RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225961**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410563**

(22) Data zgłoszenia: **15.12.2014**

(51) Int.Cl.
B82Y 40/00 (2011.01)
C01B 31/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.06.2016 BUP 13/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.2017 WUP 06/17

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
LUDOSŁAW STOBIERSKI, Kraków, PL
ŁUKASZ ZYCH, Pisary, PL
PAWEŁ RUTKOWSKI, Gołuchowice, PL

PL 225961 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego o wysokiej anizotropii przewodności cieplnej, mającego zastosowanie szczególnie w elementach odprowadzających ciepło, wysokotemperaturowych elementach pomiarowych oraz w elementach izolacyjnych.

W publikacji A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal pt. *Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering*, CARBON 50 (2012) 4068–4077 przedstawiono wytwarzanie nanolaminatów grafenowych, polegający na bezpośrednim zasypywaniu bardzo lekkiego i pylnego proszku grafenu do matrycy grafitowej a następnie prasowaniu z wykorzystaniem metody spiekania wspomaganego polem elektrycznym (SPS). Uzyskano w ten sposób materiał z ukierunkowanymi warstwami grafenu o grubości 3 mm i średnicy 20 mm.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN103708450 A znany jest sposób produkcji papieru z nanowłókien grafenowych. Sposób ten polega na przygotowaniu zawiesiny zawierającej nanowłókna grafenowe przez utlenianie chemiczne i dyspersję ultradźwiękami a następnie filtrowaniu jej za pomocą filtra ssącego i suszeniu, tak aby wytworzyć błonę grafenową, którą w końcowym etapie spieka się w atmosferze ochronnej w celu otrzymania końcowego produktu w postaci cienkiego arkusza „papieru" z nanowłókien grafenowych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania sztywnego, odpornego na obróbkę mechaniczną wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego, zbudowanego z dwuwymiarowych płytek grafenowych oraz charakteryzującego się ich wysokim stopniem ukierunkowania w mikrostrukturze, a przez to wpływającego na silną anizotropię właściwości fizycznych, w tym przewodnictwa cieplnego.

Istotą sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego jest to, że sporządza się zawiesinę na bazie roztworu żywicy syntetycznej w bezwodnym alkoholu zawierającą cząstki grafenu, z której wytwarza się wypraskę. Stężenie żywicy syntetycznej w alkoholu powinno pozwolić na całkowite pokrycie nią cząstek grafenu i wynosi od 1% do 15%. Do przygotowanego roztworu wprowadza się cząstki grafenu w ilości od 2% do 15% wagowych tworząc zawiesinę, którą po zdyspergowaniu prasuje się filtracyjnie w formie umożliwiającej odprowadzenie cieczy pod wpływem wywieranego ciśnienia od 5 MPa do 15 MPa, co pozwala na uzyskanie wypraski o oczekiwanym kształcie i laminarnej budowie wewnętrznej. Otrzymaną wypraskę prasuje się następnie na gorąco pod stałym ciśnieniem o wartości zawierającej się w przedziale 20 MPa – 100 MPa w temperaturze od 1900°C do 2400°C, przy czym stosowana prędkość przyrostu temperatury zawiera się w przedziale od 2°C /min. do 15°C /min.

Możliwe jest zastosowanie różnych rodzajów roztworów żywic syntetycznych i alkoholi, przy czym korzystnym jest zastosowanie roztworu żywicy fenolowo-formaldehydowej w alkoholu izopropylowym.

Korzystnym jest także, kiedy wypraskę oddziela się od stempli formy do prasowania na gorąco za pomocą warstwy papieru.

Ponadto korzystnym jest, gdy w celu zwiększenia grubości produktu końcowego lub nadania mu odpowiedniego kształtu prasuje się na gorąco ze sobą dwie lub więcej wyprasek o jednakowych lub odmiennych wymiarach i kształtach.

Zaletą sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego według niniejszego wynalazku jest możliwość uzyskania materiału kompozytowego o uporządkowanej laminatowej mikrostrukturze, co objawia się korzystnymi z punktu widzenia zastosowań technicznych, wielkościami przewodnictwa cieplnego. Kolejną zaletą sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego według niniejszego wynalazku jest możliwość uzyskania wytrzymałego mechanicznie materiału grafenowego dającego się obrabiać mechanicznie. Jeszcze inną zaletą sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego według niniejszego wynalazku jest możliwość wytworzenia produktu o właściwie dowolnej grubości i średnicy, dzięki możliwości prasowania ze sobą na gorąco wyprasek, co jest niemożliwe poprzez standardowy sposób polegający na zasypaniu proszku do formy grafitowej i jego spiekanie. Do zalet sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego według niniejszego wynalazku zaliczyć należy również fakt, że poprzez wytworzenie na początku procesu zawiesiny grafenowej, która podlega dalszej obróbce, ogranicza się do minimum pylenie suchego proszku grafenowego i jego negatywne oddziaływanie na środowisko, a także straty materiałowe które wynikać mogą z pylenia proszku.

W celu objaśnienia sposobu wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego wykonano w warunkach laboratoryjnych kształtki w formie okrągłej płytki o średnicy 30 mm i grubości 7 mm. Na rysunku przedstawiono zdjęcie mikrostruktury nanolaminatu grafenowego uzyskanego tym sposobem, wykonane za pomocą metody skaningowej mikroskopii elektronowej.

Wielowarstwowy nanolaminat grafenowy został wytworzony według wynalazku w następujących etapach:

W pierwszym etapie, sporządzono 5% roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej w bezwodnym alkoholu izopropylowym, do którego następnie wprowadzono cząstki grafenowe w ilości 6% wagowych, przy czym gęstość nasypowa cząstek grafenowych wynosiła 0,085 g/cm^3. Następnie otrzymana zawiesina została poddana procesowi homogenizacji za pomocą działa ultradźwiękowego.

W drugim etapie przygotowana zawiesina została wlana do metalowej, cylindrycznej formy o średnicy wewnętrznej 30 mm, posiadającej u dołu tłok i została u góry zaopatrzona w filtr ceramiczny, na którym umieszczono membranę polimerową o średnicy porów 0,2 μm – 0,5 μm oraz korek z otworami umożliwiającymi odprowadzenie cieczy. Następnie uruchomiono posuw tłoka, który przemieszczając się z prędkością 0,1 mm/min spowodował wypchnięcie cieczy przez filtr i otwory w korku. Przemieszczanie tłoka kontynuowano do chwili, gdy ciśnienie tłoka na pozostałe w formie, odfiltrowane cząstki grafenu, wyniosło 10 MPa. W ten sposób wykonana została wypraska, którą poddano procesowi suszenia w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 94°C przez 24 godziny.

W trzecim, ostatnim etapie wypraska została umieszczona w formie do prasowania na gorąco, składającej się z dwóch stempli grafitowych i cylindra grafitowego o średnicy wewnętrznej 30 mm. Podstawy wypraski, na całej powierzchni zostały oddzielone warstwą papieru od powierzchni stempli grafitowych. Zastosowanie papierowych przekładek miało za zadanie uniknięcie wprasowania w otrzymywany materiał standardowo stosowanej folii grafitowej. Formę do prasowania na gorąco z wypraską umieszczoną pomiędzy stemplami grafitowymi, zamontowano w komorze urządzenia służącego do przeprowadzania procesu prasowania na gorąco. Proces ten przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu z prędkością przyrostu temperatury 10°C/min od temperatury otoczenia do temperatury 2200°C pod stałym, zadanym wcześniej ciśnieniem, którego wartość wynosiła 25 MPa. W efekcie uzyskano wielowarstwowy nanolaminat grafenowy w formie kształtki o średnicy 30 mm i grubości 7 mm, którego gęstość pozorna wynosi 1,7 g/cm^3. Przewodnictwo cieplne nanolaminatu otrzymanego sposobem według wynalazku, wynosi 3 W/mK w kierunku prostopadłym do warstw grafenowych oraz 310 W/mK w kierunku równoległym do warstw grafenowych.

Możliwe jest również prasowanie na gorąco kilku wyprasek ze sobą, co pozwala na uzyskanie znacznie większych grubości wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego oraz nadanie im pożądanego kształtu w postaci prętów, grubych płyt, płyt z dodatkowymi wypustami, itp.

Zastrzeżenia patentowe

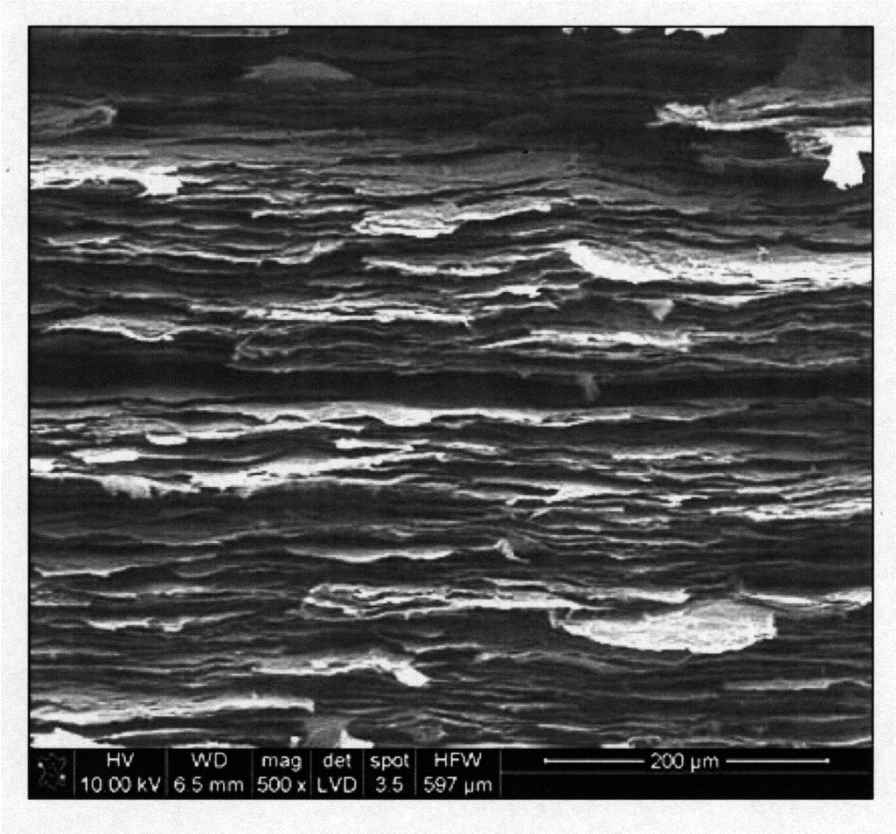
1. Sposób wytwarzania wielowarstwowego nanolaminatu grafenowego, polegający na tym, że sporządza się zhomogenizowaną zawiesinę zawierającą cząstki grafenu, którą prasuje się filtracyjnie, a otrzymaną wypraskę suszy się, po czym poddaje się procesowi prasowania na gorąco w atmosferze ochronnej, **znamienny tym**, że do roztworu o stężeniu od 1% do 15% syntetycznej żywicy w bezwodnym alkoholu wprowadza się cząstki grafenu w ilości 2%–15% wagowych a po zdyspergowaniu, powstałą zawiesinę prasuje się filtracyjnie w sposób umożliwiający odprowadzenie cieczy pod wpływem wywieranego ciśnienia i sprasowanie cząstek grafenowych ciśnieniem w zakresie od 5 MPa do 15 MPa, po czym otrzymaną wypraskę prasuje się na gorąco pod stałym ciśnieniem o wartości z zakresu 20 MPa – 100 MPa w temperaturze od 1900°C do 2400°C, przy czym prędkość przyrostu temperatury wynosi od 2°C/min. do 15°C/min.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako roztwór syntetycznej żywicy w bezwodnym alkoholu stosuje się roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej w alkoholu izopropylowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wypraskę oddziela się od stempli formy do prasowania na gorąco za pomocą warstwy papieru.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prasuje się na gorąco ze sobą dwie lub więcej wyprasek.

Rysunek



Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)