



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00662

(22) Data de depozit: 21/09/2016

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. 3/2018

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ATHANASIOS TILIAKOS,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 122, BL. OD2,
SC. D, ET. 7, AP. 199, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BALAN ADRIANA ELENA,
STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,
ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;
• CUCU ANA, STR. VICTORIEI, BL. 2, SC.
A, ET. 1, AP. 6, VICTORIA, BV, RO;
• STAMATIN IOAN, STR. LACUL PLOPULUI
NR. 2, BL. P65, AP. 13, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME 2D NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE GRAFENE,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

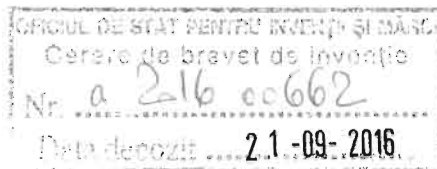
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un film bidimensional nanostructurat, pe bază de grafene, și la procedeul de obținere a acestuia. Filmul conform invenției prezintă straturi cu suprafețe compuse din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de 1 μm, cât și din rețele de dimensiuni mai mici, cu o conductivitate electrică de 0,003...0,016 S/cm, stabilitate termică de 900...1000°C, hidrofobitate cu o valoare a unghiului de contact static cuprins între 21° și 151°. Procedeul de obținere a filmului conform invenției constă în aplicarea unei metode de piroliză laser a poliimidei, cu monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare, care conduce la obținerea

a cinci tipuri de produse, piroliza laser fiind efectuată în pași intermitenți și superpozabili, creând fie zone grafitizate superficial prin difuzie termică, fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce mai mare de fluență laser, la o putere a laserului cuprinsă în intervalul 4,8...6 W, cu o rată de scanare de 20...450 mm/s, un interval al pașilor de 10...120 μm, cu fluențe de bază cuprinse în intervalul 0,27...4,8 J/mm² și cu fluențe maxime, atinse, de 0,59...9,60 J/mm².

Revendicări: 3
Figuri: 4





FILME 2D NANOSTRUCTURATE PE BAZA DE GRAFENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la obținerea unui nou produs de tip filme 2D nanostructurate pe bază de grafene și la procedeul de obținere a acestora. Produsul prezintă, proprietăți de hidrofobicitate, conductivitate electrică, rezistență la temperatură înaltă, semnificativ îmbunătățite față de produsele existente. Aceste proprietăți sunt superioare materialelor utilizate în prezent în domeniul supercapacitorilor, senzorilor și cât și în emisia câmpurilor electromagnetice.

Literatura de specialitate menționează importanța filmelor de carbon pe bază de grafene datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile cum ar fi conductivitate electrică, proprietățile optice și rezistență la temperatură înaltă.

Filmele de carbon pe bază de grafene reprezintă o rețea de canale cu grafene aliniate vertical, care derivă din filmele de poliimidă Kapton, supuse pirolizei laser, prin variația valorii corespunzătoare puterii laser și ratei de scanare precum și prin selectarea pașilor de operare alții față de diametrul punctului laser, această metodă creând fie zone grafitizate superficiale prin difuzie termică fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce mai mare de fluență laser.

Este cunoscut procedeul de obținere a filmelor de carbon pe bază de grafene prin metoda de piroliză laser a poliimidei, prin monitorizarea exclusivă a doi parametri și anume: puterea și rata de scanare a laserului, precum și prin modul standard de poziționare al laserului, realizată în pași succesivi, uniformi.

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: produsele au o aplicabilitate limitată fiind utilizate doar pentru supercapacitori iar procedeele un domeniu limitat de operare al laserului ceea ce conduce la obținerea unui singur tip de produs. Un alt dezavantaj îl reprezintă metoda de piroliză laser realizată prin conturare slabă fără șablonare prestabilită realizată în pași succesivi, uniformi.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin 5 tipuri de filme 2D nanostructurate pe bază de grafene cu caracteristici morfologice și fizico-chimice diferite având aplicabilitate extinsă, acestea fiind utilizate atât pentru obținerea supercapacitorilor, senzorilor cât și în emisia câmpurilor electromagnetice.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că se obțin 5 tipuri de produse prin extinderea domeniului de operare al procesului de piroliză laser și prin monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește o metodă de piroliză laser prin realizarea unei șablonări originale prin selectarea pașilor de operare, alții față de diametrul punctului laser, acesta creând fie zone grafitizate superficiale prin difuzie termică fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce mai mare de fluență laser. Șablonarea prin piroliză laser s-a realizat la puterea laser cuprinsă între 4.8...6W, cu o rată de scanare de 20...450 mm·s⁻¹, un interval al pașilor de 10...120 μm cu fluențe de bază cuprinse între 0.27...4.80 J·mm⁻² și cu fluențe maxime atinse de 0.59...9.60 J·mm⁻².

Avantajele produselor conform invenției constau în aceea că prezintă conductivitate electrică, rezistență la temperatură înaltă și hidrofobicitate controlată și ridicată, comparativ cu produsele

existente și structuri 2D morfice organizate din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de 1 μm cât și de rețele de dimensiuni mai mici.

Avantajele procedurii de obținere a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene conform invenției constau în aceea că se obțin 5 tipuri de produse, printr-o metodă de piroliză laser a poliimidei, realizată prin monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare cât și prin pași de piroliză specifici cum ar fi piroliza intermitentă și piroliza cu pași superpozabili.

Rezultatele investigației fizico-chimice a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene (grupuri morfice de filme 2D nanostructurate) realizate în urma elaborării procedurii de piroliză laser au condus la obținerea a cinci grupuri morfice de filme 2D nanostructurate distincte. Grupurile morfice cu un număr mare de muchi pe suprafață filmelor pot furniza materiale potrivite pentru aplicații în procesele de emisie de electroni în câmp electric, pe când cele super hidrofobe și super hidrophile pot fi utilizate în acoperiri personalizate și în obținerea de micro electrozi pentru senzori adaptați la aplicații specifice.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Metoda de piroliză laser IR

Mod de lucru:

Poliimida a fost supusă procesului de piroliză laser, prin varierea celor trei parametri principali: putere laser, rată de scanare și intervalul pașilor de operare, fiind obținute cele cinci grupuri morfice cu caracteristici distincte:

Grup morfic (A) obținut prin piroliză laser la putere laser de 4.5-4.8 W, rată de scanare cuprinsă între 20-30 mm·s⁻¹ și un interval al pașilor de operare cuprins între 25-50 μm, prezintă o configurație luminoasă - neregulată fără structuri emergente;

Grup morfic (B) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5.6-6.2 W, rată de scanare cuprinsă între 250-450 mm·s⁻¹ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 80-120 μm prezintă o configurație de modele coerente de benzi ordonate, romboidale dispuse echidistant;

Grup morfic (C) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5-5.2 W, rată de scanare cuprinsă între 50-150 mm·s⁻¹ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 80-120 μm prezintă o configurație sub forma de rețele dendritice cvasi paralele orientate perpendicular pe planul filmului de poliimida, interdecorate cu nanocarboni sticlosi de planuri înălțate;

Grup morfic (D) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5-5.2 W, rată de scanare cuprinsă între 60-170 mm·s⁻¹ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 100-120 μm prezintă o configurație filamentară de mărimi variabile orientate în planul filmului de poliimida distribuția filamentelor fiind orientată aleatoriu;

Grup morfic (E) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5-5.2 W, rată de scanare cuprinsă între 130-380 mm·s⁻¹ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 30-50 μm prezintă o configurație amorfă fără elemente structurale morfice bine definite.

Prin spectroscopie UV-Vis au fost puse în evidență benzi caracteristice la lungimea de undă la 232nm specifice grupurilor morfice regulate, cu o deplasare hipsocromă UV-C spre lungimea de undă de 216 nm corelată cu scăderea valorii absorbantei și a gradului de ordonare a structurilor morfice.

Prin spectroscopie Raman s-au evidențiat semnale specifice pentru grupurile morfice de filme 2D nanostructurate pe baza de grafene: banda G localizată la 1580 cm^{-1} , banda 2D localizată la 2700 cm^{-1} și banda D localizată la 1350 cm^{-1} .

Raporturile dintre picurile spectrelor Raman extrapolate evidențiază efecte nonlineare o dată cu trecerea peste pragul puterii de 4.8 W și se intensifică la 5.6 W . Efectele nonlineare obținute la 5.6 W și intervale de pași scazuți pot fi corelate cu producerea de nanotuburi de carbon prin piroliză repetată a filmelor de poliimidă.

Conductivitatea electrică măsurată pe cele cinci grupuri morfice de filme 2D nanostructurate pe bază de grafene, ajunge la valori cuprinse între $0.011 \dots 0.014 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (A), $0.003 \dots 0.005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (B), $0.008 \dots 0.010 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (C), $0.003 \dots 0.006 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (D), $0.009 \dots 0.016 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (E).

Analizele termogravimetrice ale produselor realizate au fost executate atât în aer cât și în atmosferă de argon, pentru a investiga stabilitatea termică și procesele de oxidare apărute la temperaturi înalte, simulând astfel condițiile apărute în timpul printrării laser (Figura 1A, 1B). Stabilitatea termică a filmelor 2D nanostructurate pe baza de grafene determinată prin analiza termo-gravimetrică se situează în domeniul de valori de $900 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Investigările de hidrofobicitate/hidrofilicitate au fost realizate prin măsurători ale tensiunii superficiale, determinând unghiul de contact static θ corespunzătoare tehnicii Sessile (Figura 2A-2E). Suprafețele grupului morfic A sunt hidrofobe, cu un unghi de contact cuprins între 89° și 96° . Grupul morfic B, a prezentat cel mai mare unghi de contact, apropiindu-se de pragul unghiului de contact static cuprins între $144^\circ \dots 149^\circ$ și prezentând efectul lotus cu un unghi de contact de 151° . Grupul morfic C, prezintă o structură intensă, cu un unghi de contact de 143° . Grupul morfic D este superhidrofilic având un unghi de contact de 0° , datorita organizării într-o rețea carbonică filamentară. La saturatia filmului 2D nanostructurat, unghiul maxim de contact este de 21° . Grupul morfic E, prezintă o suprafață amorfă, este hidrofob, având un unghi de contact de 144° .

Din investigările de microscopie SEM se observă că filmele 2D nanostructurate pe baza de grafene sunt alcătuite din structuri de rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de $1 \mu\text{m}$ (Figura 3A și 3B), cât și de rețele de dimensiuni mai mici. Canalele sunt formate din straturi grafenice crescute perpendicular pe suprafața substratului. Acest aspect este analizat prin secțiuni transversală a filmelor 2D nanostructurate pe baza de grafene (Figura 3C). La nivele de fluență crescute canalele se restrâng și expadează straturile grafenice în structuri macroporoase (Figura 4A, 4B).

REVENDICĂRI

1. Produsele filme 2D nanostructurate pe baza de grafene, **caracterizate prin aceea că** prezintă straturi cu suprafațe compuse din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de $1\mu\text{m}$ cât și de rețele de dimensiuni mai mici, cu o conductivitate electrică de $0.003\text{...}0.016\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, stabilitate termică de $900\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, hidrofobicitate cu o valoare a unghiului de contact static cuprins între 21° și 151°
2. Produsele, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, prezintă un număr de 5 tipuri morfice de filme 2D nanostructurate pe baza de grafene cu straturile de suprafață compuse din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de $1\mu\text{m}$ cât și de rețele de dimensiuni mai mici.
3. Procedeu de obținere filme 2D nanostructurate pe baza de grafene, **caracterizat prin aceea că**, se aplica metoda de piroliză laser a poliimidei prin monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare, care conduce la obținerea a 5 tipuri de produse, piroliza laser fiind realizată în pași intermitenți și superpozabili prin realizarea unei șablonări originale de selectare a pașilor de operare, alta față de diametrul punctului laser, creând fie zone grafitizate superficial prin difuzie termică fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce mai mare de fluență laser la puterea laserului cuprinsă între $4.8\text{...}6\text{W}$, cu o rată de scanare de $20\text{...}450\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, un interval al pașilor de $10\text{...}120\text{ }\mu\text{m}$ cu fluențe de bază cuprinse între $0.27\text{...}4.80\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ și cu fluențe maxime atinse de $0.59\text{...}9.60\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$.

DESENE EXPLICATIVE

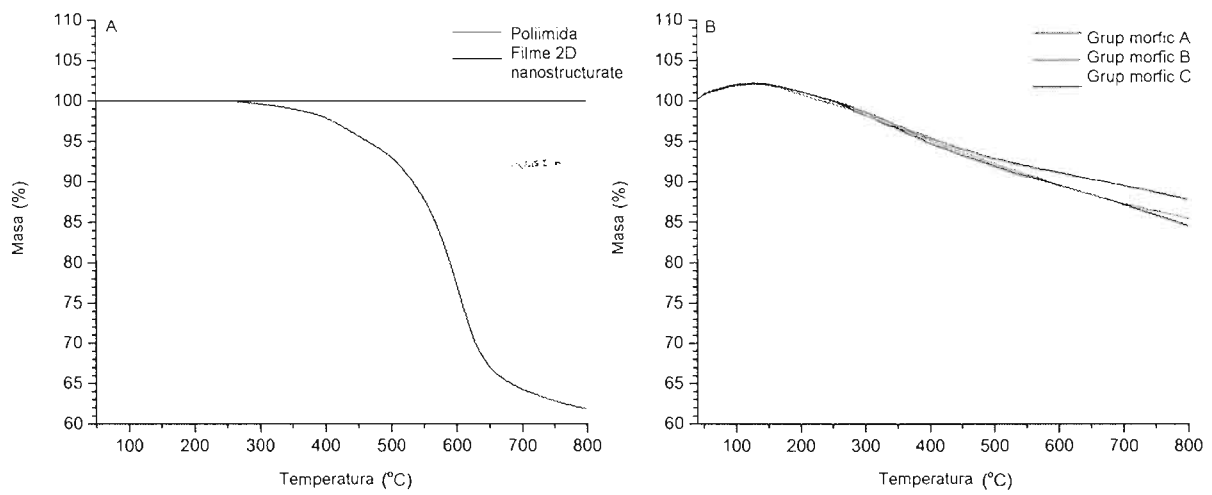


Figura 1A, 1B Analiza termogravimetrică

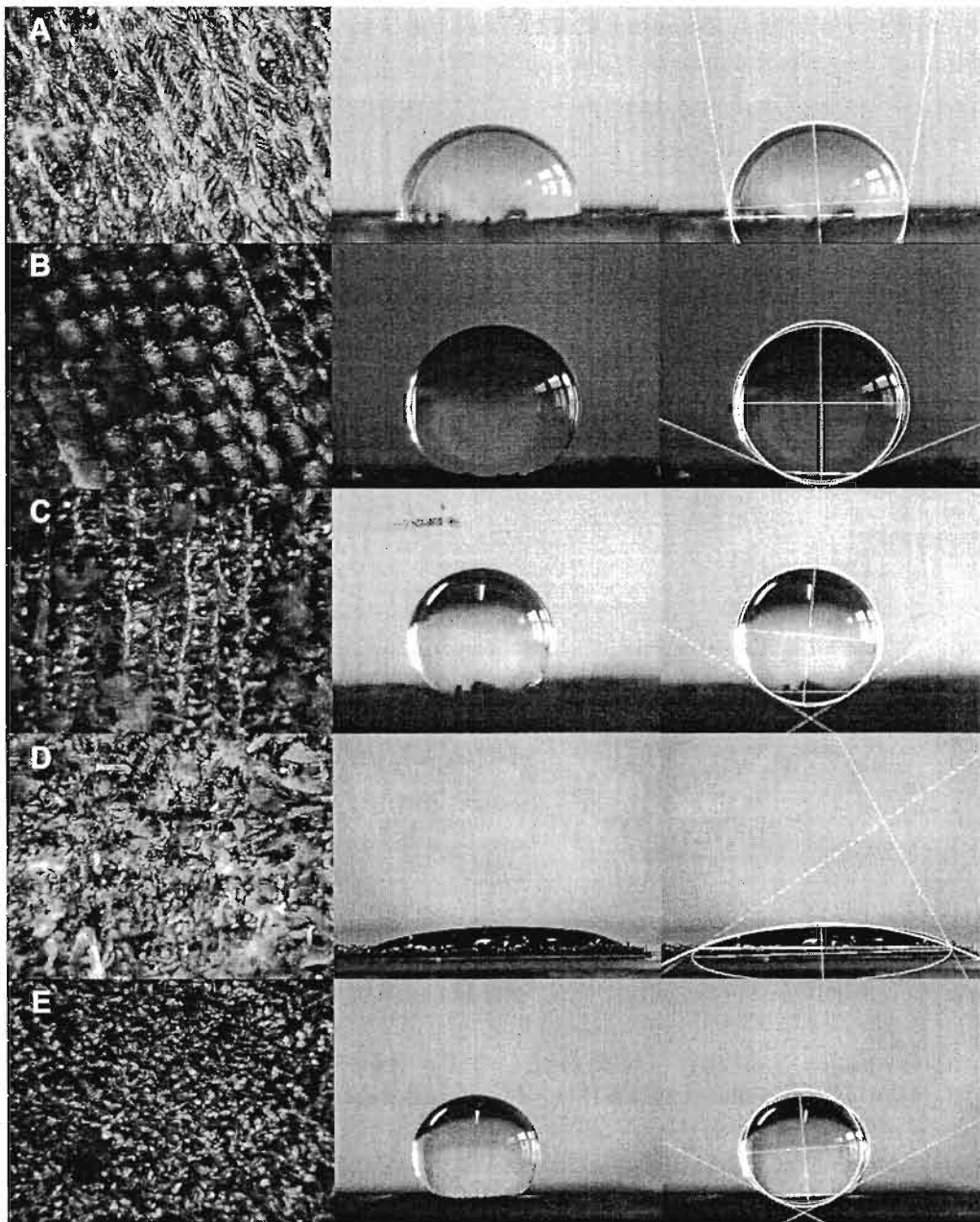


Figura 2A-2E. Investigările de hidrofobicitate/hidrofilicitate

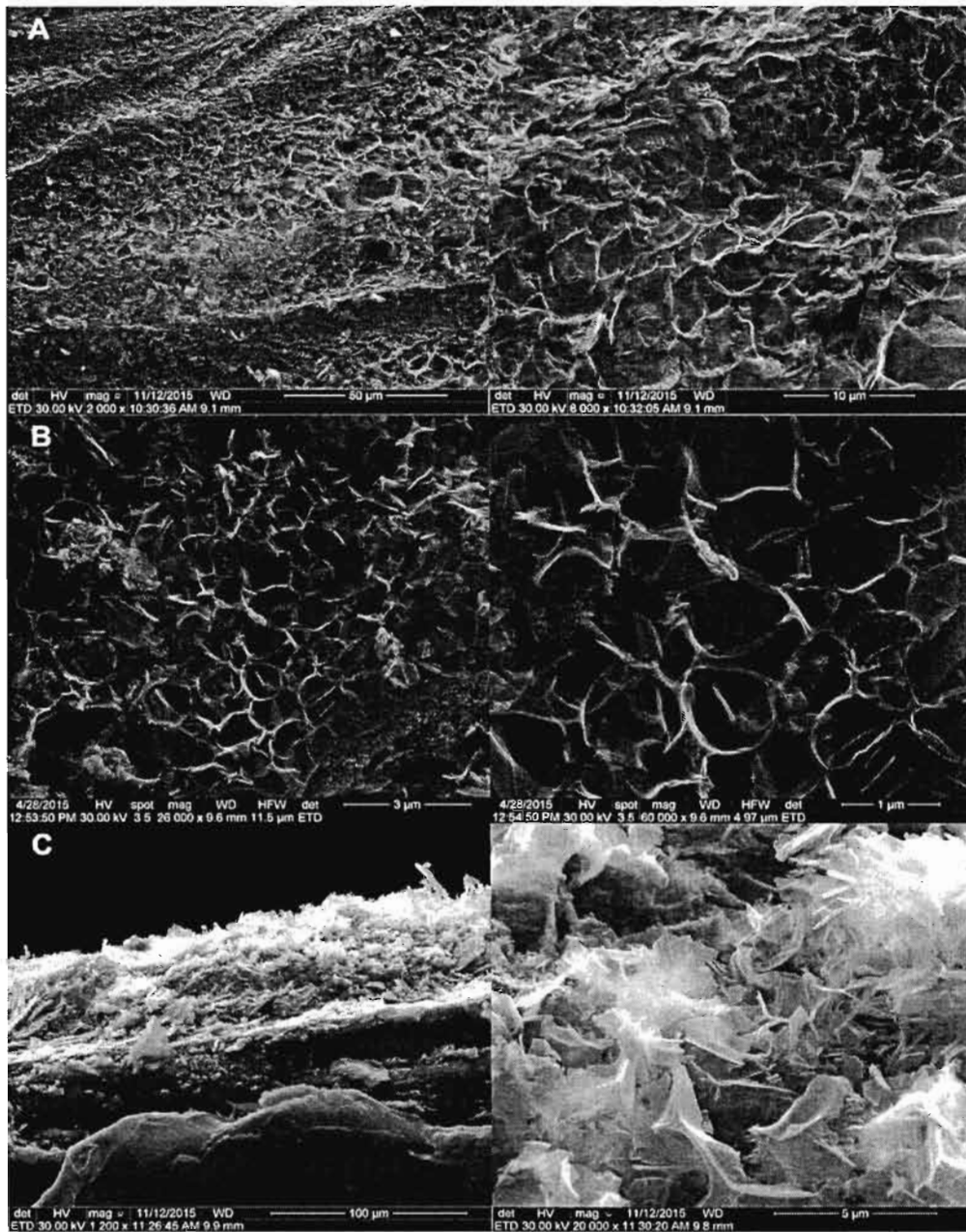


Figura 3A, 3B, 3C microscopie SEM

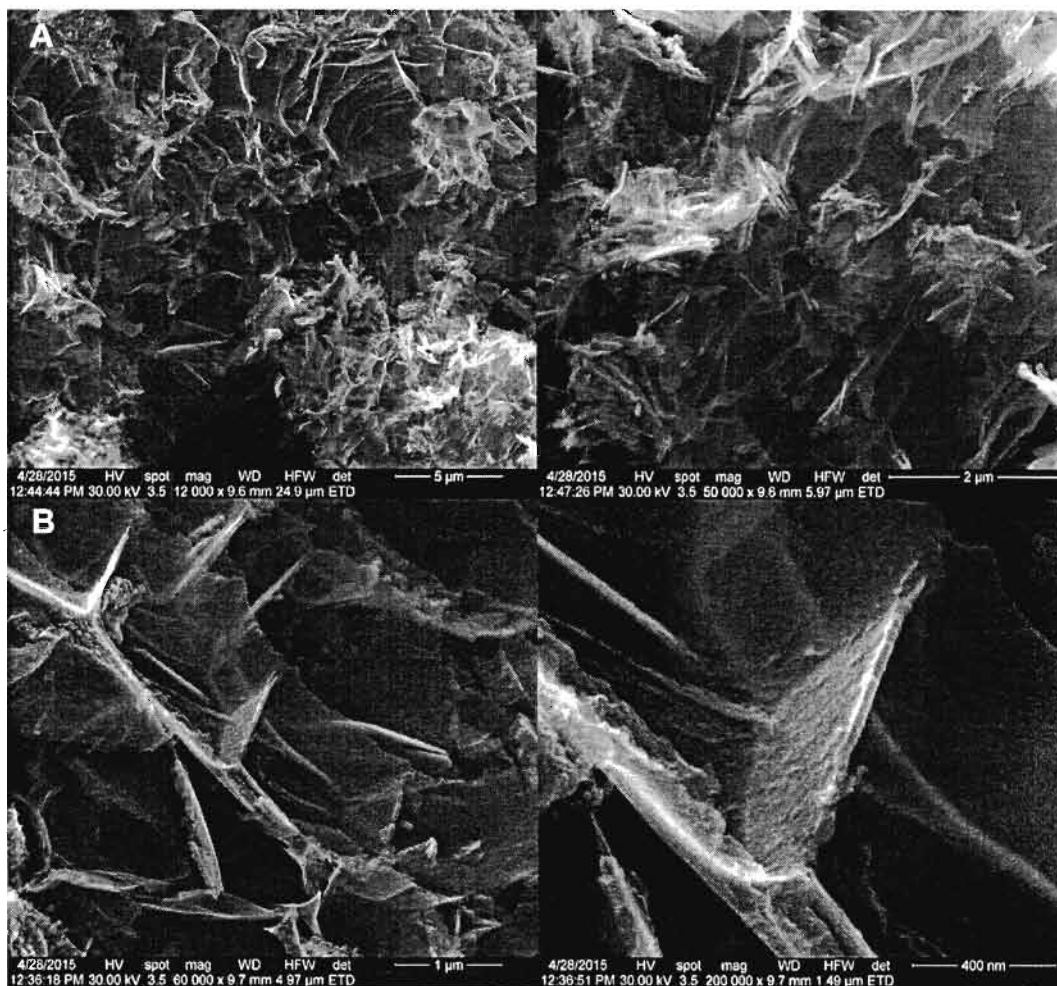


Figura 4A, 4B microscopie SEM