اثر دما بر روی نانوتیوب کربنی در نانوکامپوزیت آلومینا– زیرکونیا

شیماپیله‌وری[۱]، محمدعلی فقیهی ثانی[۱]، علی بیت‌الهی[۲]، محمد مهدی اکبرنژاد[۳]

[۱] دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

[۲] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

[۳] پژوهشگاه صنعت نفت

Shima_pilehvari@yahoo.com

چکیده: *هدف از این تحقیق سنتز نانوکامپوزیت ZTA-CNT بود. برای این منظور از نانوکامپوزیت ZTA حاوی ۲٪ Fe_2O_3 ، تهیه شده به روش سنتز احتراقی، استفاده گردید. در این رابطه اثر دمای کلسیناسیون و کارمکانیکی بر پودر ZTA مورد بررسی قرارگرفت. در مرحله بعدی جهت تشکیل CNT نانوکامپوزیت کلسینه و کارمکانیکی شده در کوره تیوبی در اتمسفرهای H_2, CH_4 تحت عملیات حرارتی تا دو دمای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰ قرار گرفت تا ابتدا آهن فلزی از ساختار آلومینا خارج شده و سپس CNT بر روی آن تشکیل شود. عمل کلسیناسیون و کارمکانیکی به بهبود فازهای مطلوب و یکنواخت برای تشکیل CNT در ZTA در عملیات حرارتی بعدی کمک کرد. بیشترین بازده کربنی در دمای ۱۰۰۰°C حاصل شد. در مراحل مختلف از آنالیزهای XRD, FTIR, SEM, RAMAN استفاده گردید.*

کلمات کلیدی: *نانوکامپوزیت آلومینا–زیرکونیا، نانولوله کربنی، متان، هیدروژن.*

۱- مقدمه

علم نانو (Nanoscience) روش تفکر جدیدی است که قابلیت ترویج پیشرفت‌های مهیجی را در علوم پایه مهیا کرده است. این علم در دهه اخیر در نتیجه توسعه ابزارهای جدیدی که شناسایی و دستکاری نانوساختارها را عملی کرده‌اند و همچنین در نتیجه روش‌های جدید تهیه این ساختارها، گسترش یافته است[۱و۲].

نانو فناوری نیز به روش مناسبی که با ساخت و سرهم بندی ساختارهای کارآمدی که حداقل دارای یک بعد نانومتری هستند، اطلاق می‌شود. چنین مواد و سیستم‌هایی می‌توانند به صورت منطقی چنان طراحی شوند که به واسطه اندازه‌شان، دارای خصوصیات و رفتارهای زیستی، شیمیایی و فیزیکی جدید و بهبود یافته شوند[۲].

نانولوله‌های کربنی نیز به عنوان یکی از مشتقات لوله‌های فولرین‌ها توجه بسیاری از مهندسین و دانشمندان را جلب کرده‌است. خواص منحصربه فرد این مواد، به عنوان فرم جدیدی از موادکربنی، شامل استحکام، سختی، چسبندگی، پایداری شیمیایی، هدایت حرارتی و جالب‌تر از همه هدایت الکتریکی کاربردهای زیادی در نانوالکتریک، ذخیره سوخت، ساخت مواد کامپوزیتی کم وزن، سلول‌های سوختی، نشردهنده‌های الکترونیکی، حسگرهای شیمیایی و بیولوژیکی، میکروسکوپ‌ها و... به وجود آورده‌است[۷-۳].

در حال حاضر، سه تکنیک اصلی برای سنتز انواع نانولوله‌های کربنی به کار می‌رود: تخلیه قوس (فیزیکی)، تبخیر لیزری (فیزیکی) و رسوب از فاز بخار (شیمیایی). اما سنتز انبوه و کنترل شده با ساختار پیش‌بینی شده این مواد همچنان چالش بزرگی پیش روی محققین است.

در این تحقیق از میان روش‌های فوق، روش رسوب از فاز بخار با توجه به مزایایی همچون سادگی، هزینه پایین تولید، قابلیت ردیف‌کردن نانولوله‌ها و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی انتخاب شده است[۹-۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

۲- مروری بر منابع مطالعاتی

روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی شامل ۱- فرآیند قوس الکتریکی ۲- روش تبخیر لیزری ۳- روش رسوب بخار شیمیایی(CVD) [۱۰]

روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) به طورگسترده در تولید مدارهای مجتمع سیلیکونی برای رشد فیلم‌های نازک عایق، نیمه هادی و فلزی استفاده می‌شود. روش CVD تولید گرمایی رادیکال‌های فعال از یک گاز پیشرو است. این گاز منجر به رسوب عناصر مورد نظر یا فیلم ترکیبی برروی یک زیر لایه می‌شود. بعضی اوقات همین فیلم را می‌توان در دمای خیلی کمتری با تجزیه گاز پیشرو و با استفاده از الکترون‌های پرانرژی رشد داد. دراین حالت احتیاج به‌کاتالیست فلزی انتقالی برای رشددادن نانولوله‌ها از مواد هیدروکربنی (C_2H_4, C_2H_2, CH_4...) و یا CO می‌باشد و اصولاً به مواد تغذیه شونده در فاز بخار نیازی نیست، زیرا مواد تغذیه شونده می‌توانند بر روی سطح کاتالیست تجزیه شوند. راکتورهای آزمایشگاهی از یک لوله کوارتزی ۲ اینچی استفاده می‌کنند تا بتوانند زیرلایه‌های کوچکی را نگهداری کنند. ماده زیر لایه می‌تواند سیلیس، میکا، کوارتز یا آلومینا باشد. همچنین از چندکنترل کننده جریان جرمی فشار استفاده می‌شود.

تحقیقات در زمینه نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله کربنی از موضوعات مهم تحقیق در دهه اخیر است. سرامیک‌ها دارای پایداری حرارتی و سختی بالایی می‌باشند ولی استحکام شکست نسبتاً پایین دارند. با قراردادن نانولوله‌های کربنی در داخل زمینه سرامیکی انتظار می‌رود که کامپوزیتی با چقرمگی زیاد و همچنین پایداری گرمایی بالایی تولید شود. با این وجود دستیابی به پراکندگی یکسان و مطلوب از نانولوله‌ها در داخل زمینه سرامیکی چالش‌های بیشتری نسبت به انجام همین عمل با زمینه پلیمری را بوجود آورده است. با این وجود در مورد نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی یا سرامیکی تقویت شده با نانولوله‌کربنی کارهای بسیار کمی انجام شده‌است. نانولوله‌ها به علت نیروی جاذبه واندروالس قوی تمایل به آگلومره شدن دارند. این آگلومراسیون، تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی یا سرامیکی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی را بسیار دشوار کرده است. در این مقاله روش جدیدی برای سنتز نانوکامپوزیت ZTA-CNT ارائه شده است[۱۱].

۳- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق براساس تجربیات گذشته [۱۲] ابتدا نانوکامپوزیت ZTA (Al_2O_3 ٪۸۵ و ZrO_2٪۱۵) حاوی ٪۲ وزنی اکسیدآهن حل شده در ساختار آلومینا از طریق سنتز احتراقی تهیه گردید. مواد اولیه مورد استفاده در فرآیند سنتز احتراقی شامل اوره به عنوان سوخت، نیترات آهن، نیترات زیرکونیا و نیترات آلومینا بود. ابتدا محلولی از نمک‌های نیتراتی در آب مقطر تهیه و بعد از حل کردن اوره در آب مقطر هر دو این محلول‌ها با یکدیگر مخلوط شده و محلول حاصل پس از حرارت‌دهی روی هیتر به صورت ژل غلیظی درآمده و با رسیدن دمای ژل به ۲۰۰°C واکنش احتراقی انجام شد. به منظور خروج اجزاءگازی و موادآلی فرار و تشکیل فازهای مطلوب (آلومینا- α و زیرکونیای تتراگونال) محصول احتراق تحت عملیات حرارتی تا دمای ۱۱۵۰°C مطابق شکل(۳-۱) قرارگرفت.

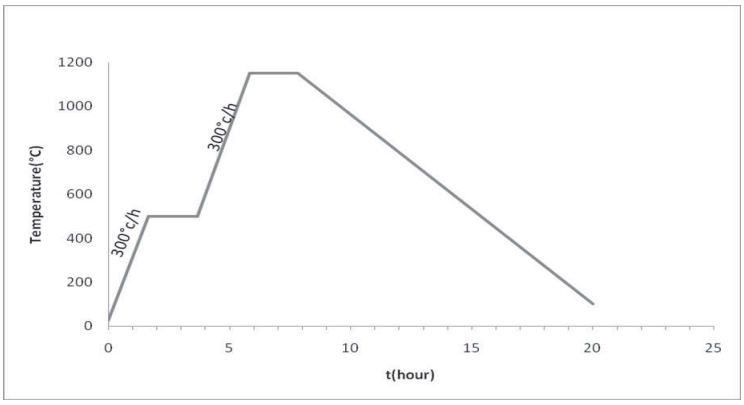
از پودر سنتزشده در قبل و بعد ازکلسیناسیون آنالیزهای XRD[1] و FTIR[2] گرفته شد و توسط میکروسکوپ الکترونی SEM[3] مورد مشاهده قرار گرفت.

جهت افزایش سطح ویژه پودر سنتز شده و در نتیجه تشکیل بهتر CNT، از آسیاب SPEX به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد. سپس پودر نانوکامپوزیت ZTA کلسینه و آسیاب شده توسط قایقک آلومینایی در کوره تیوبی

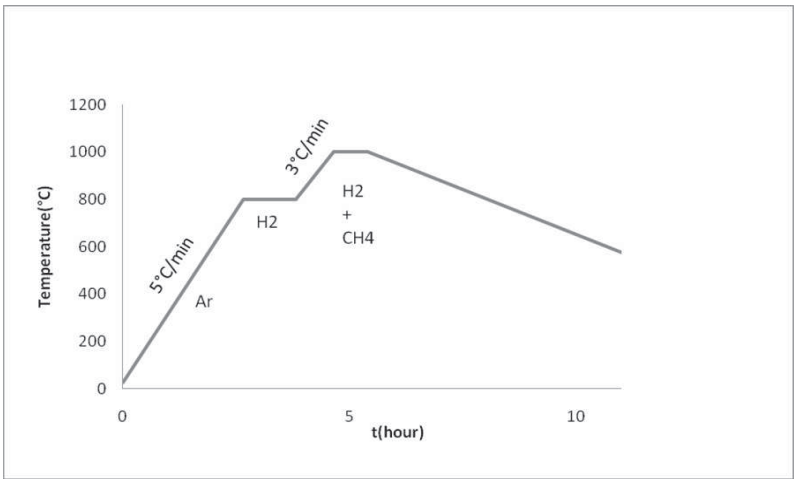
[1] X-Ray Diffraction
[2] Furier Transformation Infera Red spectroscopy
[3] Scanning electron microscopy

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

تحت جریان گازهای H_2 و CH_4 مطابق منحنی شکل (۳-۲) در دمای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C حرارت داده شد. بعد از خاموش‌کردن کوره، سرد کردن نمونه‌ها در محیط آرگون صورت گرفت.



شکل ۱- نمودار سیکل حرارتی کلسیناسیون پودر ZTA پس از سنتز احتراقی



شکل ۲- نمودار سیکل حرارتی تشکیل CNT

پس از طی مراحل فوق، آزمایش‌های XRD برای تعیین ترکیب فازی، SEM برای بررسی‌های ریزساختاری و طیف‌سنجی رامان به منظور تعیین نسبت ID/IG برای بررسی کیفیت CNT صورت گرفت. همچنین بازده کربنی به صورت درصد افزایش وزن پودر نسبت به وزن اولیه آن محاسبه گردید.

٤- نتایج و بحث

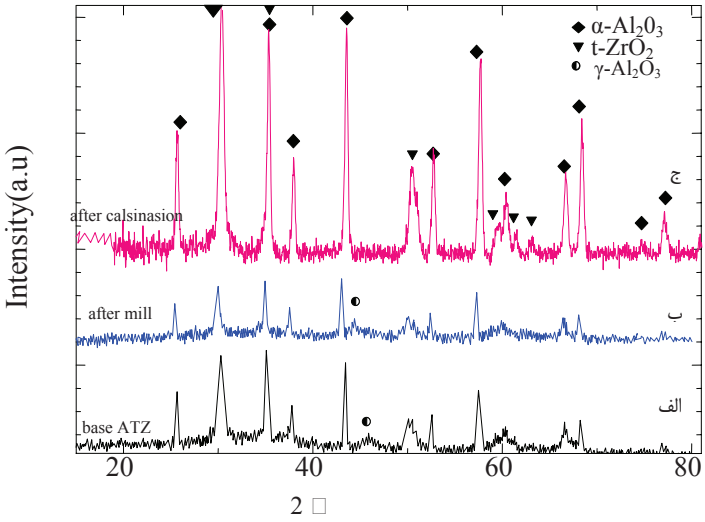
می‌توان بیان کرد که با توجه به دیاگرام تعادلی آلومینا- هماتیت شکل، به علت نزدیکی شعاع اتمی فلز آهن و آلومینیم به یکدیگر و یکسان بودن ساختار هماتیت و آلومینا (کوراندوم)، احتمال ورود آهن به ساختار آلومینا و تشکیل محلول جامد وجود دارد. از طرف دیگر با توجه به بالاتر بودن شعاع یونی آهن (۱۵۶pm) در مقایسه با شعاع یونی آلومینیوم (۱۱۸pm) و با بررسی پارامتر شبکه فاز آلومینا با روش کوهن، به صورت تقریبی افزایش ۲-۱ درصدی پارامتر شبکه این فاز مشاهده می‌گردد.

نتایج XRD از نمونه ZTA بعد از سنتز و عمل کلسیناسیون و کار مکانیکی در شکل ۳-۳ مشاهده می‌گردد. همانطور که در الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۳-۳ دیده می‌شود فاز Al_2O_3-γ در نمونه ZTA پایه بعد از کلسیناسیون تا دمای ۱۱۵۰°C به α-Al_2O_3 تبدیل می‌شود. بالا رفتن شدت پیک‌ها نیز نشان‌دهنده افزایش بلورینگی فازها می‌باشد. پس از آسیاب پودر ZTA کلسینه شده توسط آسیاب پرانرژی spex بعلت بالا رفتن سطح ویژه پودر سنتز شده و ریز شدن ذرات شدت پیک‌های پراش شده کاهش نشان داد. در این ارتباط

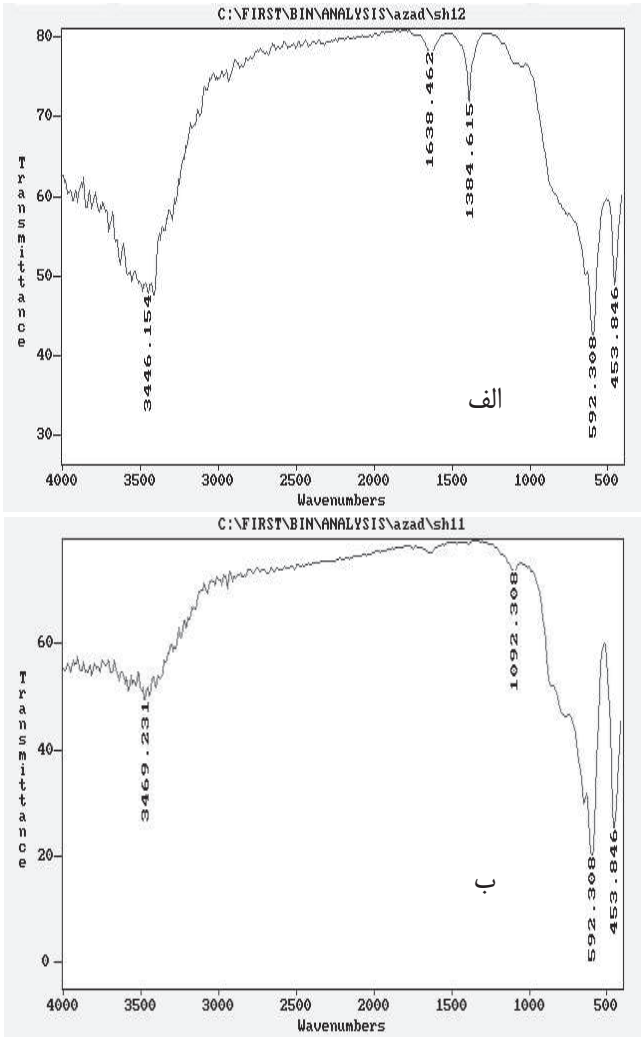
[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

می‌توان چنین استنباط نمود که آسیاب کردن باعث کاهش اندازه ذرات، ایجاد عیوب ساختاری گردیده و این امر منجر به کاهش شدت پیک‌های پراش اشعه ایکس گردیده است. آنالیز FTIR از دو نمونه ZTA پایه و پایه کلسینه شده (هر دو پس ازآسیاب کلسینه و آسیاب) در شکل ۳-۴ مشاهده می‌گردد.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس از ZTA الف) نمونه پایه ب) بعد از کارمکانیکی ج) بعد از کلسیناسیون



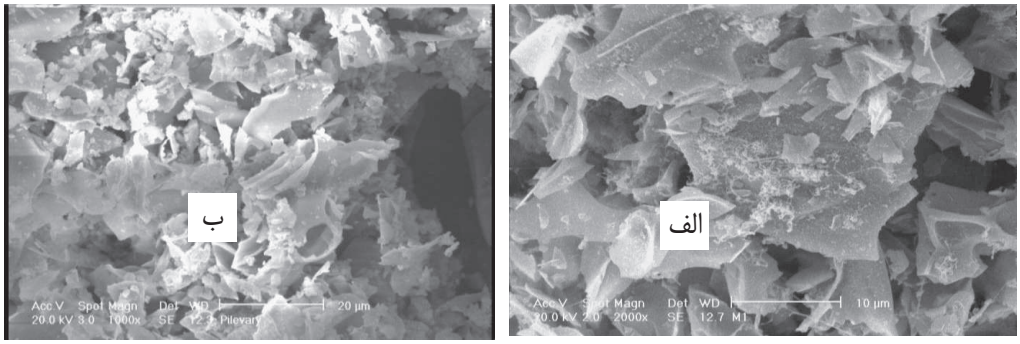
شکل ۴- آنالیز FTIR از نمونه ZTA الف)پایه ب) کلسینه شده (پس از آسیاب)

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

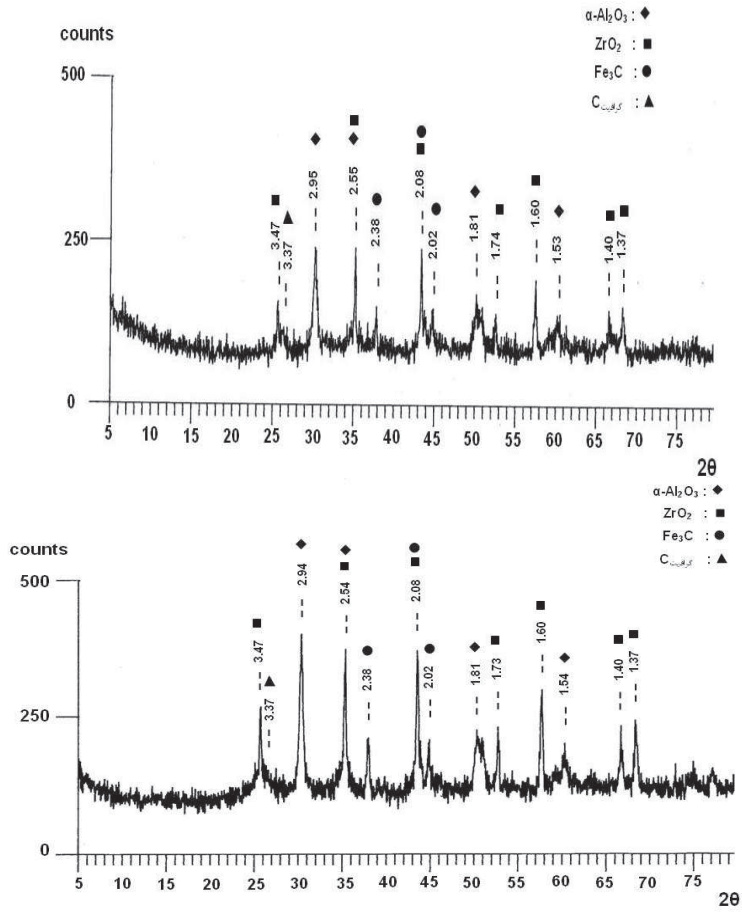
همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، بعد از کلسیناسیون شدت پیک‌های مربوط به اوره (سوخت در سنتز احتراقی جهت تولید پودر پایه) و آب ساختاری (بزرگتر از $3000cm^{-1}$) ناپدید شده است. که نشان‌دهنده خروج گازهای آلی است. تشکیل فازهای نهایی α آلومینا و زیرکونیای تتراگونال نیز از پیک‌های با عدد موج‌های $514-523cm^{-1}$ قابل استناد است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های ZTA قبل و بعد از کارمکانیکی در شکل ۳-۵ دیده می‌شود. این تصویر نشان می‌دهد که مورفولوژی آگلومره‌ها کامپوزیت ZTA تشکیل شده در اثر عملیات آسیاب پرانرژی تغییر نموده است. وجود سطوح آگلومره و مسطح پتانسیل رشد نانو تیوب‌های کربنی را نخواهد داشت. با آسیاب کردن سعی بر آن شده است که این سطوح را کوچکتر کرد.



شکل ۵- تصاویر SEM از ZTA الف) قبل از کار مکانیکی ب) بعداز کار مکانیکی

در شکل۳- ۶ الگوهای پراش اشعه ایکس از پودر ZTA-CNT سنتز شده در دمای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد.



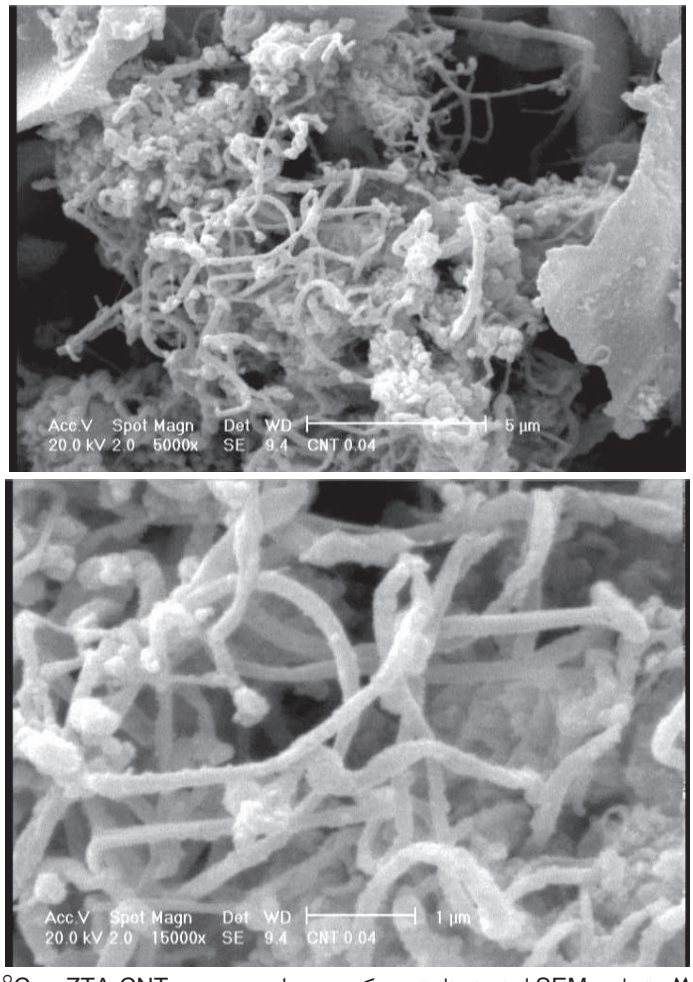
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس از پودر کامپوزیت CNT - ZTA سنتز شده در الف) ۹۰۰°C ب) ۱۰۰۰°C

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

مناسب‌تر بودن پیک‌های α-Al_2O_3 و زیرکونیای تتراگونال در شکل۳-۶ (ب) حاکی از مناسب‌تر بودن دمای سنتز ۱۰۰۰°C است. حضور پیک‌های مربوط به فاز Fe_3C در الگوی XRD حاکی از نفوذ کربن درون آهن و تشکیل کاربید آهن است. بعد از اشباع آهن، نانولوله کربنی باید رشد کند، ولی درصدی از ذرات کاتالیستی بجای اینکه به رشد CNT کمک کنند، تشکیل کاربید داده‌اند. عوامل زیادی برفعال نبودن ذرات کاتالیستی تأثیرگذار است که پیش‌بینی می‌شود عدم تشکیل زوج پایه-کاتالیست مناسب از اصلی‌ترین آن‌ها باشد.

تصاویر SEM از نانوکامپوزیت ZTA-CNT سنتز شده در ۱۰۰۰°C در شکل ۳-۷ نتایج قابل قبولی از رشد CNT را اثبات می‌کند. در اکثر نقاط نانولوله کربنی مشاهده شده است. نتایج اندازه‌گیری بازده کربنی از نمونه فوق (۱۲/۰۶٪) در مقایسه با بازده کربنی نمونه سنتز شده در ۹۰۰°C(۶/۵۸٪) دو برابر شده است. از آنجایی که بازده کربنی نشان دهنده میزان کل کربن تجزیه شده و رسوب نموده بر روی پایه- کاتالیست به صورت نانولوله کربنی، کربن آمورف و دیگر ساختارها است، در نتیجه نمی‌توان به طور قطعی گفت که میزان بازده کربنی بالا همواره مطلوب است؛ بلکه بازده‌ای مطلوب است که با تشکیل بالای نانولوله همراه باشد.



شکل ۷- تصاویر SEM از نمونه نانوتیوب کربن بعد از سنتز پودر ZTA-CNT در ۱۰۰۰°C
الف) ۵۰۰۰x ب) ۱۵۰۰۰x

طیف‌سنجی رامان از نمونه ZTA- CNT سنتز شده در ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C در شکل ۳-۸ مشاهده می‌گردد. I_G/I_D به عنوان معیاری از میزان نظم گرافیتی و یا میزان نانولوله‌های کربنی موجود در نمونه می‌تواند مطرح شود. بالاتر بودن I_G/I_D در نمونه سنتز شده در ۱۰۰۰°C در مقایسه با نمونه سنتز شده در ۹۰۰°C، نشان‌دهنده مناسب‌تر بودن دمای سنتز ۱۰۰۰°C برای تشکیل درجای CNT در کامپوزیت است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]

بر مبنای کارهای مجزا روی رشد رشته‌ها تحت اتمسفر کنترل شده و مطالعات میکروسکوب الکترونی، Baker و Harris [۱۳] یک مکانیزم ۴ مرحله‌ای را پیشنهاد نمودند: در مرحله اول تجزیه هیدروکربن روی سطح فلز به منظور آزاد شدن کربن و ئیدروژن که در ذرات حل نمی‌شود. مرحله دوم نفوذ کربن از میان ذرات فلز و رسوب آن روی وجه پشت برای شکل یافتن حجم رشته است. در اینجا نفوذ، عامل کنترل کننده سرعت واکنش است، نشاندن کربن روی وجه مقابل سریعتر از وجه پشت است و سبب جمع شدن کربن روی وجه مقابل می‌شود این امر به وسیله نفوذ سطح به دست می‌آید و کربن تشکیل یک پوسته اطراف جسم رشته‌اصلی می‌دهد (مرحله سوم) و مرحله چهارم پوشش و بازیاب کاتالیست و رشد. در این تحقیق نیز با خروج ذرات نانوسایز آهن فلزی از احیای اکسید آهن (Fe_2O_3) موجود در ساختار آلومینا، نانولوله‌های کربنی بر روی سطوح ذرات فلزات انتقالی (آهن) در دمای ۸۰۰°C و در اتمسفر H_2، بر روی سطح ذرات آلومینا تشکیل می‌شود. این ذرات آهن نقش کاتالیست را در تجزیه متان و تشکیل CNT بازی می‌کنند.

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت ZTA-CNT تهیه گردید. عمل کلسیناسیون به تشکیل فازهای بهینه و مطلوب و کار مکانیکی به افزایش سطح ویژه پودر پایه ZTA برای بهبود تشکیل CNT و پراکندگی آن کمک می‌کند. سنتز نانوتیوب در دمای ۱۰۰۰°C (نسبت به دمای ۹۰۰°C) میزان بازده کربنی بیشتر ایجاد کرد، که نشان‌دهنده بهتر بودن شرایط اتمسفر و دمایی برای رشد CNT است. بالا بودن نسبت IG/ID در طیف‌سنجی رامان هم گواه این امر بود. عدم رشد CNT در بعضی مناطق می‌تواند به دلیل بزرگ بودن ذرات کاتالیست، عدم اشباع ذره کاتالیستی به وسیله کربن و یا تشکیل کاربید پایدار باشد در نتیجه آماده‌سازی صحیح پایه وکاتالیست، از عوامل تاثیرگذار بر جوانه‌زنی و رشد مطلوب CNT است. گاز هیدروژن علاوه بر اینکه در مرحله احیاء باعث تشکیل رادیکال‌های فلزی کاتالیست می‌شود، در مرحله سنتز نانولوله نیز باعث تشکیل نانولوله کربنی با کیفیت مطلوب می‌گردد.

مراجع

1. Journal of Non-Crystalline Solids, In Press, Corrected Proof, Available online 27 July 2007,A. D. Rud, A. E. Perekos, V. M. Ogenko, A. P. Shpak, V. N. Uvarov, K. V. Chuistov, A. M. Lakhnik, V. Z. Voynash and L. I. Ivaschuk
2. International Journal of Pharmaceutics, Volume 341, Issues 1-2, 16 August 2007, Pages 189-194 R. B. Shah, A. S. Zidan, T. Funck, M. A. Tawakkul, A. Nguyenpho and M. A. Khan
3. Composite Structures, Volume 81, Issue 2, November 2007, Pages 176-184 Qing-Qing Ni, Chun- sheng Zhang, Yaqin Fu, Guangze Dai and Teruo Kimura
4. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 261, Issues 1-2, August 2007, Pages 1032-1035
5. Energy and Buildings, Volume 39, Issue 9, September 2007, Pages 1061-1064 Ki- Jung Park and Dongsoo Jung
6. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 75, Issues 1-2, 29 August 2007, Pages 129-138V. Selvaraj, M. Alagar and K. Sathish Kumar
7. Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 125, Issue 2, 8 August 2007, Pages 474-481 Yu- Chen Tsai, Siao- Yun Chen and Hong- Wei Liaw
8. Biomaterials, Volume 28, Issue 28, October 2007, Pages 4078-4090, Xinfeng Shi, Balaji Sitharaman, Quynh P. Pham, Feng Liang, Katherine Wu, W. Edward Billups, Lon J. Wilson and Antonios G. Mikos
9. Materials Research Bulletin, Volume 42, Issue 8, 7 August 2007, Pages 1485-1491Yanli Song, Enbo Wang, Zhenhui Kang, Yang Lan and Chungui Tian
10. Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B. W. Sheldon, J. Liang, B. Chang and J. M. Xu, Acta Materialia, Vol. 52, 2004, 1061-1067
11. W. K. Hong, S. C. Shih, S. H. Tsai, C. T. Shu, F. G. Tarntairand H. C. Cheng, "Field-Emission properties of aligned Carbon nanotubes"

۱۲. حسین مرادی، الهه بدیعی، پایان نامه کارشناسی، ۱۳۸۵

13. The compound growth of single- walled carbon nanotube (SWCNT) and multiwalled

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1389.6.4.1.1]