

Sposób wytwarzania warstw grafenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstw grafenowych.

Grafen w ostatnich latach stał się przedmiotem licznych badań ze względu na swoje niezwykle interesujące właściwości mechaniczne i elektryczne. Badania podstawowe prowadzone na całym świecie ukazują liczne potencjalne zalety tego węglowego materiału, co przekłada się na wzmożone zainteresowanie instytucji z dziedzin badań i rozwoju pracujących nad technologiami, które pozwolą na wdrożenie grafenu do przemysłu. Duża część badań koncentruje się na wykorzystaniu warstw grafenu do zastosowań związanych z urządzeniami elektronicznymi, w związku z jego znakomitym przewodnictwem, niezwykle wytrzymałością mechaniczną, elastycznością i przejrzystością.

Ze skrótu opisu zgłoszenia patentowego CN102070999 znany jest transparentny film o właściwościach przeciwmgielnych, na który składa się jedna lub większa liczba warstw grafenu. Film ten otrzymuje się przez wytworzenie dyspersji grafenu w wodzie lub rozpuszczalniku nieorganicznym, przez mieszanie mechaniczne lub za pomocą ultradźwięków, przy stężeniu grafenu w zakresie 0,001-1 mg/ml, a następnie równomierne naniesienie dyspersji na podłoże i wygrzewanie naniesionej warstwy, w celu utworzenia ciągłej przewodzącej sieci grafenu. Jedną z metod nanoszenia dyspersji na podłoże jest metoda natryskiwania. Natryskiwanie na podłoże dyspersji grafenu w rozpuszczalniku jest również przewidziane w wynalazkach zgłoszonych pod numerami CN102173145 i CN101474897, przy czym, w przypadku tego ostatniego wynalazku, metodę natryskiwania stosuje się do wytwarzania wielowarstwowej struktury grafenowo-polimerowej.

Z opisu międzynarodowego zgłoszenia WO 2010/045887 znany jest sposób wytwarzania kompozytu zawierającego grafen i polimer, zgodnie z którym grafen zawieszają lub rozpuszczają w pierwszym rozpuszczalniku, a polimer w drugim rozpuszczalniku, oba roztwory lub zawiesiny miesza się w celu otrzymania kompozytu. Z kolei, w opisie zgłoszenia międzynarodowego WO 2011/086391 przedstawiono materiał zawierający podłoże, warstwę grafenu i, opcjonalnie, warstwę kleju do przyklejenia grafenu do podłoża i/lub warstwę ochronną przykrywającą warstwę grafenu. Warstwa adhezyjna może być np. polimer akrylowy. Tak wytworzony materiał kompozytowy może mieć więcej niż jedną warstwę grafenu, a w szczególności może być wytworzony jako struktura warstwowa grafen-

polimer lub polimer-grafen. Taki kompozyt warstwowy jest przeznaczony zwłaszcza do zastosowań w urządzeniach takich, jak płytki obwodów drukowanych, ze względu na bardzo niską podatność na rozszerzalność cieplną i naprężenia. Jako podłoże korzystnie można stosować polimery z grupy epoksydów, poliakrylanów i polimetakrylanów. W alternatywnym wariantcie wynalazku grafen może być zawieszony w ciekłym nośniku i naniesiony na powierzchnię w celu wytworzenia filmu na tej powierzchni. Korzystnie taki materiał ma postać farby, zatem nośniki są wybrane z grupy związków wykorzystywanych w przemyśle farbiarskim, i jest przeznaczony do zastosowań np. w charakterze czujnika odkształceń mechanicznych.

W opisie zgłoszenia patentowego US 20100000441 ujawniony jest atrament przewodzący zawierający nanopłatki grafenowe, w formie utlenionej lub nieutlenionej. Płatki są zdyspergowane w ciekłym nośniku, takim jak woda, alkohol lub aceton, w stężeniu co najmniej 0,001% w stosunku do objętości atramentu. Atrament dodatkowo może zawierać inne składniki, np. nanorurki lub nanowłókna węglowe. Wykorzystywane w atramencie płatki grafenu mają średnią grubość nie większą niż 10 nm. Atrament nanosi się na podłoże za pomocą drukarki strumieniowej.

W publikacji *„Drukowane czujniki elektroniczne zbudowane z kompozytów polimerowych zawierających nanorurki węglowe”* (M.Jakubowska, M.Sibiński, M.Słoma, A.Młożniak, D. Janczak; *Kompozyty*, 10;4 (2010), 392-397) ujawniono czujniki nacisku, w których warstwa rezystywna zawiera nanorurki węglowe w nośniku polimerowym, którym jest roztwór polimetakrylanu metylu w octanie karbitolu butylowego. Materiał na warstwę rezystywną, w postaci zawiesiny nanorurek w nośniku polimerowym, nanoszono na folie poliestrowe metodą sitodruku i odparowywano rozpuszczalnik w temperaturze 130°C przez 15 minut.

Warstwy grafenowe charakteryzują się niejednokrotnie niedostateczną adhezją do podłoża, a dotyczy to w szczególności cienkich warstw nanoszonych metodą natryskiwania. Rozwiązaniem tego problemu jest nanoszenie grafenu w nośniku polimerowym o dużej adhezji do podłoża. Niejednokrotnie powstają jednak problemy związane z homogenicznością takiej warstwy kompozytu polimerowo-grafenowego. Płatki grafenowe w środowisku nośnika polimerowego mają tendencję do aglomeracji, co powoduje nierównomierność warstwy, a w konsekwencji brak odpowiedniego przewodnictwa elektrycznego oraz nieregularność powierzchni. Nanoszenie warstw kompozytów polimerowo-grafenowych jest zazwyczaj realizowane techniką druku strumieniowego, a ostatnio także sitodruku. Obecność polimeru znacznie ogranicza możliwość wykorzystania techniki natryskiwania kompozytu na podłoże.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu nanoszenia warstw kompozytów polimerowo-grafenowych na podłoże, z wykorzystaniem metody natrysku. Cel ten został osiągnięty dzięki etapowej technice wytwarzania kompozytu oraz odpowiednio dobranej recepturze tuszu.

Sposób wytwarzania materiału polimerowo-grafenowego według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie na podłoże nanosi się tusz grafenowy, składający się z nanopłatków grafenu w ilości od 0,25% wagowych do 5% wagowych i rozpuszczalnika, którym jest octan karbitolu butylowego w ilości od 95% wagowych do 99,75% wagowych, naniesioną warstwę tuszu grafenowego utwardza się w temperaturze od 100°C do 160°C, po czym, w drugim etapie, na warstwę grafenową nanosi się tusz wypełniający, składający się z polimetakrylan metylu lub polimetakrylanu butylu w ilości od 1% wagowego do 10% wagowych oraz octanu karbitolu butylowego w ilości od 90% wagowych do 99% wagowych, i utwardza się warstwę w temperaturze od 100°C do 160°C. Obie warstwy nanosi się techniką natryskiwania, zaś grubość pierwszej warstwy nie jest większa niż 1000 nm.

Korzystnie tusz grafenowy zawiera środek dyspergujący w ilości od 0,001% wagowych do 2% wagowych w stosunku do wagi nanopłatków grafenu. Środkiem dyspergującym korzystnie jest jonowy, polimerowy środek powierzchniowo czynny, korzystnie anionowy, zwłaszcza zawierający grupy takie, jak: oksyetylenowe, tiolowe, sulfonowe, karboksylanowe. Szczególnie korzystnie stosuje się środek dyspergujący będący kopolimerem związku polioksyetylenowego z bezwodnikiem maleinowym lub jego pochodną.

Korzystnie warstwę podłoża stanowi elastyczna folia polimerowa, szkło, krzem, papier, ceramika Al_2O_3 . Elastyczna folia polimerowa może być wykonana z takich materiałów jak poliester, poliimid, poliamid, polimetakrylan metylu, poliwęglan oraz ich pochodne.

Oba tusze mogą zawierać dodatkowe substancje, takie jak np. środki powierzchniowo-czynne. Pierwszy tusz, oprócz płatków grafenowych, może zawierać też nanorurki węglowe.

Korzystnie składniki tuszów miesza się z wykorzystaniem ultradźwięków.

Korzystnie tusze nanosi się metodą natryskiwania w następujących warunkach: zakres ciśnień zasilających urządzenie do natryskiwania: 0,1 ÷ 0,7 MPa; odległość dyszy urządzenia od podłoża: 30 ÷ 300 mm; czas natrysku: 0,1-10 sek.; kąt między osią dyszy urządzenia a płaszczyzną podłoża: 30 ÷ 90°; temperatura podłoża: 15 ÷ 100°C.

Utwardzanie obu tuszów korzystnie prowadzi się w czasie od 10 minut do 90 minut.

Korzystnie stosuje się nanopłatki grafenowe o czystości od 90% do 99% wagowych, o wymiarze od 2 μm do 25 μm , średniej grubości od 0,7 nm do 10 nm, powierzchni właściwej od 100 do 750 m^2/g , złożone z 2÷25 warstw grafenu.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie struktury kompozytu grafenowo-polimerowego w dwuetapowym procesie nakładania kolejnych warstw. Otrzymany materiał nie jest jednak typową strukturą warstwową, w której jest zachowana ciągłość każdej warstwy. Dzięki zastosowaniu metody natryskowej nakładania warstw, w pierwszym etapie uzyskuje się nieciągłą warstwę grafenową o bardzo małej grubości. Natryskiwany w drugim etapie polimer wypełnia pory warstwy grafenowej oraz tworzy warstwę ochronną. Dzięki temu w kontakcie z podłożem pozostaje zarówno wypełnienie grafenowe, jak i nośnik polimerowy, co zwiększa adhezję warstwy do podłoża. Naniesienie w drugim etapie warstwy polimerowej o większej grubości pozwala na uzyskanie dodatkowej ochronnej powłoki zewnętrznej. Naniesienie tak cienkich warstw metodą natrysku jest możliwe dzięki odpowiedniej recepturze tuszu.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie materiału kompozytowego o znacznie większej homogeniczności, niż w przypadku warstwy otrzymanej w jednoetapowym procesie, w którym nakłada się na podłoże mieszaninę polimeru i grafenu. Mieszanina polimeru i grafenu nie może być naniesiona równomiernie na warstwę podłoża metodą natrysku, ze względu na aglomerację płatków grafenowych. W przypadku elektronicznego zastosowania warstw np. w wyświetlaczach elektroluminescencyjnych, nierównomierność powierzchni stanowi problem, ponieważ na wzniesieniach gromadzą się ładunki i wzrasta ryzyko zaistnienia przebicia dielektryka. Metoda dwuetapowa według wynalazku eliminuje ten problem. Ponadto warstwa naniesiona dwuetapową metodą według wynalazku charakteryzuje się wyższą transmisją w paśmie widzialnym, co jest szczególnie pożądane w przypadku zastosowań w wyświetlaczach elektroluminescencyjnych, głośnikach piezoelektrycznych budowanych na ekranie telefonu lub wyświetlaczach dotykowych.

Większa homogeniczność warstwy skutkuje także zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej warstwy i niższą rezystywnością.

Metoda natryskowa jest szczególnie interesującą techniką ze względu na niski koszt linii technologicznych oraz łatwość automatyzacji. Istotne jest, że metoda natryskowa umożliwia uzyskiwanie dużo cieńszych warstw niż np. sitodruk, a ponadto umożliwia pokrywanie nierównych podłoży.

Otrzymane warstwy grafenowe dzięki możliwości uzyskania transparentnych i elastycznych elektrod mogą znaleźć zastosowanie w fotowoltaice, wyświetlaczach, panelach dotykowych i różnego rodzaju czujnikach.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

Przykład.

a)

Przygotowano tusz grafenowy o składzie: 1,04 % wag. płatków grafenowych typu C, 0,01% wag. środka dyspergującego o nazwie handlowej Malialim (Nippon Oil and Fats Co. Ltd.), 98,95% wag. octanu karbitolu butylowego (OKB).

Użyte nanopłatki grafenowe typu C (GNPC) mają średnią grubość 10 nm, średnią wielkość 15 μm i powierzchnię około 100 m^2/g .

Naczynie ze wszystkimi składnikami przykrywa się folią i zakleja szczelnie, by uniemożliwić parowanie OKB, a następnie umieszcza się w myjce ultradźwiękowej i miesza w niej przez 30 minut. Tak przygotowany tusz jest gotowy do naniesienia natryskowo.

b)

Przygotowano tusz z polimetakrylanem metylu, będący 4,36% wag. roztworem polimetakrylanu metylu w octanie karbitolu butylowego.

Naczynie ze wszystkimi składnikami przykrywa się folią i zakleja szczelnie, by uniemożliwić parowanie OKB, a następnie umieszcza się w myjce ultradźwiękowej i miesza w niej przez 30 minut. Tak przygotowany tusz jest gotowy do naniesienia natryskowo.

c)

Tusz grafenowy otrzymany w zgodnie punktem (a) umieszczono się w zbiorniku aerografu, a następnie natryskiwano na podłoże z folii poliestrowej, przy ciśnieniu zasilającym aerograf równym 0,3 MPa, odległości dyszy aerografu od podłoża 150 mm. Czas natrysku wynosił 3s., a kąt między osią dyszy aerografu a płaszczyzną podłoża wynosił 90°. Temperatura podłoża podczas natrysku wynosiła 21°C.

Po naniesieniu warstwy tuszu grafenowego przeprowadzono obróbkę termiczną warstwy. Obróbka termiczna odbywała się poprzez wygrzewanie w 120°C, przez czas równy 1 godzinie, w suszarce komorowej. Uzyskano warstwę grafenową o grubości 750 nm na podłożu, z licznymi kraterami, o głębokości sięgającej podłoża.

Zdjęcie uzyskanej warstwy w powiększeniu x150, wykonane odbiciowym mikroskopem optycznym przedstawiono na Fig. 1. Na zdjęciu widoczne są kratery w warstwie grafenowej naniesionej na podłożu. Po prawej stronie prześwituje przez nie kontakt srebrowy.

d)

Na warstwę grafenową otrzymaną zgodnie z punktem (c) naniesiono tusz otrzymany zgodnie punktem (b). Tusz nakładano na warstwę grafenową za pomocą metody natryskowej, przy ciśnieniu zasilającym aerograf równym 0,4 MPa. Odległość dyszy aerografu od podłoża wynosiła 150 mm, czas natrysku był równy 3 s. Kąt między osią dyszy aerografu a płaszczyzną podłoża wynosił 90°. Temperatura podłoża podczas natrysku wynosiła 21°C.

Po wypełnieniu kraterów warstwy grafenowej tuszem z polimetakrylanem metylu przeprowadzono obróbkę termiczną warstwy tuszu polimetakrylanowego, mającą na celu związanie polimetakrylanu metylu z podłożem i nanopłatkami grafenowymi. Obróbka termiczna przeprowadzana jest w suszarce w 120°C, przez czas równy 1 godzinie.

Po tym etapie otrzymano ostateczną nanokompozytową warstwę grafenową wytworzoną etapowo za pomocą metody natryskowej.

Przykład 2, porównawczy

Przygotowano tusz grafenowy o składzie: 1,00 % wag. płatków grafenowych typu C, 0,01% wag. środka dyspergującego Malialim, 0,16% wag. polimetakrylanu metylu, 98,83% wag. octanu karbitolu butylowego.

Użyte nanopłatki grafenowe typu C (GNPC) mają średnią grubość 10 nm, średnią wielkość 15 μm i powierzchnię około 100 m^2/g .

Naczynie ze wszystkimi składnikami przykrywa się folią i zakleja szczelnie, by uniemożliwić parowanie OKB, a następnie umieszcza się w myjce ultradźwiękowej i miesza w niej przez 30 minut. Tak przygotowany tusz jest gotowy do naniesienia natryskowo.

Przykład 3

Warstwę grafenową otrzymaną metodą według przykładu 1 i warstwę grafenową otrzymaną metodą według przykładu 2 poddano badaniom porównawczym. W tym celu warstwy naniesiono na podłoża z folii poliestrowej i ze szkła, na których uprzednio nadrukowano metodą sitodruku kontakty z lakieru srebrowego, który zawierał srebro płatkowe w ilości 74% wag. oraz nośnik, którym był 34% (wag.) roztwór kopolimeru metakrylanu metylu i butylu w OKB.

a)

Elektrody z warstwą grafenową naniesioną na podłożę szklane poddano badaniu profilometrem stykowym. Do pomiarów profili użyto profilometru stykowego firmy Veeco, model Dektak 150. Parametry chropowatości powierzchni elektrod przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Parametr chropowatości	Elektroda zgodnie z przykładem 1	Elektroda zgodnie z przykładem 2
Ra [nm]	1147,91	3764,79
Rq [nm]	1523,60	4330,51
Rv [nm]	-1493,36	-5167,06
Rp [nm]	7367,74	11709,45

Ra - średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej mierzone wzdłuż odcinka pomiarowego,

Rq - średnie kwadratowe odchylenie profilu od linii średniej wzdłuż odcinka pomiarowego,

Rv - głębokość najniższego wgłębienia profilu na odcinku pomiarowym,

Rp - wysokość najwyższego wzniesienia profilu na odcinku pomiarowym.

Jak można zauważyć, warstwy grafenowe otrzymane w procesie jednoetapowym mają wyraźnie wyższe parametry chropowatości. Wysoka wartość najwyższego wzniesienia profilu Rp oraz duża liczba wysokich wzniesień może mieć negatywny wpływ na napięcie przebicia dielektryków przykrywających elektrodę, z powodu gromadzenia się ładunków na szczytach wzniesień.

b)

Badano transmisję elektrod wytworzonych na podłożu z folii poliestrowej za pomocą spektrometru optycznego w zakresie promieniowania $\lambda = 190 \div 1100$ [nm]. Wyniki z pomiarów zestawiono na Fig. 2, gdzie przedstawiono zależność $T(\lambda)$.

Dla elektrody z warstwą grafenową wytworzoną sposobem według wynalazku transmisja w widmie światła widzialnego wynosiła $33 \div 26\%$ i malała wraz ze wzrostem długości promieniowania. Dla elektrody z warstwą grafenową wytworzoną w jednym etapie transmisja w widmie światła widzialnego wynosiła $23 \div 27\%$ i rosła nieznacznie wraz ze wzrostem długości promieniowania. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje, można stwierdzić, że badane elektrody mają zupełnie inne charakterystyki transmisji w paśmie promieniowania widzialnego. Elektroda z warstwą według wynalazku posiada mniej płaską charakterystykę, jednak jej transmisja jest wyższa niż elektrody z warstwą wykonaną jednoetapowo.

c)

Przeprowadzono badania zmęczeniowe na zginarce, na której próbki poddawane były cyklicznemu zginaniu, a rezystywność mierzona była po wykonaniu konkretnych ilości cykli

zginania. Jedna część próbki mocowana była do nieruchomego uchwytu zamontowanego do korpusu urządzenia, a druga część próbki znajdowała się w uchwycie poruszającym się wzdłuż prowadnicy ruchem posuwisto zwrotnym. Wyniki prób zmęczeniowych przedstawiono na Fig. 3.

Dla elektrody grafenowej wykonanej w jednym etapie rezystywność znacząco rośnie wraz z kolejnymi cyklami, aż do momentu 30 000 cykli, gdzie zaczyna powoli się stabilizować, jednak w momencie tym rezystywność jest o 60% wyższa niż w momencie rozpoczęcia badania. Elektroda z warstwą grafenową wykonaną zgodnie z wynalazkiem charakteryzuje się dużo lepszą stabilnością i niższą rezystywnością $R_p = 20 \div 22$ [k Ω / \square].

RZECZNIK PATENTOWY
dr inż. Grażyna Padér