



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **77611** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C01B 31/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 08179	(72) Винахідник(и): Посудієвський Олег Юлійович (UA), Хазеєва Олександра Алмазівна (UA), Кошечко В'ячеслав Григорович (UA), Походенко Віталій Дмитрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 03.07.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.02.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2013, Бюл.№ 4	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки 31, м. Київ, 03028 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГРАФЕНУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання графену включає механохімічну обробку суміші графіту та хімічно інертного твердого розшарувальника у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 100-600 об./хв. протягом 0,25-3 год., видалення твердого хімічно інертного водорозчинного субстрату водою. Далі здійснюють сушіння одержаного наноструктурованого графіту при температурі 100 °С, з наступним ультразвуковим диспергуванням його в органічному розчиннику, яким зокрема є N-метилпіролідон, диметилформамід тощо, протягом 1 год., та видалення крупних твердих частинок з одержаної дисперсії графену шляхом центрифугування.

UA 77611 U

Корисна модель належить до способів одержання графенів, які можуть мати широке застосування в електричних, електронних, оптоелектронних та сенсорних пристроях, хімічних джерелах струму, електрокаталізаторах, прозорих електродах, композитних матеріалах тощо завдяки своїм електронним та оптичним властивостям.

Відомо способи одержання графену шляхом хімічного відновлення попередньо синтезованого оксиду графену з використання гідразину [D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, p. 101-105] або інших відновників, шляхом термічної обробки в органічних [S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R.B. Kaner. "A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents", *ACS NANO*, 2010, vol. 4, p.3845-3852] або водних [K.-H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K.A. Mkhoyan, C.W. Macosko. "Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide", *ACS NANO*, 2011, vol. 5, p. 1253-1258] розчинниках, шляхом мікрохвильової обробки [W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal. "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves", *CARBON*, 2010, vol. 48, p. 1146-1152] або фотовідновлення [Y. Matsumoto, M. Koinuma, S.Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, S. Ida. "Simple Photoreduction of Graphene Oxide Nanosheet under Mild Conditions", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2, p. 3461-3466] тощо. Проте ці методи не забезпечують повного відновлення оксиду графену.

Відомо способи одержання графенів безпосередньо з графіту шляхом розмелу його мікрочастинок у вертикальному дисковому млині у воді в присутності додецилсульфату натрію як поверхнево-активної речовини (ПАР) [C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R.N. Klupp Taylor, J.Röhr, W. Peukert. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon*, 2010, vol. 48, p. 3196-3204] з видаленням великих частинок за допомогою центрифугування. Проте, наступне використання одержаних графенів потребує видалення ПАР.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки більш ефективного способу одержання графенів, який не потребував би використання активних хімічних реагентів та ПАР.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання графенів складається з наступних стадій: механохімічної обробки суміші мікролусочок графіту та твердого хімічно інертного щодо графіту водорозчинного розшарувальника у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 300-600 об./хв. протягом 0,25-3 год., видалення твердого інертного водорозчинного розшарувальника водою, сушіння одержаного наноструктурованого графіту при температурі 100 °С, ультразвуковому диспергуванні сухого наноструктурованого графіту в органічному розчиннику протягом 0,5 год. та видалення крупних частинок з одержаної дисперсії графену шляхом центрифугування.

Внаслідок шаруватої структури графіту, зв'язок між шарами якого забезпечують лише сили Ван дер Ваальса, проведення розмелу суміші графіту в присутності хімічно інертного більш твердого, ніж графіт розшарувальника призводить до механічного розшаровування мікролусочок графіту під дією зсувної складової зовнішніх механічних напружень та суттєвого прискорення їх подальшого ультразвукового диспергування з формуванням графенів.

Нижче представлено опис конкретних прикладів технічної реалізації заявленого нами способу. Механохімічну обробку здійснювали за допомогою кульового планетарного млина Pulverizette 6 (Fritsch, Німеччина) з агатовим стаканом для розмелу об'ємом 0,08 л, що містить 30 агатових куль діаметром 10 мм. Співвідношення між масою куль та завантаженням складало 20:1. Ультразвукову обробку дисперсій графену та оксиду графену здійснювали за допомогою ультразвукового дезінтегратора Sonopuls HD 2070 (Bandelin).

Приклад 1

50 мг мікролусочок графіту (№043480, Alfa Aesar) та 1,95 г хлориду натрію ("хч", Aldrich) як розшарувальника розміщують в розмельному стакані планетарного млина та проводять розмельювання суміші при кімнатній температурі на швидкості 500 об./хв. протягом 1 год. Продукт розмелу, який відділяють від засобів розмелу шляхом сухого просіювання, ретельно промивають водою для повного видалення хлориду натрію і висушують у вакуумі при 100 °С. Вихід наноструктурованого графіту становить 40 мг. 30 мг одержаного наноструктурованого графіту розміщують у 20 мл N-метилпіролідону та проводять його ультразвукову обробку потужністю 20 Вт протягом 1 год. Одержану дисперсію очищують від великих частинок шляхом центрифугування на швидкості 6000 об./хв. Концентрація одержаної дисперсії графену становить 0,36 мг/мл.

Приклад 2

Процедура була такою ж, як у випадку прикладу 1, проте швидкість обертання млина при механохімічній обробці складала 400 об./хв. Концентрація дисперсії графену в N-метилпіролідоні становить 0,22 мг/мл.

5 Приклад 3

Процедура була такою ж, як у випадку прикладу 1, проте швидкість обертання млина при механохімічній обробці складала 300 об./хв. Концентрація дисперсії графену в N-метилпіролідоні становить 0,13 мг/мл.

10 Приклад 4

Процедура була такою ж, як у випадку прикладу 1, проте швидкість обертання млина при механохімічній обробці складала 200 об./хв. Концентрація дисперсії графену в N-метилпіролідоні становить 0,04 мг/мл.

15 Приклад 5

Процедура була такою ж, як у випадку прикладу 1, проте замість N-метилпіролідону використовували диметилформамід. Концентрація дисперсії графену в диметилформаміді становить 0,3 мг/мл.

Відсутність окиснення графену, одержаного в результаті механохімічної обробки графіту, підтверджується положенням максимуму в електронному спектрі поглинання дисперсії в області 270 нм, а також відсутністю в ІЧ-спектрі смуг, що відповідають кисеньвмісним групам (1730, 1640, 1373, 1220 та 1070 cm^{-1}). Той факт, що в результаті механохімічної обробки графіту в присутності хімічно інертного твердого розшарувальника з наступною ультразвуковою ексfolіацією таким чином наноструктурованого графіту одержуються дисперсії графену, підтверджується наявністю в раманівському спектрі смуг 1346, 1574 та 2695 cm^{-1} та товщиною частинок 0,6-0,8 нм згідно даних атомно-силової мікроскопії.

Наведені дані показують, що спосіб, який заявляється, дає змогу одержувати графени безпосередньо з графіту без застосування активних хімічних реагентів та ПАР.

Слід зазначити, що наведені приклади лише ілюструють створення способу, проте не обмежують його. Для механохімічного розшарування графіту як хімічно інертного твердого розшарувальника можуть бути використані й інші водорозчинні сполуки, зокрема солі різних кислот.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання графену, який включає механохімічну обробку суміші графіту та хімічно інертного твердого розшарувальника у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 100-600 об./хв. протягом 0,25-3 год., видалення твердого хімічно інертного водорозчинного субстрату водою, сушіння одержаного наноструктурованого графіту при температурі 100 °С, з наступним ультразвуковим диспергуванням його в органічному розчиннику, яким зокрема є N-метилпіролідон, диметилформамід тощо, протягом 1 год., та видалення крупних твердих частинок з одержаної дисперсії графену шляхом центрифугування.

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601