بررسی روشهای تولید نانو تیوب های کربنی و انتخاب بهترین روش ساخت مناسب با استفاده از روش تصمیم گیری چند معیاره

محمد كاظم بشارتي*[۱]، اكبر آفاقي خطيبي[۱] و منصور اكبري[۲]

[۱]استاديار دانشكده مهندسي مكانيك - پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

[۲]دانش آموخته كارشناسي ارشد مهندسي مكانيك - پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۵/۶/۲۵ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۶/۳۰/۱۵، تاريخ تصويب ۸۶/۱۱/۱)

چكيده

هر چند كشف نانولوله‌ها (تيوب‌ها)ي كربني (Carbon Nanotubes, CNT) تصادفي بوده، اما انقلابي در دور نماي تكنولوژيكي قرن پيش رو به وجود آورده است. انتظار مي رود همان طوريكه تكنولوژيهاي بر مبناي سيليكون جامعة كنوني را تحت پوشش قرار داده است، جامعة آينده نيز تحت تاثير نانو تيوبهاي كربني قرار گرفته و CNT ها به يك جزءكليدي نانو تكنولوژيكي تبديل شوند. تقريبا هر هفته پتانسيل كاربردي جديدي از CNT ها كشف مي‌شود و دانشمندان را به سمت اين نانو لوله ها متوجه كرده و كنجكاوي آنها را بر مي‌انگيزد. كاربردهاي تجاري رايج اين مواد شامل اجزاي سيستم سوخت، وسايل نقلية موتوري و لوازم ورزشي ويژه مي‌باشد. انتظار مي‌رود در مدت كوتاهي تقاضاي جهاني براي نانولوله‌ها به طور چشمگيري افزايش يافته و تا سال ۲۰۰۹ به بيش از ۲۰۰ ميليون دلار برسد. البته برخي از مشكلات نظير هزينه‌هاي بالا، خلوص نامناسب و بازده توليد كم هنوز وجود دارند كه بايد مورد توجه قرار گيرند. اگر اين مشكلات حل شوند انتظار مي‌رود كه افزايش تقاضاي جهاني نانولوله‌ها شتاب بيشتري گرفته و تا سال ۲۰۲۰ به بيش از ۹ ميليارد دلار برسد. روشهاي مختلفي براي توليد نانو تيوب هاي كربني وجود دارد كه هر كدام مزايا و محدوديت هايي دارند. انتخاب روش توليد بهينه، امر ساده اي نيست چرا كه معيارهاي كمي و كيفي زيادي براي اين انتخاب وجود دارند كه مقايسة آنها با يكديگر را كاري دشوار مي كند. در اين مقاله ابتدا روشهاي مختلف ساخت CNTها و مزايا و محدوديت هاي هر كدام بررسي شده و در نهايت با استفاده از روشهاي تصميم گيري چند معياره و توسط دو مدل پيشنهادي بهترين روش توليد نانو تيوب هاي كربني انتخاب مي گردد.

واژه هاي كليدي: نانوتيوب - سايش ليزري - قوس الكتريكي - كوره خورشيدي - CVD حرارتي - CVD گازي - كاتاليست شناور - AHP

مقدمه

امروزه نانوتكنولوژي، موضوع جذابي است كه نظر دانشمندان ، صنعتگران و روزنامه نگاران، حكومتها و حتي اقشار عادي جامعه را به خود جلب كرده است. ابتدا كشف فولرين بعد جديدي به دانش كربن اضافه كرد ولي كشف نانولوله‌ها (تيوب‌ها)ي كربني كه همان فولرين هاي كشيده شده اند، ابعاد جديدي به تكنولوژي اضافه كرده است. انتظار مي رودCNTها به يك جزءكليدي نانو تكنولوژيكي تبديل شود. تقريبا هر هفته پتانسيل كاربردي جديدي از CNTها كشف مي‌شود كه دانشمندان را به سمت اين نانو لوله ها تحريك مي كند و كنجكاوي آنها را بر مي‌انگيزد [۱].

نانوتيوبهاي كربني توسط ليجيما كشف شدند و هم اكنون ۱۵سال است كه به دنيا معرفي شده‌اند و تاكنون مطالب زيادي در مورد اين قهرمان كم سن و سال دنياي علم و دانش، نوشته و گفته شده است[۲]. مشكل عمدة فرايند هاي ساخت CNT ها، توليد انبوه آنها با خصوصيات مورد نياز است و اساس اين مشكل به شناخت دقيق مكانيزم رشد CNT بر مي گردد كه تاكنون به طور كامل واضح نگرديده است.

نانو تيوبهاي كربني به شكل هاي تك جداره(SWNT)[۱] و چند جداره(MWNT)[۲] توليد مي شوند كه نانو تيوب هاي چندجداره به دسته‌هاي نانوتيوب‌هاي - هم‌مركز(c-MWNT)[۳] ، جناغي(h-MWNT)[۴] و ني‌مانند[۵] تقسيم مي شوند. در حالت ني مانند گرافين ها به صورت پي در پي بر محور نانوتيوب عمود هستند و به تنهايي وجود ندارند بلكه در گستره وسيعي از ساختار نانو لوله هاي چند جداره مي توان آن را مشاهده كرد؛ كه ساختارهاي h-MWNT يا c-MWNT از آن جمله‌اند[۳].

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۱۱۱۴۰۲۳ , فاكس : ۸۸۰۱۳۰۲۹ , Email: bgivi@ut.ac.ir

روشهاي توليد نانو تيوبهاي كربني

نماي تقسيم بندي كه براي روشهاي ساخت نانو تيوبها در نظر گرفته ايم عبارت است از:

الف- روشهاي توليد بر پايه كربن جامد:

- سايش ليزري(تبخير ليزري) [٤]
- قوس الكتريكي [٦،٥]
- انرژي خورشيدي [٧]

ب- روش توليد بر پايه كربن گازي:

- فرايند هاي توليد غير يكنواخت [٨]
- فرايند هاي توليد يكنواخت [٩]

به دليل خارج شدن از حوصله مقاله، از شرح تفصيلي روش ها صرف نظر شده و تنها به تجزيه و تحليل آنها اكتفا مي‌شود. خوانندگان مي توانند به مراجع ذكر شده در هر مبحث مراجعه كنند.

روش توليد بر پايه كربن جامد

در ميان روش‌هاي مختلف توليد SWNT ها، دو نكته در سه فرايند توليد (كه در آن از اشعه ليزر، انرژي خورشيدي و قوس الكتريكي استفاده مي شود) قابل ذكر است:

- درجه حرارت آنها بالا است($1000k<t<6000k$).
- كربن در هر سه فرايند از فرسايش(تبخير) گرافيت جامد به وجود مي آيد.

تبخير ليزري به دليل پايداري و فراواني آن يكي از عمومي ترين روشها ي ساخت C_{60} مي‌باشد.

روش هاي فرسايش(تبخير) ليزري، انرژي خورشيدي و قوس الكتريكي بر اين پايه استوار است كه انرژي در اثر برخورد يك اشعه خارجي، به عنوان مثال اشعة ليزري يا اشعه اي كه از انرژي خورشيدي بدست مي‌آيد، با يك ماده هدف و يا در مورد قوس الكتريكي در اثر برخورد الكترود با پلاسما، به وجود مي‌آيد. اين واكنش در منطقة هدف و يا درجايي كه الكترودها دچار فرسايش مي‌شوند رخ مي دهد كه منجر به تشكيل پلاسما مي‌گردد. خصوصيات اين مادة پلاسما و به طور كلي درجه حرارت آن بستگي به جنس مادة هدف و يا الكترود ندارد بلكه به ميزان انرژي انتقال داده شده بستگي دارد.

يكي از مزيت هاي توليد نانو تيوب هاي كربني با روش توليد بر پاية كربن جامد اين است كه به دليل امكان تغيير تعداد بسيار زيادي از پارامترها از جمله تغيير زياد درجة حرارت و پارامترهاي ديگري كه به آن مربوط است مي‌توان يك حالت بهينه‌اي را براي كنترل تشكيل نانو تيو بهاي كربني به دست آورد. ولي يك اشكال بزرگي كه اين روش دارد، همان طور كه بقيه روشهاي ساخت SWNT ها دارند، اين است كه SWNT ها هيچ وقت خالص نمي‌شوند؛ يعني اينكه با فازهاي ديگر كربن و كاتاليست هاي باقي‌مانده در ساختار آنها، همراه است [١٠].

اگرچه فرايندهاي خالص سازي براي زدودن اين فازهاي ناخواسته در مقاله ها و توسط بعضي از شركت هاي تجاري پيشنهاد شده، ولي تمام اين فرايند ها بر مبناي اكسيداسيون (مثلا اسيدي) است، كه در بعضي موارد بر روي ساختار SWNT ها اثر نامطلوب مي‌گذارند. بنابراين از عمليات حرارتي ثانويه استفاده مي‌شود كه تا حدودي كيفيت ساختار آن را بعد از عمليات اكسيداسيون بهبود مي بخشد؛ اين خود باعث صرف هزينة اضافي جهت خريد تجهيزات، مواد اوليه، تعمير و نگهداري و همچنين نيروي متخصص مي شود و چون مدت زمان بيشتري طول مي كشد تا نانو تيوب خالص توليد شود، از اين رو بر روي هزينه تمام شده و آهنگ توليد اثر منفي مي گذارد.

سايش(تبخير) ليزري

در اين روش هنگام واكنش بين اشعه ليزر و ماده، پديده هاي زيادي رخ مي دهد كه متاثر از عوامل مختلف اند؛ از جمله:

- اشعه ليزر
- جريان اعمالي
- ساختار طبيعي قطعه‌ايكه در هدف قرار مي‌دهيم
- محيط اطراف

به عنوان مثال بسته به مقدار انرژی مورد استفاده، قطعه هدف كه به صورت جامد است،گرم و يا ذوب و يا حتی تبخير می‌شود. امروز دو نوع دستگاه ليزری برای توليد نانو تيوبهای كربنی وجود دارد. در يكی، از اشعۀ ليزر به صورت پالسی استفاده می‌شود و در ديگری به صورت پيوسته، كه در دومی تاثير آن كمتر است [۶].

محصولات توليدي در اين روش متاثر از سه پارامترند:

- ميزان خنك كاري محيط در جايي كه ذرات كاتاليست ثانويه، فعال و تشكيل مي شوند.

- طول مدت زماني كه اين فرايند انجام مي شود.
- درجه حرارت در رنج 1000k تا 2100k كه در آن مولكولهاي SWNT تشكيل شده و رشد مي‌يابند.

بيشترين پارامترهايي كه مورد مطالعه قرار مي‌گيرد عبارتند از :

- ماهيت و ويژگي قطعه‌اي كه در نقطه هدف دستگاه است.
- ماهيت و ويژگي تمركز كاتاليست
- ماهيت و ويژگي گا زخنثي
- درجه حرارت كوره خارجي

ويژگي CNT هاي توليد شده با روش تبخير ليزري:

بدون وجود كاتاليست در نقطة هدف، دوده اي كه بوجود مي‌آيد شامل نانوتيوب هاي چند جداره است كه طول آنها تا300 nm مي رسد؛ تعداد و كيفيت ساختار آنها بستگي به درجه حرارت كوره دارد.

اگر مقدار كمي (در حد چند درصد يا كمتر) از فلزات واسطه (مثل Co ,Ni) كه نقش كاتاليست را بازي ميكنند در قرص گرافيت استفاده شود، محصولاتي كه به دست مي آيد دچار تغيرات مهمي مي‌گردد و SWNT ها به جاي MWNT توليد مي‌شود [۱۱].

خصوصيات SWNT هاي توليد شده شديداً بستگي به نوع كاتاليست به كار برده شده دارد؛ در اين حالت بايد درجه حرارت كوره نيز بالا باشد.SWNTها ي توليد شده با اين روش اغلب قطر يكساني دارند و خود به خود به شكل كريستال‌هاي طنابي شكل باقطر 5-20 nm و طول- 100 -10 ميكرومتر درمي‌آيند. همچنين بهترين كيفيت در درجه حرارت كوره 1200°C بدست مي آيد.

SWNT هاي توليد شده با اين روش، نسبت به روشهاي توليد ديگر از جمله به كار بردن مقدار كمتري فاز كربن آمورفي، همچنين پوشش دهيSWNTها و... داراي نانو لوله هاي تميزتري است. ولي با روش قوس الكتريكي، نانو لوله هاي تک جداره تميزتري نسبت به روش تبخير ليزري توليد مي‌شود.

از لحاظ قيمت روش تبخير ليزري با HiPCo™ و CCVD قابل رقابت نيست ولي خلوص محصولات در اين روش بالاتر است. شركت آكولت اس آ[۶] در سوئيس پيش بيني كرده است كه در آينده نزديك بتواند SWNT هايي با كيفيت عالي و قيمت 0/03 $/g (ماده خام) از طريق روش تبخير ليزري توليد كند.

اين روش چند مزيت دارد، از جمله توليدSWNT هائي با كيفيت بالا، امكان كنترل بيشتر بر روي قطر نانو تيوب ها، تخمين ديناميک رشد و توليد مواد جديد با اين روش و همراه با فرايند هاي خالص سازي مي توان SWNT هائي با كمترين عيب و ناخالصي توليد كرد. در صورتيكه از ليزر با قدرت زياد براي تبخير، شرايط آنيلينگ يكنواخت و ماده هدف بدون هيدروژن استفاده شود، نانو تيوب هايي با شبكه كريستالي عالي توليد مي شود [۲].

روش تبخير ليزري در مقايسه با روش قوس الكتريكي، شرايط آنيلينگ يكنواخت تري براي كربن‌هاي آمورفي ايجاد مي‌كند، زيرا در روش قوس الكتريكي الكترودها و جريان همرفت داخل محفظه شرايط يكنواخت درجه حرارت را بر هم مي زند. محصولاتي كه با اين روش توليد مي‌شود، DWNT و SWNT هاي با كيفيت بالا است.

مي‌توان تركيبي از دو روش قوس الكتريكي و تبخير ليزري را استفاده كرد كه در اين صورت SWNT هاي توليدي ناخالصي‌هايي به صورت كربن‌هاي آمورفي و فلزات كاتاليزوري خواهند داشت. با تغيير درجه حرارت كوره، فلزات كاتاليزوري و آهنگ جريان، قطر SWNT ها را مي‌توان كنترل كرد. چنانچه درجه حررات كوره بالا برده شود،SWNT هائي با قطر بزرگتر توليد خواهد شد. چنان چه از كاتاليزور آلياژي Ni-Y استفاده شود قطر SWNT ها افزايش مي‌يابد، در حالي كه كاتاليست Rh-Pd قطر را كاهش مي‌دهد و هنگامي كه از كاتاليست استفاده شود زمان رشد در حد ثانيه مي‌شود ولي در روش تبخيري زمان رشد در حد نانو ثانيه مي باشد. در اين روش شروع زمان رشد را مي‌توان به راحتي كنترل كرد.

روش قوس الكتريكي

در روش قوس الكتريكي آهنگ سايش آند بستگي به توان قوس و همچنين پارامتر هاي تجربي ديگر دارد و اين مطلب شايان ذكر است كه سايش زياد آند لزوماً منجر به توليد زياد نانو تيوب ها ي كربني نمي شود.

بر خلاف روش انرژي خورشيدي، در اين روش SWNT ها در نقاط مختلف راكتور مي نشينند ازجمله:

- اطراف كاتد
- قسمت تار مانندي كه در بالاي كاتد تشكيل مي‌شود.
- و دوده‌اي كه در سرتاسر ديواره ها و كف راكتور مي نشيند.

در اين فرايند اعم از اين كه كاتاليست استفاده بشود يا نه MWNT ها در منطقه سختي كه به كاتد چسبيده است تشكيل مي‌شود.

شكل نانوتيوب‌هايي كه دور كاتد و يا به صورت تار مانند در بالاي كاتد تشكيل مي‌شوند، بستگي به شرايط آزمايشگاهي دارد.

براي بهينه كردن فرايند ساخت وتوليد نانوتيوبهـاي بـا كيفيـــت بالاتر و بهتـر، از پارامتـــرهاي زيـادي استـــفاده مي شود از آن جمله اند:

- نوع آند (با كاتاليست يكنواخت و يا غير يكنواخت)
- تمركز كاتاليست
- نوع گاز پلاسما
- فشار گاز بالشتكي
- شدت جريان قوس الكتريكي
- فاصله الكترودها .

در راكتورهاي قوس الكتريكي كه مجهز به تجهيزاتي براي تشخيص اثرتغيير پارامتر ها بر روي خصوصيات پلاسما (از جمله درجه حرارت و تمركز پلاسما و ..) هستند به راحتي پديده هائي را كه هنگام توليد، با تغيير پارامترها به وجود مي آيد تشخيص داده مي‌شود و به همين علت محصولات قابل رقابت تري توليد مي‌شود. اخيراً در اين نوع رآكتور ها از طيف بيني نشري اتمي و يا مولكولي استفاده مي‌شود.

سعي بر اين است كه در آينده از يك محيط سيال مثل نيتروژن مايع [۱۲] يا آب [۱۳] در فرايند توليد استفاده شود. در اين حالت به دليل عدم نياز به يك محيط بسته و يا تجهيزاتي براي پمپ كردن، مي‌توان يك خط توليد پيوسته براي توليد نانو تيوب هاي كربني با قوس الكتريكي بوجود آورد و آهنگ توليد را افزايش داد و محصولات با قيمت مناسب تري توليد كرد ولي بايد براي توليد بهتر از ميله هاي گرافيتي بسيار خالص استفاده شود.

محصولات روش قوس الكتريكي

دانه‌بندي و بازده توليد در اين روش بستگي به پارامترهاي تجربي و مخصوصاً به نوع كاتاليستي كه استفاده مي‌شود دارد. در اين روش علاوه برCNT ها ناخالصي هائي هم توليد مي‌شود از جمله: نانو ذرات، C_{60} ، كربن هاي با ساختار ضعيف پلي‌آروماتيك، نانو فيبرهاي آمورفي، لايه هاي چند جداره و نانو كپسولهاي كربني. همچنين مي توان با تغيير پارامترها محصولات مختلفي بوجود آورد؛ كه اين پارامترها عبارتند از : فشار، جريان، فاصله دو الكترود و استفاده از كاتاليست.

آزمايش‌هاي مختلف و مقايسه آندهاي يكنواخت و غير يكنواخت وهمچنين پديده هائي كه رخ مي‌دهند بيانگر اين مطلب است كه بار الكتريكي و انتقال حرارتي كه در آند هنگام برقراري قوس الكتريكي صورت مي گيرد بسيار مهم است .

يك شركت فرانسوي به نام نانولج اس آ[7] در شهر مونپليه[8] فرانسه كه از روش قوس الكتريكي براي توليد SWNT ها استفاده مي‌كند در سال 20kg, 2003 توليد داشت. (البته SWNTهاي خام نه خالص) و قيمت آن در بازار۹۰ يورو به ازاي هرگرم بود كه البته قيمت آن از بقيه روشهاي توليدي كه تا آن زمان به كار مي‌بردند پايين تر بود. اين شركت قصد داردSWNT هاي توليدي خود را به۵ -۴ (سال/تن) با قيمت ۵-۲ يورو به ازاي هر گرم در سال۲۰۰۷برساند. هم اكنون شركت باكي[9] در آمريكا، توليداتSWNT هاي خود را با قيمت ۱ دلار به ازاي هر گرم به فروش مي‌رساند.

توليد انبوه MWNT ها توسط اين روش در گاز He انجام شده است و عمليات خالص سازي حرارتي آنها نيز با موفقيت انجام شده است. در صورتي كه از CH_4 به عنوان گاز خنثي استفاده شود، ميله هاي گرافيتي در هيدروژن خالص در معرض قوس الكتريكي قرار مي‌گيرند و در اين صورت است كه MWNT هاي كريستالي با درجه خلوص بالا توليد مي شوند و دانه بندي جديدي به اسم (گل رز كربني) شكل مي گيرد.

MWNT هاي توليدي توسط قوس الكتريكي هيدروژن ناخالصي كمي دارند و اين ناخالصي هاي كم به آساني توسط تشعشع‌هاي مادون قرمز و يا حرارت دادن در هوا و درجه 500°C از بين مي رود. براي توليدSWNT ها در روش قوس الكتريكي استفاده از كاتاليست فلزي شرط اصلي مي‌باشد به همين دليل فعاليت انواع كاتاليست‌هاي فلزي (Ni, Co, Fe, Pt, Pd, etc) تا كنون آزمايش شده است و بهترين محصولات توسط كاتاليست Ni-Co بدست آمده است.

در روش قوس الکتریکی نانو تيوب‌های دو جداره[10] هم همانند SWNT های با قطر زیاد، تولید می‌شوند، حتی

مي توان با استفاده از يک جريان DC، SWNT های بيشتری هم توليد كرد. در مجموع رشد دادن CNT های هم راستا (MWNTs,DWNTs,SWNTs) با روش قوس الكتريكی مشكل است، البته می‌توان هم راستائی‌های جزيی با روشهای همرفت يا روش قوس الكتريكی مستقيم توسط پلاسما بوجودآورد. از طرفی درجه حرارت رشد در روش قوس الكتريكی بالاتر از ديگر روشهای توليد CNT ها می‌باشد و در نتيجه محصولات بوجود آمده با اين روش ساختار كاملی دارند، تنها عيبی كه در ساختار آنها وجود دارد هم راستايی كم آنها می‌باشد.

كوره خورشيدي

در اين روش پارامترهاي زير دخيلند:

- نسبت اجزاي سازنده
- نوع و تمركز كاتاليست‌ها
- آهنگ جريان
- فشار و تركيب اجزاي پلاسماي گازي درون اتاقك
- توان كوره

اهدافي كه در اين روش دنبال مي‌شود مشابه ديگر فرايند هاي توليد بر مبناي كربن جامد است. به عنوان مثال براي تشخيص اثر پارامترهاي مختلف بر روي فرايند توليد از گرماسنج‌ها، طيف بيني‌هاي نشري نوري و...استفاده مي‌شود.

روشهاي توليد نانوتيوب هاي كربني بر مبناي كربن گازي

روش توليد نانوتيوب هاي كربني (اعم از تك جداره و چند جداره) با روش CCVD شامل تجزيه كاتاليزوري يك منبع حاوي كربن بر روي ذرات و يا تكه هاي كوچك فلزي است.

اين روش شامل دو نوع فرايند ساخت است، يكي به صورت يكنواخت و ديگري به صورت غير يكنواخت؛ در فرايند توليد يك نواخت،كليه فرايند هاي توليدي در شرايط فاز گازي صورت مي گيرد ولي در فرايند توليد غير يك نواخت، ماده جامد نقش اصلي را بازي مي كند.

فلزاتي كه براي اين واكنش ها مورد استفاده قرار مي‌گيرند جزء فلزات واسطه از جمله Fe, Co, Ni هستند. اين روش در مقايسه با فرايند هاي توليد قوس الكتريكي و روش سايش ليزري، يك فرايند با درجه حرارت پايين مي‌باشد، زيرا نانوتيوب‌ها در درجه حرارت بين ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتيگراد شكل مي گيرند، بنابراين اين روش از لحاظ درجه حرارت بر بقيه روشها برتري دارد.

هم در فرايند يكنواخت و هم در فرايند غير يكنواخت به همان اندازه كه شرايط كاري بر روي محصولات توليدي تاثير دارند، طبيعت و ساختار كاتاليست استفاده شده در اين فرايند هم نقش مهمي را بازي مي‌كند.

نانوتيوب هاي كربني كه با روش CCVD توليد مي شوند به طول۱۰ تا ۱۰۰ميكرومتر مي باشند كه خيلي بلندتر از آنهايي هستند كه از روش قوس الكتريكي توليد مي شوند و طولي برابر چند ميكرو متر دارند. بسته به شرايط آزمايشگاه ازاين روش مي توان آرايه‌هايي از نانوتيوب‌هاي فشرده را نيز توليد كرد.

SWNTهايي كه از روش CCVD توليد مي شوند معمولا به صورت رشته‌اي در مي‌آيند و قطر آنها معمولا تا چند ده نانومتر مي رسد كه در مقايسه با ديگر روشهاي قوس الكتريكي و سايش ليزري كه قطر آنها تا حدود ۱۰۰ nm است، بسيار كمتر مي‌باشد وهمچنين MWNTهايي كه با اين روش توليد مي شوند به دليل درجه حرارت پائين اين فرايند، عيوب ساختاري زيادتري نسبت به روشهاي قوس الكتريكي و...دارند، البته اين عيوب را مي توان با انجام دادن عمليات حرارتي در خلا يا در محيطي خنثي از بين برد. در كل روش CCVD به دليل مقدار توليد زياد و هزينه كم، روش خوبي براي توليد صنعتي مي باشد.

روش CVD

در مقايسه با روش قوس الكتريكي و تبخير ليزري، روش CVD، روشي ساده و اقتصادي است كه در درجه حرارت پائين و فشار محيط،CNT ها را توليد مي‌كند ولي بلورينگي محصولاتش همانند روشهاي ديگر نيست.

اين روش يك روش چند بعدي براي توليد CNT ها است، چرا كه بدليل بوجود آمدن هيدروكربن‌هايي در حالت‌هاي مختلف جامد، مايع و گاز، مي توان از زير لايه هاي مختلفي استفاده كرد و CNT هائي در اشكال مختلف از جمله پودر، لايه هاي ضخيم يا نازك، هم راستا و يا در هم، به شكل مستقيم و يا مارپيچ و يا حتي مي توان ساختار خاصي را در يك قسمت خاصي از زير لايه الگو بوجود آورد. در اين روش كنترل بيشتري بر روي

پارامتر هاي رشد وجود دارد.

SWNT و ياMWNT بوجود آمده، بستگي به سايز ذرات كاتاليزور دارد؛ يعني در صورتي كه ذرات كاتاليزور به اندازه چند نانومتر باشد، SWNT توليد مي‌شود و چنانچه اندازه ذرات به چند ده نانو متربرسد MWNT توليد مي‌شود؛ بنابراين با كنترل قطر نانو ذرات فلزي مي توان قطر CNTها را كنترل كرد.

سه پارامتر اصلي دخيل در رشد CNT ها عبارت است از:

- هيدرو كربن
- كاتاليست
- درجه حرارت رشد

به علاوه جنس، دانه‌بندي و خواص ساختاري زير لايه نيز بر روي كيفيت CNTها تاثير مي‌گذارند.

براي اين كه CNT هاي خالص داشته باشيم لازم است هيدروكربنها فقط در محل كاتاليزور تجزيه شوند و در اثر حرارت زياد خود به خود در محل هاي ديگر تجزيه نشوند. در كل روش CVD چون در صنعت شناخته شده است، به راحتي مي توان آن را به سمت توليد انبوه پيش برد.

فرايند هاي توليد غير يكنواخت CCVD

اگر چه مكانيزم به كار گرفته شده براي ساخت MWNT ها و SWNT ها با هم تفاوت مي كند ولي در فرايند هائي كه در آنها از كاتاليزور استفاده مي شود، اكثر پارامترها نقش يكسان و مهمي را بازي مي كنند از جمله:

- درجة حرارت
- زمان لازم براي تشكيل نانو لوله ها
- اجزاءگاز به كار گرفته شده
- دبي حركت سيال
- ساختار و اندازة كاتاليزور

چون كنترل ابعاد ذرات فلزي بسيار مهم است و بايد در ابعاد نانومتر حفظ شوند، پس بايستي ذرات فلزي كاتاليزوري، قبل از اينكه براي توليد نانو تيوب‌ها بكاربروند (يعني در جايي كه به گاز حاوي كربن احتياج داريم) با استفاده از H_2، مقدار اجزاي فلزي واسطه آنها، از جمله نمكها و اكسيدها پائين آورده شود. برا ي جلوگيري از چسبيدن ذرات به يكديگر آنها را در يك اكسيد مثل MgO, $MgAl_2O_4$ SiO_2 , Al_2O_3 قرار مي‌دهند.

فرايند غير يكنواخت CCVD كه در آن از كاتاليست استفاده مي‌شود

در اين روش به دليل اشباع بسيار يكنواخت اكسيدهاي كاتاليزوري، توليد ذرات فلزي كاتاليزوري خيلي ريز در درجه حرارت زياد امكان پذير است و از آن مي‌توان براي تجزيه CH_4 استفاده كرد (كه در مقايسه با ديگر هيدرو كربن ها از پايداري حرارتي بالاتري برخوردار است). مقدار توليد نانوتيوب در اين روش بستگي به طبيعت فلزات واسطه، آلياژ و يا اكسيد خنثي موجود در فرايند دارد. نانوتيوب هائي كه از اين طريق بدست مي آيند به صورت دسته هاي با قطر كم (كمتر از 15nm) و طول بيشتر از 100µm مي باشند و نوع آنها SWNTو DWNTهائي با قطر بين 1nm تا 3nm مي باشند.

اين روش احتياج به مرحله خالص سازي كاتاليست از نانوتيوب دارد. البته فرايند خالص سازي به پارامترهاي زير بستگي دارد:

- نوع ناخالصي، كه بسته به نوع آن، از روشهاي مختلف استفاده مي‌شود؛
- آساني روش،
- سرعت خالص سازي.

با اين روش، MWNTها را به صورت صنعتي توليد شده اند ولي هنوز موفقيتي در توليد SWNT ها با قيمت مناسب حاصل نشده است [۱].

فرايند هاي يكنواخت (روش كاتاليست شناور)

اگر در اين روش راكتور به صورت افقي قرار گيرد، بازده افزايش مي‌يابد؛ زيرا نيروي جاذبه برروي گازي كه به داخل كوره فرستاده مي شود به طور متقارن اثر مي‌كند؛ همچنين تعمير و نگهداري آن در حالت افقي آسان تر است. اين روش بسيار انعطاف پذير است و با تغيير گازي كه وارد سيستم مي‌شود مي‌توان هم نانو تيوب هاي تك جداره و هم نانوتيوب‌هاي چند جداره توليد كرد [۱۴].

روش كاتاليست شناور سالها است كه درتوليد نانو رشته‌هاي كربني بكار گرفته شده است، عيب اصلي اين نوع فرايند و فرايند توليد غير يكنواخت، مشكل كنترل اندازة نانو ذرات فلزي است كه در نتيجه منجر به توليد اشكال ناخواسته ديگر كربن، از جمله كربنهاي آمورفي و يا فازهاي كربني پلي آروماتيك ديگر مي‌شود(كه به صورت پوشش بر روي نانو تيوب ها است ويا به صورت

فازهاي ديگر ظاهر مي‌شود)؛ همچنين اگر ذرات فلزي بسيار بزرگ باشند اشكال كپسولي بوجود خواهد آمد.

تقريباً همان پارامترهايي كه در فرايند توليد غير يكنواخت بايد كنترل شود، در فرايند توليد يكنواخت نيز بايد كنترل شود، تا بتوان به ساختار و دانه بندي مورد دلخواه نانو تيوب‌ها رسيد. اين پارامترها عبارتند از:

- انتخاب منبع كربني مناسب؛
- درجه حرارت واكنش؛
- مدت زمان واكنش؛
- تركيب اجزاي گازي كه وارد مجموعه مي‌شود، از جمله مقدار هيدروژن موجود در گاز؛ زيرا تعيين كنندة جهت گرافين‌ها نسبت به محور نانو تيوب است و مي‌تواند نانو تيوب هاي هم مركز را به جناغي تبديل كند.
- نسبت پيش ماده‌هاي فلزي به منابع كربني (كه براي مقادير كم اين نسبت، SWNT ها توليد خواهند شد)
- اضافه كردن اجزايي از جمله ذرات حاوي آمونياك و سولفور به فاز گازي شكل كه در اين صورت نانو تيوب هاي منظم و C–N خواهند بود ولي اين عمل تاثير زيادي بر روي كاهش قدرت توليد دارد.

يكي از پارامترهاي تعيين كننده، كم كردن مقدار تركيبات فلزي است كه به داخل رآكتور فرستاده مي شود. زيرا در صورت زياد فرستادن براي توليد بيشتر، ذرات به هم مي چسبند و ذرات بزرگي بوجود مي‌آيد.

تميز كردن ديواره هاي رآكتور از رسوب نانو ذرات فلزي مشكل ديگري است كه در ذات فرايند وجود دارد. اين روش با توجه به پارامترهاي زياد موثر در آن هنوز به صورت صنعتي در نيامده است. تنها دانشگاه رايس[11] در استفاده از اين روش پيشرفت زيادي داشته است و براي توليد SWNTها از روش HiPCo™ استفاده مي‌كند، كه محصولات توليدي آن ويژگي زير را دارد.

- بسيار خالص مي‌باشند.
- فشارو درجه حرارتي كه براي اين فرايند نياز است در حد معمول است.
- تجهيزات پيچيده لازم ندارد.
- مي‌توان از اين روش در ابعاد صنعتي استفاده كرد.

روش الگوزني (Templating)

اين روش از ويژگي هاي زير برخوردار است:

- براي توليد انبوه مناسب نمي‌باشد.
- دومين روشي است كه قابليت توليد نانوتيوب هاي كربني را بدون استفاده از كاتاليست دارد. (اولين روش استفاده از قوس الكتريكي است، كه در آن MWNT ها در كاتد توليد مي‌شوند).
- براي دستيابي به نانوتيوب ها بايد الگو را از دور نانوتيوب ها با حل كردن و يا روشهاي ديگر از بين برد و اين كار با از دست دادن قالب همراه است.
- مكانيزم رسوب بخار شيميائي(CCVD) اين روش قابل كنترل است.
- با اين روش مي توانMWNT (منحصرا از نوع هم مركز) و يا SWNT توليد كرد.
- مي توان نانوتيوب هاي با قطر كم (تقريباً4nm) توليد كرد.
- طول نانو تيوب ها قابل كنترل مي باشد.

مزيت اصلي اين روش خالص بودن محصول آن مي باشد، بطوري كه در آن هيچ كاتاليستي نبوده و تنها مقدار كمي فازهاي كربني ديگر يافت مي شود. نانوتيوبهائي كه با اين روش توليد مي شوند از دو انتها بازند و بسته به كاربرد آن مي تواند هم مزيت باشد و هم يك عيب. براي مثال براي جداكردن نانو تيوب‌ها از الگو لازم است كه الگو با يك فرايند شيميائي حل شود و بدليل اينكه دو انتهاي لوله ها باز است، در تماس با اسيد حساس تر مي گردد.

روش تحليل سلسله مراتبي (AHP)[12]

فرايند تحليل سلسله مراتبي يكي از جامع‌ترين فرايند هاي طراحي شده براي تصميم گيري چندگانه است، زيرا با اين روش امكان فرموله كردن مساله به صورت سلسله مراتبي فراهم مي‌شود و همچنين امكان در نظر گرفتن معيارهاي مختلف كمي و كيفي را در مساله دارد. در اين فرايند گزينه هاي مختلف در تصميم گيري دخالت مي‌كند و امكان تحليل حساسيت روي معيارها و زير معيار ها را دارد، هم چنين ميزان سازگاري و ناسازگاري تصميم را نشان مي دهد كه از مزاياي ممتاز اين روش در تصميم گيري چند معياره مي‌باشد. به علاوه از يک مبناي تئوريک قوي برخوردار بوده و بر اساس اصول بديهي[13] بنا نهاده شده است. فرايند تحليل سلسله مراتبي با تجزيه مسائل مشكل و پيچيده، آنها را به شكلي

ساده تبديل كرده و به حل آنها مي پردازد. يک روش مهم و قابل كاربرد در ميان روشهاي چند شاخصه تصميم گيري روش فرايند تحليلي سلسله مراتبي يا رده بندي (AHP) مي باشد. اين روش بر اساس تحليل مغز انسان براي مسائل پيچيده بوده و اولين بار توسط آقاي توماس ال ساوتي[۱۴] در دهه ۷۰ ارائه گرديد. توماس ساوتي چهار اصل زير را به عنوان اصول فرايند تحليل سلسله مراتبي بيان نموده و كليه محاسبات، قوانين و مقررات را بر اين اصول بنا نهاده است. اين اصول عبارتند از:

- **اصل ۱:** شرط معكوسي[۱۵] : اگر ترجيح عنصر A بر عنصر B برابر n باشد،ترجيح عنصر B بر عنصر A برابر 1/n خواهد بود.
- **اصل ۲**: اصل يكنواختي[۱۶] : عنصر A باعنصر B بايد يكنواخت و قابل مقايسه باشد.به بيان ديگر برتري عنصر A بر عنصر B نمي تواند بينهايت يا صفر باشد.
- **اصل ۳ :** وابستگي[۱۷]: هر عنصر سلسله مراتبي به عنصر سطح بالاتر خود مي تواند وابسته باشد و به صورت خطي اين وابستگي تا بالاترين سطح مي تواند ادامه داشته باشد.
- **اصل ۴ :** انتظارات[۱۸] : هر گاه تغييري در ساختمان سلسله مراتبي رخ دهد بايد فرايند ارزيابي مجددا شود.

اولين قدم در فرايند تحليل سلسله مراتبي، ايجاد يک نمايش گرافيكي از مسئله مي باشد. كه در آن هدف، معيارها و گزينه ها نشان داده مي شوند. دومين قدم محاسبه وزنهاي نسبي و نهايي است. در فرايند سلسله مراتبي عناصر هر سطح نسبت به عنصر مربوطه خود در سطح بالاتر به صورت زوجي مقايسه شده و وزن آنها محاسبه مي گردد و اين وزنها وزن نسبي ناميده مي شوند. سپس با تلفيق وزنهاي نسبي وزن نهايي هر گزينه كه وزن مطلق ناميده مي شود مشخص مي گردد [۱۶].

به طور كلي چنان چه W بردار ارجحيت از سطح P ام در رابطه با عنصري مثل Z از سطح (P-1) ام باشد، آنگاه بردار ارجحيت (W) از سطح q ام (q > p) و رابطه با عنصر Z توسط فرمول ذيل مشخص مي گردد [۱۶]:

$$W = C_d . C_{d-1} ... C_3 . W^2 . 1 \qquad (۱)$$

$$W = C_q . C_{q-1} ... C_{p+1} . W' \qquad (۲)$$

چهار روش عمده براي محاسبه وزن نسبي وجود دارد:

- روش حداقل مربعات[۱۹] ؛
- روش حداقل مربعات لگاريتمي[۲۰]؛
- روش بردار ويژه[۲۱] ؛
- روشهاي تقريبي[۲۲] ؛

در زير شرح روش بردار ويژه ارائه مي شود.

اگر a_{ij} ترجيح عنصر i ام به عنصر j ام باشد، حال با مشخص بودن a_{ij} ها مي توان وزن عناصر يعني W_i ها را به دست آورد. در روش بردار ويژه W_i ها به گونه اي تعيين مي شوند كه روابط زير صادق باشند:

$$\begin{aligned} a_{11}w_1 + a_{12}w_2 + ... + a_{1n}w_n &= \lambda . w_1 \\ a_{21}w_1 + a_{22}w_2 + ... + a_{2n}w_n &= \lambda . w2 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \\ a_{n1}w_1 + a_{n2}w_2 + ... + a_{nn}w_n &= \lambda . w_n \end{aligned} \qquad (۳)$$

كه در آن λ يک عدد ثابت مي باشد. اين روش يک نوع ميانگيري است كه هاركر[۲۳] آن را ميانگين در طرق مختلف ممكن مي داند. زيرا داريم:

$$w_i = \frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^{n} a_{ij} w_j \qquad i = 1,2,...,n \qquad (۴)$$

دستگاه معادلات فوق را مي توان به صورت زير نوشت:

$$A \times W = \lambda . W \qquad (۵)$$

كه A همان ماتريس مقايسه زوجي و w بردار وزن و λ يک عدد اسكالر است

بنابر اين مي توان گفت در روش بردار ويژه، براي محاسبه w_i ها بايد مراحل زير عمل ميشود:

۱. تشكيل ماتريس A.
۲. ماتريس $(A - \lambda I)$.
۳. محاسبه λ با مساوي صفر قرار دادن دترمينان ماتريس $(A - \lambda I)$.
۴. بزرگترين مقدار λ را λ_{max} ناميده و در رابطه $(A - \lambda_{max} I) \times W = 0$ قرار داده و با استفاده از رابطه $(A - \lambda_{max} I) \times W = 0$ مقادير W_i ها محاسبه مي شود.

يكي از مزاياي فرايند تحليل سلسله مراتبي كنترل سازگاري تصميم است، به عبارت ديگر همواره در فرايند تحليل سلسله مراتبي مي توان ميزان سازگاري تصميم را محاسبه نمود و نسبت به خوب و بد بودن و يا قابل قبول و مردود بودن آن قضاوت كرد. اگر A دو برابر B اهميت داشته باشد و B سه برابر C مهم باشدچنانچه A شش برابر C اهميت داشته باشد. اين قضاوت را سازگار مي گوييم . با توجه به اينكه سازگاري منطقي

قضاوت هاي استفاده شده در تعيين اولويتها لازم است مي بايست سازگاري قضاوتها بررسي‌شود. براي محاسبه ناسازگاري در روش، بردار ويژه شاخص ناسازگاري تعريف مي شود. به هنگام استفاده از داده هاي يک ماتريس براي فرايند سلسله مراتبي لازم است نا سازگاري داده ها امتحان شود و چنان چه اين نا سازگاري كمتر از ۰/۱ باشد مي توان داده ها را براي كسب نتيجه تحليل نمود، در غير اين صورت بهتر است دوباره به جمع آوري داده پرداخت [۱۵].

نرم افزار EC (Expert Choice ۱۱) براي تصميم گيري مسايل چند معياره با استفاده از روش فرايند سلسله مراتبي طراحي شده است. اين نرم افزار داراي توانايي هاي زيادي بوده و علاوه بر امكان طراحي نمودار سلسله مراتبي تصميم گيري و طراحي سوالات تعيين ترجيحات و اولويتها و محاسبه وزن نهايي، قابليت تحليل حساسيت تصميم گيري نسبت به تغييرات در پارامترهاي مساله را داراست. سازگاري داده را نيز مي توان با آن آزمود. در اين نرم افزار، مقايسة زوجي گزينه ها و معيار ها به شكلهاي متفاوتي از قبيل بياني، گرافيكي، عددي و ماتريسي انجام مي گيرد.

نتيجه گيري و تجزيه و تحليل داده ها

با روش هاي توليد گازي، نانو تيوب هاي با ناخالصي كمتر توليد مي‌شود و اين روشها قابليت توليد در مقياس صنعتي را دارند. هر دو روش تبخير ليزري و قوس الكتريكي نسبت به مقدار گرافيتي كه مصرف مي‌كنند، نانوتيوب هاي كمي توليد مي كنند. بعلاوه براي خالص سازي نانولوله ها از محصولات ديگر، احتياج به مراحل خالص سازي ديگري است. اين محدوديت ها انگيزه‌اي براي استفاده از روش هاي فاز گازي، مثل CVD شد كه اساس آن بر پايه تجزيه گاز حاوي كربن مي باشد.

روش CVD به سه صورت است:

- حرارتي[۲۴]
- گازي[۲۵]
- پلاسما[۲۶]

روش پلاسما (PECVD) در دنيا هنوز افزايش مقياس داده نشده است.

روش CVD-گازي به نامهاي زير نيز شناخته مي شود:

- HiPCo™
- كاتاليست بي پشتيبان[۲۷]
- كاتاليست شناور[۲۸]

از زماني كه كربن گازي به صورت مستمر بوسيله جريان گاز به فرايند توليد تغذيه مي‌شود، اين روش به سمت فرايند پيوسته كشيده شده است. به علاوه نانوتيوب هاي توليدي خلوص بالائي پيدا كرده اند و مراحل خالص سازي بعدي نيز به حداقل خود مي‌رسد.

يكي از مزيت‌هاي روشCVD توانايي توليد دسته-نانوتيوب كربني هم راستا با قطر و طول تحت كنترل مي‌باشد. آهنگ توليد نانو تيوب‌ها توسط روش پلاسماي حرارتي چهل برابر سريعتر از روش CVD حرارتي است. علاوه براين كه در روش CVD معمولي دسته‌هاي نانو تيوب كربني همراستا هستند آهنگ توليد آن نيز بالا است؛ ولي روش PECVD احتياج به تجهيزات ويژه جهت توليد پلاسما دارد و نانو تيوب‌هاي توليدي آن نيزكه در كوره لوله‌اي شكل توليد مي شوند شكل پيچيده اي دارند.

در روش CVD حرارتي، نانو تيوب‌هاي اسپاگتي شكل و پيچيده‌اي، به مقدار بيشتر و با هزينه كمتري نسبت به روش PECVD توليد مي‌شوند ولي كنترل كمتري روي طول، قطر و ساختار آنها وجود دارد . روش CVD نسبت به دو روش تبخير ليزري و قوس الكتريكي ارجحيت دارد، زيرا فرايند CVD در دماي پائين صورت مي گيرد، امكان افزايش مقياس دارد و تجهيزات ارزانتري نياز دارد ولي به طور كلي محصولاتي كه توليد مي شود داراي عيوب بيشتري است؛ كه اين عيوب در صورتي كه لازم باشد تركيب ديگري به نانو لوله اضافه شود مفيد اند، چراكه از نقاطي كه داراي عيب است، واكنش بهتر مي تواند صورت گيرد. عيب ديگري كه روش CVD دارد اين است كه با يک مرحله خالص‌سازي نمي‌توان به تيوب‌خالص دسترسي پيداكرد. روش CVD حرارتي[۲۹] در دو مرحله صورت مي گيرد، يكي ساخت كاتاليست و ديگري رشد نانو لوله در رآكتور، با استفاده از هيدرو كربن ها.

بعد از اين كه نانو لوله درست شد، بايستي فرايند خالص سازي بر روي آن انجام شود و پايه ها را حذف كرد كه در اين روش دو مرحله اي است؛ ولي در روش CVD گازي[۳۰] چون محصولات ما در فاز گازي شكل گرفته و در نتيجه پايه ندارد، پس فرايند خالص سازي آن تک مرحله اي است كه هم آهنگ توليد و هم هزينه ها كاهش

مي يابد.

در روشCVD حرارتي در درجه حرارت ۱۰۰۰ -۶۰۰ °C و CVD گازي در درجه حرارت ۱۱۰۰ °C-۹۰۰ °C، نانولوله توليد مي شود. در نتيجه براي رآكتورها، سيستم هاي حرارتي و سيستم هاي سرمايشي(مبدل، سيليكون و جداكننده) به آلياژ هاي خاصي مثل اينكونل[۳۱] و غيره نياز است. روش CVD گازي بدليل اينكه كل فرايند در حالت گازي انجام مي‌شود، ديگر احتياج به كاتاليست نيست، در نتيجه نسبت به روش CVD حرارتي به تجهيزات، تعميرات، نيروي متخصص و لوازم يدكي در زمينه توليد كاتاليست كمتري دارد. از نظر مواد اوليه روش CVD حرارتي به كاتاليست و گاز نياز دارد ولي روش CVD گازي نيازي به مواد اوليه ساخت پايه كاتاليست ندارد. همچنين روش CVDگازي به مواد اوليه كمتري براي خالص سازي نياز دارد. مهمترين مزيت‌روشCVD گازي نسبت به CVD حرارتي ، مربوط به پارامتر زمان اقامت مي باشدكه در روش CVD در حد نيم ساعت و روش حرارتي در حد ۱ min تا ۶۰ min است ولي روش گازي از ۲ min تا ۲ Sec مي‌باشد.كه اين خود باعث افزايش بهره وري و نشان دهنده بالا بودن آهنگ توليد روش گازي است. بالاخره اينكه روش CVD، بدليل اينكه كاتاليست به مجموعه بر مي گردد و فرايند توليد پيوسته است، يک فرايند اقتصادي است.

ارائه مدلي براي انتخاب بهترين روش توليد نانو تيوب هاي كربني در ايران

در زير دو مدل براي انتخاب بهترين روش توليد ارائه شده است.بدليل زياد بودن تعداد پارامترها ابتدا مدلي پيشنهاد مي گردد كه در آن بين دو روش ساخت بر پايه كربن جامد و روش ساخت بر پايه كربن گازي بهترين آن انتخاب شود و سپس مدل ديگري ارائه مي گردد كه در آن روش توليد انتخاب شده از مدل قبلي تجزيه و تحليل شده و بهترين روش توليد در آن زير شاخه انتخاب مي‌شود. اولين مدل براي انتخاب بين دو روش ساخت بر پايه كربن جامد و روش ساخت بر پايه كربن گازي است. همان طور كه در شكل (۱) ديده مي‌شود، معيارهاي انتخاب عبارتند از: ۱- خصوصيات نانوتيوب ها(كنترل قطر نانو تيوب، طول نانو تيوب، عيوب ساختاري، كوچک بودن قطر نانو تيوب، ساختار كريستالي آن، توليد اشكال مختلف نانو تيوب، هم راستا بودن)؛ ۲- فرايند هاي خالص سازي (سادگي فرايند، كوتاه بودن فرايند)؛ ۳- درجه حرارت رشد؛ ۴- ماشين آلات(هزينة خريد ماشين آلات، نيروي متخصص ، تعمير و نگهداري)؛ ۵- آهنگ توليد؛ ۶- هزينه تمام شده براي توليد نانو تيوبها؛ ۷- توليد انبوه؛ ۸- سادگي فرايند توليد؛ ۹- امكان افزايش مقياس.

- The best method of Carbon Nano-tube synthesis for Iran
  - Specifications of the CNTs (L: .148 G: .148)
    - Controling the diameter of CNTs (L: .176 G: .026)
    - The length of CNTs (L: .178 G: .026)
    - Not having structural defects (L: .162 G: .024)
    - Having Small Diameter (L: .108 G: .016)
    - Having crystal structure (L: .101 G: .015)
    - Synthesising different shapes of CNTs (L: .137 G: .020)
    - Alignment (L: .139 G: .021)
  - Purification processes (L: .086 G: .086)
    - Simple procedure (L: .545 G: .047)
    - One step procedure(Short procedure) (L: .455 G: .039)
  - Temprature of Synthesis (L: .090 G: .090)
  - Machineries (L: .110 G: .110)
    - Cost of buying machineries (L: .461 G: .051)
    - Having expert engineers (L: .318 G: .035)
    - Maintenance (L: .221 G: .024)
  - Production Rate (L: .175 G: .175)
  - Cost of CNTs Synthesis (L: .129 G: .129)
  - Mass production (L: .112 G: .112)
  - Having simple procedure (L: .045 G: .045)
  - scale up (L: .105 G: .105)

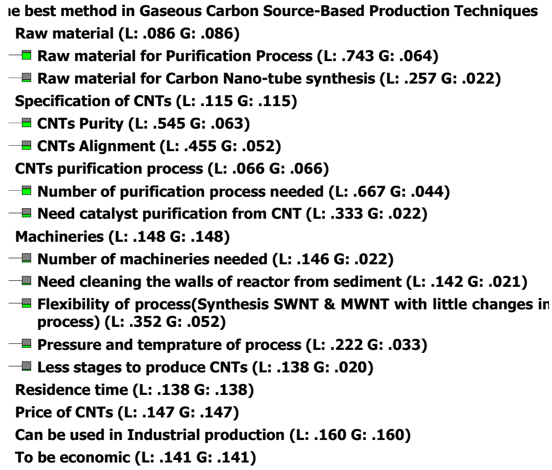
شكل ۱: مدلي براي انتخاب بين دو روش ساخت بر پايه كربن جامد و روش ساخت بر پايه كربن گازي.

از مدل بالا يكي از روشها انتخاب و سپس مدل شكل (۲) براي انتخاب بهترين روش توليد درآن زير شاخه مد نظر قرار مي‌گيرد. در اين مدل معيارها عبارتند از:۱- مواد اوليه(براي فرايند هاي خالص سازي و براي رشد نانو تيوب)؛ ۲- خصوصيات نانوتيوب(خلوص و هم راستايي CNTها)؛ ۳- تعداد فرايند هاي خالص سازي مورد نياز؛ ۴- ماشين آلات(تعداد ماشين آلات مورد نياز، احتياج به تميز كردن ديواره هاي رآكتور از رسوب، انعطاف پذيري فرايند ساخت كه در آن بتوان با كوچكترين تغيير SWNTويا MWNT توليد كرد، فشار و درجه حرارت فرايند و داشتن مراحل كمتر براي توليد)؛ ۵-زمان اقامت، ۶- قيمت CNTها، ۷- در ابعاد صنعتي استفاده شدن، ۸- اقتصادي بودن روش توليد.

تعيين بهترين روش توليد با استفاده از فرايند تحليل سلسله مراتبي(AHP)

فرايند تحليل سلسله مراتبي يكي از جامع ترين سيستم هاي طراحي شده براي تصميم گيري چند گانه

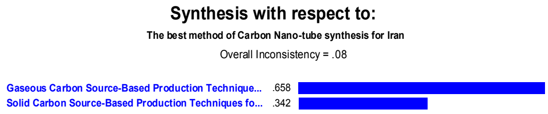
است، زيرا اين روش امكان فرموله كردن مساله را به صورت سلسله مراتبي فراهم مي كند و همچنين امكان در نظر گرفتن معيارهاي مختلف كمي و كيفي را در مساله دارد و به دليل اينكه در اين تحقيق هم معيارهاي كمي و هم كيفي در نظر است، لذا روش AHP روش مناسبي است.



شكل ۲: مدلي جهت انتخاب بهترين روش توليد در زير مجموعه فرايند هاي كربن گازي.

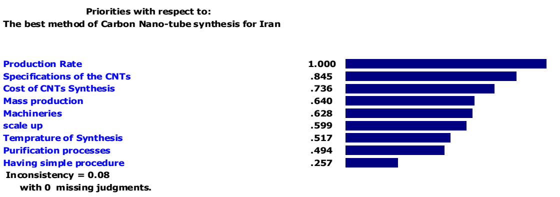
اين فرايند گزينه هاي مختلف را در تصميم گيري دخالت داده و امكان تحليل حساسيت روي معيارها و زير معيار ها را دارد، همچنين ميزان سازگاري و ناسازگاري تصميم را نشان ميدهد كه از مزاياي ممتاز اين روش در تصميم گيري چند معياره مي‌باشد. به علاوه از يک مبناي تئوريک قوي برخوردار بوده و بر اساس اصول بديهي بنا نهاده شده است. فرايند تحليل سلسله مراتبي با تجزية مسائل مشكل و پيچيده، آنها را به شكلي ساده تبديل كرده و به حل آنها مي پردازد. همان طور كه قبلا شرح داده شد مدل فرايند تحليل سلسله مراتبي شامل حداقل سه سطح مي باشد: سطح هدف كه هدف فرايند تحليل سلسله مراتبي در دستيابي به اتخاذ تصميم مورد نظر است. كه در اين مورد هدف، انتخاب بهترين روش توليد نانو تيوب هاي كربني در ايران مي باشد. با انتخاب مدل فرايند تحليل سلسله مراتبي نه تنها مطلوب ترين روش توليد شناسايي مي شود، بلكه روش هاي توليد شناسايي شده رتبه بندي نيز مي گردند تا در صورت عدم موفقيت در به كار گيري منبع مذكور، منابع ديگر به ترتيب اولويت جهت همكاري انتخاب گردند .بنا براين هدف با عنوان The best method of carbon Nanotubes synthesis for Iran در نرم‌افزار معرفي مي‌شود. براي ارزيابي روش هاي مختلف ساخت نانو تيوب ها (گزينه ها) بايد معيارهايي وجود داشته باشد تا بر اساس آن معيار ها منابع مختلف مورد مقايسه قرار گرفته و ارزش و اهميت آنها نسبت به همديگر مشخص شود. اين معيارها از مقاله ها ي بين المللي و نظر خبرگان گرد آوري شده است. بعد از تعيين هدف و وارد كردن معيارها و گزينه ها كه در بخش قبل مدل آن ارائه شده است، نوبت به مقايسه هاي زوجي مي رسد تا معيارها نسبت به هم براي انتخاب بهترين گزينه مقايسه شوند.

براي رسيدن به بهترين مقايسه از داده هاي مقالات و نظر خبرگان استفاده شده است كه در جدول (۱) نمونه آن ارائه شده است. پس از وارد نمودن هدف، معيارها و مقايسه هاي زوجي مربوطه، گزينه ها و مقايسات زوجي آن (كه نتايج حاصل از روش دلفي بوده است) به نرم افزار EC، كليه فرايند تحليل سلسله مراتبي توسط نرم افزار به طور مكانيزه انجام شده است، كه نتيجه آن در شكل (۳) آمده است:



شكل ۳ : اولويت بندي روش هاي مختلف توليد نانو تيوب پس از تحليل نرم افزار نسبت به هدف.

همان طور كه در بالا ملاحظه ميشود محاسبات تئوريک نشان دهنده برتري روش توليد بر پايه كربن گازي است و همان طوري كه در شكل(۴) ملاحظه ميشود ارزش نسبي معيارها هم نسبت به يكديگر مقايسه شده است.



شكل۴ : مقايسه ارزش نسبي معيارها نسبت به همديگر در نرم افزار.

قابل توجه است كه اين نرم افزار قادر به محاسبه نسبت عدم سازگاري[۳۲] قضاوت تصميم گيرندگان در قبال معيارها و گزينه ها و همچنين ارزش گذاري آنها مي باشد. كه در صورت بزرگتر بودن اين نسبت از عدد ۰/۱، لازم است قضاوت كنندگان در ارزش گذاري معيارها يا گزينه ها تجديد نظر كنند.

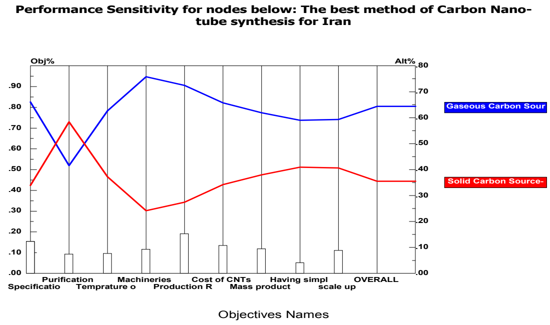
جدول ۱: جدول مقايسه زوجي داده‌ها در روش AHP .

Circle one number per row below using the scale:
1 = Equal 3 = Moderate 5 = Strong 7 = Very strong 9 = Extreme

1	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Purification process
2	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Temprature of Synt
3	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Machineries
4	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Production Rate
5	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Cost of CNTs Synth
6	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
7	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
8	Specifications of the	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	scale up
9	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Temprature of Synt
10	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	Machineries
11	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	Production Rate
12	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	Cost of CNTs Synth
13	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
14	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
15	Purification process	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	scale up
16	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Machineries
17	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Production Rate
18	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Cost of CNTs Synth
19	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
20	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
21	Temprature of Synt	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	scale up
22	Machineries	9	8	7	6	5	4	3	2	**1**	2	3	4	5	6	7	8	9	Production Rate
23	Machineries	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Cost of CNTs Synth
24	Machineries	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
25	Machineries	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
26	Machineries	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	scale up
27	Production Rate	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Cost of CNTs Synth
28	Production Rate	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
29	Production Rate	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
30	Production Rate	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	scale up
31	Cost of CNTs Synth	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mass production
32	Cost of CNTs Synth	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
33	Cost of CNTs Synth	9	8	7	6	5	4	**3**	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	scale up
34	Mass production	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Having simple proce
35	Mass production	9	8	7	6	5	4	3	**2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	scale up
36	Having simple proce	9	8	7	6	5	4	3	2	1	**2**	3	4	5	6	7	8	9	scale up

در مطالعه موردي كليه نسبتهاي عدم سازگاري محاسبه شده توسط اين نرم افزار كمتر از ۰/۱ بوده، كه اين خود نشانگر سازگاري نسبي قضاوتهاي تصميم گيرندگان و داده هاي مقاله هاي مختلف است و اظهار نظر مجدد و بازنگري در آن لازم نيست. در برنامه ريزي رياضي، تحليل حساسيت به معني تحليل تغييرات يک راه حل بهينه با تغيير در داده هاي مدل مي باشد. روشهاي مختلفي براي تحليل حساسيت از طرف متخصصين ارائه شده است كه *آزمون تک عاملي* يكي از آنهاست. در اين روش، حساسيت يک مدل نسبت به تغييرات كوچک در يک عامل يا پارامتر مورد سنجش قرار مي گيرد، در حالي كه تمامي عاملهاي ديگر ثابت نگهداشته مي شوند. در تصميم گيري چند متغيره، تحليل حساسيت (مستقل از روش بكار رفته) جهت آگاهي تصميم گيرنده از ميزان عدم قطعيت نتايج مساله بكار گرفته مي شود. در روش AHP، تحليل حساسيت براي بررسي حساسيت گزينه ها (وابستگي آنها) و در نتيجه تغييرات در اولويت بندي معيارها مورد استفاده قرار مي گيرد. يعني با تغيير در ميزان اهميت يكي از معيارها (كه در نتيجه ميزان اهميت و تقدم معيارهاي ديگر نيز تغيير مي كند) چه تغييراتي در اولويت بندي گزينه‌ها حاصل مي شود. در صورتي كه مدل AHP مساله مورد بحث داراي سه سطح (با احتساب هدف) باشد، تحليل مذكور فقط براي هدف بكارگرفته مي شود. يعني مي توان چگونگي تغييرات گزينه ها را نسبت به تغيير در يک معيار مشاهده كرد. چنانچه مدل AHP داراي بيش از سه سطح باشد، تحليل مذكور علاوه بر سطح هدف براي سطوح زيرين آن نيز قابل اجراست. يعني حساسيت گزينه ها را نسبت به معيارهاي يک سطح بالاتر از سطح گزينه ها و همچنين حساسيت معيارهاي يک سطح پايين تر از معيارهاي اصلي مي توان ديد. در نرم افزار Expert "Choice" نيز تحليل حساسيت به آساني قابل اجراست. در اين نرم افزار، تحليل حساسيت به صورت نمودارهاي پنجگانه اي آمده است كه هر كدام از نمودارها ديدگاه جالب توجهي به محقق ارائه مي دهد. نمودارهاي تحليل حساسيت تعريف شده در نرم افزار "Expert Choice" عبارت از نمودارهاي ذيل مي باشد:

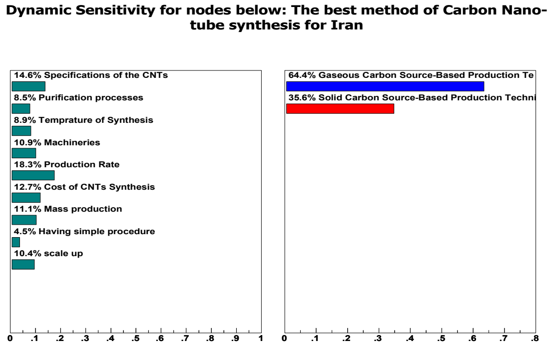
نمودار تحليل حساسيت Performance كه در شكل (۵) ملاحظه مي‌شود، نشان دهنده اولويت بندي گزينه ها نسبت به تمامي معيارها و اولويت بندي نهايي آنها مي باشد.



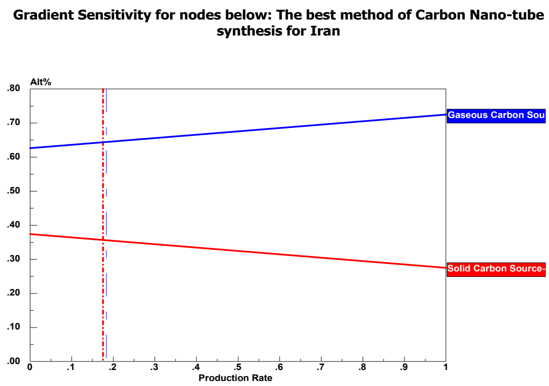
Specificatio	Specifications of the CNTs
Purification	Purification processes
Temprature o	Temprature of Synthesis
Machineries	Machineries
Production R	Production Rate
Cost of CNTs	Cost of CNTs Synthesis
Mass product	Mass production
Having simpl	Having simple procedure
scale up	scale up

شکل ۵ : نمودار تحليل حساسيت.

نمودارDynamicکه در شکل (۶) ديده مي شود، نشان دهندۀ درصد تاثير معيارها يا گزينه هاي يک سطح براي هدف مي باشد .



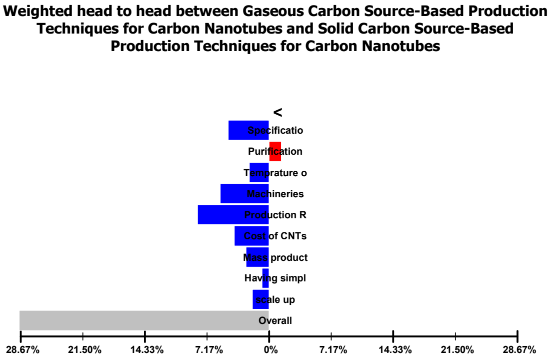
شکل ۶: نمودار Dynamic .



شکل ۷: نمودار Gradient .

نمودار Gradientکه در شکل (۷) نشان داده شده، نشان دهندۀ تغيير در اولويت بندي گزينه ها در صورت تغيير در اهميت يک معيار مي باشد.

نمودارDimensional كـه در شـكل(۸) آمـده شـامل مختصات دکارتي دو بعدي براي معيارهاي انتخـابي اسـت که گزينه ها در فضاي اين مختصات قرار مي گيرند.

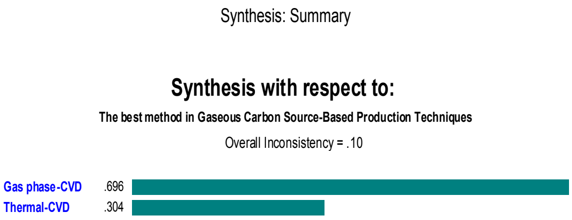


شکل ۸ : نمودارDimensional .

همان طور که ملاحظه مي شود بـا تغييـر در اهميـت يک معيار، اولويت بندي گزينه هـا تغييـر مـي کنـد. پـس همان طوري که در محاسبات بالا بدست آمد روش توليـد بر پايه کربن گازي بهترين روش اسـت، حـال در ادامـه بـا انتخاب اين روش بـه دنبـال روش توليـد ديگـري در ايـن شاخه بايد رفت. همان طور که در ابتداي مقالـه ذکـر شـد اين روش به سه جزء تقسيم مي شود:

- CVD حرارتي
- CVDگازي
- PECVD

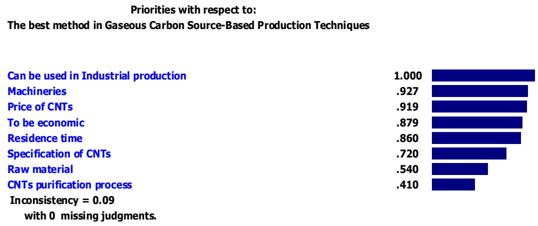
به دليل مشکلات زيادي کـه در روش PECVDوجـود دارد و در دنيا هنوز افـزايش مقيـاس داده نشـده اسـت در مقايسه ها ذکر نشـده اسـت. ماننـد حالـت قبـل، هـدف معيارهاي سنجش و انتخاب ها وارد مي شود تا اينکه مدل شکل (۲) بدست آيد. پس از وارد نمودن هدف، معيارهـا و مقايسات زوجي مربوطـه ماننـد حالـت قبـل نتـايج زيـر بدست آمد:



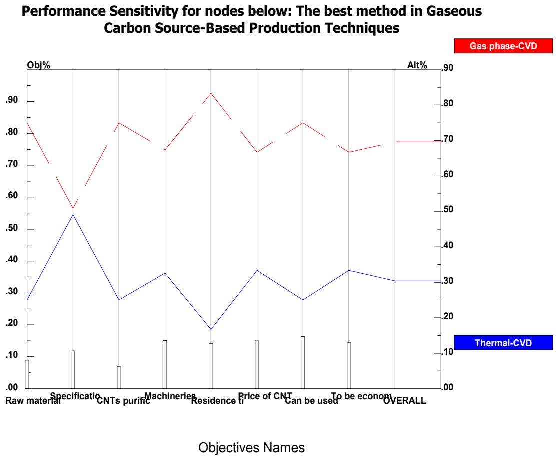
شکل ۹: بررسي کلي مدل دوم.

به طوري كـه در شـكل (۹) ملاحظـه مـي‌شـود عـدم سازگاري محاسبه شده توسط اين نرم افزار برابر ۰/۱ بوده، که اين خود نشانگر سازگاري نسبي قضاوتها است.

پس از مقايسـه زوجـي معيارهـاي انتخـاب و نرمـالايز کردن آنها نتايج شکل (۱۰) بدست آمد؛ که نشـان دهنـدۀ درجه اهميت معيارها نسبت به يکديگر مي باشد.

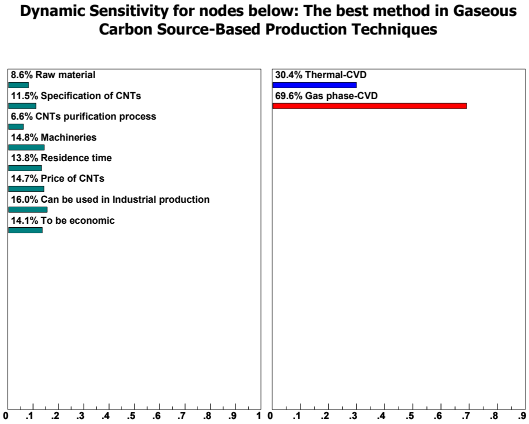


شكل ۱۰: نمودار ارجحيت معيارها نسبت به هدف.



Raw material	Raw material
Specificatio	Specification of CNTs
CNTs purific	CNTs purification process
Machineries	Machineries
Residence ti	Residence time
Price of CNT	Price of CNTs
Can be used	Can be used in Industrial production
To be econom	To be economic

شكل ۱۱: نمودار تحليل حساسيت براي مدل دوم.



شكل ۱۲: نمودار Dynamic براي مدل دوم.

در نهايت همان طور كه در بالا توضيح داده شد پس از انجام محاسبات توسط نرم افزار نتايج شكلهاي (۱۱ و ۱۲) به دست آمد كه نشان دهنده ارجحيت روش CVD-گـازي نسبت به بقيه روشهاست.

مراجع

1 - Maruyama, B. and Alam, K. (2002). "Carbon nanotubes and nanofibers in composite materials." *SAMPE J.* Vol. 38, PP. 59–7.

2 - Yoshinori Ando, and Xinluo Zhao (2004). "Toshiki Sugai, and Mukul Kumar." *Growing Carbon Nonotubes, Materialstoday*, October.

3 - Harris, P. J. F. (1999). *Carbon Nanotubes and Related Structures* (Cambridge Univ. Press, Cambridge).

4 - Yudasaka, M., Komatsu, T., Ichihashi, T. and Iijima, S. (1997). "Single wall carbon nanotube formation by laser ablation using double targets of carbon and metal." *Chem. Phys. Lett.* Vol. 278, PP. 102–106.

5 - Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, L. M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R. and Fischer, J. E. (1997). "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique." *Nature*, Vol. 388, PP. 756–758.

6 - Monthioux, M., Pacheco, M., Allouche, H., Razafinimanana, M., Caprais, N., Donnadieu, L. and Gleizes, A. (2002). "New data about the formation of SWNTs by the electric arc method." *Electronic Properties of Molecular Nanostructures,* AIP Conf. Proc., Melville 2002, ed. By H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (Springer, Berlin, Heidelberg) PP.182–185.

7- Flamant, G., Luxembourg, D., Mas, C. and Laplaze, D. (2002). "Carbon nanotubes from solar energy; a chemical engineering approach of the scale up." *Proc. Am. Inst. Chem. Eng. Ann. Meeting*, Indianapolis.

8 - Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. and Dai, H. J. (1999) "Large scale cvd synthesis of single-walled carbon nanotubes." *Journal of Physical Chemistry*, B. 103, No. 31, PP. 6484–6492.

9 - Nerushev, O. A., Sveningsson, M., Falk, L. K. L. and Rohmund, F. (2001). "Carbon nanotube films obtained by thermal vapour deposition." *J. Mater. Chem.* Vol. 11, PP. 1122–1132.

10 - Monthioux, M., Smith, B. W., Burteaux, B., Claye, A., Fisher, J. and Luzzi, D. E. (2001). "Sensitivity of single-wall nanotubes to chemical processing: An electron microscopy investigation." *Carbon*, Vol. 39, PP. 1261–1272.

11 - Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E. (1995). "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization." *Chem. Phys. Lett*. Vol. 243, PP. 49–54.

12 - Ishigami, M., Cumings, J., Zettl, A. and Chen, S. (2000). "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes." *Chem. Phys. Lett.* Vol. 319, PP. 457–459.

13 - Hsin, Y. L., Hwang, K. C., Chen, F. R. and Kai, J. J. (2001). "Production and in-situ metal filling of carbon nanotube in water." *Adv. Mater.* Vol. 13, PP. 830–833.

14 - Nerushev, O. A., Sveningsson, M., Falk, L. K. L. and Rohmund, F. (2001). "Carbon nanotube films obtained by thermal vapour deposition." *J. Mater. Chem.* Vol. 11, PP. 1122–1132.

15 - Ghodsipour, S. H. (1379). *AnalyticalHhierarchy Process (AHP)*, Amirkabir Industrial University, (In Farsi).

16 - Asgharpour, M. J. (1377). *Decision making and Operational researches*, Tehran University Pub. (In Farsi).

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Single wall Nanotubes
2 -Multi wall Nanotube
3 - Concentric Multi wall Nanotube
4 -herringbone Multi wall Nanotube
5 - Bamboo
6 - Acolt S.A
7 - Nanoledge S.A
8 - Montpellier
9 - Bucky
10 - DWNT (Double Wall Nanotubes)
11 - Rice
12 - Analytical Hierarchy Process
13 - Axioms
14 - Tomas L. Saati
15 - Reciprocal Condition
16 - Homogeneity
17 – Dependency
18 - Expectations
19 - Least Squares Method
20 - Logarithmic Least Squares Method
21 - Eigenvector Method
22 - Approximation Methods
23 - Harker
24 - Thermal
25 - Gas-Phase
26 -Plasma
27 - Unsupported-Catalyst
28 - Floating Catalyst
29 - Thermal-CVD
30 -Gas phase-CVD
31 - Inconel
32 - Inconsistency Ratio