

معرفی انواع صورت‌های کربن ۲

نویسندگان: فرزانه آقاخانی مهباری، مریم توحیدی، محسن سروری

مقالات سایت آموزش نانو <http://edu.nano.ir/paper/222>

۱- مقدمه

در این معرفی کوتاه، انواع دیگر کربن شامل کربن‌های آمورف، کربن شیشه‌ای، کربن سیاه و کربن‌های متخلخل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگی‌های هر یک و روش‌های تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

۲- انواع صورتهای کربن

۱-۲- کربن آمورف^۱

کربن آمورف اشاره به شبکه بسیار نامنظم اتم‌های کربن دارد که به‌طور قابل توجهی دارای پیوندهای sp^2 و sp^3 ۱۰٪ پیوندهای sp^3 هستند. تقریباً هیچ پیوند sp در این ساختار وجود ندارد [۱]. اگرچه کربن آمورف در محدوده وسیع نظمی ندارد ولی برخی نظم‌ها در محدوده کوچک دیده می‌شود.

از آن‌جا که ماهیت این نظم‌های کوچک به‌طور معین با توجه به روش تهیه تغییر می‌کند، خصوصیات فیلم‌های کربن آمورف وابسته به روش‌های تهیه آن‌ها می‌باشد [۱]. دو پارامتر پیوند کربنی (نسبت پیوندهای sp^2/sp^3) و میزان هیدروژن، برای شناسایی نظم‌ها در محدوده کوچک که ممکن است در مقیاس 10 \AA وجود داشته باشد، پارامترهای بسیار مهمی هستند [۱].

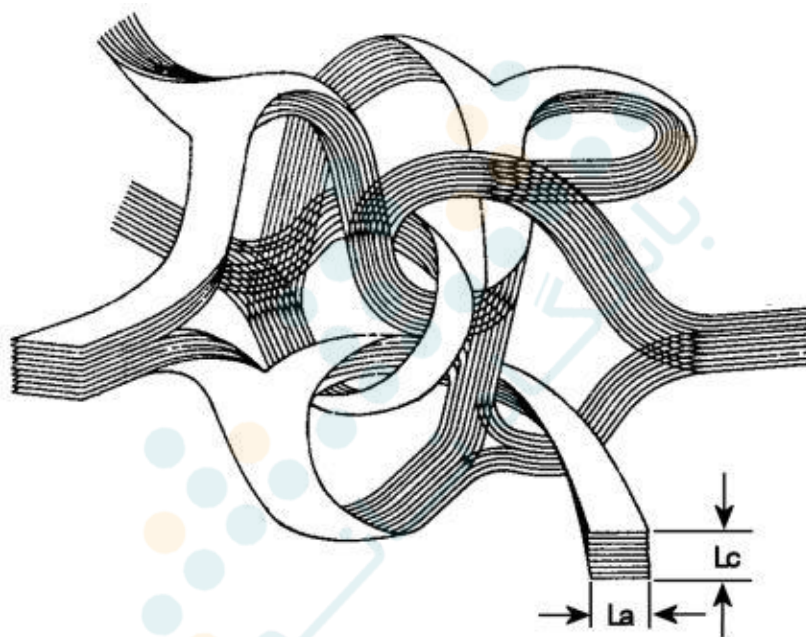
۲-۲- کربن شیشه‌ای^۲

کربن شیشه‌ای نوع دیگری از کربن است که به‌طور تجاری با تخریب کنترل‌شده پلیمرهای مشخص در دماهای $1000-900$ درجه سانتیگراد تهیه می‌شود [۱،۲]. بنابراین نام کربن شیشه‌ای به یک خانواده از مواد کربنی بی‌نظم که شبیه شیشه هستند، گفته می‌شود که به راحتی قابل پرداخت هستند و ظاهری سیاه و براق دارند. به دلیل اینکه این دسته از کربن‌ها در شرایط مختلفی تهیه می‌شوند، خصوصیات متنوع نیز دارند و خصوصیات آنها به نوع پیش‌ماده پلیمری و به‌طور ویژه به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. کربن‌های شیشه‌ای ساختار دانه‌ای دارند، نسبتاً سخت هستند، هادی حرارت هستند، نفوذ ناپذیرند، با ترکیبات زیستی سازگاری دارند و در دماهای بالا پایدارند. چگالی ظاهری کربن شیشه‌ای صرف‌نظر از دمای اعمال شده، در گستره‌ای بین $1.46-1.50$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است که نشان‌دهنده حضور یک سری حفرات در زمینه آن است. مطابق با یک مدل ارائه شده، میکروساختار کربن شیشه‌ای

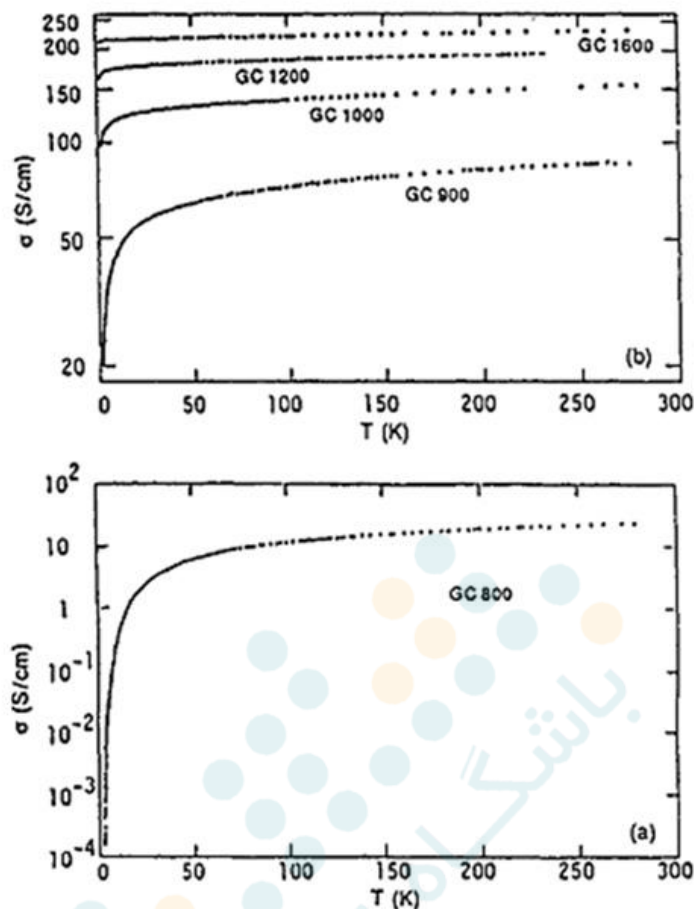
¹ Amorphous Carbon

² Glassy Carbon

از یک سری نوارها یا میکروفیبرهای شبیه گرافیت درهم پیچیده با طول ۱۰۰ و ۳۰ در برش عرضی تشکیل شده است و مشابه ساختار زنجیره پلیمری است که کربن شیشه‌ای از آن تهیه شده است. به خاطر میکروساختار نواری درهم پیچیده کربن شیشه‌ای که در شکل ۱ نیز نشان داده شده است، Jenkins و Kawamura استدلال کردند که کربن شیشه‌ای حتی در دماهای بالای ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد به‌طور کامل گرافیتی نیست [۲]. مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که مابین نوارهای گرافیت شکل، اتم‌های کربن در یک ساختار لانه زنبوری از لایه‌های گرافن منظم شده‌اند. مطالعه دقیق و جزئی ساختاری نشان داده است که کربن شیشه‌ای یک شبکه از ساختارهای حفره‌دار به هم چسبیده دارد. شکل ۲ وابستگی دمای هدایت الکتریکی کربن شیشه‌ای را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. رفتار کلی در بسیاری از کربن‌های بی‌نظم دیده می‌شود [۳].



شکل ۱- مدل Jenkins-Kawamura کربن شیشه‌ای L_a و L_c طول‌های ابعاد افقی و عمودی گرافیتی نسبت به محور c گرافیت [۱].



شکل ۲- وابستگی دمایی هدایت الکتریکی نمونه‌های کربن شیشه‌ای گرما دیده در دماهای مختلف [۵].

۳-۲- کربن سیاه^۳

کربن سیاه شکل آمورف کربن است که به صورت تجاری از تجزیه حرارتی یا اکسایشی هیدروکربن‌ها حاصل می‌شود. از کربن سیاه در صنعت به عنوان ماده پرکننده^۴ برای اصلاح خصوصیات الکتریکی و نوری موادی که در آن‌ها پراکنده شده‌اند (ماده زمینه)، به طور وسیعی استفاده می‌شود (شکل ۳) [۳].

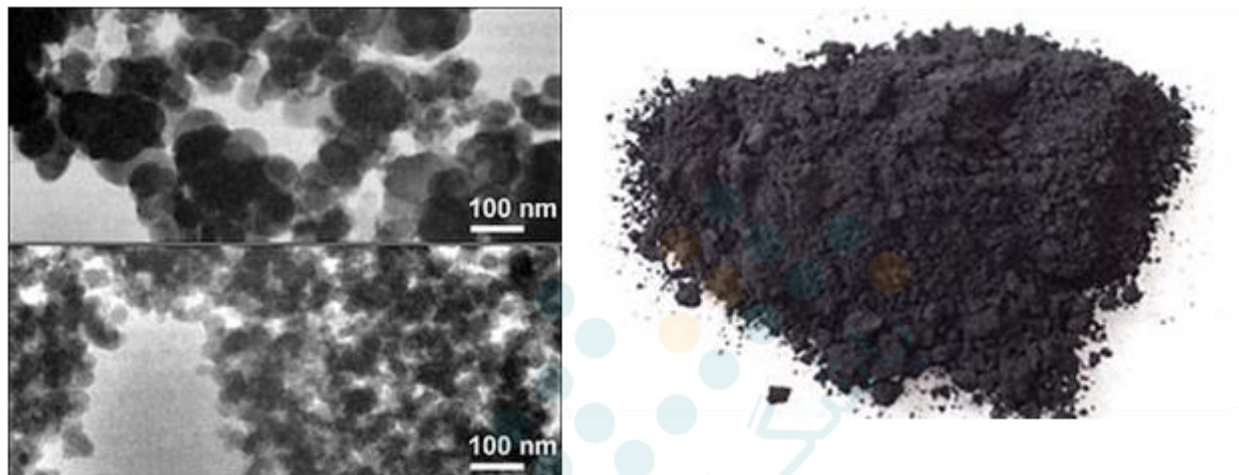
انواع مختلفی از کربن‌های سیاه صنعتی، با توجه به فرایند ساخت‌شان نامگذاری می‌شوند. به عنوان مثال کربن‌های سیاه حرارتی^۵ توسط تخریب حرارتی گاز طبیعی، Channel Blacks توسط احتراق جزئی گاز طبیعی و Acetylene Blacks توسط تخریب گرمازای اتیلن، به دست می‌آیند. انواع دیگر کربن سیاه با روش‌های ویژه‌ای شامل فرساب لیزر گرافیت، پیرولیز استیلن و اتیلن با لیزر CO₂ که توسط مقادیر جزئی Fe(CO)₅ کاتالیز می‌شود و روش آماده‌سازی حرارتی زغال به دست می‌آیند. با این روش‌های سنتز،

³ Carbon black

⁴ Filler

⁵ Thermal Black

انواع مختلفی از کربن با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف تولید می‌شوند [۱]. ساختار میکروبلوری چندین نوع از کربن‌های سیاه (در اندازه‌های ۱۰۰۰ Å و بالاتر) به فرم‌های محصول تازه سنتز شده و هم بعد از اعمال حرارت (بالاتر از ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد)، توسط تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) و پراکندگی رامان، اثبات شده است. مطالعات XRD بر روی کربن‌های سیاه نشان می‌دهد که کربن‌های سیاه سنتز شده، از لایه‌های شبه گرافیت تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن، موقعیت‌های نسبتاً یکسانی با آنچه در گرافیت مشاهده می‌شوند، دارند [۱].



شکل ۳- عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه

۲-۴- کربن‌های متخلخل^۶

کربن‌های متخلخل یک دسته از ساختارهای کربن‌ها هستند که تخلخل زیاد دارند. مساحت سطح آنها بالاست و دارای حفراتی با ابعاد نانومتری مشابه با ابعاد فولرن هستند [۱]. این دسته شامل کربن‌های فعال^۷، گرافیت ورقه شده^۸ و ایروژل‌های کربن^۹ می‌باشند. نانوحفرات ممکن است به شکل‌های قفسه‌ای یا تونلی باشند. در تهیه کربن متخلخل Isotropic Pitch و فنول به‌عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شوند. گرافیت ورقه شده فرم دیگری از کربن با مساحت سطح بالاست که با حرارت دادن ترکیب بین لایه‌ای (Intercalated Compound) تهیه می‌شود.

کربن ایروژل یک فرم نامنظم از کربن پیوند شده sp^2 با دانسیته بالکی پایین است و به‌وسیله فرآیند فوق‌سرمايش^{۱۰} تهیه می‌شود [۴،۵]. این مواد مثالی از مواد با چگالی کم و ساختار خوشه‌مانند هستند که از ذرات کربنی متصل شده به هم با قطر نزدیک به

^۶ Porous Carbons

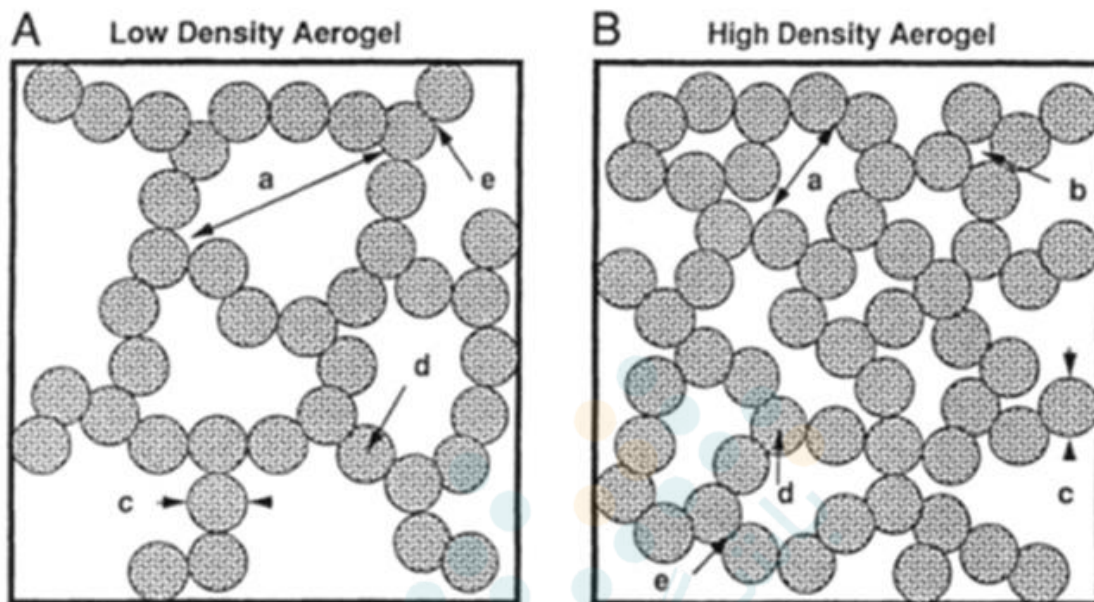
^۷ Activated Carbon

^۸ Exfoliated Graphite

^۹ Carbon Aerogels

^{۱۰} Supercooling

۱۲nm تشکیل شده‌اند. بین هر ذره یک نانوساختار مشابه کربن شیشه‌ای شامل یک شبکه از نوارهای گرافیتی با عرض ۲,۵ nm مشاهده می‌شود (شکل ۴). مساحت سطح این ساختار $800-600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است.



شکل ۴- شماتیک دیاگرام میکروساختار ایروجل کربن. هر دایره حاشور خورده نشان‌دهنده یک ذره کربن آمورف است. میکروساختار نشان داده شده برای فرم‌های (A) دانسیته کم (حدود ۰,۱ گرم بر سانتیمتر مکعب) و (B) زیاد ($0/6 \sim \text{g/cm}^3$) میکروساختار نشان می‌دهد و (a) حالت mesopores که در فاصله مابین زنجیره‌های ذرات وصل شده، پل زده‌اند، و (b) حالت micropores ساندویچ شده بین ذرات، (c) ذرات جدا (قطر حدود ۱۲ نانومتر) و (d) حالت micropores درون ذرات و (e) حالت micropores مابین ذرات همجوار [۲]

۲-۵- کربن فعال شده^{۱۱}

کربن فعال شده به صورت جامد آمورف دارای ساختاری با مساحت سطح داخلی بالا می‌باشد که می‌تواند مولکول‌های مختلف را از فاز مایع یا گاز جذب کند [۶]. این ترکیب از تعدادی مواد ناخالص شامل چوب، پوست نارگیل، و زغال سنگ تولید می‌شود. فرایندهای ویژه‌ای برای تهیه کربن‌های فعال به فرم‌های پودری، گرانول و کروی تاکنون گسترش یافته است.

¹¹ Activated carbon

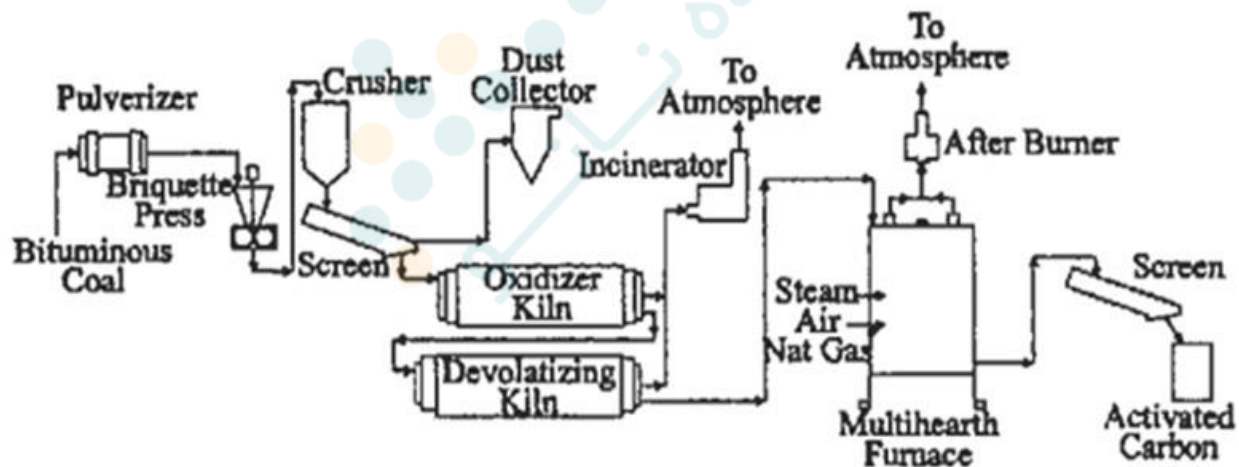
۲-۵-۱- روش‌های تهیه کربن فعال

تولید کربن فعال بر پایه ماده اولیه و کاربرد مد نظر، به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود: فعال‌سازی حرارتی و فعال‌سازی شیمیایی. به‌طور کلی، فعال‌سازی حرارتی شامل حرارت دادن و تبدیل کردن کربن به گاز در دماهای بالا می‌باشد، در حالی‌که فعال‌سازی شیمیایی به‌وسیله آب‌گیری شیمیایی از ماده خام اولیه در دماهای بسیار پایین‌تر صورت می‌گیرد.

۲-۵-۱-۱- فرایند فعال‌سازی حرارتی

فعال‌سازی حرارتی در دو مرحله صورت می‌گیرد: تخریب حرارتی یا زغالی کردن^{۱۲} پیش‌ماده و تبدیل به گاز کردن یا فعال‌سازی ماده زغالی شده. در مرحله زغالی شدن، هیدروژن و اکسیژن از پیش‌ماده خارج می‌شوند تا ساختار متخلخل اولیه کربنی تشکیل شود. در طول فعال‌سازی، برای افزایش حجم خلل و فرج و مساحت سطح ذره از طریق حذف محصولات فرار و تخلیه کربن^{۱۳}، اتمسفر اکسیدکننده‌ای مانند بخار آب استفاده می‌شود.

فعال‌سازی حرارتی اغلب در کوره‌هایی با دماهای بالا تر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. یک فرایند فعال‌سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده از زغال در شکل ۵ نشان داده شده است.



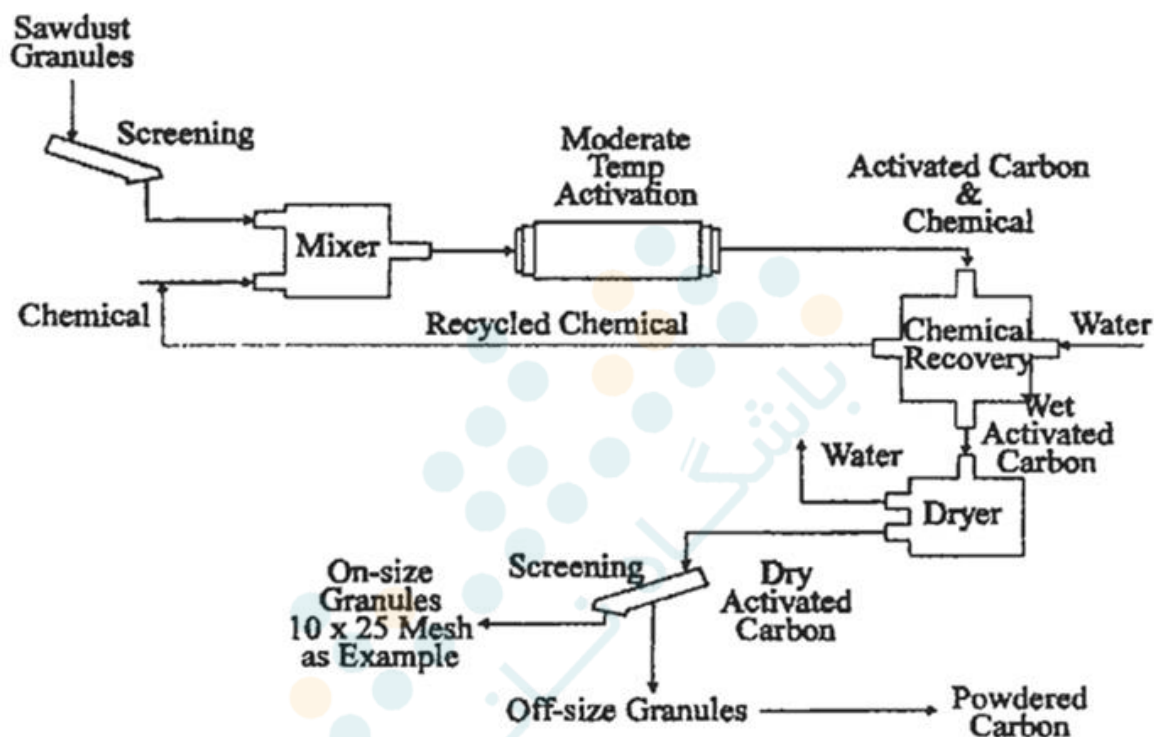
شکل ۵- فرایند فعال‌سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده

¹² carbonization

¹³ Carbon burn-off

۲-۵-۱-۲- فرایند فعال‌سازی شیمیایی

در فرایند فعال‌سازی شیمیایی، ابتدا پیش‌ماده با یک عامل فعال شیمیایی که اغلب فسفریک اسید است، آماده‌سازی می‌شود و سپس تا دمای ۴۵۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود. سپس زغال حاصل با آب شسته می‌شود تا اسید از کربن خارج شود و خشک می‌شود. شکل ۶ نمودار شماتیک فرایند فعال‌سازی شیمیایی چوب را نشان می‌دهد.



شکل ۶- فرایند فعال‌سازی شیمیایی برای تولید کربن فعال شده

۲-۶-۲- کربن مایع^{۱۴}

کربن مایع به فاز مایع از کربن اشاره دارد که نتیجه ذوب کربن خالص در فاز جامد (گرافیت، الماس، ...) است [۱]. کربن مایع در فشار اتمسفر تنها در دماهای بسیار بالا پایدار است (نقطه ذوب گرافیت ۴۴۵۰ درجه کلوین). از آنجا که کربن دارای بالاترین نقطه ذوب نسبت به هر جامد فلزی دیگری است، برای جلوگیری از آلوده شدن مذاب، جنس بوته استفاده شده برای تهیه کربن مذاب نیز باید از کربن باشد. کربن مایع به‌طور آزمایشگاهی با روش ذوب گرافیت توسط لیزر تهیه شده است. نکته جالب این است که با وجود تفاوت دماهای ذوب الماس و گرافیت، اعتقاد بر این است که کربن مایع یکسانی از این دو ماده تولید می‌شود.

¹⁴ Liquid carbon

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
2. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
3. 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).
4. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Renschler, C. L., Pouch, J. J., Cox, D. M. (eds.), Novel Forms of Carbon, vol.270, pp.3-14. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1992).
5. Fung, A.W.P., Wang, Z. H., Lu, K., Dresselhaus, M. S., Pekala, R. W. Journal of Material Research, Vol.8, pp.1875-1885, (1993).
6. Burchell, T. D., Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier Science (1999).