



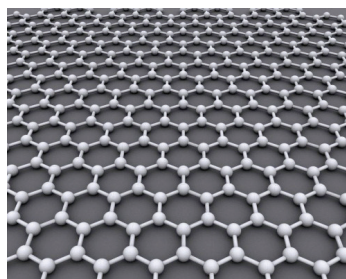
Z. Ereš*

Institut Ruđer Bošković
Bijenička cesta 54
10000 Zagreb

Grafen

Što je grafen?

Grafen¹ je materijal koji se sastoji isključivo od atoma ugljika smještenih u heksagonalnu dvodimenzionalnu kristalnu rešetku (slika 1). Debljina takve makromolekule je samo jedan atom, dok joj površina, na razini današnje tehnologije, može biti nekoliko kvadratnih metara zbog čega je grafen tipični predstavnik nove skupine materijala koji se nazivaju dvodimenzionalnim (2D) materijalima. Jake kemijske veze između atoma ugljika osiguravaju mu termodinamičku stabilnost zbog čega je mehanički i kemijski postojan čak i ukoliko je izložen atmosferi u standardnim uvjetima. Na zraku je otporan na oksidaciju i pri temperaturi od 200 °C.



Slika 1 – Struktura grafena na nano-skali²

Ugljik je u spojevima najčešće četverovalentan. U ovom materijalu tri elektrona su vezana sa susjednim atomima, dok je četvrti elektron relativno slabo vezan te se može slobodno kretati. Posljedično, grafen vodi električnu struju 1000 puta bolje nego bakar, dok je mehanički 1000 puta čvršći nego čelik. Ukoliko se njegovim svojstvima pridoda i optička prozirnost te vodljivost topline, koja je bolja od dijamanta, tada je razumljivo zašto su znanstvenici Geim i Novoselov 2010. godine Nobelovu nagradu za fiziku osvojili samo šest godina od objavljivanja njihova otkrića.³

Metode proizvodnje

Grafen je moguće napraviti različitim postupcima čije se razine složenosti nalaze u rasponu od izrazito jednostavnih do tehnološki vrlo zahtjevnih.⁴ Svaka metoda nudi prednosti i nedostatke u ovisnosti o krajnjoj primjeni proizvedenog materijala i raspoloživom budžetu.

Eksfolijacija grafita³ je najstarija i najjednostavnija metoda proizvodnje. Komad grafita i samoljepljiva traka je sve što je potrebno. Postupak započinje mehaničkim prijanjanjem samoljepljive trake uz površinu grafita, pri čemu je potrebno ostvariti uniformni pritisak prstima po cijeloj površini kako bi adhezivni sloj trake bio u što boljem kontaktu s grafitnom podlogom. Grafit je voluminozni materijal sastavljen od mnogobrojnih čvrstih slojeva grafena koji se međusobno drže slabim Van der Waalsovima silama. Tijekom

uklanjanja samoljepljive trake te slabe sile bivaju nadjačane silom adhezije sa samoljepljivom trakom, te dolazi do guljenja i odvajanja pojedinih slojeva grafita. Odvojeni materijal koji je zaostao na površini samoljepljive trake sadrži nepravilne komadiće višeslojnog grafena, ali i ljuške jednoslojnog grafena vrlo visoke kvalitete. Identifikacija dobivenog materijala najčešće se izvodi mjerenjem uz pomoć mikroskopa atomskih sila koji daje podatak o debljini pojedinih ljušaka. Iako u osnovi jednostavna, ta metoda nije popularna zbog loše ponovljivosti.

Bolja ponovljivost postiže se kemijskom redukcijom grafenova oksida.⁵ Grafenov oksid proizvodi se kemijskim raslojavanjem (delaminacijom) grafita u vrućoj sumpornoj kiselini. Tijekom postupka raslojavanja ljuške jednoslojnog grafena odvajaju se od matičnog komada grafita pri čemu se oksidiraju s OH, COOH, epoksidnim i drugim funkcionalnim skupinama zbog čega grafenov oksid s vodom stvara disperziju. Potrebno je uporabiti vrlo malu masu grafita i vrlo velik volumen sumporne kiseline jer se tijekom raslojavanja znatno povećava viskoznost disperzije. Nakon uklanjanja sumporne kiseline disperzija se nanosi na proizvoljnu površinu koju je potrebno presvući grafenom. Tijekom sušenja ljuške grafena se sabijaju zbog isparavanja otapala (voda), ali kemijske veze između pojedinih ljušaka ne nastaju. Ponovni kontakt s vodom uzrokovao bi ispiranje formiranog sloja grafenova oksida. Zadnji korak je redukcija grafenova oksida otopinom hidrazina ili askorbinske kiseline pri čemu se postiže formiranje kemijskih veza između pojedinih ljušaka jednoslojnog grafena i uklanjanje funkcionalnih skupina. Rezultat je kompaktni sloj grafena vrlo velike površine. Ta metoda nudi dobru ponovljivost uz umjerenu složenost proizvodnog procesa, čak i kad je potrebno proizvesti grafen vrlo velike površine. Najveći nedostatak je velika koncentracija strukturnih defekata proizvedenog materijala zbog čega se ta metoda primjenjuje uglavnom za izradu proizvoda niže razine tehnologije kao što su vodljive boje i kompozitni materijali.

Kemijska depozicija iz parne faze tehnički je najzahtjevnija metoda za proizvodnju jednoslojnog i višeslojnog grafena visoke kvalitete.⁶ Postupak se izvodi na vrlo visokoj temperaturi u strogo kontroliranoj atmosferi uz upotrebu metalnih katalizatora. Najčešći katalizator za jednoslojni grafen je folija od bakra, a za višeslojni grafen folija od nikla. Izvor atoma ugljika u oba navedena slučaja uglavnom je metan u plinovitom stanju. Molekula metana pri kontaktu s bakrom na visokoj temperaturi biva dezintegrirana, pri čemu atom ugljika ostaje vezan za površinu metala, dok vodik izlazi izvan reakcijske zone difuzijom. Tijekom procesa sve više molekula metana biva dezintegrirano zbog čega jednoslojni grafen kreće rasti i pokriva sve veću površinu metalnog katalizatora. Kad je katalizator potpuno pokriven jednoslojnim grafenom, postupak sinteze prestaje. Ugljik, za razliku od bakra, nije dobar katalizator, stoga molekula metana nakon kontakta s grafenom ostaje cjelovita. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, bakar se uklanja kemijskim jetkanjem a grafen se prenosi na proizvoljni supstrat.

Karakterizacija uzoraka nakon sinteze

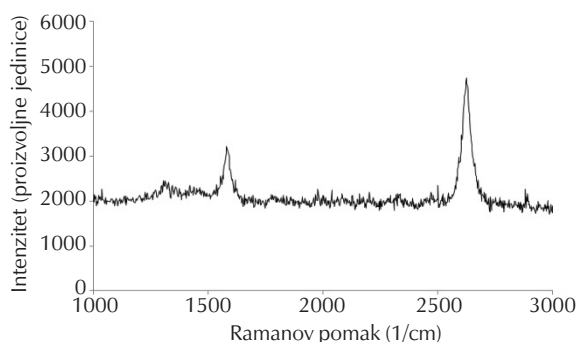
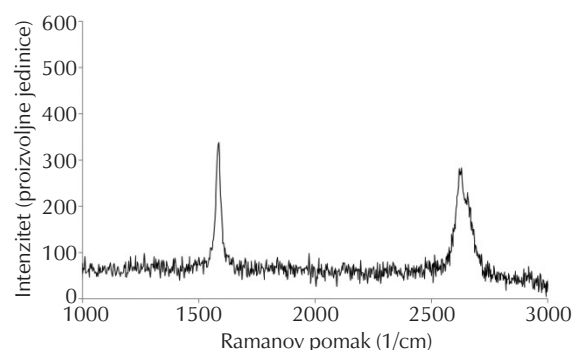
Nakon procesa proizvodnje potrebno je napraviti karakterizaciju izrađenih uzorka kako bi se utvrdila prisutnost jednoslojnog/

* Dr. sc. Zoran Ereš
e-pošta: zeres@irb.hr

Tablica 1 – Usporedba metoda proizvodnje grafena⁴

	Eksfolijacija grafita ³	Kemijska delaminacija i redukcija grafenova oksida ⁵	Kemijska depozicija iz parne faze ⁶
Kvaliteta proizvedenog grafena	vrlo visoka	loša	visoka
Mogućnost proizvodnje jednoslojnog grafena	da, s poteškoćama	ne	da
Skalabilnost	ne	da	da
Maksimalna veličina uzorka	približno 100 μm^2	proizvoljna	7,5 m^2
Proizvodna cijena	–	< 0,1 USD / cm^2	< 1 USD / cm^2
Složenost proizvodnje	niska	umjerena	vrlo visoka

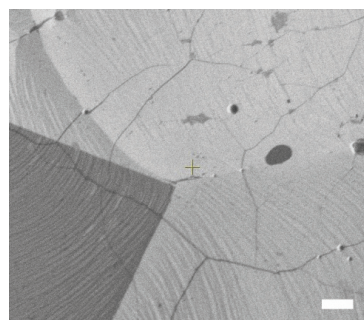
višeslojnog grafena i odredila razina njegove kvalitete. Najčešće primjenjivana metoda karakterizacije je Ramanova spektroskopija⁷ kojom je na jednostavan način moguće utvrditi broj slojeva i koncentraciju defekata u materijalu.

**Slika 2** – Ramanov spektar jednoslojnog grafena dobre kvalitete**Slika 3** – Ramanov spektar višeslojnog grafena visoke kvalitete

Broj slojeva grafena određuje se omjerom G vrha na 1580 cm^{-1} i 2D vrha na 2700 cm^{-1} . Kod jednoslojnog grafena G vrh je manjeg intenziteta nego 2D vrh (slika 2), kod dvoslojnog grafena G vrh i 2D vrh imaju približno isti intenzitet, dok je kod višeslojnog grafena G vrh većeg intenziteta nego 2D vrh (slika 3). Koncentracija defekata proporcionalna je intenzitetu D vrha na 1350 cm^{-1} , koji je na slici 2 slabio izražen, dok na slici 3 nije uočljiv.

Utvrđivanje morfologije površine izvodi se elektronskom pretražnom mikroskopijom. Neki od detalja koji se mogu primijetiti na uzorcima jednoslojnog grafena na bakru su:

- Kristalne domene od bakrene folije vidljive su kao nepravilni poligoni čija područja imaju različit kontrast. Tipični promjeri kristalnih domena su 10 – 100 mikrometara. Veće kristalne domene rezultiraju grafenom bolje kvalitete.
- Kristalne terase od bakrene folije vidljive su kao niz vijugavih svjetlijih i tamnijih pruga koje podsjećaju na zebdu.
- Nabori grafena vidljivi su kao tamne linije koje podsjećaju na satelitske slike korita rijeke s pritocima. Ti nabori karakteristični su za postupak kemijske depozicije iz parne faze jer nastaju nakon završetka procesa sinteze tijekom hlađenja uzorka na sobnu temperaturu. Bakreni katalizator ima znatno veći koeficijent toplinske ekspanzije nego grafen, zbog čega tijekom hlađenja bakrena podloga znatno smanjuje svoj volumen, dok je površina grafena uglavnom konstantna. Uslijed kontrakcije bakrene podloge grafen ostaje nagužvan na površini bakra u vrlo lokaliziranim strukturama koje se nazivaju bore ili nabori.
- Kontaminacija površine vidljiva je kao mnoštvo lokaliziranih kružnih oblika različitog radijusa. Anorganske čestice su svjetlijeg kontrasta od podloge, dok je amorfni ugljik izrazito tamnog kontrasta zbog čega ga je moguće lako identificirati. Anorganske čestice dospjevaju na površinu uzorka prije ili poslije same sinteze zbog dodirivanja metalnih folija lateks-rukavicama koje sadrže puder. Čestice amornog ugljika ukazuju na nepovoljne parametre sinteze ili kontaminaciju.

**Slika 4** – Elektronska mikroskopija grafena na bakrenoj foliji. Bijeli kvadrat je dužine 1 mikrometar.

Literatura

1. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* **6** (3) (2007)183–191.
2. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11294534> (pristup 6. travnja 2019.).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306** (5696) (2004) 666–669, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
4. Z. Ereš, S. Hrabar, Low-cost synthesis of high-quality graphene in do-it-yourself CVD reactor, *Automatika* **59** (3) (2018) 255–261, doi: <https://doi.org/10.1080/00051144.2018.1528691>.
5. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Ji, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* **45** (7) (2007) 1558–1565, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
6. Li et al., Large-area synthesis of highquality and uniform graphene films on copper foils, *Science* **324** (5932) (2009) 1312–1314.
7. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep.* **473** (5–6) (2009) 51–87, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.