

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246926 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436411**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.31 WUP 13/2025**

(51) MKP:

C01B 32/19 (2017.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ
STRUKTURALNYCH IM. WŁODZIMIERZA
TRZEBIATOWSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII
NAUK, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JERZY KOWALCZYK, Wrocław, PL
PAWEŁ GŁUCHOWSKI, Wrocław, PL
LE QUOC MINH, Tay Ho, VN
DUONG NGOC HUYEN, Hai Ba Trung, VN
WIESŁAW STRĘK, Bielany Wrocławskie, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Dorota Rzążewska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania płatkowego grafenu bezpośrednio z grafitu mineralnego

PL 246926 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płatkowego grafenu bezpośrednio z grafitu mineralnego.

Grafen to dwuwymiarowy (2D) materiał o grubości pojedynczego atomu składający się z atomów węgla w układzie plastra miodu. Wyróżnia się znacznie lepszymi parametrami fizycznymi niż inne alotropowe formy węgla pod względem właściwości mechanicznych, chemicznych i elektrycznych.

Jedną z pierwszych metod otrzymywania grafenu była mechaniczna eksfoliacja grafitu wysokiej jakości [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva i A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004)]. Niestety, mimo że jakość takiego materiału jest bardzo dobra, technologia produkcji jest bardzo droga i nieefektywna. Inną metodą otrzymywania grafenu jest redukcja tlenku grafenu (GO), który umieszczany jest w zawieszynie, a następnie poprzez samoorganizację i osadzanie się na powierzchni tworzy cienką warstwę, która następnie zostaje zredukowana do czystego grafenu. Ta metoda pozwala na wytwarzanie warstw grafenu na dużą skalę przy stosunkowo niskich kosztach; jednak z uwagi na nakładające się na siebie cząstki GO spiętrzają się tworząc wielowarstwowe struktury i ulegają degradacji, ponadto część materiału występuje w postaci niezredukowanej [D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner i G. G. Wallace, *Nat. Nanotech.* 3, 101 (2008)].

Inną metodą otrzymywania grafenu jest mechaniczne złuszczenie (eksfoliacja) płatków z wysokiej jakości grafitu (HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite) [M.I. Kairi, S. Dayou, N.I. Kairi, S. Abu Bakar, B. Vigolo, A.R. Mohamed, *J. Mater. Chem. A*, 6 (31), 15010–15026 (2018)]. Wydajność tego procesu jest bardzo niska, a płatki grafenu zwykle występują z dodatkiem większych kawałków grafitu.

Z tego powodu opracowano alternatywne techniki wytwarzania płatków grafenu, takie jak na przykład wzrost epitaksjalny przez chemiczne osadzanie z fazy gazowej [A.S. Plaut, U. Wurstbauer, S. Wang, A.L. Levy, L.F. dos Santos, L. Wang, L.N. Pfeiffer, K. Watanabe, T. Taniguchi, CR Dean, J. Hone, A. Pinczuk, J.M. Garcia, *Carbon*, 114, 579–584 (2017)]. Taka metoda wymaga jednak skomplikowanego, stosunkowo drogiego sprzętu, starannej kontroli parametrów osadzania oraz energochłonnych procesów produkcyjnych.

W stanie techniki znane są metody otrzymywania grafenu metodą złuszczenia elektrolitycznego.

W międzynarodowym zgłoszeniu patentowym nr WO 2015131933A1 ujawniono sposób otrzymywania grafenu poprzez obróbkę cieplną ekspandowanego grafitu przy użyciu mikrofal. W etapie pierwszym ekspandowany grafit poddaje się obróbce cieplnej, następnie tworzy się zawieszinę otrzymanego materiału w rozpuszczonych solach imidazolu po czym złuszcza się ekspandowany grafit do grafenu płatkowego w cieczy za pomocą promieniowania mikrofalowego.

W patencie amerykańskim nr US8858776B2 ujawniono sposób wytwarzania grafenu płatkowego obejmujący elektrochemiczną eksfoliację materiału grafitowego, gdzie elektrolitem jest anionowy środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy obejmującej alkilosulfonian, alkanosulfonian sodu, benzenosulfonian sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, laurylosiarczan amonu, laurylosiarczan potasu, sól sodowa siarczanu, dodecylosiarczan sodu, laurylosiarczan sodu, parethosiarczan sodu, dioktylosulfobursztynian sodu, kwas perfluorobutanosulfonowy, kwas perfluorooktanosulfonowy, kwas perfluorononanowy, kwas perfluorooktanowy, palmitynian sodu i stearynian sodu. Złuszczone płatki grafenu zbiera się na filtrze, przemycza, odfiltrowuje i suszy.

Patent PL/EP 2791057B1 ujawnia sposób wytwarzania ekspandowanych heksagonalnych minerałów warstwowych przy użyciu obróbki elektrochemicznej. Szerzej, wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania ekspandowanych heksagonalnych minerałów warstwowych (tak zwanych HLM) i ich pochodnych przy użyciu obróbki elektrochemicznej. Jednym z takich minerałów HLM jest grafit. Materiał HLM zanurza się w zawieszynie utworzonej przez mieszaninę ekspandowanej skały HLM, soli metalu i rozpuszczalnika organicznego, a następnie prowadzi się obróbkę elektrochemiczną skały poprzez podłączenie skały do co najmniej jednej elektrody i przeprowadzenie elektrolizy w zawieszynie przy użyciu co najmniej jednej dodatkowej elektrody. Elektrolitem jest nadchloran litu w węglanie propylenu.

Amerykańskie zgłoszenie wynalazku US 2018/0179648 A1 ujawnia sposób wydobywania rudy grafitu, który może być surowcem do wytwarzania grafenu metodą elektrolityczną, przy czym w opisie wynalazku nie podano żadnej konkretnej metody elektrochemicznej ani przykładu zastosowania takiej metody.

Inne amerykańskie zgłoszenie wynalazku US20130001089 A1 opisuje elektrolityczny sposób wytwarzania płatków grafenowych, gdzie roztworem używanym w elektrolizie może być kwas, środek powierzchniowo czynny, sól lub środek utleniający lub ich kombinacja. Konkretniej w opisie wynalazku

wskazano, że środkiem powierzchniowo czynnym jest anionowy środek powierzchniowo czynny taki jak alkanosulfonian sodu, benzenosulfonian sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, laurylosiarczan amonu/sodu, czy kwas perfluorooktanowy albo palmitynian sodu, zaś solą może być sól buforowana i niebuforowana taka jak wodorofosforan sodu, diwodorofosforan potasu, octan sodu, boraks czy ich kombinacje.

W międzynarodowym zgłoszeniu wynalazku WO2013132261 A1 ujawniono sposób wytwarzania grafenowych i grafitowych struktur nanopłytkowych o grubości mniejszej niż 100 nm w ogniwie elektrochemicznym, w którym ogniwo obejmuje: elektrodę dodatnią grafitową (zawierającą wysoko uporządkowany grafit pirolityczny, grafit naturalny lub grafit syntetyczny); elektrodę ujemną, którą może być grafitowa lub wykonana z innego przewodzącego prąd materiału; i elektrolit jonowy w rozpuszczalniku, w którym kationami są jony organiczne (alkiloamoniowe) i jony metali (żelaza, cyny lub litu). Ponadto, elektroda dodatnia może być dodatkowo poddawana obróbce wstępnej przed zastosowaniem w sposobie według wynalazku. Nie ujawniono natomiast konkretnych przykładów wykonania dla sposobu realizowanego z wykorzystaniem grafitu naturalnego jako elektrody ani metod obróbki takiej elektrody.

W zgłoszeniu US2019288260 A1 ujawniono sposób wytwarzania elastycznego elementu typu elektroda-separator wykorzystujący grafen zarówno jako źródło węgla jak i spoiwo oraz zastosowanie wytworzonych elementów w ogniwach elektrochemicznych, na przykład w akumulatorach litowo-jonowych, w którym grafen w postaci proszku wytwarzano za pomocą elektrochemicznej eksfoliacji folii grafitowej, gdzie jako anodę zastosowaną folię grafitową, a jako katodę – siatkę platynową.

W zgłoszeniu międzynarodowym WO2019122386 A1 ujawniono sposób wytwarzania w ogniwie elektrochemicznym struktur nanopłytkowych grafenu i/lub grafitu o grubości mniejszej niż 100 nm, w którym ogniwo zawiera elektrodę dodatnią grafitową, elektrodę ujemną oraz elektrolit zawierający interkalujący anion i kation kobaltu, który według Twórców wynalazku zapobiega i/lub zmniejsza utlenianie eksfoliowanego produktu prowadząc do otrzymania wysokiej jakości materiału o niskiej zawartości tlenu w szczególności do stosowania w wytwarzaniu baterii.

Ponadto, publikacja M. A. Anwar i in. „Electrochemical Exfoliation of Pencil Graphite Core by Salt Electrolyte”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 469 (2019) 012105 opisuje eksfoliację rdzenia grafitu ołówkowego w procesie elektrolizy przy zastosowaniu siarczanu sodu (Na_2SO_4) jako elektrolitu procesu, gdzie rdzeń grafitowy stanowi zarówno anodę jak i katodę ogniwa, które są zanurzone w 0,1 molowym roztworze elektrolitu.

Znane ze stanu techniki dokumenty, w tym opisane powyżej rozwiązania nie ujawniają sposobów wytwarzania płatkowego grafenu bezpośrednio z grafitu mineralnego.

Celem wynalazku jest zapewnienie sposobu wytwarzania płatkowego grafenu bezpośrednio z grafitu mineralnego na drodze elektrochemicznej defoliacji (złuszczenia), bez konieczności poddawania go wstępnej obróbce.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płatków grafenowych bezpośrednio z grafitu mineralnego za pomocą metody elektrochemicznego złuszczenia materiału grafitowego, polegający na tym, że elektrody zanurza się przynajmniej częściowo w elektrolicie i prowadzi się elektrolizę, w trakcie której płatki grafitu odrywają się od elektrod uwalniając się do roztworu elektrolitu, po czym złuszczone płatki grafenu odzyskuje się z roztworu elektrolitu na drodze filtracji, następnie osad przemywa się wodą destylowaną i suszy, po czym suchy osad rozтворя się w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) oraz poddaje się działaniu ultradźwięków i odwirowuje się, a otrzymany supernatant suszy się lub liofilizuje w celu odzyskania grafenu, przy czym anodę stanowi grafit mineralny w formie pręta zawierający ponad 95% wag. zawartości grafitu mineralnego, katodę stanowi pręt grafitowy, zaś elektrolitem jest roztwór siarczanu amonu, charakteryzujący się tym, że elektrolizę prowadzi się dwuetapowo, gdzie w etapie pierwszym aktywuje się elektrody poprzez przyłożenie prądu stałego o napięciu 2 V przez okres 5 minut, po czym w etapie drugim zwiększa się napięcie prądu stałego do 10–15 V i prowadzi się elektrolizę przez okres od 5 do 120 minut, następnie płatki grafenowe odzyskuje się z roztworu elektrolitu przygotowanego przez rozpuszczenie 2,4 g siarczanu amonu w 200 ml wody destylowanej oraz przy pH równym 6,5, po czym przemywa się je wodą destylowaną, suszy i dysperguje w roztworze *N,N*-dimetyloformamidu, a otrzymaną zawiesinę poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 30 kHz, przez okres od 15 do 30 minut.

Przedmiot wynalazku uwidoczniono na figurach rysunku, na których:

Fig. 1 przedstawia schemat sposobu według wynalazku;

Fig. 2 przedstawia dyfraktogram rentgenowski płatkowego grafenu wytworzonego sposobem według przykładu 1;

Fig. 3a-d przedstawiają obraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) płatkowego grafenu wytworzonego sposobem według przykładu 1, gdzie a) – przedstawia płatki grafenowe otrzymane po eksfoliacji elektrody grafitowej bez wcześniejszej aktywacji (nasycanie jonami siarczanowymi przy obniżonym napięciu) – płatki składają się z kilku warstw nałożonych na siebie, b-d) – przedstawiają płatki grafenowe otrzymane po eksfoliacji elektrody grafitowej, która została poddana wcześniejszej aktywacji (nasycanie jonami siarczanowymi przy obniżonym napięciu) – płatki składają się z jednej warstwy.

Fig. 4 przedstawia widmo ramanowskie dla płatkowego grafenu wytworzonego sposobem według przykładu 1, na którym: D oznacza podstawowy podłużny mod wibracyjny, G oznacza podstawowy poprzeczny mod wibracyjny, 2D oznacza podłużny mod wibracyjny drugiego rzędu.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

Pręt z grafitu (zawartość grafitu >95%) o wymiarach 1,3 x 0,6 x 7,2 cm (ANODA) oraz pręt grafitowy o wymiarach 0,6 x 3 x 10 cm (KATODA) z przymocowanymi przewodami elektrycznymi (druć miedziana), zanurzono do $\frac{3}{4}$ wysokości w naczyniu szklanym wypełnionym roztworem elektrolitu, który przygotowano przez rozpuszczenie 2,4 g siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 200 cm³ wody destylowanej, pH elektrolitu wynosiło 6,5. Do elektrod przyłożono prąd stały o napięciu 2 V przez 5 minut, odpowiednio plus do anody i minus do katody celem aktywacji elektrod. Po upływie 5 minut zwiększono napięcie prądu stałego do poziomu 10 V i prowadzono właściwy proces elektrolitycznej eksfoliacji grafitu w czasie 120 minut. Odrywające się od anody płatki grafenowe tworzyły zawiesinę w roztworze elektrolitu. Po zakończeniu procesu elektrody wyjęto z naczynia i zawiesinę płatkowego grafenu z naczynia przefiltrowano przez bibułę analityczną celem oddzielenia płatków grafenowych od roztworu elektrolitu. Osad przemyto porcjami wody destylowanej około 250 cm³ (do zaniku dodatniej reakcji jonów siarczanowych z jonami baru – kontrola analityczna, objaw pozytywny to brak osadu). Następnie osad wysuszono w temperaturze 60°C. Suchy osad roztworono w roztworze *N,N*-dimetyloformamidzie i zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 30 kHz, przez okres od 15 do 30 minut. Następnie osad odwirowano w wirówce przy 2500 obr./min przez 15–30 minut. Odwirowany osad odrzucono, a supernatant uzyskany po odwirowaniu wykorzystano do uzyskania suchego grafenu, poprzez odparowanie zawiesiny do sucha – suszenie (w podwyższonej temperaturze do uzyskania warstwy grafenowej) lub liofilizację (proszek grafenowy). Uzyskane płatki grafenu poddano badaniom fizykochemicznym przy zastosowaniu rentgenu strukturalnego (Fig. 2), mikroskopii elektronowej (Fig. 3) i spektroskopii ramanowskiej (Fig. 4). Wyniki badań pokazują, że wytworzony produkt charakteryzuje się wysoką zawartością grafenu (ponad 90%), składającego się z pojedynczych lub kilku warstw płatków o rozmiarach pomiędzy 300 nm a 1 µm.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania płatków grafenowych bezpośrednio z grafitu mineralnego za pomocą metody elektrochemicznego złuszczenia materiału grafitowego, polegający na tym, że elektrody zanurza się przynajmniej częściowo w elektrolicie i prowadzi się elektrolizę, w trakcie której płatki grafitu odrywają się od elektrod uwalniając się do roztworu elektrolitu, po czym złuszczone płatki grafenu odzyskuje się z roztworu elektrolitu na drodze filtracji, następnie osad przemywa się wodą destylowaną i suszy, po czym suchy osad roztwarza się w *N,N*-dimetyloformamidzie oraz poddaje się działaniu ultradźwięków i odwirowuje się, a otrzymany supernatant suszy się lub liofilizuje w celu odzyskania grafenu, przy czym anodę stanowi grafit mineralny w formie pręta zawierający ponad 95% wag. zawartości grafitu mineralnego, katodę stanowi pręt grafitowy, zaś elektrolitem jest roztwór siarczanu amonu, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się dwuetapowo, gdzie w etapie pierwszym aktywuje się elektrody poprzez przyłożenie prądu stałego o napięciu 2 V przez okres 5 minut, po czym w etapie drugim zwiększa się napięcie prądu stałego do 10–15 V i prowadzi się elektrolizę przez okres od 5 do 120 minut, następnie płatki grafenowe odzyskuje się z roztworu elektrolitu przygotowanego przez rozpuszczenie 2,4 g siarczanu amonu w 200 ml wody destylowanej oraz przy pH równym 6,5, po czym przemywa się je wodą destylowaną, suszy i dysperguje w *N,N*-dimetyloformamidzie, a otrzymaną zawiesinę poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 30 kHz, przez okres od 15 do 30 minut.

Rysunki

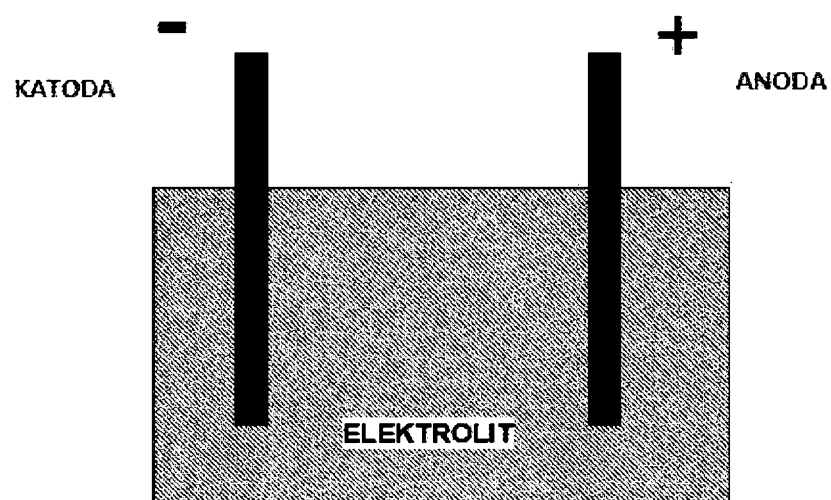


Fig. 1

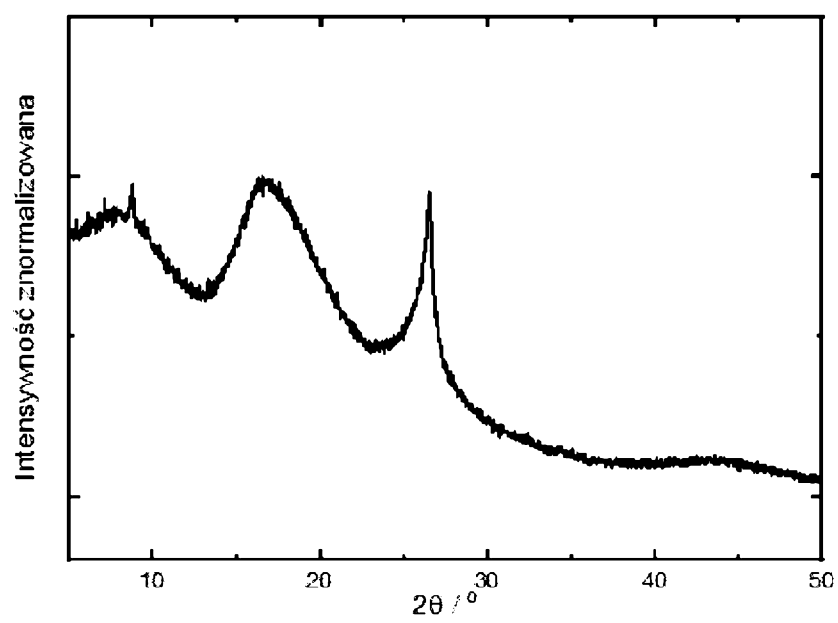
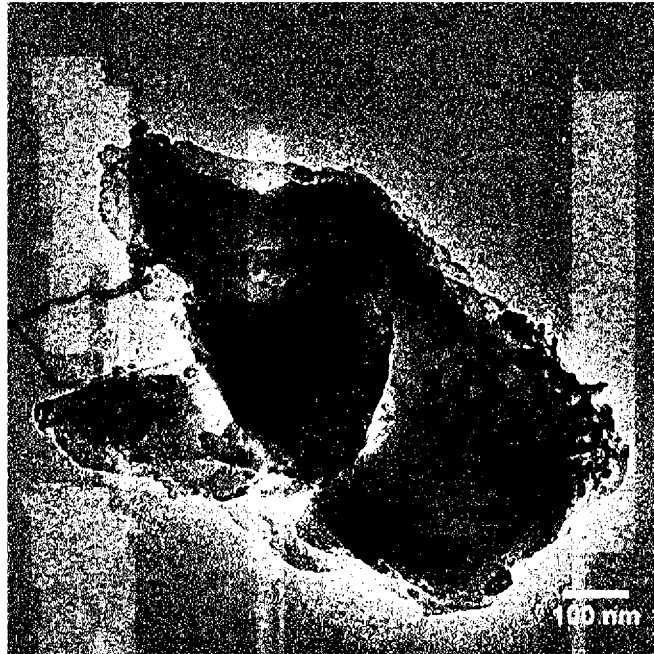
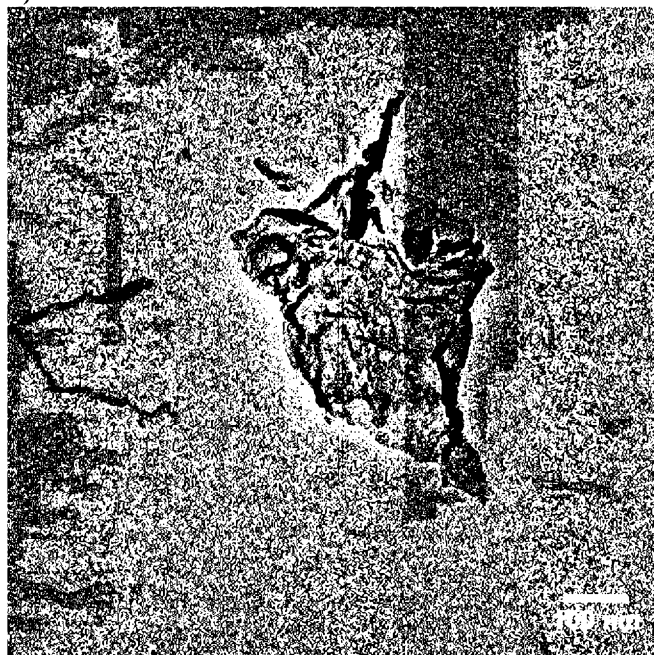


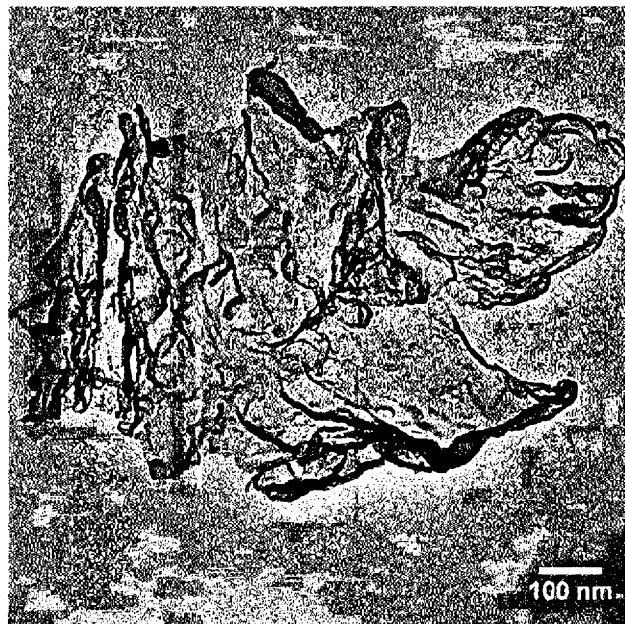
Fig. 2



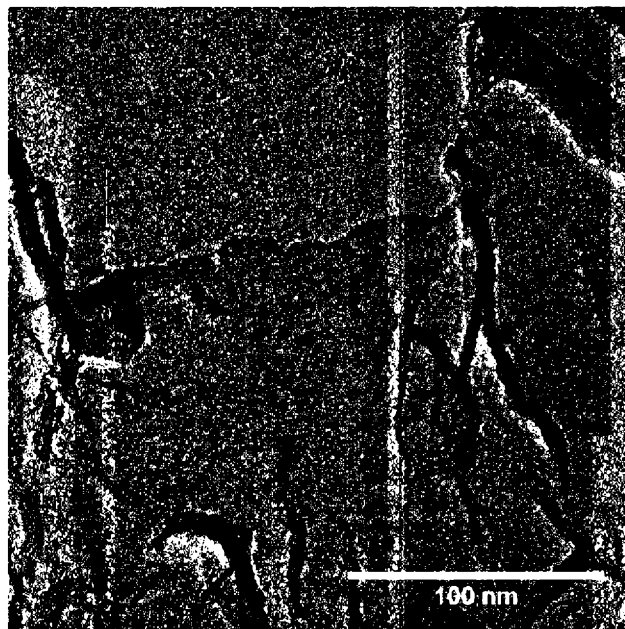
a)



b)

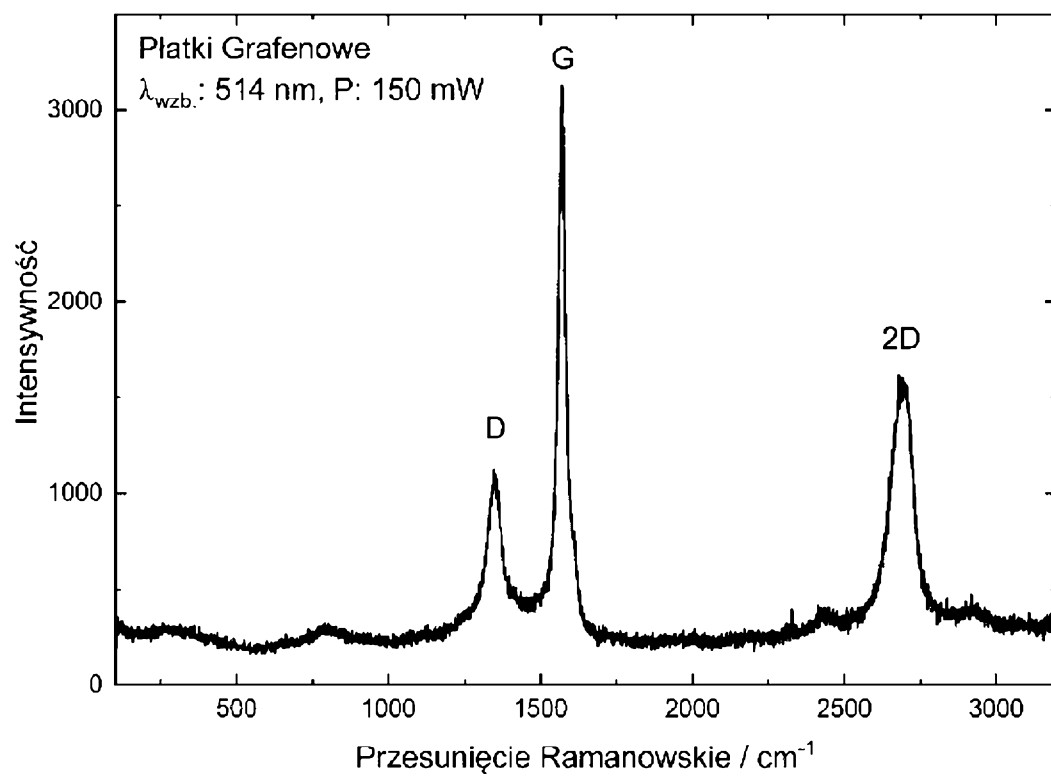


c)



d)

Fig. 3

**Fig.4**