



Funkcjonalizacja i dekoracja grafenu cząsteczkami miedzi

M. Macha^{a,b}, J. Peszke^c, M. Pawlyta^d

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Student Uniwersytetu Śląskiego, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

email: the.michal.macha@gmail.com

^c Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego, Zakład Fizyki Ciała Stałego

email: jerzy.peszke@us.edu.pl

^d Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Techniki Komputerowych w Materiałoznawstwie

email: mirosława.pawlyta@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono ideę chemicznej funkcjonalizacji i modyfikacji grafenu, a także przeprowadzono proces oczyszczania, utleniania i redukcji grafenu wraz z modyfikacją jego powierzchni cząstkami miedzi. W celu scharakteryzowania otrzymanego materiału a także oceny skuteczności procesu przeprowadzono badania na spektroskopie ramanowskim oraz transmisyjnym skaningowym mikroskopie elektronowym (S/TEM) razem z analizą składu chemicznego metodą EDX.

Abstract: This paper presents the idea of chemical functionalization and modification of graphene. Complete oxidation-reduction and cleansing of graphene were made, along with modification of graphene surface by copper particles. In order to evaluate the process effectiveness and characterize prepared material, raman scattering measurements and transmission scanning electron microscopy (S/TEM) imaging along with EDX analysis were conducted.

Słowa kluczowe: grafen, kompozyt, miedź, nanocząstki, funkcjonalizacja, dekoracja

1. WPROWADZENIE

Grafen, dwuwymiarowa odmiana alotropowa węgla o strukturze plastra miodu oraz charakterystycznych wiązaniach sp^2 stanowi obecnie jeden z najbardziej intensywnie badanych materiałów. Od czasu pierwszego eksperymentalnego dowodu na własności elektronów w tej strukturze [1], główny trend skupia się obecnie na odkryciu, wdrożeniu oraz optymalizacji nowych metod syntetycznego otrzymywania dobrze ukształtowanych warstw grafenowych na skalę zarówno badawczą jak i przemysłową. Najczęściej stosowanymi obecnie metodami

syntezowania grafenu są mikromechaniczna lub chemiczna eksfoliacja grafitu, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), epitaksjalny wzrost, chemiczna, elektrochemiczna, katalityczna lub cieplna redukcja z tlenku grafenu, oraz szereg innych metod polegających na redukcji lub modyfikacji materiałów pochodnych do grafenu.

Rozwój technologii grafenu pozwolił na obserwację szeregu unikatowych dla tego materiału własności fizycznych, mechanicznych, optycznych a także cieplnych. Jako półprzewodnik z zerową przerwą energetyczną, najwyższą zaobserwowaną do tej pory ruchliwością elektronów oraz występowaniem ułamkowego kwantowego efektu Halla w temperaturze pokojowej, materiał ten posiada ogromny potencjał zastosowań w spinotronice, super tranzystorach oraz we współczesnej mikroelektronice. Duża przewodność cieplna grafenu pozwala na produkcję kompozytów do zastosowań chłodniczych o wydajności większej do 25% od czystej miedzi, zachowując przy tym niższą cenę [2]. Własności te w połączeniu z dużą wytrzymałością mechaniczną czynią grafen materiałem zarówno uniwersalnym jak i bardzo wyspecjalizowanym do różnych zastosowań.

Chemiczna funkcjonalizacja jest jedną z głównych metod manipulowania fizycznymi i chemicznymi własnościami nanoobjektów, oraz poznawania mechanizmów ich oddziaływania z otoczeniem. W przypadku grafenu polega ona na chemicznej modyfikacji struktury, poprzez przerwanie niektórych wiązań aromatycznych sp^2 i przyłączenie odpowiednich organicznych grup funkcyjnych, które można dalej modyfikować. Co potwierdziły badania [3], taka modyfikacja struktury nie degeneruje w żaden sposób własności elektronowych grafenu, a wręcz pozwala na sterowanie tymi własnościami w kontrolowany sposób. Głównymi zastosowaniami funkcjonalizacji grafenu są zmiana własności elektronowych, rozwój i badanie możliwości magazynowania energii, dekoracja (modyfikacja) struktury grafenu innymi pierwiastkami, poprawa własności magnetycznych do celów spinotroniki, modyfikacja własności nanowstążek grafenowych, rozwój metod kontrolowania kształtu nanostruktur grafenu, a także poszukiwanie tanich metod syntezy poprzez zmianę własności chemicznych samego grafitu [3].

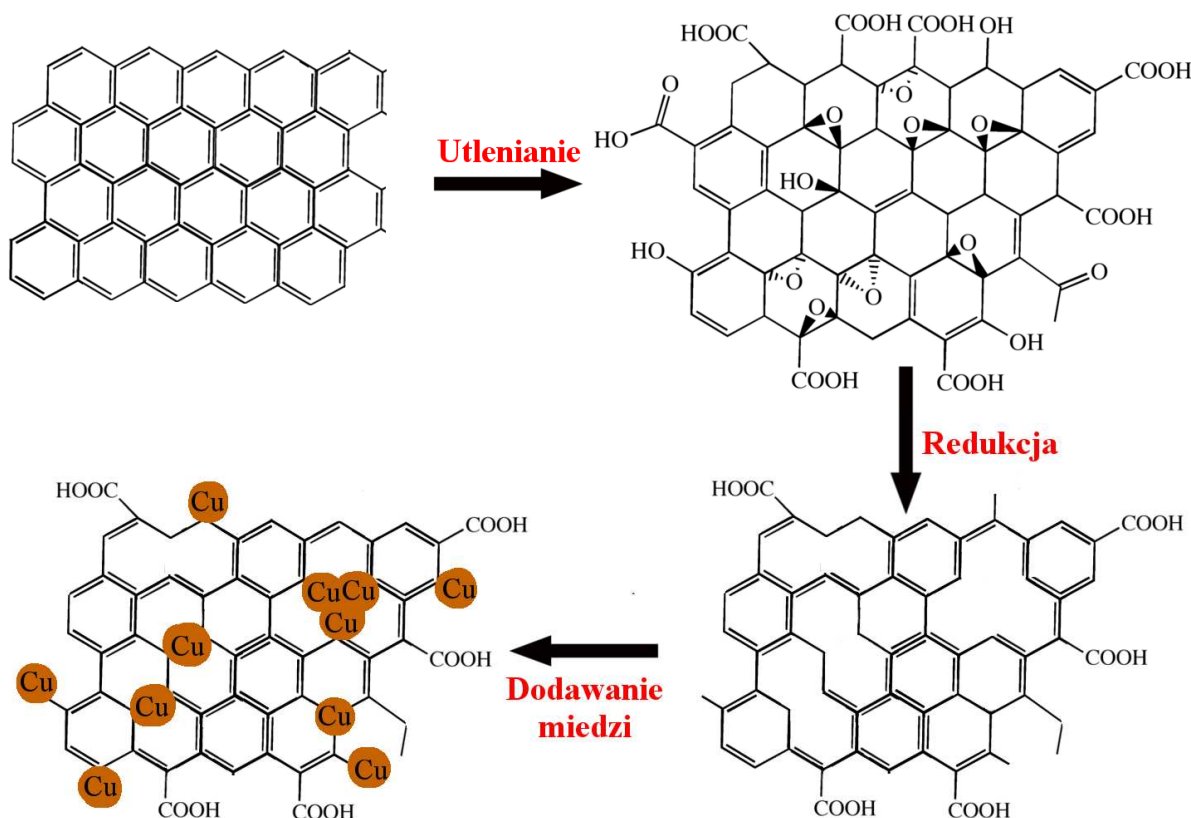
Funkcjonalizacja przebiega w dwóch formach – kowalencyjnej, polegającej na formowaniu wiązań kowalencyjnych, oraz niekowalencyjnej, wykorzystującej jedynie siły van der Waalsa. W tej pracy omówiono metodę kowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu, z uwagi na silniejszą modyfikację geometryczną i elektronową jego struktury.

Funkcjonalizacja grafenu dodatkowo rozszerza szereg zastosowań tego materiału oraz otwiera ścieżkę do jego dalszej modyfikacji szeregiem sposobów. Omawiany tutaj kompozytowy grafen modyfikowany miedzią odznacza się przewodnością cieplną znacznie przewyższającą grafen niemodyfikowany, a także znajduje zastosowania jako biosensor glukozy czy też jako materiał anody nowoczesnych akumulatorów litowo-jonowych. Dodatkowym atutem jest niewielki koszt utworzenia tego materiału z uwagi na istotę chemicznego procesu, oraz łatwość jego aplikacji do różnych zastosowań.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Chemiczne oczyszczenie i aktywacja grafenu w tym przypadku ma na celu oczyszczenie materiału, eliminację zanieczyszczeń, poprawę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach polarnych oraz umożliwienie dalszego wzbogacenia powierzchni w chemiczne grupy funkcyjne. Funkcjonalizacja ta przebiega poprzez obróbkę nanomateriału polegającą na selektywnym utlenianiu powierzchni. Zależnie od układu utleniającego (perhydrol, kwas nadoctowy, nadchlorany, ozon, kwas azotowy itd.) uzyskuje się modyfikacje powierzchni w której

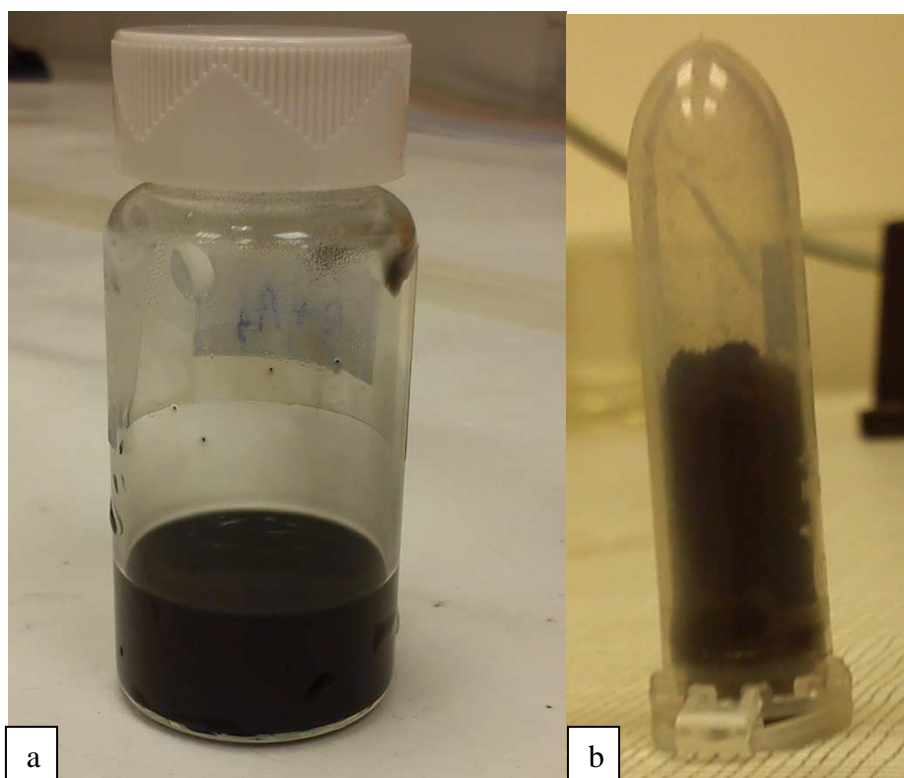
przewagę uzyskują przyłączone kowalencyjnie grupy karboksylowe, hydroksylowe lub karbonylowe. Dalsze modyfikacje uzyskuje się poprzez redukcję oraz ewentualną dalszą obróbkę materiału. Przeprowadzone tutaj procesy utleniania i następnej redukcji amoniakiem powinny doprowadzić do znacznego zdefektowania powierzchni grafenu (rys. 1), a tym samym do zwiększenia jego powierzchni właściwej, czyli również reaktywności grafenu.



Rysunek 1. Schemat zmian chemicznych i strukturalnych grafenu podczas poszczególnych etapów procesu

Figure 1. A schematic representation of chemical and structural changes during the process steps

Proces został przeprowadzony poprzez umieszczenie 2 g grafenu w roztworze 100 ml stężonego kwasu azotowego oraz 20 ml kwasu siarkowego, z następnym umieszczeniem mieszaniny w łaźni ultradźwiękowej na czas 1 godziny, celem sonicznej eksfoliacji aglomeratów grafenu. Następnie mieszanina umieszczana jest pod chłodnicą zwrotną i ogrzewana do punktu wrzenia przez okres 8 godzin, po którym materiał jest filtrowany i zbierany z bibuły filtracyjnej. Po przesączeniu i zebraniu materiał rozcieńczany jest wodą destylowaną z dodatkiem 100 ml stężonego amoniaku oraz ponownie umieszczony w łaźni ultradźwiękowej na okres 30 min, w celu zwiększenia dyspersji grafenu, po którym przystępuje się do ostatecznego procesu dwukrotnej filtracji oraz przemycia produktu wodą. Po zebraniu osadu z sączka oraz wysuszeniu możemy otrzymać od 0,5 do 1,2 g gotowego produktu – oczyszczonej soli amonowej grafenu. Materiał otrzymany jest w formie proszku. W tym doświadczeniu otrzymano 0,8 g produktu.



Rysunek 2. Wodny roztwór przed przesączeniem (a), oraz zebrany i osuszony po przesączeniu gotowy produkt grafenu dekorowanego miedzią (b)

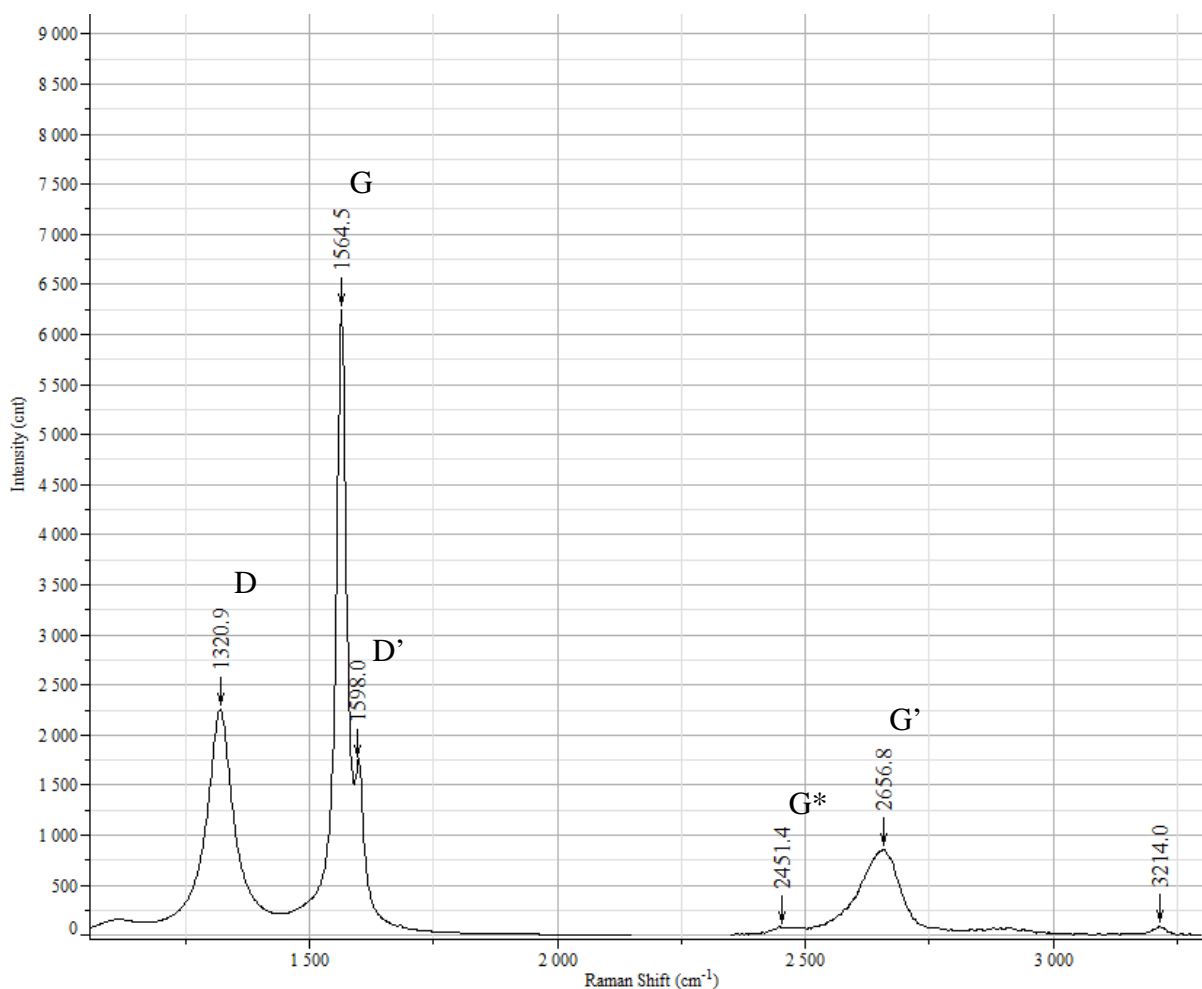
Figure 2. Aqueous solution before the filtration (a) and final product of copper decorated graphene gathered and dried after the filtration process (b)

Następnym etapem przygotowania próbek była modyfikacja otrzymanego produktu cząstkami miedzi. W tym celu 0,8 g otrzymanej soli amonowej grafenu rozcieńczono w 100 ml wody destylowanej oraz 5 ml stężonego amoniaku. Mieszanina umieszczona została na łaźni ultradźwiękowej do całkowitego rozpuszczenia. W osobnej zlewce przygotowana została mieszanina 0,6 g octanu miedzi, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, rozpuszczonego w 100 ml wody z 20 ml stężonego amoniaku, którą następnie należało przesączyć w celu usunięcia zanieczyszczeń. Po umiejscowieniu mieszaniny na mieszadle magnetycznym, można było przystąpić do dodawania do niej przygotowanego wcześniej grafenu w porcjach po 2 ml. Po dodaniu całej ilości grafenu, proces mieszania wraz z podgrzewaniem był kontynuowany przez 1,5 h. Po ustaniu mieszania (rys. 2a) mieszanina została powoli ochłodzona do temperatury pokojowej i pozostawiona na 4 h, do czasu wytrącenia się osadu soli miedziowej na jej powierzchni. Następnie osad został trójrotnie odsączony, przemyty wodą oraz etanolem, wysuszony oraz zebrany. Produktem tej syntezy było 0,7 g – grafenu dekorowanego miedzią (rys. 2b).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

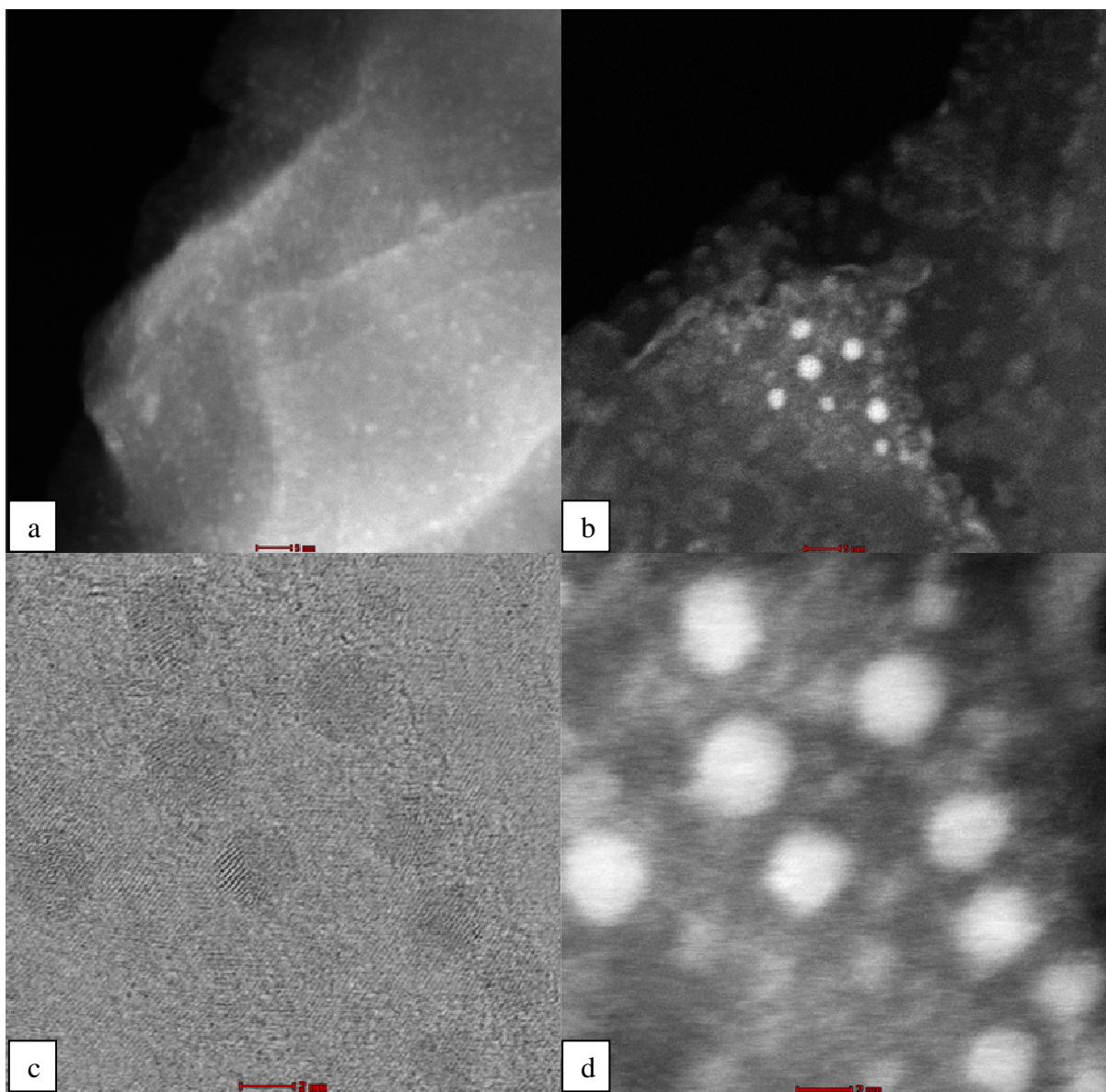
Próbki przebadano pod mikroskopem S/TEM Titan wraz z analizą EDX powierzchni płátka grafenu, oraz na spektroskopie ramanowskim Horiba.

Celem badania ramanowskiego było ustalenie poziomu zdefektowania warstw węglowych oraz oszacowanie liczby warstw na płątku grafenu. Pasma charakterystyczne dla grafenu, dla lasera o długości fali 637,56 nm wyniosły kolejno: 1320,9 cm^{-1} dla pasma D, 1564,5 cm^{-1} dla pasma G, 1598,0 cm^{-1} dla pasma D', 2656,8 cm^{-1} dla pasma G', oraz 2451,4 cm^{-1} dla pasma G*. Zaobserwowano również pasmo o przesunięciu ramanowskim 3214,0 cm^{-1} odpowiadające wiązaniom grup karboksylowych. Wysoka intensywność pasm D oraz D' w odniesieniu do zmierzonej intensywności dla monowarstwowego grafenu [4], a także wysoki stosunek intensywności pasma G do pasma G' [5], potwierdza duży poziom zdefektowania powierzchni. Analiza szerokości połówkowej (SP) pasma G', wynoszącej $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, a także stosunek intensywności G' do G wynoszący 1 : 7 wykazuje, iż mamy do czynienia z płątkami grafenu o wielu warstwach, o czym świadczy również obecność pasma G*, odpowiedzialnego za obecności grafenowych struktur 2D jak i 3D, czyli struktur wielowarstwowego grafenu (rys. 3).



Rysunek 3. Widmo ramanowskie grafenu dekorowanego miedzią uzyskane przy wykorzystaniu lasera o długości fali 637,56 nm. Widoczne są wyraźne pasma charakterystyczne dla grafenu

Figure 3. Raman spectrum measured with 637.56 nm laser of copper decorated graphene. Characteristic graphene bands can be observed

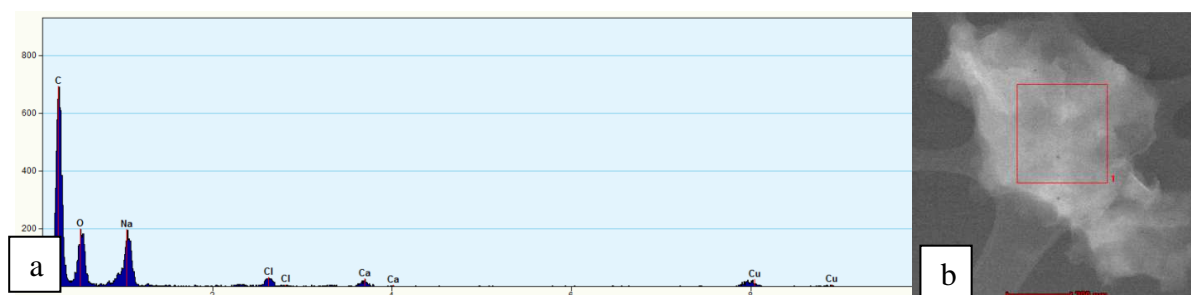


Rysunek 4. Zdjęcia struktury wykonane za pomocą mikroskopu TEM w kontraście HAADF płatków grafenu dekorowanego miedzią (a), krawędzi grafenu (b), obszaru występowania nanocząstek miedzi (d), oraz jego zdjęcie w kontraście BF/DF (c)

Figure 4. TEM images in HAADF contrast mode of graphene decorated with copper (a), the edge of graphene flake (b), the area of occurrence of copper nanoparticles (d) and its image in BF/DF contrast mode (c)

Badania na mikroskopie transmisyjnym przeprowadzone zostały w kontraście BF/DF oraz HAADF pod kątem określenia morfologii oraz struktury otrzymanego materiału. Zaobserwowano płatki grafenu zawierające wiele nałożonych warstw grafenowych, pełnych defektów strukturalnych oraz dziur (rys. 4a i b). Zaobserwowano również występowanie charakterystycznych, odznaczających się od dającego niski kontrast grafenu, jasnych punktów, które okazały się być nanocząstkami miedzi (miedź jako cięższy pierwiastek od węgla, daje dużo wyższy kontrast w trybie HAADF). Po bliższej analizie, kontrast BF/DF (rys. 4c i d) tychże

nanocząstek wykazał znaczne różnice ich struktury krystalicznej w porównaniu do grafenu, będącego tutaj tłem. Cząstki te mają średnicę ~ 2 nm i występują głównie na krawędziach poszczególnych powierzchni grafenu. Dalsza analiza EDX obszaru płątka grafenu o wymiarach 200×200 nm (rys. 5) wykazała istnienie tlenu, będącego częścią pozostałych grup karboksylowych, znikomych ilości Na i Ca będących zanieczyszczeniami trudnymi do usunięcia a także potwierdziła przebieg reakcji, wykazując obecność Cu.



Rysunek 5. Wyniki analizy EDX (a) wybranego obszaru płątka grafenu (b)
Figure 5. EDX analysis (a) for selected area of graphene flake (b)

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań udało się dowieść skuteczności procesu dekorowania grafenu miedzią. Uzyskano aktywną, zdefektowaną strukturę grafenu z cząstkami miedzi oraz pozostałościami grup karboksylowych, dzięki czemu materiał nadal rozpuszczalny jest w rozpuszczalnikach polarnych. Obecność zanieczyszczeń Na i Ca sugeruje jednak skupienie się na optymalizacji czystości procesu oraz przechowywania próbek w celu zachowania uzyskanej w procesie syntezy, niezanieczyszczonej struktury. Potwierdzona na widmach ramanowskich oraz na zdjęciach TEM struktura wielowarstwowego grafenu świadczy o dużej aglomeracji poszczególnych warstw, które należałoby rozbić metodą ultradźwiękową przed wykorzystaniem produktu do dalszych operacji.

Proces chemicznej modyfikacji grafenu jest tanim procesem, możliwym do stosowania na szeroką, przemysłową skalę. Otrzymany proszek grafenu modyfikowanego różnymi pierwiastkami, których przykładem była tutaj miedź, może być skutecznie stosowany w różnych dziedzinach przemysłu. Kluczem do skuteczności tej technologii jest czystość procesu, odpowiednia filtracja oraz charakteryzacja kolejnych próbek w celu ciągłego doskonalenia syntezy oraz poszczególnych jej etapów.

LITERATURA

1. 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 (2004) 666-669.
2. K. Jagannadham, Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets, *Metallurgical and Materials Transactions B* 43/2 (2012) 316-324.

3. D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21/34 (2009) 344205-344217.
4. K. Grodecki, Spektroskopia ramanowska grafenu, *Materiały Elektroniczne (Electronic Materials)* 41/1 (2013) 47-53.
5. L.M Malard, M.A Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in graphene, *Physics Reports* 473 (2009) 51-87.