

За алотропията, въглерода, графена, новите въглеродни материали и още нещо

Стефан Манев

Възможността един елемент да образува алотропни форми се определя от строежа на атома му и преди всичко на електронната му обвивка. Най-известните елементи, които съществуват под различни алотропни форми, са кислородът, сярата, фосфорът и разбира се, въглеродът. Предпоставка за образуването на алотропни

форми е атомът да може да образува различни по брой и характер химични връзки. Освен това е важно молекулите или кристалните решетки, които атомът образува, да са стабилни при условията, характерни за Земята, а стабилността им да е съизмерима една с друга. При промяна на условията високи или ниски температури и налягане е възможно образуването на други алотропни форми, какъвто е примерът с металния водород, разгледан в сп. „Природа“ (бр. 3/2014 г.).

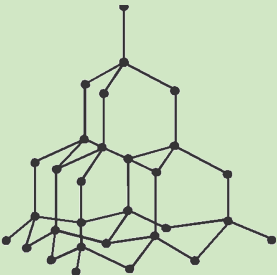
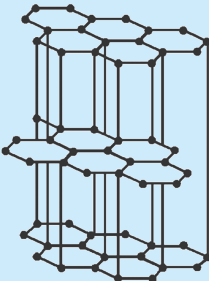
Въглеродът е четвъртият най-разпространен по маса елемент във Вселената,

За да стигнем до графена и новите материали, трябва за започнем с едно често срещано явление в природата – алотропията. Способността на един елемент да съществува под формата на няколко прости вещества, различни по строеж и свойства, се нарича алотропия. Различните прости вещества се наричат алотропни форми на химичния елемент. Алотропните форми имат различен брой атоми в молекулата или различни кристални решетки.

след водород, хелий и кислород. Въглеродът има четири електрона, с които може според класическата теория за химична връзка да образува четири химични връзки с други атоми. Освен това радиусът на атома е сравнително малък, което обуславя здравината на тези връзки. При условията на Земята въглеродът образува над

10 млн. съединения с негово участие. Всички останали съединения са около 2 млн. Само този факт е достатъчен да ни насочи към големите възможности за образуване на алотропни форми на въглерода.

И наистина, едни от най-интересните алотропни форми са тези на въглерода. Още от гревни времена хората са познавали две от тях – графит и диамант. Въпреки че са изградени само от въглеродни атоми, те се различават значително по своите, преди всичко физични свойства благодарение на разликата в строежа на кристалните решетки.

Диамант	Графит
Най-твърдият известен материал (най-добрият абразив).	Един от най-меките известни материали (отлична суха смазка).
Отличен електрически изолатор.	Проводник на електричество.
Най-добрата топлопроводност от материалите, срещани в природата.	Значително по-лош проводник на топлина.
Безцветен, напълно прозрачен.	Черен, непрозрачен, с метален блясък.
Кубична кристална решетка.	Хексагонална кристална решетка.
Температура на топене 3550 °C.	Температура на топене 3773 °C
Всеки въглероден атом е свързан с 4 здрави ковалентни връзки с други въглеродни атоми. Кристалната решетка е пространствена.	Всеки въглероден атом е свързан с 3 здрави ковалентни връзки с три въглеродни атома в една равнина. Четвъртата връзка е делокализирана и затова графитът има слоиста структура.
	



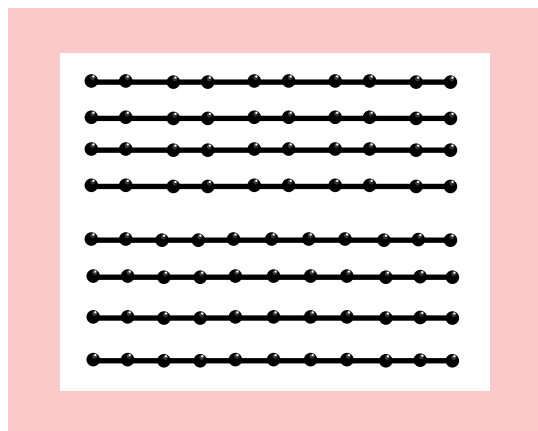
Разликата в структурата на графита и диаманта води до съществуването на две алотропни форми, разпространени в природата, различаващи се значително по своите свойства

Освен тези две алотропни форми хората са срещали и използвали от древни времена и **аморфен въглерод**. Той представлява съвкупност от въглеродни атоми, които

не са подредени в кристална решетка, а наподобяват стъкло (аморфно състояние). На практика това са фрагменти от графит без изразена кристална структура. Аморфният

въглерод е основен компонент на дървените въглища, сажките и получения по-късно активен въглен. Разработени са и внедрени в производството и други модификации на аморфния въглерод. Те намират все по-голямо приложение в практиката. Могат да се споменат въглеродната пяна, стъкловъглеродът, въглеродните влакна, въглеродните ленти и гр. В търговската мрежа могат да се намерят голям брой изделия от тези материали, които се отличават с характерни свойства.

В началото на 60-те години изкуствено е получена още една алотропна форма на въглерода, наречена **карбин**. При нея въглеродните атоми са подредени във верига. Дълго време карбинът не намираще приложение, а се разглеждаше като екзотична алотропна форма на въглерода. В момента карбинът преживява втора младост. Има данни, че той ще намери широко приложение като свръхздрав материал.

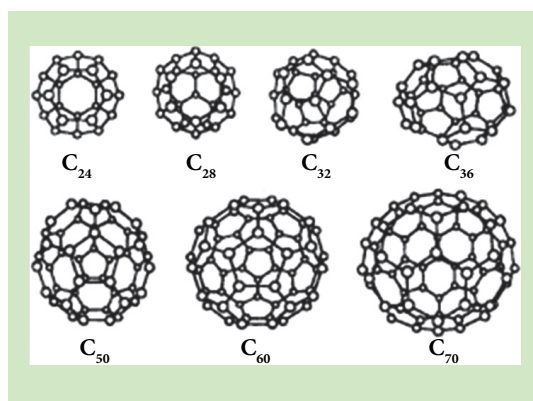


Строеж на карбина

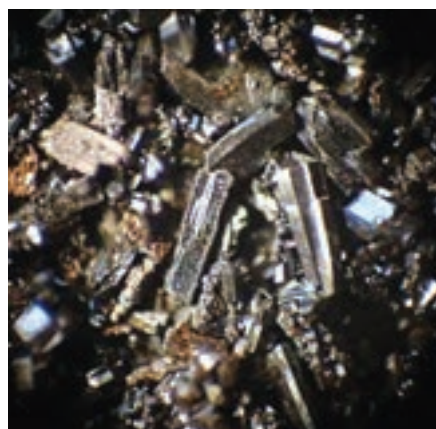
Около 1966 г. е открита още една алотропна форма на въглерода, която представлява хексагонална разновидност на гуаманта. Тя е наречена **лонсдейлит**. Отначало е получен изкуствено, но по-късно е открит в метеоритите.

Откриването на фулерените през 1985 г. значително разширява броя на известните алотропни форми на въглерода. Те са открити от британеца Хари Крото (Harold Kroto) и американците Ричард Смоли (Richard Smalley) и Робърт Кърл (Robert Curl), които получават Нобелова награда за хи-

мия през 1996 г. **Фулерен** (*fullerene*) се нарича всяка молекула, съставена изцяло от въглеродни атоми, във формата на кука сфера, елипсоид или цилиндър. Фулерените имат сходство с графита, представляват свързани шестоъгълни въглеродни пръстени, но за разлика от него във фулерените се срещат също петъгълни и дори седмоъгълни въглеродни пръстени, а броят на атомите е ограничен. Изолирани са фулерени с различен брой атоми. Изолирани са низши фулерени – C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , средни фулерени – C_{50} , C_{60} , C_{70} , суперфулерени – C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110} и фулерените гиганти – C_{240} , C_{540} , C_{960} .



Фулерените са предмет на активни изследвания, както поради уникалните им химически характеристики, така и заради приложението им в материалознанието, електрониката и нанотехнологиите

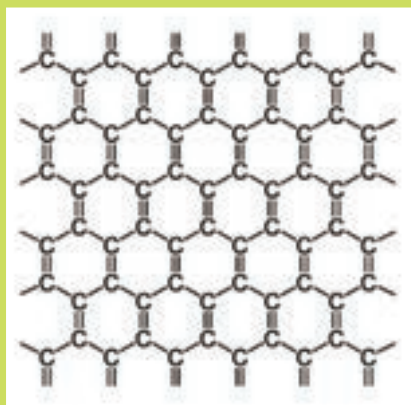


Така изглежда фулеренът C_{60} , който се предлага на пазара. Както може да се прецени, той има метален блясък и червеникав цвят

Могат да се намерят данни и за алотропна форма на въглерода, наречена **астрален**. Това са фулероидни съединения, представляващи многослойни полиедърни структури от атоми на въглерода с размери 80 – 150 nm. Трябва да се отбележи, че данните в литературата са сравнително оскъдни, въпреки приложението им в електрониката.

В последните години се говори най-често за още една алотропна форма на въглерода – **графен**, който е тясно свързан с графита. Докато графитът има триизмерна структура, графенът е двуизмерен. На практика той представлява повърхност, образувана от еднослойни въглеродни атоми със структура на графит. Това са свързани в една плоскост въглеродни атоми под формата на шестоъгълници. Делокализираните връзки са се разпределили между атомите в слоя, като се образуват и триъгълници.

Учените са работили по изолирането на графена в продължение на десетилетия. Той вероятно случайно е бил получаван в малки количества в продължение на векове, при производството на моливи и други подобни изделия от графит. Първоначално е бил наблюдаван в електронни микроскопи през 1962 г., но само върху метални повърхности. Терминът *графен* се появява за първи път през 1987 г., за да се опишат отделни листове от графит.

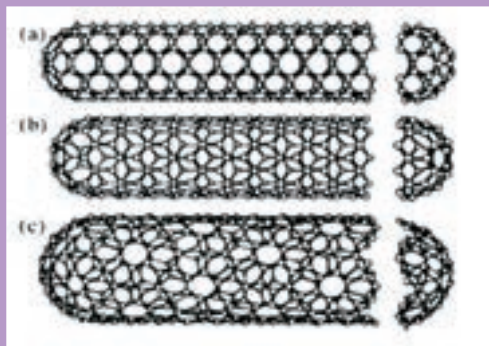


Структура на графена

Въпреки интензивните изследвания и частични резултати, окончателно графенът е преоткрит, изолиран и характеризиран едва през 2004 г. от Андре Гейм (Andre Geim) и Константин Новоселов от университета в Манчестър. Колкото и невероятно да изглежда, двамата учени осъществяват синтез на графен с помощта на обикновена скоч-лента. Те многократно залепвали скоч върху повърхността на пиролизен графит и го отлепвали, повтаряйки процедурата до тогава, докато графитът не стане съвсем тънък – един слой.

Тази работа се превръща в Нобелова награда за физика през 2010 г. „за новаторски експерименти във връзка с двуизмерен материал графен“. Следващи резултати показват, че висококачествен графен е лесно да бъде изолиран, което прави възможно провеждането на повече изследвания.

Доскоро въглеродните нанотръби се разглеждаха като представители на фулерените. Откриването на графена коригира това схващане и в момента въглеродните нанотръби се разглеждат като графенови листа, навити в цилиндри с нанометричен размер. Някои от тях имат полусферична графенова шапка (състояща се от 6 петоъгълника) на всеки край.



Оказва се, че графенът е много по-добър проводник на електричество и топлина от всяко друго вещество, познато на човечеството. Още по-интересно е, че това е най-твърдият и същевременно най-гъвкавият материал на планетата. Освен това графенът притежава и уникални свойства,

свързани с електрони, електричество, магнетизъм, светлина и т.н.

Експериментите показаха, че поведението на електроните в двумерния въглерод е подобно на поведението на релативистичните частици (скорост на движение, близка до скоростта на светлината). Това дава възможност в графена да се моделират някои ефекти от физиката на високите енергии, които в обикновени условия се изучават с помощта на ускорителите. Ето защо на шега графена се нарича и „портативен ЦЕРН“ (ЦЕРН е европейският център за ядрени изследвания, в който работи Големият адронен колайдер)

Поради уникалните си механически, физични и химични свойства графенът се смята за един от бъдещите заместители на силиция в полупроводниковата промишленост.

- ❖ Производство на батерии
- ❖ Производство на суперкондензатори
- ❖ Като заместител на силиция в чипове.

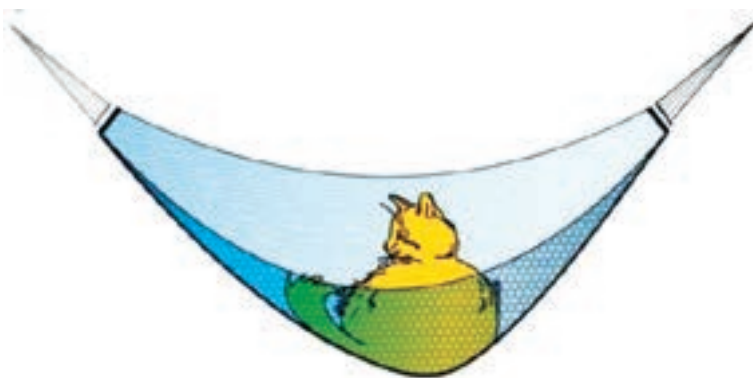
В момента се разработват различни прибори, използващи графен в една или друга форма, в зависимост от различните му свойства. Графените са привлекли интереса на технолозите, които гледат на тях като на възможност за конструиране на полеви транзистори. Към 2015 г. в търговската мрежа се продава прах за принтери с графен. Много други начини за използване на графена са предложени или са в процес на развитие в различни области, включително електроника, биоинженерство, филтрация, получаване на леки и здрави композитни материали, фотоволтаици, сензорни дисплеи и съхранение на енергия. Графенът се използва под формата на прах в съвременни композитни материали, бои и покрития, смазочни материали, масла и функционални течности, кондензатори и батерии, опаковки, слънчеви клетки, мастила и 3D печатарски материали и др.

Световният пазар за графена съобщава, че са достигнати продажби за 9,0 млн. долара до 2014 г. Най-много са продажбите в производството на полупроводници, електроника, слънчеви батерии и композити.

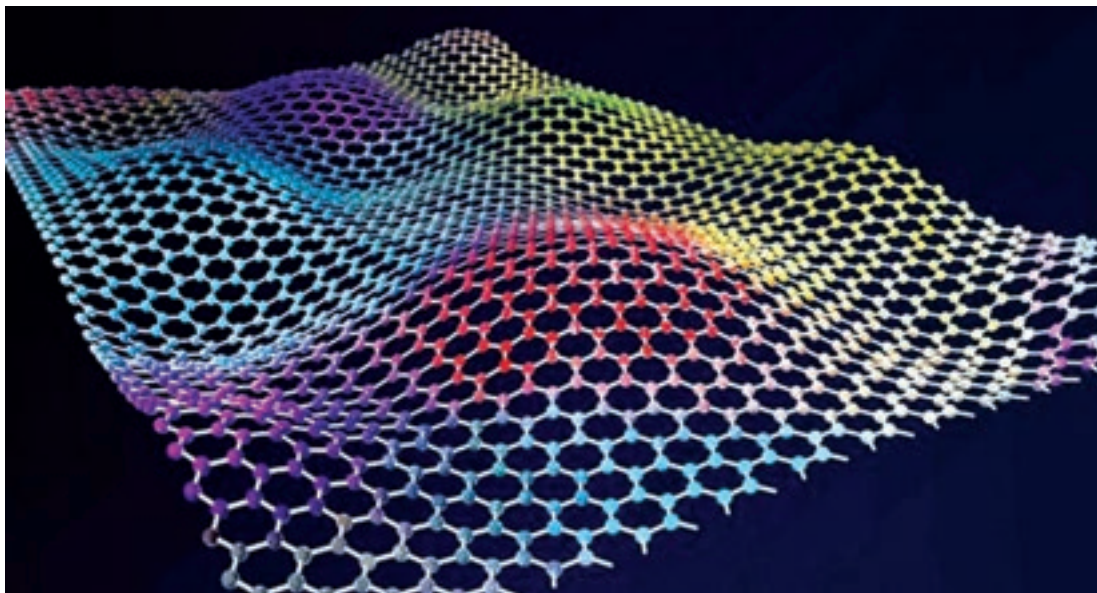
Очаква се до края на тази година на пазара да бъде пусната разработената вече електрическа крушка, която използва графен. Тя е разработена от екип с участието на университета в Манчестър. Крушката има по-дълъг живот, по-нисък разход на енергия (около 10 %) и по-ниски производствени разходи от най-добрите съвременни **LED крушки**. Крушката представлява крушка с нагряваема метална жица, покрита с тънък слой графен. Уникалните свойства на графена позволяват да се оптимизират както разходът на енергия, така и температурният режим на жичката.

Оказва се че ленти от графен при прилагане на електрическо напрежение светят. Това е още една възможност за намиране на приложение на графена в електрониката, реализирането на която се очаква в близко бъдеще.

Разработването на графена не е краят на алотропните форми на въглерода. В литературата се появиха данни за възможността за съществуване на нова форма, наречена **графин**. Структурата на графина е получена с помощта на компютърно



Широко разпространен шеговит пример, демонстриращ механичната якост на графена. Графенов хамак с площ 1 m² (масата му би била 0,77 mg) може да издържи възрастен котарак с маса 4 kg. За сравнение, стоманен хамак със същата площ и със същата дебелина, би удържал 100 пъти по-малка маса – котарак с маса едва 40 g. Практически графенът е безцветен и затова на страничен наблюдател ще му се струва, че котаракът виси във въздуха. Изображението е от сайта nobelprize.org



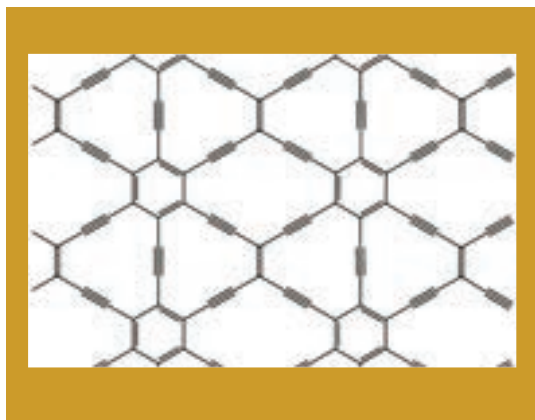
Модел на алотропната форма на въглерода, наречена графен

моделиране. Показано е, че свойствата на този материал са много по-интересни и по-добри от свойствата на графена.

Графинът също е изграден от еднослойна мрежа от въглеродни атоми, но между тях има и тройни връзки. Това е предпоставка и за уникалните свойства на графина. В литературата има данни, че по синтеза на тази алотропна форма се работи.

Получаването на еднослойни материали с уникални свойства естествено води до изследване на възможността за получаване на подобни структури на базата на въглерода, изградени от повече от един елемент. На базата на графена е създаден нов материал, който представлява хидриран графен, наречен **графан**. В графана делокализираните връзки в графена са свързани с водородни атоми. По този начин структурата на графана е аналогична на структурата на диаманта. Възможното приложение на графана е ограничено, но самото му откриване показва нарастващите възможности на науката.

Получаването на алатропни форми на въглерода може би не е завършило. Има данни на синтезиране на Q-въглерод с помощта на

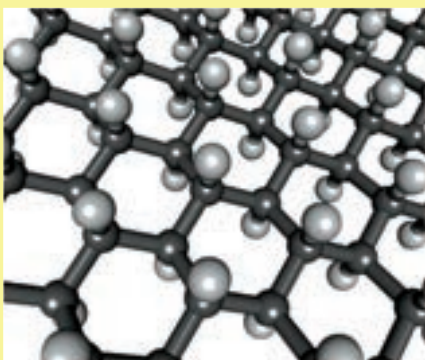


Структура на графина

лазери, който е по-твърд от диаманта и от който при обикновено налягане може да се получат диаманти. Доколко тази информация е вярна, ще покаже бъдещето.

Накрая трябва да се отбележи, че въглеродът:

- ❖ е четвъртият по маса елемент във Вселената;
- ❖ е основен материал за изграждане на организмите;



Структура на графана

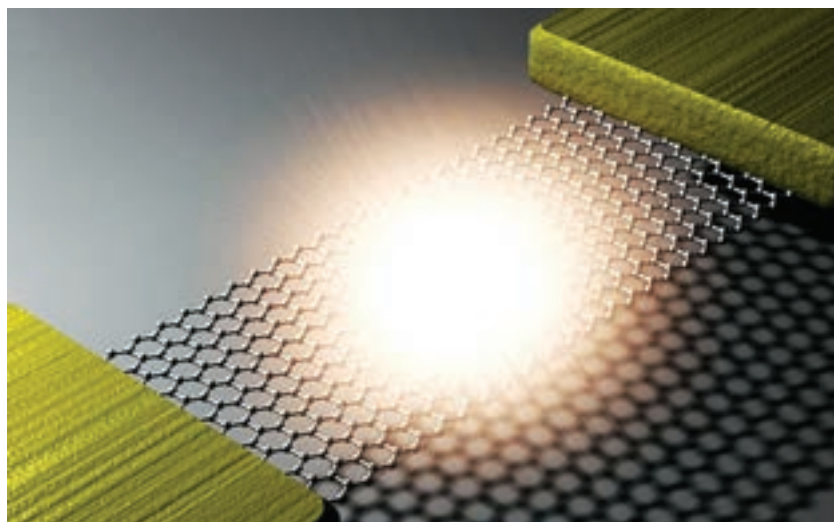
❖ образува на Земята повече от 10 милиона съединения, от всички около 12 милиона;

❖ образува голям брой алотропни форми с разнообразни свойства.

Това наистина е най-уникалният елемент в цялата вселена. ■



Електрическа крушка с нагреваема жичка, покрита с графен. Предполага се, че до края на годината ще бъде пусната на пазара. Тя е по-икономична и по-евтина от най-добрите LED крушки



Свойството на графена да свети при прилагане на електрическо напрежение ще позволи създаването на екрани от ново поколение

Микроскопични водорасли топят арктическите ледове

Вероятно мнозина от нашите читатели, които редовно посещават високите ни планини през пролетните месеци, са забелязали, че често снежните преспи по южните склонове на върховете се обазрят пролетно време в червен или яркочермиден цвят. В далечното минало нашите прадеди са приемали това явление за лоша поличба, предвещаваща войни или кървави събития. Но след откриването на микроскопа тайната на „кървавия сняг“ скоро била разсекретена. Оказало се, че това са микроскопични едноклетъчни водорасли, които при затоплянето на времето се заселват и бързо се размножават в тънкия разтопен воден филм на повърхността на снежните преспи. Те притежават и един специфичен червен пигмент – хематокром, който има свойството да ги защитава от високите дози на ултравиолетовата светлина във високите планини. Водораслите, които най-често причиняват през пролетните месеци почервяването на снежните преспи по нашите планински върхове, са известни като Хематококус (*Hematococcus pluvialis*) и Хламидомонас (*Chlamydomonas nivalis*).

През последните десетилетия зачестяват съобщенията за подобно „почервяване“ и на ледовете по крайбрежието на Арктика. Анализите на това явление показали, че причините и в този случай са бързото и масово размножаване на микроскопичните водорасли, познати и от високите планини на Европа, и на първо място на *Хламидомонас нивалис*. Екип от учени от университета в гр. Лийдс с ръководител г-р Стефани Лутц (Stefanie Lutz) извършили в течение на 2 години специални измервания на светлоотразителните свойства на ледове със и без микроскопични водорасли в северните райони на Гренландия, Норвегия, Швеция и Исландия. В резултат те открили няколко различни вида водорасли, между които преобладавал *Хламидомонас нивалис*. През суровите арктически зимни месеци водораслите били в неактивно състояние, но след първите слънчеви дни и месеци те се размножавали много бързо и покривали големи площи от ледената

покривка на Арктика. Огромното размножаване на микроскопичните водорасли и тяхното отмиране на повърхността на морските ледове водело до образуване на тънък слой органична материя и намалявало значително отразяващата им способност. Точните измервания показали, че отразяващата способност на почервенелите от *Хламидомонас* ледове е с около 13 % по-ниска в сравнение с тази на ледовете без водорасли. Нещо повече, първите заселници като *Хламидомонас* след отмирането си създавали условия за настъпване върху ледовете и на други видове зелени, кафяви и червени водорасли, както и на различни бактерии, които също се развивали в огромни количества и придавали още по-тъмен кафяв цвят на ледовете. А това в още по-голяма степен намалявало отразяващата им способност, увеличавало поглъщането на топлината от слънчевите лъчи и ускорявало топенето на огромните арктически ледове. Тези резултати екипът на г-р Стефани Лутц обяснява с глобалните климатични промени, настъпващи на нашата планета през последните десетилетия, чиято продължителност остава непрегсказуема засега.

По Nature Communications

