نانومواد کربنی

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 هریک 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 به‌دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است..

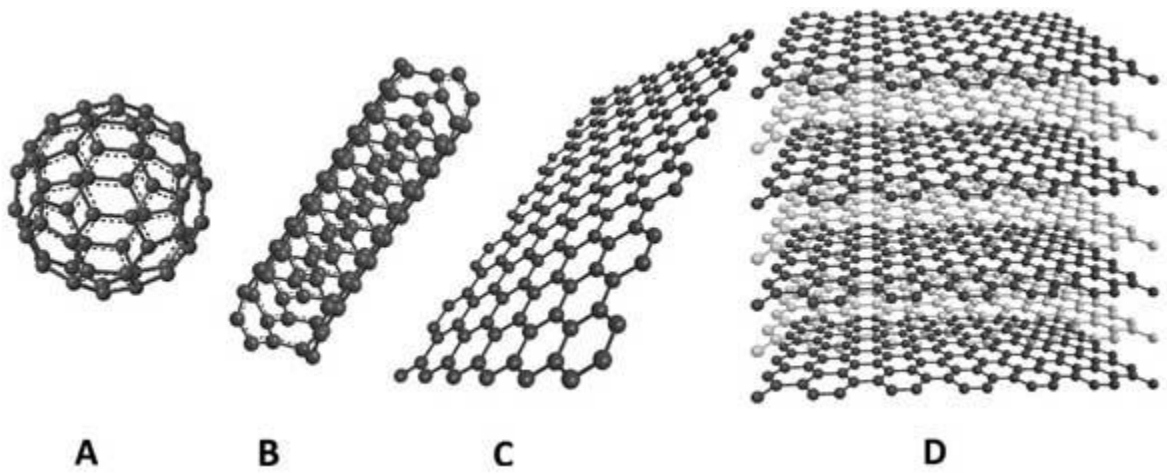
کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد. ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن‌های بی‌شکل (آمورف)، فولرن[1]، نانوالیاف کربنی (CNFs)[2]، نانولوله‌های کربنی[3](CNTs) و گرافن[4] از این دسته‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی است. فولرن به‌عنوان یک نانوماده صفر بعدی(D-0) ، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک بعدی (D-1) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (D-3) در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۱)[۱و۲]. در زیر خصوصیات و شاخصه فرم‌های مختلف کربن آورده شده است.

۱-۲-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 [۲]. 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. به‌دلیل 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.

---

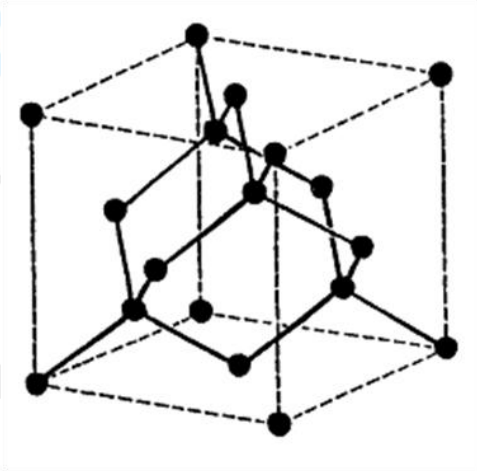
[1] Fullerene
[2] Carbon Nanofibers
[3] Carbon Nanotubes
[4] Graphene



شکل (۱) انواع فرم‌های کربنی، (Aفولرن، (Bنانولوله‌های کربنی، (Cگرافن و (D گرافیت.

۲-۲- الماس[۵]

بلور الماس مکعبی است و اتم‌های کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با پیوندهای هیبریدی sp^3 مرتب شده‌اند (شکل ۲) [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 به‌عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به‌عنوان 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 (۲) ساختار الماس ایده‌آل [۳]

[۵] Diamond

۳-۲- کربن آمورف[6]

کربن آمورف اشاره به شبکه بسیار نامنظم اتم‌های کربن دارد که به‌طور قابل توجهی دارای پیوندهای sp^2 و ۱۰٪ پیوندهای sp^3 هستند. تقریباً هیچ پیوند sp در این ساختار وجود ندارد [۵] 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 [۵]. دو پارامتر پیوند کربنی (نسبت پیوندهای sp^2/sp^3) و میزان هیدروژن، برای شناسایی نظم‌ها در محدوده کوچک که ممکن است در مقیاس Å ۱۰ وجود داشته باشد، پارامترهای بسیار مهمی هستند [۵].

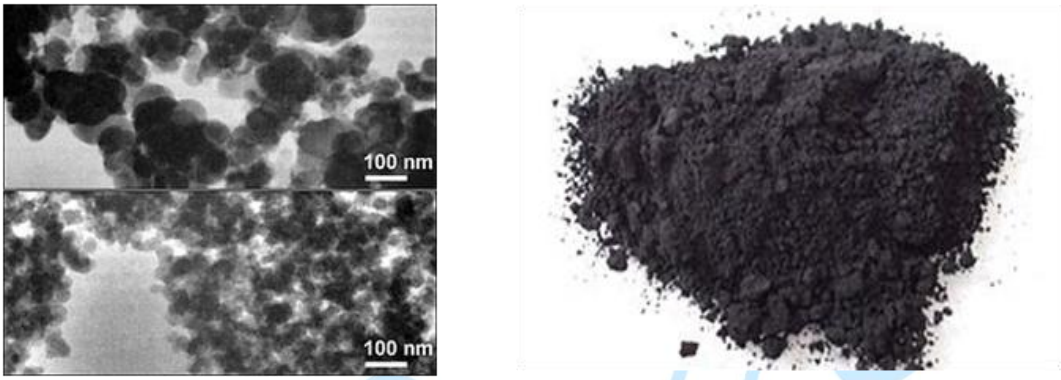
۴-۲-کربن سیاه[7]

کربن سیاه شکل آمورف کربن است که به‌صورت تجاری از تجزیه حرارتی یا اکسایشی هیدروکربن‌ها حاصل می‌شود. از کربن سیاه در صنعت به‌عنوان ماده پرکننده[8] برای اصلاح خصوصیات الکتریکی و نوری موادی که در آن‌ها پراکنده شده‌اند (ماده زمینه)، به‌طور وسیعی استفاده می‌شود (شکل ۳) [۶] در شکل (۳) عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه نشان داده شده است.

انواع مختلفی از کربن‌های سیاه صنعتی، با توجه به فرایند ساخت‌شان نامگذاری می‌شوند. به‌عنوان مثال کربن‌های سیاه حرارتی[9]توسط تخریب حرارتی گاز طبیعی، Channel Blacksتوسط احتراق جزئی گاز طبیعی و Acetylene Blacksتوسط تخریب گرمازای اتیلن، به‌دست می‌آیند. انواع دیگر کربن سیاه با روش‌های ویژه‌ای شامل فرساب لیزر گرافیت، پیرولیز استیلن و اتیلن با لیزر CO_2 که توسط مقادیر جزئی $Fe(CO)_5$ کاتالیز می‌شود و روش آماده‌سازی حرارتی زغال به‌دست می‌آیند. با این روش‌های سنتز، انواع مختلفی از کربن با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف تولید می‌شوند [۵]. ساختار میکروبلوری چندین نوع از کربن‌های سیاه (در اندازه‌های Å ۱۰۰۰ 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 [۵].

---

[6] Amorphous Carbon
[7] Carbon black
[8] Filler
[9] Thermal Black



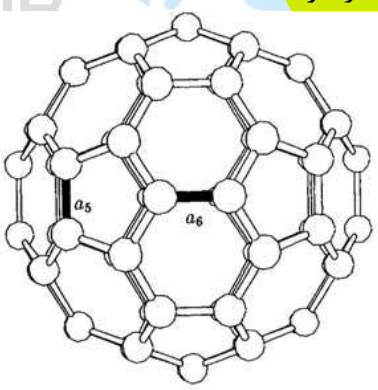
شکل (۳) عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه

۵-۲-کربن فعال شده[۱۰]

کربن فعال شده به‌صورت جامد آمورف دارای ساختاری با مساحت سطح داخلی بالا می‌باشد که می‌تواند مولکول‌های مختلف را از فاز مایع یا گاز جذب کند [۷]. 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.

۶-۲- فولرن

یک فرم مرموز از کربن که به‌عنوان باکی بال[۱] یا فولرن شناخته شده، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است [۸]. 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 ۴). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی C_{60} و تنوعات این ساختار (مثل نانولوله‌ها) گردید [۹]. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول‌های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند. مولکول C_{60} دارای قطری در حدود ۰/۷ نانومتر و مولکول C70 قطری نزدیک به ۰/۸ نانومتر دارد.



شکل (۴) قرارگیری باندهای یگانه (a_5) و دوگانه (a_6) را مولکول C_{60} نشان می‌دهد [۲].

---

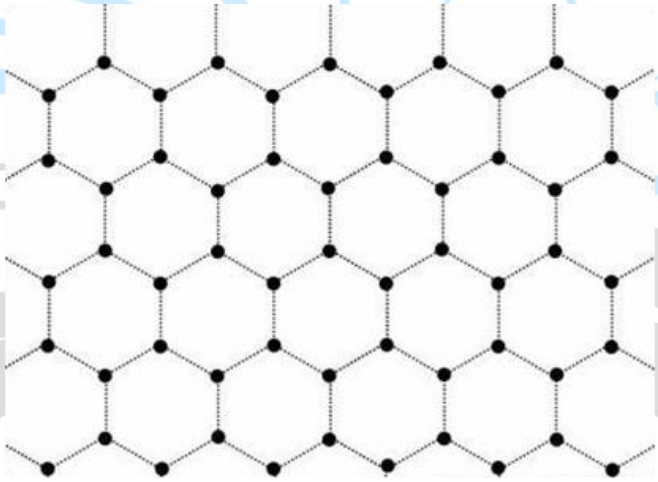
[۱] Activated carbon [۱۰]

[۱] Bucky Ball [۱۱]

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 C_{60} و C_{70} تولید می‌شوند و امروزه این مولکول‌ها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند و به‌طور تجاری در دسترس هستند [۴].

۷-۲- گرافن

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند [۱۱و۱۲]. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است 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 ۵). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با ۱۲۰° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منظم را ایجاد می‌کنند (شکل ۵). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج‌ضلعی‌ها و هفت‌ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن ـ کربن در گرافن در حدود ۰,۱۴۲ نانومتر است [۱۴]. 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 ۰,۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به‌صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد [۱۲].



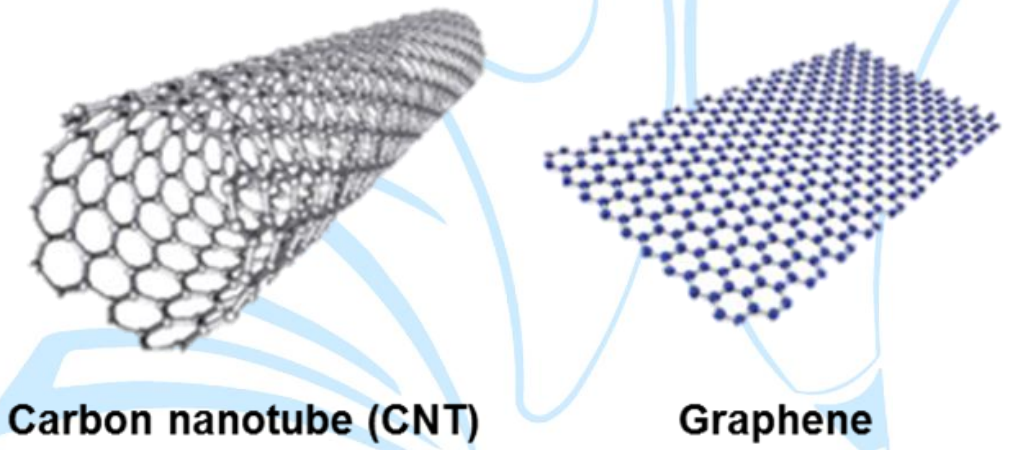
شکل (۵) ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه‌چین نمایش داده شده‌اند [۱].

به دلیل اهمیت و کاربردهای گرافن در بخش های بعد، بطور مفصل تر در مورد خواص، کاربردها و روشهای سنتز گرافن صحبت خواهیم نمود.

۸-۲- نانولوله‌های کربنی

نانولوله کربنی تک دیواره از یک ورقه گرافیتی تک که به‌طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۲-۱ نانومتر را ایجاد کرده است، در شکل (۶) گرافن و نانولوله کربنی نمایش داده شده است.

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به‌دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه‌های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳]. 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: نانولوله های کربنی چند دیواره[۱] و نانولوله های کربنی تک دیواره[۲] [۱۴]. نانولوله های کربنی چند دیواره را می‌توان به‌صورت لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورقه‌های گرافنی تعریف کرد که با حفره‌ای با قطر به‌طور معمول ۲ تا ۲۵ نانومتر به‌صورت متحدالمرکز با فاصله ۰,۳۴ نانومتر از هم جدا شده‌اند [۱۵].



شکل (۶) نانولوله کربنی و گرافن

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 [۱۶]. ساختار نانولوله‌های کربنی سراسر از کربن‌های هیبرید شده sp^2 تشکیل شده است که به‌طور 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 یانگ بالا (۷ برابر استیل) می‌باشند [۱۷]. علاوه‌بر این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح تا m^2g^{-1} ۱۵۰۰ از آلومینوم سبک‌تر است و تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد

---

[1] Multi-Walled Carbon Nanotubes

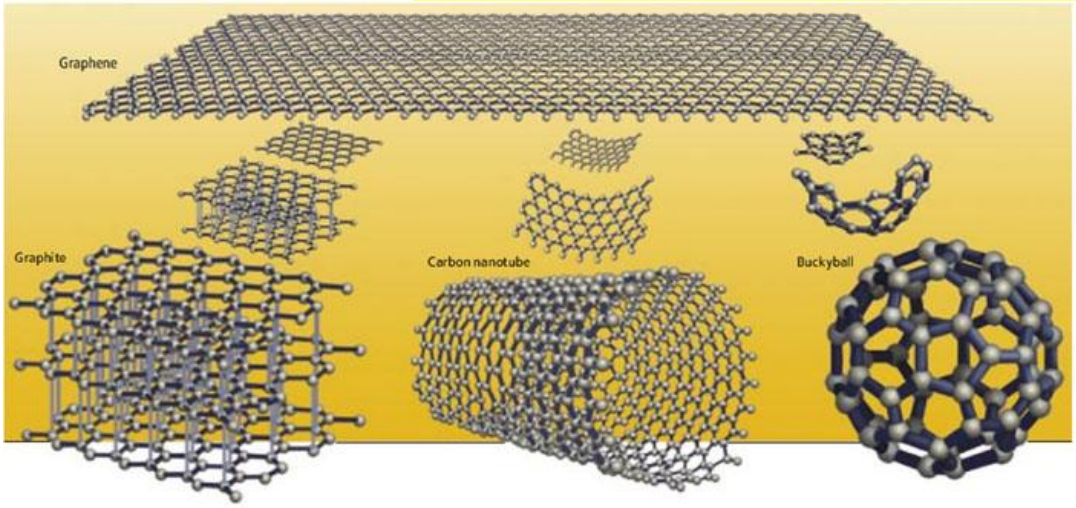
[2] Single-Walled Carbon Nanotubes

و هدایت حرارتی آن $W\ mK^{-1}$ ۶۰۰۰ 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 [۱۴].

۳- گرافن؛ پایه ساختارهای مهم کربنی

همانطور که پیش از این بیان شد، گرافن ورقه‌ای دو بعدی (D-۲) 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 خانواده‌ی مواد کربنی گرافیتی چند بعدی 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[۱۴] اشاره دارد ایجاد شد. غیر از گرافن تک‌لایه و دولایه، لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه[۱۵] و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم[۱۶] و یا نانو بلورهای نازک گرافیتی، می‌نامند.

صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با ۱۲۰° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را در حالت ایده‌آل ایجاد می‌کنند. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود ۱۴۲.۰ نانومتر است [۹و۸].



شکل (۷) گرافن بعنوان پایه ساختارهای کربنی

---

[1] Polycyclic
[4]
[1] Few Layer Graphene
[5]
[1] Thick Graphene
[6]

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 واندروال سی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای ۰,۳۳۵ نانومتر می‌باشد اگر تک لایه 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 ۷) [۱۸]

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.

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 بلورهای نازک گرافیتی می‌نامند [۱۹و۲۰]

۱-۳- روش‌های ساخت انواع مختلف گرافن

روش‌های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که هر کدام معایب و مزایای خود را دارد. روش‌های سنتز گرافن کلاً به چهار روش کلی تقسیم شده است: ۱) رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشدهای همبافته[۱۷]

۲) لایه‌برداری میکرومکانیکی از گرافیت،

۳) رشد همبافته در سطوح الکتریکی عایق مانند SiC

۴) ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافن ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند اکسید گرافیت) و ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت. انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. در ادامه به طور مختصر به ذکر روش‌های سنتز، خصوصیات، روش‌های تعیین خصوصیات و کاربردهای گرافن می‌پردازیم.

تاکنون روش‌های متعدد شیمیایی و فیزیکی برای تولید انواع مختلف گرافن (از تک لایه تا چند لایه) مطرح شده است که برخی از آنها جزو روش های بالا به پایین و برخی پایین به بالا محسوب می شوند. برخی از این روش‌ها در ذیل آورده شده است:

---

[1] Epitaxial Growth

روش‌های پایین به بالا

رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشد همبافته [۲۱]

رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده [۲۱]

در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس) [۲۲]

در عدم حضور بستر [۲۳]

رشد همبافته بر روی بستر SiC عایق [۲۴]

روش‌های بالا به پایین

لایه‌برداری مکانیکی [۲۵]

چسب نواری [۲۶]

سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی [۲۷]

سنتز شیمیایی [۲۸]

با امواج فرا صوتی [۲۹]

کاهش [۳۰]

روش الکتروشیمیایی [۳۱]

باز کردن نانولوله‌های کربنی [۳۲]

تبدیل نانوالماس [۳۳]

تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He گازی [۲۱]

هریک از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند، که در ادامه بطور مختصر به برخی از آنها اشاره خواهیم کرد. روش لایه‌برداری مکانیکی با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن تک‌لایه و کم لایه مناسب است اما راندمان تولید پائین است. روش CVD با وجود این‌که پتانسیل زیادی برای تولید گرافن با سطح بزرگ از خود نشان می‌دهد، اما نیاز به انتقال نمونه به بسترهای دیگر از طریق انتقال مکانیکی یا از طریق فرآوری محلول به منظور ایجاد وسایل سودمند را دارد. این روش پتانسیل زیادی برای تولید مقدار زیادی از گرافن با هدف استفاده برای کاربردهای الکترونیکی را داراست [۳۴].

تجزیه حرارتی ویفر SiC تحت خلأ بالا روش دیگری برای تهیه گرافن است. این روش نیاز به درجه حرارت بالا بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای تصعید سیلیکون دارد و کربن‌های باقی‌مانده به شکل گرافن مرتب می‌شوند. این روش می‌تواند برای الگودهی گرافن[8] مورد استفاده قرار گیرد که برای کاربردهای الکترونیکی مناسب است. نقطه ضعف این

[1] Patterned Graphene

روش بسیاری نقص ساختاری در لایه‌هاست. علاوه بر آن انتقال به بسترهای دیگر دشوار است. همچنین، نیاز به شرایط خلأ بالا دارد و در نتیجه گران است [۳۵].

تبدیل نانوالماس، تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده با میکروویو نیز برای تولید گرافن استفاده شده است. این روش باعث تولید مقادیری از سایر مواد ناخواسته کربنی می‌شود [۳۵].

ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافیت و مشتقات گرافیت مانند اکسیدهای گرافیت، ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت[۱۹] و گرافیت بسط‌پذیر[۲۰] روش دیگری برای سنتز گرافن است.

اگر ماده شروع‌کننده گرافیت باشد، تعلیق کلوئیدی از گرافن می‌تواند در حلال‌های مختلف به دست آید اما گرافن به دست آمده با غلظت کم در اندازه کوچک است. همچنین باقی‌مانده حلال‌ها ممکن است بر روی سطح گرافن باقی بماند و کاربردهای آن را محدود کند [۳۵].

در مورد اکسید گرافیت، روش شامل اکسیداسیون اولیه گرافیت به اکسید گرافیت است. پس از آن اکسید گرافیت به صورت مکانوشیمیایی یا حرارتی به اکسید گرافن (GO_x) تبدیل می شود و به دنبال آن با کاهش اکسید گرافن، گرافن ایجاد می‌شود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و راندمان بالا مناسب است، اما با این وجود روشی وقت‌گیر است و از واکنشگرهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده خطرناک و سمی استفاده می شود. در واقع، اکسید گرافن عایق است و از لحاظ هدایت، تفاوت زیادی با گرافن دارد. با وجودی که این گروه‌های عاملی اکسیدی را می‌توان با کاهش دادن[۲۱] تا حدی از بین برد، اما مقدار قابل توجهی نقص ساختاری ایجاد می‌شود که خواص الکترونیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۵].

برای تهیه گرافن همچنین می‌توان از روش‌های ورقه ورقه شدن گرافیت توسط واکنش‌های شامل مواد بین لایه‌ای[۲۲] یا از طریق شوک حرارتی بعد از در معرض قرار دادن گرافیت طبیعی یا بسط‌پذیر با اسید نیز استفاده کرد. با این حال، این روش‌ها وقت‌گیر هستند [۳۵]. لایه‌برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، روش دیگری برای تولید گرافن است. اما این روش‌ها نیز نیاز به ولتاژ بالا دارد و معمولاً چند مرحله‌ای و زمان‌گیر هستند [۳۵]. بنابراین، ارائه یک روش آسان، ساده و مستقیم برای تولید گرافن در مقیاس بالا و بدون نقص با مساحت بزرگ یک چالش بزرگ است.

۲-۳-۴- خصوصیات گرافن

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می‌رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل

---

[1] Graphite Intercalation Compounds [19]
[2] Expandable Graphite [20]
[2] Reduction [21]
[2] Intercalant [22]

شـده باشـد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. گرافن‌های دو لایه و کم لایه به ترتیب شـامل ۲ و ۳ تا ۱۰ لایه از این ورقه‌های دو بعدی هسـتند. سـاختار گرافن شـامل بیش از ۱۰ عدد از این ورقه‌های دوبعدی به عنوان گرافن ضـخیم در نظر گرفته شـده و کمتر مورد علاقه دانشـمندان اسـت [۳۵]. گرافن وضـعیت خود را از یک ماده ناشناخته به یک ستاره پرفروغ در زمینه‌های مختلف علم و فناوری تغییر داده است [۳۶]. این به دلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانومتر است [۳۶].

همان‌طور که قبلاً گفته شـد گرافن تک لایه به عنوان یک ورقه دو بعدی از اتم‌های کربن که به صـورت شـبکه‌ای شـش ضلعی کنار هم قرار گرفته‌اند، تعریف شده است [۳۶]. گرافن دارای هیبرید sp^2 است و اتم‌های کربن سه پیوند قوی کووالانسی (σ) در صفحه تشکیل می‌دهند که ساختار شش ضلعی را تشکیل می‌دهند و همچنین دارای یک اوربیتال عمود بر صفحه هستند که تشکیل پیوندهای π خارج از صفحه را می‌دهند. این پیوندها می‌توانند برهم‌کنش بین لایه‌های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند [۳۶].

گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه‌رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک‌پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق اسـت. خواص نوری منحصـر به فرد گرافن، موجب بروز یک شـفافیت بالای غیرمنتظره برای یک تک لایه اتمی شـده اسـت. یک تک لایه گرافن $\pi\alpha \approx ٪۲,۳$ از نور سـفید فرودی بر روی خود را جذب می‌کند که در آن α ثابت سـاختار ریز شـبکه اسـت [۳۷]. گرافن تک لایه همچنین به عنوان یکی از قوی‌ترین مواد در نظر گرفته می‌شـود. با در نظر گرفتن این خواص جالب جدید گرافن انتظار می‌رود که مرزهای جدیدی در زمینه کاربردهای گرافن باز شود [۳۶].

گرافن دو لایه به عنوان نیمه‌رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده ماوراء بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند در ساخت الکترودهای شفاف در سلول‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۳۸].

تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم لایه، گافی را نشان نمی‌دهد. این ساختار به طور فزاینده‌ای با افزایش تعداد لایه‌ها فلزی می شود. چند لایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریباً قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می‌دهد [۳۹]. چند لایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل‌دار شـدن با مواد مختلف را به صـورت کووالانسـی و غیرکووالانسی از خود نشان می‌دهد که منجر به حل شدن آن در حلال‌های مختلف می‌شود [۴۰].

۳-۳- تعیین خصوصیات گرافن

تکنیک‌های مختلفی می‌تواند برای تعیین خصـوصـیات گرافن و مشـتقات آن به کار گرفته شـوند. از جمله تکنیک‌های متداول مورد استفاده میکرو سکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش الکترونی (ED)، میکرو سکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسـکوپ تونل‌زنی روبشـی (STM)، میکروسـکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)،

طیف‌ســـنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) هســـتند. به طور کلی، از این تکنیک‌ها می‌توان برای تعیین خصوصیاتی مانند مورفولوژی، تعداد لایه‌ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد [۴].

۴-۳- کاربردهای گرافن

انواع مختلف گرافن شامل تک‌لایه، دولایه و چندلایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. همان‌طور که در بالا گفته شد گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. این ماده با وجود این‌که ساختار متراکمی دارد، به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است، نور را از خود عبور می‌دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است؛ همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن را به گزینه‌ای جدید برای استفاده در صفحه‌های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود، ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر فولاد است و حتی سخت‌تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف‌پذیر است؛ با این ویژگی‌ها بی جهت نیست که گرافن را یک ابر ماده می‌نامند و پیش‌بینی می‌شود که این ماده در آینده انقلابی را در صنعت الکترونیک پدید بیاورد.

برخی از کاربردهای گرافن می‌تواند موارد زیر باشد [۴]:

- استفاده به‌جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر می‌گردد.
- استفاده به‌جای سیلیکون‌های نیمه‌رسانا در ترانزیستورها به دلیل خواص رسانشی فوق‌العاده گرافن. در این ماده الکترون‌ها می‌توانند ۱۰۰ برابر سریع‌تر از الکترون‌های حاضر در سیلیکون حرکت کنند به‌همین علت به طور بالقوه گرافن می‌تواند کاربردهای زیادی در صـــنایع الکترونیک داشـــته باشـــد. این ماده در حال حاضـــر اصـــلی‌ترین رقیب سیلیکون به شمار می‌رود.
- جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند.
- امکان بالا بردن دوام باتری‌ها با استفاده از غبار گرافنی
- کاربرد در الکترونیک نوری
- ایجاد پلاستیک‌هایی سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک‌تر
- کاربرد به‌عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها. مزیت اصلی گرافن در این است که می‌تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد.
- ایجاد توربین‌های بادی کارآمدتر
- ایجاد ایمپلنت‌های مستحکم‌تر (پزشکی)
- کاربرد در تجهیزات ورزشی

NANOCLUB
باشگاه نانو

- ایجاد ابرخازن‌ها
- کاربرد برای پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف‌پذیر
- کاربرد در نمایشگرهای کریستال مایع(LCD)
- کاربرد در دیودهای گسیل نور (LED) و دیودهای ارگانیک گسیل نور(OLED)
- ساخت جوهرهای رسانا برای پوشش

۴- نانولوله‌های کربنی

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی به وسیله‌ی ایجیما، تحقیقات بسیار زیادی در زمینه این مواد انجام شده است. نانولوله‌ی کربنی علاوه‌بر دا شتن ساختار زیبا، خواص منح صربه‌فرد و جالبی دارد. همان طور که از ۱۰ سال پیش م شخص شده ا ست، نانولوله‌های کربنی ا ستفاده‌ی زیادی در ذخیره سازی انرژی، مواد نانوکامپوزیتی، نانوالکترونیک و نانوحسگرها دارند که این خواص به دلیل مساحت سطح زیاد آن‌ها، ساختار توخالی، استحکام مکانیکی بالا، خواص الکتریکی عالی و ساختارهای منح صربه فرد پیوند الکترونی ا ست. بنابراین نانولوله‌های کربنی به عنوان مواد مهم بیست سال اول قرن در نظر گرفته شدند. با این وجود، اغلب کاربردهای مورد انتظار نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNTS) تا ۱۰ سال آینده نیز مشخص نخواهد شد زیرا خواص نانولوله‌های کربنی مشابه هم نیست.

۴-۱- روشهای تولید نانولوله های کربنی

در حال حاضر، نانولوله‌های کربنی تک دیواره با تکنیک‌های مختلفی مانند تخلیه‌ی قوس الکتریکی، پیرولیز هیدروکربن‌ها در مجاورت کاتالیست، تبخیر لیزری و رسوب‌دهی بخار شیمیائی (CVD) تهیه می‌شوند.

نانولوله‌های کربنی تک دیواره تهیه شده با این تکنیک‌ها مورفولوژی‌های مختلفی مانند مستقیم، نیمه حلقوی خمیده، شاخه‌ای، فنر مانند و مارپیچ دارند. وجود ساختارهای مختلف باعث گسترش خواص و کاربردهای نانولوله‌های کربنی تک دیواره می شود ولی نانولوله‌های کربنی تک دیواره تازه سنتز شده حاوی نانولوله‌های متفاوت ب سیاری ه ستند که مانع ا صلی ا ستفاده از آن‌ها در تجهیزات نانو با بازدهی بالا ا ست. م شخص شده ا ست که خواص فیزیکی و الکترونیکی یک نانولوله‌های کربنی تک دیواره به قطر لوله و ساختار آن (n,m) بستگی دارد. در بیشتر کاربردها به نانولوله‌هایی با خواص یکسان احتیاج داریم. مثلاً عملکرد یک دستگاه نانوالکترونیک بر پایه‌یCNT ، با استفاده از نانولوله‌های یکسان به میزان چشم‌گیری بهتر می شود. ترانزیستورهای اثرمیدان با نسبت‌های خاموش/رو شن به میزان ۱۰۶، با ا ستفاده از نانولوله‌های کربنی غنی شده از (۱۰,۵) به دست می‌آیند و سرعت تجهیزات به این علت است که ۹۹٪ لوله‌ها جزء گروه نیمه‌هادی‌ها هستند.

نانولوله‌های کربنی تک دیواره با خواص یکسان به دو روش می‌تواند به دست آید :

۱- سنتز کنترل شده

۲-جداسازی شیمیائی پس از سنتز

تحقیقات زیادی در زمینه‌ی هر دو روش مذکور انجام شـــده اســـت. اگرچه تلاش‌هایی در جهت کنترل خواص و کیفیت نانولوله های کربنی در فرآیند CVD انجام گرفته است ولی هیچ‌کدام از این روش‌ها نمی‌تواند تعداد زیادی نانولوله کربنی مشابه و یکسان ایجاد نماید و تک‌گونه ایجاد نمی‌گردد.

در حال حا ضر به نظر می‌ر سد که ن سبت به روش‌های کنترل در حین سنتز، روش‌های جدا سازی پس از سنتز را بهتر بتوان تجاری سازی نمود. البته اگر روش‌های جدا سازی در حین سنتز منجر به تولید تک گونه به میزان زیاد گردد، ارزان قیمت‌تر خواهد بود .

روش‌های جدا سازی اخیر، از دی الکتروفورز با جریان متناوب و اکسیدا سیون نا شی از جریان الکتریکی جهت غنی سازی نانولوله‌های فلزی یا نیمه‌هادی، اســتفاده نموده‌اند. اخیراً پیشــرفت قابل ملاحظه‌ای در جداســازی نانولوله‌های کربنی تک دیواره برا ساس اختلاف ساختاری و هدایت آن‌ها از طریق روش‌های مختلف شیمیائی انجام شده ا ست. در این مبحث، روش‌های مختلف برای ایجاد گونه‌های مختلف نانولوله‌های کربنی تک دیواره بحث می شود و روش‌های جدا سازی بعد و حین سنتز مورد بحث قرار می‌گیرند ولی تمرکز روی روش‌های جداسازی شیمیائی است.

۲-۴- ساختار نانولوله‌های کربنی

قبل از بحث در مورد روش‌های جدا سازی، ضروری ا ست که تفاوت‌های ساختاری موجود بین نانولوله‌های کربنی بحث شود. نانولوله‌های کربنی را می‌توان به صورت صفحات گرافیتی با شبکه‌ی هگزاگونالی تصور نمود که به صورت ا ستوانه لوله شده‌اند. نانولوله‌ها با تعداد لایه‌هایی که دیواره‌های استوانه‌ای آن‌ها را می‌سازند مشخص می‌شوند؛ نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره.(MWCNTs) از یک صفحه‌ی گرافن با اندازه م شخص به د ست آمده ا ست. با توجه به تقارن ا ستوانه‌ای، برا ساس شکل (۸- a) ، تنها می‌توانیم آن را در یک جهت لوله کنیم تا ۲ اتم در امتداد هم قرار گیرند. برای توصـیف سـاختار نانولوله‌های کربنی تک دیواره ، دو پارامتر به‌کار برده می‌شـوند. یکی بردار کایرال C_h ا ست که از اتم ا صلی شروع شده به سمت اتم بعدی جهت‌گیری می‌نماید و به آن بردار لوله شدن نیز گفته می‌شود و طول آن معادل محیط دایره‌ی نانولوله است) شکل (۸- a) و با رابطه زیر تعریف می‌شود :

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n,m) \qquad (۱)$$

در اینجا a2 و a1 بردارهای شبکهی گرافن و n و m عددهای صحیح هستند.

دیگری زاویه‌ی کایرال θ ، زاویه‌ی بین بردار کایرال C_h و جهت a_1 در شبکه‌ی گرافن است. به طور مشابه اعداد صحیح (n,m)نانولوله می‌تواند بر حسب قطر d1 و زاویه‌ی کایرال θنشان داده شود. قطر نانولوله d1 می‌تواند براساس اندیس‌های ساختاری (n,m) به صورت زیر نوشته شود :

$$d_t = C_h/\pi = \sqrt{3}a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi \qquad (۲)$$

در این معادله ac-c ، فاصلهی بین دو اتم C-C مجاور هم است(۱/۴۲۱ در گرافیت) و زاویهی کایرال با معادلهی زیر بیان می‌گردد:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \qquad (۳)$$

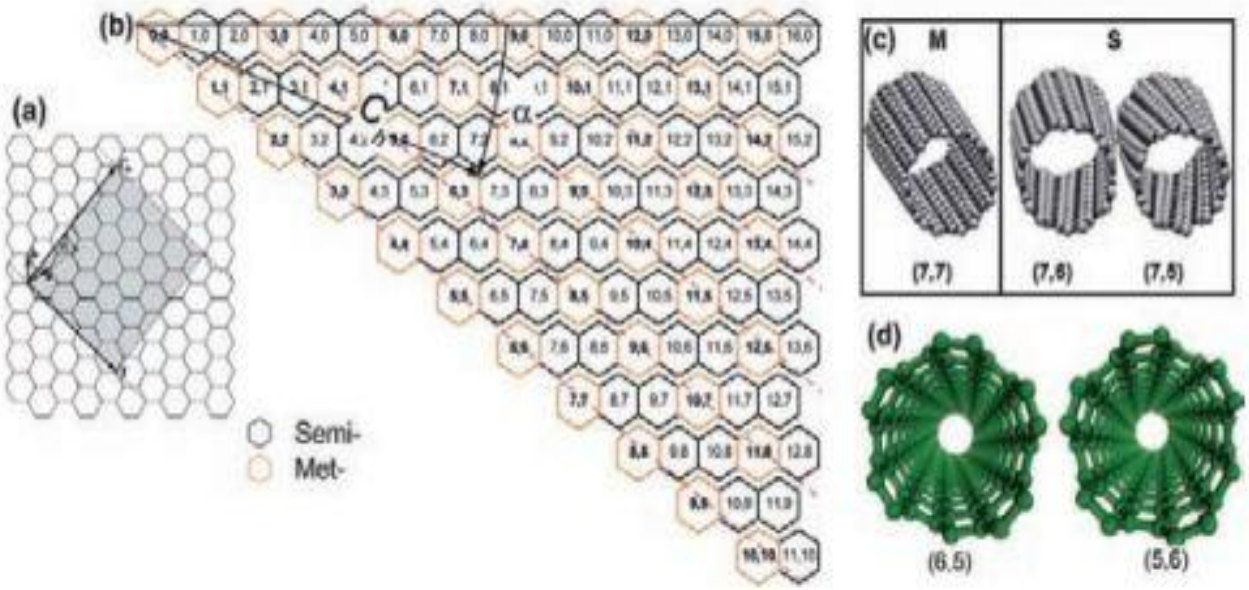
بنابراین یک نانولوله می‌تواند یا با اندیس‌های (n,m) یا معادل آن با θ و dt مشخص شود. در صورتی که n=m باشد، نانولوله صندلی[۲۳]نامیده می‌شود و زیگزاگ حالتی است که m=0 باشد. در نانولوله‌ی صندلی راحتی $\theta=30°$ و در نانولوله‌ی زیگزاگ $\theta=0°$ است. تمام کنفورماسیون‌های دیگر به عنوان کایرال یا ساختارهای مارپیچی نامیده می شوند. در مورد نانولوله های کایرال $0 < \theta < 30$ است. نانولوله‌های کربنی تک دیواره کایرال از لحاظ نوری فعال هستند و می‌توانند دو جهت‌گیری غیرمعادل مارپیچی داشته باشند. فرآیند لوله شدن می‌تواند هم از بالا و هم از زیر صفحه‌ی گرافن انجام شود. این دو لوله تصاویر آینه‌ای یکدیگر خواهند بود و در این حالت، صفحه‌ی گرافن صفحه‌ی آینه است. این دو حالت، ایزومرهای چپ گرد (M) و راس تگرد (P)را ایجاد می‌نمایند) . شکل (۸- d) در مورد نانولوله‌های کایرال، این صفحه، صفحه‌ی انعکاس نامیده می شود و دو نانولوله معادل هم هستند.

شکل (۸) نقشه‌ی کایرالیته‌ی گرافن نانولوله را که در آن نانولوله براساس اندیس‌های کایرالشان (n,m) نشانه‌گذاری شده‌اند، نشان می‌دهد. نانولوه کربنی فلزی و نیمه‌هادی به ترتیب با شش ضلعی‌های نارنجی و سیاه مشخص شده‌اند. تغییر کوچکی در اندیس‌های n,m موجب تغییرات چشمگیری در خواص الکترونیکی نانولوه می شود) . شکل (۸- b) و داشتن هر یک از آن‌ها مستلزم سنتز انتخابی و استخراج دقیق نانولوله‌های ویژه از مخلوط است. علاوه بر آن ایزومرهای کایرال نانولوله خواص شیمیائی یکسانی دارند که پیچیدگی قضیه را بیشتر می‌کنند.

می توان نتیجه گرفت که وقتی (n-m)/3 عدد صحیح باشد، نانولوله از نوع فلزی و در سایر موارد نیمه‌هادی است. این مسئله کاملاً وابسته به ژئومتری است، یک‌سوم از نانولوله های کربنی، فلزی و دو سوم آن‌ها نیمه‌هادی هستند. نانولوله‌های تک دیواره ترکیباتی استثنائی هستند زیرا می‌توانند به صورت فلزی یا نیمه‌هادی باشند در حالی که هیچ تفاوتی بین آن‌ها در پیوند شیمیائی بین اتم‌های کربن داخل لوله‌ها وجود ندارد و ناخالصی و یا حضور مواد خارجی اضافه شده نیز مشاهده نمی‌شود.

---

[2] Armchair [3]



شکل (۸) ساختارهای ژئومتری SWCNT (a) تهیه‌ی یک نانولوله‌ی کربنی با پیچش بخشی از صفحه‌ی گرافن. مربع مستطیل نمایانگر یک سلول واحد لوله نشده است که با بردار انتقالT و بردار پیچش Ch مشخص می‌شود (b) .نقشه‌ی کایرالیته‌ی SWCNTsکه در آن SWNTs فلزی (Met-) و نیمه‌هادی (Semi-) با شش‌ضلعی‌های نارنجی و سیاه به ترتیب مشخص‌شده‌اند (c) مثال‌هایی از Met,Semi-SWCNT (d) راست گرد (۶,۵) و چپ‌گرد (۵,۶) که ایزومرهای نوری هستند.

۳-۴- کاربردهای نانولوله‌های کربنی

جذابیت تجاری نانولوله‌های کربنی در ظرفیت تولید آنها منعکس می‌شود، که اخیراً از مرز چندین هزار تن در سال عبور کرده است. پودر حجیم نانولوله در محصولات تجاری گوناگونی، از باتری‌های قابل شارژ و قطعات خودرو و اجناس ورزشی گرفته تا بدنه قایق‌ها و فیلترها مورد استفاده قرار می‌گیرد. پیشرفت‌هایی که در سنتز، تخلیص و اصلاح شیمیایی نانولوله‌ها صورت گرفته، استفاده از آنها در حوزه الکترونیک لایه‌نازک و پوشش‌های مساحت بالا را ممکن می‌سازد؛ با این همه هنوز استحکام مکانیکی و خواص الکتریکی و حرارتی مورد انتظار از نانولوله‌های کربنی در بسیاری از محصولات فراهم نشده است. در بین کاربردهای تجاری نخ‌ها و صفحات نانولوله‌های کربنی توانسته‌اند به سطح کارایی امیدبخشی برای کاربردهایی مثل ابرخازن‌ها، عملگرها و محافظ‌های الکترومغناطیسی سبک برسند.

۵- 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] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).

[6] 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).

[7] Burchell, T. D., Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier Science (1999).

[8] Harris, P. J. F., “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons”, Philosophical Magazine, Vol.84, pp.3159-3167, (2004).

[9] Curl, R. F., Smalley, R. E., “Probing C-60”, Science, Vol.242, pp.1017-1022, (1988).

[10] . Katsnelson, M., “Graphene: carbon in two dimensions”, Mater .Today, Vol.10, pp.20–27 (2007).

[11] Geim, A. K., “Graphene: Status and Prospects”, Science, Vol.324, pp.1530–1534 (2009).

[12] Heyrovska, R.; Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, (2008).

[13] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, Vol.354, pp.56-58, (1991).

[14] Banks C. E., Compton, R. G., “New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Phyrolytic Graphite”, Analyst, Vol.131, pp.15-21, (2006).

[15] Ajayan, P. M., “Nanotubes from carbon”, Chemical Review, Vol.99, pp.1787-1799, (1999).

NANOCLUB
باشگاه نانو

[16] 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).

[17] 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)

[18] Heera, W. A. de, Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., Martinez, G., "Epitaxial Graphene", Solid State Communications, Vol.143, pp.92–100 (2007).

[19] Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A., "Gram-Scale Production of graphene based on solvothermal", Nature Nanotechnology, Vol.4, pp.30–33)2009).

[20] Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", Scientific American, pp. pp.90–97 (2008).

[21] Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", Angewandte Chemie, International Edition, Vol.48, pp.7752–7777 (2009).

[22] Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., "Epitaxial Graphene on Ruthenium", Nature Materials, Vol.7, pp.406–411 (2008).

[23] Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z. H., Phillips, J., Frenklach, M., "Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets', Nano Letters, Vol.8, pp.2012–2016 (2008).

[24] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene", Science, Vol.313, pp.951–954 (2006).

[25] Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", Scientific American, pp. pp.90–97 (2008).

[26] 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).

[27] 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).

[28] Park, S., Ruoff, R. S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes", Nature Nanotechnology, Vol.4, pp.217–224)2009).

[29] Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I., "Modeling of Graphite Oxide", Journal of American Chemical Society, Vol.130, pp.10697–10701)2008).

[30] Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Review, Vol.39, pp.3157–3180)2010).

[31] Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., Li, L. J., "High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", ACS Nano, Vol.5, pp.2332–2339)2011).

[32] 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).

[33] Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., "A study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization", Journal of Material Chemistry, Vol.18, pp.1517–1523)2008).

[34] Safavi, A., Tohidi, M., Aghakhani Mahyari, F., Shahbaazi, H., "One -pot synthesis of large scale graphene nanosheets from graphite–liquid crystal composite via thermal treatment", J. Mater. Chem., Vol.22, pp.3825-3831 (2012).

[35] 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).

[36] Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M. S., "Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO2", Nature Nanotechnology, Vol.3, pp.206–209)2008).

[37] Kuzmenko, A., Heumen, E. V., Carbone, F., Marel, D. V., "Universal Optical Conductance of Graphite", Physiycal Review Letter, Vol.100, pp.117401–117404)2008).

[38] Peres, N. M. R., "The Electronic Properties of Graphene and its Bilayer", Vacuum, Vol.83, pp.1248–1252)2009).

[39] Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Schedin, F., Jiang, D., Firsov, A. A., Geim, A. K., "Two-Dimensional Electron and Hole Gases at the Surface of Graphite', Physical Review B, Vol.72, 201401 (4 pp.))2005).

[40] Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", Journal of American Chemical Society, Vol.128, pp.7720–7721 (2006).

[41] Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Reveiw, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).

[42] http://shimisara.blogfa.com/post/101