



 SIO GRAFEN

Kort introduktion till grafen i kompositer

Johan Ek Weis

2016

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Innehåll:

Bakgrund	3
Grafen-polymerkompositer	5
Grafen och metaller	7
Övriga kompositer	7
Färdiga produkter	8
Diskussion	8
SIO Grafen-projekt om grafenkompositer	9

Bakgrund

Denna introduktion syftar till att hjälpa nybörjare att snabbt kunna få en överblick över vad som är möjligt och vad som är gjort inom området grafenkomposit. Ett antal referenser till vetenskapliga artiklar kan leda läsaren vidare. Om du vill komma i kontakt med forskare eller andra svenska aktörer som har liknande frågeställningar, kontakta programkontoret för SIO Grafen på info@siografen.se så kan vi hjälpa till.

Grafen har fantastiska egenskaper! Grafen leder både värme och elektricitet mycket bra, är ogenomträngligt för vätskor och gaser¹, samtidigt som det är både böjbart och starkt. Allt detta i ett material som bara är ett atomlager tjockt! **Det unika med supermaterialet grafen är multifunktionaliteten, som innebär att samtliga egenskaper kan uppnås samtidigt i ett enda material.**

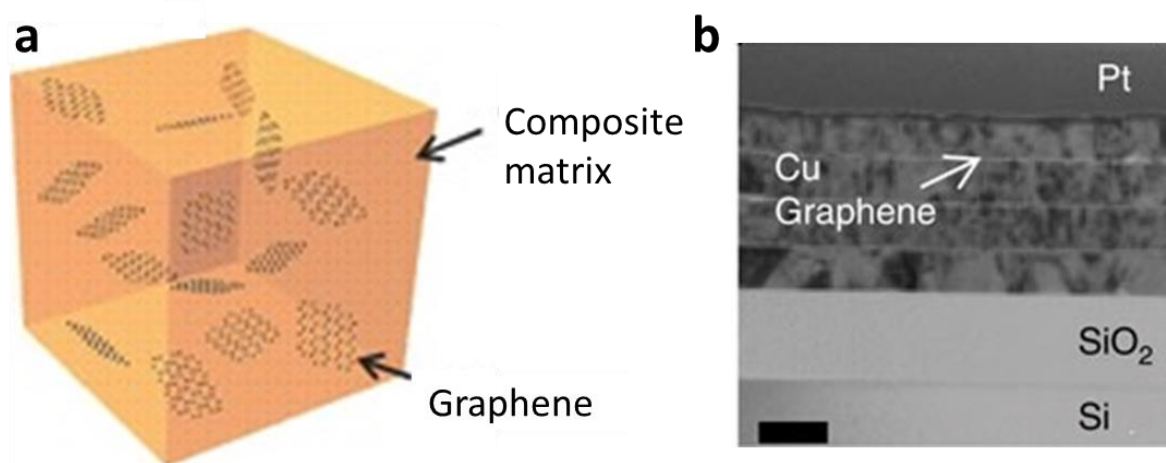
En utmaning ligger i att överföra dessa egenskaper till kompositmaterial. Inom forskningen kring grafenbaserade komposit ligger fokus idag på att förbättra materialets mekaniska egenskaper och barriäregenskaper eller/och öka den termiska och elektriska konduktiviteten.

Grafen kan produceras genom flera olika metoder som i sin tur ger olika kvaliteter och i viss mån olika egenskaper. Oftast används olika vätskebaserade exfolieringsmetoder för att tillverka grafenflagor som sedan tillsätts i komposit. Denna produktionsmetod är billigare än andra metoder och gör att grafen kan produceras i stora mängder redan idag. De producerade grafenflagorna dispergeras sedan i kompositen, som i Figur 1a.

För vissa tillämpningar kan det istället vara fördelaktigt att använda grafen som är tillverkat genom kemisk ångdeponering (CVD). Grafenet kan då användas som ett skikt i en sandwichstruktur eller som ett ytskikt, som i Figur 1b.

Grafenoxid (GO) är ett alternativt så kallat 2D-material, vilket har många likheter med grafen. GO är däremot hydrofilt istället för hydrofob och har betydligt fler defekter där olika funktionaliseringsgrupper (molekyler) sitter. Detta medför att GO inte har samma extraordinära egenskaper som rent grafen har. Ledningsförmågan och hållfastheten är till exempel betydligt lägre hos GO. Däremot kan funktionaliseringen öka kontakten med kompositmaterialet och på så sätt öka till exempel hållfastheten hos kompositen som helhet, vilket gör att GO kan vara rätt tillsatsmaterial för vissa tillämpningar.

Grafen har integrerats i flera olika typer av material. Nedan följer en introduktion till vilka resultat som erhållits och referenser till olika publikationer ges för mer information. Detta ska bara ses som ett urval, eftersom det har publicerats en stor mängd vetenskapliga artiklar med grafen och kompositser i titeln (över 5 000 artiklar enligt Web of Science).



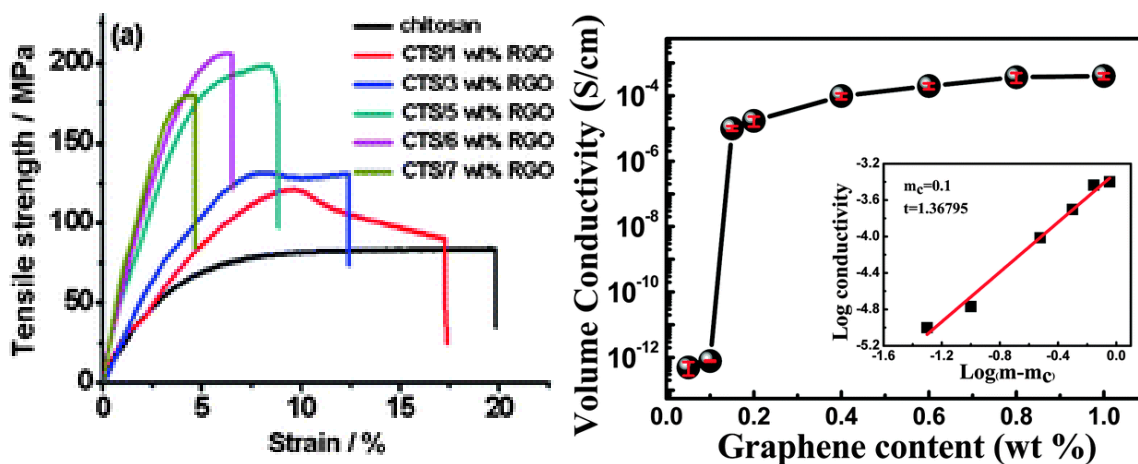
Figur 1 a) Grafen dispergerat i en komposit² b) skiktad grafen-kopparkomposit³.

Grafen-polymerkompositer

Grafen adderas framförallt i polymerkompositer för att öka materialets mekaniska egenskaper och barriäregenskaper, den elektriska och termiska ledningsförmågan, samt den termiska stabiliteten.

Flera olika metoder används för att tillverka grafen-polymerkompositer, där framförallt smältblandning används för tillverkning i större skala⁴. Ytterligare tillverkningstekniker finns beskrivna⁴.

Både E-modulen och brottgränsen ökar generellt för kompositer vid ökad andel tillsatt grafen, där ökningen i E-modul är mer signifikant. Däremot reduceras ofta sträckgränsen, se Figur 2a.



Figur 2 a) brottgränsen och E-modulen ökar med mer grafen medan sträckgränsen generellt minskar⁵, b) ledningsförmågan av en TPU grafenkomposit⁶.

Det finns ett flertal publikationer där grafenkompositer används som gasbarriärer^{7,8}.

De viktigaste faktorerna som påverkar barriäregenskaperna är storleken på grafenflagorna, orienteringen och dispersionen av grafenet samt kopplingen till polymermatrisen. Jämfört med en ren polymer kan inblandning av grafen öka barriäregenskaperna med en till tre storleksordningar⁷. En review-artikel⁷ listar specifika värden på permeabiliteten av gaser i många olika grafenkompositer.

Begränsningen av diffusionen av gaser genom den grafenförstärkta kompositen kan också avsevärt öka den termiska stabiliteten av kompositer⁹. Grafen kan också öka brandtålig-

heten¹⁰. Det har visat sig att vid exponering av eld bildas ett förkolnat skikt på ytan av grafenkompositen, vilket i sin tur minskar antändligheten¹¹.

Ledningsförmågan ökar avsevärt när ett sammanhängande nätverk bildas i kompositen, se Figur 2b där en grafenkomposit med termoplastisk polyuretan (TPU) visas. Vid vilken koncentration av grafen detta inträffar beror bland annat på storleken, dispergeringen och på typen av grafen och polymer.

För grafenkompositer är den elektriska och termiska ledningsförmågan tätt sammankopplad. En komposit med hög värmeledningsförmåga leder även elektricitet bra. För tillämpningar där det krävs en hög termisk och en låg elektrisk ledningsförmåga kan det grafenrelaterade materialet bornitrid (BN) vara ett intressant alternativ.

CVD-grafen har använts för att tillverka en komposit med hundratals välordnade lager av grafen i polykarbonat (PC), vilket gav hög hållfasthet, brottöjning och anisotrop ledningsförmåga¹³.

Fibrer

Grafen kan integreras i polymerfibrer med många olika baspolymerer. En review-artikel¹⁴ går igenom tillverkningsmetoder, egenskaper och tillämpningar för dessa. Kortfattat så ökar de mekaniska, elektriska, termiska och antibakteriella egenskaperna. Några möjliga tillämpningsområden är specialkläder, gummi, plast och cement.

Grafenfibrer är ett nytt material som undersöks i några review-artiklar^{15, 16, 17}. Grafenfibrerna är inte lika starka och leder inte ström lika bra som kolfibrer eftersom densiteten bara är ungefär hälften så stor jämfört med kolfiber¹⁶. Däremot är de betydligt flexiblare och har en betydligt bättre värmeledningsförmåga¹⁶.

Grafen kan också användas tillsammans med glasfiber och kolfiber för att förbättra egenskaperna hos kompositer. Grafenet kan antingen dispergeras homogent i polymermatrisen eller selektivt direkt på fibrerna¹⁸. Framförallt har utmattningstidslängden visat sig kunna ökas rejält¹⁹ (med en faktor på 1200) med grafen i glasfiber, men även andra egenskaper förbättras^{18,19}.

Den elektriska ledningsförmågan, vinkelrätt ut från fibrerna, har visat sig öka med 165 % när grafen adderats i kolfiberkompositer²⁰. Genom att kombinera grafen och kolfiber ökar värmeledningsförmågan mer än vid användning av ren kolfiber eller med endast grafen i kompositen²¹.

Grafen och metaller

Jämfört med grafen-polymerkompositer så har det inte publicerats lika mycket artiklar om grafen-metallkompositer. Det finns dock exempel på kombinationer av grafen tillsammans med metaller som Al²², Cu²³, Ni²⁴, Mg²⁵, Fe²⁶ samt med några legeringar²⁷. Dessa material har oftast tillverkats genom pulvermetallurgi, smältning och stelning samt med elektrokemisk deposition. Se även genomgången av dessa material²⁸.

Det är framförallt de mekaniska egenskaperna som har undersökts. Förbättringar har uppmätts i bland annat brottgräns²², hårdhet^{23, 24}, E-modul^{2,24} och hållfasthet^{3,29} men även de tribologiska egenskaperna^{27,30} och värmeledningsförmågan³¹ kan förbättras med grafen.

Även för metallkompositer har grafenet i de allra flesta fall producerats genom olika vätskebaserade metoder, men ibland även med CVD. Det har till exempel tillverkats en komposit med skikt av CVD-grafen och koppar eller nickel, där grafenet hindrade dislokationer från att propagera³, se Figur 1b.

Övriga kompositer

Det är av stor betydelse vilken typ av grafen som används och hur man blandar det i matrisen. Stora skillnader i egenskaper har erhållits för olika sorters grafen i gummi (SBR)³². Som bäst uppnåddes en ökning på över 1000 % i brottgräns när ett nätverk av grafen bildades i gummit³². Den elektriska ledningsförmågan ökade med 9 storleksordningar, men brottöjningen minskade³². Se ytterligare information om grafen-gummikompositer^{33, 34}.

Grafen har integrerats i olika keramer (bland annat i kiselnitrid, kiseldioxid, aluminiumoxid och i bioglas) där till exempel brottsegheten, slitstyrkan och den elektriska konduktiviteten har förbättrats^{35,36}.

Hållbarheten hos betong ökar med inblandning av grafen, eftersom permeabiliteten av till exempel vatten avsevärt minskar³⁷. Två projekt inom innovationsprogrammet SIO Grafen har fått finansiellt stöd för att undersöka grafen i betong³⁸.

Färdiga produkter

Grafenkompositer är kanske det mest mogna av alla identifierade applikationsområden för grafen och en del produkter finns redan på marknaden. Till exempel kan man nu köpa tennisracket³⁹, skidor⁴⁰, fiskespön⁴¹, ishockeyklubbor⁴², landhockeyklubbor⁴³, motorcykelhjälm⁴⁴, cykeldäck⁴⁵, cykelhjälm⁴⁶ och cykelskor⁴⁷. Det finns även filament för 3D-skrivare baserade på grafen och framförallt polylaktid (PLA) ute på marknaden⁴⁸.

Diskussion

Det har påvisats många bra och viktiga egenskaper i forsknings- och i utvecklingsprojekt, men det krävs fortfarande mycket arbete för att den fulla potentialen hos grafenkompositer ska kunna etableras inom industriella tillämpningar. Det behövs till exempel en bättre kontroll av tillverkningsprocessen av själva grafenet och en förståelse för vilken typ och grafenkvalitet som kan resultera i önskvärda egenskaper hos slutprodukten.

Några av de största utmaningarna med att framställa grafenkompositer är att dispergera grafenet jämnt i hela kompositen och att förhindra att grafenflagorna agglomererar. Det har forskats mycket på detta, framförallt i polymerkompositer, men fortfarande kvarstår en omfattande processutveckling och produktifiering.

Funktionalisering av grafen är en viktig faktor, det vill säga förekomsten av olika molekyler bundna till grafenytan som kan underlätta sammanfogning med omgivande material. I många tillämpningar kan GO vara ett bättre alternativ än rent grafen, eftersom GO generellt innehåller många kemiska grupper. En annan fördel är att till skillnad från rent grafen, är GO lösligt i vatten utan behov av några tillsatser, vilket underlättar processhanteringen.

Nackdelen med GO är att framförallt ledningsförmågan är betydligt lägre. De mekaniska egenskaperna är också högre för rent grafen, men den potentiellt bättre bindningen mellan GO och polymer-matrisen kan kompensera för detta.

Utöver egenskaperna hos själva matrisen och kontakten mellan matrisen och grafenet, beror de slutgiltiga egenskaperna hos en grafenkomposit på egenskaperna hos själva grafenet. Till exempel är storleken, formen, antalet lager och defekter viktigt. Genom att anta ett antal förutsättningar har det visat sig att en grafenstorlek på ca 30 μm skulle vara optimal för att integrera grafen i komposit⁴⁹. I dagsläget är de flesta grafenflagor producerade genom vätskebaserade metoder för storskalig produktion enbart omkring en tiondel av den storleken.

Grafen har både väldigt låg vikt och kan avsevärt förbättra de mekaniska egenskaperna hos komposit redan vid en låg koncentration. Detta medger till exempel att grafenkomposit i vissa fall kan ersätta tyngre metaller med bibehållen hållfasthet.

SIO Grafen-projekt om grafenkomposit

Ett flertal projekt relaterade till grafenkomposit har fått finansiellt stöd från Vinnova och Energimyndigheten genom SIO Grafen. Projekten utförs i samverkan mellan ett eller flera företag, samt universitetspartners eller forskningsinstitut.

- Grafenbaserat korrosionsskydd med antifoulingegenskaper för plattvärmväxlare
- Grafenförstärkta betongpålar – industrialisering av funktionaliserad grafen i betong
- Novel methods to include graphene as a packaging barrier
- Hybridmaterial av grafenoxid och silica-nanopartiklar för vattenrening och andra membranapplikationer
- Svenskt Grafen
- IR-Kameleont (Grafen för styr- och tryckbara kompositmaterial)
- Grafen som barriär i förpackningsmaterial

Mer information om ovanstående projekt finns att läsa på SIO Grafens hemsida

<http://siografen.se/projekt/>.

1. Bunch, J. S. *et al.* Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* **8**, 2458–2462 (2008).
2. Hwang, J. *et al.* Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. *Adv. Mater.* **25**, 6724–9 (2013).
3. Kim, Y. *et al.* Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal–graphene nanolayered composites. *Nat Commun* **4**, (2013).
4. Fu, X., Yao, C. & Yang, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review. *RSC Adv.* **5**, 61688–61702 (2015).
5. Wang, X., Bai, H., Yao, Z., Liu, A. & Shi, G. Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films. *J. Mater. Chem.* **20**, 9032–9036 (2010).
6. Liu, H. *et al.* Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications. *J. Mater. Chem. C* **4**, 157–166 (2016).
7. Cui, Y., Kundalwal, S. I. & Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon N. Y.* **98**, 313–333 (2016).
8. Yoo, B. M., Shin, H. J., Yoon, H. W. & Park, H. B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, n/a-n/a (2014).
9. Li, M. & Jeong, Y. G. Poly(ethylene terephthalate)/exfoliated graphite nanocomposites with improved thermal stability, mechanical and electrical properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **42**, 560–566 (2011).
10. Idumah, C. I. & Hassan, A. Emerging trends in graphene carbon based polymer nanocomposites and applications. *Rev. Chem. Eng.* **32**, 223–264 (2016).
11. Inuwa, I. M. *et al.* Influence of exfoliated graphite nanoplatelets on the flammability and thermal properties of polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **110**, 137–148 (2014).
12. Boedeker. at <<http://www.boedeker.com/esdmatls.htm>>
13. Liu, P. *et al.* Layered and scrolled nanocomposites with aligned semi-infinite graphene inclusions at the platelet limit. *Science (80-.)*. **353**, 364 LP-367 (2016).
14. Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L. & Liu, J. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **87**, 29–45 (2016).
15. Xu, Z. & Gao, C. Graphene fiber: a new trend in carbon fibers. *Biochem. Pharmacol.* **18**, 1–13 (2015).
16. Meng, F. *et al.* Graphene-Based Fibers: A Review. *Adv. Mater.* **27**, 5113–31 (2015).
17. Cheng, H., Hu, C., Zhao, Y. & Qu, L. Graphene fiber: a new material platform for

- unique applications. *NPG Asia Mater* **6**, e113 (2014).
18. Pegoretti, A., Mahmood, H., Pedrazzoli, D. & Kalaitzidou, K. Improving fiber/matrix interfacial strength through graphene and graphene-oxide nano platelets. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **139**, 12004 (2016).
 19. Yavari, F., Rafiee, M. A., Rafiee, J., Yu, Z.-Z. & Koratkar, N. Dramatic Increase in Fatigue Life in Hierarchical Graphene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2738–2743 (2010).
 20. Qin, W., Vautard, F., Drzal, L. T. & Yu, J. Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber–matrix interphase. *Compos. Part B Eng.* **69**, 335–341 (2015).
 21. Noh, Y. J. & Kim, S. Y. Synergistic improvement of thermal conductivity in polymer composites filled with pitch based carbon fiber and graphene nanoplatelets. *Polym. Test.* **45**, 132–138 (2015).
 22. Wang, J. *et al.* Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites. *Scr. Mater.* **66**, 594–597 (2012).
 23. Koltsova, T. S. *et al.* New Hybrid Copper Composite Materials Based on Carbon Nanostructures. *J. Mater. Sci. Eng. B* **2**, 240–246 (2012).
 24. Kuang, D., Xu, L., Liu, L., Hu, W. & Wu, Y. Graphene–nickel composites. *Appl. Surf. Sci.* **273**, 484–490 (2013).
 25. Rashad, M. *et al.* Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Mater. Sci. Eng. A* **630**, 36–44 (2015).
 26. Lin, D., Richard Liu, C. & Cheng, G. J. Single-layer graphene oxide reinforced metal matrix composites by laser sintering: Microstructure and mechanical property enhancement. *Acta Mater.* **80**, 183–193 (2014).
 27. Zhai, W. *et al.* Investigation of mechanical and tribological behaviors of multilayer graphene reinforced Ni3Al matrix composites. *Compos. Part B Eng.* **70**, 149–155 (2015).
 28. Hu, Z. *et al.* Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review. *Mater. Sci. Technol.* **32**, 930–953 (2016).
 29. Bastwros, M. *et al.* Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering. *Compos. Part B Eng.* **60**, 111–118 (2014).
 30. Dorri Moghadam, A., Omrani, E., Menezes, P. L. & Rohatgi, P. K. Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene – A review. *Compos. Part B Eng.* **77**, 402–420 (2015).
 31. Jagannadham, K. Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. *Metall.*

- Mater. Trans. B* **43**, 316–324 (2012).
32. Beckert, F., Trenkle, S., Thomann, R. & Mülhaupt, R. Mechanochemical Route to Functionalized Graphene and Carbon Nanofillers for Graphene/SBR Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 1513–1520 (2014).
 33. Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. *Carbon N. Y.* **95**, 460–484 (2015).
 34. Liu, X. *et al.* Research Progress of Graphene-Based Rubber Nanocomposites. *Polym. Compos.* (2016). doi:10.1002/pc.24072
 35. Porwal, H., Grasso, S. & Reece, M. J. Review of graphene–ceramic matrix composites. *Adv. Appl. Ceram.* **112**, 443–454 (2013).
 36. Porwal, H. Processing and properties of graphene reinforced glass / ceramic composites. (Queen Mary University of London, 2015). at <<http://qmro.qmul.ac.uk/jspui/handle/123456789/9107>>
 37. Du, H., Gao, H. J. & Pang, S. D. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cem. Concr. Res.* **83**, 114–123 (2016).
 38. SIO Grafen. at <<http://siografen.se/projekt/>>
 39. Head. at <<http://www.head.com/en/radicalfuture/>>
 40. Head skis. at <<http://www.head.com/en/sports/ski/technology/graphene/>>
 41. G-Rods. at <<http://www.icastfishing.org/wp-content/uploads/G-Rods-Press-Release.pdf>>
 42. Sher-Wood. <http://sher-com/products/view/1/389>
 43. Grays. at <<http://www.sportsville.co.uk/grays-graphene-gr7000-hockey-stick.html>>
 44. Momodesign. at <<http://www.momodesign.com/>>
 45. Vittoria. <https://www.vittoria.com/news/vittorias-2016-graph>
 46. Catlike helmet. at <<http://www.catlike.es/global/en/helmets/road/mixino-road/>>
 47. Catlike shoes. at <<http://www.catlike.es/global/en/shoes/road/whisper-road-shoes/>>
 48. Graphene3Dlab. at <<http://www.graphene3dlab.com>>
 49. Palermo, V., Kinloch, I. A., Ligi, S. & Pugno, N. M. Nanoscale Mechanics of Graphene and Graphene Oxide in Composites: A Scientific and Technological Perspective. *Adv. Mater.* **28**, 6232–8 (2016).