

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237971**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425471**

(22) Data zgłoszenia: **07.05.2018**

(51) Int. Cl.

**C01G 3/02 (2006.01)**

**B82Y 40/00 (2011.01)**

(54) **Sposób otrzymywania warstw nanoprętów CuO na podłożach miedzianych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.11.2019 BUP 24/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**14.06.2021 WUP 12/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
TELE- I RADIOTECHNICZNY, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ELŻBIETA CZERWOSZ, Warszawa, PL  
HALINA WRONKA, Milanówek, PL  
MIROSŁAW KOZŁOWSKI, Warszawa, PL  
RYSZARD DIDUSZKO, Warszawa, PL**

**PL 237971 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstw nanoprętów CuO na podłożach miedzianych.

Taka struktura ma właściwości sensoryczne i jest czuła na obecność różnego rodzaju związków organicznych i biologicznych (np. glukoza), ma właściwości bakteriobójcze, sensoryczne dla niektórych gazów, wzmacniające zjawisko fotokatalizy oraz może być stosowana w bateriach litowych lub urządzeniach wykorzystujących zjawisko elektrolizy.

Znane są warstwy nanostrukturalnego CuO o różnej postaci: nanoziarna, nanodruły, nanokwiaty. Wszystkie te struktury znane z literatury i opisów patentowych są otrzymywane w odmienny sposób.

Patentowane sposoby otrzymywania nanostrukturalnego CuO to na przykład:

koloidalne (z fazy ciekłej) – Method of producing copper nano particle colloidal dispersions – US2018016154 (A1);

chemiczne mokre poprzez uzyskanie soli miedzi a następnie sedymentacja osadu zawierającego nano CuO – Preparation method for CuO nano-rod – CN107344729 (A);

ultradźwiękowo - mechaniczne polegające na polerowaniu płytki Cu a następnie potraktowaniu płytki osadzonej w rozpuszczalniku falami ultradźwiękowymi – CN107265492 (A).

W literaturze tematu można jeszcze znaleźć następujące sposoby:

Typowa synteza to: 0.24 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i 0.2 g kwasu askorbinowego zmieszane z 40 ml destylowanej wody były wygrzewane z 0.5 g poly(vinylpyrrolidone) przez 4 godz. w temp.  $120^\circ\text{C}$  a następnie wielokrotnie przemywane w celu usunięcia zanieczyszczeń. W wyniku otrzymywano nanoprety CuO (np. XiaojunZhang, DongenZhang, Xiaomin Ni, HuaguiZheng – Solid State Communications 139 (2006) 412–414); Metody uzyskiwania CO z roztworów alkoholu (np. Premkumar, T.; Geckeler, K.E. A green approach to fabricate CuO nanoparticles. J. Phys. Chem. Solids 2006,67, 1451–1456.);

Metody hydrotermalne (np. Abramov, O.; Gedanken, A.; Kolytyn, Y.; Perkas, N.; Perelshtein, I.; Joyce, E.; Mason, T. Pilot scalesonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics. Surf. Coat Technol 2009, 204,718–722;

Metody chemiczne z roztworów amoniaku (np. Sun, L.; Zhang, Z.; Wang, Z.;Wu, Z.; Dang, H. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles fromliquid ammonia. Mater, Res. Bull. 2005,40, 1024–1027;

Metody elektrochemiczne (np. Katwal, R.; Kaur, H.; Sharma, G.; Naushad, M.; Pathania, D. Electrochemical synthesized copper oxidenanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. J. Ind. Eng. Chem. 2015,31,173–184;

Metoda utleniania termicznego (np. Devi, A.B.; Moirangthem, D.S.; Talukdar, N.C.; Devi, M.D.; Singh, N.R.; Luwang, M.N. Novel synthesisand characterization of CuO nanomaterials: Biological applications. Chin. Chem. Lett. 2014, 25, 1615–1619;

Metody odparowania termicznego w atmosferze tlenu prekursorów w postaci metalicznej Cu lub CuO (np. A. S. Reddy, H.-H. Park, V. S. Reddy, K. V. S. Reddy, N. S. Sarma, S. Kaleemulla, S. Uthanna and P. S. Reddy, Mater. Chem. Phys., 2008, 110, 397–401.

Warstwy zawierające nanoprety CuO spotykane są w opisach dotyczących badań zjawisk sensorycznych, fotokatalitycznych czy katalitycznych. Te warstwy, które zawierają tylko nanoprety CuO bez osnowy węglowej otrzymuje się wieloma sposobami. Podstawową metodą jest metoda elektrochemiczna, ważną metodą jest również metoda syntezy z fazy ciekłej (procesy hydrotermalne) z użyciem różnych surfaktantów (np. polietylenu glikolu). Stosuje się również metodę sono-chemiczną i metodę sol-żel. Są to wszystko metody chemiczne.

Sposób otrzymywania warstw nanoprętów CuO na podłożach miedzianych według wynalazku polega na tym, że na miedziane podłoże, w postaci płytki, blachy lub folii, osadza się metodą PVD warstwę fullerenowo - niklową. Nikiel i węgiel osadza się jednocześnie. Proces ten jest procesem termicznego naparowania próżniowego z dwóch źródeł. Źródła te zawierają odpowiednio jedno – fulleren zaś drugie – octan niklu. Naparowanie odbywa się z dwóch niezależnych źródeł, z których pierwsze zawiera fulleren w łożeczce molibdenowej a natężenie prądu płynącego przez to źródło wynosi od 19 do 25 A, zaś drugie zawiera octan niklu w łożeczce molibdenowej a natężenie prądu płynącego przez to źródło wynosi od 50 do 58 A. Czas trwania procesu od 6 do 15 min. Odległość podłoża od źródeł wynosi od 60 do 120 mm.

Otrzymana w tym procesie warstwa jest przezroczysta optycznie w zakresie UV- VIS-NIR, ma oporność w zależności od zawartości niklu od kilkudziesięciu omów – dla dużych zawartości metalu, do

gigaomów - dla małych zawartości metalu. Warstwa ma charakter nanokompozytu i składa się z matrycy węglowej o postaci wielofazowej i zawartych w tej matrycy nanokrystalitów metalu niklu. Fazy węglowe spotykane w matrycy węglowej to fulleryt, amorficzny węgiel, nanopłatki grafitu. Nanokrystaliny Ni mają średnice od kilku do kilkunastu nm. Nanokrystaliny Ni są rozmieszczone równomiernie w matrycy węglowej.

Następnym krokiem przy wytwarzaniu warstw nanoprętów CuO jest wygrzewanie warstw wyjściowych w piecu w wysokiej temperaturze, w warunkach atmosferycznych. W wyniku tego wygrzewania powstaje warstwa nanoprętów CuO (Rys.) osadzona w osnowie węglowej na podłożu miedzianym. Nanopręty mają średnicę rzędu 10–100 nm i długość 10  $\mu$ m. Proces wygrzewania odbywa się w atmosferze powietrza w temperaturze od 400 do 700°C. Czas osiągnięcia tej temperatury to 1 godz., a czas wygrzewania w temperaturze końcowej – 30 min.

Otrzymana w ten sposób warstwa ma dobrą adhezję do podłoża, co chroni ją przed uszkodzeniem. Ma również dużą powierzchnię aktywną CuO, co powoduje wzmocnienie jej cech sensorycznych. Sposób otrzymywania w ten sposób warstw jest szybki – cały proces trwa ok. 2 godz. i pozwala na pokrycie CuO w postaci nanoprętów powierzchni miedzianej o dowolnym kształcie, co jest istotne w przypadku zastosowania materiału, jako elektrody.

Na rysunku pokazano warstwę nanoprętów CuO osadzoną w osnowie węglowej na podłożu miedzianym.

#### Przykład wykonania

Sposób otrzymywania warstw nanoprętów CuO osadzonych w matrycy węglowej polega na tym, że warstwę niklowo węglową naniesioną metodą termicznego odparowania w próżni na płytkę miedzianą o grubości 2 mm, wygrzewa się w piecu w atmosferze powietrza. W pierwszym procesie naporowania odbywa się z dwóch niezależnych źródeł, z których pierwsze zawiera fulleren w łódeczce molibdenowej przy natężeniu prądu płynącego przez to źródło – 21 A, zaś drugie zawiera octan niklu w łódeczce molibdenowej a natężenie prądu płynącego przez to źródło wynosi 53 A, Odległość podłoża od źródeł wynosi 90 mm, zaś czas trwania procesu 12 min. Proces termicznego próżniowego naporowania odbywa się w warunkach wysokiej próżni rzędu  $10^{-5}$  mbar. Warstwa pierwsza powinna zawierać ok. 3% at. niklu.

Proces wygrzewania odbywa się w atmosferze powietrza w temperaturze 650°C. Czas osiągnięcia temperatury 650°C – 1 godz. a czas wygrzewania 30 min.

Prowadzony w ten sposób proces pozwala na katalityczny wzrost CuO poprzez reakcję niklu z podłożem miedzianym prowadzącą do utleniania miedzi do CuO, rosnącego w postaci nanoprętów.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania warstw nanoprętów CuO na podłożach miedzianych, **znamienny tym**, że na miedziane podłoże naporowuje się przez czas od 6 do 15 minut warstwę niklowo węglową z dwóch niezależnych źródeł, z których pierwsze zawiera fulleren w łódeczce molibdenowej, a natężenie prądu płynącego przez to źródło wynosi 19 do 25A, zaś drugie zawiera octan niklu w łódeczce molibdenowej, a natężenie prądu płynącego przez to źródło wynosi od 50 do 58A, przy czym odległość podłoża od źródeł wynosi od 60 do 120 mm, a proces termicznego próżniowego naporowania odbywa się w warunkach wysokiej próżni, rzędu  $10^{-5}$  mbar, aż do uzyskania ok. 3% at. niklu, po czym płytkę miedzianą z naporowaną warstwą podgrzewa się przez czas 1 godziny do uzyskania temperatury od 400 do 700°C i następnie wygrzewa się ją w tej końcowej temperaturze przez 30 min. w atmosferze powietrza.

Rysunek

