

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034507**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.14

(21) Номер заявки
201890408

(22) Дата подачи заявки
2015.02.27

(51) Int. Cl. **C01B 32/182** (2017.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01)

(54) УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА, ПОДХОДЯЩИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ГРАФЕНА, А ТАКЖЕ СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) PCT/JP2014/073838

(32) 2014.09.09

(33) JP

(43) 2018.10.31

(62) 201790171; 2015.02.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ГРАФЕН ПЛАТФОРМ
КОРПОРЭЙШН (JP)**

(72) Изобретатель:
Хасегава Сёдзи, Камия Нагиса (JP)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) WO-A2-2009106507
US-A1-20100028573
US-A1-20130196123

(57) Предложен углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, от которого легко отслаивается графен при использовании указанного углеродного материала на основе графита в качестве предшественника и из которого может быть легко получена высококонцентрированная дисперсия графена. Углеродный материал на основе графита представляет собой углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, где соотношение (3R) на основании результатов метода рентгеновской дифракции, которое определяют по следующему уравнению 1, составляет 31% или более: соотношение $(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100$ (уравнение 1), где P3 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости ромбоэдрического слоя графита (3R), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, и P4 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

B1**034507****034507****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к углеродному материалу на основе графита, подходящему в качестве предшественника графена, обеспечивающего возможность получения графена простым способом, а также к способу его получения.

Уровень техники

В последние годы изучают добавление различных наноматериалов для уменьшения размера и снижения массы в различных областях. В частности, в отношении проблем окружающей среды или ресурсов, в качестве неметаллических наноматериалов привлекают внимание углеродные материалы, такие как графен, CNT (углеродные нанотрубки) и фуллерен.

Например, несмотря на применение технического углерода в качестве проводящей добавки для литиево-ионных батарей и т.п., для дальнейшего обеспечения надежной проводимости в последние годы изучают углеродное нановолокно VGCF (зарегистрированная торговая марка), выпускаемое компанией Showa Denko K.K., и т.д. (патентная литература 1).

Среди указанных материалов графен превосходит другие углеродные материалы с точки зрения массовой продуктивности, удобства для обработки и т.д., а также характеристик, и на графен возложены надежды в различных областях.

Для получения высококачественного графена, который, например, имеет меньшее количество слоев графита, рассмотрен способ, в котором природный графит в растворителе (NMP) обрабатывают слабыми ультразвуковыми волнами в течение продолжительного времени (7-10 ч), затем удаляют крупные агломераты, отложившиеся на дне, и затем центрифугируют надосадочный раствор для его концентрирования с получением дисперсии графена, в которой 20% или более чешуек из одного слоя, 40% или более чешуек из двойных или тройных слоев и менее 40% чешуек из 10 или более слоев графитного материала диспергированы в концентрации примерно 0,5 г/л (патентная литература 2).

Список литературы

Патентная литература.

Патентная литература 1: JP-A-2013-77475 (абзац 0023).

Патентная литература 2: WO 2014/064432 (строки 4-9 на странице 19).

Непатентная литература.

Непатентная литература 1: Structural Change of Graphite with Grinding; авторы: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA и Kenji HOSOKAWA; 1 февраля, 1973 года (поступило в редакцию).

Непатентная литература 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; авторы: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI и Michio INAGAKI; 16 сентября 1966 года (поступило в редакцию).

Непатентная литература 3: Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India; G.Parthasarathy, Current Science, том 90, № 7, 10 апреля 2006 года.

Непатентная литература 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; Нагойский технологический институт; Shinji KAWASAKI.

Сущность изобретения

Техническая задача

Однако даже при смешивании графитного материала (20% или более чешуек из одного слоя, 40% или более чешуек из двойных или тройных слоев и менее 40% чешуек из 10 или более слоев), полученного способом, описанным в патентной литературе 2, в растворителе количество графена, диспергированного в растворителе, было мало, и могла быть получена лишь разбавленная дисперсия графена. Кроме того, несмотря на то, что учтен сбор и концентрирование надосадочного раствора, обработка для повторения стадий сбора и концентрирования надосадочного раствора занимает продолжительное время, и существует проблема низкой эффективности получения дисперсии графена. Как описано в патентной литературе 2, даже при ультразвуковой обработке природного графита в течение продолжительного времени отслаиваются лишь слабые элементы поверхности, а другие крупные элементы не участвуют в отслаивании, и проблема заключается в малом количестве отслоившегося графена. Настоящее изобретение сделано с акцентом на указанные проблемные пункты, и углеродный материал на основе графита, от которого легко отслаивается графен посредством определенной обработки природного графита и который обеспечивает возможность диспергирования графена в высокой концентрации или до высокой степени, называют предшественником графена. Таким образом, задача настоящего изобретения заключается в обеспечении углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, а также способа его получения.

Решение проблемы

Для решения вышеописанных проблем углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется наличием ромбоэдрического слоя графита (3R) и гексагонального слоя графита (2H), где соотношение (3R) ромбоэдрического слоя графита (3R) и гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, которое определяют по следующему уравнению 1, составляет 31% или более.

Соотношение $(3R) = P3 / (P3 + P4) \times 100$ (уравнение 1)

где

P3 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости ромбоэдрического слоя графита (3R), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, и

P4 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

В соответствии с указанными признаками, вследствие наличия в нем большого количества ромбоэдрического слоя графита (3R), от которого легко отслаивается слой, может быть получен углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, от которого легко отслаивается графен при использовании указанного углеродного материала на основе графита в качестве предшественника и который обеспечивает возможность диспергирования графена в высокой концентрации или до высокой степени.

Углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется соотношением (3R) 40% или более.

В соответствии с указанным признаком, при условии, что соотношение (3R) составляет 40% или более, может быть легко получен углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, от которого легко отслаивается графен, по сравнению со случаями, если соотношение (3R) составляет 31% или более и менее 40%.

Углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется соотношением (3R) 50% или более.

В соответствии с указанным признаком, при условии, что соотношение (3R) составляет 50% или более, может быть легко получен углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, от которого легче отслаивается графен, по сравнению со случаями, если соотношение (3R) составляет 40% или более и менее 50%.

Углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется соотношением интенсивностей P1/P2 гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, составляющим 0,01 или более, где

P1 представляет собой интенсивность пика (100) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, и

P2 представляет собой интенсивность пика (002) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

В соответствии с указанным признаком, если соотношение интенсивностей P1/P2 гексагонального слоя графита (2H) составляет 0,01 или более, то нарушение ориентации кристаллической структуры углеродного материала будет выше, графен легко отслаивается и может быть получен углеродный материал на основе графита, который более эффективно действует в качестве предшественника. Описанный выше углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, характеризуется тем, что углеродный материал на основе графита получают обработкой радиоволновыми силами и обработкой физическими силами в вакууме или в воздухе.

В соответствии с указанным признаком посредством комбинирования обработки на основе радиоволновой силы микроволн, миллиметровых волн, плазмы, электромагнитного индукционного нагрева (ИН), магнитных полей или т.п. и обработки на основе физической силы с помощью шаровой мельницы, струйной мельницы, центробежной силы, сверхкритичности или т.п. природного графитного материала в вакууме или в воздухе получают углеродный материал на основе графита, содержащий больше ромбоэдрических слоев графита (3R). Кроме того, поскольку обработку проводят в вакууме или в воздухе, то последующая обработка является простой. Способ получения углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется наличием стадии осуществления обработки радиоволновыми силами и обработки физическими силами природного графитного материала в вакууме или в воздухе.

В соответствии с указанным признаком посредством комбинирования обработки на основе радиоволновой силы микроволн, миллиметровых волн, плазмы, электромагнитного индукционного нагрева (ИН), магнитных полей или т.п. и обработки на основе физической силы с помощью шаровой мельницы, струйной мельницы, центробежной силы, сверхкритичности или т.п. за короткое время может быть получен углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, который легче разделяется на графен, по сравнению с применением любого одного из указанных способов обработки.

Способ получения углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, согласно настоящему изобретению характеризуется тем, что вышеописанный природный графитный материал имеет по меньшей мере гексагональный слой графита (2H) и соотношение интенсивностей P1/P2 гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции составляет менее 0,01, где

P1 представляет собой интенсивность пика (100) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на

основании результатов метода рентгеновской дифракции, и

P2 представляет собой интенсивность пика (002) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

В соответствии с указанными признаками углеродный материал может быть получен из легкодоступного природного графита, в котором нарушение ориентации кристаллической структуры углеродного материала является более низким и общим.

Углеродный материал на основе графита согласно настоящему изобретению характеризуется наличием ромбоэдрического слоя графита (3R) и гексагонального слоя графита (2H), где соотношение (3R) ромбоэдрического слоя графита (3R) и гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, которое определяют по следующему уравнению 1, составляет 31% или более.

$$\text{Соотношение (3R)} = P3 / (P3 + P4) \times 100 \text{ (уравнение 1)}$$

где

P3 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости ромбоэдрического слоя графита (3R), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, и

P4 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

В соответствии с указанными признаками, может быть получено большое количество ромбоэдрического слоя графита (3R), который легко расщепляется на слои.

Кроме того, ниже представлены другие аспекты.

Дисперсия графена характеризуется тем, что дисперсию графена получают обработкой вышеописанного углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, радиоволновыми силами и физическими силами в жидкости.

В соответствии с указанным признаком в жидкости, такой как растворитель, тепло действует на углеродный материал на основе графита посредством радиоволновой силы микроволн, миллиметровых волн, плазмы, электромагнитного индукционного нагрева (IH), магнитных полей или т.п., и на него дополнительно действуют физические силы с помощью шаровой мельницы, струйной мельницы, центробежной силы, сверхкритичности или т.п. Таким образом, посредством комбинирования обработки радиоволновой силой и обработки физической силой за короткое время легко отслаивается большое количество графена, а количество углеродного материала на основе графита, от которого не отслаивается графен и который остается в жидкости, такой как растворитель, меньше, и графен в высокой степени диспергирован в ней. Следовательно, в жидкости, такой как растворитель, может быть диспергировано большое количество графена, и получают концентрированную дисперсию графена.

Дисперсия графена характеризуется содержанием 0,01 или более частей по массе графена.

В соответствии с указанным признаком при наличии по меньшей мере 0,01 или более частей по массе графена графен обладает высокой диспергируемостью, и, следовательно, функции, обусловленные дисперсиями графена, могут быть существенно усилены.

Графеновый композит характеризуется тем, что графеновый композит получают смешиванием вышеописанного углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, или вышеописанной дисперсии графена с материалом основы композита с последующим их перемешиванием посредством сдвиговой силы.

В соответствии с указанным признаком вышеописанный углеродный материал на основе графита или вышеописанную дисперсию графена и материал основы композита перемешивают посредством сдвиговой силы, и, следовательно, графен легко отслаивается от них, и отслоившийся графен в высокой степени диспергирован в них. Таким образом, получают графеновый композит, который может диспергировать большое количество графена в материале основы композита, таком как мономеры, полимеры, другие углеродные материалы, керамические материалы, древесина, цемент или металлы.

Графеновый композит характеризуется тем, что при перемешивании предшественника графена или дисперсии графена с материалом основы композита используют компатибилизатор.

В соответствии с указанным признаком вследствие действия компатибилизатора графен отслаивается легче.

Дисперсия графена характеризуется тем, что при смешивании 0,1 части по массе вышеописанного углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, с N-метилпирролидоном (NMP) и обработке полученной смеси в течение 3 ч ультразвуковыми волнами мощностью 100 Вт и частотой 20 кГц для диспергирования графена получают 50% или более графена, имеющего 10 слоев или менее, относительно общего количества всего графена и предшественников графена.

В соответствии с указанным признаком только лишь посредством вышеописанной обработки 0,1 части по массе углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, может быть получена дисперсия графена, в которой графен диспергирован в высокой концентрации или до высокой степени, так что количество графена, имеющего 10 слоев или менее, составляет 50% или более относительно общего количества всего графена и предшественников графена. Углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена, характеризуется

тем, что углеродный материал на основе графита используют при перемешивании с материалом основы композита.

В соответствии с указанным признаком сдвиговую силу прикладывают в отношении углеродного материала на основе графита, перемешивая его, и, следовательно, графен легко отслаивается от него, и отслоившийся графен в высокой степени диспергирован в нем. Таким образом, получают графеновый композит, который может диспергировать большое количество графена в материале основы композита, таком как мономеры, полимеры, другие углеродные материалы, керамические материалы, древесина, цемент или металлы.

Графен в материале основы композита характеризуется тем, что материал основы композита представляет собой смолу.

В соответствии с указанным признаком может быть получено литое изделие из смолы, содержащее в высокой степени диспергированный графен. Например, может быть получено литое изделие из смолы, имеющее превосходный модуль упругости.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлено изображение, демонстрирующее кристаллическую структуру графита, где (а) относится к кристаллической структуре гексагональных кристаллов и (b) относится к кристаллической структуре ромбоэдрических кристаллов.

На фиг. 2 представлена диаграмма, демонстрирующая профиль рентгеновской дифракции обычного природного графита.

На фиг. 3 представлена схема, которая иллюстрирует производственное устройство А с применением струйной мельницы и плазмы в соответствии с примером 1.

На фиг. 4 представлено изображение, которое демонстрирует производственное устройство В с применением шаровой мельницы и магнетрона в соответствии с примером 1, где (а) представляет собой схему, которая иллюстрирует состояние пульверизации, и (b) представляет собой схему, которая иллюстрирует состояние, в котором собирают углеродные материалы на основе графита (предшественники).

На фиг. 5 представлена схема, которая демонстрирует профиль рентгеновской дифракции углеродного материала на основе графита образца 5, полученного с помощью производственного устройства В в соответствии с примером 1.

На фиг. 6 представлена схема, которая демонстрирует профиль рентгеновской дифракции углеродного материала на основе графита образца 6, полученного с помощью производственного устройства А в соответствии с примером 1.

На фиг. 7 представлена схема, которая демонстрирует профиль рентгеновской дифракции углеродного материала на основе графита образца 1, представляющего собой сравнительный пример.

На фиг. 8 представлена схема, демонстрирующая устройство для получения дисперсии, в котором получают дисперсию с применением углеродного материала на основе графита в качестве предшественника.

На фиг. 9 представлена фотография, демонстрирующая состояния диспергирования дисперсий, полученных с применением углеродных материалов на основе графита образца 1, представляющего собой сравнительный пример, и образца 5, полученного с помощью производственного устройства В в соответствии с примером 1.

На фиг. 10 представлена ТЕМ-фотография углеродного материала на основе графита (графена), диспергированного в дисперсии.

На фиг. 11 представлена диаграмма, демонстрирующая состояния распределения углеродного материала на основе графита, диспергированного в дисперсии, который был получен с применением углеродного материала на основе графита (предшественника) образца 5, где (а) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение по среднему размеру, а (b) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение количества слоев.

На фиг. 12 представлена диаграмма, демонстрирующая состояние углеродного материала на основе графита, диспергированного в дисперсии, который получен с применением углеродного материала на основе графита образца 1, представляющего собой сравнительный пример, где (а) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение по среднему размеру, а (b) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение количества слоев.

На фиг. 13 представлена схема, которая демонстрирует распределения по количеству слоев углеродных материалов на основе графита, диспергированных в дисперсиях, которые были получены с применением образцов 1-7 в качестве предшественников.

На фиг. 14 представлена диаграмма, демонстрирующая соотношения графена, имеющего 10 слоев или менее, к содержанию ромбоэдрических кристаллов, диспергированных в дисперсии.

На фиг. 15 представлена диаграмма, которая демонстрирует состояние распределения графита при изменении условий получения дисперсии с применением углеродного материала на основе графита (предшественника) образца 5 в соответствии с примером 2, где (а) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение в случае комбинирования ультразвуковой обработки и микроволновой обработки, и (b) представляет собой диаграмму, демонстрирующую распределение по количеству слоев в случае осуществления только ультразвуковой обработки.

На фиг. 16 представлена диаграмма, которая демонстрирует значение сопротивления при диспергировании углеродного материала на основе графита из примера 3 в проводящих чернилах.

На фиг. 17 представлена диаграмма, которая демонстрирует значение прочности на разрыв при перемешивании углеродного материала на основе графита из примера 4 со смолой.

На фиг. 18 представлена диаграмма, которая демонстрирует значение прочности на разрыв при перемешивании углеродного материала на основе графита из примера 5 со смолой.

На фиг. 19 представлена диаграмма, которая демонстрирует состояния диспергирования углеродных материалов на основе графита в дисперсиях для описания состояний диспергирования дополнительного примера 5, где (а) представляет собой состояние диспергирования образца 12 и (b) представляет собой состояние диспергирования образца 2.

Описание вариантов реализации изобретения

Настоящее изобретение сфокусировано на кристаллической структуре графита, и в первую очередь следует рассмотреть вопросы, касающиеся кристаллической структуры. Известно, что природный графит классифицируют на три типа кристаллических структур, а именно гексагональные кристаллы, ромбоэдрические кристаллы и разупорядоченные кристаллы, в зависимости от формы перекрывания слоев. Как показано на фиг. 1, гексагональные кристаллы имеют кристаллическую структуру, в которой слои расположены в порядке АВАВАВ, тогда как ромбоэдрические кристаллы имеют кристаллическую структуру, в которой слои расположены в порядке АВСАВСАВС.

В природном графите на стадии добычи природного графита практически отсутствуют ромбоэдрические кристаллы. Однако в обычных природных углеродных материалах на основе графита присутствует примерно 14% ромбоэдрических кристаллов вследствие пульверизации или подобной обработки на стадии очистки. Кроме того, известно, что доля ромбоэдрических кристаллов приближается к пределу примерно 30% даже при осуществлении пульверизации во время очистки в течение продолжительного времени (непатентная литература 1 и 2).

Кроме того, известен способ, в котором графит вспучивают нагреванием, а не физическими силами, такими как пульверизация, что приводит к чешуированию графита. Однако даже при обработке графита нагреванием при 1600 К (примерно 1300°C) доля ромбоэдрических кристаллов составляет примерно 25% (непатентная литература 3). Кроме того, его доля увеличивается до примерно 30% даже при нагревании при чрезвычайно высокой температуре 3000°C (непатентная литература 2).

Таким образом, несмотря на возможность увеличения доли ромбоэдрических кристаллов обработкой природного графита физическими силами или нагреванием, верхний предел составляет примерно 30%.

Гексагональные кристаллы (2H), которые в большой степени входят в состав природного графита, очень устойчивы, и межслойная сила Ван-дер-Ваальса между графеновыми слоями представлена уравнением 3 (патентная литература 2). При приложении энергии, превышающей указанную силу, происходит отслаивание графена. Энергия, необходимая для отслаивания, обратно пропорциональна кубу толщины. Следовательно, в состоянии большой толщины при перекрывании многочисленных слоев графен отслаивается под действием слабой физической силы, такой как ультразвуковые волны очень низкой интенсивности. Однако при отслаивании графена от более тонкого графита необходима очень большая энергия. Другими словами, даже при обработке графита в течение продолжительного периода времени отслаиваются лишь слабые элементы поверхности, а крупные элементы остаются не отслоившимися.

$$F_{vdw} = H \cdot A / (6\pi \cdot t^3) \quad (\text{уравнение 3}),$$

где

F_{vdw} - сила Ван-дер-Ваальса,

H - константа Гамакера,

A - площадь поверхности графита или графена,

t - толщина графита или графена.

Авторы настоящего изобретения достигли увеличения доли ромбоэдрических кристаллов (3R), которая была увеличена лишь до примерно 30% посредством обработки пульверизацией или нагреванием до чрезвычайно высокой температуры, до 30% или более посредством определенной обработки природного графита, как описано ниже. Следующие данные были получены в результате экспериментов и исследований. То есть, если содержание ромбоэдрических кристаллов (3R) в углеродном материале на основе графита выше, в частности если их содержание составляет 31% или более, существует тенденция, что графен будет легко отслаиваться при применении такого углеродного материала на основе графита в качестве предшественника, обеспечивая простое получение высококонцентрированной и диспергированной дисперсии графена или т.п. Поэтому полагают, что при применении сдвиговой силы или т.п. в отношении ромбоэдрических кристаллов (3R) между слоями возникает деформация, то есть деформация всей структуры графита увеличивается, и графен легко отслаивается независимо от силы Ван-дер-Ваальса. Соответственно в настоящем изобретении углеродный материал на основе графита, от которого легко отслаивается графен посредством определенной обработки природного графита и который обеспечивает возможность диспергирования графена в высокой концентрации или до высокой степени, называют предшественником графена. Здесь и далее способ получения предшественника графена, демонст-

рирующий определенную обработку, кристаллическую структуру предшественника графена, и способ получения дисперсии графена с применением предшественника графена описаны в том порядке, в котором они представлены в следующих примерах.

В тексте настоящего описания графен относится к чешуйчатому или пластинчатому графену, который представляет собой кристалл со средним размером 100 нм или более, но который не представляет собой мелкий кристалл размером от нескольких нанометров до десятков нанометров и который содержит 10 слоев или менее.

Кроме того, поскольку графен представляет собой кристалл со средним размером 100 нм или более, то даже при обработке искусственного графита и технического углерода, которые представляют собой аморфные (микроструктурные) углеродные материалы, отличные от природного графита, графен не может быть получен (непатентная литература 4).

Кроме того, в данном описании графеновый композит означает композит, полученный с применением углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, в соответствии с настоящим изобретением, т.е. углеродного материала на основе графита, имеющего соотношение (3R) 31% или более (например, образцы 2-7 примера 1, образцы 21, ... примера 5, описанные ниже).

Здесь и далее описаны примеры реализации углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, в соответствии с настоящим изобретением, а также способ его получения.

Пример 1. Получение углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена.

Далее представлено объяснение способа получения углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, с помощью производственного устройства А с применением струйной мельницы и плазмы, представленного на фиг. 3. Например, производственное устройство А относится к корпусу, в котором используют плазму для обработки радиоволновой силой и в котором используют струйную мельницу для обработки физической силой.

На фиг. 3 символ 1 относится к частице природного графитного материала (чешуйчатый графит АСВ-50 производства компании Nippon Graphite Industries, Ltd.) размером 5 мм или менее; символ 2 относится к бункеру, который удерживает природный графитный материал 1; символ 3 относится к соплу Вентури, через которое происходит выгрузка природного графитного материала 1 из бункера 2; символ 4 относится к струйной мельнице, которая выбрасывает струю воздуха, нагнетаемого из компрессора 5, разделяя его на восемь частей, что обеспечивает возможность столкновения природного графитного материала с внутренней поверхностью камеры под действием реактивной струи; и символ 7 относится к генератору плазмы, который разбрызгивает газ 9, такой как кислород, аргон, азот или водород, через сопло 8 из резервуара 6 и который подает напряжение на обмотку 11, навитую вокруг внешней периферии сопла 8, из источника 10 электропитания высокого напряжения, создавая плазму внутри камеры струйной мельницы 4, и генератор плазмы обеспечен в каждом из четырех мест внутри камеры. Символ 13 относится к трубе, которая соединяет друг с другом струйную мельницу 4 и пылеулавливатель 14; символ 14 относится к пылеулавливателю; символ 15 относится к коллекторному контейнеру; символ 16 относится к углеродному материалу на основе графита (предшественнику графена); и символ 17 относится к воздушодувке.

Далее представлено объяснение указанного способа получения. Ниже представлены условия для струйной мельницы и плазмы.

Ниже представлены условия для струйной мельницы:

давление - 0,5 МПа;

объем воздуха - 2,8 м³/мин;

внутренний диаметр сопла - 12 мм;

скорость потока - примерно 410 м/с.

Ниже представлены условия для плазмы:

мощность - 15 Вт;

напряжение - 8 кВ;

вид газа - Ar (чистота 99,999 об.%);

скорость потока газа - 5 л/мин.

Предполагают, что природные графитные материалы 1, которые загружены в камеру струйной мельницы 4 из сопла Вентури 3, ускоряются до звуковой скорости или выше внутри камеры и распыляются посредством соударений между натуральными графитными материалами 1 или их соударений со стенкой и что плазма 12 одновременно выделяет электрический ток или возбуждает природные графитные материалы 1, действует непосредственно на атомы (электроны) и увеличивает деформацию кристаллов, ускоряя pulverization. Когда природные графитные материалы 1 превращаются в мелкие частицы с определенным диаметром частиц (от около 1 до 10 мкм), их масса уменьшается, центробежная сила ослабевает и, следовательно, природные графитные материалы 1 выкачивают из трубы 13, которая соединена с центром камеры.

Газ, содержащий углеродные материалы на основе графита (предшественники графена), перемещенный из трубы 13 в цилиндрический контейнер камеры пылеулавливателя 14, образует спиральный

поток и стекает каплями углеродных материалов 16 на графитной основе, которые сталкиваются с внутренней стенкой контейнера, в коллекторный контейнер 15, расположенный ниже, а в центре камеры образуется восходящий поток воздуха вследствие сужения контейнерной части внизу камеры, и газ выпускают из воздуходувки 17 (так называемый эффект циклона). В соответствии с производственным устройством А в данном примере использовали примерно 800 г предшественника графена из 1 кг сырьевых материалов, то есть природных графитных материалов 1. Получали углеродный материал 16 на основе графита (предшественники графена) (коэффициент извлечения примерно 80%).

Далее описан способ получения углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, на основании производственного устройства В с применением шаровой мельницы и микроволн, как показано на фиг. 4. Устройство В относится, например, к корпусу, в котором используют микроволны в качестве обработки радиоволновой силой и в котором используют шаровую мельницу для обработки физической силой.

На фиг. 4 (а) и (b) символ 20 относится к шаровой мельнице; символ 21 относится к микроволновому генератору (магнетрону); символ 22 относится к волноводу; символ 23 относится к входному отверстию микроволн; символ 24 относится к среде; символ 25 относится к частицам природного графитного материала (чешуйчатый графит АСВ-50 производства компании Nippon Graphite Industries, Ltd.) размером 5 мм или менее; символ 26 относится к коллекторному контейнеру; символ 27 относится к фильтру; и символ 28 относится к углеродному материалу на основе графита (предшественники графена).

Далее представлено объяснение указанного способа получения. Ниже представлены условия для шаровой мельницы и микроволн.

Ниже представлены условия для шаровой мельницы:

скорость вращения - 30 об/мин;

размер среды размола - ϕ 5 мм;

вид среды размола - шарики из диоксида циркония;

время пульверизации - 3 ч.

Ниже представлены условия для микроволнового генератора (магнетрона):

мощность - 300 Вт;

частота - 2,45 ГГц;

способ излучения - периодический.

1 кг сырьевого материала 25, представляющего собой природный графитный углерод, и 800 г среды 24 загружали в камеру шаровой мельницы 20, камеру закрывали и обрабатывали смесь при скорости вращения 30 об/мин в течение 3 ч. Во время обработки камеру периодически облучали микроволнами (в течение 20 с каждые 10 мин). Предполагают, что микроволновое излучение действует непосредственно на атомы (электроны) сырьевых материалов, увеличивая деформацию кристаллов. После обработки среду 24 удаляли с помощью фильтра 27 и, таким образом, порошок углеродных материалов 28 на основе графита (предшественники) размером примерно 10 мкм может быть собран в коллекторном контейнере 26.

Профиль рентгеновской дифракции углеродных материалов на основе графита (предшественников графена).

Со ссылкой на фиг. 5-7 описаны профили рентгеновской дифракции и кристаллической структуры природных материалов на основе графита (образцы 6 и 5), полученных с помощью производственных устройств А и В, и порошка размером примерно 10 мкм природных материалов на основе графита (образец 1 - сравнительный пример), полученного с применением только шаровой мельницы производственного устройства В.

Ниже представлены условия измерения на рентгеновском дифракционном приборе:

источник - лучи $\text{CuK}\alpha$;

скорость сканирования - $20^\circ/\text{мин}$;

напряжение трубки - 40 кВ;

ток трубки - 30 мА.

В соответствии с методом рентгеновской дифракции (многоцелевой рентгеновский дифрактометр модели с горизонтальным закреплением образца Ultima IV производства компании Rigaku Corporation) каждый образец демонстрировал интенсивности пиков P1, P2, P3 и P4 в плоскостях (100), (002) и (101) гексагональных кристаллов 2H и в плоскости (101) ромбоэдрических кристаллов 3R. Далее представлено пояснение интенсивностей указанных пиков.

В последние годы при измерении профиля рентгеновской дифракции использовали так называемые стандартизированные значения в своей стране и за рубежом. Многоцелевой рентгеновский дифрактометр модели с горизонтальным закреплением образца Ultima IV производства компании Rigaku Corporation представляет собой прибор, который может измерять профиль рентгеновской дифракции в соответствии с JIS R 7651:2007 "Measurement of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials". Кроме того, соотношение (3R) представляет собой отношение интенсивности дифракции, полученной по уравнению: $\text{соотношение (3R)} = \text{P3}/(\text{P3}+\text{P4}) \times 100$, и даже если значение интенсивности дифракции изменилось, значение соотношения (3R) не меняется. Подразумевая, что соотношение интенсивности дифракции яв-

ляется стандартизированным, его обычно используют во избежание определения абсолютного значения, и его значение не зависит от измерительных приборов.

Как показано на фиг. 5 и в табл. 1, образец 5, полученный с помощью производственного устройства В, в котором использовали обработку в шаровой мельнице и микроволновую обработку, имел высокие соотношения интенсивностей пиков Р3 и Р1, и соотношение (3R), определенное по уравнению 1, демонстрировало отношение Р3 к сумме Р3 и Р4 46%. Кроме того, соотношение интенсивностей Р1/Р2 составило 0,012.

$$\text{Соотношение (3R)} = \text{Р3} / (\text{Р3} + \text{Р4}) \times 100 \text{ (уравнение 1)}$$

где

Р1 представляет собой интенсивность пика (100) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции,

Р2 представляет собой интенсивность пика (002) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции,

Р3 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости ромбоэдрического слоя графита (3R), на основании результатов метода рентгеновской дифракции, и

Р4 представляет собой интенсивность пика (101) плоскости гексагонального слоя графита (2H), на основании результатов метода рентгеновской дифракции.

Таблица 1

	Интенсивности пиков [импульсы·град] (2 θ [°])
Гексагональные кристаллы 2H (100) [P1]	162 (42,33)
Гексагональные кристаллы 2H (002) [P2]	13157 (26,50)
Ромбоэдрические кристаллы 3R (101) [P3]	396 (43,34)
Гексагональные кристаллы 2H (101) [P4]	466 (44,57)

Таким же образом, как показано на фиг. 6 и в табл. 2, образец 6, полученный с помощью производственного устройства А, в котором использовали обработку в струйной мельнице и обработку плазмой, имел высокие соотношения интенсивностей пиков Р3 и Р1, и соотношение (3R) составило 51%. Кроме того, соотношение интенсивностей Р1/Р2 составило 0,014.

Таблица 2

	Интенсивности пиков [импульсы·град] (2 θ [°])
Гексагональные кристаллы 2H (100) [P1]	66 (42,43)
Гексагональные кристаллы 2H (002) [P2]	4,675 (26,49)
Ромбоэдрические кристаллы 3R (101) [P3]	170 (43,37)
Гексагональные кристаллы 2H (101) [P4]	162 (44,63)

Далее, как показано на фиг. 7 и в табл. 3, образец 1, представляющий собой сравнительный пример, полученный лишь с помощью шаровой мельницы, имел низкое соотношение интенсивности пика Р3, по сравнению с образцами 5 и 6, и соотношение (3R) составило 23%. Кроме того, соотношение интенсивностей Р1/Р2 составило 0,008.

Таблица 3

	Интенсивности пиков [импульсы·град] (2 θ [°])
Гексагональные кристаллы 2H (100) [P1]	120 (42,4)
Гексагональные кристаллы 2H (002) [P2]	15,000 (26,5)
Ромбоэдрические кристаллы 3R (101) [P3]	50 (43,3)
Гексагональные кристаллы 2H (101) [P4]	160 (44,5)

Таким образом, образец 5, полученный с помощью производственного устройства В примера 1, и образец 6, полученный с помощью производственного устройства А примера 1, имели соотношения (3R) 46 и 51% соответственно, и было показано, что их соотношения (3R) составляли 40% или более, или 50%

или более по сравнению с природным графитом, показанным на фиг. 2 и в образце 1, представляющим собой сравнительный пример.

Затем получали дисперсии графена с применением полученных ранее предшественников графена и оценивали легкость отслаивания графена.

Дисперсии графена.

Способ получения дисперсии графена пояснен со ссылкой на фиг. 8. На фиг. 8 показан в качестве примера случай комбинирования ультразвуковой обработки и микроволновой обработки в жидкости при получении дисперсии графена.

(1) 0,2 г углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, и 200 мл N-метилпирролидона (NMP), использованного в качестве дисперсионной среды, загружали в лабораторный стакан 40.

(2) Лабораторный стакан 40 помещали в камеру 42 микроволнового генератора 43 и вставляли ультразвуковой прерыватель 44А ультразвукового раструба 44 в дисперсионную среду 41 в направлении сверху.

(3) Ультразвуковой раструб 44 активировали и обеспечивали непрерывное излучение ультразвуковых волн частотой 20 кГц (100 Вт) в течение 3 ч.

(4) После приведения в действие ультразвукового раструба 44 активировали микроволновой генератор 43 для обеспечения периодического излучения микроволн частотой 2,45 ГГц (300 Вт) (облучение в течение 10 с каждые 5 мин).

Фиг. 9 относится к внешнему виду дисперсий графена, полученных так, как описано выше, по истечении 24-часового периода.

Несмотря на отложение части дисперсии 30 графена, полученной с применением образца 5, полученного с помощью производственного устройства В, наблюдали продукт в целом черного цвета. Поэтому считали, что большая часть углеродных материалов на основе графита, использованных в качестве предшественников графена, была диспергирована до состояния, в котором от них отслаивался графен.

В дисперсии 31, полученной с применением образца 1, представляющего собой сравнительный пример, произошло отложение большей части углеродных материалов на основе графита, и было подтверждено, что их часть всплыла в виде надосадочного раствора. Из указанных фактов сделан вывод, что графен отслаивался от небольшой их части и что они всплывали в виде надосадочного раствора.

Кроме того, дисперсию графена, полученную так, как описано выше, разбавляли до пригодной для наблюдения концентрации, наносили в виде покрытия на предметный столик (решетка ТЕМ) и высушивали решетку. Таким образом, наблюдали размер и количество слоев графена в захваченном кадре просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ), как показано на фиг. 10. Кроме того, решетку, покрытую разбавленным надосадочным раствором, использовали для образца 1. Например, в случае фиг. 10 размер соответствует максимальной длине L чешуйки 33, составившей 600 нм, на основании фиг. 10 (а). Что касается количества слоев, на фиг. 10 (b) наблюдали торцевую поверхность чешуйки 33 и подсчитывали перекрывающиеся слои графена, и количество слоев составило 6 (часть, обозначенная символом 34). Таким образом, измеряли размер и количество слоев для каждой чешуйки ("N" означает количество чешуек) и получали количество слоев графена, а также их размеры, представленные на фиг. 11 и 12.

Со ссылкой на фиг. 11 (а), распределение частиц по размеру (распределение размеров) тонких чешуек, содержащихся в дисперсии графена образца 5 (соотношение (R3) 46%), полученного с помощью производственного устройства В примера 1, представляло собой распределение с пиком при 0,5 мкм. Кроме того, на фиг. 11 (b) в отношении количества слоев наблюдали распределение с пиком в 3 слоя, при этом содержание графена, имеющего 10 или менее слоев, составляло 68%.

Со ссылкой на фиг. 12, распределение частиц по размеру (распределение размеров) тонких чешуек, содержащихся в дисперсии образца 1 (соотношение (R3) 23%) сравнительного примера, представляло собой распределение с пиком при 0,9 мкм. Кроме того, в отношении количества слоев, наблюдали распределение, в котором графен из 30 или более слоев составлял большую часть, а графен из 10 или менее слоев составлял 10%.

Исходя из полученных результатов было установлено, что при использовании в качестве предшественника графена продукта образца 5, полученного с помощью производственного устройства В, может быть получена высококонцентрированная дисперсия графена, которая содержит большое количество графена из 10 или менее слоев и которая обладает превосходной диспергируемостью графена.

Далее со ссылкой на фиг. 13 описана взаимосвязь между соотношением (3R) предшественника графена и количеством слоев в дисперсии графена. Образцы 1, 5 и 6 на фиг. 13 были такими, как описано выше. Образцы 2, 3 и 4 получали с помощью производственного устройства В, в котором обработку проводили с помощью шаровой мельницы и микроволновой обработки, и они представляли собой дисперсии графена, полученные с применением предшественников графена, полученных посредством сокращения времени облучения микроволнами по сравнению с образцом 5. Кроме того, образец 7 получали с помощью производственного устройства А, в котором обработку проводили с помощью струйной мельницы и обработки плазмой, и он представлял собой дисперсию графена, полученную с применением предшественника графена, полученного с применением более мощной плазмы по сравнению с образцом 6.

На фиг. 13 в отношении образцов 2 и 3, демонстрирующих соотношения (3R) 31 и 38% соответственно, распределения по количеству слоев имели пики при количестве слоев примерно 13; то есть формы распределений близки к нормальному распределению (дисперсии с применением образцов 2 и 3). Что касается образцов 4-7, демонстрирующих соотношения (3R) 40% или более, то распределения по количеству слоев имели пики при нескольких значениях количества слоев (тонкий графен); то есть формы распределения представляли собой так называемое логарифмически нормальное распределение. С другой стороны, что касается образца 1 с соотношением (3R) 23%, то его распределение имело пик при количестве слоев 30 или более (дисперсия с применением образца 1). То есть следует понимать следующее: существует тенденция, что в случаях достижения соотношения (3R) 31 % или более формы распределений по количеству слоев отличаются от форм при соотношении (3R) менее 31%; и, кроме того, если соотношение (3R) достигает 40% или более, то формы распределений по количеству слоев явно отличаются от форм при соотношении (3R) менее 40%. Кроме того, следует понимать, в отношении доли графена из 10 или менее слоев соотношение (3R) дисперсии с применением образца 3 составляло 38%, а соотношение (3R) дисперсии с применением образца 4 составляло 62%, и что при достижении соотношения (3R) 40% или более доля графена из 10 или менее слоев быстро увеличивается.

Из указанных фактов можно сделать вывод, что графен из 10 или менее слоев легко отслаивается, если соотношение (3R) составляет 31% или более, и что при увеличении соотношения (3R) до 40, 50 и 60% графен из 10 или менее слоев отслаивается легче. Однако можно сделать дополнительный вывод, что, напротив, графен из 10 или менее слоев с трудом отслаивается, если соотношение (3R) составляет менее 40%. Кроме того, обращая внимание на соотношение интенсивностей P1/P2, образцы 2-7 демонстрировали значения в пределах сравнительно узкого диапазона от 0,012 до 0,016, и любой из них является предпочтительным, поскольку превышает значение 0,01, при котором полагают, что графен легко отслаивается вследствие деформации кристаллических структур.

Кроме того, результаты, полученные сравнением соотношений (3R) и долей графена из 10 или менее слоев, представлены на фиг. 14. Со ссылкой на фиг. 14, было установлено, что при достижении соотношения (3R) 25% или более, примерно 31%, количество графена из 10 или менее слоев начинает увеличиваться (демонстрирует постоянно возрастающий наклон). Кроме того, было установлено, что при примерно 40% количество графена из 10 или менее слоев быстро увеличивается (что касается доли графена из 10 слоев или менее, тогда как соотношение (3R) дисперсии с применением образца 3 составило 38%, соотношение (3R) дисперсии с применением образца 4 составило 62% и доля графена из 10 или менее слоев быстро увеличилась на 24% при увеличении соотношения (3R) на 4%), и что процентное содержание графена из 10 или менее слоев относительно общего содержания графена составляло 50% или более. Кроме того, точки, отмеченные черными квадратами на фиг. 14, соответствуют различным образцам, и включены описанные выше образцы 1-7 и другие образцы.

Указанные факты свидетельствуют, что при использовании образца, демонстрирующего соотношение (3R) 31% или более в качестве предшественника графена для получения дисперсии графена, доля распределенного графена из 10 или менее слоев начинает увеличиваться; кроме того, при использовании образца, демонстрирующего соотношение (3R) 40% или более в качестве предшественника графена для получения дисперсии графена образуется 50% или более графена из 10 или менее слоев. Другими словами, может быть получена дисперсия графена с высокой концентрацией графена и высокой степенью его диспергирования. Кроме того, поскольку практически ни один из углеродных материалов на основе графита (предшественников), входящих в состав дисперсии, не подвержен отложению, как описано выше, может быть легко получена концентрированная дисперсия графена. В соответствии с указанным способом может быть получена даже дисперсия графена с концентрацией графена более 10%, без ее концентрирования. В частности, соотношение (3R) предпочтительно составляет 40% или более с той точки зрения, что доля диспергированного графена из 10 или менее слоев быстро увеличивается до 50% или более.

Представленное выше описание выявляет следующее: если соотношение (3R) составляет 31% или более, предпочтительно 40% или более и дополнительно предпочтительно 50% или более, то разделение на графен из 10 или менее слоев и тонкие углеродные материалы на основе графита из примерно 10 слоев во многих случаях происходит с более высоким соотношением; и если указанные углеродные материалы на основе графита используют в качестве предшественников графена, то может быть получена высококонцентрированная дисперсия графена, которая обладает превосходной диспергируемостью графена. Кроме того, пример 5, описанный ниже, демонстрирует, что, если соотношение (3R) составляет 31% или более, то углеродные материалы на основе графита подходят в качестве предшественника графена.

Кроме того, верхний предел соотношения (3R) предусматривает, что верхний предел не имеет конкретного определения. Однако предпочтительно, что верхний предел определен так, что соотношение интенсивностей P1/P2 одновременно удовлетворяет значению 0,01 или более, поскольку предшественники графена легко отслаиваются при получении дисперсии или т.п. Кроме того, в случае способов получения с применением производственных устройств А и В верхний предел составляет примерно 70% с точки зрения простоты получения графена. Также более предпочтителен способ комбинирования обработки с помощью струйной мельницы в производственном устройстве А и плазменной обработки, по-

сколько может быть легко получен предшественник графена с более высоким соотношением (3R). Кроме того, соотношение (3R) достигает 31% или более при комбинировании обработки физической силой и обработки радиоволновой силой.

Пример 2.

В примере 1 описан случай, в котором для получения дисперсии графена комбинировали ультразвуковую обработку и микроволновую обработку. В примере 2 проводили только ультразвуковую обработку, не выполняя микроволновую обработку, а остальные условия были такими же, как в примере 1.

На фиг. 15 (b) представлено распределение количества слоев в дисперсии графена, полученной с помощью ультразвуковой обработки с применением предшественника графена примера 5 (соотношение (3R)=46%), полученного в производственном устройстве В. Кроме того, фиг. 15 (a) является такой же, как распределение, представленное на фиг. 11 (b) примера 5, полученного в производственном устройстве В примера 1.

В результате, несмотря на то, что направленность распределения количества слоев была почти такой же, доля графена из 10 или менее слоев составляла 64% и была немного снижена по сравнению с 68% для примера 1. Указанный факт демонстрирует, что для получения дисперсии графена более эффективным является одновременное проведение двух обработок физическими силами и радиоволновыми силами.

Пример 3.

В примере 3 описан пример, использованный для проводящих чернил.

Образец 1 (соотношение (3R)=23%), образец 3 (соотношение (3R)=38%), образец 5 (соотношение (3R)=46%) и образец 6 (соотношение (3R)=51 %) примера 1 использовали в качестве предшественников графена в растворе углерода номер 3 или менее, который использовали в качестве агента для обеспечения проводимости, в смеси воды и спирта в концентрациях, подобранных для проводящих чернил, с получением чернил INK1, INK3, INK5 и INK6 и сравнивали значения их сопротивления. На основании полученных результатов, чем выше были значения соотношения (3R), тем ниже были значения сопротивления.

Пример 4.

В примере 4 описан пример, в котором предшественник графена перемешивали со смолой.

При получении листа смолы, в котором диспергирован графен, прочность на разрыв была исключительно высокой, несмотря на добавление к нему стеклянных волокон. Таким образом, изучали фактор, влияющий на указанную характеристику, и, следовательно, может быть сделано наблюдение, что компатибилизатор, добавленный одновременно со стеклянными волокнами, способствует образованию графена из предшественника. Таким образом, изучали продукты, полученные смешиванием диспергирующих агентов и компатибилизатора в смоле.

1 мас.% образца 5 (соотношение (3R)=46%) примера 1 добавляли в качестве предшественника непосредственно к LLDPE (полиэтилену) и перемешивали смесь посредством сдвига (сдвиговой силы) в месильной машине, двухвальной месильной машине (экструдере) или т.п.

Общеизвестно, что при превращении углеродных материалов на основе графита в графен, в высокой степени диспергированный в смоле, прочность на разрыв увеличивается. Следовательно, измеряя прочность на разрыв смолы, можно относительно оценить степень расслаивания на графен и дисперсию. Прочность на разрыв измеряли с помощью точной настольной испытательной установки общего назначения (AUTOGRAPH AGS-J) производства компании Shimadzu Corporation в условиях экспериментальной скорости 500 мм/мин.

Кроме того, для сравнения степени расслаивания на графен и диспергируемости в зависимости от наличия или отсутствия добавок проводили следующие сравнения трех типов (a), (b) и (c).

(a) Без добавок.

(b) Обычный диспергирующий агент (стеарат цинка).

(c) Компатибилизатор (полимер, модифицированные прививанием).

Со ссылкой на фиг. 17, демонстрирующую результаты измерений, далее представлены объяснения результатов. Кроме того, на фиг. 17 круги относятся к смолистым материалам, полученным с применением образца 1 сравнительного примера, а квадраты относятся к смолистым материалам, полученным с применением образца 5 примера 1.

В случае (a) при отсутствии добавления добавок разность прочности на разрыв была небольшой.

В случае (b) с добавлением диспергирующего агента было обнаружено, что образование графена в предшественнике графена примера 5 до некоторой степени ускорено.

В случае (c) с добавлением компатибилизатора было обнаружено, что образование графена в предшественнике графена примера 5 было существенно ускорено. Предположительно это обусловлено тем, что помимо влияния на диспергирование графена компатибилизатор связывает связанные части графенового слоя и смолу и действует на них так, что связанные части графенового слоя отслаиваются от нее при приложении сдвига в таком состоянии.

Стеарат цинка описан выше как пример диспергирующего агента. Однако могут быть выбраны агенты, подходящие для указанных соединений. В качестве примеров диспергирующего агента могут быть названы анионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные вещества,

цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества и неионогенные поверхностно-активные вещества. В частности, для графена предпочтительны анионные поверхностно-активные вещества и неионогенные поверхностно-активные вещества. Более предпочтительны неионогенные поверхностно-активные вещества. Поскольку неионогенные поверхностно-активные вещества представляют собой поверхностно-активные вещества, которые не диссоциируют на ионы и которые демонстрируют гидрофильные свойства вследствие водородных связей с водой, как в случае оксипропиловых групп, гидроксильных групп, углеводных цепей, таких как глюкозид, и т.п., существует преимущество, позволяющее использовать их в качестве неполярных растворителей, несмотря на то, что они не обладают такой высокой силой гидрофильности, как ионные поверхностно-активные вещества. Кроме того, их преимущество заключается в том, что посредством изменения длины цепи их гидрофильных групп можно легко менять их свойства, от липофильных свойств до гидрофильных свойств. В качестве анионных поверхностно-активных веществ предпочтительны соли X кислот (X кислота представляет собой, например, хлорную кислоту и дезоксихлорную кислоту), например SDC: дезоксихолат натрия, и фосфатные сложные эфиры. Кроме того, в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ предпочтительны сложные эфиры глицерина и жирных кислот, сложные эфиры сорбита и жирных кислот, этоксилаты жирных спиртов, алкилфениловый эфир полиоксиэтилена, алкилглюкозиды и т.п.

Пример 5.

Для дополнительной проверки того факта, что материалы, полученные при соотношении (3R) 31% или более, представляют собой преимущественные предшественники графена, как описано выше в примере 1, далее в примере 5 описан пример, в котором предшественник графена перемешивали со смолой. Далее представлено объяснение модуля эластичности литых изделий из смолы, в которых в качестве предшественников использовали углеродные материалы на основе графита, содержащие образцы 1-7 примера 1, имеющие соотношения (3R), нанесенные на график на фиг. 14.

(1) Используя описанный выше углеродный материал на основе графита в качестве предшественника, смешивали 5 мас.% LLDPE (полиэтилена 20201J производства компании Prime Polymer Co., Ltd.) и 1 мас.% диспергатора (неионогенного поверхностно-активного вещества) в воде, пропущенной через ионообменник, и приводили в действие описанное выше устройство, изображенное на фиг. 8, при таких же условиях с получением дисперсий графена, содержащих 5 мас.% графена и углеродных материалов на основе графита.

(2) 0,6 кг дисперсии графена, полученной на стадии (1), сразу перемешивали с 5,4 кг смолы, используя месильную машину (месильная машина прессующего типа WDS7-30 производства компании Moriyama Co., Ltd.), с получением гранул. Ниже описаны условия перемешивания. Следует отметить, что соотношение перемешивания между смолой и дисперсией выбирали так, чтобы количество графена и углеродных материалов на основе графита, смешанных с ней, в конечном итоге составляло 0,5 мас.%.

(3) Гранулы, полученные на стадии (2), формовали в опытный образец в соответствии с JIS K7161 1A (длина 165 мм, ширина 20 мм, толщина 4 мм) с помощью термопластавтомата.

(4) Модуль эластичности (МПа) опытного образца, полученного на стадии (3), измеряли в условиях экспериментальной скорости 500 мм/мин в соответствии с JIS K7161 на точной настольной универсальной испытательной установке производства компании Shimadzu Corporation (AUTOGRAPH AGS-J).

Ниже представлены условия перемешивания:

температура перемешивания - 135°C;

скорость вращения ротора - 30 об/мин;

время перемешивания - 15 мин;

создание избыточного давления в печи: приложение 0,3 МПа на 10 мин после начала и сброс давления до атмосферного по истечении 10 мин.

Диспергирование вышеописанной дисперсии графена в смоле предположительно протекает следующим образом. Поскольку температура плавления смолы обычно составляет 100°C или более, то вода испаряется в атмосферу, но в месильной машине прессующего типа внутренняя часть печи может быть герметизирована. Во внутренней части печи температура кипения воды увеличивается, так что дисперсия остается в жидкой форме, в результате чего может быть получена эмульсия указанной дисперсии и смолы. После приложения давления в течение определенного времени давление во внутренней части постепенно сбрасывают, что приводит к снижению температуры кипения воды и возможности испарения воды. Таким образом, в смоле остается графен, заключенный в воде. Это приводит к тому, что графен и углеродные материалы на основе графита в высокой концентрации диспергируются в смоле.

Кроме того, поскольку графен и углеродные материалы на основе графита склонны к выпадению в осадок из дисперсии графена с течением времени, дисперсию графена перемешивают в смоле предпочтительно сразу после получения дисперсии графена.

Следует отметить, что описанные ниже устройства могут быть использованы в качестве устройств для получения эмульсии указанной дисперсии и смолы, отличных от прессующей месильной машины: химический двигатель; вихревой смеситель; смеситель-гомогенизатор; гомотенизатор высокого давления; гидравлический сдвиговой смеситель; поточный струйный смеситель; струйная мельница для мокрого измельчения; ультразвуковой генератор.

Кроме того, следующие соединения могут быть использованы в качестве растворителя для дисперсии, отличного от воды: 2-пропанол (IPA); ацетон; толуол; N-метилпирролидон (NMP); N,N-диметилформамид (ДМФА).

В табл. 4 представлена взаимосвязь между соотношениями (3R) примерно 30% и модулями эластичности литых изделий из смолы. Следует отметить, что образец 00 в табл. 4 представляет собой контрольный образец, в котором при перемешивании не использовали никаких предшественников, образцы 11 и 12 имеют промежуточные соотношения (3R) между значениями образца 1 и образца 2 и образец 21 имеет промежуточное соотношение (3R) между значениями образца 2 и образца 3.

Таблица 4

№ образца	00	1	11	12	2	21	3	4
P3/(P3+P4)	-	23%	25%	28%	31%	35%	38%	42%
Модуль эластичности (МПа) (средний за 5 раз)	175	197	196	199	231	249	263	272
Отличие от контроля	-	12,4 %	12,0 %	13,9 %	31,7 %	42,1 %	50,0 %	55,6 %
Содержание графена из менее 10 слоев при диспергировании в NMP (эталон)	-	10%	12%	25%	25%	30%	38%	62%

На фиг. 18 и в табл. 4 представлены данные, подтверждающие, что разность модуля эластичности относительно образца 00 (контроль) (увеличение соотношения модуля эластичности) примерно постоянна и составляет примерно 10% до достижения соотношения (3R) 31%; после достижения соотношения (3R) разность резко возрастает до 32%; при увеличении соотношения (3R) от 31 до 42% разность монотонно увеличивается до 50%; и после достижения соотношения (3R) 42% разность незначительно увеличивается и приближается к пределу примерно 60%. Таким образом, если соотношение (3R) составляет 31% или более, то может быть получено литое изделие из смолы с превосходным модулем эластичности. Кроме того, поскольку количество графена и углеродных материалов на основе графита, содержащихся в литом изделии из смолы, составляет 0,5 мас.%, что является небольшой концентрацией, то влияние на свойства, которыми изначально обладала смола, является небольшим.

Полагают, что указанная тенденция связана с резким увеличением содержания тонкого углеродного материала на основе графита, содержащего графен из 10 или менее слоев, находящегося в контакте со смолой, после достижения соотношения (3R) 31%. В примере 5 невозможно определить количество слоев графена посредством ТЕМ-наблюдения вследствие влияния диспергатора, использованного для диспергирования в воде. Поэтому, лишь для наглядного иллюстрирования, причина резкого увеличения, описанного выше, предположительно заключается в распределении количества слоев углеродного материала на основе графита, представленного в табл. 4 при диспергировании в NMP. Образец 12 и образец 2 сравнивали друг с другом, и было обнаружено, что в обоих образцах содержание графена (с количеством слоев 10 или менее) составляло 25%. С другой стороны, как показано на фиг. 19, в отношении образца 2 содержание тонкого материала, содержащего менее 15 слоев, было выше, по сравнению с образцом 12; другими словами, углеродный материал на основе графита, диспергированный в качестве предшественника, имел более высокую площадь поверхности, что означает, что его поверхность, находящаяся в контакте со смолой, резко увеличена.

Таким образом, пример 5 наглядно демонстрирует, что, если соотношение (3R) составляет 31% или более, то углеродный материал на основе графита, используемый в качестве предшественника графена, склонен к разделению на графен, содержащий 10 или менее слоев, и тонкий углеродный материал на основе графита.

Кроме того, в описанных выше примерах 1-5 в качестве производственных устройств для получения предшественника графена описано производственное устройство А с применением струйной мельницы и плазмы и производственное устройство В с применением шаровой мельницы и микроволн. При комбинировании обработки радиоволновыми силами, например микроволнами, миллиметровыми волнами, плазмой, электромагнитным индукционным нагревом (НИ) и магнитными полями, и обработки физическими силами, например в шаровой мельнице, струйной мельнице, с помощью центробежной силы и сверхкритичности, может быть получен предшественник, имеющий высокое соотношение (R3). Следовательно, такая комбинация обработок является предпочтительной. Кроме того, при использовании ком-

бинированной обработки радиоволновыми силами и обработки физическими силами не существует ограничения до определенного вида обработки радиоволновыми силами и обработки физическими силами. В частности, как показано в производственных устройствах А и В, предпочтительно, что эффекты радиоволновых сил и физических сил действуют одновременно. Однако радиоволновая сила и физическая сила могут быть приложены поочередно с определенными интервалами. Кроме того, что касается радиоволновой силы, могут быть поочередно приложены различные радиоволновые силы, такие как обработка на основе микроволн и плазмы, и параллельно с такими обработками может быть осуществлена обработка одной или более физическими силами. И наоборот, что касается физической силы, могут быть поочередно приложены различные физические силы, такие как обработка с помощью струйной мельницы и сверхкритичности, и параллельно с такими обработками может быть осуществлена обработка одной или более радиоволновыми силами.

Кроме того, в описанных выше примерах описано производственное устройство с применением микроволн и ультразвуковых волн в качестве производственного устройства для получения дисперсии графена с применением предшественника. Однако при комбинировании обработки радиоволновыми силами, например микроволнами, миллиметровыми волнами, плазмой, электромагнитным индукционным нагревом (НИ) и магнитными полями, и обработки физическими силами, например ультразвуковыми волнами, в шаровой мельнице, струйной мельнице, с помощью центробежной силы и сверхкритичности, может быть получена дисперсия графена, имеющая высокую концентрацию графена. Следовательно, такая комбинация обработок является предпочтительной. В частности, как показано в производственном устройстве, предпочтительно, что эффекты радиоволновых сил и физических сил действуют одновременно. Однако радиоволновая сила и физическая сила могут быть приложены поочередно с определенными интервалами.

Кроме того, в описанных выше примерах в качестве применений предшественника описаны дисперсии графена, проводящие чернила и литые изделия из смол. Однако посредством смешивания в качестве исходных материалов предшественников с материалами основы композита, такими как мономеры, полимеры, другие углеродные материалы, керамические материалы, древесина, цемент или металлы, также может быть получен графеновый композит. То есть в настоящем описании графеновый композит означает продукты, охватывающие описанные выше дисперсии графена, проводящие чернила и литые изделия из смол. Кроме того, дисперсия графена охватывает пастообразные продукты с высокой вязкостью.

В качестве примеров жидкостей или исходных материалов для диспергирования предшественников могут быть упомянуты следующие материалы: смолы, включая полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS), поливинилхлорид (PVC), смолы ABS (ABS), акриловые смолы (PMMA), полиамид/нейлон (PA), полиацеталь (POM), поликарбонат (PC), полиэтилентерефталат (PET), циклические полиолефины (COP), полифениленсульфид (PPS), политетрафторэтилен (PTFE), полисульфоны (PSF), полиамид-имид (PAI), термопластичный полиимид (PI), полиэфирэфиркетон (PEEK) и жидкокристаллические полимеры (LCP). Кроме того, среди синтетических смол в качестве термореактивных смол, термопластичных смол могут быть упомянуты эпоксидные смолы (EP), фенольные смолы (PF), меламиновые смолы (MF), полиуретаны (PUR) и ненасыщенные сложные полиэфирные смолы (UP); может быть упомянут волокнистый нейлон и волокна из сложного полиэфира, акрила, винилона, полиолефина, полиуретана, вискозы или т.п.; в качестве эластомеров могут быть упомянуты изопреновые каучуки (IR), бутадиеновые каучуки (BR), стирол/бутадиеновые каучуки (SBR), хлоропrenoые каучуки (CR), нитрильные каучуки (NBR), полиизобутиленовые каучуки/бутил каучуки (IIR), этиленпропиленовые каучуки (EPM/EPDM), хлорсульфонированный полиэтилен (CSM), акриловые каучуки (ACM), эпихлоргидриновые каучуки (CO/ECO) и т.п.; в качестве эластомеров на основе термореактивных смол могут быть упомянуты некоторые уретановые каучуки (U), силиконовые каучуки (Q), фторсодержащие каучуки (FKM) и т.п.; и в качестве термопластичных эластомеров могут быть упомянуты эластомеры на основе стирола, олефинов, поливинилхлорида, уретана или амида. Кроме того, в качестве минеральных масел, смазочных масел и консистентных смазок, а также в качестве компаундированных масел для каучуков могут быть упомянуты минеральные масла на основе парафина, нефтяное минеральное масло, ароматические минеральные масла и т.п.

Кроме того, в качестве неполярных продуктов могут быть упомянуты гексан, бензол, толуол, хлороформ, этилацетат и т.п.; в качестве полярных апротонных продуктов могут быть упомянуты ацетон, N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (NMP), ацетонитрил и т.п.; и в качестве полярных протонных продуктов могут быть упомянуты уксусная кислота, этанол, метанол, вода, 1-бутанол, 2-пропанол, муравьиная кислота и т.п.

Кроме того, в качестве примера природного графита для получения углеродного материала на основе графита, подходящего в качестве предшественника графена, выше описан природный графитный материал с размером частиц 5 мм или менее (чешуйчатый графит ACB-50 производства компании Nirpon Graphite Industries, Ltd.). Однако, что касается природного графита, предпочтительны продукты, которые представляют собой чешуйчатый графит, pulverизованный на частицы размером 5 мм или менее, и которые имеют соотношение (3R) менее 25% и соотношение интенсивностей P1/P2 менее 0,01, с точки зрения их широкой доступности.

Промышленная применимость

Следующие продукты могут быть упомянуты как продукты для возможной функционализации графеном посредством добавления предшественника к рассматриваемым продуктам:

добавки для полимерных материалов, таких как смолы, каучуки или покрытия;

добавки для теплоизлучающих листов, проводящих листов, теплоизлучающих лент или проводящих лент;

продукты порошковой металлургии, полученные добавлением предшественника к порошку металла с последующим спеканием;

добавки для керамических материалов, таких как оксид лития или наноглина;

добавки для неметаллов, таких как бетон, или неполимерных материалов.

Следующие продукты могут быть упомянуты как продукты, получаемые с применением дисперсий графена:

электродные агенты, проводящие добавки, агенты для улучшения разрядной мощности, агенты для улучшения эффективности заряда/разряда литиево-ионных батарей;

электролиты или растворы электролита для конденсаторов;

проводящие агенты для проводящих чернил.

Перечень условных обозначений:

1 - природный графитный материал;

4 - струйная мельница;

7 - генератор плазмы;

16 - углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена;

20 - шаровая мельница;

21 - генератор микроволн;

24 - среда размола;

25 - природный графитный материал;

28 - углеродный материал на основе графита, подходящий в качестве предшественника графена;

30 - дисперсия графена, полученная с применением образца 5;

31 - дисперсия графена, полученная с применением образца 1;

33 - чешуйка;

40 - лабораторный стакан;

41 - дисперсия графена;

43 - генератор микроволн;

44 - генератор ультразвуковых волн.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Графеновый композит, содержащий, по меньшей мере, углеродный материал на основе графита и/или графеноподобный графит, отслоенный от углеродного материала на основе графита, диспергированный в материале основы, где углеродный материал на основе графита представляет собой поликристаллический материал, имеющий

ромбоэдрические слои графита (3R), характеризующиеся интенсивностью пика (101) плоскости ромбоэдрического слоя графита (3R) P3, на основании результатов метода рентгеновской дифракции в соответствии с JIS R 7651:2007, и

гексагональные слои графита (2H), характеризующиеся интенсивностью пика (101) плоскости гексагонального слоя графита (2H) P4, на основании результатов метода рентгеновской дифракции в соответствии с JIS R 7651:2007,

где соотношение $P3/(P3+P4) \times 100$ между интенсивностями пиков P3 и P4 составляет 31 или более,

где графеноподобный графит включает монослой атомов углерода в виде графена и мультислои атомов углерода, число слоев которых составляет от 2 до 10, и

каждый из углеродных монослоев и каждый из углеродных мультислоев представляет собой кристалл со средним размером 100 нм или более и полученный в чешуйчатой или пластинчатой форме.

2. Литое изделие из смолы, содержащее графеновый композит по п.1.

3. Литое изделие из смолы по п.2, дополнительно содержащее компатибилизатор, диспергированный в материале основы, где материал основы представляет собой смолу.

4. Проводящие чернила, содержащие графеновый композит по п.1.

5. Проводящие чернила по п.4, отличающиеся тем, что материал основы представляет собой по меньшей мере один из растворителя и агента для обеспечения проводимости.

6. Способ получения графенового композита по п.1, включающий стадию смешивания, по меньшей мере, углеродного материала на основе графита и материала основы.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что

материал основы представляет собой смолу;

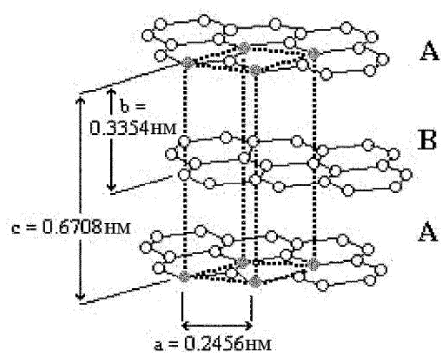
стадия смешивания включает перемешивание посредством приложения сдвиговой силы.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что добавляют компатибилизатор и перемешивают с материалом основы на стадии смешивания.

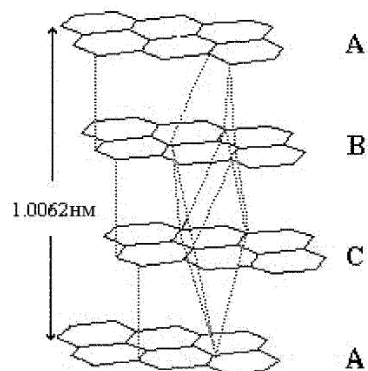
9. Способ по п.6, отличающийся тем, что графеновый композит представляет собой проводящие чернила.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что материал основы представляет собой по меньшей мере один из растворителя и агента для обеспечения проводимости.

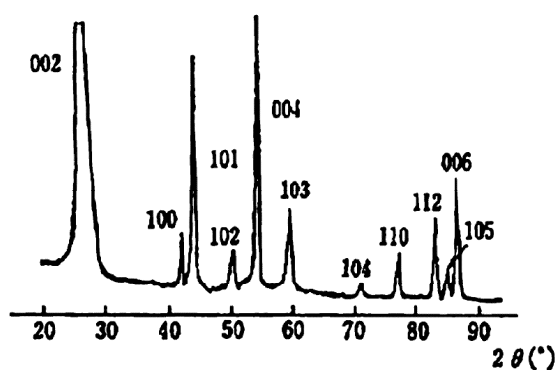
(a)



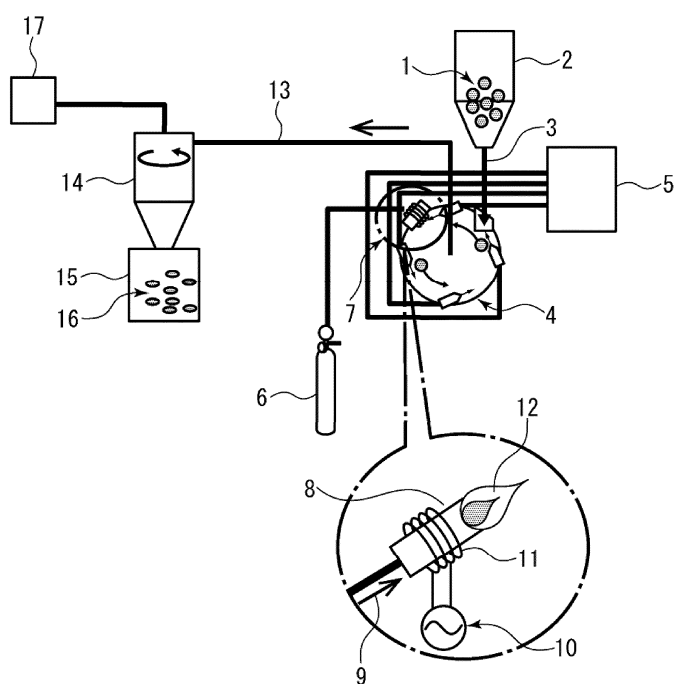
(b)



Фиг. 1

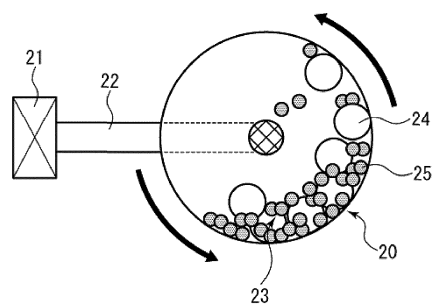


Фиг. 2

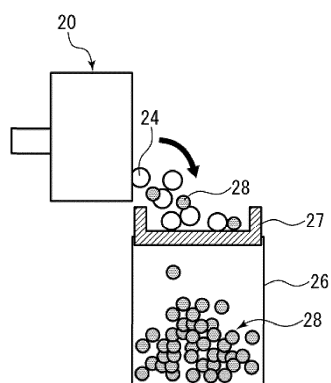


Фиг. 3

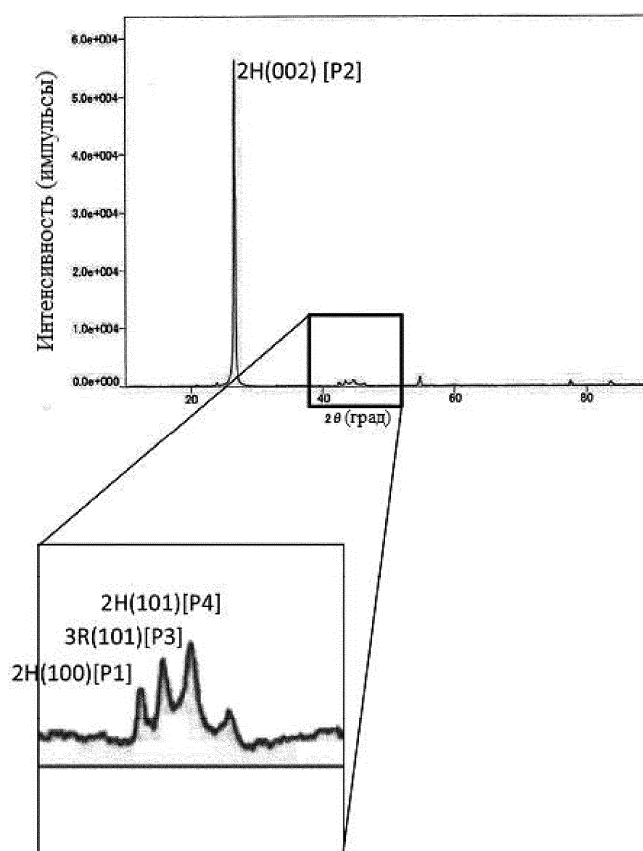
(a)



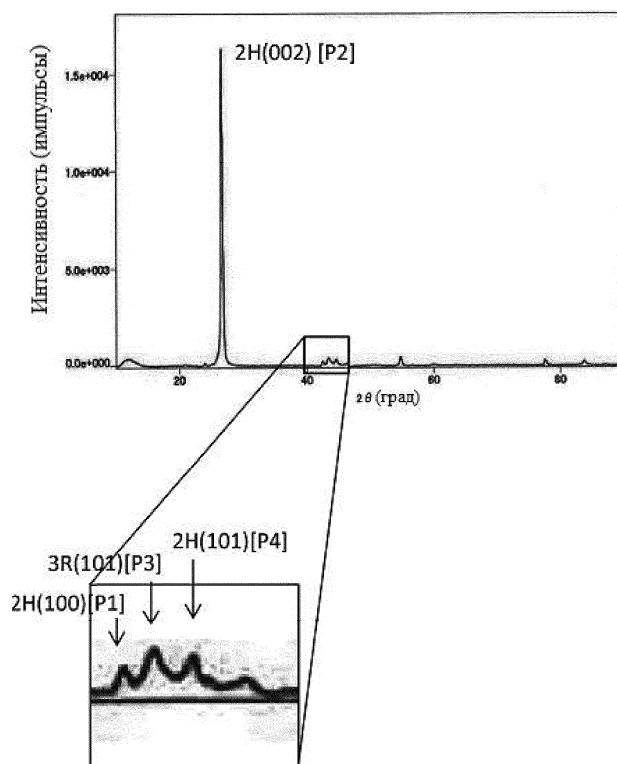
(b)



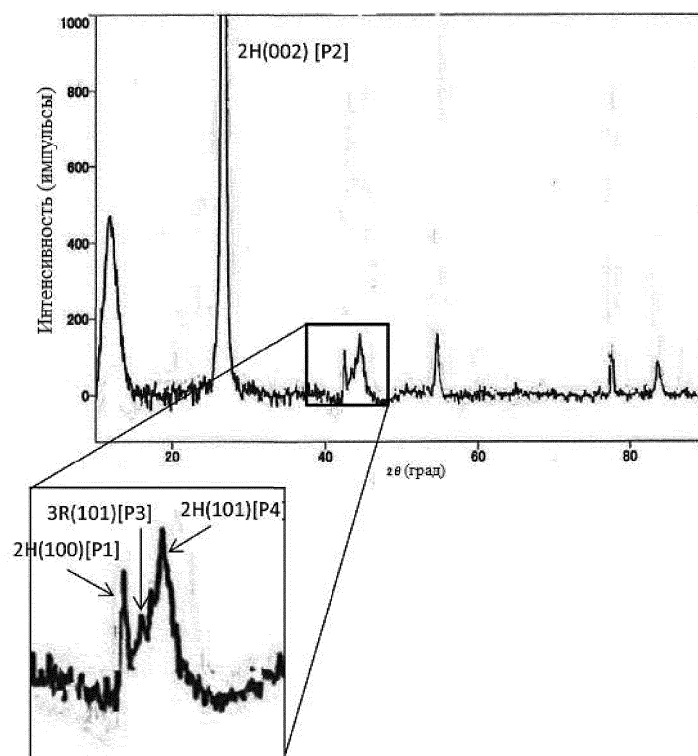
Фиг. 4



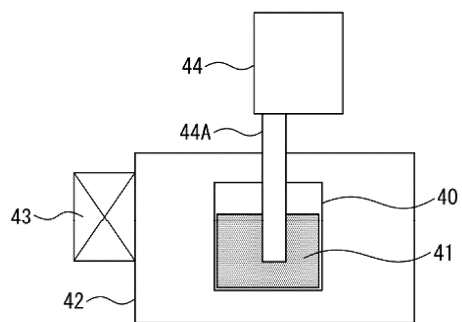
Фиг. 5



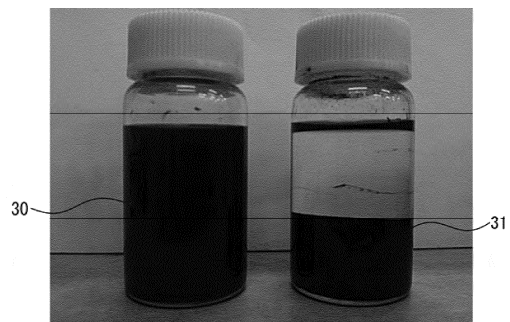
Фиг. 6



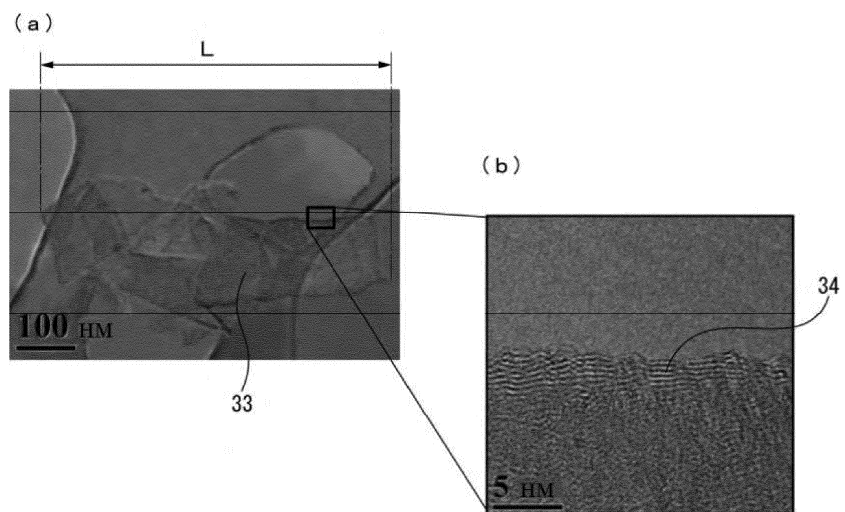
Фиг. 7



Фиг. 8

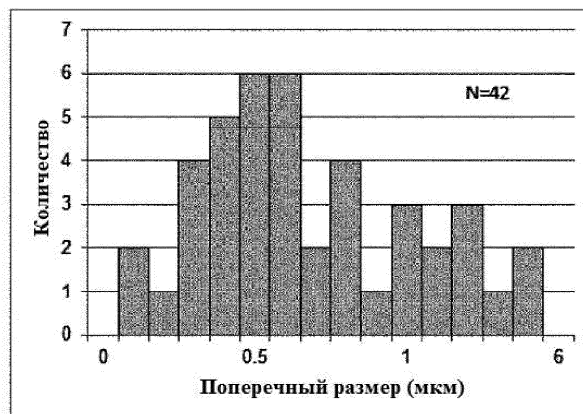


Фиг. 9

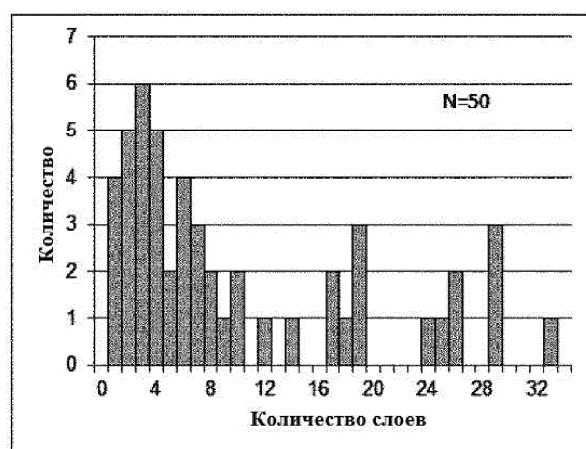


Фиг. 10

(a)

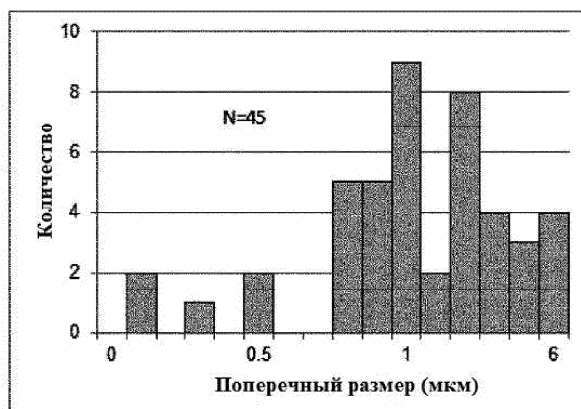


(b)

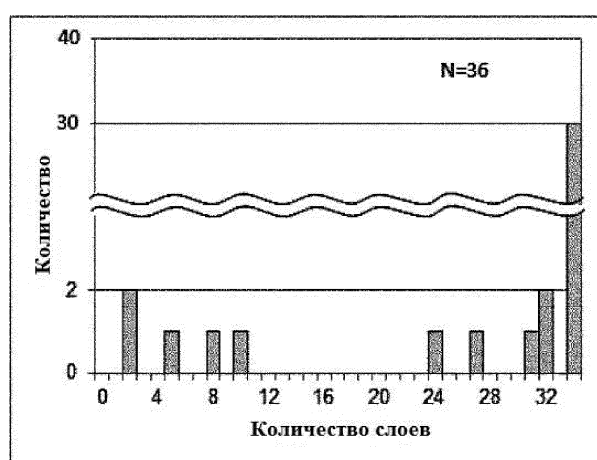


Фиг. 11

(a)



(b)

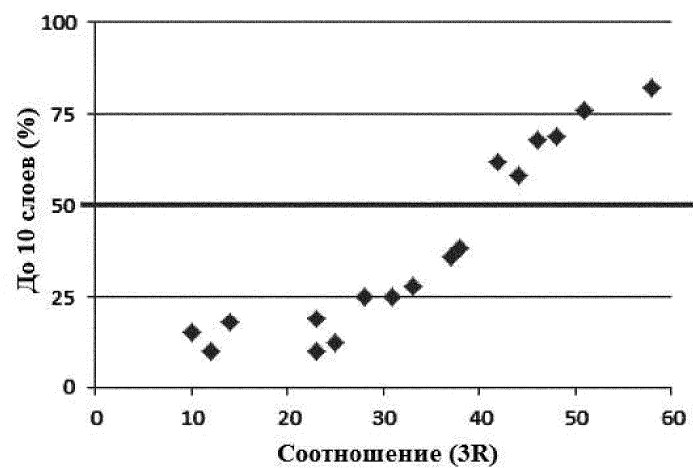


Фиг. 12

№ образца	1	2	3
Распределение количества слоев			
R3/(P3+P4)	23%	31%	38%
10 слоев или менее	10%	25%	38%
P1/P2	0.008	0.016	0.016
P1	120	342	128
P2	15000	20993	8253
P3	50	321	173
P4	160	698	282

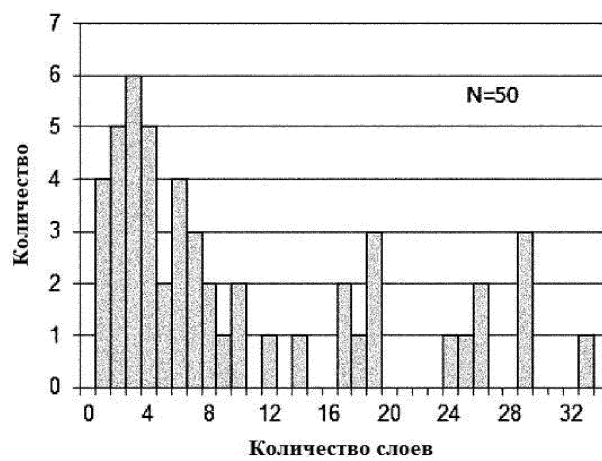
№ образца	4	5	6	7
Распределение количества слоев				
R3/(P3+P4)	42%	46%	51%	58%
10 слоев или менее	62%	68%	76%	82%
P1/P2	0.014	0.012	0.014	0.012
P1	253	162	66	151
P2	18226	13157	4675	12850
P3	320	396	170	452
P4	435	466	162	325

Фиг. 13

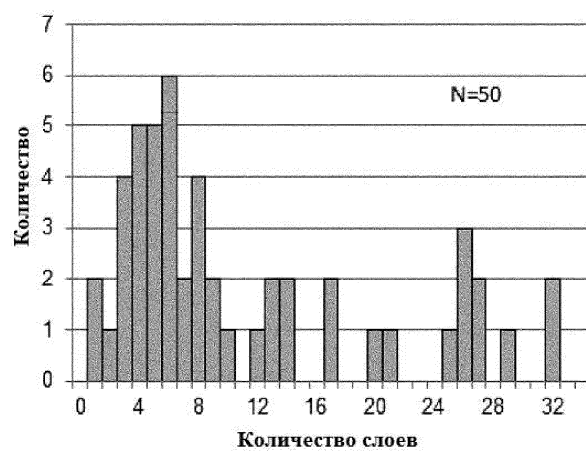


Фиг. 14

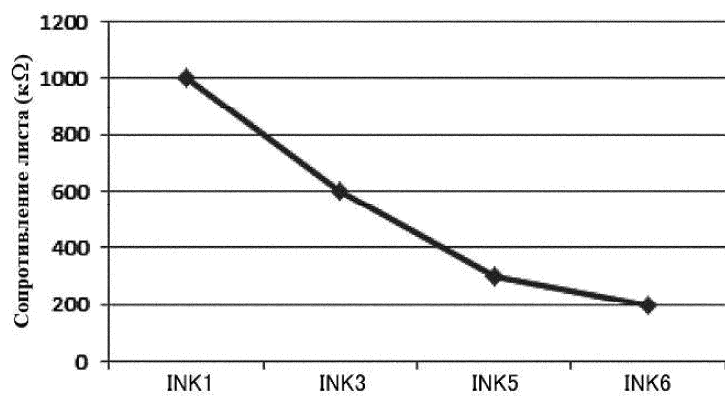
(a)



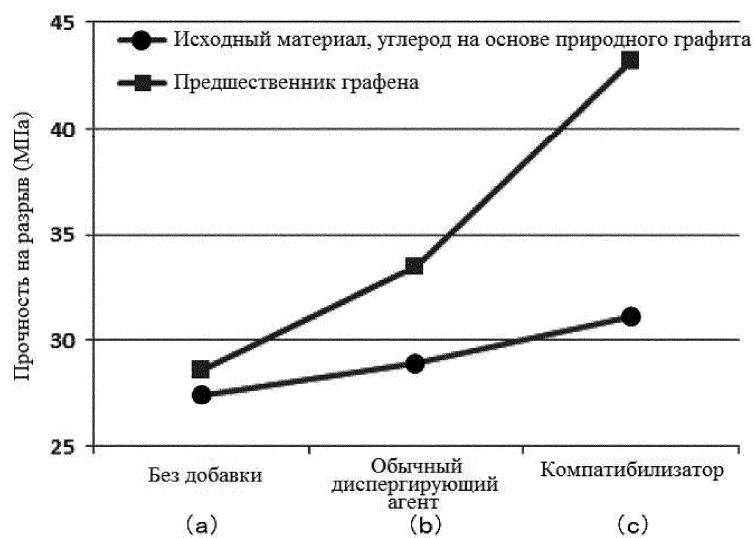
(b)



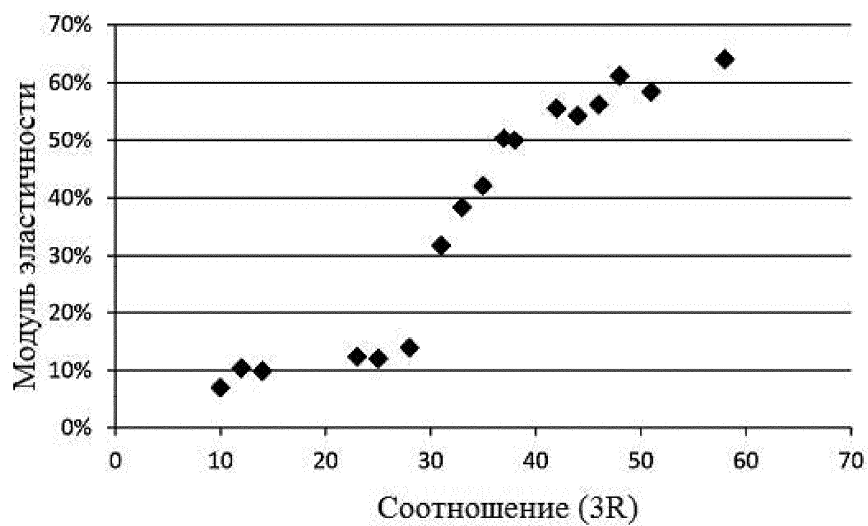
Фиг. 15



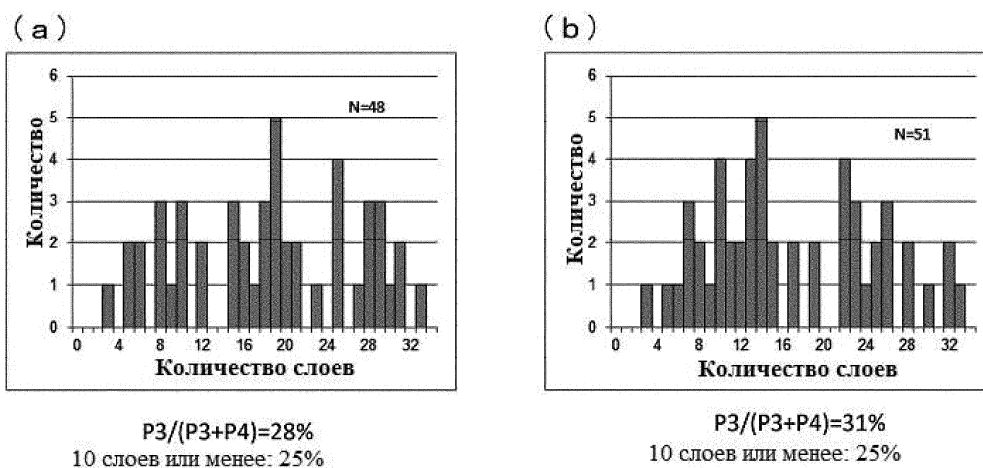
Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18



Фиг. 19

