



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105236391 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510537552. 0

(22) 申请日 2015. 08. 28

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 王小英 叶伟杰 孙润仓

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

木质素溶液制备石墨烯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种木质素溶液制备石墨烯的方法。以造纸黑液中提取的木质素作为还原剂和稳定剂,将木质素溶解在碱性溶液中,在加热条件下与氧化石墨烯水溶液发生氧化还原反应,通过控制反应温度、时间和木质素的浓度,得到稳定分散的石墨烯。该过程操作简单,是一种绿色、环保、快速的石墨烯制备方法,完全符合“绿色化学”的要求。木质素是储量丰富的天然生物质资源,但是大部分作为废物排放。因此,本发明不仅为石墨烯的绿色合成提供了一条新思路,更对资源高值化利用的发展产生重大意义。

1. 木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于:在加热条件下,木质素溶液与氧化石墨烯水溶液发生氧化还原反应,得到稳定分散的石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于,所述木质素溶液中的木质素来源于以禾本科植物为原料的造纸黑液。

3. 根据权利要求1所述的木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于,具体制备步骤如下:将0.005 g~0.080 g的氧化石墨烯溶于去离子水中配成0.5 mg/mL~8.0 mg/mL的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于温度为30 °C~110 °C的加热反应器中;将0.005 g~0.080 g木质素溶解于0.5~2.5 wt% NaOH溶液中,搅拌后得到0.5 mg/mL~8.0 mg/mL的木质素水溶液,在搅拌的条件下,滴加到上述配制的氧化石墨烯水溶液中,还原反应2 h~10 h后即得到稳定分散的石墨烯。

4. 根据权利要求3所述的木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于木质素在还原过程中能够进入石墨烯的片层中将石墨烯稳定。

5. 根据权利要求3所述的木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于制备出的石墨烯干燥后能在水中重新均匀分散。

6. 根据权利要求3所述的木质素溶液制备石墨烯的方法,其特征在于制备出的石墨烯具有成膜性能,所制备的薄膜具有导电性。

## 木质素溶液制备石墨烯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米技术领域,具体涉及木质素溶液制备石墨烯的方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是一种碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成六角型呈蜂窝状的平面二维晶体。单层的石墨烯只有一个碳原子的厚度,是目前最薄、最坚硬的纳米材料,具有优异的力学、热学和电学性能。石墨烯的发现及其复合材料的制备是纳米科学领域的重要突破,对现代纳米科学与技术的发展具有十分重要的意义。

[0003] 木质素主要来源于酸法和碱法制浆过程中产生的副产物。目前,工业木质素以碱法制浆产生大量的碱木质素占主导地位,主要来源于非木本的植物制浆,碱木质素的分子量较低且不溶于水,接近天然态的木质素。但是因其应用性能差,缺乏应用途径,通常以燃烧的方式利用热和回收碱。碱回收设备投入大、运行成本高,而且对环境造成污染。因此,高效利用碱木质素,拓宽木质素的利用途径,将其用于制备生物质基功能材料、高附加值绿色化学品是当前的研究热点,符合生物质资源的可持续发展要求。然而目前,木质素用于合成石墨烯纳米材料等高值化利用还鲜有报道。木质素结构中含有大量酚羟基、醚键等还原性基团,具有还原活性。与此同时,木质素分子具有三维空间网络结构,可以作为石墨烯的天然高分子稳定剂。

[0004] 本发明提供了一种稳定的石墨烯及其绿色合成方法。首次利用木质素作为还原剂和稳定剂,采用简单的加热法在常压下水相中绿色快速地制备石墨烯,该制备过程符合“绿色化学”所提倡的纳米粒子制备中反应试剂、还原剂和稳定剂的“绿色化”和“环保化”。其制备过程实现对农林造纸废弃物木质素的高效利用,制备的石墨烯在能源、医疗等领域有着巨大的应用前景。此外本发明还为石墨烯纳米复合材料的制备提供了新的方向,同时为石墨烯的深入研究与应用提供了良好的理论与实践基础。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种木质素溶液制备石墨烯的方法。首先将木质素溶解在碱性溶液中,然后作为还原剂和稳定剂,在加热条件下与氧化石墨烯水溶液发生氧化还原反应,得到石墨烯。

[0006] 本发明具体通过以下技术方案实现:

所述的木质素来源于以禾本科植物为原料的造纸黑液。

[0007] 木质素溶液制备石墨烯的方法,具体包括如下步骤:将 0.005 g ~ 0.080 g 的氧化石墨烯溶于去离子水中配成 0.5 mg/mL ~ 8.0 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于温度为 30 °C ~ 110 °C 的加热反应器中;将 0.005 g ~ 0.080 g 木质素溶解于 0.5 ~ 2.5 wt% NaOH 溶液中,搅拌后得到 0.5 mg/mL ~ 8.0 mg/mL 的木质素水溶液,在搅拌的条件下,滴加到上述配制的氧化石墨烯水溶液中,还原反应 2 h ~ 10 h 后即得到稳定分散的石墨烯。

[0008] 上述的木质素溶液制备石墨烯的方法,反应在水相中进行,且不需添加任何化学分散剂、还原剂与稳定剂等试剂。

[0009] 上述的木质素溶液制备石墨烯的方法,木质素在还原过程中能够进入石墨烯的片层中将其稳定。

[0010] 上述的木质素溶液制备石墨烯的方法,制备出的石墨烯干燥后可在水中重新均匀分散。

[0011] 上述的木质素溶液制备石墨烯的方法,制备出的石墨烯具有成膜性能,所制备的薄膜具有导电性。

[0012] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

(1) 本发明使用农林造纸废弃物木质素作为还原剂和稳定剂,在碱性水相中制备石墨烯,避免了使用有机溶剂、分散剂、化学还原剂和稳定剂,得到的石墨烯在能源、医学等领域有重要的研究与应用前景。

[0013] (2) 本发明制备出的石墨烯层间含有木质素,其干燥后能够重新均匀分散于水中,有效地解决了石墨烯易团聚、难分散的难题。

[0014] (3) 本发明得到的木质素-石墨烯复合物具有成膜性能,所制备的薄膜具有导电性,能更好地促进了木质素的功能化和高值化利用,也为农林生物质资源的转化利用开辟了新的研究方向。

## 附图说明

[0015] 图 1 为氧化石墨烯,实施例 4 和实施例 5 制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的红外光谱图;

图 2 为氧化石墨烯,实施例 4 和实施例 5 制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的 X 射线衍射图。

[0016] 图 3 为氧化石墨烯,实施例 4 和实施例 5 制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的拉曼光谱图。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的实施和保护范围不限于此。

[0018] 实施例 1

将 0.080 g 的氧化石墨烯溶于去离子水中配成 8.0 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于加热反应器中。将 0.005 g 木质素溶于 0.5 wt% NaOH 溶液,搅拌后得到 0.5 mg/mL 木质素溶液。把加热反应器的温度调到 30 °C,将上述配制的木质素氢氧化钠溶液缓慢滴入氧化石墨烯溶液中,此时木质素与氧化石墨烯的重量比约为 1:16。反应 2 h 后即得到稳定分散的石墨烯。

[0019] 实施例 2

将 0.040 g 的氧化石墨烯溶于去离子水中配成 4.0 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于加热反应器中。将 0.010 g 木质素溶于 1.0 wt% NaOH 溶液,搅拌后得 1.0 mg/mL 木质素溶液。把加热反应器的温度调到 50 °C,将上述配制的木质素氢氧化钠溶液缓慢

滴入氧化石墨烯溶液中,此时木质素与氧化石墨烯的重量比约为1:4。反应4 h后即得到稳定分散的石墨烯。

#### [0020] 实施例3

将0.020 g的氧化石墨烯溶于去离子水中配成2.0 mg/mL的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于加热反应器中。将0.020 g木质素溶于1.5 wt% NaOH溶液,搅拌后得到2.0 mg/mL木质素溶液。把加热反应器的温度调到70 °C,将上述配制的木质素氢氧化钠溶液缓慢滴入氧化石墨烯溶液中,此时木质素与氧化石墨烯的重量比约为1:1。反应6 h后即得到稳定分散的石墨烯。

#### [0021] 实施例4

将0.010 g的氧化石墨烯溶于去离子水中配成1.0 mg/mL的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于加热反应器中。将0.040 g木质素溶于2.0 wt% NaOH溶液,搅拌后得到4.0 mg/mL木质素溶液。把加热反应器的温度调到90 °C,将上述配制的木质素氢氧化钠溶液缓慢滴入氧化石墨烯溶液中,此时木质素与氧化石墨烯的重量比约为4:1。反应8 h后即得到稳定分散的石墨烯。

#### [0022] 实施例5

将0.005 g的氧化石墨烯溶于去离子水中配成0.5 mg/mL的氧化石墨烯水溶液,超声分散后置于加热反应器中。将0.080 g木质素溶于2.5 wt% NaOH溶液,搅拌后得到8.0 mg/mL木质素溶液。把加热反应器的温度调到110 °C,将上述配制的木质素氢氧化钠溶液缓慢滴入氧化石墨烯溶液中,此时木质素与氧化石墨烯的重量比约为16:1。反应10 h后即得到稳定分散的石墨烯。

[0023] 图1中a、b、c分别为氧化石墨烯、实施例4和实施例5制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的红外光谱图; a中 $1732\text{ cm}^{-1}$ 的峰是C=O的伸缩振动峰, $1054\text{ cm}^{-1}$ 是C-O的伸缩振动峰。经过还原后,可以看出在b和c曲线中,这些吸收峰都消失或者变弱了。而且,在 $1627\text{ cm}^{-1}$ 属于C-C的伸缩振动峰出现了蓝移,说明了氧化石墨烯还原后含氧基团的消失或者变弱,成功获得石墨烯。

[0024] 图2中a、b、c分别为氧化石墨烯、实施例4和实施例5制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的X射线衍射。a中氧化石墨烯在 $2\theta=10^\circ$ 具有特征衍射峰,这是因为石墨在氧化过程中引入了含氧官能团,层间距增大。经过还原后,从b和c可以看出, $2\theta=10^\circ$ 的衍射峰消失,而且石墨烯的(002)衍射峰强度非常弱,衍射峰变宽,说明经过还原后,其层与层之间原有的有序堆积结构被完全破坏了。

[0025] 图3中a、b、c分别为氧化石墨烯、实施例4和实施例5制得的石墨烯溶液经过透析干燥后的拉曼光谱。可以看出,氧化石墨烯a的拉曼光谱在 $1335\text{ cm}^{-1}$ 和 $1580\text{ cm}^{-1}$ 分别对应D峰和G峰。其中D峰为 $A_{1g}$ 的呼吸模式,代表 $sp^3$ 杂化碳原子,为石墨的缺陷峰(边缘结构),是由碳的无序性引起的。G峰为 $E_{2g}$ 振动模式,是碳环或长链中的所有 $sp^2$ 杂化碳原子的拉伸运动产生的。D峰与G峰相对强度 $I_{(D)}/I_{(G)}$ 与样品中石墨微晶尺寸大小,通常用来衡量碳材料的无序度,比值越大表明无序程度越高。从图中可以看出经过木质素还原后b和c的 $I_{(D)}/I_{(G)}$ 值比氧化石墨烯有明显的提高,说明了还原过程中大量的 $sp^3$ 杂化的碳原子在石墨烯的平面内形成 $sp^2$ 杂化的碳原子。但由于重新形成的 $sp^2$ 区域比氧化石墨的要小,从而使得还原石墨烯的平均 $sp^2$ 区域进一步变小。

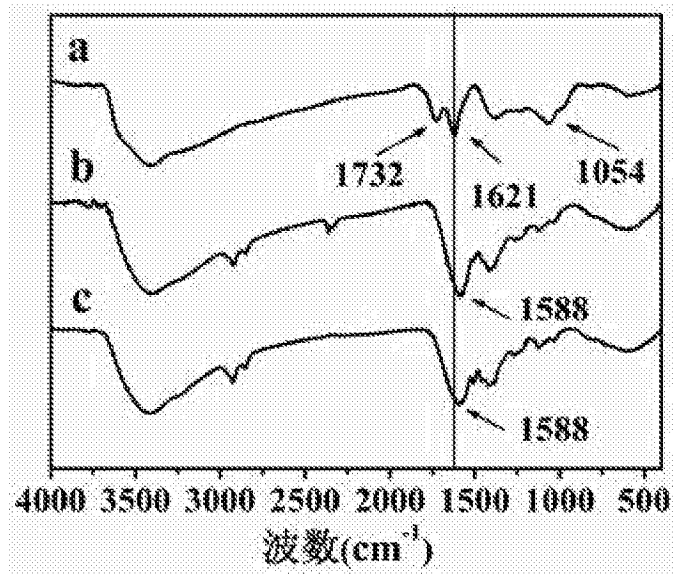


图 1

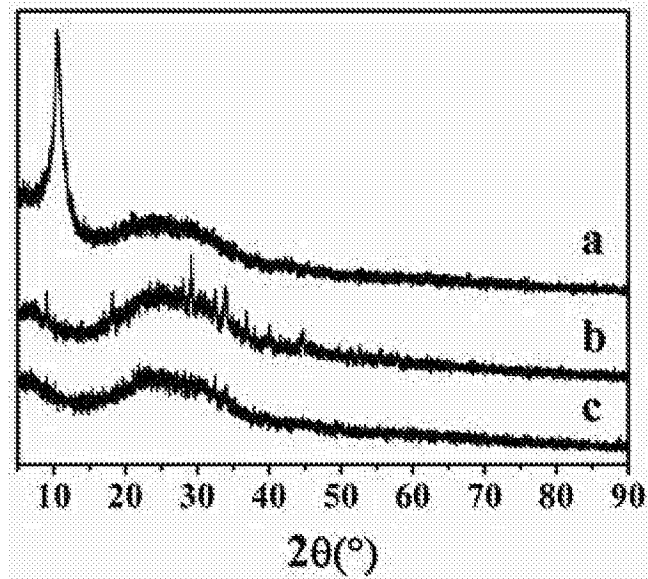


图 2

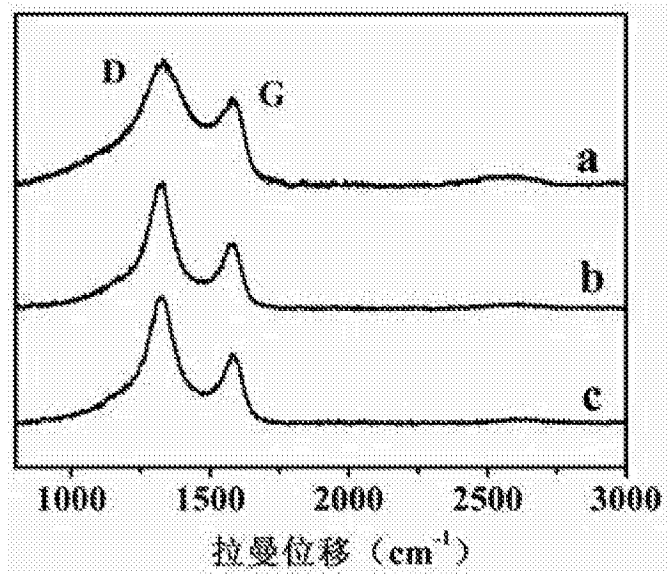


图 3