

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247166 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443400**

(22) Data zgłoszenia: **2023.01.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.07.08 BUP 28/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.26 WUP 21/2025**

(51) MKP:

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C01G 39/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL
INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH
IM. ROBERTA SZEWAŁSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Gdańsk, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MIROSŁAW SAWCZAK, Dzierżążno, PL
KONRAD TRZCIŃSKI, Pępowo, PL
ZUZANNA ZARACH, Kartuzy, PL
MARIUSZ SZKODA, Pępowo, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Leśnik, Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania warstw krystalicznych trójtlenku molibdenu

PL 247166 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstw krystalicznych na bazie trójtlenku molibdenu. W szczególności odpowiedni dobór parametrów napyłania umożliwia kontrolowany i ukierunkowany wzrost kryształów bezpośrednio na nieteksturyzowanych podłożach. Sposób ułożenia kryształów budujących warstwę MoO_3 może wpływać na właściwości optyczne, katalityczne, fotokatalityczne oraz elektrochemiczne otrzymanego związku.

Z pracy Lou i in. [Influence of $\text{MoO}_3(110)$ Crystalline Plane on Its Self-Charging Photoelectrochemical Properties, Scientific Reports 4 (2014) 7428] znany jest sposób otrzymywania trójtlenku molibdenu na blaszce molibdenowej. W pracy przedstawiono wpływ obecności wody w roztworze do anodyzacji na wzrost kryształów MoO_3 . Wzrost stężenia wody w elektrolicie spowodował ekspozycję płaszczyzny (110). Wykazano, że naparowywanie warstwy z metalicznego molibdenu na szkło krzemionkowym prowadzi do uzyskania warstwy krystalicznej MoO_3 z wyeksponowaną płaszczyzną (002) [C. Julien i in. Lithium intercalation in MoO_3 : A comparison between crystalline and disordered phases, Appl. Phys. A 59 (1994) 173].

Podobny efekt został uzyskany dla warstw MoO_3 uzyskanych z wykorzystaniem pirolizy natryskowej amoniakalnego roztworu MoO_3 [S.S.Mahajan i in. Concentration Dependent Structural, Optical and Electrochromic Properties of MoO_3 Thin Films, Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 953]. Termiczne odparowywanie MoO_3 i osadzanie na podłożu typu ITO prowadzi do uzyskania warstwy amorficznej, która po wygrzaniu krystalizuje do warstwy z losowo zorientowanymi krystalitami [S. Tarsame i in., Study of Mg ion Intercalation in Polycrystalline MoO_3 Thin Films, Japanese Journal of Applied Physics 43 (2004) 6248].

W opisie patentowym KR 102150836 B1 przedstawiona została metoda otrzymywania nanodrutów MoO_3 bezpośrednio na płaskich podłożach. Wykorzystywana została metoda CVD – chemical vapour deposition.

Ze zgłoszenia patentowego CN 113184908 A przedstawiono otrzymywanie nanodrutów MoO_3 w wyniku reakcji chemicznej w roztworze.

Metody syntezy MoO_3 o kontrolowanej strukturze i morfologii zostały przedstawione w opisie patentowym KR 102305735 B1. Przedstawiono syntezę materiału w postaci proszków. Natomiast w zgłoszeniu patentowym JP 2022037504 A przedstawiona została metoda termicznego naparowywania MoO_3 na podłoża.

Sposób wytwarzania warstw krystalicznych trójtlenku molibdenu MoO_3 według wynalazku, charakteryzuje się tym, że na przewodzące szkło FTO (czyli fluorine-doped tin oxide) lub inne transparentne podłoże przewodzące: ITO (czyli indium tin oxide) lub ZTO (czyli zinc tin oxide), osadza się cienką warstwę trójtlenku molibdenu MoO_3 o grubości od 10 do 1000 nm, za pomocą pulsacyjnej ablacji laserowej (czyli PLD), z trójtlenkiem molibdenu MoO_3 w postaci pastylki lub bezpośrednio z blaszki molibdenowej, w warunkach ablacji: w temperaturze 21–500°C, przy ciśnieniu tlenu 0,5–1 mbar, wiązką laserową o długości 266 nm, z długością trwania impulsu 6 ns, z gęstością energii lasera 2,5 J cm⁻², z czasem osadzania od 120 do 240 min. Kontrola orientacji kryształów w otrzymanej warstwie następuje przez dobór temperatury napyłania warstwy, przy czym dla temperatury od 200 do 500°C otrzymuje się kryształity zorientowane, a poniżej 200°C warstwa jest amorficzna.

Korzystnie przy temperaturze procesu ablacji poniżej 200°C po procesie napyłania, otrzymaną warstwę poddaje się kalcynacji, w przedziale temperatur od 200 do 700°C w atmosferze powietrza lub tlenu przez 0.2 do 5 godzin, od wygrzewania natychmiastowego i otrzymania kryształitów zorientowanych do wygrzewania z kontrolowanym wzrostem temperatury od 30 do 200°C/h i otrzymania kryształitów ułożonych losowo.

Otrzymany materiał FTO/ MoO_3 poddaje się procesowi termicznej krystalizacji *in-situ*, czyli w trakcie napyłania, bądź *ex-situ*, czyli po procesie napyłania w przedziale temperatur od 200 do 700°C przez 0.2–5 godzin z kontrolowaną szybkością grzania (od 30 do 1000°C/h lub próbka wkładana jest bezpośrednio do gorącego pieca). Zarówno temperatura, tempo grzania, sposób napyłania, jak i czas kalcynacji mają istotny wpływ na typ wzrostu kryształitów.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia porównanie morfologii warstw MoO_3 otrzymanych a) podczas krystalizacji *in-situ*, b) podczas krystalizacji *ex-situ* z szybkością wygrzewania 60°C/h oraz c) podczas krystalizacji *ex-situ* (natychmiastowe grzanie), zaś fig. 2 przedstawia porównanie dyfraktogramów warstw otrzymanych a) podczas krystalizacji *in-situ*, b) podczas krystalizacji *ex-situ* z szybkością wygrzewania 60°C/h oraz c) podczas

krystalizacji *ex-situ* (natychmiastowe grzanie), d) Komórka elementarna MoO_3 oraz wizualizacja kryształu z zaznaczonymi płaszczyznami.

Przykład 1

Warstwy trójtlenku molibdenu osadza się na komercyjnie dostępne, transparentne i przewodzące szkło FTO w specjalnie przygotowanej komorze PLD (pulsacyjna ablacja laserowa), która pozwala na kontrolowanie parametrów takich jak temperatura i ciśnienie. Materiał napyłano z odtłuszczonej blaszki molibdenowej (>99,9%) o grubości 1 mm. Temperatura podczas osadzania była stała i wynosiła 450°C . W komorze znajdował się tlen o ciśnieniu 1 mbar. Proces ablacji przeprowadza się przy użyciu wiązki lasera Nd:YAG (266 nm) o długości trwania impulsu 6 ns. Gęstość energii lasera ustalono na 2.5 J cm^{-2} . Czas osadzania to 120 min. Grubość osadzonej warstwy wynosi około 450 nm, a kryształy w warstwie są zorientowane w ten sposób, że wyeksponowane są płaszczyzny (102) oraz (011).

Przykład 2

Warstwy trójtlenku molibdenu osadza się na transparentne i przewodzące szkło FTO w specjalnie przygotowanej komorze PLD (pulsacyjna ablacja laserowa), która pozwala na kontrolowanie parametrów takich jak temperatura i ciśnienie. Materiał napyłano z proszku MoO_3 sprasowanego przy użyciu prasy hydraulicznej w pastylkę o średnicy 10 mm i wygrzanej przez 10 h w temperaturze 794°C . Proces osadzania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, tzn. 21°C . W komorze znajdował się tlen o ciśnieniu 0.5 mbar. Proces ablacji przeprowadza się przy użyciu wiązki lasera Nd:YAG (266 nm) o długości trwania impulsu 6 ns. Gęstość energii lasera ustalono na 2.5 J cm^{-2} . Czas osadzania to 240 min. Otrzymana warstwa była amorficzna, a jej grubość wynosiła około 800 nm. Materiał poddano kalcynacji przez 3 h w temperaturze 500°C z szybkością grzania 60°C/h . Procedura prowadzi do uzyskania krystalicznej warstwy MoO_3 o losowym ułożeniu krystalitów (płaszczyzny (002), (102) oraz (011) są równomiernie eksponowane).

Przykład 3

Warstwy trójtlenku molibdenu osadza się na transparentne i przewodzące szkło FTO w specjalnie przygotowanej komorze PLD (pulsacyjna ablacja laserowa), która pozwala na kontrolowanie parametrów takich jak temperatura i ciśnienie. Materiał napyłano z odtłuszczonej blaszki molibdenowej o grubości 1 mm. Proces osadzania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, tzn. 21°C . W komorze znajdował się tlen o ciśnieniu 0.5 mbar. Proces ablacji przeprowadza się przy użyciu wiązki lasera Nd:YAG (266 nm) o długości trwania impulsu 6 ns. Gęstość energii lasera ustalono na 2.5 J cm^{-2} . Czas osadzania to 240 min. Otrzymana warstwa była amorficzna, a jej grubość wynosiła około 800 nm. Materiał poddano kalcynacji przez 1 h w temperaturze 500°C . Próbkę została włożona bezpośrednio do nagrzanego pieca. Procedura prowadzi do uzyskania krystalicznej warstwy MoO_3 o preferowanym ułożeniu krystalitów (płaszczyzna (002) wyeksponowana).

Przykład 4

Ilustracja wyników

Fig. 1 przedstawia zdjęcie wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) powierzchni otrzymanych materiałów w zależności od sposobu otrzymywania. Zaproponowane parametry syntezy prowadzą do otrzymania różnych mikrostruktur. Fig. 1a przedstawia materiał otrzymany podczas syntezy *in-situ*, który charakteryzuje się tym, że płaszczyzny (011) oraz (102) są wyeksponowane. Na fig. 1b można zaobserwować losowe ułożenie krystalitów, bez wyraźnie wyróżnionej orientacji (materiał otrzymano metodą wygrzewania *ex-situ*, z szybkością grzania 60°C/h). Na fig. 1c przedstawiono morfologię warstwy napyłonej w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzanej (metoda *ex-situ*), jednak próbka wygrzana została poprzez włożenie jej do gorącego już pieca. Taka procedura prowadzi do uzyskania warstwy MoO_3 z wyeksponowaną płaszczyzną (002).

Na fig. 2 przedstawiono dyfraktogramy, które ujawniają różnice w strukturze krystalograficznej MoO_3 w zależności od metody przygotowania materiału. Każda z procedur prowadzi do uzyskania warstwy MoO_3 o strukturze rombowej, jednak różnice w stosunkach intensywności refleksów potwierdzają, że zmiana parametrów osadzania i kalcynacji wpływa w sposób kontrolowany na orientację powstałych krystalitów. Grafika przedstawiona na fig. 2d to komórka elementarna struktury krystalicznej oraz wizualizacja kryształu MoO_3 z oznaczonymi płaszczyznami, co ułatwia interpretację prezentowanych rezultatów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstw krystalicznych trójtlenku molibdenu MoO_3 , **znamienny tym**, że na przewodzące szkło FTO lub inne transparentne podłoże przewodzące: ITO lub ZTO, osadza się ciekłą warstwę trójtlenku molibdenu MoO_3 o grubości od 10 do 1000 nm, za pomocą pulsacyjnej ablacji laserowej, z trójtlenkiem molibdenu MoO_3 w postaci pastylki lub bezpośrednio z blaszki molibdenowej, w warunkach ablacji:
 - w temperaturze 21–500°C,
 - przy ciśnieniu tlenu 0,5–1 mbar,
 - wiązką laserową o długości 266 nm,
 - z długością trwania impulsu 6 ns,
 - z gęstością energii lasera 2,5 J cm⁻²,
 - z czasem osadzania od 120 do 240 min,
 zaś kontrola orientacji kryształów w otrzymanej warstwie następuje przez dobór temperatury napyłania warstwy, przy czym dla temperatury od 200 do 500°C otrzymuje się kryształy zorientowane, a poniżej 200°C warstwa jest amorficzna.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy temperaturze procesu ablacji poniżej 200°C po procesie napyłania, otrzymaną warstwę poddaje się kalcynacji, w przedziale temperatur od 200 do 700°C w atmosferze powietrza lub tlenu przez 0.2 do 5 godzin, od wygrzewania natychmiastowego i otrzymania kryształów zorientowanych do wygrzewania z kontrolowanym wzrostem temperatury od 30 do 200°C/h i otrzymania kryształów ułożonych losowo.

Rysunki



Fig. 1

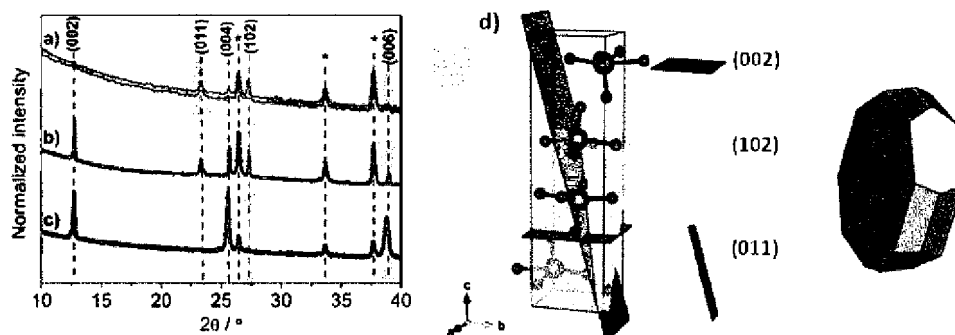


Fig. 2