

مروری بر عملکرد نانوکاتالیست‌های تک‌فلزی و چندفلزی در سنتز نانولوله‌های کربنی تک دیواره

نیلوفر فتوره‌چی*، مرتضی سهرابی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نگار: n_fatourehchi@yahoo.com

چکیده

نانوذرات تک فلزی و دوفلزی کاربردهای بسیار وسیعی در واکنش‌های مختلف از جمله تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWNT) دارند. در این مقاله، مروری بر عملکرد این گونه کاتالیست‌ها انجام گرفته است، اما تأکید بیشتری بر سیستم‌های تک فلزی کبالت و دوفلزی نیکل/کبالت به علت کاربرد وسیع‌تر آنها به عمل آمده است. مکانیسم عملیاتی کاتالیست‌های اخیر با تشریح آنالیزهای صورت گرفته بر اساس طیف‌های حاصل از دستگاه‌های TEM، SEM، EXAFS و... توضیح داده شده است. در پایان نیز مقایسه‌ای بین عملکرد کاتالیست‌های تک فلزی و دوفلزی ارائه گردیده است.

کلمات کلیدی: نانوذرات تک فلزی، نانوذرات دوفلزی، نانولوله‌های کربنی تک دیواره، طیف‌سنجی

۱- مقدمه

نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۱ به کمک کاتالیست‌های فلزی تولید می‌شوند. این کاتالیست‌ها گونه‌های مختلف کربنی مانند گرافیت، خوشه‌های کربن، کربن بی‌شکل یا هیدروکربن‌ها را تجزیه می‌کنند و سپس آنها را در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کار می‌برند. کاربرد چنین محصولی در آینده در مواردی مانند ارتباط‌های دور، الکترونیک مولکولی، حسگر و وسایل مکانیکی بسیار حیاتی و مهم خواهد بود. در حالت کلی، کاتالیست‌های چند منظوره مانند نانوذرات

دوفلزی بهتر از کاتالیست‌های تک جزئی عمل می‌کنند؛ زیرا وجود دو فلز می‌تواند دارای نقش متمم و بهبوددهنده خواص کاتالیستی باشد. به علاوه، بعضی از ویژگی‌های محصول، تنها می‌توانند توسط نانوذرات دوفلزی حاصل شوند.

کاتالیست‌های دوفلزی فعالیت، گزینش‌پذیری، پایداری و مقاومت بیشتری نسبت به فلزات خالص در برابر مسمومیت دارند [۱ و ۲]. به طور مثال نانوذرات دوفلزی، کاتالیست‌های ناهمگن انتخابی در فرایندهای ریفرمینگ نفت محسوب می‌شوند [۳]. نانوذرات دوفلزی با قطرهای بزرگتر (بزرگتر از ۵۰ نانومتر) در کاتالیز رشد فیلامنت‌های کربنی به کار می‌روند [۴] و یا کاتالیست روتینیم بهبود یافته با باریم

1. SWNT

با پایه نیتريد برن، در توليد آمونياک مصرف مي‌شود [۵]. اخيراً نانوذرات دوفلزي (مانند نيکل / کبالت) براي توليد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره به کار رفته و مشخص شده است که در اين حال توليد مواد مذکور نسبت به کاتاليستهای تک فلزي، به چند برابر افزايش يافته است [۹-۶]. به علاوه، نانوذرات دوفلزي در کنترل اندازه قطر و طول محصول، اثر مطلوبي دارند.

مطالعات بر روي نانوذرات دوفلزي نشان مي‌دهد که خواص کاتاليستي برتر آنها در حالت کلي به ساختار هندسي يکسان و نيز ساختار الکترونيکي آنها مربوط مي‌شود. اطلاعات ساختاري به دست آمده در مورد اين کاتاليستهای محققان را قادر ساخت تا رابطه عملکرد- ساختار مربوط به اين نانوذرات را درک کنند. به عنوان نمونه، مکانيسم‌هاي کاتاليستي نانوذرات تک فلزي و دوفلزي که در فرايندهای بازآرایی نفت و توليد نانولوله‌هاي چند ديواره به کار مي‌روند، بعد از يافتن ساختار آنها، کاملاً روشن شدند [۷ و ۳].

سينفلت^۱ و همکاران از روش EXAFS^۲ براي تحقيق در مورد نانوذرات دوفلزي در فرايندهای بازآرایی نفت استفاده کردند. آنها دريافتند که در سيستم روتينيم/ مس، اتم‌هاي مس بر روي سطح نانوذرات دوفلزي روتينيم/ مس (قطر ۱ نانومتر) تجمع مي‌کنند [۳]. اين پديده به تنظيم سرعت هيدروژن کافت که به تجمع‌هاي وسيع اتم‌هاي روتينيم نياز دارد، کمک مي‌کند. در حالي که، هيدروژن کافت با نانوذرات روتينيم خالص، نتايج نامطلوبي را حاصل مي‌نمايد. سيستم کاتاليستي نانوذرات دوفلزي پالاديوم- پلاتين، که به دليل چيدمان سطحی خاص در مقابل مسموميت با گوگرد، مقاوم است، به وسيله محققان متعددي مورد بررسي قرار گرفته است [۱۱ و ۱۰]. در کاتاليستهای روتينيم- باريم که در بالا به آن اشاره شد، باريم به عنوان یک نوع بهبوددهنده عمل مي‌کند. بدین مفهوم که خود به تنهایی فاقد هرگونه فعاليت کاتاليستي است [۵]. اما در اثر واکنش با اکسيژن، تشکيل لایه‌ای مي‌دهد که توانايی کاتاليستي نانوذرات روتينيم را بهبود مي‌بخشد. تمام مطالعات حاکی از آن هستند که ساختار ويژه نانوذرات دوفلزي سبب ايجاد خواص فيزيکی و شيميايي تازه‌ای شده و منجر به افزايش فعاليت و بهبود عملکرد کاتاليستي مي‌گردد و نيز ممکن است ساختار کاتاليسست کليد درک مکانيسم اين فرايند باشد.

تحقيقات مختلفی از ديده‌گاه‌هاي نظري و تجربی در مورد مکانيسم

رشد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره ارائه شده است [۲۵-۱۲]. از روش‌هاي TEM^۳ و XPS^۴ و نيز روش‌هاي ديگر در تحقيقات آزمائشگاهی در مورد نانولوله کربني تک ديواره با کاتاليستهای فلزي استفاده شده است. در نتيجه اين تلاش‌ها اطلاعات زيادي در مورد ريخت شناسي نانوذرات موجود در نمونه‌ها بعد از رشد نانولوله‌ها حاصل شده است که شامل ترکيب درصد کلي، توزيع ذرات و در بعضی موارد ساختار کريستالي آنها است [۲۶ و ۹].

آزمائش نشان داده است که ترکيب درصد کلي نانوکاتاليستهای تک فلزي مي‌تواند توليد و قطر نانولوله‌هاي کربني تک ديواره را تغيير دهد. همچنين مشخص شده است که نانوذرات دوفلزي کاتاليستهای بهتری در توليد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره محسوب مي‌شوند. به طور مثال، نانوذرات دوفلزي نيکل / کبالت، مي‌تواند بازده توليد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره را به ۱۰۰٪ برساند [۸].

مطالعات ثئوري رشد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره [۲۸ و ۲۷ و ۲۳] نشان داده است که اتم‌هاي فلزي در اين رشد تأثير دارند [۲۰] و در مدل‌هايي نيز فرض شده که رشد در نتيجه برهم کنش نانو ذرات فلزي و خوراک کربني حاصل مي‌شود [۲۱].

با وجود اين پيشرفت‌ها، هنوز هم پاره‌ای اطلاعات مانند ترکيب درصد کاتاليستهای نانوذره‌ای چند منظوره، اندک است. در نتيجه، مکانيسم رشد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره به کمک کاتاليستهای مذکور به خوبي شناخته شده نيست [۲۹].

همانطور که قبلاً بيان شد، مورد خاصی که ممکن است به روشن شدن مکانيسم‌هاي رشد کمک نمايد، افزايش قابل توجه در ميزان توليد نانولوله‌هاي کربني تک ديواره هنگامی است که از نانوذرات دوفلزي استفاده شود. به منظور پاسخ به سؤال چرا نانوذرات دوفلزي، کاتاليستهای بهتری هستند، پژوهشگران متعددي، ساختار اين ذرات را بررسي کرده‌اند. اگرچه نتايج بررسي در مورد کاتاليستي مختلفی ارائه شده؛ اما بيشتر مطالعات بر روي سيستم‌هاي نيکل / کبالت تمرکز يافته است. روش شناسايی و بررسي ساختار نانوذرات دوفلزي و يا سيستم‌هاي چند جزئي اغلب EXAFS مي‌باشد. در اين مقاله، علاوه بر مطالعه نانوذرات دوفلزي که به صورت آزاد و يا بدون پايه بکار مي‌روند، نانوذرات دوفلزي بر روي پايه نيز به عنوان یک نمونه از کاتاليستهای چند منظوره بررسي خواهند شد و نيز به محدوديت‌هاي

3. Transmission Electro Microscopy
4. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

1. J. H. Sinfelt
2. Extended X-ray Absorption Fine Structure

کاربرد EXAFS در مطالعه مجموعه‌ای از نانوذرات و نانولوله‌ها اشاره خواهیم نمود.

ابتدا روش‌های تولید نانوذرات و نانولوله‌ها را بررسی می‌کنیم (قسمت ۲)، سپس نتایج سیستم‌های کاتالیستی مطالعه شده شامل نانوذرات تک فلزی (قسمت ۳-۱) و دوفلزی (قسمت ۳-۲) را بیان خواهیم نمود و در پایان، سیستم‌های کاتالیستی چند جزئی دیگر را به طور کامل توضیح خواهیم داد (قسمت ۳-۳).

۲- روش‌های تولید نانوذرات

۲-۱- نانوذرات کبالت

نانوذرات تک فلزی کبالت را می‌توان با استفاده از روش تجزیه دمای بالا که توسط الیویسیوس^۱ و همکارانش ارائه شده، تولید نمود [۳۰]. با استفاده از این روش، نانوذرات دوفلزی نیز حاصل می‌شوند [۳۱]. اندازه‌های مختلفی از نانوذرات تک فلزی کبالت ساخته شده و در تولید نانولوله‌های کربنی به کار رفته‌اند. سه ماده فعال سطحی یعنی اکسید تری‌اتیل فسفین^۲، اسید التیک^۳ و تری‌اکتیل آمین^۴ در تولید سه اندازه مختلف از نانوذره تک فلزی کبالت به اندازه‌های ۵،۳ و ۱۲ نانومتر بکار رفته‌اند. این نانوذرات بر روی سطح سوپسترات سیلیسیم قرار گرفته و سپس نمونه‌های فرآوری شده، در کوره با دمای بالا قرار می‌گیرند. گازهای متان، هیدروژن و آرگون در دماهای بالا به عنوان خوراک وارد رآکتور می‌شوند ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). رشد نانولوله‌ها با استفاده از نانوذره تک فلزی کبالت در کوره با دمای 1100°C صورت می‌گیرد.

۲-۲- نانوذرات کبالت/نیکل

نانوذرات دوفلزی نیکل/کبالت در یک محفظه تبخیر لیزری و در اثر تبخیر کامپوزیت فلز-گرافیت دارای ۰/۶٪ کبالت و ۰/۶٪ نیکل به دست می‌آیند [۳۳]. آزمایش نشان داده است که نانوذرات دوفلزی دارای فعالیت بالاتری نسبت به ذرات تک فلزی در تهیه نانولوله‌های کربنی می‌باشند. روش تبخیر لیزری به منظور بررسی دقیق‌تر محصول به کار می‌رود؛ زیرا در این حالت، بالاترین مقدار نانولوله‌های کربنی تک دیواره حاصل می‌شود (۱۰۰٪). این مشاهده حاکی از آن است که نانوذرات متشکل از چند فلز دارای خواص کاملاً متفاوت با رفتار

مخلوط فیزیکی آن فلزات می‌باشند. طیف‌های EXAFS نمونه‌هایی از نانولوله‌های حاصل به همراه نانوذرات دوفلزی تهیه شده است.

۳-۲- کاتالیست‌های کبالت/مولیبدن و نانوذرات کاتالیستی

دیگر

در اینجا فقط راجع به کاتالیست کبالت/مولیبدن (تنگستن) بر روی پایه SiO_2 بحث می‌شود. برای اطلاع از روش‌های تولید کاتالیست‌های دیگر می‌توان به مراجع موجود در بخش‌های ۱-۳ و ۲-۳ مراجعه نمود. کاتالیست‌های کبالت/مولیبدن توسط اشباع‌سازی پایه سیلیکاژل با محلول‌های آبی نیترات کبالت و یا هپتا مولیبدیت آمونیوم به دست می‌آیند. مقدار کل فلز در ۶٪ ثابت نگاه داشته می‌شود. نمونه‌های کلسینه شده در 500°C ، برای اندازه‌گیری‌های EXAFS/XANES به کار می‌روند [۳۴].

برای آشنایی با دستگاه نمونه‌گیری EXAFS و TEM می‌توان به مراجع ۲، ۳۵، ۳۶، ۳۷ و ۳۸ مراجعه نمود.

۳- بررسی نانوذرات تک فلزی، دو فلزی و سیستم‌های

کاتالیستی چند جزئی

در حالت کلی، مدل‌هایی برای بیان رشد از طرف نوک و نیز رشد از سمت پایه، برای نانولوله‌های کربنی تک دیواره وجود دارد [۳۹ و ۴۰]. در مورد اول، هیچ گونه برهم کنشی بین نانوذرات فلزی و سوپسترات فرض نمی‌شود در حالی که در مورد دوم، برای قرار گرفتن نانوذرات فلزی بر روی سوپسترات چنین برهم کنشی لازم است. تی. گو. هر دو گروه نانوذرات فلزی منفرد و چندجزئی را بررسی کرده و نتایج EXAFS سیستم دوجزئی نیکل/کبالت را که به صورت آزاد و بدون پایه عمل می‌کند، ارائه داده است (رشد از نوک). این پژوهشگر همچنین نتایج مربوط به نانوذرات تک فلزی را هنگامی که به عنوان نانوذرات کاتالیستی پیش ساخته بر روی پایه استفاده می‌شوند، تشریح نموده است [۴۶].

۳-۱- کاتالیست‌های تک فلزی پایه‌دار

نانوذرات تک فلزی که در خلال تولید نانولوله‌ها ساخته می‌شوند، اساساً به عنوان کاتالیست بکار می‌روند. به عنوان مثال کبالت، نیکل،

1. Alivisatos
2. TOPO
3. OA
4. TOA

5. X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
6. T. GUO

۲-۱-۳- سیستم‌های نانوذرات تک فلزی دیگر

گروه‌های دیگر پژوهشگران از روش نشست بخار برای رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره استفاده کرده‌اند، اما تنها تعداد کمی نانولوله از نانوذرات متعدد به دست آمده است. به عنوان مثال، اخیراً لیبر^۳ و همکاران رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره را به کمک نانوذرات تک فلزی پیش ساخته گزارش نموده‌اند [۴۳]. هیچ گونه اطلاعات ساختاری در مورد آن دسته از نانوذرات تک فلزی در دسترس نمی‌باشد. آنها دریافتند که تنها تعداد کمی از نانوذرات در فرایند کاتالیستی شرکت دارند و این امر بر خلاف روش تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره در فاز گاز مانند روش HiPCO است که می‌تواند کربن را در مقیاس وسیع به نانولوله‌های کربنی تک دیواره تبدیل نماید [۱۴].

می‌توان نانولوله‌های کربنی تک دیواره را از کاتالیست‌های نانوذره فلزی بزرگتر نیز تولید کرد که در اصطلاح، به مدل رشد sea-urchin معروف می‌باشد. البته پاره‌ای اطلاعات ساختاری در مورد ریخت شناسی نانوذرات به هنگام رشد کاتالیستی نانولوله‌های کربنی تک دیواره کوتاه و مستقیم موجود می‌باشد [۴۴].

۳-۱-۳- سیستم کبالت

روش آنالیز EXAFS می‌تواند در مورد نانوذرات فلزی پیش ساخته که بر روی سوبسترات قرار دارند، به کار رفته و برخی اطلاعات ساختاری در مورد آنها را فراهم سازد. با استفاده از نانوذرات تک فلزی کبالت که در بالا توضیح داده شد، می‌توان نانولوله‌های کربنی را تولید نمود. شکل (۱) نانوذرات کبالت ۱۲ نانومتری را که توسط تی.گو. تولید شده‌اند، نشان می‌دهد. این پژوهشگر، آنالیز EXAFS را بر روی این نانوذرات و نیز دو نانوذره دیگر با اندازه‌های متفاوت انجام داده است. نتایج حاصل در بخش سمت راست شکل (۱) نشان داده شده است. اطلاعات EXAFS نشان می‌دهد که نانوذرات بزرگتر کبالت (۱۲ نانومتر) به طور جزئی اکسید شده است در حالی که نانوذرات کوچکتر (۳ و ۵ نانومتر) به شدت اکسید شده‌اند. شکل (۱) همچنین حاکی از آن است که تعداد نانوذرات کبالت همجوار با نانوذرات اخیر (۴) خیلی کمتر از تعداد آنها در توده کبالت است [۴۶].

آهن و سایر فلزات واسطه ردیف اول در رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره مصرف می‌شوند. در تحقیقات دیگر از فلزاتی نظیر گادولینیم، پلاتین، مولیبدن، ایتیم، لانتانیم، اسکندیم، تنگستن نیز استفاده شده است [۲۲ و ۴۱]. از آنجایی که اکثر آنها درجا و به صورت آزاد ساخته می‌شوند، برهم کنش کاتالیست- پایه ناچیز فرض می‌شود. به هر جهت، نتایج اخیر که از کاتالیست‌های پیش ساخته حاصل شده است، مشخص می‌کند که در حالت کلی نانولوله‌های کمتری تولید می‌شوند. به همین دلیل، لازم است که اطلاعات ساختاری در مورد نانوذرات تک فلزی حاصل شود تا دلیل چنین تغییراتی مشخص گردد.

تی.گو. به این نتیجه رسیده است که نانوذرات تک فلزی پایه دار، رفتار متفاوتی نسبت به آنهایی که به صورت آزاد قرار دارند، نشان می‌دهند و این تفاوت به دلیل برهم کنش پایه- کاتالیست در هنگام رشد است. اگرچه اندازه‌گیری‌های مستقیم صورت گرفته، اندک است؛ اما نشان می‌دهد که می‌توان اطلاعات ساختاری مطلوب در مورد سیستم‌های مذکور را حتی در خلال فرایندهای کاتالیستی به دست آورد. از طرف دیگر، در صورتی که این نانوذرات توسط نانولوله‌ها از سوبسترات جدا شوند، تولید نانولوله‌ها به کمک نانوذرات اخیر دقیقاً مشابه سنتر آنها در فاز گاز است [۴۶].

۳-۱-۱- سیستم آهن / SiO_2

دای^۱ و همکاران به این نتیجه رسیده‌اند که به لحاظ ریخت‌شناسی، نانوذرات در کاتالیز کردن رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره بطور متفاوت عمل می‌کنند [۴۲]. آنان، نانوذرات آهن را که با استفاده از پروتئین‌های حاوی آهن ساخته شده بود، به عنوان کاتالیست بکار بردند. این پژوهشگران از سوبسترات‌های سیلیسیم به منظور افزایش کارایی کاتالیست آهن استفاده کرده و نانولوله‌ها را به کمک روش نشست بخار^۲ تولید کردند [۴۲]. نتایج، حاکی از آن است که نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کمک نانوذرات آهن، رشد می‌کنند؛ اما بعضی از نانوذرات با ریخت‌شناسی یکسان، قادر به رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیستند. دلیل این امر برای محققان روشن نمی‌باشد. اما این گمان وجود دارد که سوبسترات و برخی از آلاینده‌ها سبب غیر فعال شدن کاتالیست می‌شوند.

1. Dai
2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

3. Lieber

۳-۲-۱- سیستم نیکل / کبالت

تی.گو. معتقد است که چیدمان ساختاری خاص در سیستم‌های دوجزئی ممکن است دلیل افزایش خاصیت کاتالیستی این سیستم‌ها باشد [۴۶].

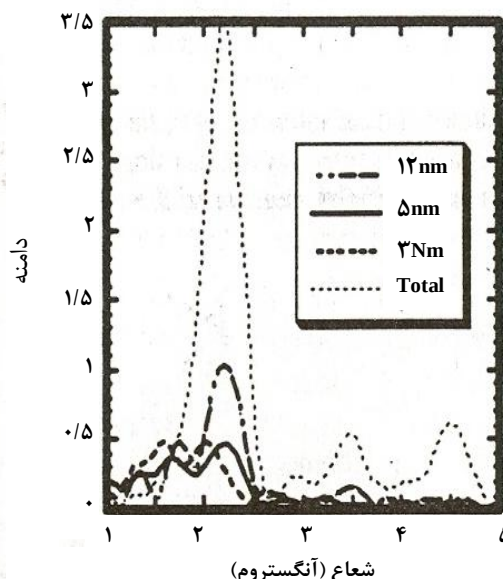
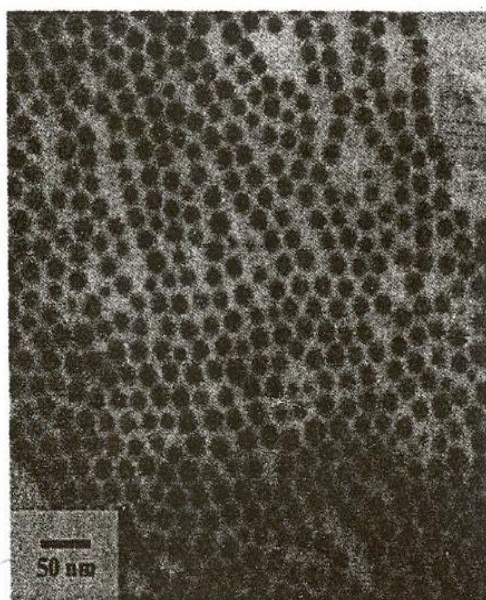
شکل (۳)، نتایج EXAFS کبالت را در نانوذرات دوفلزی نیکل / کبالت ارائه می‌کند. نمودار داخل شکل (۳)، وضعیت کبالت‌های نزدیک لبه را در سیستم دوفلزی (خط پر) و توده (خط چین) نشان می‌دهد. عدم وجود پیک‌های فلز- اکسیژن قبل از لبه نشان می‌دهد که فلزات موجود در نمونه‌های نانولوله کربنی تک دیواره اکسید شده نیست. از آنجایی که تعداد پرش‌ها در طیف جذب نیکل و کبالت در لبه K تقریباً مشابه است (در شکل نشان داده نشده است) باید مقدار تقریباً برابر از نیکل و کبالت در نمونه نانوذره دوفلزی وجود داشته باشد [۴۶]. نتایج اندازه‌گیری‌های EXAFS بر روی استانداردها، مشابه حالتی است که قبلاً در دمای محیط به دست آمده بود [۴۷]، تمام این مشاهدات نشانگر آن است که نوسان EXAFS کبالت کم دامنه‌تر از نیکل می‌باشد.

همچنین تی.گو. نانوذرات کبالت ۳ نانومتری را که قبل از رشد نانولوله بر روی ویفر سیلیسیم قرار گرفته‌اند بررسی کرده که نتایج حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.

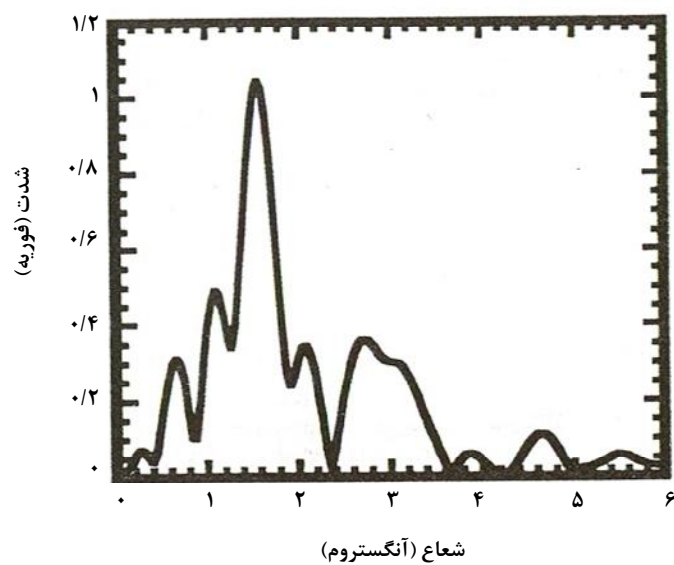
۳-۲- سیستم‌های دوجزئی

تی.گو. یک نوع از کاتالیست‌های نانوذره‌ای دوجزئی (سیستم کبالت/نیکل) را بررسی کرده و به علاوه مروری بر سیستم‌های دوجزئی دیگر مانند کبالت- مولیبدن/تنگستن و نیکل- ایتیریم نیز به عمل آورده است. در سیستم اول که در آن احتمالاً رشد به صورت آزاد کامل می‌شود، نشان داده شده است که دمای بهینه تولید 1200°C است. این ذرات بعد از سرد شدن تا دمای محیط، ساختاری واحد به دست می‌آورند. این یافته‌ها می‌تواند اهمیت فرایندهایی را مشخص کند که در آنها به مقدار زیاد نانولوله کربنی تک دیواره تولید می‌شود. در سیستم دوم، خوشه‌های کبالت به وسیله مولیبدن یا تنگستن از هم جدا می‌شوند که بیانگر کارایی بالاتر سیستم‌های دوفلزی است.

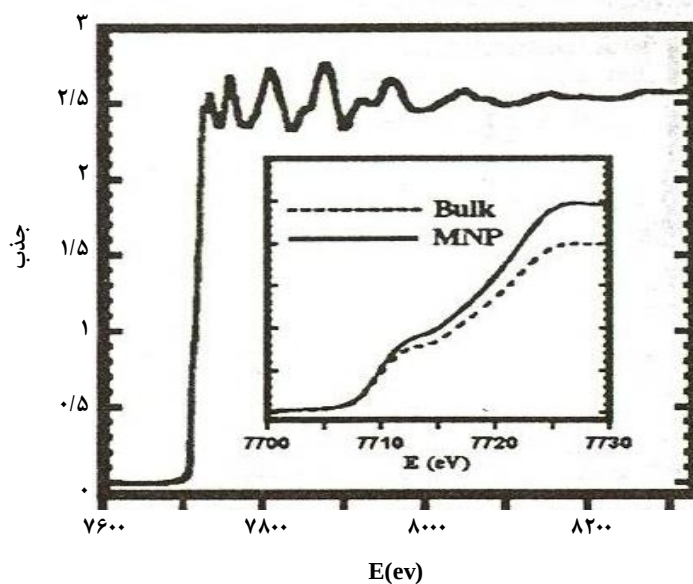
در هر دو سیستم، میزان تولید نانولوله کربنی تک دیواره بسیار بالا بوده و از روش‌های تعیین ساختار توده مانند EXAFS می‌توان با اطمینان بیشتری استفاده کرد.



شکل ۱- عکس TEM ذرات ۱۲ نانومتری (طرف چپ) و اندازه‌گیری‌های EXAFS ذرات (طرف راست) [۴۶]



شکل ۲- زاویه Grazing^۱ اندازه‌گیری EXAFS نانوذرات کبالت ۳ نانومتری که بر روی سوبسترات سیلیسیم قرار گرفته‌اند [۴۶]



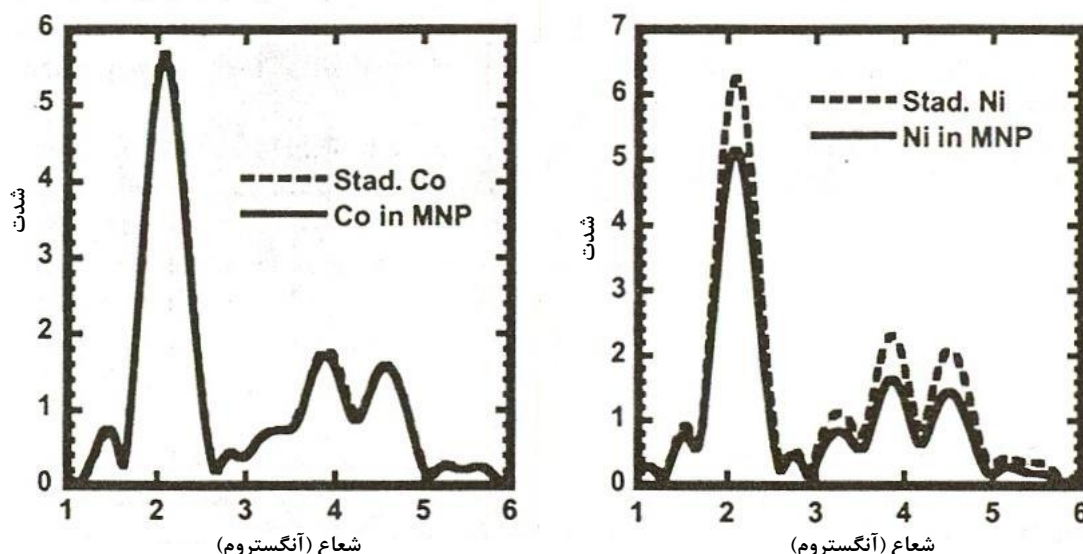
شکل ۳- اندازه‌گیری EXAFS کبالت در نمونه دوفلزی [۶۳]

۱. Grazing Angle: زاویه بین اشعه X و سطح افق یا متمم زاویه شعاع تابش

شده [۱۶] و نشانگر آن است که ذرات مغناطیسی که به شیوه مشابهی تولید می‌شوند، باید در هوا پایدار بمانند.

در شکل (۴) آشکار است که وضع اتم‌های نیکل در سیستم دوفلزی نسبت به نیکل موجود در توده متفاوت است. در حالی که در مورد کبالت، توابع توزیع شعاعی آن در نانوذرات دوفلزی و توده مشابه است. با استفاده از تئوری پراکنش و به کمک معادله فوریه، پارامترهای پوسته‌های همجوار اول، توسط تی.گو. به دست آمده که در جدول (۱) مشاهده می‌شود [۴۶].

در شکل (۴)، تبدیلات فوریه پروفایل‌های EXAFS بعد از فرآوری اطلاعات، نشان داده شده است. پیک‌ها در توابع توزیع شعاعی^۱، پوسته‌های همجاری مختلفی را نشان می‌دهند که پروفایل‌های این پیک‌ها، با استفاده از آرایش اتمی محلی مشخص شده‌اند. همان‌طور که در تبدیلات فوریه مشاهده می‌شود، در حدود $1/5 \text{ \AA}$ ارتفاع پیک کم می‌باشد که نشانگر کمبود اکسیدها است. در این شکل، پیک‌های حاصل در $1/5 \text{ \AA}$ مربوط به پراکندگی باند کناری فلز-فلز است [۴۶]. کمبود اکسیدها ممکن است به پوشیده شدن ذرات توسط چند لایه از گرافیت مربوط باشد. این مورد در نمودارهای دیگر TEM هم مشاهده



شکل ۴- تبدیلات فوریه اطلاعات EXAFS کبالت در نانوذره دوفلزی (خط پر) و استاندارد (خط چین) (a) و نیکل در نانوذره دوفلزی (خط پر) و استاندارد (خط چین) (b) [۶۳]

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده برای پوسته‌های همجاری اول نیکل و کبالت در نانوذره دوفلزی

نوع ماده	S_0	N	R(Å)	σ^2
نیکل استاندارد	۰/۶۸۲	۱۲/۰ (۰/۶)	۲/۴۶۹ (۰/۰۰۲)	۰/۰۰۵۳۸ (۰/۰۰۰۲۷)
کبالت استاندارد	۰/۶۹۰	۱۲/۰ (۰/۶)	۲/۴۷۸ (۰/۰۰۳)	۰/۰۰۵۹۰ (۰/۰۰۰۳۷)
نیکل در نانوذرات دوفلزی (نیکل - نیکل)	۰/۶۸۲	۵/۶ (۰/۴)	۲/۴۶۹ (۰/۰۰۵)	۰/۰۰۵۳۲ (۰/۰۰۰۵۴)
نیکل در نانوذرات دوفلزی (نیکل - کبالت)	۰/۶۸۲	۴/۴ (۰/۵)	۲/۴۷۳ (۰/۰۰۶)	۰/۰۰۵۴۱ (۰/۰۰۰۸۹)
کبالت در نانوذرات دوفلزی (کبالت - کبالت)	۰/۶۹۰	۶/۶ (۰/۵)	۲/۴۶۶ (۰/۰۰۵)	۰/۰۰۵۳۸ (۰/۰۰۰۵۹)
کبالت در نانوذرات دوفلزی (کبالت - نیکل)	۰/۶۹۰	۴/۴ (۰/۵)	۲/۴۷۳ (۰/۰۰۶)	۰/۰۰۵۴۱ (۰/۰۰۰۸۹)

S_0 ضریب مقیاس، R فاصله پیوند، σ ضریب دبی و N عدد همسایگی می‌باشد. انحرافات استاندارد در پرانتز نشان داده شده‌اند [۶۳].

1. Radial Distribution Function (RDFs)

2. Debye-Waller

استفاده از TEM تخمین زده می‌شود. تی.گو. برای یافتن توزیع اندازه، بیش از ۴۳۰ ذره را آزمایش کرده است. TEM یک تکنیک نمونه‌گیری است که تنها اجزایی را که در معرض تشعشع قرار دارند، اندازه‌گیری می‌کند. در حالی که EXAFS تمام مواد موجود در نمونه را اندازه می‌گیرد. امکان دارد تعداد زیادی از ذرات به ویژه آنهایی که کوچک می‌باشند توسط مواد دیگر پوشانده شده و در شمارش TEM به حساب نیایند. اختلاف بین این نتایج (8 ± 5 نانومتر) و مقدار حاصل از EXAFS (۳ نانومتر) مشهود است. این امر، نشان می‌دهد که ممکن است تعداد زیادی از ذرات کوچک در اندازه‌گیری TEM به حساب نیایند [۴۶].

تی.گو. نمونه‌های نانوکامپوزیتی را با استفاده از عکسبرداری میدان تاریک TEM نیز اندازه‌گیری کرده است؛ زیرا قسمتی از ذرات کریستالی که در صفحه (۱۱۱) قرار دارند، در میدان تاریک قابل رؤیت هستند. اندازه متوسط ذرات که توسط میدان تاریک به دست آمده (5 ± 3 نانومتر) نسبت به اندازه حاصل از میدان روشن (8 ± 5 نانومتر)، کوچکتر است. تفاوت بین اندازه‌های متوسط، به وسیله حوزه‌های چندگانه در این نانوذرات توضیح داده می‌شود [۴۶].

همچنین، تی.گو. ترکیب درصد این ذرات را در نانوذرات منفرد بررسی کرده است. به منظور مشخص شدن ترکیب درصد ذرات منفرد، نمونه‌ها توسط EDX^۱ بررسی شده‌اند. شکل (۵-a) تصویر معمول مواد خام را نشان می‌دهد. شکل (۵-b) نتایج آنالیز EDX ذرات منفردی را که در شکل (۵-a) توسط پیکان مشخص شده‌اند، نشان می‌دهد. تی.گو.، ۲۰ نانوذره با اندازه‌های مختلف را بررسی نموده است. درصد متوسط کبالت به نیکل در این نانوذرات $50 \pm 5\%$: $50 \pm 5\%$ است [۴۶].

۳-۲-۲- سیستم‌های کبالت / مولیبدن و کبالت / تنگستن

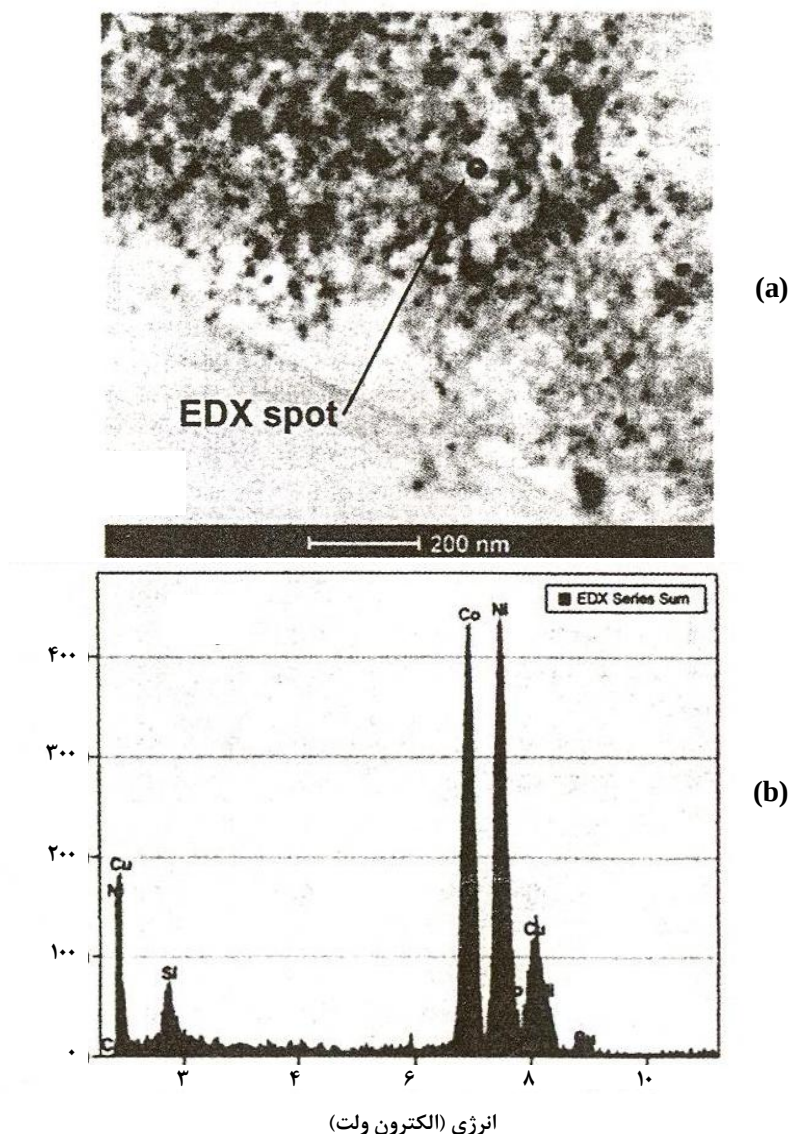
اخیراً رساسکو^۲ و همکاران، EXAFS و طیف جذب اشعه X نزدیک لبه‌ای (XANES) را برای مطالعه کاتالیست‌های کبالت-مولیبدن و کبالت-تنگستن در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره با نسبت‌های متفاوت منوکسید کربن، بکار برده‌اند [۴۹ و ۳۴]. یافته‌ها حاکی از آن است که کاتالیست‌های تک فلزی (کبالت، مولیبدن یا تنگستن) نسبت به نانوذرات دوفلزی اثر کمتری دارند؛ زیرا مقدار اضافی تنگستن یا مولیبدن به جدا شدن ذرات کوچک اکسید کبالت در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره کمک می‌کند [۱۴].

نتایج کبالت و نیکل در نانوذرات دوفلزی و در توده در جدول (۱) نشان داده شده است. از آنجایی که کبالت و نیکل هر دو در نانوذره دوفلزی موجود هستند، لذا اولین پوسته همجوار شامل نیکل-نیکل و نیکل-کبالت برای یک اتم نیکل جذب شده و کبالت-کبالت و کبالت-نیکل برای یک اتم کبالت جذب شده می‌باشد. عدد همجواری بهینه نیکل-کبالت که باید در پوسته‌های اول برای نیکل و کبالت در سیستم نانوذره دوفلزی یکسان باشد، از تغییر عدد همجواری بین ۱ تا ۹ حاصل می‌شود به نحوی که خطای ترکیبی مربوط به جای‌گیری نیکل و کبالت در سیستم دوفلزی حداقل شود. در طی جای‌گیری، خطاها (σ)، عددهای همجواری (N)، فاصله باندها (R) و E_0 تغییر می‌کند. از جدول (۱) روشن است که اتم‌های نیکل در نانوذرات دوفلزی همجواری کمتری ($5/6$ نیکل و $4/4$ کبالت و در مجموع 10) نسبت به اتم‌های کبالت ($6/6$ کبالت و $4/4$ نیکل و در مجموع 11) دارند. به علاوه، کبالت ($6/6$)، اتم‌های کبالت بیشتری نسبت به نیکل ($4/4$) در همسایگی خود دارد [۴۶]. اگرچه در توده، دو عنصر مذکور کاملاً امتزاج‌پذیر هستند [۴۸]. نتایج حاصل از نمایانگر Ge، به جز عدد همجواری که کمی کوچکتر می‌باشد، مشابه مقداری است که در جدول (۱) ارائه شده است. بر اساس اعداد همجواری اول کبالت و نیکل، اندازه متوسط این نانوذرات ۳ نانومتر تعیین می‌شود.

مربعات خطا (σ^2) برای نیکل و کبالت در سیستم دو فلزی و نیکل در توده که در جدول (۱) نشان داده شده، مشابه می‌باشند. خطای بی‌نظمی کبالت در توده کمی بیشتر است. این امر نشان می‌دهد که نیکل و کبالت، هر دو در نانوذرات دوفلزی ساختارهای منظم مشابهی دارند که مشابه ساختار توده نیکل است. کاهش اندک بی‌نظمی کبالت در نانوذرات دوفلزی ممکن است به دلیل اختلاط زیاد کبالت و نیکل باشد که سبب نظم بیشتر اتم‌های کبالت نسبت به توده می‌شود. اتم‌های سطحی در نانوذرات فلزی کوچکتر (۲-۱ نانومتر) بی‌نظمی‌های (خطاهای) بیشتری دارند، اما، ظاهراً در مورد نانوذرات دوفلزی نیکل/کبالت در دوده، چنین نمی‌باشد. بر اساس اندازه‌گیری‌های EXAFS و TEM و در عکسبرداری میدان، تاریک مشاهده شده است که اکثر نانوذرات فلزی بسیار منظم هستند و حالت کریستالی دارند. انکسار میکرو/ماکرو بر روی نانوذرات منفرد توسط تی.گو. انجام شده است. طرح با ساختار fcc نیکل یا کبالت (011) ($a = 3/5 \text{ \AA}$) به خوبی بیان می‌شود [۴۶].

اندازه ذرات در نمونه نانوذره دوفلزی/نانولوله کربنی تک دیواره با

1. Energy Dispersive X- ray
2. Resasco



شکل ۵- تصویر TEM نانوذرات کبالت/ نیکل با وضوح بالا (a) و نتایج EDX (b) در مورد یک نانوذره مشخص (که در شکل a توسط پیکان نشان داده شده است). [۶۳]

کبالت خالص باشند، موثرتر نیستند [۲۲]. واضح است که رشد نانولوله حتی در حالت نانوذرات تک فلزی نیز تحت تأثیر سوبسترات قرار دارد. در نتیجه، تی.گو. فقط کاتالیست‌های دوفلزی را که به عنوان کاتالیست‌های فاز گاز عمل می‌نمایند، در نظر گرفته است (رشد از نوک) [۴۶].

زو^۱ و همکاران از پیش ماده‌های مختلف به منظور رشد نانولوله‌ها به

۳-۲-۳- دیگر سیستم‌های دوجزئی

از سیستم‌های دوجزئی دیگر نیز در تولید نانولوله‌ها استفاده شده است. مشخص است که نانوذرات دوفلزی، کاتالیست‌های بهتری در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره می‌باشند. البته این امر هنگامی صحیح است که از کاتالیست‌ها بدون دخالت سوبسترات استفاده شود. از طرف دیگر، حداقل در یک آزمایش مشخص شده که نانوذرات دوفلزی نیکل/ کبالت هنگامی که به همراه سوبسترات آلومینا در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره بکار روند، از کاتالیست‌هایی که متشکل از نیکل و یا

1. Zhou

تاکنون، تنها طرحی که در آن ارتباط بین تولید کاتالیستی نانولوله‌ها و بهبوددهنده‌های الکترونیکی مطرح شده، مربوط به گودمن^۶ و همکاران بوده است. این مورد مشخص می‌کند که درک وسیع‌تر فرایند کاتالیستی، رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیاز به تحقیقات بیشتری دارد [۵۳].

۳-۲-۴- نکاتی در مورد نانولوله‌ها و نانوذرات

تصویر برداری TEM نشان داده است که نانوذرات دوفلزی به طور مستقیم به رأس نانولوله‌ها اتصال دارند. بطور کلی اعتقاد بر این است که نانوذرات به دلایل زیر در رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره دخالت دارند:

۱. انواع مختلفی از نانوذرات تک فلزی در انتهای نانولوله‌های کربنی تک دیواره‌ای که در شرایط رشد آرام تولید می‌شوند، مانند نشست بخار و تبخیر لیزری دومرحله‌ای، وجود دارد [۴۲ و ۵۴].

۲. در شرایط یکسان، تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره هنگامی که از کاتالیست‌های دوفلزی به جای تک فلزی استفاده شود، افزایش می‌یابد [۴۲].

با توجه به آنکه هیچ گونه نانولوله‌ای بدون وجود نانوذرات در ساختار آن مشاهده نمی‌شود، امکان عدم پذیرش نقش کاتالیستی ذرات وجود دارد؛ اما اخیراً نانولوله‌ها در محیط‌های غیر کاتالیستی نیز مشاهده شده‌اند [۵۵] بنابراین، صحت فرض نقش نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیست و نه به صورت جزئی از نانولوله‌ها تأیید می‌شود.

در مواردی که نانوذرات دوفلزی بیشترین اثر کاتالیستی را دارند، مانند تبخیر لیزری و تخلیه الکتریکی، ترکیب فلز-گرافیت، دلیل مشخصی برای ارتباط نانوذرات با قطر نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیست؛ زیرا این ترکیب ممکن است مربوط به سرعت بالای تشکیل نانولوله کربنی تک دیواره در این شرایط باشد. در روش‌های تبخیر لیزری و تخلیه الکتریکی، نانولوله‌ها به صورت آزاد یا در فاز گاز رشد می‌کنند.

در مورد سیستم نیکل/کبالت، تی.گو. نتایج مذکور بالا را به سه صورت توضیح داده است.

۱. می‌توان فرض کرد که تمام نیکل و کبالت به صورت نانوذرات

هستند و اندازه متوسط این ذرات ۳ نانومتر است، سپس از

صورت آزاد استفاده نموده اند [۲۴]. محققان دیگر مانند اسمالی^۱ و همکاران، نانوذرات دوفلزی را در رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره در فاز گاز بکار برده‌اند [۸]. اکلدن^۲ و همکاران، نیز از ذرات آهن/کبالت و نیکل/کبالت در تولید نانولوله‌ها به صورت آزاد استفاده کرده‌اند [۵۰]. آنها دریافتند که قطر نانولوله‌های کربنی تک دیواره با ازدیاد دما افزایش می‌یابد؛ اما در این مورد توضیحی ارائه نکرده‌اند. در مطالعه دیگری، تاکیزاوا^۳ و همکاران مقایسه ای بین کاتالیست‌های نیکل/کبالت و نیکل و کبالت به عمل آورده‌اند. آنها اجتماعی از نانولوله‌ها با قطر ۱۰ نانومتر را تشخیص داده و نیز افزایشی برابر دو تا چندصد را در تولید نانولوله‌ها ملاحظه کردند. این پژوهشگران دریافتند که نیکل/کبالت نسبت به کبالت خالص فعالیت بالاتری دارد؛ اما میزان بهبود فعالیت از نیکل به نیکل/کبالت اندک است [۵۱].

کیانگ^۴ از کبالت و آهن به عنوان کاتالیست‌های اولیه استفاده کرد و بهبوددهنده‌هایی مانند گوگرد، ایتیریم، سرب و بیسموت به آنها اضافه نمود [۹]. در نتیجه آن، نانولوله‌هایی با قطر بزرگتر تولید شدند. میزان محصول نیز نسبت به کبالت خالص، به سه برابر افزایش یافت [۹]. کیانگ و همکاران، اثر افزودن تنگستن، بیسموت و سرب را نیز به فلز خالص کبالت در رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره بررسی کرده و ملاحظه کردند که با افزودن فلز دوم، ظاهر نانولوله‌های کربنی تک دیواره تغییر می‌کند [۵۲].

ایجیما^۵ و همکاران در مورد اثر ایتیریم و نیکل در تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره با استفاده از روش تخلیه الکتریکی تحقیق نموده‌اند [۲۶]. آنها دریافتند که ایتیریم می‌تواند سرعت تولید دوده را افزایش داده و مهمتر از آن قطر نانولوله کربنی تک دیواره را کنترل نماید. ایتیریم به تنهایی می‌تواند رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره را کاتالیز نماید؛ اما هیچ گونه توضیح ساختاری در مورد سرعت افزایش و اثر کنترل قطر، بیان نشده است.

در تمام این مطالعات، کاتالیست‌های دوفلزی همانند سیستم نیکل/کبالت که در بالا توضیح داده شد، رفتار کردند. بطور کلی کاتالیست‌های دوفلزی قابلیت‌های کاتالیستی برتری نسبت به فلزات خالص تشکیل‌دهنده خود دارند.

1. Smalley
2. Eklund
3. Takizawa
4. Kiang
5. Iijima

6. Goodman

ساختار یکسان دارند و این امر که جزء نیکل نقص بیشتری داشته باشد، غیر محتمل است.

تی.گو. نانوذرات دوفلزی نیکل/ کبالت مختلف را با فرض وجود کربن بر روی سطح ذرات، مدل نموده و نتایج مدل را با مشاهدات آزمایشگاهی مقایسه کرده است. شکل (۶-ا) نتایج مدلسازی کبالت را نشان می‌دهد. این موارد، شامل تبدیلات فوریه EXAFS توده کبالت (fcc)، نانوذرات فلزی کبالت خالص، نانوذرات دوفلزی کبالت/ نیکل یکنواخت و نانوذرات دوفلزی کبالت/ نیکل جدا شده سطحی است. در مدلسازی، فرض شده است که بی نظمی کبالت در تمام نمونه‌ها (صرفنظر از توده کبالت که در آن بر اساس اندازه‌گیری‌ها، بی‌نظمی‌های بیشتری وجود دارد) یکسان باشد. اندازه متوسط نانوذرات فلزی ۳ نانومتر بوده است. نتایج موجود در شکل (۶-ا) نشان می‌دهد که فقط نانوذرات دوفلزی کبالت/ نیکل که در سطح از یکدیگر جدا شده باشند، می‌توانند اندازه‌گیری را به دو برابر مقدار قابل انتظار افزایش دهند که این امر، مشابه نتایج EXAFS مربوط به توده است. محاسبات مشابه در مورد نیکل نیز انجام شده است و مدل قابل قبول در این مورد نیز نانوذرات دوفلزی کبالت/ نیکل جدا شده در سطح است. نتایج مذکور در شکل (۶-ب) نشان داده شده است [۴۶]. توجه کنید که دامنه RDF برای مدل جدا شده در سطح، $\sim 20\%$ نسبت به توده کمتر می‌باشد.

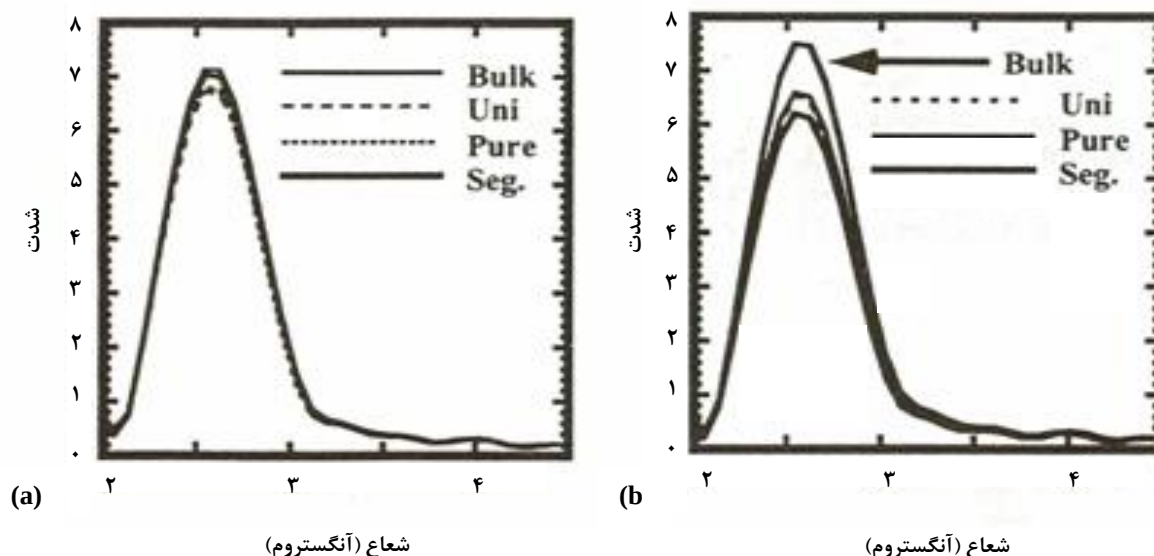
بر اساس نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی، تی.گو. به این نتیجه رسیده است که در نانوذرات دوفلزی اتم‌های نیکل بیشتری در سطح قرار دارند، حال آنکه اتم‌های کبالت اغلب در درون ذره جای می‌گیرند. تشابه کبالت مربوط به نمونه‌ها و کبالت موجود در توده نانوذرات می‌تواند به دلیل نظم بیشتر کبالت در نانوذرات دوفلزی نیکل/ کبالت باشد. به علاوه، نوسان در EXAFS مربوط به نیکل کمتر می‌باشد [۴۶].

اثر جدایی مشاهده شده تا حدودی مربوط به سطح انرژی کمتر نیکل موجود در سطح نانوذره است [۵۷]. اگر این فرض درست باشد، لازم است که نانوذرات بزرگتر به دلیل داشتن درصد بالاتر اتم‌های سطحی، اثر جدایی قویتری داشته باشند. به عنوان مثال، هنگامی که اندازه نانوذرات دوفلزی به کمتر از $2/5$ نانومتر می‌رسد، درصد اتم‌های سطحی تا بالای 50% افزایش می‌یابد. از آنجایی که قطر متوسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره تولیدی در این روش معمولاً $1/5 \pm 0/6$ نانومتر است، بنابراین، نانوذرات دوفلزی کبالت/ نیکل با محدوده

آنجایی که بی‌نظمی‌ها برای اتم‌های نیکل و کبالت در نانوذرات مشابه یکدیگر است (جدول ۱)، بنابراین عدد همجواری کوچکتر برای نیکل نشانه وجود اتم‌های نیکل بیشتر سطح است [۴۶]. به عنوان مثال، نانوذرات با قطر ۳ نانومتر و حاوی مقادیر مساوی از نیکل و کبالت، به طور متوسط حدود $10/5$ همسایه دارند [۵۶]. از طرف دیگر، این عدد در حالتی که نانوذرات دوفلزی اندازه مشابه داشته و تمام اتم‌های نیکل در سطح باشند، برای نیکل ۹ و برای کبالت ۱۲ می‌باشد. واضح است که ساختار واقعی (با $N=10$ برای نیکل) در جایی بین حالتی که ذرات نیکل و کبالت کاملاً از هم جدا هستند ($N=9$) و حالتی که نانوذرات به طور یکنواخت در کنار هم قرار گرفته‌اند ($N=10/5$) قرار دارد.

۲. ممکن است اتم‌های نیکل جدا شده بیشتری در دوده وجود داشته باشند؛ زیرا چنین چیدمانی عدد همجواری نیکل را به مقدار مؤثری کاهش می‌دهد؛ اما این امر به دو دلیل بعید است؛ زیرا اولاً اگر نیکل به فرم اتمی باشد، می‌تواند به آسانی اکسید شده و این اکسیدها باید در طیف EXAFS مشاهده شوند. اگرچه ممکن است با توجه به وجود پیک فلز- کربن در طیف EXAFS، وجود کربیدها ادعا شود؛ اما تی.گو. بر این عقیده است که بر اساس اطلاعات EXAFS، دامنه پراکنش معکوس کربن ضعیف می‌باشد و امکان تشخیص آنکه سطح در اثر کربن غیرفعال شده است یا خیر بسیار مشکل است. به علاوه، روی هم افتادن پیک اصلی در منحنی RDF مربوط به نیکل- کبالت و منحنی RDF نیکل- نیکل در $1/4 \text{ \AA}$ (شکل ۴)، تخمین مقدار کربید در نمونه را مشکل می‌کند. ثانیاً، اطلاعات TEM مقادیر برابر از کبالت و نیکل را در تمام ذرات مورد بررسی نشان می‌دهد. این مورد در شکل (۵) مشاهده می‌شود. این یافته‌های میکروسکوپی با اندازه‌گیری‌های جذب اشعه X و طیف‌های متعددی که میلیاردها ذره مشابه را بررسی می‌کند، مطابقت دارد. تمام نتایج مذکور، این نظر را که کلیه نیکل و کبالت به فرم نانوذرات دوفلزی هستند، تأیید می‌کند [۴۶].

۳. آخرین نظریه این است که جزء نیکل در نانوذرات دوفلزی، دارای نقایص ساختاری بیشتری نسبت به کبالت است؛ اما بر اساس آنچه که تصاویر میدان تاریک نشان می‌دهند، هر دو فلز



شکل ۶- (a) نتایج مدلسازی توده کبالت (خط پر)، نانوذرات فلزی کبالت خالص (خط نقطه)، نانوذرات کبالت/ نیکل که به طور یکنواخت با هم ترکیب شده‌اند (خط چین) و نانوذرات فلزی کبالت/ نیکل جدا شده در سطح (خط پر) (b) نتایج مدلسازی نیکل [۶۳].

کبالت، به شکل‌های ویژه‌ای در آیند که مطلوب رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره است [۵۸].

۳-۳- سیستم‌های کاتالیستی چند منظوره دیگر

تی.گو. کاتالیست‌های دو جزئی واقع بر روی سوبسترات را نیز در نظر گرفته است تا به دلیل وجود برهم کنش بین آنها، با سیستم‌های سه جزئی سروکار داشته باشد [۴۶]. یک دلیل قابل قبول برای اینکه بتوان چنین سیستم‌هایی را سه جزئی فرض کرد این است که تنها مقدار کمی از نانوذرات در رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره دخالت می‌کنند؛ به عنوان مثال، سیستم کبالت-مولیبدن بر روی آلومینا باید یک سیستم سه جزئی در نظر گرفته شود؛ زیرا آلومینیوم در فرایند کاتالیستی نقش دارد و فعالیت کاتالیست‌های کبالت-مولیبدن را کاهش می‌دهد [۳۴]. در بین محققان دیگر، دای و همکاران از سیستم‌های آهن/مولیبدن و آهن/روتینیم که بر روی نانوذرات آلومینا قرار دارند، به منظور تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره استفاده کرده‌اند [۵۹]. اما پژوهشگران اخیر، هیچ اطلاعاتی در مورد امکان شرکت آلومینا در فرایند رشد کاتالیستی ارائه نکرده‌اند. همچنین برخی ادعا کرده‌اند که روتینیم قادر است سرعت رشد نانولوله کربنی

قطر ۱-۲ نانومتر، عامل رشد آنها محسوب می‌شوند. در این مورد، درصد اتم‌های سطح به بیش از ۷۵٪ می‌رسد و این بدان معناست که هسته، متشکل از اتم‌های کبالت است و کبالت و نیکل هردو در سطح نیز موجود می‌باشند، که در این حال، نیکل جز غالب است. چنین چیدمانی می‌تواند یک محیط بهینه برای رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره را ایجاد نماید. در صورت پذیرش این نظریه، اندازه نانوذرات، ترکیب درصد اتم‌های سطحی و در نتیجه، خواص شیمیایی آن را کنترل می‌کند [۴۶].

اتم‌های نیکل نسبت به کبالت غنی تر از الکترون هستند. در نتیجه، کربن‌های بیشتری مورد لزوم است تا نیازهای پیوندی مربوط به کبالت را تأمین کند. در نتیجه، کبالت با شدت بیشتری به کربن متصل می‌شود. همچنین ممکن است، کبالت تمایل به تشکیل ذرات با اندازه بزرگ‌تر را نیز داشته باشد. ذرات کوچک‌تر که در گوشه‌های آن نیکل قرار می‌گیرد، برای تولید نانولوله کربنی تک دیواره مناسب بوده و می‌توان آنها را به مدت طولانی نگهداری کرد [۴۶].

در تجزیه و تحلیل تی.گو. فرض شده است که نانوذرات فلزی، کروی شکل هستند. حال آنکه ممکن است نانوذرات با شکل‌های دیگری نیز وجود داشته باشند، همچنین احتمال دارد که نانوذرات دوفلزی نیکل/

کربنی تک دیواره، مرور شده است. نتایج بررسی، خواص نانوذرات تک فلزی و دوفلزی به کمک اسپکتروسکوپی EXAFS، SEM^۲ و TEM ارائه گردیده است. مشخص شده که ساختار ویژه این ذرات دلیل افزایش فعالیت کاتالیستی آنها است و لذا توجه ویژه به تولید نانوذرات فلزی برای وصول به خواص کاتالیستی موردنظر دارای اهمیت اساسی است.

همانطور که از مطالب بالا مشهود است، نانوذرات تک فلزی پایه دار، هنگامی که در فرایند رشد به کار می‌روند، متمایز از یکدیگر رفتار می‌نمایند. نتایج دیگر نیز تأیید می‌کنند که نانوذرات فلزی با پراکنش یکسان از لحاظ کاتالیستی، برابر نیستند [۴۵ و ۴۳]. بر اساس مطالعات کنونی، کلید آغاز رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره مشخص نمی‌باشد. بعضی از کاتالیست‌ها توانایی تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره را دارند و بعضی دیگر فاقد این توانایی می‌باشند. درک علت آغاز رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره دارای اهمیت زیادی است.

هنگامی که کاتالیست‌ها از سطح جدا می‌شوند مانند کاتالیست‌های سیستم کبالت/ نیکل در دمای بالا، خاصیت کاتالیستی آنها به مقدار زیاد افزایش می‌یابد و بازده تولید تا ۹۰٪ می‌رسد. در این موارد، بهتر است که از روش‌های آنالیز توده‌ای مانند EXAFS استفاده شود.

اگرچه جزئیات ساختار کاتالیست نامشخص است؛ اما از لحاظ تجربی نشان داده شده است که نانوذرات غیرفعال در طی رشد نانولوله‌ها به صورت جدا از هم باقی می‌مانند. بنابراین، این فرضیه که تجمع نانوذرات، دلیل غیر فعال شدن آنها می‌باشد غیر محتمل است.

برخی از پژوهشگران به این نتیجه رسیده‌اند که نانوذرات تک جزئی به ویژه در فرایندهایی که تولید نانولوله‌ها اندک است تا حد زیادی غیریکنواخت هستند. در این حال، ممکن است که روش‌های اسپکتروسکوپی فاقد کارایی لازم برای مطالعه این نوع ذرات باشند. حتی در سیستم نیکل/ کبالت که می‌تواند رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره را به شدت افزایش دهد، غیریکنواختی کاتالیست مشاهده شده است. به عنوان مثال، میانگین اندازه ذرات مذکور، اندازه‌گیری شده با روش EXAFS، ۳ نانومتر می‌باشد. در حالی که از اطلاعات TEM میانگین اندازه ذرات برابر با ۸ نانومتر به دست آمده است. این تناقض، حاکی از آن است که تعداد زیادی از ذرات آنقدر کوچک هستند که حتی در روش TEM با وضوح بالا نیز قابل رویت نمی‌باشند [۴۶].

تک دیواره را بعد از رسیدن به یک طول مشخص، کاهش دهد. لیو^۱ و همکاران از سیستم آهن/ مولیبدن بر روی سوبسترات در تولید نانولوله‌ها استفاده نموده‌اند [۶۰]. آنها آهن/ مولیبدن در ژل آلومینا را نیز مورد استفاده قرار داده‌اند [۶۱]. لازم به ذکر است که کاتالیست‌های آهن/ مولیبدن توسط محققان دیگر نیز بررسی شده است [۶۲].

۴- پیشنهاد برای تحقیقات آینده

از آنجایی که مقدار نانولوله کربنی تک دیواره به میزان زیادی به دما وابسته است، مطلوب است که ساختار نانوذرات دوفلزی تولید شده در دماهای مختلف از جمله دمای معمولی بررسی شود. به علاوه، لازم است که ساختار این نانوذرات در دماهای بالاتر نیز مطالعه شده و مشخص شود که آیا ذرات مذکور، ساختار عادی خود را در دماهای بالاتر از ۸۰۰°C نیز حفظ می‌کنند یا خیر؟

از آنجایی که EXAFS و XANES هر دو روش‌های بررسی توده نانوذرات می‌باشند، می‌توانند در مطالعه کاتالیست‌های یکنواخت و یا کاتالیست‌های بر پایه نانوذرات تک جزئی هم به کار روند. همچنین واضح است که روش‌های بررسی خواص، در حال حاضر در ارائه رابطه بین ساختار و عملکرد نانوذرات محدودیت دارند. این نتیجه که اکسیدهای کبالت در سیستم‌های دوجزئی کبالت- مولیبدن یا کبالت- تنگستن به صورت کاتالیست عمل می‌کنند، برای تحقیقات بعدی مهم و بالارزش است؛ زیرا در حال حاضر، تمام کاتالیست‌های رشد نانولوله‌های کربنی تک دیواره از فلزات خالص ساخته شده‌اند. بنابراین، به منظور درک موارد مختلف خواص کاتالیستی نانوذرات فلزی و تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره، روش‌ها و وسایل جدیدی لازم است. آنالیز و بررسی بیشتر نانوذرات تک جزئی، بیش از همه ضروری است. بدین منظور، کارهای مختلفی انجام شده است. الیویسیتوس و همکاران از روش XANES برای آنالیز نانوذرات تک جزئی استفاده کرده‌اند [۳۰] تصویرهای TEM نیز ممکن است در آینده نقش مهمی ایفا کنند [۵].

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، نقش کاتالیست‌های مختلف در فرایند تولید نانولوله‌های

2. Scanning Electron Microscopy

1. Liu

- [1] J. L. Rousset, Fjcs Aires, F. Bomette, M. Cattenot, M. Pellarin, L. Stievano and A. J. Renouprez, "Characterization and reactivity of Pd-Pt bimetallic supported catalysts obtained by laser vaporization of bulk alloy", *Appl. Surf Sci.* 164, 163-168 (2000).
- [2] G. A. Somorjai and K. McCrea, "Roadmap for catalysis science in the 21st century: a personal view of building the future on past and present accomplishments", *Appl. Catal. A-Gen.* 222 (1-2), 3-18 (2001).
- [3] John H. Sinfelt, *Bimetallic catalysts: discoveries, concepts, and applications* (Wiley, New York, 1983).
- [4] RT Baker, *Carbon* 27, 315 (1989).
- [5] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe and C. J. H. Jacobsen, "Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst", *Science* 294 (5546), 1508-1510 (2001).
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter, *Nature* 364 (6439), 737-737 (1993).
- [7] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes With Single-Atomic-Layerwalls", *Nature* 363 (6430), 605-607 (1993).
- [8] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes By Laser Vaporization", *Chem. Phys. Lett.* 243 (1-2), 49-54 (1995).
- [9] C. H. Kiang, Growth of large-diameter single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. A* 104 (11), 2454-2456 (2000).
- [10] L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs and J. A. Martens, "Pd segregation to the surface of bimetallic Pt-Pd particles supported on H-beta zeolite evidenced with X-ray photoelectron spectroscopy and argon cation bombardment", *J. Catal.* 193 (1), 108-114 (2000).
- [11] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato and Y. Yoshimura, "Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS", *Catalysis Letters* 54 (1-2), 23-27 (1998).
- [12] Y. Kumeda, Y. Fukuhiro, T. Taketsugu and T. Hirano, "Theoretical study of nanotube growth in terms of frontier density distribution", *Chem. Phys. Lett.* 333 (1-2), 29-35 (2001).
- [13] C. F. Cornwell and L. T. Wille, "Critical strain and catalytic growth of single-walled carbon nanotubes", *J. Chem. Phys.* 109 (2), 763-767 (1998).
- [14] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study", *J. Vac. Sci. & Tech A-Vac Surf. and Films* 19 (4 PT2), 1800-1805 (2001).
- [15] N. Kitamura and A. Oshiyama, "Open edge growth mechanisms of single wall carbon nanotubes", *Journal of the Physical Society of Japan* 70 (7), 1995-2011 (2001).
- [16] J. Jiao and S. "Seraphin, Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods", *J. Phys. and Chem Sol.* 61 (7), 1055-1067 (2000).
- [17] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.* 313 (1-2), 91-97 (1999).
- [18] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, R. Yamada, T. Ichihashi and S. Iijima, "Growth dynamics of singlewall carbon nanotubes synthesized by CO₂ laser vaporization", *J. Phys. Chem. B* 103 (21), 4346-4351 (1999).
- [19] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler; D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles", *Chem. Phys. Lett.* 296 (1-2), 195-202 (1998).
- [20] Y. H. Lee, S. G. Kim and D. Tomanek, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: An ab initio study", *Phys. Rev. Lett.* 78 (12), 2393-2396 (1997).
- [21] A. Maiti, C. J. Brabec and J. Bernholc, "Kinetics of metal-catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B-Cond. Mat* 55 (10), R6097 -R6100 (1997).
- [22] H. J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Single-Wall Nanotubes Produced By Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide", *Chem. Phys. Lett.* 260 (3-4), 471-475 (1996).
- [23] C. J. Brabec, A. Maiti, C. Roland and J. Bernholc, "Growth of Carbon Nanotubes - a Molecular Dynamics Study", *Chem. Phys. Lett.* 236 (1-2), 150-155 (1995).
- [24] S. Seraphin and D. Zhou, "Single-Walled Carbon Nanotubes Produced At High Yield By Mixed Catalysts", *Appl. Phys. Lett.* 64 (16), 2087-2089 (1994).
- [25] R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba, "Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging", *Chem. Phys. Lett.* 332 (5-6), 467-473 (2000).
- [26] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama and S. Iijima, "Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts", *Chem. Phys. Lett.* 326 (3-4), 351-357 (2000).
- [27] C. F. Cornwell and L. T. Wille, "Proposed growth mechanism of single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* 278 (4-6), 262-266 (1997).
- [28] A. Maiti, C. J. Brabec, C. M. Roland and J. Bernholc, "Growth Energetics of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 73 (18), 2468-2471 (1994).

- [29] J. C. Charlier, A. DeVita, X. Blase and R. Car, "Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes", *Science* 275 (5300), 646-649 (1997).
- [30] V. F. Puentes, K. M. Krishnan and A. P. Alivisatos, "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt", *Science* 291 (5511), 2115-2117 (2001).
- [31] C. B. Murray, S. H. Sun, H. Doyle and T. Betley, "Monodisperse 3d transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices", *Mrs Bulletin* 26 (12), 985-991 (2001).
- [32] G. Cheng, J. Carter, D. Masiel and T. Guo, "Synthesis of metal nanoparticles and carbon nanotubes", to be submitted (2003).
- [33] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim et al., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science* 273 (5274), 483-487 (1996).
- [34] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, "Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO", *Carbon* 39 (4), 547-558 (2001).
- [35] J. M. Thomas and G. Sanker, "The Role of XAFS in the in situ and ex situ Elucidation of Active Sites in Designed Solid Catalysts", *J. Synchrotron Rad.* 8, 55 (2001).
- [36] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure", *Phys. Rev. B-Cond. Mat* 58 (12), 7565-7576 (1998).
- [37] H. Hosokawa, H. Fujiwara, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida and M. Satoh, "In-Situ Exafs Observation of the Surface Structure of Colloidal Cds Nanocrystallites in N,N-Dimethylformamide", *J. phys. Chem.* 100 (16), 6649-6656 (1996).
- [38] F.W. Lytle, D.E. Sayers and E.A. Stern, "Reprot of the International Workshop on Standards and Criteria in X-ray Absorption Spectroscopy", *Physica B* 158, 701-722 (1989).
- [39] K. P. De Jong and J. W. Geus, "Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications [Review]", *Cata.Rev.-Sci. & Eng.* 42 (4), 481-510 (2000).
- [40] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phaedon Avouris and LINK (Online service), "Carbon nanotubes :synthesis, structure, properties, and applications" (Springer, Berlin; New York, 2001).
- [41] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita and T. Hayashi, "Extrusion of Single-Wall Carbon Nanotubes Via Formation of Small Particles Condensed Near an Arc Evaporation Source", *Chem. Phys. Lett.* 236 (4-5), 419-426 (1995).
- [42] Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang and H. Dai, "Imaging as-grown single-walled carbon nanotubes originated from isolated catalytic nanoparticles", *Appl. Phys. A-Mat. Sci. & Proc.* 74 (3), 325-328 (2002).
- [43] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park and C. M. Lieber, "Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes", *J.Phys. Chem. B* 106 (10), 2429-2433 (2002).
- [44] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita and T. Hayashi, "Single-Wall Carbon Nanotubes Growing Radially From Ni Fine Particles Formed By Arc Evaporation", *Jap. Appl. Phys. P2-Lett.* 33 (4A), L526-L529 (1994).
- [45] Y. Li, J. Liu, Y. Q. Wang and Z. L. Wang, "Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes", *Chem. Mat.* 13 (3), 1008-1014 (2001).
- [46] G. Cheng and T. Guo, "Surface segregation in Ni/Co bimetallic nanoparticles produced in single-walled carbon nanotube synthesis", *J. Phys. Chem. B* 106 (23), 5833-5839 (2002).
- [47] ftp://xafs.chem.msu.su/data/Farrel_Lytle_data/, .
- [48] T. B. Massalski, H. Okamoto and ASM International, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990).
- [49] W. E. Alvarez, F. Pompeo, J. E. Herrera, L. Balzano and D. E. Resasco, "Characterization of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) produced by CO disproportionation on Co-Mo catalysts", *Chem. Mat.* 14 (4), 1853-1858 (2002).
- [50] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter and P. C. Eklund, "Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 80 (17), 3779-3782 (1998).
- [51] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, "Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd : YAG laser ablation", *J. Phys. Chem. B* 103 (30), 6224-6229 (1999).
- [52] CH. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers, J. R. Salem and D. S. Bethune, "Catalytic Effects of Heavy Metals on the Growth of Carbon Nanotubes and Nanoparticles", *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1), 35 (1995).
- [53] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, "Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties", *Science* 281 (5383), 1647-1650 (1998).
- [54] D. B. Geohegan, H. Schittenhelm, X. Fan, S. J. Pennycook, A. A. Puretzky, M. A. Guillorn, D. A. Blom and D. C. Joy, "Condensed phase growth of single-wall carbon nanotubes from laser annealed nanoparticulates", *Appl. Phys. Lett.* 78 (21), 3307-3309 (2001).
- [55] V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F. M. R. Ross and P. Avouris, "Catalyst-free growth of ordered single-walled carbon nanotube networks", *Nano Letters* 2 (10), 1043-1046 (2002).
- [56] R. E. Benfield, "Mean Coordination Numbers and the Non-Metal Metal Transition in Clusters", *J. Chem.Soc.-Farad. Trans.* 88 (8), 1107-1110 (1992).
- [57] Vladimir Ponc and G. C. Bond, "Catalysis by metals and

- alloys" (Elsevier, Amsterdam; New York, 1995).
- [58] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset and B. Chaudret, "A new synthetic method toward bimetallic ruthenium platinum nanoparticles; composition induced structural changes", J. Phys. Chem. B 103 (46), 10098-10101 (1999).
- [59] H. J. Dai, J. Kong, C. W. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. S. Fan and M. Chapline, "Controlled chemical routes to nanotube architectures, physics, and devices", J. Phys. Chem. B 103 (51), 11246-11255 (1999).
- [60] B. C. Liu, S. H. Tang, Z. L. Vu, B. L. Zhang, T. Chen and S. Y. Zhang, "Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes with a narrow distribution of diameters over Fe nanoparticles prepared in situ by the reduction of LaFeO₃", Chem. Phys. Lett. 357 (3-4), 297-300 (2002).
- [61] B. Zheng, Y. Li and J. Liu, "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst", Applied Physics a (Materials Science Processing) 74 (3), 345-348 (2002).
- [62] S. H. Huh, H. K. Kim, J. W. Park and G. H. Lee, "Surface segregation and surface composition in binary Fe-Mo nanoclusters", J. Kor. Phys. Soc. 38 (6), 791-793 (2001).
- [63] J. Phys. Chem. B, 106, 5833-5839 (2002).