

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239477**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424755**

(22) Data zgłoszenia: **05.03.2018**

(51) Int.Cl.

**C23C 14/06 (2006.01)**

**C23C 14/22 (2006.01)**

**C23C 24/08 (2006.01)**

---

(54) **Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.09.2019 BUP 19/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**06.12.2021 WUP 36/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW ZIMNIAK, Wrocław, PL**

---

**PL 239477 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach pozwalający na uzyskiwanie niskotemperaturowych trwałych pokryć grafenowych na podłożach metalowych kształtowo dowolnie złożonych obiektów.

Jedną z metod nanoszenia grafenu na metalowe podłoże jest metoda CVD (Chemical Vapor Deposition). Metoda ta polega na chemicznym osadzaniu warstw grafenu na metalach takich jak na przykład miedź lub nikiel. Polega ona na tym, że atomy węgla zawarte w gazie, korzystnie w metanie, umieszczane są wraz z podłożem, na którym będzie osadzona cienka warstwa grafenu, w komorze reakcyjnej. W temperaturze powyżej 1000°C następuje reakcja chemiczna dekompozycji metanu i dyfuzja do wnętrza materiału podłoża atomów węgla. Następnie następuje proces chłodzenia, gdzie atomy rozpuszczone w metalu w wysokiej temperaturze wytrącają się i segregują na powierzchni metalu. Powyższym sposobem powstaje jedna lub kilka warstw polikrystalicznego grafenu trwale połączona z podłożem.

Odmianą powyższej metody jest epitaksja grafenu z fazy gazowej na płytkach SiC. Polega ona na wstępnym podgrzaniu płytki krzemowej, wprowadzeniu argonu, którego cząsteczki zderzają się z atomami krzemu spowalniając je. Następnie wprowadzany jest dodatkowy gaz – propan, który jest źródłem osadzonych atomów węgla. Propan pirolizuje w temperaturze 1600°C w niskociśnieniowej atmosferze argonu. Metodą tą możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości grafenu.

Znane metody nanoszenia grafenu na metalowe podłoże w praktycznym stosowaniu posiadają istotne niedogodności, a mianowicie wymagają wysokich temperatur, często powyżej 1000°C oraz stosowania komór niskociśnieniowych. Wynika to z tego, że są to metody produkcji grafenu wielkopłaszczynowego, czyli jedne z najdroższych.

Powszechnie znanymi i stosowanymi metodami warstwy grafenu wykonuje się na cienkich podłożach metalowych (foliach), które następnie są usuwane w celu przeniesienia grafenu na inne podłoża. Przeniesienie grafenu z folii na inne podłoże nie zawsze gwarantuje powstanie trwałego połączenia, co wpływa na wadliwość gotowego produktu.

W literaturze patentowej GB2544645, KR20170123111, KR20170126807, KR1017955783, CN107142387, WO2016094322 i KR201330030564 ujawnione zostały rozwiązania związane z warstwami grafenowymi.

Celem wynalazku jest rozwiązanie nakładania warstw grafenowych na rzeczywistych materiałach konstrukcyjnych zazwyczaj blachach w temperaturze pokojowej oraz ciśnieniu atmosferycznym.

Celem wynalazku jest rozwiązanie wytwarzania trwałych warstw grafenowych z użyciem grafenu płatkowego na podłożach metalowych.

Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach, **według wynalazku polega na tym**, iż gładką powierzchnię metalu przy użyciu urządzenia do wytwarzania plazmy zimnej pokrywa się niskotemperaturową plazmą atmosferyczną, następnie na powierzchnię, na której wytworzona została niskotemperaturowa plazma atmosferyczna, nakłada się warstwę grafenu płatkowego, w której płatki grafenu mają grubość do 5 nm, po czym metodą elektroplastyczną przeprowadza się trwający w zakresie od 5 do 60 sekund proces elektroplastycznego trwałego łączenia warstwy grafenu z metalowym podłożem, w którym to procesie elektroplastycznym do metalu, którego powierzchnię pokrywa się trwale grafenem, oraz do obrabianej warstwy grafenu doprowadza się z zasilacza prąd impulsowy o natężeniu w zakresie od 0,5 do 50 kA i czasie trwania dodatnich prostokątnych impulsów prądowych w zakresie od 10 mikrosekund do 500 milisekund, przy czym prąd impulsowy do obrabianej warstwy grafenu doprowadza się za pośrednictwem elektrody, którą do obrabianej warstwy grafenu dociska się siłą w zakresie od 100 do 500 N. Powierzchnia metalu może być pokrywana grafem płatkowym w postaci roztworu grafenu. W roztworze grafenu płatkowego jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol winylowy oraz wodę destylowaną. Przy pokrywaniu powierzchni metalu roztworem grafenu przed rozpoczęciem procesu elektroplastycznego obrabianą powierzchnię metalu, na którą nałożony jest grafen, osusza się. Alternatywnie grafen płatkowy (nie w postaci roztworu) na powierzchnię metalu może być nanoszony metodą suchą poprzez ręczne nakładanie. Sposobem według wynalazku można nanosić jedno lub kilkuwarstwowy grafen o grubości mniejszej niż 5 nm na podłoża ze stopów stali, tytanu i aluminium oraz innych metali. Grubość uzyskanej powłoki zależy głównie od jakości grafenu płatkowego, czyli od tego ilu warstwowy stosowany jest grafen.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest, iż pozwala na wytwarzanie trwałych cienkowarstwowych powłok grafenowych bez stosowania wysokich temperatur oraz zaawansowanych technicznie niskociśnieniowych komór z atmosferami gazowymi. Stosowanie rozwiązania według wynalazku jest korzystne z uwagi, iż:

- wytwarza mocne i trwałe związanie grafenu z podłożem metalowym;
- ma w porównaniu do metod nanoszenia warstw metodami CVD zdecydowanie niższe koszty produkcji powłok grafenowych;
- ma dużą szybkość realizacji – proces trwa tylko kilka minut;
- proces realizowany jest w temperaturze pokojowej – nie istnieje potrzeba wysokotemperaturowego nagrzewania metalu;
- realizacja procesu nie pogarsza właściwości wytwarzanych powłok grafenowych jak wytrzymałość mechaniczną elastyczność, mała rezystywność, znaczne przewodnictwo cieplne, odporność na wysoka temperaturę, biokompatybilność i odporność na korozję;
- pozwala na zautomatyzowanie (robotyzację) procesu poprzez zastosowanie elektrod walcowych lub kulistych;
- pozwala na nanoszenie grafenu na dowolny złożony kształt obiektu i w określonym obszarze; oraz
- posiada mnogość zastosowań praktycznych.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w oparciu o rysunek, na którym fig. 1 przedstawia płytkę metalu z nanoszoną na niego warstwą grafenu, fig. 2 – zdjęcie z mikroskopu skaningowego warstwy płatków grafenu na tytanie Grade 2 – widoczne są przezroczyste płatki grafenu, pod którymi widać rysy na powierzchni tytanu, a fig. 3 – zdjęcie z mikroskopu skaningowego warstwy płatków grafenu na stali austenitycznej ASI 304 – widoczne są płatki grafenu, pod którymi widać granice ziaren tytanu.

Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych powłok grafenowych na metalach w przykładzie realizacji według wynalazku polega na tym, że powierzchnię metalu w postaci blachy tytanowej gatunku Grade 2 o grubości 2 mm wygładza się, korzystnie poleruje, a następnie oczyszcza alkoholem etylowym. Do wygładzenia powierzchni metalu można użyć papieru ściernego o gradacji do 120. Do polerowania stosuje się tarczę polerską z pastą diamentową o gradacji ziaren 9  $\mu\text{m}$ , a następnie włókna polerskie z pastą diamentową o gradacji ziaren 3  $\mu\text{m}$ . Maksymalna chropowatość wypolerowanej powierzchni nie powinna przekraczać  $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ . Powierzchnia powinna być gładka i świecąca. Polerowanie nie musi niwelować wszystkich rys powstających od materiału ściernego. Następnie tak przygotowaną powierzchnię pokrywa się przy użyciu urządzenia do wytwarzania plazmy zimnej niskotemperaturową plazmą argonową. Proces plazmowania realizuje się przez 5 minut. Korzystnie proces plazmowania prowadzi się od 10 sekund do 10 minut. Efektem plazmowania ma być znaczący wzrost swobodnej energii powierzchniowej metalu. Plazma może być wytwarzana także przy użyciu innego gazu, na przykład azotu lub helu. Niskotemperaturową plazmę atmosferyczną wytwarza się przy pomocy urządzenia zbudowanego z głowicy plazmowej, która zbudowana jest z elektrody ujemnej, elektrody dodatniej i umiejscowionego pomiędzy nimi dielektryka, a także układu doprowadzenia gazu i układu doprowadzenia napięcia o dużej częstotliwości do głowicy plazmowej. Podczas wytwarzania plazmy niskotemperaturowej głowicę plazmową utrzymuje się w odległości kilku centymetrów od powierzchni obrabianego metalu. Jeżeli powierzchnia obrabianego metalu jest duża, należy zastosować wahadłowe ruchy głowicy plazmowej pokrywające całą obrabianą powierzchnię metalu. Proces plazmowania prowadzi się w temperaturze 60°C. Proces plazmowania może być prowadzony w zakresie temperatur od 30–90°C. W przykładzie wykorzystano urządzenie do wytwarzania plazmy zimnej o parametrach: moc 300 W, napięcie pracy 18 kV, przepływ argonu 16 l/min i stały czas ekspozycji wynoszący 60 sekund. Następnie powierzchnię metalu, na której wytworzona została niskotemperaturowa plazma atmosferyczna, pokrywa się grafenem płatkowym w postaci roztworu o proporcji 0,1 mg alkoholu winylowego i 0,1 mg grafenu na 20 ml wody destylowanej. Gotowy do zastosowania roztwór otrzymuje się poprzez zmieszanie składników w myjce ultradźwiękowej w temperaturze 60°C przez 1 godzinę. Roztwór grafenu na obrabianej powierzchni metalu nakłada i rozprowadza się nalewając roztwór na powierzchnię tak, aby całkowicie ją pokrył nie pozostawiając miejsc niepokrytych. Można zastosować mechaniczne ograniczenia w rozpylaniu roztworu, tak aby nie był na całej powierzchni. Po nałożeniu warstwy grafenu na płaszczyźnie metalu całość, celem osuszenia grafenu, umieszcza się w piecu próżniowym na 2 godziny w temperaturze 60°C. Alternatywnie grafen w postaci płatków na obrabianą powierzchnię metalu może być nakładany ręcznie metodą suchą. W tym przypadku grafen płatkowy rozsypuje się na powierzchnię tak, aby całkowicie pokryć ją szczelną cienką warstwą. Zawarte w roztworze albo nanoszone ręcznie pojedyncze płatki

grafenu są nie grubsze niż 5 nm. Następnie metodą elektroplastyczną przeprowadza się trwający 10 sekund proces elektroplastycznego, trwałego połączenia warstwy grafenu z metalowym podłożem. Korzystnie elektroplastyczny proces trwałego łączenia warstwy grafenu z metalowym podłożem może być realizowany w zakresie od 5 do 60 sekund. Parametry procesu elektroplastycznego powinny być dobrane tak, aby na powierzchni metalu nie powstały ślady przetopienia metalu. Proces elektroplastyczny prowadzi się w ten sposób, iż do metalu, którego powierzchnię pokrywa się trwale grafenem oraz do obrabianej warstwy grafenu doprowadza się z zasilacza prąd impulsowy o natężeniu w wysokości 3 kA, przy czym korzystnie stosuje się prąd impulsowy o natężeniu z zakresu od 0,5 do 50 kA i czasie trwania dodatnich prostokątnych impulsów prądowych w wysokości 500 milisekund. Korzystnie stosuje się czas trwania dodatnich prostokątnych impulsów prądowych w zakresie od 10 mikrosekund do 500 milisekund. Prąd impulsowy do obrabianej warstwy grafenu oraz metalu, którego powierzchnię się obrabia doprowadza się za pośrednictwem elektrod, w postaci elektrod miedzianych, które odpowiednio do obrabianej warstwy grafenu i powierzchni metalowej dociska się siłą o wartości 100 N. Korzystnie każdą z elektrod do przynależnej jej powierzchni dociska się siłą z zakresu od 100 do 500 N. Kształt elektrody przykładanej do warstwy grafenu może być różny. Można stosować elektrodę płaską, walcową bądź kulistą. Jeśli obrabiana powierzchnia jest długa, w celu obróbki całej powierzchni można zastosować elektrodę ruchomą. W niniejszej realizacji do obróbki elektroplastycznej zastosowano znany ze stosowania w obróbce elektroplastycznej zasilacz wysokoprądowy posiadający baterię superkondensatorów o pojemności 1400 F oraz wyłączający prąd o dużym natężeniu przełącznik prądowy realizowany za pomocą matrycy tranzystorów MOSEFT. Napięcie zasilania wynosiło 2,55 V i jest to zarazem maksymalne napięcie pracy superkondensatorów. Wynikiem procesu elektroplastycznego jest trwałe połączenie grafenu z podłożem metalowym. Na koniec ściąga się elektrody i czyści powłokę grafenową alkoholem, na przykład etylowym.

Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach w przykładzie drugim według wynalazku realizowany jest jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, iż podłoże (powierzchnię metalu), na które nakłada się grafen stanowi stal austenityczna ASI 304 o grubości 0,5 mm, impulsy prostokątne dodatnie mają długość impulsu 1 milisekundę, a obróbkę elektroplastyczną prowadzi się przez 5 sekund. Elektrody dociska się z siłą 500 N.

Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach w przykładzie trzecim według wynalazku realizowany jest jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, iż powierzchnię metalu stanowi blacha aluminiowa o grubości 2,5 mm. Realizowany przez 120 sekund proces plazmowania prowadzi się w gazie argonie w temperaturze 35°C. Po procesie plazmowania powierzchnię metalu pokrywa się nanoszonym ręcznie grafenem płatkowym metodą suchą rozsypując grafen płatkowy na powierzchnię tak, aby całkowicie pokryć ją szczelną cienką warstwą. Proces elektroplastyczny prowadzi się prądem impulsowym o natężeniu w wysokości 0,5 kA, i 10 milisekundowym czasie trwania dodatnich prostokątnych impulsów prądowych. Elektrody do obrabianej warstwy grafenu i powierzchni metalowej dociska się siłą o wartości 400 N. W powyższych warunkach proces trwałego łączenia warstwy grafenu z metalowym podłożem trwa 60 sekund.

Parametry procesu plazmowania i urządzenie do jego realizacji dobiera się tak, aby nastąpił efekt znaczącego wzrostu swobodnej energii powierzchniowej metalu. Powinno być to sprawdzone na podstawie pomiaru kąta zwilżania powierzchni oraz wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej (SEP) za pomocą goniometru. Natomiast czas oddziaływania strumienia zimnej plazmy powinien być dobrany doświadczalnie w podanym zakresie w zależności od tego, jaki metal jest plazmowany. Urządzenie do plazmowania powinno być dobierane z wystarczającą mocą zależną od wielkości powierzchni obrabianej. Parametry procesu elektroplastycznego i urządzenia do jego realizacji dobiera się tak, aby nastąpiło trwałe połączenie grafenu z podłożem, ale zarazem nie wystąpiło widoczne przetopienie metalu. Nie powinno być widocznych gołym okiem wgnieceń podłoża metalowego przez elektrody. Urządzenie do realizacji procesu elektroplastycznego powinno zapewniać duży prąd impulsowy w formie dodatnich prostokątnych impulsów w sposób ciągły, przez zadany czas. Parametry urządzenia powinny zapewniać duży prąd impulsowy mierzony w kiloamperach, a napięcie zasilania może być małe – rzędu kilku woltów lub też duże aż do 10 kilowoltów. Czas trwania impulsów dobierany jest doświadczalnie, tak aby nie wystąpiło widoczne przetopienie metalu. Prawdopodobnie doświadczalnie dobrane parametry powinny zapewnić równą i gładką powłokę grafenową.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwałych cienkowarstwowych pokryć grafenowych na metalach, **znamienny tym**, że gładką powierzchnię metalu przy użyciu urządzenia do wytwarzania plazmy zimnej pokrywa się niskotemperaturową plazmą atmosferyczną, następnie na powierzchnię, na której wytworzona została niskotemperaturowa plazma atmosferyczna, nakłada się warstwę grafenu płatkowego, w której płatki grafenu mają grubość do 5 nm, po czym metodą elektroplastyczną przeprowadza się trwający w zakresie od 5 do 60 sekund proces elektroplastycznego trwałego łączenia warstwy grafenu z metalowym podłożem, w którym to procesie elektroplastycznym do metalu, którego powierzchnię pokrywa się trwale grafenem, oraz do obrabianej warstwy grafenu doprowadza się z zasilacza prąd impulsowy o natężeniu w zakresie od 0,5 do 50 kA i czasie trwania dodatnich prostokątnych impulsów prądowych w zakresie od 10 mikrosekund do 500 milisekund, przy czym prąd impulsowy do obrabianej warstwy grafenu doprowadza się za pośrednictwem elektrody, którą do obrabianej warstwy grafenu dociska się siłą w zakresie od 100 do 500 N.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powierzchnię metalu pokrywa się grafenem płatkowym w postaci roztworu grafenu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w roztworze grafenu jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol winylowy oraz wodę destylowaną.

## Rysunki

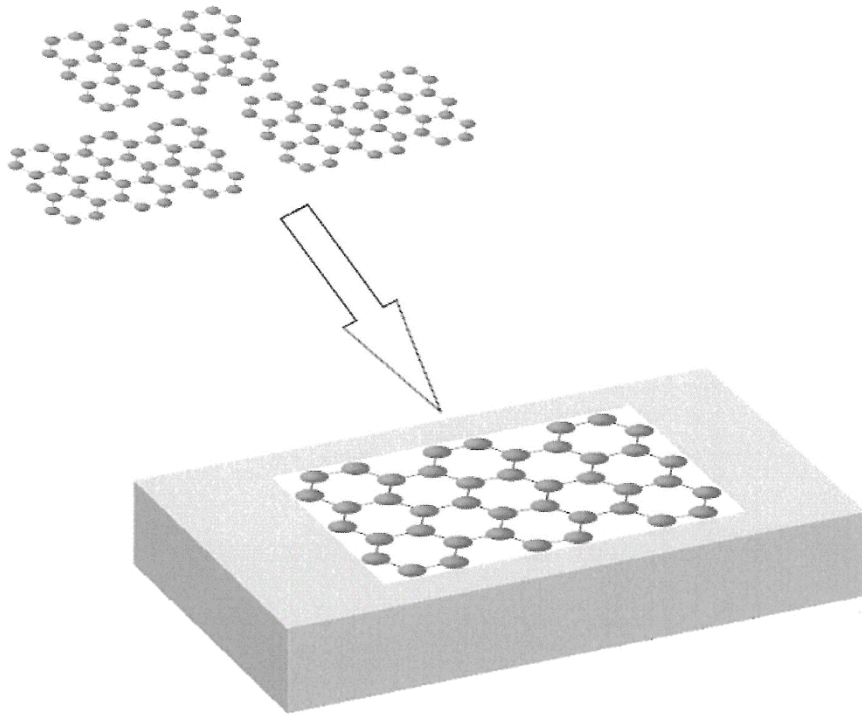


Fig. 1

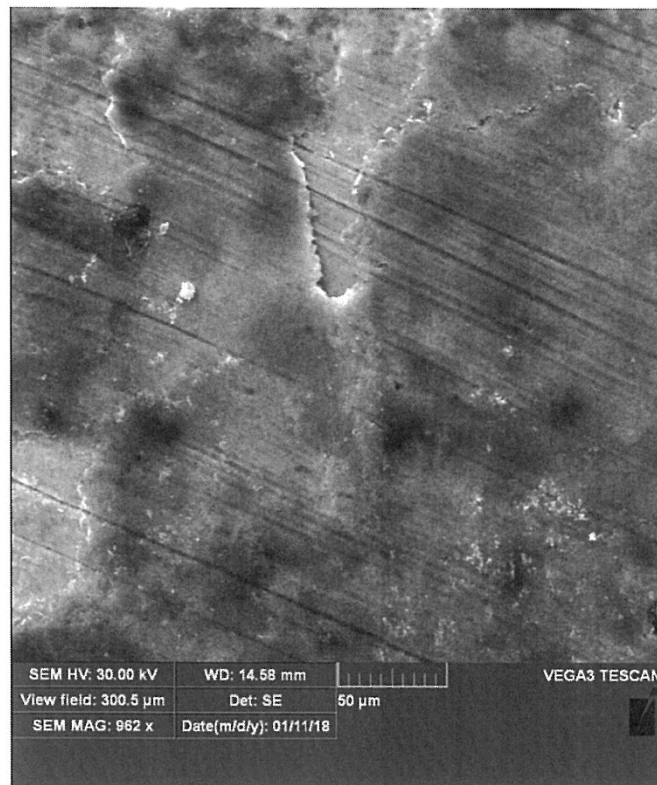


Fig. 2

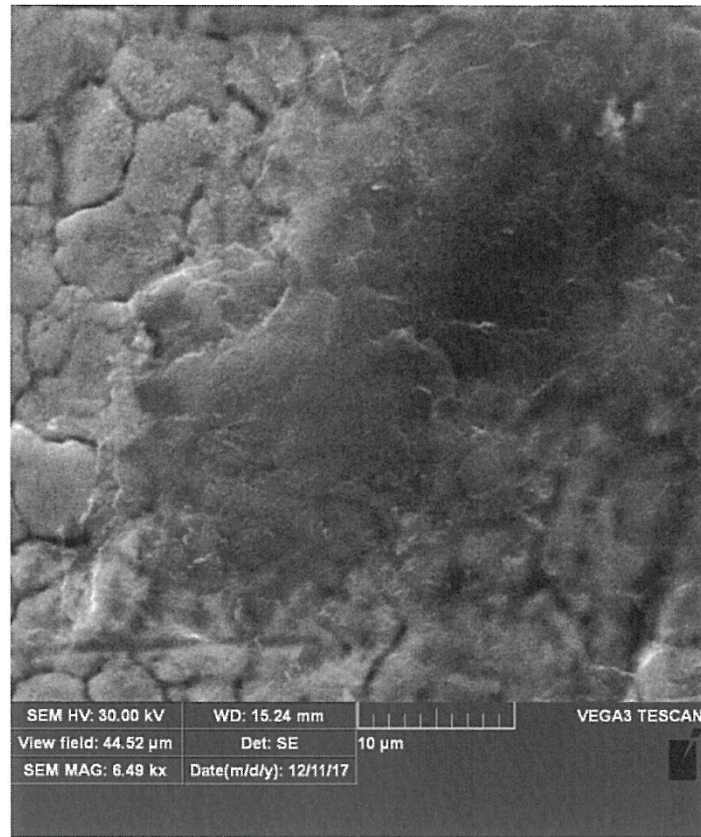


Fig. 3