

# ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

## Porównanie struktury kish grafitu, grafitu syntetycznego oraz grafitu naturalnego z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych

A. Dudek<sup>a</sup>, D. Szwej<sup>a</sup>, H. Wita<sup>a</sup>, M. Pawlyta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
email: wita.hanna@gmail.com

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
email: mirosława.pawlyta@polsl.pl

**Streszczenie:** W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe informacje dotyczące materiałów węglowych. Szczególną uwagę skupiono na graficie. Opisano także wyniki badań struktury poszczególnych odmian grafitu z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa, spektrometria ramanowska oraz dyfraktometria rentgenowska.

**Abstract:** The paper presents the base information about the carbon materials. The main case of this article is graphite. There was also shown results of structure research of different graphite forms using modern research methods such as scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and roentgen diffractometry.

**Słowa kluczowe:** grafit, materiały węglowe, kish grafit, grafit syntetyczny, grafit naturalny

### 1. WSTĘP

Jednym z najpowszechniej występujących na świecie pierwiastków jest węgiel. Kojarzony jest głównie z przemysłem kopalnianym i energetycznym, ale znajduje zastosowanie również w wielu innych gałęziach przemysłu takich jak elektronika, inżynieria materiałowa i medycyna. Węgiel występuje w kilku odmianach alotropowych takich jak: diament, grafit, fulereny, nanorurki, węgiel szklisty czy grafen. Różnice w tych materiałach wynikają głównie z różnorodności wiązań. Każda z odmian alotropowych została pokrótce opisana w rozdziale drugim niniejszego artykułu [1].

Grafit jest jedną z najpopularniejszych, pod względem zastosowania, odmian węgla. Do popularności tej przyczyniają się korzystne własności fizyko-chemiczne grafitu, takie jak duża odporność wysokotemperaturowa z jednoczesnym zachowaniem dobrych własności mechanicznych, mała gęstość, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, dobre właściwości trybologiczne oraz wysoka odporność na działanie czynników chemicznych. Własności i zastosowanie grafitu zostały szczegółowo opisane w rozdziale trzecim [2].

Ze względu na sposób uzyskania bądź wytworzenia wyróżnić można między innymi takie odmiany grafitu jak grafit naturalny, syntetyczny czy kish grafit.

Celem niniejszej pracy było porównanie struktury wyżej wymienionych rodzajów grafitu z wykorzystaniem takich technik badawczych, jak skaningowa mikroskopia elektronowa, spektrometria ramanowska oraz dyfraktometria rentgenowska.

## 2. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

### 2.1. Diament

Diament jest odmianą alotropową węgla, która powstaje przy udziale bardzo wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury. Aby skryształizować o odpowiedniej strukturze i nie przemienić się w grafit, do chłodzenia diamentu wymagane jest również wysokie ciśnienie. Diament charakteryzuje się nadzwyczajnymi własnościami, które decydują o jego wysokiej cenie [3, 4]:

- jest najtwardszym naturalnym minerałem;
- odznacza się najwyższą przewodnością cieplną w temperaturze pokojowej spośród wszystkich ciał stałych (5 razy wyższą od miedzi) oraz niską przewodnością elektryczną;
- jest materiałem zdolnym do transmitowania światła z dalekiej podczerwieni do ultrafioletu;
- ma niezwykle wysoki współczynnik załamania światła  $n=2,42$  (dla szkła średnio  $n=1,5$ , a dla wody  $n=1,33$ );
- charakteryzuje się wysoką wytrzymałością i sztywnością (moduł Younga dla diamentu wynosi 910-1250 GPa, a dla stali 190-210 GPa).

Chęć wykorzystania wyżej wymienionych własności materiałowych, przy jednocześnie jak najniższej cenie, doprowadziła do opracowania procesu wytwarzania diamentu syntetycznego, głównie w postaci polikrystalicznych i amorficznych cienkich warstw. Własności optyczne, elektryczne i mechaniczne syntetycznych diamentów są wysoce zbliżone do prawdziwego diamentu i wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu. Najpopularniejsze zastosowania to soczewki o wysokiej przejrzystości, supertwarde i odporne na ścieranie narzędzia, endoprotezy i implanty czy mikrometry [3].

### 2.2. Fulereny

Fulereny są kolejną odmianą alotropową węgla. Nazwa ta obejmuje całą rodzinę cząsteczek o ogólnym wzorze  $C_{2n}$  ( $n > 16$ ), w których atomy węgla położone są tylko na powierzchni bryły. Są to przestrzennie zamknięte, puste wewnątrz cząsteczki czystego węgla typu  $sp^2$ , w skład których wchodzi od kilkudziesięciu do kilkuset atomów węgla. Wśród licznej rodziny fulerenów najbardziej rozpowszechnione, a zarazem najlepiej poznane, są fulereny zawierające 60 lub 70 atomów węgla. Cząstki te wykazują wiele ciekawych właściwości, z których szczególnie interesujące i intensywnie badane są właściwości elektrochemiczne, wśród nich zdolność do odwracalnej redukcji z wytworzeniem stabilnych jonów w ujemnym zakresie potencjałów. Wieloatomowe węglowe bryły fulerenów są w środku zupełnie puste i mają wystarczająco dużą średnicę wewnętrzną, by zmieściły się w nich nawet największe atomy pierwiastków chemicznych. Do tej pory we wnętrzu

węglowej sfery udało się badaczom umieścić wiele atomów metali, między innymi lantanu, w tym także pierwiastków promieniotwórczych oraz atomy gazów szlachetnych [5]. Największym zainteresowaniem naukowców cieszy się cząsteczka fulerenu C<sub>60</sub>, gdyż ze względu na swą budowę przestrzenną jest uważana za strukturę „idealną”. Cząsteczka fulerenu C<sub>60</sub> ma kształt sferoidu, a dokładniej ściętego dwudziestościanu foremego (z ang. truncated icosahedron), który posiada 60 wierzchołków, każdy stanowiący jeden atom węgla. Dwudziestościan foremny jest zbudowany z 20 ścian sześciokątnych i 12 ścian pięciokątnych. Każdy z 20 sześciokątów graniczy z trzema pięciokątami i trzema sześciokątami. Każdy z atomów węgla fulerenu C<sub>60</sub> posiada identyczne otoczenie, zatem wszystkie atomy są równocenne i cząsteczka nie zawiera słabych punktów oddziaływań chemicznych [5, 6].

### 2.3. Grafen

Odseparowana, pojedyncza warstwa grafitu nazywana jest grafenem. Grafen to dwuwymiarowy nanomateriał o grubości równej jednemu atomowi węgla. Zwinięty lub przekształcony w odpowiedni sposób grafen jest budulcem innych form węgla, np. nanorurek węglowych lub fulerenów. W 2004 roku, po tym jak równoległe grupy naukowców z Georgii i Manchesteru pokazały, że wytworzony przez nich grafen ma unikatowe własności, nastąpił przełom oraz gwałtowne przyspieszenie prac nad tym materiałem - zarówno pod kątem czysto badawczym, jak i w poszukiwaniu coraz lepszych metod wytwarzania [7].

Dobre własności elektryczne są podstawą dla stwierdzenia, że grafen może stać się następcą krzemu. Grafen bowiem wykazuje małą rezystywność wynoszącą 10-8 Ω·m, podczas gdy po odpowiedniej obróbce chemicznej, np. poprzez przyłączenie atomów wodoru, staje się izolatorem. Grafen ma doskonałą przewodność elektryczną oraz cieplną, wynoszącą ok. 5000 W/(m·K), czyli dwukrotnie większą niż diament i 10-krotnie większą niż miedź. Materiał ten jest bardzo twardy i wytrzymały, a jednocześnie sprężysty (granica sprężystości ok. 1 TPa), dodatkowo pochłania niewiele ponad 2% światła, czyli jest materiałem praktycznie przezroczystym [8].

Grafen wytwarzany jest w dzisiejszych czasach wieloma technikami – od eksfoliacji, aż po bardziej skomplikowane procesy, takie jak CVD. Każda z technik wytwarzania ma bowiem inne potencjalne zastosowanie w nauce i przemyśle [9].

### 2.4. Nanorurki

Nanorurki węglowe to odmiany alotropowe węgla. Ich ścianki zbudowane są ze zwiniętego grafitu. Są strukturami jednowymiarowymi, ponieważ ich grubość i szerokość jest rzędu kilku nanometrów, a długość może dochodzić do kilkunastu centymetrów [10, 11].

Można wymienić nanorurki jedno - oraz wielościennie. Nanorurki jednościenne są zbudowane z jednej warstwy atomów węgla i wykazują dobre własności elektryczne. Ich wytwarzanie jest obecnie bardzo skomplikowane i drogie. Ścianki nanorurek wielościennych zbudowane są z kilku warstw grafitowych. Ich własności zależą od liczby warstw. Najlepszymi własnościami charakteryzują się nanorurki dwuwarstwowe, ponieważ posiadają cechy nanorurek jednowarstwowych a wykazują o wiele wyższą niż nanorurki jednowarstwowe odporność chemiczną [11].

Nanorurki charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością na rozciąganie, dużą przewodnością cieplną i elektryczną. Dzięki tym własnościom będą mogły być

wykorzystywane w elektronice, optyce, medycynie, bioinżynierii, czy nanotechnologii [10, 11, 12].

Do najczęściej stosowanych metod wytwarzania nanorurek zaliczyć można [10]:

- metodę elektrołukową;
- metodę laserową;
- metodę pirolizy katalitycznej;
- metody syntezy nanorurek;
- metody oczyszczania.

## 2.5. Węgiel szklisty

Węgiel szklisty (z ang. glassy carbon) jest stosunkowo niedawno otrzymaną postacią węgla w wyniku rozkładu termicznego polimerów organicznych. Posiada on złożoną strukturę wzajemnie splątanych mikrofibril, gdzie można wyróżnić tetragonalne wiązania poprzeczne, charakterystyczne dla diamentu, oraz płaskie fragmenty warstw grafenowych [13, 14].

Węgiel szklisty charakteryzuje się szklistym przełomem, dużą przewodnością cieplną i elektryczną, odpornością na wysokie temperatury, odpornością na utlenianie, a także biozgodnością. Dzięki swoim własnościom znalazł zastosowanie w elektrochemii do produkcji elektrod, czy w medycynie w symulatorach pracy serca [14].

Proces otrzymywania węgla szklistego składa się z następujących etapów [13]:

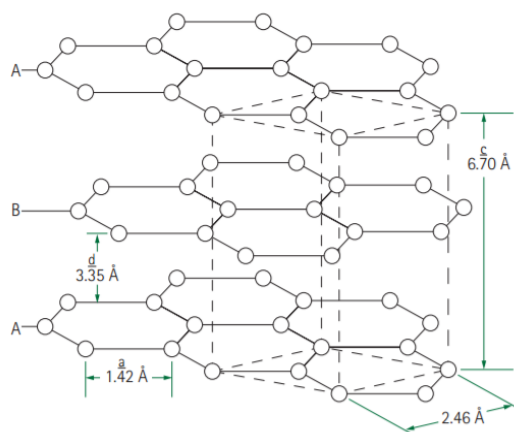
- nadanie kształtu z wybranej żywicy poprzez prasowanie przetłoczone lub wtryskiwanie do matrycy;
- karbonizacja wyprasek w atmosferze obojętnej w temperaturze do 900<sup>0</sup>C przez okres około dwóch tygodni;
- końcowe wypalanie wyrobu w piecu próżniowym do temperatury 1800<sup>0</sup>C lub wyższej przez okres jednego tygodnia.

Największymi producentami węgla szklistego są obecnie Francja, Anglia i Japonia [13].

## 3. GRAFIT

### 3.1. Struktura i własności grafitu

Grafit to materiał, który charakteryzuje się wielowarstwową budową (Rys. 1). Pojedyncze warstwy tworzone są z regularnych sześciokątów z atomami węgla znajdującymi się na wierzchołkach. Każdy z atomów węgla w warstwie połączony jest silnymi wiązaniami kowalencyjnymi z trzema sąsiednimi atomami, które ułożone są w tej samej płaszczyźnie. Czwarty elektron uczestniczy w wiązaniu Van der Waals'a pomiędzy warstwami atomów. Odległość pomiędzy warstwami atomów wynosi 3,35Å [3, 4, 15]



Rys. 1. Struktura grafitu [15]

Fig. 1. Structure of graphite [15]

Największe siły wiążące atomy występują wzdłuż płaszczyzn. Siły łączące poszczególne płaszczyzny są znacznie niższe i wynoszą ok. 2% sił wzdłuż płaszczyzn. Słabsze wiązanie atomów między płaszczyznami wynika z występowania sił van der Waals'a. Taka struktura grafitu przyczynia się do podatności na ściskanie, dobrego przewodnictwa elektrycznego w kierunkach równoległych do płaszczyzn czy tendencji pękania i odrywania tego materiału wzdłuż płaszczyzn co jest jedną z przyczyn dobrych własności smarowniczych. Efekt smarowania występuje nawet przy dużym rozdrobnieniu ziaren. Grafit pokrywa elementy, które mają być smarowane cienkim filmem grafenowym, który pozostaje na częściach nawet po wyschnięciu innych smarów [15, 16]

Przewodność cieplna grafitu (70 – 180 W/mK) jest porównywalna z przewodnością większości metali (wyższa od stali, ale niższa od aluminium). Wysoka przewodność grafitu przyczynia się do jego dobrej odporności termicznej i ochrony przed uszkodzeniami na skutek szoków cieplnych. Grafit odznacza się także bardzo wysoką temperaturą topnienia - 3600°C [16, 17].

Jedną z cech, która sprawia, że grafit jest chętnie wykorzystywany w elektrotechnice jest jego dobre przewodnictwo elektryczne wynoszące od 10 do 15  $\mu\Omega\text{m}$ , czyli jest lepsze niż dla miedzi (1,7 – 2  $\mu\Omega\text{m}$ ). Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 400 do 600°C maleje oporność elektryczna grafitu [16, 17].

Grafit, w porównaniu przykładowo do stali, czy aluminium, odznacza się gorszymi własnościami mechanicznymi w temperaturze pokojowej. Natomiast własności te polepszają się wraz ze wzrostem temperatury i powyżej 2500°C podwajają one swoją wartość. Ta cecha czyni grafit dobrym materiałem konstrukcyjnym w miejscach, gdzie występują bardzo wysokie temperatury. Grafit sprawdzi się wtedy lepiej niż wiele trudno topliwych metali [16].

### 3.2. Zastosowanie grafitu

Grafit znajduje zastosowanie przy produkcji takich wyrobów jak [18]:

- Szczotki węglowe (ze względu na przewodność elektryczną, małe tarcie i zdolność samoczyszczenia);
- Materiały ogniotrwałe (oporność termiczna, przewodność cieplna i niska zwilżalność metali ciekłych);

- Cegły magnezowo-węglowe do pieców do wytopienia stali (zawierają aż 25% grafitu);
- Elektrody do elektrycznych pieców łukowych (oporność cieplna i przewodnictwo elektryczne);
- Formy do ciągłego odlewania - z izostatycznie prasowanego grafitu (przewodność cieplna, odporność termiczna, niski poziom tarcia i samoczyszczanie, niska zwilżalność);
- Smary (niski poziom tarcia i samoczyszczanie);
- Proszek grafitowy jako stały środek poślizgowy lub dodawany do olejów i smarów;
- Powłoki polimerowe zawierające proszek grafitowy;
- Kompozyty z brązu grafitowego do łożysk ślizgowych;
- Materiały cierne (niski współczynnik tarcia, samosmarowanie, przewodność cieplna, odporność termiczna) zawierają do 15% proszku grafitowego do kontroli współczynnika tarcia i rozproszenia energii tarcia;
- Sprzęgła, bębny i podkładki hamulcowe;
- Folia grafitowa (oporność termiczna, odporność chemiczna), ta zaś jest stosowana do produkcji uszczelki i opakowań w wysokiej temperaturze;
- Materiał katodowy w akumulatorach cynkowo-węglowych i litowo jonowych (przewodność elektryczna i odporność chemiczna);
- Moderatorzy reaktorów jądrowych (odporność na promieniowanie neutronowe, opór cieplny);
- Ołówki (niski współczynnik tarcia) składają się z mieszaniny mikrokrystalicznego grafitu i gliny.

Ponadto, szerokim zastosowaniem cieszą się również kompozyty zawierające w swoim składzie grafit [18].

Kompozyty grafitu z miedzią oraz srebrem są aplikowane tam, gdzie wymagana jest wysoka przewodność elektryczna, na przykład: technologia kolejowa, generatory turbin wiatrowych, generatory tachometryczne. Kompozyty aluminiowo-grafitowe są stosowane w kadziach do ciecży, odlewania. Kompozyty glinowo-grafitowe i węglowodoro-grafitowe zawierające naturalny grafit grubowarstwy są używane do produkcji termopar i rur grzewczych, narzędzi i tygli do stopienia metali nieżelaznych [18].

### 3.3. Wytwarzanie grafitu

Grafit jest materiałem, który występuje naturalnie w środowisku w postaci płatkowej, krystalicznej i amorficznej. W postaci płatkowej może zostać uzyskany z metamorficznych skał takich jak kwarcyt, gnejs czy marmur. Grafit krystaliczny ujawnia się w magmowych i metamorficznych skałach, gdzie nastąpiła transformacja olejowego prekursora. Amorficzny grafit jest wynikiem metamorfozy węgla wystawionego na działanie wysokiego ciśnienia. Możliwe jest także sztuczne wytworzenie grafitu. Metodami wytwarzania grafitu są [4]:

- grafityzacja koksu powyżej temperatury 2500°C, podczas której uzyskuje się dobrze uporządkowany grafit o zwiększonym przewodnictwie cieplnym i elektrycznym;
- piroliza oraz grafityzacja mieszaniny prekursora (np. poliakrylonitrylu) oraz organicznego spoiwa z następnym formowaniem elementów grafitowych poprzez wytlaczanie, formowanie tłoczne lub formowanie izostatyczne;

- chemiczne osadzanie powłok grafitowych z fazy gazowej (CVD) z wykorzystaniem prekursora (najczęściej metan, etylen lub propylen) w temperaturze odpowiednio dla metanu - 1100°C, dla etylenu 300 - 750°C, a dla propylenu 1000 - 1400°C.

## 4. METODYKA

### 4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Do badań własnych próbek grafitowych wykorzystany został mikroskop skaningowy SUPRA 25 firmy ZEISS. Próbki grafitu umieszczone zostały na stolikach przy pomocy samoprzylepnej, przewodzącej taśmy miedzianej.

Do zbadania struktur posłużyły detektory SE2 i inLens, a także wykonano jakościową analizę składu chemicznego z wykorzystaniem detektora EDS. Detektor SE2 wykorzystuje elektrony wtórne drugiego rodzaju, czyli takie, które powstały poprzez wybitcie powracających do powierzchni elektronów wstecznie rozproszonych. Dla tego detektora zastosowano powiększenia od 100x do 9000x. Strukturę grafitu naturalnego przedstawiono na Rys. 2 – Rys. 7, kish grafitu na Rys. 8 – Rys. 13, a grafitu syntetycznego na Rys. 14 – Rys. 19. Detektor inLens zastosowano wyłącznie dla kish grafitu przy powiększeniach od 1700x do 8500x. Struktury przedstawiono na Rys. 20 – Rys. 23. Analizę jakościową EDS wykonano dla powierzchni wszystkich próbek na podstawie ich struktur uzyskanych z detektora SE1, a wyniki przedstawiono na Rys. 24 - Rys. 35.

### 4.2. Spektroskopia ramanowska

Badając struktury węglowe za pomocą spektroskopii ramanowskiej, można określić takie parametry próbek jak: liczba warstw, stopień naprężeń wewnętrznych, koncentracja nośników, czy rodzaj ułożenia warstw węglowych na sobie [19].

Pasmo D (ang. Defects) - występuje zazwyczaj pojedynczo. Szerokość pola powierzchni pod pikiem D określa zawartość amorficznego węgla w próbce, natomiast intensywność jest wyznacznikiem obecności defektów w strukturze. Dla czystego grafitu wartość centrum pasma D wynosi 1357  $\text{cm}^{-1}$ . Pasmo G (ang. Graphite) - kształt piku, szerokość oraz obecność jego części składowych, związane są ze stopniem dyspersji badanej próbki. Intensywność piku jest wyznacznikiem uporządkowania struktury grafenowej. Dla czystego grafitu wartość centrum pasma G wynosi 1583  $\text{cm}^{-1}$ . Pasmo 2D (G') (pochodna piku D) - obecność tego piku świadczy o obecności materiału węglowego o strukturze materiału.

Celem określenia czystości badanej próbki, stosuje się analizę porównawczą intensywności pików D i G. Ponadto, przesunięcie obu pików w widmie w granicach powyżej 4  $\text{cm}^{-1}$  także może sugerować domieszkowanie [20].

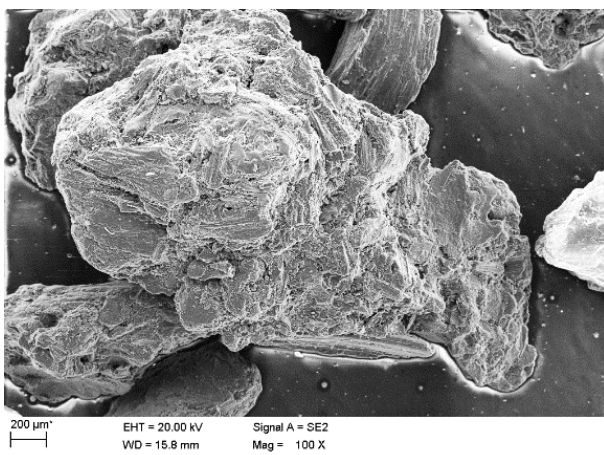
## 5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### 5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

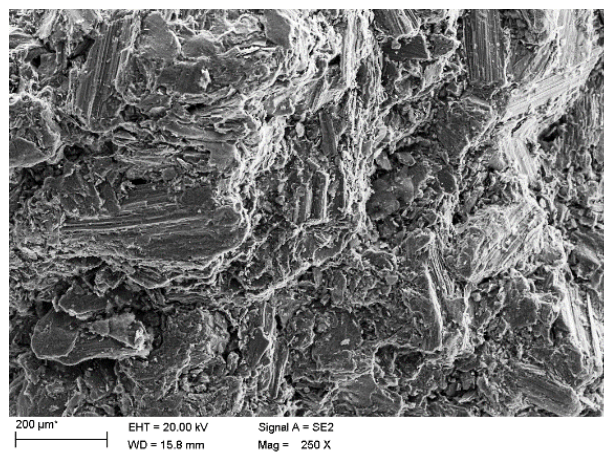
Struktura grafitu naturalnego ma morfologię podobną do struktury grafitu syntetycznego. Materiały te są dość zbite, bez większych porowatości. W niektórych obszarach dostrzec można równoległe warstwy, natomiast większość materiału jest nieuporządkowana.

Podobieństwo powyższych rodzajów grafitu wynikać może ze zbliżonych warunków powstawania obu materiałów, w tym głównie temperatury.

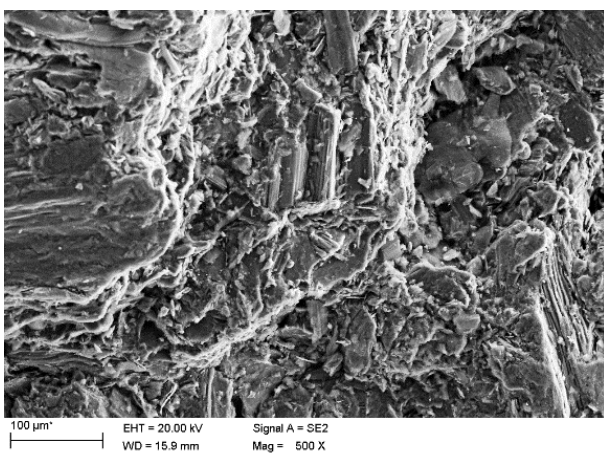
Kish grafit charakteryzuje się bardziej regularną budową w stosunku do grafitu naturalnego i syntetycznego. Strukturę można określić jako płatkową. W strukturze ujawniło się także trochę zanieczyszczeń – niewielki białe obszary. Jest to żelazo, którego obecność wynika ze sposobu otrzymywania kish grafitu. Kish grafit zbadano także przy pomocy detektora inLens, dzięki któremu można zobaczyć heksagonalne płaszczyzny grafenowe. Świadczy to o wysokim uporządkowaniu tego materiału.



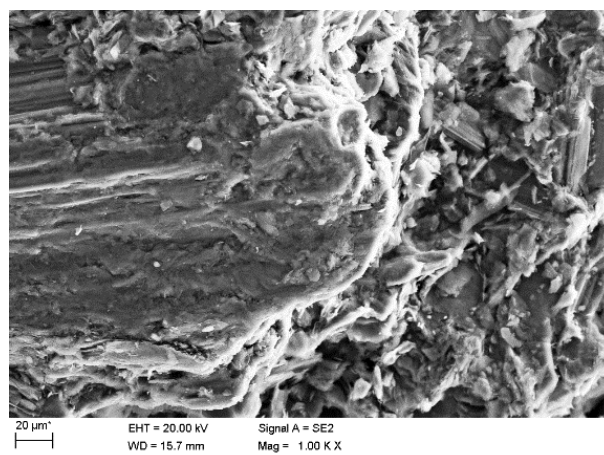
Rys. 2. Struktura grafitu naturalnego  
Fig. 2. Structure of natural graphite



Rys. 3. Struktura grafitu naturalnego  
Fig. 3. Structure of natural graphite

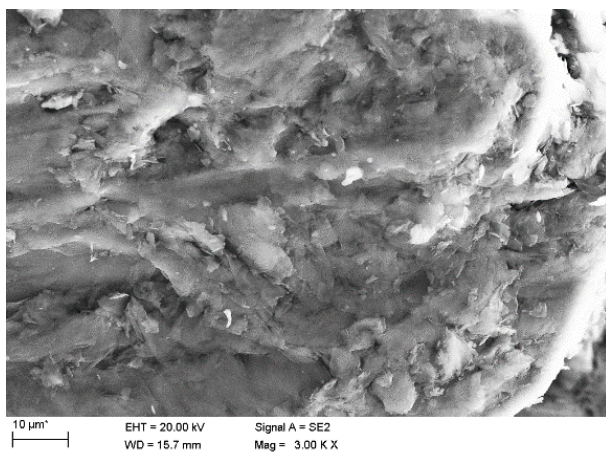


Rys. 4. Struktura grafitu naturalnego  
Fig. 4. Structure of natural graphite

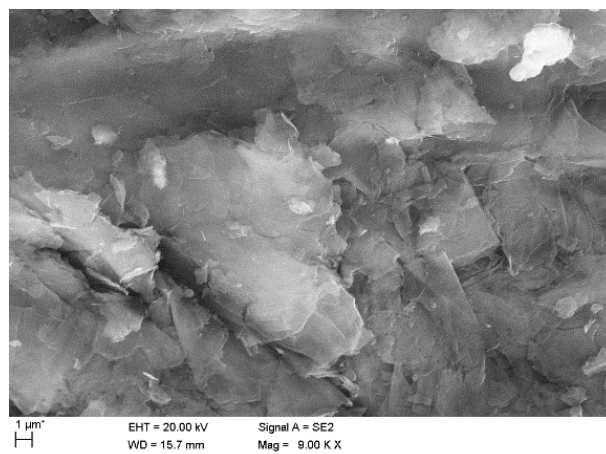


Rys. 5. Struktura grafitu naturalnego  
Fig. 5. Structure of natural graphite

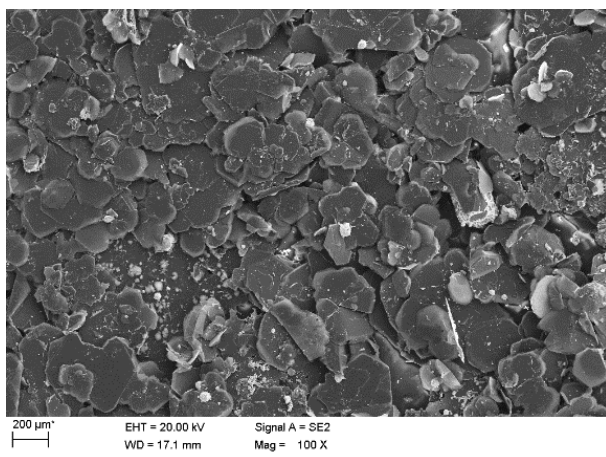




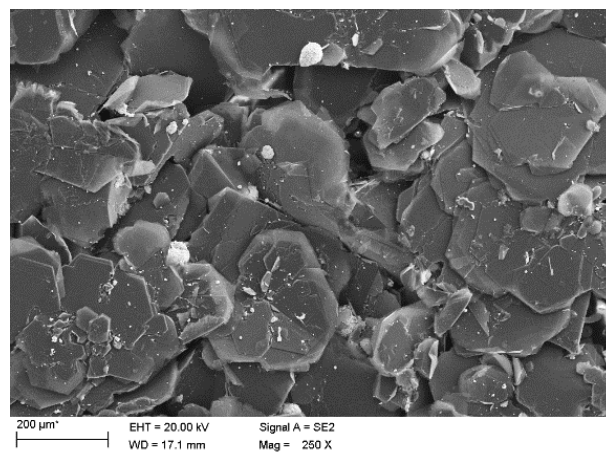
Rys. 6. Struktura grafitu naturalnego  
*Fig. 6. Structure of natural graphite*



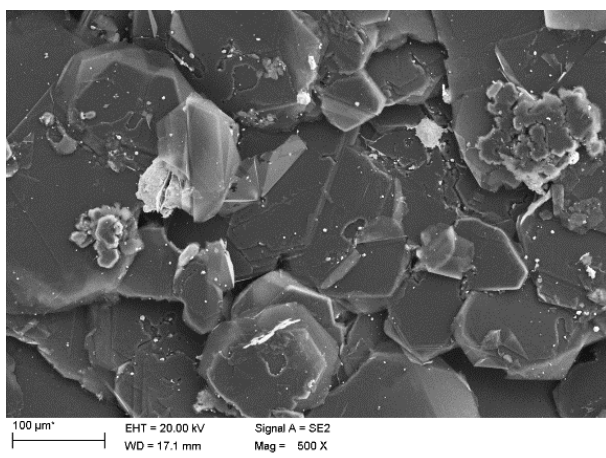
Rys. 7. Struktura grafitu naturalnego  
*Fig. 7. Structure of natural graphite*



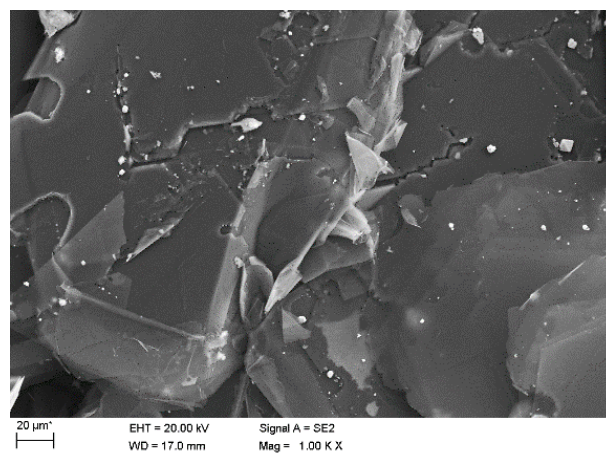
Rys. 8. Struktura kish grafitu  
*Fig. 8. Structure of Kish graphite*



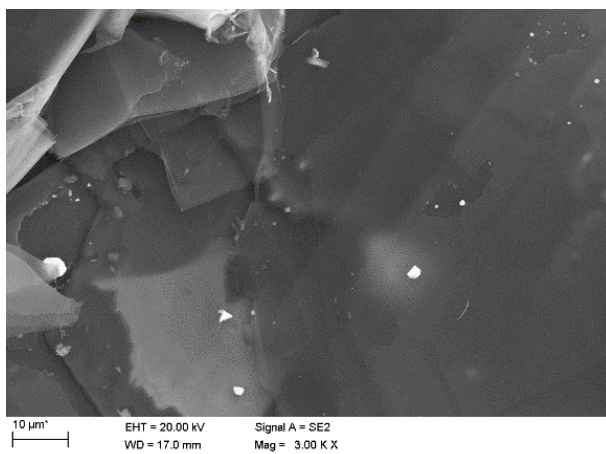
Rys. 9. Struktura kish grafitu  
*Fig. 9. Structure of Kish graphite*



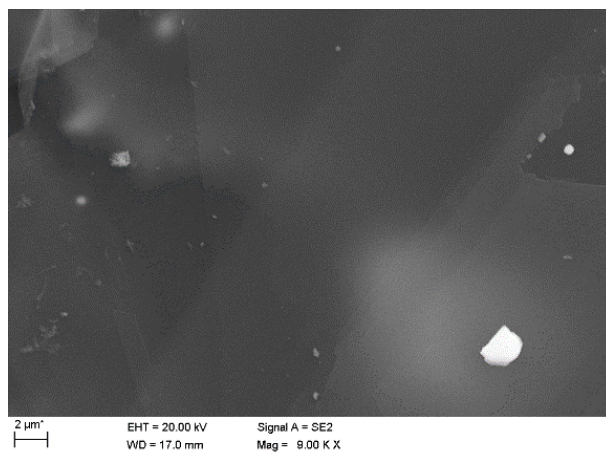
Rys. 10. Struktura kish grafitu  
*Fig. 10. Structure of Kish graphite*



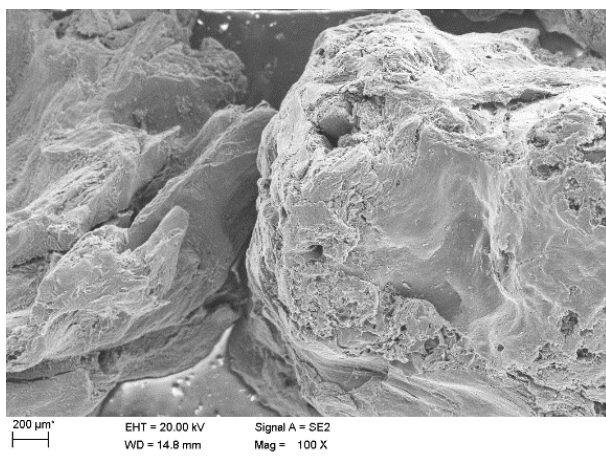
Rys. 11. Struktura kish grafitu  
*Fig. 11. Structure of Kish graphite*



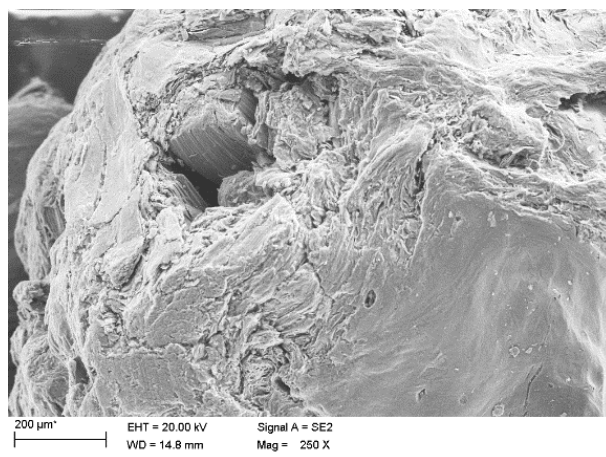
Rys. 12. Struktura kish grafitu  
 Fig. 12. Structure of Kish graphite



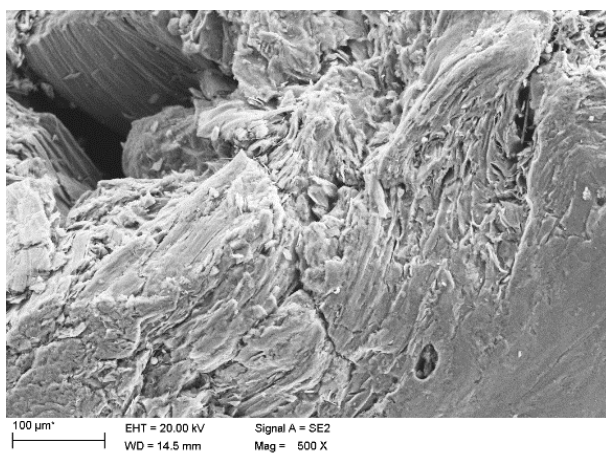
Rys. 13. Struktura kish grafitu  
 Fig. 13. Structure of Kish graphite



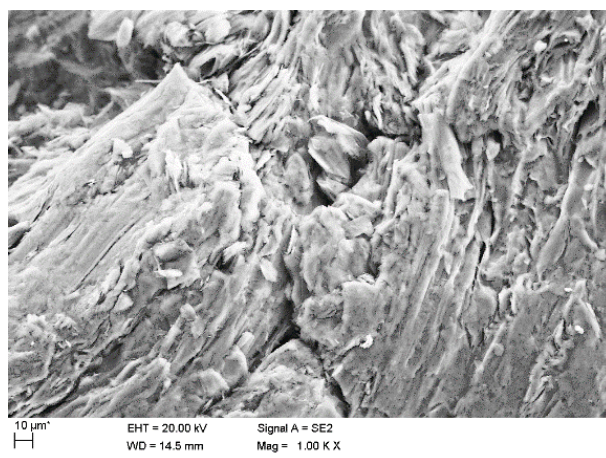
Rys. 14. Struktura grafitu syntetycznego  
 Fig. 14. Structure of synthetic graphite



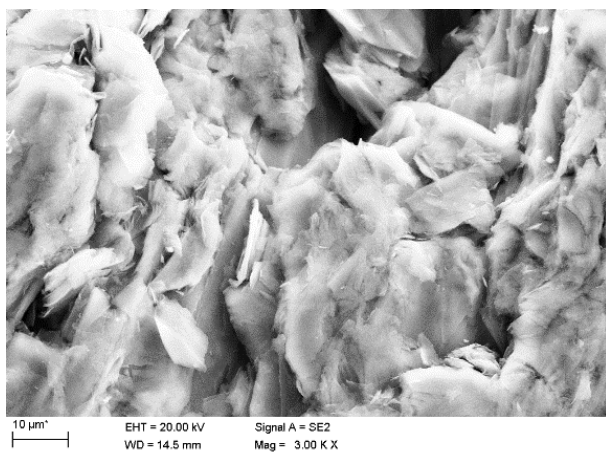
Rys. 15. Struktura grafitu syntetycznego  
 Fig. 15. Structure of synthetic graphite



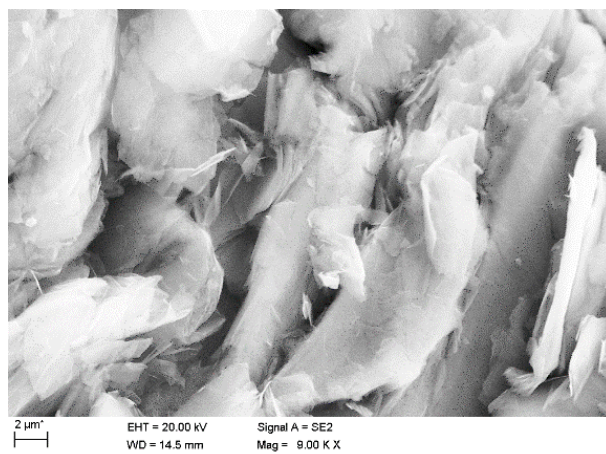
Rys. 16. Struktura grafitu syntetycznego  
 Fig. 16. Structure of synthetic graphite



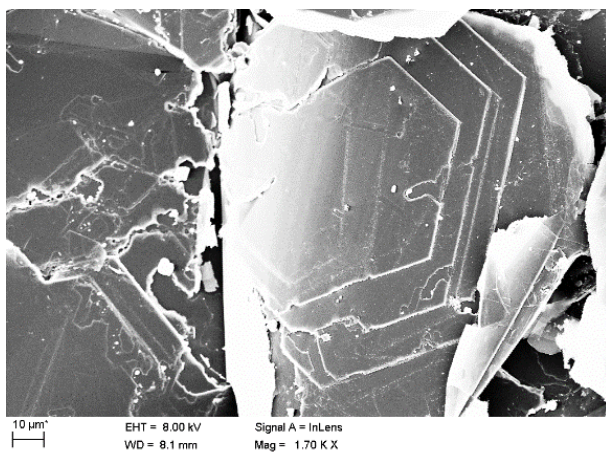
Rys. 17. Struktura grafitu syntetycznego  
 Fig. 17. Structure of synthetic graphite



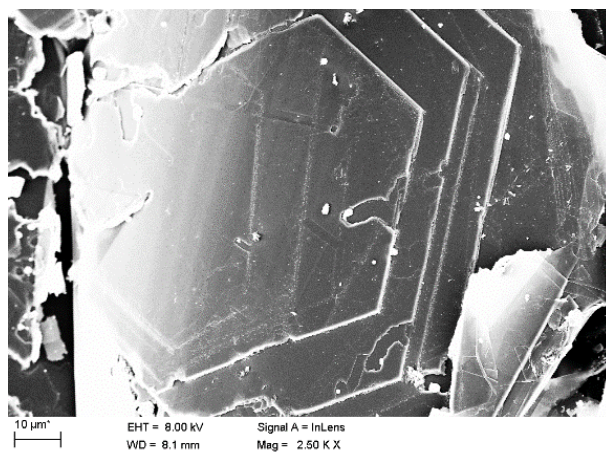
Rys. 18. Struktura grafitu syntetycznego  
*Fig. 18. Structure of synthetic graphite*



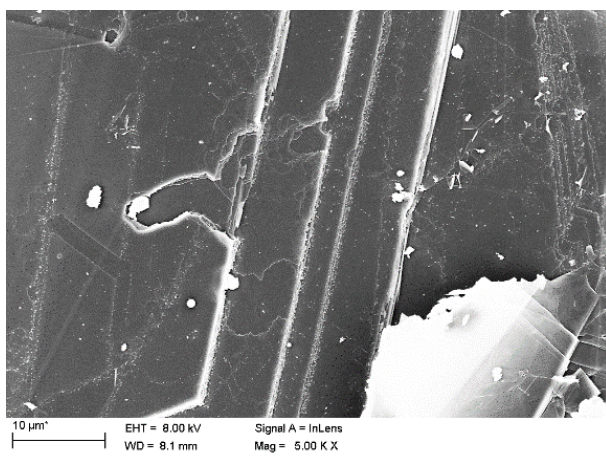
Rys. 19. Struktura grafitu syntetycznego  
*Fig. 19. Structure of synthetic graphite*



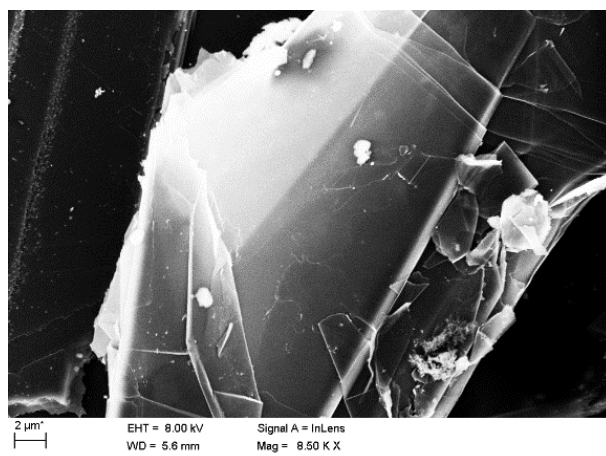
Rys. 20. Struktura kish grafitu  
*Fig. 20. Structure of Kish graphite*



Rys. 21. Struktura kish grafitu  
*Fig. 21. Structure of Kish graphite*



Rys. 22. Struktura kish grafitu  
*Fig. 22. Structure of Kish graphite*



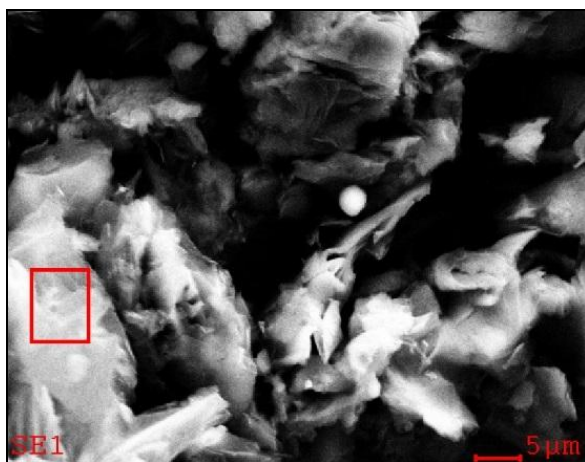
Rys. 23. Struktura kish grafitu  
*Fig. 23. Structure of Kish graphite*

Wyniki analizy jakościowej EDS dla każdej z próbek wykazały obecność oczekiwanego węgla, czyli pierwiastka tworzącego grafit.

W przypadku grafitu naturalnego, wydobywanego ze złóż naturalnych, w niektórych obszarach badawczych pojawiły się takie zanieczyszczenia jak aluminium, krzem i wapń. Są to pierwiastki naturalnie występujące w glebie w postaci takich związków jak np. glinokrzemiany

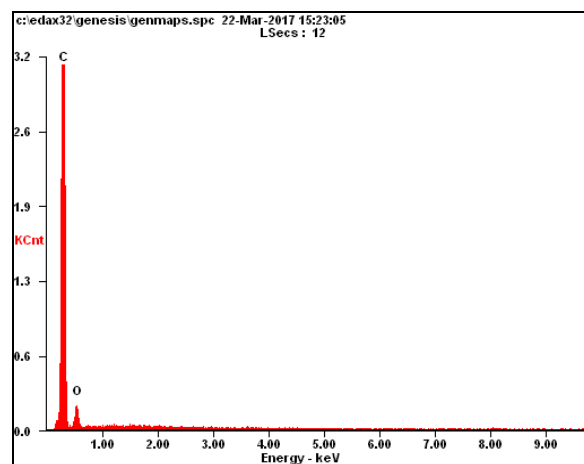
Dla kish grafitu ujawniono obecność żelaza, który związany jest ze sposobem otrzymywania tego rodzaju grafitu, czyli jako produktu ubocznego wytopu stali.

Dla grafitu syntetycznego nie stwierdzono obecności żadnych zanieczyszczeń co może świadczyć o wysoce kontrolowanym procesie jego wytwarzania.

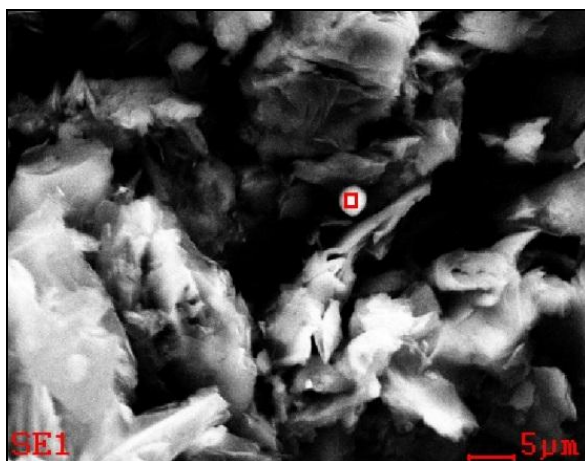


Rys. 24. Obraz SEM powierzchni próbki grafitu naturalnego ze wskazanym obszarem analizy EDS.

*Fig. 24. SEM image of the natural graphite sample with indicated area of EDS analysis*

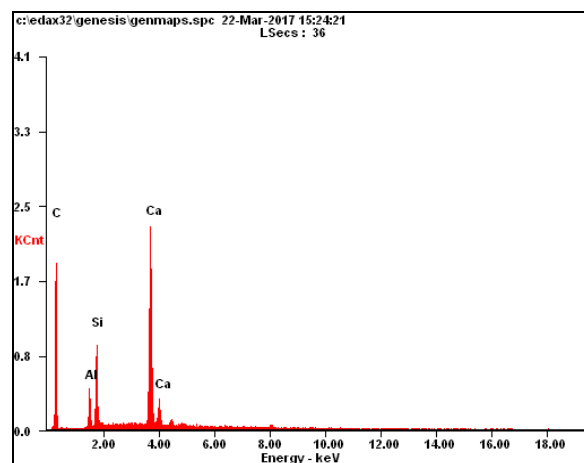


Rys. 25. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS grafitu naturalnego  
*Fig. 25. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for natural graphite*

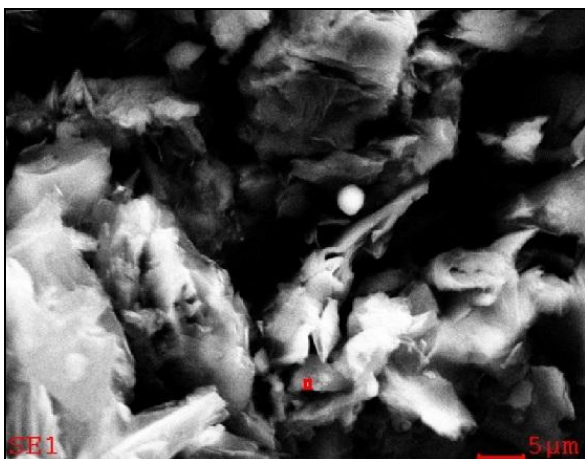


Rys. 26. Obraz SEM powierzchni próbki grafitu naturalnego ze wskazanym obszarem analizy EDS.

*Fig. 26. SEM image of the natural graphite sample with indicated area of EDS analysis*

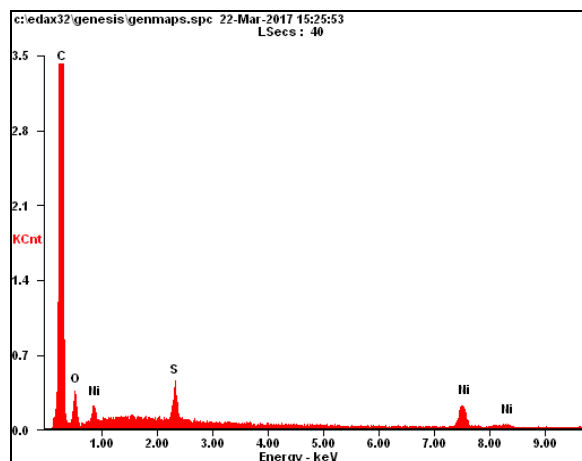


Rys. 27. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS grafitu naturalnego  
*Fig. 27. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for natural graphite*

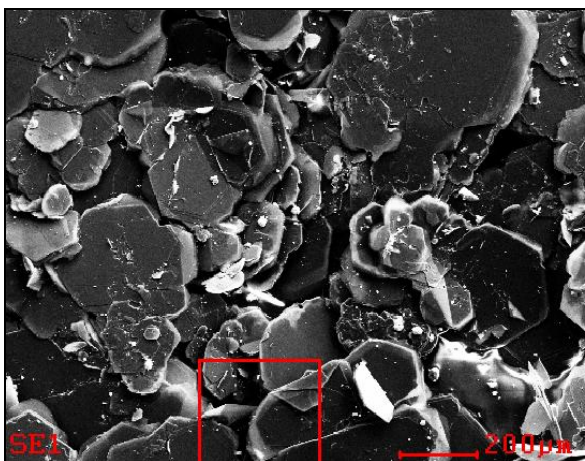


Rys. 28. Obraz SEM powierzchni próbki grafitu naturalnego ze wskazanym obszarem analizy EDS.

Fig. 28. SEM image of the natural graphite sample with indicated area of EDS analysis

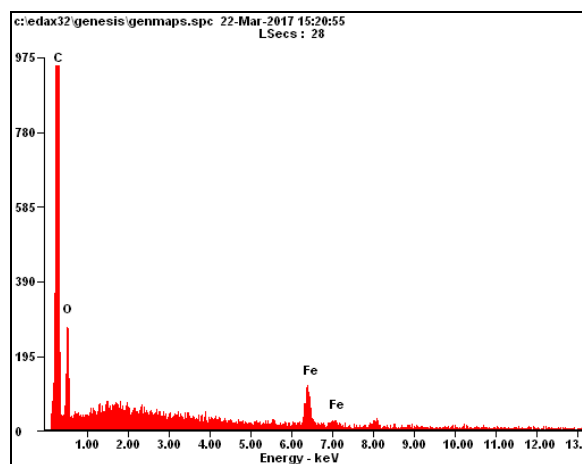


Rys. 29. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS grafitu naturalnego  
Fig. 29. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for natural graphite

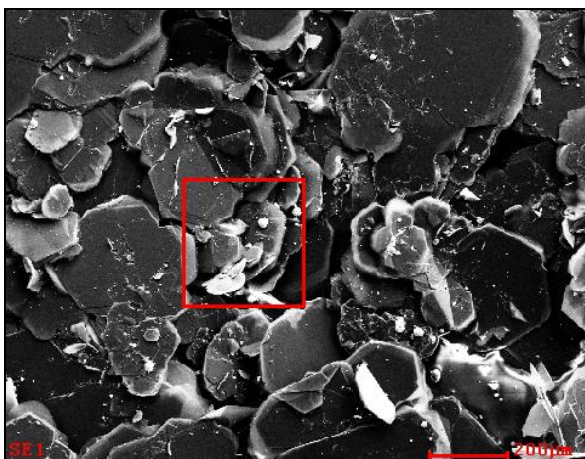


Rys. 30. Obraz SEM powierzchni próbki Kish grafitu ze wskazanym obszarem analizy EDS.

Fig. 30. SEM image of the Kish graphite sample with indicated area of EDS analysis

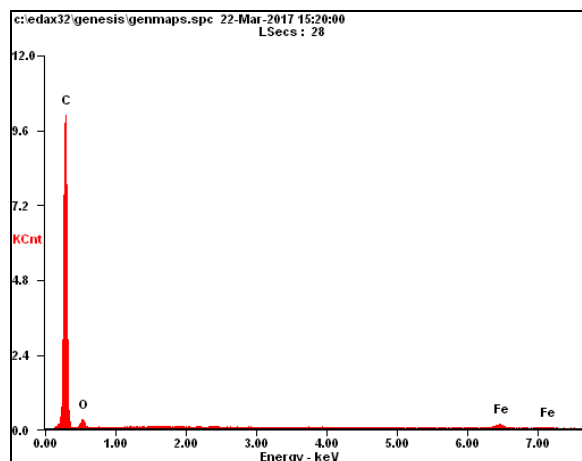


Rys. 31. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS Kish grafitu  
Fig. 31. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for Kish graphite



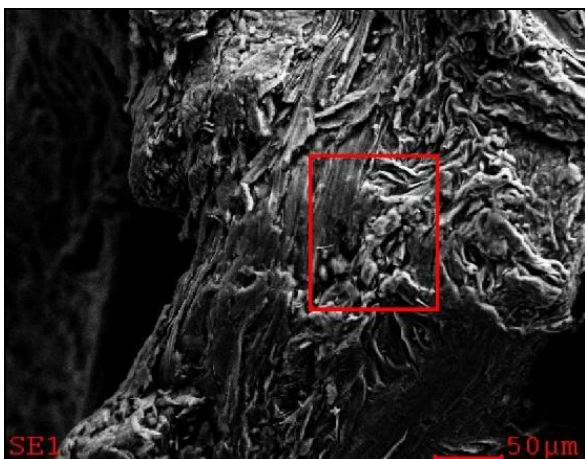
Rys. 32. Obraz SEM powierzchni próbki Kish grafitu ze wskazanym obszarem analizy EDS.

Fig. 32. SEM image of the Kish graphite sample with indicated area of EDS analysis



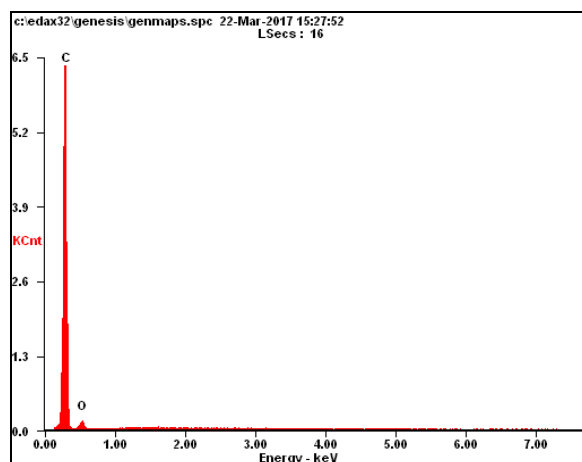
Rys. 33. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS Kish grafitu

Fig. 33. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for Kish graphite



Rys. 34. Obraz SEM powierzchni próbki grafitu syntetycznego ze wskazanym obszarem analizy EDS.

Fig. 34. SEM image of the synthetic sample with indicated area of EDS analysis



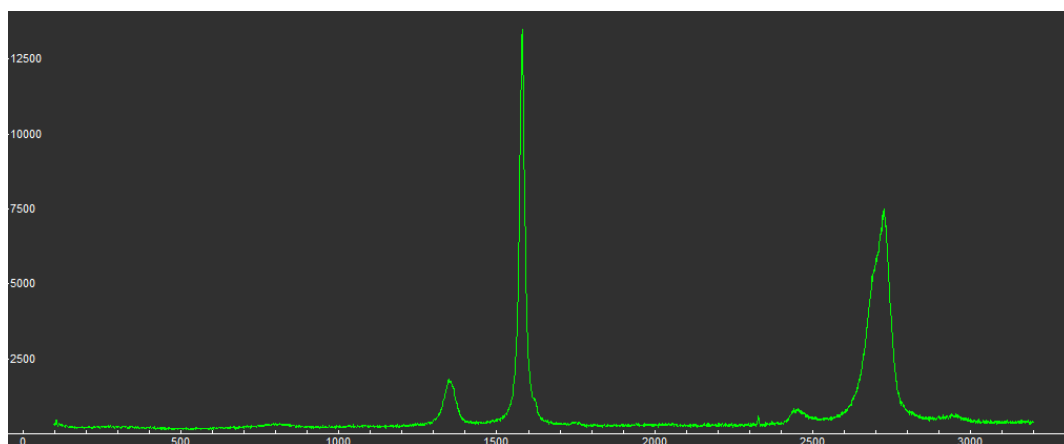
Rys. 35. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS grafitu syntetycznego

Fig. 35. Energy dispersive x-ray spectrum obtained for synthetic graphite

## 5.2. Spektroskopia ramanowska

Poniżej zostały umieszczone wykresy zależności intensywności (oś y) od przesunięcia Ramanowskiego (oś x) dla trzech próbek grafitu: naturalnego, syntetycznego oraz kish grafitu (Rys. 36 - Rys. 38). Wykresy zostały wygenerowane w programie Fityk 0.9.8 za pomocą danych otrzymanych w wyniku analizy na optycznym spektrometrze emisyjnym GDS500A LECO. Dane odczytane za pomocą programu z wykresów przedstawiono w Tab. 1 - **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**

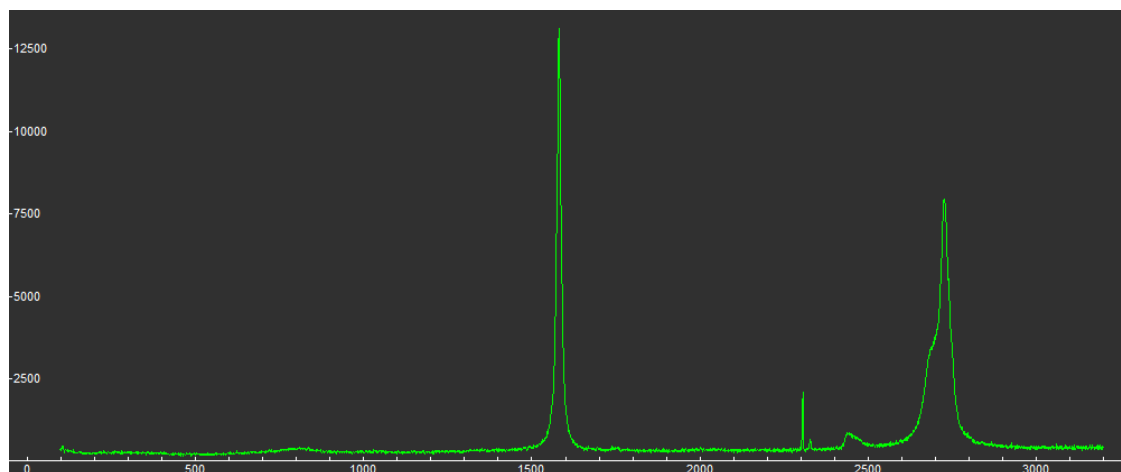
Na wszystkich wykresach można zaobserwować trzy podstawowe pasma: D, G oraz 2D.



Rys. 36. Widmo ramanowskie otrzymane dla grafitu syntetycznego  
 Fig. 36 Raman spectrum obtained for synthetic graphite

Tab. 1. Pasma grafitu syntetycznego i ich wielkości charakterystyczne

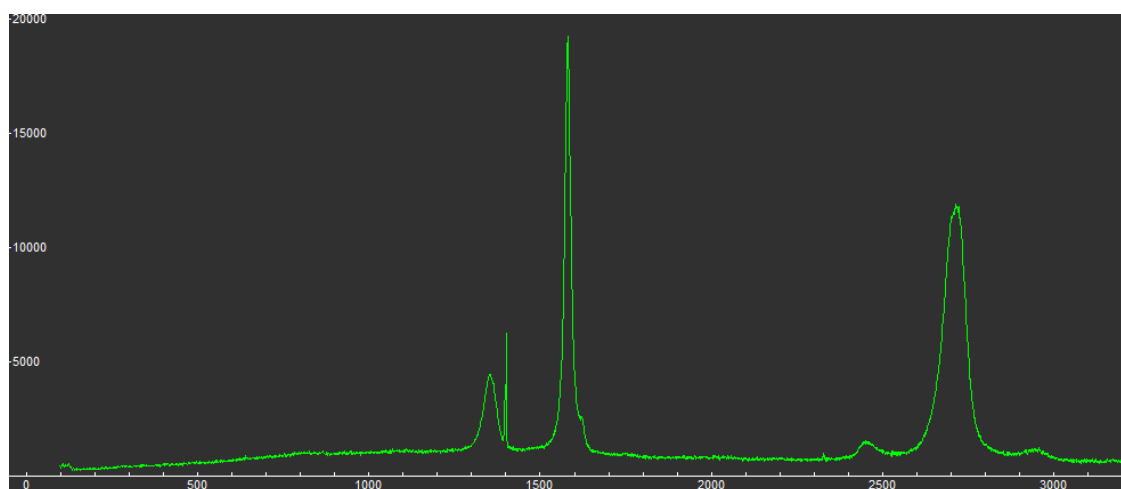
Pasma	Centrum pasma [cm-1]	Wysokość punktowa	Szerokość połówkowa [cm-1]	Powierzchnia
G	1580,46	13492,8	19,3	409053
2D	2723,84	7383,672	76,16	883322
D	1350,04	1793,19	46,08	129795



Rys. 37. Widmo ramanowskie otrzymane dla kish grafitu  
 Fig. 37 Raman spectrum obtained for synthetic graphite

Tab. 2. Parametry otrzymane na podstawie analizy widm ramanowskich Kish grafitu  
 Tab. 2. Parameters obtained from Kish graphite raman spectra

Pasma	Centrum pasma [cm <sup>-1</sup> ]	Wysokość punktowa	Szerokość połówkowa [cm <sup>-1</sup> ]	Powierzchnia
G	1580,46	13138,3	14,46	298420
12D	2725,44	7951,2	41,55	518947
D	2306,34	2082,3	3,25	10630,3



Rys. 38. Widmo ramanowskie otrzymane dla grafitu naturalnego  
 Fig. 38 Raman spectrum obtained for natural graphite

Tab. 3. Parametry otrzymane na podstawie analizy widm ramanowskich grafitu naturalnego  
 Tab. 3. Parameters obtained from natural graphite raman spectra

Pasma	Centrum pasma [cm <sup>-1</sup> ]	Wysokość punktowa	Szerokość połówkowa [cm <sup>-1</sup> ]	Powierzchnia
G	1580,46	19275,1	20,5	620684
2D	2714,28	11935,1	75,16	140907
D	1352,53	4383,67	52,3	360130

W wyniku analizy porównawczej pasm dla poszczególnych rodzajów grafitów można wywnioskować, iż wszystkie one charakteryzują się dużym podobieństwem do czystego grafitu, dla którego wartość pasma G i D wynosi kolejno 1583cm<sup>-1</sup> oraz 1357cm<sup>-1</sup>.

Dla wszystkich trzech odmian grafitu wartość pasma G wynosiła 1580,46 cm<sup>-1</sup>. Ponadto pasma D dla grafitu syntetycznego oraz naturalnego różniły się od siebie niewielką wartością – ok. 2 cm<sup>-1</sup>. Dla każdej próbki zaobserwowano również obecność pasma 2D świadcząca o tym, iż w strukturze badanych próbek występuje materiał węglowy.



### 4.3. Dyfraktometria rentgenowska

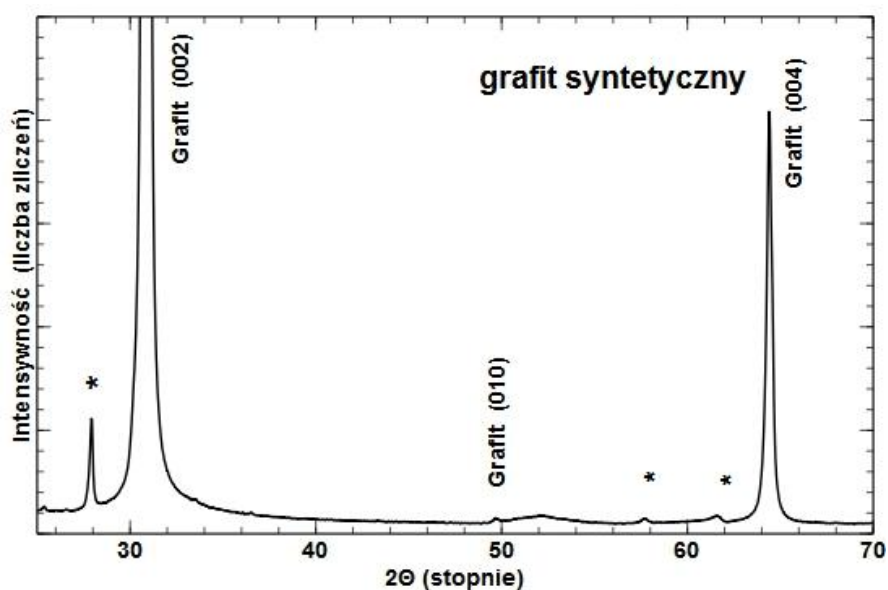
Próbki grafitu zostały umieszczone na szkiełkach laboratoryjnych oraz zbadane z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert Pro firmy Panalytical. Wyniki w postaci dyfraktogramów przedstawione zostały na Rys. 39 -

Rys. 42.

Badanie próbek za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego potwierdziło obecność w nich węgla. Dodatkowo, w próbkach węgla naturalnego oraz kishgrafitu widoczne są inne fazy – prawdopodobnie zanieczyszczenia materiału (niezidentyfikowane refleksy oznaczone gwiazdką na dyfraktogramie). Refleksów tych nie można dokładnie zidentyfikować, ponieważ prawdopodobnie pochodzą od kilku faz. Nie było możliwości przeprowadzenia tak dokładnej analizy, aby zidentyfikować i ustalić jedną fazę.

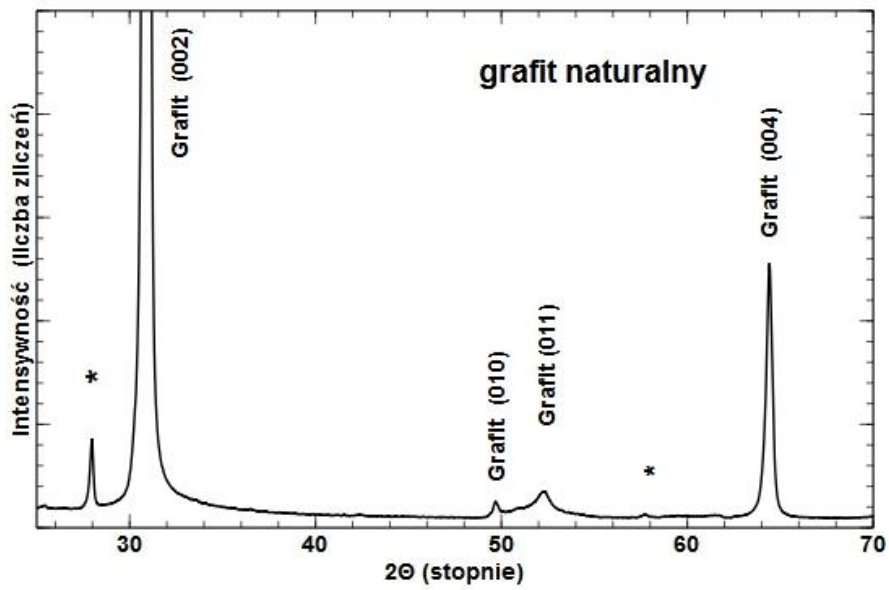
Najsłabiej uporządkowaną strukturą jest struktura grafitu syntetycznego. Jest to widoczne przy powiększeniu przedstawiającym refleks 002 (

Rys. 42): refleks pochodzący od syntetycznego grafitu jest najbardziej przesunięty w stronę niskich kątów, co świadczy o największych odległościach międzyplaszczynowych (z prawa Bragga). Refleks kishgrafitu jest najwęższy i najbardziej przesunięty w prawo ( $d=3,34$  Å).

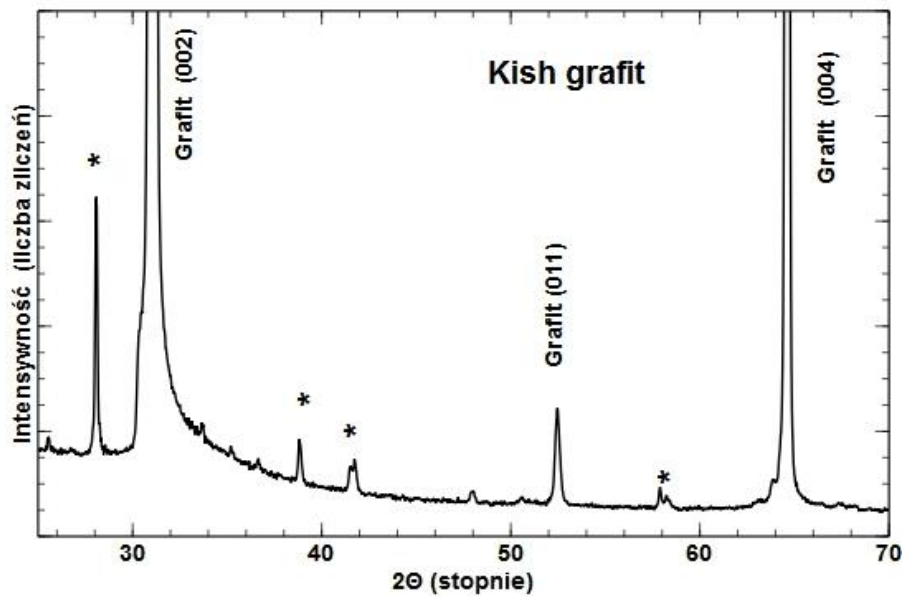


Rys. 39. Dyfraktogram rentgenowski grafitu syntetycznego

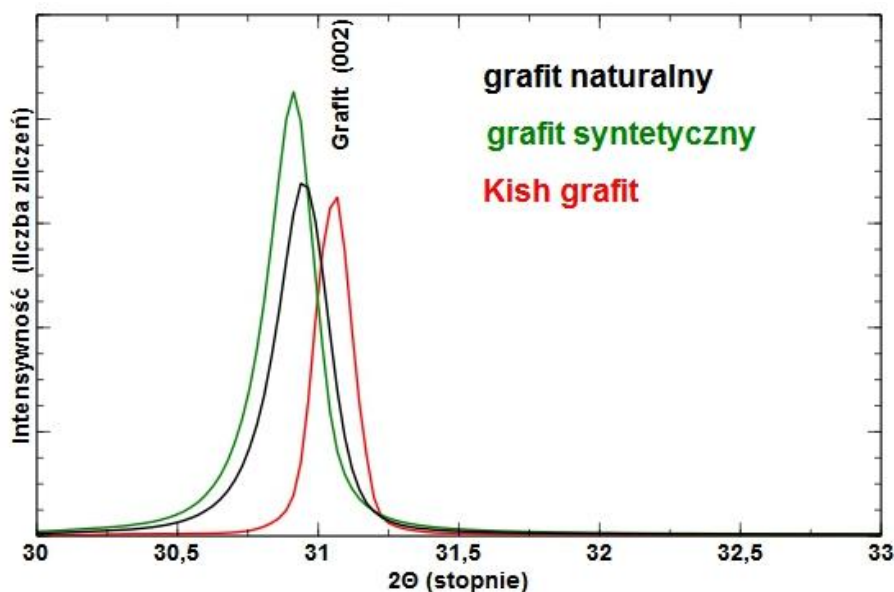
*Fig. 39. X-ray patterns of synthetic graphite*



Rys. 40. Dyfraktogram rentgenowski grafitu naturalnego  
*Fig. 40. X-ray patterns of natural graphite*



Rys. 41. Dyfraktogram rentgenowski Kish grafitu  
*Fig. 39. X-ray patterns of Kish graphite*



Rys. 42. Porównanie położenia refleksu (002) trzech próbek

Fig. 42. Comparison of the (002) reflex positions of three samples

## 6. PODSUMOWANIE

Poprzez zastosowanie nowoczesnych technik badawczych możliwe było porównanie trzech odmian grafitu różniących się między sobą przede wszystkim sposobem wytwarzania. W badaniach wzięto pod uwagę trzy rodzaje grafitu: grafit pochodzenia naturalnego, otrzymany metodą wydobywczą, grafit syntetyczny otrzymany sztucznie w kontrolowanym procesie w warunkach laboratoryjnych, oraz kish grafit będący produktem powstałym podczas odlewania surówki wyróżniający się od pozostałych dwóch rodzajów swoją odmienną strukturą zaobserwowaną na skaningowym mikroskopie elektronowym. Struktura grafitu naturalnego jest zbliżona morfologią do struktury grafitu syntetycznego. Analiza EDS pozwoliła na określenie składu chemicznego badanych próbek. Różnice w składzie chemicznym są niewielkie, a wynikać mogą one z różnych metod otrzymywania materiałów i charakterystycznych dla tych metod zanieczyszczeń. Dyfraktogramy potwierdziły występowanie w próbkach faz węgla. Spektrometria ramanowska dostarczyła informacji na temat charakterystycznych wielkości pasm, które dla wszystkich próbek okazały się podobne.

## LITERATURA

1. M. Pawlyta, Nanostrukturalne materiały węglowe jako nośnik nanocząstek katalitycznych, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2017.
2. K. Zagórski, Badania procesu skrawania tworzyw węglowych WPW, Kraków: Wydawnictwa AGH, 2012.
3. L. A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe, Warszawa: WNT, 2006.

4. H. O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, Processing and Applications., Park Ridge: Noyes Publications, 1994.
5. J. Grabowska, „Fulereny – przyszłość zastosowań w medycynie i farmacji,” *Gazeta Farmaceutyczna*, nr 6, pp. 38-40, 2008.
6. K. Kurzydłowski i M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Warszawa: PWN, 2011.
7. C. Berger, E. H. Conrad, P. N. First i W. A. de Hee, „Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics,” *Materials Science*, tom 108, pp. 19912-16, 2004.
8. A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki i W. Wolany, *Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokryte nanokryształami metali szlachetnych*, Giwice: Open Access Library, 2015.
9. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang i M. Klima, „Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, tom 146, pp. 351-355, 2008.
10. A. Bachmatiuk, *Praca doktorska: Badania nad technologią otrzymywania i właściwościami nanorurek węglowych*, Szczecin: Politechnika Szczecińska, 2008.
11. „Nanotechweb,” [Online]. Available: <http://nanotechweb.org>. [Data uzyskania dostępu: 10 05 2017].
12. [Online]. Available: [http://www.fizyka.iss.com.pl/nanorurki/01nanorurki\\_.html](http://www.fizyka.iss.com.pl/nanorurki/01nanorurki_.html). [Data uzyskania dostępu: 10 05 2017].
13. H. Tomaszewski, *Węgiel szklisty – nowa postać węgla do zastosowań przemysłowych*, Warszawa: Wydawnictwo Przemysłu Maszynowego WEMA, 1978.
14. N. Łepczyk, *Praca magisterska: Zastosowanie elektrod modyfikowanych do oznaczania związków tiolowych*, Warszawa: Wydział Chemiczny Uniwersytetu Warszawskiego, 2007.
15. Poco Graphite, *Properties and Characteristics of graphite*, Texas: Poco Graphite, 2015.
16. Firma ATK s.c, „Grafit Prasowany w Zastosowaniach Przemysłowych,” 22 05 2017. [Online]. Available: <http://www.atk.com.pl/>.
17. GRAFCO, „Elektroda grafitowa czy elektroda miedziana,” [Online]. Available: [www.grafco.com.pl](http://www.grafco.com.pl). [Data uzyskania dostępu: 22 05 2017].
18. D. Kopeliovich, „Applications of graphite,” *SubsTech*, [Online]. Available: [www.substech.com](http://www.substech.com). [Data uzyskania dostępu: 20 05 2017].
19. K. Grodecki, „Spektroskopia ramanowska grafenu,” *Materiały elektroniczne*, tom 41, nr 1, pp. 47-53, 2013.
20. M. Aleksandrak, *Rozprawa doktorska: Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu*, Szczecin: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, 2015.