

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222290**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399167**

(51) Int.Cl.  
**C01B 31/04 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **14.05.2012**

---

(54) **Sposób wytwarzania grafitu eksfoliowanego metodami chemicznymi**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**25.11.2013 BUP 24/13**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.07.2016 WUP 07/16**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**  
**CISZEWSKI MATEUSZ, Katowice, PL**  
**MIANOWSKI ANDRZEJ, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**MATEUSZ CISZEWSKI, Katowice, PL**  
**ANDRZEJ MIANOWSKI, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Urszula Ziólkowska**

---

**PL 222290 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania grafitu eksfoliowanego metodami chemicznymi, który polega na utlenianiu grafitu naturalnego lub syntetycznego znanymi metodami [1-3] przy pomocy stężonych kwasów mineralnych ( $H_2SO_4/HNO_3$ ) oraz silnych utleniaczy ( $KClO_3/KMnO_4$ ) a następnie redukcji. Finalnym produktem może być grafen wielowarstwowy bądź zredukowany tlenek grafenu. Szeroko pojęte materiały grafenowe tzn. grafen oraz zredukowany tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafitu nabierają w ostatnich latach coraz większego znaczenia. Powodem są nadzwyczajne właściwości fizyczne oraz chemiczne. Istnienie trwałego materiału dwuwymiarowego rozbudza wyobraźnię naukowców, którzy upatrują możliwość wykorzystania materiałów grafenowych w procesach magazynowania energii tj. superkondensatorach, bateriach litowo-jonowych czy ogniwach paliwowych. Innym kierunkiem zastosowań jest wykorzystanie materiałów kompozytowych bazujących na grafenie bądź zredukowanym tlenku grafenu jako katalizatorów, czujników chemicznych bądź substancji absorbujących np. oleje z powierzchni wód. Uznanie naukowców budzi metoda odparowania krzemu z węglika krzemu pozwalająca otrzymać produkt o wysokiej czystości jednak nie na skalę przemysłową. Proces taki wymaga dużych nakładów energii potrzebnych do odparowania krzemu, specjalistycznej aparatury i drogiego substratu jakim jest płytka heksagonalnego węglika krzemu ( $4H-SiC$ ) o wysokiej czystości. Trudności sprawia również przeskalowanie procesu. Metoda nagrodzona nagrodą Nobla tj. mechaniczna eksfoliacja przy użyciu taśmy klejącej jest stosowana jedynie w celach porównawczych w pracy laboratoryjnej. Odznacza się małą efektywnością i brakiem możliwości zastosowania na skalę przemysłową. Próby chemicznego rozcinania nanorurek węglowych pozwalają otrzymać nietrwały produkt. Trzeba dodać, że już samo wytworzenie nanorurek węglowych jest procesem złożonym i czasochłonnym. Choć istnieje kilka wartych uwagi sposobów otrzymywania materiałów grafenowych, to wciąż metoda chemicznej eksfoliacji grafitu jest tą która może być wykorzystana na skalę przemysłową.

Chemiczna eksfoliacja grafitu zakłada utlenianie grafitu z następczą redukcją przy pomocy substancji chemicznych lub obróbki cieplnej. Spośród używanych reduktorów najczęściej stosowane są hydrazyna i borowodurek sodu, rzadziej hydrochinon. Wyznacznikiem stopnia redukcji może być określony na podstawie składu elementarnego stosunek węgla do tlenu C/O. Osiągnięte do tej pory stosunki, opisane w literaturze [4-20] zostały zaprezentowane w sekwencji monotonicznie wzrastających wartości i przedstawiają się następująco: 4,5 [4], 5,7 [5], 7,9 [6], 8,3 [7], 8,6 [8], 9,3 [9], 10 [10], 10 [11], 10,3 [12], 11,1 [13], 10,8–14,9 [14], 12 [15], 15,5 [16], 18,5 [17], 30 [18], 33 [19], 246 [20]. Większość z przedstawionych metod charakteryzuje się sporym udziałem tlenu. Jedynie wspomniana już metoda zaprezentowana przez W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci & P.M. Ajayan [20] pozwala osiągnąć wysoki udział węgla wobec tlenu. Jednak wymaga ona trzech a nie dwóch etapów oraz zastosowania  $NaBH_4$ . Kłopotliwe w prezentowanej metodzie jest gotowanie wstępnie zredukowanego produktu w stężonym kwasie siarkowym w  $120^\circ C$  w celu dehydratacji alkoholi wbudowanych w grafit i odtworzenia charakterystycznej dla grafitu struktury o hybrydyzacji  $sp^2$ . Należy dodać, że niewielka zmiana udziału tlenu poniżej 1% wpływa na znaczny skok stosunku C/O.

Sposób wytwarzania grafitu eksfoliowanego według wynalazku, z grafitu syntetycznego lub naturalnego polega na utlenianiu silnymi utleniaczami, zwłaszcza chloranem potasu (V), manganianem potasu (VII) w obecności silnie stężonych kwasów nieorganicznych jak kwas siarkowy (VI) (95–97%) lub azotowy (V) (100%), korzystnie zgodnie z metodami Staudenmaiera [1], Hummersa i Offemana [2] lub Brodiego [3]. Następnie utleniony grafit poddaje się wieloetapowej redukcji, w początkowym etapie wytwarza się zawiesinę utlenionego grafitu w wodzie destylowanej, w korzystnej proporcji odniesionej do 1 g utlenionego grafitu w 1000 ml wody destylowanej, miesza się przez co najmniej 2 godziny, w podwyższonej temperaturze  $40-60^\circ C$ , korzystnie  $55^\circ C$ , dodaje około 100 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38% i traktuje 4 g metalicznego cynku lub żelaza, kontynuując mieszanie przez kolejne 5–10 godzin, następnie pozostawia produkt przez 10–20 godzin w temperaturze otoczenia do zakończenia procesu sedymentacji, po czym dodaje się 50–100 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38% i gotuje zawiesinę przez około 3–6 godzin w celu usunięcia nadmiaru metalu, lepsze wyniki otrzymuje się w przypadku łatwo rozpuszczalnego w kwasie chlorowodorowym cynku, a otrzymany produkt sączy się pod próżnią, przemywa wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych i suszy w eksykatorze nad tlenkiem fosforu (V) lub chlorkiem wapnia, przy czym suszenie przeprowadza się w suszarce w temperaturze nie wyższej niż  $120^\circ C$ , korzystnie powyżej  $100^\circ C$  przez 5–10 godzin natomiast zredukowany tlenek poddaje się procesowi termicznemu w temperaturze

1050–1200°C przez okres 2–5 minut w atmosferze gazu obojętnego, zwłaszcza helu, argonu lub azotu. W tym rozwiązaniu korzystnym jest, aby mieszanie zawiesiny grafitu odbywało się przy pomocy ultradźwięków. W procesie stosuje się rozdrobniony cynk w formie pyłu, proszku lub granulek, a rekomenduje się stosowanie bimodalnego uziarnienia, o zróżnicowanej wielkości cząstek. Korzystne jest traktowanie wodnej zawiesiny utlenionego grafitu cynkiem w czasie nie krótszym niż 15 minut. Sama obróbka cieplna nawet w wysokiej temperaturze nie jest w stanie w pełni zredukować utlenionego grafitu. Zgodnie z przedstawionym wynalazkiem można otrzymać zredukowany tlenek grafitu charakteryzujący się bardzo małą zawartością tlenu stosując połączenie metody chemicznej i termicznej z wykorzystaniem pyłu cynkowego, materiału łatwo dostępnego, taniego i nietoksycznego. Produkt taki charakteryzuje się zawartością tlenu poniżej 1% wagowego. W porównaniu możliwości stosowania sproszkowanych metali, najefektywniejszą redukcję osiąga się wykorzystując cynk.

Przykłady stosowania wynalazku

#### Przykład I

1 g utlenionego zgodnie z metodą zaproponowaną przez Staudenmaiera grafitu zdyspergowano w 1000 ml wody destylowanej mieszając ultradźwiękami przez okres co najmniej 2 godzin w temperaturze 40°C. Następnie dodano 100 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38%. Kontynuowano mieszanie ultradźwiękami dodając porcjami 4 g metalicznego cynku. Mieszano przez kolejne 6 godzin po czym produkt pozostawiono na 10 godzin w temperaturze otoczenia. Następnie dodano 100 ml 35–38% kwasu chlorowodorowego i gotowano przez 4 godziny. Po wyłączeniu ogrzewania produkt w większości opadł na dno. Sączono pod próżnią i przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji przesącza z azotanem srebra. Suszono w eksykatorze nad tlenkiem fosforu (V). Produkt poddano redukcji termicznej w temperaturze 1100°C przez 5 minut w atmosferze argonu. Otrzymano zredukowany tlenek grafenu w postaci czarnego proszku zawierający około 1% wagowego tlenu. Wykorzystując technikę ICP-MS ustalono obecność około 0,2% cynku pozostałego w produkcie na skutek redukcji chemicznej. Proszkowa analiza dyfrakcyjna wskazuje na częściowe odtworzenie struktury grafitowej w skutek pojawienia się słabego sygnału przy wartości kąta równej 26° z czego obliczono obecność 35 warstw grafenowych w produkcie. Analiza elementarna pozwoliła wyznaczyć procentową zawartość węgla i tlenu, które wynosiły odpowiednio 98,6% i 0,95%, czyli ich stosunek C/O jest równy 104.

#### Przykład II

2 g utlenionego zgodnie z metodą Hummersona i Offemana grafitu zdyspergowano w 1000 ml wody destylowanej mieszając mechanicznie przez 2 godziny w temperaturze 60°C. Następnie dodano 200 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38%. Kontynuowano mieszanie dodając porcjami 8 g metalicznego cynku. Mieszano przez kolejne 8 godzin po czym produkt pozostawiono na 20 godzin w temperaturze otoczenia. Następnie dodano 100 ml 35–38% kwasu chlorowodorowego i gotowano przez 6 godzin. Sączono pod próżnią i przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji przesącza z azotanem srebra. Suszono w suszarce w temperaturze 120°C przez 8 godzin. Produkt poddano redukcji termicznej w temperaturze 1200°C przez 5 minut w atmosferze azotu. Otrzymany produkt był barwy czarnej, analiza elementarna wykazała obecność około 1% wagowego tlenu i powyżej 97% węgla. Stwierdzono również niewielkie ilości pozostałego po redukcji chemicznej cynku. Stosunek C/O uzyskany z analizy elementarnej przekroczył 90. W widmie FTIR-ATR nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od grup tlenowych co jest konsekwencją wysokiego stopnia redukcji. Przy pomocy proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej wyznaczono odległość międzypłaszczyznową oraz wykorzystując równanie Scherrera wysokość krystalitów z czego ustalono obecność 40 warstw grafenowych w zredukowanym produkcie.

#### Literatura

1. L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898; 31: 1481.
2. W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958; 80: 1339.
3. B.C. Brodie, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1859; 149: 249.
4. W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal, *Carbon*, 2010; 48: 1146.
5. R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, D. Adamson, A. Abdala, US Patent 7,658,901 B2.
6. Z.-J. Fan, W. Kai, J. Yan, T. Wei, L.-J. Zhi, J. Feng, Y.-M. Ren, L.-P. Song, F. Wie, *ACS Nano*, 2011; 5; 191.
7. Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff, *ACS Nano*, 2010; 4: 1227.

8. H.-J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2009; 19: 1987.
9. S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, SB. T. Nguyen, R.S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, 2006; 16:155.
10. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, *Chemical Physics Letters*, 2009; 470: 255.
11. H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville and I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006; 110: 8535.
12. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, SB.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007; 45: 1558.
13. W. Lv, D.-M. Tang, Y.-B. He, C.-H. You, Z.-Q. Shi, X.-C. Chen, C.-M. Chen, P.-X. Hou, C. Liu, Q.-H. Yang, *ACS Nano*, 2009; 3: 3730.
14. Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.-M. Cheng, *Carbon*, 2009; 47: 493.
15. S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.-M. Cheng, *Carbon*, 2010; 48: 4466.
16. X. Tong, H. Wang, G. Wang, L. Wan, Z. Ren, J. Bai, J. Bai, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011; 184: 982.
17. S.-H. Park, S.-M. Bak, K.-H. Kim, J.-P. Jegal, S.-I. Lee, J. Lee, K.-B. Kim, *J. Mater. Chem.*, 2011; 21: 680.
18. D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, *J. Mater. Chem.*, 2011; 21: 3443.
19. X. Mei, J. Ouyang, *Carbon*, 2011; 49: 5389.
20. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nature Chemistry*, 2009; 1: 403.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania grafitu eksfoliowanego, w którym grafit syntetyczny lub naturalny poddaje się najpierw utlenianiu silnymi utleniaczami, zwłaszcza chloranem potasu (V), manganianem potasu (VII) w obecności silnie stężonych kwasów nieorganicznych jak kwas siarkowy (VI) (95–97%) lub azotowy (V) (100%), korzystnie zgodnie z metodami Hummersona i Offemana, Staudenmaiera lub Brodiego po czym utleniony grafit poddaje się redukcji, **znamienny tym**, że proces redukcji przeprowadza się wieloetapowo, w początkowym etapie wytwarza się zawiesinę utlenionego grafitu w wodzie destylowanej, w korzystnej proporcji odniesionej do 1 g grafitu utlenionego w 1000 ml wody destylowanej, miesza się przez co najmniej 2 godziny w podwyższonej temperaturze 40–60°C, korzystnie 55°C, dodaje około 100 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38% i traktuje 4 g wybranymi, rozdrobnionymi metalami, korzystnie cynkiem lub żelazem kontynuując mieszanie przez kolejne 5–10 godzin następnie pozostawia produkt przez 10–20 godzin w temperaturze otoczenia do zakończenia procesu sedymentacji, po czym dodaje się 50–100 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 35–38% i gotuje zawiesinę przez około 3–6 godzin, a otrzymany produkt sączy się pod próżnią, przemywa wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych i suszy w eksykatorze nad tlenkiem fosforu (V) lub chlorkiem wapnia, przy czym suszenie przeprowadza się w suszarce w temperaturze nie wyższej niż 120°C, korzystnie powyżej 100°C przez 5–10 godzin, następnie preparat poddaje się procesowi termicznemu w temperaturze około 1000°C, korzystnie 1050–1200°C przez okres 2–5 minut w atmosferze gazu obojętnego, zwłaszcza helu, argonu lub azotu.
2. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie zawiesiny grafitu odbywa się przy pomocy ultradźwięków.
3. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrobnione metale są w formie pyłu, proszku, opiłków lub granulek, a cynk charakteryzuje się bimodalnym rozkładem ziarnowym o zróżnicowanej wielkości cząstek.
4. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że traktuje się metalami, zwłaszcza cynkiem lub żelazem w czasie nie krótszym niż 15 minut.