(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 201800459 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.01.31

(22) Дата подачи заявки
2018.07.18

(51) Int. Cl. ***C01B 32/198*** (2017.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

(96) **2018/EA/0059 (BY) 2018.07.18**

(71) Заявитель:
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ" (BY)

(72) Изобретатель:
Лабунов Владимир Архипович, Табулина Людмила Васильевна (BY), Шаман Юрий Петрович (RU), Комиссаров Иван Владимирович, Русальская Тамара Георгиевна (BY), Силибин Максим Викторович, Сыса Артем Владимирович (RU)

(57) Технической задачей способа является получение оксида графена безопасными и простыми методами обработки графитового порошка, обеспечивающими низкое содержание в нем неорганических примесей и небольшой разброс хлопьев по размерам. Сущность разработанного способа состоит в использовании стадии безокислительного интеркалирования хлопьев графитового порошка до развития интенсивного окислительного процесса. Количество неокисляющих и окисляющих реагентов и последовательность их смешивания с графитовым материалом исключают самовозгорание графитовых хлопьев, обеспечивают однородное формирование в них кислородсодержащих групп и расслаивание на окисленные графеновые составляющие с небольшим разбросом по размерам. Заявляемый способ позволяет получать оксид графена с выходом 146-152% от массы исходного материала; содержание неорганических примесей в его массе не превышает 1%; из него может быть приготовлена водная суспензия с концентрацией 15-20 мг/мл, срок хранения которой составляет 4-6 месяцев. Для осуществления всех обработок в заявляемом способе применяются недорогие вещества и простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие.

201800459 A1

201800459 A1

C01B31/04; B82Y40/00; B82B3/00

Способ получения оксида графена

Изобретение относится к технологии получения оксида графена и может быть использовано для получения миниатюрных, высокочувствительных, энергосберегающих устройств, отвечающих новейшим тенденциям развития микро-наноэлектронных приборов, в частности, одноэлектронных транзисторов, прозрачных проводящих электродов, спиновых и полевых транзисторов, графеновых выпрямителей, умножителей частоты, высокочувствительных фотодетекторов, жидкокристаллических дисплеев, солнечных батарей, газовых сенсоров, оптических и электрохимических биосенсоров, суперконденсаторов.

Известен способ получения оксида графена [1], в котором этот материал использован в качестве предшественника при формировании графена. В этом способе получение оксида графена состоит из двух стадий: интеркалирование порошка графита концентрированной серной кислотой (H_2SO_4) и последующее его окисление перманганатом калия ($KMnO_4$) и перекисью водорода (H_2O_2).

К достоинствам этого способа получения оксида графена следует отнести:

1. Использование для окисления графитового порошка окисляющих реагентов, в число которых входит только одна соль, перманганат калия, что уменьшает загрязнение оксида графена металлическими примесями.
2. Способность полученного оксида графена диспергироваться в ароматических спиртах, например: в феноле, дифенилкарбиноле, бензиловом спирте, п-нитробензиловом спирте, м-бромбензиловом спирте; в алифатических спиртах, например: в метаноле, этаноле, пропаноле, изопропаноле, бутаноле, изобутаноле, трет-бутиловом спирте, амиловом спирте; а также в этиленгликоле, глицерине и их гомоэфирах; циклических спиртах, используя в качестве средства диспергирования ультразвук с удельной мощностью 0,1-1Вт/см^3 и частотой 20,4 кГц в течение 5-20 мин.

Недостатки этого способа получения оксида графена следующие:

1. Концентрированная H_2SO_4 не только интеркалирует, но, являясь сильным окисляющим реагентом [2], окисляет графитовый порошок, формируя кислородсодержащие углеродные группы не только по периметру его хлопьев, но частично в их объеме. Это способствует проникновению молекул $KMnO_4$ и атомарного кислорода, образующегося из H_2O_2, между их базовыми графеновыми плоскостями. В результате этого экзотермические процессы окисления графитового порошка, интеркалированного H_2SO_4, протекают интенсивно, и в наибольшей степени для его мелкодисперсной фракции. Вследствие этого, происходит объемное расширение и нагревание исходного массива, что сопровождается самовозгоранием хлопьев графитового порошка и взрывным его расширением. Это значительно снижает выход финишного материала и характеризует способ [1], как чрезвычайно взрыво- и пожароопасный.
2. Концентрированная H_2SO_4 не оказывает пассивирующего воздействия на металлические примеси, содержащиеся в графитовом порошке после его измельчения в шаровой мельнице, которые могут катализировать развитие процессов окисления при добавлении в систему $KMnO_4$ и H_2O_2. Это увеличивает вероятность самовозгарания графитовых хлопьев и взрывного расширения графитового порошка при формировании из него оксида графена.
3. Используемая H_2O_2 не только активизирует общий процесс окисления графитового порошка, являясь источником атомарного кислорода, но и повышает взрывоопасность системы вследствие взаимодействия с экзотермическим эффектом концентрированной H_2SO_4 с водой, содержащейся в H_2O_2, использующейся, как правило, в виде водного раствора.

4. Взрывной характер окисления графитового порошка по способу [1] уменьшает контакт его хлопьев с молекулами $KMnO_4$ и H_2O_2, что вызывает формирование финишного продукта, в составе которого содержатся неокисленные графитовые хлопья.
5. Устойчивость водных суспензий с концентрацией 0,2 мг/мл из оксида графена, полученного по способу [1], не превышает 3 дней, с идентичной концентрацией в пропаноле-2 – не более суток.

Известен способ получения оксида графена [3], в котором для полного окислительного преобразования графитового порошка в оксид графена исходный материал с размером хлопьев $\leq$ 44 мкм первоначально подвергают окислительному интеркалированию при 80 °С в смеси из концентрированной H_2SO_4, персульфульфата калия ($K_2S_2O_8$) и фосфорного ангидрида (P_2O_5), обладающей интеркалирующим и очень сильным окисляющим свойством из-за содержания в ней H_2SO_4 и $K_2S_2O_8$. Образующаяся смесь остывает до комнатной температуры, в течение 6 ч. Затем ее постепенно и очень осторожно разбавляют водой, фильтруют и промывают на фильтре до pH = 7. Продукт высушивают при комнатной температуре в атмосфере окружающего воздуха в течение 8ч. Высушенное вещество погружают в H_2SO_4 (температура смеси поддерживается 0°С). После этого, к полученной смеси постепенно добавляется $KMnO_4$ при тщательном перемешивании и охлаждении всей системы так, чтобы её температура не превышала 20°С. Затем ее перемешивают при 35 °С в течение 2 ч, и добавляют к ней небольшое количество дистиллированной воды. В течение дальнейших 15 мин реакция окисления завершается постепенным добавлением к смеси большого количества дистиллированной воды и небольшого количества 30 % - ной H_2O_2.

К достоинствам этого способа получения оксида графена следует отнести:
1. Возможность получения водной суспензии из соответствующего оксида графена с концентрацией 0,5 мг/мл, стабильной в течение года.
2. Получение хлопьев оксида графена с толщиной 1,0-1,4 нм.
3. Отсутствие в финишном продукте неокисленных графитовых хлопьев.

Недостатки этого способа получения оксида следующие:
1. Смесь концентрированной H_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ интеркалирует графитовый порошок и одновременно интенсивно его окисляет, что приводит к локальным экзотермическим изменениям температурных условий в его объеме. Это вызывает самовозгарание графитовых хлопьев и взрывное расслоение графитового порошка при последующих добавлениях к нему концентрированной H_2SO_4, а затем $KMnO_4$. Чтобы уменьшить вероятность возникновения подобных эффектов необходимо осуществлять постоянное и интенсивное перемешивание компонентов в реакционной системе, выполнять термостатирование ее до температуры 20 °С.
2. Реагент P_2O_5 характеризуется сильной дегидрирующей способностью и способен превращать H_2SO_4 в SO_3, являющимся сильным окисляющим и чрезвычайно токсичным веществом [2], что требует соблюдения особо строгих мер техники безопасности при получении оксида графена по способу [3]. Кроме этого, этот реагент способен реагировать с органическими веществами с образованием фосфорорганических соединений, что вызывает загрязнение оксида графена соединениями фосфора [4]. Содержание фосфора в финишном материале, по данным рентгеновских энергодисперсионных спектров (РЭДС), превышает 2 % по массе.
В целом, присутствие P_2O_5 в системе графитовый порошок / окисляющие реагенты, при получении оксида графена по способу [3], интенсифицирует процесс окисляющей обработки графитового порошка и увеличивает предрасположенность реакционной системы к взрывам и самовозгаранию графитовых хлопьев. Это значительно уменьшает выход образующегося оксида графена и характеризует способ [3] как взрыво- и пожароопасный.
3. Используемая последовательность введения реагентов к графитовому порошку не позволяет осуществлять пассивацию металлических примесей, появляющихся в

графитовом порошке при измельчении графита в шаровой мельнице и способных катализировать процессы окисления. Это увеличивает вероятность возникновения эффектов самовозгорания графитового материала и его взрывного расширения при окислительной обработке по способу [3].

Ближайшим аналогом заявляемого способа получения оксида графена является способ [5], в котором к сухой смеси, включающей 3 г графитового порошка (размеры хлопьев 150 мкм) и 18 г $KMnO_4$, добавляется 400 мл раствора из концентрированных серной и фосфорной кислот (H_2SO_4 / H_3PO_4) в объемном соотношении 9 : 1 (360:40 мл). К этой смеси добавляется $KMnO_4$, что приводит к увеличению температуры получаемой взвеси до 35-40 °С. Затем она нагревается до 50 °С и термостатируется с перемешиванием в течение 12 ч. После этого образующаяся смесь охлаждается до комнатной температуры и выливается в ванну с водой и льдом (общий объем 400 мл), в которую добавляется 1 мл 30 % H_2O_2. Охлаждённая смесь просеивается при помощи металлического сита (W.S.Tyler, 300 μm) и фильтруется через волокнистый полиэстеровый фильтр (Carpenter Co.). Фильтрат центрифугируется (4000 об / мин в течение 4 ч.). Отделившаяся жидкость осторожно удаляется. Затем оставшийся твёрдый материал промывается в следующей последовательности: водой (200 мл), 30 % соляной кислотой (200 мл) и дважды этанолом (по 200 мл). При каждом этапе этих обработок смесь просеивается через металлическое сито (W. S. Tyler, 300 μm) и фильтруется, используя фильтры из полиэстерового волокна (Carpenter Co.). Фильтрат центрифугируется при 4000 об / мин в течение 4 ч, остающийся осадок в жидкости, отделяется декантацией. Полученный после такой многоразовой расширенной обработки материал коагулируется в эфире, и результирующая суспензия фильтруется через мембрану (PTFE) с размером пор 0,45 μm. Полученный на фильтре твёрдый материал сушится при комнатной температуре в вакууме в течение ночи.

В способе [5] добавление жидкой кислотной смеси H_2SO_4 / H_3PO_4 к графитовому порошку, вызывает интеркалирование его хлопьев, предварительно смешанных с порошкообразным $KMnO_4$. Использованная в этом способе последовательность добавления реагентов к графитовому порошку способствует согласованному протеканию двух процессов: жидкофазного окислительного интеркалирования хлопьев графитового порошка смесью H_2SO_4 / H_3PO_4 и интенсивного окисления их графеновых плоскостей с участием в окислительном процессе $KMnO_4$, т.е. окисляющее интеркалирование устраняет стерические препятствия для развития окислительных процессов в объеме хлопьев графитового порошка. Последний процесс обеспечивает обильное формирование кислородсодержащих групп на графеновых плоскостях графитовых хлопьев. Это увеличивает их объемную плотность и способствует необратимому расслаиванию графитовых хлопьев на составляющие их графеновые окисленные слои. Интенсивность протекания этого процесса зависит от скорости образования атомарного кислорода, вследствие протекания реакций:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HMnO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O \quad (1)$$

$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O \quad (2)$$

Присутствие H_3PO_4 в системе графит / окисляющие реагенты оказывает буферирующее воздействие на окислительную способность атомарного кислорода необратимо разрушать графеновые слои в графитовом материале. Адсорбция этого реагента на наиболее дефектных участках графеновых слоев в объеме графитовых хлопьев способствует и более равномерному протеканию окислительного процесса в этом материале, что обуславливает формирование хлопьев оксида графена с узким разбросом по размерам. Кроме этого, H_3PO_4 оказывает пассивирующее воздействие на металлические примеси в графитовом порошке, образуя при взаимодействии с ними фосфатные соединения, которые не оказывают каталитического воздействия на протекание окислительных процессов.

Таким образом, использованные в способе [5] реагенты и последовательность их добавления к графитовой шелухе придают ему определенные достоинства и недостатки. В частности, достоинства этого способа следующие:

1. Получение хлопьев оксида графена с низким количеством дефектов, что важно для получения графена, отвечающего по своим характеристикам нуждам устройств наноэлектроники.
2. Получение водных суспензий из оксида графена с концентрацией 11 мг/мл, стабильных в течение 2-х месяцев.
3. Получение хлопьев оксида графена с толщиной 0,7 - 1,0 нм, т.е. состоящих из 1 – 2 графеновых слоев.
4. Получение хлопьев оксида графена с шириной 0,5 ± 0,1 мкм, т.е. с узким разбросом по размерам.
5. Процесс получения оксида графена не сопровождается выбросом токсичных газообразных веществ.

Недостатки этого способа следующие:

1. Склонность графитовых хлопьев в реагирующей смеси к самовозгаранию и взрывному расширению из-за интенсивно протекающих в ней экзотермических процессов окисления, вследствие содержания в интеркалирующем растворе большого количества H_2SO_4 – сильного окисляющего реагента. Вероятность этих эффектов увеличивает присутствие в исходном графитовом порошке аморфного углерода и мелкодисперсной графитовой шелухи, имеющей размеры меньше 50 мкм, которые из-за своей высокой поверхностной энергии и, вследствие этого, высокой адсорбционной активности к молекулам как H_3PO_4,так и H_2SO_4 уменьшают буферирующее воздействие H_3PO_4 на структуру графитовых хлопьев. Кроме того, присутствие в интеркалирующей смеси H_2SO_4, в значительном количестве, приводит к интенсивному развитию реакций (1) и (2) в объеме графитового порошка. Все это, в целом, интенсифицирует самовозгорание графитовых хлопьев и взрывное расширение их массива.
2. Используемая последовательность добавления реагентов к графитовому порошку не позволяет осуществлять пассивацию металлических примесей, появляющихся при измельчении графита в шаровой мельнице до порошкообразного состояния и способных катализировать процессы окисления хлопьев этого материала. Это увеличивает вероятность возникновения эффектов самовозгорания графитового материала и его взрывного расширения.
3. Финишный оксид графена включает ≈ 20% неокисленных графитовых хлопьев, от которых для использования оксида графена в биосенсорике и получения качественного графенового продукта для нужд наноэлектроники необходимо избавляться. Это требует проведения очистки полученного материала при помощи диспергирования в воде и последующего отделения нераспределенных в образующейся суспензии графитовых хлопьев при помощи фильтрации, либо центрифугирования, что значительно усложняет получение оксида графена, не загрязненного графитовой примесью.
4. Содержание неорганических примесей из соединений серы, фосфора и марганца в оксиде графена превышает 2 % по массе [6]. Для получения восстановленного графена из этого материала, по своим электрическим характеристикам отвечающего нуждам наноэлектроники, количество их следует уменьшать.
5. Сложность проведения процессов отделения массива из оксида графена от используемых для его получения реагентов, обусловленная применением дорогостоящих полимерных фильтров и необходимого для их функционирования коррозионностойкого оборудования.

Технической задачей заявляемого способа является получение оксида графена безопасными и простыми методами обработки графитового порошка, обеспечивающего низкое содержание неорганических примесей в финишном материале и небольшой разброс его хлопьев по размерам.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в известном способе получения оксида графена, в котором 3 г графитового порошка перемешивается с 18 г $KMnO_4$ и к полученной сухой смеси добавляется 400 мл раствора концентрированных кислот H_2SO_4 / H_3PO_4 в объемном соотношении 9 : 1, т. е 360 : 40 мл на 3 г графитового порошка или 120:13,3 мл на 1 г графитового порошка, интеркалирование и одновременно с этим интенсивное окисление графитового порошка осуществляется в течение 12 ч при температуре 50 °С с перемешиванием, после чего полученная смесь охлаждается до комнатной температуры и выливается в ванну с водой и льдом в объёме 400 мл с добавкой 1 мл 30 %-ной H_2O_2, интеркалирование графитового порошка осуществляется до воздействия на него окисляющих реагентов смешиванием его с концентрированной фосфорной кислотой, H_3PO_4 (85 %), в соотношении 8-10 мл/г, полученная взвесь перемешивается с перманганатом калия, $KMnO_4$, в массовом соотношении к графитовому порошку (4,5-5,5) : 1, после этого к смеси добавляется концентрированная серная кислота, H_2SO_4 (95 %), в соотношении к графитовому порошку 90-100 мл/г, которая инициирует окислительное воздействие $KMnO_4$ на доступную поверхность хлопьев графита.

При выборе заявляемых условий окислительной обработки, т.е. последовательности смешивания графитового порошка с H_3PO_4, $KMnO_4$, H_2SO_4, количественного соотношения этих реагентов к массе исходного графитового материала решается техническая задача безопасного, эффективного, равномерного окисления графеновых базисных слоев в хлопьях графитового порошка и получения оксида графена, хлопья которого характеризуются небольшим разбросом по размерам, а их массив не включает хлопьев неокисленного графита и характеризуется низким содержанием неорганических примесей.

Существенными признаками заявляемого технического решения является использование до развития процессов окисления хлопьев графитового порошка безокислительного буферирующего интеркалирования, которое осуществляется смешиванием материала графитового порошка с H_3PO_4 (85 %) в соотношении 8-10 мл/г, затем полученная взвесь хлопьев графитового порошка в H_3PO_4 перемешивается с $KMnO_4$ в массовом соотношении к графитовому порошку (4,5-5,5):1, после этого к ней постепенно добавляется H_2SO_4 (95 %) в соотношении к графитовому порошку 90-100 мл/г.

Сущность предлагаемого способа состоит в использовании для получения оксида графена стадии безокислительного интеркалирования структуры хлопьев графитового порошка до развития интенсивного окислительного процесса в его массиве. Количества безокислительного интеркалирующего и окисляющих реагентов и последовательность их смешивания с графитовым материалом обеспечивают развитие безопасного и равномерно распределяемого в объеме графитового порошка окислительного процесса, который вызывает формирование кислородсодержащих групп на поверхности графеновых слоев в хлопьях исходного графитового материала и их последующее неинтенсивное (не взрывное и не сопровождающееся самовозгоранием хлопьев графитового порошка) расслаивание на окисленные графеновые составляющие, характеризующиеся небольшим разбросом по размерам. Предложенное в заявляемом способе использование процессов, вызывающих структурные преобразования хлопьев графитового порошка в хлопья оксида графена, обусловлено тем, что взаимодействие между графеновыми слоями в структуре графита является слабым, так, как они объединены в трёхмерные кристаллические структуры физическими (ван-дер-ваальсовыми, дисперсионными) связями, и между ними способны проникать чужеродные атомы или молекулы, т.е интеркалировать слоистую кристаллическую структуру графита. В слоистых структурах энтальпии интеркаляции невелики, во всяком случае, меньше $\Delta H°_{обр.}$ хозяина и гостя [7]. В заявляемом способе для интеркалирования графитовых хлопьев в исходном материале используется концентрированная H_3PO_4 (85 %), не относящаяся к окисляющим реагентам. В межслойное пространство графитовых хлопьев реагент H_3PO_4 проникает не только в виде молекул, но частично и в виде ионов $H_2PO_4^-$, так как диссоциация фосфорной кислоты по

первой ступени является экзотермичной [4], и для её протекания не требуется дополнительного притока теплоты в систему графитовые хлопья / H_3PO_4. Размеры молекул фосфорной кислоты и фосфат-анионов ≈ 0,3 мкм, поэтому они способны проникнуть в межслойное пространство графита, о проникновении их в межслойное пространство указано и в сообщении [5]. Вследствие вышесказанного, H_3PO_4 интеркалирует структуру графитовых хлопьев, формируя на поверхности их базовых графеновых слоев слабый отрицательный заряд, что не позволяет этим слоям объединяться, под воздействием ван-дер-ваальсовых связей, в плотную 3-х мерную структуру. Кроме того, молекулы H_3PO_4, адсорбируясь на поверхности графеновых слоев, предохраняют (буферируют) их от сильного деструктивного воздействия атомарного кислорода, образующегося при последующем добавлении к взвеси графитового массива в H_3PO_4 таких сильных окислителей, как $KMnO_4$ и H_2SO_4, взаимодействующих с протеканием реакций (1) и (2). Адсорбируясь на поверхности аморфного углерода и хлопьев мелкодисперсной фракции графитового материала, имеющих высокую поверхностную энергию, молекулы H_3PO_4 предохраняют и всю реакционную систему от интенсивного развития в ней экзотермических процессов окисления, приводящего к самовозгоранию ее углеродного материала и взрывному расширению исходного массива. Смешивание исходного графитового массива, подвергнутого измельчению в шаровой мельнице, с H_3PO_4 обеспечивает и пассивацию попадающих в него окислов металлов, способных оказывать каталитическое воздействие на протекание окислительных процессов, вследствие образования их фосфатных соединений, не проявляющих таких свойств.

Тщательное перемешивание взвеси графитовой шелухи в H_3PO_4 с $KMnO_4$ обеспечивает также и равномерное распределение молекул $KMnO_4$ по поверхности графитовых хлопьев в его исходном массиве, что при добавлении H_2SO_4 создает условия для равномерного развития окислительного процесса в реакционной системе и проникновения атомарного кислорода в межслойное пространство графитовых хлопьев до его диспропорционирования в молекулярную форму. Термостатирование реакционной системы, формируемой в заявляемом способе, при температуре 55 ± 5 °С в течение 12 ч обуславливает постепенную десорбцию молекул H_3PO_4 и анионов $H_2PO_4^-$ с поверхности графитовой шелухи, и окисление ее графеновых слоев, что вызывает последовательное расслаивание графитовой фракции в исходном материале на окисленные графеновые составляющие. При этом происходит и постепенное окисление аморфного углерода с образованием углекислого газа, что способствует перемешиванию исходного графитового материала и препятствует локальному повышению температуры в его объеме. Это значительно уменьшает вероятность возникновения эффекта самовозгорания графитовых хлопьев в исходном массиве и его взрывного расширения, т.е. способствует безопасному получению оксида графена.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: графитовая шелуха смешиваются с концентрированной H_3PO_4 (85 %) в соотношении (8-10) мл фосфорной кислоты и 1 г графитового порошка, полученная взвесь перемешивается до равномерного состояния, затем к ней добавляется $KMnO_4$ в весовом отношении к графитовому порошку (4,5-5,5) : 1. Вся система перемешивается до однородного состояния, полученная взвесь помещается в термостат при 0 °С, и после её охлаждения до 0 °С в неё постепенно, по 20-30 мл, добавляется H_2SO_4 (95 %) в соотношении (90-100) мл серной кислоты к 1 г исходной графитовой шелухи, при этом полученная взвесь в результате протекающих в ней химических реакций нагревается до 35 ± 5 °С . Она помещается в термостат, в котором при температуре 55 ± 5 °С в течение 12 ч происходит процесс окисление графита с образованием оксида графена. Эта взвесь смешивается со 150 мл H_2O при 0 °С, в нее добавляется также 1 мл 30 %-ной H_2O_2 . Полученный оксид графена отделяется на центрифуге. Осадок соединяется с 70 мл H_2O, 35 мл соляной кислоты HCl (35 %) и 70 мл этилового спирта C_2H_5OH (96 %) для устранения оксида марганца MnO_2 и возможных

металлических примесей, в том числе и в виде фосфатных соединений. Эту взвесь промывают водой при помощи центрифуги при 8000 об/мин в течение 0,5 ч до pH = 5. Осадок, являющийся очищенным оксидом графена, высушивают при 100-120 °С до постоянного веса. Его выход равен 150-160 %.

Для определения содержания неокисленного графита в полученном оксиде графена из полученного материала готовят водную суспензию с концентрацией 0,1 мг/мл. Ее центрифугируют при скорости 4000 об/мин в течений 0,5 ч. Полученный осадок высушивают при 120 °С до постоянного веса. Он является неокисленным графитом и вследствие своих гидрофобных характеристик не диспергируется в воде с образованием суспензий. В противовес этому, оксид графена из-за своей гидрофильности образует водные суспензии с концентрацией 0,2-2,0 мг/мл, устойчивые при центрифугировании со скоростью 8000 об/мин, в течение 1 ч.

Качественные и количественные составы окисленного продукта по заявляемому способу анализировали при помощи спектров РЭДС, которые снимали в 3-х местах. При этом материал помещали на Si-подложку. Площадь анализа составляла 500 × 500 мкм. Структурные особенности полученного материала исследовали методом лазерного комбинационного рассеяния (КР-спектры) при длине волны 532 нм. Присутствие графеновой структуры выявлялили при помощи полос G и 2D, соответственно областях 1580 и 2700 $см^{-1}$ [6]. Размеры хлопьев оксида графена определяли методом лазерного динамического рассеяния их водной суспензии. Для этого готовили водные суспензии из финишного материала с концентрацией 0,03 мг/мл.

Заявляемый способ получения оксида графена, включающий интеркалирование и окисление графита, отличающийся тем, что интеркалирование графитовой шелухи осуществляется до воздействия на нее окисляющих реагентов смешиванием ее с концентрированной H_3PO_4 в определенной объемной пропорции по отношению к массе исходного графитового порошка, затем полученная взвесь перемешивается с $KMnO_4$ в определенном массовом соотношении к исходному материалу, после этого к ней постепенно добавляется концентрированная H_2SO_4 в определенном объемном соотношении к массе исходного материала, которая инициирует окислительное воздействие $KMnO_4$ на доступную поверхность графитовой шелухи, позволяет получить оксид графена безопасными и простыми обработками материала из графитового порошка.

Для очистки формируемого оксида графена от используемых реагентов в заявляемом способе не используются методы фильтрации, но только методы центрифугирования. Центрифугирование образующихся в процессе осуществляемой окислительной обработки графитового материала взвесей и суспензий проводится при 8000 об/мин в течение 0,5-1,0 ч. Это значительно упрощает процесс получения оксида графена по заявляемому способу, по сравнению с известными способами.

При заявляемых условиях предлагаемый способ позволяет получать из пиролитического графита, размолотого при помощи шаровой мельницы до фракции ≤50мкм, оксид графена с дисперсией распределения хлопьев по размерам (0,4 ± 0,1) мкм без самовозгорания хлопьев графитового порошка и взрывного расширения его исходного массива. Выход финишного продукта составляет 146-152 % (больше 100 % из-за обильного содержания в структуре графеновых хлопьев кислородосодержащих групп), он не содержит неокисленных графитовых хлопьев. Предельная концентрация водной суспензии из финишного материала равна 15-20 мг/мл, срок хранения ее составляет 4-6месяцев. Содержание неорганических примесей в оксиде графена, полученным по заявляемому способу, не превышает 1,0 % по массе: марганца – не более 0,5 %, серы – 0,3%, фосфора – 0,2 %.

Когда интеркалирование графитового порошка с размерами хлопьев ≤ 50мкм осуществляется смешиванием ее с концентрированной H_3PO_4 (85%) в соотношении к графитовому порошку меньше, чем 8 мл/г, то при последующем добавлении к этой взвеси $KMnO_4$ и H_2SO_4 (в заявляемых количественных соотношениях), наблюдается

самовозгорание графитовых хлопьев и их взрывное объемное расширение, т.е. это значительно уменьшает безопасность способа получения оксида графена. Финишный материал содержит неокисленные графитовые хлопья, что усложняет получение водных суспензий из оксида графена. Кроме того, увеличивается разброс хлопьев оксида графена по размерам (они находятся в интервале 0,6 ± 0,3 мкм), уменьшаются предельная концентрация водной суспензии финишного продукта и срок ее хранения. Все это обусловлено более слабым интеркалирующим и буферирующим воздействиями H_3PO_4 на структуру графитовых хлопьев в исходном материале.

При интеркалировании графитового порошка с размерами хлопьев ≤ 50мкм смешиванием ее с H_3PO_4 (85%) в соотношении к графитовому порошку больше, чем 10мл/г, получаемый оксид графена содержит неокисленные графитовые хлопья, содержание неорганических примесей в финишном продукте превышает 2,0 % по массе, из-за повышенного содержания в нем примесей фосфора, марганца и серы . При этом, увеличивается разброс хлопьев оксида графена по размерам . Их размер находится в интервале ≈ 0,8 ± 0,3 мкм. Кроме того, уменьшаются предельная концентрация водной суспензии финишного продукта и срок ее хранения. Таким образом, использование H_3PO_4 в соотношении выше, чем в заявляемом способе получения оксида графена, усложняет способ получения этого материала, из-за необходимости проводить более длительную очистку его от примесей, и ухудшает качество его водных суспензий, вследствие сильного буферирующего воздействия H_3PO_4 на структуру графитовых хлопьев.

Если взвесь интеркалированной фосфорной кислотой графитового порошка перемешивается с $KMnO_4$ в весовом соотношении к графитовому порошку меньше, чем 4,5:1, то это приводит к получению финишного продукта, содержащего неокисленные графитовые хлопья. При этом уменьшаются предельная концентрация водной суспензии из него и срок ее хранения. Таким образом, использование $KMnO_4$ в весовом соотношении к графитовой шелухе ниже, чем в заявляемом способе, усложняет способ получения оксида графена (из-за очистки его от примесей неокисленных графитовых хлопьев) и вызывает уменьшение значений предельной концентрации его водной суспензии и срока ее хранения, т.е. ухудшает качество его хлопьев, из-за более низкой скорости развития окислительного процесса в хлопьях графитового порошка.

При добавлении $KMnO_4$ к графитовому порошку, интеркалированному H_3PO_4, в весовом соотношении выше, чем 5,5:1 по отношению к исходному графитовому порошку, в реакционной системе происходит самовозгорание графитовых хлопьев и взрывное объемное расширение исходного массива. При этом в финишном материале содержатся неокисленные хлопья графита, содержание примесей марганца возрастает и составляет ≈1% по массе (общее содержание неорганических примесей превышает 1,5 %), уменьшаются предельная концентрация его водной суспензии и срок ее хранения. Таким образом, использование $KMnO_4$ в соотношении выше, чем предложено в заявляемом способе, уменьшает безопасность способа получения оксида графена, усложняет способ получения этого материала (из-за очистки от примесей), ухудшает качество хлопьев финишного продукта из-за того, что часть образующегося по реакциям (1) и (2) атомарного кислорода до окислительного воздействия на графит диспропорционирует в молекулярную форму, более слабую по окислительному воздействию на углеродные материалы.

Добавление H_2SO_4 к графитовому порошку в соотношении выше, чем 100 мл/г, приводит к самовозгоранию графитовых хлопьев и взрывному расширению его исходного массива. При этом в конечном продукте содержание примесей серы превышает 1 %, и он содержит неокисленные графитовые хлопья. Это также приводит к уменьшениям значений величин предельной концентрации его водной суспензии и срока ее хранения, т.е. использование H_2SO_4 выше, чем указано в заявляемом способе, усложняет процесс получения финишного продукта (из-за очистки от примесей) и ухудшает качество его

хлопьев. Это обусловлено интенсивным протеканием в реакционной системе окислительного процесса, вследствие развития реакций (1) и (2).

Добавление H_2SO_4 к графитовому порошку в соотношении ниже, чем 90 мл/г, приводит к наличию неокисленных графитовых хлопьев в финишном продукте и уменьшает значение предельной концентрации его водной суспензии и срока ее хранения, т.е. это усложняет процесс очистки оксида графена и ухудшает качество его хлопьев из-за снижения скоростей протекания реакций (1) и (2).

Пример 1

Для получения оксида графена использован пиролитический графит, измельченный при помощи шаровой мельницы до фракции ≤ 50 мкм. Для синтеза оксида графена использованы такие реагенты, как концентрированные H_3PO_4 (85 %) и H_2SO_4 (95 %), $KMnO_4$, марка "хч".

При обработке 1 г исходного графитового порошка вначале добавили 6 мл H_3PO_4. Полученную взвесь перемешали до равномерного состояния, затем к ней добавили 4,5 г $KMnO_4$ и опять перемешали до однородного состояния. После этого, полученную взвесь поместили в термостат при 0 °С и после её охлаждения до 0 °С в неё постепенно, по 20-30мл, добавили 90 мл H_2SO_4. При этом в полученной взвеси происходило самовозгорание графитовых хлопьев в порошке, сопровождающееся взрывным расширением его массива. Сохраняющийся в реакционной смеси материал смешали со 140 мл H_2O при 0 °С, в которую добавили 1 мл 30%-ной H_2O_2 . Затем его отделяли при помощи центрифуги. Осадок соединили с 70 мл H_2O, 35 мл 35 %-ной HCl и 70 мл 96 %-ной C_2H_5OH для устранения MnO_2. Затем его отмывали водой до pH = 5 при помощи центрифуги, скорость вращения ее и длительность обработки соответственно составляли 8000 об/мин и 30 мин. Полученный осадок сушили в термостате при температуре 110-120 °С до постоянного веса.

Выход финишного материала составляет из-за взрывного протекания реакций окисления графитовых хлопьев в порошке ≈ 20 %. Разброс образующихся хлопьев оксида графена по размерам находится в интервале 1,0 ± 0,5 мкм. Предельная концентрация их водной суспензии и срок ее хранения не превышают, соответственно, величин 0,1 мг/мл и нескольких дней. Кроме того, финишный материал содержит ≈ 10 % неокисленных графитовых хлопьев.

В представленном примере созданы условия окисления материала из графитовой шелухи, когда количественные соотношения использованных в окислительной обработке веществ по отношению к массе исходного материала графитовой шелухи находятся на нижнем пределе этих соотношений в заявляемом способе, за исключением количества концентрированной H_3PO_4 .. Количество ее, использованное в данном примере, в ~1,3 раза меньше, чем в заявляемом способе. В результате отсутствовало надежное буферирующее воздействие этого реагента на окисление хлопьев графитового порошка, что привело к взрывной ситуации в реакционной системе, значительно снизило выход финишного продукта и ухудшило его качество.

Пример 2

Для получения оксида графена использован пиролитический графит, измельченный при помощи шаровой мельницы до фракции ≤ 50 мкм. Для синтеза оксида графена использованы концентрированные H_3PO_4 (85 %) и H_2SO_4 (95 %) кислоты, $KMnO_4$ марк "хч".

Первоначально при обработке 1 г исходной графитовой шелухи в неё добавили 15мл концентрированной H_3PO_4. Полученную взвесь перемешали до равномерного состояния, затем к ней добавили 6 г $KMnO_4$ и опять ее перемешали до однородного состояния. После этого полученную взвесь поместили в термостат при 0 °С и после её охлаждения до 0 °С в неё постепенно, по 20-30 мл, добавляли 120 мл H_2SO_4 .Эту взвесь поместили в термостат, где ее выдерживали при температуре 55±5 °С в течение 12 ч, где и происходило окисление графитовых хлопьев. После этого взвесь с полученным оксидом графена смешали со

140мл H_2O при 0 °С, в которую добавили 1 мл 30 %-ной H_2O_2, чтобы прекратить процесс окисления. Осадок отделяли при помощи центрифуги. Затем его смешивали с 70 мл H_2O, 35 мл 35 %-ной HCl и 70 мл 96 %-ной C_2H_5OH для устранения MnO_2. Полученное вещество отмывали водой до pH=5 при помощи центрифуги. Скорость вращения центрифуги и длительность всех обработок составили соответственно 8000 об/мин и 30 мин. Полученный осадок сушили в термостате при температуре 110-120 °С до постоянного веса.

В представленном примере созданы условия окисления материала графитовой шелухи, когда количественные соотношения использованных при окислительной обработке веществ по отношению к массе исходного материала графитовой шелухи было выше предложенных в заявляемом способе. Из полученного в этом случае оксида графена можно получить водную суспензию с концентрацией ~ 15 мг/мл, срок хранения ее составляет 6 месяцев. Разброс величин хлопьев полученного оксида графена по размерам составляет 0,6 ± 0,3 мкм. В составе финишного материала содержание примеси фосфора составляет ~0,6 вес.%, марганца - ≈1,5 вес.%, серы - ≈1,0 вес.%, т.е. общее содержание неорганических примесей в финишном продукте превышает 2% по массе. Он содержит ≈4% неокисленных графитовых хлопьев. Выход финишного продукта составляет 107 % из-за неравномерного развития окислительных процессов на поверхности исходных графитовых хлопьев. Таким образом, использование реагентов при получении оксида графена выше, чем в заявленном способе, уменьшает выход финишного продукта. Он содержит больше неорганических примесей и включает в свой состав неокисленные графитовые хлопья. Все это усложняет процесс очистки оксида графена от примесей и снижает эффективность использования заявляемого способа для получения этого материала.

Пример 3

Для получения оксида графена использован пиролитический графит, измельченный при помощи шаровой мельницы до фракции ≤ 50 мкм. Для синтеза оксида графена использованы такие реагенты, как концентрированные фосфорная (85 %) и серная (95 %) кислоты, перманганат калия, марки "хч".

При обработке 1 г исходного графитового порошка к его массе первоначально добавили 5,5 г $KMnO_4$. Смесь перемешивали до однородного состояния. Полученную взвесь поместили в термостат при 0 °С и после его охлаждения до 0 °С в нее постепенно, по 20-30 мл, добавляли раствор, содержащий 10 мл H_3PO_4 и 100 мл H_2SO_4. В системе начал развиваться интенсивный процесс самовозгорания хлопьев графитового порошка, который привел к взрыву всей реакционной системы.

В представленном примере созданы условия окисления материала из графитового порошка, в которых использованы реагенты, применяющиеся в заявляемом способе. Соотношение массы использованных в окислительной обработке веществ по отношению к массе исходного материала графитового порошка попадали в пределы соотношений, соответствующих заявляемому способу, за исключением того, что в этом примере отсутствовало разделение процессов: интеркалирования и воздействия окисляющих реагентов на графитовые хлопья. В представленном примере эти процессы развивались в реакционной системе одновременно. Это привело к тому, что процесс окисления графитовой шелухи вышел из-под контроля, и произошёл взрыв всей реакционной системы.

Пример 4

Для получения оксида графена использован пиролитический графит, измельченный при помощи шаровой мельницы до фракции ≤ 50 мкм. Для синтеза оксида графена использованы такие реагенты, как H_3PO_4 (85 %), H_2SO_4 (95 %), $KMnO_4$, марки "хч".

При обработке 1 г исходного графитового порошка к его массе первоначально добавили 10 мл H_3PO_4. Полученную взвесь перемешали до равномерного состояния и добавили к ней 5,5 г $KMnO_4$. Все это перемешали до однородного состояния. После этого

полученную взвесь поместили в термостат при 0 °С, и после её охлаждения до 0 °С в неё постепенно, по 20-30 мл, добавляли 100 мл H_2SO_4. Полученная взвесь в результате протекающих в ней химических реакций нагрелась до 35 ± 5 °С. Её поместили в термостат с температурой 55 ± 5 °С, котором в течение 12 ч происходило окисление хлопьев графитового порошка. После этого взвесь с полученным оксидом графена смешали со 140мл воды при 0 °С, в которую добавили 1 мл 30 %-ной H_2O_2 (для прекращения процессов окисления углеродного материала). Осадок в полученной водной суспензии отделяли при помощи центрифуги, при скорости 8000 об/мин и длительности 30 мин. Затем его соединили с 70 мл H_2O, 35 мл 35%-ной HCl и 70 мл 96 %-ного C_2H_5OH, для устранения MnO_2 и возможных металлических фосфатных примесей. Осадок из этой суспензии отделяли при помощи центрифуги при условиях, идентичных ранее использованным. Затем его отмывали водой до pH=5 при помощи центрифуги. Полученный осадок сушили при 100-120 °С до постоянного веса. Затем снимали спектры РЭДС, КР полученного оксида графена, проводили дисперсионный анализ его разбавленной водной суспензии. Данные спектра КР совпадают со спектром КР для оксида графена, приведенного в работе [6].

В представленном примере созданы условия окисления материала из графитового порошка, когда присутствует разделение процессов интеркалирования и окисления хлопьев исходного материала, а количественные соотношения использованных реагентов по отношению к массе исходного материала соответствуют их пределам в заявляемом способе. Выход финишного материала в этом случае составляет 152%. Из него получена водная суспензию с концентрацией ~ 20 мг/мл, срок хранения ее превышает 4 месяца. Распределения хлопьев оксида графена по размерам в полученном оксиде графена составляет 0,4 ± 0,1 мкм. В составе полученного оксида графена не содержатся неокисленные графитовые хлопья, содержание неорганических примесей в нем не превышает 1% по массе: фосфора ~ 0,2 %, марганца ~ 0,4 %, серы ~ 0,4 %.

Представленные примеры иллюстрируют, что заявляемый способ получения оксида графена, в котором осуществляется предварительное безокислительное интеркалирование с буферирующим воздействием на структуру графитового материала обработкой этого материала неокисляющим реагентом и последующее воздействие на него сильных окисляющих реагентов при определенном количественном соотношении всех реагентов относительно массы исходного графитового порошка, позволяет безопасным и простым способом получать с высоким выходом оксид графена, не содержащий неокисленные графитовые хлопья, характеризующийся узким пределом распределения хлопьев оксида графена по размерам, высокими значениями предельной концентрации его водной суспензии и срока ее хранения.

Таким образом, выбором последовательности воздействия на исходный порошок графита заявляемых реагентов в интеркалирующем и окисляющем процессах, а также заявляемых соотношений используемых реагентов по отношению к массе исходного материала, решается техническая задача получения оксида графена безопасным (не сопровождающимся взрывным расширением графитового порошка и самовозгоранием его хлопьев), простым по исполнению и эффективным по выходу способом. Финишный материал обладает хорошими характеристиками по химическому составу и эксплуатационным возможностям. Все обработки материала графитовой шелухи, используемые в заявляемом способе получения оксида графена, осуществляются при помощи экологически безопасных процессов. Для проведения всех обработок в заявляемом способе используются недорогие вещества, простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие.

1. С. П. Губин, А. В. Чеглаков и др. Способ получения графена. Патент WO2012166001 A1; номер заявки PCT/RU2011/000991; заявл. 16 дек. 2011; дата приор. 21 июл. 2011; дата публ. 6 дек. 2012

2. Химическая энциклопедия. Большая Российская энциклопедия. М.1995. Т.4. С. 326, 332-334.

3. N. I. Kovtyukova, P. J. Olliver [et al.] Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polications // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. pp. 771-778.

4. Химическая энциклопедия. Большая Российская энциклопедия. М. 1995. Т.5. С.149-150, 154.

5. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin [et al.] Improved Synthesis of Graphene Oxide // ACSNANO. 2010. Vol. 4. NO. 8, pp. 4806-4814.

6. V. A. Labunov, L. V. Tabulina [et al.] Features of the Reduction of Graphene from Graphene Oxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. No. 6, pp. 1018-1023.

7. Химическая энциклопедия. Советская энциклопедия. М. 1990. Т. 2. С. 243.

ФОРМУЛА

Способ получения оксида графена

Способ получения оксида графена, включающий интеркалирование и окисление графита, **отличающийся** тем, что интеркалирование графитового порошка осуществляется до воздействия на него окисляющих реагентов смешиванием его с концентрированной фосфорной кислотой, H_3PO_4 (85 %), в соотношении 8-10 мл/г, полученная взвесь перемешивается с перманганатом калия, $KMnO_4$, в массовом соотношении к графитовому порошку (4,5-5,5) : 1, после этого к смеси добавляется концентрированная серная кислота, H_2SO_4 (95 %), в соотношении к графитовому порошку 90-100 мл/г, которая инициирует окислительное воздействие $KMnO_4$ на доступную поверхность хлопьев графита.

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки: 201800459

Дата подачи: 18/07/2018 | Дата испрашиваемого приоритета:

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

Заявитель: УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ"

☐ **Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа).**

☐ **Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)**

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: ***C01B32/198***

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА: ***C01B32/198***

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) PCT

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	A.L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J. M. Tour. ACS Nano, 2010, vol. 4, No. 4, 2059-2069	1
A	**US2012/0128570A1** (Verbeck Materials Corp., Jessup, MD (US)), 24.05.2012	1
A	W. S. Hummers, Jr, R. E. Offeman. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6), pp 1339–1339	1

☐ последующие документы указаны в продолжении графы В ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:
"A" документ, определяющий общий уровень техники
"E" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
"O" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета
"D" документ, приведенный в евразийской заявке
"T" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
"&" документ, являющийся патентом-аналогом
"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 22/05/2019

Уполномоченное лицо:

Главный эксперт
Отдела химии и медицины

С.Б. Алябьев

Телефон: +7(495)411-61-61*351