

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236390**
(13) **B3**

(21) Numer zgłoszenia: **416231**

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2016**

(61) Patent dodatkowy do patentu:
225890

(51) Int.Cl.
C01B 32/186 (2017.01)
C23C 16/26 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania struktur węglowych zawierających grafen na proszkach miedzi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.08.2017 BUP 18/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
MECHANIKI PRECYZYJNEJ, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

TOMASZ BABUL, Warszawa, PL
ZDZISŁAW OBUCHOWICZ, Warszawa, PL
SYLWESTER JOŃCZYK, Pruszków, PL
MICHAŁ BARANOWSKI, Gąbin, PL
ADAM KONDEJ, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Aleksander Suszek

PL 236390 B3

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy wytwarzania struktur węglowych zawierających grafen na proszkach miedzi według patentu PL 225 890 B1. Bardziej szczegółowo, wynalazek obejmuje sposób wytwarzania struktur węglowych w postaci grafenu jedno i lub wielowarstwowego na powierzchni ziaren proszków miedzi i/lub jej stopów w mieszaninie z proszkami obojętnymi chemicznie.

Z polskiego patentu PL 225 890 B1 znany jest sposób wytwarzania struktur węglowych zawierających grafen na proszkach miedzi z wykorzystaniem obróbki cieplno-chemicznej. W sposobie tym proszek miedzi albo proszek stopu zawierającego >80% Cu i o rozmiarze ziaren od 1 nm do 1 mm w mieszaninie z proszkiem obojętnym chemicznie o rozmiarze ziaren od 10 nm do 1 mm wygrzewa się w stanie sfluidyzowanym w temperaturze wyższej lub równej 750°C w atmosferze roboczej aktywnej chemicznie zawierającej osłonowy gaz obojętny i/lub gaz redukujący zanieczyszczenia oraz gaz będący prekursorem węgla w zakresie ciśnień 20 mbar – 2 bar.

Nieoczekiwanie okazało się, że wykorzystując zestaw aparaturowy, proces obróbki cieplno-chemicznej i surowce z patentu PL 225 890 B1 można otrzymywać struktury węglowe zawierające grafen na powierzchni proszków miedzi bez utrzymywania proszku w stanie sfluidyzowanym przez cały czas obróbki cieplno-chemicznej.

Sposób według wynalazku wytwarzania struktur węglowych zawierających grafen na proszkach miedzi, z wykorzystaniem obróbki cieplno-chemicznej wibrofluidalnej mieszaniny proszku miedzi albo proszku stopu zawierającego >80% Cu w aktywnej chemicznie gazowej atmosferze roboczej zawierającej osłonowy gaz obojętny i/lub gaz redukujący zanieczyszczenia oraz gaz będący prekursorem węgla, w zakresie ciśnień 20 mbar – 2 bar, wg patentu PL 225 890 B1, charakteryzuje się tym, że wygrzewaniu poddaje się stałą masę gąbczasto-porowatą zawierającą punktowo sklejone ze sobą ziarna proszku miedzi albo proszku stopu zawierającego >80% Cu i o rozmiarze ziaren przed sklejaniem od 1 nm do 1 mm oraz ziarna proszku obojętnego chemicznie o rozmiarze ziaren od 10 nm do 0,5 mm, przy czym wygrzewanie prowadzi się w szczelnej retorcie w temperaturze wyższej lub równej 750°C, zaś masę gąbczasto-porowatą po wygrzewaniu i ostudzeniu rozdrabnia się mechanicznie do postaci proszku, z którego oddziela się ziarna proszku obojętnego chemicznie od ziaren miedzi pokrytych grafenem.

Masa gąbczasto-porowata powstaje w wyniku punktowego przywierania (sklejania się) ze sobą ziaren miedzi podczas wygrzewania mieszaniny proszków w temperaturach od około 500°C w górę. Ziarna proszku obojętnego chemicznie w tej mieszaninie nie sklejają się ze sobą, są niejako uwięzione pomiędzy ziarnami miedzi.

Masa gąbczasto-porowata pojawiała się niejednokrotnie przy próbach otrzymywania grafenu metodą wg PL 225 890 B1 i jej obecność była traktowana jako niepowodzenie próby. Zjawisko to występuje z uwagi na złożony model fizyczny fluidyzacji w tym przypadku – jest to fluidyzacja niejednorodna złoża niejednorodnego o zakłóceniu typu kanalikowania. Jednak okazało się nieoczekiwanie, że w wyniku wygrzewania masy gąbczasto-porowatej wg sposobu ujawnionego w PL 225 890 B1 otrzymuje się grafen dobrej jakości, porównywalnej do jakości grafenu otrzymanego z warstwy pozostającej w stanie sfluidyzowanym od początku do końca wygrzewania. Masa daje się łatwo rozdrobnić z powrotem do proszku, a po rozdrobnieniu badanie wykazuje obecność na ziarnach proszku struktur węglowych zawierających grafen.

Korzystnie szczelną retortę stanowi cylinder z dnem wykonany ze szkła kwarcowego, zamknięty od góry zaciskiem gazoszczelnym z kolektorem doprowadzania i odprowadzania atmosfery roboczej. Zastosowanie retorty ze szkła kwarcowego umożliwia obserwację zachowania proszków podczas całego procesu i zapobiega przywieraniu ziaren miedzi do powierzchni wewnętrznych retorty.

Zastosowanie retorty metalowej, np. stalowej, także pozwala na zrealizowanie wynalazku, jednak wiąże się z problemem przywierania ziaren miedzi do powierzchni wewnętrznych retorty a nawet rozpuszczania się miedzi na tych powierzchniach oraz brakiem możliwości obserwacji proszku w retorcie podczas procesu.

Korzystnie masę gąbczasto-porowatą wytwarza się w retorcie przez fluidyzację mieszaniny proszków i nagrzewanie jej do temperatury powyżej 500°C, stosując atmosferę roboczą gazu obojętnego, a bezpośrednio po wytworzeniu się masy gąbczasto-porowatej podnosi się temperaturę do $\geq 750^\circ\text{C}$ i kontynuuje wygrzewanie najpierw przez co najmniej 0,1 godziny w atmosferze roboczej gazu redukującego zanieczyszczenia a następnie przez co najmniej 0,3 godziny w atmosferze roboczej zawierającej prekursor węgla.

Korzystnie stan sfluidyzowany do wytworzenia stałej masy gąbczasto-porowatej mieszaniny proszków wytwarza się za pomocą wibracji mechanicznych o amplitudzie od 0,01 do 5,0 mm i częstotliwości od 1 do 100 Hz i/lub za pomocą przepływu atmosfery roboczej.

Korzystnie jako proszek obojętny chemicznie stosuje się chemicznie obojętny materiał ceramiczny odporny na temperaturę $>750^{\circ}\text{C}$, zwłaszcza karborund, elektrokorund, tlenek cyrkonu, lub mieszaninę tych materiałów.

Korzystnie skład mieszaniny proszków zawiera się wagowo w zakresie od 10% proszku miedzi i 90% proszku obojętnego chemicznie, do 90% proszku miedzi albo stopu miedzi i 10% proszku obojętnego chemicznie.

Korzystnie jako gaz osłonowy stosuje się azot, argon lub inny gaz z grupy gazów szlachetnych, lub mieszaninę tych gazów.

Korzystnie jako prekursor węgla stosuje się metan, etan, propan, butan lub acetylen, lub mieszaninę tych związków.

Korzystnie udział objętościowy poszczególnych gazów w atmosferze roboczej zawiera się dla gazu osłonowego w zakresie od 50% do $<100\%$, dla wodoru jako gazu redukującego zanieczyszczenia od 0% do 50% i dla prekursora węgla od $>0\%$ do 5%.

Zastosowanie retorty kwarcowej ułatwia prowadzenie procesu pozwalając na obserwację zachowania proszku w retorcii i zapewniając nieprzywieranie proszku do powierzchni wewnętrznych retorty. Dzięki temu nieprzywieraniu można zwiększyć objętość retorty nawet o 100%, zwiększając tym samym wielkość wsadu surowca.

Użycie masy gąbczasto-porowatej praktycznie eliminuje problem wywiewania ziaren miedzi z gazem poprocesowym, jaki występuje w przypadku sfluidyzowanego proszku.

Przedmiot wynalazku uwidoczniono bliżej w poniższym przykładzie wykonania i na rysunku Fig. 1 przedstawiającym zestaw aparaturowy do wytwarzania grafenu sposobem według wynalazku oraz na ilustracji Fig. 2 przedstawiającej obraz siatki struktury wytworzonego grafenu na ziarnie proszku miedzi, otrzymany na mikroskopie typu TEM po usunięciu miedzi metodą trawienia.

P R Z Y K Ł A D

Retortę **1** o całkowitej objętości 170 cm^3 wypełnioną mieszaniną **2** proszku miedzi o ziarnistości $-105/+55\text{ }\mu\text{m}$ i proszku karborundu o ziarnistości $-150/+125\text{ }\mu\text{m}$ o zawartości wagowo 70% proszku miedzi i 30% karborundu o łącznej masie mieszaniny proszków 130 g zawieszono w piecu elektrycznym **3** typu węglanego na elementach sprężystych **5**. Atmosferę roboczą doprowadzano do dna retorty kolektorem **4**. Do kołnierza retorty **1** zamocowano wibrator **6** w postaci elektrycznego silnika wibracyjnego o mocy 0,2 kW. Atmosferę roboczą podczas nagrzewania mieszaniny proszków w stanie sfluidyzowanym od temperatury otoczenia do temperatury wytworzenia się z tej mieszaniny stałej masy gąbczasto-porowatej (praktycznie w 100%) oraz dalszego nagrzewania tej masy do temperatury 1000°C w łącznym czasie $\sim 0,5\text{ h}$, stanowił argon o natężeniu przepływu $80\text{ dm}^3/\text{h}$. Atmosferę roboczą wygrzewania i redukcji zanieczyszczeń stałej masy gąbczasto-porowatej w temperaturze 1000°C w czasie 1 h stanowiła mieszanina argonu i wodoru o natężeniu przepływu $\text{Ar} = 80\text{ dm}^3/\text{h}$ i $\text{H}_2 = 40\text{ dm}^3/\text{h}$ przy nadciśnieniu w retorcii 2 kPa, atmosferę roboczą nasycania węglem w temperaturze 1000°C w czasie 1 h stanowiła mieszanina argonu i propanu o natężeniu przepływu $\text{Ar} = 80\text{ dm}^3/\text{h}$ i $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,3\text{ dm}^3/\text{h}$ przy nadciśnieniu w retorcii 2 kPa, atmosferę roboczą studzenia stałej masy gąbczasto-porowatej z temperatury 1000°C do temperatury 50°C w czasie 2 h stanowił argon o natężeniu przepływu $80\text{ dm}^3/\text{h}$. W czasie całego cyklu silnik wibracyjny generował drgania o częstotliwości 25 Hz i amplitudzie $\sim 0,5\text{ mm}$. Gazy poprocesowe odprowadzano przez kolektor **7** z separatorem do atmosfery. Po wyjęciu z retorty stałej masy gąbczasto-porowatej w kształcie walca, rozdrobniono tą masę w młynku miedzianym do wielkości ziaren $<200\text{ }\mu\text{m}$ i oddzielono od ziaren miedzi ziarna karborundu w separatorze powietrznym.

Ziarna miedzi poddano trawieniu usuwając z nich miedź, a pozostałe po trawieniu tzw. płatki grafenu sfotografowano na mikroskopie elektronowym typu TEM. Obraz z mikroskopu jest pokazany na rysunku Fig. 2. Na obrazie widoczna jest siatka grafenu w charakterystycznym kształcie plastra miodu, co potwierdza uzyskanie dobrej jakości grafenu na powierzchni obrabianych ziaren miedzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania struktur węglowych zawierających grafen na proszkach miedzi, z wykorzystaniem obróbki cieplno-chemicznej wibrofluidalnej mieszaniny proszku miedzi albo proszku stopu zawierającego >80% Cu w aktywnej chemicznie gazowej atmosferze roboczej zawierającej osłonowy gaz obojętny i/lub gaz redukujący zanieczyszczenia oraz gaz będący prekursorem węgla, w zakresie ciśnień 20 mbar – 2 bar, wg patentu PL 225 890 B1, **znamienny tym**, że wygrzewaniu poddaje się stałą masę gąbczasto-porowatą zawierającą punktowo sklejone ze sobą ziarna proszku miedzi albo proszku stopu zawierającego >80% Cu i o rozmiarze ziaren przed sklejeniem od 1 nm do 1 mm oraz ziarna proszku obojętnego chemicznie o rozmiarze ziaren od 10 nm do 0,5 mm, przy czym wygrzewanie prowadzi się w szczelnej retorcie w temperaturze wyższej lub równej 750°C, zaś masę gąbczasto-porowatą po wspomnianym wygrzewaniu i ostudzeniu rozdrabnia się mechanicznie do postaci proszku, z którego oddziela się ziarna proszku obojętnego chemicznie od ziaren miedzi pokrytych grafenem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szczelną retortę stanowi cylinder z dnem wykonany ze szkła kwarcowego, zamknięty od góry zaciskiem gazoszczelnym, z kolektorem doprowadzania i odprowadzania atmosfery roboczej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę gąbczasto-porowatą wytwarza się nagrzewając mieszaninę proszków do temperatury powyżej 500°C w atmosferze roboczej gazu obojętnego.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę gąbczasto-porowatą wytwarza się w retorcie przez fluidyzację mieszaniny proszków i nagrzewanie jej do temperatury powyżej 500°C, stosując atmosferę roboczą gazu obojętnego, a bezpośrednio po wytworzeniu się masy gąbczasto-porowatej podnosi się temperaturę do $\geq 750^{\circ}\text{C}$ i kontynuuje wygrzewanie najpierw przez co najmniej 0,1 godziny w atmosferze roboczej gazu redukującego zanieczyszczenia a następnie przez co najmniej 0,3 godziny w atmosferze roboczej zawierającej prekursor węgla.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stan sfluidyzowany mieszaniny proszków do wytworzenia stałej masy gąbczasto-porowatej wytwarza się za pomocą wibracji mechanicznych o amplitudzie od 0,01 do 5,0 mm i częstotliwości od 1 do 100 Hz i/lub za pomocą przepływu atmosfery roboczej.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako proszek obojętny chemicznie stosuje się chemicznie obojętny materiał ceramiczny odporny na temperaturę $>750^{\circ}\text{C}$, zwłaszcza karborund, elektrokorund, tlenek cyrkonu, lub mieszaninę tych materiałów.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że skład mieszaniny proszków zawiera się wagowo w zakresie od 10% proszku miedzi albo proszku stopu miedzi i 90% proszku obojętnego chemicznie, do 90% proszku miedzi albo proszku stopu miedzi i 10% proszku obojętnego chemicznie.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz osłonowy stosuje się azot, argon lub inny gaz z grupy gazów szlachetnych, lub mieszaninę tych gazów.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor węgla stosuje się metan, etan, propan, butan, acetylen, lub mieszaninę tych związków.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz redukujący zanieczyszczenia stosuje się wodór lub mieszaninę wodoru z argonem.
11. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że udział objętościowy poszczególnych gazów w atmosferze roboczej zawiera się dla gazu osłonowego w zakresie od 50% do <100%, dla wodoru jako gazu redukującego zanieczyszczenia od 0% do 50% i dla prekursora węgla od >0% do 5%.

Rysunki

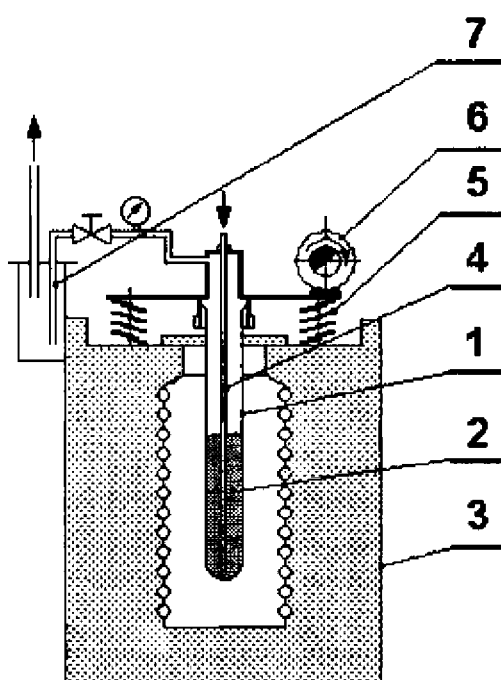


Fig. 1

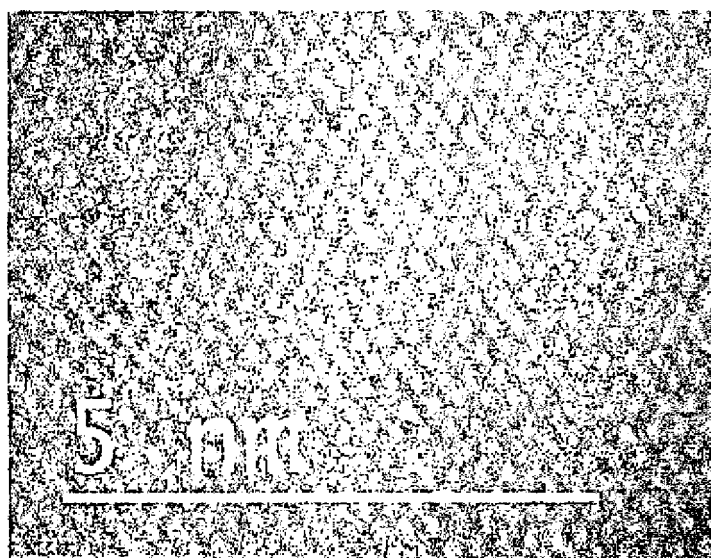


Fig. 2

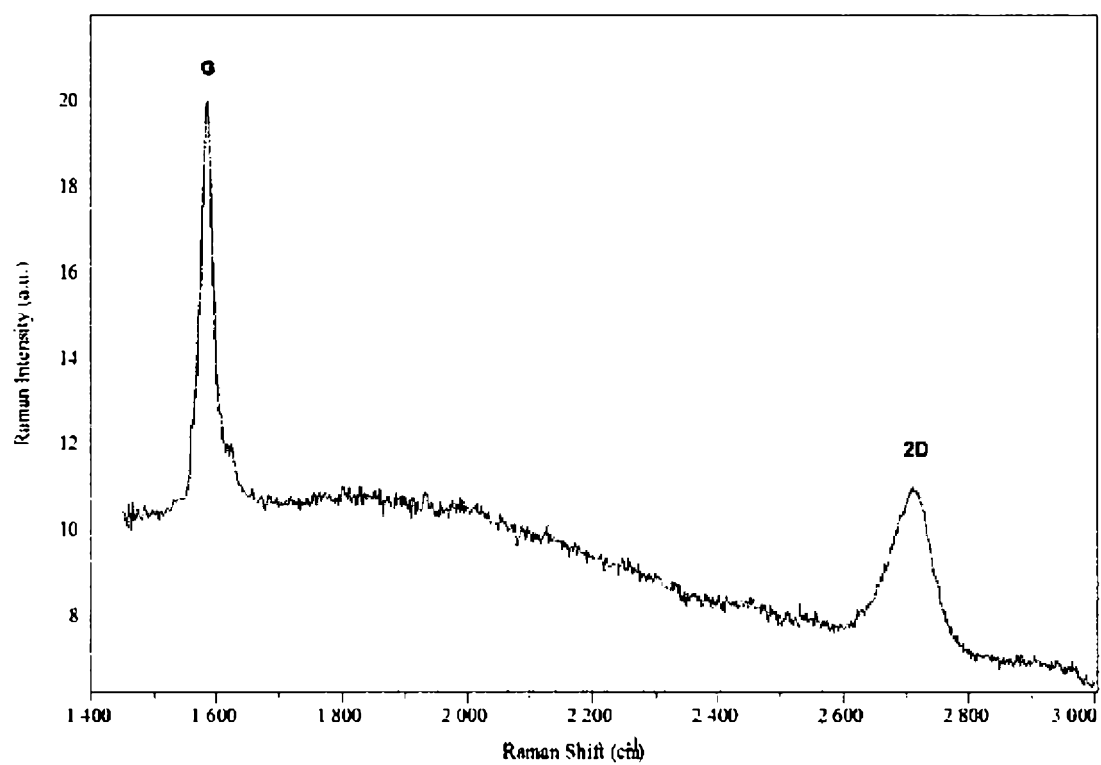


Fig. 3