

روش های تولید گرافن :

امروزه روش های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می شود که از متداول ترین آنها می توان به روش های پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی، روش رشد همبافته، رسوب بخار شیمیایی (CVD) و روش های شیمیایی را نام برد. برخی روش های دیگری همانند شکافتن نانو لوله های کربنی برای تولید نانو نوارهای گرافن شکل ۱-۱ و ساخت با امواج ماکروویو نیز اخیرا بکار برده شده اند. [۱] یک نمای کلی از روش های ساخت گرافن در زیر آمده است :

روش های تولید	کیفیت الکترونیکی لایه ها	هزینه	تعداد لایه ها	حداکثر ظرفیت	طبیعت گرافن تولید شده	اندازه لایه ها	پیش ماده
۱ لایه برداری مکانیکی	زیاد	کم	تک و چند لایه	کم	آغازین	۱۰ میکرومتر	گرافیت
۲ سوسپانسیون مایع اکسید گرافن همراه با کاهش شیمیایی	کم	کم	تک و چند لایه	زیاد	اصلاح شده شیمیایی	چند صد نانومتر	اکسید گرافیت
۳ لایه برداری فاز مایع	زیاد	کم	تک و چند لایه	زیاد	آغازین	از ده ها میکرومتر تا اجزای کوچکتر	گرافیت
۴ رشد همبافته با دفع حرارتی اتم های سیلیس از سطح کاربرد سیلیسیم	زیاد	زیاد	تک و چند لایه	کم	آغازین	بیشتر از ۵۰ میکرومتر	کاربید سیلیکون
۵ رشد همبافته رسوب دهی شیمیایی بخار پرروی فلزات انتقالی	زیاد	زیاد	تک و چند لایه	کم	آغازین	بیشتر از ۱۰۰ میکرومتر	هیدرو کربن
۶ سنتز حلالی-حرارتی	نامشخص	کم	تک و چند لایه	زیاد	اصلاح شده شیمیایی	از ده ها میکرومتر تا اجزای کوچکتر	اتانول
۷ نانولوله های کربنی جداشده	در مقایسه با مرجع ۱ کمتر است	کم	تک و چند لایه	زیاد	اصلاح شده شیمیایی	نانو تراشه با اندازه ۴ میکرومتر	نانو لوله های کربنی چند لایه

جدول (۱-۱) : خلاصه ای از روش های سنتز گرافن. [۲]

گرافن در حالت ایده آل یک ساختار کاملاً دو بعدی است؛ نانو ساختاری تک لایه از اتم های کربن که با پیوندهای کوالانسی به هم وصل شده اند و یک شبکه شش ضلعی کاملاً مسطح پدید آورده اند. در عمل رسیدن به چنین ساختاری به دو دلیل پیچیده است :

❖ کنترل شرایط برای جدا کردن یک تک لایه گرافنی بسیار دشوار است، معمولاً ماده

تهیه شده ای که گرافن نامیده می شود، شامل مجموعه هایی از چند لایه گرافنی

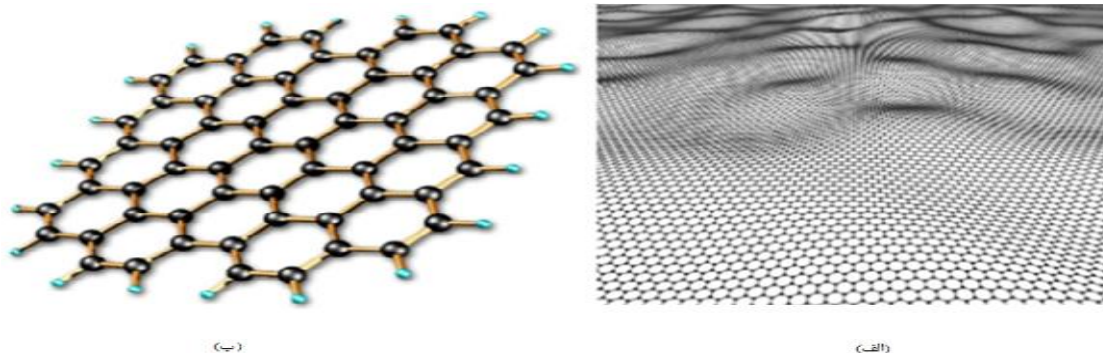
است که هر کدام حاوی تعداد صفحات متفاوتی هستند.

❖ گرافن با ساختار اتمی کاملاً مسطح وجود ندارد، صفحه های گرافن انعطاف پذیرند

یعنی خم می شوند، تا می شوند و یا سطحشان موج دار می شود. خمیدگی های

بزرگ مربوط به روش تهیه گرافن است و موج های کوچک خاصیت ذاتی لایه های

جدا شده است. [۳]



شکل (۱-۲) : (الف) تصویر گرافن واقعی (ب) تصویر گرافن ایده آل.

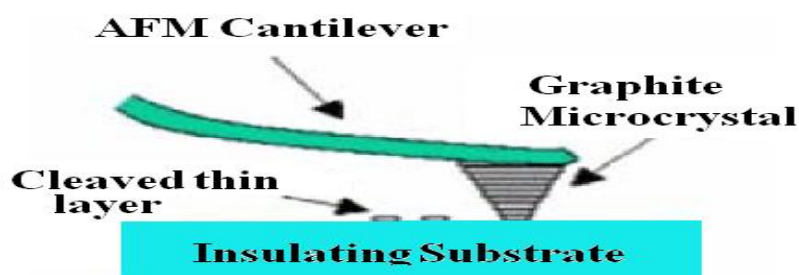
۱- روش پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی^۱ :

در حالی که روش های نسبتاً پیچیده جهت تولید نانو لایه های گرافیت وجود داشت اما محققان امید چندانی برای دستیابی به لایه های تک اتمی از کربن نداشتند. به هر حال محققان دانشگاه منچستر در سال ۲۰۰۴ با استفاده از یک روش بسیار ساده، باب جدیدی در فیزیک بلورهای

^۱ -Micromechanical approach to scaling

دو بعدی گشودند. اساس این روش بر پایه جدا کردن تک لایه های گرافن از ذرات گرافیت با استفاده از نوارهای سلفونی معمولی است.

این روش که به نام نوار اسکاتلندی یا روش پوست کنی نیز معروف است که ادامه کارهای قبلی را در زمینه لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت الگودهی کرد. در سال ۱۹۹۹ گروه لو^۲ با استفاده از AFM، لایه برداری مکانیکی را بر روی یک گرافیت پیرولیتی به منظور تهیه گرافن تک لایه انجام دادند. [۴]



شکل (۱-۳): تولید گرافن به روش لایه برداری میکرومکانیکی.

با این وجود، گرافن تک لایه برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط گروه آندره گیم و کنستانتین نووسلف تولید و گزارش شد. آنها از چسب نواری برای جدا کردن لایه های گرافن از سطح زیرلایه استفاده کردند. این روش توانایی و قابلیت تولید لایه های متنوع گرافن را دارد و علاوه بر آن، آسان نیز است. روش لایه برداری مکانیکی توسط قابلیت تولید لایه های گرافیتی کم لایه و چند لایه را دارد اما ضخامت گرافیت بدست آمده توسط این روش برابر با ۱۰ نانو متر است که تقریباً برابر با ۳۰ لایه گرافن تک لایه است.

در حقیقت لایه های گرافن که با بر همکنش واندروالسی در ساختار گرافیت به یکدیگر متصل هستند را می توان با این روش از سطح گرافیت جدا نمود. در نهایت می توان با فشردن نوارهای سلفونی بر روی بستر نهایی لایه گرافن را بر سطح دیگر منتقل نمود.

این روش نیازمند دقت بسیار بالا و تجربه کافی می باشد در غیر اینصورت لایه های ضخیم گرافیت حاصل کار خواهد بود. در صورت تمرین و دقت کافی می توان لایه های گرافن را حتی در

^۲ -Lu

ابعاد بزرگتر از $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ تولید کرد. [۱؛ ۵]



شکل (۱-۴): اولین تصویر میکروسکوپ نوری منتشر شده از گرافن تهیه شده به روش پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی. [۶]

۲- روش رشد همبافته :

این روش بر اساس تبخیر یک عنصر غیر کربنی از ترکیبات آن با کربن است. استفاده از SiC یا سیلیکون کاربید^۳ رایج تر است. در این روش بستر SiC بوده که تا دمای 1000°C تحت خلا شدید حرارت داده می شود. در این شرایط سیلیکون شروع به واجذب شدن از سطح می کند. در نتیجه روی سطح، غلظت کربن افزایش یافته و در ادامه جزایر گرافنی از اتم های کربن شروع به رشد می کنند. نتایج مطالعات بر روی ساختار و مورفولوژی لایه های گرافنی حاکی از کیفیت بالای گرافن تولید شده دارد. همین موضوع سبب شده تا خواص گرافن تولید شده به این روش نزدیک به خواص گرافن تولید شده به روش لایه برداری میکرومکانیکی باشد. لایه های گرافن تولید شده به این روش را می توان با استفاده از لیتوگرافی جهت تولید ابزارهای الکتریکی بکاربرد. تولید گرافن با این روش تابع پارامترهایی است که بر روی رشد لایه ها موثر است که عبارتند از : ضخامت لایه های گرافن، مقدار لایه های گرافن، ابعاد لایه های گرافن و کیفیت تولیدی.

^۳-Silicon carbyde

۳- روش رسوب نشانی بخار شیمیایی (CVD) :

روش CVD^۴ یک روش شناخته شده جهت تولید فیلم های نازک و نانو ذرات است. در حدود ۴۰ سال است با استفاده از روش CVD، از هیدروکربن ها بر روی سطح فلزات واسطه فیلم های نازک گرافیت تهیه شود با این وجود مقدار زیادی از منبع کربنی جذب سطح شده که در نتیجه آن، بلورهای ضخیم گرافیت تشکیل می شود. اخیراً محققان با بهبود این روش موفق به تولید تک و چند لایه های گرافن شده اند. در تلاش های ابتدایی یک لایه ۳۰۰ نانومتری از نیکل بر روی یک بستر سیلیکونی تهیه شده و سپس با افزایش حرارت تا دمای ۱۰۰۰ °C و ورود گاز حاوی آرگون، هیدروژن و متان فرآیند ادامه پیدا می کند. بدلیل دمای بالا، قسمتی از کربن موجود در منبع کربنی در فلز واسطه حل شده و کاهش شدید دما تا دمای محیط کربن در فلز کاهش یافته و کربن بصورت لایه های گرافن بر روی سطح رسوب می کند. محصول نهایی تولید شده به این روش از کیفیت بالایی برخوردار بوده و برای تولید قطعات الکترونیکی مناسب می باشد. [۷؛۱] همزمان با ابداع روش های مختلف تولید گرافن و کامپوزیت آن توسط روف^۵ و همکارانش، محققین دانشگاه پرینستون^۶ روشی جهت تولید انبوه تک لایه های گرافن در مقیاس انبوه ابداع نمودند. این روش براساس اعمال شوک حرارتی که اکسید گرافیت در دمای (>۶۰۰ °C) است. ماده حاصل پودری بسیار متخلخل (سطح ویژه >۸۰۰ m^۲/gr) و با چگالی بسیار کم است. این روش در حال حاضر بطور صنعتی جهت تولید گرافن مورد استفاده قرار می گیرد. [۸]

۴- روش تهیه گرافن از اکسید گرافیت :

این روش ساخت گرافن با تولید در مقیاس بزرگ سازگارتر است. در این روش گرافیت را اکسید می کنند و در یک محیط اسیدی قوی لایه هایی به صورت اکسید گرافن^۷ (GO) جدا

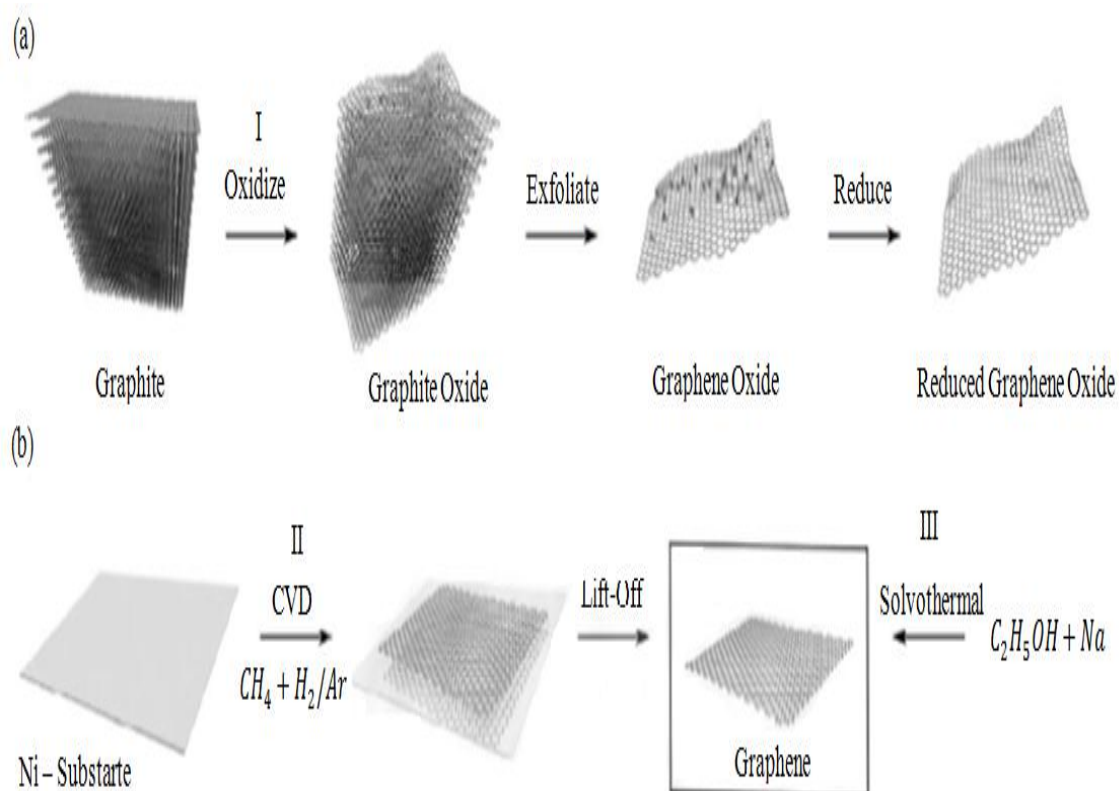
^۴ -Chemical vapor deposition

^۵ -Ruoff

^۶ -Princeton

^۷ -Graphene oxide

می کنند. این فرایند اکسایش، گروه های عاملی اکسیژن دار زیادی (مانند کربوکسیل، اپوکسید و گروه های هیدروکسیل) در سطح گرافن ایجاد می کند. حضور این گروه های عاملی قطبی، در برخی موارد یونیزه شونده در سطح، GO را شدیداً آب دوست می کند و در نتیجه این ماده به راحتی در آب و حلال های آلی قطبی پخش می شود. واقعیت نامطلوب در مورد GO این است که حضور گروه های عاملی در سطح، GO را از خواص منحصر به فرد خود دور می کند. GO یک نارسای الکتریکی است که ساختار لایه های آن با حضور پیوند کربن-کربن شکل خمیده گرفته است. از این رو GO را با کاهنده هایی نظیر هیدرازین (یا تحت حرارت در یک اتمسفر احیا کننده) احیا می کنند تا به ساختار اصلی گرافن نزدیکتر شود. با اینکه فرآیند احیا کردن به مقدار زیادی هدایت و مسطح بودن گرافن را باز می گرداند اما محصول نهایی هنوز مقادیر قابل توجهی پیوند های کربن-اکسیژن داشته و از خواص اصلی گرافن فاصله دارد. [۳]



شکل (۵-۱): (a) مراحل تهیه GO از گرافیت طی فرآیند اکسایش و سپس کاهش. (b) مراحل تهیه گرافن به روش رسوب سازی با بخار (II) و سولواترمال (III). [۳]

۵- تولید گرافن با استفاده از قند معمولی :

گروهی از پژوهشگران آمریکایی در بررسی های خود کشف کردند که با دستکاری یک حبه قند معمولی می توان ورقه های گرافن ایجاد کرد.

ماده جدید گرافن که تنها از یک اتم کربن تشکیل شده می تواند برای ایجاد نسل جدیدی از دستگاه های الکترونیکی که انرژی کمتری مصرف کرده و فضای کمی اشغال می کنند به کار رود. دانشمندان دانشگاه رایس در تحقیقات خود دریافتند که می توان از قند معمولی گرافن به دست آورد در صورتی که فرایند تبدیل قند به گرافن به مرحله تجاری سازی برسد، قند می تواند در کاهش گازهای گلخانه ای و محافظت از منابع طبیعی نقش مهمی ایفا کرده و همزمان موجب توسعه بیشتر ابزارهای الکترونیکی شود.

بر اساس گزارش رویترز، فرایند ایجاد گرافن از دستکاری قند نه تنها از این نظر که از مواد غیر سمی برای ایجاد گرافن استفاده شده است اهمیت دارد، بلکه از این جنبه نیز حائز اهمیت است که می توان تنها در یک مرحله و در دمای نسبتاً پایین از قند گرافن تهیه کرد.

این محققان مواد غنی از کربن همچون پلکسی گلاس را بر روی یک زیر لایه از جنس مس یا نیکل قرار دادند. زمانی که این فلز اسیدی در معرض هیدروژن و گاز ارگون قرار گرفت همانند یک کاتالیزور رفتار کرد و به این ترتیب کربن خالص به دست آمد و یک لایه منفرد از گرافن تولید شد.

در پایان این فرایند، دانشمندان منابع کربنی دیگری را مورد آزمایش قرار دادند. به عبارت دیگر ۱۰ میلی گرم قند را روی یک ورقه مس گذاشتند. سپس همان شرایط را بر روی این قند اعمال کردند و به سرعت یک لایه گرافن به دست آوردند.[۹]

۶- گرافن مصنوعی :

فیزیکدانان ایتالیایی موفق شدند اولین گرافن مصنوعی را با استفاده از گالیوم درون یک نیمه رسانا ایجاد کنند. به همین منظور گروهی از دانشمندان لابراتور ملی علوم و فناوری نانو در شهر



پیزای ایتالیا توانستند نوع جدیدی از نیمه رساناها را ایجاد کنند که در آنها از گرافن استفاده نشده اما ساختار نانویی و خصوصیات فیزیکی آن دقیقاً همانند گرافن است.

در این نیمه رسانای جدید از آرسنید گالیوم استفاده شده است. به طور معمول از این ماده در ساخت ترانزیستورهای پرسرعت و لیزرها استفاده می شود. این ماده به راحتی قابل تولید و قابل به کارگیری است و از این پس می تواند از نظر ساختار نانویی و خصوصیات فیزیکی به شکل گرافن در آید. نتایج این تحقیقات در فناوری و ساخت دستگاه های الکترونیکی به خصوص در ساخت دستگاه های نانویی در سطح صنعتی از ارزش بالایی برخوردار است. [۹]

۷- سنتز گرافن از گرافیت با استفاده از روش های حرارتی :

روش های بر پایه حرارتی به علت اقتصادی بودن و امکان تولید بالا، برای تولید گرافن در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند.

اکسید گرافن از اکسید گرافیت حاصل می شود و اکسید گرافیت از اکسیداسیون گرافیت به دست می آید که روشی بسیار قدیمی و مربوط به دهه ۱۸۶۰ میلادی می باشد. در سال ۲۰۰۴ آقای استانکوویچ و همکارانش برای تولید آسان این ماده و کاهش قیمت آن، روشی ارائه دادند که با استفاده از آن برای به کارگیری گرافن در صنعت، فرصت های زیادی ایجاد شد.

در این روش با استفاده از تغییرات و شوک حرارتی، تولید صفحات گرافن از اکسید گرافیت در حجم قابل توجه امکان پذیر خواهد شد. در شکل زیر روند تهیه گرافن توسط این روش، به صورت شماتیک نشان داده شده است.

با ترکیبی از اکسیدکننده های قوی مانند اسید نیتریک، اسید سولفوریک، کلرات پتاسیم می توان گرافیت را به روش استادان مایر اکسید نمود. لازم به ذکر است که در این مرحله اکسید نمودن تنها به منظور شکستن پیوندهای مستحکم کربن- کربن بین لایه ها و قرار دادن اکسیژن در بین آنها دنبال می گردد.

در این روش، ۴۵ میلی لیتر اسید نیتریک با غلظت بالای ۹۰٪ به همراه اسید سولفوریک به غلظت ۹۵ تا ۹۸ درصد، به یک ظرف ۵۰۰ میلی لیتری که دارای چند ورودی و خروجی می باشد و یک همزن مغناطیسی نیز درون آن قرار گرفته است، وارد می گردد. به علت گرما زا بودن واکنش باید در طی آزمایش، ظرف درون حمام یخ قرار گرفته باشد. مجموعه جهت کاهش دما به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن همزده می شود. ۵ گرم از گرافیت طبیعی به سایز ۴۵ میکرو متر طی همزدن محلول به آرامی به آن اضافه می گردد.

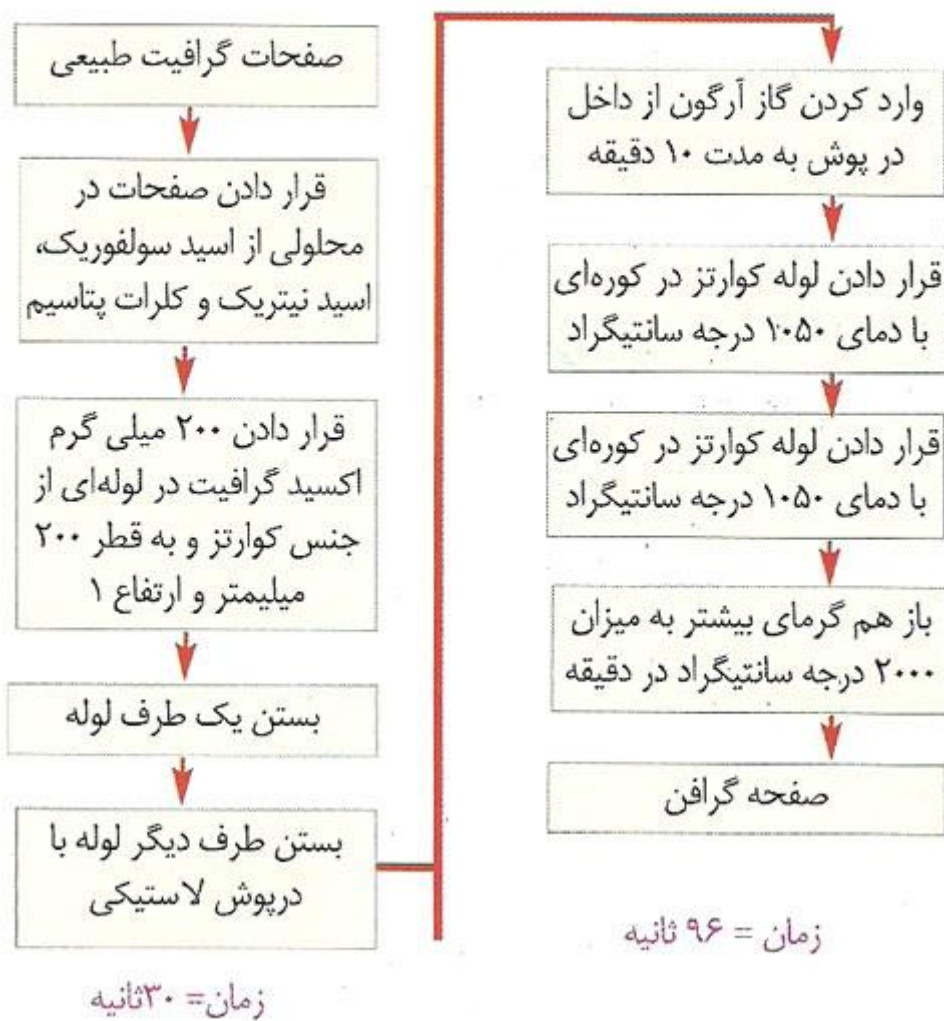
در این قسمت باید ۵۵ گرم کلرات پتاسیم ۹۸ درصدی به آرامی و طی ۱۵ دقیقه به آن اضافه گردد. این مرحله به علت احتمال افزایش غلظت و امکان انفجار باید تحت کنترل و با رعایت نکات ایمنی فردی انجام پذیرد. پس از این مرحله، باید محلول به مدت ۹۶ ساعت در دمای محیط همزده شود. با استفاده از ۴ لیتر آب یونیزه شده باید محلول شسته و صاف شود. در این زمان شستشو باید طوری انجام پذیرد که PH محلول اسیدی نباشد.

جهت خشک کردن ذرات باید محلول طی مکانیسمی توسط روش اسپری کردن با هوای ورودی ۳۰۰ درجه سانتیگراد، هوای خروجی ۱۰۰ درجه سانتیگراد و دبی جرمی ۸۰ کیلوگرم بر ساعت، اسپری گردد. با قرار دادن نانو ذرات در محفظه خلأ در دمای ۶۰ درجه، اکسید گرافیت برای انجام مرحله بعد آماده می گردد. پس از تهیه ذرات پودری شکل اکسید گرافیت، این ماده درون یک لوله کوارتز به قطر ۲۵ میلیمتر و طول ۱۰۳ سانتیمتر که یک سمت آن بسته می باشد، قرار میگیرد. در این قسمت گاز آرگون توسط یک لوله وارد محفظه شده و با یک درپوش پلاستیکی در آن بسته می گردد و به مدت ۱۰ دقیقه اکسید گرافیت در معرض گاز آرگون قرار می گیرد.

سپس لوله کوارتز به مدت ۳ ثانیه در کوره ای با دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد قرار میگیرد. با توجه به شوک حرارتی داده شده و انبساط بین لایه ها، پیوند ضعیف شده بین آنها شکسته می شود و صفحات گرافن جدا میگردند. در این قسمت کنترل ابعادی و تصحیح فرایند انجام خواهد پذیرفت

تا لایه های گرافن به ضخامت بسیار پایین و مطلوب ۰.۳۴٪ نانو متر برسند. در نمودار گردش کار زیر کلیه مراحل به صورت خلاصه ذکر شده است. [۹]

نمودار شماتیک تهیه گرافن چند لایه از اکسید گرافیت



۸- سنتز نانورویان‌های گرافنی درون نانولوله‌های کربنی :

فیزیک‌دانان دانشگاه اوما در فنلاند موفق شدند روشی کارا برای سنتز نانورویان‌های گرافنی ارائه کنند. فیزیک‌دانان دانشگاه اوما در فنلاند موفق شدند روشی کارا برای سنتز نانورویان‌های گرافنی ارائه کنند. در این روش، نانورویان‌ها مستقیماً درون نانولوله‌های کربنی تک جداره ایجاد

می‌شود.

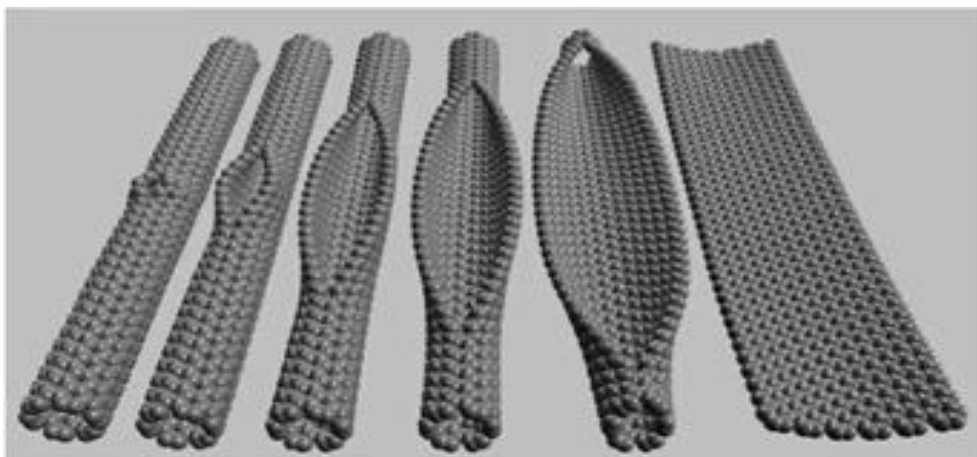
گرافن ماده‌ای است که به دلیل خواص غیرمعمول خود از کارایی بالایی برخوردار است. این ماده دارای هدایت الکتریکی و گرمایی بسیار بالایی است. با تغییر شکل گرافن به صورت نوارهای باریک موسوم به نانوروبان، این ماده خواص مختلفی پیدا می‌کند. نانوروبان‌ها پتانسیل‌های کاربردی زیادی در صنعت الکتریک دارند. با این حال تولید این ساختارها کار ساده‌ای نیست. الکساندر تالیزین و گروه تحقیقاتی‌شان با همکاری هم‌تایان خود در دانشگاه آلتو موفق شدند روشی برای تولید نانوروبان گرافنی ارائه کنند.

آنها برای این کار از فضای خالی درون نانولوله‌های کربنی به‌عنوان راکتور شیمیایی تک بعدی استفاده کردند. آنها گرافن را درون این حفره قرار دادند. الکساندر تالیزین می‌گوید ما از پرپلن و کروئن که مولکول‌های آلی بسیار طولی هستند به‌عنوان واحدهای سازنده نانوروبان استفاده کردیم و آنها را درون نانولوله کربنی قرار دادیم. ایده استفاده از این مولکول‌ها به‌عنوان واحد سازنده از پروژه قبلی ما به‌دست آمد.

تحقیقات قبلی آنها نشان داده بود که مولکول‌های کروئن می‌توانند به شکلی با هم واکنش دهند که محصول دimer یا trimer یا مولکول‌های بلندتر به شکل پودر ایجاد شود. نتایج نشان می‌دهد که مولکول‌های کروئن می‌توانند برای سنتز گرافن استفاده شوند اما نیاز به تراز شدن در یک صفحه دارند تا شرایط واکنش فراهم شود. به‌نظر می‌رسد فضای درونی نانولوله‌های کربنی برای این کار مناسب باشد. نانوروبان‌های فلزی درون نانولوله‌های عایق، سیم‌های عایق هستند. این سیم‌ها را می‌توان به‌طور مستقیم درون نانولوله‌ها قرار داد، از آنها نور گرفت و به‌عنوان نانولامپ مورد استفاده قرار داد. نانوروبان‌های نیمه‌هادی می‌توانند به‌عنوان ترانزیستور و پیل خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند.

این روش جدید سنتز نانوروبان‌ها بسیار ساده است و به‌راحتی می‌توان آن را به تولید انبوه رساند. با این روش می‌توان تقریباً ۱۰۰ درصد لوله‌ها را با استفاده از نانوروبان پر کرد. شبیه‌سازی

کامپیوتری که توسط این گروه تحقیقاتی انجام شده نشان می‌دهد که نانوروبان‌ها تمام خواص منحصر به فرد خود را درون نانولوله‌ها حفظ می‌کنند در حالی که به دلیل کپسوله بودن از گزند شرایط محیطی در امان هستند. نتایج این تحقیق در نشریه Nano Letters به چاپ رسیده است. [۱۰]



شکل (۱-۱) : شکافتن نانو لوله‌های کربنی برای تولید نانو نوارهای گرافنی.

۱- معظمی گودرزی م - بررسی عوامل موثر بر پایدار سازی نانو صفحات گرافن در سامانه های پلیمری - دانشگاه امیرکبیر - ۱۳۸۹.

۲- تقی اسکویی م - روند تحقیقات در زمینه گرافن - ماهنامه فناوری نانو - سال هشتم اسفند ۱۳۸۸ - شماره ۱۲، پیاپی ۱۴۹.

۳- آقاجانی ت - بررسی رفتار الکترو شیمیایی و کاربرد الکتروود طلای اصلاح شده بوسیله گرافن عامل دار شده در لبه ها - ارشد دانشگاه صنعتی شریف - ۱۳۹۱.

۴- Lu, X. K. , M. F. Yu, H. Huang, and R. S. Ruoff. ۱۹۹۹. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. Nanotechnology.

۵- A. K Geim , K. S. Novoselov , S.V. Morozov , D.Jiang , Y. Zhang , S. V. Dubons , I . V. Grigorieva , A . A . Firsov . ۲۰۰۴. Electric field in atomically thin carbon films

۶- Matthew J Alen , Vincent C.Tung , Richard B. Kaner . ۲۰۱۰. A review of graphene

۷- Robertj,young,Ian A. Kinloch , Lei Gong , Kostya S. Novoselov. ۲۰۱۰. The mechanics of graphene nano composites : A review.

۸- Park, S., and R. S. Ruoff. ۲۰۰۹. Chemical methods for the production of graphenes. Nature Nanotechnology.

۹- موسسه کامپوزیت ایران - نشریه کامپوزیت

۱۰- ستاد فناوری نانو