



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Laboratorium Grafenowe Politechniki Warszawskiej



PROGRAM
REGIONALNY
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Mazowsze.
serce Polski

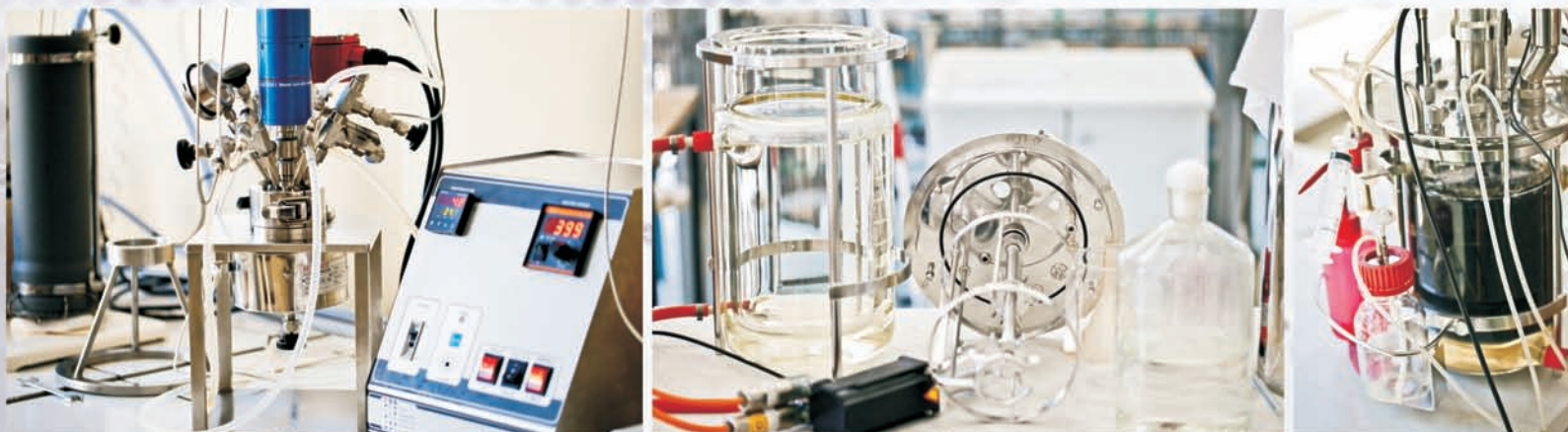
UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



100
LECIE
Odnowienia tradycji
POLITECHNIKI
WARSZAWSKIEJ



Laboratorium Grafenowe Politechniki Warszawskiej
- zaplecze wytwarzania standaryzowanego grafenu płatkowego
o określonej funkcjonalności



Z wielką satysfakcją i przyjemnością przedstawiamy rezultaty projektu inwestycyjnego

Laboratorium Grafenowe LG PW - zaplecze wytwarzania standaryzowanego grafenu płatkowego o określonej funkcjonalności

Laboratorium powstało na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW z inicjatywy i przy wsparciu władz Politechniki Warszawskiej. Inwestycja została sfinansowana ze środków własnych Uczelni oraz dzięki dofinansowaniu w ramach Działania 1.1 „Wzmocnienie sektora badawczo-rozwojowego” Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego na lata 2007 – 2013.

Głównym celem projektu było uruchomienie Laboratorium Grafenowego Politechniki Warszawskiej (LG PW), w którym wytwarzany będzie standaryzowany grafen płatkowy (tlenek i zredukowany tlenek grafenu) o określonej funkcjonalności metodą chemiczną na potrzeby badań aplikacji grafenowych.

Obszar działalności LG PW:

- wytwarzanie standaryzowanego grafenu płatkowego o powtarzalnych, ściśle zdefiniowanych właściwościach,
- opracowanie metod modyfikacji i funkcjonalizacji grafenu płatkowego pod kątem jego aplikacji, np. do wytwarzania materiałów kompozytowych, w przemyśle chemicznym, czy też w biomedycynie,
- badania właściwości nanomateriałów zawierających grafen.

Bogate zaplecze aparaturowe LG PW daje możliwość laboratoryjnego wytwarzania i modyfikacji grafenu płatkowego w sposób standaryzowany i powtarzalny. Możliwa jest też dokładna analiza fizykochemiczna różnych form grafenu, m.in. zawartości zanieczyszczeń (m.in. analizator elementarny, analizator termogravimetryczny - TGA, spektrometr fluorescencji rentgenowskiej – XRF), stopnia funkcjonalizacji materiałów grafenowych (spektrometr FT-IR, spektrofotometr UV-Vis) oraz badanie przemian fazowych i właściwości cieplnych (TGA, różnicowy kalorymetr skaningowy - DSC).

Zapraszamy do współpracy zespoły badawcze i instytucje zainteresowane badaniami nad grafenem i jego licznymi zastosowaniami.

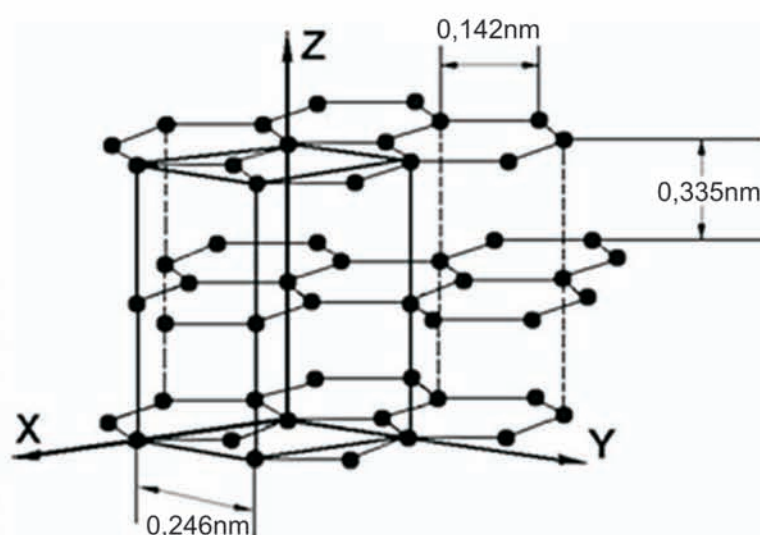
W imieniu Zespołu realizującego projekt,
Wojciech Orciuch
Kierownik projektu

Termin zakończenia inwestycji: 30 września 2015 r.

TLENEK GRAFENU (GO) i ZREDUKOWANY TLENEK GRAFENU (rGO)

Celem laboratorium LG PW jest wytwarzanie standaryzowanego płatkowego tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu o określonej funkcjonalności, badanie ich fizykochemicznych właściwości oraz szukanie innowacyjnych kompozytów opartych na GO i rGO mogących znaleźć zastosowanie w życiu codziennym.

Tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu produkuje się zwykle z proszku grafitu, stosując różne fizykochemiczne metody. Najbardziej popularna metoda Hummersona, z wieloma modyfikacjami, stosowana jest najczęściej do produkcji dużych ilości GO. Poniżej, na Rys. 1, przedstawiona jest struktura heksagonalnego grafitu stanowiącego materiał wyjściowy do produkcji płatkowego GO i rGO.



Rys. 1 Struktura heksagonalnego grafitu

PŁATKOWY GRAFEN

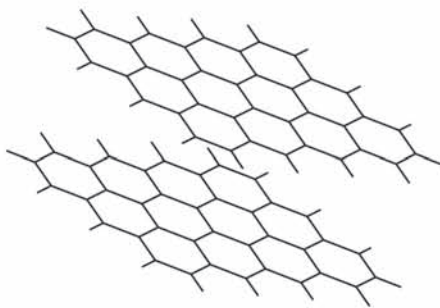
Płatkowy grafen, Rys. 2, jest to najczęściej kilkuwarstwowa struktura grafitu, mająca formę stosu (poniżej 10 warstw), gdzie odległości pomiędzy warstwami grafenowymi są bliskie wartości 0,34-0,37 nm. Występuje zwykle jako proszek lub zawiesina. Jest to mieszanina grafenowych płaskich obiektów w formie płatków o rozmiarach od kilku nm do kilkuset μm . Wiązania chemiczne pomiędzy atomami węgla są typowe dla struktur aromatycznych (są to wiązania typu σ i π). Grafen płatkowy można wytworzyć bezpośrednio z proszku grafitu, np. przez intensywne mielenie, lecz wydajność i jakość takiego produktu jest zwykle bardzo niska.

PLĄTKOWY TLENEK GRAFENU (GO)

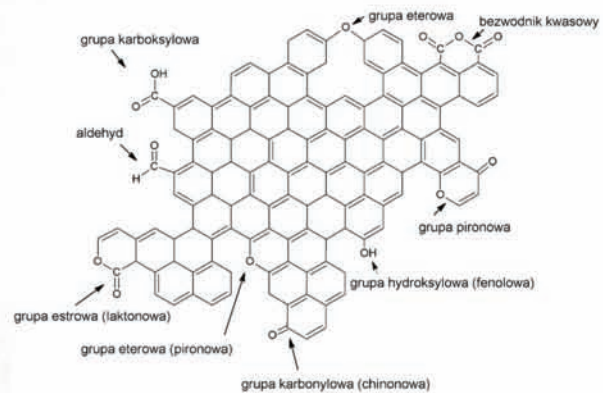
Plątkowy tlenek grafenu, GO, pokazany na Rys. 3, jest to najczęściej kilkuwarstwowa struktura utlenionego grafenu, mająca również formę stosu (poniżej 10 warstw), gdzie odległości pomiędzy warstwami GO są powyżej 0,4 nm (zwykle 0,6 - 0,9 nm). Plątki GO posiadają w swojej strukturze wiele funkcyjnych grup tlenowych, jak np. OH, C=O, C-O-C, COOH i inne, co decyduje o hydrofilowym charakterze tlenku grafenu. GO najczęściej występuje w postaci wysuszonych cienkich warstw lub wodnych zawiesin. Wielkość plątków GO zawiera się w granicach od kilku nm do kilkuset μm . Wiązania chemiczne pomiędzy atomami węgla są tutaj w większości typu σ (C-C) i w małym stopniu wykazują istnienie elektronów typu π . GO tworzy trwałe zawiesiny wodne o kolorze żółto-brązowym (w zależności od stężenia) i jest półprzewodnikiem organicznym o przerwie wzbronionej od 2 do 3 eV w zależności od stopnia utlenienia grafenu.

PLĄTKOWY ZREDUKOWANY TLENEK GRAFENU (rGO)

Plątkowy zredukowany tlenek grafenu, rGO, jest to najczęściej kilkuwarstwowa struktura zredukowanego tlenku grafenu, mająca również formę stosu (poniżej 10 warstw), gdzie odległości pomiędzy warstwami rGO zawierają się w przedziale 0,36 - 0,40 nm.



Rys. 2 Struktura plątkowego grafenu



Rys. 3 Struktura plątkowego tlenku grafenu

Plątki rGO są niemal w całości pozbawione grup tlenowych i cechują się rozmiarami od kilku nm do kilkuset μm . rGO występuje najczęściej w formie proszku o kolorze grafitowo-czarnym i cechuje się wysoką hydrofobowością o niskiej oporności elektrycznej z przerwą wzbronioną rzędu meV w zależności od stopnia zdefektowania struktury rGO. Nie tworzy zawiesin z wodą. Struktura jest podobna do tej przedstawionej na Rys. 2.

METODY PRODUKCJI PŁATKOWEGO GRAFENU

1. mechaniczne rozłupywanie grafitu, np. grafitu HOPG,
2. rozcinanie nanorurek węglowych wzdłuż osi nanorurki,
3. interkalacja proszku grafitu i jego późniejsza eksfoliacja (delaminacja), lecz bez wstępnego utleniania grafitu (np. metodą elektrochemiczną),
4. interkalacja proszku grafitu połączona z jego równoczesnym utlenianiem, a następnie eksfoliacja warstw tlenku grafenu oraz późniejsza ich redukcja do struktury rGO.

SYNTEZA PŁATKOWEGO GO METODĄ CHEMICZNĄ

Z literatury wiadomo, że tlenek grafenu GO można otrzymać przez intensywne utlenianie proszku grafitu według jednej z metod: Brodiesa, Hofmanna, Staudenmaiera, Hummersa. Najczęściej stosowana jest metoda Hummersa z wieloma modyfikacjami tego procesu. GO, o charakterze silnie hydrofilowym, tworzy trwale zawiesiny w wodzie koloru żółto-brązowego.

SYNTEZA PŁATKOWEGO rGO METODĄ CHEMICZNĄ

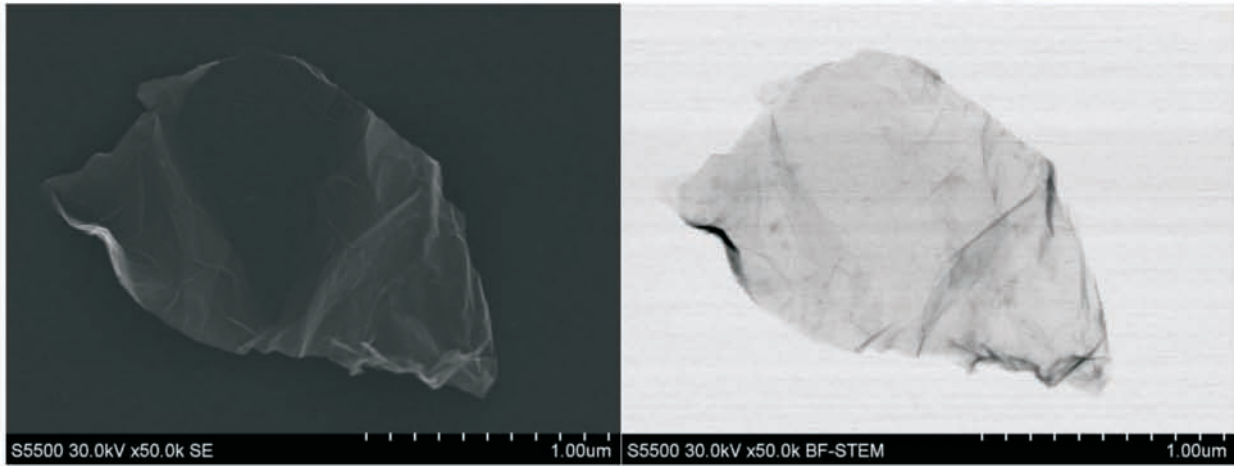
Produkcja rGO z tlenku grafenu wymaga użycia bardzo silnych reduktorów w ramach jednej z metod: redukcji chemicznej, elektrochemicznej, termicznej lub fototermicznej. W metodzie chemicznej stosuje się zwykle hydrazynę, hydrochinon, NaBH_4 lub inne nietoksyczne "zielone" reduktory, jak kwas askorbinowy. rGO o charakterze silnie hydrofobowym, koloru czarnografitowego, tworzy nietrwale zawiesiny w DMF, acetonie lub alkoholu izopropylowym.

BADANIE i ANALIZA GO oraz rGO

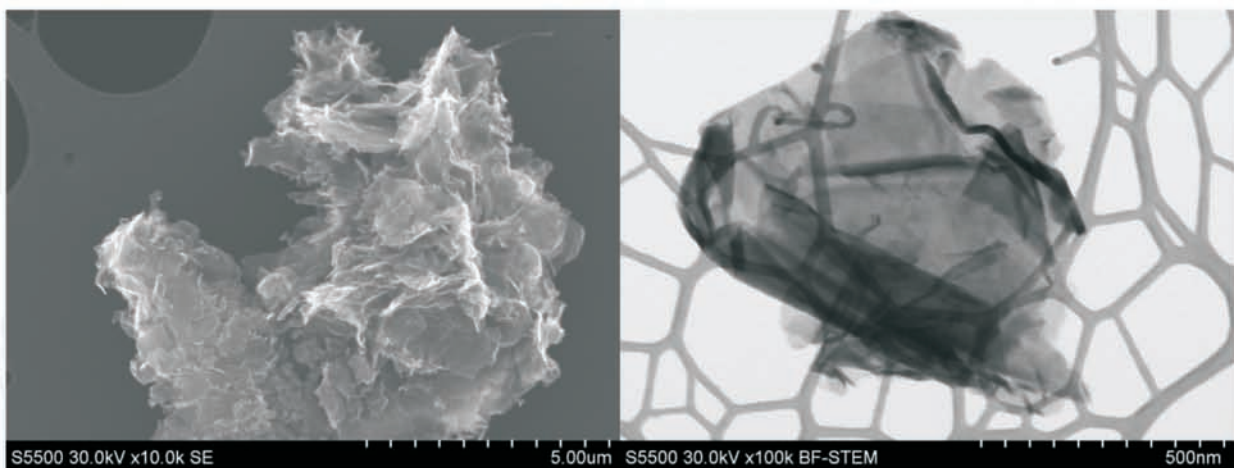
W laboratorium grafenowym (LG PW) stosowane są następujące techniki analityczne, by z dużą dokładnością określić strukturę materiału grafenowego i jego skład chemiczny.

1. TEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa)
2. SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa)
3. STEM (skaningowo - transmisyjna mikroskopia elektronowa)
4. Analiza elementarna
5. XRF (fluorescencja rentgenowska)
6. TGA (termogravimetryczna analiza)
7. Spektroskopia Ramana
8. FTIR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera)
9. UV-Vis (spektroskopia w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego)
10. XRD (dyfraktometria rentgenowska)
11. Pomiary oporności elektrycznej cienkich i grubych warstw
12. Pomiary absorbancji optycznej
13. XPS (spektroskopia fotoelektronów)
14. AFM (mikroskopia sił atomowych)

GO oraz rGO - obrazy mikroskopowe



Rys. 4 Obrazy SEM i STEM tlenku grafenu GO

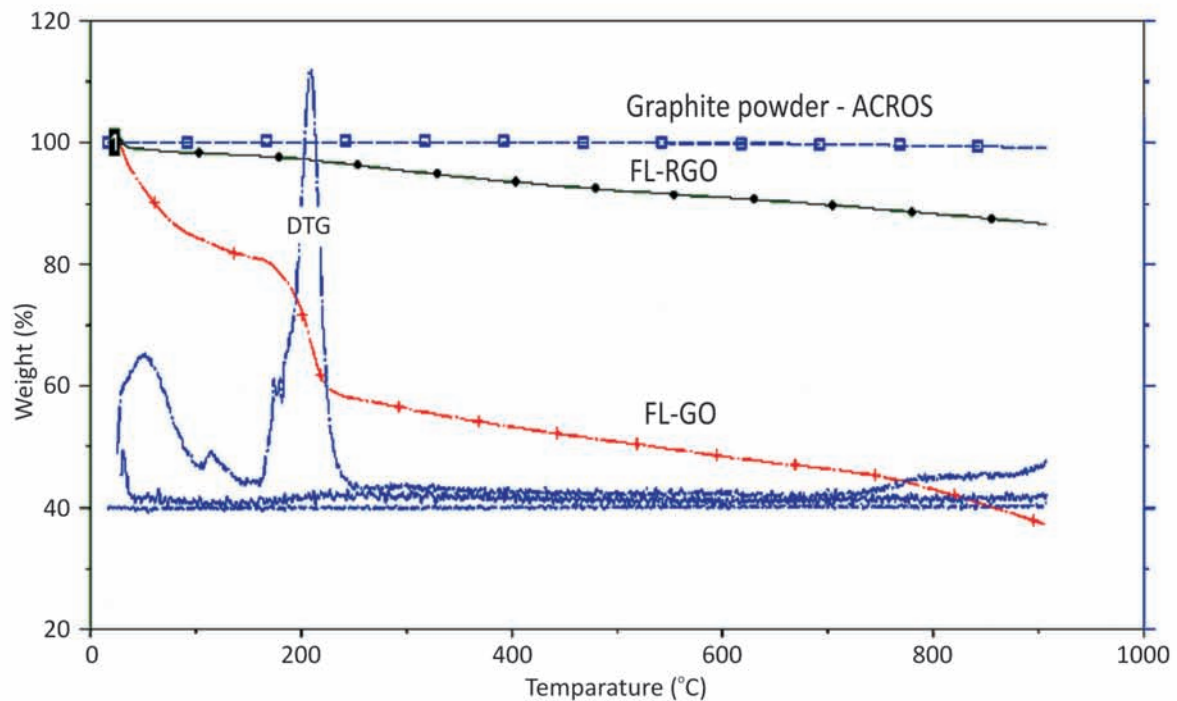


Rys. 5 Obrazy SEM i STEM zredukowanego tlenku grafenu rGO

Analiza elementarna C, H, N dla grafitu, GO i rGO

| Badana próbka | Zawartość C (% masowy) | Zawartość H (% masowy) | Zawartość N (% masowy) | Zawartość O i inne (% masowy) |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Grafit (firmy Acros) | 99,97 | 0,172 | 0,009 | 0,0 |
| GO | 45,44 | 2,193 | 0,112 | ~48 (tlen) i ~4 inne |
| rGO | 85,69 | 1,056 | 3,088 | ~9,6 (tlen) i ~0,6 inne |

Analiza termograwimetryczna (TGA)



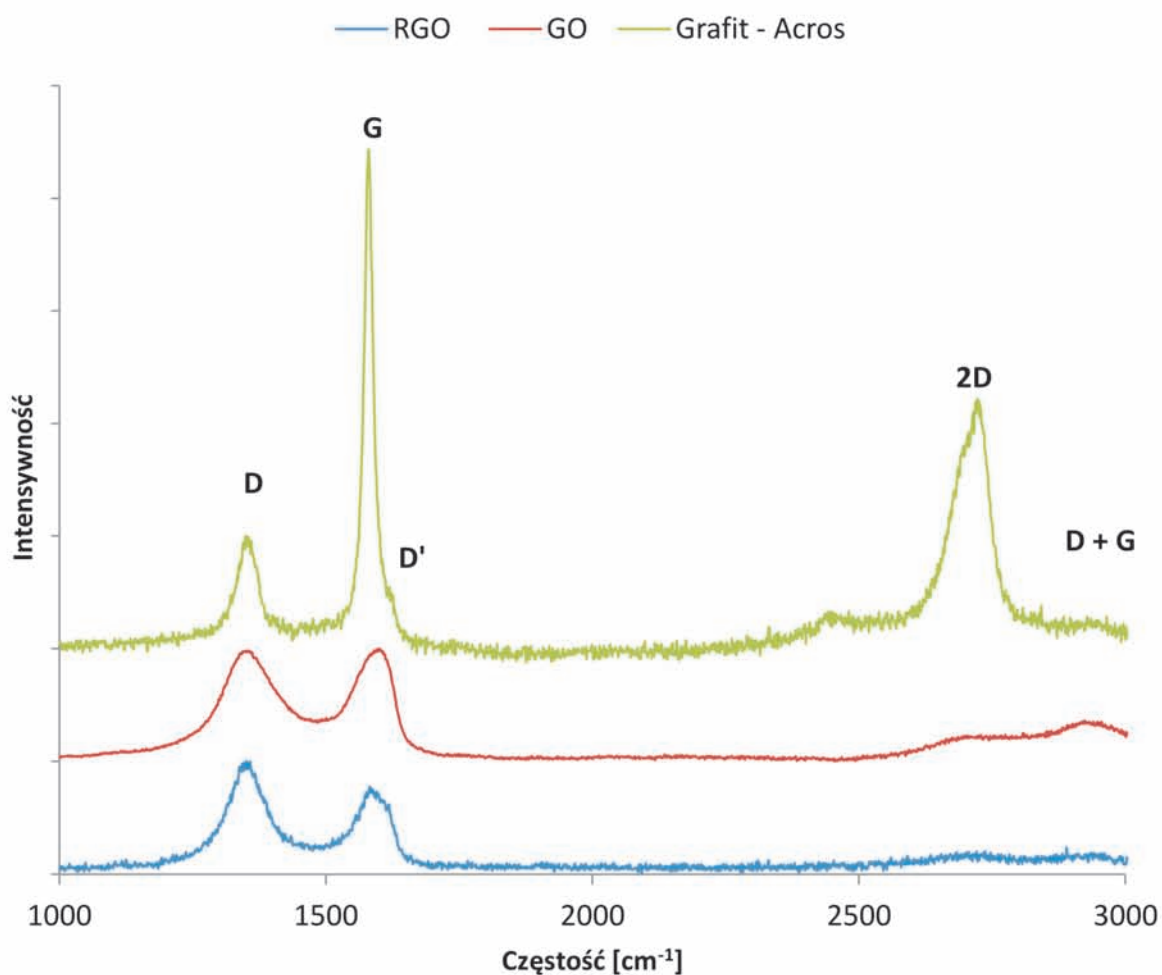
Rys. 6 Wyniki analizy termograwimetrycznej dla grafitu, GO oraz rGO (analiza w atmosferze argonu).

Powyższe wykresy pokazują, że grafit jest najbardziej trwały termicznie (tu do temp. 900 °C). Nie zauważa się tutaj straty masy.

Dla tlenku grafenu GO strata masy jest największa i wynosi ok. 60%. Jest to związane początkowo z utratą dużej ilości wody (do temp. ok. 220 °C) jaka jest zawarta w objętości GO oraz późniejszą stratą masy próbki związaną z degradacją grup tlenowych.

Dla zredukowanego tlenku grafenu (rGO) zauważa się niemal liniową, niewielką stratę masy wynoszącą ok. 10%.

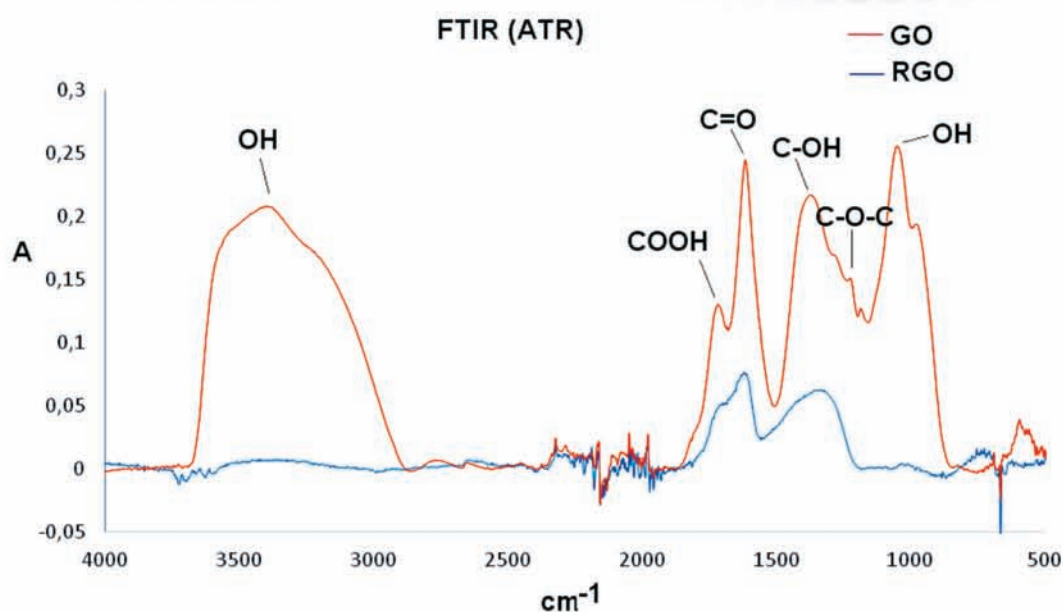
Spektroskopia Ramana próbek GO i rGO - analiza widma



Rys. 7 Widma Ramana grafitu, GO i rGO

Na podstawie analizy widm Ramana widać, iż utlenianie proszku grafitowego prowadzi do zmniejszenia stopnia uporządkowania struktury grafitowej i zwiększenia liczby defektów, co uwidacznia się poprzez zmniejszenie intensywności pasma G, zwiększenie intensywności pasma D i zanik pasma 2D dla próbek GO i rGO.

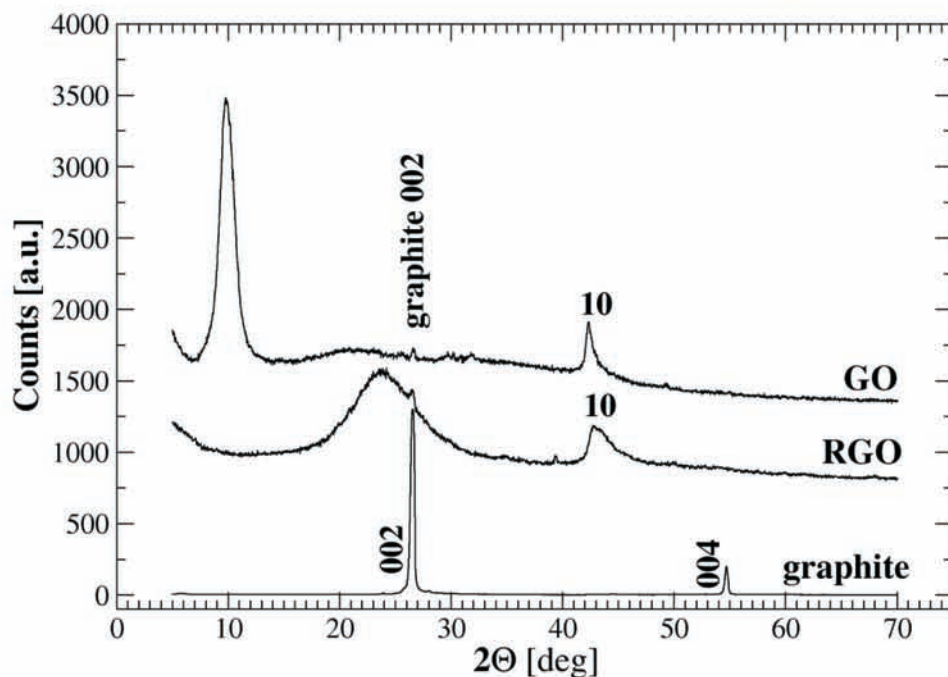
Spektroskopia FT-IR próbek GO i rGO - analiza widma



Rys. 8 Widma FT-IR próbek GO i rGO

Widmo FT-IR dla GO wskazuje na obecność dużej liczby różnych funkcyjnych grup tlenowych (OH, COOH, C=O, C-O-C), które decydują o wysokim stopniu hydrofilowości tlenku grafenu. rGO, uzyskane po redukcji GO wodnym roztworem hydrazyny, wykazuje obecność niewielkich ilości grup tlenowych. rGO cechuje się zatem wysokim stopniem hydrofobowości.

Analiza próbek grafitu, GO i rGO metodą XRD¹⁾



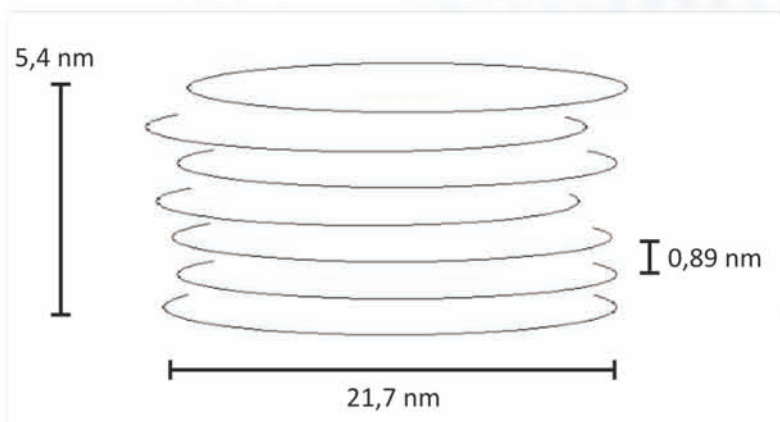
Rys. 9 Dyfraktogramy grafitu, GO i rGO (płaszczyzna 002 należy do grafitu, $2\theta = 26,5$ deg)

¹⁾ L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 195 (2014) pp. 145–154.

Grafit po intensywnym utlenieniu zmienia położenie refleksu 002 z 26,5 na 10,0 deg, a GO po intensywnej redukcji zwiększa wartość 2θ do 23,8 deg. Szerokości połówek pików zwiększą się w kolejności: grafit, GO i rGO, co oznacza, że wielkości cząstek maleją w tej kolejności. Średnie wielkości cząstek GO i rGO podano poniżej, prezentując modele dla płatek GO i rGO.

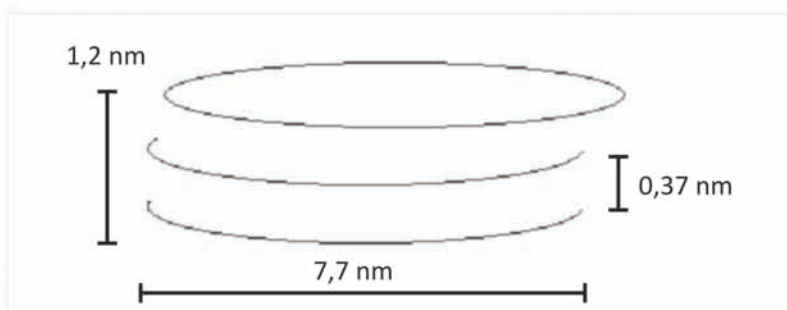
Model płatka GO

GO wykazuje strukturę stosu o wymiarach 21,7 x 5,4 nm (średnica x wysokość) z 6-7 warstwami tlenku grafenu w stosie i odległością między nimi równą 0,89 nm. Średnie wartości wyznaczone na podstawie danych z analizy XRD.



Model płatka rGO

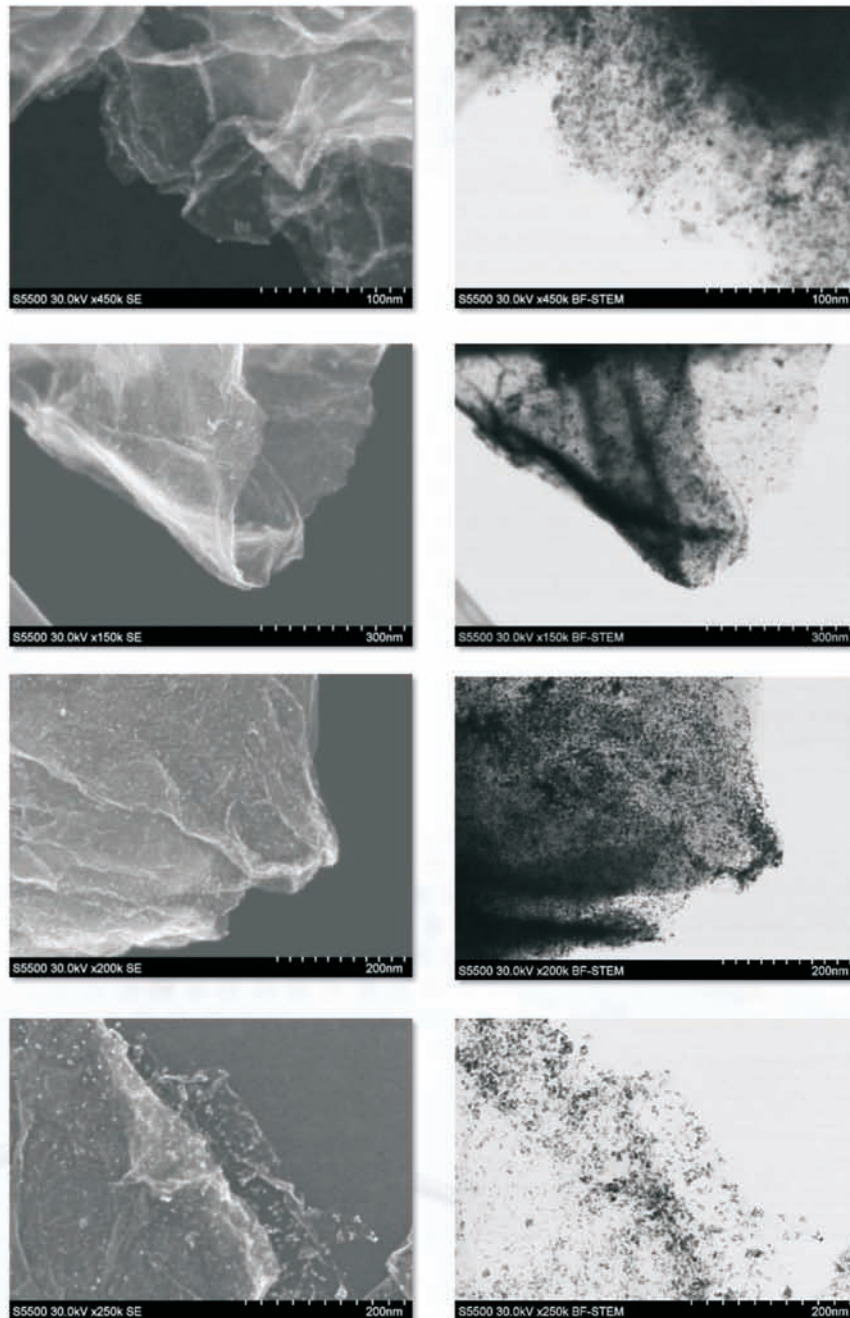
rGO wykazuje strukturę stosu o wymiarach 7,7x1,2 nm (średnica x wysokość) z 2-4 warstwami zredukowanego tlenku grafenu w stosie i odległością między nimi równą 0,37 nm (dla grafitu wynosi ona $d=0,335$ nm).



Jednakże obrazy SEM i TEM pokazują, że rozmiary płatków GO i rGO nieraz przewyższają 50 mikrometrów. Tłumaczymy to tym, że dyfraktogram XRD „uwzględnia” każdy załamek i bruzdkę na powierzchni płatka GO lub rGO. Jest to najprawdopodobniej przyczyną zaniżonego rozmiaru płatka pokazanego w przedstawionych modelach.

Przykład zastosowania grafenu płatkowego

Płatki zredukowanego tlenku grafenu dobrze przewodzą prąd elektryczny i dzięki temu można je wykorzystać jako np. nośnik katalizatorów do produkcji elektrokatalizatorów przeznaczonych dla ogniw paliwowych oraz do wytwarzania superkondensatorów.



Rys. 10 Obrazy mikroskopowe osadzonych nanocząstek metali (Pd, Pt) na powierzchni płatków rGO. Zastosowanie - do wytwarzania elektrokatalizatorów.

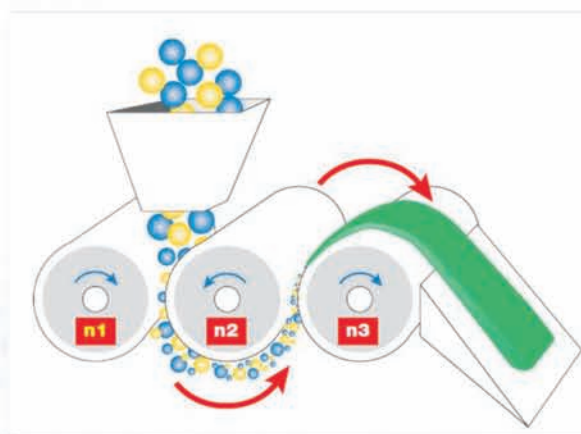
NAJWAŻNIEJSZA APARATURA NA WYPOSAŻENIU LG PW

Reaktor do syntez chemicznych o objętości 20 L wyposażony w mieszadło mechaniczne pozwalające na mieszanie cieczy o dużej lepkości oraz zbiornik termostatujący zawartość reaktora. Reaktor jest wykorzystywany do syntezy płatkowego grafenu (GO i rGO) metodą chemiczną z proszku grafitu oraz funkcjonalizacji GO i rGO różnymi metodami w celu otrzymania produktu o żądanych właściwościach fizykochemicznych.

Filtracyjny układ z ceramicznymi membranami z przepływem krzyżowym w mikrofiltracji jest wykorzystywany do oczyszczenia dużych ilości wysokiej lepkości wodnej zawiesiny tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu z produktów ubocznych powstałych po procesie utleniania i redukcji.

Reaktor (piec) próżniowy, wyposażony w pompę dyfuzyjną i turbomolekularną oraz miernik próżni i zawory doprowadzające różne gazy, wykorzystywany do termicznej modyfikacji próbek grafenowych.

Kalander laboratoryjny (trójwalcówka) jest urządzeniem wykorzystywanym do dokładnego i jednorodnego wymieszania (dyspersji) nanomateriałów grafenowych z żywicami i cieciami o dużej lepkości. Wyposażony jest w trzy walce pokryte bardzo twardym materiałem (SiC), szczelina pomiędzy walcami jest elektronicznie regulowana i nie przekracza 5 μm .



<http://www.exaktusa.com>

Spektrofotometr UV-Vis - dwuwiązkowy spektrometr pracujący w zakresie długości fali 200-1100 nm. Wykorzystywany do badania kinetyki prowadzonych reakcji z GO i/lub rGO, również w długich odstępach czasu oraz badania kinetyki reakcji starzeniowych zawiesin GO i rGO i ich analizy jakościowej



<http://www.thermoscientific.com>

Analizator elementarny jest urządzeniem pozwalającym określić bezwzględną zawartość pierwiastków węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu w badanych materiałach węglowych GO i rGO (zawartość tlenu też jest wyznaczana bezpośrednią metodą).



Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) jest urządzeniem służącym do przeprowadzenia jakościowej i ilościowej analizy zawartości pierwiastków (w tym różnych zanieczyszczeń) o liczbie masowej od 12 do 243 u (od C do Am) w badanych materiałach, szczególnie grafenowych.



<http://www.panalytical.com>

Wielomodułowe urządzenie TGA/DSC/FTIR/QMS jest wykorzystywane do wszechstronnej analizy termicznej materiałów grafenowych i grafenopodobnych. Moduł ten umożliwia pomiar zmiany masy oraz rejestruje przemiany fazowe badanych materiałów (w tym węglowych) w zakresie temperatur od pokojowej do 1600°C w różnych atmosferach. Dodatkowo, urządzenie pozwala na analizę ilościową i jakościową składu gazów wydzielających się w trakcie ogrzewania próbek z użyciem przystawki spektrometru FT-IR oraz spektrometru masowego QMS. Moduły TGA/DSC oraz spektrometr FT-IR pracują również niezależnie. Termowaga (TGA/DSC) cechuje się wysoką czułością i stabilnością, co umożliwia rejestrację niewielkich zmian masy próbki, warunkując wysoką jakość otrzymywanych wyników. TGA/DSC jest stosowane przede wszystkim do analizy składu i czystości otrzymanych materiałów grafenowych, ich stabilności termicznej i określenia zawartości procentowej grup funkcyjnych.



<http://www.mt.com/tga>

Spektrometr FT-IR wyposażony jest w przystawkę ATR umożliwiającą pomiary bez wcześniejszego przygotowania próbki, zarówno w formie stałej jak i ciekłej.



<http://www.azom.com>

Reometr rotacyjny jest podstawowym narzędziem przeznaczonym do badania właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich. W LG PW służy do badań roztworów i nanozawiesin używanych w procesie wytwarzania grafenu (GO i rGO) oraz do badania nanokompozytów polimerowych zawierających grafen. Urządzenie to umożliwia prowadzenie badania technikami rotacyjnymi i oscylacyjnymi w szerokim zakresie zmienności momentu obrotowego i prędkości kątowej, z możliwością pomiaru siły normalnej od 0,005 N oraz temperatury pomiaru do 200 st. C.

HPLC (wysokosprawną chromatografię cieczową) jest niezbędnym urządzeniem do efektywnego i dokładnego badania składu chemicznego cieczy - roztworów substratów i produktów pośrednich oraz rozpuszczonych w wodzie produktów reakcji powstałych po syntezie lub modyfikacji GO lub też funkcjonalizacji GO i rGO.

Mikroskop optyczny inwersyjny z manipulatorami jest urządzeniem umożliwiającym przygotowanie próbek grafenu do badań i zastosowań w optoelektronice oraz mikroelektronice. Dzięki manipulatorom jest możliwe naniesienie na mikropróbki GO lub rGO mikroelektrod umożliwiających badanie ich przewodnictwa elektrycznego. Można również osadzić na ich powierzchni dodatkowe warstwy w celu wytworzenia kanapkowej struktury dla zastosowań przy produkcji sensorów lub markerów. Konstrukcja mikroskopu pozwala na manipulacje związaną z próbkami grafenu przy stałej optycznej obserwacji kamerą CCD przy maksymalnym powiększeniu 1000 razy. Podziałka mikrometryczna, umiejscowiona w okularze, umożliwia precyzyjny pomiar wielkości obserwowanego obiektu z dokładnością 0,01 mm.



<http://www.zeiss.com>

Komora klimatyczna pracuje w temperaturze od -10°C do $+50^{\circ}\text{C}$ przy znanej i regulowanej wilgotności, w obecności aerozolu solankowego i promieniowania UV. Urządzenie służy do badania materiałów grafenowych wytwarzanych w LG PW i ich długoterminowego zachowania w zmiennych warunkach, które będą zbliżone do warunków atmosferycznych.

Komora plazmowa jest urządzeniem wykorzystywanym do powierzchniowej modyfikacji i funkcjonalizacji badanych materiałów, w tym grafenowych. Komorę plazmową można wykorzystać również do intensywnego oczyszczania badanych powierzchni. Pracuje pod niskim ciśnieniem w obecności gazów reszkowych, np. powietrza lub z dodatkiem innych agresywnych gazów.



<http://www.plasma.de>

PRACOWNICY LABORATORIUM GRAFENOWEGO PW



dr Leszek Stobiński – Kierownik laboratorium

Absolwent chemii UJ, doktorat uzyskał w IChF PAN. Od ponad 20 lat zajmuje się problematyką nanomateriałów węglowych. Autor nowatorskich rozwiązań w zakresie syntezy, modyfikacji i zastosowań nanorurek węglowych. Od 2006 roku prowadzi intensywne badania dotyczące syntezy, modyfikacji i zastosowań płatkowego tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu.

tel. (22) 234 6418; kom. +48 517 571 259 e-mail: l.stobinski@ichip.pw.edu.pl



dr inż. Marta Mazurkiewicz-Pawlicka

Absolwentka Wydziału Chemicznego PW, praca doktorska pt. „Otrzymywanie i charakteryzacja nanokatalizatorów palladowych osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych do zastosowań w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym” obroniona na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW.

tel. (22) 234 64 18; e-mail: m.mazurkiewicz@ichip.pw.edu.pl



mgr Artur Malolepszy

Absolwent Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Jana Długosza w Częstochowie, doktorant Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, tytuł rozprawy doktorskiej: „Wytwarzanie i charakteryzacja funkcjonalnych kompozytów wielościennych nanorurek węglowych i tlenków metali do zastosowań w ogniwach paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym”.

tel. (22) 234 64 18; e-mail: a.malolepszy@ichip.pw.edu.pl



dr inż. Wojciech Orciuch - Kierownik projektu inwestycyjnego

Prodziekan ds. ogólnych Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.

tel. (22) 234 64 91; e-mail: w.orciuch@ichip.pw.edu.pl

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Laboratorium Grafenowe PW
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa
tel. 22 234 64 18
email: LGPW@ichip.pw.edu.pl

