

سنتر نانولوله‌های کربنی چند دیواره به روش مکانوترمال برای استفاده در نانوکامپوزیت‌ها

صاحبعلی منافی^{۱*} و محمدرضا رحیمی پور^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود

۲- دانشیار، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

*ali_manafi2005@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۶/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۰۸/۲۰)

چکیده

نانوذرات کربنی با ساختار بی‌شکل^۱ را می‌توان به طور موفقیت‌آمیزی با تابکاری در دماهای ۱۳۵۰-۱۳۸۰ درجه سانتی‌گراد به کمک حضور عیوب بلورین، با روش مکانوترمال به نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره تبدیل کرد. مهمتر اینکه، مشاهده جزئی مورفولوژی و ساختار نانوتیوب‌ها نشان می‌دهد که این تبدیل، تابع این سازکار است که نانوذرات در ابتدا به نانو ساختارهای با عیوب بلورین زیاد تبدیل شده و سپس از طریق پیوستگی ذرات به هم و تبلور ساختاری، به نانوتیوب تبدیل می‌شوند. شناسایی فازهای بلورین، توسط روش پراش پرتو ایکس و مورفولوژی پودر تولید شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روشی ارزیابی شد. آنالیز شیمیایی و ریزساختار پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا تعیین شد. برای تأیید سنتر نانولوله‌های کربنی، از روش رامان استفاده گردید. نتایج نشان داد که روش اخیر شرایط سنتر نانولوله‌های کربنی چند دیواره را برای کاربردهای گوناگون، به ویژه مواد تقویت‌کننده فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

سنتر، نانولوله‌های کربنی، مکانوترمال و نانو مواد.

۱- مقدمه

هیدروترمال [۹-۱۴] تولید می‌شود. شواهد تجربی نشان می‌دهد که تشکیل نانوتیوب‌های چند دیواره و تک دیواره، شامل تبدیل فاز جامد در فرآیندهای سنتر فاز گازی است [۱۷-۱۵]. سنتر مستقیم نانوتیوب‌های کربنی به وسیله تبدیل کربن‌های جامد، تحت شرایط ملایم ممکن است که می‌تواند برای سنتر در مقیاس زیاد به دلیل ویژگی واکنش‌های حالت جامد بسیار سودمند باشد. امروزه، سنتر موفقیت‌آمیز CNTs به وسیله تبدیل فاز جامد مواد کربنی دانه‌ای، مانند دوده، کربن آمورف و دوده فولرن گزارش شده است [۲۴-۱۶] که در دماهای بسیار بالا ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و به کمک کاتالیزور فلزی به

نانوتیوب‌های کربنی^۲ خواص عالی و پتانسیل‌های کاربردی را از خود نشان می‌دهند که بستگی به ساختار و ابعاد آنها دارد. سنتر در مقیاس بالا و کنترل ریزساختار، از جمله موضوعات اصلی در این زمینه است. برای سنتر نانوتیوب‌های کربنی، فناوری‌های امروزی بر پایه تجمع فاز گازی انواع کربن آلوتروپ‌های است که از پیش ماده‌های کربنی گوناگون به وسیله روش‌هایی مانند تخلیه قوسی [۱] و تبخیر لیزری کربن‌های خالص [۲]، کاتالیزوری [۳ و ۴] یا شکست همراه با انفجار هیدروکربن‌ها [۵ و ۶]، تجزیه ترکیبات آلی-فلزی [۷ و ۸] و فرآیند

ساعت صورت گرفت. تغییرات فازی به کمک روش پراش پرتو ایکس Philips تحت ولتاژ ۳۰ kV و جریان ۲۵ mA بررسی شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس $Cu_{k\alpha}$ با طول موج ۱/۵۴۰۴ آنگستروم استفاده شد. اندازه متوسط دانه‌ها و کرنش موجود در شبکه بلورین ذرات پودر به کمک روش ویلیامسون-هال^۳ مطابق رابطه زیر محاسبه شدند [۲۶]:

$$b \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2\eta \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه b پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان، λ طول موج پراش پرتو ایکس بر حسب d nm قطر متوسط دانه‌ها بر حسب nm و θ زاویه پراش بلندترین پیک بر حسب رادیان می‌باشد. همچنین η کرنش موجود در شبکه بلورین است. طبق رابطه بالا، $b \cos \theta$ بر حسب $2 \sin \theta$ رسم می‌شود. شیب خط نشان‌دهنده کرنش موجود در شبکه و عرض از مبدا آن، اندازه متوسط دانه‌ها را نشان می‌دهد.

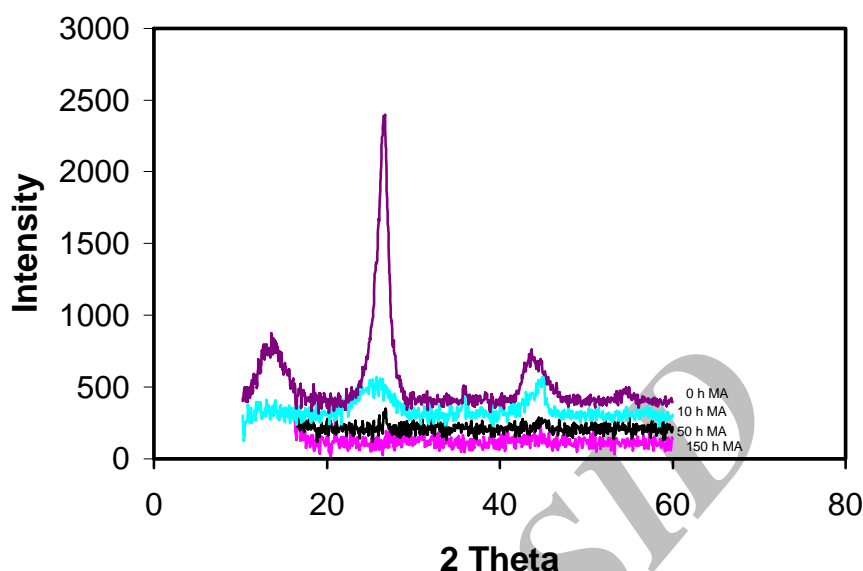
۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات پودر در زمان‌های گوناگون آسیاب شدن، دیده می‌شود. نمونه آسیاب نشده (0 h) به عنوان نمونه مرجع بوده و تغییرات انجام شده با این الگو مقایسه می‌شود. نمونه مرجع شامل پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۸٪ می‌باشد. با انجام فعال‌سازی مکانیکی به مدت ۱۰ ساعت، دیده می‌شود که کرنش نانو ساختار تشکیل شده است. به منظور اطمینان از کامل شدن واکنش، زمان آسیاب تا ۱۵۰ ساعت افزایش یافت. همانطور که در شکل مشخص است، تغییرات خاصی، به جز پهن شدن پیک‌ها صورت نگرفت. پهن شدن پیک‌ها، نشان‌دهنده افزایش کرنش شبکه و کاهش اندازه متوسط بلورهای تشکیل شده است. در فرآیند فعال‌سازی مکانیکی تغییر شکل پلاستیک شدید ذرات پودر در زمان‌های اولیه باعث افزایش عیوب بلورین، به ویژه نابجایی‌ها در ساختمان بلورین پودر می‌شود [۲۷]. در اولین مراحل تغییر شکل پلاستیک، لغزش نابجایی‌ها در صفحات لغزشی انجام خواهد شد. با تغییر شکل بیشتر، لغزش اریب اتفاق افتاده و فرآیندهای تکثیر نابجایی‌ها

دست آمده‌اند. اگر چه، نانوتیوب‌های با بازده و کیفیت بالا هنوز به مقدار زیادی موجود نیستند و محصول آنها قیمت بالایی دارد. پژوهشگران سعی دارند تا برخی روش‌های موجود را بهبود بخشند یا فرآیندهای جدیدی را برای فائق شدن بر این مشکل توسعه بخشند. در همین راستا، روش مکانیکی-حرارتی با مزایایی مانند محصول زیاد و قیمت کم یکی از روش‌های صنعتی جدید است [۲۵]. اگر چه ارتقای فنی برای دستیابی کاربردی و درک کامل سازکار تبدیل برای طراحی منطقی فرآیند و کنترل آن نیز لازم است. در این بررسی، نتایج نشان داد که نانوذرات کربنی بی‌شکل می‌توانند به طور موفقیت‌آمیزی با تابکاری در دماهای ۱۳۵۰-۱۳۸۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور عیوب بلورین، با روش مکانوترمال، به نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره تبدیل شوند.

۲- روش تحقیق

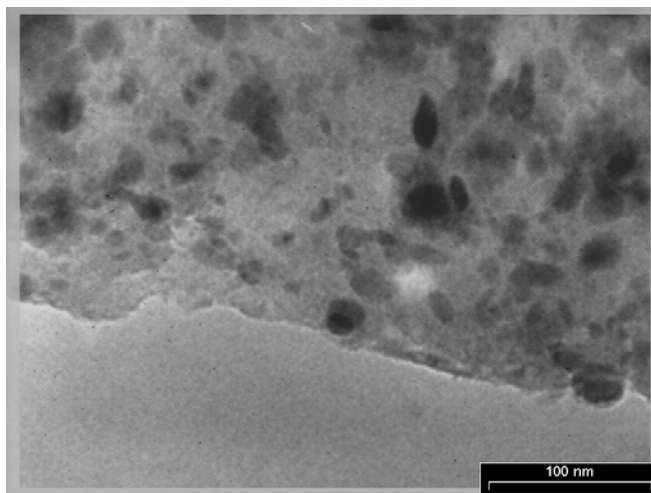
ابتدا نانوپودرهای کربن آمورف به روش حرارتی در یک کوره تیوبی تهیه شد. برای تبدیل نانوذرات کربنی به نانوتیوب‌ها، ۲۰۰ mg ACNPs، در یک بوته آلومینا کوچک (قایقی شکل) قرار می‌گیرد، به طوری که این بوته در وسط تیوب آلومینایی (به طول ۹۰۰ mm و قطر ۵۰ mm) که به طور افقی در یک کوره الکتریکی، وجود دارد، قرار داده می‌شود. تیوب آلومینایی در ابتدا به وسیله گاز آرگون بسیار خالص (با سرعت ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) از اکسیژن، تخلیه شده تا کوره از هوا خالی شود، سپس تا دماهای مورد نیاز با سرعت ۵ °C/min حرارت داده می‌شود. بعد از افزایش پیوسته دمای کوره (۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ h)، کوره به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد می‌شود. مورفولوژی پودر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30 SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (Philips CM200 HRTEM) ارزیابی شد. پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۸٪ و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ تحت فرآیند فعال‌سازی مکانیکی قرار گرفتند. نمونه‌برداری در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ... و ۱۵۰



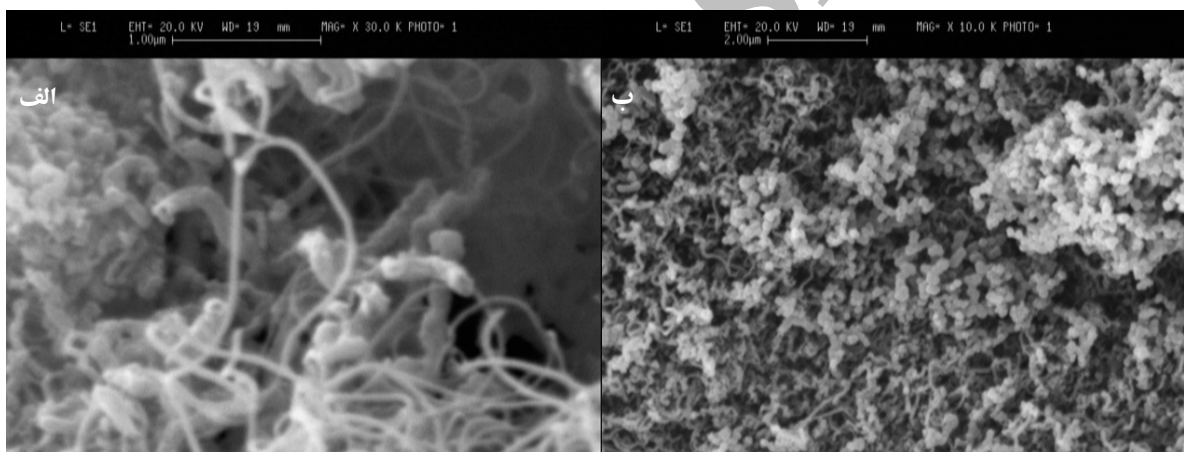
شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافیت در زمان‌های گوناگون فعال‌سازی مکانیکی.

انجام می‌گیرد، در نتیجه مناطقی با چگالی بالای نابعجایی تشکیل می‌شود. سپس این مناطق به شبکه‌هایی از کلاف‌های درهم نابعجایی‌ها تبدیل شده و در نتیجه یک ریزساختار سلولی به وجود می‌آید که دیواره سلول‌های آن شامل کلاف‌هایی از نابعجایی‌ها است. در اثر انجام فرآیندهای بازیابی، این ریزساختار سلولی، به تدریج تبدیل به دانه‌های با مرزهای فرعی (مرزهای کم زاویه) می‌شود. به این ترتیب دانه‌های اولیه توسط مرزهای فرعی به دانه‌های ریزتر تبدیل می‌شوند. با افزایش زمان فعال‌سازی مکانیکی و افزایش کرنش ذرات پودر، این فرآیند ادامه یافته و اندازه دانه‌ها به تدریج کاهش یافته و با جذب نابعجایی‌های جدید به مرزهای فرعی، مرزدانه با زاویه زیاد تشکیل می‌شوند. اما در نهایت اندازه دانه‌ها، به مقدار ثابتی می‌رسد، زیرا که بین سرعت به وجود آمدن نابعجایی‌ها، در اثر کرنش و سرعت حذف آنها در اثر فرآیندهای بازیابی، تعادل ایجاد می‌شود. لازم به توضیح است که به دلیل چگالی زیاد عیوب بلورین و افزایش موضعی دمای ذرات پودر، نفوذ و در نتیجه بازیابی نابعجایی‌ها در هنگام فعال‌سازی مکانیکی امکان‌پذیر است. حداقل اندازه دانه‌ای که با این فرآیند قابل حصول است، به دلیل پدید آمدن تعادل بین سرعت به وجود آمدن نابعجایی‌ها و سرعت بازیابی و تبلور مجدد

ماده تعیین می‌شود. کوچک شدن اندازه دانه‌ها، عامل محدود کننده‌ای برای ریزتر شدن دانه‌هاست، زیرا در صورتی که دانه‌های با اندازه نانومتر به دست آید، تغییر شکل از طریق لغزش مرزدانه‌ها انجام شده که منجر به ریزتر شدن دانه‌ها نخواهد شد [۲۷]. دلایل اشاره شده باعث کاهش شدت پیک‌ها و پهن شدن آنها می‌شود. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال می‌توان اندازه دانه‌ها را در هر مرحله حساب کرد [۲۶]. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان، اندازه دانه‌ها کاهش پیدا می‌کند و به حدود 2 ± 8 نانومتر می‌رسد (شکل ۱). همانطور که مشاهده می‌شود پس از ۱۵۰ ساعت الگوی پراش اشعه X دارای زمینه زیادی است و این نشان‌دهنده فاز آمورف در سیستم است. شاید بتوان نتیجه گرفت که گرافیت بعد از این مدت ساختمان کریستالی خود را از دست داده و به فاز آمورف تبدیل شده است و یا آنقدر ریزدانه است که پیک‌های آن عریض شده و قابل شناسایی نیست. همانطوری که در شکل (۲) دیده می‌شود، گرافیت نانو ساختار به دست آمده در اثر انجام فرآیند آسیاب کاری (به مدت ۱۵۰ h) دارای ساختار متخلخل توری شکل در هسته است (شکل ۲) که بسیار شبیه به ریزساختار کربن بی‌شکل است. ACNPs



شکل (۲): تصویر HRTEM از ACNPs تهیه شده با روش فعال‌سازی مکانیکی.



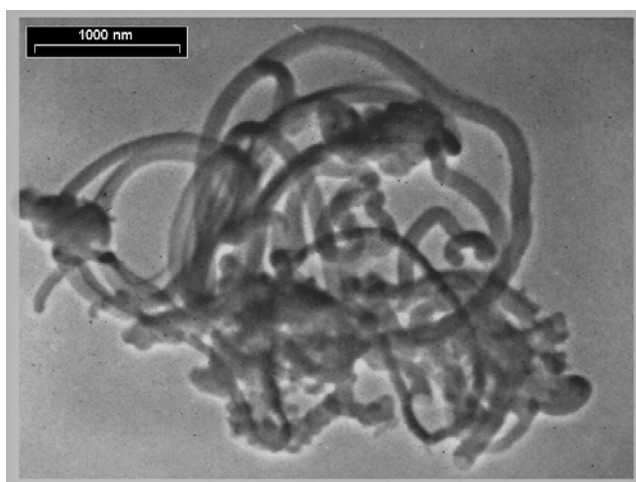
شکل (۳): تصویر SEM از CNTs تهیه شده با روش مکانوترمال: الف) CNTs و ب) CNTs همراه با CNPs.

شده که منجر به تشکیل نانوتیوب‌هایی با ساختار مناسب می‌شود (شکل ۳-الف). البته، طول نانوتیوب‌ها با زمان بازپخت تقویت می‌شود. باید تأکید کرد که همراه با نانوتیوب‌ها، تجمعات نانوذرات نیز اغلب مشاهده می‌شوند (شکل ۳-ب). نتایج بالا نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی می‌توانند به‌سادگی در حالت جامد، تحت شرایط بازپخت و در دماهای بالا به نانوتیوب‌ها تبدیل شوند.

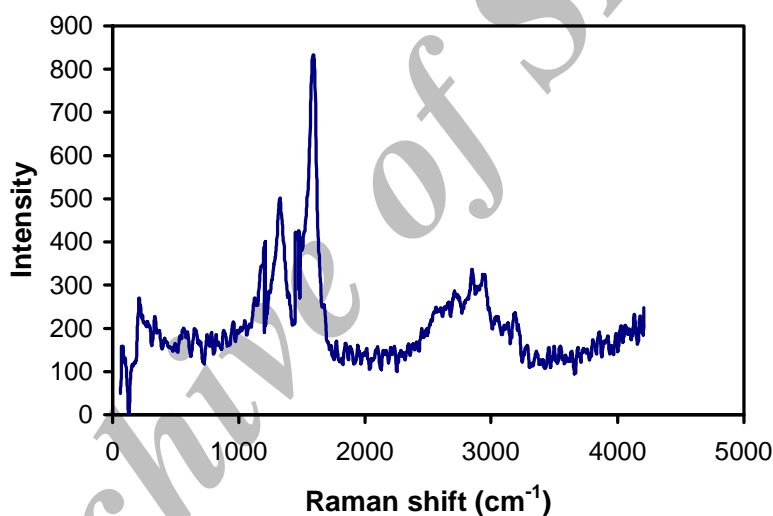
برای بررسی بیشتر پودرهای به دست آمده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل (۴) تصاویر به دست آمده از فرآیند مکانوترمال را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، پودر به دست آمده از لوله‌های توخالی تشکیل

شکل‌های بی‌قاعده دارد که نشان‌دهنده ساختار منظم لایه‌ای در پوسته خارجی آن است. ریزساختارهای به دست آمده، بلورهای گرافیتی نیستند و شامل عیوب بسیاری می‌باشند. عیوب ساختاری پدید آمده به دلیل انرژی بسیار بالای آسیاب می‌باشد که برای ذرات مطلوب و موجب تسهیل تجمع آنها می‌گردد. شکل بی‌قاعده و ساختار لایه‌ای عمودی ACNPs با خواص ناهمسانگرد، ویژه تجمع جهت یافته ذرات را موجب می‌شود.

با در نظر گرفتن این که تماس و واکنش بین فازهای جامد مشکل است، بازپخت حرارتی ACNPs در دماهای بالاتر و زمان‌های طولانی‌تر اجرا شد تا تغییر شکل نانوتیوب‌ها بهتر شود. همان‌طور که انتظار می‌رفت، این کار باعث افزایش بازده CNT



شکل (۴): تصویر HRTEM از MWCNTs تهیه شده با روش مکانوترمال.



شکل (۵): طیف رامان اسپکتروسکوپی.

تیز بودن G باند نسبت به D باند، نشان از بالا بودن گرافیتی نانولوله‌های سنتز شده با استفاده از فرآیند مکانوترمال می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

نانولوله‌های کربنی چند دیواره از طریق تبدیل فاز جامد از ذرات کربنی آمورف مانند، به وسیله حرارت‌دهی در دماهای ۱۳۵۰-۱۳۸۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. نتایج نشان داد که روش مکانوترمال در سنتز نانولوله‌های کربنی روش مناسبی است که نسبت به روش‌های دیگر مقرون به صرفه بوده و میزان تولید بالاست. نانولوله‌های کربنی سنتزی با طول به قطر مناسب

شده است. بررسی نانولوله‌های تکی نشان می‌دهد که قطر نانولوله‌های به دست آمده 20 ± 80 nm و طولشان در حدود چندین میکرومتر می‌باشد. با توجه به نسبت طول به قطر مناسب این نانولوله‌های کربنی، می‌توان کاربرد این ماده را به عنوان فاز تقویت‌کننده در ساخت نانو کامپوزیت‌ها پیش‌بینی کرد.

در ادامه انجام آزمایش‌ها، طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار ملکولی انجام گرفت. همانطور که در شکل (۵) دیده می‌شود، دو پیک در عدد موج‌های 1580 cm^{-1} و 1340 cm^{-1} وجود دارد که اولی نشان‌دهنده G باند و دومی D باند می‌باشد.

- [14] J. M. Calderon-Moreno, M. J. Yoshimura, "Hydrothermal Processing of High-Quality Multiwall Nanotubes from Amorphous Carbon", American Chemical Society, Vol. 123, pp. 741-742, 2001.
- [15] G. X. Du, S. A. Feng, J. H. Zhao, C. Song, S. L. Bai, Z. P. Zhu, "Particle Wire-Tube Mechanism for Carbon Nanotube Evolution", Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, pp. 15405-15414, 2006.
- [16] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, "High-Resolution Electron Microscopy Studies of a Microporous Carbon Produced by Arc-Evaporation", Journal of the Chemical Society Faraday Transaction, Vol. 90, pp. 2799-2802, 1994.
- [17] P. J. F. Harris, "Solid State Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes", Carbon, Vol. 45, pp. 229-239, 2007.
- [18] J. M. C. Moreno, M. Yoshimura, "Hydrothermal Processing of High-Quality Multiwall Nanotubes from Amorphous Carbon", Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, pp. 741-742, 2001.
- [19] S. Seelan, D. W. Hwang, L. P. Hwang, A. K. Sinha, "Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes by High-Temperature Vacuum Annealing of Amorphous Carbon", Vacuum, Vol. 75, pp. 105-109, 2004.
- [20] J. Q. Hu, Y. Bando, F. F. Xu, Y. B. Li, J. H. Zhan, J. Y. Xu, "Growth and Field-Emission Properties of Crystalline, Thin-Walled Carbon Microtubes", Advanced Materials, Vol. 16, pp. 153-156, 2004.
- [21] J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, C. Y. Zhi, F. F. Xu, D. Golberg, "Tapered Carbon Nanotubes from Activated Carbon Powders", Advanced Materials, Vol. 18, pp. 197-200, 2006.
- [22] D. Ugarte, "High-Temperature Behavior of Fullerene Black", Carbon, Vol. 32, pp. 1245-1248, 1994.
- [23] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. J. F. Harris, "Condensed-Phase Nanotubes", Nature, Vol. 377, pp. 687-689, 1995.
- [24] S. P. Doherty, D. B. Buchholz, B. J. Li, R. P. H. Chang, "Solid-State Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes", Journal of Materials Research, Vol. 18, pp. 941-949, 2003.
- [25] Y. Chen, M. J. Conway, J. D. Fitzgerald, "Carbon Nanotubes Formed in Graphite after Mechanical Grinding and Thermal Annealing", Journal of Applied Physics A, Vol. 76, pp. 633-636, 2003.
- [26] G. K. Williamson, W. X. Hall, "X-Ray Line Broadening from Filed Al and W", Acta Metallurgica, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [27] C. Syrayanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.

۶- پی نوشت

- 1- Amorphous Carbon Nanoparticles (ACNPs)
- 2- Carbon Nanotubes (CNTs)
- 3- Williamson-Hall

می تواند در ساخت نانوکامپوزیت ها، به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شوند.

۵- مراجع

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter", Nature, Vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", Science, Vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [3] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, "Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes", Science, Vol. 274, pp. 1701-1703, 1996.
- [4] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass", Science, Vol. 282, pp. 1105-1107, 1998.
- [5] Y. Lu, Z. P. Zhu, Z. Y. Liu, "Carbon-Encapsulated Fe Nanoparticles from Detonation-Induced Pyrolysis of Ferrocene", Carbon, Vol. 43, pp. 369-374, 2005.
- [6] Y. Lu, Z. P. Zhu, W. Z. Wu, Z. Y. Liu, "Detonation Chemistry of a CHNO Explosive: Catalytic Assembling of Carbon Nanotubes at Low Pressure and Temperature State", Chemical Communication, Vol. 22, pp. 2740-2741, 2002.
- [7] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, "Carbon Nanotubes from Organometallic Precursors", Accounts of Chemical Research, Vol. 35, pp. 998-1007, 2002.
- [8] Y. T. Lee, N. S. Kim, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, H. Ryu, "Temperature-Dependent Growth of Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Ferrocene and Acetylene in the Range Between 700 and 1000°C", Chemical Physics Letters, Vol. 372, pp. 853-859, 2003.
- [9] K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito, Y. J. Nishina, "Single-Walled Carbon Nanotube-Ceramic Composites and Methods of Use", Physical Chemistry B, Vol. 101, pp. 1974-1978, 1997.
- [10] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, "Two Factors Along the Yield Curve", Nature, Vol. 383, pp. 671-679, 1996.
- [11] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, R. E. Smalley, "Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide", Science, Vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [12] Y. Gogotsi, J. A. Libera, M. J. Yoshimura, "Hydrothermal Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes", Journal of Materials Research, Vol. 15, pp. 2591-2594, 2000.
- [13] J. M. Calderon-Moreno, S. Swamy, T. Fujino, M. Yoshimura, "Carbon Nanocells and Nanotubes Grown in Hydrothermal Fluids", Chemical Physics Letters, Vol. 329, pp. 317-322, 2000.