

ashafie@ipm.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۱/۱۲ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۵/۱۰)

°C

کوچک کاتالیستی مثل آهن، کبالت، نیکل، بعضی از آلیاژهای فلزی و اکسیدهای فلزی، رشد می‌یابند. به طور کلی قطر این نانوساختارها به وسیله اندازه این ذرات کاتالیستی قابل کنترل است [۱]. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی برای پوشش سطح نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی با نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی به دلیل تغییر در خواص الکتریکی و مکانیکی آنها، انجام شده است. پوشش مستقیم آنها با بیش‌تر این نانوذرات مشکل است. بنابراین عملیات اولیه‌ای بر روی سطح نانوفیبرهای کربنی برای تولید گروه‌های عامل که مکان‌هایی برای هسته‌بندی نانوذرات فلزی هستند، انجام می‌شود. پس از عملیات عامل نشانی سطحی (به طور مثال استفاده از اسیدهای معدنی اکسید کننده)،

در سال‌های اخیر نانوفیبرهای کربنی به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای، مانند مدول کش‌سانی بالا، تنش قوی، رسانندگی بالا، که باعث به وجود آوردن پتانسیل‌های کاربردی زیادی در آنها شده‌اند، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. لذا به دلیل کاربردهای متنوع ساخت نانوفیبرهای کربنی با مورفولوژی‌های مختلف اهمیت پیدا کرده است، در همین راستا روش‌های زیادی برای رشد آنها گسترش یافته است که در این میان می‌توان روش‌هایی مانند روش قوس الکتریکی، نشست بخار شیمیایی پلاسمایی (PECVD) و نشست بخار شیمیایی (CVD) را نام برد. نانو فیبرهای کربنی از تجزیه کاتالیستی هیدروکربن‌ها بر روی ذرات

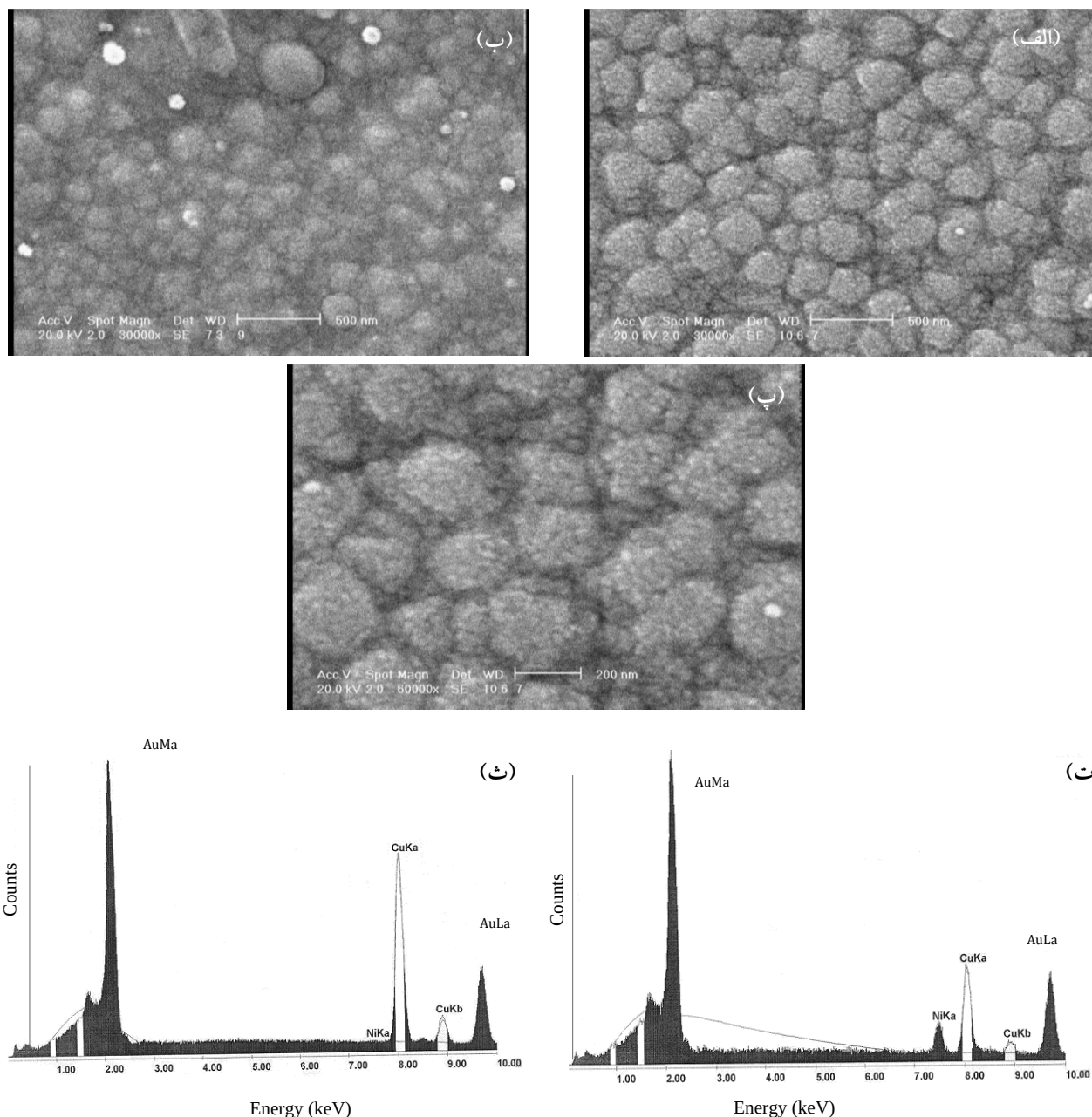
جدول ۱. ترکیبات الکترولیت و شرایط حمام

250 g/l	NiSO_4
150 g/l	NiCl_2
150 g/l	H_3BO_3
0.5 M	H_2SO_4
۵V	اختلاف پتانسیل
35°C	دما

لایه‌نشانی در دمای 35°C ما به نانوفیبرهای کربنی پوشیده از نانوذرات مسی دست می‌یابیم که مشابه با نانوفیبرهای کربنی به دست آمده در زمان‌های لایه‌نشانی مشابه در دمای 45°C است، با این تفاوت که نانو فیبرهای به دست آمده به نسبت، قطر کوچکتری دارند. همچنین در اینجا علت‌های رشد نانوفیبرهای کربنی با قطرهای متفاوت و پوشیده بودن آنها با نانوذرات مسی را به طور مشخص بیان می‌کنیم.

در ابتدا با استفاده از روش آبکاری، نانو ذرات کاتالیستی نیکل بر روی زیرلایه‌های مسی در دمای 35°C و در دو زمان انباشت متفاوت (۱ و ۳ دقیقه) برای رشد نانوفیبرها ساخته می‌شوند. محلول الکترولیتی ترکیبی از آب، سولفات نیکل، کلرید نیکل، اسید بوریک (برای ثابت نگه داشتن pH) و اسید سولفوریک برای کاهش pH ($\text{pH} \leq 3$)، است [۷]، که این ترکیب‌ها و شرایط آزمایش در جدول ۱ آورده شده‌اند. زیرلایه‌های مسی که دارای مساحت 1 cm^2 هستند در فاصله 25 cm از آند نیکلی قرار داده می‌شوند. سپس این زیرلایه‌های مسی حاوی نانوذرات نیکل در فشار اتمسفر در یک کوره سرامیکی استوانه‌شکلی که لوله کوارتز از میان آن گذشته و دمای آن به 800°C رسیده، برای رشد نانوفیبرهای کربنی، قرار می‌گیرند. از یک سر لوله کوارتز گازها از طریق یک فلومتر به درون تزریق و از سر دیگر آن گاز پس از عبور از روی زیرلایه‌های پوشیده از نانو ذرات کاتالیستی نیکل خارج می‌شود. منبع هیدروکربن ورودی گاز مایع (مخلوطی از پروپان و بوتان) است که با شار 40 sccm به مدت ۲۵ دقیقه به کوره تزریق می‌شود. سپس کوره با آهنگ آهسته‌ای با تزریق همان گاز با شار 20 sccm ، تا دمای اتاق سرد می‌شود. شایان ذکر است که با تغییر بسیار جزئی در شرایط ساخت می‌توان بجای رشد نانوفیبرهای کربنی باعث رشد نانولوله‌های کربنی چند دیواره شد [۶]. در این تحقیق با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30 microscope)، مورفولوژی سطحی لایه‌های کاتالیستی و نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی آنها بررسی شدند. ساختار نانوفیبرهای کربنی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

با استفاده از روش‌های مختلف مانند الکترولیز، نانوذرات فلزی بر روی سطوح نانوفیبرهای کربنی نشاند می‌شوند [۲، ۳، ۴]. این نانوفیبرهای پوشیده از نانو ذرات فلزی (M/CNFs) کاربردهای فراوانی دارند. برای مثال می‌توان از آنها در الکترودهای باتری‌های بارش‌دنی یون لیتیم بدون نیاز به هیچ نوع چسب پلیمری استفاده کرد. استفاده مستقیم از نانوفیبرهای پوشش داده شده در الکترودها باعث افزایش تماس الکترو-الکترولیت می‌شود. همچنین در این میان نانوفیبرهای پوشیده از نانوذرات مسی (Cu/CNFs) در این نوع از باتری‌ها، برگشت‌پذیری بالا و عملکرد چرخه‌ای خوبی از خود نشان می‌دهند. در واقع وجود مس باعث افزایش رسانندگی الکترودها، بازده کولنی و بهبود عمل کرد چرخه‌ای الکترودها می‌شود [۵]. در این تحقیق نانوفیبرهای کربنی پوشیده شده از نانوذرات مسی با استفاده از روش نشست بخار شیمیایی حرارتی بر روی نانو ذرات کاتالیستی نیکلی که به روش آبکاری روی زیرلایه مسی انباشته‌اند، رشد داده شده‌اند. از مزایای این روش می‌توان سادگی، مواد مصرفی فراوان و ارزان، بازده بالا و همچنین زمان ساخت کوتاه را نام برد. شایان ذکر است که این روش برای اولین بار به انجام رسیده است. در تحقیق قبلی ساخت نانولوله‌های کربنی پوشیده از نانوذرات مسی با قطرهای متفاوت بر روی نانوذرات نیکلی لایه نشانی شده در چهار زمان متفاوت و در دمای لایه‌نشانی 45°C بررسی شد، در آنجا نشان دادیم که در یک سری از زمان‌های لایه‌نشانی خاص، نانولوله‌های کربنی پوشیده از نانو ذرات مسی رشد می‌یابند [۶]. اما در اینجا هدف این است که نشان دهیم در یک‌سری از زمان‌های

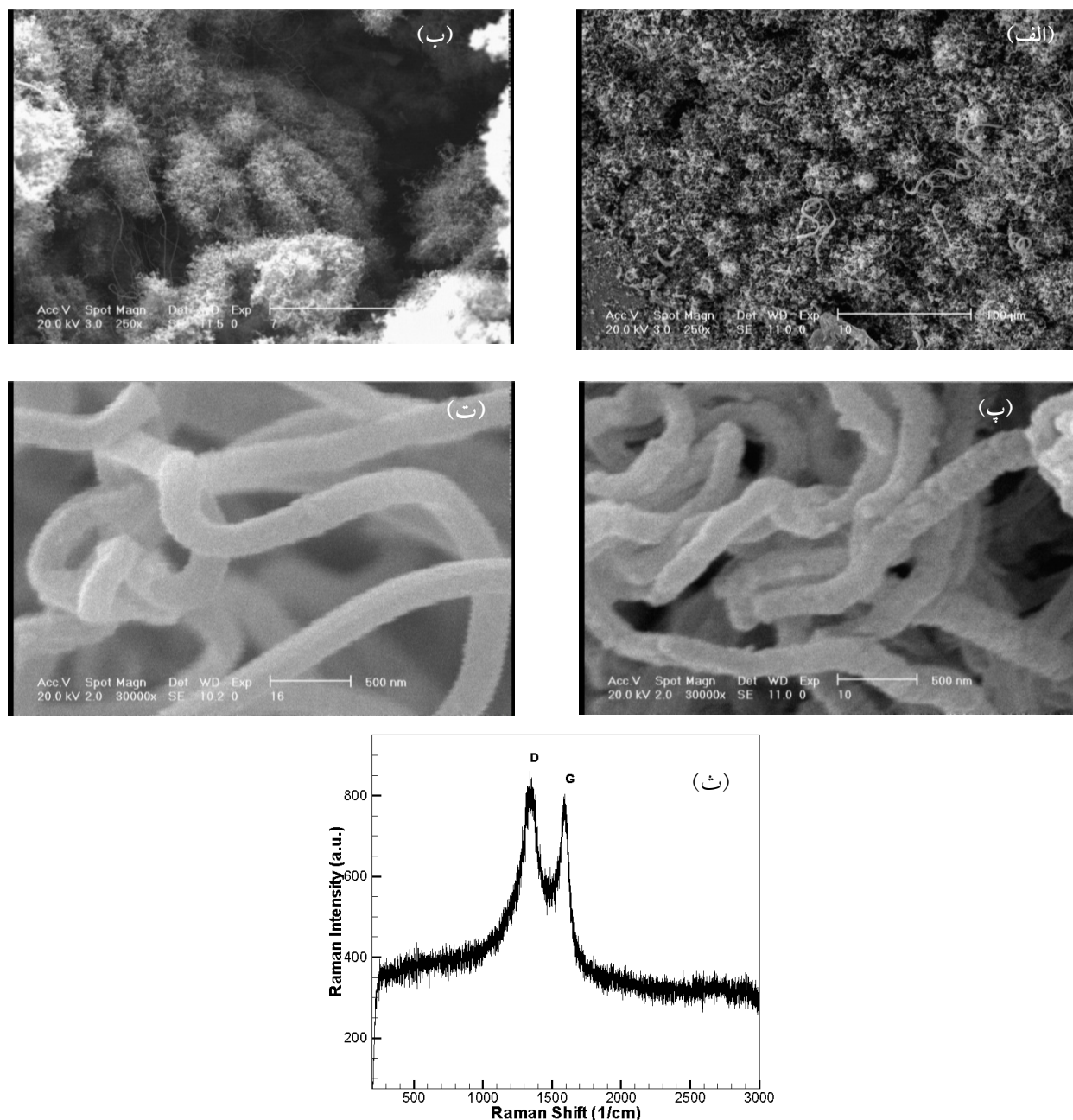


شکل ۱. تصاویرهای SEM لایه‌های کاتالیستی نیکل انباشته در دمای 350°C برای زمان‌های الف و پ) ۳ و ب) ۱ دقیقه، طیف‌های EDX زیرلایه مسی و لایه کاتالیستی نیکلی انباشته بر روی آن به ترتیب در (ت) و (ث).

نشان می‌دهد. با مقایسه تصاویرهای (۱-الف) و (۱-ب) که به ترتیب مربوط به نانوذرات انباشته در زمان‌های ۳ و ۱ دقیقه هستند، می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش زمان لایه نشانی، اندازه نانو ذرات افزایش یافته است و همچنین با توجه به این تصاویرها می‌توان به این نکته اشاره داشت که این نانو ذرات از کلوخه سازی نانو ذرات کوچک‌تری تشکیل شده‌اند. این نکته در تصویر (۱-پ) که مقیاس 200 nm ، نانوذرات نشان

با توری کربنی و طیف رامان (TEM, Philips, CM200-FEG 200KV) (Thermo Nicolet Almega Dispersive Micro-Raman Spectrometer, $\lambda = 532\text{ nm}$) بررسی شد.

شکل ۱، تصاویرهای حاصل از SEM را برای لایه‌های کاتالیستی نیکل که در زمان‌های متفاوت ۳ و ۱ دقیقه لایه‌نشانی شده‌اند و همچنین طیف‌های EDX زیرلایه و یک لایه کاتالیستی نوعی را



شکل ۲. تصویرهای SEM نانو فایبرهای کربنی رشد یافته در دمای 800°C بر روی نانوذرات کاتالیستی نیکل، لایه نشانی شده برای زمان‌های ۳ و ۱ دقیقه به ترتیب در (الف و پ) و (ب و ت). نمودار (ث) طیف رامان مربوط به نانو فایبرهای کربنی رشد یافته در دمای 800°C بر روی نانوذرات کاتالیستی نیکل لایه نشانی شده در ۳ دقیقه است.

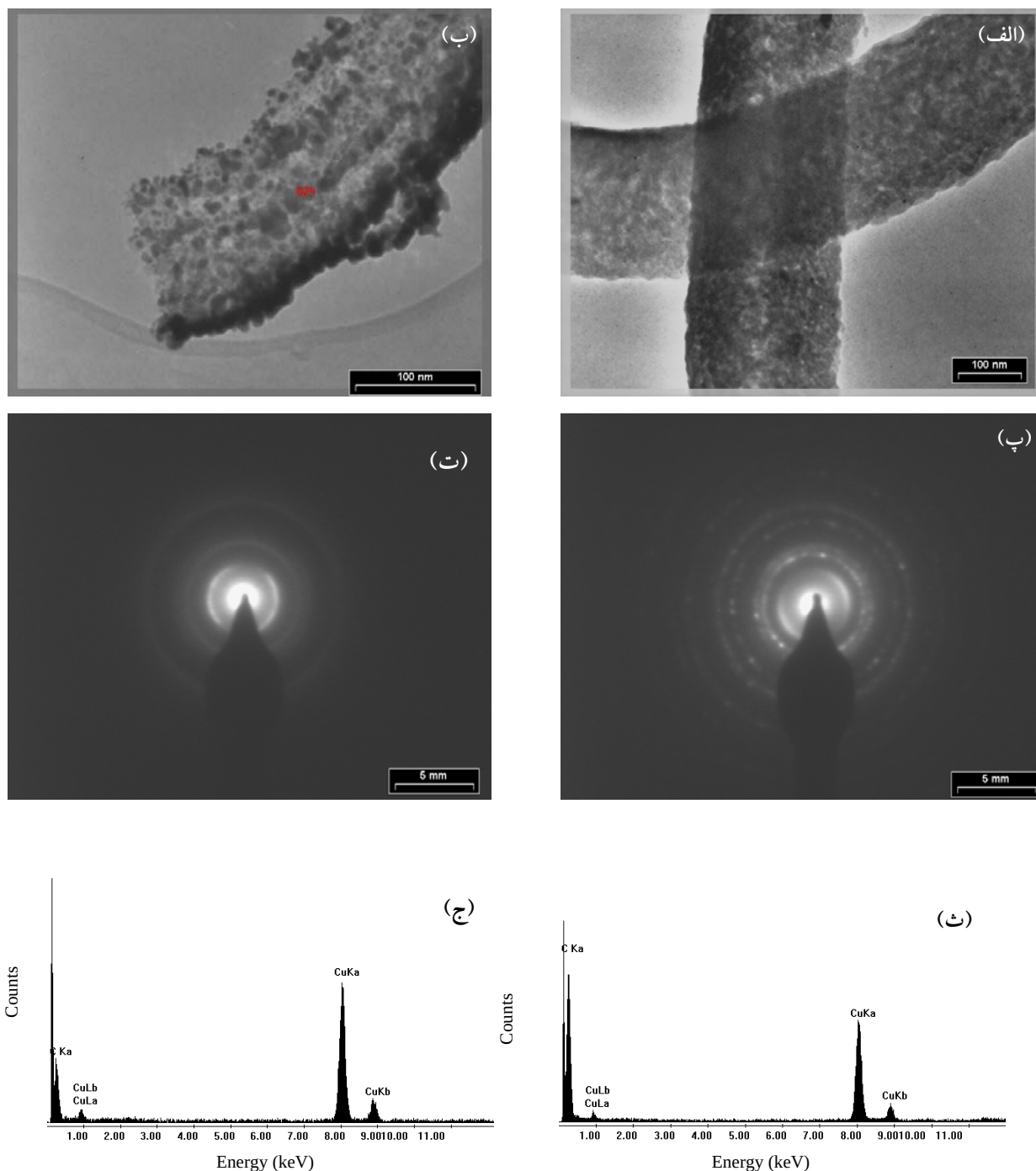
دمای 800°C به مدت ۲۵ دقیقه بر روی نانوذرات لایه‌نشانی شده در دمای 350°C برای زمان‌های ۳ و ۱ دقیقه را به ترتیب نشان می‌دهد (این لایه‌های کاتالیستی به ترتیب در شکل ۱ نشان داده شده‌اند). در تصویر (۲-الف)، که نانوفایبرهای رشد یافته بر روی نانوذرات لایه نشانی شده برای ۳ دقیقه (شکل (۱-الف) و

داده شده در تصویر (۱-الف) را نشان می‌دهد، بیشتر محسوس است. مقایسه طیف‌های EDX، (۱-ت) و (۱-ث) که مربوط به یک زیرلایه مسی و لایه کاتالیستی لایه‌نشانی شده بر آن است، به وجود آمدن چنین لایه کاتالیستی را نشان می‌دهد. شکل ۲، تصویرهای حاصل از SEM نانو فایبرهای کربنی رشد یافته در

صفحه‌های کریستالی مس و گرافیت هستند، تشکیل شده‌اند. این دایره‌ها پلی کریستال بودن نانوذرات مسی و نانوفیبرهای کربنی را نشان می‌دهند [۱]. همچنین از مقایسه آنها می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش نانوذرات مسی بر روی سطوح نانوفیبرهای کربنی، به بیان دیگر با افزایش نسبت میزان کربن به مس، الگوی دایره‌ها به طور خیلی محسوسی پهن‌تر شده و حتی بعضی از آنها ناپدید می‌شوند [۱۲]. مس جزء فلزاتی است که برای به وجود آوردن پوششی از آن بر روی سطوح نانوفیبرهای کربنی، احتیاج به عملیات اولیه عامل‌نشانی سطحی است [۲]. بنابراین به وجود آمدن نانوفیبرهای کربنی پوشیده از نانوذرات مسی در این تحقیق، به دلیل همزمانی چند پدیده در کنار یکدیگر است. در دمای بالای رشد نانو فیبرهای کربنی، انباشت سطحی مس زیرلایه بر روی لایه کاتالیستی نیکل به منظور کاهش انرژی سطحی، اتفاق می‌افتد [۱۰، ۱۱]. وجود اکسیژن هوا در هنگام رشد نانوفیبرهای کربنی باعث اکسید شدن سطح آنها و به وجود آوردن گروه‌های کربوکسیلی بر روی سطوح نانوفیبرها می‌شود که این خود باعث ترکیب جفت الکترون‌های اتم‌های اکسیژن گروه‌های کربوکسیلی با اوربیتال‌های خالی اتم‌های مس می‌شود [۲، ۳، ۶، ۱۳ و ۱۴].

در این تحقیق، نانوفیبرهای کربنی پوشیده شده از نانوذرات مسی، با استفاده از روش نشست بخار شیمیایی حرارتی بر روی نانوذرات کاتالیستی نیکل لایه نشانی شده به روش آبکاری نیکل بر روی زیرلایه مسی، رشد یافتند. نانوذرات کاتالیستی نیکل مکان‌هایی برای هسته‌بندی نانوفیبرهای کربنی بدون نیاز به لایه بافر، ایجاد می‌کنند. با کنترل اندازه نانو ذرات کاتالیستی می‌توان قطر نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی آنها را کنترل کرد. انباشت سطحی مس زیرلایه بر روی لایه کاتالیستی نیکل به منظور کاهش انرژی سطحی در دمای بالای رشد نانوفیبرهای کربنی و همچنین وجود اکسیژن هوا در هنگام رشد نانوفیبرها که باعث اکسید شدن سطح آنها و به وجود آوردن گروه‌های کربوکسیلی بر روی سطوح نانوفیبرها می‌شود، باعث

(۱-پ)) را در مقیاس $100 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد، نانو فیبرهای کربنی رشد یافته با طولی بیش از $100 \mu\text{m}$ دیده می‌شوند. شکل (۲-ث) طیف رامان نانو فیبرهای کربنی رشد یافته در دمای 800°C بر روی نانوذرات کاتالیستی نیکل لایه نشانی شده در ۳ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به شکل قله‌های G و D تقریباً در 1591 cm^{-1} و 1345 cm^{-1} قرار دارند که به ترتیب نشان دهنده کریستالی بودن این نانوفیبرها و نواقص پوسته‌های گرافینی هستند [۸، ۹]. با مقایسه تصاویر SEM (۲-پ) و (۲-ت) که نانو فیبرهای رشد یافته بر روی نانو ذرات کاتالیستی لایه نشانی شده برای زمان‌ها ۳ و ۱ دقیقه (شکل (۱-الف) و (۱-ب)) را به ترتیب نشان می‌دهند، به وضوح مشاهده می‌شود که نانو فیبرهای با قطر بزرگتر بر روی نانو ذرات کاتالیستی بزرگ‌تر رشد یافته‌اند. در واقع با کنترل اندازه نانوذرات کاتالیستی می‌توان قطر نانو فیبرهای کربنی رشد یافته بر روی آنها را کنترل کرد [۱]. در این تصویرها مشاهده می‌شود که با کاهش قطر نانوذرات کاتالیستی سطح نانوفیبرهای کربنی ناهموارتر می‌شود. با توجه به آنالیز TEM این نانوفیبرها که به ترتیب در تصاویر (۳-الف) و (۳-ب) نشان داده شده‌اند، می‌توان نانوذراتی را بر روی سطوح این نانو فیبرها مشاهده کرد. طیف EDX این نانوذرات نشان می‌دهد که آنها از جنس مس هستند. مقایسه تصاویر (۳-الف) و (۳-ب) که به ترتیب مربوط به نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی نانوذرات کاتالیستی نیکل انباشته در ۳ و ۱ دقیقه است، نشان می‌دهد که نانوذرات کاتالیستی نیکل کوچکتر باعث افزایش انباشت سطحی زیرلایه مسی بر روی لایه نیکلی می‌شود که این خود باعث افزایش میزان نانوذرات مسی بر روی سطوح نانوفیبرها می‌شود [۱۰، ۱۱]. باید توجه داشت که تفاوت انرژی سطحی مواد، عامل اصلی پدیده انباشت سطحی است. همچنین در طیف‌های EDX این نانوفیبرها (به ترتیب شکل‌های (۳-ث)، (۳-ج)) مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه نانوذرات کاتالیستی، نسبت قله کربنی به قله مسی کاهش می‌یابد که این خود تاییدی دیگر بر این بیان است. الگوهای پراش نانوفیبرهای کربنی رشد یافته بر روی نانو ذرات کاتالیستی انباشته در ۳ و ۱ دقیقه به ترتیب در شکل‌های (۳-پ) و (۳-ت) نشان داده شده‌اند. این الگوها از دایره‌هایی که بیان‌گر



شکل ۳. تصاویر TEM نانو فایبرهای کربنی رشد یافته در دمای 800°C بر روی نانو ذرات کاتالیستی نیکل لایه نشانی شده برای زمان‌های ۱ و ۳ دقیقه به ترتیب در (الف) و (ب). الگوهای پراش (SAED) آنها به ترتیب در (پ) و (ت) و طیف‌های EDX آنها به ترتیب در (ث) و (ج) نشان داده شده‌اند.

باعث افزایش میزان نانو ذرات مسی بر روی سطوح نانوفیبرها می‌گردد. از مزایای این روش می‌توان سادگی، مواد مصرفی فراوان و ارزان، بازده بالا و همچنین زمان ساخت کوتاه را نام برد.

تولید نانوفیبرهای کربنی پوشیده از نانو ذرات مسی می‌شوند. نانو ذرات کاتالیستی نیکل کوچک‌تر، باعث افزایش انباشت سطحی زیرلایه مسی بر روی لایه نیکلی می‌شود که این خود

7. Y Li, H Jiang, L Pang, B Wang, and X Liang, *Surf. & Coat. Tech.*, **201**(2007) 5925.
8. Tsai TK, Chuang CC, Chao CG, and Liu WL Diamond, *Relat Mater.* **12**, 9 (2003) 1453.
9. B Gan, *et al.*, *Diamond Relat Mater.* **9**, 3-6 (2000) 897.
10. C H Girardeaux, Z S Tôkei, G Clugnet, and A Rolland, *Appl. Surf. Sci.*, **162-163** (2000) 208.
11. A Meunier, B Gilles, and M Verdier, *Appl. Surf. Sci.*, **212** (2003) 171.
12. Y Pauleau, F Thie`ry, L Latrasse, and S N Dub, *Surf. & Coat. Tech.*, **188-189** (2004) 484.
13. M Praveen, F Antonio, M Zineb, and D Joseph, *J. Nanopart Res.*, **12** (2010) 439.
14. C Xu, G Wu, Z Liu, D Wu, T T Meek, and Q Han, *Materials Research Bulletin*, **39** (2004) 1499.
1. L Fei, Z Xiao-ping, C Jin, Z Hong-dan, R Peng-fei, W Mao-fa, and Z Guang, *J. Cent South Univ Technol.*, **15** (2008) 15.
2. J M Gómez de Salazar, M I Barrena, C Merino, and N Merino, *Materials Letters*, **62** (2008) 494.
3. A Rodríguez, G Ovejero, M D Romero, C D'iaz, M Barreiro, and J Garc'ia, *J. of Supercritical Fluids*, **46** (2008) 163.
4. J Barcena, M Garcia de Cortazar, R Seddon, J C Lloyd, A Torregaray, and J Coleto, *Composites Science and Technology* **70** (2010) 2258.
5. L Ji, Z Lin, R Zhou, Q Shi, O Toprakci, A J Medford, C R Millns, and X Zhang, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 1605.
6. S Nayeab Sadeghi, A Shafiekhani, and M A Vesaghi, *J. Nanopart Res.*, **13** (2011) 4681.