

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202193079** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.11

(22) Дата подачи заявки
2019.05.10

(51) Int. Cl. **C01B 32/19** (2017.01)
B01F 5/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
G21C 1/00 (2018.01)

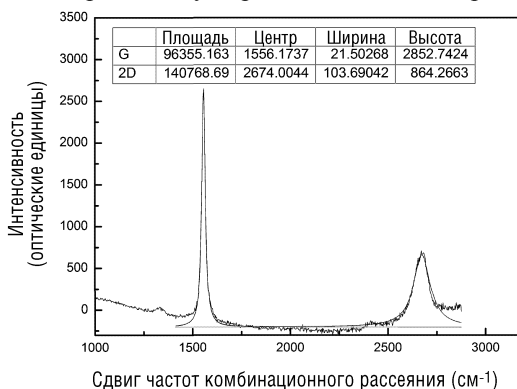
(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ГРАФЕНА

(86) **PCT/EP2019/062101**
(87) **WO 2020/228931 2020.11.19**
(71) Заявитель:
ГРЭФЕН СТАР ЛТД (GB)

(72) Изобретатель:
**Старкова Марина Евгеньевна,
Алексеев Сергей (GB)**

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

(57) Изобретением обеспечивается способ производства графена, при этом способ включает стадии, на которых (a) составляют смесь графит/вода и (b) вводят смесь графит/вода в кавитационный реактор с использованием по меньшей мере двух смещенных сопел; кавитационный реактор, используемый в данном способе, при этом в кавитационном реакторе имеется кавитационная камера, причем кавитационная камера снабжена по меньшей мере двумя смещенными впускными соплами, направленными к центру кавитационной камеры, и по меньшей мере одним выпускным; и графен, характеризующийся содержанием углерода по меньшей мере около 98 вес.%.
202193079 A1



A1

202193079

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ГРАФЕНА

Настоящее изобретение относится к усовершенствованной форме графена и способу производства графена с использованием кавитации.

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом с sp^2 -гибридизацией, соединенных в гексагональную двумерную решетку. Она может быть представлена как одна плоскость графита, отделенная от объемного кристалла. Графен обладает высокой механической жесткостью и высокой теплопроводностью. Благодаря высокой подвижности носителей заряда (максимальная подвижность электронов из известных материалов), он является многообещающим материалом в различных вариантах применения, в частности, в качестве основы для нанoeлектроники будущего и возможной замены кремния в интегральных микросхемах.

Графен также обладает важными для практического применения свойствами, такими как химическая стойкость, исключительная прочность и эластичность, непроницаемость для газов и почти полная оптическая прозрачность.

Коммерческий интерес к графену обусловлен его электронными свойствами: тем, что он является баллистическим (не рассеивающим), и его электронным транспортом, на параметры которого слабо влияет подложка и окружающая среда. Благодаря зонной структуре графена возможно существование электронов и дырок с нулевой эффективной массой, которые являются квазирелятивистскими, т.е. проявляют поведение, описываемое уравнением Дирака. Графен проявляет аномальный квантовый эффект Холла, наблюдаемый даже при комнатной температуре. Исследования показали, что графен является перспективным материалом также для спинтроники.

Свойства графена могут изменяться под влиянием химической модификации. Наиболее реакционноспособными являются края фрагментов графена. Может быть достигнута полная или частичная функционализация всего фрагмента. Например, графен можно гидрогенизировать до графана.

Графен является инертным по отношению к кислотам и щелочам при комнатной температуре благодаря сильным ковалентным углеродным связям. Однако присутствие определенных химических соединений в атмосфере может приводить к легированию графена, что нашло применение в датчиках с наивысшей чувствительностью обнаружения отдельных молекул.

В настоящее время имеется несколько путей крупномасштабного производства графеновых материалов:

а. Получение оксида графена путем окисления природного графита концентрированными кислотами. Недостатками этого способа являются опасность для окружающей среды и высокая степень загрязнения получаемого графена кислотами. Кроме того, графеновые пластины, получаемые этим способом, имеют большое

количество дефектов.

б. Получение графена путем интеркаляции графита различными кислотами с последующим термическим ударом. Недостатками этого способа являются высокая степень химического загрязнения получаемого графена, большое количество дефектов в графеновых пластинах и тепловая деформация.

с. Получение графена путем механического расслаивания графита в растворителях или воде с добавлением поверхностно-активных соединений. Недостаток этого способа заключается в том, что воздействие на исходный графит проявляется и как разделение графеновых пластин, и как простое размалывание графита до размеров меньше микрона. В результате получают смесь графеновых пластин и аморфного углерода, трудно поддающуюся разделению. Кроме этого, графен загрязнен используемыми растворителями или поверхностно-активными веществами.

д. Способ производства графена с использованием низкотемпературной плазмы. Главным недостатком этого способа является большое количество дефектов в получаемом графене и деформация графеновых пластин.

Были предприняты попытки решения этих проблем.

В соответствии с изобретением, предлагается графен, характеризующийся содержанием углерода, по меньшей мере, 98% вес.

В соответствии с изобретением, также предлагается способ производства графена, при этом, способ включает стадии, на которых:

а. составляют смесь графит/вода; и

б. вводят смесь графит/вода в кавитационный реактор с использованием, по меньшей мере, двух смещенных сопел.

В соответствии с изобретением, также предлагается кавитационный реактор, используемый в способе настоящего изобретения, при этом в кавитационном реакторе имеется кавитационная камера, причем кавитационная камера снабжена, по меньшей мере, двумя смещенными впускными соплами, направленными к центру кавитационной камеры, и по меньшей мере, одним выпуском.

Неожиданно было обнаружено, что способ настоящего изобретения позволяет устранить, по существу, все недостатки описанных выше способов производства графена:

а. Нет необходимости в использовании химикатов или добавок, что делает процесс щадящим для окружающей среды и одностадийным.

б. Способ настоящего изобретения не предусматривает никакого нагревания, то есть, способ настоящего изобретения может быть осуществлен при низкой температуре, например, 50 градусов Цельсия. Благодаря этому исключается любая деформация получаемых графеновых пластин.

с. Благодаря использованию впускных сопел создается тангенциальный эффект, что означает отсутствие смещения плоскости графена. Благодаря этому, по существу, исключается механическое размалывание графита до размеров менее микрона и превращение его в отходы.

d. Отсутствие каких-либо химических веществ позволяет получить графеновые пластины без краевых дефектов и с высокой степенью чистоты углерода при содержании до 99,8%.

Другими преимуществами изобретения является то, что ни ультразвук, ни механическая обработка не используются для запуска процесса кавитации в смеси. Принцип изобретения основан на гидродинамическом взаимодействии двух потоков смеси с параметрами, которые позволяют проводить обработку путем кавитации при высокой плотности энергии и низких частотах. Способ применим ко многим технологическим процессам, однако, целью авторов настоящего изобретения была разработка рентабельного и высокоэффективного способа производства графеновых пластин. С этой целью был разработан новый реактор, в котором происходит мощное тангенциальное воздействие упругой среды (это может быть вода, кремнийорганическое масло, смолы и различные растворители) на исходный графит. Тангенциальное воздействие на графит приводит к соскальзыванию графеновых пластин с графита. Соскальзывание происходит легче, чем отделение графеновой пластины, что объясняется электродинамической природой взаимосвязи графеновых пластин в графите. Дополнительным преимуществом изобретения является то, что способ обеспечивает почти 100% превращение исходного графита в графеновые пластины.

В некоторых вариантах осуществления изобретения графен характеризуется электропроводностью от 5000 См/м до 85000 См/м, например, от 16000 См/м или от 17000 См/м до 85000 См/м, например, от 20000 См/м до 85000 См/м, например, около 80000 См/м.

В некоторых вариантах осуществления изобретения графен может иметь толщину до 2 нм, например, от 0,5 нм до 2 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина графена может быть определена методом микроскопии атомных сил и/или спектроскопии рамановского рассеяния.

В некоторых вариантах осуществления изобретения графен может иметь боковой размер до 20 мкм, например, от 1 до 20 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен включает пластины, характеризующиеся средним диаметром, который определяется их боковым размером. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен может иметь удельную площадь поверхности (specific surface area, SSA) около 180 м²/г, например, от 100 до 300 м²/г. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен характеризуется отношением бокового размера к толщине до 10000.

Одним из параметров, определяющих качество графеновых пластин, является электропроводность. Это величина, обратная удельному сопротивлению. Графеновые пластины характеризуются анизотропной электропроводностью: электропроводность вдоль пластин на несколько порядков выше, чем электропроводность поперек пластин. Существенное влияние на электропроводность оказывает присутствие дефектов пластин и отношение бокового размера пластин к толщине. Чем выше отношение бокового размера графеновой пластины к толщине, тем выше электропроводность. Электропроводность

графена измеряют путем сжатия порошка графена между медными цилиндрическими проводниками. Сжатый порошкообразный графен может быть представлен как система проводников с анизотропной электропроводностью. Важным параметром этой системы является количество и качество резистивных контактов между графеновыми пластинами, то есть, чем больше таких контактов, тем выше общее удельное сопротивление и, следовательно, ниже электропроводность. Если в этой системе графеновые пластины имеют дефекты или примеси, сопротивление между пластинами будет намного выше. Следовательно, показателем высокой электропроводности графенового порошка является сочетание чистоты и отсутствия дефектов в графеновых пластинах.

В некоторых вариантах осуществления изобретения число слоев в графене может составлять от 1 до 10. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен может характеризоваться высокой степенью чистоты углерода, присутствующего в количестве, по меньшей мере, 98% вес. или 99% вес., в частности, 99,5% вес. или 99,7% вес. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен может не иметь краевых или структурных дефектов, что определяют по рамановскому спектру. В некоторых вариантах осуществления изобретения графен характеризуется электропроводностью от 5000 См/м, например, от 16000 См/м до 85000 См/м. Неожиданно было обнаружено, что графен, соответствующий изобретению, имеет высокую электропроводность до 85000 См/м. В природном графите эта величина составляет 16000 См/м, тогда как в восстановленном оксиде графена (reduced graphene oxide, RGO) эта величина не превышает 40000 См/м.

В некоторых вариантах осуществления изобретения введение смеси графит/вода является пульсирующим с частотой 10-200 Гц, например, 100 Гц на стадии (b) способа настоящего изобретения. Преимуществом пульсирующего введения смеси является то, что интенсифицируется взаимодействие между потоками смеси графит/вода, вводимыми через смещенные сопла, и усиливается эффект кавитации. Считается, что пульсация смеси графит/вода создает поле кавитации низкой частоты, которое способствует разделению графита на графеновые листы. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадию (b) способа настоящего изобретения проводят при температуре, не превышающей 60°C, например, не более 50°C, например, при комнатной температуре, такой как температура от 10 до 30°C или около 25°C.

В некоторых вариантах осуществления изобретения смесь графит/вода может характеризоваться весовым отношением от 5:95 до 50:50, например, от 10:90 до 40:60, например, около 10:90. В некоторых вариантах осуществления изобретения способ настоящего изобретения может включать дополнительную стадию (c) сушки полученной графеновой пасты. В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия (c) может включать сушку графеновой пасты с использованием микрофильтрации.

В некоторых вариантах осуществления изобретения стадия (b) способа настоящего изобретения включает введение встречных потоков смеси вода/графит с использованием, по меньшей мере, двух сопел, при этом, встречные потоки имеют, по существу, одинаковую скорость и, по существу, одинаковое давление. Считается, что при

взаимодействии встречных потоков смеси, вдоль плоскости частиц графита происходит тангенциальное взаимодействие на большой скорости, до 500 м/с. Также считается, что это взаимодействие сопровождается возникновением кавитационного поля с большой плотностью энергии, в результате чего вода переходит в двухфазное состояние с низкой величиной трения водных фаз. В этом случае пластины графена не отрываются от графита, а соскальзывают с него. Таким образом, происходит полная стратификация исходного графита. Внешне процесс кавитации выглядит как пузырьковое кипение жидкости. И хотя сама жидкость не нагревается, она приобретает свойства кипящей жидкости. Такая жидкость (в частности, вода) хорошо растворяет соли и полностью разлагает минеральные вещества, не нарушая их естественную структуру. Такое изменение свойств жидкости вызвано физическим и химическим изменением ее структуры (образование гомогенной двухфазной среды), инициируемым кавитацией, когда вода переходит в, так называемое, термодинамически неравновесное состояние.

Без связи с какой-либо конкретной научной теорией полагают, что в условиях кавитации жидкая смесь вода/графит приобретает новые свойства: когда давление падает до уровня давления насыщенных паров, начинается образование паровых и газовых пустот (падение давления также приводит к высвобождению газа, ранее растворенного в жидкости); пустоты исчезают так же быстро, как образуются. Когда пузырьки разрушаются, выделяется значительная энергия. Экспериментально было обнаружено, что разрушение пузырьков пара создает интенсивные кумулятивные струи (со скоростью от 300 до 500 м/с), которые, при соударении, вызывают высокочастотный колебательный процесс, результатом которого являются резкие точечные скачки давления и температуры (до 4000 МПа и 1000°C, соответственно).

Атомная плоскость графита фактически является трехслойной: плоская атомная структура расположена между двумя слоями валентных электронов. Эффективный электрический заряд в валентной связи «протон-электрон» непостоянен по времени и равен нулю: он претерпевает колебания в диапазоне от $-e$ до $+e$ (e означает элементарный электрический заряд) и с частотой, распределение которой при термическом равновесии соответствует равновесному спектру. В результате, распределение электрических зарядов в углеродном атомном слое не статичное: происходят колебания эффективного заряда в самой атомной структуре и в свободных валентных связях, перпендикулярных ей. Без связи с какой-либо конкретной научной теорией полагают, что модель электродинамического сохранения атомных слоев в графите элегантно объясняет возможность простого соскальзывания этих слоев друг относительно друга, что позволяет полностью преобразовать графит в графен. Дело в том, что для такого электродинамического соскальзывания не требуется разрыв химических связей.

В некоторых вариантах осуществления изобретения кавитационный реактор может включать одну или несколько отражающих поверхностей, способствующих образованию кавитационного поля. Например, кавитационный реактор может иметь кубическую форму и до четырех отражающих поверхностей, каждая из которых расположена так, что

закрывает один угол реактора.

Далее изобретение поясняется со ссылкой на следующие фигуры прилагаемых чертежей, которые не подразумевают ограничения объема заявленного изобретения:

На фиг. 1 представлен схематичный вид в поперечном сечении кавитационного реактора, соответствующего изобретению;

На фиг. 2 представлен спектр ик-спектроскопии с преобразованием Фурье (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) графена, соответствующего изобретению;

На фиг. 3 представлен рамановский спектр графена, соответствующего изобретению; и

На фиг. 4 представлено полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа изображение графеновых пластин.

На фиг. 1 реактор, соответствующий изобретению в целом обозначен номером позиции 10. Реактор 10 представляет собой герметичную камеру 3 в форме удлиненного кубоида, в которой имеются отражающие поверхности 1, 2, кавитационная полость 8, впускные сопла 6, 7 и выпускные сопла 4, 5. Впускные сопла 6, 7 направлены к центру кавитационной полости 8, но смещены так, что не являются соосными. Было обнаружено, что таким образом обеспечиваются лучшие условия для реакции. Выпускные сопла 4, 5 расположены в двух углах кавитационной полости 8. Кавитационная полость 8 образована герметичной камерой 3 и отражающими поверхностями 1, 2. Отражающие поверхности 1, 2, каждая, расположены с наклоном по диагонали между противоположащими углами герметичной камеры 3 так, что отражающая поверхность 1 находится над впускным соплом 7, а отражающая поверхность 2 находится под впускным соплом 6. В альтернативном варианте осуществления изобретения реактор 10 может иметь одну или две дополнительных отражающих поверхности 1, 2, закрывающих другие два угла или две вершины кавитационной полости 8.

Далее изобретение поясняется со ссылкой на примеры, которые не подразумевают ограничения объема заявленного изобретения.

ПРИМЕР

Нижеследующий пример поясняет то, как реактор 10 может быть использован для производства графена.

Рабочий раствор, состоящий из воды и графита с весовым отношением 90:10 подавали через впускные сопла 6, 7 в кавитационную полость 8 при давлении от 15 МПа до 20 МПа с расходом 250 м/с. В то же время, этот поток пульсировал с частотой 50-100 Гц.

Как описано выше, впускные сопла расположены в реакторе не соосно. Это нужно для соударения струй рабочего раствора в тангенциальном направлении. Расстояние между центрами впускных сопел 6, 7 было равно половине площади поперечного сечения одной струи: $s = G/2V$, где s означает расстояние между впускными соплами 6 и 7; G означает общий расход смеси, л/мин; V означает расход смеси через каждое впускное сопло 6, 7 в м/с. Площадь поперечного сечения типичных струй, пригодных для

использования в способе настоящего изобретения, составляет от 1,2 мм² до 10 мм². Типичное расстояние между струями составляет от 0,6 до 5 мм. Площадь поперечного сечения струи и расстояние между струями выбирают в зависимости от производительности насосов и размера частиц исходного графита, который используют для производства графена.

В результате тангенциального взаимодействия струй рабочего раствора, выбрасываемых из впускных сопел 6, 7, в кавитационной полости 8 начинается кавитация. Плотность энергетического потока, передаваемого смеси в кавитационной полости 8, равна:

$$FD = W/s; \text{ или } FD = G \cdot P/s,$$

где FD означает плотность энергетического потока в Вт/м²; W означает скорость потребления энергии в Вт; P означает общее давление в соплах в Н/м². Давление в реакторе поддерживали равным 0,2Р. После кавитационного взаимодействия образовавшаяся смесь выходила через выпускные сопла 4, 5. Направление движения образовавшейся смеси в реакторе обеспечивается рефлексорами 1, 2.

После обработки в реакторе образовавшуюся смесь обезвоживали с использованием фильтров микронного диапазона с получением водно-графеновой пасты с содержанием графена 20-40% вес. Полученную пасту используют в анодных материалах литиевых аккумуляторов с водным связующим, а также для производства покрытий на основе акрила, обладающих электропроводностью и/или экранирующими свойствами. Для других вариантов применения водную пасту сушат с получением порошка с объемной плотностью 120-150 кг/м³.

Следует отметить, что способ настоящего изобретения экологически безвреден и безопасен. В этом способе не используется каких-либо химикатов или добавок. Процесс происходит при низкой температуре, менее 60°C. Вода после обработки смеси может быть отфильтрована и использована повторно.

Полученный графен проанализировали и обнаружили, что он обладает следующими параметрами:

- а. толщина до 2 нм;
- б. удельная площадь поверхности (SSA) 180 м²/г;
- с. боковой размер до 20 мкм;
- д. электропроводность 80000 См/м и
- е. содержание углерода 99,7%.

Электропроводность графенового порошка измеряли при давлении 500 бар с использованием способа четырехточечного изгиба при токе более 200 А.

Полученный графен исследовали методами ик-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии рамановского рассеяния, спектры представлены на фиг. 2 и 3. На спектре FTIR имеются пики CH₂, CO₂ и C=C, которые свидетельствуют о чистоте и отсутствии загрязнения графена. Рамановский спектр указывает на отсутствие дефектов графена и загрязнений. Данные по волновым числам указывают на то, что образец имеет

1-2 слоя графена. В частности, на фиг. 3 показаны следующие пики:

1350 cm^{-1} - пик D

1556 cm^{-1} - пик G

2674 cm^{-1} - пик 2D

Отношение I_D/I_G , которое может быть вычислено на основании интенсивности пиков D и G рамановского спектра, указывает на наличие дефектов или степень окисления графена. Как явствует из фиг. 3, отношение I_D/I_G очень мало, то есть, в графене, полученном способом, соответствующим изобретению, дефекты, по существу, отсутствуют.

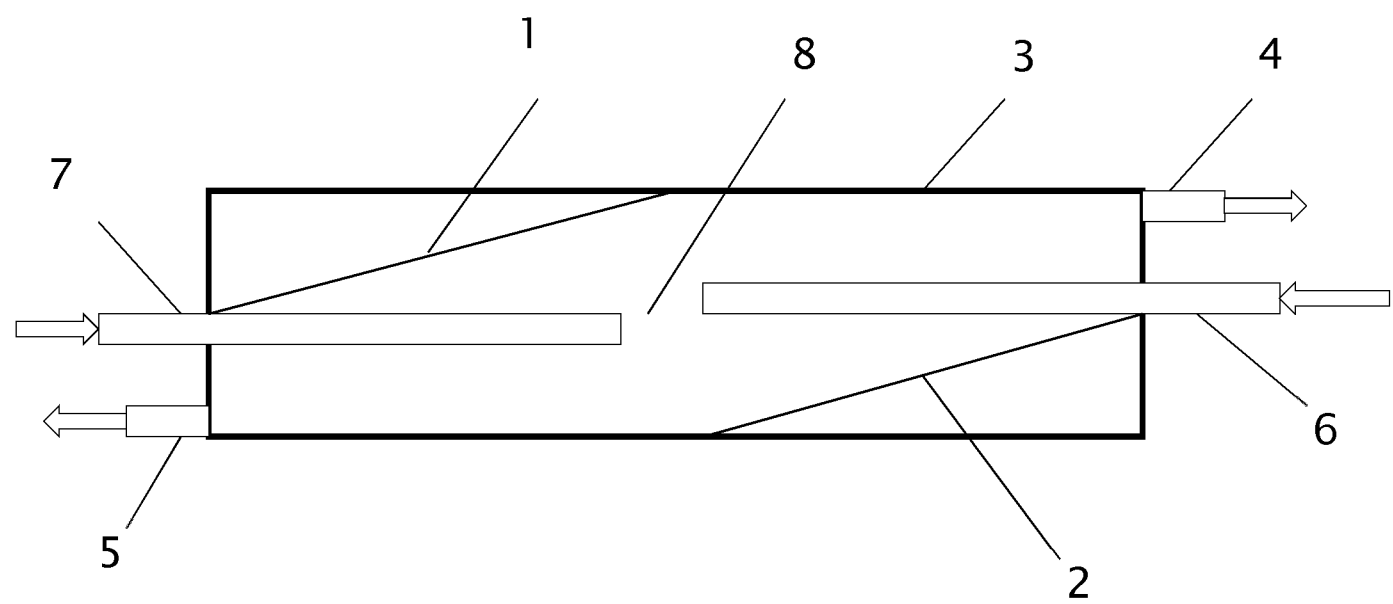
При помощи сканирующего электронного микроскопа было получено изображение произведенных графеновых пластин, представленное на фиг. 4. На изображении, представленном на фиг. 4, можно видеть хлопья графена без примесей, имеющие разную толщину и не имеющие признаков тепловой деформации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

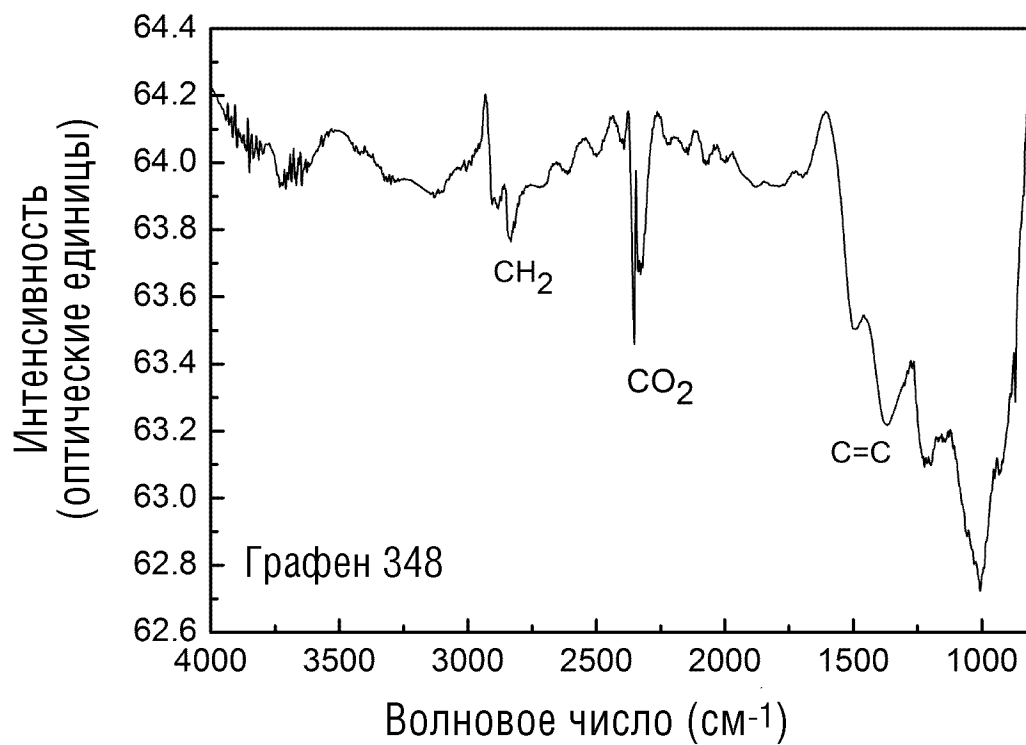
1. Способ производства графена, включающий стадии, на которых:
 - (а) составляют смесь графит/вода; и
 - (б) вводят смесь графит/вода в кавитационный реактор с использованием, по меньшей мере, двух смещенных сопел.
2. Способ по п. 1, в котором стадия (б) включает пульсирование смеси графит/вода с частотой 10-200 Гц.
3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором стадию (б) проводят при температуре, не превышающей 50°C.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия (б) включает введение встречных потоков смеси вода/графит с использованием, по меньшей мере, двух сопел, причем встречные потоки имеют, по существу, одинаковую скорость и, по существу, одинаковое давление.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, который включает стадию (с) сушки продукта стадии (б); предпочтительно, стадия (с) сушки включает использование микрофильтрации.
6. Кавитационный реактор, используемый в способе по любому из предшествующих пунктов, причем в кавитационном реакторе имеется кавитационная камера, где кавитационная камера снабжена, по меньшей мере, двумя смещенными впускными соплами, направленными к центру кавитационной камеры, и по меньшей мере, одним выпуском.
7. Реактор по п. 6, который включает одну или несколько отражающих поверхностей, способствующих образованию кавитационного поля.
8. Графен, характеризующийся содержанием углерода, по меньшей мере, около 98% вес.
9. Графен по п. 8, характеризующийся электропроводностью от 5000 См/м до 85000 См/м.
10. Графен по п. 8 или п. 9, характеризующийся отношением бокового размера к толщине вплоть до 10000.
11. Графен по любому из пп. 8-10, характеризующийся числом слоев от 1 до 10.
12. Графен по любому из пп. 8-11, характеризующийся содержанием углерода, по меньшей мере, около 99% вес.
13. Графен по любому из пп. 8-12, по существу не имеющий краевых и структурных дефектов, как установлено с помощью рамановского спектра.
14. Графен по любому из пп. 8-13, характеризующийся толщиной до 2 нм.
15. Графен по любому из пп. 8-14, характеризующийся боковым размером до 20 мкм.
16. Графен по любому из пп. 8-15, характеризующийся удельной площадью поверхности от 100 до 300 м²/г.

По доверенности

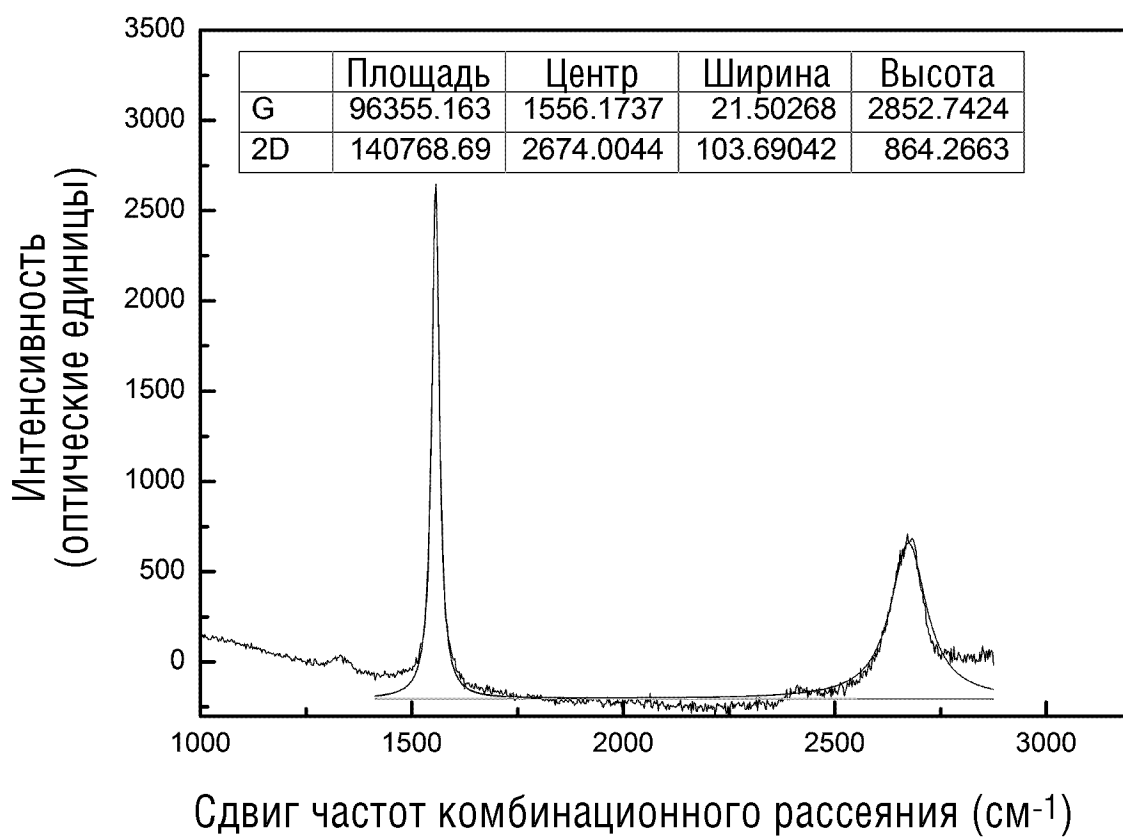
ФИГ.1



ФИГ.2



ФИГ.3



ФИГ.4

