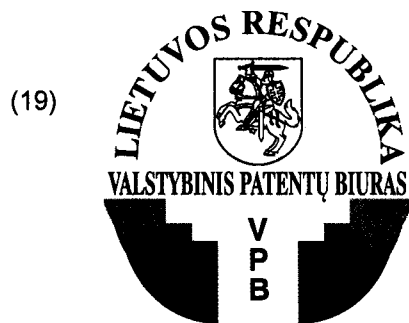




(10) **LT 5943 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5943** (51) Int. Cl. (2013.01): **B05D 5/00**
H01L 31/00
H01M 4/00
- (21) Paraiškos numeris: **2011 094**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2011 10 20**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2013 04 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **2013 06 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Jurgis BARKAUSKAS, LT
- (73) Patent savininkas:
Vilniaus universitetas, Universiteto g. 3, LT-01513 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Plono elektrai laidaus permatomo grafeno sluoksnio gamybos būdas
- (57) Referatas:

Išradimas priklauso plonų elektrai laidžių permatomų sluoksnių gamybai, ypač plonų elektrai laidžių permatomų grafeno sluoksnių gamybai, kurie gali būti panaudoti kaip elektrodai elektrooptiniuose prietaisuose tarp jų saulės elementuose, skystųjų kristalų monitoriuose, jutikliuose ir panašiai. Plono elektrai laidaus permatomo grafeno sluoksnio gamybos būdas apima grafito oksido vandeninės suspensijos paruošimą, gautos grafito oksido vandeninės suspensijos filtravimą per akytą polimerinį filtrą, kurio metu grafito oksido dalelės nusėdus ant filtro paviršiaus susidaro plonas grafito oksido sluoksnis. Išradimu siekiama gauti mažesnio storio grafeno sluoksnius su didesniu elektriniu laidumu ir geresnės kokybės. Tam grafito oksido vandeninę suspensiją filtruoja per nukleoporinį polikarbonatinį membranınį filtrą į šarminę terpę, kuri per minėtą filtrą sąveikauja su grafito oksido suspensija, ją suardo, o ant filtro paviršiaus nusėda grafito oksido nanodalelės, sudarydamos sluoksnį, kurį praplauna, išdžiovina ir redukuoja reduktoriaus tirpalu iki grafeno, gautą grafeno sluoksnį praplauna, pašalinant reduktoriaus likučius ir išdžiovina.

Išradimas priklauso plonų elektrai laidžių permatomų sluoksnių (dangu) gamybai, ypač plonų elektrai laidžių permatomų grafeno sluoksnių gamybai, kurie gali būti panaudoti kaip elektrodai elektrooptiniuose prietaisuose tarp jų saulės elementuose, skystųjų kristalų monitoriuose, jutikliuose ir panašiai.

Daugelis šiuolaikinių elektronikos įtaisų naudoja elektrodus, kurių vienas turi būti ne tik laidus elektrai, bet ir optiškai skaidrus. Tokie elektrodai būtinai įvairių tipų jutiklinių ekranų, šviestukų, saulės elementų, pluoštinės optikos segmentų, moduliatorių, jutiklių ir keitiklių gamyboje. Optiškai skaidriu vadinamas įvairaus storio medžiagos sluoksnis, praleidžiantis ne mažiau kaip 50 % atitinkamos elektromagnetinės spinduliuotės. Mažiau kaip 50 % spinduliuotės praleidžia pusiau skaidrūs sluoksniai. Sluoksnio storis ir praleidžiamos spinduliuotės dalis yra atvirkščiai proporcingi dydžiai; plonesni sluoksniai praleidžia daugiau elektromagnetinės spinduliuotės. Dabartiniu metu optiškai skaidrių ir elektrai laidžių sluoksnių gamybai dažniausiai naudojamos oksidinės medžiagos, pavyzdžiui, mišrus indžio alavo oksidas InSnO (ITO). Pagrindinis oksidinių sluoksnių trūkumas – nelankstumas, trapumas ir žemas atsparumas įbrėžimams. ITO sluoksnių gamybos technologija, į kurią įeina tokios stadijos, kaip aukštatemperatūrinė užpurškiamoji pirolizė, gali būti nesuderinama su jų panaudojimu aukščiau išvardintuose įtaisuose.

Grafenas, neseniai atrasta anglies alotropinė modifikacija, pasižymi metališkuoju laidumu (iki 80 % skaidrumo sluoksnių varža gali siekti kelis šimtus omų), mechaniniu atsparumu (Young'o modulis – 0,5 TPa, atsparumas tempimui – 130 GPa), lankstumu (tamprumo koeficientas – 1 – 5 N/m). Cheminis grafeno atsparumas yra gerokai didesnis už ITO. Ploni grafeno sluoksniai absorbuoja nedidelę elektromagnetinės spinduliuotės dalį (vienas sluoksnis ~ 2,3 % spinduliuotės) [A.K. Geim, Science, 234, 1530,(2009)]. Tokios grafeno savybės leidžia tikėtis, kad ši medžiaga gali ne tik pakeisti šiuo metu plačiai naudojamą ITO, bet ir išplėsti skaidrių elektrodų pritaikymo galimybes. Be to, grafeno sluoksnių (dangu) gamybai nebūtina aukštatemperatūrinė pirolizė.

WO 2011046775 patentinėje paraiškoje aprašytas elektrai laidžių ir optiškai skaidrių grafeno sluoksnių gamybos būdas ant polimerinio pagrindo, apimantis grafeno sluoksnio auginimą aukštoje temperatūroje CVD metodu ant varinės plėvelės, po to grafeno sluoksnis, nutirpinant vario sluoksnį, perkeliamas ant polimerinio pagrindo, o vėliau – ant kitų pagrindų.

Žinomas būdas yra brangus ir ilgai užtrunka, nes grafeno sluoksnio auginimas vyksta prie aukštų temperatūrų, o tai reikalauja sudėtingos įrangos ir laiko. Perkeliant grafeno sluoksnį kelis kartus nuo vieno pagrindo ant kito, gali nukentėti jo kokybė, taip pat eikvojamas laikas.

US 2009017211 aprašytas elektrai laidžių permatomų grafeno sluoksnių gamybos būdas naudojant funkcionalizuotus grafeno nanodarinius bei įvairias gamybos technologijas. Vienas iš aprašytų gamybos būdų apima funkcionalizuotų grafeno nanodarinių vandeninės suspensijos vakuuminį filtravimą per akytą polimerinį filtrą, kurio metu grafeno nanodalelės nusėdus ant filtro paviršiaus susidaro plonas grafeno sluoksnis, kuris po to plaunamas ir džiovinamas.

Funkcionalizuotų grafeno nanodarinių vandeninėms suspensijoms paruošti naudojamos paviršiuje aktyvios medžiagos. Pasilikusios grafeno sluoksnyje šios medžiagos pablogina grafeno sluoksnio savybes (skaidrumą, elektrinį laidumą). Norint paviršiuje aktyvias medžiagas pašalinti iš grafeno sluoksnio, jis daug kartų plaunamas distiliuotu vandeniu, kas pailgina minėtų sluoksnių gamybą ir pablogina gaunamo grafeno sluoksnio kokybę, todėl šiuo būdu negalima gauti labai plonų, turinčių didelį elektrinį laidumą grafeno sluoksnių.

Išradimu siekiama gauti mažesnio storio grafeno sluoksnius su didesniu elektriniu laidumu ir geresnės kokybės.

Pagal šį išradimą pasiūlytame elektrai laidaus permatomo grafeno sluoksnio gamybos būde, apimančiame grafito oksido vandeninės suspensijos paruošimą, paruoštos grafito oksido vandeninės suspensijos filtravimą per akytą polimerinį filtrą, kurio metu grafito oksido dalelės nusėdus ant filtro paviršiaus susidaro plonas grafito oksido sluoksnis, grafito oksido vandeninę suspensiją filtruoja per nukleoporinį polikarbonatinį membraninį filtrą į šarminę terpę, kuri per minėtą filtrą sąveikoja su grafito oksido vandenine suspensija, ją suardo, o ant filtro paviršiaus nusėda grafito oksido nanodalelės sudarydamos sluoksnį, kurį praplauna, išdžiovina ir redukuoja reduktoriaus tirpalu iki grafeno, gautą grafeno sluoksnį praplauna, pašalinant reduktoriaus likučius ir išdžiovina.

Grafito oksido vandeninės suspensijos filtravimui naudojant nukleoporinius filtrus su kiek galima lygesniu paviršiumi, kurį galima gauti parinkus filtrus su vienodu akučių dydžiu,

galima gauti žymiai plonesnius sluoksnius, nei naudojant kitų rūšių filtrus. Be to, vykdant filtravimą į šarminę terpę pagerinamas grafito oksido sluoksnio sukibimas su polikarbonatiniu pagrindu, o tuo pačiu pagerėja ir sluoksnio kokybė.

Grafito oksido suspensiją filtravimui ruošia dviem etapais, pirmame etape grafito oksido miltelius brinkina distiliuotame vandenyje, maišo ir veikia ultragarsu, kad gautų homogeninę suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis, kurios koncentracija gali būti ribose nuo $1,0 \cdot 10^{-4}$ iki $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/ml, po to, antrame etape grafito oksido suspensiją, gautą pirmame etape, praskiedžia distiliuotu vandeniu iki koncentracijos ribose nuo $2,5 \cdot 10^{-6}$ iki $3,5 \cdot 10^{-6}$ g/ml ją maišo ir veikia ultragarsu kad vėl gautų homogeninę suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis.

Šarminė terpė yra 0,1 M KOH tirpalas į kurį filtruoja grafito oksido suspensiją, gautą minėtame antrame etape, per polikarbonatinį membraninį filtrą, kuris iš išorės yra panardintas į minėtą šarminį tirpalą ir filtravimo metu grafito oksido suspensija filtro zonoje yra suardoma, o grafito oksido dalelės nusėda ant polikarbonatinio membraninio filtro paviršiaus, prikimba prie jo bei suformuoja ploną grafito oksido sluoksnį. 0,1 M KOH tirpalas ne tik suardo vandeningą grafito oksido suspensiją ir aktyvuoja polikarbonato paviršių, dėl ko tolygesnis gaunamas grafito oksido sluoksnis geriau sukibęs su polikarbonatiniu pagrindu. Nukleoporinio polikarbonatinio membraninio filtro lygus paviršius taip pat tarnauja gaunamo sluoksnio kokybės pagerinimui.

Reduktorius tirpalas yra sieros turintis tirpalas, pavyzdžiui, NaHSO_3 tirpalas.

Polikarbonatinis membraninis filtras gali būti pašalintas, ištirpinant jį šarmų tirpaluose, o likęs plonas grafeno sluoksnis naudojamas kaip permatomas elektrodas.

Detaliau išradimas paaiškinamas brėžiniu, kuriame pavaizduota filtravimo įranga grafito oksido plonam sluoksniui gauti pagal pasiūlytą būdą.

Pagal išradimą pasiūlytas plono elektrai laidaus permatomo grafeno sluoksnio gamybos būdas apima šią operacijų seką. Paruošia grafito oksido vandeningą suspensiją. Suspensiją ruošia dviem etapais. Pirmame etape paruošia homogeninę suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis, kurios koncentracija gali būti ribose nuo $1,0 \cdot 10^{-4}$ iki $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/ml. Antrame etape paruošia vandeningą grafito oksido suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis, kurios koncentracija gali būti ribose nuo $2,5 \cdot 10^{-6}$ iki $3,5 \cdot 10^{-6}$ g/ml. Antrame etape gautą suspensiją filtruoja per nukleoporinį polikarbonatinį membraninį filtrą į šarminę terpę, geriau į 0,1 M KOH tirpalą, kuris per minėtą filtrą sąveikuoja su grafito oksido

vandenine suspensija, ją suardo, o ant filtro paviršiaus nusėda grafito oksido nanodaleles sudarydamos sluoksnį, kurį praplauna, išdžiovina ir redukuoja reduktoriaus tirpalu iki grafeno, gautą grafeno sluoksnį praplauna, pašalinant reduktoriaus likučius ir išdžiovina.

Grafeno ploniems sluoksniams pagal išradimą gauti vykdomas grafito oksido vandeninės suspensijos filtravimas per nukleoporinį polikarbonatinį membraninį filtrą į šarminę terpę gali būti realizuotas brėžinyje pavaizduota įranga, kurią sudaro cheminė stiklinė 1, į kurią patalpintas stiklinis cilindras 2. Prie cilindro 2 dugno pritvirtintas polikarbonatinis membraninis filtras 3. Cilindras yra skirtas grafito oksido suspensijai 4 patalpinti, o cheminė stiklinė 1 skirta šarminei terpei patalpinti. Be to, į cheminę stiklinę 1 yra įstatytas nusiurbimo vamzdelis 6.

Toliau pateikiame pasiūlyto būdo konkretų realizavimo pavyzdį.

Iš grafito ruošiamas oksiduotas produktas. Stiklinėje, pastatytoje ant kaitinamos magnetinės maišyklės, 15,0 g grafito maišoma su 36 ml konc. H_2SO_4 80°C temperatūroje. Prie gautos suspensijos pridedama 7,5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ir 7,5 g P_2O_5 . Mišinys maišant išlaikomas 80°C temperatūroje 4 h, po to atšaldomas iki kambario temperatūros, praskiedžiamas 1500 ml distiliuoto vandens ir paliekamas 24 h. Po to produktas filtruojamas, plaunamas distiliuotu vandeniu iki neutralios reakcijos ir džiovinamas ore. Gaunama 10 g produkto. Taip paruoštas oksiduotas grafitas naudojamas grafito oksido sintezei Hummerso metodu. Tuo tikslu, naudojant analogišką reakcijos aparatūrą, tik papildytą šaldymo indu, 10,0 g smulkaus grafito ir 5,0 g NaNO_3 maišant ir šaldant suspenduojami 230 ml konc. H_2SO_4 . Intensyviai maišant per 6-8 h sudedama 30,0 g KMnO_4 . Dedant KMnO_4 stebima, kad temperatūra laikytusi 0°C temperatūroje. Sudėjus visą KMnO_4 , mišinys šaltai išlaikomas per naktį, o po to pašildomas iki 35°C ir po ½ h lėtai praskiedžiamas su 460 ml vandens sekant, kad tirpalo temperatūra nepakiltų aukščiau 70°C. Praskiedus, suspensija išlaikoma 70°C temperatūroje 15 min ir dar praskiedžiama 1,4 l vandens. Susidaręs MnO_2 ir likęs KMnO_4 redukuojamai koncentruotu H_2O_2 . Dar šilta geltonai ruda suspensija filtruojama per vakuuminį filtrą ir praplaunama. Rūgščių ir kitų pašalinių produktų likučiai iš grafito oksido pašalinami centrifuguojant vandenines suspensijas. Tuo tikslu produktas apipilamas 400 ml distiliuoto vandens, paliekamas kratyklėje 30 min ir centrifuguojamas esant 5500 rpm centrifugavimo greičiui. Ši operacija kartojama tol, kol grafito oksido suspensijos pH tampa lygus ~ 5,5 (matuojama pH-metru). Rudos spalvos grafito oksido milteliai nusiurbiami ir džiovinami vakuuminiame eksikatoriuje. Gaunama 15 g grafito oksido, kuris laikomas šaldytuve.

Po to vykdo paruošto grafito oksido vandeninės suspensijos gamybą.

Elektroninėmis svarstyklėmis pasveriami 0,15 g paruošto grafito oksido. Miltelius suberia į 25 ml cheminę stiklinę, užpila 10 ml distiliuoto vandens ir palieka kratyklėje apie 12 val. (160 aps/min). Praėjus nurodytam laikui, tirpalą veikia 1 val. ultragarsu esant 13 % elektrodo amplitudei. Gautas tirpalą 100 ml matavimo kolboje praskiedžia iki žymės, perpila į didelę cheminę stiklinę ir veikiamas 1 val. ultragarsu esant 15 % elektrodo amplitudei. 10 ml paruošto tirpalo vėl praskiedžiama 100 ml kolboje iki žymės ir perpila į didesnę stiklinę, kurioje 1 val. veikia ultragarsu, esant 15 % elektrodo amplitudei. Gautosios grafito oksido vandeninės suspensijos koncentracija yra $1,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml; iš jos (ne senesnės kaip 3 dienų) ruošia labiau praskiestą suspensiją grafito oksido sluoksniams gaminti prieš pat filtravimą.

Grafito oksido sluoksnio gamyba

Grafito oksido sluoksnio gamyba. Ima 2,0 ml paruoštos $1,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml grafito oksido vandeninės suspensijos ir skiedžia 100 ml matavimo kolboje iki žymės (gautosios suspensijos koncentracija – $3,0 \cdot 10^{-6}$ g/ml). Tirpalą perpila į didesnę cheminę stiklinę ir veikia ultragarsu, esant 15 % amplitudei. Menzūrele atmatuoja 21 ml tirpalo ir pila į pavaizduotą brėžinyje paruoštą filtravimo įrangą. Filtravimo įranga susideda iš stiklinio cilindro 2 ($\varnothing$ 4,2 cm, h=10 cm) su prie jo dugno, naudojant vandeniui atsparius klėjus (Moment), priklijuotu polikarbonatiniu membraniniu filtru 3 („Milipore“; porų $\varnothing$ - 0,4 μ m). Šį cilindrą 2 įstato į 500 ml talpos cheminę stiklinę 1, į kurią yra įpiltas šarminis tirpalas, būtent, 200 ml 0,1 M KOH, taip kad polikarbonatinis membraninis filtras 3 būtų apačioje, kiek galima horizontalesnėje padėtyje (išlyginama su gulsčiu). Grafito oksido vandeninės suspensijos 4 lygį cilindre 2 suvienodina su cheminėje stiklinėje 1 esančio šarminio tirpalo 5 lygiu. Taip paruoštą įrangą palieka stovėti 1 val.; po to 0,1 M KOH tirpalą iš išorinės stiklinės lėtai (1 ml/min greičiu, naudojant peristaltinį siurbį) nusiurbia, kol susivienodina skysčių lygiai ties membraniniu filtru cilindro 2 viduje ir išorinėje stiklinėje 1. Tuomet siurbimą nutraukia, o cilindrą 2 su priklijuotu polikarbonatiniu membraniniu filtru atsargiai perkelia ant stiklinės plokštelės padėto filtrinio popieriaus. Kai skysčio likučiai visiškai pašalinami, polikarbonatinis membraninis filtras kartu su susidariusia 20 nm storio grafito oksido sluoksniu palieka džiūti mažiausiai 12 val.

Grafito oksido sluoksnio redukcija iki grafeno. Cilindrą su polikarbonatiniu membraniniu filtru, ant kurio suformuotas grafito oksido sluoksniu, deda ant stiklinės plokštelės su filtro popieriumi. Į cilindro vidų atsargiai pripila 20 ml 10 % NaHSO_3 tirpalo ir palieka 6 val. Po to NaHSO_3 tirpalą atsargiai nupila, polikarbonatinį membraninį filtrą tris kartus praplauna, atsargiai pripilant po 20 ml distiliuoto vandens ir palieka stovėti ant filtrinio popieriaus lakšto

po 1 val. Pabaigoje cilindrą padeda ant sauso filtrinio popieriaus lakšto, polikarbonatinis membraninis filtras su grafeno sluoksniu išdžiovinamas ir nupjaunamas nuo stiklinio cilindro.

Polikarbonatinis membraninis filtras (pagrindas) reikalui esant gali būti pašalintas, ištirpinant jį 1 M KOH tirpale.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Plono elektrai laidaus permatomo grafeno sluoksnio gamybos būdas, apimantis grafito oksido vandeninės suspensijos paruošimą, gautos grafito oksido vandeninės suspensijos filtravimą per akytą polimerinį filtrą, kurio metu grafito oksido dalelėms nusėdus ant filtro paviršiaus susidaro plonas grafito oksido sluoksnis, kuris po to plaunamas ir džiovinamas, **besiskiriantis tuo**, kad grafito oksido vandeninę suspensiją filtruoja per nukleoporinį polikarbonatinį membraninį filtrą į šarminę terpę, kuri per minėtą filtrą sąveikoja su grafito oksido suspensija, ją suardo, o ant filtro paviršiaus nusėda grafito oksido nanodalelės, sudarydamos sluoksnį, kurį praplauna, išdžiovina ir redukuoja reduktoriaus tirpalu iki grafeno, gautą grafeno sluoksnį praplauna, pašalinant reduktoriaus likučius ir išdžiovina.

2. Būdas pagal 1 punktą, **besiskiriantis tuo**, kad grafito oksido vandeninę suspensiją filtravimui ruošia dviem etapais, pirmame etape grafito oksido miltelius brinkina distiliuotame vandenyje, maišo ir veikia ultragarsu, kad gautų homogeninę suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis, kurios koncentracija gali būti ribose nuo $1,0 \cdot 10^{-4}$ iki $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/ml, po to, antrame etape grafito oksido suspensiją, gautą pirmame etape, praskiedžia distiliuotu vandeniu iki koncentracijos ribose nuo $2,5 \cdot 10^{-6}$ iki $3,5 \cdot 10^{-6}$ g/ml ją maišo ir veikia ultragarsu kad vėl gautų homogeninę suspensiją su tolygiai pasiskirsčiusiomis grafito oksido dalelėmis.

3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, **besiskiriantis tuo**, kad šarminė terpė yra 0,1 M KOH tirpalas į kurį filtruoja grafito oksido vandeninę suspensiją, gautą minėtame antrame etape, per polikarbonatinį membraninį filtrą, kuris iš išorės yra panardintas į minėtą šarminį tirpalą ir filtravimo metu grafito oksido vandeninė suspensija filtro zonoje yra suardoma, o grafito oksido dalelės nusėda ant polikarbonatinio membraninio filtro paviršiaus, prikimba prie jo bei suformuoja ploną grafito oksido sluoksnį.

4. Būdas pagal bet kurį iš 1 - 3 punktų, **besiskiriantis tuo**, kad reduktoriaus tirpalas yra sieros turintis tirpalas, geriau NaHSO_3 tirpalas.

5. Būdas pagal bet kurį iš 1 - 4 punktų, **besiskiriantis tuo**, kad polikarbonatinis membraninis filtras gali būti pašalintas, ištirpinant jį šarmų tirpaluose, o likęs plonas grafeno sluoksnis naudojamas kaip permatomas elektrodas.

