

معرفی انواع صورت‌های کربن ۱

نویسندگان: فرزانه آقاخانی مهباری، مریم توحیدی، محسن سروری

مقالات سایت آموزش نانو <http://edu.nano.ir/paper/221>

۱- مقدمه

در این مختصر، انواع مختلف ساختارهای کربنی معرفی شده‌اند. ساختارهای بسیار متنوع گرافیت، گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، فولرن، نانوالیاف کربنی، نانولوله‌های کربنی و گرافن از این دسته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگی‌های هر یک به اختصار شرح داده شده است.

۲- انواع گونه‌های کربن

ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده‌اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است.

کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد. ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن‌های بی‌شکل (آمورف)، فولرن^۱، نانوالیاف کربنی (CNFs)^۲، نانولوله‌های کربنی^۳ (CNTs) و گرافن^۴ از این دسته‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی است. فولرن به‌عنوان یک نانوماده صفر بعدی (D-0)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک بعدی (D-1) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (D-3) در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۱) [۱، ۲]. در زیر خصوصیات و شاخصه فرم‌های مختلف کربن آورده شده است.

۲-۱- گرافیت

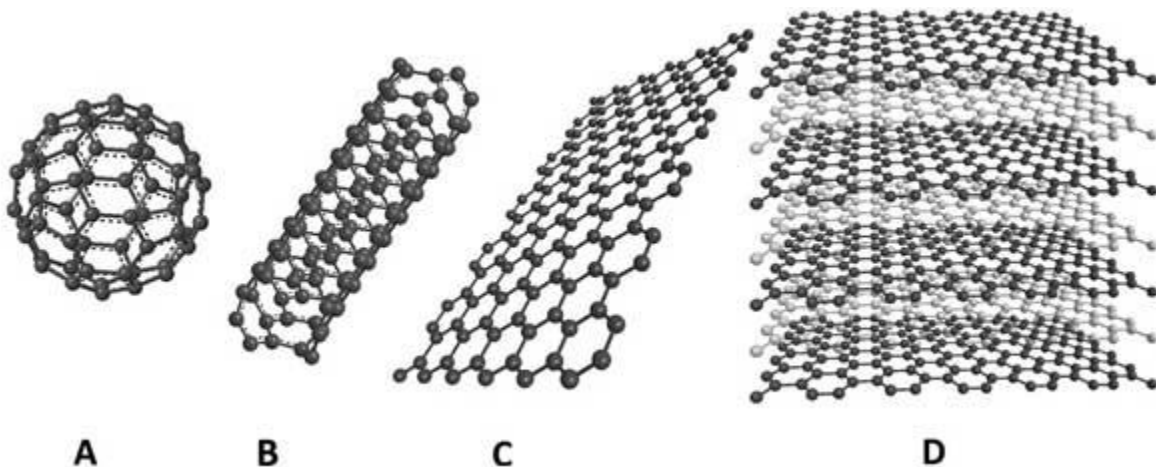
گرافیت از یک ساختار شش وجهی با اتم‌های کربنی که در یک پیکربندی با پیوندهای هیبرید شده sp^2 منظم شده‌اند، تشکیل شده است [۳]. این ترتیب اتمی منجر به تشکیل صفحات لایه‌ای یا ورقه‌های گرافن با فاصله ۳,۳۵۴ آنگستروم شده است. پیوند کووالانسی قوی بین اتم‌ها در ورقه گرافن وجود دارد. بر خلاف الماس، نیروهای ضعیف واندروالس بین صفحات لایه‌ای وجود دارد تا آنها را کنار هم نگه دارد. به دلیل این برهم‌کنش‌های ضعیف است که ورقه‌های گرافن (یک تک لایه از گرافیت) می‌توانند در سراسر هر لایه روی هم بلغزند و خصوصیت یک روان‌کننده خوب را به این ماده می‌دهد.

¹ Fullerene

² Carbon Nanofibers

³ Carbon Nanotubes

⁴ Graphene



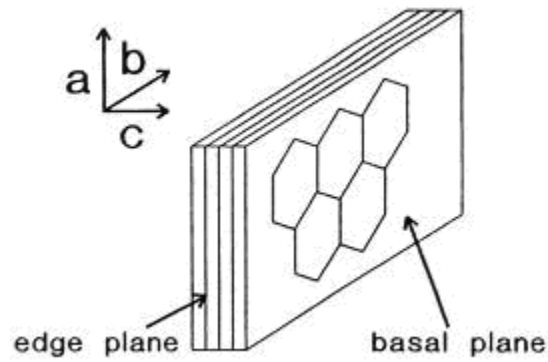
شکل ۱- انواع فرم‌های کربنی، (A) فولرن، (B) نانولوله‌های کربنی، (C) گرافن و (D) گرافیت.

۲-۲- گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا^۵ (HOPG)

گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا یک نوع ویژه از کربن است که مشابه با یک فلز تک بلور می‌باشد [۵]. این نوع کربن با در معرض قراردادن گرافیت پیرولیتی، ماده‌ای که از تخریب گازهای هیدروکربنی روی یک سطح داغ تشکیل می‌شود، در فشار و دمای بالا به دست می‌آید [۷،۶،۴]. این فرم از یک آرایش لایه‌ای از صفحات پلی‌آروماتیک به هم چسبیده (ورقه‌های گرافنی) با یک سبک نسبتاً شطرنجی که روی هم انباشته شده‌اند، تشکیل شده است. این ماده Turbostratic است یعنی ورقه‌های گرافنی جهت‌گیری زاویه‌ای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند. فاصله بین این صفحات به‌طور کلی در گستره بین ۳،۳۵-۳،۳۹ آنگستروم است. ترتیب‌های سازمان‌یافته از این ورقه‌های گرافنی، بلورهایی با پارامترهای ابعادی L (ارتفاع انباشته)، L_a (عرض صفحه لایه‌ای) و d (فاصله بین صفحه‌ای) نامیده می‌شوند. L اندازه میانگین از میکروکریستالیت گرافنی در طول محور X است که همیشه در صفحه شبکه شش وجهی قرار گرفته است. L_{ca} به طول پیوسته ورقه گرافن انباشته شده در جهت عمود بر L اشاره دارد. این پارامترها توسط اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس (XRD) به دست می‌آیند که معمولاً برای پیشگویی بسیاری از خصوصیات مواد کافی هستند. سطح شش وجهی که عمود بر محور C است به‌عنوان بنیان صفحه "Basal Plane" در نظر گرفته می‌شود و در مقابل سطح برشی که به موازات محور C است، لبه صفحه "Edge Plane" نامیده می‌شود (شکل ۲) [۴].

تکنیک طیف‌سنجی رامان ابزار مناسبی برای شناسایی و بررسی خصوصیات میکروساختارهای مواد کربنی است. دلیل این که (HOPG) شبیه یک فلز تک بلور است، آرایش منظم اتم‌های کربن در صفحات گرافنی است. در یک صفحه لایه‌ای، هر اتم کربن به سه اتم دیگر پیوند شده است. فاصله بین اتم‌های کربن همسایه ۱،۴۲ است که این مقدار بسیار نزدیک به فاصله پیوندی C-C در بنزن است. علاوه بر نظم بسیار بالا سطح نیز بسیار صاف و با ابعاد نسبتاً بالا (میکرومتری) است [۸-۱۰].

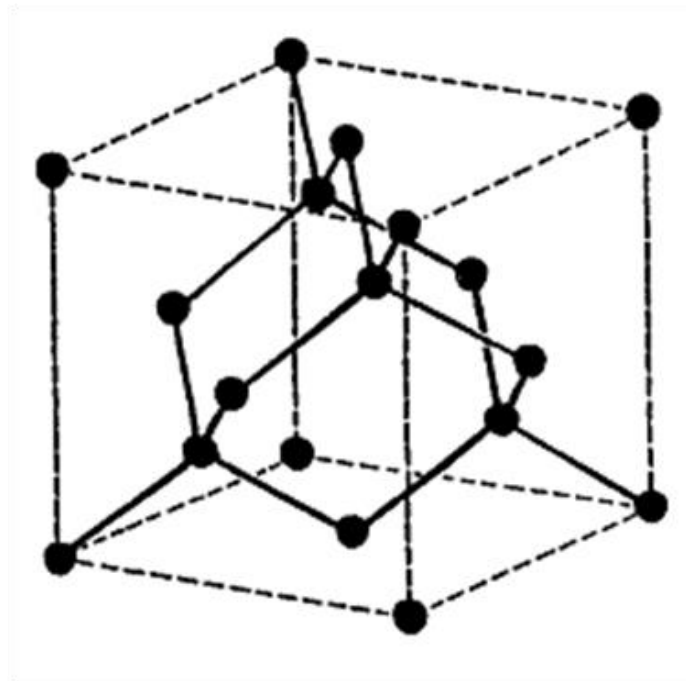
⁵ Highly Oriented Pyrolytic Graphite



شکل ۲- ساختار HOPEG [۳]

۲-۳- الماس^۶

بلور الماس مکعبی است و اتم‌های کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با پیوندهای هیبریدی sp^3 مرتب شده‌اند (شکل ۳) [۴]. این پیوند قوی کووالانسی باعث شده تا الماس سخت‌ترین ماده شناخته شده، محسوب شود. به همین دلیل از جمله کاربردهای مهم تجاری الماس می‌توان به عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به عنوان یک پوشش برای ابزارهای برش نام برد. همچنین فیلم‌های آمورف از الماس با مخلوطی از کربن‌های پیوند شده با هیبرید sp^2 و sp^3 نیز وجود دارند، مثل Ta-C.



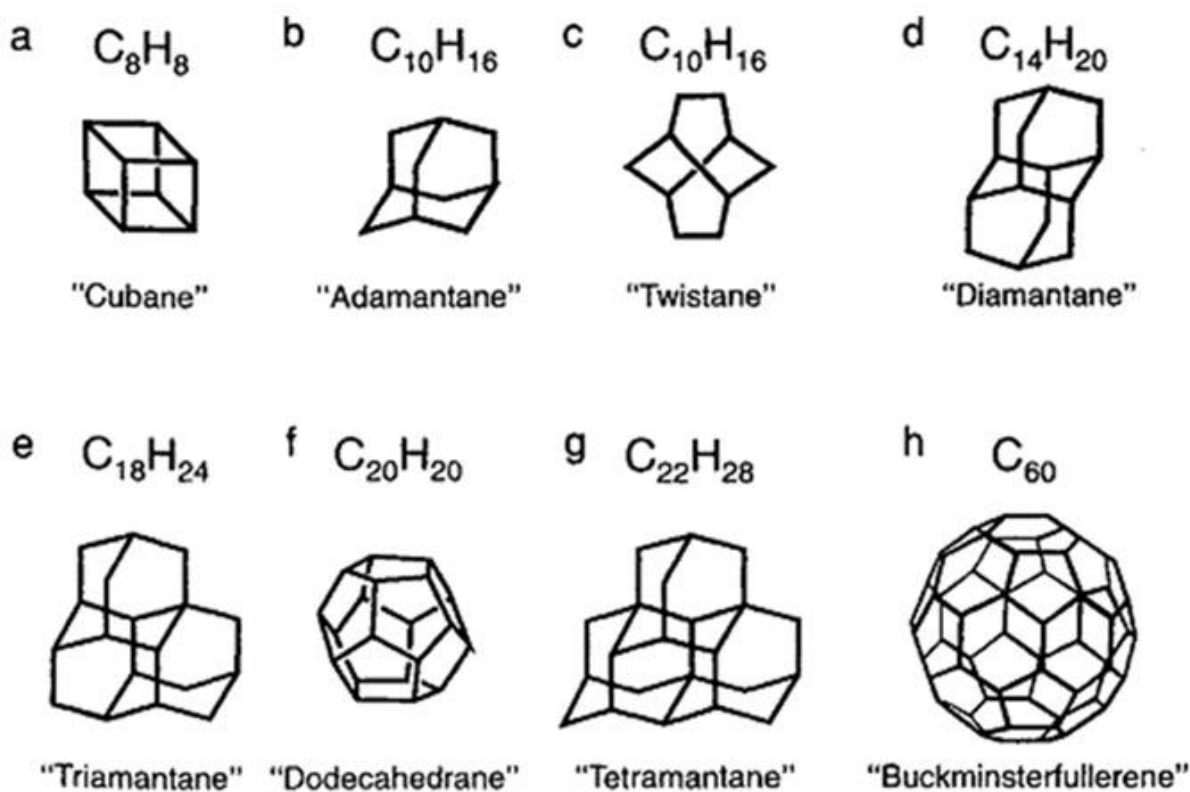
شکل ۳- ساختار الماس ایده‌آل [۳]

⁶ Diamond

۲-۳-۱- الماس‌واره^۷

الماس‌واره اشاره به ساختاری دارد که در یک مفهوم وسیع شبیه الماس است، بدین معنی که ساختاری قوی شامل شبکه‌های مترابست سه بعدی از پیوندهای کووالانسی است و عمدتاً از اتم‌های ردیف اول و دوم با ظرفیت‌های سه یا بیشتر تشکیل شده است [۴،۱۱]. مثال‌هایی از این ساختارها یا قوت کبود و دیگر ساختارهای محکم مشابه الماس با جایگزینی اتم‌های دیگر مثل N، Si، S و غیره می‌باشند.

در محتوای شیمی کلاسیک، الماس‌واره اشاره به نوعی از مولکول قفس کربن دارد که به‌عنوان کوچک‌ترین واحد ساختار قفس یک شبکه کریستال الماس شناخته شده است (شکل ۴).

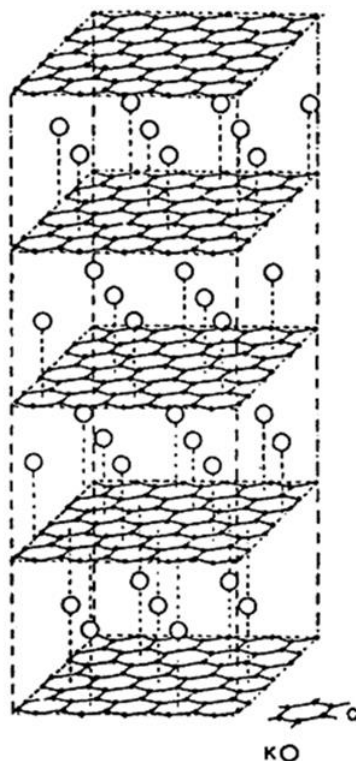


شکل ۴- مثال‌هایی از هیدروکربن‌های قفسی؛ a) Cuban C_8H_8 و b) adamantane $C_{10}H_{16}$ و c) twistane یک ایزومر از adamantane $C_{10}H_{16}$ و d) diamantine $C_{14}H_{20}$ که در آن دو قفسه adamantane یافت می‌شود و e) triamantane شامل $C_{18}H_{24}$ سه قفسه adamantane و f) dodecahedrane $C_{20}H_{20}$ و g) مولکول tetramantane $C_{22}H_{28}$ با چهار قفسه adamantane و h) مولکول buckminsterfullerene C_{60} [۲]

⁷ Diamondoid

۲-۴- ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت (GICs)^۸

به دلیل نیروهای بین لایه‌ای ضعیف واندروالسی مربوط به پیوندهای sp^2 در گرافیت، GICs ممکن است به وسیله وارد شدن لایه‌ای از گونه‌های میهمان بین لایه‌های گرافیت به عنوان میزبان شکل گیرند (شکل ۵) [۱۲، ۱۳]. گونه‌های میهمان ممکن است اتمی یا مولکولی باشند، مانند فلز قلیایی پتاسیم. در ساختار الماس، پیوندهای بسیار قوی sp^3 و Isotropic اجازه ورود لایه‌های گونه‌های میهمان را نمی‌دهند.



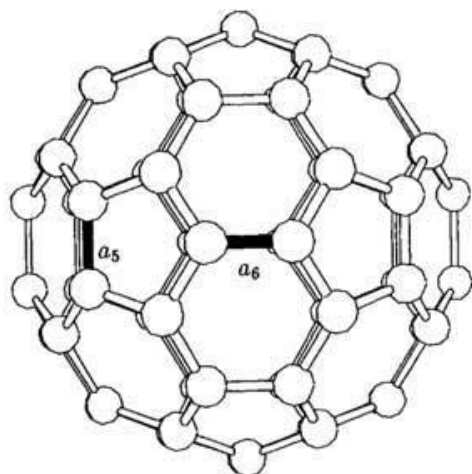
شکل ۵- مدل شماتیک برای ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت [۲].

۲-۵- فولرن

یک فرم مرموز از کربن که به عنوان باکی بال^۹ یا فولرن شناخته شده، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است [۱۴]. باکی بال شبیه یک توپ فوتبال است و شامل ۶۰ اتم کربن (C) در یک ساختار کروی است که ۲۰ شش وجهی و ۱۲ پنج وجهی روی سطح منظم شده‌اند. هر کربن فولرن، دارای هیبرید sp^2 است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد (شکل ۶). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی C_{60} و تنوعات این ساختار (مثل نانولوله‌ها) گردید [۱۵]. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول‌های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند. مولکول C_{60} دارای قطری در حدود 0.7 نانومتر و مولکول C_{70} قطری نزدیک به 0.8 نانومتر دارد.

⁸ Graphite Intercalated Compounds

⁹ Bucky Ball



شکل ۶- قرارگیری باندهای یگانه (a5) و دوگانه (a6) را مولکول C₆₀ نشان می‌دهد [۲].

فولرن توسط روش‌های متنوعی در آزمایشگاه می‌تواند سنتز شود که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می‌باشند. در تمامی روش‌های رایج برای سنتز فولرن در ابتدا C₆₀ و C₇₀ تولید می‌شوند و امروزه این مولکول‌ها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند و به‌طور تجاری در دسترس هستند [۴].

۲-۶- نانوالیاف کربنی (CNFs)^{۱۰}

نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه‌ای با لایه‌های گرافن می‌باشند که به صورت‌های مخروط انباشته^{۱۱}، فنجان^{۱۲}، یا صفحات^{۱۳} و بدون هسته توخالی^{۱۴}، اما با سایت‌های لبه‌ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده‌اند (شکل ۷) [۱۶]. VGCFs^{۱۵} (فیبر کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچک‌تر آنها از نظر اندازه، VGCFNs^{۱۶} (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله فیبرهای کربنی کوتاه می‌باشند که به‌علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. این مواد به‌طور گسترده در سیستم‌های مختلف مانند کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که به‌دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می‌باشد.

¹⁰ Carbon Nano-Fibers

¹¹ Stacked Cones

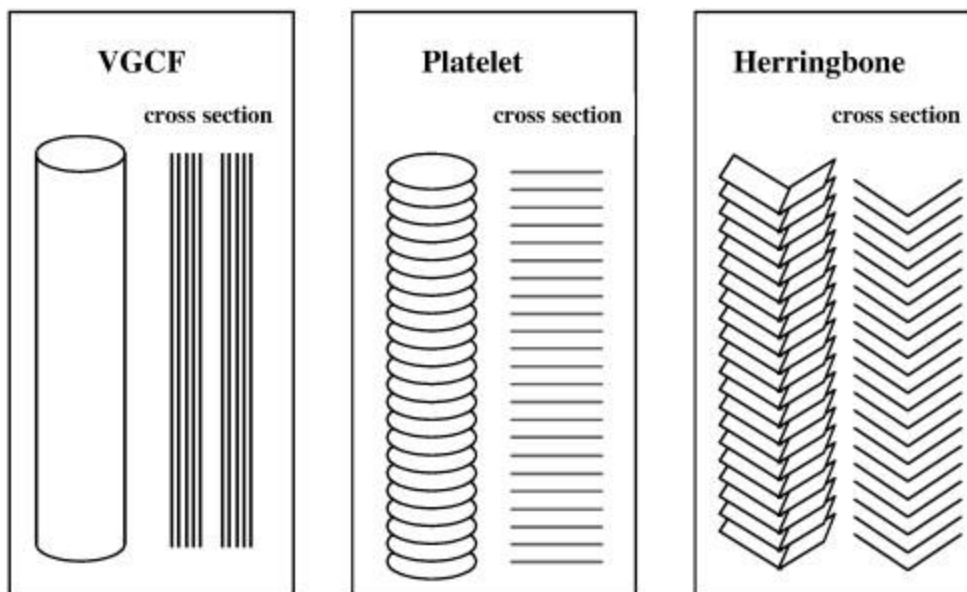
¹² Cups

¹³ Plates

¹⁴ No Hollow Core

¹⁵ Vapor-grown carbon fibers

¹³ vapor grown carbon nanofibers



شکل ۷- ساختار انواع نانوالیاف کربنی.

۷-۲- نانولوله‌های کربنی

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه‌های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۹-۱۷]. نانولوله‌های کربنی از واحدهای کربنی sp^2 تشکیل شده‌اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه‌های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند. دو گروه از نانولوله‌های کربنی وجود دارند: نانولوله‌های کربنی چند دیواره 17 و نانولوله‌های کربنی تک دیواره 18 [۲۰]. نانولوله‌های کربنی چند دیواره را می‌توان به صورت لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورقه‌های گرافنی تعریف کرد که با حفره‌ای با قطر به طور معمول ۲ تا ۲۵ نانومتر به صورت متحدالمرکز با فاصله ۰٫۳۴ نانومتر از هم جدا شده‌اند [۲۰]. نانولوله کربنی تک دیواره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۱-۲ نانومتر را ایجاد کرده است.

نانولوله‌های کربنی می‌توانند مانند فلزات یا نیمه‌رسانه‌ها عمل کنند و با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی یا نیمه‌رسانا داشته باشند. مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله‌ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می‌شود [۲۶، ۱۹، ۲۱]. ساختار نانولوله‌های کربنی سراسر از کربن‌های هیبرید شده sp^2 تشکیل شده است که به طور قابل توجهی از کربن‌های هیبرید شده sp^3 در الماس قوی‌تر هستند. در واقع نانولوله‌های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد (۱۰۰ برابر بیشتر از استیل و ۱۰ برابر قوی‌تر از Kelvar (مارک تجاری برای فیبرهای سنتزی پلی‌آمید) و مدول

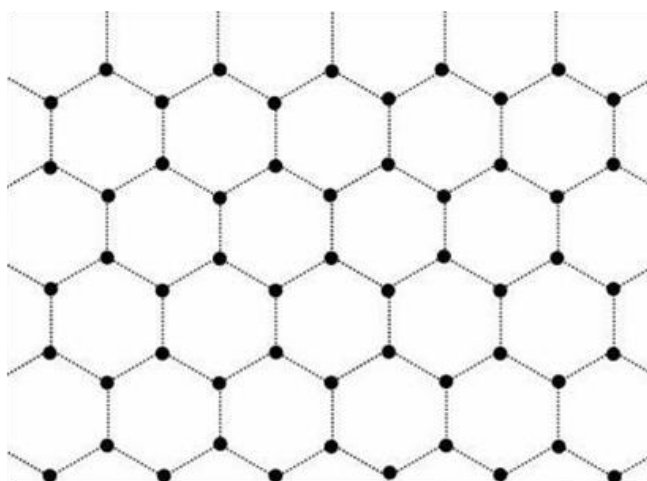
¹⁷ Multi-Walled Carbon Nanotubes

¹⁸ Single-Walled Carbon Nanotubes

یانگ بالا (۷ برابر استیل) می‌باشند [۲۲]. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح تا $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ از آلومینوم سبک‌تر است و تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن 6000 W mK^{-1} است که دو برابر الماس می‌باشد. مهم این است که الکترون‌ها بسته به نحوه آرایش نانولوله‌های کربنی به‌طور متفاوتی در طول نانولوله حرکت می‌کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه‌رسانا یا فلزی در این مواد می‌شود [۲۲].

۲-۸- گرافن

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند [۲۵]-[۲۳]. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل ۸). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منظم را ایجاد می‌کنند (شکل ۸). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج ضلعی‌ها و هفت ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن - کربن در گرافن در حدود $0,142$ نانومتر است [۲۶،۲۷]. گرافن تک لایه ساختار زیربنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند، توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. برهم‌کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله بین صفحه‌ای $0,335$ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد [۲۶].



شکل ۸- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه‌چین نمایش داده شده‌اند [۱].

لازم به ذکر است که انواع دیگر کربن شامل کربن‌های آمورف، کربن شیشه‌ای^{۱۹}، کربن سیاه^{۲۰}، کربن‌های متخلخل^{۲۱} و غیره به‌طور جداگانه در مقاله تحت عنوان " معرفی انواع صورت‌های کربن^۱ " مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۳- نتیجه‌گیری

فرم‌های مختلف کربنی می‌توانند از نظر ساختار و خصوصیات بسیار متفاوت باشند. ساختارهای گرافن به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین فرم‌های کربن معرفی شد. گرافن پایه بسیاری ترکیب‌های دیگر نظیر گرافیت، نانولوله کربنی و فولرین است.

منابع و مراجع

1. Geim, a K.; Novoselov, K. S., "The rise of graphene", Nature Material, Vol.6, pp.183-191, (2007).
2. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing", Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954-965, (2010).
3. Zoski, C. G. Handbook of Electrochemistry; First Edition.; Elsevier: Amsterdam, (2007).
4. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
5. Fischer, A., Show, Y., Swain, G. M. "Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources", Analytical Chemistry, Vol.76, pp.2553-2560. (2004).
6. Moore, A.W., Jr. Walker, P. L., Thrower, E A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 17, p. 233. Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
7. Moore., A.W., Jr.Walker, P. L., Thrower, P. A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 11, p. 69. Marcel Dekker, Inc., New York (1973).
8. Dennison, J. R., Holtz, M., Swain, G. M., "Raman Spectroscopy of Carbon Materials", Spectroscopy Vol.11, pp.38-45, (1996).
9. Wang, Y. D., Alsmeyer, C., McCreery, R. L., "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra", Chemistry of Material, Vol.2, PP.557-563, (1990).
10. Tunistra, F., Koenig, J. L., "Raman Spectrum of Graphite", Journal of Chemical Physics, Vol.53, PP.1126-1130, (1970).
11. Fort, R.C., Adamantane, Jr. the Chemistry of Diamond Molecules. Marcel-Dekker, New York, (1976).
12. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
13. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., "Intercalation compounds of graphite", Advances in Physics, Vol.30, pp.139-326, (1981).
14. Harris, P. J. F., "Fullerene-related structure of commercial glassy carbons", Philosophical Magazine, Vol.84, pp.3159-3167, (2004).
15. Curl, R. F., Smalley, R. E., "Probing C-60", Science, Vol.242, pp.1017-1022, (1988).
16. Wikipedia®, Carbon nanofiber: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber.

¹⁹ Glassy Carbon

²⁰ Carbon Black

²¹ Porous Carbon

17. Banks C. E., Compton, R. G., “New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Pyrolytic Graphite”, *Analyst*, Vol.131, pp.15-21, (2006).
18. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, Vol.354, pp.56-58, (1991).
19. Dai, H “Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties”, *Accounts of Chemical Research*, Vol.35, pp.1035-1044, (2002).
20. Ajayan, P. M., “Nanotubes from carbon”, *Chemical Review*, Vol.99, pp.1787-1799, (1999).
21. Rivas, G. A.; Rubianes, M. D.; Pedano, M. L.; Ferreyra, N. F.; Luque, G. L.; Rodríguez, M. C.; Miscoria, S. A., “Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors”, *Electroanalysis*, Vol.19, pp.823-831, (2007).
22. Sgobba, V., Guldi, D. M., “Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics”, *Chemical Society Review*, , Vol.38, pp.165–184, (2009)
23. Geim, A. K., “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, Vol.324, pp.1530–1534)2009).
24. Katsnelson, M., “Graphene: carbon in two dimensions”, *Mater .Today*, Vol.10, pp.20–27)2007).
25. Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., “Graphene, the new nanocarbon”, *J. Mater. Chem.*, Vol.19, pp.2457–2469)2009).
26. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
27. Heyrovská, R.; Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, (2008).