

Časopriestor Spacetime

19 4/2022
ISSN 2730-0110

Interaktívne vedecko-popularizačné médium významných autorov a vedeckých pracovníkov
Interactive popular science medium of important authors and scientists

Dr.h.c. mult. prof. Ing. Štefan Luby, DrSc.*

Grafén na križovatke



* Fyzikálny ústav SAV, Bratislava, poďakovanie: Vedecká grantová agentúra VEGA, Bratislava, grant 2/0156/20.

Obsah

3	Dr.h.c. mult. prof. Ing. Štefan Luby, DrSc.
4	Abstrakt
5	Abstract
6	Grafén
7	Geim – medzinárodný etalón zvedavosti
8	Pozoruhodné vlastnosti grafénu
9	Rodina uhlíkových nanomateriálov
9	Prečo bol grafén tak vrelo privítaný?
11	Iné prípady nereálnych sľubov
11	Prekračovanie etických bariér nie je zriedkavé, keď je výskum zdrojom existencie
12	Vlajková loď EÚ „grafén“
13	Cestovná mapa vlajkového projektu Grafén
14	Publikačný a citačný boom
15	Gartnerov cyklus
16	Pochybnosti o Nobelovej cene za grafén
17	Grafénové senzory plynov
19	Prehnaná reklama
21	Toxicita grafénu
22	Záver
23	Významné publikácie autora z oblasti nanovedy

časopriestor // Spacetime

Interaktívne vedecko-popularizačné médium významných autorov a vedeckých pracovníkov.

Šéfredaktor: Dr.h.c. mult. prof. PhDr. Ing. Štefan Kassay, DrSc.

Recenzent a editor: Dr.h.c. mult. prof. Ing. Štefan Luby, DrSc.

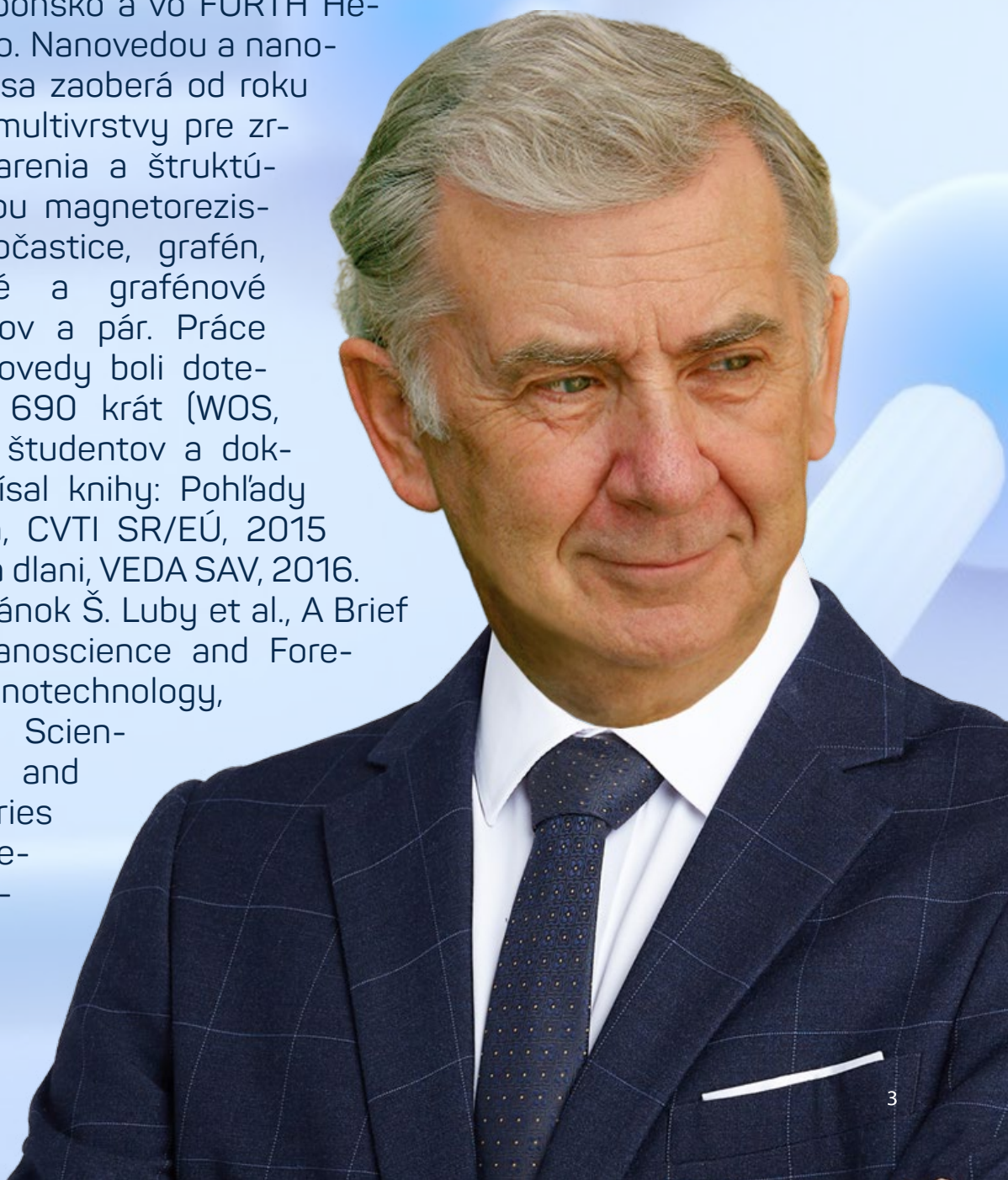
Grafická úprava: Dušan Ščepka.

Za odborný obsah materiálov zodpovedajú autori.

Dr.h.c. mult. prof. Ing.

Štefan Luby_{,DrSc.}

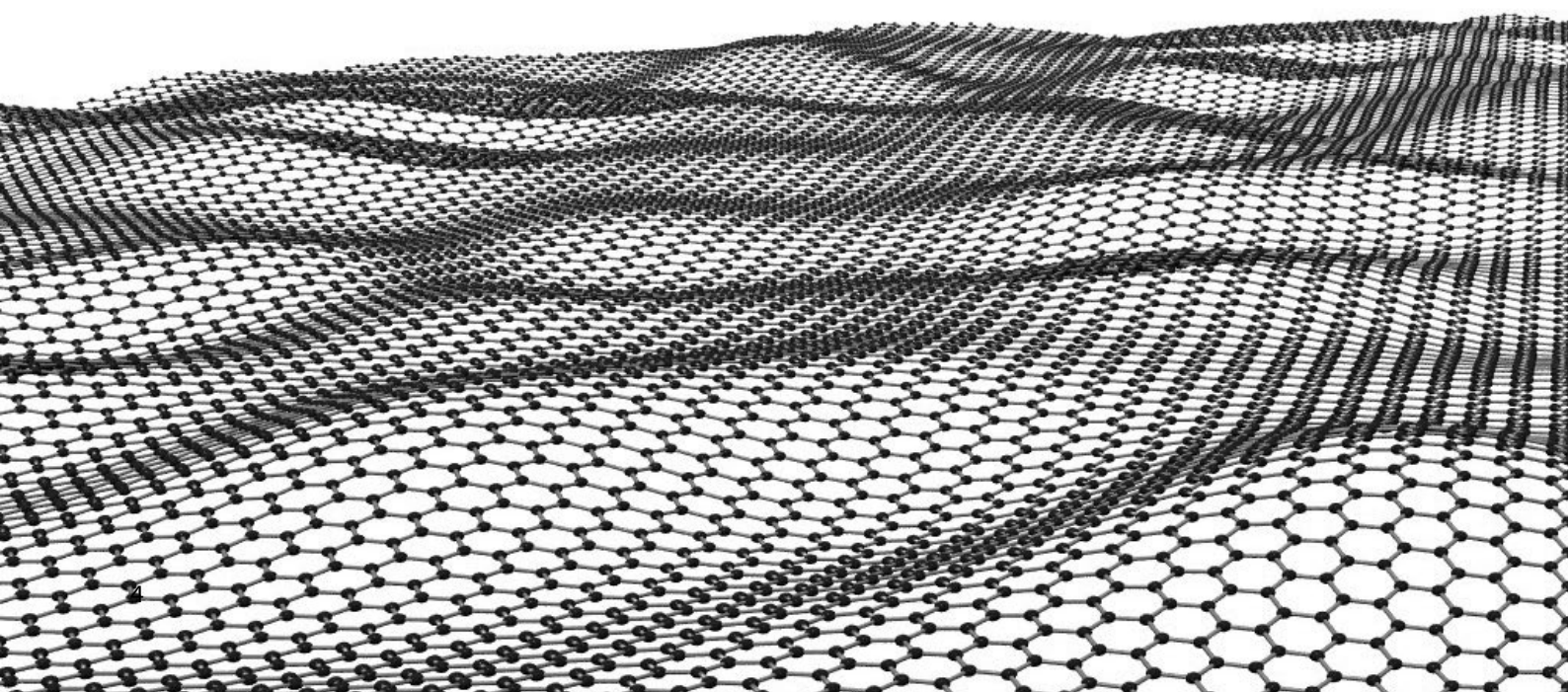
Hodnosť DrSc. obhájil v SAV, habilitoval sa na Matematicko-fyzikálnej fakulte UK a inauguroval vo fyzike tuhých látok na STU. Bol hosťujúcim docentom Univerzity Zürich. Ako hosťujúci profesor Nadácie A. von Humboldta, SRN, pôsobil na univerzitách v Karlsruhe a Bielefelde, študijné pobyty absolvoval na Univerzite Syracuse, USA, na Univerzitách v Sendai a v Chibe, Japonsko a vo FORTH Heraklion, Grécko. Nanovedou a nanotechnológiou sa zaoberá od roku 1998. Témy: multivrstvy pre zrkadlá RTG žiarenia a štruktúry s obrovskou magnetorezistenciou, nanočastice, grafén, nanočasticové a grafénové senzory plynov a pár. Práce z oblasti nanovedy boli doteraz citované 690 krát (WOS, Scopus). Pre študentov a doktorandov napísal knihy: Pohľady do nanosveta, CVTI SR/EÚ, 2015 a Nanosvet na dlani, VEDA SAV, 2016. Prehľadový článok Š. Luby et al., A Brief History of Nanoscience and Foresight in Nanotechnology, 2015, NATO Science for Peace and Security Series C, zaznamenal podľa Research Gate 6 700 čítaní.



Abstrakt

Monoatómovú vrstvu grafitu metódou exfoliácie izolovali a jeho pozoruhodné vlastnosti preskúmali A. Geim, K. Novoselov et al. na Manchesterskej univerzite. Elektrická vodivosť grafénu prevýši vodivosť striebra, Youngov modul je väčší ako v prípade ocele a tepelná vodivosť je lepšia ako má diamant. Nobelova cena bola A. Geimovi a K. Novoselovovi udelená r. 2010. Grafén sa rýchle dostal do centra záujmu a Európska komisia vyhlásila roku 2013 vlajkový projekt s rozpočtom 1 mld. €. O publikačnom a citačnom boome svedčia Hirschove indexy laureátov okolo 110 a počty citácií okolo 180 000. Očakávania dosiahli však nekritickú úroveň a v predpokladanom rozsahu sa nedosiahnu. Hlavný problém je ako transponovať vlastnosti monoatómovej vrstvy do makrosvetu. Navyše grafén je polokov, nemá energetickú medzeru, čo ho nateraz vylučuje z aplikácií v aktívnych elektronických prvkoch. Hľadajú sa metódy ako energetickú medzeru otvoriť. Grafén ašpiruje na aplikácie v antikoročných pokrytiach, elektromagnetických tieneniach, ako plnivo do nanokompozitov, uplatňuje sa vo výskume nových fotovoltackých článkov a senzorov a vo vodivých vrstvách lítiových iónových batérií. Na toxikologickej mape grafénu je zatiaľ viac bielych miest ako preskúmaných oblastí. Grafén poskytne mozaiku čiastkových zlepšení a inovácií, nebude však chrbtovou kosťou „grafénového“ priemyslu. Treba veriť, že veľké investície do výskumu grafénu budú mať primeranú návratnosť. Jeho výskum otvára tiež cestu k novým 2D materiálom.

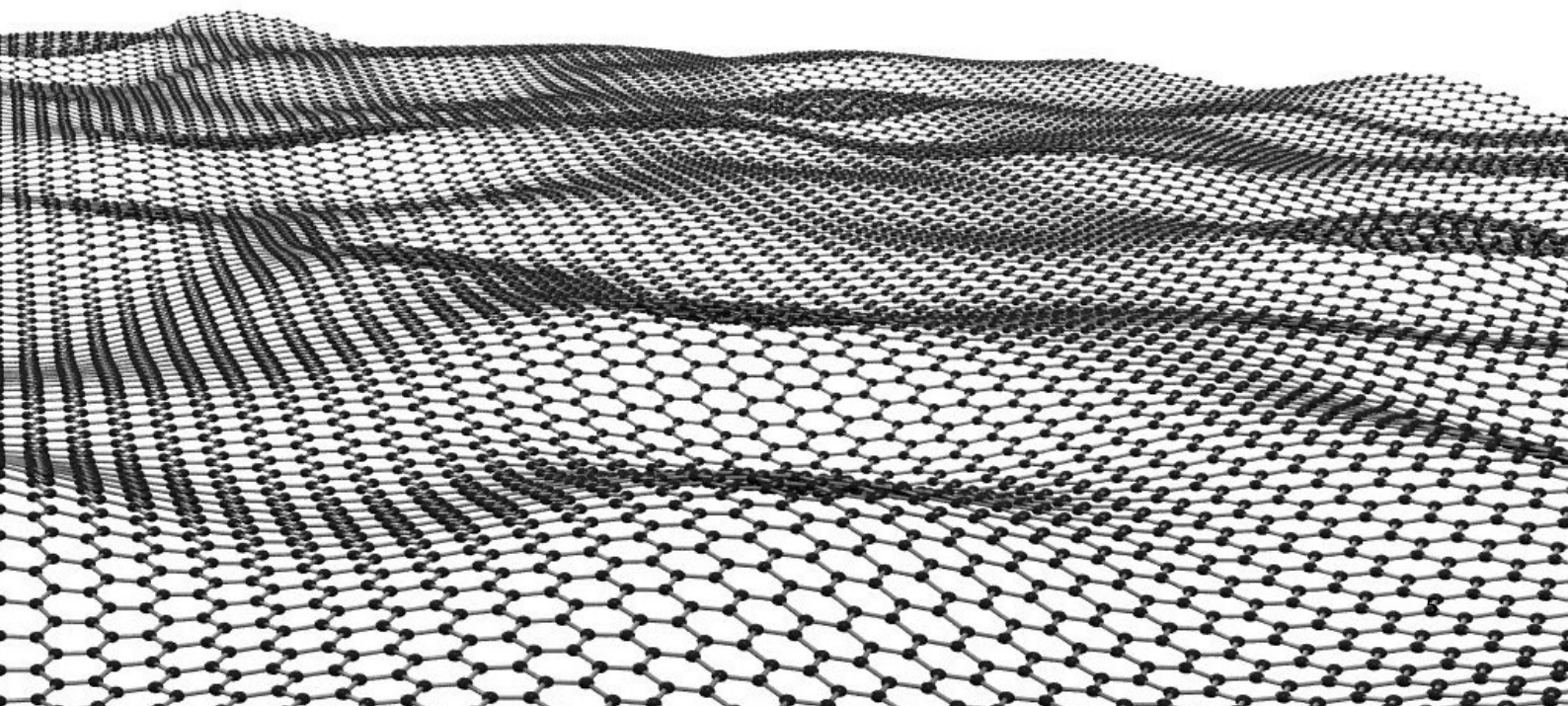
Kľúčové slová: grafén, exfoliácia, vlastnosti, Nobelova cena, energetická medzera, aplikácie, toxikológia, 2D materiály



Abstract

Graphene – monoatomic layer of graphite was isolated by exfoliation and its remarkable properties were investigated by A. Geim, K. Novoselov et al. at the University of Manchester. The electrical conductivity of graphene exceeds that of silver, the Young's modulus is greater than that of steel, and the thermal conductivity is better than that of diamond. The Nobel Prize was awarded to A. Geim and K. Novoselov in 2010. Graphene quickly became the center of interest and in 2013 European Commission announced a flagship project with a budget of 1 billion €. The publication and citation boom is evidenced by Hirsch's indices of laureates around 110 and the numbers of citations around 180,000. However, expectations have reached a non-critical level and will not be achieved as expected. The main problem is how to transpose the properties of the monoatomic layer into the macroworld. In addition, graphene is a semi-metal, it has no energy gap, which for the time being eliminates it from applications in active electronic devices. Methods are being sought how to open the gap. Graphene is used as filler in nanocomposites, in anti-corrosion coatings, in electromagnetic shieldings, it is used in research of new photovoltaic cells and sensors and in conductive layers of lithium ion batteries. There are still more white spots on the toxicological map of graphene than the areas examined. Graphene will provide a mosaic of partial improvements and innovations, but it will not be the backbone of the new „graphene“ industry. It is to be believed that large investments into graphene research will have a reasonable return. The research also paves the way for new 2D materials.

Keywords: graphene, exfoliation, properties, Nobel prize, gap, applications, toxicology, 2D materials



Grafén

Grafén je slovo pozostávajúce z predpony graf-, odvodené od grafitu, ktorý je bežný materiál. Vyrábajú sa z neho tuhy, pretože sa dobre otiera. Aj trolejbusy majú preto klzné grafitové snímače prúdu z trolejov. Koncovka -ene súvisí s istou kategóriou organických látok, ktoré majú šesťuholníkové benzénové jadro, ako napr. benzén. Historickou formou uhlíka bolo drevené uhlie. Uhlík ako prvok bol rozpoznaný v druhej polovici 18. storočia a meno stanovil slávny francúzsky chemik Lavoisier. Stal sa obeťou francúzskej revolúcie. Označenie grafit pochádza od Wernera z toho istého roku. Je trocha symbolické, že revolučný materiál grafén má svoje korene práve v roku 1789, čo je rok Veľkej francúzskej revolúcie. Názov grafén sa používa od roku 1994.



Obr. 1 Antoine Laurent Lavoisier

Grafén sa študuje od roku 1975. Prvá práca Langa bola uverejnená v časopise Surface Science, 53. zväzok, rok 1953. Dramatická akcelerácia výskumu súvisí s činnosťou dvoch vedcov ruského pôvodu, André Geima a Konstantina Novoselova, ktorí dnes pôsobia na Manchesterskej univerzite. Geim raz poveril svojho doktoranda menom Da, aby mu vyrobil veľmi tenúčku vrstvu uhlíka, a on sa o to snažil leštením. No pri hrúbke asi 10 μm sa mu vzorka rozsypala. Boli znechutení, ale v laboratóriu sa vyskytol kolega Oleg Škliarevskij, ktorý používal grafit na nastavenie elektrónového mikroskopu. A ten ich upozornil, že keď si čistí grafit, prílepi naň lepiacu pásku, odtrhne ju, a na páske nezostanú len nečistoty, ale aj tenké fliačky uhlíka, (angl. Flakes), čiže to, čo chceli. Sú to tenké vrstvičky grafénu. Prečo sa odtrhnú? Grafit je v priečnom smere veľmi slabo viazaný, ale v jeho rovinách, teda v graféne pôsobia veľmi silné väzobné sily. A v tom je jeho kúzlo a skvelé vlastnosti.



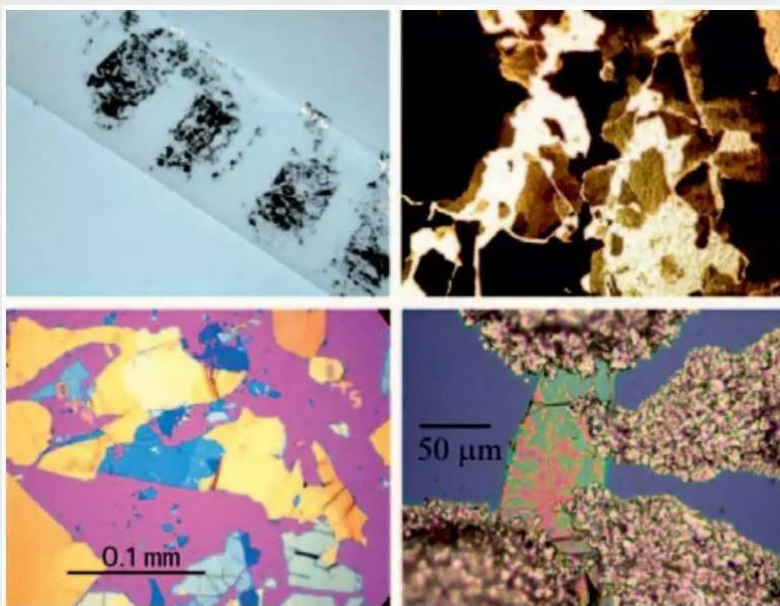
Obr. 2 Konstantin Novoselov a André Geim

Geim – medzinárodný etalón zvedavosti

André Geim vo svojej nobelovskej prednáške opísal uvedenú „technológiu“ veľmi jednoducho. Obr. 3 ukazuje hore ako páskou na kotúčiku odtrhneme grafén z grafitu a dole, ako ho preniesieme na podložku, napr. kremík.



Obr. 3 Prenos grafénu z povrchu grafitu na substrát



Obr. 4 Ilustrácia z Nobelovskej prednášky A. Geima

grafénu. To, že grafén bol objavený, bol jeden z prvých hoaxov, ktoré sa objavili v médiách, k čomu sa ešte dostanem. Formulácia Nobelovského komitétu bola jasná. Také prelomové experimenty v histórii Nobelových cien boli aj meranie náboja elektrónu Milikanom, alebo meranie rýchlosti svetla Michelsonom.

Geim skúmal aj diamagnetickú levitáciu vody a demonštroval ju nadnášaním žaby v magnetickom poli. Dostal za to v r. 2000 Ig Nobelovu cenu spolu s M. Berrym. Preskúmal aj fyzikálnu adhéziu jašterice gekon držiacej sa na hladkých povrchoch a podieľal sa na vývoji adhézneho páska na tomto princípe.

Ig Nobelove ceny sú medzinárodným ocenením za kuriózne vedecké výsledky v rozličných disciplínach. Patria do kategórie vedeckého humoru. Udeľujú sa každoročne na Harvardovej univerzite. (Literatúra: M. Abrahams, The Ig Nobel Prizes, Penguin Group, New York 2002, ISBN 0-452-28573-9, 240 s.). Ig je údajne skratka odvodená od Ignáca Nobela, vymysleného brata Alfréda Nobela, alebo znamená Ignoble – neurodzený, plebejský. Ig Nobelovu cenu pre Slovensko roku 2015 prevzali biológ Peter Celec a genetička Jaroslava Durdiaková. S kolektívom skúmali biomedicínske dôsledky intenzívneho bozkávania sa.

Na obr. 4a je grafén na páске, na obr. 4b vidíme, že grafén je transparentný, lebo je veľmi tenký. Na obr. 4c je grafén na kremíku a na obr. 4d je grafén opatrený štyrmi kontaktmi zo striebornej pasty za účelom merania jeho elektrickej vodivosti.

Tento „exfoliovaný“ grafén, teda vločky, sa použili v prvých priekopníckych experimentoch Geima a Novoselova, ktorí boli výsledkami nadšení a snažili sa o publikáciu v špičkovom časopise Nature. Ale keďže veľké prekvapenia sa prijímajú ťažko, v Nature im článok zamietli. Dostali sa však do nemenej renomovaného amerického časopisu Science. O šesť rokov neskôr im udelili Nobelovu cenu za fyziku za prelomové experimenty v poznávaní grafénu. Už tu treba povedať, že to nebolo za objav

Pozoruhodné vlastnosti grafénu

Špecifikum grafitu, ako som už spomenul, spočíva v tom, že v rovinách je veľmi pevný, ale kolmo na roviny je previazaný slabo. Je to spôsobené tým, že v rovinách je uhlík viazaný silnými, tzv. sp^2 väzbami. Sú to tzv. hybridizované väzby, ako ich opísal laureát Nobelovej ceny za chémiu Linus Pauling. Iná forma uhlíka, diamant, ktorý je viazaný väzbami sp^3 , je známy ako veľmi kvalitný, drahý a pre rozličné aplikácie vhodný materiál. Diamant sa líši od grafénu v tom, že vo všetkých smeroch, teda izotropne, má veľmi dobré vlastnosti. Grafén má horšie vlastnosti z hľadiska kohézie medzi rovinami, ale lepšie vlastnosti ako diamant má práve v rovinách. Teraz ide o to „zmocniť sa“ týchto vlastností.

V tabuľke sú niektoré z tých výborných vlastností grafénu. Vybraných je šesť najzaujímavejších.

Vlastnosť	Hodnota	Porovnanie
Špecifický povrch	2 630 m ² /g	CNT 1500 m ² /g
Pohyblivosť elektrónov pri RT	20 000 cm ² /Vs	GaAs 8 500 cm ² /Vs
Merný odpor	1 μΩcm	Ag: 1.6 μΩcm
Tepelná vodivosť	5 000 W/Km	Cu 390 W/Km, diamant 2 200 W/Km
Youngov modul	2.4 TPa	ocel' 0.2 TPa
Pevnosť	1.2x10 ¹¹ N/m ²	ocel' 9x10 ⁸ N/m ²

RT – izbová teplota, CNT – uhlíkové nanorúrky. Podrobnejšie: Štefan Luby, Nanosvet na dlani, VEDA, vyd. SAV, Bratislava 2016, kap. 12.

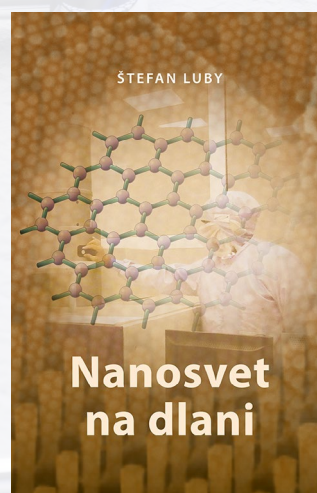
- V prvom riadku máme špecifickú povrchovú plochu. Táto plocha je 2 630 m² na 1 g materiálu. Je až neuveriteľné, že 1 g grafénu pokryje pozemok 2 630 m², čo je dosť, aby ste tam vybudovali hotel s bazénom aj s kurtami. Na porovnanie, uhlíkové nanorúrky majú hodnotu 1 500 m² na 1 g.

- Pohyblivosť nosičov náboja pri izbovej teplote, je 20 000 jednotiek centimeter na druhú lomeno volt-sekunda. U doteraz rekordného polovodiča arzenidu gália (GaAs) je to 8500, čiže dva a pol krát menej.

- Merný odpor je jeden mikro-Ohm-centimeter. Najvodivejší kov, striebro, má hodnotu 1,6, čiže viac. Grafén je teda mimoriadne vodivý.

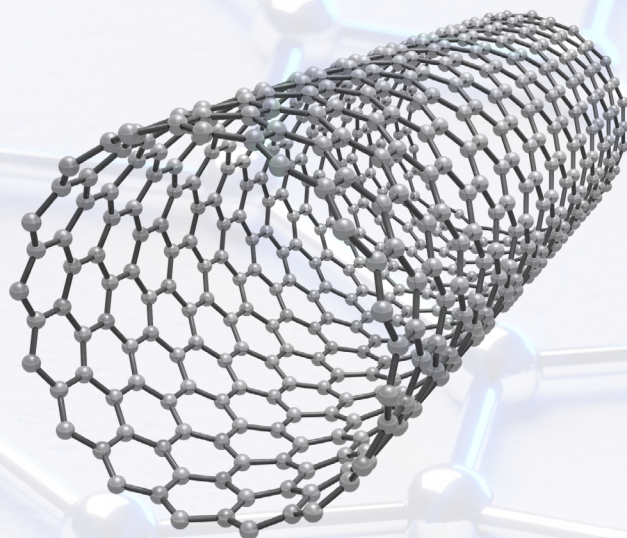
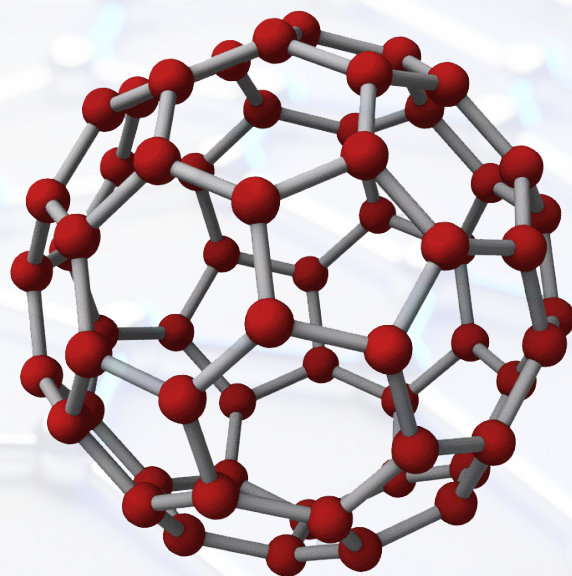
- Tepelná vodivosť v jednotkách watt na Kelvin krát meter je 5 000. Tepelne najvodivejšie materiály – diamant a meď za grafénom zaostávajú.

- Youngov modul pružnosti je 12 × väčší ako má ocel' a pevnosť je 130 krát väčšia. Pri takýchto vlastnostiach sa musel grafén stať predmetom veľkého záujmu.



Rodina uhlíkových nanomateriálov

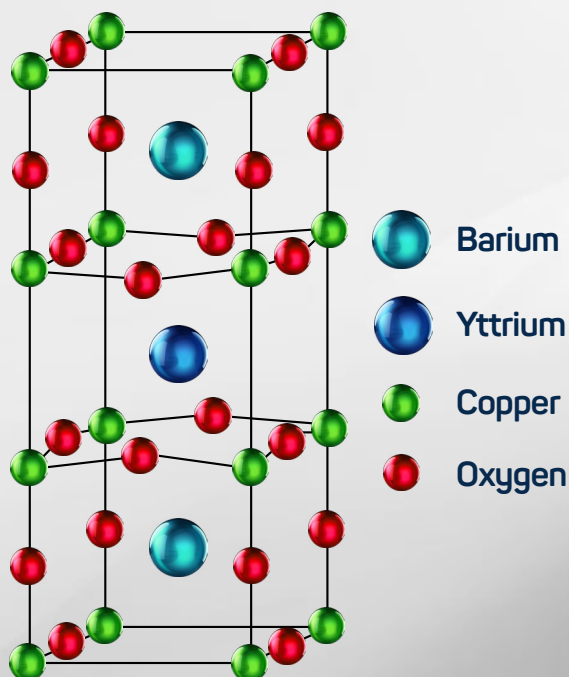
Ak hovoríme o nanomateriáloch, tak mám na mysli také materiály, ktoré aspoň jedným svojím rozmerom spadajú do intervalu 1 až 100 nm. Je to dohodnutá definícia v nanotechnológii. Pri tom 1 nm to je miliardtina, čiže 10 na mínus deviatu metra. Do tejto rodiny patria v prvom rade fullerény, vidíme ich na obrázku vpravo hore. Sú to vlastne lopty z uhlíkových päť- a šesťuholníkov o rozmeroch v priemere niekoľko nanometrov, ktoré objavili Smalley, Curl a Kroto na Rice univerzite v Spojených štátoch. Dostali za to Nobelovu cenu. Na obrázku vpravo dole máme uhlíkové nanorúrky. Zhotovil ich lijima na univerzite v Cukube v Japonsku. Ten sa musel uspokojiť s Kavliho cenou, ktorá je za Nobelovou v druhom rangu. Pod abstraktom tejto prednášky máme ďalšieho člena rodiny, v tomto prípade mierne zvlnený grafén.



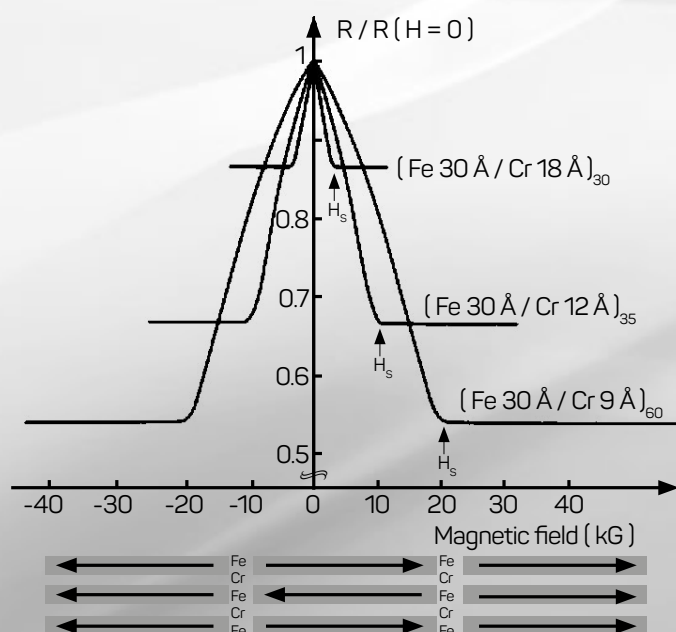
vol. 4 | 2022

Prečo bol grafén tak vrelo privítaný?

Uplynulo viac ako 15 rokov od objavu vysokoteplotnej (VT) supravodivosti (obr. 5a) aj od objavu obrovskej magnetorezistencie (GMR, giant magnetoresistance, zápornej magnetorezistencie) ako pilotného efektu spintroniky (obr. 5b) a v podstate nič významné v aplikačnej sfére sa nestalo. Informačná revolúcia kráčala ďalej svojím rovnomerným krokom, pričom hlavným ťahúňom bol kremík. Očakávané revolúcie, nástup kryoelektroniky a spintroniky, ktoré by samozrejme boli veľmi vítané aj pre vedu aj pre biznis, sa nekonali. Nástup grafénu tu bol novou inovačnou nádejou a umožnil bojovať aj s názorom, že do fyziky sa vložilo v 2. polovici 20. storočia zbytočne priveľa peňazí. Ďalej tu je európsky paradox. Pod ním rozumieme, že náš kontinent je vynikajúci vo vede, ozdobenej mnohými oceneniami, ale sme ďaleko za Spojenými štátmi, za Japonskom, Južnou Kóreou a ďalšími ázijskými tigrami v aplikácii týchto výsledkov. Nakoniec bol grafén bol privítaný aj preto, lebo otvoril nové zdroje peňazí pre výskum.



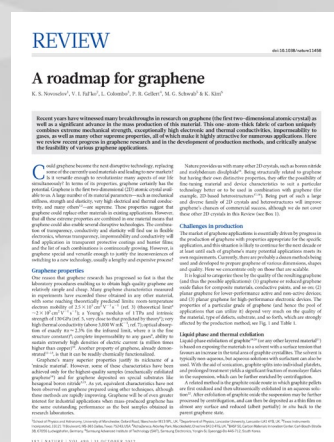
Obr. 5a Jednotková bunka VT supravodiča $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, krit. teplota 92 K, pôvodca P. Chu, 1997.



Obr. 5b Efekt zápornej GMR, M.N. Baibich et al., Phys. Rev Lett. 61, 1988, 2472, zmena odporu až 100 % v multivrstve Fe/Cr, 60. perióda.

Grafén bol v populárnej literatúre od začiatku prechválený, v angličtine máme termín overhyped. Robil sa okolo neho mediálny humbuk, bol propagovaný viac ako bolo zdravé, čo súviselo s motiváciami, ktoré som spomenul. Ale treba povedať, že ani vedci nezaostali. Konstantin Novoselov viedol tím, ktorý sformuloval tzv. cestovnú mapu pre grafén, ktorá vyšla v časopise Nature, a keď som písal tento príspevok, mala už 5 740 citácií. Sľubovala, že grafén sa uplatní v dotykových displejoch, v rolovateľnom elektronickom papieri, v ohýbateľných organických diódach LED, teda diódach emitujúcich svetlo, vo vysokofrekvenčných tranzistoroch a všelikde inde. A to všetko sa malo dosiahnuť do roku 2019 až 2030. Niečo sa dosahuje, povieme čo, ale tieto ciele sú stále dosť vzdialené a prehnané

Výstup	Rok
Dotykové displeje	2019
Rolovateľný e-papier	2020
Ohybné org. LED	2021
VF tranzistor	2025
Cielené dodávanie liečiv	2030
Logické tranzistory	2030
Súčiastku „budúcnosti“	po 2030



Obr. 6 Sluby: K. S. Novoselov et al., „A roadmap for graphene“, Nature 490, 2012, 192, 5 740 citácií.

Iné prípady nereálnych sľubov

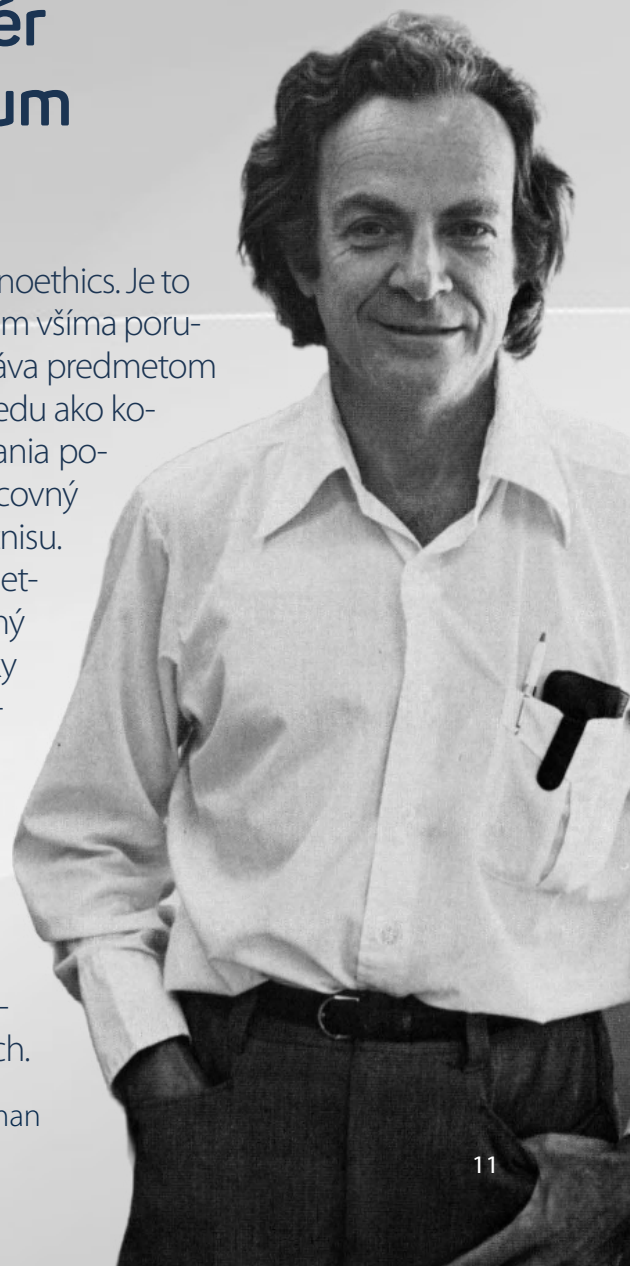
Priblížime si ešte, aké sú iné „overhyped stories“ v oblasti vedy a techniky. Boli to magnetické bubliny, Josephsonove kontakty i vysokoteplotné (VT) supravodiče, ktoré objavili Müller a Bednorz v roku 1987. Rozumieme nimi také supravodiče, ktoré prechádzajú do supravodivého, teda bezodporového stavu, nie pri teplotách kvapalného hélia, teda 4,2 Kelvina, ale dostanú sa tam už pri teplote kvapalného dusíka, teda 78 Kelvina, alebo dnes už dokonca pri teplote -23°C , čiže stačí na to poriadny mráz. Predpokladalo sa, že vysokoteplotné supravodiče nám umožnia vytvoriť magnety, pomocou ktorých sa budú v magnetickom poli vznášať vlaky. Ďalej, že sa skonštruujú nové ultrarýchle počítače, vyrieši sa „zelená“ elektrická energia, atď.

Druhá story bola jadrová fúzia, ktorá sa skúma od roku 1983, teda 50 rokov. Fyzici vtipujú, že bez ohľadu na to, aký rok píšeme, keď sa spýtame ľudí, ktorí robia tento výskum, kedy budeme mať takéto elektrárne, tak vždy povedia, že asi za 20 rokov. Doteraz bolo vo svete postavených asi 100 experimentálnych reaktorov. V Európe sa buduje veľký experimentálny reaktor ITER v Cadarache vo Francúzsku (obr. 12) a demonštračná elektráreň by mala byť spustená v 1. fáze v roku 2033 a v 2. fáze 2040, čiže je to stále veľmi vzdialené. A na tretie miesto by som v týchto príbehoch dal grafén.

Prekračovanie etických bariér nie je zriedkavé, keď je výskum zdrojom existencie

Situácie prekračujúce etické bariéry sa kritizujú v časopise Nanoethics. Je to časopis koncernu Springer, ktorý si kompetentným spôsobom všima porušovania etiky vo vede. Nie je to ani čudné, keďže veda sa stáva predmetom obživy, nie je to dnes pole pre anglických lordov, aby robili vedu ako koníčka. Veda živí niekoľko miliónov vedcov na svete. Len Číňania potom ako odštartovali svoju vedeckú revolúciu, vrhli na pracovný trh 1 000 000 nových vedcov. Veda sa stáva predmetom biznisu. Spomeňme výrok jedného z najvýznamnejších fyzikov všetkých čias Richarda Feynmana: „Vedci nie sú čestní; byť čestný neznamena len to, že povieť pravdu, ale že objasní všetky okolnosti tak, že ten, kto tomu rozumie, si môže o veci vytvoriť svoju vlastnú mienku“. Možno si spomínate, že Feynman bol ten, kto sa postavil ako jediný proti oficiálnemu stanovisku komisie pri vyšetrowaní havárie raketoplánu Challenger, v ktorom uhorelo sedem amerických astronautov. Objasnil, že k výbuchu došlo preto, že napriek odporúčaniam vypustili Challenger z mysu Canaveral v januári, keď bol mráz, a preto stuhlo pryžové tesnenie, ktoré prestalo tesniť priestor medzi palivom a oxidantom. Znamenalo to výbuch. Obrázok havárie prebehol svetom.

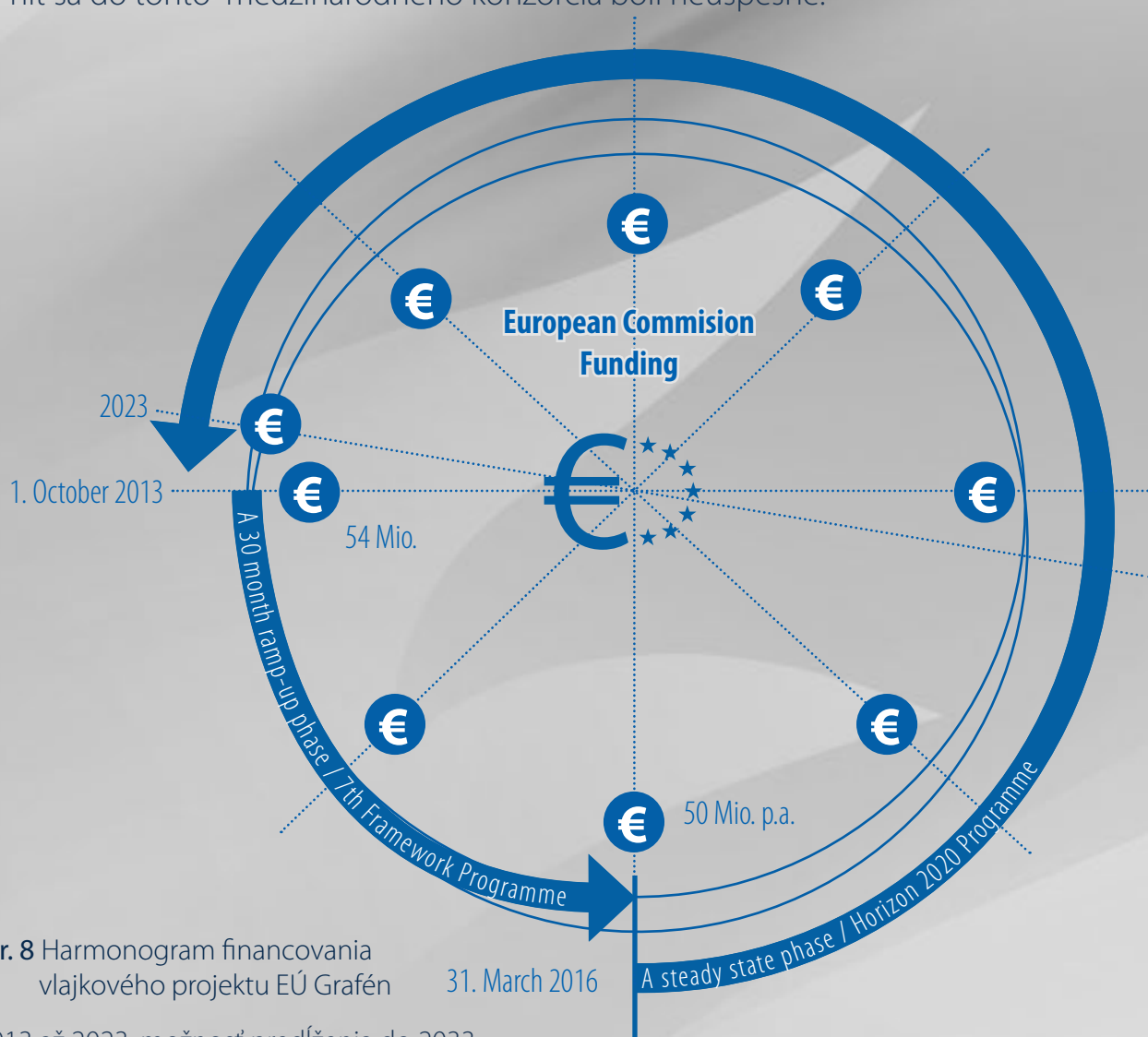
Obr. 7 Richard Feynman



Vlajková loď EÚ „grafén“

Grafén dominuje aj v aktivitách Európskej komisie. Európska únia doteraz vyhlásila tri tzv. vlajkové projekty (flagship). Prvý bol výskum mozgu, druhý bol výskum grafénu a tretí sa orientuje na kvantové technológie. Prvé dva spustili v roku 2013 a kvantové technológie v roku 2018.

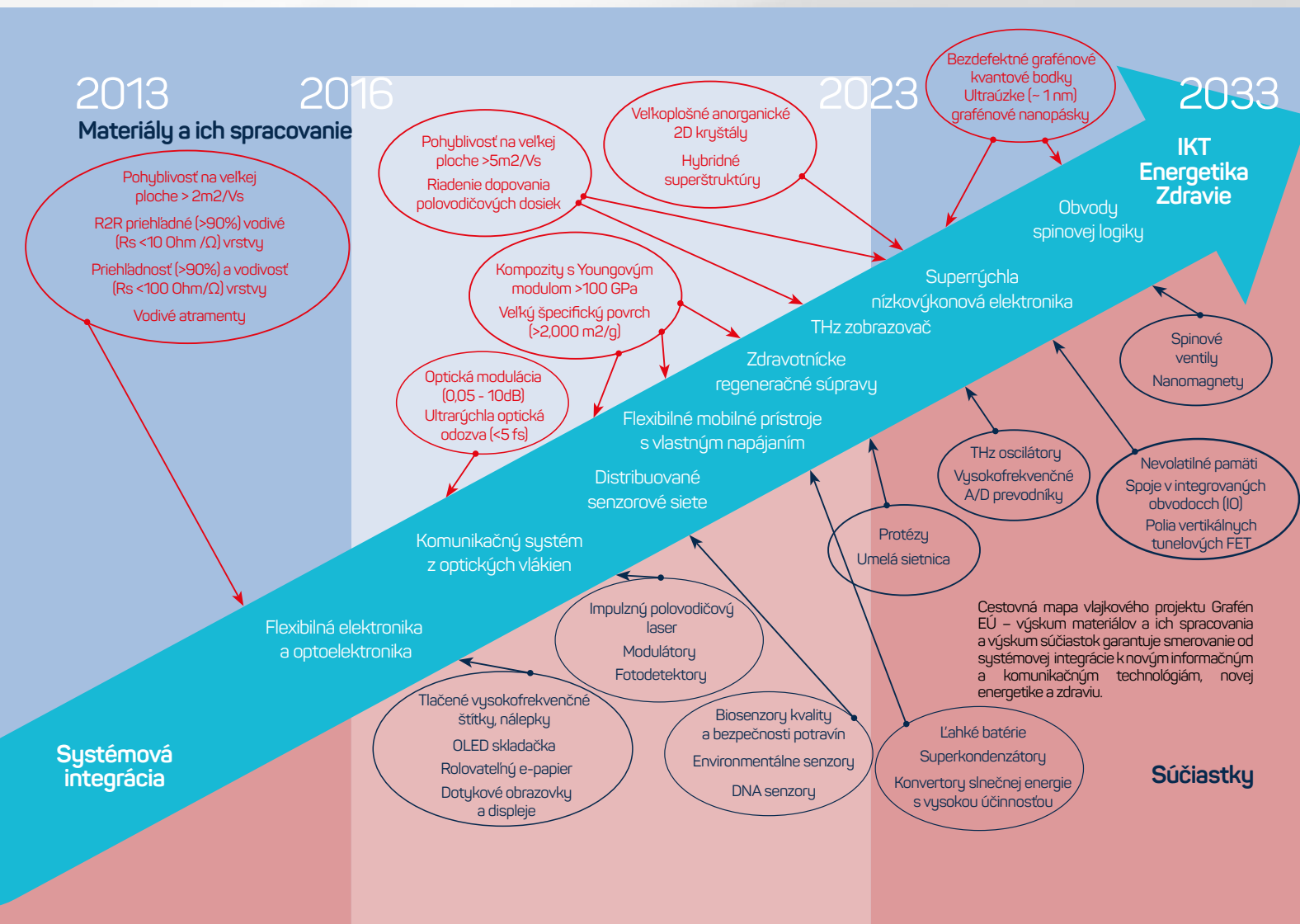
Grafénový „flagship“ je financovaný v rokoch 2013 až 2023 čiastkou jedna miliarda €, z toho 50 % dáva Únia a 50 % musia dodať účastníci. Iným slovom, ak chcem čerpať 100 €, musím k tomu pridať svojich 100 € a čerpám 200 €. Kruh na obr. 8 je harmonogram financovania. Uvoľňuje sa asi 50 mil. € ročne v jednotlivých segmentoch. Projekt vedie Jüri Kinaret, Fín. Do projektu je zapojených 14 starých členských krajín a 4 nové krajiny, Bulharsko, Estónsko, Maďarsko a Poľsko. Slovensko tam žiaľ nie je. Pokusy včleniť sa do tohto medzinárodného konzorcia boli neúspešné.



Obr. 8 Harmonogram financovania vlajkového projektu EÚ Grafén

- 2013 až 2023, možnosť predĺženia do 2033
- Náklady 1 mld. €, z toho 50 % EK/50 % účastníci
- Vedúci J. Kinaret / Chalmers Univ. Švédsko
- Účasť 14 starých členských krajín, 129 účastníkov a 4 nové členské krajiny BG, EE, HU, PO, 6 účastníkov
- 3 asociované krajiny – Nórsko, Island, Švajčiarsko
- Slovensko absentuje

Cestovná mapa vlajkového projektu Grafén



Uvedená schéma približuje časovú os plánovaných projektov v EÚ zaoberajúcich sa grafénom. Spracovanie (processing) materiálov vidno v ľavej hornej časti schémy. Tvorba súčiastok je vpravo v spodnej časti infografiky. Šípka v strede sa posúva od systémovej integrácie až po nové formy ICT – informačných a komunikačných technológií a k benefitom v energetike a zdraví. Niečo sa samozrejme darí, ale aj v tomto projekte sú ciele nadnesené.

Publikačný a citačný boom

Kedže grafén je veľmi dobrou značkou na čerpanie prostriedkov, vznikajú desaťtisíce publikácií. Uvediem malú štatistiku. Len v roku 2019 bol počet publikácií o graféne 23 500, publikácie od roku 2005 do roku 2013 rástli exponenciálne, potom sa rast linearizoval. Je pomerne ľahké získať citácie v tomto výskume, často sú to však len citácie evidenčného typu, napr. v jednej zátvorke [1-10] nájdete odkaz na desať prác bez komentára.

Laureáti NC za grafén majú podstatne viac citácií ako Binnig a Rohrer, ktorí vynášli základný diagnosticko-technologický prístroj nanovedy – rastrovací tunelový mikroskop. Rovnako za nimi zaostávajú Fert a Gruenberg, objavitelia obrovskej magnetorezistencie a konceptori spintroniky.

Meno	Publikácie	Citácie	Hirschov index
Geim	350	179 200	107
Novoselov	368	174 800	113
Binnig	118	24 300	55
Rohrer	94	12 460	38
Fert	496	36 200	84
Gruenberg	202	8 920	39

Tabuľka znázorňuje aj citačnú žatvu Geima a Novoselova. Majú Hirschove indexy okolo 110 a počet citácií dosahuje 180 000. Zatiaľ Binnig a Rohrer, ktorí vynášli rastrovací tunelový mikroskop, revolučný nástroj súčasných nanotechnológií, majú H indexy polovičné. Fert a Grünberg, ktorí vytvorili koncepciu spintroniky, ich majú uvedené 84 a 39. Vidieť, ako veľmi je publikačná činnosť okolo grafénu nafúknutá. Výrazne k tomu prispieva čínsky výskum, tam vznikajú tisíce prác o graféne. Ale keď človek hodnotí súčasnú kvalitu čínskeho výskumu, môže sa stotožniť s jedným popredným čínskym manažérom, ktorého stanovisko bolo publikované, ale iba anonymne povedal: „My Číňania dokážeme z jednotky urobiť desiatku, ale nedokážeme zatiaľ z nuly urobiť jednotku“.

Gartnerov cyklus

Grafén, podobne ako iné technológie, prechádza tzv. Gartnerovým cyklom (obr. 9). Takýto cyklus sa však uplatňuje aj inde, často v manželstve. Cyklus má 5 významných bodov. Štart pozdĺž časovej osi je v bode 1, potom stúpame do vrcholu prehnaných očakávaní 2, padáme do údolia rozčarovania, eventuálne až údolia smrti 3, pomaly sa škríabeme cez inflexný bod 4 na plató reálnej produktivity 5. V našom cykle sú znázornené polohy grafénu v rokoch 2015 a 2018. Kinaret ho v roku 2015 umiestnila na zostupnú vetvu a Baker, ktorý založil v Manchestri, kde pôsobia aj Geim a Novoselov, úspešnú firmu na výrobu grafénu, ho v roku 2018 umiestnil blízko bodu 3. Medzitým sa iste pohol asi do tej polohy, ako boli CNT – carbon nanotubes, teda uhlíkové nanorúrky.

Nové technológie sledujú Gartnerov cyklus. Cykly spracúva rovnomenná firma v Londýne.

Význačné body cyklu: 1. Štart novej technológie; 2. Pík inflačných očakávaní; 3. Údolie dezilúzie, príp. smrti; 4. Reálny vzostup; 5. Plató produktivity.

Cyklus grafénu je na obrázku. Znárodňuje polohy nanočastíc – NP, uhlíkových nanorúrok – CNT a dve polohy grafénu podľa J. Kinareta a J. Bakera.



Obr. 9 Gartnerov cyklus

Pochybnosti o Nobelovej cene za grafén

Z času na čas sú pochybnosti, či za tie „prelomové experimenty“ s grafénom mala byť udelená Nobelova cena. V 20. storočí sa udeľovala za objavy takého rangu ako boli röntgenové lúče, neutríno, fotoefekt, za teórie ako bola kvantová teória, za rádioaktivitu, za také vedecké prístroje ako bol cyklotrón alebo rastrovací tunelový mikroskop, za merania rýchlosti svetla, náboja elektrónu. Ale na druhej strane treba povedať, že v prvej polovici 20. storočia, prípadne do dvoch tretín storočia, bola ešte studnica objavov štedrá a dalo sa do nej hlboko začrieť. Dnes je už značne vyčerpaná a je samozrejmé, že váha cien v historickom kontexte klesá. Ja však o tých pochybnostiach pochybujem a myslím si, že ocenenie grafénu bolo na mieste, aj keď mu poškodila snaha o príliš veľké nafukovanie jeho možných prínosov.

Izolovanie grafénu bolo síce kuriozitou, ale vzápätí sa vynoril jeho aplikačný potenciál. Grafén sa stal ďalším aspoň potenciálnym kandidátom na zosadenie kremíka z trónu v elektronike a informatike. To prinieslo laureátom cenu. To, že grafén najvyššie očakávania nenaplní, už cenu laureátom nevezme.

Nobelove ceny vo fyzike boli doteraz udelené za:

- objavy: ako RTG lúče, elektrón, pulzary;
- efekty: ako Zeemanov jav, Čerenkovov jav, kvantový Hallov jav;
- vynálezy: ako tranzistor, CCD snímač, modro svietiaci LED dióda;
- interpretácie: teórie, zákony;
- výskum a vývoj: rádioaktivity, katódových lúčov, chladenia a záchytu atómov;
- prístroje: ako elektrónový mikroskop, cyklotrón, rastrovací tunelový mikroskop;
- meranie: rýchlosti svetla (A. A. Michelson), náboja elektrónu (R. A. Millikan).



V 21. st. sa v odôvodňovaní cien udomácnili kategórie nižšej váhy, ako „prelomové experimenty“ a „príspevky“.

Udelené ceny za prelomové experimenty a experimentálne metódy:

- prenos svetla optickými vláknami, C. K. Kao 2009;
- dvojdimenzionálny materiál – grafén, A. Geim, K. Novoselov 2010;
- manipulácia individuálnych kvantových systémov, G. Haroche, D. J. Wineland 2012.

Grafénové senzory plynov

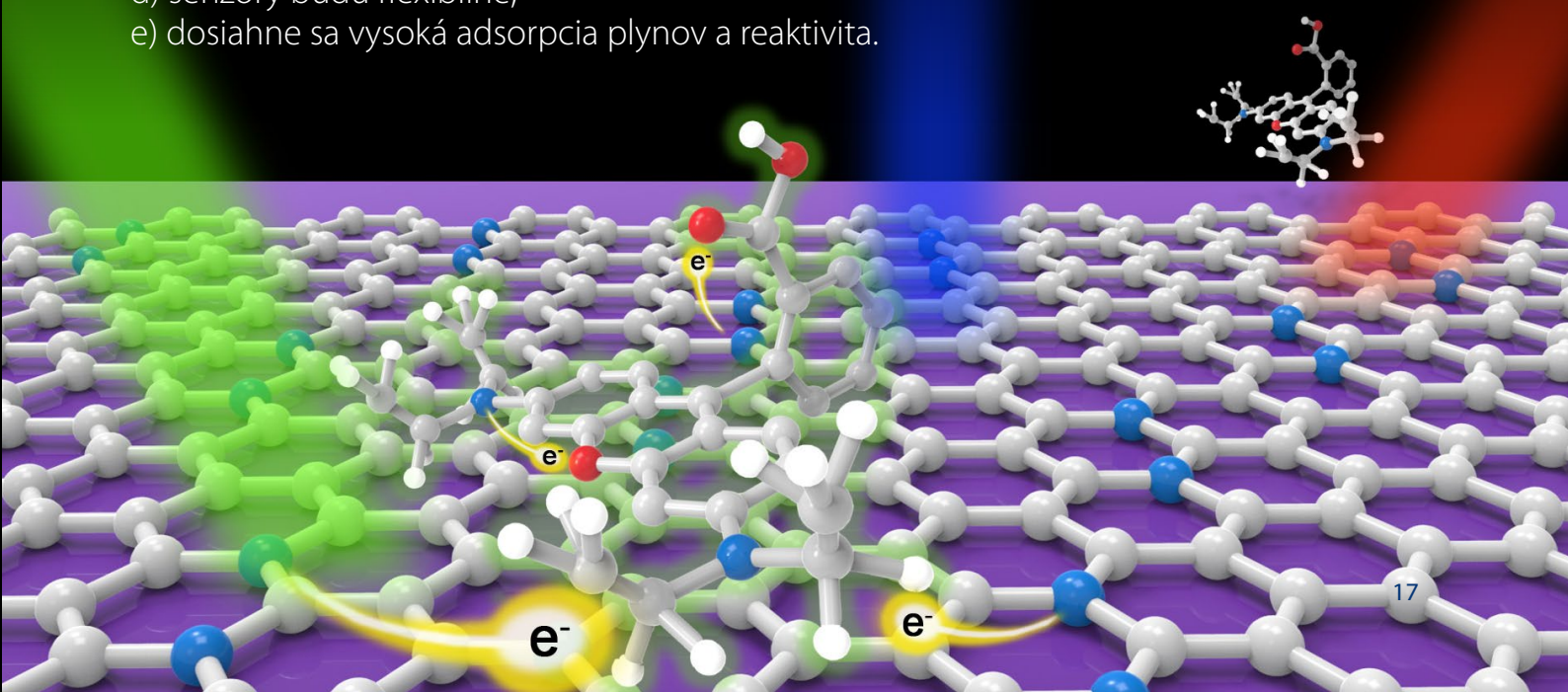
Aj moja problematika, senzory prítomnosti plynov a pár v ovzduší, sa dostala v oblasti grafénu do polohy overhyped. Tu sa tvrdilo, že prednosťou grafénu pre senzory je tá veľká špecifická plocha $2\,630\text{ m}^2$ na gram, ale hlavne malý šum, ktorý umožnil priamo v laboratóriu Geima a Novoselova urobiť senzor, ktorý bol schopný zaznamenať jednu molekulu. Bola to molekula NO_2 a molekula amoniaku NH_3 . Ďalej sa tvrdilo, že planárna štruktúra grafénu umožní jeho integráciu s planárnou kremíkovou technológiou. Poukazovalo sa tiež na flexibilitu, teda senzor je ohybný, môžeme si ho pripojiť na montérky. Tiež, že grafén dosahuje vysokú absorpciu plynov a chemickú reaktivitu, oboje vplyvom vysokého špecifického povrchu.

Urobil som analýzu týchto tvrdení a ukázal som, že takmer žiadne z týchto argumentov v plnom rozsahu neplatia. Veľká plocha je len teoretická a naše analýzy ukázali, že zo štrnástich meraní bol priemer plochy 420 m^2 na gram s maximálnou hodnotou 940. Je to preto, lebo tenúcke vrstvy grafénu aglomerujú, prekrývajú sa, zbalia sa do zhlukov, a tým sa povrch stráca. Tiež je tu dôvod citlivosti na vlhkosť. Pokiaľ ide o nízky šum, tak Geim a Novoselov dosiahli možnosť detegovať jedinu molekulu vďaka tomu, že mali veľmi malú plochu senzora, $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}$ štvorcový. Na takej malej ploche veľmi tenkého grafénu bolo iba niekoľko elektrónov a keď sa na ňu adsorbovala molekula, či už to bol oxidačný alebo redukčný plyn, tak uvoľnila, alebo naopak, zachytila jeden elektrón, a to už znamenalo relatívnu zmenu odporu ktorá sa dala zaznamenať. Okrem toho v chemicky pripravenom graféne sa zisťuje veľký počiatočný šum a treba ho preto na začiatku tepelne spracovať.

Teraz zhrniem spomínaný špecifický príklad glorifikácie grafénu (G) ako materiálu senzorov plynov.

V literatúre sa píše – grafén má:

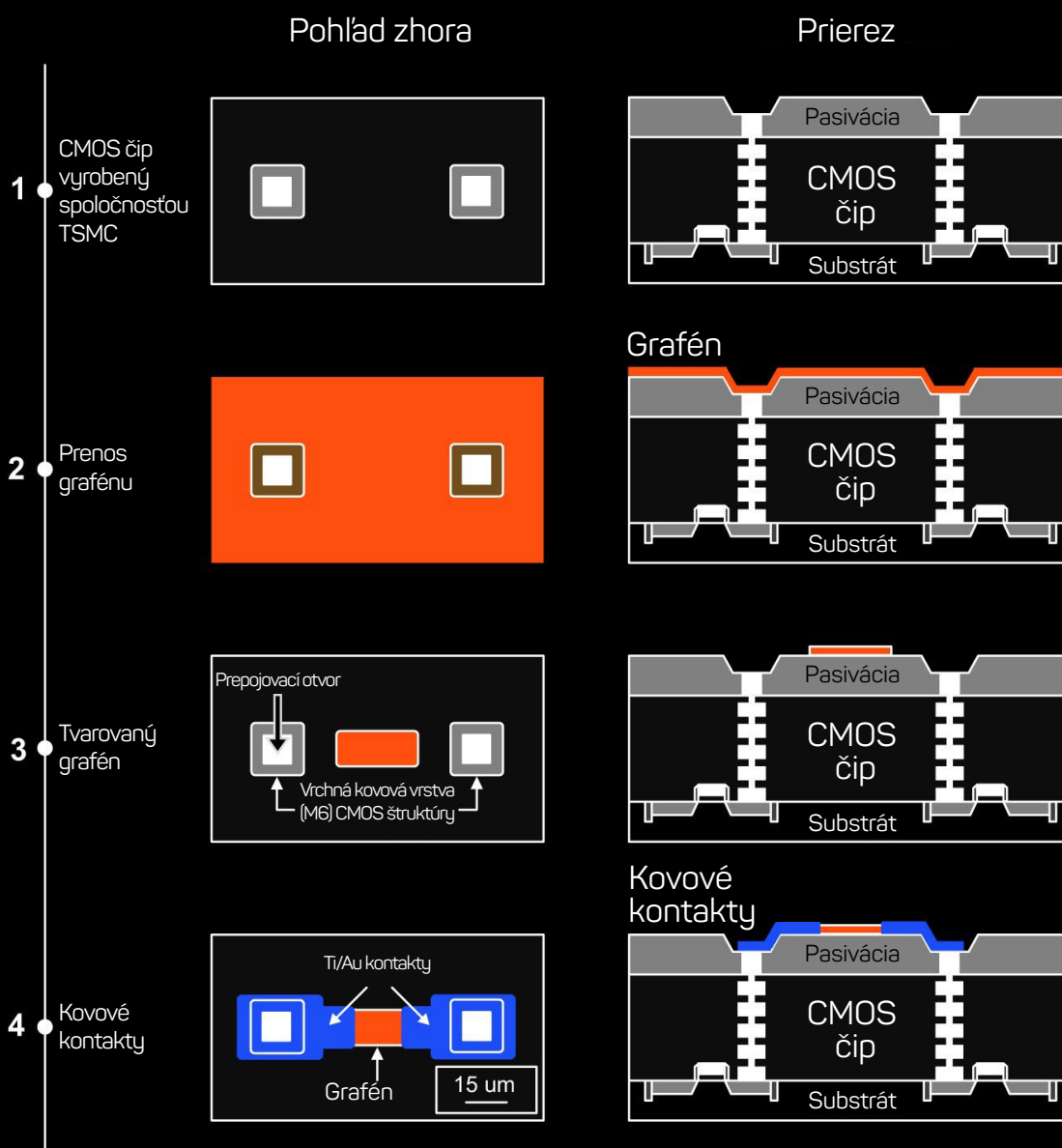
- a) veľký špecifický povrch $\text{SP} = 2\,630\text{ m}^2/\text{g}$,
- b) nízky šum, ktorý umožnil zaznamenať jedinu molekulu plynu,
- c) planárnosť senzora umožní integráciu s Si elektronikou,
- d) senzory budú flexibilné,
- e) dosiahne sa vysoká adsorpcia plynov a reaktivita.



Kritický pohľad:

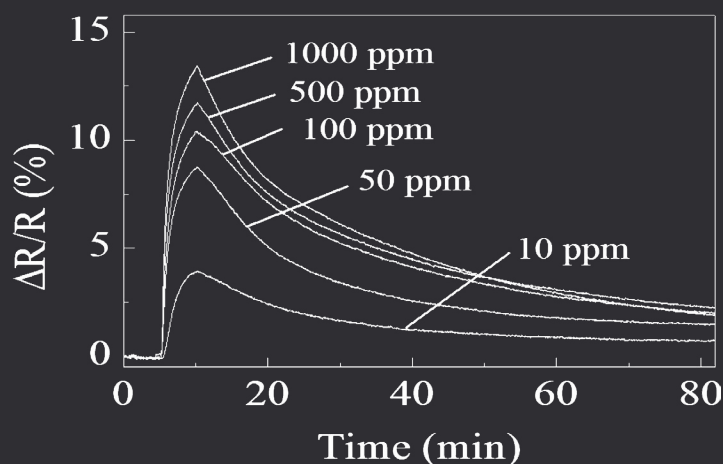
- a) ako sme už uviedli, stredná hodnota SP grafénu zo 14 meraní je iba 420 m²/g [1].
- b) Nízky šum: analýza práce [2] ukázala, že detekcia molekúl bola možná v dôsledku malej plochy senzora 1 × 1 μm².
- c) Integrabilita: transfer grafénových vrstiev, či už v senzorovej alebo inej aplikácii, na integrovaný obvod je v laboratórnom štádiu a nie je kompatibilný s technológiou mikroelektroniky (obr. 10).
- d) Grafén a iné 2D materiály sú vhodné pre flexibilné senzory, ale rovnaké výsledky dostaneme pomocou polymérov, oceľových fólií, papiera, textilu atď. Grafén tu nemá dominantnú pozíciu.
- e) Adsorpcia plynov a reaktivita: adsorpcné energie CO, NO, NO₂, NH₃ na graféne sú iba 0.1-0.5 eV; čistý súvislý grafén nemá voľné väzby a adsorpcia sa prejavuje iba na hranách vložiek.

[1] S. Luby et al., AIP Conf. Proc. 2131, 020027 2019, [2] F. Schedin et al., Nature Mat., Vo .6, 2007, s. 652.

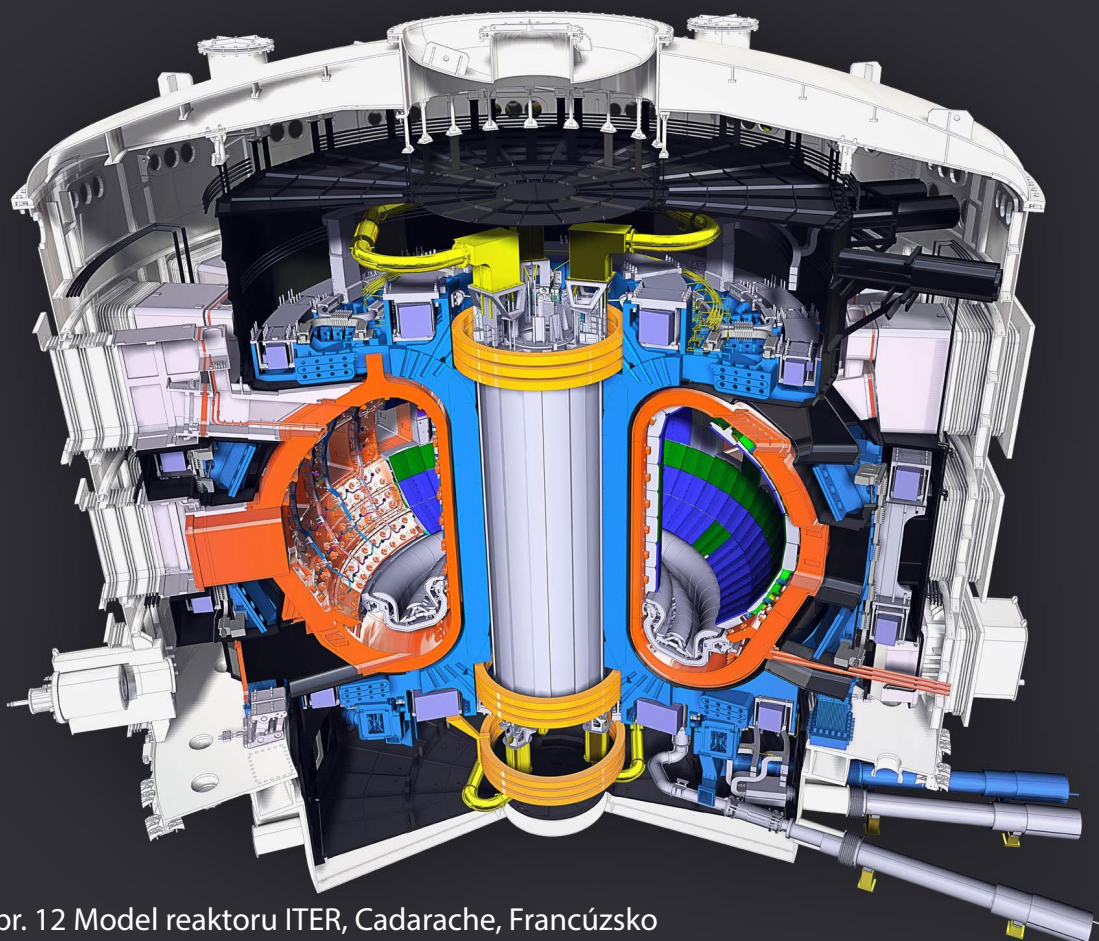


Obr. 10 Integrabilita s kremíkovou technológiou – tu ukazujem, ako sa grafén prenášal na povrch kremíkoveho čipu. Sú to pomerne komplikované procedúry, ktoré v tejto chvíli nie sú kompatibilné s kremíkovou elektronikou. Kremíková elektronika je do tej miery štandardizovaná, že vstúpiť do nej nejakou novou operáciou je veľmi obťažné. Jej výťažnosť nemožno ohroziť, závisia od toho mnohé svetové produkcie. Vidíte napr., že teraz sa zastavila výroba áut, lebo nie sú čipy.

Na záver tejto časti obr. 11 vpravo uvádza charakteristiku citlivosti nášho G senzora, ktorý bol schopný zaznamenať prítomnosť vodíka. Môže to byť zaujímavý senzor pre súčasnú vodíkovú technológiu, ktorej vláda dáva zelenú. Zaoberá sa ňou prof. J. Sinay a upozorňujem na jeho článok v časopise SpaceTime, o vodíkovej technológii. Náš senzor registruje prítomnosť vodíka s koncentráciou 10 ppm vo vzduchu. Je to desať vodíkových atómov v milióne atómov vzduchu, čo je omnoho lepšia citlivosť akú by bolo treba v bežných vodíkových technológiách.



Prehnaná reklama



Obr. 12 Model reaktoru ITER, Cadarache, Francúzsko

Teraz podrobnejšie zhrniem problematiku naznačenú v kapitole Iné prípady nereálnych sľubov. Nadmerný grafénový „optimizmus“ vyústil do propagandy, ktorá pracovala s epitetami ako čudesný – zázračný materiál, korunný klenot, supermateriál, chrbtová kosť inovácií, nekonečný potenciál, historický objav (wonder – miraculous material, crown jewel, supermaterial, backbone of innovations, infinite potential, historical discovery).

Podobné excesy v minulosti postihli vysokoteplotné supravodiče (VTS). Spomenul som sľuby ako ultrarýchle počítače, čistú energiu. Problém je, že VTS sú keramické, tvrdé a krehké materiály, vyrobiť z nich ohybné drôty na navíjanie magnetov je obťažné.

V prípade grafénu ide o to, že vyrábať na industriálnej škále materiál s vlastnosťami blízskymi ideálnemu nie je možné. Ale čiastočne ho supľujú grafénové vločky, prášky a materiály, ktoré sa nepoužívajú v aktívnych elektronických súčiastkach, ale majú už početné aplikácie:

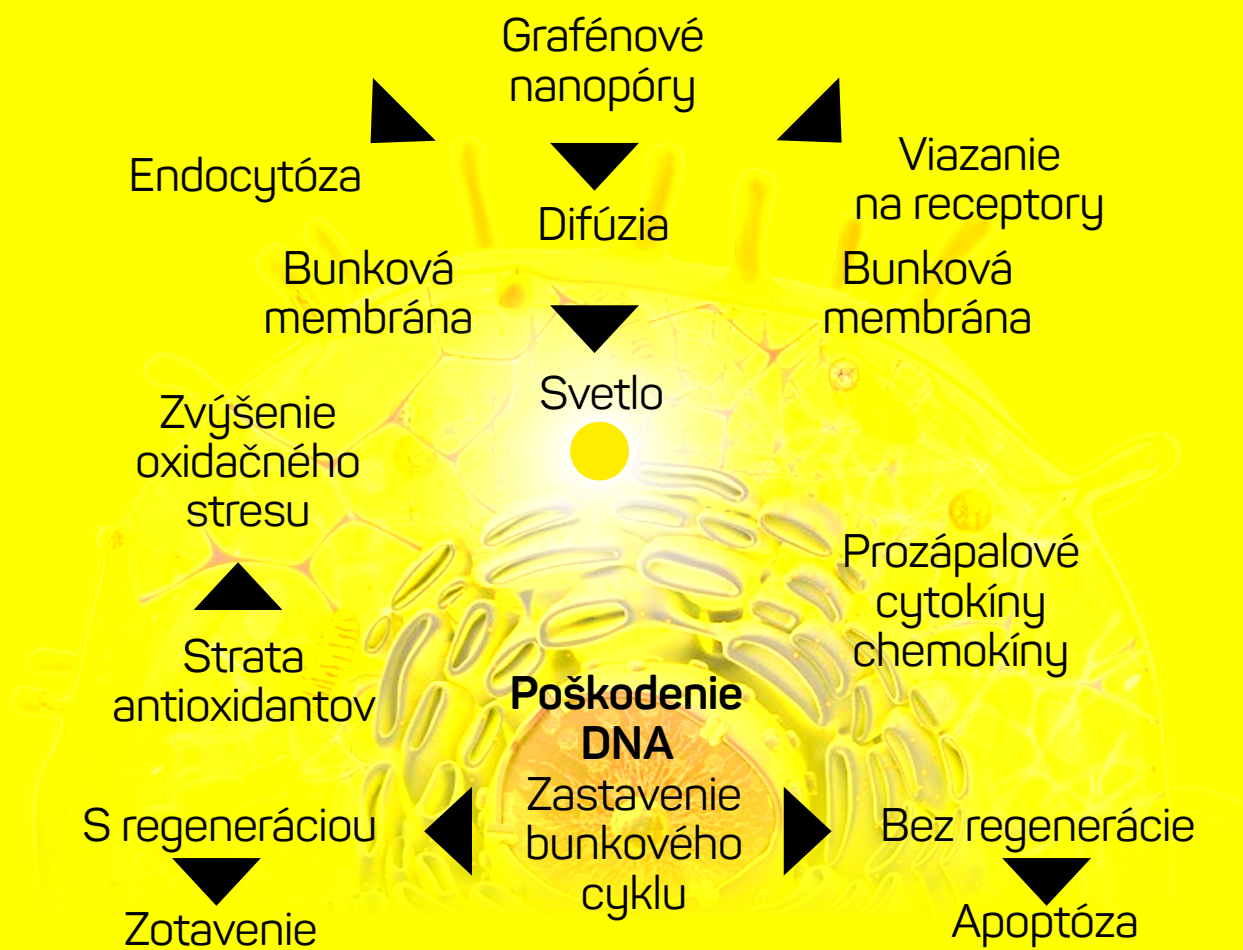
- membrány z oxidu grafénu na odsoľovanie vody,
- vodivé vrstvy do lítiových iónových batérií (LIB),
- elektromagnetické tienenia,
- antikorózne pokrytia,
- fotovoltacké články so zvýšenou stabilitou,
- tribologické povrchy,
- grafén alebo oxid grafénu ako plnivo do nanokompozitov s matricou z iného materiálu resp. ako tepelne vodivé kompozity a pokrytia. Príklad – krídelka lietadiel Airbus, helmy pre motoristov.

Tu treba povedať, že svet potrebuje dnes lacné technológie, ktoré umožnia zlepšiť často neúnosnú situáciu v treťom svete. V prvom rade sú to fotovoltacké články a čistá voda. Bez nich sa migračné toky nezastavia. V rozvojovom svete je 1 miliarda ľudí bez prístupu k čistej vode a keď nemajú ani fotočlánky a možnosť počúvať, čo sa deje vo svete, sú navyše kultúrne izolovaní. A tu sa grafén uplatní. Treba však povedať, že sú to tzv. médium technológie, teda nie high-tech, ako je napr. výroba integrovaných obvodov.



Toxicita grafénu

Upozorňujem aj na zanedbávanie výskumu grafénovej toxicity, pretože svet sa rúti za ziskami a firmy neradi počúvajú o tom, že materiály, s ktorými sa zapodieľajú, sú toxické. Grafén sa môže dostať do organizmu rozličnými cestami, vdýchnutím, s potravou, cez kožu (lebo sú to jemné štruktúry, ktoré preniknú aj cez stratum corneum), atď. Je tiež veľa foriem, v ktorých môže existovať a všeličo môže spôsobiť. Vyšlo mi, že existuje asi 2 000 modalít grafénovej toxicity, ktoré by si vyžadovali pozornosť, pričom zatiaľ je na toxikologickej mape viac bielych miest ako miest preskúmaných. Zjednodušene sa hovorí, veď je to len uhlík, ale musíme si priznať, patrí do kategórie rizikových materiálov, hlavne v dôsledku malých rozmerov, pretože dokáže preniknúť aj do bunky a môže atakovať štruktúru DNA.



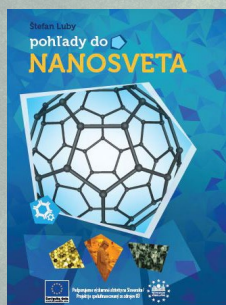
Obr. 13 znázorňuje schému vplyvu nanoporézneho G (skúma sa s cieľom otvoriť energetickú medzeru). Je adaptovaný podľa T. A. Tabish et al., Appl. Materials Today, 12, 2018, 389 – 401.

Materiál vstupuje do bunky difúziou, endocytózou alebo väzbou na receptory. Pri interakcii so svetlom môže G vytvárať reaktívne oxidačné formy, ktoré spôsobia oxidačný stres, stratu funkčnosti buniek, prozápalové reakcie, mitochondriálne poškodenie. Príjem G do jadra môže prerušiť reťazce DNA, indukovať génovú expresiu (aktiváciou transkripčných faktorov), bunkovú smrť a genotoxicitu.

Záver

Záverom, dúfajme, že veľké investície do grafénu budú mať primeranú návratnosť. Hlavný problém je, ako transponovať vynikajúce grafénové vlastnosti prejavujúce sa v nanosvete do makrosveta. Grafén nám poskytne mozaiku partikulárnych zlepšení, ale dnes je jasné, že sa nestane chrbtovou kosťou nejakého grafénového priemyslu, analogického ako je kremíkový priemysel v elektronike. Grafén má veľký kognitívny potenciál a vďaka nemu sa začali skúmať aj ďalšie dvojdimenzionálne materiály, ktoré časom možno grafén vytlačia, tak ako voľakedy kremík vytlačil v polovodiči selén a germánium.

Významné publikácie autora z oblasti nanovedy



Štefan Luby, **Pohľady do nanosveta**, Centrum vedeckotechnických informácií SR, vyd. Matice slovenskej, Martin 2015, 118 s. ISBN 978-80-8115-207-8.

<https://vedanadosah.cvtisr.sk/wp-content/uploads/2020/12/Pohľady-do-nanosveta.pdf>



Štefan Luby, **Nanosvet na dlani**, VEDA vydavateľstvo SAV pre Centrum vedecko-technických informácií SR, Bratislava 2016, 174 s., ISBN 978-80-224-1548-4.

Výber 15 článkov z ostatných desiatich rokov

K. Vegso, P. Siffalovic, E. Majkova, M. Jergel, M. Benkovicova, T. Kocsic, M. Weis, S. Luby, K. Nyagard, O. Konovalov, Nonequilibrium phases of nanoparticle Langmuir films, *Langmuir* 28, 2012, 10409–10414.

S. Luby et al., Oxide nanoparticle arrays for sensors of CO and NO₂ gases, *Vacuum*, 86, 2012, 590-593.

S. Luby et al., Nanoparticle sensors for security, environment and health protection, NATO Advanced Study Institute Nanomaterials and Nanostructures, directors T. Wagner and M. Bardosova, Cork, Little Island, 2. – 7. 7. 2013, invited paper.

M. Benkovicova, K. Vegso, P. Siffalovic, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, Preparation of gold nanoparticles for plasmonic applications, *Thin Solid Films* 543, 2013, 138 – 141.

S. Capone, M. G. Manera, A. Taurino, P. A. Siciliano, R. Rella, S. Luby, M. Benkovicova, P. Siffalovic, E. Majkova, Fe₃O₄/g-Fe₂O₃ nanoparticle multilayers deposited by Langmuir Blodgett technique for gas sensing, *Langmuir*, 30, 2014, 1190 – 1197.

P. Siffalovic, K. Vegso, M. Benkovicova, M. Jergel, A. Vojtko, M. Hodas, S. Luby, H.-Y. Lee, C.-S. Ku, M.-L. Lin, U.-S. Jeng, C.-J. Su, E. Majkova, Reassembly and oxidation of a silver nanoparticle bilayer probed by in situ X-ray reciprocal space mapping, *J. Phys. Chem. C*, 118, 2014, 7195-7201.

K. Vegso, P. Siffalovic, M. Jergel, M. Weis, E. Majkova, S. Luby, I. Capek, A. Buffet, S. V. Roth, A non-equilibrium transient phase revealed by in situ GISAXS tracking of the solvent-assisted nanoparticle self-assembly, *J. Nanoparticle Res.* 16, 2014, 2536, 11 pp.

S. Luby et al., Nanotechnology in medicine – some benefits and threats, Int. Conf. Nanomedicine, University Zürich, invited paper, Proc. Nanomedizin Interdisziplinäre Betrachtungen, eds. B. Tag and J. Mausbach, Edition Weimar, Vo. 20, VDG Weimar 2014, ISBN 978-3-89739-782-8, p. 115 – 129 and 162 – 164.

S. Capone, M. Benkovicova, A. Forleo, M. Jergel, M. G. Manera, P. Siffalovic, A. Taurino, E. Majkova, P. Siciliano, I. Vavra, S. Luby, R. Rella, Palladium/ γ -Fe₂O₃ mixtures for acetone and NO₂ gas sensors, *Sens. Actuators B*, 243, 2017, 895 – 903.

S. Luby, M. Lubyova, Nanoethics – a way o humanization of technology for the common benefit, 9th Olympiad of the Mind, Kolymari, Crete, 14. – 18. 9. 2017, invited paper, publ. in Proc.

S. Luby, J. Ivanco, M. Jergel, P. Svec Jr., M. Kotlar, D. Kostiuik, J. Halahovets, J. Kollar, J. Mosnacek, E. Majkova, Thermal stability of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their employment for sensing of acetone vapours, *IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series* 939, 2017, 012009, 6 p.

S. Luby, M. Lubyova, I. Kostic, P. Hrkut, Ethical challenges in nanometrology, *Communications*, 20, 2A/2018, 131 – 136.

P. Hrkut, I. Kostic, M. Benkovicova, M. Kotlar, S. Luby, Silicon substrates for nanoparticle gas sensors with embedded electrodes and planar surface, AIP Publishing, 020018-1 – 9, 2018, ISBN 978-0-7354-1712-0.

D. Kostiuik, S. Luby, P. Siffaovic, M. Benkovicova, J. Ivanco, M. Jergel, E. Majkova, Graphene Langmuir-Schaefer films decorated by Pd nanoparticles for NO₂ and H₂ gas sensors, *Measurement Sci. Review* 19, 2019, 64 – 69.

S. Luby, Nanoscience – from manipulation of atoms to human needs, *Eur. Phar. J.* 68(1), 2021, 84 – 88.

Patent

Patent 288234, Úrad priemyselného vlastníctva SR, CHITU, L. – ŠIFFALOVÍČ, P. – MAJKOVA, E. – JERSEL, M. – LUBY, Š.: Spôsob výroby nanočasticových monovrstiev a multivrstiev, 8. 10. 2014.

Časopriestor Spacetime

Interaktívne vedecko-popularizačné médium významných autorov a vedeckých pracovníkov
Interactive popular science medium of important authors and scientists

