

گرافن؛ پایه ساختارهای مهم کربنی ۱

نویسندگان: مریم توحیدی، فرزانه آقاخانی مهبیاری، محسن سروری

مقالات سایت آموزش نانو <http://edu.nano.ir/paper/224>

۱- مقدمه:

گرافن ورقه‌ای دو بعدی (۲-D) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است. اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می‌باشد. این خانواده شامل فولرن به‌عنوان نانوماده‌ی صفر بعدی (۰-D)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده‌ی یک بعدی (۱-D) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (۳-D) می‌باشد. اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه گرافیت و یک پسوند (ان) که به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای^۱ اشاره دارد ایجاد شد. غیر از گرافن تک‌لایه و دولایه، لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه^۲ و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم^۳ و یا نانو بلورهای نازک گرافیتی، می‌نامند. در این مقاله به طور مختصر به توصیف گرافن و تاریخچه کشف گرافن می‌پردازیم.

۲- معرفی گرافن

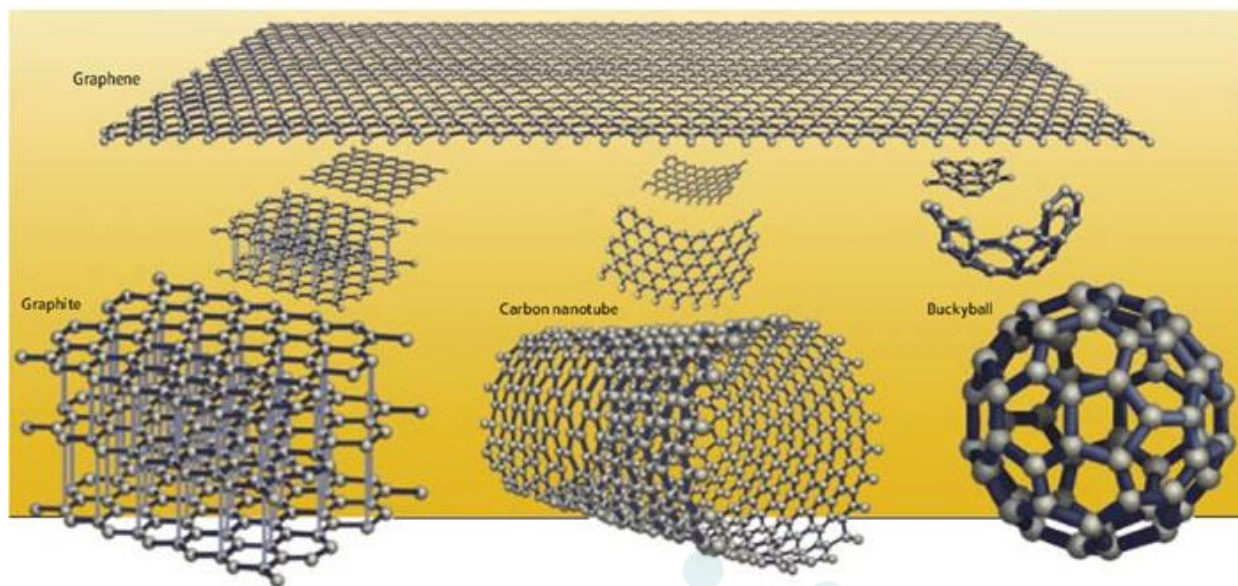
گرافن ورقه‌ای دو بعدی (۲-D) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند [۳-۶]. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می‌باشد، که شامل فولرن به‌عنوان نانوماده‌ی صفر بعدی (۰-D)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده‌ی یک بعدی (۱-D) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (۳-D) می‌باشد (شکل ۱) [۶ و ۷].

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 ۳). 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 منتظم را در حالت ایده‌آل ایجاد می‌کنند (شکل ۳). طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود 0.142 نانومتر است [۸ و ۹].

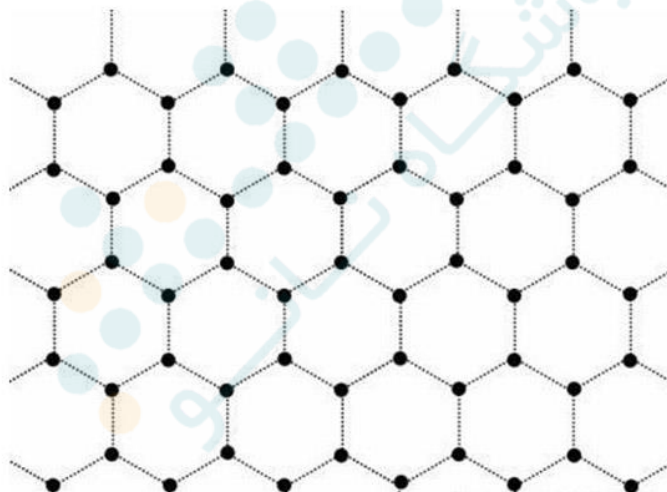
¹ Polycyclic

² Few Layer Graphene

³ Thick Graphene



شکل ۲- فرم‌های مختلف کربن گرافیتی [۱۰].



شکل ۳- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده‌اند [۱].

گرافن تک‌لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای $0,335$ نانومتر می‌باشد (شکل ۲). اگر تک‌لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فولرن شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد (شکل ۳) [۹].

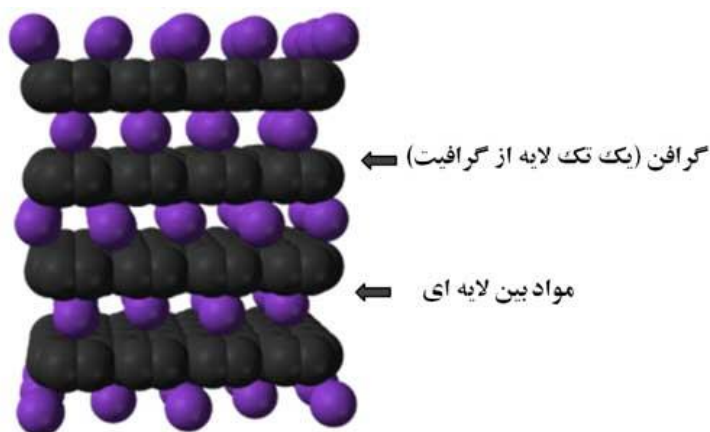
در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است. بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد و انتظار می‌رود که نانولوله‌های کربنی نیز استحکام زیادی داشته باشند. گرافیت نیز که یک ماده کربنی پر مصرف و شناخته شده است، از روی هم قرار گرفتن لایه‌های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم، گرافیت بسیار نرم است. آنچه لایه‌های گرافن را روی یکدیگر نگه می‌دارد، پیوندهای واندروالس بین آن‌هاست. این پیوند بسیار ضعیف است. بنابراین لایه‌های گرافن به راحتی می‌توانند روی هم بلغزند و به همین دلیل گرافیت (نوک مداد سیاه) نرم است [۱].

لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم و یا نانو بلور-های نازک گرافیتی می‌نامند [۱۱ و ۱۲].

۳- تاریخچه‌ی کشف گرافن

اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه‌ی گرافیت و یک پسوند (ان) که به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای اشاره دارد ایجاد شد. این نام برای توصیف یک تک لایه از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴) [۱۳ و ۱۴].

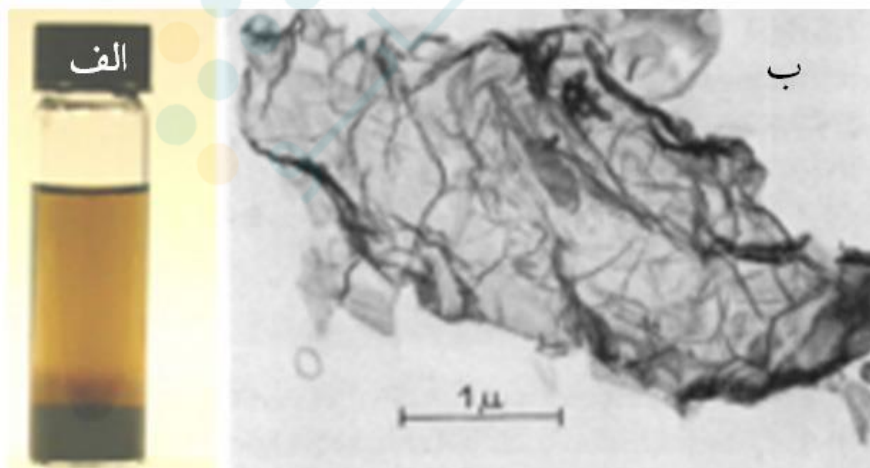
هر چند که این مفهوم به طور تئوری نخستین بار در سال ۱۹۴۷ توسط فیلیپ والاس به عنوان یک نقطه شروع برای درک خواص الکترونیکی گرافیت سه بعدی مطرح شد [۱۵، ۴]. پس از آن زمان تلاش‌های زیادی برای ساخت آن صورت گرفت اما قضیه‌ای به نام قضیه‌ی مرمین-واگنر در مکانیک آماری و نظریه‌ی میدان‌های کوانتومی (بر اساس علم فیزیک) وجود داشت که ساخت یک ماده‌ی دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار و صرفاً یک ماده نظری می‌دانست [۹ و ۴].



شکل ۴- ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت (graphite intercalation compounds) و [۱۶]

همین مسئله باعث شد با وجود اینکه این ماده توسط افرادی ساخته شده بود در طی سال‌ها همچنان ناشناخته باقی بماند و تا سال ۲۰۰۴ هیچگونه توجهی به بررسی خصوصیات گرافن نشود.

در طی سال‌ها تک لایه‌هایی از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت با میکروسکوپ الکترونی عبوری دیده شدند [۹]. ساختارهایی که در واقع اکسید گرافن (ورقه‌ی از گرافن که با گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسید پوشیده شده است) یا اکسید گرافن کاهش یافته^۴ بودند که با میکروسکوپ الکترونی عبوری (اکسید گرافن توسط روئس و ووگت، ۱۹۴۸ و اکسید گرافن کاهش یافته توسط بوئم و هوفمن، ۱۹۶۲) دیده شدند. ساخت گرافن اکسید به سال ۱۸۵۹ برمی‌گردد. با قراردادن گرافیت در اسیدهای قوی، ماده‌ای بدست آمد که در آن زمان کربونیک اسید نام گرفت [۱۷]. برودی تصور می‌کرد که فرم جدیدی از کربن با وزن مولکولی ۳۳ به نام گرافون کشف کرده است. ولی در واقع بعدها مشخص شد که او یک سو سپانسیون از بلورهای کوچک گرافن اکسید ساخته است (شکل ۵ الف) [۱۷]. در سال ۱۹۴۸، روئس و ووگت میکروسکوپ الکترونی عبوری را به کار بردند و بعد از خشک کردن یک قطره از سو سپانسیون گرافن اکسید بر روی گرید TEM، تکه‌هایی با ضخامت کمتر از چند نانومتر مشاهده کردند [۱۸]. در سال ۱۹۶۲ بوئم و هوفمن جستجوی زیادی برای پیدا کردن نازکترین قطعه از گرافن اکسید کاهش یافته انجام دادند و تعدادی تک لایه پیدا کردند (شکل ۵ ب) [۱۹]. ولی این مشاهدات تا سال‌های ۲۰۰۹ الی ۲۰۱۰ توجه زیادی به خود معطوف نکرد [۲۰]. در واقع بوئم و هوفمن در تشخیص سال ۱۹۶۲ به کانتراست نسبی TEM استناد کرده بودند که روشی است که پایه‌ی تحقیقات دقیق امروز نمی‌باشد) زیرا کانتراست به شدت به شرایط Focusing وابسته می‌باشد. (با این وجود، امروزه کار بوئم و هوفمن (۱۹۶۲) به‌عنوان اولین مشاهده‌ی ورقه‌های گرافن با میکروسکوپ الکترونی عبوری در نظر گرفته می‌شود.

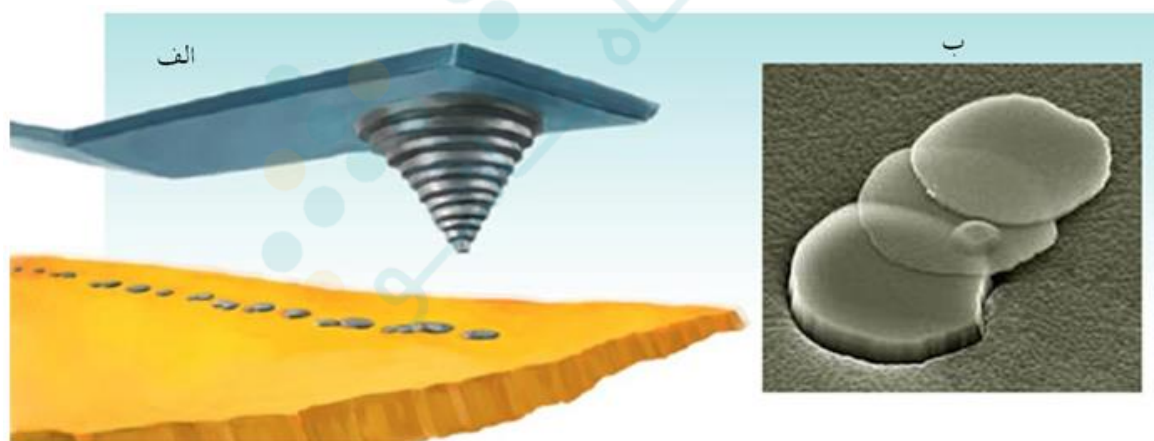


شکل ۵- الف) سو سپانسیون ساخته شده به وسیله‌ی برودی و ب) تصویر از تکه‌ی خیلی نازکی از گرافیت اکسید کاهش یافته در سال ۱۹۶۲ [۲۰].

⁴ Reduced Graphene Oxide

با شروع دهه‌ی ۱۹۷۰، گرافن تک‌لایه برای اولین بار بر روی سطح مواد دیگر با استفاده از روش رشد همبافته^۵ تولید شد [۲۱]. این گرافن ایجاد شده شامل یک شبکه شش ضلعی از اتم‌های کربن پیوند شده با هیبرید Sp^2 با ضخامت یک اتم بود. فیلم رشد یافته معمولاً با استفاده از روش‌های علمی سطح، تجزیه و تحلیل می‌شد که در واقع در ناحیه‌ی بزرگی متوسط‌گیری می‌شد و هیچگونه بحثی در مورد کیفیت و پیوستگی این لایه‌ها نمی‌شد. با این حال، در بعضی موارد انتقال بار قابل توجه از بستر به گرافن رشد یافته و در برخی موارد، هیبریداسیون بین اوربیتال d از اتم بستر و اوربیتال π از گرافن اتفاق می‌افتاد. این به طور قابل توجهی منجر به تغییر ساختار الکترونیکی گرافن رشد یافته می‌شد [۲۱].

همچنین با شروع سال ۱۹۹۰ تلاش‌های بسیاری برای ایجاد فیلم‌های بسیار نازک از گرافیت با خراش دادن و یا مالش گرافیت در برابر یک سطح دیگر (ورقه شدن میکرومکانیکی) انجام شد [۲۲]. اما در طول این سال‌ها (تا سال ۲۰۰۴) هیچ ماده‌ی کربنی نازک تر از ۵۰ تا ۱۰۰ لایه تولید نشد [۸]. در سال ۲۰۰۰، کیم و همکارانش روش ورقه شدن میکرومکانیکی را تا حدی اصلاح کردند و یک مداد^۶ با تکنولوژی بالا ایجاد کردند. آنها یک میکروکریستال از گرافیت را به بازوی تیرک یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) متصل کردند و نوک این میکروکریستال را در طول یک ویفر سیلیکون (شبهه به نوشتن با یک مداد) خراش دادند. با این روش ماده‌ای به ضخامت چند ده لایه‌ی اتمی بدست آمد و مواد بدست آمده در واقع گرافیت نازک بود، نه گرافن (شکل ۶). به این ترتیب کسی واقعا انتظار نداشت که چنین ماده‌ای (گرافن) در طبیعت وجود داشته باشد [۸].



شکل ۶- الف) نانومداد (Nanopencil) ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از گرافن ضخیم [۸]

این فرض بدبینانه تا سال ۲۰۰۴ باقی ماند. در سال ۲۰۰۴، یک گروه از فیزیکدانان از دانشگاه منچستر بریتانیا به رهبری آندره گایم و کنستانتین نووسلف تغییری در مورد فرضیه‌ی بی‌ثباتی گرافن ایجاد کردند و نشان دادند که قضیه‌ی مرمین-واگنر نمی‌تواند کاملاً درست باشد. آنها یک روش متفاوت و در نگاه اول ساده لوحانه برای بدست آوردن گرافن ارائه دادند که منجر به تحولی عظیم

⁵ Epitaxial Growth

⁶ Nanopencil

در این رشته شدند [۲۳،۸]. آنها با استفاده از چسب نواری یک تک ورقه‌ی گرافن (یک مونو لایه از اتم‌های کربن) را از گرافیت با روش ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی^۷ جدا کردند و سپس آن را به یک ویفر سیلیکون که با ورقه‌ی نازکی از SiO₂ پوشیده شده بود منتقل کردند که می‌تواند به این شکل در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۷). جایزه‌ی نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت ماده‌ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت [۹].



شکل ۷- الف) یک کلوخه از گرافیت، ب) چسب و ج) یک ترانزیستور گرافن [۹].

کشف گرافن به سیل عظیمی از تحقیقاتی بین‌المللی منجر شده است. با این حال، مانند دیگر فرم‌های دیگر تازه کشف شده از کربن، مانند فولرن‌ها و نانولوله‌های کربنی، در دسترس بودن مواد و فرآیندپذیری، عوامل محدود کننده سرعت در مراحل ارزیابی کاربرد گرافن می‌باشد [۲۳،۲۴]. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می‌باشد [۲۴]. با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده‌ی نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به روش‌های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است که در مقاله بعد به طور مختصر به این موارد پرداخته می‌شود.

منابع و مراجع

1. <http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/197>.
2. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", Nature, Vol.458, pp.872-876 (2009).
3. Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", Science, Vol.324, pp.1530-1534 (2009).

⁷ Scotch® tape technique

4. Katsnelson, M., "Graphene: Carbon in Two Dimensions", *Materialstoday*, Vol.10, pp.20–27 (2007).
5. Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene, the New Nanocarbon", *Journal of Material Chemistry*, Vol.19, pp.2457–2469 (2009).
6. Geim, a K., Novoselov, K. S., "The Rise of Graphene", *Nature Materials*, Vol.6, pp.183–191 (2007).
7. Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical Sensing and Biosensing", *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, Vol.29, pp.954–965 (2010).
8. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
9. 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).
10. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", *Scientific American*, pp. pp.90–97 (2008).
11. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol.35, pp.52–71 (2010).
12. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene", *Nature*, Vol.438, pp.197–200 (2005).
13. Boehm, H. P., Setton, R., Stumpp, E., "Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds II", *Carbon*, Vol.24, pp.241–245 (1986).
14. Mouras, S., Hamwi, A., Djurado, D., Cousseins, J. C., "Synthesis of First Stage Graphite Intercalation Compounds with Fluorides", *Revue de Chimie Minerale*, Vol.24, pp.572–582 (1987).
15. Chandler, D., "A New Approach to Water Desalination", *MIT Tech Talk*, Vol.53, pp.1–4 (2009).
16. Wikipedia®, Graphite Intercalation Compound http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_intercalation_compound
17. Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol.149, pp.249–259 (1859).
18. Ruess, G. Vogt, F., "Höchstlamellarer Kohlenstoff aus. Graphitoxhydroxyd", *Monatshefte für Chemie*, Vol.78, pp.222–242 (1948).
19. Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., Hofmann, U., "Das Adsorptionsverhalten Sehr Dünner Kohlenstoff-Folien", *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.316, pp.119–127 (1962).
20. Geim, A. K., "Graphene prehistory", *Physica Scripta*, T, Vol.146, 014003 (4pp) (2012).
21. Oshima, C., Nagashima, A., "Ultra-Thin Epitaxial Films of Graphite and Hexagonal Boron Nitride on Solid Surfaces", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.9, pp.1–20 (1997).
22. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", *Physical Review B*, Vol.42, pp.2842–2851 (1990).
23. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol.306, pp.666–669 (2004).
24. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Society Review*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).