

Rozdział 2

Otrzymywanie grafenu

Gazeta Wyborcza z 7 sierpnia 2012 roku donosi na pierwszej stronie: „BĘDZIEMY PRODUKOWAĆ MATERIAŁ PRZYSZŁOŚCI. DRUŻYNA GRAFENU”. „Drużynę” stanowić ma konsorcjum kilku firm: Zakłady Azotowe „Tarnów”, stołeczny Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME), spółka celowa Nano Carbon, Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej oraz Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Jednym z celów będzie opracowanie technologii produkcji grafenu do otrzymywania materiałów kompozytowych. Konsorcjum będzie działało w ramach programu Graf-Tech, na który w 2013 roku Narodowe Centrum Badań i Rozwoju wyasygnowało 60 mln zł.

Ta sama *Gazeta Wyborcza* zamieszcza w wydaniu z 2–3 maja 2013 roku wywiad z dr inż. W. Strupińskim z ITME, czołowym krajowym badaczem w dziedzinie grafenu. Tytuł niezwykle obiecujący: „GRAFEN ZMIENI TWOJE ŻYCIE”. W artykule przedstawione są szerokie perspektywy aplikacyjne oraz prognoza, że w 2020 roku światowe zapotrzebowanie na grafen sięgać może nawet 3000 ton. I nadzieja, że spółka Nano Carbon (m.in. Zakłady Azotowe „Tarnów” oraz KGHM) może tu być światowym liderem...

Kilka miesięcy później, 23 października 2013 roku, najbardziej chyba poczytny krajowy tabloid *Metro* donosi na pierwszej stronie wielkimi literami: „ZALEJEMY ŚWIAT GRAFENEM”! W artykule zaś m.in. informacje (wypowiada się dr inż. Łukasz Kaczmarek z Politechniki Łódzkiej oraz ówczesny dyrektor ITME, dr Zygmunt Łuczyński), że naukowcy z tych ośrodków naukowych opracowali innowacyjną technologię (zgłoszono patent międzynarodowy) masowej produkcji grafenu, przy koszcie poniżej 300 USD/cm², czyli niemal dwukrotnie taniej niż aktualna cena rynkowa. Firma Seco-Warwick ze Świebodzina w najbliższym czasie wyprodukuje zaś piece próżniowe do otrzymywania warstw grafenu w formacie A4. Badania nad grafenem wspiera Narodowe Centrum Nauki, a produkcją komercyjną zainteresowani są tacy krajowi potentaci przemysłu, jak KGHM oraz Zakłady Azotowe „Tarnów”. Według dyrektora Łuczyńskiego proponowana technologia to metoda CVD pirolizy piecowej węglowodorów w temperaturze 1000 stopni Celsjusza, kondensacji otrzymywanego węgla gazowego w postaci monowarstwy grafenowej na folii miedzianej, a następnie przeniesienie grafenu na dowolnie wybrane podłoże.

W tym samym miesiącu – w październiku 2013 – w miesięczniku popularno-naukowym *Focus* ukazuje się obszerny artykuł pod znamienitym tytułem: „GRAFEN, DRUGA MŁODOŚĆ POLSKIEGO WĘGLA”, a w nim symptomatyczne pytanie: *Czy dzięki nowo odkrytej odmianie węgla polska nauka awansuje z trzeciej do pierwszej ligi?*

W środę, 18 grudnia 2013 ówczesny premier D. Tusk występuje w telewizji z przesłaniem, że *Polska ruszyła z produkcją i sprzedażą grafenu, najbardziej rewolucyjnego materiału XXI wieku. To historyczne i polskie osiągnięcie*. Następuje oficjalna inauguracja sprzedaży internetowej grafenu [1]. Agencja Rozwoju Przemysłu S.A. utworzyła (2011 rok) firmę Nano Carbon, w której ma 51% udziałów, a pozostałe 49% – KGHM. Dyrektor Agencji, W. Dąbrowski, zapowiada budowę Centrum Grafenowego, w którym planowana jest produkcja grafenu o rozmiarach 30×30 cm.

W kontekście takich doniesień prasowych trudno więc wyobrazić sobie monografię dotyczącą grafenu, której integralnej części nie stanowiłby przegląd metod otrzymywania grafenu oraz ich „blasków” i „cieni”, z należnym tu polskim naukowcom liczącym się miejscem.

2.1. Historia odkrycia

Węgiel jest dopiero na 17. miejscu wśród najbardziej rozpowszechnionych na Ziemi pierwiastków; krzemu, drugiego pierwiastka na tej liście jest 1300 razy więcej! A jednak ważność węgla dla Człowieka trudno przecenić: stanowi on bowiem podstawowy budulec materii organicznej. Od końca XVIII wieku wiadano, że węgiel może występować w postaci amorficznej (bezipostaciowej, głównie jako sadza czy na przykład węgiel drzewny) bądź w dwóch podstawowych, krystalograficznie różnych odmianach alotropowych: stabilnego termodynamicznie grafitu oraz metastabilnego diamentu. Już w 2 połowie XVIII wieku urodzony w Stralsundzie (wówczas pod panowaniem szwedzkim, obecnie w Niemczech) C. W. Scheele wykazał, że grafit jest węglem [2]. W 1789 roku Francuz A. L. Lavoisier nazwał węgiel *carbone*, od łacińskiego *carbo* oznaczającego węgiel drzewny. W 1796 roku S. Tennant udowodnił, że diament jest formą węgla. Wspomnijmy w tym miejscu, że kopalnictwo naturalnych diamentów (z których jedynie 50% wykorzystywane jest w jubilerstwie) nie pokrywa światowego zapotrzebowania i kilkakrotnie więcej (ponad 100 ton rocznie) diamentów produkowanych jest syntetycznie. Ale dodajmy, że wciąż nie potrafimy w laboratorium doścignąć Przyrody, na przykład, w wielkości diamentów: należący do największych *Koh-i-Noor* (prawdopodobnie odkryty w Indiach 3000 lat p.n.e., aktualnie w skarbcu w brytyjskiej Tower of London) waży prawie 200 karatów. Jeden karat to 0,2 g; miara ta sięga czasów starożytnych – jest masą nasiona rośliny z rodziny fasolowatych *carob* (występującej w basenie Morza Śródziemnego, to z nich pochodzą *chlebki świętojańskie*...). Nasiona ważą właśnie 0,2 g, z zadziwiającą powtarzalnością.

Ostatnie lata XX wieku to zaskakujące odkrycia nowych nanostruktur węglowych: w 1985 roku nowej odmiany alotropowej węgla, czyli fullerenu (ważność tego odkrycia podkreśliła Nagroda Nobla dla odkrywców w 1996 roku), a w 1991 roku – nanorurek węglowych, które niedługo potem nazwano „czarnymi diamentami XXI wieku” [3]. Dwanaście lat temu odkryto zaś istnienie grafenu, nowej formy węgla – dwuwymiarowego (a więc płaskiego) „plastra miodu” zbudowanego z atomów węgla (o hybrydyzacji sp^2) w konfiguracji heksagonalnej. Jego odkrywcy również zostali uhonorowani Nagrodą

Nobla kilka lat później, co podkreśliło doniosłość odkrycia. Współczesny diagram fazowy węgla jest więc bardzo złożony, z wieloma modyfikacjami alotropowymi [2] otoczonymi fazami wysokociśnieniowymi i wysokotemperaturowymi; wszystkie wykazują bardzo zróżnicowane, czasem nawet przeciwne właściwości, co pozwala określić węgiel jako należący do najbardziej uniwersalnych (ang. *versatile*) pierwiastków.

Metoda izolacji tytułowego grafenu [4–8] odkryta przez Geima i Novoselova (naukowców o rosyjskich „korzeniach”, aktualnie z University of Manchester w Wielkiej Brytanii), nie należała bynajmniej do technik *high-tech*. Ciekawostką jest zresztą, że zamieszczone w pierwszym artykule w *Science* [4] wyniki badań Geima i Novoselova zostały wcześniej – jako publikacja – odrzucone przez konkurencyjne czasopismo *Nature*... Naukowcy zastosowali bowiem taśmę samoprzylepną do separacji, rozwarstwiania grafitu, przenosząc za jej pomocą kolejne, coraz cieńsze grafenowe „sandwicze” na podłoże kwarcowe. Końcowe, monoatomowe warstwy grafenu widoczne mogą być nawet w mikroskopie optycznym, jeśli dobierze się odpowiednią grubość podłoża [9]. Dodajmy, że Nagrodę Nobla (2010 rok) Geim i Novoselov otrzymali nie tyle za odkrycie grafenu, ile za badania rozpoznawcze oraz wykazanie jego zdumiewających różnorodnych właściwości. Już zresztą w swym pierwszym artykule w *Science* [4] naukowcy ci swoją, w pewnym sensie trywialną metodę otrzymywania grafenu (mechaniczne rozwarstwianie grafitu) przedstawili jedynie w „Supporting Data” do publikacji, a w głównym tekście skoncentrowali się na charakterystyce grafenu, pokazując m.in. jego zdjęcia AFM, wyniki pomiarów oporności i jej oscylacji w funkcji przykładanego napięcia, dużą ruchliwość nośników [w granicach $3000\text{--}10000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$] czy olbrzymią gęstość prądu (ponad 10^8 A/cm^2).

Odkrycie i wyodrębnienie pojedynczej, stabilnej warstwy grafitu było dla świata nauki zaskoczeniem. Rosyjski teoretyk Landau jeszcze przed II wojną światową sugerował [10] zresztą, że dwuwymiarowe struktury nie mogą istnieć samodzielnie. Dziś wiemy, że faktycznie oddzielne (ang. *free-standing*) płatki grafenu mają tendencję do tworzenia wypukłości i „zmarszczek”, które sięgają w 3. wymiar [11].

Historia grafenu zaczęła się jednak bynajmniej nie w 2004 roku. Podobnie jak w przypadku fulerenów [12] i nanorurek węglowych [13], wyraźne ślady tych nowych nanostruktur węglowych znaleźć można w literaturze przedmiotu znacznie wcześniej. Czy to w postaci wyników przewidywań teoretycznych, czy też obiektów widocznych na zdjęciach mikroskopowych w publikacjach. Oczywiście nie była im przypisywana nazwa fulereny, nanorurki węglowe (te ostatnie nazywano na przykład cienkimi włóknami węglowymi z pustym kanałem wewnętrznym) czy grafen.

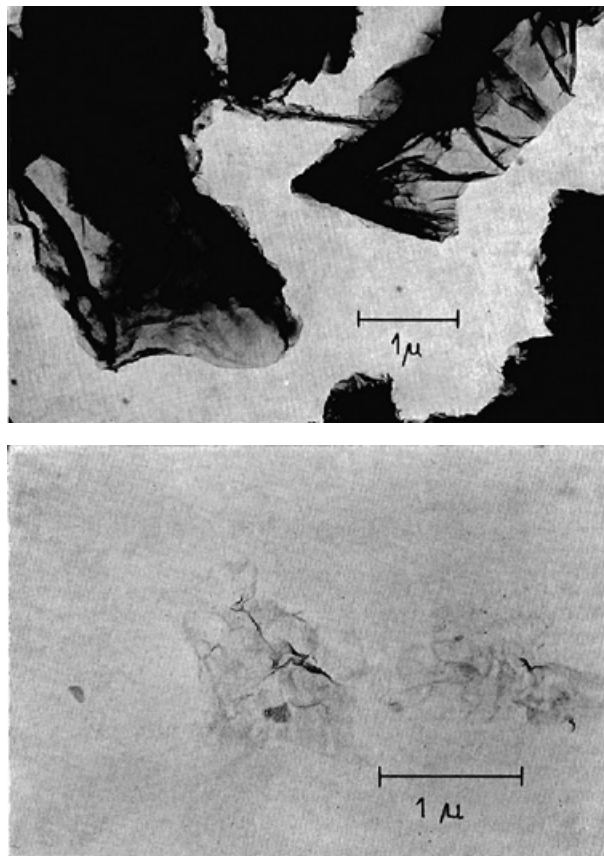
Pierwszą próbę rozwarstwienia grafitu w celu otrzymania indywidualnych warstw grafenowych podjął Brodie jeszcze w 1859 roku [14]. Przed niemal 100 laty Hofmann [15] przedstawił właściwości adsorpcyjne, katalityczne i charakterystykę krystalograficzną różnych odmian węgla. Kilkanaście lat później kanadyjski teoretyk Wallace [16] zajął się grafitem – płaszczyznową odmianą węgla. Zaproponował niskoenergetyczną strukturę pasmową późniejszego grafenu, wynikającą z obecności elektronów π .

W latach 60. XX wieku von Boehm i współpracownicy [17] badają, stosując mikroskopię elektronową i rentgenografię, „najcieńsze folie węglowe” (niem. *dünnste Kohlenstoff-Folien*) i stwierdzają [18], że „najcieńsza blaszka faktycznie jest pojedynczą warstwą węglową” (ang. *the thinnest of the lamellae really consisted of single carbon layers*).

Najprostsza pochodna grafitu – jego tlenek, jest wówczas jednak znany już od kilkadziesiąt lat [19–28]. Otrzymywany może on być przez utlenianie proszku grafitowego w silnie kwasowym środowisku, na przykład chloranem(V) [19] lub manganianem(VII) potasu [29]. Ta ostatnia metoda należy dziś do najczęściej stosowanych. Kilkanaście lat później badacze rosyjscy [30] zaproponowali inną drogę syntezy tlenku grafitu. Mieszaninę naturalnego grafitu, CrO_3 i ciekłego bezwodnego HF przetrzymywano w temperaturze pokojowej przez 1 miesiąc (!) w hermetycznie zamkniętym teflonowym naczyniu. Produkt, po zdekantowaniu, przepłukiwano kwasem solnym w celu wymycia soli chromu, wciąż zawierał on jednak nieco HF. Okotrub i współpracownicy [31] otrzymany na tej drodze tlenek grafitu poddawali dalszej redukcji w środowisku stężonych kwasów siarkowego(VI) lub fosforowego(V) (grzanie przez 30 min w temperaturze 210–280°C); otrzymywano warstwy grafenowe z „dziurami” wielkości 2 nm (perforowany grafit) o morfologii i charakterystyce zależnej od rodzaju użytego kwasu.

W tym miejscu narzuca się sugestia próby uporządkowania nazewnictwa dotyczącego tlenku grafitu i tlenku grafenu, w literaturze przedmiotu panuje bowiem pewien chaos. Za Pei i Chengiem [32] zdefiniujmy tlenek grafitu jako materiał o strukturze warstwowej podobnej do grafitu, w którym płaszczyznowe atomy węgla są obficie „udekorowane” różnorodnymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen. Grupy te nie tylko powiększają odległość międzywarstwową, ale również czynią te warstwy atomowe hydrofilowymi. Te „utlenione” płaszczyzny mogą ulec dalszemu rozwarstwieniu na mokro pod wpływem, na przykład, sonikacji. Dodajmy tu, że coraz powszechniej stosuje się – jako synonim rozwarstwienia – termin eksfoliacja (ang. *exfoliation*) lub delaminacja (ang. *delamination*). W efekcie otrzymywane są wciąż zawierające tlen struktury (grafeny), jednakże jedno- lub kilkuwarstwowe, nazywane tlenkiem grafenu (GO). Najcenniejszą właściwością tlenku grafenu jest możliwość poddania go redukcji do warstw grafenowych w wyniku usunięcia grup zawierających atomy tlenu i odzyskania pełnej struktury aromatycznej. Tak otrzymane warstwy zredukowanego tlenku grafenu (RGO) są też nazywane chemicznie otrzymanym grafenem.

Tlenek grafenu w procesie redukcji przechodzi zwykle w dość zdefektowane, niestety, nanowarstwy grafenowe [33]. Tlenek grafitu poddawano zresztą redukcji (m.in. za pomocą hydrazyny) do „czarnego węgla elementarnego” już niemal sto lat temu [34, 35]! Jak widać na zdjęciach mikroskopowych (rys. 2.1) „folii węglowych”, otrzymywanych przez wspomnianych wyżej von Boehma i współpracowników [17], są one niemal identyczne z nanowęglami obserwowanymi pod mikroskopem transmisyjnym ponad 50 lat później, a przypisywanymi warstwom grafenowym! Mało tego – podano górną granicę energii elektronów stosowanych w tych badaniach w zakresie 60–80 keV [36], dokładnie taką, jaka stosowana jest maksymalnie obecnie w badaniach TEM grafenu. W pracy tej zresztą określono też rentgenostrukturalnie odległości międzypłaszczyznowe badanych nanostruktur węglowych: w graficie równe 0,3354 nm, w tlenku grafenu znacznie większe – w przedziale 0,63–1,24 nm (w zależności od środowiska utleniania) oraz w zredukowanym (hydrazyną) tlenku grafenu 0,36 nm. Autorzy tej pracy nie tylko zmierzili (przez pomiar adsorpcji błękitu metylenowego) powierzchnię właściwą otrzymywanych, jak je nazwali, „najcieńszych folii węglowych”, w granicach 820–1200 m²/g, ale również prawidłowo określili graniczną (teoretyczną) powierzchnię właściwą tego



Rys. 2.1. Płatkowe struktury węglowe – produkty redukcji chemicznej tlenku grafitu [17] [Reprodukowane za zgodą *Zeitschrift für Naturforschung*]

materiału jako $2600 \text{ m}^2/\text{g}$. Obecnie przyjmuje się, że powierzchnia właściwa idealnego grafenu, przy założeniu dostępności obydwu stron płaszczyzny, równa jest $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [37].

Już w latach 70. XX wieku nie wątpiono w istnienie grafenu [38, 39]. Nawet 6 lat przed Novoselovem i Geimem Forbeaux i współpracownicy [40] donieśli o wyizolowaniu pojedynczej warstwy grafenowej „unoszącej się” nad podłożem SiC; ci pierwsi dostrzegli (i opublikowali!) jednak też wyniki badań fascynujących właściwości transportowych grafenu.

Wydaje się też, że grafen oraz kilkuwarstwowy grafen były składnikami warstw węglowych, które otrzymywano już wiele lat temu przy zastosowaniu techniki CVD (o której więcej dalej) – osadzania z fazy gazowej zawierającej węgiel na powierzchni metalicznego katalizatora bądź w wyniku „segregacji” powierzchniowej węgla zawartego w katalitycznej warstwie powierzchniowej, np. na platynie. Śladów grafenu na platynie (badania dyfrakcyjne) dopatrywać się można na przykład już w pracy Hagstroma i współpracowników sprzed 50 lat [41]. Te charakterystyczne piki widma dyfrakcyjnego

przypisano wówczas [42] „węglowi powierzchniowemu”, a rok później May [43] określił je jako odpowiadające pojedynczej warstwie grafitu. Właściwości planarnych nanoskopowych warstw grafitu badano teoretycznie już w końcu XX wieku [44], stwierdzając ich podobieństwo do nanorurek węglowych.

Podsumowując te wstępne uwagi, należy zauważyć, że znaczna część badań grafenu w zasadzie nie dotyczy „czystego” (ang. *pristine*) grafenu, ale materiałów węglowych otrzymywanych w procesach redukcji tlenków grafitu czy grafenu (z uwagi na łatwość i skalowalność tych metod). Ze względu na występujące w nich zanieczyszczenia heteroatomowe oraz/lub defekty topologiczne trudno jest jednak określać je „czystym grafenem”; ten ostatni otrzymywany jest przede wszystkim metodami osadzania z fazy gazowej, epitaksji/sublimacji bądź rozwarstwiania mechanicznego (przedstawionych dalej). Skalowalność tych ostatnich metod jest jednak, jak na razie, dość ograniczona.

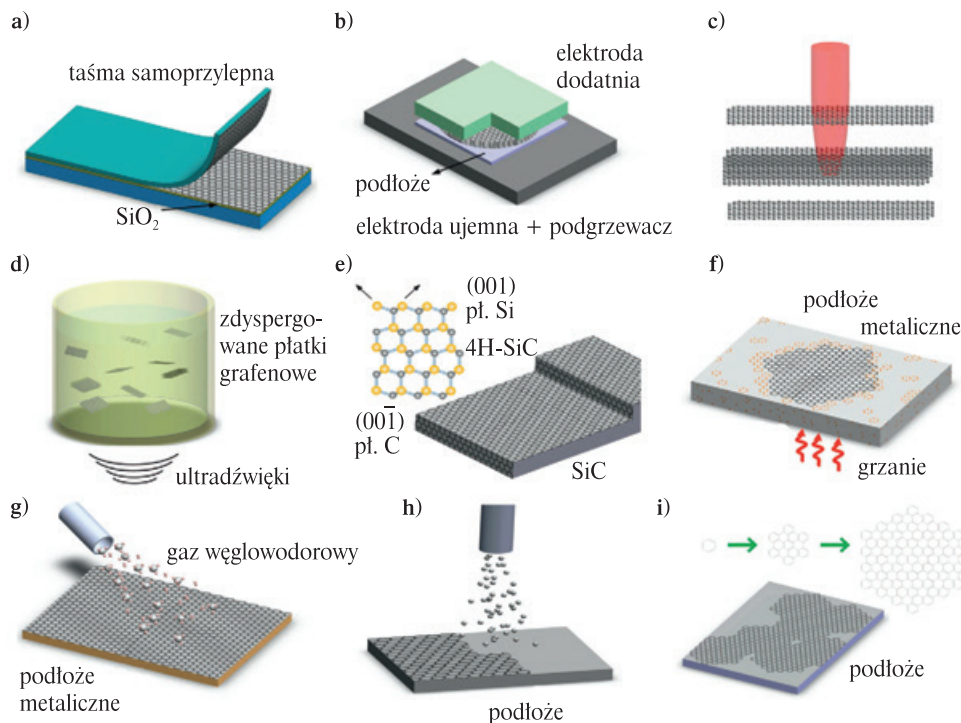
2.2. Metody laboratoryjne

Grafen jest nanomateriałem; nanomateriały otrzymywane mogą być na drodze *top-down*, czyli miniaturyzacji istniejących układów, bądź *bottom-up*, czyli agregacji indywidualów atomowo-cząsteczkowych w struktury o wymiarze nanometrowym. I podobnie jest z grafenem: powstaje on zarówno w wyniku funkcjonalnego rozdrobnienia grafitu, jak też na drodze przegrupowania kierunkowego/kondensacji atomów węgla. Grafen otrzymywany jest bardzo różnymi metodami i na różnych podłożach. Przyjrzyjmy się tym technikom, uwzględniając ich stopień zaawansowania oraz korzyści i niedogodności, szczególnie w kontekście ewentualnych zastosowań [45–48]. Na rysunku 2.2 przedstawiono główne techniki otrzymywania grafenu:

- 1) rozwarstwianie grafitu na sucho (np. mikromechaniczne),
- 2) rozwarstwianie w fazie ciekłej,
- 3) wzrost na węglu krzemu,
- 4) chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD, ang. *Chemical Vapor Deposition*),
- 5) osadzanie na metalach,
- 6) epitaksja z udziałem wiązek molekularnych,
- 7) epitaksja warstwowo-atomowa, wiązanie anodowe,
- 8) konwersja termiczna węgla amorficznego i innych prekursorów węglowych, foto-rozwieranie,
- 9) synteza chemiczna,
- 10) inne metody, np. prowadzące do otrzymania nanowstążek i kropek kwantowych.

Omówione dalej metody różnią się między innymi wydajnością, najistotniejszym parametrem w aspekcie przyszłych szerokich zastosowań grafenu. Optymistyczne zaś oceny jego wykorzystania jako nowego materiału inżynierskiego sięgają miliona (!) ton rocznie [49].

Olbrzymia większość przedstawionych tu różnorodnych technik otrzymywania grafenu prowadzi do powstawania jedno- lub wielowarstwowych grafenów, najczęściej „pofałdo-



Rys. 2.2. Schemat podstawowych technik otrzymywania grafenu: a) rozwarstwianie mikromechaniczne, b) wiązanie anodowe, c) fotorozwarstwianie, d) rozwarstwianie w fazie ciekłej, e) wzrost na SiC, f) osadzanie na metalu, g) osadzanie z fazy gazowej, h) epitaksja z udziałem wiązek molekularnych, i) synteza chemiczna [46] [Reprodukowano za zgodą wyd. Elsevier, Copyright 2012.]

wanych”, o znacznej ilości defektów czy grup funkcyjnych. Dalekie są one od idealnego płatka węglowego i równie dalekie od teoretycznych są ich parametry fizykochemiczne. Jednak nie musi ich to dyskwalifikować, przy zastosowaniu, na przykład, w charakterze kompozytów. Jeśli zaś chodzi o właściwości elektronowe, to Sprinkle i współpracownicy [39] wykazali na przykład, że rosnący na „stronie” węglowej warstwy SiC wielowarstwowy grafen epitaksjalny (a raczej warstwy leżące powyżej granicy faz) są najbliższe „idealnego” grafenu. Ponieważ kilkuwarstwowy grafen zachowuje właściwości pojedynczego grafenu, do zastosowań nanoelektronowych niekonieczne są wymagania warstw pojedynczych lub podwójnych. Dodatkowo – warstwy „pośrednie” są odizolowane od zanieczyszczeń środowiska i oddziaływań z podłożem.

2.2.1. Rozwarstwianie grafitu na sucho

Rozwarstwianie (ang. *exfoliation*) jest procesem rozszczepiania materiału warstwowego na pojedyncze warstwy atomowej grubości; zachodzi w różnych środowiskach w wyniku użycia sił mechanicznych, chemicznych, elektrostatycznych lub elektromagnetycznych. Cai i współpracownicy [50] w obszernej (niemal 100 odnośników literatu-

rowych) pracy przeglądowej zaprezentowali metody rozwarstwiania tlenku grafitu oraz grafitu. Podzielili je na

- mechaniczne (sonikacja, mieszanie, wstrząsanie),
- termiczne,
- inne metody (m.in. elektrochemiczne, z wykorzystaniem faz w stanie nadkrytycznym).

Pokonanie sił van der Waalsa, wiążących warstwy grafenowe w graficie, wymaga energii ponad 2 eV na powierzchnię jednego nanometra kwadratowego grafenu [51]. Zwykle energia ta dostarczana jest „chemicznie” bądź mechanicznie, najczęściej w procesie „mokrej” sonikacji grafitu, o czym w następnym podrozdziale.

Rozszczepianie mikromechaniczne znane było krystalografom od dawna. Lu i współpracownicy [52] już w 1999 roku wskazali na możliwość rozłupania grafitu na kilkuwarstwowe grafeny. Autorzy ci wspomnieli, że „przez pocieranie grafitu” o płaską powierzchnię można by dojść do „jednoatomowej warstwy blaszek grafitowych”. Tego właśnie dokonali Novoselov i Geim kilka lat później. Metoda ta umożliwia uzyskanie warstw grafitowych o wysokiej jakości i wielkości wynikającej z zastosowanego monokryształu grafitu (rzędu milimetrów) [8]. Otrzymany tą techniką grafen może wykazać, w temperaturze 25 K, ruchliwość nośników rzędu $10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [53]. Rozszczepianie mikromechaniczne, aczkolwiek nienadające się do zastosowań na większą skalę, wciąż należy do najlepszych metod otrzymywania wysokiej jakości grafenu do badań podstawowych i jego zastosowań.

Grafen o milimetrycznych wymiarach otrzymano [54] przez wiązanie anodowe (ang. *anodic bonding*). Mikrokryształ grafitowy umieszczany jest między szklistym podłożem a elektrodą metaliczną, którą poddaje grzaniu do temp. 200°C i działaniu pola elektrycznego (0,5–2 kV). W efekcie oddziaływań elektrostatycznych następuje rozwarstwienie grafitu; liczba i wielkość warstw grafenowych może być kontrolowana za pomocą temperatury i napięcia [55].

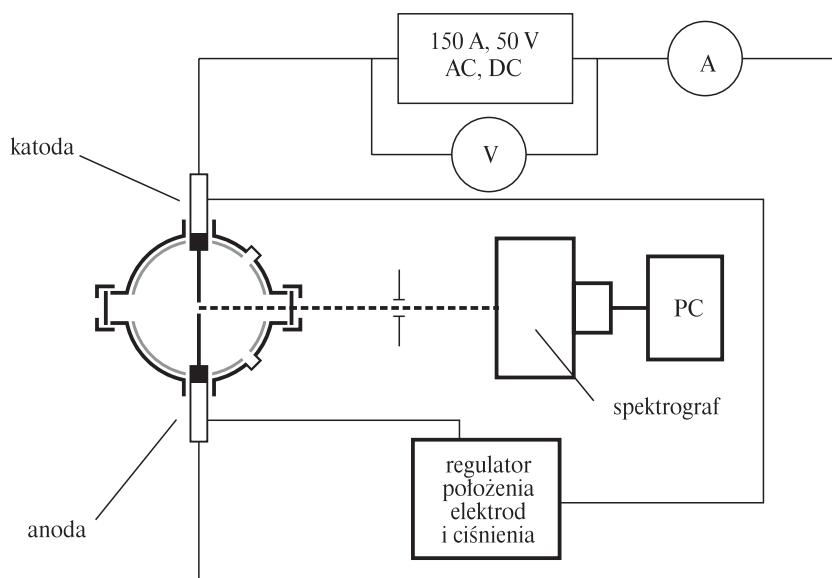
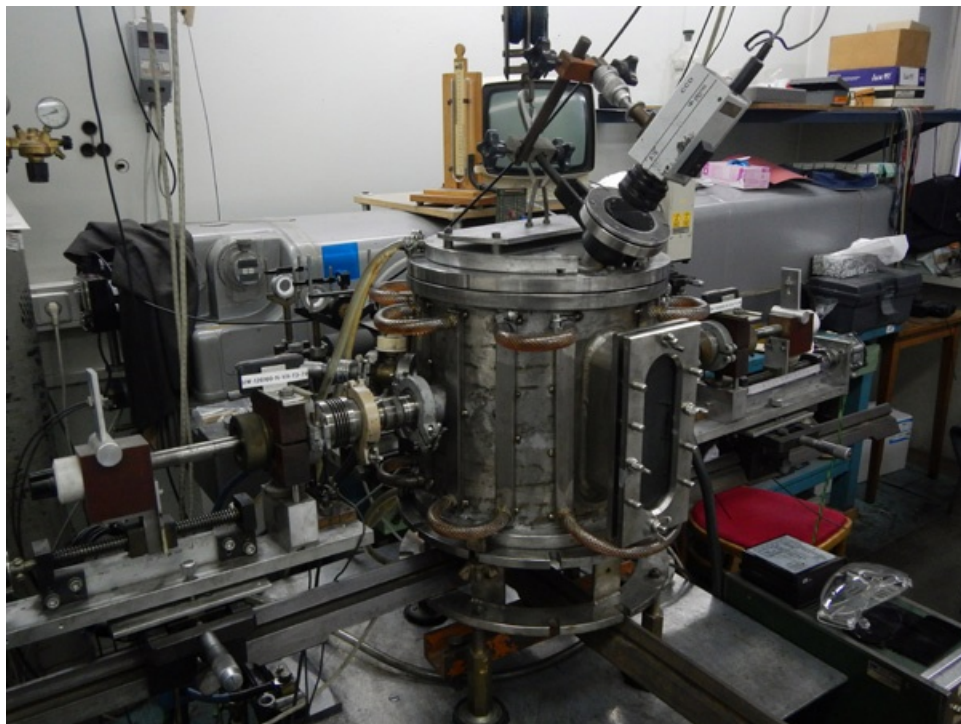
Do rozdzielania warstw można stosować też energię lasera w procesie fotorozwarstwiania (ang. *photoexfoliation*) [56]. Ablację laserową też zastosowano do otrzymania grafenu [57]; stopień rozwarstwienia (grafeny pojedyncze bądź wielowarstwowe) zależy wprost proporcjonalnie od gęstości energii promieniowania laserowego.

Wspomnieć jeszcze należy o możliwości relatywnie prostego rozwarstwiania tlenku grafitu na drodze termicznej [58]. Szybkie (szybkość nagrzewania powyżej 2000°C/min) nagrzanie tlenku grafitu temperatury do ok. 1000°C „rozrywa/rozdziela” warstwy (które wybuchają jak popcorn) w wyniku ekspansji cząsteczek tlenków węgla i pary wodnej [59–61]. Ideę termicznego rozwarstwiania tlenku grafitu jeszcze efektywniej zastosowali Wu i współpracownicy [62]. Wykorzystali oni w tym celu metodę sublimacji grafitu w łuku węglowym, stosowaną w syntezie fulerenów, NRW i nanokapsulek węglowych. Otrzymany uprzednio w typowy sposób tlenek grafitu („konwencjonalną” metodą utleniania chemicznego wg Hummersona) umieszczali w drążonej grafitowej anodzie i poddawali sublimacji elektrołukowej w atmosferze Ar/H₂ (90/10). Otrzymywany rozwarstwiony grafit poddawali frakcjonowaniu i dyspergowaniu metodą mokrej sonikacji. Efektywność syntezy „pojedynczych warstw grafitu” wynosiła ok. 80%. Dzięki redukującej atmosferze (obecność wodoru) oraz bardzo dużej szybkości nagrzewania do temperatury powyżej

2000°C otrzymany grafen wykazywał wysoką czystość morfologiczną, a w efekcie – znakomite przewodnictwo elektryczne ($2 \cdot 10^3$ S/cm) oraz dużą (601°C) odporność na utlenianie, znacznie większą niż produkt otrzymany w atmosferze czystego argonu (525°C) bądź konwencjonalnego rozwarstwiania termicznego (507°C).

Wu i współpracownicy [63] zaproponowali „wydajną i wielkoskalową syntezę kilkuwarstwowego (przeciętnie 4–5 warstw) grafenu” również z zastosowaniem wyładowań łukowych. Sublimacji elektrołukowej (atmosfera CO_2/He , ciśnienie 1270 Tr, natężenie prądu 150 A) poddawano anodę z komercyjnego grafitu o średnicy 13 mm i uzyskano „dziesiątki gramów wysokiej jakości warstw grafenowych w skali czasowej minut”. Autorzy podkreślili niski stopień zdefektowania grafenu oraz łatwość jego dyspergowania w rozpuszczalnikach organicznych. Można wówczas łatwo otrzymać cienkie warstwy przewodzące mogące mieć różnorakie zastosowania. Zaletą metody jest jej prostota, wadą – energochłonność oraz periodyczność. Wspomniana publikacja warta jest też wzmianki z innego powodu: stanowi ona doskonały przykład procedury charakteryzowania produktów syntezy, na dowolnej drodze, grafenu – stosowanej rutynowo w olbrzymiej większości publikacji dotyczących grafenu. Podstawową techniką jest mikroskopia elektronowa SEM oraz TEM; ta ostatnia nie tylko dostarcza informacji o krotności warstw grafenu, ale także pozwala na zbadanie rozkładu wielkości płatków grafenu. Struktura warstw grafenowych badana jest metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (m.in. stopień krystalizacji węgla). Fundamentalną techniką identyfikacyjną jest spektroskopia Ramana – dostarcza ona informacji o stosunku ilości węgla amorficznego do ilości grafitu uporządkowanego krystalograficznie, a także występowania i warstwowości grafenu. Technika AFM pozwala na stworzenie histogramu rozkładu grubości warstw grafenu, a więc *de facto* ilości warstw w grafenowym „płatku”. Analiza termograwimetryczna (TGA) umożliwia ocenę czystości i stopnia krystalizacji materiału; podobnie spektroskopia fotoelektronów (XPS) pozwala na określenie stopnia zdefektowania na podstawie analizy grup funkcyjnych i rodzaju wiązań międzyatomowych w badanych warstwach grafenowych. Kluczową kwestią związaną z praktycznymi zastosowaniami grafenu jest jego rozpuszczalność w rozmaitych rozpuszczalnikach, która badana jest metodą spektroskopii UV.

Podobne badania przeprowadzono w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów (Wydział Chemii, UW), jednak elektrołukowemu (rys. 2.3) rozwarstwieniu poddawano fluorowany grafit CF_x ($x = 0,72$) [64]. Fluorowany grafit zawarty był w poddawanej elektrołukowej sublimacji anodzie; stosowano różne atmosfery i ciśnienia gazu oraz natężenia prądu łuku węglowego. Mierzona techniką spektroskopii emisyjnej temperatura procesu (w przestrzeni międzyelektrodowej) sięga 4500 K. W wyniku wysokich naprężeń termicznych oraz atmosfery redukującej (obecność wodoru) następuje rozwarstwienie/redukcja CF_x do cienkich węglowych struktur płatkowych. Ich morfologię przedstawiono na zdjęciach mikroskopowych (TEM) (rys. 2.4). Wyraźnie widać „płatkową” (obecność kilkuwarstwowego grafenu), choć pofałdowaną strukturę produktu. Głęboką transformację reagentów potwierdzają badania rentgenostrukturalne (rys. 2.5). Widmo produktu jest zupełnie inne niż wyjściowego fluorowanego grafitu: produkt zawiera wysoce zgrafityzowane struktury węglowe o dwóch różnych odległościach międzypłaszczyznowych.



Rys. 2.3. Elektrołukowy generator plazmowy nanostruktur węglowych [Wydział Chemii, UW]