

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2011/139173 A1

(43) Дата международной публикации
10 ноября 2011 (10.11.2011)

РСТ

- (51) Международная патентная классификация:
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: РСТ/RU2010/000220
- (22) Дата международной подачи:
04 мая 2010 (04.05.2010)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (72) Изобретатель; и
- (71) Заявитель : КОГАН, Андрей Яковлевич (KOGAN, Andrey Yakovlevich) [RU/RU]; ул. Соколово-Мещерская, 26/1-7, Москва, 125466, Moscow (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

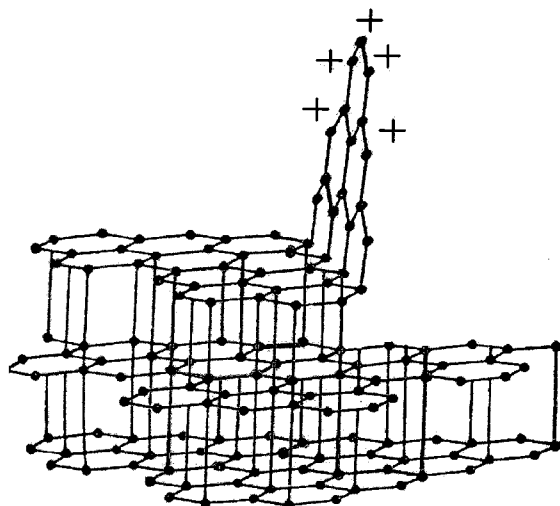
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(54) Title: ELECTROSTATIC METHOD FOR PRODUCING GRAPHENE FROM GRAPHITE

(54) Название изобретения : ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА ИЗ ГРАФИТА



Фигура 1.

(57) Abstract: What is proposed is: a method for producing graphene from graphite. The essence of the method consists in separating off monolayers from a graphite crystal under the action of an electrostatic repulsive force acting when an electrical potential of several million volts is applied to the crystal. A sufficient potential can be produced by a Van de Graaff generator. In this case, the graphite monocrystal is passed slowly through an opening in the sphere of the generator. The separated-off layers are collected on a grounded conducting surface or on a non-conducting surface which is positively charged. A second variant makes it possible to produce a monolayer of graphene on a large surface of a non-conducting plate. The method is characterized by a pure end product, by the simplicity and cost-effectiveness, by the environmental friendliness, and by the lack of any harmful waste products. The graphene produced according to the proposed method is intended for use in electronics, instrument-making and nanotechnologies.

(57) Реферат: Предложен способ получения графена из графита. Сущность способа заключается в отщеплении монослоев от

кристалла графита под действием электростатической

[продолжение на следующей странице]

WO 2011/139173 A1

силы отталкивания, возникающей при приложении к кристаллу электрического потенциала в несколько миллионов Вольт. Достаточный потенциал может создавать генератор Ван де Граафа. В этом случае монокристалл графита медленно выдвигают через отверстие в сфере генератора. Отщепленные слои собирают на заземленной проводящей поверхности или на непроводящей поверхности, заряженной противоположным знаком. Второй вариант позволяет получать монослой графена на большой поверхности непроводящей пластины. Способ отличается: чистотой конечного продукта, простотой и дешевизной, экологической безопасностью, отсутствием вредных отходов. Полученный по предлагаемому способу графен предназначен для использования в электронике, приборостроении, нанотехнологиях.

Электростатический способ получения графена из графита

Уровень техники.

Изобретение относится к технологии получения графена. Точнее, к способу получения дешевого и чистого графенового материала.

Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Если слой не одиночный, но количество слоев менее 10, то такой материал также часто называют графеном.

Графены могут обладать многими ценными свойствами: высокой электропроводностью, теплопроводностью, механической прочностью, гибкостью, что делает этот материал перспективным для электроники, приборостроения. Графен можно использовать в качестве наполнителя в нанокompозитах, и как электродный материал в суперконденсаторах.

Способы получения графенов можно разделить на три группы. Механическое отделение графеновых частиц от графита. Химическое расщепление графита или других графитосодержащих материалов. Синтез графеновых частиц из газовой или жидкой фазы.

Механическое отделение в классическом варианте проводится вручную при помощи липкой пленки. Используется для получения отдельных образцов графена, в основном с исследовательскими целями. (См., например, К. С. Новоселов и др., Science, Vol. 306, стр. 666 (2004))

Химическое расщепление графита проводят путем внедрения в межплоскостное пространство графита кислоты (обычно серной) и последующей тепловой обработки.

Например: Хонгвей Жу (Hongwei Zhu) из Университета Циньхуа описал трехстадийный метод получения графена из червеобразного расширенного графита, включающий, обработку графита серной кислотой, которая «раздвигает» слои графита. Серная кислота продолжает скреплять эти слои в виде целостной системы.

Нагрев графита, импрегнированного серной кислотой, приводит к разложению серной кислоты и дальнейшему увеличению расстояния между слоями. На последней стадии материал расшелушивали с помощью ультразвука и разделяли слои графена с помощью ультрацентрифугирования. (См., J. Mater. Chem., 2009, 19, 3367, DOI: 10.1039/b904093p.)

Сущность изобретения.

Сущность предлагаемого метода получения графена, заключается в отщеплении графенового листа от графита или графитосодержащего материала под действием

электростатических сил отталкивания. В графите отдельные слои связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. При достижении напряженности электрического поля критического уровня, силы сцепления рвутся под воздействием электростатических сил отталкивания. В реальном процессе разрыв межслоевых связей наступает значительно раньше, чем достигается теоретически необходимый потенциал. Вероятно процесс протекает по следующей схеме: когда образец исходного материала помещают на заряженную до высокого потенциала поверхность, краевые участки верхнего слоя, не связанные с нижним слоем из-за локальных дислокаций решетки на боковых поверхностях графитового кристалла, отгибаются под действием электростатических сил как показано на фигуре 1. Это приводит к стеканию зарядов на отогнутый край и локальному увеличению напряженности электрического поля, то есть к усилению отрывающего эффекта электростатической силы. При превышении электрического потенциала выше некоторого критического для данной дислокации уровня, вся графеновая плоскость отрывается от исходного материала, начиная от края. Наподобие того, как мы отрываем скотч от поверхности рулона. Оторванный лист под действием электростатических сил отдаляется от исходного образца, и процесс повторяется для последующих слоев. Величина критической напряженности электрического поля варьируется в широком диапазоне в зависимости от характеристик исходного образца. На нее влияют многие свойства исходного материала, среди которых: наличие β -графит модификации в исходном графите, механические повреждения, приводящие к появлению больших дислокаций на краях кристалла, предварительная химическая обработка, ослабляющая межслоевую связь в кристалле и прочие.

В процессе возможно использование различных исходных графитосодержащих материалов: природного графита, синтетического графита, высоко пиролитического графита, оксида графита, фторида графита или углеродного волокна, графита и углеродных нановолокон, или их сочетание.

Процесс предлагается проводить в газовой среде, например в воздухе или в инертном газе. Влажность воздуха также влияет на параметры процесса. Для некоторых применений удобнее будет вести процесс в вакууме.

Отдельный вопрос – проведение процесса в жидкости. Теоретически проведение процесса в неэлектропроводящей жидкости обещает дать интересные результаты. В этом случае в результате процесса расщепления будет получена взвесь или раствор графена в жидкой фазе. Но реальных экспериментов в жидкой среде не проводилось.

Полярность электрического потенциала на образце может быть любая, но предпочтительнее подавать на образец положительное напряжение, так как в этом случае технически проще достичь больших напряженностей электрического поля. Пример воплощения.

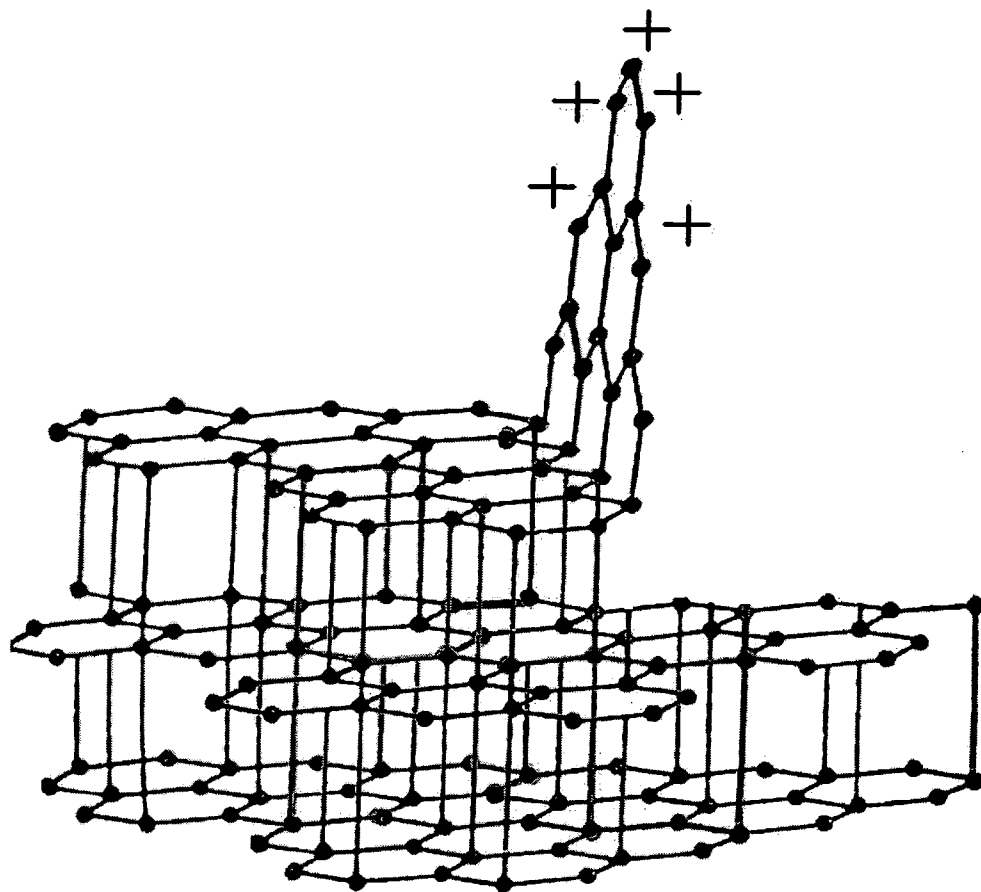
Процесс проводят в атмосферном воздухе при нормальном давлении и влажности. В качестве источника высокого напряжения используем электростатический генератор Ван де Граафа (фигура 1). В металлической сфере генератора просверлено отверстие. Изнутри сферы, по радиусу, в направлении к поверхности, через отверстие медленно продвигают исходный образец, например кристалл графита. Причем слои графита ориентированы перпендикулярно направлению перемещения кристалла. Образец электрически соединен со сферой. Когда передняя грань кристалла достигает поверхности сферы, концентрация зарядов на ней возрастает до концентрации на поверхности сферы. На заряды действует сила электростатического отталкивания, под действием которой один или несколько атомарных слоев отщепляются от образца исходного материала и отлетают прочь по линиям напряженности электрического поля в направлении ближайшей заземленной или заряженной противоположным знаком поверхности. По мере выдвигания образца весь кристалл проходит через отверстие в сфере и расщепляется на очень тонкие слои, обычно в один атомарный слой. Готовый продукт собирают с заземленной поверхности, отстоящей от сферы на расстояние достаточное для предотвращения электрического пробоя. Как вариант, можно осаждать полученный графен на изолирующей пластине, например стеклянной, поверхность которой заряжена противоположным знаком. В этом случае поверхность покрывается монослоем продукта, что может быть полезно, например, при изготовлении проводящих стекол или экранов мониторов.

Так как отрыв графеновой поверхности происходит не одновременно, а начинается с края листа или локальной дислокации, то потенциал, нужный для начала процесса, зависит от свойств исходного кристалла. Для понижения критического потенциала можно использовать химические и физические методы: ультразвук, механическое трение, интеркаляция кислот и другие. Поэтому критическая величина электрического потенциала варьирует в широких пределах. Предпочтительно, когда критический потенциал в пределах от 1.2 до 8 МВ. Для идеального образца графита потребовался бы на порядок больший потенциал. Если использовать дополнительные способы стимулирования отщепления, можно снизить критический потенциал до диапазона 0,2 – 1.2 МВ.

Использование осушенного воздуха позволяет повысить достижимые потенциалы. Как вариант, этот процесс можно проводить в вакууме, или в инертном газе. Возможно проведение процесса в электроизолирующей жидкости, например в трансформаторном масле или в сжиженном инертном газе азоте, аргоне или другом сжиженном газе. Применение жидкой среды позволяет избежать пробоя при более высоких потенциалах на поверхности.

Формула изобретения:

1. Способ получения графена путем расщепления графита отличающийся тем, что для расщепления, используют электростатические силы отталкивания, для чего исходный кристалл графита заряжают до потенциала более 200 тысяч Вольт, обычно от 2 до 10 миллионов Вольт, причем допускается использование потенциалов от 10 до 100 миллионов Вольт.
2. Способ по п.1 характеризуется тем, что процесс проводят в одной из следующих сред: в атмосферном воздухе, в инертном газе, в изолирующей жидкости, в сжиженном инертном газе или в вакууме.



Фигура 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2010/000220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		C01B 31/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 31/00-31/02, 31/04, B82B 1/00, 3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) IPDL PCT, Esp@cenet, USPTO DB, DWPI, PAJ, CNPAT, RUPTO, EAPATIS, SCIENCE DIRECT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NOVOSELOV K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, vol. 306, p. 666-669	1-2
A	SIDOROV Anton N. et al. Electrostatic deposition of graphene. Nanotechnology, 2007, Vol. 18, No. 12, p. 1-4, doi: 10.1088/0957-4484/18/13/135301 [on-line] [Found 2010-11-02] Found in Internet: <URL: http://www.nanoarchive.org/189/1/nano7_13_135301.pdf >	1-2
A	US 2008/0258359 A1 (ARUNA ZHAMU et al.) 23.10.2008	1-2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 December 2010 (02.12.2010)		Date of mailing of the international search report 23 December 2010 (23.12.2010)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2010/000220

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: *C01B 31/02 (2006.01)*
B82B 3/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации МПК

В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации):

C01B 31/00-31/02, 31/04, B82B 1/00, 3/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины): IPDL PCT, Esp@cenet, USPTO DB, DWPI, PAJ, CNPAT, RUPTO, EAPATIS, SCIENCEDIRECT

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	NOVOSELOV K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, vol. 306, p. 666-669	1-2
A	SIDOROV Anton N. et al. Electrostatic deposition of graphene. Nanotechnology, 2007, Vol. 18, No. 12, p. 1-4, doi: 10.1088/0957-4484/18/13/135301 [он-лайн] [Найдено 2010-11-02] Найдено из Интернет: <URL: http://www.nanoarchive.org/189/1/nano7_13_135301.pdf>	1-2
A	US 2008/0258359 A1 (ARUNA ZHAMU et al.) 23.10.2008	1-2

последующие документы указаны в продолжении графы С. данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:	T более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение
A документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности
E более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	Y документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста
L документ, подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)	& документ, являющийся патентом-аналогом
O документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.	
P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	

Дата действительного завершения международного поиска: 02 декабря 2010 (02.12.2010)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 23 декабря 2010 (23.12.2010)

Наименование и адрес ISA/RU
ФГУ ФИПС
РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб.,
30,1
Факс:(499) 243-3337

Уполномоченное лицо:
А. Голубев
Телефон № (495) 730-7641