

خالص سازی نانولوله های کربنی رشد داده شده بر روی کاتالیست های دوتایی
Fe/Ni بر پایه MgO به روش نشست بخار شیمیائی گرمائی

صغری میرارشادی*

گروه فیزیک، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

سیده زهرا مرتضوی، علی ریحانی

گروه مواد پیشرفته، پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، کرج، ایران

ناصر منیری

گروه فیزیک، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

عبدالجواد نوین روز

گروه مواد پیشرفته، پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۲/۵

تاریخ دریافت: ۸۷/۱/۲۱

چکیده

مقدمه: از زمان کشف نانولوله های کربنی، مطالعه و بررسی در خصوص ویژگی های آنها نیز مورد توجه بوده است. در بسیاری از کاربردهای نانولوله های کربنی، استفاده از نانولوله های کربنی خالص امری ضروری به شمار می آید.

هدف: نانولوله های سنتز شده به وسیله روش های مختلف، شامل ناخالصی هایی مانند کربن آمورف، ذرات کاتالیستی فلزی، فلورین و... می باشد. روش های مختلف خالص سازی به منظور بهبود کیفیت و بهره نانولوله های کربنی گزارش شده است. بررسی تاثیر اکسیداسیون و عملیات خورش اسیدی بر خالص سازی نانولوله های کربنی هدف اصلی این کار تحقیقی بوده است.

روش بررسی: نانولوله های کربنی به روش نشست بخار شیمیائی بر پایه MgO و با استفاده از کاتالیست های دوتایی Fe/Ni رشد داده شده اند. تخلیص نانولوله های کربنی طی دو فرایند اکسیداسیون تحت اتمسفر و عملیات خورش اسیدی با اسید هیدروکلریک صورت گرفته است. تکنیک های آنالیز مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز ثقل سنجی حرارتی (TGA/DSC) و اسپکتروسکوپی رامان برای بررسی مورفولوژی و درجه گرافیتی و کیفیت ساختاری نانولوله های کربنی مورد استفاده قرار گرفته است.

نتایج: مطالعه ساختارهای ریز توسط SEM نشان دادند که نانولوله های رشد داده شده قبل از تخلیص در ناخالصی های کاتالیستی و سایر اشکال کربنی غوطه ورنند و فرایند اکسیداسیون و عملیات اسیدی به خوبی توانسته است آنها را خالص سازد. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه های قبل و بعد از خالص سازی گویای این مطلب است که پیک های مربوط به MgO و کاتالیست های Fe/Ni پس از فرایند های خالص سازی محو شده اند ولی پیک مربوط به ساختار گرافیتی در $2\theta=26.5^\circ$ ظاهر شده است که موید خالص شدن نمونه ها می باشد. مطالعه کیفی نانولوله ها که با استفاده از اسپکتروسکوپی رامان به عمل آمد، نشان داد که نسبت I_G/I_D پس از فرایند تخلیص افزایش یافته و به ۱/۷ رسیده است، که نشان دهنده جدا شدن برخی ساختارهای نامطلوب و ناخالصی های کربنی از نانولوله های کربنی رشد یافته می باشد. نتایج آنالیز TGA نشان داد که نسبت وزنی نانولوله های کربنی رشد یافته و اکسید شده و خالص سازی شده به ترتیب ۲۸/۶ و ۲۲/۲ و ۹۲/۶ درصد است.

نتیجه گیری: نتایج نشان می دهند که نسبت وزنی نانولوله های کربنی پس از عملیات اکسیداسیون و خورش اسیدی با اسید هیدروکلریک، به ۹۲/۶ درصد رسیده است.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی، خالص سازی، اسید هیدروکلریک، نشست بخار شیمیائی گرمایی، کاتالیست دوتایی Fe/Ni

مقدمه

از زمان کشف نانولوله های کربنی توسط ایچیمیا مطالعه و بررسی های زیادی در خصوص مشخصه یابی آنها صورت گرفته است.^(۱) ویژگیهای جالب توجه الکتریکی، گرمائی و مکانیکی نانولوله های کربنی، آنها را به مواد خاصی تبدیل کرده است. نانولوله های کربنی به سه روش کلی رشد داده می شوند: تخلیه قوس الکتریکی^(۲) تبخیر لیزری^(۳) و نشست بخار شیمیائی،^(۳) دو روش اول به دلیل سختی کنترل و عدم پیوستگی فرایند و نیز گران بودن ابزار مورد نیاز، نسبت به نشست بخار شیمیائی مناسب نمی باشد. همچنین در این روشها رشد نانولوله های کربنی در یک جهت مشخص میسر نیست. در روش نشست بخار شیمیائی گرمائی یک نوع گاز هیدرو کربن مثل متان، استیلن و... (به عنوان منبع کربن) در اثر گرما و در حضور یک نوع کاتالیست مثل نیکل، آهن و کبالت شکسته می شود و کربن های حاصل روی پایه به صورت نانو لوله کربنی می نشینند.

نانو لوله های کربنی کاربرد های فراوانی دارند که می توان به نمایشگرهای نشر میدانی، ترانزیستورها، چشمه های تابشی، اتصالات الکترونی، ذخیره سازی هیدروژن و سنسورهای شیمیائی و گازی اشاره کرد.^(۵) در بسیاری از کاربردهای نانولوله های کربنی، استفاده از نانولوله های خالص، امری ضروری به شمار می آید.^(۶) محصولات بدست آمده در فرآیند رشد نانولوله های کربنی، شامل نانولوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره، ذرات کاتالیست فلزی باقیمانده و مواد کاتالیست همراه و سایر اشکال فرعی کربن، از جمله کربن آمورف، فلورین، گرافیت و صفحات کربنی می باشند. استفاده از اکسیدهای فلزی همانند MgO و Al_2O_3 و... به عنوان پایه برای تشکیل نانوذرات فلزی در فرآیند رشد نانولوله های کربنی یکی از روش های مرسوم می باشد.^(۷) این مسئله در کاهش کربن آمورف تولید شده در فرآیند رشد نانولوله های کربنی ثمر بخش است. به منظور خالص سازی نانولوله های کربنی تولید شده به این طریق (استفاده از اکسید های فلزی) حذف اینگونه اکسیدها لازم است و به همین دلیل روش های مختلفی جهت خالص سازی نانولوله های کربنی گزارش شده است.^(۸) در اکثر این روش ها، نمونه ها برای حذف کربن آمورف اکسید شده و در مرحله بعد جداسازی کاتالیست همراه و کاتالیست فلزی با استفاده از اسیدهای مختلفی مثل اسید هیدروکلریک، اسید هیدروفلوریک، اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک، اسید اگزالیک و ترکیبی از آنها انجام شده است.^(۶) در این مقاله، ما ابتدا نانولوله ها را با روش TCVD روی پایه MgO همراه کاتالیست های فلزی Fe/Ni رشد داده و سپس خالص سازی نانولوله های رشد یافته مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

آماده سازی کاتالیست

کاتالیست دو فلزی Fe/Ni بر روی پایه MgO با بکار بردن روش اشباع شیمیائی مرطوب تهیه گردید. در این فرآیند، ۵۰۰ میلی گرم MgO در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر پخش و سپس سوسپانسیون بدست آمده به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک به سوسپانسیون همگن تبدیل شد. نیتراهای فلزی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با نسبت های $Fe/Ni/MgO$: ۱۵/۱۵/۷۰ به سوسپانسیون اضافه و ۳۰ دقیقه تحت تاثیر آلتراسونیک قرار گرفت. مخلوط بدست آمده پس از مرحله خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه و آسیاب کردن، به صورت پودر نرم در آمد. در مرحله بعد کاتالیست بدست آمده به عنوان بستری برای رشد نانولوله ها مورد استفاده قرار گرفت.

رشد نانولوله کربنی

برای سنتز نانولوله های کربنی، پودر کاتالیست تهیه شده را درون بوتله آلومینائی ریخته و سپس بوتله به داخل لوله کوارتز واقع در کوره الکتریکی منتقل گردید. دمای کوره را تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، در حضور گاز آرگون با شار 80 sccm^1 بالا برده و بعد از آن هیدروژن با شار 60 sccm همراه با آرگون با شار 20 sccm به سیستم اعمال شد. در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، جریان گازهای هیدروژن و آرگون از سیستم قطع و گاز آمونیاک با شار 80 sccm

¹standard cubic centimeter per minute

جایگزین شد. سیستم در وضعیت دمایی ۹۰۰ درجه به مدت ۴۰ دقیقه باقی ماند. برای رشد نانولوله های کربنی گاز متان با شار ۸۰sccm به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۹۷۰ درجه وارد سیستم گردید. نهایتاً سیستم فوق الذکر در حال خود به دمای اتاق برگردانیده شد. در این فرآیند، گاز آرگون با شار ۸۰sccm تا رسیدن به دمای محیط جریان داشت.^(۹)

خالص سازی نانولوله های کربنی

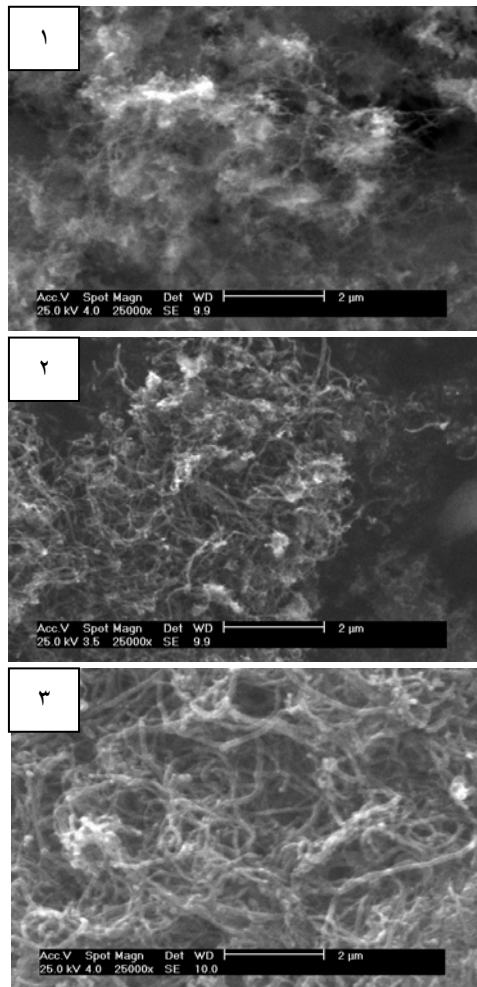
نانولوله هائی که طبق شرایط فوق رشد داده شدند، به منظور خالص سازی تحت فرآیند زیر قرار گرفتند. در مرحله نخست نانولوله های سنتز شده، در هوا و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه برای برداشتن کربن آمورف، اکسید شدند. برای جدا کردن MgO و نانوذرات فلزی آهن و نیکل، ۲۰۰ میلی گرم از نمونه تحت عمل خورش اسیدی در ۵۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۳ نرمال به مدت ۶ ساعت قرار گرفت، پس از جدا کردن نانولوله های کربنی خالص شده و شستشو با آب مقطر، برای از بین بردن اثر اسید، مرحله خشک کردن نانولوله ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز انجام شد.^(۱۰)

برای بررسی ساختاری و ریخت شناسی نمونه ها از روش های آنالیز XRD، SEM،^۱ TGA/DSC و اسپکتروسکوپی رامان استفاده گردید.^(۱۱)

نتایج و بحث

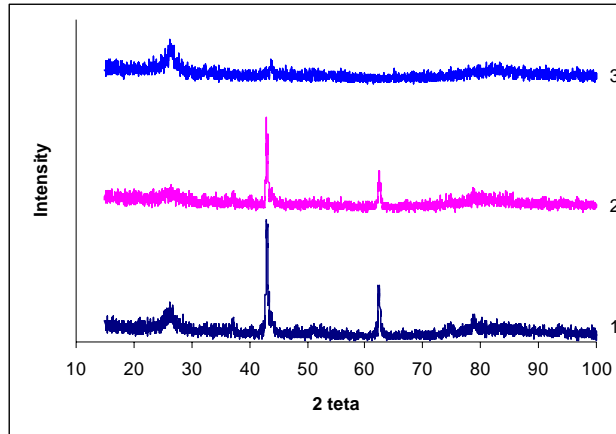
تصاویر SEM مربوط به نانولوله های کربنی رشد یافته بر پایه اکسید منیزیم که در آن از کاتالیست آهن/نیکل استفاده شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. اشکال (۱-۱) و (۲-۱) و (۳-۱) به ترتیب مربوط به قبل از خالص سازی، بعد از اکسید کردن و بعد از عملیات اسیدی می باشند. همانطور که از شکل (۱-۱) بر می آید، نانولوله های تازه رشد داده شده (قبل از خالص سازی) دارای ناخالصی های مختلفی از قبیل مواد کاتالیستی و سایر اشکال کربنی می باشد و به سختی می توان به وجود نانولوله ها پی برد. به بیان دیگر نانولوله ها در میان ناخالصی ها غوطه ور هستند. پس از مرحله اکسیداسیون و عملیات اسیدی اشکال (۲-۱) و (۳-۱) درجه وضوح تصاویر SEM به ترتیب بیشتر شده است که این مطلب موید آن هست که مجموعه فرایند خالص سازی موثر بوده و نانولوله ها خالص تر شده اند.

^۱Thermo Gravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry



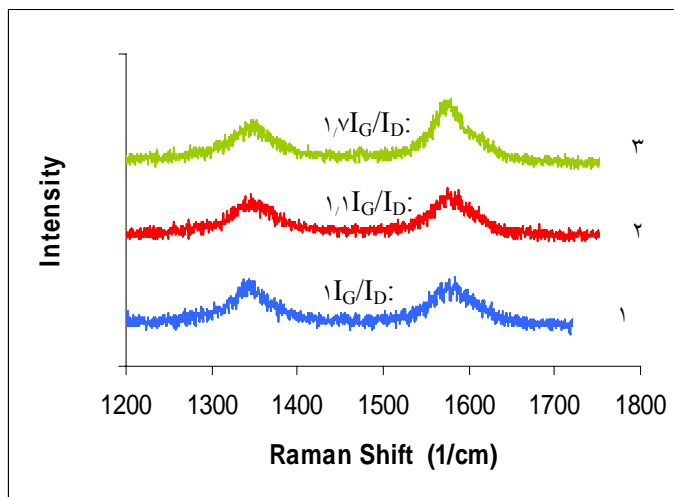
شکل ۱- تصویر SEM نانولوله های رشد کرده بر پایه MgO بر روی کاتالیست آهن/نیکل برای ۱: نانو لوله های تازه رشد یافته، ۲: اکسید شده و ۳: تحت عملیات اسیدی قرار گرفته

برای بررسی های بیشتر خصوصیات کریستالی نمونه ها، الگوی پراش XRD نانولوله ها پس از رشد و اکسید و بعد از عملیات اسیدی به طور مقایسه ای در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است، طیف ها، دارای پیک هائی در زوایای 43° ، 62° و 78° مربوط به MgO و پیک هائی در زوایای 45° و 79° متناسب به Fe/Ni هستند و همچنین پیکی که در زاویه $26/5^\circ$ دیده می شود مربوط به ساختار گرافیتی نانولوله های کربنی می باشد. پس از عملیات اکسیداسیون ارتفاع پیک $26/5^\circ$ کاهش نشان می دهد (شکل ۲-۲). علت این رخداد را می توان به آسیب دیدگی ساختارهای گرافیتی موجود در نمونه در اثر اکسیداسیون نسبت داد. با بررسی شکل (۲-۳) مشاهده می شود که پیک های مربوط به MgO و کاتالیست Fe/Ni تا حد زیادی در اثر عملیات اسیدی از بین رفته و به خوبی می تواند نشان دهنده خالص تر شدن نانولوله ها باشد.



شکل ۲- طیف های XRD نانولوله های ۱: تازه رشد یافته، ۲: اکسید شده، ۳: تحت عملیات اسیدی قرار گرفته

مطالعه کیفی نانولوله های کربنی رشد داده شده با استفاده از اسپکتروسکوپی رامان به عمل آمده است. شکل ۳ طیفهای رامان نمونه های تهیه شده در شرایط آزمایشگاهی را به طور مقایسه ای نشان می دهد.

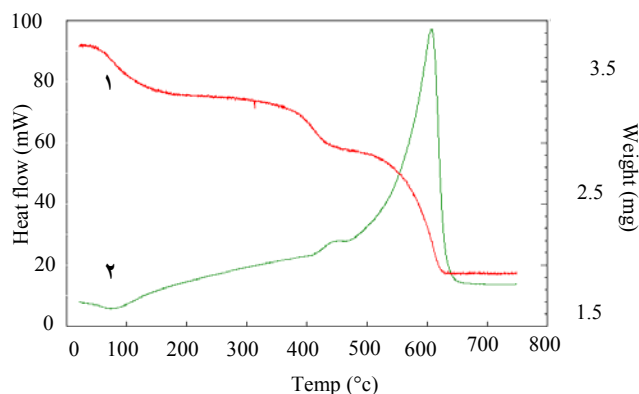


شکل ۳- طیفهای رامان نانولوله های ۱: تازه رشد یافته، ۲: اکسید شده، ۳: تحت عملیات اسیدی قرار گرفته

لازم به یادآوری است که در طیف رامان نانولوله های کربنی، دو پیک وجود دارد که یکی در $1500-1605 \text{ cm}^{-1}$ معروف به G-Band (باند گرافیکی) و دیگری در بازه $1250-1450 \text{ cm}^{-1}$ معروف به D-Band (باند ساختارهای نامطلوب) قرار دارد. میزان شدت پیک G به پیک D نمایانگر کیفیت نانولوله ها است. هرچه این نسبت بزرگتر باشد، یعنی میزان کربن آمورف و ساختارهای نامطلوب کربنی در نمونه کمتر است.

با توجه به این واقعیت ملاحظه می شود که با اکسید کردن نمونه ها و سپس انجام عملیات اسیدی روی آنها، نسبت I_G/I_D افزایش نشان می دهد، به طوری که این نسبت برای نانولوله های تازه رشد یافته، اکسید شده و تحت عملیات اسیدی قرار گرفته به ترتیب ۱، ۱/۱ و ۱/۷ می باشد، البته همانطور که مشاهده می شود پس از عملیات

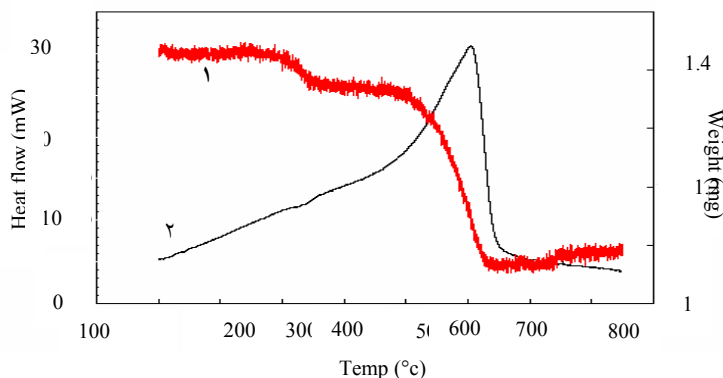
اسیدی روی نانولوله ها، گرچه نسبت پیک G به پیک D افزایش یافته است اما هنوز پیک D بلند می باشد، که این مساله ممکن است به لحاظ تخریب ساختار گرافیتی نانولوله ها و ایجاد نقص های شبکه ای در آنها مربوط باشد. بدین منظور برای بررسی وجود کربن آمورف در نانولوله های تازه رشد یافته و مقایسه آنها پس از خالص سازی در هر مرحله آنالیز TGA/DSC انجام شد. نتیجه آنالیز TGA نانولوله های تازه رشد یافته در شکل ۴ نشان داده شده است که در آن شاهد کاهش وزن نمونه در در دماهای حدود ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد می باشیم. که کاهش وزن اول ناشی از خارج شدن کربن آمورف و کاهش وزن دوم ناشی از خارج شدن نانولوله های کربنی از نمونه می باشد. همانطور که از نمودار شکل ۴-۱ مشاهده می شود، درصد وزنی کربن آمورف در نمونه ۱۳/۷ درصد و درصد وزنی نانولوله های کربنی ۲۸/۶ درصد است.



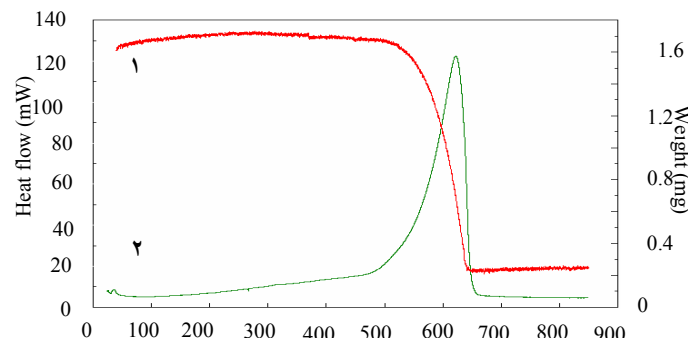
شکل ۴- طیفهای مربوط به آنالیز حرارتی نانولوله های تازه رشد یافته ۱: TGA ۲: DSC

منحنی TGA شکل ۵ برای نانولوله های اکسید شده نیز نشان دهنده دو کاهش وزن مربوط به کربن آمورف به میزان (۴/۹ درصد وزنی) و نانولوله های کربنی (۲۲/۲ درصد وزنی) می باشد و بیانگر این است که در اثر اکسیداسیون هنوز کربن آمورف در نمونه وجود دارد.

منحنی TGA شکل ۶ مربوط به نمونه هائی که تحت عملیات اسیدی قرار گرفته می باشد که در آن یک کاهش وزن در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شود، این مساله ناشی از حذف کربن آمورف از نمونه پس از عملیات اسیدی می باشد. همچنین با بررسی این نمودار، نسبت وزنی نانولوله های کربنی خارج شده ۹۲/۶ درصد می باشد که بیانگر درجه خلوص نانولوله های کربنی است.



شکل ۵ - طیفهای مربوط به آنالیز حرارتی نانولوله های اکسید شده ۱: TGA ۲: DSC



شکل ۶- طیفهای مربوط به آنالیز حرارتی نانولوله های تحت عملیات اسیدی قرار گرفته ۱: TGA ۲: DSC

نتیجه گیری

رشد نانولوله های کربنی با استفاده از کاتالیست Fe/Ni بر پایه MgO، همراه با سایر ساختارهای کربنی و کربن آمورف می باشد. برای حذف کربن آمورف اکسیداسیون نمونه به تنهایی موثر نمی باشد و عملیات اسیدی نیز باید روی آن صورت گیرد. پس از عملیات اسیدی کربن آمورف از نمونه رشد یافته حذف می شود اما ساختار نانولوله های کربنی نیز تخریب می شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از همکاری پژوهشگرده مواد پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای کمال تشکر را دارند.

Reference:

1. Iijima, S., *Nature*, **354**, 56(1991).
2. Saito, Y., Tani, Y., Miyagawa, N., Mitsushima, K., Kasuya, A., and Nishina, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 593(1998).
3. Guo, T., *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995).
4. Birkett, R., *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 111(1997).
5. Wong, Y.M., Kang, W.P., Davidson, J.L., and Wisitsora, A., *Sen. Actuators B*, **93**, 327 (2003).
6. United states patent, No us 6972056 B1, *Carbon Nanotube Purification*, **4**, 665 (1999).
7. Naiqin, Z., *Mater. Res. Bull.*, **15**, 2204 (2006).
8. Porro, S., Musso, S., Vinante, M., Vanzetti, L., Anderle, M., Trotta, F., and Tagliaferro, A., *Physica E*, **37**, 58 (2007).
9. Mortazavi, S.Z., Irajizad, A., Taghavi, N.S., and Reyhani, A., *Metal-Org. and Nano-Metal Chem.*, **37**, 489(2007).
10. Reyhani, A., Mortazavi, S.Z., NozadGolikand, A., Moshfegh, A.Z., Mirershadi, S., *J. Power Sourc.*, **138**, 539 (2008).
11. Mirershadi, S., Mortazavi, S.Z., Reyhani, A., Moniri, N., Novinrooz, A.J., *Metal-Org. and Nano-Metal Chem.*, **39**, 312 (2009).