



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104974371 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201410145621.9

C08K 3/04(2006.01)

(22)申请日 2014.04.11

H01M 4/86(2006.01)

G01N 27/327(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104974371 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.10.14

CN 103464114 A,2013.12.25,

CN 103063728 A,2013.04.24,

(73)专利权人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923号

孙颖恩等.“基于石墨烯-辣根过氧化物酶修
饰电极的过氧化氢传感器”.《现代食品科技》
.2013,第29卷(第12期),第3046-3052页.

(72)发明人 钱磊 陆璐 魏玉磊 林杰 孙凯

审查员 王卓

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 杨琪

(51)Int.Cl.

C08J 9/28(2006.01)

C08L 5/08(2006.01)

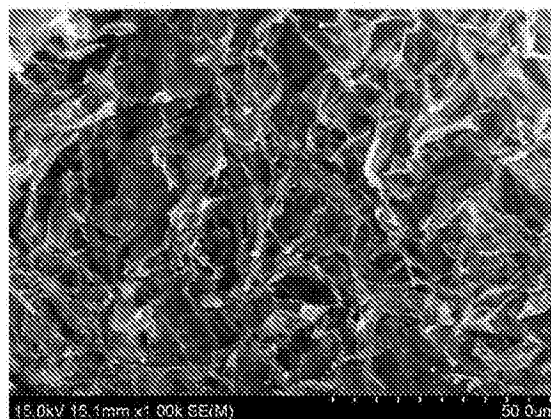
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法,将氧化石墨烯超声分散到水中,制得浓度为0.25mg ml⁻¹氧化石墨烯的分散液,然后加入水合肼和氨水,搅拌混合均匀,将混合液置于水浴锅中加热,静置冷却,在冷却后的混合液中加入KCl,然后经过抽滤和洗涤后得到石墨烯;将石墨烯重新超声分散在壳聚糖溶液中,得到浓度为25~2.5mg/ml的石墨烯分散液;将分散液放入液氮中冷冻,然后迅速放到冷冻干燥机中,开启真空模式,冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合材料。该方法具有简单,经济,易大规模生产以及材料结构灵活可控等优点,通过调节石墨烯在壳聚糖溶液中的浓度,可对石墨烯多孔复合材料的结构和性质进行控制。



1. 一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将氧化石墨烯超声分散到水中,制得浓度为 0.25mg ml^{-1} 氧化石墨烯的分散液,然后加入质量浓度为60-80%的水合肼溶液和质量浓度为20-25%的氨水,混合均匀;

(2) 将步骤(1)制得的混合液水浴加热,静置冷却,在冷却后的混合液中加入KCl,然后进行抽滤,水洗涤沉淀2次,得到石墨烯;

(3) 将步骤(2)制得的石墨烯样品重新超声分散在质量浓度为1%的壳聚糖溶液中,得到浓度为 $2.5\sim 25\text{mg/ml}$ 的石墨烯分散液;

(4) 将步骤(3)制备的溶液放入液氮中冷冻20-40s,然后放到冷冻干燥机中,开启真空模式,冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合材料;

其中,步骤(1)中,水合肼和氨水的加入量与氧化石墨烯分散液的体积比为: $0.05\sim 0.10:1.0\sim 2.0:400$;

步骤(2)中的水浴加热温度为 $85\sim 95^{\circ}\text{C}$,加热时间为1-2小时,KCl的加入量为:每200ml混合液中加入1g;

步骤(3)中,壳聚糖溶液的制备方法为将壳聚糖加入到体积分数为0.6%的醋酸溶液中,搅拌均匀,即得;

所述步骤(4)中,使用的真空冷冻干燥机功率为1200kw,冷冻温度为 -60°C 。

2. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 称取 100mg 氧化石墨烯置于 400ml 去离子水中,超声处理 40min 后得到均匀的分散液;然后加入 $91\mu\text{l}$ 质量浓度为 80%水合肼及 $1400\mu\text{l}$ 质量浓度为25%的浓氨水,搅拌均匀;

(2) 将步骤(1)制得的混合液在 95°C 水浴加热 1h,静置冷却,在冷却后的混合液中加入2g KCl,使得制备的石墨烯样品沉淀以便于分离,然后进行抽滤,水洗涤沉淀2次,得到石墨烯;

(3) 在20ml 水中加入 $120\mu\text{l}$ 醋酸,称取200mg 壳聚糖固体粉末,将其溶解于上述醋酸溶液中,搅拌均匀后得到1wt%的壳聚糖醋酸溶液,将100mg 步骤(2)制得的石墨烯置于 $4\text{ml}1\text{wt}\%$ 的壳聚糖溶液中超声处理,分散均匀后得到 25mg/ml 的石墨烯分散液;

(4) 将所得溶液放入液氮中冷冻40s,然后放入冷冻温度已达 -60°C 的冷冻干燥机中,设定冷冻干燥机的功率为1200kw,开启真空模式,真空冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合材料。

3. 权利要求1至2任一项所述的制备方法制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料,其特征在于,所述复合材料具有三维多孔结构,孔径范围在 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。

4. 权利要求3所述的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备电极材料中的应用。

5. 如权利要求3所述的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备酶修饰电极材料中的应用。

6. 如权利要求3所述的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备电极材料中的应用,其特征在于,将权利要求1至2任一项所述的制备方法制备的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料分散到pH7.0 的磷酸盐缓冲溶液中,得到 10mg/ml 的分散液,取 $5\mu\text{l}$ 滴涂到玻碳电极上,干燥,即得修饰后的玻碳电极。

7. 如权利要求3所述的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备酶修饰电极材料中的应用,

其特征在于,将权利要求1至2任一项所述的制备方法制备的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料分散到pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,得到10mg/ml 的分散液,用10mg/ml 的葡萄糖氧化酶溶液将上述分散液稀释四倍后,取5 μ l 滴涂到玻碳电极上,干燥,即得酶修饰的电极。

一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备,具体涉及到一种基于冷冻干燥技术制备石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化连接形成的单原子层结构组成,且具有二维平面结构的新型碳材料。自2004年被发现以来一直受到广泛关注,是目前已知强度最大、厚度最薄的材料。由于石墨烯具有优异的力学性能、热学性能,电学性能以及良好的延展性,使其在高性能电子器件、导热、催化及能源领域有着巨大的潜在应用价值。特别是在电极材料方面,石墨烯具有独特的优越性,但是由于石墨烯之间的 π - π 相互作用,使得石墨烯很容易发生群聚现象,进而影响到石墨烯电极材料的性质和应用。石墨烯三维结构材料是一种理想的电极材料,具有良好的孔结构,高的比表面积和负载能力,与二维薄膜材料相比具有多种优越性,特别是在能源,吸附和催化等领域。例如,在制备生物燃料电池电极材料方面,石墨烯多孔材料有着良好的导电性,高的比表面积和通透性,可以加快反应物质到达电极表面的传递速度,缩短生物燃料到达生物催化剂表面的时间,进而提高生物燃料电池的性能。

[0003] 现有技术中,石墨烯三维多孔材料的制备多采用高速真空浓缩,水热法和凝胶交联等方法。然而,上述方法所制备的石墨烯材料的孔结构仍然不能得到很好的控制,而且制备过程比较繁琐,因此,制备石墨烯多孔材料依然面临着巨大挑战,寻找能经济和高效地制备出石墨烯三维多孔结构材料的方法仍然是众多科研工作者关注的焦点。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种利用冷冻干燥法制备具有多孔结构的石墨烯材料的方法,通过改变石墨烯在壳聚糖溶液中的浓度,可对复合材料的结构和性质进行控制。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种石墨烯-壳聚糖多孔复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1)将氧化石墨烯超声分散到水中,制得浓度为 0.25mg ml^{-1} 氧化石墨烯的分散液,然后加入质量浓度为60-80%的水合肼溶液和质量浓度为20-25%的氨水,搅拌混合均匀;

[0008] (2)将步骤(1)制得的混合液置于水浴锅中加热,静置冷却,在冷却后的混合液中加入KCl,KCl加入量与混合液的质量体积比为1:200(g/ml),使得制备的石墨烯样品沉淀以便于分离,然后经过抽滤和洗涤后得到石墨烯;

[0009] (3)将步骤(2)制得的石墨烯样品重新超声分散在质量浓度为1%的壳聚糖溶液中,得到浓度为 $25\sim 2.5\text{mg/ml}$ 的石墨烯分散液;

[0010] (4)将步骤(3)制备的溶液放入液氮中冷冻20-40s,然后放到冷冻干燥机中,开启真空模式,冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合材料。

[0011] 步骤(1)中,水合肼和氨水的加入量与氧化石墨烯分散液的体积比为:0.05~

0.10:1.0~2.0:400;

[0012] 步骤(2)中的水浴加热温度为85-95℃,加热时间为1-2小时;

[0013] 步骤(3)中,壳聚糖溶液的制备方法为将壳聚糖加入到体积分数为0.6%的醋酸溶液中,搅拌均匀,即得;

[0014] 步骤(4)使用的真空冷冻干燥机功率为1200kw,冷冻温度为-60℃。

[0015] 本发明制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料,该复合材料具有良好的三维多孔结构,孔径范围在10-30μm,该复合材料有着良好的导电性,当修饰到电极表面时能够明显的提高电极的活性面积,其可作为葡萄糖氧化酶的载体材料,在该修饰电极上仍然能够保持生物酶的氧化还原活性,给出可逆的电化学响应信号,可用于对葡萄糖的电催化。

[0016] 本发明制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备电极材料中的应用。应用方法为:将该石墨烯-壳聚糖多孔复合材料分散到pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,得到10mg/ml的分散液,取5μl滴涂到玻碳电极上,干燥,即得修饰后的玻碳电极。

[0017] 本发明制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料在制备酶修饰电极材料中的应用。应用方法为:将该石墨烯-壳聚糖多孔复合材料分散到pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,得到10mg/ml的分散液,用10mg/ml的葡萄糖氧化酶溶液将上述分散液稀释四倍后,取5μl滴涂到玻碳电极上,干燥,即得酶修饰的电极。

[0018] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及有益效果:

[0019] (1)本发明采用冷冻干燥技术制备石墨烯三维多孔结构材料,冷冻干燥方法是一种利用升华作用对在低温下保持固态的样品进行冷冻干燥的方法,与其他制备多孔材料的方法包括相分离,粒子沥滤,三维印压和电化学相比,该方法具有简单,经济,易大规模生产以及材料结构灵活可控等优点。

[0020] (2)本发明的制备方法能够对石墨烯复合多孔材料的结构进行控制,通过调节石墨烯在壳聚糖溶液中的浓度,可对石墨烯多孔复合材料的结构和性质进行控制。

[0021] (3)本发明所制备的石墨烯-壳聚糖复合多孔材料具有良好的孔结构和导电性,与二维膜材料相比,能够提高电极材料的响应信号,有利于提高燃料电池的性能,而且,壳聚糖具有良好的相容性和稳定性,利于生物活性酶在石墨烯多孔材料上的负载和固定,在生物传感器和生物燃料电池领域中是很好的电极材料。

附图说明

[0022] 图1a为本发明实施例1制备的石墨烯壳聚糖溶液经过冷冻干燥处理后得到的多孔材料的扫描电镜图片;

[0023] 图1b为本发明实施例2制备的石墨烯壳聚糖溶液经过冷冻干燥处理后得到的多孔材料的扫描电镜图片;

[0024] 图1c为本发明实施例3制备的石墨烯壳聚糖溶液经过冷冻干燥处理后得到的多孔材料的扫描电镜图片;

[0025] 图1d为壳聚糖溶液经过冷冻干燥处理后得到的多孔材料的扫描电镜图片;

[0026] 图2为本发明实施例1制备的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料修饰的玻碳电极(曲线a)和裸玻碳电极(曲线b)在铁氰化钾-亚铁氰化钾(0.1M KCl)中的循环伏安曲线,扫描速度为100mV s⁻¹;

[0027] 图3为本发明实施例1制备的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料负载葡萄糖氧化酶后修饰于玻碳电极上在pH7.0的磷酸缓冲溶液中在加入葡萄糖前后的循环伏安曲线,扫描速度10mVs⁻¹;其中,曲线b为未加入葡萄糖时的循环伏安曲线;曲线a为加入6.7mM葡萄糖后的循环伏安曲线。

具体实施方式

[0028] 结合实施例对本发明作进一步的说明,应该说明的是,下述说明仅是为了解释本发明,并不对其内容进行限定。

[0029] 实施例1

[0030] 称取100mg氧化石墨烯置于400ml去离子水中,超声处理40min后得到均匀的分散液,随后加入91 μ l180wt%水合肼及1400 μ l质量浓度为23%的浓氨水,搅拌均匀;将上述混合液在95 $^{\circ}$ C的水浴锅中加热1h,静置冷却;在冷却后的混合液中加入2gKCl,使得制备的样品沉淀以便于分离;随后对样品进行抽滤,水洗涤沉淀2次,得到石墨烯(GR);在20ml水中加入120 μ l醋酸,用天平称取200mg壳聚糖固体粉末,将其溶解于上述醋酸溶液中,搅拌均匀后得到1wt%的壳聚糖醋酸溶液(Cs);将100mg石墨烯样品置于4ml1wt%的Cs溶液中超声处理,分散均匀后得到25mg/ml的Cs-GR溶液,将所得溶液放入液氮中冷冻40s,然后放入冷冻温度已达-60 $^{\circ}$ C的冷冻干燥机中,设定冷冻干燥机的功率为1200kw,开启真空模式,真空冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合样品(Cs-GR1),扫描电镜照片见图1a,从图中可以明显的观察到石墨烯的多孔结构,孔径为20 μ m,由于该复合材料中石墨烯的含量约为70%,所以在放大图片中能够观察到多孔的骨架中含有大量的石墨烯。所形成多孔结构可以从冷冻干燥过程中得到解释,在石墨烯的分散液中,由于壳聚糖带有一定的正电荷,可以吸附在石墨烯的表面上达到稳定石墨烯的作用;在液氮中冷冻的时候,由于固态冰的形成,会将石墨烯和壳聚糖分子从水中析出,进而在冰晶之间组装形成复合材料;当经过冷冻干燥处理后,利用冰的升华作用,冰被除去,最终留下石墨烯和壳聚糖的骨架结构,即形成了石墨烯-壳聚糖的复合多孔材料。

[0031] 实施例2

[0032] 称取100mg氧化石墨烯置于400ml去离子水中,超声处理40min后得到均匀的分散液。随后加入50 μ l170wt%水合肼及2000 μ l质量浓度为20%的浓氨水,搅拌均匀。将上述混合液在95 $^{\circ}$ C的水浴锅中加热1h,静置冷却;在冷却后的混合液中加入2g KCl,使得制备的样品沉淀以便于分离。随后对样品进行抽滤,水洗涤沉淀2次,最后得到石墨烯(GR);在20ml水中加入120 μ l醋酸,用天平称取200mg壳聚糖固体粉末,将其溶解于上述醋酸溶液中,搅拌均匀后得到1wt%的壳聚糖醋酸溶液(Cs)。将100mg石墨烯样品置于8ml1wt%的Cs溶液中超声处理,分散均匀后得到12.5mg/ml的Cs-GR溶液。将所得溶液放入液氮中冷冻60s,然后放入冷冻温度已达-60 $^{\circ}$ C的冷冻干燥机中,设定冷冻干燥机的功率为1200kw,开启真空模式,真空冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合样品(Cs-GR2),孔径为10 μ m,扫描电镜照片见图1b。

[0033] 实施例3

[0034] 称取100mg氧化石墨烯置于400ml去离子水中,超声处理40min后得到均匀的分散液。随后加入100 μ l160wt%水合肼及1000 μ l质量浓度为25%的浓氨水,搅拌均匀;将上述混合

液在95℃的水浴锅中加热1h,静置冷却。在冷却后的混合液中加入2g KCl,使得制备的样品沉淀以便于分离;随后对样品进行抽滤,水洗涤沉淀2次,最后得到石墨烯(GR);在20ml水中加入120 μ l醋酸,用天平称取200mg壳聚糖固体粉末,将其溶解于上述醋酸溶液中,搅拌均匀后得到1wt%的壳聚糖醋酸溶液(Cs);将100mg石墨烯样品置于40ml1wt%的Cs溶液中超声处理,分散均匀后得到2.5mg/ml的Cs-GR溶液。将所得溶液放入液氮中冷冻80s,然后放入冷冻温度已达-60℃的冷冻干燥机中,设定冷冻干燥机的功率为1200kw,开启真空模式,真空冷冻干燥机在真空冷冻模式下运作48小时,得到石墨烯-壳聚糖多孔复合样品(Cs-GR3),孔径为30 μ m,扫描电镜照片见图1c。

[0035] 当改变石墨烯在壳聚糖溶液中的含量时,仍然可以得到复合材料,但结构上有明显的差别,从电镜图中可以发现,随着石墨烯含量的减少,大量的石墨烯被包裹在壳聚糖聚合物中,骨架的表面变得光滑。为了与壳聚糖溶液对比,采用了冷冻干燥的方法制备了壳聚糖多孔材料,见图1d。从图中可以看到壳聚糖多孔材料的孔壁比较光滑,这种结构与冷冻干燥聚合物溶液所形成的结构类似,而且没有出现大量的孔洞结构,与石墨烯-壳聚糖复合材料的结构不同,这说明在壳聚糖溶液中加入石墨烯,能够影响到复合材料的结构和形貌,导致更多孔结构的出现。另外,本发明所制备的复合材料具有良好的稳定性,由于壳聚糖会溶解在pH低于6.0的酸性溶液中,当复合材料保存在中性溶液中,具有良好的稳定性,不会重新分散到水溶液中。

[0036] 实施例4

[0037] 称取一定量的本发明实施例1制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料,分散到pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,得到10mg/ml的分散液,取5 μ l滴涂到玻碳电极上,放置到冰箱中干燥。最后滴上0.5wt%Nafion溶液,在铁氰化钾-亚铁氰化钾(含0.1M KCl)中,采用三电极体系研究Cs-GR1的电化学行为,图2是Cs-GR1修饰的玻碳电极在铁氰化钾-亚铁氰化钾(0.1M KCl)中的循环伏安曲线,从图中可以看到,电极表面修饰上Cs-GR1后(曲线a),与裸电极(曲线b)相比,电流强度有明显的增加,氧化还原峰之间的电位差没有明显的变化,说明Cs-GR1具有良好的导电性,不会阻碍电极表面的电子传递过程,可作为一种电极材料。

[0038] 实施例5

[0039] 称取一定量的本发明实施例1制备得到的石墨烯-壳聚糖多孔复合材料,分散到pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,得到10mg/ml的分散液,用10mg/ml的葡萄糖氧化酶溶液将上述分散液稀释四倍后,取5 μ l滴涂到玻碳电极上,放置到冰箱中干燥。最后滴上0.5wt%Nafion溶液,在冰箱中继续干燥后获得酶修饰电极。在pH7.0的磷酸盐缓冲溶液中,以羧酸二茂铁为电子媒介体,采用三电极体系研究酶修饰电极对葡萄糖的电催化氧化行为。图3是石墨烯-壳聚糖复合多孔材料修饰的玻碳电极在加入葡萄糖前后的循环伏安曲线。在加入葡萄糖之前(曲线b),可以观察到羧酸二茂铁的氧化还原峰,表明所制备的石墨烯复合多孔材料具有良好的导电性,有利于电子媒介体与电极表面的电子传递。当加入6.7mM的葡萄糖后(曲线a),可以明显的观察到氧化峰电流明显的增加,而还原电流却几乎消失,这表明修饰电极对葡萄糖具有良好的电催化效果,这主要归因于石墨烯复合多孔材料良好的导电性和负载葡萄糖氧化酶的能力,所负载的生物酶仍然保持着良好的生物活性,可以作为酶生物燃料电池中阳极材料使用。

[0040] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的

限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

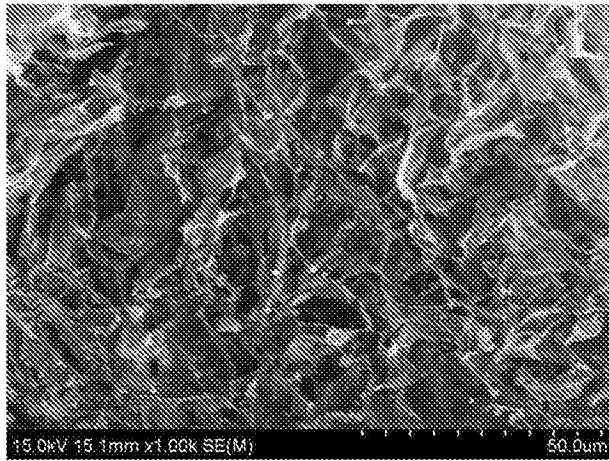


图1a

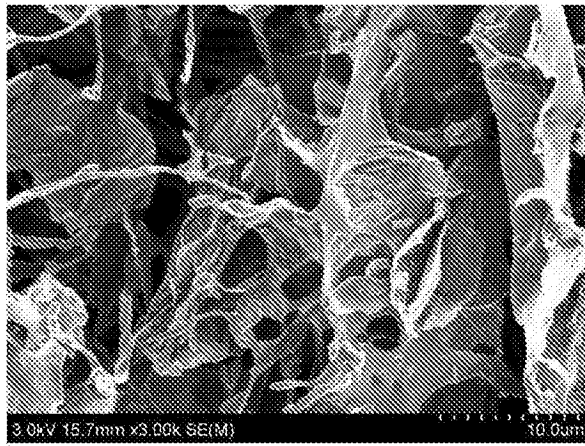


图1b

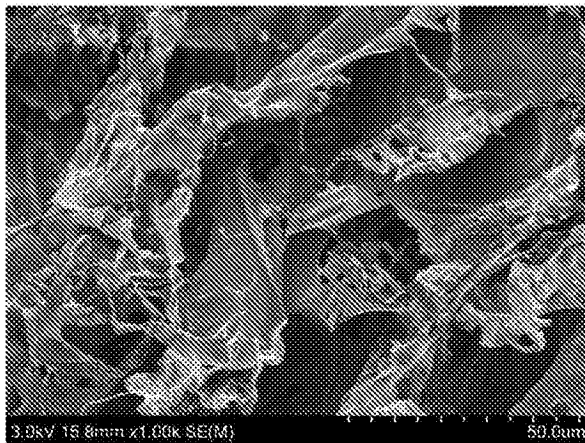


图1c

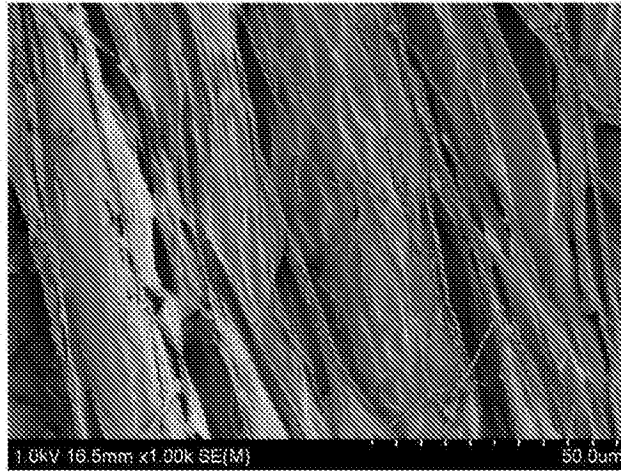


图1d

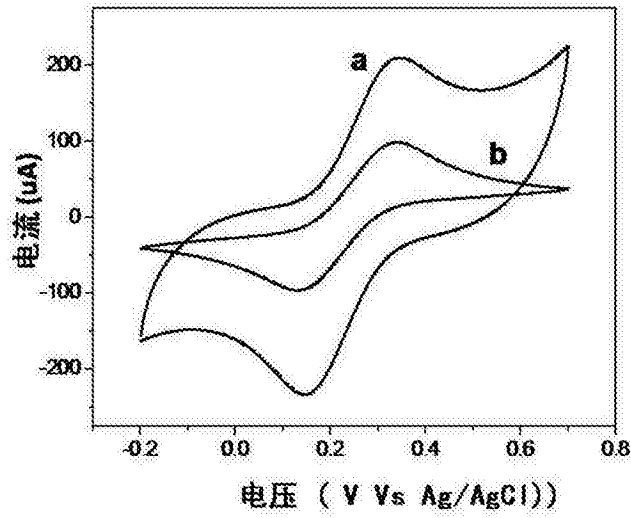


图2

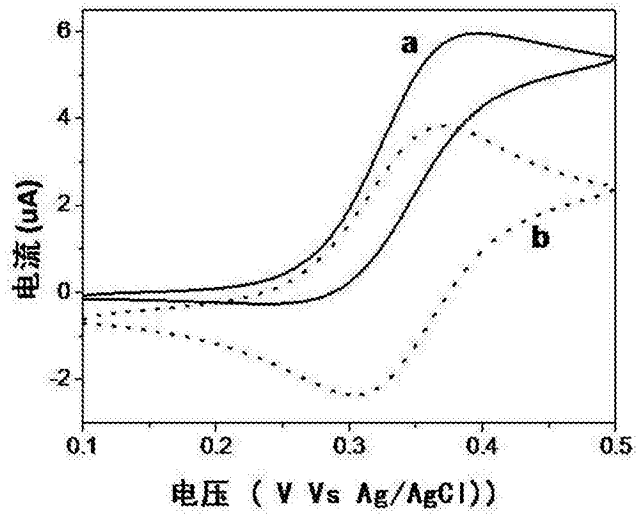


图3