بخش دوم

سنتز و تخلیص نانو لوله‌های کربنی

۱ سنتز نانو لوله‌ها:

نانو لوله‌های کربنی معمولا با سه روش تولید می‌شوند. استفاده از تخلیه قوس الکتریکی، تابش لیزر و رسوب‌دهی بخار شیمیایی شیوه‌های رایج در ایجاد این مواد هستند.

نحوه رشد نانو لوله‌ها هنوز کامل شناخته شده نیست و معمولا برای همه شیوه‌ها یکسان است. ممکن است در طول فرایند سنتز چندین ساز و کار رشد وجود داشته باشد. یکی از این ساز و کارها شامل سه مرحله است: در ابتدا و قبل از تشکیل نانو لوله‌ها، کربن به صورت C_2 روی سطح ذرات کاتالیزور تشکیل می‌شود. در ادامه به واسطه ذرات کاتالیزور کربونیزه شده و ساختاری لوله‌ای شکل را تشکیل می‌دهد. سپس دیواره‌های کربنی دیگر به صورت هم‌مرکز با سرعت کمتری تشکیل می‌شود.

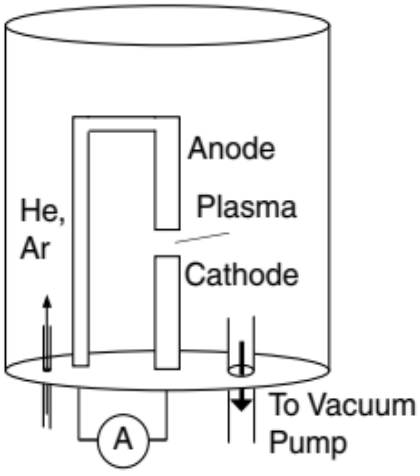
۱,۱ روش تخلیه قوس الکتریکی:

متداول ترین روش تولید نانو لوله‌ها تخلیه قوس الکتریکی است که به وسیله این روش می‌توان هر دو نوع نانو لوله‌های تک دیواره و چند دیواره را تولید کرد. ایجیما در ابتدا نانو لوله‌های چند دیواره را با استفاده از این روش تولید کرد. در این روش دو میله گرافیتی با فاصله 1 mm از هم و در فشار حدود 100-1000 torr از گازهای آرگون و هلیوم قرار می‌گیرند. جریان عبوری به اندازه 50-100 A و اختلاف ولتاژ در حدود 20 V است که باعث تخلیه الکتریکی میان دو الکترود خواهد شد. این تخلیه بار باعث تبخیر کربن یکی از الکترودها می‌شود. کربن بخار شده روی سطح الکترود دیگر به صورت میله کوچکی تشکیل می‌شود. ترکیبات مختلف از مخلوط گازها به شدت در تولید نانو لوله‌ها تاثیرگذار است و قطر نانو لوله‌ها وابسته به مخلوط آن‌ها است زیرا ترکیبات مختلف دارای ضرایب نفوذ و گرمایی مختلفی می‌باشند. همچنین ترکیبات کاتالیزوری و دما و چگالی الکترودها در توزیع قطر نانو لوله‌ها موثر است.

IUT Metallurge

اگر بخواهیم نانو لوله‌های تک دیواره تولید کنیم، باید قطب آند را با استفاده از کاتالیزورهایی نظیر Y،Ni،Co،Fe یا Mo تقویت سازیم. ترکیبات مختلف از عناصر آزمایش شده و نتایج متفاوتی بدست آمده است. برای مثال ایجیما الکترود آند را از جنس آهن-کربن انتخاب کرد و در محیط شامل گاز متان-آرگون، توانست نانو لوله تک دیواره را تولید کند. همچنین نانو لوله‌های تک دیواره با استفاده از آند کبالت-کربن در محیط هلیوم، بدست آمده‌اند. قطر نانو لوله‌های تک دیواره معمولا بین 1.2-1.4 nm خواهد بود. با تغییر در ترکیب گازهای هلیوم-آرگون قادر خواهیم بود تا قطر نانو لوله‌های تک دیواره را کنترل کنیم به این صورت که با افزایش گاز آرگون، قطر لوله‌ها کاهش پیدا می‌کند. اصولا سنتز نانو لوله‌های کربنی تک دیواره با مشکلاتی همراه است. وجود مقادیر قابل توجهی از کاتالیزورها، نقص در ساختار و خالص‌سازی سخت آن‌ها از این مشکلات هستند. از طرف دیگر مزیت نانو لوله‌های کربنی تک دیواره این است که می‌توان قطر آن‌ها را تغییر داد.

در صورتی که هر دو الکترود مصرفی از جنس گرافیت باشند، نانو لوله‌های تک دیواره پدید می‌آیند. در تولید این نوع از نانو لوله‌ها، محصولات دیگری مثل فلورین یا کربن بی‌شکل ایجاد می‌شود که از معایب استفاده از این شیوه است. یکی از روش‌های بهینه در تولید این دسته از نانو لوله‌ها، تخلیه قوس در نیتروژن مایع است. خلوص نانو لوله‌های تولید شده با این شیوه در حدود 70% می‌باشد. شیوه دیگری که می‌توان از آن بهره برد، تخلیه قوس در حضور میدان مغناطیسی است که الکترودهای گرافیتی با خلوص بسیار بالایی (99.999%) استفاده می‌شوند و منجر به تولید نانو لوله‌هایی با خلوص بالا و بدون عیب می‌شود. از این روش برای تولید سیم‌های الکتریکی در لوازم و تجهیزات الکترونیکی استفاده می‌شود.

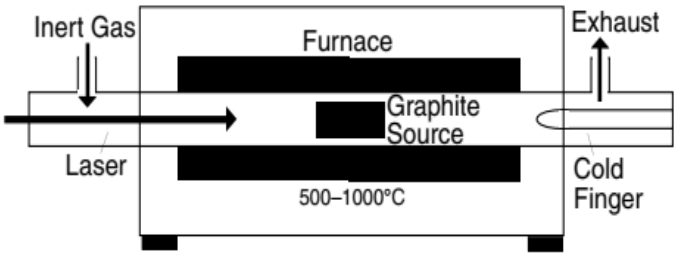


Web: www.iutmetallurge.blog.ir

۱,۲ روش تابش لیزر:

تولید نانو لوله‌های تک دیواره در مقیاس انبوه، اولین بار توسط اسمالی صورت گرفت. در این روش گرافیت به صورت هدف در محفظه‌ای شامل گازهای آرگون و هلیوم با فشار حدود 500 Torr در دمای 1200°c و با تابش لیزر تبخیر می‌شود. تابش می‌تواند به صورت پالسی و یا پیوسته باشد. فقط در استفاده از لیزر پالسی، نیازمند شدت نور بیشتری هستیم. نانو لوله‌های تولید شده در این روش به صورت تک دیواره بوده و با نیروهای واندروالسی به شکل دسته‌ای در کنار هم قرار می‌گیرند.

در این روش نیز اگر از گرافیت خالص استفاده کنیم، نانو لوله‌های چند دیواره تولید خواهد شد. و برای تولید نانو لوله‌های تک دیواره، گرافیت با کاتالیزورهایی مثل Y،Ni،Co،Fe ترکیب و تقویت می‌شود. تفاوت نانو لوله‌های تولید شده در این روش با روش قوس الکتریکی این است که نانو لوله‌ها به صورت طنابی و خالص‌تر شکل می‌گیرند. خلوص نانو لوله‌های تک دیواره در حدود 20-80% است و محصولات جانبی شامل گرافیت، فلورین و کربن بی‌شکل در این فرایند تولید می‌شوند. اخیرا دو روش پالس سریع از لیزر الکترون آزاد[1] و موج پیوسته لیزر-پودر[2] برای تولید انبوه نانو لوله‌های تک دیواره توسعه یافته است.



۱,۳ روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی:

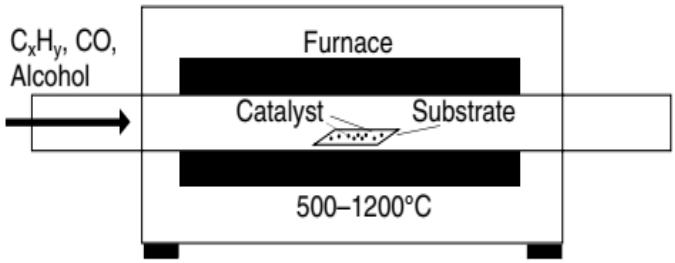
در این روش معمولا از گازهای متان، کربن منواکسید و استیلن می‌توانند به عنوان منبع برای کربن استفاده شوند. از یک منبع انرژی مثل پلاسما و یا سیم پیچ مقاومتی برای انتقال انرژی به کربن استفاده می‌شود. در مرحله بعد کربن گرم شده به داخل سطحی که از قبل به وسیله کاتالیزورها لایه پوشانی شده‌اند، منتقل می‌شود و نانو لوله‌های کربنی

[1] Ultra fast pulses from a free electron laser
[2] Continuous wave laser-powder

تولید می‌شود. کنترل قطر نانو لوله‌ها و همچنین تولید هر دو نوع نانو لوله‌های تک دیواره و چند دیواره با به کارگیری کاتالیزورهای مناسب در این روش مقدور است. دمای سنتز در محدوده 650-900°c و بازدهی آن در حدود 30% است. فرایند تولید به دو قسمت کلی تقسیم بندی می‌شود: مرحله اول آماده سازی کاتالیزور است که در آن ذرات کاتالیزور روی صفحه‌ای پوشش‌دهی می‌شود و مرحله دوم تولید نانو لوله است.

رسوب‌دهی در محیط پلاسما به این صورت است که ابتدا لایه‌ای از جنس سیلیکون، اکسید سیلیکون یا شیشه به وسیله کاتالیزورهای فلزی شامل Fe، Ni یا Co پوشش‌دهی می‌شود و ذرات به صورت نانو در می‌آیند. اختلاف ولتاژ بالایی به دو الکترود اعمال می‌شود و تخلیه الکتریکی در میان گازهایی نظیر C_2H_2، CH_4، C_2H_4، C_2H_6 و CO اتفاق می‌افتد. نانو لوله‌های کربنی روی ذرات فلزی لایه، شروع به رشد می‌کنند.

برای تولید نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به صورت انبوه الکل به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش معمولا از متانول و اتانول به عنوان الکل استفاده می‌کنند. الکل به صورت بخار و کاتالیزورهای آن و نیکل و کبالت در طی فرایند مصرف می‌شوند. دمای کاری پایین، در حدود 550°c، و خلوص بالای نانو لوله‌های بدست آمده از جنبه‌های مثبت این شیوه است.



IUT Metallurge

۲ تخلیص نانو لوله‌ها:

نانو لوله‌ها همراه با مقدار قابل توجهی ناخالصی که شامل فلورین، کربن بی‌شکل و صفحات گرافیتی می‌باشد تولید می‌شوند. از این رو برای تقویت خواص مورد نظر، لازم است آن‌ها خالص شوند. فرایند تخلیص به دو دسته کلی تقسیم می‌شود: تخلیص ساختاری و تخلیص اندازه. در تخلیص بر پایه ساختار، نانو لوله‌ها از ناخالصی‌ها و کاتالیزورها جدا می‌شوند. در تخلیص بر پایه اندازه، نانو لوله‌ها بر اساس قطر و اندازه مورد نظر جدا می‌شوند. روش‌های متفاوتی برای تخلیص نانو لوله‌های کربنی توسعه یافته‌اند. از جمله این روش‌ها باید به اکسیداسیون، اسید شویی، آنیل کاری، میکروفیلتراسیون، برش، کروماتوگرافی و دیگر شیوه‌ها نام برد.

در فرایند جدا سازی نانو لوله‌ها به وسیله اکسیداسیون، ناخالصی‌ها و کاتالیزورها اکسید شده و عمل خالص سازی صورت می‌گیرد. در این حالت ممکن است نانو لوله‌ها نیز اکسید شوند ولی عمدتا اکسید این مواد کمتر از مواد دیگر است.

روش اسید شویی در خصوص از بین بردن کاتالیزورها و جداسازی آن‌ها از نانو لوله‌ها به کار برده می‌شود به طوری که فلز کاتالیزور در اسید حل شده و نانو لوله‌ها به صورت معلق باقی می‌مانند. در محیط اسیدی شامل HNO_3 تنها ذرات کاتالیزور حل شده و به مواد کربنی آسیبی وارد نمی‌شود. حال آنکه اگر از اسید HCl استفاده شود، می‌تواند روی نانو لوله‌های کربنی اثرگذار باشد.

آنیل کاری باعث منظم‌تر شدن ساختار کربنی و از بین رفتن عیوب می‌شود. همچنین اگر فرایند آنیل در دماهای بالا و در خلا انجام گیرد، فلز کاتالیزور ذوب شده و جداسازی سریع‌تر و راحت‌تر خواهد بود.

یکی از روش‌هایی که بر پایه اندازه برای تخلیص نانو لوله‌ها قابل استفاده است، روش میکروفیلتراسیون می‌باشد. در این روش نانو لوله‌ها از فیلترهایی عبور کرده و دیگر ذرات به دام می‌افتند. در یکی از شیوه‌ها که فیلتراسیون جریان عرضی نام دارد، محلول از فیبری توخالی با سرعت زیاد عبور داده می‌شود. از طرفی همه محلول فرصت کافی برای فیلتر شدن را پیدا نمی‌کند، به همین علت محلول به صورت چرخشی پمپ می‌شود تا خالص گردد.

کروماتوگرافی نیز بر پایه اندازه انجام می‌شود. در این روش نانو لوله‌های کربنی از یک ماده متخلخل عبور داده می‌شود. روزنه‌هایی که نانو لوله‌ها می‌توانند از داخل آن‌ها عبور کنند به قطر و اندازه‌شان وابسته است به صورتی که نانو لوله‌های با قطر کوچک‌تر مسافت بیشتری را طی می‌کند. به این ترتیب نانو لوله‌ها از هم جدا می‌شوند.

IUT Metallurge

مراجع:

- سنتز، خواص مکانیکی و کاربردهای نانو لوله‌های کربنی (دکتر انوشیوان فرشیدیان‌فر / مهندس حمید دلیر / مهندس سارا شایان)-انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد
- Carbon Nanotubes, Properties & Applications (Michael J. O’Connell, Ph.D.)

IUT Metallurge