

۱- مقدمه

کربن بلوک ساختمانی تعداد بیشماری از مواد آلی و معدنی در اطراف ما می باشد. این اتم چند منظوره قادر به پیوستن به اتمهای دیگر در ساختارهای هیبریدی SP ، SP^2 ، SP^3 می باشد که منجر به میلیون ها مولکول پایدار می شود. این عنصر می تواند شکل های (پلی مورف) مانند الماس، گرافیت، و فولرن را با خواص مختلف اعم از بسیار سخت تا بسیار نرم تشکیل دهد. همچنین به شکل ساختار لوله ای شکل بنام رشته^۱ و یا الیاف می تواند درآید. $VGCFs$ (الیاف کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، $VGCNFs$ (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله الیاف های کربنی کوتاه می باشند که به علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. خواص منحصر به فرد الیاف های کربن، باعث گسترش علم و فن آوری در زمینه های مختلف مخصوصا تولید مواد کامپوزیت منحصر به فرد در دهه های اخیر شده است.

نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می باشند که به صورت های مخروط انباشته^۴، فنجان^۵ و (شکل ۱)، و یا صفحات^۶ و بدون هسته ی توخالی^۷، اما با سایت های لبه ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند [۱].

¹ Filament

² vapor grown carbon fibers (VGCFs)

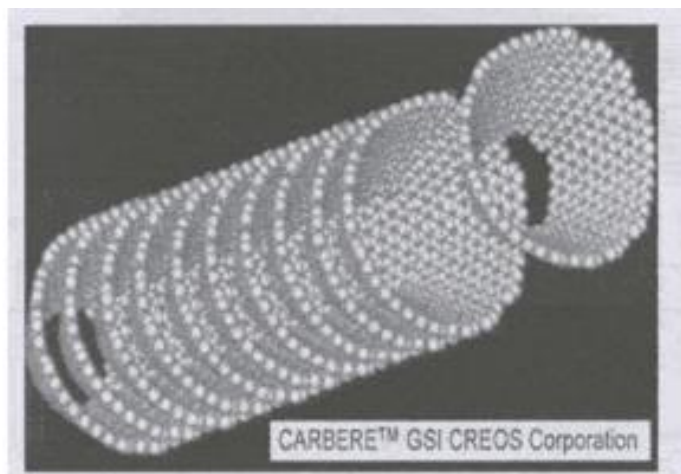
³ vapor grown carbon nano fibers (VGCNFs)

⁴ Stacked Cones

⁵ Cups

⁶ Plates

⁷ No Hollow Core



شکل ۱- ساختار نانوالیاف های کربنی نوع (CSNF =Cup-stacked Carbon Nanofiber) و [۲].

۲- تاریخچه

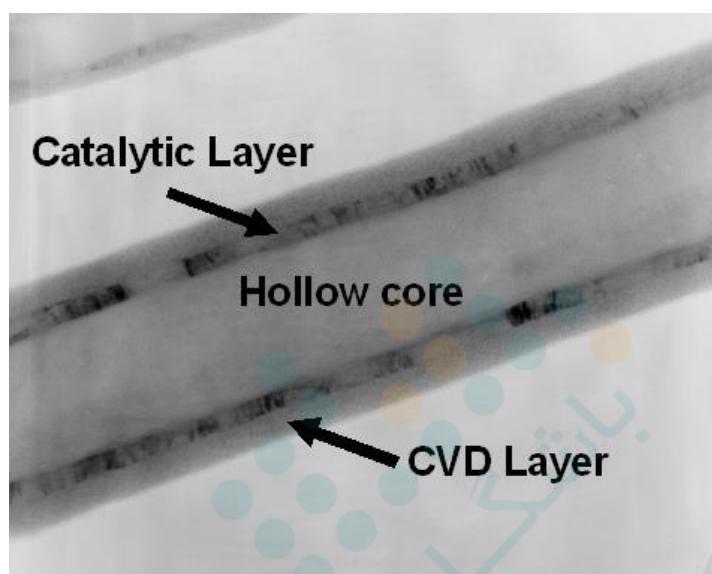
اولین گزارش در مورد نانوالیاف کربن که به سال ۱۸۸۹ بر می‌گردد سنتز کربن رشته ای توسط Hughes و همکارانش انجام گرفته است [۳]. آنها از مخلوط گازی متان/هیدروژن استفاده کردند و رشته‌های کربن را از طریق پیرولیز گاز، رسوب کربن و رشد رشته ایجاد کردند. درک واقعی این الیاف، با این حال، خیلی بعد هنگامی که ساختار آنها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت انجام شد [۴]. اولین مشاهدات نانوالیاف کربنی با میکروسکوپ الکترونی در اوایل دهه‌ی ۱۹۵۰ توسط دانشمندان اتحاد جماهیر شوروی Radushkevich و Lukyanovich انجام شده است، که الیاف های کربنی گرافیتی توخالی با قطر ۵۰ نانومتر را شناسایی کردند [۱].

در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰، محققان ژاپنی Koyama و Endo، موفق به ساخت VGCF با قطر ۱ میکرومتر و طول بالاتر از ۱ میلی متر شدند [۱]. بعدها، در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰، Tibbetts در ایالات متحده آمریکا [۳] و Benissad در فرانسه [۵] روند ساخت VGCF را کامل کردند. در ایالات متحده آمریکا، مطالعات عمیق تر با تمرکز بر سنتز و خواص این مواد برای کاربردهای پیشرفته توسط R. Terry K. Baker انجام شد و با نیاز به مهار رشد نانوالیاف کربنی به علت مشکلات مداوم ناشی از تجمع مواد در انواع فرآیندهای تجاری به ویژه در زمینه‌ی خاص پردازش نفت، ترغیب شد [۱]. اولین بار تجاری شدن VGCF توسط شرکت ژاپنی Nikosso در سال ۱۹۹۱ تحت نام تجاری Grasker انجام شد [۱].

VGCF از طریق فرایندی مشابه VGCF تولید می‌شود، فقط قطر به طور معمول کمتر از ۲۰۰ نانومتر است. شرکت‌های متعددی در سراسر جهان به طور جدی در تولید در مقیاس تجاری از نانوالیاف کربن و برنامه های کاربردی مهندسی جدید در تلاش می‌باشند [۱].

۳- روش های سنتز

نانوالیاف‌های کربنی عمدتاً بر اساس روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی تولید می‌شوند. با این توضیح که در برخی روش‌ها نانولوله‌ها و در برخی روش‌های دیگر نانوالیاف کربنی درصد بیشتری از محصول را شامل می‌شوند. به‌عنوان مثال در روش‌های تخلیه قوس الکتریکی و سایش لیزری، عمدتاً نانولوله‌های کربنی تولید می‌شوند، این در حالی است که در روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) این درصد خیلی کمتر خواهد بود (شکل ۲).



شکل ۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوالیاف کربنی [۶].

رسوب شیمیایی بخار کاتالیستی (CCVD) و یا به سادگی رسوب شیمیایی بخار (CVD) شامل انواع مختلف حرارتی و همچنین به کمک پلاسما، روش غالب تجاری برای ساخت VGCF و VGCFN می‌باشد. در اینجا، مولکول‌ها در فاز گاز در دمای بالا تجزیه می‌شوند و کربن در حضور یک کاتالیزور فلز واسطه بر روی یک بستر رسوب می‌دهد که در آن رشد الیاف‌ها در اطراف ذرات کاتالیزور انجام می‌شود. به طور کلی، این فرآیند شامل مراحل مجزا مانند تجزیه گاز، رسوب کربن، رشد الیاف، افزایش ضخامت الیاف، گرافیتی شدن^۸ و خالص‌سازی می‌باشد و منجر به الیاف توخالی^۹ می‌شود. قطر نانوفیبر بستگی به اندازه‌ی کاتالیزور دارد. فرآیند CVD برای ساخت VGCF به طور کلی به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود:

(۱) فرآیند کاتالیزور ثابت^{۱۰}

(۲) فرآیند کاتالیزور شناور^{۱۱} (پیوسته) [۱۷].

8 Graphitization

9 Hollow Fibers

10 Fixed-catalyst Process or Batch

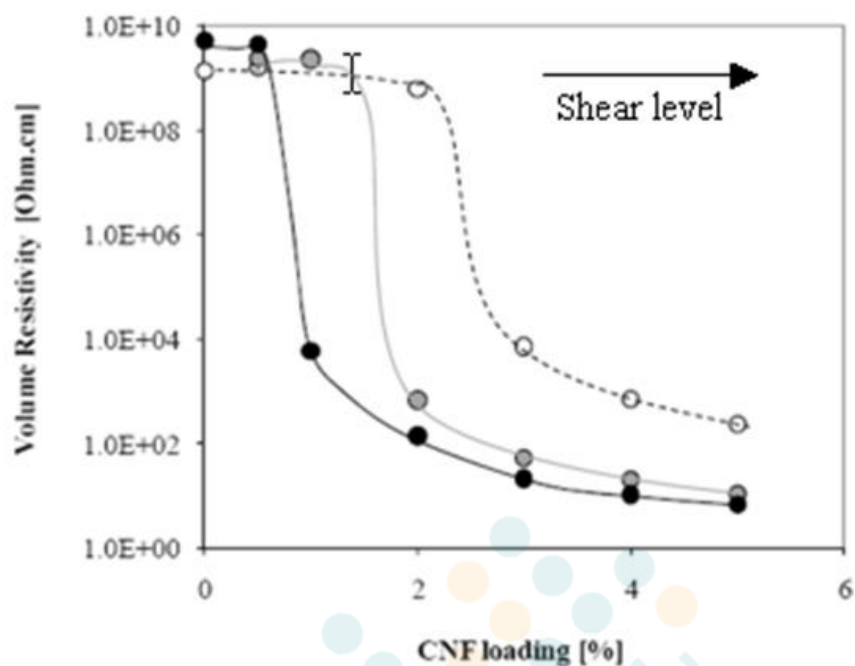
11 Floating-catalyst Process

در فرایند Batch که توسط Tibbetts ارائه شده [۸]، مخلوطی از هیدروکربن/هیدروژن/هلیوم که از روی Mullite (سیلیکات آلومینیوم بلورین) عبور داده می شود همراه با ذرات رسوبات ریز آهن به عنوان کاتالیست در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می شوند. هیدروکربن مورد استفاده متان در غلظت ۱۵٪ حجمی می باشد. رشد الیاف در چند سانتی متر فقط در ۱۰ دقیقه با زمان اقامت گاز ۲۰ ثانیه به دست می آید. به طور کلی، طول الیاف را می توان با زمان اقامت گاز در راکتور کنترل کرد. گرانش و جهت جریان گاز به طور معمول بر جهت رشد الیاف تاثیر می گذارد [۵].

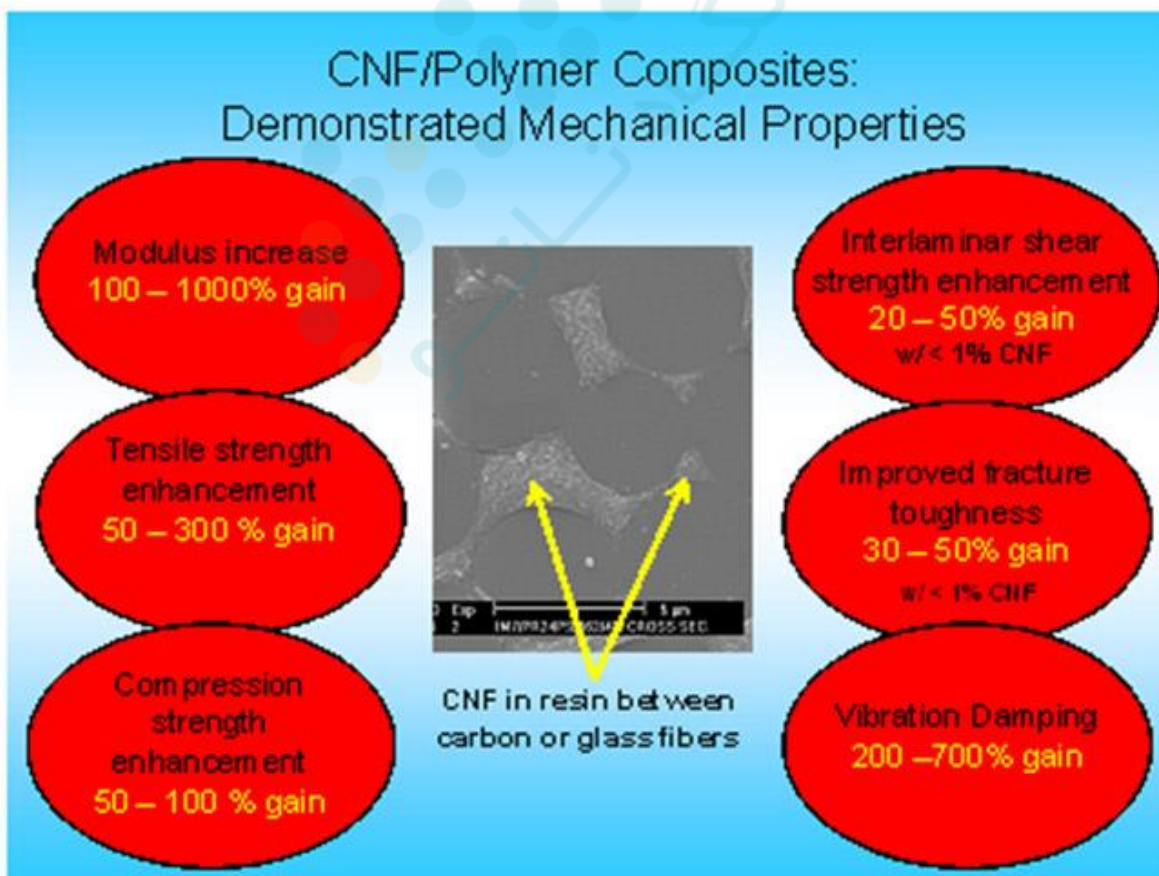
فرایند کاتالیزور پیوسته یا شناور در اوایل توسط Koyama و Endo ارائه شد [۹] و بعد از آن توسط Hatano و همکاران تغییر یافته است [۱۰]. این فرآیند به طور معمول، VGCF را با قطر زیر میکرونی و طول از چند تا ۱۰۰ میکرون ایجاد می کند، که مطابق تعریف نانوالیاف کربنی می باشد. در این روش ترکیبات آلی فلزی محلول در یک حلال فرار مانند بنزن استفاده می شود که مخلوطی از ذرات بسیار ریز کاتالیست (۲۵-۵ نانومتر در قطر) در گاز هیدروکربنی را وقتی که درجه حرارت تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد ایجاد می کند. در کوره، رشد الیاف بر روی سطح ذرات کاتالیزور آغاز می شود و ادامه می دهد تا زمانی که مسمومیت کاتالیزور با ناخالصی های موجود در سیستم رخ می دهد. در مکانیزم رشد الیاف شرح داده شده توسط بیکر و همکاران [۱۱]، فقط بخشی از ذرات کاتالیزور که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرند منجر به رشد الیاف می شوند. به محض اینکه بخشی که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرد پوشیده شود رشد متوقف می شود، که در واقع کاتالیزور مسموم شده است. ذرات کاتالیزور در نوک رشد یافته ی الیاف در غلظت نهایی در حدود چند قسمت در میلیون باقی مانده است. در این مرحله، افزایش ضخامت الیاف اتفاق می افتد [۱]. شایع ترین کاتالیزور استفاده شده آهن می باشد، که اغلب با گوگرد، سولفید هیدروژن و غیره تحت عمل قرار می گیرند که باعث کاهش نقطه ذوب و تسهیل نفوذ آن به منافذ کربن می شود و در نتیجه، باعث تولید سایت های رشد بیشتر می شود [۳]. آهن/نیکل، نیکل، کبالت، منگنز، مس، وانادیم، کروم، مولیبدن و پالادیم نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند [۳، ۱۲]. استیلن، اتیلن، گاز متان، گاز طبیعی، و بنزن، شایع ترین گازهای کربنی استفاده شده می باشند. اغلب مونواکسید کربن (CO) در جریان گاز برای افزایش بازدهی کربن از طریق کاهش اکسیدهای آهن موجود در سیستم، اضافه می شود [۱].

۴- کاربردها

نانوالیاف کربنی کاربردهای بسیاری دارند که قطر آنها تاثیر زیادی روی کاربردشان دارد، اما کنترل قطر نانوالیاف بسیار زمان بر و پرهزینه است. نانوالیاف کربنی نیز مانند نانو لوله های کربنی یکی از گزینه های امیدبخش جهت تقویت انواع مختلف زمینه های پلیمری می باشند. قطر این نانو ذرات در حدود ۱۰ تا ۵۰۰ نانومتر می باشد [۱۳]. نانوالیاف کربنی نیز خواص حرارتی، الکتریکی (شکل ۳) و مکانیکی (شکل ۴) خوبی از خود نشان می دهند. جهت افزایش خواص نانوالیاف کربنی آنها را تحت عملیات های خالص سازی، آسیاب گلوله ای و عملیات سطحی قرار می دهند [۱۴ و ۱].



شکل ۳- مقاومت الکتریکی حجمی یک کامپوزیت ساخته شده از نانوالیاف کربنی به عنوان تابعی از وزن نانوفیبر استفاده شده [۱۵].



شکل ۴- مروری بر خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مبتنی بر نانوالیاف کربنی [۱۵].

از جمله کاربردهای نانوالیاف کربنی شامل منابع نشر الکترونی زمینه، مواد کامپوزیت، نوک‌های میکروسکوپ پروبی روبشی، مواد حامل برای کاتالیست‌های مختلف در پتروشیمی، به صورت آرایه‌های مرتب شده به صورت عمودی (یک سکو برای حمل ژن)، به عنوان مواد الکتروود و رفع نشت نفت می باشد [۱۶و۱].

منابع و مراجع

1. Wikipedia®, Carbon nanofiber: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber.
2. Iwahori, Y. Ishiwata, S., Sumizawa, T., Ishikawa, T., "Iwahori Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin", *Composites, Part A*, Vol. 36, pp.1430-1439 (2005).
3. Hughes, T.V., Chambers, C.R. "Manufacture of Carbon Filaments" U.S. Patent US405480, 1892-10-11.
4. Morgan, P. "Carbon Fibers and Their Composites" Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL (2005).
5. Benissad, F., Gadelle, P., Coulon, M., and Bonnetain, L. "Formation de Fibres de Carbone a Partir du Methane: I Croissance Catalytique et Epaississement Pyrolytique", *Carbon*, Vol.26, pp.61-69 (1988).
6. <http://pyrografproducts.com/nanofiber.html>.
7. Burchell, T.D. "Carbon Materials for Advanced Technologies", Pergamon (Elsevier Science Ltd.), Oxford, UK (1999).
8. Tibbetts, G.G. "Lengths of Carbon Fibers Grown from Iron Catalyst Particles in Natural Gas", *Journal of Crystal Growth*, Vol.73, pp.431-438 (1985).
9. Koyama, T., Endo, M.T. "Method for Manufacturing Carbon Fibers by a Vapor Phase Process", Japanese Patent, 1982-58, 966, 1983.
10. Hatano, M., Ohsaki, T., Arakawa, K. "Graphite Whiskers by New Process and Their Composites, Advancing technology in Materials and Processes", *Science of Advanced Materials and Processes*, National SAMPE Symposium, Vol.30, pp.1467-1476 (1985).
11. Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S., and Waite, R. J. "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene," *Journal of Catalysis*, Vol.26, pp.51-62 (1972).
12. De Jong, K.P., Dixie Ferrington, and Geus, J.W. "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications," *Catalysis Review*, Vol.42, pp.481-510 (2000).
13. Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. "Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol.253, pp.337-358 (2003).
14. <http://vista.ir/article/337403>.
15. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html>.
16. Rassaei, L., Sillanpaa, M., Bonn, M.J., Marken. "Carbon nanoriber-polystyrene composite electrodes for electroanalytical processes", *Electroanalysis* Vol.19, pp.1461-1466 (2007).