

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043712**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.15</p> <p>(21) Номер заявки
202190745</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2019.10.04</p> | <p>(51) Int. Cl. C01B 32/198 (2017.01)
C01B 32/23 (2017.01)
C01B 32/15 (2017.01)
C01B 32/174 (2017.01)
C08K 3/04 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)</p> |
|---|---|

(54) ДИСПЕРГИРУЕМЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПО КРОМКЕ ГРАФЕНОВЫЕ ПЛАСТИНКИ

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 2018903793</p> <p>(32) 2018.10.08</p> <p>(33) AU</p> <p>(43) 2021.07.01</p> <p>(86) PCT/AU2019/051076</p> <p>(87) WO 2020/073081 2020.04.16</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКОНА БЭТТЕРИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ПТИ ЛТД (AU)</p> <p>(72) Изобретатель:
Уэллес Гордон Джордж, Оффисер
Девид Лесли, Джалили Рухолла,
Уокер Эшли Джон, Райдер Грегори
Майкл, Фейсал Шейх Найим (AU)</p> <p>(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)</p> | <p>(56) US-B2-9586825
KR-A-20150096975
WO-A1-2013040356
WO-A2-2011016889
US-A1-20170217775
WO-A2-2010083378</p> |
|--|--|

-
- (57) Изобретение обеспечивает диспергируемую графеновую пластинку и способ ее получения. Структура графеновой пластинки (10) содержит основной графеновый слой (1), на который наслаивается по меньшей мере один прерывистый графеновый слой (2, 3, 4), причем каждый графеновый слой над основным слоем имеет меньшую площадь поверхности, чем слой, на который его наслаивают. Все кромки основного слоя и прерывистых слоев, наслоенных на него, по меньшей мере, частично функционализованы (5), что обеспечивает структуру с графеноподобными свойствами за счет основного слоя и относительно высокой диспергируемостью за счет увеличенного количества функционализированных групп на каждой пластинке. Пластинки можно использовать для ряда вариантов применения, например при получении электродов или композитных материалов.
-

043712
B1

043712
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к новой структуре функционализированных по кромке графеновых пластинок и способу их получения.

Предпосылки раскрытия

Графен, углеродная пленка толщиной в один атомный слой, имеет ряд желаемых свойств, таких как высокая тепло- и электропроводность, а также высокая механическая прочность. Следовательно, графен является перспективным материалом для широкого ряда вариантов применения, таких как накопление энергии, биологическое обнаружение и фильтрация, а также улучшенные электрические и медицинские устройства. Однако в настоящее время использование графена в этих вариантах применения ограничено сложностью в получении и хранении больших количеств графена или производных графена, таких как нанопластины или наноленты, для изготовления в промышленном масштабе с сохранением желаемых свойств графена. Термин "графен" обычно используется для обозначения углеродных пленок (и родственных материалов) толщиной от одного до десяти атомных слоев. Таким образом, будет понятно, что во всем данном описании графен относится к углеродным пленкам толщиной до десяти атомных слоев. Углеродные пленки с более чем десятью атомными слоями обычно называются графитом.

Поскольку графен был впервые выделен механическим расщеплением посредством "метода скотча", где использовали клейкую ленту для снятия слоев графена с кускового графита, были исследованы многочисленные технологические схемы, такие как химическое осаждение из паровой фазы и размол на шаровой мельнице, с целью обеспечения эффективного способа получения промышленных количеств графена, но в настоящее время немногие из них были подтверждены как пригодные. Метод Хаммерса, разработанный в 1950-е гг. для получения оксида графита, был модифицирован для обеспечения возможности производства больших количеств оксида графена. Были сделаны попытки превращения оксида графена в графен путем восстановления. Однако в настоящее время оксид графена не был успешно восстановлен в графен, так что несмотря на то, что можно получать большие количества, они имеют недостаточно оптимальные свойства по сравнению с чистым графеном. Одним из перспективных путей получения является жидкофазное расслоение. В этом методе графит расслаивают на графен в жидкой среде, часто путем использования ультразвука. Поскольку слои графена удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса, ультразвуковые волны могут разъединять слои графена. Это можно дополнительно улучшить путем изменения состава жидкой среды для включения растворителей или стабилизаторов для снижения вероятного энергетического барьера между листами.

Проблемой графена, полученного жидкофазным расслоением, является то, что из-за плохой диспергируемости структур графена требуются большие количества растворителей. Например, чистый графен может диспергироваться в чистой воде только при концентрациях ниже 0,01 г/л, и этот предел существенно не повышается путем добавления поверхностно-активных веществ или путем постоянного перемешивания. Выше этих концентраций графен стремится агломерироваться с перераспределением в структуры графита. Следовательно, невозможно хранить графен в течение длительных периодов времени, поскольку требуются большие количества растворителей. Таким образом, необходима форма графена, обеспечивающая более стабильную дисперсию в воде с сохранением в то же время полезных свойств графена, таких как электропроводность.

Стремление структур графена к агломерации также представляет проблему при использовании структур графена в композитных материалах. Во многих случаях предпочтительно иметь однородное распределение дисперсной фазы, такой как графен, в матрице другого материала, например, полимера, для улучшения свойств матричного материала, таких как прочность и электропроводность. Стабильная дисперсия графеновых структур будет обеспечивать более легкое изготовление графеновых композитов с более высокими концентрациями дисперсной фазы с обеспечением лучшего достижения заданных свойств композитного материала.

Средства повышения дисперсности структур графена представляют собой функционализирование кромок листов графена. Это обеспечивает по сути сохранение структурой свойств чистого графена с повышением в то же время дисперсности. Эти структуры часто называются функционализированным по кромке графеном. Способ получения функционализированного по кромке графена был описан Ding et al. Sci. Rep. 8:5567 (2018). Этот способ включает добавление порошка графита в дегазированную воду, обработку ультразвуком смеси с получением черной суспензии графита, расслаивание в паровой фазе суспензии путем механического перемешивания при нагревании с функционализированием кромок пластинок и охлаждение, разбавление и обработку ультразвуком образованной в результате смеси для ее очистки. Это обеспечивало получение нанопластинок толщиной в несколько слоев с гидроксильными группами на кромках. Эти группы на кромках обеспечивают диспергирование пластинок в воде при концентрациях не более 0,55 г/л. Хотя это представляет собой улучшение диспергируемости структур графена, все еще требуются большие количества растворителя. Следовательно, все еще требуется структура графена с большей диспергируемостью для использования в производстве на промышленном уровне. Настоящее изобретение направлено на обеспечение структуры функционализированных по кромке графеновых пластинок, которая по сути сохраняет полезные свойства чистого графена, но также может храниться в более высоких концентрациях, чем существующие структуры графена.

Сущность изобретения

В одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает диспергируемую графеновую пластинку, содержащую основной графеновый слой; по меньшей мере один прерывистый графеновый слой, наложенный на основной слой; где по меньшей мере один прерывистый слой имеет меньшую площадь поверхности, чем основной слой; и где области кромки основного слоя и по меньшей мере одного прерывистого слоя по меньшей мере частично функционализированы.

В некоторых вариантах осуществления первого аспекта пластинка способна образовывать стабильную дисперсию в воде при концентрациях не более 700 мг/мл. В некоторых вариантах осуществления первого аспекта электропроводность пластинки составляет приблизительно 900 См/см.

В некоторых вариантах осуществления первого аспекта пластинка дополнительно функционализирована путем добавления ионов металлов на по меньшей мере одно из функционализированных кромок или поверхности.

В некоторых вариантах осуществления первого аспекта ионы металлов выбраны из Fe, Cu, Co и Sn.

Согласно второму аспекту обеспечивается композитный материал с полимерной матрицей, содержащий полимер и графеновые пластинки согласно первому аспекту.

В некоторых вариантах осуществления второго аспекта полимер выбран из альгината, хитозана, PVA, PEG, PU, PEI, PVDF, PDMS или PEDOT PSS. Согласно третьему аспекту обеспечивается электрод для электрохимических процессов, содержащий графеновые пластинки согласно первому аспекту и связующее. В некоторых вариантах осуществления третьего аспекта связующее выбрано из Nafion и PVDF.

Согласно четвертому аспекту обеспечивается способ получения электрода согласно третьему аспекту, включающий образование смеси, содержащей графеновые пластинки согласно первому аспекту и связующее; и нанесение смеси на подложку электрода.

Согласно пятому аспекту обеспечивается способ получения диспергируемых графеновых пластинок, включающий стадии:

а) суспендирования графита или графена в растворе, содержащем органический нитрил (такой как ацетонитрил), сложный эфир (такой как этилацетат) и воду; и

б) проведения реакции раствора, содержащего суспендированный графит или графен, с окислителем (таким как тетроксид рутения) для по меньшей мере частичной функционализации областей кромки графита или графена.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта способ дополнительно включает стадию охлаждения образованного в результате раствора, полученного на стадии b, на ледяной бане.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта способ дополнительно включает стадию гомогенизации образованного в результате раствора, полученного на стадии b.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта гомогенизацию проводят при 20000 об/мин в течение не более 2 ч.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта способ дополнительно включает стадию обработки ультразвуком образованного в результате раствора, полученного на стадии b.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта способ дополнительно включает стадию фильтрации образованного в результате раствора, полученного на стадии b, с получением отфильтрованного твердого вещества.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта способ дополнительно включает стадию промывки отфильтрованного твердого вещества.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта промывка включает промывку отфильтрованного твердого вещества с помощью HCl и воды.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта отфильтрованное твердое вещество промывают с помощью HCl, пока фильтрат, полученный путем промывки отфильтрованного твердого вещества, не станет бесцветным, а затем водой, пока фильтрат не станет нейтральным.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта отфильтрованное твердое вещество промывают органическим растворителем, таким как этанол или ацетон.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта отфильтрованное твердое вещество высушивают *in vacuo* с получением высушенного порошка.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта отфильтрованное твердое вещество лиофилизируют с получением высушенного порошка.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта высушенный порошок диспергируют в воде и обрабатывают ультразвуком в течение не более 30 мин и обеспечивают отстаивание образованной в результате смеси в течение не более 48 ч с получением твердого вещества и надосадочной жидкости и обеспечивают декантирование и фильтрацию надосадочной жидкости с получением графенового порошка.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта графеновый порошок промывают органическим растворителем и высушивают.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта высушенный порошок диспергируют в воде и обрабатывают ультразвуком в течение не более 30 мин и образованную в результате смесь центрифугируют с получением твердого вещества и надосадочной жидкости.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта окислитель представляет собой тетроксид рутения.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта тетроксид рутения обеспечивают посредством реакции периодата натрия с хлоридом рутения, добавленным в раствор, содержащий суспендированный графен или графит.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта графен или графит обеспечивают в виде расширенного графита с увеличенным расстоянием между слоями.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта отфильтрованное твердое вещество затем диспергируют в растворе, содержащем ионы металлов, для связывания ионов металлов с по меньшей мере одним из поверхности или функционализированной кромки пластинки.

В некоторых вариантах осуществления пятого аспекта ионы металлов выбраны из Fe, Cu, Co и Sn.

Согласно шестому аспекту обеспечивается диспергируемая графеновая пластинка согласно первому аспекту, полученная способом согласно пятому аспекту. Согласно седьмому аспекту обеспечивается способ получения диспергируемых графеновых пластинок, включающий стадии: суспендирования графита или графена в растворе и приведения в контакт раствора, содержащего суспендированный графит или графен, с окислителем для по меньшей мере частичной функционализации областей кромки графита или графена.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 показано схематическое изображение диспергируемой графеновой пластинки.

На фиг. 2 показано изображение ТЕМ в светлом поле с небольшим увеличением одной диспергируемой графеновой пластинки.

На фиг. 3 показано изображение ТЕМ в светлом поле с большим увеличением кромки диспергируемой графеновой пластинки.

На фиг. 4 показано изображение SEM диспергируемой графеновой пластинки при увеличении 5000x.

На фиг. 5A показан рамановский спектр для образца графеновых пластинок.

На фиг. 5B показан рамановский спектр для 99,9999% графита.

На фиг. 6A показана увеличенная 2D-полоса из рамановского спектра для кромок диспергируемой графеновой пластинки.

На фиг. 6B показана увеличенная 2D полоса из рамановского спектра для базисной плоскости диспергируемой графеновой пластинки.

На фиг. 7A показан спектр XRD для образца графеновых пластинок.

На фиг. 7B показан спектр XRD как для 99,9999% графита, так и графеновых пластинок.

На фиг. 8 показан спектр XPS для образца графеновых пластинок.

На фиг. 9 показан график титрования дисперсии графеновых пластинок.

Подробное описание

Диспергируемая графеновая пластинка имеет структуру, содержащую основной слой графена на микронном уровне. На поверхности этого основного слоя находятся нанометровые графеновые слои нерегулярной формы, которые могут быть наслоены до семи-девяти слоев на основной слой. В противном случае, структура содержит основной слой графена, на который наслоен по меньшей мере один прерывистый слой графена, причем каждый слой графена над основным слоем имеет меньшую площадь поверхности, чем слой, на который его наслаивают. Все кромки основного слоя и прерывистых слоев, наслоенных на него, по меньшей мере частично функционализированы с обеспечением структуры с графеноподобными свойствами за счет основного слоя и улучшенной диспергируемостью за счет увеличенного количества функционализированных групп на каждой пластинке.

На фиг. 1 и 2-4 показаны схематический вид и изображения с микроскопа соответственно для диспергируемой графеновой пластинки 10. Основной графеновый слой 1 имеет размер микронного уровня и имеет функционализированные группы 5, такие как гидроксил или карбоновые кислоты, по его кромкам. Пластинка 10 также содержит прерывистый графеновый слой 2, наслоенный на поверхность основного слоя 1. Дополнительные прерывистые графеновые слои 3 и 4 наслоены сверху на слой 2, причем площадь поверхности каждого прерывистого слоя может быть меньше относительно слоя под ним. Кромки каждого прерывистого слоя также имеют степень функционализации в виде функционализированных групп 5.

В предпочтительном варианте осуществления можно использовать RuO_4 в качестве окислителя для функционализации кромок графеновых пластинок. RuO_4 является пригодным вследствие его сильных, но селективных окислительных эффектов, обеспечивающих частичное превращение крайних наружных колец структуры графена в карбоновые кислоты или фенолы с сохранением при этом немодифицированной внутренней структуры. RuO_4 для графена или графита можно обеспечивать посредством реакции RuCl_3 и NaIO_4 в растворе.

В другом предпочтительном варианте осуществления графит, используемый для получения диспергируемых графеновых пластинок, можно сначала термически расширить для увеличения расстояния между слоями перед помещением в раствор. В одном неограничивающем примере это можно проводить

при температурах 700-1000°C. Графит, обработанный таким образом, обычно называется расширенным графитом. Полученную дисперсию графеновых пластинок можно использовать для получения электропроводных материалов. Например, может быть желательно использовать эти пластинки для изготовления электродов для электрохимических процессов с использованием смеси дисперсии пластинок со связующим, таким как Nafion или PVDF, и нанесения образованной в результате смеси на поверхность электрода. Электрод, полученный таким образом, можно затем использовать в батарее или в электрохимических процессах, таких как восстановление CO₂. В некоторых вариантах осуществления полученные графеновые пластинки можно дополнительно функционализировать путем связывания ионов металлов либо с функционализированными кромками, либо с поверхностью пластинки. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления ионы металлов выбраны из железа, меди, кобальта и олова.

Настоящее раскрытие станет более понятным из следующего примера неограничивающего варианта осуществления способа получения вышеуказанных графеновых пластинок.

В первом эксперименте 100 мг графена с чистотой 99,9999% суспендировали в растворе, содержащем 2 мл MeCN, 2 мл EtOAc и 2 мл воды, 222 мг (0,125 экв.) NaIO₄ и 4 мг (0,002 экв.) RuCl₃·xH₂O. Полученную смесь охлаждали с помощью ледяной бани и гомогенизировали при 20000 об/мин в течение 1 ч. После этого смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч, фильтровали и промывали с помощью воды и 1 М HCl, пока фильтрат не становился бесцветным. Фильтрат затем промывали водой, пока фильтрат не становился нейтральным. Фильтрат затем лиофилизировали с получением черного порошка, содержащего функционализированные по кромке графеновые пластинки.

Во втором эксперименте графит (20 г, 1,67 моль) суспендировали в MeCN (400 мл), EtOAc (400 мл) и воде (600 мл). Добавляли NaIO₄ (71,2 г, 333 ммоль) и RuCl₃·xH₂O (820 мг, 3,4 ммоль, ~0,2 мол.%) и образованную в результате смесь охлаждали на ледяной бане и гомогенизировали (~20000 об/мин) в течение 1 ч.

Гомогенизатор затем удаляли и смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Суспензию фильтровали, затем отфильтрованное твердое вещество промывали водой (100 мл) для удаления избытка 1 М HCl, пока фильтрат не становился бесцветным, затем снова водой, пока фильтрат не становился нейтральным. Полученное твердое вещество можно суспендировать в воде и лиофилизировать или промывать этанолом и высушивать in vacuo с получением продукта в виде черного порошка.

Будет понятно, что хотя тетроксид рутения образовывался в этих экспериментах с помощью периодата натрия и хлорида рутения, вместо этого можно использовать другие окислители, такие как гипохлорит натрия.

Также было обнаружено, что более длительное диспергирование можно обеспечить путем удаления недиспергируемых частиц. Это можно проводить с помощью дополнительного способа обработки высушенного порошка, включающего обработку ультразвуком дисперсии высушенного порошка в воде в течение не более 30 мин и обеспечение либо осаждения полученной дисперсии в течение не более 48 ч, либо центрифугирования дисперсии. Надосадочную жидкость дисперсии затем можно декантировать для удаления осевших частиц, и затем надосадочную жидкость отфильтровывали с получением графенового порошка. Этот порошок можно затем промывать органическим растворителем, таким как этанол или ацетон, и высушивать in vacuo или лиофилизировать.

Проводили ряд экспериментов для определения характеристик пластинок и подтверждения присутствия функциональных групп на кромках каждого слоя. Это описано ниже.

Рамановскую спектроскопию использовали для сравнения химической структуры полученных графеновых пластинок со структурой массы графита. Со ссылкой на фиг. 5A и 5B показаны спектры рамановского рассеяния полученных графеновых пластинок и графита с чистой 99,9999% соответственно. На обоих спектрах показаны D-полоса 6, 6', G-полоса 7, 7' и 2D полоса 8, 8'. Структуры графена получали с помощью восстановленного оксида графена, которые обычно показывают D-полосы большие, чем G-полоса, что не относится к полученным пластинкам. Это указывает на то, что пластинки по существу являются графеном. Со ссылкой на фиг. 6A и 6B анализ 2D-полос рамановского рассеяния кромки и базисных плоскостей графеновых пластин соответственно обеспечивал определение показателя толщины M, который можно использовать для определения числа монослоев на чешуйку графена N_G согласно уравнению $N_G = 10^{0,84M + 0,45M^2}$. Это подтвердило, что было 2 слоя на кромках графеновых пластинок и до 6 слоев на базисной плоскости.

Со ссылкой на фиг. 7A и 7B это также подтверждалось результатами рентгеновской дифракции, где спектр 9 графеновых пластинок по сути согласуется со спектром графита 11. Ожидается сниженная интенсивность, поскольку XRD обеспечивает меру кристалличности, а графит, состоящий из ряда графеновых слоев, обязательно характеризуется намного большей кристалличностью, чем графеновые пластинки, которые имеют только несколько слоев. Небольшой сдвиг в спектре 9 пластинки по сравнению с графитом 11 объясняется функциональными группами на кромках, увеличивающими расстояние между слоями.

Присутствие функциональных групп определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Она показала состав 94% C и около 6% O, также подобно графиту. Спектр XPS, как показано на фиг. 8, показывает присутствие 3 различных типов атомов C: ароматический C при 284,5 эВ (14 на

фиг. 8), фенольный С при 286,3 эВ (13 на фиг. 8) и карбоксильный С при 289,8 эВ (12 на фиг. 8), что предполагает присутствие карбоновых кислотных и фенольных групп. Термогравиметрический анализ проводили для расчета содержания карбоновых кислот 0,15 мэкв./г. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с кольцевым темным полем при больших углах (HAADF) показала светлые кромки, которые обусловлены присутствием атомов кислорода в этих местах, что свидетельствует о успешной функционализации кромки графеновых пластинок. Присутствие как карбоксильных, так и фенольных групп также подтверждалось титрованием дисперсии функционализированных по кромке графеновых пластинок в 0,1 М NaOH с помощью 0,1 М HCl, как показано на фиг. 9, на которой показаны два значения pK_a при $pH=4,2$ и $8,0$, относящиеся к карбоксильным и фенольным группам соответственно. После установления структуры пластинок проводили эксперименты для измерения диспергируемости и проводимости пластинок, а также их способности собираться в полимерные композиты.

Функционализированные по кромке графеновые пластинки, как было обнаружено, обеспечивают образование суспензии в воде при концентрациях не более 700 мг/мл, в отличие от 0,55 мг/мл, которые ранее достигались предыдущими способами. Суспензии до 10 мг/мл функционализированного по кромке графена в воде, как было обнаружено, стабильны в течение по меньшей мере 3 месяцев. В суспензиях свыше 10 мг/мл наблюдали осаждение пластинок в растворе, однако можно обеспечить повторное диспергирование при недолгом встряхивании раствора. Суспензии 100 мг/мл, как было обнаружено, стабильны в воде в течение по меньшей мере 6 часов. Суспензии 50 мг/мл, как было обнаружено, стабильны в органических растворителях, таких как толуол, этанол, NMP и DMF, в течение по меньшей мере 6 часов. Улучшенную дисперсию также обнаружили в других растворителях, включая IPA, MeOH, CH_2Cl_2 , DMF и THF, и предполагается, что пластинки могут также иметь высокую дисперсность в других растворителях, явно не указанных.

Для суспензий с относительно высокими пропорциями графеновых пластинок к растворителю природа образованного в результате раствора может изменяться. Суспензии функционализированных по кромке графеновых пластинок с более чем 25 вес.% функционализированного по кромке графена в воде, как было обнаружено, образуют пасту, тогда как суспензии с более чем 35 вес.% функционализированного по кромке графена в воде, как было обнаружено, образуют пластичную густую массу. Способность образованной в результате густой массы формироваться обеспечивает формирование практически любой формы из материала. Пасты наблюдали при 250 мг/мл в воде, органических растворителях и ионных жидкостях. Густую массу наблюдали при 350-700 мг/мл в воде, органических растворителях и ионных жидкостях. Функционализированные по кромке графеновые пластинки формовали в отдельные листы бумаги, используя вакуумную фильтрацию, и проводимость измеряли путем 4-точечных измерений с помощью зонда проводимости. Отдельные листы бумаги, как было обнаружено, имеют весьма желаемую электропроводность 900 С/см. В качестве альтернативы полученные дисперсии пластинок можно использовать для изготовления композитных материалов, например, используя полимер, такой как альгинат, хитозан, PVA, PEG, PU, PEI, PVDF или PEDOT PSS. В первом тестовом эксперименте 50 мг пластинок и 100 мг поливинилового спирта (PVA) перемешивали в 150 мл воды при 60°C в течение 6-8 ч до концентрации 10-15 мл. Затем использовали капельное литье для получения отдельных листов композита PVA-графеновые пластинки. В другом испытании, подтверждающем концепцию изготовления композитных материалов, дисперсию из 70% графеновых пластинок и 30% хитозана в воде получали методом экструзии с помощью 3D-печати с получением каркаса.

Полученные дисперсии пластинок также использовали для изготовления функционализированных металлом графеновых пластинок. Проводили испытание на доказательство концепции, предусматривающее перемешивание 0,1 мг/мл раствора хлорида железа ($FeCl_3$) с 1 мг/мл дисперсии графеновых пластинок. Смесь затем перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре перед центрифугированием, промывали водой для удаления избытка хлорида железа, затем лиофилизировали. Это успешно приводило к функционализированным Fe графеновым пластинкам, как измерено с помощью изображений XPS и SEM, причем XPS показывает замещающее легирование железом на поверхности при 0,4 ат.%. Функционализированные Fe графеновые пластинки продемонстрировали магнитные свойства.

Дополнительную функционализацию обеспечивали путем отжига функционализированных Fe пластинок при 750°C в атмосфере газообразного N_2 в течение 1 часа, что обеспечивало получение дисперсии наночастиц железа/оксида железа по поверхности пластинки. Подобные тесты с использованием хлорида меди и хлорида олова вместо хлорида железа приводили к образованию связанных с пластинками наночастиц меди/оксида меди и олова/оксида олова соответственно. В вышеуказанном описании некоторых вариантов осуществления прибегали к конкретной терминологии с целью ясности. Однако настоящее раскрытие не предназначено для ограничения конкретными терминами, выбранными таким образом, и следует понимать, что каждый конкретный термин включает другие технические эквиваленты, которые работают подобным образом для выполнения подобной технической цели.

В данном описании слово "содержащий" следует понимать в его "широком" смысле, а именно, в смысле "включающий", и, таким образом, не ограничиваясь его "узким" смыслом, таким как смысл "состоящий только из". Соответствующее значение следует применить к соответствующим словам "содержать", "содержащийся" и "содержит", где они встречаются.

Кроме того, вышеуказанное описывает только некоторые варианты осуществления настоящего изобретения, и в них можно сделать изменения, модификации, добавления и/или замены без отклонения от объема и сущности раскрытых вариантов осуществления, причем варианты осуществления являются иллюстративными и неограничивающими.

Кроме того, настоящее изобретение было описано в сочетании с тем, что в настоящее время рассматривается как наиболее практичные и предпочтительные варианты осуществления, при этом следует понимать, что настоящее изобретение не должно ограничиваться раскрытыми вариантами осуществления, а напротив, предназначено охватывать различные модификации и эквивалентные варианты, включенные в сущность и объем настоящего изобретения. Кроме того, различные варианты осуществления, описанные выше, можно реализовывать вместе с другими вариантами осуществления, например, аспекты одного варианта осуществления можно объединять с аспектами другого варианта осуществления для реализации еще одних вариантов осуществления. Кроме того, каждый независимый признак или компонент любой указанной сборки может составлять дополнительный вариант осуществления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Диспергируемая графеновая пластинка для образования стабильной дисперсии в воде при концентрациях не более 700 мг/мл, содержащая
 - основной слой графена;
 - по меньшей мере один прерывистый графеновый слой, наслоенный на основной слой;
 - где по меньшей мере один прерывистый слой имеет меньшую площадь поверхности, чем основной слой; и
 - области кромки основного слоя и по меньшей мере одного прерывистого слоя функционализированы путем приведения графеновой пластинки в контакт с тетроксидом рутения для придания пластинке способности образовывать стабильные дисперсии, когда множество пластинок диспергировано в воде.
2. Пластинка по п.1, где электропроводность пластинки составляет приблизительно 900 См/см.
3. Пластинка по любому из пп.1 или 2, где пластинка дополнительно функционализирована путем добавления ионов металлов по меньшей мере на одно из функционализированных кромок или поверхности.
4. Пластинка по п.3, где ионы металлов выбраны из Fe, Cu, Co и Sn.
5. Композитный материал с полимерной матрицей, содержащий полимер и графеновые пластинки по любому из пп.1-4.
6. Композитный материал с полимерной матрицей по п.5, где полимер выбран из альгината, хитозана, PVA, PEG, PU, PEI, PVDF, PDMS или PEDOT PSS.
7. Электрод для электрохимических процессов, содержащий графеновые пластинки по любому из пп.1-4 и связующее.
8. Электрод по п.7, где связующее выбрано из Nafion и PVDF.
9. Способ получения электрода по любому из пп.7 или 8, включающий образование смеси, содержащей графеновые пластинки по любому из пп.1-4 и связующее; и нанесение смеси на подложку электрода.
10. Способ получения диспергируемых графеновых пластинок, включающий стадии суспендирования графита или графена в растворе и приведения в контакт раствора, содержащего суспендированный графит или графен, с тетроксидом рутения для функционализации областей кромки графита или графена.
11. Способ по п.10, в котором раствор содержит органический нитрил, сложный эфир и воду.
12. Способ по п.10 или 11, дополнительно включающий стадию охлаждения образованного в результате раствора на ледяной бане.
13. Способ по любому из пп.10-12, дополнительно включающий стадию гомогенизации раствора.
14. Способ по п.13, где гомогенизацию проводят при 20000 об/мин в течение не более 2 ч.
15. Способ по любому из пп.10-14, дополнительно включающий стадию обработки ультразвуком образованного в результате раствора.
16. Способ по любому из пп.10-15, дополнительно включающий стадию фильтрации образованного в результате раствора с получением отфильтрованного твердого вещества.
17. Способ по п.16, дополнительно включающий стадию промывки отфильтрованного твердого вещества.
18. Способ по п.17, где промывка включает промывку отфильтрованного твердого вещества с помощью HCl и воды.
19. Способ по п.18, где отфильтрованное твердое вещество промывают с помощью HCl, пока фильтрат, полученный с помощью промывки отфильтрованного твердого вещества, не станет бесцветным, а затем водой, пока фильтрат не станет нейтральным.
20. Способ по любому из пп.17 или 18, где отфильтрованное твердое вещество промывают органическим растворителем, таким как этанол или ацетон.

21. Способ по любому из пп.16-20, где отфильтрованное твердое вещество высушивают *in vacuo* с получением высушенного порошка.

22. Способ по любому из пп.16-20, где отфильтрованное твердое вещество лиофилизируют с получением высушенного порошка.

23. Способ по любому из пп.21 или 22, где высушенный порошок диспергируют в воде и обрабатывают ультразвуком в течение не более 30 мин, и обеспечивают отстаивание образованной в результате смеси в течение не более 48 ч с получением твердого вещества и надосадочной жидкости, и обеспечивают декантирование и фильтрование надосадочной жидкости с получением графенового порошка.

24. Способ по п.23, где графеновый порошок промывают органическим растворителем и высушивают.

25. Способ по любому из пп.23 или 24, где высушенный порошок диспергируют в воде и обрабатывают ультразвуком в течение не более 30 мин и образованную в результате смесь центрифугируют с получением твердого вещества и надосадочной жидкости.

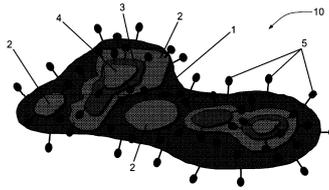
26. Способ по п.10, где тетроксид рутения обеспечивают посредством реакции периодата натрия с хлоридом рутения, добавленным в раствор, содержащий суспендированный графен или графит.

27. Способ по любому из пп.10-26, где графен или графит обеспечивают в виде расширенного графита с увеличенным расстоянием между слоями.

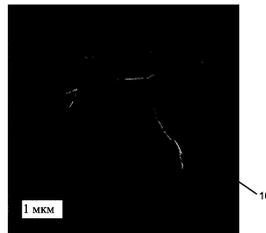
28. Способ по любому из пп.21-24, где отфильтрованное твердое вещество затем диспергируют в растворе, содержащем ионы металлов, для связывания ионов металлов по меньшей мере с одним из поверхности или функционализированной кромки пластинки.

29. Способ по п.28, где ионы металлов выбраны из Fe, Cu, Co и Sn.

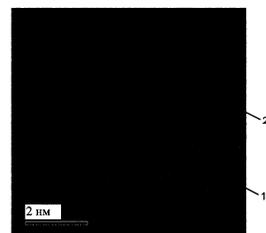
30. Диспергируемая графеновая пластинка по любому из пп.1-4, полученная с помощью способа по любому из пп.10-29.



Фиг. 1



Фиг. 2

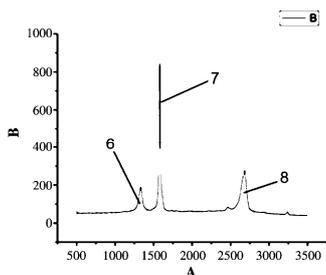


Фиг. 3

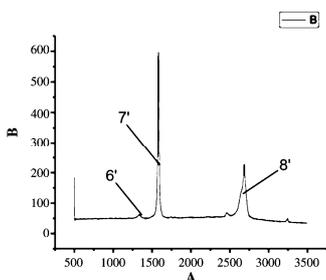


Фиг. 4

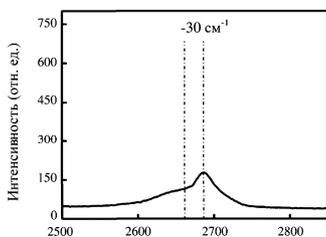
043712



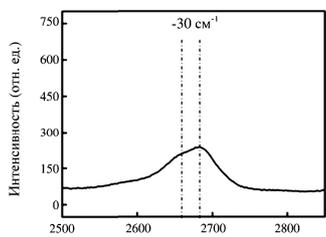
Фиг. 5А



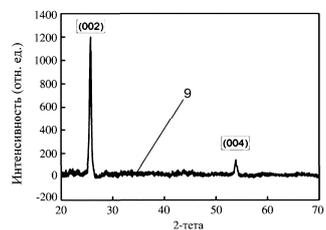
Фиг. 5В



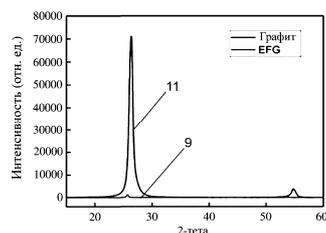
Фиг. 6А



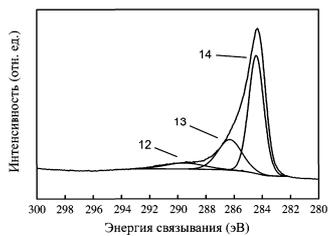
Фиг. 6В



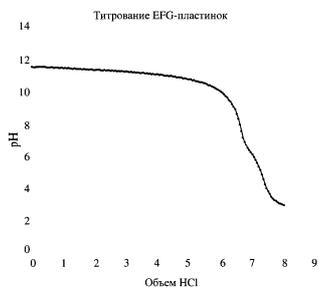
Фиг. 7А



Фиг. 7В



Фиг. 8



Фиг. 9