



Organizator:  
Politechnika Warszawska  
Instytut Techniki Wytwarzania

Przewodniczący:  
Lucjan Dąbrowski  
ld@meil.pw.edu.pl  
http://snoe.meil.pw.edu.pl

Szkoła Naukowa Obróbek Erozyjnych

**SNOE**

Artykuły naukowe z 2015 r.

Patronat naukowy: SEKCJA PODSTAW TECHNOLOGII KOMITETU BUDOWY MASZYN POLSKIEJ AKADEMII NAUK

## Grafen – kierunki rozwoju, zastosowanie

### Graphene - directions of development, application

RAFAŁ ŚWIERCZ\*

DOI: 10.17814/mechanik.2015.12.541

Rozwój technologii związany jest z wytwarzaniem nowych materiałów o unikalnych właściwościach. Jednym z najbardziej znanych nowych materiałów, nad którego rozwojem i implementacją pracują ośrodki naukowe i koncerny przemysłowe na całym świecie jest grafen. W artykule przedstawiono kierunki rozwoju w wytwarzaniu grafenu i jego potencjalne zastosowanie.

**SŁOWA KLUCZOWE:** grafen, technologia wytwarzania, zastosowanie

*The development of technologies is related with the preparation of new materials with unique properties. One of the most prominent new materials is graphene. This article shows the trends in the production of graphene and its potential application in industry.*

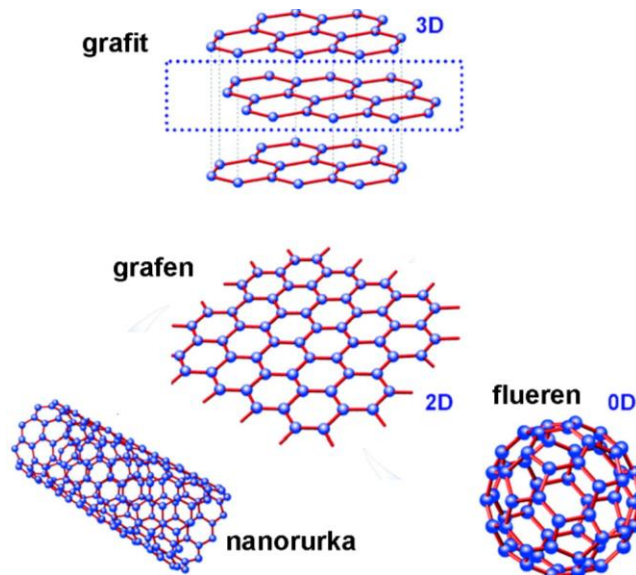
**KEYWORDS:** graphene, production technology, application

#### Wstęp

Rozwój technologii związany jest z wytwarzaniem nowych materiałów o unikalnych właściwościach. Jednym z najbardziej znanych nowych materiałów, nad którego rozwojem i implementacją pracują ośrodki naukowe i koncerny przemysłowe jest grafen. O zainteresowaniu badaczy nowym materiałem może świadczyć liczba publikowanych na ten temat prac, która w ostatnich 10 latach sięgnęła wartość powyżej 550 000 (liczba prac zawierających słowo graphene według google scholar).

Grafen jest jedną z alotropowych odmian węgla, podobnie jak diament i grafit. Posiada dwuwymiarową strukturę o grubości jednego atomu węgla. Badania struktur utworzonych z pojedynczych atomów węgla wyodrębniają występowanie fluorenu oraz nanorurek. Fluoreny tworzą pustą

w środku zamkniętą bryłę natomiast nanorurki przyjmują postać pustych w środku walcy. Wielu naukowców określa grafen jako „matkę” wszystkich materiałów grafitowo-węglowych (rys. 1) (np. nanorurki – zwinięty w rulon grafen, grafit arkusze grafenu związane ze sobą siłami Van der Waalsa) [7].



Rys. 1. Alotropowe odmiany węgla i ich struktury [6]

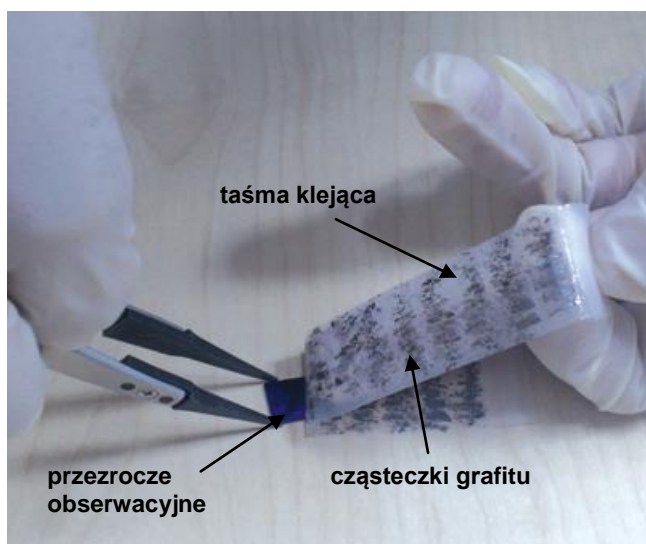
Występowanie grafenu, jako struktury złożonej z pojedynczych atomów węgla zostało opisane 1962 roku przez Boehma [3]. Podczas badań nad cząsteczkami grafitu w wyniku dyfrakcji promieniami X zaobserwował występowanie grafenu. Badaczowi nie udało się jednak przeprowadzić badań wskazujących jego właściwości, przyjęto zatem, iż grafen nie może występować jako oddzielna struktura. Kolejni naukowcy dowodzili również, iż dwuwymiarowa struktura byłaby niestabilna termodynamicznie w związku, z czym nie może istnieć [11].

\* dr inż. Rafał Świercz (rsw@meil.pw.edu.pl)

Badania prowadzone przez Andre Geima i Konstantina Nowoselova 2004 na uniwersytecie w Manchesterze potwierdziły występowanie grafitu, jako oddzielnej struktury. W wyniku przeprowadzenia stosunkowo prostego eksperymentu naklejając taśmę samoprzylepną na grafit a następnie odrywając ją, obserwowano pod mikroskopem otrzymaną strukturę. Jeżeli grubość „przyklepionych” cząsteczek do taśmy była zbyt duża, ponownie przyklejano nową taśmę do wyodrębnionych cząsteczek grafitu. Cały proces powtarzano kilkakrotnie, aż do wyizolowania struktury grafenu (rys. 2). Uzyskany grafen okazał się nie tylko ciągłą strukturą ale również posiadał wysoką jasność siatki krystalicznej [7].

Należy zwrócić uwagę, iż definicja grafenu obejmuje nie tylko pojedynczą strukturę jednoatomową a w wielu publikacjach przyjmuje się, że grafen może posiadać do 10 warstw atomów węgla, powyżej tej wartości badany materiał uznawany jest jako grafit.

W 2010 roku za odkrycie grafenu Andre Geim oraz Konstantin Novoselov uhonorowani zostali nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki.



Rys. 2. Metoda uzyskania grafenu - „Scotch tape”[18]

Grafen charakteryzuje się wysoką wytrzymałością (jest 200 razy bardziej wytrzymały niż stal przy tej samej grubości) i elastycznością. Przeprowadzone badania doświadczalne wykazują, iż można go rozciągnąć o 20% (moduł Younga 1 TPa) [12].

Grafen przewodzi ciepło i prąd lepiej niż miedź i srebro (przewodność cieplna grafenu wynosi od 4840 do 5300 W/mK, przykładowo dla porównania przewodność cieplna srebra wynosi - 429 W/mK, a miedzi 390 W/mK), a elektrony transferuje dwukrotnie szybciej niż krzem [2]. Grafen ma również zdolność utrzymania stałej wysokiej gęstości prądu (milion razy większej niż miedź) [16].

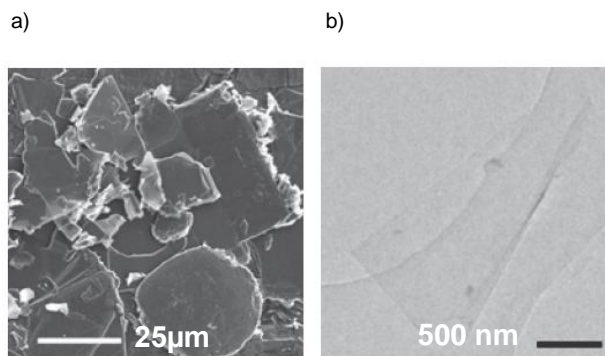
Istotną z punktu widzenia aplikacyjnego właściwością grafenu jest również jego przejrzystość optyczna na poziomie 97,7 % [4].

### Metody wytwarzania grafenu

Niezwykłe właściwości grafenu i szerokie możliwości jego potencjonalnego zastosowania wymuszają opracowanie przemysłowej technologii jego wytwarzania. Dotychczasowa metodologia („Scotch tape” – odrywania grafenu przy użyciu

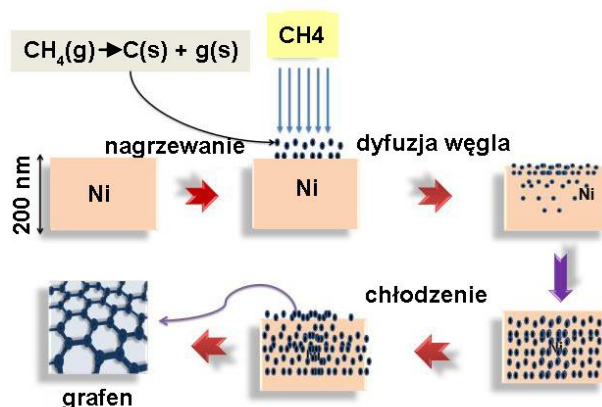
taśmy klejącej”) opisana przez Gemiego i Novoselova nie może być wykorzystana w rozwiązaniach przemysłowych.

Obecnie opracowane są tysiące różnych metod otrzymywania grafenu w różnych wymiarach, geometrii i jakości. Podstawowy podział grafenu związany jest, zatem z technologią jego wytwarzania i potencjalnymi aplikacjami np. grafen i grafen płatkowy (rys. 3) stosowany w materiałach kompozytowych, farbach przewodzących, płaski grafen do urządzeń o mniejszej wydajności (mogący zawierać defekty strukturalne), płaski grafen dla urządzeń elektrycznych o wysokiej wydajności (wysokiej jakości grafen, pozbawiony wad strukturalnych) [6, 8, 17, 18, 19, 20, 21, 23].



Rys. 3. Fotografia z mikroskopu elektronowego: struktura: a) grafitu, b) grafenu płatkowego [9]

Jedną z technik wytwarzania grafenu jest metoda CVD (ang. Chemical Vapor Deposition,) polegająca na chemicznym osadzaniu warstw grafenu na metalach przejściowych (np. miedzi, niklu). W metodzie tej atomy węgla zawarte w gazie (np. metanie) umieszczane są wraz z podłożem, na którym będzie osadzona cienka warstwa grafenu, w komorze reakcyjnej. W wyniku oddziaływania wysokiej temperatury ( $\geq 1000$  °C), następuje reakcja chemiczna dekompozycji metanu i dyfuzja do wnętrza materiału podłoża (np. niklu) atomów węgla. Po nasyceniu atomami węgla materiału podłoża następuje proces chłodzenia. Atomy rozpuszczone w metalu w wysokiej temperaturze wytrącają się i segregują na powierzchni metalu, tworząc kilka warstw grafenu (rys. 4). Jest to proces trudny do kontroli [1, 17].



Rys. 4. Schemat chemicznego osadzania grafenu [1]

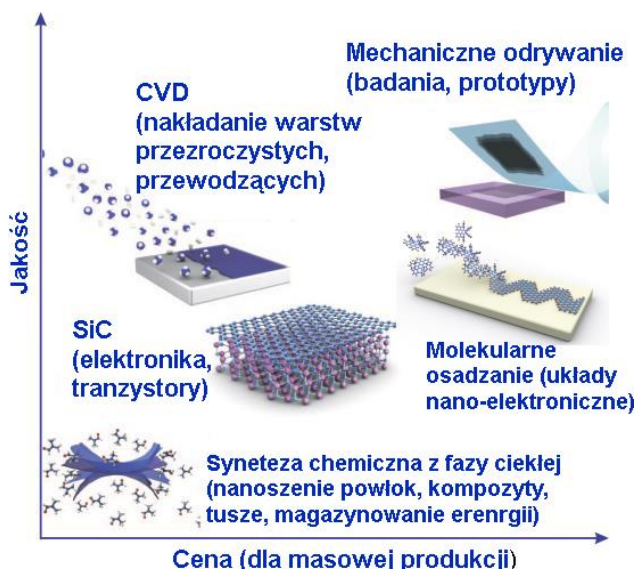
Kolejną powszechnie stosowaną metodą wytwarzania grafenu jest sublimacja grafenu z płytek krzemu SiC. W wyniku podgrzania wafla krzemowego powyżej temperatury 1600 C, następuje proces sublimacji krzemu a na powierzchni pozostaje warstwa węgla (proces odbywa się w próżni). Odpowiednio dobrane parametry procesu pozwala

lają na kontrolowanie ilości powstałych warstw grafenu. Proces ten pozwala na uzyskanie setek mikrometrów wysokiej klasy grafenu [22].

Istotne osiągnięcia w wytwarzaniu grafenu mają Polskie ośrodki naukowe. Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych opatentował metodę epitaksji (osadzania) grafenu z fazy gazowej na płytkach SiC. Opracowana metoda zakłada modyfikację ośrodka, w którym następuje proces powstawania grafenu. Po podgrzaniu płytki krzemowej w celu spowolnienia sublimacji krzemu zlikwidowano próżnię wprowadzając argon, którego cząsteczki zderzają się z atomami krzemu spowalniając je. Po wprowadzeniu dodatkowego gazu w postaci propanu, który jest źródłem osadzonych atomów węgla i odpowiedniej kontroli procesu możliwe jest uzyskanie wysokiej, jakości sieci heksagonalnej grafenu. W laboratoriach Politechniki Warszawskiej prowadzone są szeroko zakrojone prace nad metodą wytwarzania grafenu płatkowego między innymi poprzez pozyskiwanie grafenu w wyniku rozwarstwiania grafitu w fazie ciekłej LPE (ang. Liquid - Phase Exfoliation). Metoda ta oparta jest na redukcji tlenku grafitu poprzez reakcje chemiczne zachodzące w roztworze wodnym. Grafit pod wpływem działania np. roztworu hydrazyny ulega utlenieniu a następnie powstały tlenek grafitu poddawany jest obróbce mechanicznej, np. ultradźwiękowej w wyniku, czego uzyskiwane są płaszczyzny grafenu. Proces wytwarzania grafenu z syntezy chemicznej z fazy ciekłej pozwala na uzyskiwanie znacznych ilości proszku grafenowego, który może być domieszkowany do różnych materiałów stanowiąc tym samym kompozyty o różnych właściwościach (np. kompozyty grafenu z tworzywami sztucznymi – uzyskanie przewodności elektrycznej zwiększenie ich wytrzymałości).

### Zastosowanie grafenu

W zależności od metody wytwarzania grafenu, można określić jego potencjalne zastosowanie aplikacyjne, które nieodłącznie związane jest z ceną i jakością otrzymanego produktu rys. 5.



Rys. 5. Klasyfikacja metod wytwarzania grafenu [17]

Dotychczasowe badania wykazują możliwości implantacji grafenu w elektronice. Jednym z zastosowań mogą być przewodzące przezroczyste warstwy do produkcji cienkich elastycznych ekranów, wyświetlaczy LED i OLED, elektronicznego papieru. Wymagania stawiane stosowanym w budowie wyżej wymienionych urządzeń materiałom prze-

wodzącym (przezroczystość > 90%, niska oporność elektryczna) są spełniane przy jednoczesnym zwiększeniu właściwości mechanicznych wytwarzanych elementów. W niedalekiej przyszłości mogą pojawić się np. telefony zaimplementowane w elektroniczny papier, które będzie można zwijać w rulon.

Wysoka przewodność elektryczna grafenu wykazuje potencjalne zastosowanie w budowie tranzystorów. Prowadzone badania wykazują możliwość budowy tranzystorów, które pracują z częstotliwościami na poziomie 300 GHz, z potencjalnym wzrostem częstotliwości do 1 THz [13, 14]. Tranzystory zbudowane na bazie grafenu będą charakteryzowały się znacznie mniejszym zapotrzebowaniem na energię jak również w mniejszym stopniu generowały będą ciepło.

Kolejnym przykładem zastosowania grafenu w elektronice są superkondensatory, które mogą dostarczać duży prąd do urządzeń elektrycznych w krótkim czasie. Podstawowym ograniczeniem stosowania superkondensatorów jako magazynów energii jest wykorzystanie dużych powierzchni wewnętrznych do magazynowania ładunków elektrycznych. Biorąc pod uwagę właściwości grafenu, wagę w stosunku do powierzchni, którą zajmuje (2630 m<sup>2</sup>/g) wydaje się być oczywistym wyborem materiału w konstrukcji superkondensatorów. Opracowanie technologii wytwarzania superkondensatorów na bazie grafenu może przełożyć się na wykorzystanie ich, jako magazynów energii elektrycznej, w samochodach, pociągach, tramwajach i wielu innych maszynach i urządzeniach [5, 10, 23].

Grafen znalazł również potencjalne zastosowanie w budowie paneli fotowoltaicznych. Obecnie w ich budowie wykorzystywane są elektrody platynowe, co generuje stosunkowo wysokie koszty ich produkcji. Badania prowadzone między innymi przez Liao [15] i Zhibina [24] wykazują, iż zastosowanie grafenu pozwala na istotne ograniczenie kosztów produkcji paneli przy zachowaniu ich wydajności.

Grafen oprócz szerokiego zastosowania w elektronice wskazuje swój potencjał aplikacyjny również w innych gałęziach przemysłowych. Tusze z domieszką grafenu mogą być bardziej wytrzymałe i mogą pochłaniać promieniowanie radarowe. Materiały kompozytowe powstające na bazie grafenu w zależności od wymagań im stawianym mogą znaleźć szerokie zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu.

### Podsumowanie

Kierunki rozwoju grafenu związane są bezpośrednio z technologią jego wytwarzania. Ośrodki naukowe i komercyjne pracownie badawcze na całym świecie prowadzą intensywne badania nad tanim wytworzeniem przemysłowych ilości grafenu o wysokiej, jakości. Spełnienie tych kryteriów może być katalizatorem zmian w otaczających nas przedmiotach i urządzeniach, które dzięki zastosowaniu grafenu i jego kompozytów mogą nabrać całkiem nowych właściwości.

### Literatura

1. Al-Shurman K. M, Naseem H. A., CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films, Proceedings of the 2014 COMSOL Conference in Boston, 2014.
2. Balandin A.A., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.*, 8 (3), pp 902–907, 2008.

3. Boehm H.P., et al. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1893-1901, 1994.
4. Brownson D.A.C et al., Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications, *Chem. Soc. Rev.* 41, 6944-6976, 2012.
5. Feifei Z. et. al., Hybrid graphene electrodes for supercapacitors of high energy density, *Chemical Physics Letters*, Volume 584, 2013.
6. Garg B., et al. Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective, 19(9), 14582-14614; *Molecules* 2014.
7. Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene, *Nature Materials*, VOL 6, 183 – 191, 2007,
8. Hebda M., Łopata A.: Grafen - materiał przyszłości, *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej*, 22, 45-53, 2012.
9. Hernandez Y. et. al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology* VOL 3, 2008.
10. Jianyun Cao et al., High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 689, 201–206, 2013.
11. Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, Part I* (Pergamon, Oxford, 1980).
12. Lee C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 18 Vol. 321 no. 5887 pp. 385-388, 2008.
13. Liao, L. et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate, *Nature* 467, 305–308 2010.
14. Liao, L. et al. Sub-100 nm channel length graphene transistors. *Nano Lett.* 10, 3952–3956, 2010.
15. Liu Jun, et al., Hole and Electron Extraction Layers Based on Graphene Oxide Derivatives for High-Performance Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials*, Volume 24, Issue 17, 2228–2233, 2012.
16. Moser, J., Barreiro, A. & Bachtold, A. Current-induced cleaning of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 91, 163513 (2007).
17. Novoselov K. S. et. al., A roadmap for graphene, 1 9, *NATURE*, VOL 490, 11, 2012.
18. Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669 (2004).
19. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 102, 10451–10453 (2005).
20. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438, 197–200 (2005).
21. Stańczyk B., Dobrzański L., Jagoda A., Moździoń M., Natarajan S., Grafen otrzymywany metodą elektrolityczną na podłożach z węgla krzemu, *MATERIAŁY ELEKTRONICZNE (Electronic Materials)*, T. 42, Nr 3/2014.
22. Virojanadara, C. et al. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B* 78, 2008.
23. Zhang, Y., Tan, J. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201–204 (2005).
24. Zhibin Yang, et al., Carbon Nanotubes Bridged with Graphene Nanoribbons and Their Use in High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 52, Issue 14, 3996–3999, 2013.