

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037801**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.24

(21) Номер заявки
201891852

(22) Дата подачи заявки
2017.02.17

(51) Int. Cl. **C25B 1/00** (2006.01)
C01B 32/184 (2017.01)
C01B 32/19 (2017.01)
C01B 32/192 (2017.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(31) **1602789.8; 1619053.0**

(32) **2016.02.17; 2016.11.11**

(33) **GB**

(43) **2019.01.31**

(86) **PCT/GB2017/050416**

(87) **WO 2017/141044 2017.08.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МЕТАЛИСИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
Меллор Йен, Даути Грег (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2010126660**
US-A1-2015291431
US-A1-2014202874
WO-A1-2015019093
WO-A1-03076690

(57) Способ получения сухого графеносодержащего (графенового) материала, включающий: электролитическое восстановление твердого оксида переходного металла до переходного металла в электролитической ячейке с использованием углеродного анода и расплавленного солевого электролита, причем электролит содержит по меньшей мере 95 мас.% хлорида кальция и 0,5-5% оксида кальция, а электролитическое восстановление осуществляют при температуре 900-1000°C. Способ отличается тем, что дополнительно содержит извлечение графенового материала из электролитической ячейки после упомянутого электролитического восстановления твердого оксида переходного металла; очистку графенового материала в одну или более стадий, выбранных из центрифугирования, намывки, отделения растворителем и межфазного разделения; сушку графенового материала с получением сухого графенового материала. Предлагается также графеносодержащий материал, получаемый способом по изобретению.

B1

037801

037801

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам получения материалов, содержащих графен, и к получаемым ими графенсодержащим материалам.

Предпосылки изобретения

Графен в его идеальной форме представляет собой двумерный лист атомарной толщины, состоящий из sp^2 -гибридизованных атомов углерода в сотовой структуре. Графит сам по себе образован из множественных слоев графена, расположенных друг на друге. Углеродные нанотрубки можно рассматривать как листы графена, свернутые в трубку. Графен имеет уникальные и интересные электронные, механические и химические свойства.

Существует много потенциальных областей применения графена, например, в качестве добавки в полимеры для улучшения механических, электрических, тепловых, барьерных свойств и огнестойкости; в электродах для топливных элементов, суперконденсаторов и литий-ионных или натрий-ионных батарей; в качестве проводящего прозрачного покрытия взамен оксида индия-олова в электронных приборах; в качестве компонента в новых электронных приборах, в которых используются особые электронные свойства графена.

В литературе по графену термин "графен" применяется также к нескольким материалам помимо идеального монослоя графена. Сюда относится "малослойный графен", типично имеющий толщину от 2 до 10 графеновых слоев. Свойства материала, в частности его электронные свойства, зависят от числа графеновых слоев, при числе слоев более 10 материал приближается по свойствам к объемному графиту. Термин "графен" применяется также к функционализированным графенам, таким как оксид графена (GO). Оксид графена представляет собой графеновый слой, который был окислен и который типично имеет содержание кислорода 30 ат.%.
Графен впервые был получен механическим расслаиванием графита с использованием липкой ленты, чтобы отделить отдельные слои. Более современные способы такого типа описаны в WO 2010/126660A. Однако с тех пор сообщалось о множестве способов получения графена. Большинство из этих способов основывается на расслаивании графита.

Например, было показано, что графит можно расслаивать, прикладывая ультразвуковую энергию, чтобы разделить графитовые слои, при нахождении в подходящем растворителе. Расслаивание можно облегчить за счет использования ионных жидкостей в качестве растворителя или введения в растворитель интеркалирующих агентов, таких как ионы лития или ионы тетрабутиламмония, или введения в растворитель таких агентов, как гуммиарабик, чтобы стабилизировать графен.

Недостатки способов расслаивания включают то, что они дают смесь материалов, диспергированных в растворе, так что требуются дальнейшие способы разделения и очистки. Кроме того, желательного выхода монослойных образцов можно достичь только при длительном приложении ультразвуковой энергии, а это означает, что поперечные размеры чешуек будут очень маленькими, что препятствует многим их применениям в электронных приборах. Графен может загрязняться интеркалирующими агентами или оксидом графена. Наконец, эти способы являются энергоемкими и медленными.

В уровне техники известно получение графена методами химического осаждения из паровой фазы. Например, в сообщавшихся методах используются метан в качестве источника углерода и медь как принимающая поверхность. Известно также о получении высококачественного графена путем эпитаксиального выращивания на поверхностях карбида кремния. Графен также получали химически путем органического синтеза. Однако все эти способы являются сложными и дорогостоящими и поэтому не подходят для массового производства графена.

Известны также электрохимические способы получения графена. Большинство этих способов основано на электрохимической интеркаляции ионных частиц в графит, что приводит к расслаиванию графита. Например, в WO 2013/132261A и WO 2015/019093 описывается образование графена путем электрохимической интеркаляции катионов в графитовый катод с расслаиванием графита. В WO 2015/121613A описывается образование графена путем электрохимической интеркаляции ионов водорода в графитовый катод с расслаиванием графита. Электролитом в том случае является расплавленная соль, такая как хлорид лития, содержащая ионы водорода, введенные добавлением водяного пара или водорода. В US 2015/291431 описывается образование графена путем электрохимической интеркаляции анионов в графитовый анод.

В WO 2007/046713A описывается образование графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода с использованием расплавленного солевого электролита и высоких плотностей тока. Этот способ влечет значительные потери энергии и получение нежелательных побочных продуктов в результате электролиза расплавленной соли. В WO 2014/191765A описывается получение графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода в электролизере с катодом, содержащим переходной металл. Предпочтительными электролитами являются ионные жидкости при температуре окружающей среды. Через электролит пропускают газообразный диоксид углерода. Производительность низка, а получающийся графен загрязнен компонентами ионной жидкости. В US 2014/202874 также описаны способы получения графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода.

В WO 2007/046713A описывается образование графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода с использованием расплавленного солевого электролита и высоких плотностей тока. Этот способ влечет значительные потери энергии и получение нежелательных побочных продуктов в результате электролиза расплавленной соли. В WO 2014/191765A описывается получение графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода в электролизере с катодом, содержащим переходной металл. Предпочтительными электролитами являются ионные жидкости при температуре окружающей среды. Через электролит пропускают газообразный диоксид углерода. Производительность низка, а получающийся графен загрязнен компонентами ионной жидкости. В US 2014/202874 также описаны способы получения графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода.

В WO 2007/046713A описывается образование графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода с использованием расплавленного солевого электролита и высоких плотностей тока. Этот способ влечет значительные потери энергии и получение нежелательных побочных продуктов в результате электролиза расплавленной соли. В WO 2014/191765A описывается получение графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода в электролизере с катодом, содержащим переходной металл. Предпочтительными электролитами являются ионные жидкости при температуре окружающей среды. Через электролит пропускают газообразный диоксид углерода. Производительность низка, а получающийся графен загрязнен компонентами ионной жидкости. В US 2014/202874 также описаны способы получения графена путем электрохимического восстановления диоксида углерода.

В WO03/076690А описываются способы прямого электрохимического восстановления твердых оксидов металлов в электрохимической ячейке с углеродным анодом и расплавленным соевым электролитом. Там раскрыто, что в этом процессе в электролит и продукт-металл высвобождается углерод, предлагается использовать проводящий по ионам кислорода сепаратор для снижения загрязнения продукта-металла углеродом.

Таким образом, существует потребность в разработке усовершенствованных способов получения графена. Такие способы должны быть подходящими для производства графена в больших масштабах, энергоэффективными, надежными, экологичными, давать высококачественный материал, обеспечивать повышенный выход материала, давать более крупные листы или материал и/или обеспечивать более легкое выделение материала.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ получения графенового материала, включающий следующие стадии: электролитическое восстановление оксида переходного металла до переходного металла в электролитической ячейке с использованием расплавленного солевого электролита и углеродного анода, с последующим извлечением сухого графенового материала из электролитической ячейки.

В другом аспекте настоящее изобретение предлагает способ получения графенового материала, включающий следующие стадии: электролитическое восстановление оксида переходного металла до переходного металла с использованием расплавленного солевого электролита и углеродного анода, причем стадия электролитического восстановления приводит к осаждению графенового материала на переходной металл; отделение графена от переходного металла и электролита; и сушка отделенного графенового материала.

Оксид переходного металла может быть смешан с другими оксидами металлов, включая другие оксиды переходных металлов или оксиды непереходных металлов. В этих вариантах осуществления предпочтительно чтобы на стадии электролитического восстановления все оксиды металлов восстанавливались до соответствующих металлов в смеси. Предпочтительно оксид переходного металла или смесь находится в виде порошка, гранулята, тела из уплотненного порошка, а наиболее предпочтительно в виде спеченного тела.

Предпочтительно оксид переходного металла содержит, состоит, по существу, из или состоит из оксида титана или оксида тантала. Наиболее предпочтительно оксид переходного металла содержит, состоит, по существу, из или состоит из оксида титана.

Предпочтительно стадия электролитического восстановления происходит в атмосфере, не содержащей добавленного водяного пара, водорода или диоксида углерода. Предпочтительно во время процесса не добавляют воду, водород или диоксид углерода. Предпочтительно стадию электролитического восстановления проводят в инертном газе (не считая каких-либо реакционноспособных газов, выделяющихся при электролизе).

Стадия разделения может быть осуществлена, например, способами, включающими диспергирование электролитически восстановленного катодного материала, содержащего переходной металл и графен, в подходящем растворителе, таком как вода. Электролитически восстановленный катодный материал можно измельчить до или во время стадии диспергирования. Графен стремится остаться в суспензии или всплывать к поверхности жидкости, что позволяет отделить его от металла. Графеновый материал можно собрать подходящими способами, такими как выпаривание растворителя, фильтрация, межфазное разделение или центрифугирование. В вариантах осуществления способ включает выделение графенового материала из межфазной области системы "водная фаза/несмешивающийся с водой органический растворитель", предпочтительно при этом несмешивающийся с водой органический растворитель содержит или состоит, по существу, из толуола.

Предпочтительно способ дополнительно включает одну или более дополнительных стадий очистки графена. Можно применять любой подходящий способ, такой как центрифугирование, отделение растворителя и межфазное разделение.

Предпочтительно стадию электролитического восстановления проводят при температуре выше 400°C, предпочтительно выше 600°C, более предпочтительно 900-1000°C.

Предпочтительно расплавленный солевой электролит содержит хлорид кальция. Более предпочтительно электролит содержит по меньшей мере 95% хлорида кальция и от 0,5 до 5% оксида кальция. Предпочтительно электролит содержит менее 10% хлорида лития, а наиболее предпочтительно он практически или совсем не содержит хлорида лития.

Расплавленный солевой электролит предпочтительно является практически свободным от ионов водорода. Предпочтительно расплавленный электролит содержит менее 400 миллионных долей (млн^{-1}) H^+ , предпочтительно менее 250 млн^{-1} H^+ , более предпочтительно менее 100 млн^{-1} H^+ .

Графеновый материал сразу после сбора может содержать примеси, такие как частицы металла, частицы оксида металла и/или частицы карбоната металла. Соответственно, способы по настоящему изобретению могут дополнительно включать обработку графена для удаления из него остаточных переходного металла, карбонатного и/или металлоксидного материалов. Такие способы могут включать промывку подходящими растворителями, центрифугирование, способы сепарации по размерам частиц, такие как

фильтрация, или любой другой способ, подходящий для очистки углерода или графена.

Графеновый материал образуется также в поверхностном слое (плавающей пленке) на электролите во время электролиза. Соответственно, в вариантах осуществления способов по настоящему изобретению графеновый материал извлекают из поверхностного слоя электролита после электролиза. Например, поверхностный слой можно снять с поверхности электролита после того, как ячейка остыла после электролиза. Этот материал поверхностного слоя предпочтительно размалывают и затем промывают водой, удаляя электролит и оставляя графеновый материал. Затем графеновый материал отделяют, например, фильтрацией, сушат, получая сухой графеновый материал. Сушку подходящим образом проводят в неокислительных условиях, например в вакууме. Возможны дополнительные стадии разделения и очистки, как описано выше.

В другом аспекте настоящее изобретение предлагает графеновый материал, получаемый или полученный способом по изобретению.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 схематически показывает электролизную ячейку для применения в способах по изобретению.

Фиг. 2 показывает эталонные спектры комбинационного рассеяния для чистого графита и чистого однослойного графена (фиг. 2a) и чистого однослойного, двухслойного и малослойного графенов (фиг. 2b).

Фиг. 3 показывает спектры комбинационного рассеяния (a) материала по изобретению (верхняя кривая) в сравнении с графитом (нижняя кривая) и (b) графенового материала по изобретению (верхняя кривая) и аморфного углерода (нижняя кривая).

Фиг. 4 показывает спектр комбинационного рассеяния другого графенового материала по изобретению.

Подробное описание изобретения

В последние годы возник большой интерес в прямом получении металлов путем восстановления твердого сырья, например твердого металлоксидного сырья. Такое восстановление можно осуществить, например, восстанавливая оксиды металлов или оксиды полуметаллов до металлов или восстанавливая смеси оксидов металлов с образованием сплавов или интерметаллидов.

Одним таким способом восстановления является процесс электролитического разложения Cambridge FFC, описанный в WO 99/64638A. В этом процессе FFC твердое соединение, например твердый оксид металла, приводят в контакт с катодом в электролитической ячейке, содержащей расплавленную или жидкую соль. Между катодом и анодом ячейки прикладывают такой потенциал, чтобы твердое соединение восстанавливалось. В процессе FFC потенциал, который восстанавливает твердое соединение, ниже, чем потенциал разложения катиона из расплавленной соли. Например, если расплавленная соль является хлоридом кальция, то катодный потенциал, при котором восстанавливается твердое соединение, ниже, чем потенциал осаждения для высаживания кальция из соли. Предлагались и другие восстановительные процессы для восстановления сырья в виде катодно подключенных твердых соединений неметаллов, такие как процесс Polar™, описанный в WO 03/076690, и процесс, описанный в WO 03/048399. Соединения неметаллов, такие как оксиды металлов, также могут быть напрямую восстановлены металлотермическими способами, например кальциотермическим способом в солевом расплаве, описанным в EP 1445350.

Обычные варианты реализации процесса FFC и других процессов электролитического восстановления типично подразумевают получение сырья в виде порошка, заготовки или гранулята, произведенного, например спеканием, из порошка твердого соединения, подлежащего восстановлению. Подходящие формы заготовок являются кольцеобразными или трубчатыми, как описано в WO 2010/146369A. Эти заготовки затем загружают в катод, например катод в виде металлической корзины. После того как некоторое число заготовок было загружено в катод, катод опускают в расплавленную соль, и заготовки могут восстанавливаться. Контакт между заготовками обеспечивает необходимый путь электрического тока для полного электрохимического восстановления оксида.

Электрохимическое восстановление типично проводят с использованием углеродного анода. При электрохимическом окислении углерода на углеродном аноде выделяется некоторое количество диоксида углерода и монооксида углерода. В других случаях электролиз проводят в инертной атмосфере, используя для электролита тщательно высушенные соли.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что эксплуатацию процесса FFC с получением металлических титана и тантала можно также проводить так, чтобы вызвать осаждение значительных количеств углерода на катоде, на поверхности электрохимически восстановленного металла. Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что этот углерод, который раньше выбрасывался с промывками из металла, содержит значительные количества графена. Не желая связывать себя какой-либо теорией, постулируем, что некоторая часть диоксида углерода и/или монооксида углерода, образовавшегося на углеродном аноде, растворяется в расплавленном солевом электролите и электролитически восстанавливается до графена на катоде. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ получения больших количеств графена при минимальных затратах как побочного продукта электролитического

восстановления металлов.

Соответственно, в первом аспекте настоящее изобретение предлагает способ получения графенового материала, включающий следующие стадии: электролитическое восстановление оксида переходного металла до переходного металла в электролитической ячейке с использованием расплавленного солевого электролита и углеродного анода, с последующим извлечением сухого графенового материала из электролитической ячейки.

Во втором аспекте изобретение предлагает способ получения графенового материала, включающий следующие стадии: электролитическое восстановление оксида переходного металла до переходного металла с использованием расплавленного солевого электролита и углеродного анода, причем стадия электролитического восстановления приводит к осаждению графенового материала на переходном металле; отделение графенового материала от переходного металла и электролита; и сушка отделенного графена.

Далее, авторы настоящего изобретения обнаружили, что переходные металлы, в частности титан, катализируют образование графена на катоде. Оксид переходного металла может быть смешан с оксидами других металлов, включая оксиды других переходных металлов или оксиды непереходных металлов. В этих вариантах осуществления предпочтительно, чтобы все оксиды металлов восстанавливались до соответствующих металлов в смеси на стадии электролитического восстановления. Таким образом, катодный материал для электролитического восстановления может содержать один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из бериллия, бора, магния, алюминия, кремния, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, германия, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, гафния, тантала, вольфрама и лантаноидов. Продукт процесса восстановления может содержать любой из этих металлов, сплав или интерметаллид, содержащий любой из этих материалов, при условии, что присутствует переходный металл. Предпочтительно по меньшей мере 50 ат.% оксидов в катоде являются оксидами переходного металла, более предпочтительно по меньшей мере 75%, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 90%.

Предпочтительно оксид переходного металла содержит, состоит, по существу, из или состоит из оксида титана или оксида тантала. Наиболее предпочтительно оксид переходного металла содержит, состоит, по существу, из или состоит из оксида титана. В вариантах осуществления оксид переходного металла может содержать оксид титана, смешанный с оксидами легирующих металлов в стехиометрических соотношениях, например, чтобы получить сплав Ti-6Al-4V. Оксидом титана в исходном материале катода подходящим образом является диоксид титана, который во время процесса восстанавливается электролитически через разные субоксиды титана до металлического титана.

Предпочтительно оксид переходного металла или смесь находятся в виде порошка, гранулята, уплотненного порошкового тела (порошковой прессовки), наиболее предпочтительно в виде уплотненного тела. Уплотненное тело может быть получено обычными способами обработки керамики, включая, но не ограничиваясь ими, экструзию, прессование и спекание. Уплотненное тело подходящим образом находится в виде способных на случайную упаковку элементов (способных образовывать неупорядоченную насадку элементов), таких как кольцеобразные элементы. Подходящие формы уплотненного тела и методы обработки керамики подробно описаны в WO 2010/146369A. Можно использовать много разных форм элемента, чтобы получить сырье, имеющее желаемое свободное пространство на 1 м³. Ряд таких форм также описан в WO 2010/146369A. Следует также иметь в виду, что оксидное сырье может альтернативно находиться в виде порошка с подходящими размерами частиц. Оксидное сырье может также быть гранулятом, обладающим контролируемым размером и составом гранул и образованным обычными способами грануляции.

Предпочтительно стадия электролитического восстановления происходит в атмосфере, не содержащей добавленного водяного пара, водорода или диоксида углерода. Другими словами, во время процесса не добавляют воду, водород или диоксид углерода. Предпочтительно стадию электролитического восстановления проводят в инертном газе (не считая каких-либо реакционноспособных газов, выделяющихся во время электролитического восстановления). Таким образом, единственным источником углерода для получения графена является углерод из анода. Предполагается, что некоторая часть этого углерода окисляется во время электролиза до диоксида углерода и/или монооксида углерода, некоторая часть которых растворяется в электролите и восстанавливается до графена на катоде.

Электролиз проводят в солевом расплаве. Термин "солевой расплав" относится к расплаву соли, имеющей температуру плавления существенно выше 100°C. Предпочтительно стадию электролитического восстановления проводят при температуре выше 400°C, предпочтительно выше 600°C, более предпочтительно 800-1000°C. Высокие температуры обеспечивают необходимую электронную проводимость в содержащем оксид переходного металла катоде, а также улучшают кинетику процесса.

Предпочтительно, солевой расплав является галогенидной солью, содержащей металл I-й группы или II-й группы, например солью хлоридом кальция. Предпочтительно электролит содержит менее 10 мас.% солей лития, а наиболее предпочтительно он практически или совсем не содержит солей лития.

Так предпочтительный для процесса восстановления электролит может содержать соль кальция. Кальций образует более стабильный оксид, чем большинство других металлов, поэтому может способствовать восстановлению любого оксида металла, который менее стоек, чем оксид кальция. В других слу-

чаях можно использовать соли, содержащие другие реакционноспособные металлы. Например, процесс восстановления согласно любому описанному здесь аспекту изобретения может осуществляться с использованием соли, содержащей литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций, барий или иттрий. Можно использовать хлориды или другие соли, в том числе смесь хлоридов или других солей.

Может быть особенно предпочтительным, чтобы солевой расплав также содержал оксид металла I-й или II-й группы, чтобы обеспечить оксид-ионную проводимость. Так, в том примере, где солевой расплав является расплавом хлорида кальция, расплав может дополнительно содержать часть оксида кальция, растворенного в этом расплаве. Предпочтительно электролит содержит по меньшей мере 95% хлорида кальция и от 0,5 до 5% оксида кальция. В этих вариантах осуществления электролиз подходящим образом проводят при температурах в диапазоне 900-1000°C.

Расплавленный солевой электролит предпочтительно является практически свободным от ионов водорода. Этого можно добиться, используя безводный материал для электролита, например проводя сушку солей перед применением. Предпочтительно расплавленный электролит содержит, в расчете на моли, менее 400 млн⁻¹ H⁺, предпочтительно менее 250 млн⁻¹ H⁺, более предпочтительно менее 100 млн⁻¹ H⁺.

Катод предпочтительно образуют, загружая частицы оксида переходного металла или уплотненные тела в держатель из инертного металла, такой как корзина, который(ая) соединен(а) с источником электрического тока. Анод выполнен из углерода, а предпочтительно он состоит, по существу, из углерода. Можно использовать любой подходящий углеродный анод. Например, это может быть углеродный анод типа, обычно применяющегося для электролитического производства алюминия. Эти аноды образованы из агрегатов обожженного губчатого нефтяного кокса или каменноугольного пекового кокса, наряду с вторично используемыми остатками или огарками углеродных анодов.

Агрегаты связывают каменноугольным пеком или сочетанием каменноугольного пека и нефтяного пека (комбинированный пек) и затем формируют и нагревают при повышенной температуре, например примерно 1100°C, с получением промышленного анода. Преимуществом предложенного способа является то, что для анода можно использовать недорогие углеродные материалы, так как получение графена не зависит от расщепления графита в аноде. В одной электролизной ячейке (электролизере) может присутствовать более чем один катод и/или более чем один анод.

Электролиз продолжают в течение времени, достаточного для достижения полного восстановления оксидов металлов в катоде. Электролиз подходящим образом проводят при плотности тока 20-200 А на 1 кг оксида в течение времени от 10 до 100 ч. Потенциал электролиза подходящим образом ниже потенциала разложения электролита (процесс FFC). Например, потенциал электролиза в хлоридкальциевом электролите может составлять примерно 2,5 В. Однако могут годиться любые указанные выше условия и способы электролитического восстановления в солевом расплаве.

В альтернативных, менее предпочтительных вариантах осуществления можно использовать более высокие напряжения, выше потенциала разложения электролита. В этих вариантах осуществления электролизом можно получать щелочной металл или щелочноземельный металл, который реагирует с оксидом переходного металла, восстанавливая этот оксид.

Способ может дополнительно включать стадию протекания солевого расплава над сырьем и/или через сырье во время электролиза. Непрерывное перемещение солевого расплава над поверхностью сырья во время реакции электролиза может повысить эффективность реакции. Свободное пространство внутри сырья может преимущественно позволять потоку солевого расплава относительно беспрепятственно проходить через сырье. Это может преимущественно предотвратить застывание каких-либо частей солевого расплава в зонах сырья и прекращение накопления реакционноспособного металла/оксида кальция. Свободное пространство может также обеспечить множественные пути течения тока через сырье. Случайная упаковка сырья может привести в результате к однородному распределению свободного пространства по объему сырья и, таким образом, может означать, что ток может равномерно течь через все сырье. Это особенно важно в промышленном процессе, чтобы гарантировать, что одинаковые реакционные условия можно предсказуемо и единообразно использовать во всех зонах сырья.

Когда электролиз завершен, катод или катоды вынимают из солевого расплава и обрабатывают, чтобы извлечь металл и графеновый материал. Обработка включает в себя подходящие стадии измельчения катодов и промывки водой и кислотами для удаления оставшегося электролита и графенового материала. Смывы, содержащие графеновый материал, затем обрабатывают, чтобы извлечь графеновый материал. Подходящие стадии извлечения графенового материала включают фильтрацию, центрифугирование и/или межфазное разделение. Межфазное разделение относится к сбору графена, который скопился на границе раздела между водой и воздухом или между водой и органическими растворителями, такими как толуол. Затем собранный графеновый материал сушат подходящим образом - при температурах ниже примерно 100°C и в вакууме или инертной атмосфере, чтобы минимизировать окисление графена.

Стадия разделения может быть осуществлена, например, способами, включающими диспергирование электролитически восстановленного катодного материала, содержащего переходной металл и графен, в подходящем растворителе, таком как вода. Электролитически восстановленный катодный материал можно измельчить до или во время стадии диспергирования. Графен стремится остаться в суспензии

или всплыть к поверхности жидкости, что позволяет отделить его от металла. Графеновый материал можно собрать подходящими способами, такими как фильтрация, снятие плавающих веществ с поверхности или центрифугирование.

Высушенный графеновый материал подходящим образом является практически свободным от водорастворимых компонентов электролита. Например, он предпочтительно содержит менее 50 мас.% таких компонентов, более предпочтительно - менее 20 мас.% таких компонентов, например менее 10 мас.% таких компонентов.

Графеновый материал сразу после сбора может содержать примеси, такие как частицы металла, частицы оксида металла и/или частицы карбоната металла. Эти примеси могут обеспечивать преимущества в некоторых областях применения графена, например в электродных материалах. Альтернативно, способы по настоящему изобретению могут дополнительно включать обработку графена для удаления из него остатков переходного металла, карбонатного и/или металлоксидного материалов. Такие способы могут включать промывку подходящими растворителями, центрифугирование, способы сепарации по размерам частиц, такие как фильтрация, или любой другой способ, подходящий для очистки углерода или графена. После стадий промывки можно провести разделение и сушку, как описано выше.

Одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что графеновый материал получен электролитическим восстановлением и, следовательно, он, как ожидается, практически не содержит оксида графена. Однако, при желании, графеновый материал можно подвергнуть обычным стадиям химического восстановления, чтобы химически восстановить любой оксид графена, который может присутствовать.

В следующем своем аспекте настоящее изобретение предлагает графеновый материал, получаемый или полученный способом по изобретению. Графеновый материал содержит графен.

В настоящей заявке термин "графен" используется для описания веществ, состоящих из от одного до примерно десяти слоев идеальной графеновой структуры одноатомной толщины, причем предпочтительно распределение числа слоев в продукте является контролируемым. Так в некоторых вариантах осуществления графен состоит из одного-пяти графеновых слоев, предпочтительно одного-четырех графеновых слоев, более предпочтительно одного-трех графеновых слоев, к примеру одного-двух графеновых слоев, например из одного слоя. Таким образом, полученный графен может иметь один, два, три, четыре, пять, шесть, семь, восемь, девять или десять слоев. При этом термин "графен" охватывает также оксид графена, химически восстановленные оксиды графена и углеродные нанотрубки и свитки, образованные из слоев графена с охарактеризованными выше толщинами.

Термин "графеновый материал" относится в настоящем документе к материалу, содержащему графен. Предпочтительно графеновый материал, полученный или получаемый согласно настоящему изобретению, является углеродистым, то есть он подходящим образом содержит по меньшей мере 50 мас.% элементарного углерода, более предпочтительно по меньшей мере 60, 75, 90 или 98 мас.% элементарного углерода (то есть углерода не в виде химического соединения). Графеновый материал, полученный в настоящем изобретении, помимо графена может дополнительно содержать и другие формы элементарного углерода, включая нанокристаллический углерод и аморфный углерод.

Долю элементарного углерода, который находится в форме графена, можно оценить с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, как более подробно поясняется в примерах ниже. Если говорить коротко, графен имеет характеристический спектр комбинационного рассеяния, который отличается от спектра графита, как показано на фиг. 2a. Спектр чистого однослойного графена имеет одиночный пик, обозначенный 2D, с рамановским сдвигом (то есть сдвигом частот комбинационного рассеяния) примерно 2700 см^{-1} . Кроме того, он имеет относительно слабый G-пик при рамановском сдвиге примерно 1600 см^{-1} . Для чистого графена отношение интенсивностей 2D-пики и G-пики составляет приблизительно 2. Напротив, графит имеет сильный G-пик и относительно слабый 2D-пик, который перекрывает 2D'-пик при чуть более высоком рамановском сдвиге, что является характерным для графита. Из фиг. 2b можно видеть, что по мере увеличения числа слоев в графене спектр комбинационного рассеяния претерпевает постепенный переход от его формы у идеального однослойного графена к его форме у чистого графита. Таким образом, по относительной интенсивности G-пики путем обращения свертки (деконволюции) или подгонкой методом наименьших квадратов пиков 2D/2D' можно оценить число слоев в графеновом компоненте графенового материала и/или отношение графена к графиту в материале.

Предпочтительно графеновый материал, полученный предложенным способом, включает по меньшей мере 0,1 мас.% графена, как определено выше, например, примерно 1%, примерно 2%, примерно 5% или примерно 10% графена. В вариантах осуществления этот материал может содержать по меньшей мере 25 мас.%, по меньшей мере 50 мас.%, по меньшей мере 60 мас.%, по меньшей мере 70 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 90 мас.%, по меньшей мере 95 мас.%, по меньшей мере 98 мас.% или по меньшей мере 99 мас.% графена.

Предпочтительно графитовые нанопластинчатые структуры имеют толщину менее 100 нм. В вариантах осуществления графитовые нанопластинчатые структуры составляют менее 90 нм в толщину, например <80 , ≤ 70 , <60 , ≤ 50 , <40 , <30 или ≤ 20 нм в толщину, предпочтительно ≤ 10 нм в толщину, а более

предпочтительно ≤ 1 нм в толщину.

Размер полученных графеновых чешуек может варьироваться от нанометров в поперечнике до миллиметров, в зависимости от желаемой морфологии. Полученные чешуйки предпочтительно составляют по меньшей мере 90 нм в длину, например по меньшей мере 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 или 5 нм, например по меньшей мере 1 нм. В вариантах осуществления полученные чешуйки составляют от 1 до 100 нм, например от 1 до 90 нм, от 1 до 80 нм, от 1 до 70 нм, от 1 до 60 нм, от 1 до 50 нм, от 1 до 40 нм, от 1 до 30 нм, от 1 до 20 нм, от 1 до 10 нм или от 1 до 5 нм в длину.

Графеновый материал, полученный или получаемый способами по настоящему изобретению, является сухим. Другими словами, он содержит менее 20 мас.% воды или органических жидких растворителей, предпочтительно менее 10 мас.%, более предпочтительно менее 5 мас.%, а наиболее предпочтительно менее 2 мас.% воды или органических жидких растворителей. Графеновый материал может также содержать случайные примеси, такие как частицы переходного металла или оксида переходного металла из электролизной ячейки, или остаточный электролит из электролизной ячейки.

Как ожидается, графеновый материал, полученный или получаемый способами по настоящему изобретению, может быть полезен в ряде приложений, для которых был бы желателен графеновый материал низкой стоимости и большого объема. Например, он может применяться как дисперсная фаза во многих самых разных композиционных материалах с полимерной или металлической матрицей. Другим примером является электродный материал в перспективных вторичных батареях, в том числе металло-воздушных и металло-серных батареях. В этих приложениях катионы металлов, такие как ионы лития или натрия, восстанавливаются во время зарядки батареи до соответствующих металлов на электроде (аноде), включающем графеновый материал. Металлы диспергируются и стабилизируются в графеновом материале до разряда батареи. Катоды этих батарей также могут содержать графеновый материал в сочетании с активным катодным материалом (таким как оксид переходного металла), чтобы улучшить механические и электрические свойства катода.

Соответственно, в еще одном аспекте настоящее изобретение предлагает литий- или натрий-ионный электрохимический аккумулятор энергии, в котором анод содержит графеновый материал согласно настоящему изобретению.

Далее неограничивающие варианты осуществления изобретения будут более подробно описаны со ссылкой на следующие примеры.

Пример 1

Приготовление материала катода

Сырье из диоксида титана для электролитического восстановления выполнено в виде множество спеченных кусочков, каждый в форме кольцеобразного тела или кольца с высотой примерно $6 \pm 0,5$ мм и наружным диаметром, составляющим примерно $6 \pm 1,0$ мм. Толщина стенок такого элемента составляет примерно $1 \pm 0,5$ мм. Масса каждого элемента, выполненного из TiO_2 , составляет примерно 0,2 г.

Соотношение размеров колец приблизительно 1:1 придает сырью свойство случайной упаковки, то есть в объеме сырья нет какого-либо дальнего порядка. Объем элементов в 1 м^3 имеет площадь поверхности приблизительно 1000 м^2 (то есть та площадь поверхности элемента, не включая любой пористости, которой могут обладать стенки элемента; то есть макроскопическая топологическая поверхность). Когда составляющие элементы сырья упакованы случайным образом, численная плотность элементов в сырье составляет примерно 3000000 на 1 м^3 , сырье имеет свободное пространство (также называемое свободным объемом или объемом пустот) примерно 75%. Свободное пространство сырья не включает пористость в материале, из которого выполнено тело каждого элемента, как описывается ниже. В данном конкретном случае элементы сырья представляют собой кольца, свободное пространство является функцией высоты, наружного диаметра и толщины стенок колец.

Сырье получают экструзией пасты диоксида титана. Пасту формируют, смешивая порошок диоксида титана со средним размером частиц (D50) 1 мкм и связующее. Пасту экструдуют и нарезают с образованием множества заготовок элементов, а затем эти заготовки спекают при приблизительно $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ в течение периода времени примерно 4 ч, чтобы удалить связующее и отвердить заготовки. Получившиеся элементы состоят из практически чистого диоксида титана, имеющего пористость примерно 40%. Таким образом, материал, из которого выполнены тело или стенки каждого элемента, имеет пористость примерно 40%.

Электролиз

Фиг. 1 - схематическая иллюстрация электролитической ячейки для восстановления сырья в соответствии со способом по изобретению. Ячейка, показанная на фиг. 1, применяется для восстановления описанного выше сырья из диоксида титана до титана с использованием процесса электролитического разложения FFC Cambridge. Ячейка 400 содержит солевую ванну 410, содержащую расплавленный хлорид кальция 420 (CaCl_2 с содержанием CaO до 11 мас.%). Углеродный анод 430 погружен в солевой расплав и подключен к источнику питания 440. С этим источником питания также соединена корзиночная катодная конструкция 450. Корзиночный катод 450 образует корзину для приема сырья.

Некоторый объем сырья засыпают в корзиночную катодную конструкцию 450 и таким образом

приводят в контакт с катодной конструкцией в ряде точек (между краями и углами сырья и поверхностью катода). После того как корзиночный катод загружен объемом сырья 460, корзину и сырье опускают в солевой расплав так, чтобы сырье или по меньшей мере часть сырья находились в контакте как с катодной конструкцией, так и с солевым расплавом.

Для электролитического восстановления сырья между анодом и катодом прикладывают напряжение, достаточное для удаления кислорода из сырья. Это напряжение поддерживают таким, что кислород удаляется из сырья, но кальций не осаждается на катоде в металлической форме. Может быть выгодным контролировать напряжение ячейки по отношению к электроду сравнения, установленному в ячейке. Однако использование электрода сравнения не является существенным.

Подходящий для осуществления электролитического восстановления многих разных сырьевых материалов солевой расплав может содержать хлорид кальция. В одном частном примере восстановления диоксида титана предпочтительным солевым расплавом является хлорид кальция, содержащий от примерно 0,3 до 0,6% растворенного оксида кальция.

Между катодным выводом и анодным выводом пропускается ток в основном посредством ионного переноса через расплав. Например, ионы O^{2-} удаляются из поддерживаемого на катодном выводе сырья за счет электролитического раскисления и переносятся к аноду. Электрохимическое окисление углеродного анода и ионы кислорода приводят в результате к выделению смеси газообразных монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода.

Электроны, транспортируемые через расплав посредством иона O^{2-} , передаются в углеродную часть элемента и в катодную титановую часть элемента, где они доступны для реакции электролитического разложения диоксида титана. Реакция электролитического разложения вызывает удаление кислорода из диоксида титана в форме иона O^{2-} .

Разделение продуктов

После полного электролитического восстановления оксида металла катододержатель, содержащий тела из восстановленного металла, удаляют из расплава, охлаждают и промывают водой, чтобы удалить электролит. Получившиеся катодные тела состоят из уплотненного металлического порошка с прилипшим к его поверхности графеновым материалом. Тела измельчают в воде и промывают водным раствором кислоты. Графеновый материал имеет более низкую плотность, чем металл, поэтому его легко выделить из смывов. Некоторую долю графенового материала улавливают в результате межфазного разделения на поверхности полиэтилена, к которой он прилипает, и сушат.

Порошок восстановленного металлического титана можно дополнительно обработать, например, методами порошковой металлургии или путем плавки элементарного титана с образованием металлической заготовки (биллета).

Анализ графенового материала

Предварительное исследование графенового материала осуществляли с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Готовили образцы, диспергируя графеновый материал в ацетоне с использованием мягкой обработки ультразвуком (37 кГц/40% мощности/30 с). Затем приблизительно 10-20 мкл дисперсий разливали по каплям на заранее очищенные подложки Si/SiO₂ площадью 0,5 см² и оставляли сушиться на 5-10 мин при 70°C. Наконец, образцы промывали в ацетоне и сушили под азотом. Спектры комбинационного рассеяния снимали на системе Renishaw inVivo, используя энергию возбуждения 532 нм (2,33 эВ) (мощность лазера 1 мВт) и 100-кратный объектив, что дает размер пятна приблизительно 1 мкм.

Спектры, представленные на фиг. 3, соответствуют трем накоплениям импульсов при времени экспозиции 10 с. Спектры графенового материала (верхние кривые) сравниваются со спектрами графита (фиг. 3(a), нижняя кривая) и аморфного углерода (фиг. 3(b), нижняя кривая). Наблюдаемые спектры графеновых материалов по данному изобретению демонстрируют острый одиночный пик при 2500-2900 см⁻¹, являющийся характерным для графена.

Дальнейшее исследование графенового материала осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Анализировали два образца. Небольшое количество каждого толкли пестиком в ступке, суспендировали в изопропанол, обрабатывали ультразвуком и накапывали на стандартную перфорированную углеродную пленку опорных решеток для ПЭМ. Их исследовали на приборе JEOL R005 TEM.

Первый образец содержал малые количества тяжелых сферических или цилиндрических частиц, часто с гранеными концами; они, вероятно, представляют собой некий металл из реакционного сосуда, в котором получали порошки. Эти частицы были окружены многослойной графитовой/графеновой оболочкой.

Были обнаружены многочисленные кусочки многослойного графена, которые, по-видимому, отпали от тяжелых частиц. Были найдены отдельные случаи частиц с углеродной оболочкой в процессе отслаивания, становившиеся свободным многослойным графеном. Можно было видеть, что оболочка мнется и сгибается, вместо того чтобы распределяться в широкие плоские слои.

Эти обнаруженные кусочки плоского графена были не крупнее чем ~20 нм в поперечнике, что не позволяет установить, были ли они многослойными по природе, используя обычный метод получения дифрактограмм с разных углов наклона. Самый большой кусочек-претендент был, вероятно, краем гра-

фенового свитка. К сожалению, он был слишком мал для дифракционного анализа под наклоном, чтобы удалось проверить, был ли это монослойный или многослойный графен. Однако в объеме слоя были видны рваные линии, которые напоминают ступеньки, обнаруживаемые, когда слои в многослойной укладке обрываются, так что есть вероятность того, что это был многослойный графен. Край свитка содержит десять полос, так что с учетом порядка величины в десять можно было определить, что это была либо пятислойная укладка, которая делает один полный оборот в свитке, или двухслойная укладка, которая свилась в два полных оборота плюс один полуоборот.

Второй образец не имел частиц металла, наблюдавшихся в первом образце. Можно было видеть тот же тип свернутых кусочков многослойной графеновой "кожицы", но чешуек с единственным слоем или с малым числом слоев было намного больше. Многие из них были складчатыми, и многослойная кожа выглядела более мятой.

Поэтому спектроскопия комбинационного рассеяния и ПЭМ подтверждают, что графеновый материал, полученный согласно настоящему изобретению, содержит графен.

Пример 2.

Дальнейшие исследования проводили, чтобы изучить способ гравитационного разделения (намывки) для концентрирования фракции графена в смывах титанового электрода. Содержавшие графитовый материал смывы титанового электрода, приготовленные так, как описано в примере 1, обрабатывали способом гравитационного разделения (намывки) следующим образом.

Для максимального проявления характерной природы образцов использовали верхнеприводной смеситель Heidolph RZR 50, работающий на 1000 об/мин, для перемешивания 5-литровой партии смывов электрода. В барабан помещали перегородку и использовали рукавный насос Masterflex 7529-10 для отбора порции образца (пробы). Из 5 л материала для испытаний отбирали пробы объемом 100 мл.

Одну 100-миллилитровую пробу помещали на микродрагу для разделения под действием силы тяжести. Угол наклона драги устанавливали так, чтобы сделать возможным приблизительно 50 мас.% разделение между пробами концентрата (высокой плотности) и хвостов (низкой плотности).

На этих пробах осуществляли дополнительную промывку для удаления примесей соли следующим образом. Пробу диспергировали в дистиллированной воде, обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, фильтровали через вакуум-фильтр, несколько раз промывали дистиллированной водой и растворителем и затем сушили в вакуумной печи при 80°C. Остаточное содержание воды и других летучих веществ в высушенном материале, определенное методом термогравиметрии до 250°C в азоте, составляло примерно 5-10 мас.%. Термогравиметрия (ТГА) на воздухе показала резкую потерю массы в примерно 61% от массы образца при 450-500°C, связанную с резким экзотермическим эффектом на кривой ДСК, соответствующую потере массы вследствие окисления углерода до газообразных CO и CO₂. Из этого можно сделать вывод, что проба содержала по меньшей мере примерно 61 мас. % элементарного углерода.

Затем пробы подвергали следующим измерениям.

Рентгеновская дифракция

Данные по дифракции собирали в режиме шагового сканирования на рентгеновском дифрактометре Rigaku RAD-2B с излучением Cu-K α с длиной волны 1,5406 Å в диапазоне 2 θ от 5 до 90° при скорости 0,02 по ширине шага.

Порошковые дифрактограммы фракций как низкой, так и высокой плотности показали наличие дифракционных пиков, характерных для различных примесей, включая металлическое железо (Fe), оксид железа (вюстит, FeO), карбид титана (TiC) и карбонат кальция (CaCO₃). Дифрактограмма практически не содержала пиков, приписываемых графиту, предполагая, что углерод в материале присутствует в аморфной форме или в других формах, которые не приводят к сильным рентгенодифракционным пикам.

Элементный анализ

Элементный анализ проводили, используя энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (EDXRF-спектрометр) фирмы Panalytical модель Epsilon. Целью этого анализа было обнаружить примеси в материале, поскольку содержание углерода невозможно было определить рентгенофлуоресцентным анализом. Анализ показал присутствие следующих элементов в значительных количествах (в порядке уменьшения измеренного содержания элемента): Ti, Ca, Al, Fe и Mn.

ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры ATR-FTIR записывали на УФ-спектрофотометре Varian Scan 50 с разрешением 2 см⁻¹. Спектры показали полосы ИК-поглощения, характерные для гидроксильных групп (предположительно от остаточной воды) и карбонатных групп (предположительно от карбоната кальция).

Спектры комбинационного рассеяния записывали на спектрометре Jobin-Yvon HR640, оборудованном ПЗС-детектором Andor Technology, работающим на длине волны возбуждения 532 и 785 нм (титан-сапфировый лазер). Спектр снимали через 30-60 с облучения лазером и 3 накоплений.

Для подгоночных расчетов выделяли каждый пик в спектральный диапазон вблизи него (1250-1450, 1500-1700 и 2500-2900 см⁻¹ для пиков D, G и 2D соответственно). Для каждого пика применяли процесс подгонки методом наименьших квадратов, чтобы минимизировать разность между данными и выбранной формой пика, начиная с простых значений по умолчанию, по возможности сходящихся к подгонке.

Подгоночное уравнение было уравнением Лоренца с вертикальным смещением: $I=y_0+H[L^2/((x-x_0)^2+L^2)]$ (где I - интенсивность, y_0 - вертикальное смещение, H - высота пика над смещением, L - полная ширина пика на полувысоте (FWHM), x_0 - волновое число пика, x - волновое число).

Для определения числа слоев в графеновой чешуйке использовали 2D-полосу. В однослойной чешуйке 2D-полосу можно было развернуть деконволюцией в одиночный и острый пик, тогда как для графитовых частиц ее можно подогнать в две полосы. На основе этой деконволюционной подгонки и с учетом значений коэффициента смешанной корреляции (R^2) было оценено, что при $R^2=0,990-0,995$ это однослойный графен (MLG), при $R^2=0,985-0,990$ - малослойный (FR), при $R^2=0,980-0,985$ - многослойный графен (FLG), а при $R^2<0,980$ это графит.

Спектр комбинационного рассеяния фракции с высокой плотностью показал присутствие графена (фиг. 4) в дополнение к аморфному углероду и графиту. Спектр комбинационного рассеяния фракции с низкой плотностью был характерным для аморфного углерода.

Пример 3.

В этом примере выделяли и исследовали углеродный материал, образовавшийся на поверхности расплавленного солевого электролита восстановительной ячейки, описанной в примере 1.

Некоторое количество углеродного материала, образовавшегося на поверхности расплавленного солевого электролита, захватывалась на и покрывала титановый катод при извлечении катода из расплава после цикла электролиза. Приблизительно 47 кг этого поверхностного углеродистого материала откололи от электрода после цикла электролиза. Образец содержал приблизительно 888 г нерастворимого материала, из которых примерно 50% было оценено как углеродистый. Сколотый материал измельчали в щековой дробилке до размера менее приблизительно 5 мм. Порцию образца в 1205,5 г отделяли для помола, используя делитель Джонса, чтобы как можно лучше представить характерную природу образца. Образец разбавляли с использованием 4822 г воды, получая взвесь с приблизительно 20 мас.% сухих веществ. Помол совершали в диаметровой мельнице, содержащей стержни 6х диаметр. Время помола составляло 10 мин, а угловая скорость - 75 об/мин. Из молотого материала отбирали пробу объемом 100 мл. Молотый материал перемешивали, используя верхнеприводной смеситель Heidolph RZR 50 на 1000 об/мин, пробу отбирали, используя шланговый насос Masterflex 7529-10, для максимального проявления характерной природы образца. Затем эти 100 мл перемешивали, используя верхнеприводной смеситель Heidolph RZR 50, в течение 60 мин на 1000 об/мин. Этот материал разделяли по 50-миллилитровым пробиркам и центрифугировали 30 мин на 3200 об/мин.

Затем получившийся материал подвергали процессу межфазного разделения в растворителе следующим образом. Сначала материал фильтровали через фильтр ZapCar®, чтобы удалить грубые примеси. Затем фильтрат смешивали с толуолом и оставляли для разделения в делительной воронке. Это дало в результате черную водную фазу, практически прозрачную толуольную фазу с небольшим количеством черного плавающего материала и черный межфазный слой. Водную фазу, межфазный слой и слой толуола разделяли и сушили под вакуумом.

Полученные таким образом фракции исследовали методом комбинационного рассеяния, как описано выше. Спектры комбинационного рассеяния показали присутствие преимущественно аморфного углерода с малым количеством или без графена в водной и толуольной фракциях. Однако межфазная фракция показала присутствие графена в дополнение к аморфному углероду.

Таким образом, этот пример продемонстрировал присутствие графена в углеродистом материале, образовавшемся наверху расплава в электролизной ячейке, а также продемонстрировал способ межфазного разделения для концентрирования графена в материале.

Пример 4.

Приготовили образец графенового материала из плавающей пленки электролита и исследовали его следующим образом на применение в качестве материала катода в литиевых вторичных батареях.

Неочищенный графеновый материал, вымытый из поверхностного слоя (плавающей пленки) электролита после электролиза, как описано в примере 3, подвергали межфазному разделению на границе раздела толуол/водная фаза, как описано в примере 3. Межфазную фракцию выделяли и сушили. Использовали 4,5 мг этого межфазного графенового материала при формировании электрода для литиевой электрохимической ячейки (литиевого химического источника тока) со следующей конструкцией:

анод - металлический литий;

электролит - 1M LiPF₆ в растворителе этиленкарбонат:диэтиленкарбонат (ЭК:ДЭК);

катод - графеновый материал: ПВДФ (90:10).

Для вышеуказанной электрохимической ячейки снимали графики гальваностатического заряда/разряда и циклирования на срок службы в диапазоне напряжений 0,01-3,0 В (относительно Li⁺/Li). Воспроизводимость исследовали на двух ячейках. Для каждой ячейки измеряли пять циклов заряда/разряда.

Результаты показали хорошую воспроизводимость и хорошую стабильность зарядной/разрядной емкости графенового материала со 2-го по 5-й циклы заряда/разряда. Измеренная начальная разрядная емкость составляла 386-502 мА·ч/г, а обратимая емкость со 2-го по 5-й циклы заряда/разряда составляла

248-256 мА·ч/г. Это разумно сопоставить с теоретической емкостью чистого однослойного графена, которая равна 744 мА·ч/г.

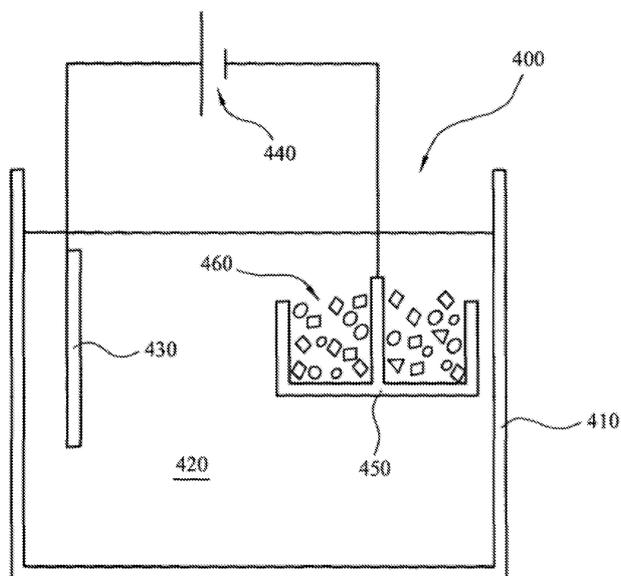
Этот пример подтверждает, что графеновые материалы, полученные в соответствии с настоящим изобретением, подходят для применения в качестве электродных материалов в батареях тех типов, где обычно используются графитовые или графеновые электроды, в частности в литий-ионных батареях и, потенциально, также в натрий-ионных батареях.

Все патентные документы, упомянутые в настоящем описании, в явном виде включены сюда по ссылке.

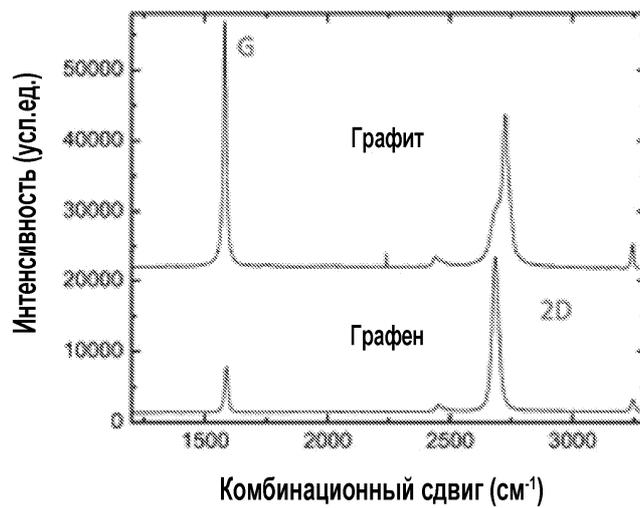
Пример выше приведен исключительно для иллюстрации. Многие другие варианты осуществления, подпадающие под объем приложенной формулы изобретения, будут очевидными квалифицированному читателю.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

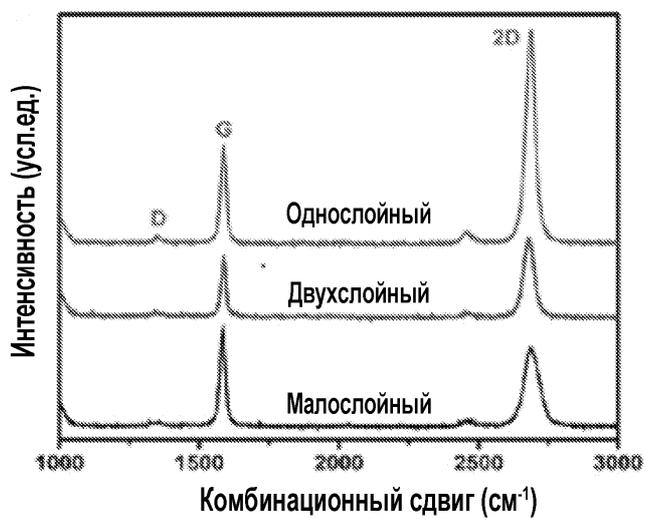
1. Способ получения сухого графенового материала, включающий электролитическое восстановление твердого оксида переходного металла до переходного металла в электролитической ячейке с использованием углеродного анода и расплавленного солевого электролита, причем электролит содержит по меньшей мере 95 мас.% хлорида кальция и 0,5-5 мас.% оксида кальция, а электролитическое восстановление осуществляют при температуре 900-1000°C, отличающийся тем, что способ дополнительно содержит извлечение графенового материала из электролитической ячейки после упомянутого электролитического восстановления твердого оксида переходного металла; очистку графенового материала в одну или более стадий, выбранных из центрифугирования, намывки, отделения растворителем и межфазного разделения; и сушку графенового материала с получением сухого графенового материала.
2. Способ по п.1, причем оксид переходного металла содержит оксид титана или оксид тантала.
3. Способ по п.2, причем оксид переходного металла содержит оксид титана или состоит, по существу, из оксида титана.
4. Способ по любому предыдущему пункту, причем стадия электролитического восстановления происходит в атмосфере, не содержащей добавленного водяного пара, водорода или диоксида углерода.
5. Способ по любому предыдущему пункту, причем способ включает выделение графенового материала из межфазной области системы водная фаза/несмешивающийся с водой органический растворитель, предпочтительно при этом несмешивающийся с водой органический растворитель содержит или состоит, по существу, из толуола.
6. Способ по любому предыдущему пункту, причем расплавленный электролит содержит менее 400 млн⁻¹ Н⁺, предпочтительно менее 250 млн⁻¹ Н⁺, более предпочтительно менее 100 млн⁻¹ Н⁺.
7. Способ по любому предыдущему пункту, причем стадия извлечения графенового материала включает диспергирование переходного металла и графенового материала в растворителе.
8. Способ по любому предыдущему пункту, причем графеновый материал извлекают из электрода из переходного металла после электролиза.
9. Способ по любому предыдущему пункту, причем графеновый материал извлекают из поверхностного слоя электролита после электролиза.
10. Графеновый материал, полученный способом по любому предыдущему пункту.
11. Вторичная батарея, содержащая анод и катод, причем анод или катод содержит графеновый материал по п.10.



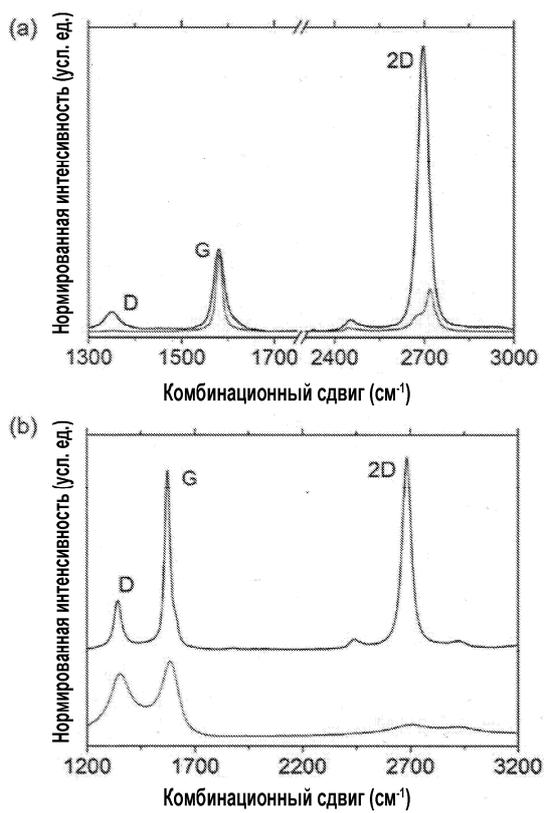
Фиг. 1



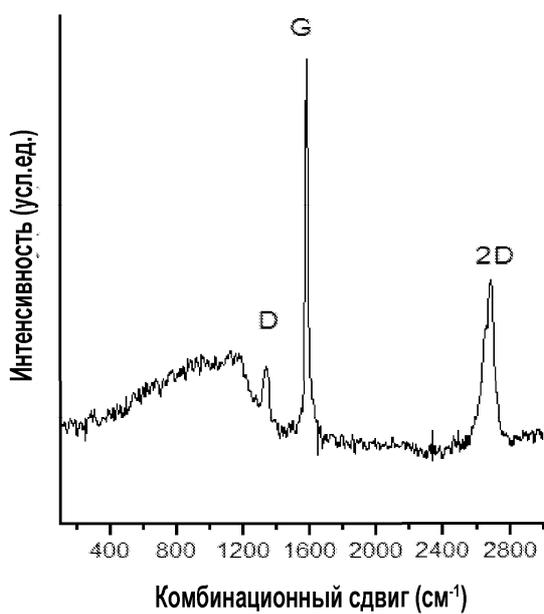
Фиг. 2а



Фиг. 2b



Фиг. 3



Фиг. 4

