

Mechanické vlastnosti porézních grafenových struktur

Bc. Jakub Fibich <jakub.fibich@tul.cz>, prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Práce se zabývala studiem mechanického chování 3D grafenových struktur (GF a HGF – poréznější forma) – tlakový test. Polovina vzorků byla podrobena žíhacímu procesu a zjišťovaly se změny a mechanické odezvy na vnější zatížení. Dále je rozebrána charakterizace 3D struktur pomocí Ramanovy spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie v rámci všech skupin. Je zde popsáno chování, změna morfologie a struktury skrze všechny 4 skupiny (žíhaných, nežíhaných, zatížených a nezatížených) vzorků.

Klíčová slova: 3D grafenová struktura, hydrotermální syntéza, tlakový test GF a HGF, žíhané a nežíhané GF a HGF

Úvod

Samotný grafen dosahuje vynikajících výsledků od mechanických, optických, elektrických a tepelných vlastností [1], kde láme rekordy. Díky jeho odlišné struktuře (2D – krystal) využívá naplno vlastností kvantového světa. Z tohoto důvodu je vytvářen velký tlak na aplikační využití tohoto materiálu.

3D grafenová struktura je poměrně nová myšlenka. Seskupení grafenu do 3D sítě je z důvodu lepšího aplikačního využití se zachováním vlastností 2D krystalu. Existují přibližně 4 metody pro tvorbu těchto 3D struktur. Práce se zabývá studiem hydrotermální syntézy oxidu grafenu (GO) [2], zároveň byly vytvořeny první vzorky na území ČR. Celá činnost probíhala ve spolupráci FZÚ AV ČR, v. v. i.. Samotná stabilizace těchto 3D struktur byla největším stěžejním bodem této práce, z důvodu získávání know-how celé tvorby od prvopočátku. Stabilita tohoto systému je závislá na vazebných a nevazebných interakcích [3], velikosti vloček [4] a dalších aspektech. Snahou této studie bylo předložit jeden z prvních poznatků mechanického chování a vytvořit první střípek informací a částečného pochopení této komplexní struktury.

Metodika

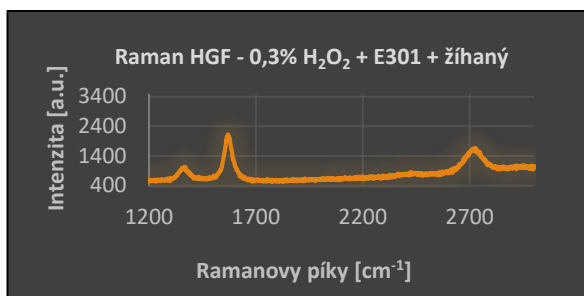
Příprava vzorků byla provedena hydrotermální syntézou z disperzního roztoku GO (prášková forma) - GF. V případě poréznější HGF struktury byl navíc přidán H_2O_2 - 0,3% do roztoku před samotnou syntézou. Dalším a nezbytným krokem byla chemická stabilizace - E301. Odstranění rozpouštědla bylo

provedeno lyofilizací. Z každého vyrobeného polotovaru byly pomocí diamantové struny nařezány 2 vzorky (1 polotovar = 2 vzorky). V případě žíhaných vzorků bylo termální zpracování v průtočné peci v inertní atmosféře (Ar). Charakterizace vzorku byla provedena Ramanovou spektroskopií - Renishaw – inVia (Ramanův mikroskop) s připojeným He-Cd (modrý LASER). Charakterizace strukturografie vzorků byla provedena na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) - Tescan MAIA3. Tlakový test byl proveden na upraveném tribometru - UMT-3MT-230 z důvodu požadované nízké zatěžovací síly (0,5 – 30N) a vysoké citlivosti snímání (0,5 – 50N).

Výsledky a diskuze

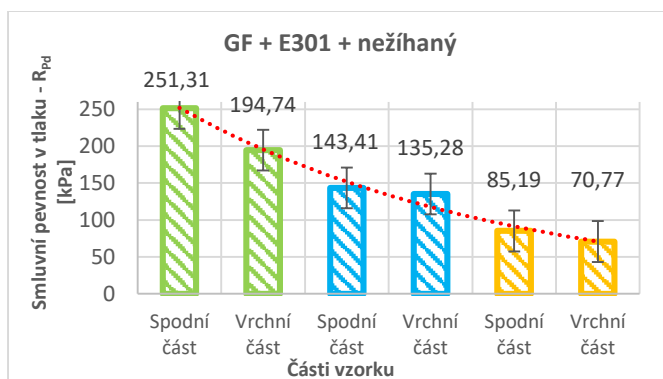
Vzorky vyrobené pomocí hydrotermální syntézy jsou křehké a nedovolují jiné mechanické zkoušky, než tlakový test. Z důvodu oxidace GO je nutno podrobit vzorky několikanásobné redukci, čímž se stabilizuje struktura. Příprava vzorků je časově (1 polotovar = 30 hodin), energeticky a finančně náročná.

Z Ramanových spekter ($\lambda = 442$ nm) vychází, že nežíhané vzorky lze charakterizovat jako porézní grafitickou strukturu, oproti tomu žíhané vzorky jako 3D multi-vrstvou grafenovou strukturu. U žíhaných vzorků bylo pozorováno výrazné formování 2D píku – obr. 1. Dále z poměru I_G/I_D vzorků lze vyčíst kvalitu struktury. Intenzita D píku (I_D) zobrazuje míru poškození struktury (vakance a další). Bylo zjištěno, že proces žíhání napomáhá zvýšení kvality této struktury.



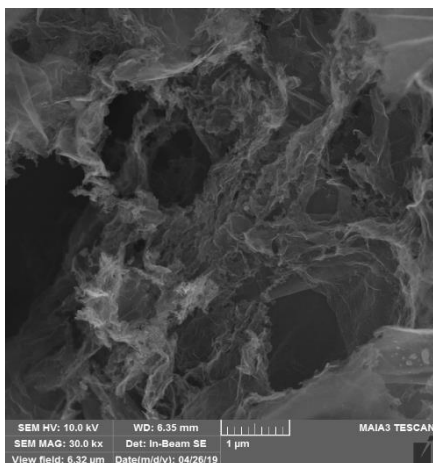
Obr. 1: Ramanovo spektrum HGF – žíhaný

Výsledky tlakových testů měly velký rozptyl hodnot, tudíž nebylo možné vyhodnocení výsledků pomocí statistických testů. Ale z výsledků byl patrný trend exponenciálního poklesu pevnosti v tlaku vůči poloze vzorku v polotovaru – obr. 2. Pokles pevnosti vrchní části byl místy až 50 % proti spodní části.



Obr. 2: Ukázka poklesu pevnosti v tlaku v závislosti na poloze vzorku v polotovaru

Charakterizace pomocí SEM ukázala, že všechny struktury mají otevřenou pórovitost. Velikost pórů se přibližně pohybovala 0,05 – 1 μm. Struktura vzorků je členitá, v případě žíhaných struktur je členitost vyšší – obr. 3. Vzorky podrobené tlakovému zatížení výrazně ztrácejí pórovitost struktury a jednotlivé stěny pórů jsou slisovány do sebe.



Obr. 3: HGF 0,3% H₂O₂ + E301, žíhaný, před testem

Závěr

Mezi hlavními výsledky studie je samotná tvorba stabilizovaných grafenových vzorků. Stabilizace struktury je docílena několikanásobnou redukcí funkčních skupin GO. Proces žíhání výrazně napomáhá tvorbě 2D píku a ve struktuře začíná převládat grafenový charakter. To je způsobeno termickou exfoliací a přeuspořádáním grafenových vloček v rámci procesu žíhání, to lze vidět i na snímcích ze SEM (členitější struktura). Výrazný rozptyl hodnot pevnosti v tlaku může být dán nerovnoměrností distribuce pórů ve vzorku, to lze vidět i na exponenciálním poklesu pevnosti mezi vrchní a spodní částí polotovaru. Distribuce GO vloček se pohybovala v rozmezí jednoho řádu nebo byl nízký počet (ne)vazebných interakcí mezi vločkami. Pokračování práce: zmapování distribuce pórů a určení izotropního/anizotropního charakteru a studium pevnosti struktury s rozdílnou velikostí vloček.

Poděkování

Poděkování patří prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. a Ing. Jiřímu Červenkovi, Ph.D. za uskutečnění a cenné rady k této práci.

Tato práce byla podpořena z projektu Studentské grantové soutěže (SGS) na Technické univerzitě v Liberci v roce 2019.

Reference

- [1] **FUCHS, Jean-Noël, Mark Oliver GOERBIG et Bernard PLAÇAIS.** Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. ISSN: 0032-2423.
- [2] **GUDKOV, Maksim Vladimirovich et Valery Pavlovich MELNIKOV.** Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. ISBN: 978-1-78923-589-0. DOI: 10.5772/intechopen.78987.
- [3] **QIN, Zhao, Gang Seob JUNG, Min Jeong KANG et al.** The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. ISSN: 2375-2548..
- [4] **SHEN, Zhiqiang, Huilin YE, Chi ZHOU et al.** Size of Graphene Sheets Determines The Structural and Mechanical Properties of 3D Graphene Foams. *Nanotechnology*. ISSN: 0957-4484.