Archive of SID

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه مازندران
۲۰و۲۱ آبان ۱۳۹۴

مقایسه استفاده از بسترهای پایه کلسیم بر رشد نانولوله‌های کربنی برآمده از کاتالیست دوگانه Fe-Co به‌روش نشست بخار شیمیایی حرارتی

شمشیربند، ذلیخا؛ اکبرزاده پاشا، محمد؛ شاهی، فاطمه

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

دراین تحقیق، کاتالیست دوگانه Fe-Co بر سه بستر کلسیمی مختلف یعنی کربنات کلسیم، اکسید کلسیم و هیدروکسید کلسیم به روش تلقیح مرطوب نشانده‌شده و تاثیر استفاده از آنها برای رشد نانولوله‌های کربنی مورد مقایسه قرار گرفت. نانولوله‌های کربنی در دمای ۸۰۰ °C با تجزیه حرارتی گاز استیلن به روش نشست بخار شیمیایی حرارتی بر پایه‌های کاتالیستی مذکور رشد یافتند. برای مشخصه‌یابی نانومواد تولیدشده (نانوذرات و نانولوله‌های کربنی) از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و طیف سنجی تفکیک انرژی اشعه‌ایکس (EDX) استفاده شد. نتایج نشان داد که استفاده از بستر CaO نسبت به بسترهای CaCO3 و Ca(OH)2 به رشد انبوه تری از نانولوله‌های کربنی با قطر متوسط بیشتر منجر می‌شود.

Comparison of Different Calcium Based Substrates on Growth of Carbon Nanotubes Using Fe-Co Bimetallic Catalyst by Thermal Chemical Vapor Deposition

Shamshirband, Zoleykha; Akbarzadeh Pasha, Mohammad; Shahi, Fatemeh

Department of Solid state Physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandran, Babolsar

Abstract

In this research, Fe-Co bimetallic catalyst supported on three different calcium based substrate namely calcium carbonate, calcium oxide and calcium hydroxide were prepared by wet impregnation to growth carbon nanotubes (CNT). CNTs were formed by heating the catalyst at 800C° from decomposition of acetylene by thermal chemical vapor deposition. The synthesized nanomaterials (catalysts and CNTs) were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X Ray Spectroscopy (EDX) and Xmap. The results revealed that usage of CaO substrate compare to $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ substrates leads to higher amount of carbon nanotube production with larger average diameter.

مقدمه

در سنتز نانولوله‌های کربنی، روش نشست فاز بخار شیمیایی به دلیل بهره تولید بالا، امکان رشد جهت مند و قابل پیاده سازی بر بسترهای از پیش طراحی شده، دمای پایین، خلوص مناسب و امکان تجاری سازی و دارا بودن توجیه اقتصادی از سایر روش‌های تولید آن مناسب‌تر است. در این روش برای تولید نانولوله‌های کربنی به نانوذرات کاتالیستی و بستر نگهداری این نانوذرات نیاز است. اثر بستر بر فعالیت نانوذرات کاتالیستی و در نتیجه سنتز نانولوله‌های کربنی، از جهت‌های گوناگون قابل بررسی است. عواملی از قبیل جنس بستر، اندازه ذرات و مقدار تخلخل سطح بستر، میزان ناهمواری سطح بستر، نوع کاتالیست به‌کار رفته و میزان اندرکنش بین کاتالیست و بستر می‌توانند بر فرآیند رشد و مورفولوژی نانولوله‌ها مؤثر باشند [۱]. اکسید کلسیم به‌دلیل ارزان بودن ماده‌ای مناسب برای سیستم‌های کاتالیستی است که می‌توان به آسانی با زدودن آن در انتهای کار، به نانولوله‌هایی با خلوص بالا دست یافت [۲]. یک گروه تحقیقاتی با استفاده از کربنات کلسیم به‌عنوان بستر کاتالیستی نشان دادند که استفاده از این بستر رشد کارآمد و پایدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره را بدنبال دارد [۳].

www.SID.ir

Archive of SID

در این تحقیق سوال کلیدی که بسیار کم مورد توجه محققین بوده، آنست که آیا استفاده از بسترهایی که ماده غالب آنها یکسان است ولی در فرمول شیمیایی متفاوتند منجر به نتایج متفاوتی در رشد نانولوله میشود؟ لذا در مطالعه حاضر اثر بکارگیری مواد کلسیم پایه مختلف (کربنات کلسیم، اکسید کلسیم و هیدروکسید کلسیم) که بعنوان بستر استقرار کاتالیست دوگانه Fe-Co در عملیات رشد نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار میگرند، واکاوی میشود.

شرح آزمایش

مواد و دستگاه‌ها

از پودرهای کربنات کلسیم ($CaCO_3$)، اکسیدکلسیم (CaO) و هیدروکسیدکلسیم ($Ca(OH)_2$) (اندازه میکرومتری، شرکت مرک) به‌عنوان بسترهای کلسیم پایه و نمک‌های آهن ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) و کبالت ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) (شرکت مرک) بعنوان منابع نانوذرات کاتالیستی استفاده گردید. جهت بررسی ابعاد و مورفولوژی نانوذرات کاتالیستی و نانولوله‌های کربنی از پراش پرتو ایکس (XRD, GBC, λ=1.54Å, Cu(K_α)) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, MIRA3 TESCAN) و آنالیزورهای EDX و Xmap متصل به آن استفاده گردید.

آماده‌سازی نانوذرات کاتالیستی

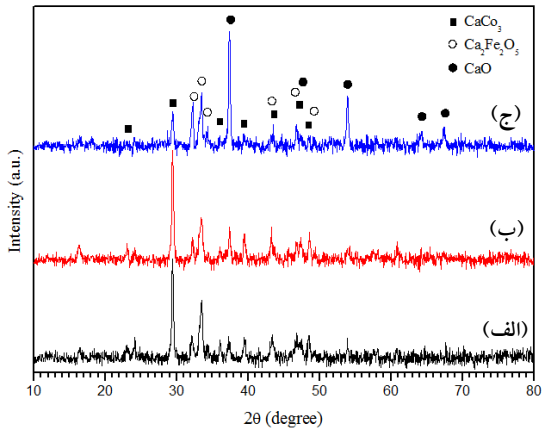
نانوذرات کاتالیستی به روش تلقیح مرطوب تهیه شدند. ابتدا بسترهای کلسیم پایه (به‌طور مثال: پودر کربنات کلسیم ۱ گرم) در ۱۰ mL آب مقطر حل گردید و به مدت ۱۴ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. مقدار مناسب با درصد وزنی کاتالیست دوگانه Fe-Co نسبت به بستر(درصد وزنی آهن-کبالت/بستر=۱۰-۸۰/۱۰)، نمک نیترات آهن و کبالت به‌طور جداگانه در ۵ mL آب مقطر حل شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس محلول نمک نیترات Fe و Co به‌تدریج به سوسپانسیون حاوی پودر بستر اضافه شد. در نهایت محلول حاصل در دمای 75°C تا تبخیر کامل حلال، همراه با عمل هم زدن بر روی هات پلیت قرار گرفت. پودر بدست آمده ابتدا بطور دستی در هاون آسیاب و سپس در کوره تحت دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه گردید.

سنتز نانولوله‌های کربنی

۵۰ میلی‌گرم از بستر کاتالیستی تهیه‌شده در مرحله قبل به‌طور یکنواخت روی بوته کوارتز توزیع و به درون محفظه واکنش در یک سیستم TCVD هدایت و تحت شارش مخلوطی از گازهای استیلن (C_2H_2) و آرگون (C_2H_2/Ar = 30/300 Sccm) در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. پس از انقضای مدت فوق، شارش گاز استیلن قطع و محصولات تحت اتمسفر آرگون تا دمای محیط سرد و جمع آوری شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی XRD سه نمونه کاتالیستی $Fe\text{-}Co/CaCO_3$، $Fe\text{-}Co/Ca(OH)_2$ و $Fe\text{-}Co/CaO$ را نشان می‌دهد. قله‌های نماینده هر ترکیب شیمیایی، با علائم جداگانه در بالای آن‌ها نشان داده شده است. قله‌های مشخصه‌ی ساختارهای بلوری کربنات کلسیم در فاز کلسیت، اکسیدکلسیم و فریت کلسیم به ترتیب با ساختار شیمیایی $CaCO_3$، CaO و $Ca_2Fe_2O_5$ که در این الگوهای XRD دیده می‌شوند نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری ساختار بلوری نانوذرات می‌باشد. نکته جالب در این آنالیز شکل گیری فریت کلسیم $Ca_2Fe_2O_5$ بر هر سه پایه است که بعنوان ذره کاتالیستی برای رشد نانولوله عمل خواهد کرد.



شکل ۱ : الگوی XRD پایه‌های کاتالیستی (الف) $Fe\text{-}CO/CaCO_3$، (ب) $Fe\text{-}CO/Ca(OH)_2$ و (ج) Fe-CO/CaO.

www.SID.ir

Archive of SID

در هر سه نمونه اثری از ترکیبات حاوی کبالت دیده نمیشود که احتمالا بدلیل ناکافی بودن غلظت، دستگاه XRD قادر به شناسایی آنها نبوده است. با توجه به جدول۱ درمی‌یابیم که در شرایط آزمایشگاهی یکسان بطور متوسط نانوذرات کوچکتری بر بستر $CaCO_3$ در مقایسه با دو بستر دیگر شکل گرفته است.

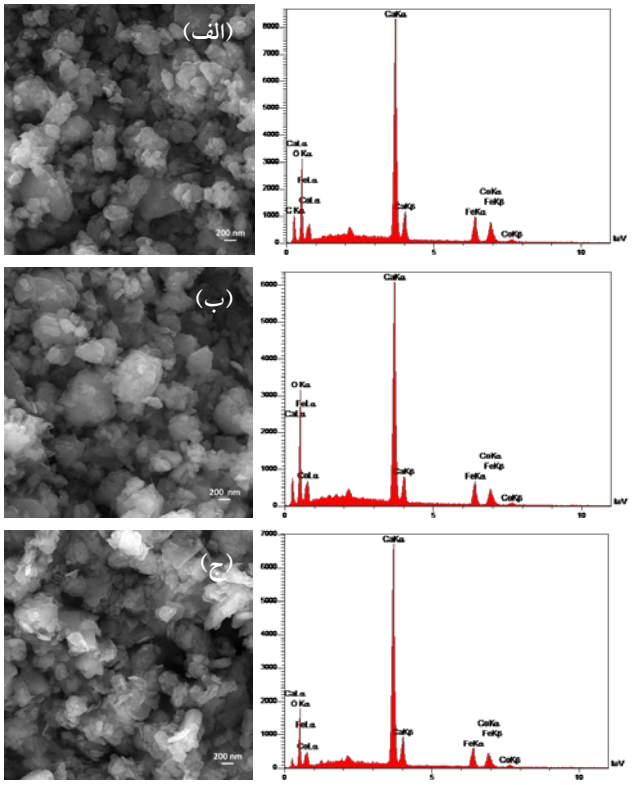
جدول۱ : اندازه تقریبی نانوذرات کاتالیستی تولیدشده بر بسترهای مختلف.

پایه کاتالیستی	نانوذرات فلزی	اندازه تقریبی با رابطه دبای-شرر (nm)
$Fe\text{-}Co/CaCO_3$	$CaCO_3$	26
	$Ca_2Fe_2O_5$	17
	CaO	18
$Fe\text{-}Co/Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	26
	$Ca_2Fe_2O_5$	14
	CaO	24
Fe-Co/CaO	$CaCO_3$	24
	$Ca_2Fe_2O_5$	23
	CaO	27

شکل۲ تصاویر SEM سه نمونه کاتالیستی $Fe\text{-}Co/CaCO_3$، $Fe\text{-}Co/Ca(OH)_2$ و Fe-Co/CaO را نشان می‌دهد. مطابق با تصاویر SEM به وضوح دیده می‌شود که هر سه نمونه کاتالیستی دارای توزیع یکنواخت و مشابهی از ذرات و دانه بندی می‌باشند. وجود خطوط مستقیم، گوشه‌های راست و ساختارهای هندسی چندگوش دلالت بر کریستالی بودن دانه بندیها دارد. طیف EDX هر نمونه کاتالیستی در کنار تصویر SEM آن آمده است. در این طیفها پیکهای مربوط به هر دو عنصر کبالت و آهن ظاهر شده اند که نشاندهنده نقش آفرینی ترکیبات حاوی کبالت در کنار فریت کلسیم بعنوان کاتالیست در پایه‌ها برای رشد نانولوله‌هاست.

با توجه به داده‌های حاصل از طیف EDX غلظت آهن و کبالت در هر سه پایه کاتالیستی تقریبا یکسان است که انتظار ما نیز چنین بود.

شکل۳ تصاویر SEM از نانولوله‌های کربنی تولیدشده بر بسترهای اکسید کلسیم، هیدروکسید کلسیم و کربنات کلسیم را نشان میدهد. این تصاویر بیانگر آنند که بر هر سه نمونه کاتالیستی، نانولوله‌های کربنی با فراوانی متوسط به فرم مستقیم و درهم‌تنیده رشد یافته‌اند.



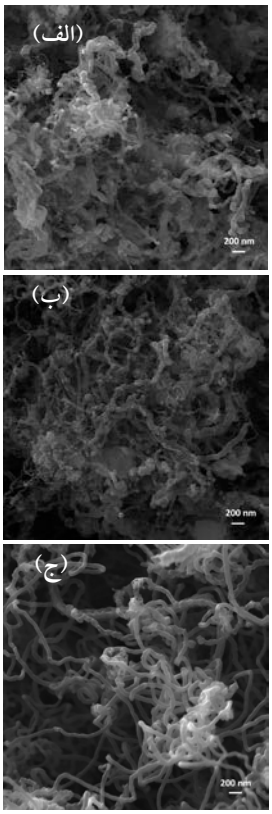
شکل۲ : تصاویر SEM پایه‌های کاتالیستی سه گانه به همراه آنالیز EDX آنها (الف) $Fe\text{-}CO/CaCO_3$، (ب) $Fe\text{-}CO/Ca(OH)_2$ و (ج) Fe-CO/CaO.

رشد موفق نانولوله‌های کربنی بر هر سه بستر کلسیم پایه نشان می‌دهد که هر سه بستر مورد آزمایش می‌تواند به‌عنوان بستر نگه‌دارنده مناسب برای ذرات کاتالیستی در فرآیند رشد نانولوله‌های کربنی به‌وسیله‌ی روش رسوب‌گذاری از فاز بخار شیمیایی به‌کار رود. درصد بهره کربنی و سرعت رشد متوسط کربن رسوب‌گذاری شده سه نمونه کاتالیستی در شکل۴ بیان می‌کند که نمونه کاتالیستی Fe-CO/CaO دارای بالاترین بهره کربنی و فعالیت کاتالیستی در مقایسه با دو نمونه کاتالیستی دیگر می‌باشد. این نتیجه کاملا در تطابق با آنالیز SEM است زیرا با توجه به شکل۳ج بر بستر CaO، رشد بسیار انبوه تر و متراکم تری از نانولوله‌های کربنی در مقایسه با دو بستر $CaCO_3$ و $Ca(OH)_2$ شکل گرفته است. مطابق با تصاویر SEM و نمودار توزیع قطر (شکل۵) قطر متوسط نانولوله‌های کربنی رشد یافته بر سه نمونه

www.SID.ir

Archive of SID

کاتالیستی $Fe\text{-}Co/CaCO_3$، $Fe\text{-}Co/Ca(OH)_2$ و $Fe\text{-}Co/CaO$ به ترتیب ۳۳، ۳۲ و ۴۰ نانومتر می‌باشد.

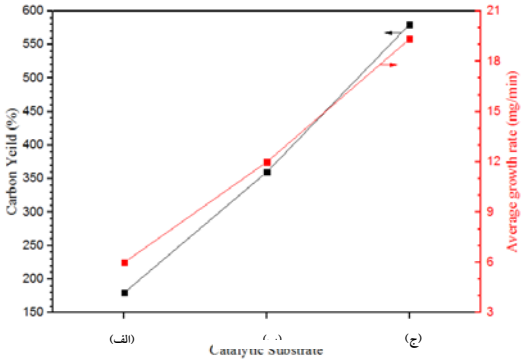


شکل۳ : تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی تولید شده بر پایه نمونه‌های کاتالیستی (الف) $Fe\text{-}Co/CaCO_3$، (ب) $Fe\text{-}Co/Ca(OH)$ و (ج) $Fe\text{-}Co/CaO$.

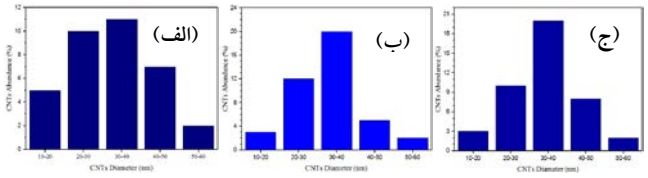
لذا نانولوله‌های رشد یافته بر نمونه کاتالیستی $Fe\text{-}Co/CaO$، از توزیع قطر یکنواخت تر، چگالی همگن‌تر و فراوانی و تعداد بیشتری در مقایسه با دو پایه کاتالیستی دیگر برخوردارند، گرچه قطر متوسط آنها اندکی از دو نمونه دیگر بیشتر است.

نتیجه گیری

کاتالیست دوگانه Fe-Co بر سه بستر کلسیمی مختلف $CaCO_3$، $Ca(OH)_2$ و CaO به روش تلقیح مرطوب نشانده شده و بعنوان پایه کاتالیستی برای رشد نانولوله‌های کربنی به روش رسوب‌گذاری از فاز بخار شیمیایی حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد گرچه ماده غالب این بسترها کلسیم و یکسان است، فرمول شیمیایی بستر بر محصول نانولوله نهایی موثر است. مشاهده شد که نانولوله‌های رشد یافته بر بستر CaO نسبت به بسترهای $CaCO_3$ و $Ca(OH)_2$ دارای چگالی همگن‌تر، بهره بیشتر و در عین حال قطر متوسط بزرگترند.



شکل۴ : بستگی بهره کربنی و سرعت رشد متوسط کربن رسوب‌گذاری شده به نوع بستر کلسیم پایه مورد آزمایش (الف) $Fe\text{-}Co/CaCO_3$، (ب) $Fe\text{-}Co/Ca(OH)_2$ و (ج) $Fe\text{-}Co/CaO$.



شکل۵ : نمودار توزیع قطر نانولوله‌های کربنی تولید شده بر پایه نمونه‌های کاتالیستی (الف) $Fe\text{-}CO/CaCO_3$، (ب) $Fe\text{-}CO/Ca(OH)_2$ و (ج) $Fe\text{-}CO/CaO$.

مرجع ها

[۱] O'connell, M. J; "*Carbon nanotubes: properties and applications*"; CRC press (2006) 1-50.
[۲] A. R. Biris, D. Lupu, E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, S. Trigwell, and , A. S. Biris; "Multiwall carbon nanotubes synthesized by RF-CCVD on novel CaO supported catalysts"; *Physics Letters A* **372**, No. 42 (2008) 6416-6419.
[۳] K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thien-Nga, C. Mikó, R. Gaal, and L. Forro; "CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO $_3$ catalyst support for large-scale production"; *Chemical Physics Letters* **378**, No. 1 (2003) 9-17.

www.SID.ir