ПРОИЗВОДСТВО ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ СДВИГОВОЙ ЭКСФОЛИАЦИЕЙ ГРАФИТА

Р. А. Аль-Джарах¹, В. Ф. Першин¹, А. А. Осипов²

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
pershin.home@mail.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ» (1);
АО «ЗАВКОМ» (2), г. Тамбов, Россия*

Ключевые слова: графит; малослойный графен; многослойный графен; сдвиговая эксфолиация; суспензия.

Аннотация: Разработаны способ и устройство для получения графеносодержащих суспензий жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита в непрерывном режиме. Проведено сравнение интенсивностей процесса эксфолиации графита в периодическом и непрерывном режимах и установлено, что интенсивность процесса эксфолиации в непрерывном режиме выше, чем в периодическом. Предельная концентрация графеновых структур в суспензии достигается в 1,5 раза быстрее при использовании аппарата, работающего в непрерывном режиме, чем в периодическом, и ее численное значение больше (минимум на 25 %).

Введение

С физической точки зрения, графен представляет собой двухмерную (2D) форму углеродного аллотропа, по существу монослой связанных sp^2 атомов углерода [1 – 3]. Его 2D-природа приводит к тому, что носители заряда ведут себя как релятивистские безмассовые дираковские фермионы [4, 5], подчиняющиеся линейной дисперсии энергии. Соответственно, графен проявляет исключительные свойства, такие как очень высокая подвижность поля [6, 7], аномальный квантовый эффект Холла [8, 9], беспрепятственное проникновение релятивистских частиц через высокие и широкие потенциальные барьеры (парадокс Клейна) [10], чрезвычайно высокое значение теплопроводности [12], и открытие новых уникальных свойств продолжается.

Не меньший, а возможно и больший интерес графен представляет в плане его использования в качестве модификатора при создании новых конструктивных и функциональных материалов. После открытия материалов на основе графена их активно применяют в различных областях, от электроники и медицины до строительства [13, 14]. Промышленное производство графена и его производных можно условно разделить на две большие группы: производство однослойного графена для малотоннажного применения (в оптике, медицине, электронике); производство графеновых пластин (малослойных и многослойных) для крупнотоннажного производства (строительных, полимерных, смазочных). Для первой группы разработано несколько способов получения графена, которые включают микромеханическое расщепление, топологический рост на металлической и неметаллической подложках.

Для второй группы наиболее перспективным многие исследователи считают жидкофазную эксфолиацию графита, в результате чего получают суспензию, содержащую графеновые пластины разной толщины и размеров [14, 15]. Расслоение в жидкой фазе – это многообещающий подход для реализации масштабируемого производства высококачественного графена или других слоистых материалов [16].

Таким образом, совершенствование технологии получения графеновых пластин жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита является актуальной задачей.

Материалы и методы

В качестве исходного материала для получения графеновых пластин использовали порошок кристаллического графита ГС-1 и ГС-2. В зависимости от дальнейшего применения графеносодержащих суспензий в качестве дисперсионной среды использовали: воду; масляные основы пластических смазок; отвердители эпоксидных смол. Поскольку водные суспензии в основном предназначены для модифицирования бетонов и строительных материалов, использовали техническую воду по ГОСТ 23732–2011. Как основу пластических смазок применяли масла: промышленное И20А; синтетическое полиальфаолефиновое; силиконовое (полиметилсилоксаны). Выбор масляных основ обоснован масштабностью их использования в промышленности. Из отвердителей эпоксидных смол использовали наиболее часто применяемые на практике полиэтиленполиамин и триэтилентетрамин.

Жидкофазную сдвиговую эксфолиацию обычно осуществляют в роторных аппаратах [17, 18]. Эксфолиация частиц графита осуществляется за счет сдвига, удара и среза. Удар и срез способствуют образованию дополнительных дефектов на базальной плоскости графена, что отрицательно влияет на его физико-механические характеристики. Разработан роторный аппарат с подвижными лопастями, работающий в непрерывном режиме [19], в котором расслоение частиц графита на графеновые пластины осуществляется только за счет сдвиговых воздействий. Для предотвращения агрегации графеновых пластин, при приготовлении водных суспензий использовали поверхностно-активные вещества, в частности пластификатор бетонных смесей СП-1.

Технология непрерывного производства графеновых пластин эксфолиацией графита

Роторный аппарат [17] содержит статор в виде цилиндрической оболочки с отверстиями для подвода и отвода суспензии, ротор с лопастями, привод вращения ротора. Аппарат помещают в емкость, заполненную водой, в которой взвешены частицы графита. Для предотвращения агрегации графеновых частиц в воду добавляют поверхностно активное вещество (ПАВ), например 2-метилпиралидон или холат натрия. Суспензия поступает в цилиндрический статор через верхний и нижний торец, раскручивается лопастями ротора и под действием центробежных сил выбрасывается из статора через отверстия в его боковой поверхности. Внутри статора создается разрежение, что способствует более интенсивному поступлению суспензии в статор через верхний и нижний торцы. При прохождении лопастями ротора отверстий в статоре, на частицы графита, попавшие в эту зону, действуют сдвиговые усилия, и происходит эксфолиация, то есть их расслаивание. При многократном воздействии образуются графеновые наноструктуры. Главные условия расслаивания частиц графита: зазор между лопастями и внутренней поверхностью статора не более 0,1 мм; скорость сдвига не менее 10^4 с^{-1} .

Недостатком данного способа и устройства является то, что процесс эксфолиации графита осуществляется периодически и нет возможности контролировать время пребывания суспензии в зоне между статором и вращающимся ротором. Попадание частиц графита в указанную зону происходит стохастически, поэтому не более 1 % графита преобразуется в графеновые структуры. Концентрация гра-

феновых структур в готовой суспензии после центрифугирования и удаления осадка не превышает 0,1 %. Под графеновыми структурами понимают частицы, содержащие до 15 графеновых слоев. Кроме этого, при прохождении через отверстия на частицы графита действуют ударные и срезающие нагрузки, что приводит к образованию дефектов на их базальных плоскостях. Используя устройство-прототип для получения графеносодержащей суспензии, с разным количеством отверстий в статоре, установили, что концентрация графеновых структур, образующихся в единицу времени, практически не зависит от числа отверстий. Таким образом, графеновые структуры в основном образуются при попадании частиц графена в зоны между статором и лопастями вращающегося ротора.

Для реализации процесса эксфолиации графита и получения графеновых пластин в непрерывном режиме предложена технологическая схема (рис. 1) [19]. Осуществляется процесс эксфолиации следующим образом. В емкости для исходной суспензии 1 готовят смесь, содержащую жидкость и 10 – 20 масс.% кристаллического графита. Емкость 1 снабжена узлом подачи жидкости из емкости 7 датчиком расхода 6 и дозатором графита 8. Между емкостью 1 и первым роторным аппаратом 2 установлен насос 9 с регулируемой производительностью, посредством которого исходную суспензию подают в блок эксфолиации, состоящий из 5 – 10 роторных аппаратов (на схеме рис. 1 показаны только два аппарата, остальные 3 – 7 аппаратов условно не показаны), соединенных последовательно таким образом, что отверстие для отвода суспензии каждого предыдущего аппарата соединено с отверстием для подачи суспензии каждого последующего аппарата, а отверстие для отвода суспензии из последнего аппарата 3 соединено с патрубком для подачи суспензии в центробежный сепаратор или фильтр 4 через регулируемый клапан 10. Каждый роторный аппарат содержит статор в виде цилиндрической оболочки с отверстиями для подвода и отвода суспензии, ротор с подвижными лопастями и привод вращения ротора. После сепарации фугат подают в емкость готовой графеносодержащей суспензии 5, а осадок – в емкость для исходной суспензии 1.

Рис. 1. Схема непрерывного производства графеновых пластин:

1, 5, 7 – емкости исходной суспензии, готовой продукции и исходной жидкости соответственно; 2, 3 – первый и последний роторные аппараты в каскаде соответственно; 4 – центробежный сепаратор; 6 – датчик расхода; 8 – дозатор графитового порошка; 9 – насос; 10 – клапан

На рисунке 2 дана схема роторного аппарата с подвижными лопастями, который состоит из цилиндрического статора 1, ротора 2 с радиальными лопастями, установленного в подшипниковых опорах 3. Ось ротора 2 через муфту 4 соединена с электродвигателем 5. Скорость вращения ротора регулируется в диапазоне 5 000...20 000 об/мин. Роторный аппарат и электродвигатель установлены на основании 6 с помощью кронштейнов 7 – 9. С одной стороны статора 1 установлен патрубок 10 для подачи суспензии, с другой – патрубок 11 для отвода суспензии. Лопасти расположены в радиальных пазах ротора и при его вращении, за счет центробежных сил, они плотно прижимаются к внутренней поверхности статора. На попавшие в зону контакта лопастей со статором частицы графита или многослойного графена действуют сдвигающие силы, в результате чего происходит расслоение частиц, то есть из одной получаются две. После многократного попадания в зону сдвига образуются частицы многослойного и малослойного графенов.

Эффективность предлагаемого способа и устройства для его реализации проверена экспериментально, путем сравнения с прототипом. В качестве прототипа использован смеситель, содержащий статор с внутренним диаметром 42 мм и высотой 60 мм, а также ротор [18]. Зазор между статором и лопастями ротора менее 0,1 мм. На цилиндрической поверхности статора в три ряда, равномерно по высоте расположено 12 отверстий диаметром 5 мм. Предлагаемое устройство имело диаметр 42 мм и длину 180 мм. Необходимо отметить, что в прототипе ротор закреплен консольно, и при увеличении высоты более 60 мм начинаются значительные радиальные биения, при которых ротор касается внутренней поверхности статора и резко увеличивается износ статора и лопастей ротора. В предлагаемом устройстве ротор с двух сторон установлен в подшипниковые опоры, что позволяет увеличивать как диаметр ротора, так и его длину. Скорости вращения ротора в прототипе и предлагаемом устройстве одинаковы 5 000 об/мин.

Последовательность проведения экспериментов. Готовилась водная суспензия кристаллического графита ГС-2 объемом 3 л. Концентрация графита изменялась от 5 до 20 %. Для предотвращения агрегации графеновых структур, образующихся в процессе эксфолиации, в водную суспензию добавляли ПАВ СП-1 из расчета 3 г/л. Устройство-прототип устанавливали в емкость с суспензией и включали привод вращения ротора. Каждые 10 мин выключали привод и отбирали 100 мл суспензии для анализа. Пробу обрабатывали на центрифуге при скорости 500 об/мин в течение 45 мин и удаляли образовавшийся осадок (порядка 10 мл). Осветленную суспензию взвешивали и рассчитывали концентрацию графеновых структур в суспензии. Далее пробу смешивали с осадком и выливали в емкость, после чего продолжали процесс эксфолиации графита.

Рис. 2. Схема роторного аппарата:

1 – статор; 2 – ротор; 3 – подшипниковый узел; 4 – муфта; 5 – электродвигатель; 6 – основание; 7 – 9 – кронштейны; 10, 11 – патрубки подачи исходной и отвода обработанной суспензий соответственно

При использовании предлагаемого способа суспензию обрабатывали в замкнутом цикле, каждые 10 мин отбирали пробы и определяли концентрацию графеновых структур в суспензии. Для реализации обработки суспензии в замкнутом цикле использовали часть установки (см. рис. 1). Обработку суспензии проводили по двум вариантам. В первом варианте использовали емкость исходной суспензии 1, роторные аппараты 2, 3 и насос 9 с фиксированным расходом. Отверстие для отвода суспензии предыдущего аппарата (позиция 1) соединено с отверстием для подачи суспензии последующего аппарата (позиция 2). Отверстие для отвода суспензии из роторного аппарата 2 соединено с емкостью 1 через вентиль 10. Поскольку пробы суспензии готовились к анализу с использованием центрифуги, центробежный сепаратор в экспериментах не применяли. Во втором варианте использовали емкость исходной суспензии 1, роторный аппарат 2, насос 9 и вентиль 10. В данном случае суспензия из роторного аппарата 2 поступала в емкость 1, то есть также, как и в первом варианте, обрабатывалась в замкнутом цикле. Поскольку при непрерывном режиме эксфолиации насос подавал суспензию с производительностью 3 л/мин было принято решение обрабатывать 15 л суспензии.

По результатам экспериментов проводили сравнение прототипа и предлагаемого изобретения. На рисунке 3, а, представлены результаты сравнения изменения концентрации графеновых структур от времени обработки для прототипа и предлагаемой конструкции при использовании в качестве жидкости воды. Аналогичные результаты получены при применении в качестве дисперсионной среды масла (рис. 3, б) и отвердителя эпоксидной смолы (рис. 3, в).

Рис. 3. Изменение концентрации графеновых пластин c в водной (а), масляной (б) суспензиях и отвердителе (в) от времени обработки t : 1 – прототип; 2 – предлагаемая конструкция

Обсуждение результатов

Из графиков видно, что эффективность процесса эксфолиации графита в непрерывном режиме повышается (см. рис. 3). Это объясняется тем, что в непрерывном режиме, на каждом цикле обработки суспензия гарантировано проходит через роторный аппарат, а при периодическом – попадание суспензии в роторный аппарат носит случайный характер. Следует отметить, что при увеличении времени обработки суспензии (в рассматриваемом случае более 50 мин) концентрация графеновых структур, полученных при использовании прототипа, постепенно увеличивалась, а при использовании аппарата, работающего в непрерывном режиме, была практически постоянной. Исходя из этого, можно сделать следующий вывод: при использовании аппарата, работающего в непрерывном режиме, предельная концентрация графеновых структур в суспензии достигается в 1,5 раза быстрее, чем при работающем в периодическом режиме, и ее численное значение больше (минимум на 25 %). В процессе экспериментов также установлено, что при увеличении концентрации графита в исходной суспензии до 15 %, время обработки, за которое достигается предельная концентрация, обратно пропорционально концентрации графита в исходной суспензии, то есть, чем больше концентрация графита в исходной суспензии, тем меньше требуется времени обработки для достижения предельной концентрации. Кроме этого, установлено, что при увеличении объемной производительности насоса, подающего суспензию в аппарат, уменьшается время одного цикла обработки, но большее число циклов требуется для достижения предельной концентрации. В конечном итоге, при прочих равных условиях, время обработки, за которое достигается предельная концентрация, остается постоянным. Установленные выше закономерности позволяют сделать вывод о том, что интенсивность процесса эксфолиации в непрерывном режиме, в основном, зависит от длины пути частиц графита в зоне контакта между статором и лопастями вращающегося ротора в единицу времени.

Выводы и перспективы

Разработаны способ и устройство для получения графеносодержащих суспензий жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита в непрерывном режиме. Установлено, что интенсивность процесса эксфолиации в непрерывном режиме выше, чем в периодическом. На основании анализа результатов экспериментальных исследований сделано следующее предположение: интенсивность процесса эксфолиации в непрерывном режиме в основном зависит от длины пути частиц графита в зоне контакта между статором и лопастями вращающегося ротора в единицу времени. Для подтверждения данного предположения необходимо найти экспериментальную зависимость интенсивности процесса эксфолиации от указанной длины пути при разных сочетаниях режимных и геометрических параметров.

Список литературы

1. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666 – 669.
2. The Electronic Properties of Graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2009. – Vol. 81. – P. 109 – 162. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
3. Geim, A. K. The Rise of Graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 183 – 191. doi:10.1038/nmat1849

4. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – P. 197 – 200. doi:10.1038/nature04233
5. New Generation of Massless Dirac Fermions in Graphene under External Periodic Potentials / C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 126804. doi:10.1103/PhysRevLett.101.126804
6. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100. – P. 016602. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602
7. Shishir, R. S. Intrinsic Mobility in Graphene / R. S. Shishir, D. K. Ferry // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 232204. doi:10.1088/0953-8984/21/23/232204
8. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene / K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang [et al.] // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 1379.
9. Gusynin, V. P. Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – P. 146801. doi:10.1103/PhysRevLett.95.146801
10. Katsnelson, M. I. Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene / M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Nature Physics*. – 2006. – Vol. 2. – P. 620 – 625. doi:10.1038/nphys384
11. The Structure of Suspended Graphene Sheets / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson [et al.] // *Nature*. – 2007. – Vol. 446. – P. 60 – 63. doi:10.1038/nature05545
12. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao [et al.] // *Nano Letters*. – Vol. 8. – P. 902 – 907. doi:10.1021/nl0731872
13. Direct Exfoliation and Dispersion of Two-Dimensional Materials in Pure Water Via Temperature Control / J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 8294 – 8304. doi:10.1038/ncomms9294
14. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene–Concrete Composites for Multifunctional Applications / D. Dimov, I. Amit, O. Gorrie [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – P. 1705183 (1 – 12). doi:10.1002/adfm.201705183
15. Аль-Шиблави, К. А. Х. Модифицирование цемента малослойным графеном / К. А. Х. Аль-Шиблави, В. Ф. Першин, Т. В. Пасько // *Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та*. – 2018. – № 4 (46). – С. 6 – 11. doi: 10.18323/2073-5073-2018-4-6-11
16. Fabrication of Two-Dimensional Nanosheets Via Water Freezing Expansion Exfoliation / C. Li, T. Wang, Y. Wu [et al.] // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – P. 495302 – 495308. doi:10.1088/0957-4484/25/49/495302
17. Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids / K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes [et al.] // *Nature Materials*. – 2014. – Vol. 13. – P. 624 – 630. doi:10.1038/nmat3944
18. Пат. 2737925 Российская Федерация, МПК C01B 32/186, B82Y 40/00. Способ получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита и устройство для его реализации / В. Ф. Першин, Р. А. Аль-Джахар, В. Мансур, А. А. Баранов, А. М. Воробьев, Д. Д. Мелехин, Н. Р. Меметов, А. А. Осипов, А. А. Пасько, А. Г. Ткачев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2019141021 ; заявл. 12.12.2019 ; опубл. 04.12.2020, Бюл. № 34. – 14 с.
19. Пат. 2720684 Российская Федерация, МПК C01B 32/186, B82Y 40/00, B02C 19/20. Способ получения графеносодержащих суспензий и устройство для его реализации / В. Ф. Першин, К. А. Х. Аль-Шиблави, А. М. Р. Аль-Машхадани,

В. Н. Артемов, А. М. Воробьев, А. А. Киселев, Д. Д. Мелехин, Н. Р. Меметов, А. А. Осипов, А. А. Пасько, А. Г. Ткачев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2019101764 ; заявл. 13.03.2019; опублик. 12.05.2020, Бюл. № 14. – 13 с.

Production of Graphene-Containing Suspensions for Liquid-Phase Shear Exfoliation of Graphite

R. A. Al-Jarakh¹, V. F. Pershin¹, A. A. Osipov²

*Department of Equipment and Technology of Nanoproduction,
pershin.home@mail.ru; TSTU (1);
JSC "ZAVKOM" (2), Tambov, Russia*

Keywords: graphite; low-layer graphene; multilayer graphene; shear exfoliation; suspension.

Abstract: A method and device for obtaining graphene-containing suspensions by liquid-phase shear exfoliation of graphite in a continuous mode have been developed. The comparison of the intensities of the process of exfoliation of graphite in the periodic and continuous modes was carried out and it was found that the intensity of the exfoliation process in the continuous mode is higher than in the periodic one. The limiting concentration of graphene structures in a suspension is reached 1.5 times faster when using an apparatus operating in a continuous mode than in a periodic mode, and its numerical value is greater (by at least 25 %).

References

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. [et al.] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666-669.
2. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The Electronic Properties of Graphene, *Reviews of Modern Physics*, 2009, vol. 81, pp. 109-162, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 183-191, doi:10.1038/nmat1849
4. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. [et al.] Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197-200, doi:10.1038/nature04233
5. Park C.-H., Yang L., Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. New Generation of Massless Dirac Fermions in Graphene under External Periodic Potentials, *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101, p. 126804, doi:10.1103/PhysRevLett.101.126804
6. Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I. [et al.] Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer, *Physical Review Letters*, 2008, vol. 100, p. 016602, doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602
7. Shishir R.S., Ferry D.K. Intrinsic Mobility in Graphene, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, vol. 21, p. 232204, doi:10.1088/0953-8984/21/23/232204
8. Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y. [et al.] Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science*, 2007, vol. 315, p. 1379.
9. Gusynin V.P., Sharapov S.G. Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene, *Physical Review Letters*, 2005, vol. 95, p. 146801, doi:10.1103/PhysRevLett.95.146801

10. Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Geim A.K. Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene, *Nature Physics*, 2006, vol. 2, pp. 620-625, doi:10.1038/nphys384
11. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. The Structure of Suspended Graphene Sheets, *Nature*, 2007, vol. 446, pp. 60-63, doi:10.1038/nature05545
12. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Letters*, vol. 8, pp. 902-907, doi:10.1021/nl0731872
13. Kim J., Kwon S., Cho D.-H. [et al.] Direct Exfoliation and Dispersion of Two-Dimensional Materials in Pure Water Via Temperature Control, *Nature Communications*, 2015, vol. 6, pp. 8294-8304, doi:10.1038/ncomms9294
14. Dimov D., Amit I., Gorrie O. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene-Concrete Composites for Multifunctional Applications, *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, p. 1705183 (1 - 12), doi:10.1002/adfm.201705183
15. Al'-Shiblavi K.A.Kh., Pershin V.F., Pas'ko T.V. [Modification of cement with a low-layer graphene], *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Science Vector of Togliatti State University], 2018, no. 4 (46), pp. 6-11, doi: 10.18323/2073-5073-2018-4-6-11 (In Russ., abstract in Eng.)
16. Li C., Wang T., Wu Y. [et al.] Fabrication of Two-Dimensional Nanosheets Via Water Freezing Expansion Exfoliation, *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, pp. 495302-495308, doi:10.1088/0957-4484/25/49/495302
17. Paton K.R., Varrla E., Backes C. [et al.] Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids, *Nature Materials*, 2014, vol. 13, pp. 624-630, doi:10.1038/nmat3944
18. Pershin V.F., Al'-Dzhakhar R.A., Mansur V., Baranov A.A., Vorob'yev A.M., Melekhin D.D., Memetov N.R., Osipov A.A., Pas'ko A.A., Tkachev A.G. *Sposob polucheniya grafenosoderzhashchikh suspenziy eksfoliatsiyey grafita i ustroystvo dlya yego realizatsii* [Method of obtaining graphene-containing suspensions by exfoliation of graphite and a device for its implementation], Russian Federation, 2020, Pat. 2737925. (In Russ.)
19. Pershin V.F., Al'-Shiblavi K.A.Kh., Al'-Mashkhadani A.M.R., Artemov V.N., Vorob'yev A.M., Kiselev A.A., Melekhin D.D., Memetov N.R., Osipov A.A., Pas'ko A.A., Tkachev A.G. *Sposob polucheniya grafenosoderzhashchikh suspenziy i ustroystvo dlya yego realizatsii* [Method for preparing graphene-containing suspensions and device for its implementation], Russian Federation, 2020, Pat. 2720684. (In Russ.)

Herstellung von graphithaltigen Suspensionen durch Flüssigphasen-Scher-Exfoliation von Graphit

Zusammenfassung: Es sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von graphithaltigen Suspensionen durch Flüssigphasen-Scher-Exfoliation von Graphit im Dauerbetrieb entwickelt. Es ist ein Vergleich der Intensitäten des Exfoliationsprozesses von Graphit im periodischen und kontinuierlichen Modus durchgeführt. Es ist festgestellt, dass die Intensität des Exfoliationsprozesses im kontinuierlichen Modus höher als im periodischen ist. Die Grenzkonzentration von Graphenstrukturen in einer Suspension wird bei der Verwendung einer kontinuierlich betriebenen Vorrichtung 1,5-mal schneller erreicht als in periodischem Modus, und sein numerischer Wert ist größer (mindestens um 25 %).

Production de suspensions contenant du graphène d'exfoliation de phase liquide de décalage du graphite

Résumé: Sont mis au point un procédé et un dispositif pour produire des suspensions de graphène par exfoliation de phase liquide de décalage du graphite en mode continu. Sont comparées les intensités du processus d'exfoliation du graphite en mode périodique et en mode continu; est constaté que l'intensité du processus d'exfoliation en mode continu est plus élevée qu'en mode périodique. La concentration limitée des structures de graphène dans la suspension est atteinte 1,5 fois plus vite avec l'utilisation d'un appareil fonctionnant en régime continu par comparaison avec celui périodique, sa valeur numérique est supérieure (minimum de 25 %).

Авторы: *Аль-Джарах Руаа Амер* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Першин Владимир Федорович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «ТГТУ»; *Осинов Алексей Александрович* – кандидат технических наук, доцент, начальник цеха полифункциональных углеродных наноматериалов и суперконцентратов на их основе, АО «ЗАВКОМ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Селиванов Юрий Тимофеевич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.