



## مروری بر روشهای تولید نانولوله‌های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی

سید اویس میرابوطالبی\*، رضا میراحمدی باباحیدری

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

### چکیده

نانولوله‌های کربنی یکی از انواع آلوتروپهای عنصر کربن می‌باشند. استحکام بسیار بالا، قابلیت هدایت حرارتی و الکتریکی، پایداری در اتمسفر خنثی، مدول یانگ بالا در حدود یک تراپاسکال و خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی منحصر به فرد دیگر؛ می‌تواند منجر به استفاده گسترده نانولوله‌های کربنی در کاربردهای مختلف صنعتی، پزشکی و کشاورزی شود. روش‌های مختلفی برای سنتز نانولوله‌های کربنی وجود دارد که می‌تواند خواص نانولوله‌ها را مشخص نماید. از بین روش‌های مختلف؛ روش رسوب بخار شیمیایی به علت سادگی، راندمان بالا، قابلیت تولید انبوه، قیمت کمتر، یکنواختی تولید و دمای سنتز کمتر؛ بیش تر مورد توجه می‌باشد. در این نوشتار سنتز نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلف رسوب بخار شیمیایی با توجه به مطالعات معتبر پیشین مورد بررسی قرار گرفتند و خصوصیات هر کدام از روش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های کربنی، روش‌های رسوب بخار شیمیایی، روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی

oweys@gmail.com : ایمیل نویسنده مسئول

### ۱-مقدمه

کششی ۱۰۰ گیگا پاسکالی در این مواد شده است [۲]. این خصوصیات منجر به خواص نوری، شیمیایی و الکتریکی چشمگیری در نانولوله‌های کربنی می‌شود [۱۳]. با توجه به خواص ویژه نانولوله‌ها، می‌توان کاربردهای متنوع و گسترده‌ای برای نانولوله‌های کربنی متصور شد. کاربردهایی نظیر جداسازی، خالص سازی شیمیایی و زیستی جهت فیلتراسیون آب و هوا، استفاده در سلول‌های خورشیدی [۹۲]، کاربردهای کشاورزی [۹۳]، کاربردهای دارویی و پزشکی نظیر تشخیص و درمان سرطان [۹۴، ۹۵]، استفاده در صنعت نساجی [۹۶]، استفاده به عنوان ذخیره ساز انواع مختلف گازها و انرژی‌ها؛ نظیر ذخیره سازی هیدروژن، پیل‌های سوختی و باتری‌های لیتیومی؛ ساخت پوشش‌ها، حسگرها، ترانزیستورها، حافظه‌های رایانه‌ای، صفحات نمایش تخت و نمایشگرهای گسیل میدانی [۲، ۱۳]. علاوه بر موارد فوق، با توجه به طول نوار انرژی نانولوله‌های کربنی؛ این نانوساختارها جهت کاربرد در وسایل نوری با طول موج ۳۰۰ تا ۳۰۰۰ نانومتر بسیار ایده آل می‌باشند [۲]. از کاربردهای دیگر نانولوله‌های کربنی می‌توان به استفاده در بیوحسگرها و کاربردهای زیستی [۲۲]، استفاده از خواص الکترومغناطیسی نانولوله‌های کربنی برای ساخت بازوی مصنوعی [۱۴] و استفاده به عنوان فاز استحکام دهنده در مواد کامپوزیت [۲۴] را نام برد.

کربن اولین عنصر گروه ۱۴ جدول تناوبی عناصر است و دارای آلوتروپ‌های مختلفی نظیر الماس، گرافیت، فولرن، گرافن، لیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی است. نانولوله‌های کربنی به عنوان چهارمین و آخرین آلوتروپ کربن شناخته می‌شوند [۱] که در سال ۱۹۹۱ توسط لیجیما کشف شدند [۳]. نانولوله کربنی براساس پیچش صفحات شش ضلعی هگزاگونال گرافنی با پیوند  $sp^2$  تشکیل شده‌اند [۲۳] و ساختار لوله‌ای شکل با شعاعی مشخص را به وجود می‌آورند. نانولوله‌های کربنی می‌توانند یک، دو یا چند جداره بوده و به لحاظ نحوه قرارگرفتن اتم‌ها؛ زیگزاگ، صندلی شکل یا کپرال باشند؛ همچنین انتهای آن‌ها نیز می‌تواند همانند اتصال یک نیمکره فولرن شکل، بسته یا باز باشد [۱، ۱۳، ۲۲]. از لحاظ تعداد دیواره‌ها؛ نانو لوله‌های کربنی چند جداره در واقع نانولوله‌های هم مرکز با قطر متفاوت می‌باشند که خواص آن‌ها با نوع تک جداره بسیار متفاوت می‌باشد [۱۳].

شعاع بسیار کوچک، ساختار متقارن و منحصر به فرد، چگالی پایین، سطح ویژه بالا، جذب و انتقال شارژ، انواع مختلف رسانا و نیمه هادی از خواص اصلی نانولوله‌های کربنی است؛ ضمن این که پیوند  $\sigma$  و  $\pi$  منجر به مدول یانگ یک تراپاسکال و استحکام

## ۲- روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی

اولین سنتز شناخته شده نانولوله‌های کربنی به طور تصادفی و با روش تخلیه قوس الکتریکی انجام شد [۳]. روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی بسیار متنوع و گسترده هستند و به طور کلی نحوه تولید می‌تواند خواص نانولوله‌ها را مشخص نماید [۱۳]. عمده‌ترین روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی شامل روش‌های: رسوب بخار شیمیایی، فرساب لیزری [۱۳] و روش تخلیه قوس الکتریکی می‌باشد که هرکدام از روش‌های سنتز معایب و محاسن مشخصی دارند [۴۱، ۸۱، ۸۲].

روش فرساب لیزری علی‌رغم تولید با کیفیت بالا [۲۶، ۷۹] و اکثراً سنتز نوع تک جداره [۲۵، ۳۳]؛ برای تولید انبوه مناسب نیست [۲، ۲۶، ۳۳]؛ همچنین دمای فرآیند بالا است و نیازمند تجهیزات گران قیمت است [۲۶].

در روش تخلیه قوس الکتریکی، سرعت فرآیند بالا است و شرایط سنتز تحت کنترل می‌باشد؛ اما محصول فرآیند کیفیت چندان بالایی ندارد و راندمان فرآیند پایین است [۲۶]. در روش رسوب بخار شیمیایی علی‌رغم وجود ناخالصی‌ها و عیوب؛ فرآیند ساده و دمای سنتز پایین است. همچنین پوشش یکنواختی از نانولوله‌ها به دست می‌آید و فرآیند رشد کنترل شده است. سنتز با این روش کم هزینه بوده و برای تولید انبوه نانولوله‌های کربنی مناسب است [۲، ۲۶، ۸۰]؛ از سویی دیگر کنترل بیشتری روی پارامترهای آزمایش داریم [۲۹]. شکل (۱)، تصویری از روش‌های مرسوم سنتز نانو لوله‌ها را نشان می‌دهد.

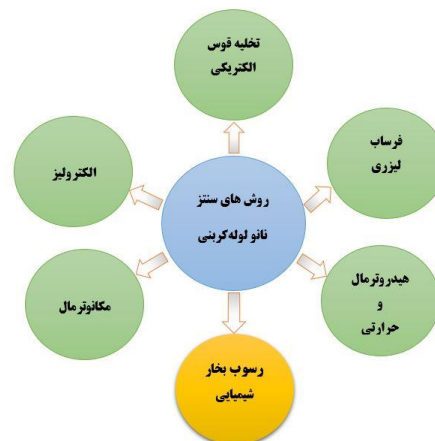
سنتز نانولوله‌های کربنی می‌توان به سنتز تک مرحله ای نانولوله‌ها با فرو بردن گرافیت داغ در آب سرد [۱۷]، مکانوترمال [۲۷]، سنتز با شعله [۱۸] سنتز با تجزیه سیلیسیم کارباید [۱۹]، سنتز با پیچش صفحات گرافن [۲۰]، سنتز با انرژی خورشید [۹۸]، سنتز به وسیله عملیات حرارتی پلیمر [۹۹]، سنتز به روش پیرولیز [۲۸] و سنتز به روش الکترولیز [۱۰۰]؛ را نام برد.

### ۱-۲ - روش‌های سنتز رسوب بخار شیمیایی

روش رسوب بخار شیمیایی به عنوان روشی ساده و اغلب با پیش ماده‌های گازی حاوی کربن شناخته می‌شود [۲۶، ۱۳، ۸۰]. درون دستگاه رسوب بخار شیمیایی؛ یک لوله کوارتز (یک تا دو اینچ)، در کوره‌ای لوله‌ای شکل قرار می‌گیرد. زیر لایه معمولاً کوچکتر از یک نانومتر است و درون لوله کوارتز قرار دارد. گازهای واکنش دهنده در رسوب بخار شیمیایی حرارتی مونواکسید کربن و گازهای هیدروکربنی نظیر متان، اتان، اتیلن، استیلن می‌باشد [۲].

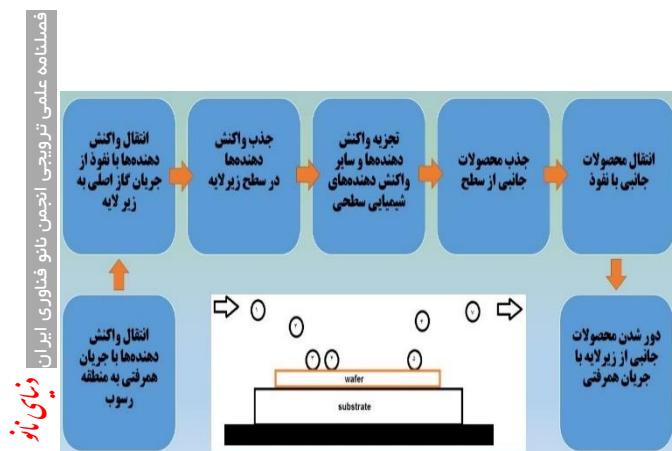
رشد نانولوله‌های کربنی معمولاً با پاکسازی کوره با گاز آرگون تا رسیدن به دمای مورد نظر شروع می‌شود، سپس گاز واکنش دهنده حاوی کربن با زمان و نرخ ورود مشخص به محفظه کوره وارد شده؛ با کاتالیست واکنش داده و رسوب نشست کرده و نانولوله سنتز می‌شود؛ ضمن این که دمای واکنش بین ۳۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد متغیر است [۲، ۱۳]. شکل (۲) مراحل انجام واکنش تا تشکیل رسوب روی زیر لایه را نشان می‌دهد.

در پایان و قبل از قرار دادن نانو لوله‌ها در هوای آزاد، کوره تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد یا کمتر خنک می‌شود. قرار دادن نانولوله‌ها در دمای بیشتر از این مقدار می‌تواند منجر به عیب ساختاری در نانولوله‌ها شود.



شکل ۲ تصویر مراحل انجام واکنش رسوب بخار شیمیایی

شکل ۱ روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی



سنتز نانوفیبرها و نانولوله‌های چندجداره رسوب بخار شیمیایی پلاسما تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد هم گزارش شده است. همچنین در این روش از پلاسما برای افزایش سرعت واکنش شیمیایی استفاده می‌شود [۴۵] و در قیاس با روش‌های دمایی پایین، این روش رشد عمودی مناسب‌تری دارد [۲].



شکل ۳ انواع مختلف روش‌های رسوب بخار شیمیایی

همچنین سرعت رشد نانولوله‌ها می‌تواند از چندین دقیقه/نانومتر تا پنج دقیقه/میکرومتر باشد و قبل از رشد، کاتالیست باید روی زیرلایه پوشانده شود [۲].

طبقه بندی روش‌های رسوب بخار بر اساس منبع تولید انرژی می‌باشد و به انواع مختلفی دسته بندی می‌شود؛ برای مثال زمانی که منبع گرمایی؛ مقاومت حرارتی، مشعل و یا لامپ اشعه مادون قرمز باشد؛ این روش رسوب بخار شیمیایی حرارتی نامیده می‌شود [۲]. روش‌های مرسوم رسوب بخار شیمیایی شامل اضافه شدن پلاسما<sup>۱</sup> PE-CVD [۴۵، ۷۸، ۳۷]، با کمک آئروسول AA-CVD<sup>۲</sup> [۳۹، ۴۰، ۳۸]، همراه با آئروزل [۴۱]، با فشار بالای ناهمگن مونواکسید کربن<sup>۳</sup> HiPCO [۴۲، ۴۳]، همراه با کاتالیست الکلی<sup>۴</sup> AC-CVD [۱۵، ۸۸]، همراه با لیزر<sup>۵</sup> LCVD [۱۳، ۷۲، ۷۳]، همراه با آب<sup>۶</sup> WA-CVD [۳۰، ۴۷]، روی فیلامان داغ<sup>۷</sup> HFCVD [۳۱، ۵۲، ۵۵]، همراه با اکسیژن [۳۲، ۵۶]، با فرکانس رادیویی و پلاسما<sup>۸</sup> RF-PE-CVD [۳۴، ۵۸]، همراه با پلاسمای میکروویو<sup>۹</sup> MPECVD [۳۵، ۶۰] و رسوب بخار شیمیایی همراه با کاتالیست<sup>۱۰</sup> CCVD [۳۶، ۶۶، ۶۴] می‌باشد. شکل (۳) انواع مختلف روش‌های رسوب بخار شیمیایی را نشان می‌دهد.

پارامترهای مهم و متنوعی روی سنتز نانولوله‌ها به روش رسوب بخار شیمیایی اثر می‌گذارند که عبارتند از: قطر کاتالیست، دما، زمان انجام واکنش‌ها، نوع گاز واکنش دهنده و نرخ ورود گاز واکنش دهنده [۴۶].

### ۲-۱-۲- AA-CVD

در این روش از آئروسول به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود؛ بدین صورت که ذرات کاتالیستی موجود در آئروسول با پخش روی زیرلایه به سنتز نانولوله‌ها روی زیرلایه کمک می‌کنند [۳۸].

برای مثال پیرولیز آئروسول مایع با هیدروکربن و پیش ماده های مایع منجر به سنتز نانولوله‌های چند جداره با خلوص بالا شده است [۸۳].

همچنین مقالات متعددی مبنی بر استفاده از این روش برای تولید نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره با خلوص مطلوب گزارش شده است [۳۹، ۴۰، ۳۸].

### ۳-۱-۲- Aerogel-CVD

در این روش رسوب روی آئروزل نشست می‌کند. ابتدا گاز مونواکسید کربن روی آئروزل آلومینا همراه با کاتالیزور آهن و مولیبدن تجزیه می‌شود و سپس با اسید شویی، نانو لوله‌ای تک جداره با کیفیت بسیار بالا ۹۹٪ تولید می‌شوند. قطر نانولوله‌های تولیدی یک تا یک و نیم نانومتر بوده و دمای بهینه در حدود ۸۶۰ درجه سانتیگراد است [۴۱].

راندمان این روش بسیار بالا است و بیش از ۲۰۰٪ نرخ خروجی نانولوله تک جداره با نسبت وزنی کاتالیست مشاهده شده است؛

### ۱-۱-۲- PE-CVD

در این روش زیرلایه روی الکتروود صفحه‌ای قرار گرفته و با اعمال ولتاژ بالا بین دو الکتروود، تخلیه الکتریکی صورت می‌گیرد. با اعمال گاز حاوی کربن، نانولوله‌ها روی زیر لایه نشست می‌کنند. از انواع متداول کاتالیزورهای فلزی نظیر آهن، نیکل و کربن در این روش استفاده می‌شود. گاز حاوی کربن هم می‌تواند انواع گاز هیدروکربن نظیر متان، استیلن، اتیلن و یا مونواکسید کربن باشد. اضافه شدن پلاسما در ابتدا برای ساخت قطعات میکرو الکتریکی استفاده می‌شد و ویژگی اصلی روش پلاسمای رسوب بخار شیمیایی دمای کمتر آن می‌باشد. درحالی که کمترین دمای رسوب بخار حرارتی معمولی حداقل ۵۰۰ درجه سانتیگراد است [۲]، دمای

<sup>1</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

<sup>2</sup> Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition

<sup>3</sup> High-Pressure Carbon Monoxide

<sup>4</sup> Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition

<sup>5</sup> Laser Chemical Vapor Deposition

<sup>6</sup> Water Assisted Chemical Vapor Deposition

<sup>7</sup> Hot Filament Chemical Vapor Deposition

<sup>8</sup> Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

<sup>9</sup> Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

<sup>10</sup> Catalytic Chemical Vapor Deposition

نکته اصلی در افزایش راندمان، نسبت سطحی بالای آتروژل است که منجر به افزایش عملکرد کاتالیستی آلومینا می‌شود [۸۴]. همچنین برخی شبیه سازی‌ها [۸۵] نشان می‌دهند که احتمالاً بتوان این روش را برای گازها و آتروژل دیگری نظیر سیلیکا نیز انجام داد.

#### ۴-۱-۲- HiPCO

در این روش از گاز کربن مونواکسید به عنوان منبع تغذیه و از کربن مونواکسید آهن  $Fe(CO)_5$  به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. خلوص نانولوله‌های تولیدی بیش از ۹۷% بوده، اجرای این روش به صورت یکپارچه می‌باشد و مونواکسید کربن دوباره می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۴۳] از روش فشار بالای مونواکسید کربن برای سنتز نانولوله‌های تک جداره با قطر بسیار کم و عیوب ساختاری اندک استفاده می‌شود [۴۲]. همچنین می‌توان فرآیند فشار بالای گاز مونواکسید کربن را روی کاتالیزور کبالت/مولیبدن انجام داد [۴۴،۴۵].

#### ۵-۱-۲- AC-CVD

در این روش از الکل به عنوان منبع حاوی کربن استفاده می‌شود [۸۷،۸۸]؛ بدین صورت که کاتالیزورهای آهن و کبالت روی ژئولیت قرار گرفته و الکل‌های تبخیر شده (عمدتاً متانول و اتانول) روی ذرات فلزی کاتالیزور پاشیده می‌شوند. دمای واکنش نسبتاً کم و در حدود ۵۵۰ درجه سانتیگراد بوده که این دما نسبت به سایر روش‌های مرسوم رسوب بخار شیمیایی دمای کمتری است، قطر نانولوله‌های تولیدی در حدود یک نانومتر بوده و راندمان فرآیند ۴۰% می‌باشد [۸۶،۸۷،۸۸]. با توجه به خلوص بالا، هزینه تولیدی کم و راندمان مناسب، می‌توان از این روش برای تولید انبوه نانولوله‌های کربنی استفاده کرد.

#### ۶-۱-۲- L-CVD

در این روش با استفاده از لیزر دی اکسید کربن با قدرت متوسط؛ پرتوی لیزری به صورت عمودی به نمونه برخورد می‌کند و نانولوله‌ها با واکنش با ذرات کاتالیست فلزی سنتز می‌شوند [۷۲،۷۴،۷۵].

در روش رسوب بخار با لیزر از دو نوع لیزر پیرولیتیک و فوتولیتیک جهت سنتز استفاده می‌شود [۷۵] و با توجه به این که جهت گیری نانولوله‌ها روی زیرلایه خصوصاً برای استفاده از نمایشگرهای نشر میدانی بسیار مهم می‌باشد، می‌توان از میدان مغناطیسی برای کنترل جهت گیری نانولوله‌ها حین فرآیند سنتز استفاده کرد [۷۶،۷۷].

متمركز شدن پرتو لیزر در قسمت کوچکی از زیر لایه از صدمه زدن به زیرلایه جلوگیری می‌کند؛ که از این لحاظ کنترل بیشتری روی پارامترهای سنتز داریم و از طرفی نیازی به گرم کردن تمامی بستر زیرلایه نمی‌باشد [۷۴،۷۲].

نرخ رسوب با اضافه شدن لیزر ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ بار بیشتر از بالاترین نرخ رسوب به روش رسوب بخار شیمیایی عادی است؛ همچنین دمای بالای این روش منجر به کاهش چگالی عیوب و افزایش

گرافیتی شدن فرآیند سنتز می‌شود [۷۴]. از عیوب این روش نیز می‌توان به عدم کنترل کامل واکنش گاز و لیزر اشاره کرد که سنتز دقیق نانولوله را با مشکل مواجه می‌کند [۷۳].

#### ۷-۱-۲- WA-CVD

در این روش با اتصال مخزن آب به کوره و اضافه شدن آب به راکتور در دمای معین؛ برای مثال اضافه شدن آب ۶۰ درجه سانتی گراد به مجرای گاز خنثی آرگون [۳۰] واکنش سنتز انجام می‌شود. طول نانولوله‌های تولیدی به روش اضافه شدن آب تا ۲/۵ میلی متر گزارش شده است [۴۸،۴۷]. همچنین میزان آب ورودی به فرآیند هم می‌تواند تغییر کند [۴۹،۵۰] و با کنترل دقیق میزان آب ورودی می‌توان به طول بسیار بلند ۷ میلی متر نیز دست یافت [۵۱].

#### ۸-۱-۲- HF-CVD

در این روش از فیلامان‌های داغ برای نشست بخار گاز حاوی کربن استفاده می‌شود. بدین صورت که با عبور جریان و گرم شدن فیلامان‌ها، گاز حاوی کربن روی زیرلایه نشست کرده و نانولوله کربنی تشکیل می‌شود. جنس این فیلامان‌ها می‌تواند کربنی [۵۲]، فلزی [۵۳] و یا آلیاژی [۵۴] باشد. این مکانیزم می‌تواند با روش اضافه شدن پلازما PE-CVD، ترکیب شده و فرآیند PE-HF-CVD را با ویژگی‌های جدید ایجاد نماید [۵۵].

#### ۹-۱-۲- Oxygen Assisted-CVD

در این روش با اضافه شدن گاز اکسیژن به سایر گازها با نسبت معین، می‌توان نانولوله‌های تک جداره با راندمان بالا تولید کرد. در واقع با اضافه کردن اکسیژن به هیدروژن می‌توان کنترل بیشتری روی فرآیند سنتز داشت که منجر به رشد یکنواخت نانولوله‌ها شده و از تخریب پیوند  $sp^2$  حین تشکیل نانولوله تک جداره، جلوگیری نماییم [۳۲].

اضافه شدن اکسیژن از طرفی منجر به از بین رفتن کربن آمورف و سایر ناخالصی‌های کربنی شده و نقش مخرب پیش ماده‌ها حین رشد را حذف می‌کند [۵۶،۵۸] و از طرفی دیگر باعث افزایش خلوص و راندمان می‌شود؛ هرچند این روش برای برخی کاتالیست‌ها مانند نانوذرات جدای از هم آهن به علت واکنش کربوترمال مناسب نیست [۵۷]. همچنین گزارش شده است که با اضافه شدن کنترل شده مقدار کمی هوا، نه تنها ساختار نانولوله کربنی آسیب نمی‌بیند، بلکه منجر به بهبود خواص نانولوله می‌شود [۸۹].

#### ۱۰-۱-۲- RF-PE-CVD

علی‌رغم سنتز نانولوله‌های کربنی در دمای کمتر به روش اضافه شدن پلازما PECVD، این روش به علت عدم توانایی در تولید پلاسمای یکنواخت در ابعاد بزرگ چندان مناسب نیست؛ از این رو با اضافه کردن رادیو فرکانس به روش پلازما، پلاسمای همگن و پایداری ایجاد می‌شود که جهت رسوب در ابعاد بزرگتر مناسب

شیمیایی با راندمان بالا، هزینه کمتر، تولید انبوه و سادگی بیشتر مورد توجه‌اند. این روش برحسب مکانیزم سنتز و منبع تولید انرژی به انواع گوناگونی دسته بندی می‌شود که ویژگی‌های مختلفی دارند.

روش‌های برپایه پلازما دمای کمتری دارند و به زیرلایه آسیب کمتری وارد می‌کنند، روش‌های اضافه شدن الکل و آئروژل به تولید نانولوله‌های تک جداره با خلوص بسیار بالا منجر می‌شوند. روش اضافه شدن هیدروژن و اکسیژن؛ به کنترل شرایط تاثیرگذار بر فرآیند و بهینه سازی پارامترهای تولید منجر می‌شوند و روش‌های کاتالیستی برای تولید انبوه بسیار مقرون به صرفه هستند. در این روش‌ها از زیرلایه های فلزی نظیر آهن، نیکل و کبالت استفاده بیشتری شده است. گازهای پرکاربرد واکنش دهنده حاوی کربن؛ شامل استیلن، مونواکسید کربن، اتیلن و سایر گازهای هیدروکربنی بودند. همچنین گازهای خنثی آرگون و هیدروژن بیشترین میزان استفاده را داشتند.

### ۳- منابع

- [1]. Khosravian, N. and H. Rafii-Tabar, *Computational modelling of the flow of viscous fluids in carbon nanotubes*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. 40(22): p. 7046.
- [2]. Meyyappan, M., *Carbon nanotubes: science and applications*. 2004: CRC press.
- [3]. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. 354(6348): p. 56-58.
- [4]. Boskovic, B.O., et al., *Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature*. Nature materials, 2002. 1(3): p. 165-168.
- [5]. Hofmann, S., et al., *Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2003. 83(1): p. 135-137.
- [6]. Merkulov, V., et al., *Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers*. Applied Physics Letters, 2000. 76(24): p. 3555-3557.
- [7]. Merkulov, V.I., et al., *Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2001. 79(18): p. 2970-2972.
- [8]. Chhowalla, M., et al., *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 2001. 90(10): p. 5308-5317.
- [9]. Valentini, L., et al., *Formation of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor*

است [۵۸]. همچنین با تغییر در ولتاژ می توان نرخ رشد نانولوله‌های کربنی را تسریع کرد [۵۹].

### ۲-۱۱-۱۱-۲ MPE-CVD

در این روش از امواج مایکروویو برای واکنش با گاز متان [۶۰،۶۱،۶۲،۶۳] و ایجاد پلازما استفاده می‌شود. پلازما ایجاد شده پس از سلسله واکنش‌هایی روی زیرلایه رسوب داده و نانولوله‌های کربنی به صورت لایه‌ای یکنواخت روی زیرلایه تشکیل می‌شوند.

استفاده از این روش موجب کنترل قطر، نرخ رشد و تراکم نانولوله‌های تولیدی روی کاتالیست نیکل می‌شود [۹۰]؛ هرچند سرعت رشد با این روش روی کاتالیست آهن بیشتر بوده است [۹۱].

### ۲-۱۲-۱۲-۲ C-CVD

روش رسوب بخار شیمیایی همراه با کاتالیست، به علت کنترل روی پارامترهای مختلف واکنش نظیر: دما، ترکیب، نوع کاتالیست و نرخ ورود گاز پیش ماده و هیدروکربن؛ اقتصادی، پرکاربرد و مناسب برای تولید انبوه می‌باشد [۶۴،۶۶،۶۷]. به طور کلی کاتالیست نقش مهمی در سنتز نانولوله‌های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی برعهده دارد [۶۵]. آهن، کبالت و نیکل جزو پرکاربردترین کاتالیست‌ها هستند که به تنهایی یا با ترکیب با فلزات دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۶،۱۳].

همچنین گزارش شده است که آلیاژسازی فلزات کاتالیستی با فلزات غیر کاتالیستی نظیر آلومینیوم سبب افزایش مکان های فعال واکنش دهنده می‌شوند [۱۰،۱۱]. علاوه بر آلومینیوم؛ فلزاتی نظیر ایریدیوم، تیتانیوم، تانتالم و تنگستن ترکیب شده با کبالت، نیکل و آهن به عنوان کاتالیست آلیاژی گزارش شده‌اند [۱۲]. از کاتالیست‌های دوگانه موفق جهت سنتز نانولوله‌های کربنی می‌توان به آهن/مولیبدن [۶۸]، نیکل/مولیبدن [۶۹]، کبالت/مولیبدن [۷۰] و آهن کبالت [۷۱] اشاره کرد.

کاتالیست‌ها می‌توانند با روش‌های برپایه محلول کاتالیست و روش‌های فیزیکی روی زیرلایه اعمال شوند [۲]. از روش‌های فیزیکی می‌توان به تفنگ تبخیر کننده الکترونی [۶، ۷]، تبخیر حرارتی [۸، ۹]، لایه نشانی با لیزر پالسی، کنده کاری اشعه یونی، کنده کاری مگنترون و رسوب بخار فیزیکی اشاره کرد [۲]. این روش‌ها سریع و آسان پوشش نانومتری مورد نظر را در زیرلایه اعمال می‌کنند و قطر پوشش اعمالی معمولاً کمتر از ۲۰ نانومتر می‌باشند که به نظر می‌رسد که با ضخامت قطر نانولوله سنتز شده ارتباط مستقیم دارند [۲].

از گازهای مورد استفاده در این روش نیز می‌توان به متان، اتان، استیلن، اتیلن و مونواکسیدکربن اشاره کرد [۶۶].

### ۳- نتیجه گیری

روش‌های مختلف و متعددی برای سنتز نانولوله‌های کربنی وجود دارد که هرکدام ویژگی‌های مشخصی دارند و خواص نانولوله تولیدی را مشخص می‌کنند. در این میان روش‌های رسوب بخار

- [23]. Sgobba, V. and D.M. Guldi, *Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics*. Chemical society reviews, 2009. 38(1): p. 165-184.
24. Mansoor, M. and M. Shahid, *Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting*. Journal of Applied Research and Technology, 2016. 14(4): p. 215-224.
25. Szabó, A., et al., *Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials*. Materials, 2010. 3(5): p. 3092-3140.
26. Söylev, D., *Optimization of carbon nanotube properties by controlled amount oxidizers*. 2011.
27. Chen, Y., et al., *The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process*. Carbon, 2004. 42(8): p. 1543-1548.
28. Mahanandia, P., et al., *Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis*. Solid State Communications, 2008. 145(3): p. 143-148.
29. Dai, H., et al., *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 1996. 260(3): p. 471-475.
30. Patole, S., et al., *Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes*. Carbon, 2008. 46(14): p. 1987-1993.
31. Sahoo, S.C., et al., *Carbon nanoflake growth from carbon nanotubes by hot filament chemical vapor deposition*. Carbon, 2014. 67: p. 704-711.
32. Zhang, G., et al., *Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. 102(45): p. 16141-16145.
33. Eatemadi, A., et al., *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*. Nanoscale Res Lett, 2014. 9(1): p. 393.
34. Yabe, Y., et al., *Synthesis of well-aligned carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced CVD method*. Diamond and Related Materials, 2004. 13(4): p. 1292-1295.
35. Chen, S., et al., *Growth of carbon nanotubes at low powers by impedance-matched microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2005. 5(11): p. 1887-1892.
- deposition: role of nitrogen and catalyst layer thickness*. Journal of applied physics, 2002. 92(10): p. 6188-6194.
- [10]. Delzeit, L., et al., *Multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition using multilayered metal catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(22): p. 5629-5635.
- [11]. Delzeit, L., et al., *Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition processes and applications in microscopy*. Nanotechnology, 2002. 13(3): p. 280.
- [12]. Ng, H.T., et al., *Growth of carbon nanotubes: a combinatorial method to study the effects of catalysts and underlayers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(33): p. 8484-8489.
- [13]. Guldi, D.M. and N. Martín, *Carbon nanotubes and related structures: synthesis, characterization, functionalization, and applications*. 2010: John Wiley & Sons.
- [14]. Aliev, A.E., et al., *Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles*. science, 2009. 323(5921): p. 1575-1578.
- [15]. Ayala, P., et al., *Cyclohexane triggers staged growth of pure and vertically aligned single wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2008. 454(4): p. 332-336.
- [16]. Nikolaev, P., et al., *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chemical physics letters, 1999. 313(1): p. 91-97.
- [17]. Kang, Z., et al., *One-step water-assisted synthesis of high-quality carbon nanotubes directly from graphite*. Journal of the American Chemical Society, 2003. 125(45): p. 13652-13653.
- [18]. Height, M.J., et al., *Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2004. 42(11): p. 2295-2307.
- [19]. Kusunoki, M., et al., *Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide*. Philosophical magazine letters, 1999. 79(4): p. 153-161.
- [20]. Viculis, L.M., J.J. Mack, and R.B. Kaner, *A chemical route to carbon nanoscrolls*. Science, 2003. 299(5611): p. 1361-1361.
- [21]. Rummeli, M.H., et al., *Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles*. Nanoscale research letters, 2011. 6(1): p. 1.
- [22]. Varshney, K., *Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications*. International Journal of Engineering Research, 2014. 2(4): p. 660-677.



- time-evolution analysis*. Physical review letters, 2005. 95(5): p. 056104.
50. Futaba, D.N., et al., *84% catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(15): p. 8035-8038.
51. Chakrabarti, S., et al., *Growth of super long aligned brush-like carbon nanotubes*. Japanese journal of applied physics, 2006. 45(7L): p. L720.
52. Chaisitsak, S., A. Yamada, and M. Konagai, *Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament*. Diamond and related materials, 2004. 13(3): p. 438-444.
53. Makris, T.D., et al., *Carbon nanotubes growth by HFCVD: effect of the process parameters and catalyst preparation*. Diamond and Related Materials, 2004. 13(2): p. 305-310.
54. Pasha, M.A., A. Shafiekhani, and M. Vesaghi, *Hot filament CVD of Fe-Cr catalyst for thermal CVD carbon nanotube growth from liquid petroleum gas*. Applied Surface Science, 2009. 256(5): p. 1365-1371.
55. Jung, K.H., J.-H. Boo, and B. Hong, *Synthesis of carbon nanotubes grown by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition method*. Diamond and related materials, 2004. 13(2): p. 299-304.
56. Chen, W., et al., *Oxygen-Assisted Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal and High-Quality Monolayer MoS<sub>2</sub>*. Journal of the American Chemical Society, 2015. 137(50): p. 15632-15635.
57. Byon, H.-R., et al., *A synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from small diameters of cobalt nanoparticles by using oxygen-assisted chemical vapor deposition process*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007. 28(11): p. 2056-2060.
58. Wen, Q., et al., *Oxygen-assisted synthesis of SWNTs from methane decomposition*. Nanotechnology, 2007. 18(21): p. 215610.
59. Hayashi, Y., H. Sawada, and H. Takagi, *Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by RF-DC Plasma Chemical Vapor Deposition*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
60. Choi, Y.C., et al., *Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2000. 18(4): p. 1864-1868.
61. Chen, M., C.-M. Chen, and C.-F. Chen, *Preparation of high yield multi-walled carbon*
36. Cantoro, M., et al., *Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures*. Nano Letters, 2006. 6(6): p. 1107-1112.
37. Meyyappan, M., et al., *Carbon nanotube growth by PECVD: a review*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. 12(2): p. 205.
38. Queipo, P., et al., *Aerosol Catalyst Particles for Substrate CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Chemical Vapor Deposition, 2006. 12(6): p. 364-369.
39. Byeon, H., et al., *Growth of ultra long multiwall carbon nanotube arrays by aerosol-assisted chemical vapor deposition*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. 10(9): p. 6116-6119.
40. Abdullayeva, S., et al., *Characterization of high quality carbon nanotubes synthesized via Aerosol-CVD*. Journal: JOURNAL OF ADVANCES IN PHYSICS, 2015. 11(4).
41. Zheng, B., Y. Li, and J. Liu, *CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst*. Applied Physics A, 2002. 74(3): p. 345-348.
42. Smalley, R.E. and B.I. Yakobson, *The future of the fullerenes*. Solid state communications, 1998. 107(11): p. 597-606.
43. Isaacs, J., et al., *Economic assessment of single-walled carbon nanotube processes*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. 12(2): p. 551-562.
44. Backes, C., et al., *Dispersion of HiPco® and CoMoCAT® Single-Walled Nanotubes (SWNTs) by Water Soluble Pyrene Derivatives—Depletion of Small Diameter SWNTs*. Chemistry—A European Journal, 2010. 16(11): p. 3314-3317.
45. Zhang, J., et al., *Comparative study of gel-based separated arcdischarge, HiPCO, and CoMoCAT carbon nanotubes for macroelectronic applications*. Nano Research, 2013. 6(12): p. 906-920.
46. Öncel, Ç. and Y. Yürüm, *Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters*. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures, 2006. 14(1): p. 17-37.
47. Dupuis, A.-C., *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*. Progress in Materials Science, 2005. 50(8): p. 929-961.
48. Hata, K., et al., *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*. Science, 2004. 306(5700): p. 1362-1364.
49. Futaba, D.N., et al., *Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a*



74. Rahmanian, M. and M. Zandi, *Carbon Nanotubes Grown by CO<sub>2</sub> Laser-Induced Chemical Vapor Deposition on Quartz*. Int. J. Electrochem. Sci, 2012. 7: p. 6904-6909.
75. Bondi, S., et al., *Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization*. Carbon, 2006. 44(8): p. 1393-1403.
76. Peng, H., et al., *Patterned growth of single-walled carbon nanotube arrays from a vapor-deposited Fe catalyst*. Applied physics letters, 2003. 83(20): p. 4238-4240.
77. Zhang, Y., et al., *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*. Applied physics letters, 2001. 79(19): p. 3155-3157.
78. Hu, C.-T., et al., *Plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes for ethanol gas sensors*. Diamond and Related Materials, 2009. 18(2): p. 472-477.
79. Maser, W., et al., *Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method*. Chemical Physics Letters, 1998. 292(4): p. 587-593.
80. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. 10(6): p. 3739-3758.
81. Ando, Y., et al., *Growing carbon nanotubes*. Materials today, 2004. 7(10): p. 22-29.
- nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature*. Journal of materials science, 2002. 37(17): p. 3561-3567.
62. Hinkov, I., et al., *Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes*. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2014. 4(04): p. 196.
63. Liu, R.-M. and J.-M. Ting, *Growth of carbon nanotubes using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition process*. Materials chemistry and physics, 2003. 82(3): p. 571-574.
64. Biris, A., et al., *Catalyst excitation by radio frequency for improved carbon nanotubes synthesis*. Chemical physics letters, 2006. 429(1): p. 204-208.
65. Rashid, H.U., et al., *Catalyst Role in Chemical Vapor Deposition (CVD) Process: A Review*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2015. 40: p. 235-248.
66. Awadallah, A.E., et al., *Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts*. Egyptian Journal of Petroleum, 2012. 21(2): p. 101-107.
67. Magrez, A., et al., *Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: towards high yield and low temperature growth*. Materials, 2010. 3(11): p. 4871-4891.
68. Qian, W., et al., *Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as a catalyst for methane decomposition*. Carbon, 2003. 41(4): p. 846-848.
69. Shimizu, Y., et al., *Fabrication of carbon nanotube assemblies on Ni-Mo substrates mimics law of natural forest growth*. Chemical physics letters, 2003. 370(5): p. 774-780.
70. Herrera, J.E., et al., *Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation*. Journal of Catalysis, 2001. 204(1): p. 129-145.
71. Coquay, P., et al., *Fe/Co alloys for the catalytic chemical vapor deposition synthesis of single-and double-walled carbon nanotubes (CNTs). 2. The CNT-Fe/Co-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(38): p. 17825-17830.
72. van de Burgt, Y., *Laser-assisted growth of carbon nanotubes—A review*. Journal of Laser Applications, 2014. 26(3): p. 032001.
73. Bäuerle, D., *Laser-chemical processing: recent developments*. Applied surface science, 1996. 106: p. 1-10.