有良好水分散性和水分散稳定性的石墨烯组合物。

[0084] 对比例1.在混合电解质水溶液中制备水分散性石墨烯的电化学反应期间混合电解质水溶液的pH的影响的评价

[0085] 为了制备其中碳层基面端部的至少一部分被硫酸化的根据本发明的水分散性石墨烯纳米片，在电化学反应期间保持混合电解质的pH值是非常重要的。

[0086] 为了证实这一点，将过硫酸铵电解质的浓度固定为0.35M，并加入碱性盐以将过硫酸铵混合电解质水溶液的初始pH调节至11。然而，与混合电解质水溶液不同，省略了为了将在电化学反应期间混合电解质的pH保持为7而添加的缓冲剂的添加。

[0087] 为了评价制备水分散性石墨烯纳米片的混合电解质水溶液中的电化学反应期间混合电解质水溶液的pH的影响，向石墨箔的氧化电极施加相同的5A恒定电流值，并进行1小时的电化学反应。证实了在电化学反应开始后，未添加缓冲剂的混合电解质水溶液的pH从初始pH 11开始迅速降低，并且在电化学反应1小时后，混合电解质水溶液(仅含有过硫酸盐和碱性盐)的pH变为约2。因为在不含缓冲剂的混合电解质水溶液中通过电化学反应制备的石墨烯纳米片不分散在水中，所以在用水溶液充分洗涤后，进行相同的超声处理以使用二甲基甲酰胺(DMF)有机溶剂制备有机溶剂石墨烯纳米片分散体。石墨烯纳米片(分散在制备的DMF中)的光电子能谱分析结果如图5所示。

[0088] 图5是示出在缺少缓冲剂的混合电解质水溶液中通过电化学反应制备的石墨烯纳米片的光电子能谱(X射线光电子能谱,XPS,AXIS Ultra DLD,sKratos)分析结果的图,其示出了使用光电子能谱测量和分析分散在有机溶剂中的石墨烯纳米片的化学组成和化学键的结果。

[0089] 参考图5的a)中的宽结合能范围的XPS测量光谱,仅证实在仅由过硫酸盐和碱性盐组成的混合电解质中通过电化学反应制备的石墨烯纳米膜的C1s和O1s XPS峰。其结果是与实施例1和图1中说明和示出的水分散性石墨烯纳米片的XPS测量光谱相比没有观察到S2p XPS峰,并且意味着不存在碳-硫和氧-硫的化学键。参考图5b)的C1s XPS峰进行更详细的化学组成和化学键分析,可以证实在仅由过硫酸盐和碱性盐组成的混合电解质中,通过电化学反应制备的石墨烯纳米膜中的碳(C)原子仅由碳-碳键(sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>)和碳-氧键(C-OH和C(O)O)组成。这是与实施例1和图1中说明和示出的水分散性石墨烯纳米片的C1s XPS峰相同的结果。

[0090] 然而,更具体地,参考图5c)中的O1s峰,与实施例1和图1中指定和示出的水分散性石墨烯纳米片不同,仅观察到碳-氧原子之间的键(C-O和C=O),并且可以观察到不存在作为氧-硫原子之间的键的硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,532.2eV)键。更具体地,参考图5的d)的S2p峰,与实施例1和图1中指定和示出的水分散性石墨烯纳米片不同,可以证实没有观察到包括磺酸根(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)和硫酸根键(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,168.9eV)的S2p XPs峰。这是一个重要的结果,表明通过在由过硫

酸盐、碱性盐和缓冲剂组成的根据本发明的混合电解质水溶液中的电化学反应期间将混合电解质水溶液的pH保持在7或更高,最终制造的石墨烯纳米片的端部的至少一部分可以被选择性硫酸化以制备水分散性石墨烯纳米片。

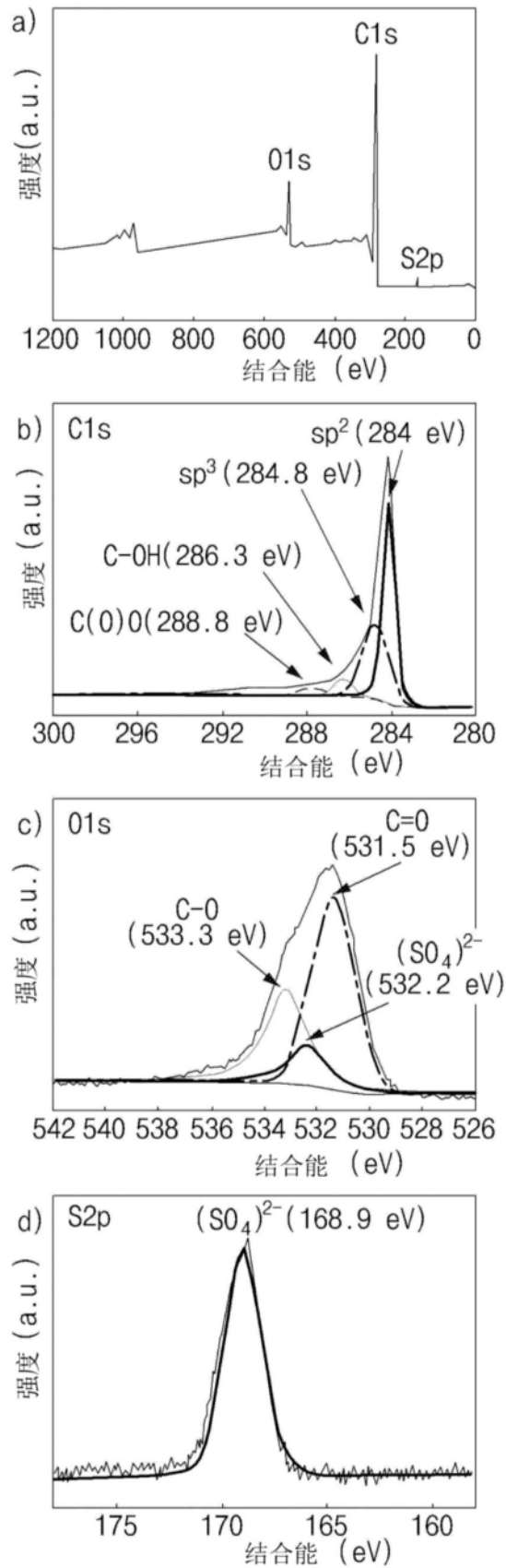


图1

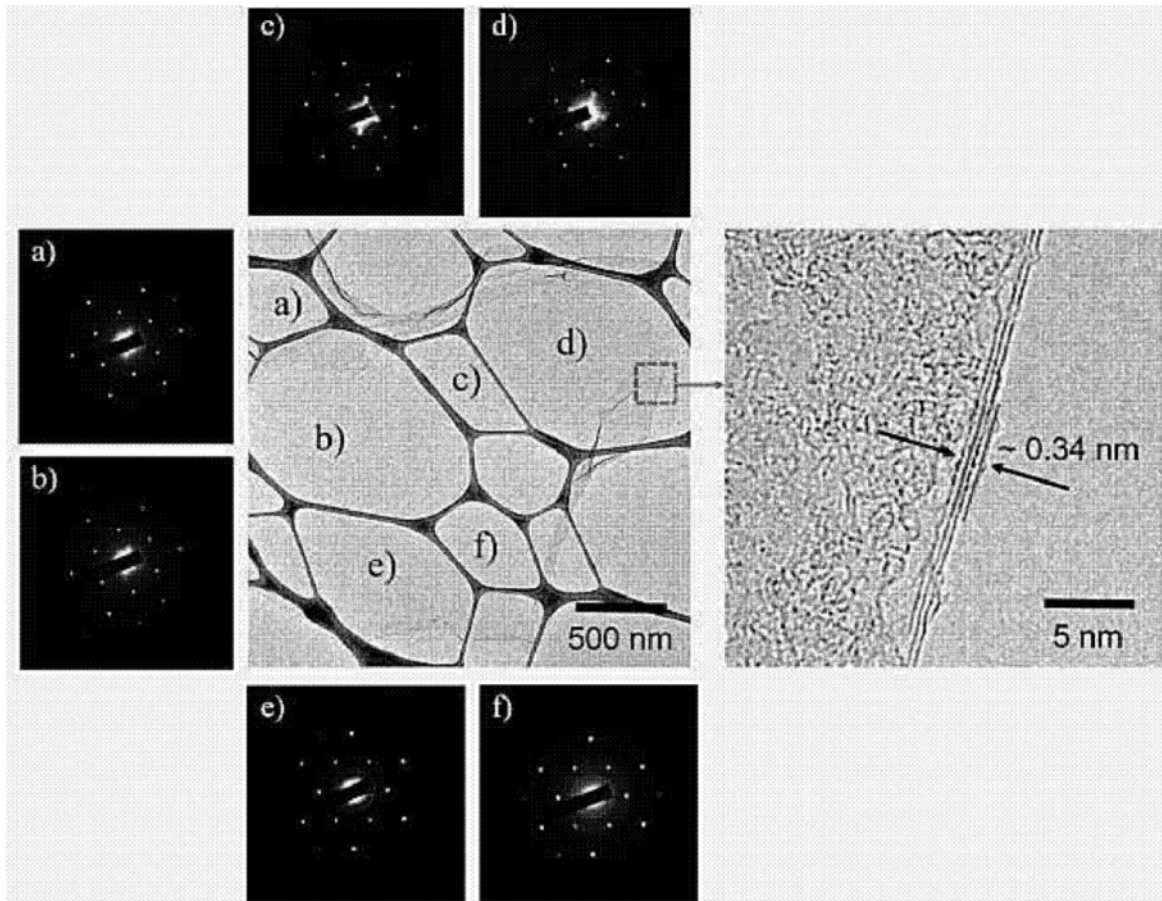


图2

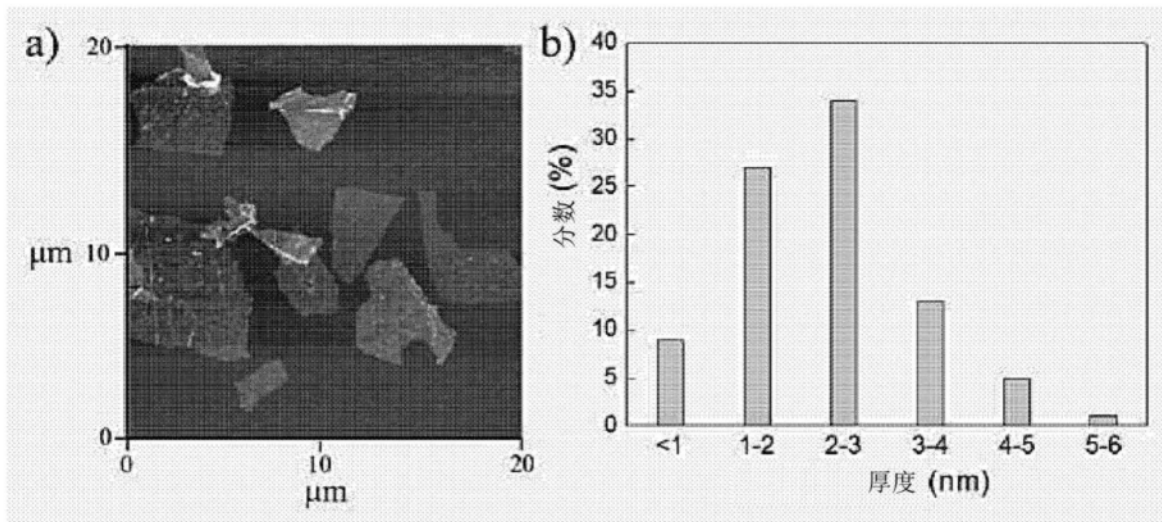


图3

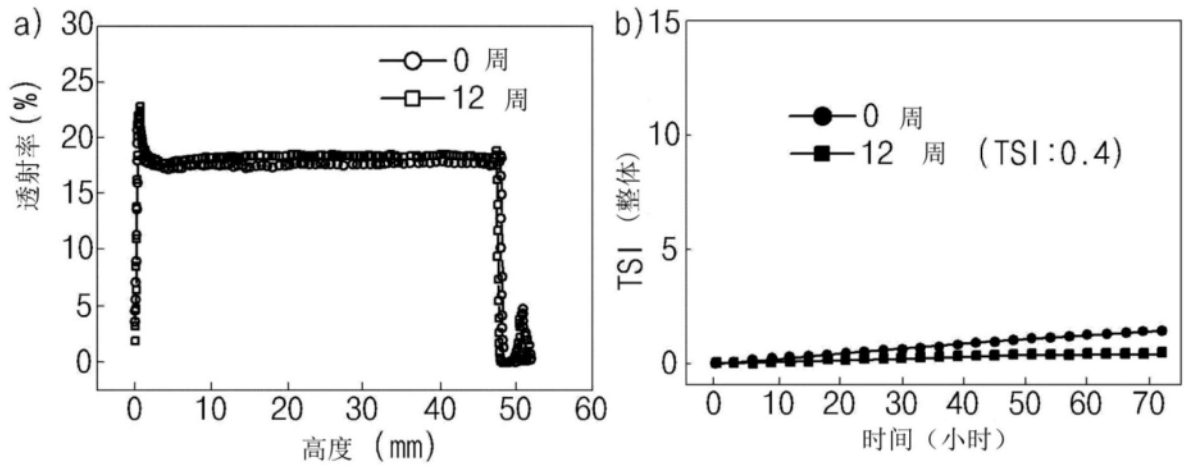


图4

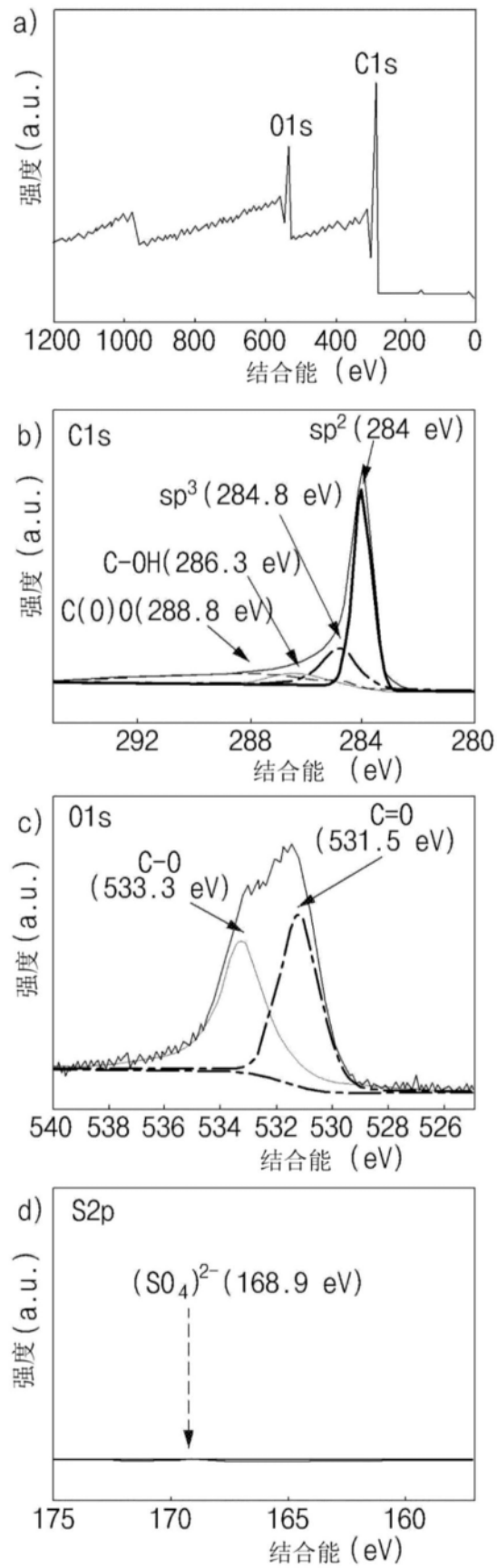


图5