

MW 23.01.17

Metoda chemiczna otrzymywania grafenu

Grafit	
↓ utlenianie	
Tlenek grafitu	
↓ eksfoliacja	↘
Tlenek grafenu	eksfoliacja + redukcja
↓ redukcja	↙
Zredukowany tlenek grafenu	
↓ redukcja	
Grafen	

Metody utleniania grafitu

- 1859 Metoda Brodiego ($HNO_3, KClO_3$)
- 1900 Metoda Staudenmaiera ($HNO_3, KClO_3, H_2SO_4$)
- 1960 Metoda Hummersa ($H_2SO_4, NaNO_3, KMnO_4, H_2O_2$)

Dane XPS:

Metoda	C, % atomów	O, % at.
Hummersa	59.9	40.1
Staudenmaiera	62.6	37.4

Metoda eksfoliacji tlenku grafitu:

- działanie ultradźwiękami w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych
- metoda termiczna pod ciśnieniem atmosferycznym w wysokiej temperaturze 900-1100°C
- ogrzewanie pod wysoką próżnią do 200-300°C

(Wspomniała coś o tym w jakiej postaci jest tlen w graficie - grupy epoksydowe i hydroksylowe w środku, na zewnątrz dodatkowo grupy karbonylowe, nie ma grup karboksylowych)

Redukcja tlenku grafenu

- Redukcja hydrazyną
- Obróbka hydrotermalna - jednorodnie zdyspergowany w wodzie tlenek grafenu ogrzewany w autoklawie w 180-220°C pod ciśnieniem (9 atm) pary wodnej.
- Metoda termiczna - obróbka termiczna w kontrolowanych warunkach - **eksfoliacja połączona z redukcją** (słaba eksfoliacja - więcej niż jedna warstwa, za to redukcja bardzo dobra)

Metoda CVD

Otrzymuje się mono- lub kilkuwarstwowy grafen na folii metali przejściowych (Ni, Cu)

Na niklu osadza się węgiel z rozkładu metanu a na miedzi również z etylenu.

Ogrzewanie miedzi do 1000°C

w obecności
 H_2

Ogrzewanie miedzi do 1000°C	w obecności H_2
Wygrzewamy przez jakiś czas	H_2
W 1000°C dodajemy węglowodór który się rozkłada	H_2, CH_4
gwałtownie chłodzimy, atomy węgla dyfundują ku powierzchni, tworzą warstwę grafenową	H_2

Powierzchniowy rozkład węgla krzemu (grafen epitaksjalny)

wysokotemperaturowa ($1400\text{-}1700^{\circ}\text{C}$) sublimacja krzemu w próżni ($50\text{-}300\text{ mbar}$)

Zastosowanie grafenu

Elektronika

- tranzystory (single electron transistor - SET)
- sensory
- przezroczyste dla światła widzialnego przewodzące filmy (transparent conductive films - TFC)

Magazynowanie i konwersja energii - baterie litowo-jonowe, kondensatory elektrochemiczne, ogniwa słoneczne

Nanokompozyty grafen-polimer (PS, PMMA, PVA, PP, poliester, poliuretany, poliwęglany, PVDF)

p. 38 s.4-6

Metody otrzymywania grafenu

- Eksfoliacja (fizyczno-mechaniczna lub chemiczna)
- Osadzanie z fazy gazowej (CVD)
- Rozszczepianie nanorurek, metody elektrochemiczne, chemiczne lub fizyczne
- Redukcja cukrów (glukoza, sacharoza)

Handlowy grafen „PureSheets” – NanoIntegris (USA)

Eksfoliacja grafitu przy użyciu surfaktantu jonowego (sól sodowa kwasu żółciowego) – kompleksy grafen-surfaktant o różnej grubości, co umożliwia rozdział na podstawie gradientu gęstości przy zastosowaniu ultrawirówek.

Wodny roztwór – grafen + 2% surfaktantu.

Nan●Integris

PureSheets MONO
1, 2 Layer Graphene

PureSheets QUATTRO
3, 4+ Layer Graphene

5 mg of (A) MONO (B) and QUATTRO graphene in 100 mL of solution



Measure	PureSheets MONO	PureSheets QUATTRO
Single Layer Content	27%	6%
Double Layer Content	48%	23%
Triple Layer Content	20%	27%
4+ Layer Content	5%	44%
Average Flake Area	~10,000 nm ²	~10,000 nm ²
Solution Type	Aqueous w/surfactant	
Graphene Concentration	0.05 mg/mL	
Surfactant Concentration	2% w/v	
Surfactant Type	Ionic (proprietary)	
Shelf Life	6 months	

Grade	Price (5 mg)	Price (50 mg)	Price (100 mg)
QUATTRO	\$199	\$799	\$999
MONO	\$499	\$1,999	\$2,499

Sadza węglowa

Sadza węglowa powstaje w fazie gazowej w procesie termicznego rozkładu węglowodorów.

Zastosowanie sadzy:

- wyroby gumowe (90%), w tym opony (60%)

- pigmenty - **farby drukarskie, tworzywa sztuczne**, farby i lakiery, papier (7.9%)
- inne zastosowania - elektrody, reduktory, nośniki katalizatorów na metalach szlachetnych (palladowych) (2.1%)

Produkcja sadzy - ~13 mln t (USA, Rosja)

Budowa sadzy

Cząstki sadzy - małe sferoidalne, parakrystaliczne jednostki, tworzące agregaty o średnicy zastępczej 70-400nm. Może być wydzielona z agregatu tylko przez rozbicie.

Agregat (sferoidalny, elipsoidalny, liniowy, rozgałęziony) - oddzielona, rozróżnialna sztywna jednostka koloidalna, która jest najmniejszą jednostką dająca się zdyspergować, jest zbudowana z silnie zlanych cząstek

p.27 s.6

Klasyfikacja procesów produkcyjnych sadzy węglowej		
Rodzaj procesu chemicznego	Rodzaj sadzy	Surowiec
Rozkład termiczno-utleniający <ul style="list-style-type: none"> • w systemie zamkniętym (przepływ turbulentny) 	piecowa lampowa	oleje ze smoły węglowej i ropy naftowej; gaz ziemny oleje ze smoły węglowej i ropy naftowej
<ul style="list-style-type: none"> • w systemie otwartym (palniki dyfuzyjne) 	Degussa kanałowa	destylaty smołowe gaz ziemny
Rozkład termiczny <ul style="list-style-type: none"> • okresowy • ciągły 	termiczna acetylenowa	gaz ziemny acetylen

Technologie produkcji sadzy

Surowce - oleje ze smoły węglowej i ropy naftowej, gaz ziemny, acetylen

Surowiec	Proces/metoda wywarzania sadzy	Sadza	Średnia wielkość cząstek, nm	Powierzchnia właściwa $S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$
oleje ze smoły węglowej i ropy naftowej	proces piecowy	sadza piecowa	20-80	25-200
gaz ziemny	proces termiczny	sadza gazowa	180-500	10
gaz ziemny	metoda kanałowa	sadza kanałowa	10-35	100-500
acetylen	metoda acetylenowa	sadza acetylenowa	40	70

Surowiec	Proces/metoda wywarzania sadzy	Sadza	Średnia wielkośćcząstek, nm	Powierzchnia właściwa $S_{BET} \text{ m}^2/\text{g}$
gaz ziemny	metoda lampowa	sadza lampowa	70-100	40

Najwięcej sadzy produkuje się w procesie piecowym