



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105540573 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201610056421. 5

(22) 申请日 2016. 01. 27

(71) 申请人 浙江碳谷上希材料科技有限公司
地址 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路
525 号 C 楼 715 室

(72) 发明人 高超 陈琛 孙海燕

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球及其制备方法。这种干态氧化石墨烯是首先用有机溶剂稀释 Hummers 法制备得到的氧化石墨烯分散液,再进行雾化干燥得到。本发明得到的干态氧化石墨烯微球溶解性好,在水和常见有机溶剂中的溶解度为 20 ~ 30mg/g,并且能以单层氧化石墨烯片的形式长期稳定分散;被压缩成高密度块体后仍保持良好溶解性;制备方法简便快捷、能耗低,适合大规模工业化生产。本发明解决了现有干燥方法得到的氧化石墨烯溶解性差的问题,较高的密度有利于其运输、储存和使用,可被用于石墨烯宏观组装材料,功能化石墨烯材料及石墨烯复合材料等领域。

1. 一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球,其特征在于,所述氧化石墨烯微球由尺寸为1~200 μm 的单层氧化石墨烯片褶皱而成,微球直径为500nm~30 μm ,密度为0.08~0.2g/cm³,比表面积为10~2300m²/g,碳氧比为1.8~3。

2. 一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)用有机溶剂稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;所述有机溶剂与氧化石墨烯分散液的质量比为1~50:1;所述有机溶剂至少满足下列条件之一:1)比热容低于水的比热容,2)蒸发热低于水的蒸发热,3)能与水形成共沸体系;

(2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为乙醇,乙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~5:1。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为甲醇,甲醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~5:1。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为四氢呋喃,四氢呋喃与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为二甲基甲酰胺,二甲基甲酰胺与氧化石墨烯分散液的质量比为2~50:1。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为丙醇,丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为异丙醇,异丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

9. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的有机溶剂为甲基乙基酮,甲基乙基酮与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

10. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的雾化干燥温度为120~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯材料领域,涉及一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 作为一种新型的二维碳材料,石墨烯越来越受到世人的关注。由于其出众的力学性能,电学性能,热学性能和独特的电磁学性能,石墨烯在许多领域显示出广阔的应用前景,并已逐步走向实际应用。通过化学氧化法制备氧化石墨烯是大规模制备石墨烯材料的最常用途径。因其表面存在丰富的羧基,羟基,环氧基等极性官能团,氧化石墨烯在许多溶剂中能以单层形式分散,并可形成液晶织构,可被组装成纤维、膜、气凝胶等宏观材料,再经过化学还原和热还原的方法即可恢复其石墨烯的结构,成为性能优越的石墨烯材料。此外,氧化石墨烯因其独特的化学结构在催化、分散助剂等领域有独特的应用潜力,对其进行化学修饰能够制备功能化的石墨烯,这些都进一步丰富并拓宽了石墨烯的应用前景。

[0003] 然而,化学氧化法得到的氧化石墨烯是以水分散液的形式存在,其质量浓度一般低于2%,给运输、储存等环节带来了额外的成本和不便。因此,制备干态的氧化石墨烯是实现氧化石墨烯商品化的必要环节。但是,现有干燥方法得到的干态氧化石墨烯的溶解性很差,体现在两方面:一是本身分散性不好,在短时间内就会沉淀;二是以团聚形式分散,不能以单层形式存在。这两点严重影响了氧化石墨烯本身的性能及其加工性,阻碍了其工业化和商品化。专利201010593157.1《一种制备石墨烯粉体的方法》利用先喷雾干燥后热处理的方法得到石墨烯粉体,其中提到喷雾干燥得到的氧化石墨烯粉末可以均匀分散在水中,但是并没有对其中氧化石墨烯是否以单层形式存在,以及分散的稳定性的问题进行阐述。该专利中喷雾干燥的进风温度在150-250°C,而最近的研究表明在该温度下喷雾干燥得到的氧化石墨烯粉末在水中不会形成单层结构(D.Parviz,M.J.Green,Small,2015,11,no.22),说明这种氧化石墨烯粉末不能实现真分散为氧化石墨烯分散液。

[0004] 综上所述,制备可溶解的干态氧化石墨烯是实现石墨烯大规模应用的重要前提,但是现有技术得到的干态氧化石墨烯难以分散得到单层氧化石墨烯水分散液。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有的技术不足,提供一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球,所述氧化石墨烯微球由尺寸为1~200 μm 的单层氧化石墨烯片皱褶而成,微球直径为500nm~30 μm ,密度为0.08~0.2g/cm³,比表面积为10~2300m²/g,碳氧比为1.8~3。

[0007] 一种高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1)用有机溶剂稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;所述有机溶剂与氧化石墨烯分散液的质量比为1~50:1;所述有机溶剂在不影响氧化石墨烯分散性的同时至

少满足下列条件之一:1)比热容低于水的比热容,2)蒸发热低于水的蒸发热,3)能与水形成共沸体系;

[0009] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球。

[0010] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为乙醇,乙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~5:1。

[0011] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为甲醇,甲醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~5:1。

[0012] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为四氢呋喃,四氢呋喃与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

[0013] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为二甲基甲酰胺,二甲基甲酰胺与氧化石墨烯分散液的质量比为2~50:1。

[0014] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为丙醇,丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

[0015] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为异丙醇,异丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

[0016] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为甲基乙基酮,甲基乙基酮与氧化石墨烯分散液的质量比为1~2:1。

[0017] 进一步地,步骤(2)中所述的雾化干燥温度为120~150℃。

[0018] 本发明的有益效果在于:本发明通过向氧化石墨烯分散液中加入有机溶剂形成混合分散液,再雾化干燥的方法得到了高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球。其在水和常见有机溶剂(常见有机溶剂包括二甲基甲酰胺,氮甲基吡咯烷酮,二甲亚砜,乙二醇等)中的溶解度为20-30mg/g,并且能以单层氧化石墨烯片的形式长期稳定分散(一个月以上不沉淀)。并且在被压缩成高密度块体后仍保持良好溶解性,有利于其运输、储存和使用。

附图说明

[0019] 图1是经本发明实施例1制备的多褶皱干态氧化石墨烯微球的扫描电镜图。

[0020] 图2是经本发明实施例1制备的单个氧化石墨烯褶皱球的形貌。

[0021] 图3是经本发明实施例1制备的多褶皱干态氧化石墨烯微球溶解后静置30天后的数码照片。

[0022] 图4是经本发明实施例1制备的多褶皱干态氧化石墨烯微球溶解后的扫描电镜图。

[0023] 图5是经本发明实施例2制备的干态氧化石墨烯块体的数码照片。

[0024] 图6是经本发明对比例1制备的氧化石墨烯气凝胶溶解后静置1小时后的数码照片。

[0025] 图7是经本发明对比例1制备的氧化石墨烯气凝胶溶解后的扫描电镜图。

具体实施方式

[0026] 制备高溶解性多褶皱干态氧化石墨烯微球的方法包括如下步骤:

[0027] (1)用有机溶剂稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;所述有机溶剂与水的质量比为1~50:1;所述有机溶剂在不影响氧化石墨烯分散性的同时至少满足下列条件

之一:1)比热容低于水的比热容,2)蒸发热低于水的蒸发热,3)能与水形成共沸体系;这些有机溶剂可减少氧化石墨烯干燥过程中所需的热量,降低干燥温度,并促进了水分的蒸发,从而降低氧化石墨烯的还原程度,提高氧化石墨烯的溶解性。并且较低的干燥温度也降低了整体能耗和成本,有利于生产。有机溶剂的添加量应以不影响氧化石墨烯分散性为准。例如,乙醇与分散液的质量比应当控制在1~5:1,甲醇与分散液的质量比应当控制在1~5:1,四氢呋喃与分散液的质量比应当控制在1~2:1,二甲基甲酰胺与分散液的质量比应当控制在2~50:1。丙醇与分散液的质量比应当控制在1~2:1,异丙醇与分散液的质量比应当控制在1~2:1,甲基乙基酮与分散液的质量比应当控制在1~2:1。(2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球。雾化干燥温度一般为120~150℃。

[0028] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,本实施例只用于对本发明做进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据上述发明的内容做出一些非本质的改变和调整均属本发明的保护范围。

[0029] 实施例1:

[0030] (1)用二甲基甲酰胺稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;二甲基甲酰胺与氧化石墨烯分散液的质量比为50:1;

[0031] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为130℃;

[0032] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30μm,如图1、2所示。其密度为0.1g/cm³,比表面积为1400m²/g,碳氧比为2.3。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为30mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散(如图3、4所示)。采用压机将所得干态氧化石墨烯粉末压成块状,如图5所示,其密度为1.26g/cm³,仍可良好分散。

[0033] 实施例2:

[0034] (1)用乙醇稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;乙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1:1;

[0035] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为150℃;

[0036] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30μm,密度为0.13g/cm³,比表面积为800m²/g,碳氧比为2.6。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为20mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0037] 实施例3:

[0038] (1)用甲醇稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;甲醇与氧化石墨烯分散液的质量比为5:1;

[0039] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为125℃;

[0040] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30μm,密度为0.09g/cm³,比表面积为710m²/g,碳氧比为2.1。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为20mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0041] 实施例4:

[0042] (1)用四氢呋喃稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;四氢呋喃与氧化石墨烯分散液的质量比为1:1;

[0043] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为130°C;

[0044] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30 μ m,密度为0.1g/cm³,比表面积为1230m²/g,碳氧比为2.31。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为24mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0045] 实施例5:

[0046] (1)用丙醇稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1:1;

[0047] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为145°C;

[0048] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30 μ m,密度为0.15g/cm³,比表面积为100m²/g,碳氧比为2.57。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为20mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0049] 实施例6:

[0050] (1)用异丙醇稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;异丙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为1:1;

[0051] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为137°C;

[0052] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30 μ m,密度为0.13g/cm³,比表面积为342m²/g,碳氧比为2.44。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为20mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0053] 实施例7:

[0054] (1)用甲基乙基酮稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;所述甲基乙基酮与氧化石墨烯分散液的质量比为1:1;

[0055] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为133°C。

[0056] 经以上步骤,得到的多褶皱干态氧化石墨烯微球直径为500nm~30 μ m,密度为0.08g/cm³,比表面积为1100m²/g,碳氧比为2.2。其在水和常见有机溶剂中的溶解度为20mg/g,得到的分散液中氧化石墨烯以单层形式存在,并且可以长期稳定分散。

[0057] 对比例1:冷冻干燥得到的干态氧化石墨烯的对比试验。

[0058] 将Hummers法制备得到的氧化石墨烯的水分散液在冰柜中冻成冰块,之后在冷冻干燥机中干燥得到氧化石墨烯气凝胶。

[0059] 经以上步骤,得到的氧化石墨烯气凝胶为灰色海绵状块体,在水中搅拌36小时后得到的仍然不能稳定分散,静置1小时后即沉淀,如图6所示。扫描电镜下发现其中有大量氧化石墨烯团聚体存在,如图7所示。

[0060] 对比例2:有机溶剂添加量低时得到的干态氧化石墨烯的对比试验。

[0061] (1)用二甲基甲酰胺稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;二甲基甲酰胺

与氧化石墨烯分散液的质量比为0.5:1;

[0062] (2)将步骤(1)稀释后的分散液,通过雾化干燥的方法得到氧化石墨烯微球,干燥温度为150℃。

[0063] 经以上步骤,得到的氧化石墨烯微球含有大量水分,说明干燥不彻底。提高温度至180℃后虽然能得到无水分的产物,但是其溶解性大大降低(低于0.1mg/g)。

[0064] 对比例3:有机溶剂添加量高时得到的干态氧化石墨烯的对比试验。

[0065] 用乙醇稀释Hummers法制备得到的氧化石墨烯分散液;乙醇与氧化石墨烯分散液的质量比为8:1;发现氧化石墨烯产生大量沉淀,说明过多有机溶剂导致氧化石墨烯分散性下降。

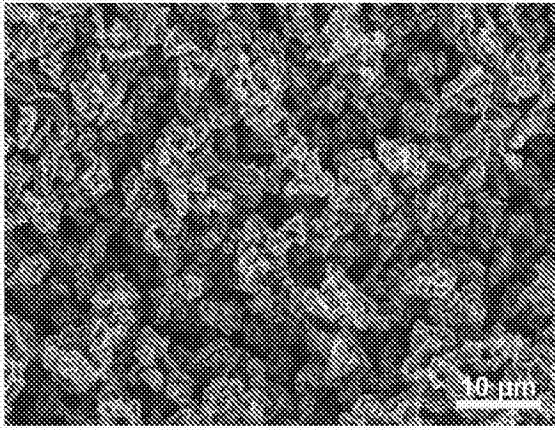


图1

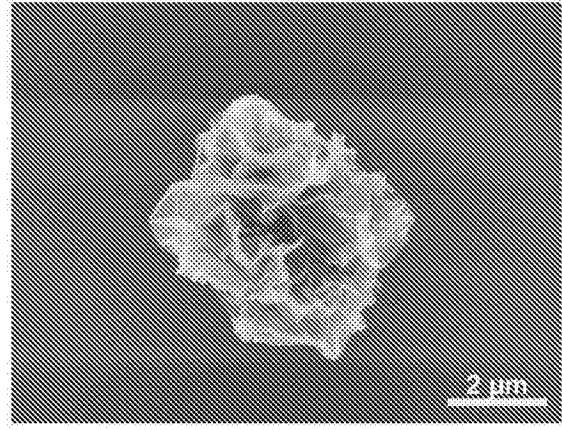


图2



图3

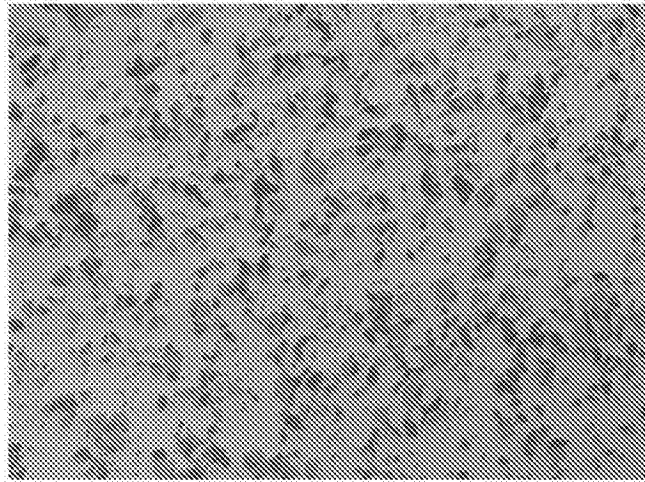


图4

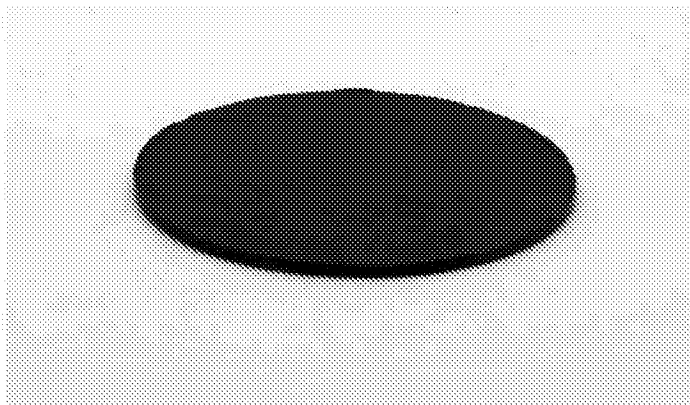


图5

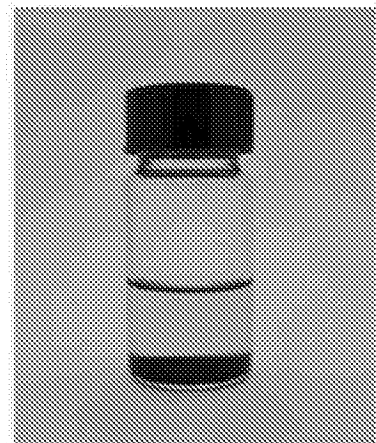


图6

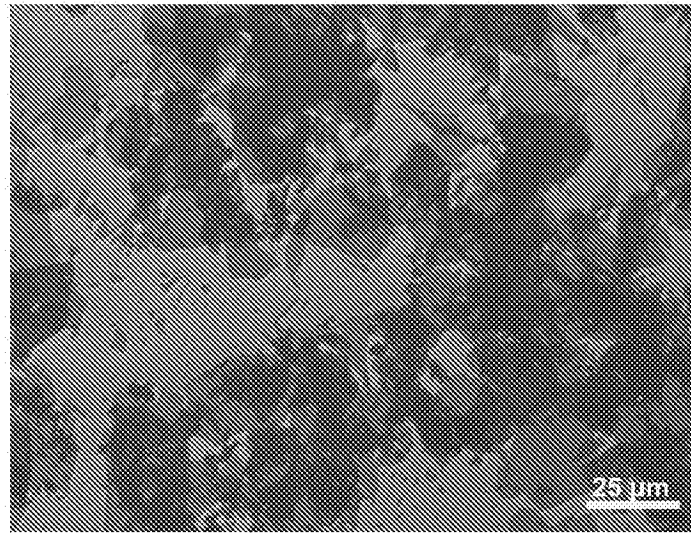


图7