PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
308 150
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:

C01G 39/06	(2006.01)
C01B 31/04	(2006.01)
C01B 31/00	(2006.01)
C01B 35/14	(2006.01)
C01G 41/00	(2006.01)
C08K 3/38	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
B82Y 40/00	(2011.01)
B01J 19/12	(2006.01)
B32B 5/16	(2006.01)
C01B 32/15	(2017.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-620**
(22) Přihlášeno: **13.08.2013**
(40) Zveřejněno: **29.04.2015**
(Věstník č. 17/2015)
(47) Uděleno: **11.12.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **22.01.2020**
(Věstník č. 4/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
US 20130015409; CZ 2011-47; CZ 304160 1-5; US 20120321542.

(73) Majitel patentu:
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec - Řež, CZ

(72) Původce:
Václav Štengl, Husinec - Řež, CZ
Jana Bludská, Praha 5, CZ
Zbyněk Černý, Praha 8, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic

(57) Anotace:
Způsob výroby nanodestičkových disperzí působením kavitačního pole na alkalické vodné suspenze jemně práškových prekurzorů tvořených přírodními (grafit, C, molybdenit, MoS2, tungstenit, WS2) nebo syntetickými (hexagonální nitrid boritý, h-BN, graftický nitrid uhličitý, g-C3N4, ternární hexagonální nitridy boru a uhlíku, h-BCN) vrstevnatými (lamelárními) materiály například v přítomnosti manganistanu draselného. Mechanismus procesu předpokládá interkalaci vrstevnatých materiálů kyslíkem „in situ“ uvolněným v alkalickém prostředí z $KMnO_4$ a následnou exfoliací takto interkalovaných materiálů působením kavitačního pole. Proces výtěžkem 100 % probíhá například v tlakovém vsádkovém reaktoru při teplotách 60 až 95 °C po dobu alespoň 10 až 20 min. Výsledná disperze je čištěna procesem dialýzy, konečným produktem je suspenze ve vodě.

CZ 308150 B6

Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby nano–plátkových vodných disperzí z vrstevnatých prekurzorů, kterými jsou přírodní nebo syntetické vrstevnaté materiály.

Dosavadní stav techniky

Způsoby přípravy nano–destičkových materiálů, z práškových vrstevnatých prekurzorů, nazývané jako delaminace či exfoliace, tedy rozvolnění materiálu na vrstvy, zahrnují široké kombinace fyzikálních a fyzikálně–chemických procesů.

Z nano–destičkových materiálů je největší zájem o stabilní grafenové materiály připravované exfoliací grafitu s cílem dosáhnout jeho dobře definovaných nanoforem.

Mezi fyzikální způsoby exfoliace patří mikromechanické metody, [K.S. Novoselov, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science 306 (2004), 666; K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nat Mater 6 (2007), 183], mletí [N.J. Welham, V. Berbenni, P.G. Chapman, Effect of extended ball milling on graphite, J Alloy Compd 349 (2003), 255] nebo rozšířené termální metody, [W. Gu et al., Graphene sheets from worm–like exfoliated graphite, J Mater Chem 19 (2009), 3367], kterými jsou získávány odpovídající plošné grafenové nanostruktury a jejich funkční deriváty, [US 2013015409 (2013); WO 2012155196 (2012); US 2012289613 (2012); US 2012302683 (2012); WO 2012166001 (2012); US 2012330044 (2012); US 2012308468 (2012); US 2012321542 (2012); CN 102674337; Carbon 48 (2010), 4466; Carbon 47 (2009), 68; ACS Nano. 4 (2010), 3169; J Ani Chem Soc 132 (2010), 8180; Adv Mater 22 (2010), 3906; Chem Soc Rev 39 (2010), 228; Langmuir 16 (2000), 7318; Macromol Rapid Commun 30 (2009), 316, X. K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, R.S. Ruoff, Pattering of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching, Appl Phys Lett 75 (1999), 193]. Nejčastěji se však grafenové materiály získávají z grafenových disperzí, které se připravují exfoliací grafitu v kapalné fázi. Do této kategorie patří solvotermální procesy, při nichž je grafit zahříván ve vhodném rozpouštědle (acetonitrilu), [W.Qian, et al., Solvothermal assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality, Nano Res 2 (2009), 706] neboje exfoliovánv superkritickém $C0_2$[CN 102515155 (A) (2012)].

Nejpoužívanějším způsobem exfoliace grafitu v kapalné fázi je působení ultrazvuku (sonifikací) na přírodní nebo modifikované grafitové suspenze.

Například byla popsána exfoliace suspenzí grafitu pomocí ultrazvukové lázně, kdy pro přípravu suspenze byla použita vysoce těkavá rozpouštědla, 1–propanol [E.–Y. Choi et al., Production of graphene by exfoliation of graphite in a volatile organic solvent, Nano technology 22 (2011), 365601], isopropanol nebo chloroform [Y. Hernandez et al., Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery, Langmuir 26 (2010), 3208] s výtěžkem až 0.5 mg grafenu na ml disperze [A. 0'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, J. N. Coleman, Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents, J Phys Chem C 115 (2011), 5422]. Jako nejvhodnější organická rozpouštědla pro přípravu grafitových suspenzí jsou uváděny N–methylpyrrolidon nebo dimethylformamid, v němž výtěžky procesu byly 1 % z výchozího množství grafitu jedno nebo vícevrstvých grafenových struktur [Y. Hernandez et al., High–yield production of graphene by liquid–phase exfoliation of graphite, Nature Nanotechnol 3 (2008), 563; M. Cai, D. Thorpe, D. H. A. H. C. Schniepp, Methods of graphite exfoliation, J Mater Chem 22 (2012), 24992; J.N. Coleman, Liquid exfoliation of defect–free graphene, Accounts Chem Res 46 (2013), 14]. Opakováním procesu však lze zvýšit celkový výtěžek exfoliace až na 12 % konverzi výchozího grafitu na delaminované produkty s konečnou

koncentrací uvedených nanostruktur kolem 0,01 mg/ml a stabilitou několika měsíců. V čistě organickém prostředí byla exfoliace provedena i ve směsi benzen/hexafluorobenzen [A. J. Oyer, J.Michael,Y. Carrillo, C.C. Hire, H.C. Schniepp, Al. D. Asandei, A. V. Dobrynin, D. H. Adamson, Stabilization og Graphene Sheets by a Structured Benzene/Hexafluorobenzene Mixed Solvent, J Am Chem Soc 134 (2012), 5018]. Nejnověji byl popsán postup exfoliace grafitu ve směsi nízkovroucích organických rozpouštědel chloroformu a tetrahydrofuranu (THF) za přítomnosti vysoce rozvětvených polyethylenů. Následným odpařením rozpouštědel lze získat koncentrace až 3.4 mg/ml, [L. Xu et al., Production of High–Concentration Graphene Dispersions in Low–Boiling–Point Organic Solvents by Liquid–Phase Noncovalent Exfoliation of Graphite with a Hyperbranched Polyethylene and Formation of Graphene/Ethylene Copolymer Composites, J Phys Chem C, Articles ASAP, Apríl 26, 2013].

Vedle nevodných prostředí patří mezi rozšířené metody přípravy jedno nebo vícevrstvých grafenových struktur exfoliace grafitu technologicky zcela nej výhodnějším prostředí, kterými je voda a vodné systémy, [T. Hasan F. Torrisi, Z. Sun, D. Popa, V. Nicolosi, G. Privitera, F. Bonaccorso, A. C. Ferrari, Solution–phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics, Phys Status Solidi (b) 247 (2010), 2953], většinou za přítomnosti povrchově aktivních látek, [S. Lin,. C.–J. Shih, M. S. Strano, D. Blankschtein, Molecular Insights into the Surface Morphology, Layering Structure, and Aggregation Kinetics of Surfactant–Stabilized Graphene Dispersions, J Am Chem Soc 133 (2011), 12810; M. Lotya, Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions, J Am Chem Soc 131 (2009), 3611]. S použitím dodecylbenzenesulfonátu sodného nebo cholátu sodného lze získat po 400 hodinové expozici disperzi grafenu s výslednou koncentraci 0,3 mg nanočástic na 1ml disperze [R. J. Smith et al., Large scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions Adv Mater 23 (2011), 3944]. Stejného postupu bylo využito při přípravě vysoce koncentrovaných grafenových disperzí s použitím různých kationtových, aniontových nebo neiontových povrchových činidel za vzniku až 1,5% grafenových disperzí (15 mg/ml) [S. M. Notley, Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition, Langmuir 28 (2012), 14110].

Exfoliace práškového grafitu jeho sonifikací ve vodném prostředí za přítomnosti různých polymerů nebo v iontových kapalinách tvoří skupinu technologií, které jsou z důvodů neoddělitelnosti složek v disperzi vhodné pouze pro přípravu polymerních materiálů modifikovaných grafeny, Výtěžky těchto metod dosahují hodnot až 9 mg grafenu na 1 ml disperze [V. Alzari et al., Graphene–containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N–isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization, J Mater Chem 21 (2011) 8727; R. Sanna et al., Synthesis and characterization of graphene–containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N–vinylcaprolactam) prepared by frontal polymerization, J Polym Sci Pol Chem 50 (2012), 4110; A. A. Green et al., Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation, Nano Lett 9 (2009), 4031; S. Scognamillo et al., Synthesis and characterization of nanocomposites of thermoplastic polyurethane with both graphene and graphene nanoribbon fillers, Polymer 53 (2012) 4019; D. Nuvoli et al., High concentration few layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid, J Mater Chem 21 (2011), 3428].

Do kategorie přípravy neoddělitelných směsných disperzí grafenu a rozpouštědel patří i proces exfoliace grafitu sonifikací v organosilanech jako jsou glycidoxypropyl trimethoxysilan nebo fenyl triethoxysilan v 550 W ultrazvukové lázni po dobu 24 hod [D. Nuvoli et al., The production of concentrated dispersions of few–layer graphene by the direct exfoliation of graphite in organosilanes, Nanoscale Res Lett 7 (2012), 1]. Výsledné výtěžky procesu, které se pohybují v rozmezí hodnot 0.66 až 8.00 mg nanočástic grafenu na 1 ml disperze, jsou označovány jako nejvyšší dosud referované. Omezení uvedené technologie spočívá v tom, že disperze grafenu jsou určeny jen pro další sol–gel syntézy derivátů polysiloxanů.

Rozmanité způsoby k přípravě grafenu představují i exfoliace interkalovaných grafitů, CN 102431999 A (2012). Interkalace se provádí halogeny nebo halogenidy kovů, expanze interkalovaného produktu je prováděna za přítomnosti kyseliny šťavelové nebo H_2O_2. Podobný postup exfoliace je popsán v dokumentu CA 2803772 (2011), kde grafit je před procesem exfoliace interkalován organickými rozpouštědly nebo ionty. Způsob interkalace použitý v CN 102659096 není zřejmý. Intekalace grafitu pomocí elektrolytů, které umožňují následnou elektrochemickou úpravu materiálu, je popsán v TW 201228933 (2012), přičemž vynález popisuje XRD interkalovaného produktu. WO 2011162727 (2011) podrobně popisuje interkalaci grafitu užitím organických molekul zahrnující rozpouštědla typu propylen karbonát, N,N–Dimethylformamidu (DMF) nebo dimethyl sulfoxidu (DMSO) a solí Li v jeho solvatované nebo komplexní formě s následnou úpravou interkalovaného materiálu elektrochemickými, termálními, mikrovlnnými, solvothermálními, sonochemickými a zvukovými procesy.

V praxi nej využívanější způsoby přípravy grafenových disperzí v současné době vycházejí z oxidačních meziproduktů grafitu – grafit oxidů. Jen okrajově je v současné době využívána „Jonesova" směs H_2CrO_4/H_2SO_4, [USPTO, ed. T. Ishikawa, T. Kanmaru, H. Teranishi and K. Onishi, Nippon Carbon Co., Ltd., USA, 1978]. Grafit oxidy jsou v současné době připravovány variacemi obecného postupu, který popsali Brodie [B. C. Brodie, Sur le poids atomique du graphite, Ann Chim Phys 59 (1860), 466; B. C. Brodie, Philos Trans Roy Soc London, Ser. A. 149 (1859), 249] a Hummers [W. Hummers, R. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J Am Chem Soc 80 (1958), 1339]. Typická Brodiho metoda vychází z oxidace grafitu pomocí $NaClO_3$ v kyselině dusičné, zatímco Hammerův proces zahrnuje oxidaci grafitu pomocí směsi $KMnO_4/NaNO_3$ v kyselině sírové s následnou úpravou směsi pomocí H_2O_2. Obecným principem působení $KmnO_4$ při procesech exfoliace je jeho reakce v silně kyselém prostředí za tvorby Mn_2O_7 [K. R. Koch et al., Oxidation by Mn_2O_7 – an impresive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide, J Chem Ed 59 (1982), 973], který následně selektivně oxiduje nenasycené alifatické i aromatické vazby [A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs a B. Hettich, The crystal structure of Mn_2O_7, Angew Chem Int Edit 26 (1987), 139].

Grafit oxidy jsou díky přítomnosti karboxylových, hydroxylových nebo epoxidových skupin na π (pí) vazbách grafitu vysoce hydrofilní a jsou většinou následně snadno exfoliovány v roztocích za vzniku grafen oxidových (GO) disperzí, [D. R. Dreyer, S. Park, Ch. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem Soc Rev 39 (2010), 228; K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, Adv Mater 22 (2010), 4467; Y. Geng, S. J. Wang, J.–K. Kim, Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets, J Colloid Interf Sci 336 (2009), 592].

Další možností jak připravit čisté GO vychází z předúpravy grafitu pomocí interkalačních činidel, kterými jsou kyseliny, sírová, dusičná, halogenidy kovů, halogeny nebo alkalické kovy [J. Li, M.L. Sham, J.K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites, Compos Sci Technol 67 (2007), 296; J. Li, L. Vaisman, G. Marom, J.K. Kim, Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites, Carbon 45 (2007), 744; L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Halin, R.B. Kaner, Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, J Mater Chem 15 (2005), 974; D. Cai, M. Song, Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3678].

Například interkalace grafitu kyselinou mravenčí, HCOOH s následnou oxidací vede ke snadné a vysoce stabilní exfoliaci [Y. Geng, S. J. Wang, J.–K. Kim, Preparation of graphite nanoplatelets andgraphene sheets, J Colloid Interf Sci 336 (2009), 592]. Chemická exfoliace grafit oxidů byla popsána v KR 20120133065 (2012) a TW201210937 (2012), kdy grafit oxid je upravován pomocí nanočástic oxidů kovů nebo pomocí surfaktantů. Vynález popsaný ve WO 2011078639 (2011) popisuje výrobu grafenu pomocí oxidačních, interkalačních a exfoliačních procesů ve vodné fázi působením anorganických oxidačních činidel, persulfátů ammoného, draselného nebo sodného, za vzniku laminovaných grafenových částic s tloušťkou méně než 100 nm.

Z grafit oxidů nebo z grafen oxidů lze následně připravit grafenové materiály redukcí karboxylových, hydroxylových nebo epoxidových skupin pomocí vodíku, hydrazinu, hydrochinonu, borohydridu sodného, kyselého siřičitanu sodného, kyseliny askorbové, případně biochemickými procesy [US 2013040283 (2013)], termální redukcí, [P. Steurer et al., Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide, Macromol Rapid Commun. 30 (2009), 316].

Vedle výše uvedených metod přípravy grafit oxidů nebo GO v prostředí silných oxidačních kyselin, byla alkalická prostředí dosud využita pouze pro následnou úpravu GO na grafenové struktury, [X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Routě to Graphene Preparation, Adv Mater 20 (2008), 4490]. V práci byl popsán postup přípravy grafenu rychlou redukcí exfoliovaného grafit oxidu v silně alkalickém prostředí při teplotách 50–90 °C bez použití redukčních činidel. Podobně v nejnovějším dokumentu WO 2013015229 (2013) je popsán postup přípravy velice čistých GO Hummersovou metodou, včetně zařízení na jeho přípravu, kdy GO je připravován oxidací grafitu pomocí kyseliny chlorovodíkové s pH < 3 s následnou adjustací pH pomocí hydroxidu amonného nebo litného na hodnoty pH 6 - 8 a odstraněním volných kationtů a aniontů pomocí procesu elektrodialýzy.

Technologie exfoliace anorganických vrstevnatých materiálů, nejčastěji chalkogenidů přechodových kovů, (TMDs), jako jsou WS_2, MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, $NbSe_2$, $NiTe_2$ nebo vrstevnatých materiálů jako jsou BN, Bi_2Te3, Sb_2Se3, FeTe v kapalném prostředí organických i anorganických rozpouštědel, zejména rozpouštědel v přítomnosti iontových surfaktantů vychází především z obecných metod exfoliace grafenu působením ultrazvuku. Často používanými organickými rozpouštědly jsou N–methylpyrrolidon [např. delaminace h–BN, Nanoscale 5 (2013), 498] nebo dimethylformamid (DMF), avšak technologicky nejžádanějším rozpouštědlem je opět voda [J.N. Coleman, Liquid exfoliation of defect–free graphene, Accounts Chem Res 46 (2013), 14; R. J. Smith et al., Large scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions, Adv Mater 23 (2011), 3944; J. N. Coleman et al., Two–dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials, Science 331 (2011), 568; Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell, Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets, J Phys Chem Lett 1 (2010), 277; G. Cunningham et al., Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds, ACS Nano 6 (2012), 3468; J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, B. Buchner, Atomic Resolution Imaging and Topography of Boron Nitride Sheets Produced by Chemical Exfoliation, ACS Nano 4 (2010), 1299].

Konkurenčními metodami roztokové exfoliace je metoda exfoliace pomocí iontové interkalace, avšak byla popsána rychlá reagregace materiálů po odstranění stabilizujících iontů [H. Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati, C. N. R. Rao, Angewandte Chemie–International Edition, 49 (20100 4059].

Nejnověji byla zveřejněna příprava photoluminescentních jedno, nebo vícevrstevných nanočástic WS_2 technikou ultrazvukové exfoliace prachového WS_2 ve vodě za pomoci neionických polymerních surfaktantů s výtěžkem 0,4 mg izolovaných nanočástic WS_2 na 1 ml suspenze [S. M. Notley et al., High yield production of photoluminescent tungsten disulphide nanoparticles J Colloid Interf Sci 396 (2013), 160]. Podobnou technikou exfoliace prachového prekurzorů ultrazvukem v kapalném prostředí byly připraveny jednovrstvé částice MoS_2 z roztoku nanočástic MoS_2 v přítomnosti Mo^{2+} solí, které umožnily znovu uspořádání materiálu do intekalovaného produktu Co^{2+}/ nano–MoS_2 se "sponge" strukturou, [K. H. Hu, X. G. Hu, C. C. Hu, Exfoliation and restacking of MoS_2 nanoplatelets in Co^{2+} solution, Mater Technol 28 (2013), 169]. Byla popsána i příprava vysoce koncentrované disperze exfoliovaného MoS_2 v N–methylpyrrolidonu působením ultrazvuku po dobu 200 hodin na suspenzi prachového MoS_2 s výchozí koncentrací 10 – 100 mg/ml. Výtěžek činil 40 mg nanočástic MoS_2 v 1ml disperze [A. O'Neill, U. Khan, J.

N. Coleman, Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS_2 with Increased Flake Size, http://www.tara.tcd.ie/jspui/bitstream/2262/66460/1/ (2012)].

Sonifikaci MoS_2 a WS_2 ve vodném prostředí za přítomnosti iontových surfaktantů, které jsou nutné pro zabránění re–agregace, lze provádět například s použitím cholátu sodného. Po 20 hod. expozici s vícenásobnou cirkulací výchozí suspenze, připravit disperze nanočástic výchozích materiálů v koncentracích 0,15 mg – 0,25 mg na 1 ml disperze [R. J. Smith et al., Large scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions, Adv Mater 23 (2011), 3944]. Nedávno byla popsána příprava převážně dvoudimenzionálních anorganických vrstevnatých materiálů typu BN, WS_2, MoS_2 pomocí superkritického CO_2 [Y. Wang et al., Preparation of Two Dimensional Atomic Crystals BN, WS_2, and MoS_2 by Supercritical CO_2 Assisted with Ultrasound, Ind Eng Chem Res 52 (2013), 4379].

Pro získání velkorozměrových destiček byla provedena exfoliace BN v kyselém prostředí H_2SO_4 s následným působením $KMnO_4$ [M. Du et al., A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets, Cryst Eng Comm 15 (2013), 1782]. Příprava funkcionalizovaných nanodestiček BN byla provedena zahříváním práškového BN v autoklávu při 100 °C za přítomnosti směsí 30% H_2O_2, HNO_3/H_2SO_4 nebo olea, [A.S. Nazarov et al, Functionalization and Dispersion of Hexagonal Boron Nitride (h–BN) Nanosheets Treated with Inorganic Reagents, Chem Asian J 7 (2012), 554]. Příprava BN ve vodném prostředí je výjimečná tím, že je asistována hydrolyzačním procesem BN a výtěžek dosahuje koncentrace 0,05 – 0,1 mg delaminovaných BN nanočástic na 1 ml disperze po 8 - 24 h ultrazvukové expozici [Y. Lin et al., Aqueous Dispersions of Few–Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication–Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water, J Phys Chem C 115 (2011), 2679].

Pro exfoliací hexagonálního BN byla použita i opakovaná sonifikace kombinovaná s průběžným oddělením nanoproduktů odstřeďováním [http://physics.wm.edu/, J. Nebeker, May 2012, Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride]. Podobný přístup exfoliace práškového kubického BN kombinované s odstřeďováním meziproduktů je popsán i v patentu US 8303922 B2 (2012). K exfoliací byly použity BN termální a mechanické procesy zahrnujícími zahřívání, mletí, sonifikací a mikrovlnné záření v přítomnosti v přítomnosti lewisovských bází po dobu 30 min až 7 dní. Do skupiny Lewisovských bází byly zahrnuty sloučeniny obsahující atomy dusíku, síry, fosforu, kyslíku, dále voda, aminokyseliny, proteiny a jejich směsi, včetně hydroxidu sodného a draselného. Ochranný dokument popisuje proces exfoliace BN pomocí sonifikace ve vodě (příklad 8), ve vodném prostředí v přítomnosti glycinu (příklad 9), v přítomnosti glycinu a KOH, (příklad 10), v přítomnosti leucinu (příklad 11) nebo v přítomnosti KOH (příklad 12) tak, že procesy sonifikace se vždy několikanásobně opakovaly a produkty s nano–destičkami byly izolovány odstřeďováním při 5 - 14 tis. ot/s po dobu 10 až 30 min.

Všechny výše uvedené procesy přípravy nanodestičkových disperzí a produktů z nich mají nedostatky většinou v nutnosti zvyšování výtěžnosti procesu opakováním postupu přípravy s nutnou mezioperací, kterou se nano–produkty izolují od výchozí suspenze. Výtěžnost procesu přípravy nanodisperzí vrstevnatých materiálů lze zvýšit způsobem přípravy popsaným v tomto vynálezu.

Podstata vynálezu

Vynález popisuje efektivní způsob přípravy až mono–vrstvých plátkových materiálů s vysokým výtěžkem (100 %), který je specifický svým jednoduchým postupem, jelikož odpadá příprava prekurzorů grafit oxidů a graf en oxidů a jejich následná deoxidace a vznikají přímo jednovrstvé materiály.

Vynález popisuje způsob výroby disperzí až jednovrstvých plátkových nanočástic působením kavitačního pole na alkalické vodné suspenze jemně práškových vrstevnatých substrátů tvořených přírodními (grafit, molybdenit, MOS_2, tungstenit, WS_2) nebo syntetickými (hexagonální nitrid boritý, h–BN, graftický nitrid uhličitý, g–C_3N_4, ternární hexagonální nitridy boru a uhlíku, h–BCN) vrstevnatými (lamelárními) materiály v přítomnosti manganistanu kovu 1. A nebo 2. A skupiny periodické soustavy prvků, přičemž alkalické prostředí je s výhodou zajištěno hydroxidem alkalického kovu. Mechanismus procesu předpokládá interkalaci vrstevnatých materiálů kyslíkem „in situ" uvolněným v alkalickém prostředí z manganistanu a následnou delaminací takto interkalovaných materiálů působením kavitačního pole. Proces probíhá za zvýšeného tlaku při teplotách 60 až 95 °C po dobu alespoň 10 až 20 min a je dosahováno 100% výtěžku. Výsledná disperze je čištěna procesem dialýzy a konečným produktem je suspenze ve vodě.

Použití alkalického prostředí při přípravě grafit oxidů s jejich následnou delaminací (exfoliací) na GO, nebo pro přímou přípravu GO, či dokonce pro přímou přípravu grafenových struktur z grafitových suspenzí jsme diagnostikovali jako významný vývojový posun ve výrobě těchto částic. Zjistili jsme, že takový způsob přípravy vede k vysokým výtěžkům a ke stabilním produktům. Dále bylo vyzkoumáno, že postup alkalické exfoliace grafitu podle vynálezu lze rozšířit i na další vrstevnaté materiály pro přípravu tzv. dvoudimenzionálních (2D) disperzí nebo jejich směsí.

Způsob přípravy až jednovrstvých plátkových nanočástic podle vynálezu zahrnuje působení kavitačního pole vyvíjeného sonifikátorem (ultrazvukem) s výhodou o frekvencích 20 kHz až 100 KHz na alkalické vodné suspenze vrstevnatých (lamelárních) substrátů ve formě jemných prášků přírodního grafitu, molybdenitu, tungstenitu, nebo syntetických prášků jako h–BN, h–BCN nebo g–C_3N_4 v množství 0,1 až 30 % hmotn. v přítomnosti manganan alkalického kovu za zvýšeného tlaku od 0,2 do 1 MPa. Proces exfoliace lze provádět například v tlakovém vsádkovém reaktoru s výhodou při 0,4 až 0,6 MPa.

Reakční suspenze absorbuje ultrazvukové vlnění, čímž se ohřeje na vhodnou reakční teplotu nad 60 °C, která je nutná pro vznik manganan alkalického kovu (A_2MnO_4) podle rovnice (1) a která současně urychluje jeho rozklad podle rovnice (2), zároveň koncentrace manganistanu a hydroxidu v suspenzi jsou v rozmezí 9 až 28 % hmotn.

$$4\ AMnO_4 + 4\ AOH \Rightarrow 4\ A_2MnO_4 + 2H_2O + O_2 \quad (1)$$

$$2\ A_2MnO_4 + 2\ H_2O \Rightarrow 2\ MnO_2 + 4\ AOH + O_2 \quad (2)$$

Částice kyslíku ve stavu zrodu vzniklé z těchto reakcí způsobují exfoliací grafitu, přičemž exfoliační procesy způsobené podélným a stacionárním vlněním tak probíhají současně. Oxidace grafitu na grafen oxid v tomto případě neprobíhá pravděpodobně v důsledku obsazení ***n*** vazeb grafitu ionty alkalického kovu.

Tato metoda se ukázala jako velmi vhodná obecná metoda pro exfoliací dostupných materiálů s lamelami strukturou.

Konkrétně, jsou-li jako hydroxid a manganistan alkalického kovu použity hydroxid draselný a manganistan draselný, vzniká za uvolnění kyslíku manganan draselný, který se za uvolnění dalšího kyslíku rozpadá na oxid manganičitý podle rovnic (3–4).

Nebo jako manganistan kovu alkalických zemin je použit manganistan barnatý a jako hydroxid alkalického kovu hydroxid lithný, potom vzniká za uvolnění kyslíku manganan lithný, který se dále spontánně rozkládá na oxid manganičitý ($Mn0_2$) za uvolnění dalšího kyslíku podle rovnic (5–6):

$$4KMnO_4 + 4\ KOH \Rightarrow 4\ K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2 \quad (3)$$

$$2\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \Rightarrow 2\ MnO_2 + 4\ KOH + O_2 \quad (4)$$

$$Ba(MnO_4)_2 + 2\ LiOH + H_2SO_4 \Rightarrow BaSO_4 + Li_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 + 2\ H_2O \quad (5)$$

$$2\ Li_2MnO_4 + 2\ H_2O \Rightarrow 2\ MnO_2 + 4\ LiOH + O_2 \quad (6)$$

Podle vynálezu lze vyrobit velmi tenké nano–plátkové částice, kdy poměr jejich šířky a průměru je v rozmezí od 1:300 až 1:1700, přičemž je možné získat plátky o pouze několika málo vrstvách. Podle vynálezu jsou připravitelné také mono–vrstvé materiály, kterým je např. grafen, mající tloušťku pouze jednoho atomu uhlíku.

Z typické vzdálenosti vrstev v grafitu 0,35 nm lze následně odvodit množství vrstev v částicích připravených v příkladech provedení vynálezu, kde v příkladu 5 byly připraveny částice o třech vrstvách, v příkladu 1 a 2 byly připraveny částice o dvou vrstvách a v příkladu 3 a 4 byly připraveny částice o jedné vrstvě.

Objasnění výkresů

Obr 1: Charakterizace grafenu připraveného exfoliací grafitu roztokem KOH a $KMnO_4$ za působení ultrazvuku připraveného v příkladu 1 zobrazeného pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V grafu pod obrázkem jsou průřezy vybraných částic a jejich výšky. Z x–osy obrázku lze odečíst velikost částic 200 x 200 nm a z y–osy tloušťku částic 0,6 nm, barevná stupnice udává jejich topografii.

Obr 2: Charakterizace grafenu připraveného exfoliací grafitu roztokem KOH a $KMnO_4$ za působení ultrazvuku připraveného v příkladu 2 zobrazeného pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V grafu pod obrázkem jsou průřezy vybraných částic a jejich výšky. Z x–osy obrázku lze odečíst velikost částic 400 x 500 nm a z y–osy tloušťku částic 0,7 až 0,8 nm, barevná stupnice udává jejich topografii.

Obr 3: Charakterizace grafenu připraveného exfoliací grafitu roztokem NaOH a $NaMnO_4$ za působení ultrazvuku připraveného v příkladu 3 zobrazeného pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V grafu pod obrázkem jsou průřezy vybraných částic a jejich výšky. Z x–osy obrázku lze odečíst velikost částic 500 x 500 nm a z y–osy tloušťku částic 0,4 nm, barevná stupnice udává jejich topografii.

Obr 4: Charakterizace grafenu připraveného exfoliací grafitu roztokem LiOH a $Li2MnO_4$ za působení ultrazvuku připraveného v příkladu 4 zobrazeného pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V grafu pod obrázkem jsou průřezy vybraných částic a jejich výšky. Z x–osy obrázku lze odečíst velikost částic 500 x 500 nm a z y–osy tloušťku částic 0,3, barevná stupnice udává jejich topografii.

Obr 5: Charakterizace vrstvy MoS_2 připraveného exfoliací molybdenitu roztokem KOH a $KMnO_4$ za působení ultrazvuku, připraveného v příkladu 5 zobrazeného pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V grafu pod obrázkem jsou průřezy vybraných částic a jejich výšky. Z x–osy obrázku lze odečíst velikost částic 600 x 600 nm a z y–osy tloušťku částic 0,8 až 0,9 nm, barevná stupnice udává jejich topografii.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

5 g přírodního grafitu bylo suspendováno za míchání ve 130 ml destilované vody, 3 g manganistanu draselného a 24g KOH, tato suspenze byla ozařována ultrazvukovým vlněním o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 2000 W v tlakovém ultrazvukovém reaktoru při tlaku 0,608 MPa po dobu 10 min. Poté byla k suspenzi přidána 35% kyselina chlorovodíková tak, aby konečné pH bylo 4 až 5, čímž byl veškerý mangan převeden na rozpustnou formu obsahující ionty Mn^{2+}. Výsledná suspenze exfoliovaného grafitu byla pročištěna dialýzou přes Spectra/Por 3 membránu.

Podle AFM charakterizace byly připraveny částice grafitu 200 x 200 nm o tloušťce 0,6 nm, což odpovídá 2 vrstvým grafenovým strukturám.

Příklad 2

1 g přírodního grafitu byl suspendován za míchání ve 130 ml destilované vody, 1,5 g manganistanu draselného a 24 g KOH, tato suspenze byla ozařována ultrazvukovým vlněním o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 1000 W v tlakovém ultrazvukovém reaktoru za tlaku 0,608 MPa po dobu 10 min. Poté byla k suspenzi přidána 35% kyselina chlorovodíková do konečného pH 4,5, čímž byl veškerý mangan převeden na rozpustnou formu obsahující ionty Mn^{2+}. Připravená suspenze exfoliovaného grafitu byla pročištěna dialýzou přes Spectra/Por 3 membránu.

Podle AFM charakterizace byly připraveny částice exfoliovaného grafitu 400 x 500 nm o tloušťce 0,7 až 0,8 nm, což odpovídá 2 vrstvým grafenovým strukturám.

Příklad 3

1 g přírodního grafitu byl suspendován za míchání ve 130 ml destilované vody, 1,5 g manganistanu sodného a 24 g NaOH, tato suspenze byla ozařována ultrazvukovým vlněním o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 1000 W v tlakovém ultrazvukovém reaktoru za tlaku 0,608 MPa po dobu 10 min. Poté byla k suspenzi přidána 35% kyselina chlorovodíková do konečného pH 4 až 5, čímž byl veškerý mangan převeden na rozpustnou formu obsahující ionty Mn^{2+}. Připravená suspenze exfoliovaného grafitu byla pročištěna dialýzou přes Spectra/Por 3 membránu.

Podle AFM charakterizace byly připraveny částice 500 x 500 nm o tloušťce 0,4 nm, což odpovídá 1vrstevným částicím, tedy grafenu.

Příklad 4

12 g hydroxidu lithného bylo rozpuštěno ve 130 ml destilované vody, přidány 2 ml 50% kyseliny sírové a 1,5 g manganistanu barnatého $Ba(MnO_4)_2$. Z roztoku byla filtrací odstraněna vzniklá sraženina síranu barnatého $BaSO_4$. 1 g přírodního grafitu byl suspendován za míchání ve 130 ml filtrátu a ozařován ultrazvukovým vlněním o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 1000 W v tlakovém ultrazvukovém reaktoru za tlaku 0,608 MPa po dobu 10 min. Poté byla k suspenzi přidána 35% kyselina chlorovodíková do konečného pH 4 až 5, čímž byl veškerý mangan převeden na rozpustnou formu obsahující ionty Mn^{2+}. Připravená suspenze exfoliovaného grafitu byla pročištěna dialysou přes Spectra/Por 3 membránu.

Podle AFM charakterizace byly připraveny částice 500 x 500 nm o tloušťce 0,3 nm, což odpovídá 1vrstevným částicím, tedy grafenu.

Příklad 5

0,75 g přírodního molybdenitu MoS_2 bylo suspendováno za míchání ve 130 ml destilované vody, 1,5 g manganistanu draselného a 24 g KOH tato suspenze byla ozařována ultrazvukovým vlněním o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 2000 W v tlakovém ultrazvukovém reaktoru za tlaku 0,608 MPa po dobu 15 min. Poté byla k suspenzi přidána 35% kyselina chlorovodíková do konečného pH 4 až 5, čímž byl veškerý mangan převeden na rozpustnou formu obsahující ionty Mn^{2+}. Připravená suspenze exfoliovaného MoS_2 byla pročištěna dialýzou přes Spectra/Por 3 membránu.

Podle AFM charakterizace byly připraveny částice 600 x 600 nm o tloušťce 0,8 až 0,9 nm.

Průmyslová využitelnost

Grafenové materiály připravené podle vynálezu mohou nalézt uplatnění jako plniva do vodivých polymerních kompozitu, pro přípravu a výrobu průhledných a vodivých polymerních vrstev a kompozitu na bázi grafenu, dále mohou být využity v elektronice a spintronice, například při přípravě grafenových pamětí, procesorů nebo senzorů pro detekci plynů. Grafen kombinovaný s materiály s magnetickými vlastnostmi by mohl být využit v medicíně pro přípravu levných nosičů léků s cíleným působením nebo jako selektivně izolovatelné nosiče v biotechnologiích. Grafenové materiály mohou propojovat přechod elektronických počítačů na optické, umožňovat přípravu superkapacitorů s významně krátkými dobíjecími časy nebo filtrů pro odstraňování soli z mořské vody apod.

Kombinované materiály MoS_2 a grafen by mohly účinně nahradit křemík v technologii elektronických pamětí při přípravě tzv. pružné nanoelektroniky nebo být využity jako klíčové ingredience pro přípravu suchých lubrikačních filmů.

Ve spintronice lze využít magnetické vlastnosti kombinovaných materiálů grafenu s nitridem boru pro přípravu spinových tranzistorů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic, **vyznačující se tím**, že vrstevnatý substrát tvořený přírodními a/nebo syntetickými materiály je v koncentraci 0,1 až 30 % hmotn. suspendován ve vodném alkalickém roztoku a následně vystaven působení ultrazvuku po dobu alespoň 10 až 20 min při teplotě 60 až 95 °C v přítomnosti manganan alkalického kovu a tlaku 0,202 až 1,01 MPa a poté se pH výsledné suspenze upraví anorganickou kyselinou na hodnotu 5 a méně.

2. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že přírodní materiály jsou tvořeny grafitem nebo molybdenitem MoS_2 nebo tungstenitem WS_2 nebo jejich směsí.

3. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že syntetické materiály jsou tvořeny h–BN nebo h–BCN nebo g–C_3N_4 nebo jejich směsí.

4. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že alkalický roztok je tvořen manganistanem alkalického kovu a hydroxidem alkalického kovu.

5. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že manganistan alkalického kovu a hydroxid alkalického kovu jsou v koncentraci 15 až 28 % hmotn.

6. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že alkalický roztok je tvořen manganistanem kovu alkalických zemin a hydroxidem alkalického kovu.

7. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že manganistan kovu alkalických zemin a hydroxid alkalického kovu jsou v koncentraci 9 až 20 % hmotn.

8. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že manganan alkalického kovu je připraven reakcí manganistanu alkalického kovu a hydroxidu alkalického kovu.

9. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že manganan alkalického kovu je připraven reakcí manganistanu kovu alkalických zemin a hydroxidu alkalického kovu v kyselém prostředí.

10. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že působení ultrazvuku je prováděno prostřednictvím ultrazvukového vlnění o frekvenci 20 kHz z generátoru o výkonu 1000 až 2000 W.

11. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že působení ultrazvuku je prováděno prostřednictvím ultrazvukového vlnění o frekvenci 20 kHz až 100 KHz.

12. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že vystavení ultrazvuku je prováděno ve vsádkovém ultrazvukovém reaktoru.

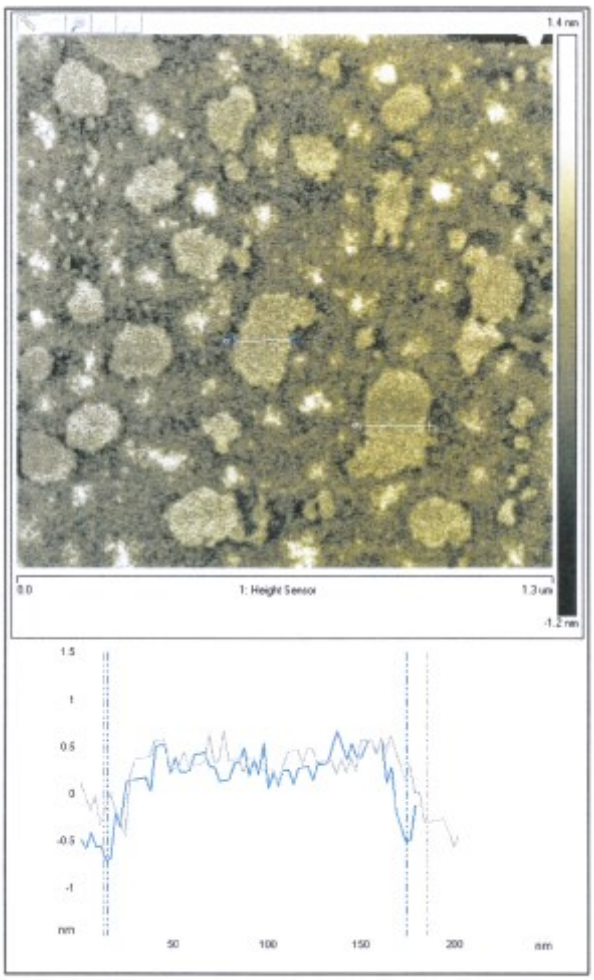
13. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že jako anorganická kyselina je použita 35% kyselina chlorovodíková.

14. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že pH výsledné suspenze se upraví na hodnotu 4 až 5.

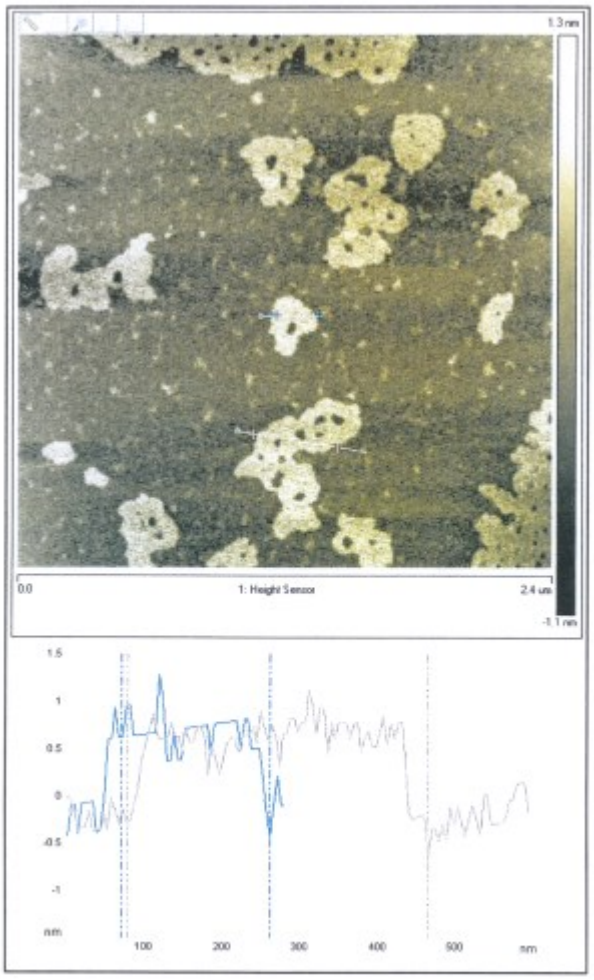
15. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že vystavení ultrazvuku probíhá za tlaku 0,608 MPa.

16. Způsob výroby až jednovrstvých plátkových nanočástic některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že suspenze je pročištěna pomocí dialýzy.

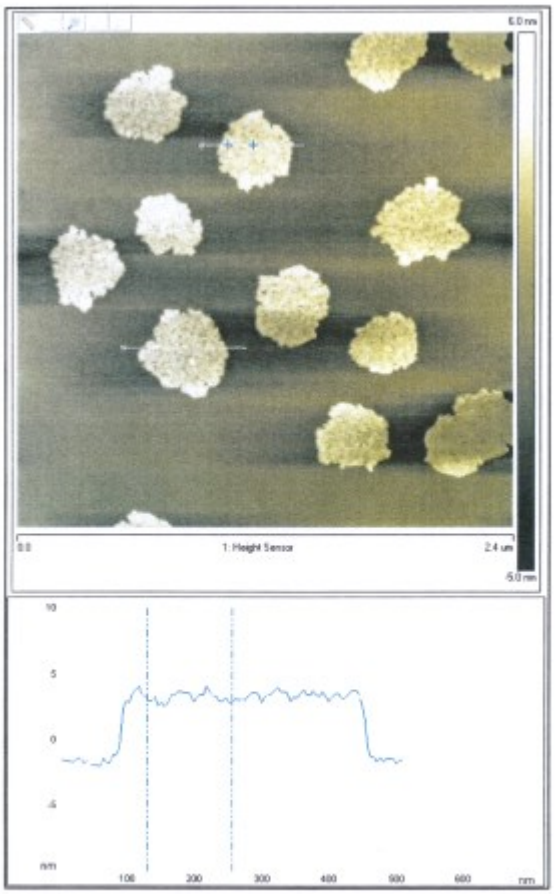
5 výkresů


1.4 nm
0.0
1: Height Sensor
1.3 um
-1.2 nm
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
nm
50
100
150
200
nm

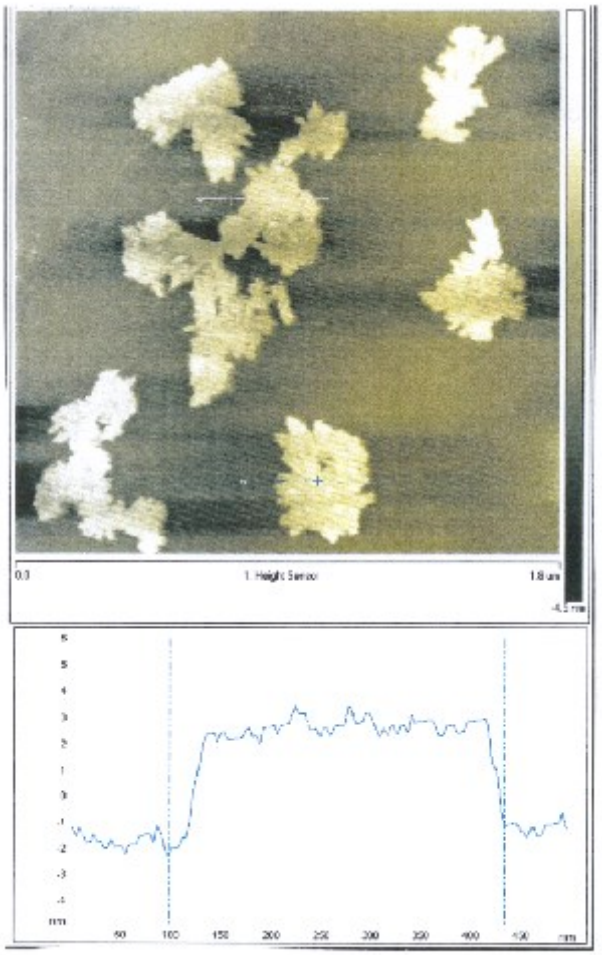
Obr. 1


1.3 nm
0.0
1: Height Sensor
2.4 um
-1.1 nm
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
nm
100
200
300
400
500
nm

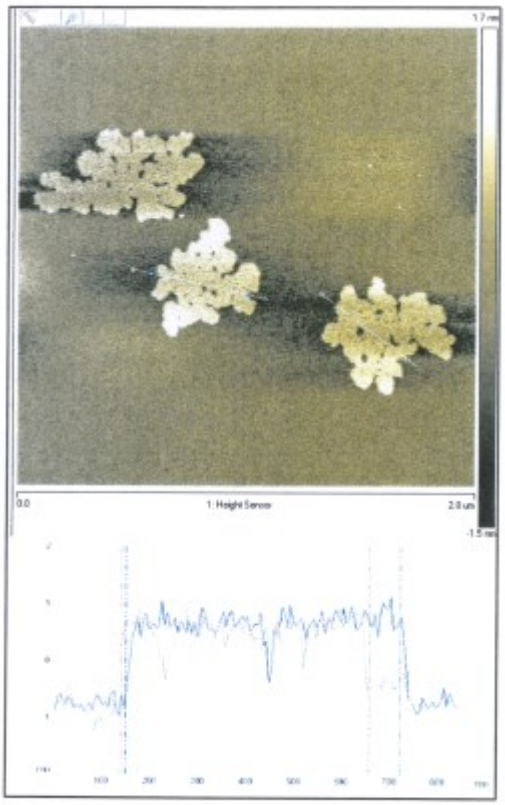
Obr. 2


6.0 nm
0.0
1: Height Sensor
2.4 um
-5.0 nm
10
5
0
-5
nm
100
200
300
400
500
600
nm

Obr. 3


0.0
1 Height Sensor
1.8 µm
-4.2 nm
nm
50
100
150
200
250
300
350
400
450
nm

Obr. 4



Obr. 5