

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243224 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437127**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.29 BUP 35/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.17 WUP 29/2023**

(51) MKP:

C01B 32/19 (2017.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MARIUSZ ZDROJEK, Warszawa, PL
ANDRZEJ ROBERT DANIEWSKI, Kanie, PL
ANNA DUŻYŃSKA, Warszawa, PL
MILENA OJRZYŃSKA, Truskaw, PL

(74) Pełnomocnik:
Małgorzata Dominiak, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu

PL 243224 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu, umożliwiającą wydajne wytwarzanie cienkich płatków grafenowych o bardzo dobrej jakości bez zdefektowania ich struktury.

Grafen to dwuwymiarowa sieć atomów węgla o strukturze heksagonalnej. Sieć atomów węgla połączona jest w płaszczyźnie wiązaniami sp^2 o długości 0,142 nm, a pojedyncze warstwy grafenu w kryształach grafitu znajdują się w odległościach 0,335 nm. Komórka elementarna sieci grafenowej zawiera dwa atomy węgla, a każdy z nich ma 4 elektrony walencyjne. Trzy z tych elektronów tworzą silne wiązanie kowalencyjne, a czwarty elektron, znajdujący się na orbitalu prostopadłym do płaszczyzny grafenowej, tworzy słabsze wiązanie siłami van der Waalsa, dzięki którym pojedyncze warstwy grafenu tworzą grafit. Celem eksfoliacji jest pokonanie oddziaływań van der Waalsa i odseparowanie od siebie pojedynczych warstw grafenu.

Grafen jest zarówno najcieńszym i najlżejszym materiałem o grubości jednoatomowej (1 m² waży 0,77 mg), jak i najbardziej wytrzymałym (130 GPa i moduł Younga równy 1 TPa). Dodatkowo jest świetnym przewodnikiem ciepła ($4,84\text{--}5,30 \times 10^3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) i elektryczności (teoretyczna ruchliwość elektronów to ponad 200 000 cm²V⁻¹s⁻¹). Ten materiał wyróżnia również unikalna absorpcja optyczna, która jest stała dla światła z zakresu widzialnego do bliskiej podczerwieni ($\pi\alpha \approx 2,3\%$). Grafen ze względu na szereg ciekawych właściwości znajduje szerokie zastosowanie w produkcji różnego typu układów elektronicznych, optycznych i kompozytowych. Obecnie duże ilości grafenu potrzebne są w technologiach konwersji i przechowywania energii, a także w drukowanej elektronice i optoelektronice oraz w technologii kompozytów. Jednak istniejące obecnie na rynku sposoby wytwarzania grafenu są nadal złożone i drogie, co znacznie ogranicza zakres potencjalnych zastosowań grafenu. Rozwój sposobów produkcji grafenu, wpływający na zwiększenie wydajności i jakości płatków grafenu, przy jednoczesnym ograniczeniu kosztów, jest dziś kluczowy dla przyszłości wdrożeń na bazie tego materiału węglowego.

Znane jest otrzymywanie grafenu metodą cieczowej eksfoliacji (LPE) obejmującą trzy etapy produkcji: dyspersję materiału w cieczy, bezpośredni proces eksfoliacji (np. za pomocą ultradźwięków) oraz separację cienkich płatków grafenowych od grafitu, który nie uległ eksfoliacji. LPE jest metodą umożliwiającą produkcję warstw bardzo dobrej jakości, o małym stopniu zdefektowania oraz pozwala na skalowanie procesów produkcji z ilości laboratoryjnych na przemysłowe.

W KR20160127237 przedstawiono proces produkcji grafenu płatkowego, w którym pierwszy etap to przekształcenie grafitu w tlenek grafitu (GO), a drugi etap to redukcja GO do grafenu płatkowego, który zwykle charakteryzuje się dużą koncentracją defektów. Proces utleniania grafitu prowadzony jest w 98% kwasie siarkowym z dodatkiem 65% kwasu azotowego a utleniaczem jest nadmanganian potasu. Reakcja ta jest trudna do kontroli i w większej skali może nawet doprowadzić do eksplozji. Wydzielenie tlenku grafitu (GO) także jest trudne gdyż trzeba usunąć sole manganu. Redukcję GO przeprowadza się za pomocą hydrazyny. Opis nie zawiera informacji o jakości wytwarzanych płatków ani o wydajności procesu.

W CN104528708 przedstawiono proces polegający na zmieszaniu wysoko stężonego kwasu azotowego 65% z wysoko stężonym kwasem siarkowym 98% w proporcji 1:3, wraz z dodatkiem detergentu (oxydol). Tak przygotowany roztwór mieszano z grafitem, a następnie dodano czynnik interkalujący, którym może być jeden z wielu utleniaczy (przykładowo chlorek żelaza, azotan amonu). Proces mieszania trwa od 4 do 12 h. Po wymieszaniu grafitu, kwasu i utleniacza, mieszanina zostaje poddana działaniu mikrofal przez 1–5 min, a następnie ultradźwięków przez 1 h. Rezultatem metody są płatki grafenowe rozproszone w zawieszynie. Deklarowana liczba warstw mieści się w przedziale 1–5, a płatki charakteryzują się wysoką przewodnością elektryczną i małą liczbą defektów w porównaniu do innych metod eksfoliacji. Nie podano informacji o wydajności procesu. W procesie według CN104528708 zastosowano duże ilości różnych odczynników chemicznych, w tym czynnik utleniający mogący powodować defekty w produkowanym materiale.

W US2014037531 proces eksfoliacji przedstawiony jest jako przeprowadzony w łagodnych warunkach utleniających, bez potrzeby przeprowadzania redukcji, a produkt charakteryzuje się małymi defektami strukturalnymi i świetnym przewodnictwem. Zawiesina grafitu składa się z jednego lub więcej kwasu, jednego lub więcej czynników utleniających oraz jednego lub więcej dodatku etanolu, benzenu, wody, metanolu, acetonu i innych. Przykładowy proces polega na zmieszaniu grafitu, kwasu azotowego, dichromianu potasu i wody w proporcji 1:20:10:9 wagowo. Cała mieszanina poddana jest

bardzo wysokiej temperaturze 900°C, mieleniu, zmieszaniu z etanolem oraz poddaniu działaniu ultrasonikacji. Cały proces trwa około 7 h. Wydajność procesu oceniana jest na 97%. W US2014037531 zamieszczono widma ramanowskie pasm D i G, nie podano jednak informacji o paśmie 2D, czyli pośrednio o liczbie otrzymanych warstw.

US2010/0028681 opisuje możliwość przygotowania płatków grafenowych przy użyciu grafitu ekspandowanego w silnym kwasie, z użyciem utleniacza w temperaturze około 1000°C, który następnie jest reinterkalowany w oleum oraz związkami TBA. Interkalat poddany jest działaniu ultradźwięków w środowisku niepolarnego, organicznego związku chemicznego DMF lub NMP. Dodatkowo, do mieszaniny dodawany jest polimerowy związek stabilizujący płatki grafenowe. Proces wytwarzania płatków grafenowych tu ujawniony obejmuje użycie silnych kwasów i utleniaczy w bardzo wysokich temperaturach jak i użycie kilku toksycznych odczynników chemicznych takich jak DMF oraz TBA. Twórcy zaznaczają, że bez dodatku TBA proces nie jest wydajny i nie można uzyskać cienkich płatków grafenowych.

Zastosowanie oleum według wynalazku określone jest jako jednodniowe utrzymanie grafitu w oleum w temperaturze pokojowej w celu otrzymania dobrej jakości płatków grafenowych i uniknięcia nadmiernej funkcjonalizacji płatków.

Grafit może zostać eksfoliowany do postaci grafenu z wykorzystaniem zjawiska interkalacji. W graficie interkalowanym odległości między warstwami grafenu są większe niż w graficie i w związku z tym siły van der Waalsa są mniejsze. Taka forma grafitu zostaje poddana sonikacji i ulega eksfoliacji. Stopień eksfoliacji zależy od ilości interkalatu w graficie, siły sonikacji, cieczy, w której przebiega proces i innych czynników. Bardzo często używanym interkalatem jest kwas siarkowy, który jest wprowadzany pomiędzy warstwy grafitowe za pomocą utleniacza, np. kwasu azotowego. Znana jest również interkalacja grafitu gazową formą trójtlenku siarki, w wyniku której otrzymuje się związek o wzorze $C_{5.8}SO_3$, w którym odległości między warstwami wynoszą 11.1 Å [Feicht, Patrick & Breu, Josef. (2015). Gas-phase Preparation of SO_3 -Graphite: Host-Exchange and Exfoliation. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 641]. Produkt ten jednak w reakcji z wodą prowadzi do powstania grafitu z bardzo dużymi defektami. W takim przypadku, w celu uniknięcia defektów, interkalat w postaci trójtlenku siarki wymienia się na drogi kwas perfluorobutanosulfonowy.

Większość metod chemicznej eksfoliacji grafitu w cieczach dotyczy procesu redukcji powstałego wcześniej tlenku grafenu, w którym utlenianie powoduje duże zdefektowanie płatków i znacznie zmniejsza wydajność procesu. Bardzo wysokie temperatury procesów, używanie mikrofal, wprowadzanie dużej ilości różnych związków utleniających oraz używanie wielu różnych metod bezpośredniej eksfoliacji nie jest dobrą drogą do eksfoliacji grafitu na dużą skalę i stworzenia prostego, opłacalnego i wydajnego sposobu wytwarzania grafenu płatkowego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces interkalacji nie wymaga użycia utleniacza, co pozwala na uniknięcie defektów struktury grafenu spowodowanych jego działaniem. Dodatkowo nieobecność czynnika utleniającego nie powoduje słabszego efektu interkalacji i eksfoliacji, co więcej pozwala na otrzymanie mniejszej ilości warstw grafenu. Wydajność metody wynosi 100%, co oznacza, że utrata materiału spowodowana obecnością utleniacza, a więc utlenianiem grafitu została całkowicie wyeliminowana. Dodatkowo czas przebiegu sposobu nie wydłużył się mimo braku utleniacza jako czynnika wspomagającego proces interkalacji. Według wynalazku używa się tylko jednego roztworu – kwasu siarkowego, w różnych stężeniach (oleum – dymiący kwas siarkowy 1–60% i kwas siarkowy 95–98%). Tym sposobem mieszanina grafitu i oleum jest rozcieńczana najpierw kwasem siarkowym i finalnie wodą, a zakres temperatury wynosi 20–130 stopni Celsjusza.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu w cieczy, z ciągłym mieszaniem składników metodą sonikacji, charakteryzujący się tym, że jako ciecz stosuje się oleum, w którym stężenie trójtlenku siarki w kwasie siarkowym wynosi 1–60%.

Korzystnie sposób prowadzi się w przedziale temperatur 20–130°C i stosuje się nie więcej niż 5 g grafitu na 200 ml oleum.

Korzystnie mieszaninę oleum i grafitu poddaje się sonikacji w temperaturze 80–130°C przez 10–60 h, i mieszaninę oleum i grafitu po wstępnej sonikacji rozcieńcza się kwasem siarkowym 95–98%, w objętości równej objętości użytego oleum, oraz wodą.

Korzystnie wodę dodaje się w objętości nie mniejszej niż połowa objętości użytego oleum.

Korzystnie po dodaniu kwasu siarkowego 95–98% do mieszaniny grafitu i oleum, mieszaninę miesza się metodą sonikacji przez od 10 godzin do 120 godzin, a następnie po dodaniu wody, mieszaninę miesza się przez 12 h.

W sposobie według wynalazku do eksfoliacji grafitu użyto roztworu trójtlenku siarki w kwasie siarkowym – oleum. Okazuje się, że jeśli proces interkalacji grafitu trójtlenkiem siarki przeprowadza się w oleum i jednocześnie poddaje działaniu ultradźwięków (sonikacji w myjce ultradźwiękowej) to po dodaniu kwasu siarkowego i wody otrzymuje się grafen płatkowy o średniej grubości poniżej 10 warstw o bardzo dobrej jakości, bez defektów, na co wskazuje widmo ramanowskie oraz obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Sposób przeprowadzany jest w jednym naczyniu w niskich temperaturach z przedziału 20–130°C. Sposób według wynalazku nie wymaga użycia żadnych czynników utleniających grafit.

Sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu w cieczy z ciętym mieszaniną metodą sonikacji, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako ciecz stosuje się oleum (dymiący kwas siarkowy), w którym stężenie trójtlenku siarki w kwasie siarkowym wynosi 1–60%. Na kolejnych etapach sposobu dodawany jest kwas siarkowy w stężeniu 95–98% oraz woda destylowana. Cały sposób prowadzi się w temperaturze 20–130°C. Stosuje się nie więcej niż 5 g grafitu na 200 ml oleum.

Mieszanina oleum oraz grafitu utrzymywana jest w temperaturze 85–130°C podczas sonikacji w myjce ultradźwiękowej, trwającej od 10 do 60 h.

Mieszanina grafitu i oleum rozcieńczana jest kwasem siarkowym o stężeniu 95–98% w objętości równej objętości użytego oleum. Po dodaniu kwasu siarkowego mieszanina jest sonikowana od 10 do 120 h przed dodaniem wody oraz 12 h po dodaniu wody.

Do mieszaniny dodawana jest woda w ilości nie mniejszej niż połowa objętości użytego oleum a podczas dodawania wody mieszanina powinna być chłodzona, aby zmniejszyć reakcje egzotermiczne zachodzące w sposobie. Produkt wyodrębnia się przez filtrację i przemycie go korzystnie wodą i alkoholem, korzystnie alkoholem izopropylowym.

Metoda interkalacji i mokrej eksfoliacji grafitu w oleum przedstawiona w niniejszym wynalazku pozwala na bardzo wydajną produkcję płatków grafenowych – nawet do 100% krystalicznego grafitu wyjściowego przetwarza się na cienkie płatki grafenowe. Liczba warstw w płatku grafenowym maleje wykładniczo wraz z malejącą szerokością połówkowej piku 2D w widmie ramanowskim [Nacken, Thomas & Damm, Cornelia & Walter, Johannes & Rüger, Andreas & Peukert, Wolfgang. (2015). Delamination of Graphite in a high pressure homogenizer. RSC Adv. 5. 10.1039/C5RA08643D]. Produktem eksfoliacji według wynalazku są warstwy grafenowe o średniej grubości poniżej 10 warstw o wysokiej jakości i bardzo niewielkim stopniu zdefektowania. Sonikacja przebiega w niskich temperaturach (poniżej 130°C), a cały sposób obejmuje jedynie trzy typy łatwo dostępnej aparatury: mieszadło magnetyczne, myjka ultradźwiękowa i zestaw filtracyjny. Proces interkalacji i eksfoliacji według wynalazku przebiega bez dodawania żadnych czynników utleniających ani innych dodatkowych związków chemicznych. Istotną cechą sposobu jest to, że proces interkalacji i eksfoliacji zachodzi jednocześnie podczas sonikacji mieszaniny oleum i grafitu. Dodatek kwasu siarkowego do mieszaniny oleum i grafitu powoduje zwiększenie efektu eksfoliacji poprzez zwiększenie objętości mieszaniny. Rozcieńczenie oleum charakteryzującego się dużą gęstością za pomocą dodatku kwasu siarkowego a następnie wody, powoduje powstanie dodatkowej przestrzeni na eksfoliację płatków grafenowych.

Ocena jakości płatków grafenowych wytworzonych sposobem według wynalazku została przeprowadzona na podstawie wyników, przedstawionych na rysunkach, na których:

Fig. 1a przedstawia pojedyncze widmo ramanowskie płatków grafenowych grafenu otrzymanego w sposobie opisanym w przykładzie nr 1 o średniej grubości 3–4 warstw.

Fig. 1b przedstawia analizę statystyczną szerokości połówkowej pasma 2D dla grafenu o średniej wartości 62,8 cm⁻¹, co jest charakterystyczne dla płatków o grubości około 3–4 warstw. Rozrzut wartości od 55 cm⁻¹ do 70 cm⁻¹ jest charakterystyczny dla odpowiednio 2–20 warstw.

Fig. 1c przedstawia analizę statystyczną stosunku pola powierzchni pików 2D/G dla grafenu o średniej wartości 1,24.

Fig. 1d przedstawia analizę statystyczną stosunku intensywności pików D/G dla grafenu o średniej wartości 0,23.

Fig. 2a przedstawia pojedyncze widmo ramanowskie płatków grafenowych po procesie eksfoliacji z przykładu nr 2 o średniej grubości 8 warstw.

Fig. 2b przedstawia analizę statystyczną szerokości połówkowej pasma 2D dla grafenu o średniej wartości 67,4 cm⁻¹, co jest charakterystyczne dla płatków o grubości około 8 warstw.

Fig. 2c przedstawia analizę statystyczną stosunku pola powierzchni pików 2D/G dla grafenu o średniej wartości 1,16.

Fig. 2d przedstawia analizę statystyczną stosunku intensywności pików D/G dla grafenu o średniej wartości 0,23.

Fig. 3a przedstawia zdjęcia wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM), na których widać strukturę pojedynczych płatków grafenowych.

Fig. 3b przedstawia zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM), na których widać strukturę wielu płatków grafenowych.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony na poniższych przykładach wykonania, które mają go zilustrować ale nie ograniczać.

Przykład 1

Mieszaninę zawierającą 1 gram proszku grafitowego Acros Organics i 200 ml oleum, w którym stężenie trójtlenku siarki w kwasie siarkowym wynosi 30% grzano przez 2 h w 130°C a następnie sonikowano przez 24 h w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości ultradźwięków wynoszącej 80 kHz w temperaturze 85°C. Następnie, dodano 200 ml 98% kwasu siarkowego i sonikowano przez 100 h w myjce ultradźwiękowej na ustawieniach częstotliwości ultradźwięków 80 KHz oraz w temperaturze 85°C. Kolejno, do mieszaniny dolano 200 ml wody dejonizowanej i poddano sonikacji przez 12 h. Proces dodania wody i sonikacji przez 12 h jest powtórzony dwa razy. Mieszanina, po sonikacji, poddana jest dalej filtracji próżniowej. Grafen po filtracji przemywany jest wodą oraz alkoholem izopropylowym aż do momentu gdy przesączony roztwór stanie się obojętny. Następnie grafen poddaje się suszeniu. Wydajność tego sposobu wynosi 100% – otrzymano 1,0 g płatków grafenowych. Otrzymane płatki grafenowe mają grubość średnio 3–4 warstwy.

Przykład 2

Mieszaninę zawierającą 1 gram proszku grafitowego Acros Organics i 200 ml oleum, w którym stężenie trójtlenku siarki w kwasie siarkowym wynosi 30% grzano przez 1 h w 130°C a następnie sonikowano przez 12 h w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości ultradźwięków wynoszącej 80 kHz w temperaturze 85°C. Następnie, dodano 200 ml 98% kwasu siarkowego i sonikowano przez 12 h w myjce ultradźwiękowej na ustawieniach częstotliwości ultradźwięków 80 KHz oraz w temperaturze 85°C. Następnie do mieszaniny dolano 100 ml wody dejonizowanej i poddano sonikacji przez 12 h. Proces dodania wody i sonikacji przez 12 h jest powtórzony dwa razy. Mieszanina po sonikacji poddana jest jeszcze filtracji próżniowej. Grafen po filtracji przemywany jest wodą oraz alkoholem izopropylowym aż do momentu gdy przesączony roztwór stanie się obojętny. Następnie grafen poddaje się suszeniu. Wydajność tego sposobu wynosi 100% – otrzymano 1,0 g płatków grafenowych. Otrzymane płatki grafenowe mają grubość średnio 8 warstw.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu w cieczy, z ciągłym mieszaniem składników metodą sonikacji, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się oleum, w którym stężenie trójtlenku siarki w kwasie siarkowym wynosi 1–60%.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sposób prowadzi się w przedziale temperatur 20–130°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nie więcej niż 5 g grafitu na 200 ml oleum.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę oleum i grafitu poddaje się sonikacji w temperaturze 80–130°C przez 10–60 h.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę oleum i grafitu po wstępnej sonikacji rozcieńcza się kwasem siarkowym 95–98%, w objętości równej objętości użytego oleum, oraz wodą.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wodę dodaje się w objętości nie mniejszej niż połowa objętości użytego oleum.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że po dodaniu kwasu siarkowego 95–98% do mieszaniny grafitu i oleum, mieszaninę miesza się metodą sonikacji przez od 10 godzin do 120 godzin, a następnie po dodaniu wody, mieszaninę miesza się przez 12 h.

Rysunki

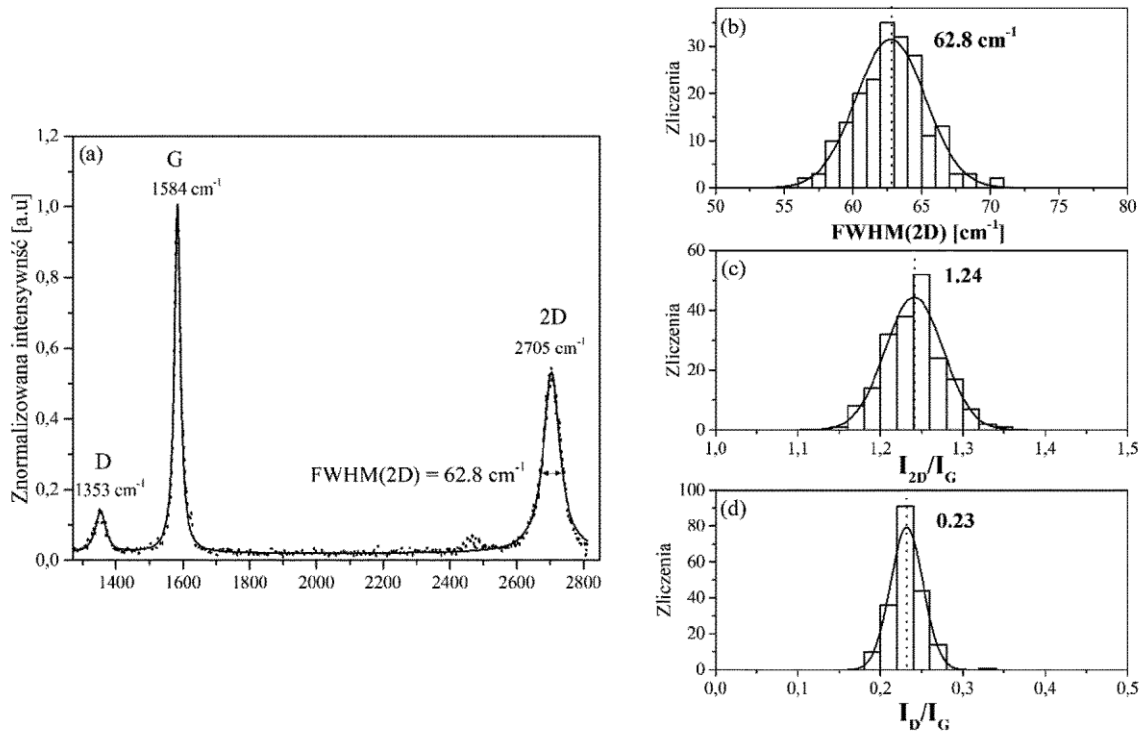


Fig. 1

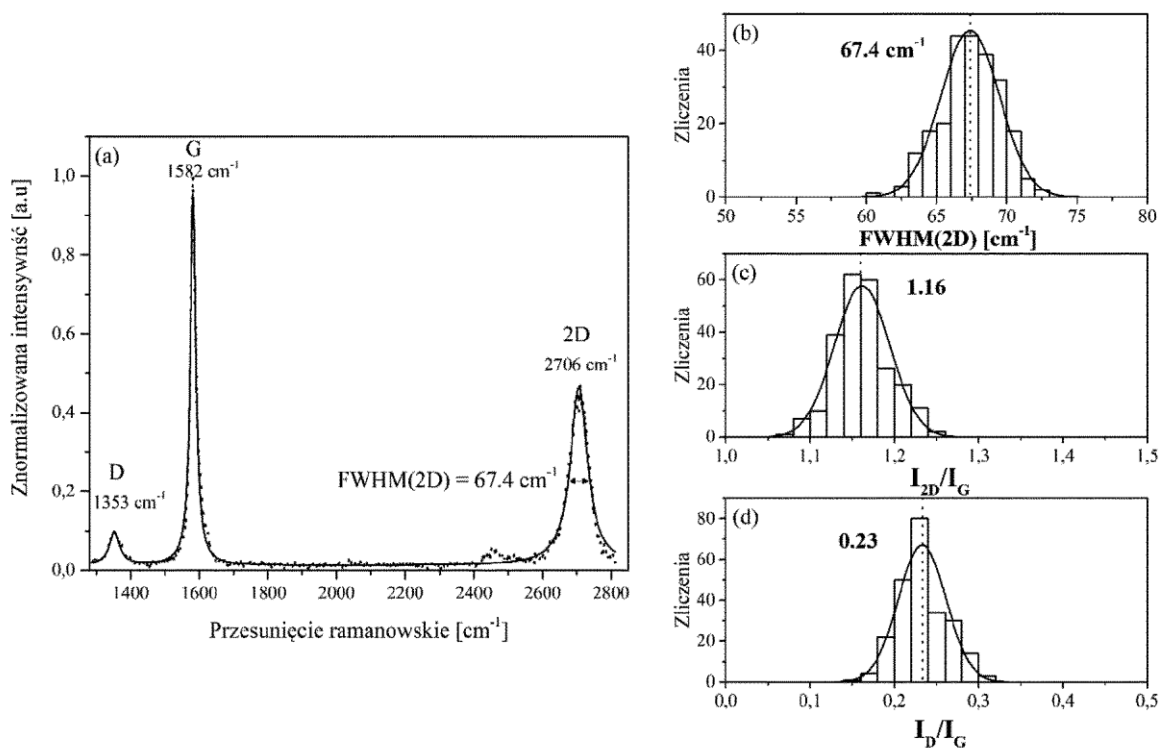


Fig. 2

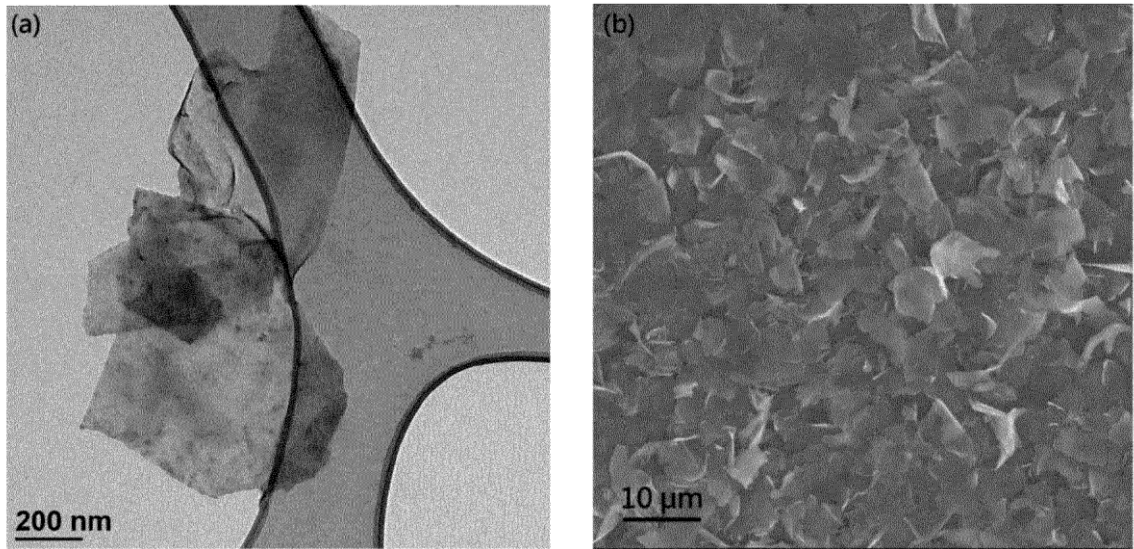


Fig. 3