



(19) **KG** (11) **1622** (13) **C1** (46) **30.05.2014**
(51) **C01B 31/00** (2014.01)
D01F 9/12 (2014.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
И ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(19) **KG** (11) **1622** (13) **C1** (46) **30.05.2014**

(21) 20130067.1

(22) 29.07.2013

(46) 30.05.2014, Бюл. №5

(71) (73) Институт химии и химической технологии НАН КР (KG)

(72) Сулайманкулова С.К.; Умралиева Н.Д.; Маткасымова А.А.; Исмаиллаева С.У.; Кудайбергенова Д.С.; Кочорова Г.Т.; Асанов А.М. (KG)

(56) Daisuke F. Nanoscale synthesis and characterization of grapheme-based objects // Sci. Technol. Adv. Mater. 12, 2011. - P. 1-10

(54) Способ получения графеновых нанолент

(57) Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов и может быть использовано для получения графеновых нанолент.

Задача изобретения - повышение выхода целевого продукта, ускорение, упрощение и удешевление технологического процесса.

Поставленная задача решается в способе получения графеновых нанолент на основе углерода, где диспергирование графитовых стержней в авиационном керосине, медных, алюминиевых, индиевых электродов в толуоле и стироле проводят при энергии единичного импульса 0,03-0,05 Дж, емкости конденсаторов - 2-6 мкф, силе тока - 6А, напряжении -200 В, частоте единичных импульсов - 60-70 Гц при комнатной температуре. 1 н. п.ф., 6 фиг.

(21) 20130067.1

(22) 29.07.2013

(46) 30.05.2014, Bull. number 5

(71) (73) Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic(KG)

(72) Sulaymankulova S.K.; Umralieva N.D.; Matkasymova A.A.; Ismatillaeva S.U.; Kudaibergenova D.S.; Kochorova G.T.; Assanov A.M. (KG)

(56) Daisuke F. Nanoscale synthesis and characterization of grapheme-based objects // Sci. Technol. Adv. Mater. 12, 2011. - Pages 1 - 10

(54) Method for producing of graphene nanoribbons

(57) The invention relates to the field of chemical technology and inorganic materials and may be used for graphene nanoribbons production.

Problem of the invention is increased yield of the desired product, acceleration, simplification and manufacturing process price reduction.

The stated problem is solved in the process of graphene nanoribbons obtaining on the carbon basis, where the dispersion of graphite rods in aviation kerosene, copper, aluminum, indium electrodes in toluene and styrene is carried out at the single pulse energy of 0.03-0.05 joules, condensers capacity - 2-6 microfarads, current strength - 6A, voltage of -200 V, frequency of single pulses - 60-70 Hz at room temperature. 1 independ. claim, 6 figures.

Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов и может быть использовано для получения графеновых нанолент.

Известен способ получения графеновых нанолент из многослойных углеродных нанотрубок (Aldrich, 406074-500MG) путем обжига при 500°C в 1-дюймовой трубчатой печи в течение 2 часов, затем полученные кальцинированные нанотрубки смешивают с поли (м-фениленвинилена-со-2,5-диокси-п-фениленвинилена) (PmPV, Aldrich, 555 169-1G) и растворяют в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ), а затем обрабатывают ультразвуком (Cole Parmer ультразвуковой, модель 08849-00) в течение 1 часа, полученный раствор центрифугируют при 40000 об/мин в течение 2 часов. Целевой продукт содержит ~ 60 % графеновых нанолент (Liyim Jiao, Xinran Wang, Georgi Diankov, Hailiang Wang, Hogjie Dai facile Synthesis of High Quality Graphene Nanoribbons // Department of Chemistry and Laboratory for Advanced Materials, Stanford University, Stanford, California 94305, USA. - P. 1-20).

Недостатком данного метода является сложность, многостадийность, длительность процесса: на первом этапе необходим синтез и выделение углеродных нанотрубок, далее следует длительный высокотемпературный отжиг углеродных нанотрубок, затем применяется ультразвуковая энергетически дорогая обработка раствора нанотрубок в токсичном органическом растворителе до получения графеновых нанолент.

Прототипом предлагаемого способа является метод получения графеновых нанолент на поверхности никелевых пластин. В качестве подложки используют пластинки монокристаллического Ni (111) (чистота - 99,995 %, толщина - 0,5 мм), поликристаллического Ni (чистота - 99,995 %, толщина - 0,1 мм) и проволока из Ni (чистота - 99,995 %, толщина - 0,1 мм). Никель насыщают углеродом испарением чистого графита (чистота - 99,998 %) в условиях вакуума (10^6 Па) при высокой температуре в течение 14 дней для достижения концентрационного равновесия. Концентрация углерода (ат. %) на поверхности Ni пластин была в диапазоне от 0,3 до 1,0 ат. % при температурах от 1010°K до 1290°K. Уровень легирования углеродом определялся его растворимостью в никеле. Пластины Ni были обработаны порошком оксида Al ($d = 0,05$ -1,0 мкм) до зеркального блеска. После ультразвукового обезжиривания в ацетоне образцы помещены в СВВ (сверхвысокий вакуум) - камеру. В СВВ-камере образцы нагревают в течение нескольких часов, чтобы очистить от алюминиевой пленки, затем охлаждали до комнатной температуры. По данным СТМ (сканирующего туннельного микроскопа) были зафиксированы «гофрированные» наноленты и нанопровода как на пластинках поликристаллического Ni, легированного углеродом (0,4 %), так и на образцах монокристаллического Ni (111), обогащенного углеродом (0,4 %). В обоих случаях ширина наноленты составляла 0,8 нм, а толщина - 60 нм (Daisuke F. Nanoscale synthesis and characterization of grapheme-based objects // Sci. Technol. Adv. Mater. 12, 2011. - P. 1-10).

К недостаткам этого метода относится многостадийность и длительность процесса, сложное аппаратное оформление, высокое энергопотребление, недостаточно высокий выход целевого продукта.

Задача предлагаемого изобретения - повышение выхода целевого продукта, ускорение, упрощение и удешевление технологического процесса.

Поставленная задача решается в способе получения графеновых нанолент на основе углерода, где диспергирование графитовых стержней в авиационном керосине, медных, алюминиевых, индиевых электродов в толуоле и стироле проводят при энергии единичного импульса 0,03-0,05 Дж, емкости конденсаторов - 2-6 мкФ, силе тока - 6А, напряжении -200 В, частоте единичных импульсов - 60-70 Гц при комнатной температуре.

Технологическая схема получения графеновых нанолент показана на фиг. 1, где:

- АС - источник постоянного тока;
- R_1, R_2 - нагрузочные сопротивления;
- С - батарея конденсаторов;
- T_1, T_2 - тиристоры;
- D - диод;
- L - лампа;
- электрод 1, подсоединенный к отрицательному полюсу источника питания;
- обрабатываемый электрод 2, подключенный к положительному полюсу;
- жидкая среда.

Импульсная плазма в жидких средах возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность (10^{-3} - 10^{-5} с), высокую плотность тока (10^6 - 10^8 А/см²) в зоне воздействия, очень высокую температуру в канале разряда (10^4 - 10^5 К) и давление 3-10 кбар. Энергия единичного импульса такова, что может превратить в пар и расплав любой токопроводящий материал. Далее из пара и расплава происходит формирование нанолент из диспергируемого материала либо компонентов среды.

Энергию электрического импульса регулируют с помощью конденсаторов, емкость которых изменялась от 2 до 6 мкФ. Токоограничивающее сопротивление позволяет устанавливать ток короткого замыкания до 5 ампер. При сближении электродов выпрямитель от конденсатора отключается и между электродами возникает искровой разряд за счет энергии, запасенной в конденсаторе.

Пример 1.

Исходным материалом для изготовления электродов служат графитовые стержни чистотой 99,8 %. В качестве среды используют авиационный керосин. Емкость конденсаторов - 2 мкФ.

Цилиндрические графитовые стержни диаметром 6 мм погружают в авиационный керосин. Реактор охлаждают водой. В результате диспергирования графита образуется черный осадок на дне реактора, который отделяют от керосина фильтрованием. Просушенный образец исследо-

ван методом рентгенофазового анализа на приборе Rigaku RINT-2500 с Cu K α - излучением ($\lambda = 1,54187\text{\AA}$).

Анализ дифрактограммы (фиг. 2) продукта диспергирования графита в авиационном керосине показала более высокую дисперсность 20-150 нм. Электронно-микроскопический снимок получен на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEOL-200FX. Микроснимок показывает (фиг. 3) образование графеновых нанолент (50-55 %).

Таким образом, получены графеновые наноленты прямым диспергированием графитовых электродов без использования катализаторов.

Пример 2.

Диспергирование медных электродов диаметром 8 мм, чистотой 98,97 % проводят в стироле при емкости конденсаторов 4 мкф. Темно-серый осадок отделяют от стирола декантированием и фильтрацией. Полученный дисперсный порошок подвергают электронно-микроскопическому анализу на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEOL-200FX.

На электронно-микроскопическом снимке, выполненном на ПЭМ ВР, видны графеновые наноленты, «намотанные» на наночастицы меди (фиг. 4). Энергодисперсионный анализ показал, что при диспергировании медных электродов в стироле образуются клубки графеновых нанолент (18 %) с размерами 20-80 нм.

Пример 3.

Алюминиевые электроды диаметром 9 мм, чистотой 98,99 % подвергают диспергированию в толуоле при емкости конденсаторов 6 мкф. Реактор охлаждают водой. В результате диспергирования алюминия на дне реактора образуется темно-серый осадок, который отделяют от толуола фильтрованием. Полученный порошок подвергают электронно-микроскопическому анализу на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEOL-200FX.

На электронно-микроскопическом снимке (фиг. 5) продукта диспергирования алюминия в толуоле видны графеновые наноленты, клубящиеся на поверхности наночастиц алюминия (18-22 %) с шириной 50-100 нм.

Пример 4.

Диспергирование электродов из индия диаметром 7 мм, чистотой 97,99 % проводят в толуоле при емкости конденсаторов 3 мкф. Дисперсный осадок отделяют от толуола декантированием и фильтрацией. Полученный дисперсный темный порошок подвергают электронно-микроскопическому анализу на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEOL-200FX.

На микроснимке (фиг. 6) продукта диспергирования индия в толуоле видны «клубки» графеновых нанолент (20-24 %) шириной 5-90 нм, что подтверждено еще и энергодисперсионным анализом.

Преимуществом предлагаемого способа является:

- выход целевого продукта при использовании предлагаемого способа - 18-55 %, в прототипе - 0,4 %;

- ускорение процесса: формирование графеновых нанолент в импульсной плазме происходит в течение 10^{-3} - 10^{-4} секунд, т. е. во время протекания единичного импульса, а в прототипе продукт выдерживают для достижения цели - 14 дней. Кроме того быстротечность единичного импульса плазмы (10^{-3} - 10^{-5} с) позволяет стабилизироваться метастабильным графеновым нанолентам;

- упрощение аппаратного оформления процесса достигается за счет подключения установки с несложной электрической схемой в обычную электрическую сеть; импульсная плазма создается между двумя электродами при комнатной температуре, т. е. нет необходимости использования холодильников, что позволяет удешевить предлагаемый способ получения графеновых нанолент;

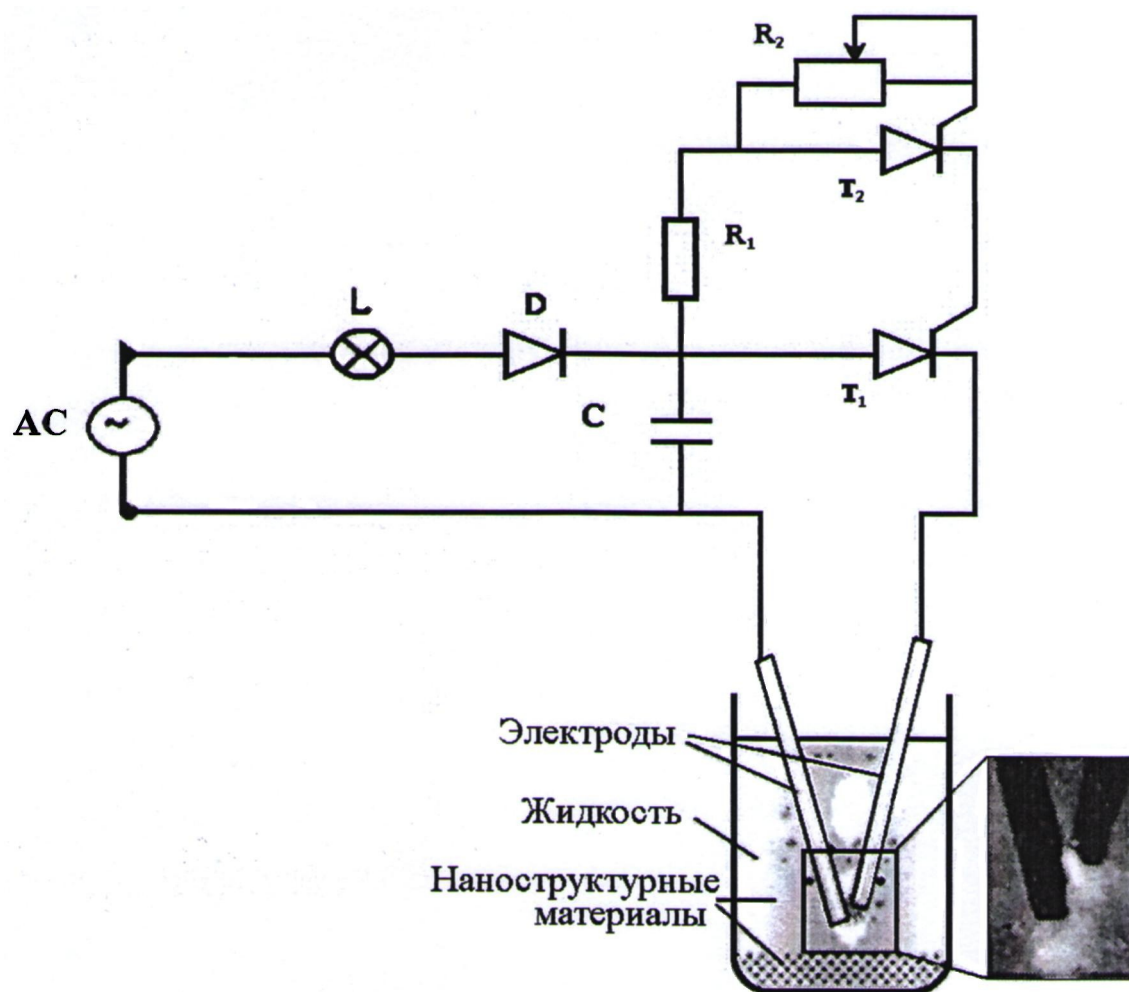
- высокие температурные перепады (10^7 - 10^9 К/с) в зоне действия импульсной плазмы, необходимые для формирования и стабилизации метастабильных графеновых нанолент;

- высокие давления (3-10 кбар) и температуры (10^4 - 10^5 К) возникают лишь в около-искровом пространстве (в объеме, не превышающем 10^{-4} - 10^{-5} см³), а не во всем объеме реактора, в то время как дуговой разряд создается в объеме, на четыре-пять порядков большем, чем объем импульсной плазмы, т. е. имеет место, локализованное и эффективное воздействие экстремальных давлений и температур на материал электродов без потерь энергии в окружающую среду.

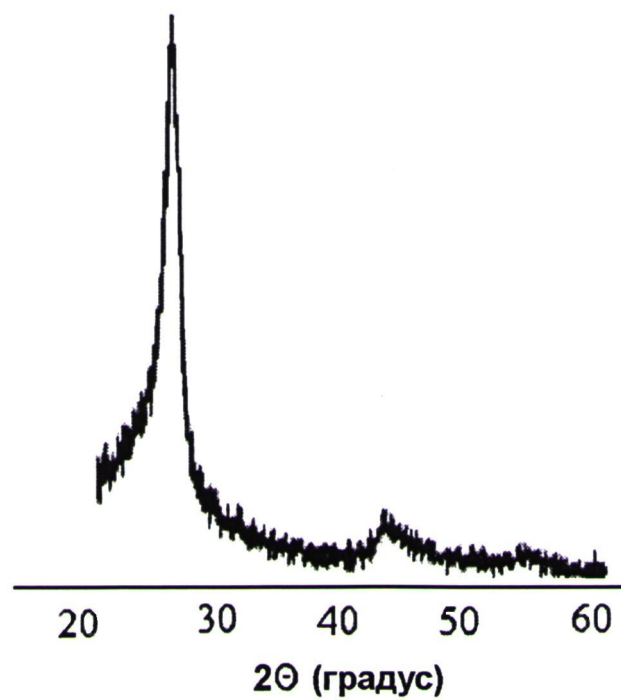
Производительность предлагаемой технологии может быть легко урегулирована конструированием многоэлектродных установок.

Формула изобретения

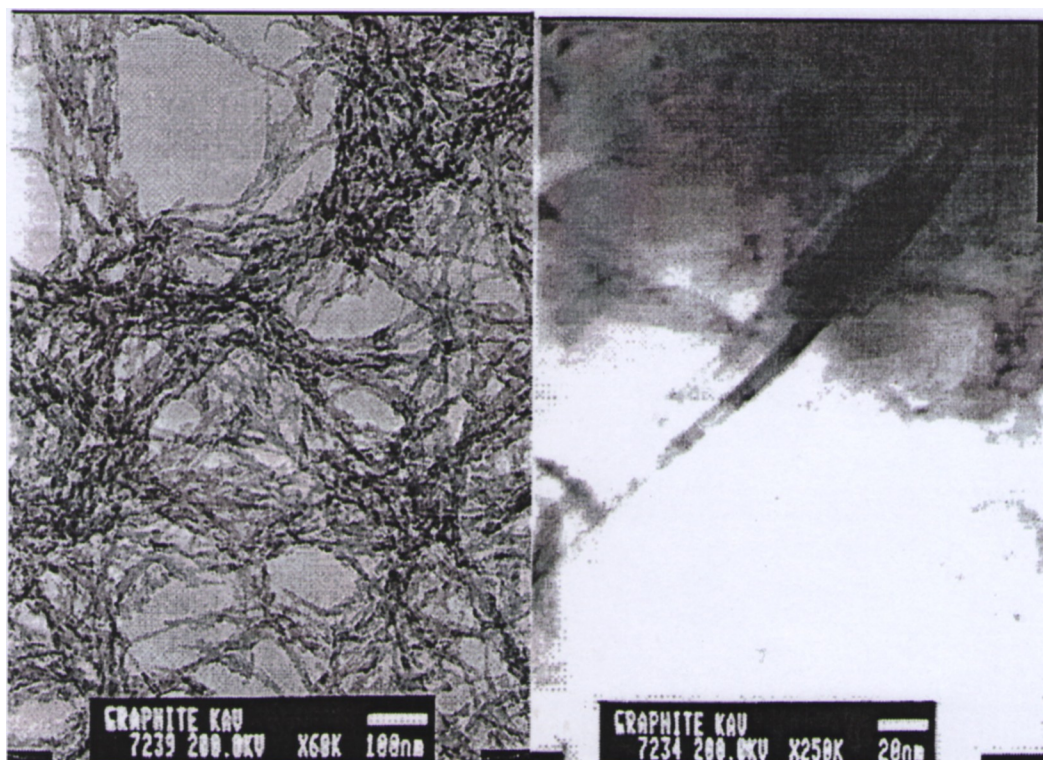
Способ получения графеновых нанолент на основе углерода, отличающийся тем, что диспергирование графитовых стержней в авиационном керосине, медных, алюминиевых, индиевых электродов в толуоле и стироле проводят при энергии единичного импульса 0,03-0,05 Дж, емкости конденсаторов - 2-6 мкф, силе тока - 6А, напряжении - 200 В, частоте единичных импульсов - 60-70 Гц при комнатной температуре.



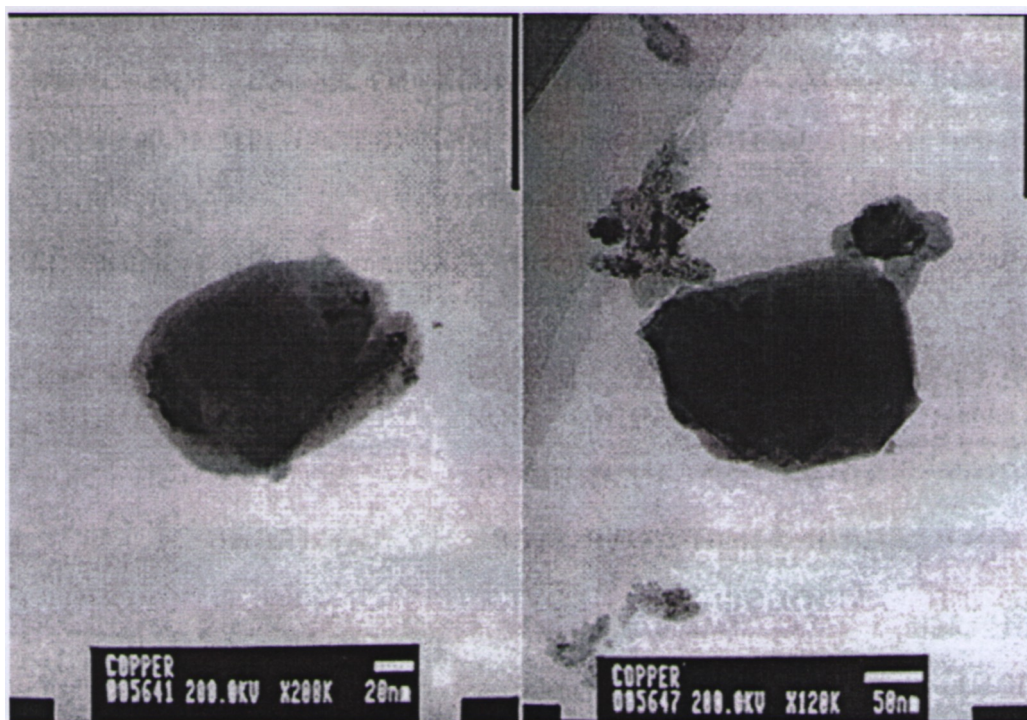
Фиг. 1. Технологическая схема получения графеновых нанолент из импульсной плазмы в жидкостях



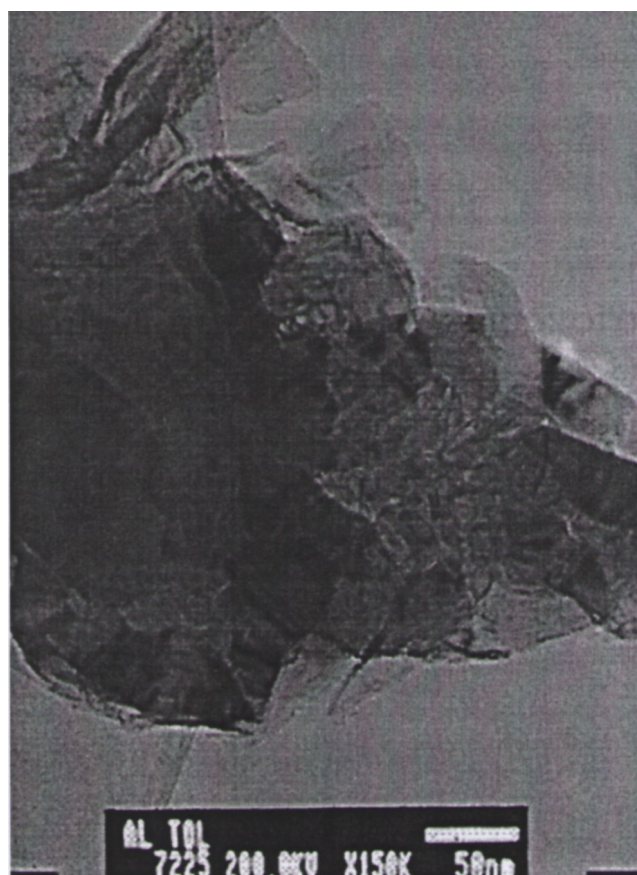
Фиг. 2. Дифрактограмма продукта диспергирования графита в авиационном керосине из импульсной плазмы



Фиг. 3. Микроснимок графеновых нанолент из импульсной плазмы в авиационном керосине



Фиг. 4. Микроснимок графеновых нанолент, полученных при диспергировании медных электродов



Фиг. 5. Микроснимок графеновых нанолент, полученных при диспергировании алюминия в толуоле



Фиг. 6. Микроснимок графеновых нанолент, полученных на поверхности наночастиц индия

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03