

پیشرفت‌های اخیر در سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی کاتالیزورها: مروری

جواد سلطان محمدی

دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک گرایش ذرات بنیادی و نظریه میدان ها دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
Javadsoltan966@gmail.com

بابک وکیلی

عضو هیات علمی گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
b.vakili@iauctb.ac.ir

شهرام سلیمانی

عضو هیات علمی گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران.
Shahram22s2000@yahoo.com

1

چکیده

توسعه اولیه سنتز نانولوله های کربنی به شدت حول محور استفاده از فلزات انتقالی 3d ظرفیتی مانند آهن، نیکل و شرکت بود. اخیراً نشان داده شده است که فلزات نجیب (مانند طلا) و فلزات ضعیف (مثلاً در، سرب) نانولوله‌های کربنی تولید می‌کنند. علاوه بر این، سرامیک‌ها و نیمه هادی‌های مختلف می‌توانند به عنوان ذرات کاتالیزوری مناسب برای تشکیل لوله عمل کنند و در برخی موارد سیستم‌های ترکیبی فلز/اکسید فلز امکان پذیر است. سیستم‌های تمام کربنی برای رشد نانولوله‌های کربنی بدون ذرات کاتالیزوری نیز نشان داده شده‌اند. روش مرسوم برای سنتز نانولوله های کربنی (CNTs) نیازمند استفاده از کاتالیزورهای فلزی است. با این حال، ناخالصی‌های ذرات فلزی معمولاً CNTها را آلوده می‌کنند و حذف آنها بدون ایجاد نقص و آلودگی دشوار است. یک رویکرد جایگزین و مطلوب تر، رشد مستقیم نانولوله های کربنی روی یک بستر بدون نیاز به درمان بیشتر است. این بررسی، توسعه فعلی سنتز کنترل شده SWCNT و/یا MWCNTها را با استفاده از کاتالیزورهای غیرفلزی، که از سرامیک‌ها و نیمه‌هادی‌های مختلف به‌عنوان ذرات کاتالیزوری تشکیل می‌شود، ارائه می‌کند. سیستم‌های تمام کربنی برای رشد CNT بدون استفاده از کاتالیزور نیز مورد بحث قرار می‌گیرند.

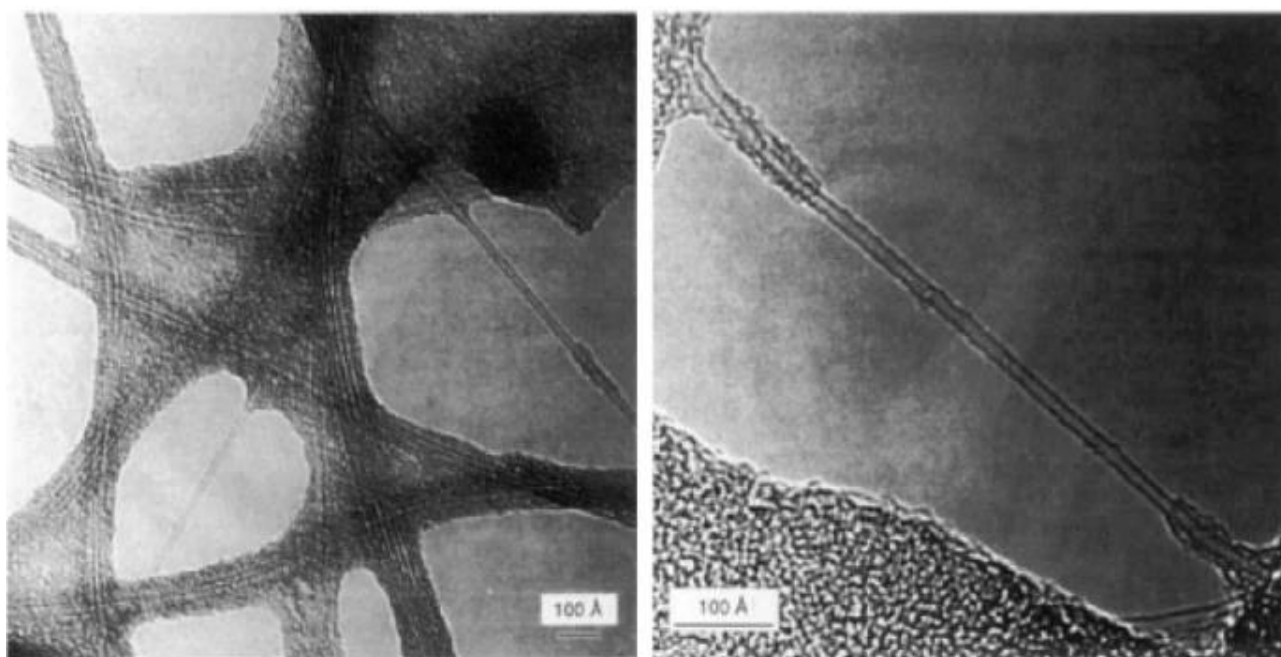
واژگان کلیدی: نانولوله‌های کربنی، کاتالیزور، سنتز نانولوله‌های کربنی

مقدمه

هیجان کنونی در نانولوله‌های کربنی (CNTs) توسط نشریه طبیعت Sumio Iijima در سال ۱۹۹۱ برانگیخته شد (Iijima, 1991). در آن زمان علاقه قابل توجهی به توسعه روش تبخیر قوس الکتریکی وجود داشت که در ابتدا توسط هافمن و کراتشم (Krätschmer et al, 1990) برای تولید C₆₀ در مقادیر ماکروسکوپی کشف شد. Iijima رسوب روی کاتد را تجزیه و تحلیل کرد و مقادیر ماکروسکوپی نانولوله های کربنی چند جداره (MWNTs) و ذرات گرافیتی وجهی را یافت. فقدان فولرن در نمونه غیرمنتظره بود. علاوه بر این، هیجان در آن زمان در نانو ساختارهای کربنی، ناشی از کشف فولرن ها (Kroto et al, 2018) یک عامل مطلوب دیگر بود و بنابراین انتشار او توجه قابل توجهی را به خود جلب کرد. قدم بعدی ایجیما این بود که ببیند آیا می

تواند این سازه‌ها را با فلزات واسطه پر کند یا خیر. فلزات واسطه در الکترودهای گرافیتی مخلوط شدند و فرآیند تبخیر قوس الکتریکی اجرا شد. محصول به دست آمده باعث شگفتی دیگری شد. این بار شکل جدیدی از نانولوله کربنی به نام نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWNTs) با قطرهای بین ۱٫۱ تا ۱٫۳ نانومتر به دست آمد (Iijima and Ichihashi, 1993). تقریباً در همان زمان، دونالد اس. بتون، در آزمایشگاه تحقیقاتی IBM، همین کشف را انجام داد (شکل ۱ را ببینید) (Bethune et al, 1993). کشف SWNT به دلیل همبستگی‌های جالب ساختار-ویژگی هیجان انگیز بود. علاوه بر این، استفاده از فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور برای سنتز نانولوله‌های کربنی را برجسته کرد. در طول سال‌های بعد، تعداد زیادی از مسیرها و تغییرات سنتز توسعه یافت. بسیاری از اینها بر اساس استفاده از ذرات کاتالیزور، از جمله مسیر رسوب بخار شیمیایی (CVD) بودند. سنتز CVD از CNT آسان است و می‌توان آن را در آزمایشگاه‌ها بدون مشکل راه اندازی کرد. علاوه بر این، به راحتی برای تولید انبوه بزرگ می‌شود و بنابراین به محبوب‌ترین تکنیک تبدیل شده است.

2

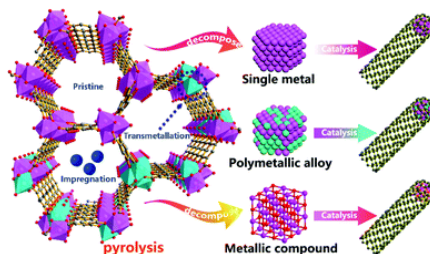


شکل ۱) میکروگراف‌های الکترونی عبوری از بسته‌های SWNT (پانل سمت چپ) و یک SWNT منفرد (پانل سمت راست) که توسط Bethune و همکاران از کبالت سنتز شده‌اند. تجدید چاپ با اجازه Bethune و همکاران. (Bethune et al, 1993)

کاتالیزورهای رشد CNT

به طور کلی، کاتالیزورهای با فعالیت کاتالیزوری بالا نقش کلیدی در رشد CNT ها دارند. (Liet al, 2011) (Ayre et al, 2011) (2010) اگرچه نانولوله‌های کربنی می‌توانند بدون حضور کاتالیزور رشد کنند، رشد کارآمد نانولوله‌های کربنی به شدت به مشارکت کاتالیزورها بستگی دارد. (Kusunoki et al, 2011) (Vander et al, 2001) (Gavillet et al, 2001) به طور سنتی، طبق نظریه بخار-مایع-جامد، نانوذرات فلزات واسطه گروه آهن مانند آهن، کبالت و نیکل به طور گسترده برای کاتالیز کردن تشکیل CNT ها استفاده می‌شوند. (Emmenegger et al, 2003) (Liang et al, 2018) (Aguiar et al, 2017) از جمله آلیاژهای چند فلزی مانند FeNi, CoNi, FeNiCo و غیره. (Ren et al, 2020) (Zhang et al, 2020) (Li et al, 2020)

3 (2019) همچنین فعالیت کاتالیزوری بسیار کارآمدی برای ساخت CNT ها از خود نشان می دهند. فلزات مختلف برهمکنش‌های متفاوتی با کربن دارند و حلالیت کربن متفاوتی از خود نشان می‌دهند، بنابراین لایه کربن با حل کردن کربن یا هیدروژنه کردن کربن کاتالیزوری در دمای بالا حک می‌شود. (Cheng et al, 2015) (Kosaka et al, 2015) Co, Fe و غیره حلالیت کربن زیادی دارند، در حالی که طلا، مس و غیره حلالیت کربن پایینی دارند. انحلال و رسوب کربن توسط ذرات فلزی ممکن است منجر به سازماندهی مجدد ساختار کربن و تشکیل کربن معیوب، ساختارهای هسته-پوسته ذرات فلزی محصور شده با کربن و غیره شود. TiO_2 و ZrO_2/HfO_2 همچنین می‌توانند رشد CNT را کاتالیز کنند، که تأیید می‌کند که کاتالیزورهایی با انحنای نانومقیاس و مکان‌های جذب کربن نیز می‌توانند بخش‌های کربن را در صفحات کریستالی پخش کنند، به طوری که CNT ها می‌توانند به طور موثر در امتداد شبکه کریستالی خاص رشد کنند. (Kudo et al, 2017) (Steiner et al, 2009) با استفاده از کاتالیزورهای ذرات، رشد CCVD این روش برای تهیه مواد CNT محبوب است، زیرا نانولوله‌های با کیفیت بالا تولید می‌کند و درجه‌ای از کنترل بر قطر، طول و مورفولوژی را نشان می‌دهد، اما دستیابی به تکرارپذیری یک مشکل بزرگ است. در این زمینه، پلیمرهای هماهنگ متخلخل از نظر ساختاری از فلز و گونه‌های کربنی تشکیل شده‌اند، بنابراین مواد MOF بکر می‌توانند به طور ذاتی و پیوسته توسط کاتالیزورهای مبتنی بر فلز مشتق از MOF برای ساخت CNT ها مطابق با ادبیات گزارش شده قبلی، خود کاتالیز شوند. علاوه بر این، وارد کردن کاتالیزورهای خارجی به منافذ و کانال‌های بزرگ MOF ها و جایگزینی گره‌های هماهنگ‌کننده اصلی از طریق انتقال فلز و اشباع، دو رویکرد متداول و قابل اعتماد برای توزیع یکنواخت اتم‌های فلزی معرفی شده در ساختارهای MOF هستند (شکل ۱). ما می‌توانیم انتخاب کنیم که کاتالیزورهای اضافی را معرفی کنیم یا نه. به پیش سازهای MOF که برای تشکیل انواع مختلف کاتالیزورهای ذرات مبتنی بر فلز (تک فلزات، آلیاژهای چند فلزی، ترکیبات فلزی و غیره) در شرایط پیرولیز در دمای بالا تجزیه و احیا می‌شوند. به طور خلاصه، در فرآیند پیرولیز، سه نوع مختلف کاتالیزور وجود دارد که می‌توانند به طور موثر CNT ها را کاتالیز کرده و رشد دهند. (Kidambi et al, 2011) (Kim et al, 2016) در این بخش، ما قصد داریم کاتالیزورهای مشتق شده از MOF برای رشد CNT را به انواع زیر برای بحث تقسیم کنیم: (۱) کاتالیزورهای تک فلزی، (۲) کاتالیزورهای آلیاژی چند فلزی، و (۳) کاتالیزورهای ترکیبی فلزی. آنها CNT ها را از طریق دو مکانیسم کاتالیزوری مختلف رشد می‌دهند. فلزات منفرد، آلیاژهای چند فلزی، و کاربیدهای فلزی با حلالیت کربن، نانولوله‌های کربنی را بر اساس نظریه بخار-مایع-جامد رشد می‌دهند. ترکیبات فلزی متشکل از فلزات و نافلزات (به استثنای کاربیدهای فلزی) تنها انحنای نانومقیاس و محل‌های جذب کربن را برای انتشار بخش‌های کربن در سطح ایجاد می‌کنند. صفحات کریستالی به طوری که CNT ها بتوانند به طور موثر در امتداد شبکه کریستالی خاص رشد کنند. (Stadermann et al, 2009) (Wang et al, 2018)



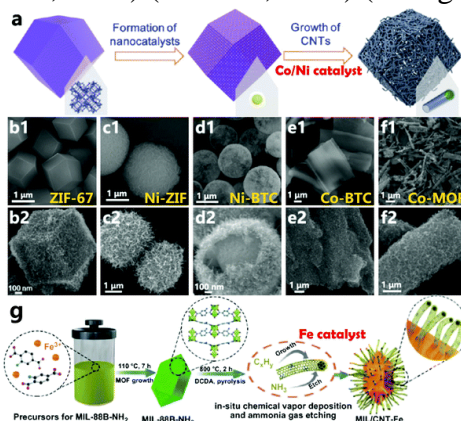
شکل ۲) نمودار شماتیک تشکیل CNT های مشتق از MOF که توسط سه نوع کاتالیزور، یعنی فلزات تک، آلیاژهای چند فلزی و ترکیبات فلزی کاتالیز می‌شوند.

کاتالیزورهای تک فلزی

مانند همیشه، عناصر فلزی به عنوان بهترین کاتالیزور در نظر گرفته شده‌اند و بسیاری از محققان دریافته‌اند که نانوذرات تک فلزی (مانند Fe, Co, Ni) می‌توانند به طور موثر تشکیل CNT را از طریق تکلیس MOF های مربوطه کاتالیز کنند. (Chenet al, .)

(Wang et al, 2019)(Zhou et al, 2018) 2020) در سال ۲۰۱۷، گروه Mai یک استراتژی ساده، همه‌کاره و کارآمد برای پیرولیز کردن کریستال‌های MOF ایجاد کرد که در آن یک پیش‌ساز MOF با نانوکاتالیست و منابع کربن خاص خود در محل تجزیه می‌شود تا یک کامپوزیت CNT با مورفولوژی یکسان را با تجزیه حرارتی در دمای ۴۳۵ درجه سانتی‌گراد تشکیل دهد. تحت آرگون یک نمودار شماتیک از تبدیل یک کریستال ZIF-67 به یک دوازده وجهی توخالی مونتاژ شده با CNT در شکل 3a نشان داده شده است، که در آن دوازده وجهی ZIF-67 تحت حفاظت Ar در دمای پایین به صورت پیرولیز می‌شود. پیوند هماهنگی بین یون فلزی و لیگاند آلی در ZIF-67 ابتدا شکسته می‌شود و ساختار کلی به تدریج تجزیه می‌شود، در حالی که یون‌ها/خوشه‌های فلزی توسط گاز احیاکننده تولید شده بیشتر به نانوکاتالیست‌ها کاهش می‌یابند و این نانوکاتالیست‌های تشکیل شده در محل، کاتالیزور را کاتالیز می‌کنند. تشکیل نانولوله‌های کربنی دوپ شده با N (N-CNTs) از لیگاندهای آلی باقیمانده. از آنجایی که نانوبلورهای فلزی ترجیحاً روی سطح تشکیل می‌شوند، لایه بیرونی ابتدا به N-CNT تبدیل می‌شود و جهت رشد از بیرون به داخل است و در نتیجه حفره‌های داخلی ایجاد می‌شود. در شکل 3b، N-CNT های چند جداره نازک فراوان هستند (۱۰-۲۰ نانومتر قطر خارجی و ۵ نانومتر قطر داخلی)، و کاتالیزورهای NP کبالت (قطر ۵ نانومتر) در نوک CNT ها محصور شده اند. از یک طرف، مشخص شد که نانوکاتالیست‌های مشتق شده از MOF های مبتنی بر گروه آهن، فعالیت کاتالیزوری بالایی برای تشکیل نانولوله‌های کربنی در محل نشان می‌دهند. ثانیاً، لیگاندهای آلی با حلقه‌های کربن هگزاتومیک یا N-هتروسیکلیک فراوان می‌توانند سد انرژی چرخه‌شدن را کاهش داده و تشکیل CNT ها را تقویت کنند. (Zhao et al, 2018) (Yang et al, 2019) علاوه بر این، پیوندهای هماهنگی تجزیه شده در MOF های بسیار مرتب، انرژی بیشتری برای فعال کردن یون‌ها/خوشه‌های فلزی باقی‌مانده و همچنین پیوندهای آلی آزاد می‌کنند، در نتیجه تشکیل نانوکاتالیست‌ها و رشد بعدی CNT ها را تسهیل می‌کنند. از طرف دیگر، اندازه ذرات کاتالیزور تأثیر زیادی بر روند رشد CNT ها دارد و یک کاتالیزور کوچکتر برای رشد CNT ها مفیدتر است. (Wang et al, 2018) (Hanif et al, 2020) بنابراین، کنترل شرایط پیرولیتیک برای به دست آوردن نانوکاتالیست‌های فراوان بسیار حیاتی است. علاوه بر این، این روش را می‌توان با موفقیت به سایر MOF های مبتنی بر گروه آهن، از جمله Ni-BTC، Ni-ZIF، Co-MOF، Co-BTC، و غیره گسترش داد تا معماری های مونتاژ CNT مشتق از MOF مربوطه را به دست آورد (شکل 3c-3f). زو و همکاران همچنین برای اولین بار گزارش داد که یک فرآیند کربنیزه کردن اتوکاتالیستی جدید با کمک مولکول MIL-88B-NH مبتنی بر آهن را تبدیل می‌کند. (Dong et al, 2018) در طی فرآیند تکلیس، گاز آمونیاک فرار عنصر Fe را در Fe-MOF به نانوبلورهای آهن کاهش می‌دهد، که تشکیل نانولوله‌های کربنی دوپه شده با Fe, N را کاتالیز می‌کند، در حالی که چارچوب باقی‌مانده توسط گاز آمونیاک برای به دست آوردن یک نوع میکرو/ ساختار کربن مزوپور (شکل 3g). به طور کلی، با انتخاب کاتالیزورهای تک فلزی با حلالیت کربن بالا، به ویژه فلزات گروه آهن، کامپوزیت های مبتنی بر CNT را می‌توان به راحتی از MOF های مربوطه سنتز کرد. ما معتقدیم که با کنترل شرایط پیرولیتیک، این استراتژی کاتالیزور تک فلزی را می‌توان به سایر

فلزات (مس، طلا، W، Mo و غیره) که حلالیت کربن پایینی دارند، برای رشد درجا MOF گسترش داد. (Masteri and Abednatanzi, 2013) (Shi et al, 2007) (Takagi et al, 2008) (Zhou et al, 2006)

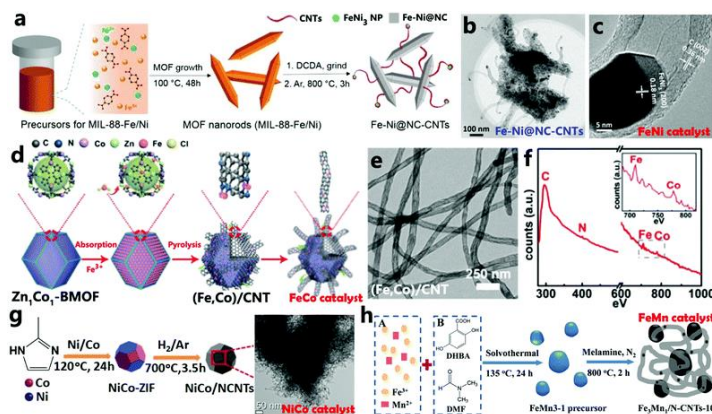


شکل ۳ (a) شماتیکی از فرآیند تشکیل N-CNT ها از ZIF-67، در نهایت یک دوازده وجهی توخالی مونتاژ شده با N-CNT بدست می آید. (b1 و b2) تصاویر SEM از پیش ساز ZIF-67 و دوازده وجهی توخالی مونتاژ شده با N-CNT. (c1 و c2) تصاویر SEM از پیش ساز Ni-ZIF و میکروسفرهای مشتق شده با N-CNT مونتاژ شده. (d1 و d2) تصاویر SEM از پیش ساز Ni-BTC و میکروسفرهای مشتق شده با N-CNT. (e1 و e2) تصاویر SEM از پیش ساز Co-BTC و میکروسفرهای مشتق شده با N-CNT. (f1 و f2) تصاویر SEM از پیش ساز Co-MOF و نانومیله های مشتق شده با N-CNT. (Yang et al, 2019)

کاتالیزورهای آلیاژی چند فلزی

در اصل، آلیاژهای فلزی همچنین می توانند مونتاژ منابع کربن را به CNT ها کاتالیز کنند. آرن توماس و همکاران گزارش تهیه کاتالیزورهای دو عملکردی (کاتالیزورهای FeNi) از طریق تجزیه در اثر حرارت یک مرحله‌ای مخلوطی از دو فلزی MIL-88-Fe/Ni و دی سیاندی آمید (DCDA) برای به دست آوردن مواد کربن دوپ شده از MOF (Fe-Ni@NC-CNTs)، ابتدا با استفاده از روش حل گرمایی، اسید ترپتالیک، نمک FeCl₃ و نمک Ni(NO₃)₂ در نانومیله های MIL-88-Fe/Ni مونتاژ شدند. پس از آن، DCDA و پیش ساز MOF کریستالی به طور فیزیکی با آسیاب مکانیکی مخلوط شدند و در یک اتمسفر بی اثر در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه شدند (شکل 4a). تصویر TEM از Fe-Ni@NC-CNT ها به وضوح نشان داد که یک شبکه متصل به CNT یکنواخت و متخلخل مشاهده شده است (شکل 4b)، و مورفولوژی نانومیله پیش ساز می تواند تا حدی حفظ شود. TEM با وضوح بالا ذره ای را در نوک CNT مشتق شده نشان می دهد که به نانوذرات FeNi₃ نسبت داده می شود، که تأیید می کند که تشکیل نانولوله ها به راحتی توسط آلیاژ FeNi کاتالیز می شود (شکل 4c). (Qiu et al, 2019) در سال ۲۰۱۸، و همکارانش کاتیون های Fe³⁺ را به یک چارچوب آلی دو فلزی Zn/Co معرفی کردند که با ZnCo1-BMOF مشخص می شود، و محل های دو گانه Fe-Co تشکیل شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر N₂ برای کاتالیز کردن تجزیه لیگاند های آلی بازپخت شدند. در پیش ساز MOF دو فلزی، بنابراین نانوذرات آلیاژ FeCo تعبیه شده در نانولوله های کربنی دوپ شده با N [(Fe,Co)/CNT] که غنی از سایت های دو گانه Fe-Co بودند با موفقیت ساخته شدند (شکل 4d و 4e) (Wang et al, 2018). اتم های Fe و Co با N در مقیاس اتمی هماهنگ شدند که توسط طیف EEL تایید شد (شکل 4f). و NiCo-ZIF دو فلزی پیش ساز مناسبی برای رشد NiCo/NCNT ها است که در شکل 4g نشان داده شده است. پس از آنیل شدن در دمای

۷۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر H_2/Ar ، به راحتی به نانوذرات NiCo تبدیل می شود و تقریباً به طور کامل به CNT تبدیل می شود. ژانگ و همکاران یک الگوی دو فلزی $FeMn_3-1$ تهیه کرد که متعاقباً توسط کربن سازی حرارتی با ملامین تیمار شد. آنها با موفقیت یک ساختار کربن سلسله مراتبی از نانوذرات آلیاژ Fe_3Mn_1 که با نانولوله های کربنی دوپ شده با N (Fe_3Mn_1/N -CNTs-100) پوشانده شده بودند به دست آوردند (شکل 4h) که در آن آهن ممکن است برای تشکیل یک لایه کربن روی سطح نانوذرات مفید باشد و منگنز می تواند رشد و ازدیاد طول CNT ها را افزایش دهد. اثرات هم افزایی فلزات مختلف در آلیاژ چند فلزی به تنظیم شکل و کیفیت مواد کربنی به دست آمده کمک می کند. بنابراین، ما معتقدیم که آلیاژهای چند فلزی متشکل از فلزات گروه آهن (Fe, Co, Ni) و سایر فلزات با مقدار زیاد حلالیت کربن احتمالاً دارای فعالیت کاتالیزوری بالایی برای تشکیل CNT ها است و کاتالیزورهای آلیاژی چند فلزی بازسازی شده از انواع مختلف برای توسعه نانوکامپوزیت های مختلف مبتنی بر CNT برای کاربردهای بیشتر مفید هستند (Emmenegger et al, 2003) (Zheng et al, 2014)



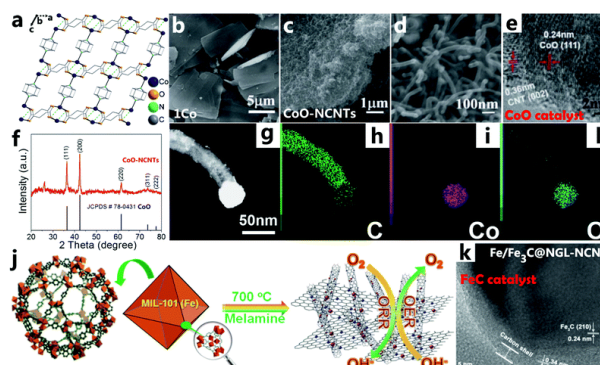
شکل ۴) (a) روش مصنوعی MIL-88-Fe/Ni و Fe-Ni@NC-CNT (b و c) تصاویر TEM از Fe-Ni@NC-CNT. تجدید چاپ با اجازه از مرجع. (Zhao et al, 2018). حق چاپ (۲۰۱۸) ویلی. (d) تصویر شماتیک از تهیه (Fe,Co)/CNT. (e) تصویر TEM. و (f) طیف EEL (Fe,Co)/CNT. تجدید چاپ با اجازه از مرجع. (Wang et al, 2018). حق چاپ (۲۰۱۸) انجمن سلطنتی شیمی. (g) طرح سنتز NiCo/NCNTs. تجدید چاپ با اجازه از مرجع. (Hanifet al, 2020). حق چاپ (۲۰۲۰) الزویر. (h) تصویری از تهیه پیش ساز $FeMn_3-1$ و Fe_3Mn_1 کاتالیزور N-CNTs-100. با اجازه از مرجع. (Dong et al, 2018). حق چاپ (۲۰۱۸) ویلی.

کاتالیزورهای ترکیبات فلزی

تصور می شود که اکسیدهای فلزی در مقایسه با فلزات خالص، فعالیت کاتالیزوری پایینی برای رشد نانولوله های کربنی دارند. (Jin et al, 2017) متفاوت از نظریه بخار-مایع-جامد، نانولوله های کربنی می توانند بر روی اکسیدهای فلزی بر اساس انتقال بار درون دانه ای و کرنش شبکه نانوذرات کاتالیزور رشد کنند. در سال ۲۰۱۹، دینگ و همکاران یک شبکه دو بعدی از نانولوله های کربنی دوپ شده با نیتروژن را گزارش کرد که از یک پلیمر هماهنگی متخلخل با لایه ستونی (1Co) با مورفولوژی ورق دو بعدی همانطور که در شکل 5a و 5b نشان داده شده است. (Pang et al, 2019) پس از تجزیه در اثر حرارت MOF لایه ای، یک شبکه دو بعدی ساخته شده از NCNT ها، که با CoO-NCNTs نشان داده می شود، تشکیل می شود که توسط CoO NPs کاتالیز می

شود (شکل 5c و 5d). مطابق تصویر HRTEM در شکل 5e، ذرات اکسید کبالت در نوک CNT ها پیچیده شده و نگه داشته می شوند و صفحات شبکه (002) CNT و (111) CoO به وضوح مشاهده می شوند که تأیید می کند که تشکیل CNT ها توسط CoO و NPs کاتالیز شده است. توزیع عناصر را می توان با وضوح بیشتری از نقشه برداری EDX یک نانولوله منفرد مشاهده کرد، و پیک های پراش اصلی کاملاً با CoO مکعبی (JCPDS #78-0431) منطبق است، که نشان دهنده حضور CoO NPs است (شکل 5f). علاوه بر این، عناصر کربن و نیتروژن به طور مساوی در اطراف کل نانولوله توزیع شده اند، در حالی که کبالت و اکسیژن فقط در نوک یک CNT منفرد قرار دارند (شکل 5i-5g). بسیاری از مطالعات تایید کرده اند که کاربرد آهن می تواند یک کاتالیزور کارآمد برای رشد CNT ها باشد. گروه Ya-Qian Lan اولین گروهی بود که سنتز موفقیت آمیز یک مجموعه نانولوله نانولوله کربنی با گرافیت (Fe/Fe₃C@NGL-NCNT) را با یک مرحله تجزیه درجا و با استفاده از MIL-101 (Fe) گزارش کرد. به عنوان یک پیش ساز جامد (شکل 5j) و فاصله شبکه ۰٫۲۴ نانومتر به طور منطقی به صفحه کریستالی (۲۱۰) Fe₃C اختصاص داده شده است. در طول فرآیند پیرولیز MOF، انرژی آزاد شده توسط شکستن پیوند، شرایط مطلوبی را برای سنتز درجا نانولوله های کربنی که توسط ترکیبات فلزی کاتالیز می شوند، فراهم می کند، که می تواند نانوکامپوزیت های منحصر به فردی را با ترکیبات فلزی و CNT های که با روش های مرسوم سنتز نمی شوند، تشکیل دهند. در زمینه استفاده از ترکیبات فلزی برای رشد نانولوله های کربنی، هنوز فضای زیادی برای کشف این موضوع وجود دارد که آیا نیتریدها، سولفیدها، فسفیدها، سلنیدها و غیره پتانسیل تشکیل نانولوله های کربنی و کامپوزیت های آنها را از طریق پیرولیز MOF دارند یا خیر. (Wang et al, 2019) (Fang et al, 2018) (Wu et al, 2015)

7



شکل 5) (a) محیط هماهنگی Co. تک لایه های Co موازی با صفحه ac هستند و لایه ها در امتداد b. (b) تصویر SEM از Co. (c و d) SEM و (e) تصاویر HRTEM از CoO-NCNT. (f) الگوی PXRD از CoO-NCNT های ساخته شده. (g-l) نگاهت عنصری یک نانولوله منفرد از CoO-NCNT. با اجازه از مرجع (Pang et al, 2019). حق چاپ (۲۰۱۹) انجمن سلطنتی شیمی. (j) روش مصنوعی Fe/Fe₃C@NGL-NCNT به عنوان یک الکتروکاتالیست دو عملکردی: توپ های آبی - اتم های نیتروژن، توپ های قهوه ای - Fe / گونه

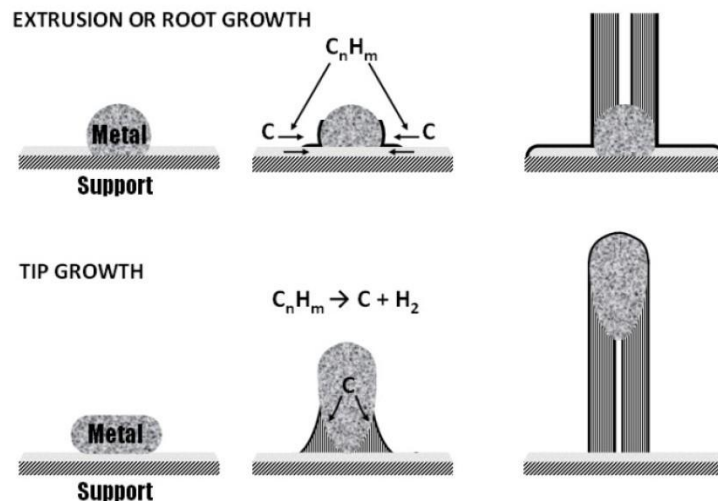
Fe₃C (k) تصویر HRTEM از Fe/Fe₃C@NGL-NCNT. با اجازه از تجدید چاپ شد مرجع. (Li et al, 2015). حق چاپ (۲۰۱۵)

انجمن سلطنتی شیمی.

ذرات کاتالیزور فلزی

CNT تولید شده در بخار عموماً از ذرات کاتالیزور فلزی استفاده می‌کند و حتی برخی ادعا می‌کنند که سنتز CNT به کاتالیزور برای تشکیل آنها نیاز دارد، علی‌رغم اینکه کار اصلی Iijima روی سنتز MWNT هرگز از کاتالیزور استفاده نکرده است. استفاده از کاتالیزورهای فلزی و کربن رشته‌ای از مسیرهای مبتنی بر بخار، سابقه‌ای طولانی دارد که به قبل از کار برجسته ایجیما، شاید حتی به سال ۱۸۸۹ باز می‌گردد (Tibbetts, 1990). برای رشد کاتالیزوری CNT از فلزات واسطه سه بعدی مانند Fe، Co و Ni در بیشتر موارد استفاده شد. اخیراً، چندین گروه CNT ها را از فلزاتی مانند طلا، نقره و مس (Borowiak et al, 2009) (Rümmeli et al, 2006) (Takagi et al, 2008) (Takagi et al, 2006) و فلزات ضعیف، به عنوان مثال، رشد داده‌اند. Pb در (Bachmatiuk et al, 2010) (Rümmeli et al, 2005). استدلال می‌شود که استدلال‌های مرسوم برای رشد CNT به روشی مشابه با مدل ارائه شده برای رشد کربن رشته‌ای توسط بیکر و همکاران رخ می‌دهد. (Baker et al, 1982) (Wagner and Ellis, 1964) که از نظریه بخار-مایع-جامد (VLS) که توسط واگنر و ایس برای توصیف تشکیل سیلیسیل (Si) (Wagner and Ellis, 1964) توسعه یافته است، مشتق شده است. این مدل پیشنهاد می‌کند که هیدروکربن‌ها روی ذرات فلز جذب می‌شوند و به صورت کاتالیزوری تجزیه می‌شوند. این منجر به حل شدن کربن در ذره می‌شود و یک یونکتیک مایع را تشکیل می‌دهد. پس از فوق اشباع شدن، کربن به شکل لوله‌ای و کریستالی رسوب می‌کند. با این حال، مدل‌های جایگزین مختلفی وجود دارد و احتمالاً توصیف مناسب رشد به مسیر سنتز و شرایط مورد استفاده بستگی دارد. به عنوان مثال، استدلال می‌شود که در دمای پایین رشد CNT می‌تواند از طریق انتشار سطحی رخ دهد (Hofmann et al, 2005). علاوه بر این، اکثر مدل‌ها شرایط تعادل حرارتی را فرض می‌کنند، اگرچه در عمل اینطور نیست. در مورد ذرات کاتالیزور فلز نجیب، در دماهایی که انتظار می‌رود مدل VLS معتبر باشد، حلالیت کربن بسیار پایین و تشکیل کاربید ناچیز را نشان می‌دهند. ژو و همکاران (Zhou et al, 2006) استدلال می‌کنند که

حلالیت کم کربن منجر به افزایش نرخ بارندگی می شود. برای رشد نانولوله های کربنی، لو و لیو (Lu and Liu, 2006) استدلال می کنند که باید نرخ عرضه کربن را با سرعت تشکیل لوله مطابقت داد.



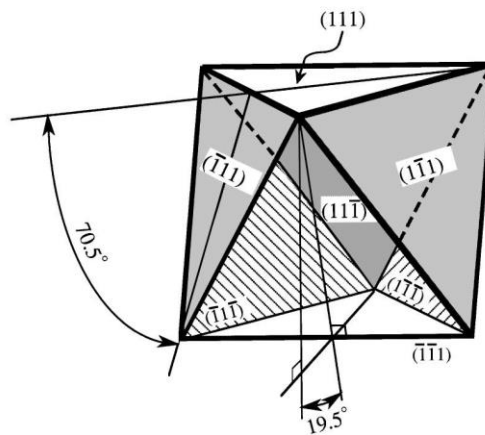
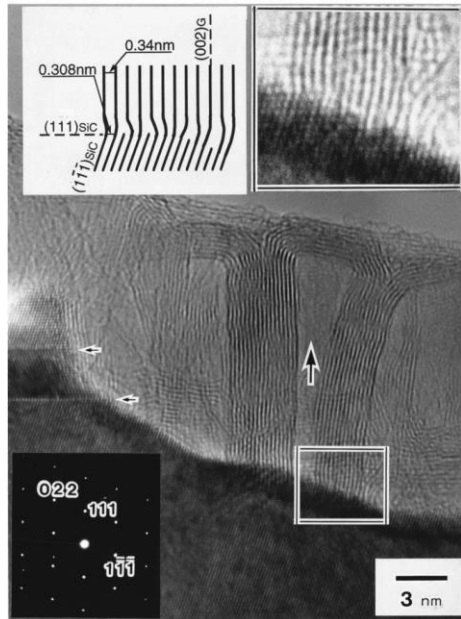
9

شکل ۶) شماتیک رشد پایه و رشد نوک الیاف کربن را با توجه به حالت VLS که توسط بیکر (Baker et al, 1982) توصیف شده است نشان می دهد.

کاتالیزورهای سرامیکی و نیمه هادی

از بین کاتالیزورهای غیرفلزی برای SiC، CNT پرکاربردترین و از نظر تاریخی یکی از اولین مواردی است که مورد بهره برداری قرار گرفته است. تحقیقات اولیه شامل بازپخت در دمای بالا ($>1500^\circ C$) SiC بود و اولین بار توسط Kusunoki و همکاران

نشان داده شد. (Kusunoki et al, 1997). نمونه‌ای از CNT در شکل ۷ ارائه شده است. Kusunoki و همکارانش نشان دادند که در شرایط خلاء کم، SiC از طریق مسیر اکسیداسیون زیر تجزیه می‌شود:



شکل ۷) میکروگراف الکترونی عبوری از رابط بین گرافیت در حال ساخت یک نانولوله کربنی و β -SiC بر روی سطح (111) β -SiC. صفحه پایین: شماتیک رابطه جهت بین یک صفحه $[111]$ SiC، که نانولوله‌های کربنی به صورت عمود بر روی آن قرار دارند، و صفحات دیگر $[111]$ SiC. تجدید چاپ با اجازه از Kusunoki و همکاران. (Kusunoki et al, 1997).

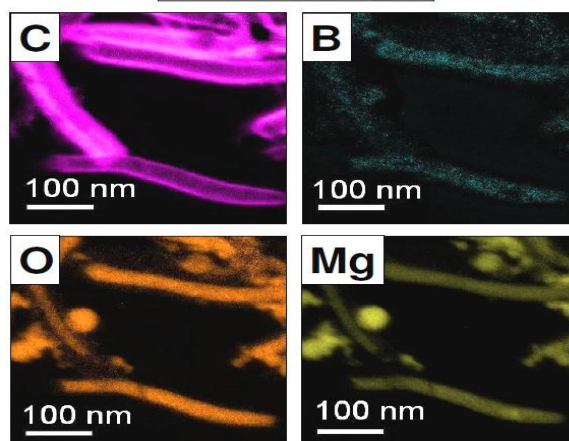
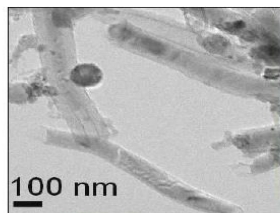
فرآیند اکسیداسیون کنترل شده، Si را در سطح تخلیه می‌کند و ساخت CNT ها را ممکن می‌سازد. با این حال، شکل‌گیری کلاهک‌های اولیه در مرحله هسته‌سازی هنوز مشخص نشده است (Kusunoki et al, 2007). برخی استدلال می‌کنند که فرآیند تبدیل لایه‌های گرافن سطحی (Kusunoki et al, 1997) (Watanabe et al, 2001) یا کربن آمورف (Kusunoki et al, 2000) کلاهک‌های هسته‌زایی را تشکیل می‌دهد. دیگران استدلال می‌کنند که تشکیل ساختارهای محدب روی سطح، تشکیل کلاهک اولیه را ممکن می‌سازد (Konishi et al, 2004) (Hayashi et al, 2005) (Maruyama et al, 2006).

همانطور که توسط تاکاگی (Takagi et al, 2007) نشان داده شد، می توان نانولوله های کربنی تک جداره (SWNTs) را نیز از نانوذرات SiC در CVD رشد داد. بوتی و همکاران (Asilyan et al, 2004) (Botti et al, 2004) بازپخت لیزری نانوذرات SiC را به عنوان تکنیکی برای بدست آوردن CNT نشان دادند.

پتانسیل ذرات کاتالیزور نیمه رسانا برای اولین بار توسط Uchino و همکارانش نشان داده شد. (Uchino et al, 2005) (Kiziroglou et al, 2005) که در آن جزایر SiGe دوپ شده با کربن در Si برای رشد CNT پس از اکسیداسیون شیمیایی و تیمارهای بازپخت استفاده شد. رشد CNT استدلال شد که از خوشه های Ge رخ می دهد. این به دلیل تمایل ترمودینامیکی بیشتر سی به اکسیده شدن در مقایسه با جنرال الکترونیک است. بنابراین، عملیات اکسیداسیون منجر به تشکیل SiO₂ و جداسازی خوشه های جنرال الکترونیک می شود. تاکاگی و همکاران (Takagi et al, 2007) همچنین نشان داد که SWNT می تواند مستقیماً از ذرات GE و همچنین از نانوذرات Si رشد کند.

محققان متعدد نشان داده اند که اکسیدها برای رشد CNT مناسب هستند. یک مثال اولیه استفاده از MgO به عنوان کاتالیزور برای تشکیل SWNT از طریق مسیر تبخیر لیزری بود (Rümmeli et al, 2005). لیو و همکاران (Liu et al, 2008) نشان داد که از نانوذرات Al₂O₃ می توان برای رشد SWNT با استفاده از مسیر CVD الکلی استفاده کرد. اشتاینر و همکاران (Steiner et al, 2009) نشان داد که نانولوله های کربنی چند جداره و تک جداره می توانند از زیرکونیا رشد کنند. همانطور که برای اولین بار توسط Bystrzejewski و همکاران نشان داده شد، استفاده از بورات های منیزیم می تواند CNT دوپ شده با B را ایجاد کند (شکل ۸). (Bystrzejewski et al, 2009) (Bachmatiuk et al, 2009).

11



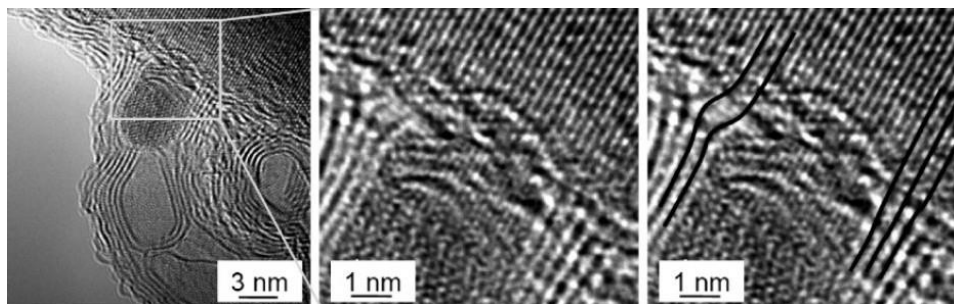
شکل ۸) تصاویر TEM فیلتر شده انرژی از نانولوله های کربنی تولید شده از اسید فنیل بورونیک در ماتریس MgO. این تصاویر یک پوسته خارجی کربن و یک هسته (ناسیم) متشکل از B, O و Mg را نشان می دهند. تصویر بالا-تصویر از دست دادن صفر. تصاویر TEM فیلتر شده با انرژی C, B, O و Mg با رنگ کاذب ارائه می شوند. تجدید چاپ با اجازه از Bachmatiuk و همکاران (Bachmatiuk et al, 2009)

(2009)

در سال ۲۰۰۹، دو گروه تشکیل SWNT را با استفاده از نانوذرات SiO₂ نشان دادند (Liu et al, 2009) (Huang et al, 2009). کمی بعد با چماتیوک و همکاران (Bachmatiuk et al, 2009) (Bachmatiuk et al, 2010) نشان داد که CNT فنجان‌های روی هم می‌تواند از نانوذرات SiO₂ آمورف رشد کند. با این حال، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مادون قرمز (IR) و مطالعات طیف‌سنجی رامان نشان داد که نانوذرات در ریشه CNT SiC هستند. داده‌های آنها به کاهش کربن-حرارتی SiO₂ اشاره می‌کند. این نتیجه برخلاف مطالعات انتشار نوری اشعه ایکس (XPS) توسط هوانگ و همکاران است. (Huang et al, 2009) که هیچ تشکیل کاربید را نشان نداد و از این رو آنها استدلال کردند که رشد از ذرات SiO₂ رخ داده است. اشتاینر و همکاران (Steiner et al, 2009) همچنین مطالعات XPS را انجام داد و همچنین هیچ مدرکی برای تشکیل کاربید در هنگام استفاده از زیرکونیا به عنوان کاتالیزور پیدا نکرد. با این حال، باید توجه داشت که Bachmatiuk و همکاران. (Bachmatiuk et al, 2009) همچنین با وجود تکنیک‌های دیگر که حضور کاربیدها را به وضوح نشان می‌دهند، هنگام استفاده از XPS هیچ تشکیل کاربید یافت نشد. این نشان می‌دهد که XPS، که یک تکنیک حساس به سطح است، ممکن است برای تعیین اینکه آیا اکسیدهای مورد استفاده به عنوان کاتالیزور برای رشد CNT در طول سنتز به کاربید کاهش می‌یابند یا خیر، مناسب نباشد. اکسیدهای مختلف دیگر، خارج از موارد ذکر شده، از جمله اکسیدهای TiO₂ و لانتانید نیز می‌توانند برای رشد نانولوله‌های کربنی استفاده شوند (Huang et al, 2009). CNT الگوی رشد یافته در آلومینا متخلخل بدون ذرات کاتالیزور نیز نشان داده شده است (Schneider et al, 2008). مطالعات بیشتری برای درک بهتر این که کدام سیستم‌های اکسیدی پایدار و کدامیک قابل کاهش هستند، مورد نیاز است. مطالعات قبلی ما که در آن اکسیدهای نانو کریستالی تحت واکنش‌های CVD قرار گرفتند، نشان داد که بسیاری از اکسیدها پایدار هستند، در حالی که سایرین پایدار نیستند. این مطالعات تایید کرد که اکسیدها قادر به گرافیت کردن کربن هستند (Rümmeli et al, 2007).

سیستم‌های کاتالیزور ترکیبی فلز / اکسید فلز

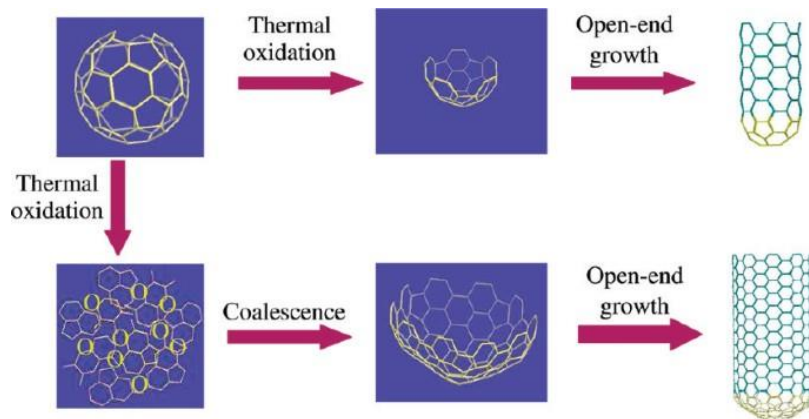
بسیاری از اکسیدهایی که در بالا به عنوان نانوذرات کاتالیزوری برای رشد CNT توضیح داده شد، اغلب به عنوان پشتیبان در کاتالیزور پشتیبانی شده CVD استفاده می‌شوند. متداول‌ترین پایه‌های اکسیدی SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ و MgO هستند. نشان داده شده است که همه این اکسیدها CNT را رشد می‌دهند. نقش آنها در درجه اول تثبیت کاتالیزورهای فلزی است. جلوگیری از ادغام با این حال، در کاتالیزور فلزی با پشتیبانی از اکسید، به خوبی شناخته شده است که خوشه‌های کوچک می‌توانند فعالیت کاتالیزوری را افزایش دهند. یک مثال شناخته شده طلا است، که یک ماده حجیم نسبتاً بی‌اثر است، اما به خوبی پراکنده شده و روی اکسیدها رسوب می‌کند، زیرا نانو خوشه‌های کوچک طلا توانایی کاتالیزوری بالایی از خود نشان می‌دهند (مانند هاروتا (Haruta, 1997)). این فعالیت کاتالیزوری افزایش یافته به طور کلی پذیرفته شده است که در محیط رابط نانو خوشه / پشتیبانی رخ دهد. پس طبیعی است که پرس و جو کنیم که آیا اکسیدها و رابط کاتالیزور/پشتیبانی در مورد CNT رشد یافته از خوشه‌های کاتالیست فلزی با پشتیبانی از اکسید نقشی ایفا می‌کنند. برای این منظور، ما مطالعات مختلفی را بر روی CNT رشد یافته از خوشه‌های Fe و Co پشتیبان‌شده روی آلومینا انجام دادیم. در حالی که مطالعات ارتباط خوبی بین اندازه اولیه کاتالیزور و قطر خارجی CNT نشان داد، پس از سنتز، ذرات کاتالیزور در داخل هسته CNT قرار دارند و دراز می‌شوند (Rümmeli et al, 2007). علاوه بر این، ریشه‌های دیوارهای گرافیتی به ذره فلزی ختم نمی‌شوند، بلکه به تکیه‌گاه اکسیدی ختم می‌شوند که در شکل ۹ نشان داده شده است (Rümmeli et al, 2010). این امر تنوع رشد نانولوله‌های کربنی را برجسته می‌کند، زیرا برخی از حالت‌های رشد پایه نشان می‌دهند که CNT در ذرات کاتالیزور فلزی (Yoshida et al, 2008) بسیار شبیه رشد نوک رشد CNT (Schäffel et al, 2009) یا در موارد دیگر از تکیه‌گاه اکسید ریشه دارد (Vander et al, 2001) (Bacon and Bowman, 1957).



شکل ۹) میکروگراف های TEM نمای مقطعی از یک ریشه CNT را در سطح پشتیبانی نشان می دهد. ذره کاتالیزور (Co) در هسته لوله قرار دارد. حاشیه‌های پایه ذره مطابق با (۲۰۰) حاشیه‌های شبکه‌ای شرکت مکعبی است. دیواره‌های بیرونی CNT خود را با حاشیه‌های شبکه نانوپلاکت آلومینا هم‌هنگ می‌کنند. میکروگراف میانی بزرگنمایی ناحیه جعبه شده از میکروگراف سمت چپ است. میکروگراف سمت راست یک کپی از تصویر وسط با خطوط اضافه شده برای برجسته کردن تراز صفحات گرافیتی با حاشیه‌های شبکه‌ای لوزی شکل (۱۱۰) از تکیه گاه کوراندوم است. تجدید چاپ شده از روملی و همکاران. (Rümmeli et al, 2010).

تمامی سیستم های کربنی

همانطور که توسط کار بیکن در سال ۱۹۵۷ (Bacon and Bowman, 1957) و اخیراً توسط Iijima (Iijima, 1991) نشان داده شده است، تشکیل CNT روی کاتد در مسیر تخلیه قوس می‌تواند بدون افزودن کاتالیزور رخ دهد. علیرغم تأثیر عظیم مقاله Iijima در سال ۱۹۹۱ طبیعت، این واقعیت که هیچ کاتالیزوری مورد نیاز نبود تا حد زیادی نادیده گرفته شد یا فراموش شد. اخیراً، مجموعه وسیعی از مسیرهای رشد با استفاده از سیستم‌های کربن خالص بدون افزودن ذرات کاتالیزوری پدیدار شده‌اند. تاکاگی و همکاران (Takagi et al, 2009) نشان داده اند که SWNT را می‌توان در CVD با استفاده از ذرات نانو الماس به عنوان کاتالیزور رشد داد. علاوه بر این، ذرات نانو الماس از مشکلات ادغام و تف جوشی رنج نمی‌برند. استراتژی های هیجان انگیز برای باز کردن فولرن ها و استفاده از آنها به عنوان کلاهک هسته برای SWNT نیز نشان داده شده است. هنگامی که فولرن ها باز شدند، تحت یک فرآیند CVD قرار می‌گیرند و لوله ها رشد می‌کنند (Rao et al, 2009) (Yu et al, 2010) مکانیسم رشد پیشنهادی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در رگ مشابه، شبیه سازی مستقیم SWNT توسط لیو و همکارانش نشان داده شد (Yao et al, 2009). تشکیل CNT روی سطوح گرافیتی نیز در آثار مختلف لین و همکاران نشان داده شده است. (Lin et al, 2010) (Lin et al, 2011). در این مطالعات توسط لین و همکاران، نشان داده شد که شکل‌گیری اولیه نانوقوم‌های آمورف ظاهراً به عنوان مکان‌های بذر برای خودآرایی CNT عمل می‌کند.

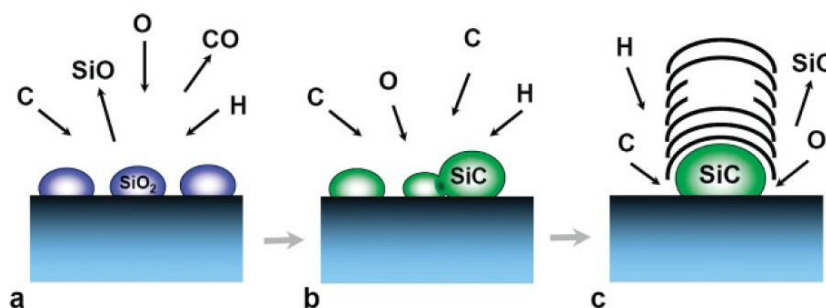


شکل ۱۰) مکانیسم پیشنهادی برای رشد نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از کلاهک‌های C60 باز شده حرارتی مطابق با یو و همکاران. (Yu et al, 2010). تجدید چاپ با اجازه.

مکانیسم های رشد

در حالی که گام‌های مهمی در درک سنتز CNT برداشته شده است، مکانیسم‌های پشت رشد همچنان موضوعی بسیار مورد بحث است. تا حدی این به دلیل برخی مکانیسم‌ها است که به عنوان جهانی ارائه می‌شوند. تنوع مختصری از استراتژی‌های سنتز ارائه شده در این بررسی ساده به تنهایی، نیاز به مکانیسم‌های خاص برای مسیرها و شرایط خاص را برجسته می‌کند. به طور کلی پذیرفته شده است که توضیحات VLS توسط بیکر و همکاران ارائه شده است. (Baker et al, 1982) برای رشد رشته‌های کربنی برای رشد نانولوله‌های کربنی نیز قابل استفاده است، حداقل زمانی که ذرات کاتالیزور فلزی استفاده می‌شوند. با این حال، حتی در این مورد، ناهماهنگی وجود دارد. همانطور که ریلی و ویتن (Reilly and Whitten, 2006) اشاره کردند، به اصطلاح مسمومیت کاتالیزوری هنوز نشان داده نشده است. همانطور که آنها تأکید می‌کنند، اغلب استدلال می‌شود که یک ذره کاتالیزور فلزی که با کربن آمورف پوشانده شده است مسموم در نظر گرفته می‌شود، اما وقتی با کربن گرافیتی (رشد CNT) پوشانده شود، مسموم تلقی نمی‌شود. آنها ظاهراً هنوز هم قادر به تجزیه هیدروکربن‌ها هستند. این عجیب و غریب بیشتر توسط مطالعات ما نشان داده شده است که در آن ذرات کاتالیزور به طور کامل در هسته CNT قرار دارند (Rummeli et al, 2010) (Rummeli et al, 2007). علاوه بر این، توانایی اکسیدها برای تشکیل گرافن (Rummeli et al, 2007) (Rummeli et al, 2010) و CNT (Takagi et al, 2007) بدون کاتالیزور فلزی موجود، بیشتر این تصور پذیرفته شده را تضعیف می‌کند که ذره کاتالیزور (فلزی) برای تجزیه هیدروکربن مورد نیاز است. Whitten و Reilly یک میعانات رادیکال آزاد (FRC) را پیشنهاد کردند که گونه‌های کربن را از طریق یک گروه ترک فراهم می‌کند. شکستن پیوندهای کربن-هیدروژن یا کربن-کربن به طور طبیعی در تجزیه هیدروکربن رادیکال‌های آزاد را تشکیل می‌دهد که هر قطعه یک الکترون را برای تشکیل دو رادیکال نگه می‌دارد. وجود یک رادیکال در یک مولکول هیدروکربن امکان بازآرایی سریع پیوندهای کربنی را فراهم می‌کند. همین استدلال می‌تواند هسته‌دهی CNT را از قوزهای نانویی ناپایدار که روی سطوح گرافیتی تشکیل می‌شوند توضیح دهد که در نهایت منجر به تشکیل نانولوله‌های کربنی چند جداره می‌شود (Lin et al, 2010) (Lin et al, 2011). بنابراین، در مدل FRC، نقش اصلی ذره کاتالیزور این است که به عنوان الگویی برای تشکیل کلاهک‌های نیمکره‌ای در هنگام هسته سازی عمل کند (زیرا این کار انرژی کل سطح بالای ذره ناشی از انحنای زیاد آن را کاهش می‌دهد). پس از آن، کاتالیزور همچنین ممکن است رابطی ایجاد کند که در آن بازآرایی کربن ممکن است رخ دهد. با این حال، این یک پیش نیاز نیست. سطح دیگری، به عنوان مثال، یک تکیه گاه اکسید یا پیوندهای غیراشباع ساده در لبه‌های لایه‌های گرافیتی (مثلاً انتهای لوله باز) می‌تواند مکان‌های مناسبی را برای رشد فراهم کند. مطالعات مختلف

شواهد تجربی برای افزودن کربن به لبه‌های گرافیتی آزاد ارائه می‌کنند (Zhu et al, 2007) (Wang et al, 2004) (Dato et al, 2008). در این سناریو، گونه‌های کربن می‌توانند در امتداد سطح لایه‌های گرافیتی پخش شوند که سپس در لبه‌ها جذب می‌شوند. این مکانیسم خودآرایی می‌تواند رشد SWNT شبیه سازی شده (Yao et al, 2009)، SWNT هسته شده از فولرن های باز (Rao et al, 2009) (Yu et al, 2010) و از MWNT رشد یافته روی سطوح گرافیتی را توضیح دهد (Lin et al, 2010) (et al, 2010). در مورد رشد CNT از اکسیدهای پایدار (اکسیدهایی که در واکنش کاهش نمی‌یابند)، چه به شکل نانو ذرات یا به عنوان ماده پشتیبان، نظریه VLS معتبر نیست زیرا انحلال کربن بعید است و احتمالاً از طریق فرآیندهای انتشار سطحی رخ می‌دهد. در مورد ذرات کاتالیزور غیرفلزی بسیار کوچک (>۵ نانومتر)، افزایش کسر نسبی اتم های کم هم‌هنگ می‌تواند به اشباع سطح و به دنبال آن رسوب کربن منجر شود (Takagi et al, 2006). از سوی دیگر، در جایی که اکسید را می‌توان به کاربرد احیا کرد، به عنوان مثال، احیای کربن-حرارتی نانوذرات SiO₂ (Bachmatiuk et al, 2010) (Bachmatiuk et al, 2009)، انحلال توده کربن و رسوب به روشی شبیه به نظریه VLS ممکن است مرتبط باشد. (شکل ۱۱).



شکل ۱۱) نمایش شماتیک کاهش کربوترمال سیلیس به کاربرد سیلیکون و تشکیل نانوساختار کربن: (الف) SiO₂ از طریق یک واکنش کربوترمال به SiC کاهش می‌یابد، (ب) نانوذرات SiC به هم می‌پیوندند، (ج) در پوش‌های کربنی روی سطح ذرات SiC تشکیل می‌شوند. بارش و/یا تجزیه SiC. تکثیر شده با اجازه باچماتیوک و همکاران. (Bachmatiuk et al, 2009).

به طور خلاصه، به نظر می‌رسد انواع حالت های رشد وجود دارد و بررسی هر یک پیچیده است. مطالعات خارج از محل طبق تعریف به این معنی است که کاتالیزورها قبل از اینکه تحت هر روش تحقیقی قرار گیرند، زمان استراحت و تبلور مجدد را داشته‌اند. از این رو، مطالعات خارج از محل لزوماً محدود هستند زیرا نمی‌توانند به طور واضح به شرایط در طول رشد شهادت دهند. در پشت این، برخی از اندازه‌گیری‌های درجا به عنوان تنها راه رو به جلو استدلال می‌کنند. با این حال، این مسیرها محدودیت‌های کلیدی مانند نیاز به کار در فشارهای بسیار پایین، بسیار فراتر از هر مسیر معمولی یا تجاری که مورد استفاده قرار می‌گیرد، دارند، همانطور که در مورد مطالعات TEM و XPS در محل وجود دارد. علاوه بر این، در TEM فقط اندازه‌های نمونه کوچک مورد بررسی قرار می‌گیرند و در مورد XPS در آزمایش‌های درجا، همانطور که قبلاً در بالا توضیح داده شد، این تکنیک به سطح حساس است و از این رو اطلاعات محدودی در مورد کاتالیزور در طول رشد ارائه می‌دهد. حوزه دیگری که باید بررسی شود، چگونگی تولید نانولوله های کربنی توسط طبیعت است. با کمال تعجب، شواهد کمی در سیاره زمین برای تشکیل آنها وجود دارد، تنها چند نمونه از MWNT و هیچ برای SWNT (MacKenzie et al, 2008). با این حال، CNT ممکن است با سهولت بیشتری در فضای بیرونی شکل بگیرد. سبیل های گرافیتی در اجزای با دمای بالا شهاب سنگ ها یافت شده است (Fries and Steele, 2008). علاوه بر این، پیشنهاد شده است که آنها می‌توانند در سحابی های پیش ستاره ای از طریق واکنش های کاتالیزوری فیشر-تروپش شکل بگیرند (Nuth et al, 2008). به نظر می‌رسد آزمایش های اخیر توسط همان گروه که پتانسیل واکنش های نوع فیشر-

ترویج و هابر-بوش را بررسی می کند، این فرضیه را تأیید می کند (Nuth et al, 2010). بنابراین، این داده های جمعی از هر دو بررسی درجا و در محل است که مهم است. با این حال، محدودیت های هر تکنیک اجرا شده و ویژگی های مسیر سنتز مورد نظر باید در نظر گرفته شود زیرا هیچ حالت رشد جهانی واحدی وجود ندارد.

پژوهش های داخلی

در ایران هم پژوهش های زیادی بر روی این موضوع صورت گرفته است که چند نمونه از آنها را به شرح ذیل داریم: در سال ۱۳۹۴ یوسفی و همکارانش پژوهشی با عنوان بررسی شرایط و سینتیک اکسایش گاز مونو اکسید کربن توسط نانوکاتالیست زیست سنتز شده نانوذرات نقره-نانولوله کربنی پرداختند. در این تحقیق ابتدا زیست سنتز نانوذرات نقره بر روی نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده (Ag/MWF-CNT) توسط قارچ اسپیریلیوس فومیگاتوس انجام شده و سپس از آن به عنوان نانوکاتالیست جهت اکسایش گاز سمی مونو اکسید کربن استفاده شده است. جهت مشخصه یابی نانوکاتالیست زیست سنتز شده از آنالیزهای UV-Vis، FTIR، XRD، تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی (SAED) استفاده شده، که این آنالیزها سنتز نانوذرات کروی نقره با توزیع یکنواخت و با ابعاد کمتر از 10 nm را بر نانولوله های کربنی تأیید کردند. آزمایش های اکسایش گاز مونو اکسید کربن در یک راکتور بستر ثابت انجام شده و تاثیر دبی و جرم کاتالیست بر میزان اکسایش گاز و همچنین پایداری نانوکاتالیست در زمان طولانی بررسی و انرژی اکتیواسیون واکنش محاسبه شده است. نتایج نشان داد که دمای شروع واکنش کمی بعد از 60°C بوده و واکنش اکسایش در شرایط قبل از دمای 250°C نیز کامل شده و به 100٪ تبدیل خود می رسد. همچنین نانوکاتالیست در مدت زمان طولانی 10 ساعت کارایی خود را حفظ کرده و به میزان اندک از میزان تبدیل کاسته می شود. انرژی اکتیواسیون در شرایط مختلف محاسبه و در محدوده بین 51-67 kJ/mol قرار داشته که مقدار آن نسبت به تحقیقات مشابه کاهش داشته است. (یوسفی و همکارانش، ۱۳۹۴)

در سال ۱۳۹۹ دادرس و همکارانش در مقاله ای به موضوع مطالعه خواص اپتیک غیر خطی نانولوله های کربنی سنتز شده با کاتالیست نیکل و نیکل کبالت با استفاده از روش زد-اسکن پرداختند. در این مقاله، خواص اپتیک غیر خطی نانولوله های کربنی (CNTs) با استفاده از روش زد-اسکن (Z-scan) مطالعه شده است. آزمایش ها با استفاده از هارمونیک دوم لیزر نئودیم-یگ پیوسته با طول موج 532 نانومتر با توان 40 وات انجام شدند. نمونه ها با روش نشست شیمیایی در فاز بخار (CVD) با استفاده از کاتالیست های نیکل و نیکل کبالت سنتز شدند. در این پژوهش، برای اولین بار اثر نوع کاتالیست بر مجموعه ایی از CNT های تک دیواره و چند دیواره با قطرهای متفاوت بررسی شده اند. ضریب شکست غیر خطی (n_2) و ضریب جذب غیر خطی (b) نمونه ها با آزمایش زد-اسکن با دریچه بسته و دریچه باز اندازه گیری شدند. نتایج تجربی نشان می دهد که اثر جذب دوفوتونی، فرآیند غیر خطی غالب در نمونه ها است. نتایج تأیید می کنند که نمونه ها قابلیت دارند که به عنوان وسایل محدود کننده اپتیکی استفاده شوند. ضریب شکست و ضریب جذب اپتیک غیر خطی نمونه ها به ترتیب از مرتبه 10^{-6} cm²/W و 10^{-1} cm/W است. علامت ضریب شکست غیر خطی نمونه ها منفی است و دلالت بر این دارد که می توانند به عنوان لنز واگرایی عمل کنند. (دادرس و همکارانش، ۱۳۹۹)

در سال ۱۴۰۰ زمانی و سالم در مقاله ای به موضوع بررسی تأثیر استفاده هم زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری TiO₂ پرداختند. در این مقاله، استفاده از دی اکسید تیتانیوم در فرآیندهای تصفیه نیازمند به کارگیری روش هایی همچون استفاده از مواد کربنی و ساخت کامپوزیت جهت بهبود عملکرد این ماده است. در پژوهش حاضر از نانولوله کربنی (CNT)، اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) به منظور بهبود عملکرد TiO₂ در حذف متیلن آبی تحت تابش نور مرئی، استفاده شده و تاثیر استفاده هم زمان از ورقه های گرافنی و CNT در افزایش فعالیت TiO₂ مطالعه شده است. ساختار و عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده توسط طیف سنج زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنج فرابنفش -

مرئی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با استفاده از روش سل-ژل امکان سنتز ترکیب سه‌تایی TiO_2 -GO-CNT وجود داشته و استفاده هم‌زمان از ورقه‌های گرافنی و CNT در ساخت کامپوزیت، عملکرد مناسبی برای رنگ‌زدایی به همراه داشته است به طوری که پس از ۹۰ دقیقه، حذف ۹۴٪ از متیلن آبی گزارش شده است. افزایش سطح، انتقال سریع الکترون‌ها و پراکندگی یکنواخت مواد کربنی می‌تواند از جمله دلایل بهبود عملکرد کاتالیزور نوری کامپوزیت TiO_2 -GO-CNT باشد. (زمانی و سالم، ۱۴۰۰)

بحث و نتیجه‌گیری

در توضیح رشد نانولوله‌های کربنی بحث‌های زیادی وجود دارد. این تا حدی به دلیل تعداد زیاد مسیرهای سنتز ممکن و این واقعیت است که هیچ حالت رشد جهانی واحدی وجود ندارد. با این حال، پیشرفت‌های فوق‌العاده‌ای حاصل شده است. این شامل توسعه سیستم‌های کاتالیست جدید و حتی سیستم‌های بدون کاتالیزور می‌شود. با این وجود، ادغام موفقیت آمیز CNT در برنامه‌ها و فرآیندهای تولید در مقیاس بزرگ محدود است و به درک چندین موضوع اساسی بستگی دارد. برخی از این مسائل توسط گزینه‌های متفاوت کاتالیزور و بدون کاتالیزور در دسترس برجسته می‌شوند که سوالات جدیدی را در مورد هسته‌زایی و رشد و همچنین نقش پشتیبانی در کاتالیزورهای پشتیبانی شده مطرح می‌کنند.

منابع

- یوسفی، ناصر، پازوکی، محمد، عزیزاده، مهدی، علیخانی حساری، فریدون. (۱۳۹۴). بررسی شرایط و سینتیک اکسایش گاز مونو اکسید کربن توسط نانوکاتالیست زیست سنتز شده نانوذرات نقره-نانولوله کربنی. نانومواد، ۷(۲۱)، ۱-۱۱.
- دادرس، صدیقه، شریفی، شیما، شهبهانی، فاطمه. (۱۳۹۹). مطالعه خواص اپتیک غیر خطی نانولوله‌های کربنی سنتز شده با کاتالیست نیکل و نیکل کبالت با استفاده از روش زد اسکن. مجله فصل مشترک‌ها، لایه‌های نازک و سیستم‌های با بعد کم، ۲(۲)، ۱۷۷-۱۸۲.
- زمانی، سعید، سالم، شیوا. (۱۴۰۰). بررسی تأثیر استفاده هم‌زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری TiO_2 . علوم و فناوری رنگ، ۱۳(۴)، ۳۱۷-۳۳۰.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.
- Krätshmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. H. D. R., & Huffman, D. R. (1990). Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291), 354-358.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042), 162-163.
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603-605.
- Bethune, D. S., Kiang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430), 605-607.
- Tibbetts, G. G. (1990). Vapor-grown carbon fibers. In *Carbon fibers filaments and composites* (pp. 73-94). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S., & Kobayashi, Y. (2006). Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano letters*, 6(12), 2642-2645.
- Takagi D, Kobayashi Y, Hibino H, Suzuki S, Homma Y: Mechanism of Gold-Catalyzed Carbon Material Growth. *Nano Lett* 2008, 8: 832. 10.1021/nl0728930
- Rümmeli, M. H., Grüneis, A., Löffler, M., Jost, O., Schönfelder, R., Kramberger, C., ... & Pichler, T. (2006). Novel catalysts for low temperature synthesis of single wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 243(13), 3101-3105.
- Borowiak-Palen, E., Steplewska, A., & Rümmeli, M. H. (2009). On the use of Cu catalysts for tailoring carbon nanostructures in alcohol-CVD. *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2448-2452.

- Rümmeli, M. H., Borowiak-Palen, E., Gemming, T., Pichler, T., Knupfer, M., Kalbác, M., ... & Büchner, B. (2005). Novel catalysts, room temperature, and the importance of oxygen for the synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 5(7), 1209-1215.
- Bachmatiuk, A., Schäffel, F., Placha, D., Martynková, G. S., Ioannides, N., Gemming, T., ... & Rümmeli, M. H. (2010). Tuning carbon nanotubes through poor metal addition to iron catalysts in CVD. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 18(1), 37-44.
- Baker, R. T. K., Alonzo, J. R., Dumesic, J. A., & Yates, D. J. C. (1982). Effect of the surface state of iron on filamentous carbon formation. *Journal of catalysis*, 77(1), 74-84.
- Wagner, A. R., & Ellis, S. W. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied physics letters*, 4(5), 89-90.
- Hofmann, S., Csanyi, G., Ferrari, A. C., Payne, M. C., & Robertson, J. (2005). Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth. *Physical review letters*, 95(3), 036101.
- Zhou, W., Han, Z., Wang, J., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., ... & Li, Y. (2006). Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano letters*, 6(12), 2987-2990.
- Lu, C., & Liu, J. (2006). Controlling the diameter of carbon nanotubes in chemical vapor deposition method by carbon feeding. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41), 20254-20257.
- Kusunoki, M., Rokkaku, M., & Suzuki, T. (1997). Epitaxial carbon nanotube film self-organized by sublimation decomposition of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 71(18), 2620-2622.
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Honjo, C., Usami, H., & Kato, H. (2007). Closed-packed and well-aligned carbon nanotube films on SiC. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(20), 6278.
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Kaneko, K., & Ito, M. (1999). Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide. *Philosophical magazine letters*, 79(4), 153-161.
- Watanabe, H., Hisada, Y., Mukainakano, S., & Tanaka, N. (2001). In situ observation of the initial growth process of carbon nanotubes by time-resolved high resolution transmission electron microscopy. *Journal of microscopy*, 203(1), 40-46.
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Hirayama, T., Shibata, N., & Kaneko, K. (2000). A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC (0001). *Applied Physics Letters*, 77(4), 531-533.
- Konishi, H., Matsuoka, H., Toyama, N., Naitoh, M., Nishigaki, S., & Kusunoki, M. (2004). Growth control of carbon nanotubes on silicon carbide surfaces using the laser irradiation effect. *Thin Solid Films*, 464, 295-298.
- Hayashi, K., Mizuno, S., Tanaka, S., Toyoda, H., Tochiyama, H., & Suemune, I. (2005). Nucleation stages of carbon nanotubes on SiC (0001) by surface decomposition. *Japanese journal of applied physics*, 44(6L), L803.
- Maruyama, T., Bang, H., Kawamura, Y., Fujita, N., Tanioku, K., Shiraiwa, T., ... & Kusunoki, M. (2006). Scanning-tunneling-microscopy of the formation of carbon nanocaps on SiC (0 0 0- 1). *Chemical physics letters*, 423(4-6), 317-320.
- Takagi, D., Hibino, H., Suzuki, S., Kobayashi, Y., & Homma, Y. (2007). Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles. *Nano letters*, 7(8), 2272-2275.
- Botti, S., Ciardi, R., Asilyan, L., De Dominicis, L., Fabbri, F., Orlanducci, S., & Fiori, A. (2004). Carbon nanotubes grown by laser-annealing of SiC nano-particles. *Chemical physics letters*, 400(1-3), 264-267.
- Botti, S., Asilyan, L. S., Ciardi, R., Fabbri, F., Loreti, S., Santoni, A., & Orlanducci, S. (2004). Catalyst-free growth of carbon nanotubes by laser-annealing of amorphous SiC films. *Chemical physics letters*, 396(1-3), 1-5.
- Uchino, T., Bourdakos, K. N., de Groot, C. H., Ashburn, P., Wang, S., Kiziroglou, M. E., ... & Smith, D. C. (2005, July). Catalyst free low temperature direct growth of carbon nanotubes. In *5th IEEE Conference on Nanotechnology, 2005*. (pp. 649-652). IEEE.
- Uchino, T., Bourdakos, K. N., De Groot, C. H., Ashburn, P., Kiziroglou, M. E., Dillway, G. D., & Smith, D. C. (2005). Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Applied Physics Letters*, 86(23).
- Liu, H., Takagi, D., Ohno, H., Chiashi, S., Chokan, T., & Homma, Y. (2008). Growth of single-walled carbon nanotubes from ceramic particles by alcohol chemical vapor deposition. *Applied physics express*, 1(1), 014001.
- Steiner III, S. A., Baumann, T. F., Bayer, B. C., Blume, R., Worsley, M. A., MoberlyChan, W. J., ... & Wardle, B. L. (2009). Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single-and multiwall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), 12144-12154.

- Bystrzejewski, M., Bachmatiuk, A., Thomas, J., Ayala, P., Serwatowski, J., Hübers, H. W., ... & Rummeli, M. H. (2009). Boron doped carbon nanotubes via ceramic catalysts. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 3(6), 193-195.
- Bachmatiuk, A., Bystrzejewski, M., Schäffel, F., Ayala, P., Wolff, U., Mickel, C., ... & Rummeli, M. H. (2009). Carbon nanotube synthesis via ceramic catalysts. *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2486-2489.
- Liu, B., Ren, W., Gao, L., Li, S., Pei, S., Liu, C., ... & Cheng, H. M. (2009). Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6), 2082-2083.
- Huang, S., Cai, Q., Chen, J., Qian, Y., & Zhang, L. (2009). Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6), 2094-2095.
- Bachmatiuk, A., Bornert, F., Grobosch, M., Schäffel, F., Wolff, U., Scott, A., ... & Rummeli, M. H. (2009). Investigating the graphitization mechanism of SiO₂ nanoparticles in chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 3(12), 4098-4104.
- Bachmatiuk, A., Bornert, F., Schäffel, F., Zaka, M., Martynkova, G. S., Placha, D., ... & Rummeli, M. H. (2010). The formation of stacked-cup carbon nanotubes using chemical vapor deposition from ethanol over silica. *Carbon*, 48(11), 3175-3181.
- Schneider, J. J., Maksimova, N. I., Engstler, J., Joshi, R., Schierholz, R., & Feile, R. (2008). Catalyst free growth of a carbon nanotube–alumina composite structure. *Inorganica Chimica Acta*, 361(6), 1770-1778.
- Rummeli, M. H., Kramberger, C., Grüneis, A., Ayala, P., Gemming, T., Büchner, B., & Pichler, T. (2007). On the graphitization nature of oxides for the formation of carbon nanostructures. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4105-4107.
- Haruta, M. (1997). Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis today*, 36(1), 153-166.
- Rummeli, M. H., Schäffel, F., Kramberger, C., Gemming, T., Bachmatiuk, A., Kalenczuk, R. J., ... & Pichler, T. (2007). Oxide-driven carbon nanotube growth in supported catalyst CVD. *Journal of the American Chemical Society*, 129(51), 15772-15773.
- Rummeli, M. H., Schäffel, F., Bachmatiuk, A., Adebimpe, D., Trotter, G., Bornert, F., ... & Buchner, B. (2010). Investigating the outskirts of Fe and Co catalyst particles in alumina-supported catalytic CVD carbon nanotube growth. *ACS nano*, 4(2), 1146-1152.
- Yoshida, H., Takeda, S., Uchiyama, T., Kohno, H., & Homma, Y. (2008). Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. *Nano letters*, 8(7), 2082-2086.
- Schäffel, F., Täschner, C., Rummeli, M. H., Neu, V., Wolff, U., Queitsch, U., ... & Schultz, L. (2009). Carbon nanotubes terminated with hard magnetic FePt nanomagnets. *Applied Physics Letters*, 94(19).
- Vander Wal, R. L., Ticich, T. M., & Curtis, V. E. (2001). Substrate–support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon*, 39(15), 2277-2289.
- Bacon, R., & Bowman, J. C. (1957). Production and properties of graphite whiskers. *Bull Am Phys Soc*, 2, 131.
- Takagi, D., Kobayashi, Y., & Homma, Y. (2009). Carbon nanotube growth from diamond. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6922-6923.
- Rao, F., Li, T., & Wang, Y. (2009). Growth of “all-carbon” single-walled carbon nanotubes from diamonds and fullerenes. *Carbon*, 47(15), 3580-3584.
- Yu, X., Zhang, J., Choi, W., Choi, J. Y., Kim, J. M., Gan, L., & Liu, Z. (2010). Cap formation engineering: from opened C₆₀ to single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 10(9), 3343-3349.
- Yao, Y., Feng, C., Zhang, J., & Liu, Z. (2009). “Cloning” of single-walled carbon nanotubes via open-end growth mechanism. *Nano Letters*, 9(4), 1673-1677.
- Lin, J. H., Chen, C. S., Rummeli, M. H., & Zeng, Z. Y. (2010). Self-assembly formation of multi-walled carbon nanotubes on gold surfaces. *Nanoscale*, 2(12), 2835-2840.
- Lin, J. H., Chen, C. S., Rummeli, M. H., Bachmatiuk, A., Zeng, Z. Y., Ma, H. L., ... & Chen, H. W. (2011). Growth of carbon nanotubes catalyzed by defect-rich graphite surfaces. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1637-1639.
- Reilly, P. T., & Whitten, W. B. (2006). The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process. *Carbon*, 44(9), 1653-1660.
- Rummeli, M. H., Bachmatiuk, A., Scott, A., Bornert, F., Warner, J. H., Hoffman, V., Lin, J.-H., Cuniberti, G., Büchner, B.: Direct low-temperature nanographene CVD synthesis over a dielectric insulator. *ACS Nano* 2010, 4: 4206.
- Zhu, M., Wang, J., Holloway, B. C., Outlaw, R. A., Zhao, X., Hou, K., ... & Manos, D. M. (2007). A mechanism for carbon nanosheet formation. *Carbon*, 45(11), 2229-2234.

- Wang, J. J., Zhu, M. Y., Outlaw, R. A., Zhao, X., Manos, D. M., Holloway, B. C., & Mammana, V. P. (2004). Free-standing subnanometer graphite sheets. *Applied physics letters*, 85(7), 1265-1267.
- Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z., Phillips, J., & Frenklach, M. (2008). Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano letters*, 8(7), 2012-2016.
- MacKenzie, K. J., See, C. H., Dunens, O. M., & Harris, A. T. (2008). Do single-walled carbon nanotubes occur naturally?. *Nature nanotechnology*, 3(6), 310-310.
- Fries, M., & Steele, A. (2008). Graphite whiskers in CV3 meteorites. *Science*, 320(5872), 91-93.
- Nuth III, J. A., Johnson, N. M., & Manning, S. (2008). A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae. *The Astrophysical Journal*, 673(2), L225.
- Nuth, J. A., Kimura, Y., Lucas, C., Ferguson, F., & Johnson, N. M. (2010). The formation of graphite whiskers in the primitive solar nebula. *The Astrophysical Journal Letters*, 710(1), L98.
- Ayre, G. N., Uchino, T., Mazumder, B., Hector, A. L., Hutchison, J. L., Smith, D. C., ... & De Groot, C. H. (2011). On the mechanism of carbon nanotube formation: the role of the catalyst. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(39), 394201.
- Li, Y., Cui, R., Ding, L., Liu, Y., Zhou, W., Zhang, Y., ... & Liu, J. (2010). How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Advanced Materials*, 22(13), 1508-1515.
- Kusunoki, M., Rokkaku, M., & Suzuki, T. (1997). Epitaxial carbon nanotube film self-organized by sublimation decomposition of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 71(18), 2620-2622.
- Vander Wal, R. L., & Hall, L. J. (2001). Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences. *Chemical physics letters*, 349(3-4), 178-184.
- Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, C., Willaime, F., Ducastelle, F., & Charlier, J. C. (2001). Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 87(27), 275504.
- Emmenegger, C., Bonard, J. M., Mauron, P., Sudan, P., Lepora, A., Grobety, B., ... & Schlapbach, L. (2003). Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism. *Carbon*, 41(3), 539-547.
- Liang, Z., Fan, X., Lei, H., Qi, J., Li, Y., Gao, J., ... & Cao, R. (2018). Cobalt–nitrogen-doped helical carbonaceous nanotubes as a class of efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie*, 130(40), 13371-13375.
- Aguiar-Hualde, J. M., Magnin, Y., Amara, H., & Bichara, C. (2017). Probing the role of carbon solubility in transition metal catalyzing single-walled carbon nanotubes growth. *Carbon*, 120, 226-232.
- Ren, J. T., Chen, L., Wang, Y. S., Tian, W. W., Gao, L. J., & Yuan, Z. Y. (2019). FeNi nanoalloys encapsulated in N-doped CNTs tangled with N-doped carbon nanosheets as efficient multifunctional catalysts for overall water splitting and rechargeable Zn–Air batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(1), 223-237.
- Zhang, X., Zhang, X., Yuan, H., Li, K., Ouyang, Q., Zhu, C., ... & Chen, Y. (2020). CoNi nanoparticles encapsulated by nitrogen-doped carbon nanotube arrays on reduced graphene oxide sheets for electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123208.
- Li, Z., Cai, L., Song, M., Shen, Y., Wang, X., Li, J., ... & Tian, L. (2020). Ternary FeCoNi alloy nanoparticles embedded in N-doped carbon nanotubes for efficient oxygen evolution reaction electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 339, 135886.
- Cheng, G., Calizo, I., & Walker, A. R. H. (2015). Metal-catalyzed etching of graphene governed by metal–carbon interactions: A comparison of Fe and Cu. *Carbon*, 81, 678-687.
- Kosaka, M., Takano, S., Hasegawa, K., & Noda, S. (2015). Direct synthesis of few-and multi-layer graphene films on dielectric substrates by “etching-precipitation” method. *Carbon*, 82, 254-263.
- Steiner III, S. A., Baumann, T. F., Bayer, B. C., Blume, R., Worsley, M. A., MoberlyChan, W. J., ... & Wardle, B. L. (2009). Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single- and multiwall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), 12144-12154.
- Kudo, A., Steiner, S. A., Bayer, B. C., Kidambi, P. R., Hofmann, S., Strano, M. S., & Wardle, B. L. (2017). Mechanisms of titania nanoparticle mediated growth of turbostratic carbon nanotubes and nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 122(1).
- Kidambi, P. R., Bayer, B. C., Weatherup, R. S., Ochs, R., Ducati, C., Szabo, D. V., & Hofmann, S. (2011). Hafnia nanoparticles—a model system for graphene growth on a dielectric. *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 5(9), 341-343.

J. Kim, C. Young, J. Lee, M. S. Park, M. Shahabuddin, Y. Yamauchi and J. H. Kim, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 13016—13019 RSC.

Wang, R., Yan, T., Han, L., Chen, G., Li, H., Zhang, J., ... & Zhang, D. (2018). Tuning the dimensions and structures of nitrogen-doped carbon nanomaterials derived from sacrificial gC₃N₄/metal-organic frameworks for enhanced electrocatalytic oxygen reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(14), 5752-5761.

Stadermann, M., Sherlock, S. P., In, J. B., Fornasiero, F., Park, H. G., Artyukhin, A. B., ... & Noy, A. (2009). Mechanism and kinetics of growth termination in controlled chemical vapor deposition growth of multiwall carbon nanotube arrays. *Nano letters*, 9(2), 738-744.

Chen, X., Gao, J., Liu, S., Yang, Z., Wang, S., Su, Z., ... & Wang, G. (2020). 1D bamboo-like N-doped carbon nanotubes with encapsulated iron-based nanoparticles as an advanced Zn-air battery cathode electrocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154435.

Zhou, H., He, D., Saana, A. I., Yang, J., Wang, Z., Zhang, J., ... & Mu, S. (2018). Mesoporous-silica induced doped carbon nanotube growth from metal-organic frameworks. *Nanoscale*, 10(13), 6147-6154.

Wang, L., Jiao, Y., Yao, S., Li, P., Wang, R., & Chen, G. (2019). MOF-derived NiO/Ni architecture encapsulated into N-doped carbon nanotubes for advanced asymmetric supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(6), 1553-1560.

Yang, C., Zhou, M., He, C., Gao, Y., Li, S., Fan, X., ... & Cheng, C. (2019). Augmenting intrinsic fenton-like activities of MOF-derived catalysts via n-molecule-assisted self-catalyzed carbonization. *Nano-Micro Letters*, 11, 1-13.

Zhao, X., Pachfule, P., Li, S., Simke, J. R. J., Schmidt, J., & Thomas, A. (2018). Bifunctional electrocatalysts for overall water splitting from an iron/nickel-based bimetallic metal-organic framework/dicyandiamide composite. *Angewandte Chemie*, 130(29), 9059-9064.

Wang, J., Liu, W., Luo, G., Li, Z., Zhao, C., Zhang, H., ... & Li, Y. (2018). Synergistic effect of well-defined dual sites boosting the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 11(12), 3375-3379.

Hanif, S., Iqbal, N., Shi, X., Noor, T., Ali, G., & Kannan, A. M. (2020). NiCo-N-doped carbon nanotubes based cathode catalyst for alkaline membrane fuel cell. *Renewable Energy*, 154, 508-516.

Dong, Z., Liu, G., Zhou, S., Zhang, Y., Zhang, W., Fan, A., ... & Dai, X. (2018). Restructured Fe-Mn Alloys Encapsulated by N-doped Carbon Nanotube Catalysts Derived from Bimetallic MOF for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*, 10(23), 5475-5486.

Zhou, W., Han, Z., Wang, J., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., ... & Li, Y. (2006). Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano letters*, 6(12), 2987-2990.

Takagi, D., Kobayashi, Y., Hibino, H., Suzuki, S., & Homma, Y. (2008). Mechanism of gold-catalyzed carbon material growth. *Nano letters*, 8(3), 832-835.

Shi, X., Yang, H., Sun, P., Shao, G., Duan, X., & Zhen, X. (2007). Synthesis of multi-walled carbon nanotube-tungsten carbide composites by the reduction and carbonization process. *Carbon*, 45(9), 1735-1742.

Masteri-Farahani, M., & Abednatanzi, S. (2013). Immobilized molybdenum-Schiff base complex on the surface of multi-wall carbon nanotubes as a new heterogeneous epoxidation catalyst. *Inorganic Chemistry Communications*, 37, 39-42.

Qiu, L., & Ding, F. (2019). Contact-induced phase separation of alloy catalyst to promote carbon nanotube growth. *Physical Review Letters*, 123(25), 256101.

Zheng, X., Deng, J., Wang, N., Deng, D., Zhang, W. H., Bao, X., & Li, C. (2014). Podlike N-doped carbon nanotubes encapsulating FeNi alloy nanoparticles: high-performance counter electrode materials for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(27), 7023-7027.

Pang, Y., Chen, S., Xiao, C., Ma, S., & Ding, S. (2019). MOF derived CoO-NCNTs two-dimensional networks for durable lithium and sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(8), 4126-4133.

Li, J. S., Li, S. L., Tang, Y. J., Han, M., Dai, Z. H., Bao, J. C., & Lan, Y. Q. (2015). Nitrogen-doped Fe/Fe₃C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER. *Chemical Communications*, 51(13), 2710-2713.

Jin, X., Lim, J., Ha, Y., Kwon, N. H., Shin, H., Kim, I. Y., ... & Hwang, S. J. (2017). A critical role of catalyst morphology in low-temperature synthesis of carbon nanotube-transition metal oxide nanocomposite. *Nanoscale*, 9(34), 12416-12424.

Wang, Y., Ma, J., Wang, J., Chen, S., Wang, H., & Zhang, J. (2019). Interfacial Scaffolding Preparation of Hierarchical PBA-Based Derivative Electrocatalysts for Efficient Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 9(5), 1802939

Wu, R., Wang, D. P., Kumar, V., Zhou, K., Law, A. W., Lee, P. S., ... & Chen, Z. (2015). MOFs-derived copper sulfides embedded within porous carbon octahedra for electrochemical capacitor applications. *Chemical communications*, 51(15), 3109-3112.

Fang, Y., Yu, X. Y., & Lou, X. W. (2018). Formation of hierarchical Cu-doped CoSe₂ microboxes via sequential ion exchange for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced materials*, 30(21), 1706668.