



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105347340 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201510924233.5

审查员 常伟伟

(22)申请日 2015.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105347340 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79
号太原理工大学

(72)发明人 李福祥 薛达

(74)专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通
合伙) 14100

代理人 朱源 张宏

(51)Int.Cl.

C01B 32/198(2017.01)

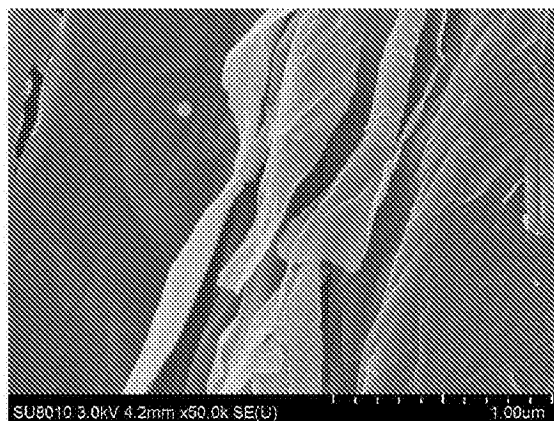
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

氧化石墨烯的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种氧化石墨烯的制备方法,是将石墨原料、助氧化剂加入碱溶液并置于密闭容器内,其中,每100ml碱溶液中加入1~50g石墨原料和1~30g助氧化剂,用氧气置换容器内气体并充入氧气至压力为1~20Mpa,在温度101℃~650℃进行反应,反应结束后取出反应产物固液分离,所得固相洗涤并干燥,即得氧化石墨烯固体产物,液相回收经处理后循环使用。该反应可以避免大量的强酸和强氧化剂的使用,减少了废酸废液,反应程度可通过对反应温度和充氧压力控制,有效避免了强酸性条件下制备的氧化石墨烯结构破损缺失,简化了酸制备氧化石墨烯繁琐的分离洗涤过程。碱溶液循环使用,有效降低生产成本,工艺简单,流程短,成本低。



1. 一种氧化石墨烯的制备方法,其特征在于:石墨原料、助氧化剂加入碱溶液并置于密闭容器内,其中,每100ml碱溶液中加入1~50g石墨原料和1~30g助氧化剂,用氧气置换容器内气体并充入氧气至压力为1~20MPa,在温度101℃~650℃进行反应,反应结束后取出反应产物固液分离,所得固相洗涤并干燥,即得氧化石墨烯固体产物,液相回收经处理后循环使用;所述的助氧化剂为硝酸钾、亚硝酸钾、硝酸钠或亚硝酸钠中的一种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:进行反应的时间为10~72小时。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:得到的氧化石墨烯固体产物溶解于水中,超声分散,即得氧化石墨烯分散溶液。

4. 根据权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于:所述的碱溶液的溶质为氢氧化钾或氢氧化钠。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述的碱溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、丙三醇和丁醇中的一种。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的碱溶液的物质的量浓度为5~20mol/L。

7. 根据权利要求1、2、3、5或6所述的方法,其特征在于:所述石墨原料为天然鳞片石墨或膨胀石墨。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:石墨原料的颗粒粒度为30~500目。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:其中所述的液相回收处理方法为根据密封釜前碱的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

氧化石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备氧化石墨烯的方法。

背景技术

[0002] 氧化石墨烯(GO),是氧化还原法制备石墨烯的重要中间体。2004年英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫,成功从石墨中分离出单层石墨烯,证实它可以单独存在并分别发现了整数量子霍尔效应及常温条件下的量子霍尔效应,两人共同获得2010年诺贝尔物理学奖之后引爆了对石墨烯的研究。石墨烯的断裂强度是钢材200倍,同时具有很好的弹性,拉伸幅度能达到自身尺寸的20%。石墨烯具有极大的潜力成为硅的替代品,制造超微型晶体管,用来生产未来的超级计算机,计算机处理器的运行速度将会提升数百倍。石墨烯极高的透光率及致密的结构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。还有其独特的表面结构有着很好的的抗菌效果在医疗及航天材料上的应用有极大的前景。作为目前发现的最薄、最坚硬、导电导热性能最强的一种新型纳米材料,由于石墨烯的独特理化特性在尖端科技的材料应用上有十分重要的地位。

[0003] 目前制备石墨烯常见的方法为机械剥离法、氧化还原法、SiC外延生长法和化学气相沉积法(CVD)。但是四种方法都存在明显的弊病,机械剥离法产能低,氧化还原法使用强酸强氧化剂进行氧化,污染较大但产量高,而SiC外延生长法和化学气相沉积法的通病是对设备的要求高、成本高且产能低。

[0004] 现阶段氧化还原法的操作难度最低且成本低廉是大规模生产工业级石墨烯最好的方法。氧化还原法的具体方法为,以天然鳞片石墨或膨胀石墨做为原材料,经强酸强氧化剂氧化后(强酸及强氧化剂为浓硫酸、浓盐酸、高氯酸、高锰酸钾等)制备的氧化石墨烯这一阶段称为氧化阶段,再经还原剂还原(还原剂为水合肼、硼氢化钠等)制备得石墨烯。但传统的氧化阶段会产生大量的废酸,而且在分离阶段需要稀释放热进一步氧化使得浓酸也难以回收,并且废液中还有大量的重金属离子分离处理难度很大;浓酸条件下氧化,石墨被氧化的程度难以控制,很容易对石墨结构破坏导致制备的石墨烯质量不高。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种氧化程度可控,对石墨结构破坏小,并避免制备过程中强酸的使用的氧化石墨烯的制备方法。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明提供的一种氧化石墨烯的制备方法,是将石墨原料、助氧化剂加入碱溶液并置于密闭容器内,其中,每100ml碱溶液中加入1~50g石墨原料和1~30g助氧化剂,用氧气置换容器内气体并充入氧气至压力为1~20Mpa,在温度101℃~650℃进行反应,反应结束后取出反应产物固液分离,所得固相洗涤并干燥,即得氧化石墨烯固体产物,液相回收经处理后循环使用。

[0007] 本发明的构思是石墨原料在碱溶液和一定压力的氧气,以及助氧化剂的作用下加

热氧化制备氧化石墨烯,从而克服氧化还原法制备石墨烯的氧化阶段存在的缺陷,该方法氧化程度可控,对石墨结构破坏小,并且是一种环境友好型合成路线,产生的碱液经处理可以循环使用,成本低、方法简单,有效避免了强酸氧化工艺中产生废酸及分离困难等问题。

[0008] 在以上反应条件下,容器内自生反应压力在10Mpa~60Mpa。固液分离方法包括抽滤、离心;所述的固体产物用5%~10%的稀盐酸洗涤;所述固体产物干燥方法为包括烘干、自然干燥、冷冻干燥。液相可回收,处理方法为:根据密封釜前碱的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0009] 作为优选的技术方案,进行反应的时间为10~72小时,在此基础上,优选的方案是将得到的氧化石墨烯固体产物溶解于水中,超声分散,即得氧化石墨烯分散溶液。

[0010] 作为另一种优选的技术方案,所述的碱溶液的溶质为氢氧化钾或氢氧化钠。在此基础上,所述的碱溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、丙三醇和丁醇中的一种。优选地,以上述溶质和溶剂配制的碱溶液的物质的量浓度为5~20mol/L。

[0011] 作为另一种优选的技术方案,所述的助氧化剂为硝酸钾、亚硝酸钾、硝酸钠或亚硝酸钠中的一种。

[0012] 作为另一种优选的技术方案,所述石墨原料为天然鳞片石墨或膨胀石墨。优选的石墨原料的颗粒粒度为30~500目。

[0013] 作为另一种优选的技术方案,是在温度350℃~500℃进行反应。

[0014] 本发明提出碱氧化制备氧化石墨烯方法的有益效果在于:(1)该反应可以避免大量的强酸和强氧化剂的使用,减少大量的废酸废液,降低成本绿色环保。(2)在氧气与助氧化剂配合使用碱溶液氧化制备氧化石墨烯,反应程度可通过对反应温度和充氧压力的控制而控制,有效避免了强酸性条件下制备的氧化石墨烯结构破损缺失等问题。(3)以操作简单、分离容易,简化了酸制备氧化石墨烯繁琐的分离洗涤过程。(4)碱溶液循环使用,有效降低生产成本,工艺简单,流程短,成本低。

附图说明

[0015] 图1为本发明制备的样品的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0016] 实施例1

[0017] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₃的反应过程和结果。

[0018] 取3g 325目天然鳞片石墨、12g KOH、3g KNO₃,置入反应釜中,加入25ml去离子水中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气至5Mpa,将反应釜加热升温至450℃,搅拌反应36小时。反应结束之后冷却至室温,反应物经固液分离,将固体产物先用5%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.752g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0019] 实施例2

[0020] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₃的反应过程和结果。

[0021] 将实施例1中回收的碱液13mL,根据实施例1反应釜密封前测得的KOH的浓度加入6.25g KOH和17mL去离子水调整到相同浓度,取3g 325目天然鳞片石墨、3g KNO_3 ,置入反应釜中,加入25mL循环碱液,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气3Mpa将反应釜加热升温600℃,搅拌反应36小时。反应结束之后冷却至室温,反应物经固液分离,固体产物经5%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.804g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0022] 实施例3

[0023] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为NaOH,助氧化剂为 NaNO_3 的反应过程和结果。

[0024] 取5g 325目天然鳞片石墨、12g NaOH、3g NaNO_3 ,置入反应釜中,加入25mL去离子水中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气5Mpa将反应釜加热升温450℃,搅拌反应时间36小时。反应结束之后冷却至室温,反应物经固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体4.763g。液相回收,根据反应前NaOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0025] 实施例4

[0026] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为 KNO_3 的反应过程和结果。

[0027] 取3g 325目天然鳞片石墨、25g KOH、5g KNO_3 ,置入反应釜中,加入25mL去离子水中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气5Mpa,将反应釜加热升温450℃,搅拌反应72小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.733g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0028] 实施例5

[0029] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为 KNO_2 的反应过程和结果。

[0030] 取3g 325目天然鳞片石墨、12g KOH、3g KNO_2 ,置入反应釜中,加入25mL乙醇中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气5Mpa将反应釜加热升温450℃,搅拌反应36小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.767g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0031] 实施例6

[0032] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨200目,碱为KOH,助氧化剂为 KNO_3 的反应过程和结果。

[0033] 取3g 200目天然鳞片石墨、20g KOH、6g KNO_3 ,置入反应釜中,加入25mL去离子水中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气6Mpa,将反应釜加热升温450℃,搅拌反应50小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.624g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0034] 实施例7

[0035] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₃的反应过程和结果。

[0036] 取3g 325目天然鳞片石墨、12g KOH、3g KNO₃,置入反应釜中,加入25ml去离子水中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气7Mpa将反应釜加热升温450℃,搅拌反应36小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,将固体先经10%盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体2.749g。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。将所得的氧化石墨烯固体,取0.3g溶于50ml蒸馏水中,100W超声处理20min即得氧化石墨烯分散液。

[0037] 实施例8

[0038] 本实施例说明在石墨为膨胀石墨30目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₂的反应过程和结果。

[0039] 取0.25g 30目膨胀石墨、12g KOH、0.25g KNO₂,置入反应釜中,加入25ml丙三醇中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气至1Mpa,将反应釜加热升温至650℃,搅拌反应10小时。反应结束之后冷却至室温,反应物经固液分离,将固体产物先用5%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0040] 实施例9

[0041] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨500目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₃的反应过程和结果。

[0042] 取12.5g 500目天然鳞片石墨、20g KOH、7.5g KNO₃,置入反应釜中,加入25ml乙二醇中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气20Mpa,将反应釜加热升温101℃,搅拌反应72小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,再用去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0043] 实施例10

[0044] 本实施例说明在石墨为膨胀石墨325目,碱为KOH,助氧化剂为KNO₂的反应过程和结果。

[0045] 取3g 325目膨胀石墨、7g KOH、3g KNO₂,置入反应釜中,加入25ml丙醇中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气3Mpa将反应釜加热升温350℃,搅拌反应48小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,固体经10%稀盐酸洗涤,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体。液相回收,根据反应前KOH溶液的浓度对溶液碱的浓度调整后,作为碱溶液循环使用。

[0046] 实施例11

[0047] 本实施例说明在石墨为天然鳞片石墨325目,碱为NaOH,助氧化剂为NaNO₃的反应过程和结果。

[0048] 取3g 325目天然鳞片石墨、20g NaOH、3g NaNO₃,置入反应釜中,加入25ml甲醇中,搅拌10min。反应釜密闭后氧气置换釜内气体三次,再充氧气10Mpa将反应釜加热升温500℃,搅拌反应48小时。反应结束之后冷却至室温,固液分离,将固体先经10%盐酸洗涤,再用

去离子水洗至中性,100℃下烘干即得氧化石墨烯固体。将所得的氧化石墨烯固体,取0.3g溶于50ml蒸馏水中,100W超声处理20min即得氧化石墨烯分散溶液。

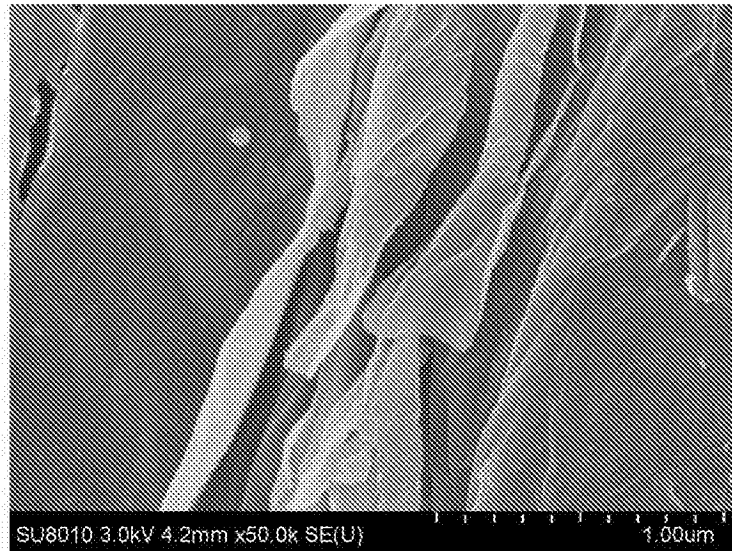


图1