

دانشگاه گیلان

گروه فیزیک گرایش حالت جامد

تهیه و مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی آلائیده شده

از

زهرا نیکبخت کنارسری

استاد راهنما

دکتر مجید سیفی

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم به

فرشته‌های زمینی زندگی ام

پدر و مادر عزیزم

به پاس ذره‌ای از زحمات بی دریغشان

حد و پاس حقیقی خاص خداوند بزرگ و بلند مرتبه است که انسان را آفرید و مسیر پائی پیش روی آنها گذاشت که با کام نهادن در این مسیر، مراتب تعالی و پیشرفت را طی نمایند. در زندگی یکایک انسان با موجودات شریف و اثرگذاری قرار داد که مانند ستاره ای در آسمان تیره و گنگ زندگی راه درست را با راهنمایی ایشان نشان داده و با قوه ای اختیار انسانی، انتخاب های صحیح انجام دهند.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم که سازگان درخشان آسمان زندگی ام هستند و بواسطه راهنمایی ها و بهدلی های ارزنده می آنها در زندگی ام کام بر می دارم و بهمنین خواهر عزیزم پاسگزارم.

از استاد راهنمای عزیز، جناب دکتر جمید سینی، بر واسطه محبت های بی درینشان نیات شکر را دارم و امیدوارم بهواره سلامت و موفق باشند.

مراتب شکر و قدر دانی خود را از اساتید محترم، «دکتر رحیم پور» و «دکتر محمودی» که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند نیز ابراز می دارم.

از مساعدت ها و بهکاری صمیمانه مدیر محترم گروه فزیک جناب آقای «دکتر صفاری» بهمنین پرسنل زحمکش این گروه و گروه شیعی «مهندس رجب زاده»، و خانم ها «قدس خواه»، «حسینی» نیات پاس را دارم.

از سرکار خانم «دکتر سیده هدی حکمت آرا» و دوستان عزیز در گروه شیعی، خانم ها «دکتر قبری» و «دکتر قوی دست» و جناب آقای «دکتر لقمانی» بر پاس تمام زحمانی که در طول انجام این پروژه برایم کشیده اند، نیات شکر را دارم.

از دوست و خواهر مهربانم، خانم «لادن پوریونس» که همیشه محکم حال من بودند صمیمانه شکر می نمایم؛ بهمنین از سایر دوستانم خانم ها «مریم حسینی»، «ستاره پورمحمدی» و دیگر عزیزان بر پاس عاطفه و سرشار و گرمای امید بخش وجودشان شکر و قدر دانی کرده و آرزوی موفقیت برای همه را دارم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ر	چکیده فارسی
ز	چکیده انگلیسی
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- فناوری نانو و آشنایی با آن
۳	۱-۱-۱- نانو ساختارها
۵	۲-۱-۱- نانوذرات
۵	۲-۱- روش‌های ساخت نانوذرات
۶	۱-۲-۱- روش فیزیکی
۷	۲-۲-۱- روش شیمیایی
۹	۳-۱- نانوذرات اکسید آلومینیوم
۱۰	۱-۳-۱- تجزیه حرارتی هیدروکسیدهای آلومینیوم
۱۰	۴-۱- نانولوله‌های کربنی
۱۱	۱-۴-۱- انواع نانولوله‌های کربنی
۱۲	۲-۴-۱- خواص نانولوله‌ها
۱۳	۳-۴-۱- نواقص
۱۵	۵-۱- نانو سیالات

## فصل دوم: کارهای تجربی

۱۷	۱-۲- روش تهیهی نمونه‌ها
۱۷	۲-۲- مواد شیمیایی بکار رفته در تحقیق حاضر
۱۸	۳-۲- خالص‌سازی مواد استفاده شده در این کار تحقیقات
۱۸	۱-۳-۲- خالص‌سازی اتانول
۱۹	۲-۳-۲- خالص‌سازی تولوئن
۱۹	۴-۲- سنتز مواد مورد استفاده در این کار تحقیقاتی
۲۰	۱-۴-۲- عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با گروه آمینی توسط آمینو پروپیل-تری اتوکسی سیلان

۲۰	۲-۴-۲- سنتز نانوذرات آلومینیوم اکسید با استفاده از روش هم‌رسوبی
۲۱	۲-۴-۳- عامل‌دار کردن نانوذرات آلومینا با گروه آمینی توسط آمینو پروپیل-تری اتوکسی سیلان
۲۲	۲-۵-۵- مواد سنتز شده در این کار تحقیقاتی
۲۲	۲-۵-۱- سنتز نانولوله‌های کربنی با گروه عاملی کربوکسیلی آلاینده شده توسط نانوذرات آلومینا با استفاده از روش هم‌رسوبی همزمان یا تک مرحله‌ای (نمونه‌ی $AC_1$ )
۲۲	۲-۵-۲- سنتز نانولوله‌های کربنی با گروه عاملی کربوکسیلی آلاینده شده توسط نانوذرات آلومینا با استفاده از روش دو مرحله‌ای (برهم‌کنش غیر کووالانسی) (نمونه‌ی $AC_2$ )
۲۳	۲-۵-۳- نشان دادن آلومینیوم اکسید بر روی دیواره‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار با گروه آمینی به روش هم‌رسوبی همزمان یا تک‌مرحله‌ای (نمونه‌ی $AAC_1$ )
۲۴	۲-۵-۴- نشان دادن آلومینیوم اکسید بر روی دیواره‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار با گروه آمینی به روش دو مرحله‌ای (نمونه‌ی $AAC_2$ )
۲۴	۲-۵-۵- نشان دادن آلومینیوم اکسید عامل‌دار شده با گروه آمینی بر روی دیواره‌ی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار با گروه کربوکسیلی به روش دو مرحله‌ای یا برهم‌کنش غیر کووالانسی (نمونه‌ی $AAC_3$ )
۲۵	۲-۶- گرمایش نمونه‌های سنتزی
۲۵	۲-۷- تهیه‌ی محلول سدیم هیدروکسید
۲۵	۲-۸- تهیه‌ی نانوسیال از مواد سنتز شده
۲۵	۲-۸-۱- اضافه نمودن پایدار کننده TritonX-100 به مواد سنتز شده
۲۶	۲-۸-۲- تهیه‌ی نانوسیال با سیال پایه‌ی آب

### فصل سوم: مشخصه‌یابی

۲۸	۳-۱- مقدمه
۲۸	۳-۱-۱- طیف سنجی (تبدیل فوریه) مادون قرمز
۲۸	۳-۱-۲- پراش پرتو ایکس
۲۹	۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی
۳۰	۳-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه شده
۳۰	۳-۲-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها
۳۸	۳-۲-۲- پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها
۵۷	۳-۲-۳- مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو ایکس چهار نمونه
۵۸	۳-۲-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) نمونه‌ها

## فصل چهارم: رسانندگی حرارتی

۷۰	مقدمه	۱-۴
۷۰	۱-۱-۴- تئوری	
۷۴	۲-۱-۴- تجربی	
۷۷	مقدمه‌ای در رابطه با دستگاه KD2 Pro جهت بررسی رسانندگی حرارتی	۲-۴
۷۷	۱-۲-۴- تئوری دستگاه KD2 Pro	
۸۰	۲-۲-۴- بررسی تجربی رسانندگی حرارتی نمونه‌ها	
۸۲	آنالیز حرارتی نمونه‌های تهیه شده	۳-۴
۸۲	۱-۳-۴- آب (سیال پایه)	
۸۳	۲-۳-۴- نانولوله‌های کربنی با گروه عاملی کربوکسیلی	
۹۰	۳-۳-۴- نمونه‌ی AC <sub>1</sub>	
۹۵	۴-۳-۴- نمونه‌ی AC <sub>2</sub>	
۹۹	۵-۳-۴- نمونه‌ی AAC <sub>1</sub>	
۱۰۳	۶-۳-۴- نمونه‌ی AAC <sub>2</sub>	
۱۰۶	۷-۳-۴- نمودارهای مقایسه‌ای	
۱۱۲	مقایسه‌ی رسانندگی حرارتی داده‌های به‌دست آمده با داده‌های گزارش شده توسط نیتو یاها و همکارش	۴-۴
۱۱۶	نتیجه‌گیری نهایی	۵-۴
۱۱۷	پیشنهاد برای ادامه کار	۶-۴
۱۱۸	مراجع	

## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: مقایسه‌ی اندازه‌ی ذرات از ماکرو به نانو
۴	شکل ۲-۱: نمونه‌هایی از نانو ساختار در طبیعت
۴	شکل ۳-۱: طرح شماتیکی از ابعاد نانو ساختارها
۸	شکل ۴-۱: طرح شماتیکی از روش‌های ساخت نانوذرات
۱۲	شکل ۵-۱: الف و ب: طرح شماتیک انواع مختلف نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره
۱۴	شکل ۶-۱: تصویر شماتیکی از نواقص موجود در نانولوله‌های کربنی
۱۹	شکل ۱-۲: طرح شماتیکی از روش تقطیر و خالص سازی حلال‌های مورد استفاده
۲۱	شکل ۲-۲: نانوذرات آلومینای سنتز شده
۲۱	شکل ۳-۲: طرح شماتیک از آمین دار شدن نانوذره‌ی آلومینا
۲۳	شکل ۴-۲: طرح شماتیکی از نمایش پوشش نانولوله‌های کربنی با نانوذرات آلومینا
۲۵	شکل ۵-۲: نانولوله‌های کربنی آلاینده شده با نانوذرات آلومینا پس از سنتز
۲۶	شکل ۶-۲: نانوسیال‌های تهیه شده از مواد سنتز شده در سیال پایه‌ی آب (الف) نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ی خالص (ب و ج) نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گروه عاملی کربوکسیل آلاینده شده با نانوذرات آلومینا (د و ه) نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گروه عاملی آمینی آلاینده شده با نانوذرات آلومینا
۳۲	شکل ۱-۳: طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی با گروه عاملی کربوکسیل
۳۳	شکل ۲-۳: طیف مادون قرمز نمونه‌ی $AC_1$
۳۳	شکل ۳-۳: طیف مادون قرمز نمونه‌ی $AC_2$
۳۴	شکل ۴-۳: طیف IR نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با گروه آمینی
۳۵	شکل ۵-۳: طیف IR نمونه‌ی $AAC_1$
۳۶	شکل ۶-۳: طیف IR نمونه‌ی $AAC_2$
۳۷	شکل ۷-۳: طیف IR (a)، نانولوله‌های کربنی با گروه عاملی COOH (b) نانوذرات آلومینای آمین دار، (c) نمونه‌ی $AAC_3$
۳۹	شکل ۸-۳: پراش پرتو ایکس نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گروه عاملی کربوکسیلی
۴۰	شکل ۹-۳ الف: الگوی XRD مربوط به MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینیوم هیدروکسید به روش هم‌رسوبی هم‌زمان
۴۲	شکل ۹-۳ ب: الگوی XRD مربوط به MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا، سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان پس از بازپخت
۴۴	شکل ۱۰-۳ الف: الگوی XRD مربوط به MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینیوم هیدروکسید، سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله



- شکل ۳-۱۰ ب: الگوی XRD مربوط به MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا، سنتز با روش هم‌رسوبی در دو مرحله پس از بازپخت
- شکل ۳-۱۱: پراش پرتو ایکس نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گروه عاملی آمینی
- شکل ۳-۱۲ الف: الگوی XRD مربوط به MWCNT عامل‌دار با گروه آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینیوم هیدروکسید، سنتز با روش هم‌رسوبی در هم‌زمان
- شکل ۳-۱۲ ب: الگوی XRD نانولوله‌های کربنی عامل‌دار با گروه آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان پس از بازپخت
- شکل ۳-۱۳ الف: الگوی XRD مربوط به MWCNT آمین‌دار آلاینده با نانوذرات آلومینا، سنتز با روش هم‌رسوبی در دو مرحله
- شکل ۳-۱۳ ب: الگوی XRD مربوط به MWCNT آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی در دو مرحله پس از کلسینه شدن
- شکل ۳-۱۴: الگوی مقایسه‌ای XRD چهار نمونه‌ی تهیه شده،  $AC_1$  (a)،  $AC_2$  (b)،  $AAAC_1$  (c)،  $AAAC_2$  (d)
- شکل ۳-۱۵: تصویر SEM از نانولوله‌های چند دیواره با گروه عاملی کربوکسیلی خالص
- شکل ۳-۱۶: تصویر SEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان نمونه‌ی  $AC_1$
- شکل ۳-۱۷: تصویر TEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان نمونه‌ی  $AC_1$
- شکل ۳-۱۸: تصویر SEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله‌ای نمونه‌ی  $AC_2$
- شکل ۳-۱۹: تصویر TEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله‌ای نمونه‌ی  $AC_2$
- شکل ۳-۲۰: تصویر SEM از MWCNT آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان نمونه‌ی  $AAAC_1$
- شکل ۳-۲۱: تصویر TEM از MWCNT آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی هم‌زمان نمونه‌ی  $AAAC_1$
- شکل ۳-۲۲: تصویر SEM از MWCNT آمینی آلاینده با نانوذرات آلومینا سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله‌ای نمونه‌ی  $AAAC_2$
- شکل ۳-۲۳: تصویر SEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینای آمین دار سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله‌ای نمونه‌ی  $AAAC_3$
- شکل ۳-۲۴: تصویر TEM از MWCNT آلاینده با نانوذرات آلومینای آمین دار سنتز با روش هم‌رسوبی دو مرحله‌ای نمونه‌ی  $AAAC_3$
- شکل ۴-۱: طرح شماتیک قسمتی از ساختار نانوسیال
- شکل ۴-۲: دستگاه اندازه‌گیری رسانندگی حرارتی
- شکل ۴-۳: تصویر قسمت‌های مختلف دستگاه KD2 (الف) حمام آب، (ب) محفظه‌ی محلول

- ج) دستگاه اندازه‌گیری ضریب رسانندگی حرارتی، د) حسگر
- شکل ۴-۴: طرح شماتیکی از دستگاه KD2 Pro
- شکل ۴-۵: نمودار ضریب رسانندگی آب مقطر (سیال پایه) بر حسب دما
- شکل ۴-۶: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال MWCNT درون سیال پایه‌ی آب بر حسب دما
- شکل ۴-۷: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی (a) آب، (b) نانوسیال MWCNT/آب بر حسب دما
- شکل ۴-۸: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی حرارتی نسبی مؤثر نانوسیال MWCNT / آب بر حسب دما
- شکل ۴-۹: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال (a) MWCNT در حضور پوشش‌دهنده‌ی Triton X-100 درون سیال پایه‌ی آب، (b) MWCNT/آب بر حسب دما
- شکل ۴-۱۰: نمودار مقایسه‌ای (a) نانوسیال MWCNT در حضور پوشش‌دهنده‌ی Triton X-100 درون سیال پایه‌ی آب، (b) نانوسیال MWCNT
- (c) داده‌ی گزارش شده توسط اسل برای نانوسیال حاوی نانولوله‌ها کربنی با پوشش SDS در آب با غلظت حجمی ۰/۵٪
- شکل ۴-۱۱: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال AC<sub>1</sub> درون سیال پایه‌ی آب بر حسب دما
- شکل ۴-۱۲: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی نانوسیال (a) CNT+Triton/آب بر حسب دما، (b) AC<sub>1</sub>/آب
- شکل ۴-۱۳: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی حرارتی مؤثر نسبی نانوسیال (a) AC<sub>1</sub>/آب، (b) داده‌های گزارش شده توسط یانگ و همکارش (c) نمودار به‌دست آمده از نظریه‌ی مؤثر میانگین
- شکل ۴-۱۴: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال AC<sub>2</sub> / آب بر حسب دما
- شکل ۴-۱۵: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی بر حسب دما (a) CNT+Triton/آب، (b) آب مقطر، (c) نانوسیال AC<sub>2</sub>/آب
- شکل ۴-۱۶: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی بر حسب دما (a) نانولوله‌های آلاییده با نانوذرات آلومینا (AC<sub>1</sub>)/آب (b) نانولوله‌های آلاییده با نانوذرات آلومینا (AC<sub>2</sub>)/آب
- شکل ۴-۱۷: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نسبی مؤثر بر حسب دما (a) نانوسیال نانولوله‌های خالص در حضور Triton /آب، (b) نانوسیال AC<sub>1</sub>/آب، (c) نانوسیال AC<sub>2</sub>/آب
- شکل ۴-۱۸: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال AAC<sub>1</sub>/آب بر حسب دما
- شکل ۴-۱۹: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی نانوسیال (a) MWCNT+Triton/آب، (b) آب مقطر، (c) AAC<sub>1</sub>/آب بر حسب دما
- شکل ۴-۲۰: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نسبی مؤثر بر حسب دما نانولوله‌های (a) آلاییده با نانوذرات آلومینا (AC<sub>2</sub>)/آب، (b) آلاییده با نانوذرات آلومینا AAC<sub>1</sub>/آب
- شکل ۴-۲۱: نمودار ضریب رسانندگی نانوسیال AAC<sub>2</sub>/آب بر حسب دما
- شکل ۴-۲۲: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی نانوسیال (a) MWCNT+Triton/آب، (b) آب مقطر، (c) AAC<sub>2</sub>/آب بر حسب دما

- شکل ۴-۲۳: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نسبی مؤثر برحسب دما نانولوله‌های  
 (a) خالص در حضور پایدارکننده/آب، (b) آلاینده با نانوذرات آلومینا ( $AAC_2$ )/آب،  
 (c) آلاینده با نانوذرات آلومینا ( $AAC_1$ )/آب
- شکل ۴-۲۴: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نانوسیال حاوی (a) MWCNT+Triton/آب  
 (b)  $AC_1$  /آب، (c)  $AC_2$  /آب، (d)  $AAC_1$  /آب، (e)  $AAC_2$  /آب برحسب دما
- شکل ۴-۲۵: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نسبی نانوسیال حاوی (a) MWCNT+Triton/آب  
 (b)  $AC_1$  /آب، (c)  $AC_2$  /آب، (d)  $AAC_1$  /آب، (e)  $AAC_2$  /آب برحسب دما
- شکل ۴-۲۶: اثر اندازه‌ی نانوذرات بر رسانندگی حرارتی نانوسیالات تهیه شده
- شکل ۴-۲۷: نمودار مقایسه‌ای ضریب رسانندگی سیال پایه (a) آب مقطر  
 (b) آب دوبار یونیزه از داده‌های نیترو بر حسب دما
- شکل ۴-۲۸: نمودار ضریب رسانندگی حرارتی نانوسیال حاوی (a) MWCNT+Triton/آب  
 (b)  $AC_1$  /آب، (c)  $AC_2$  /آب، (d)  $AAC_1$  /آب، (e)  $AAC_2$  /آب،  
 (f) نانولوله‌های کربنی آلاینده با نانوذرات پالادیم/آب (توسط نیترو) برحسب دما

### فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه تابش فراصوت (Ultra Sonic)
- جدول ۲-۲: مشخصات نانولوله‌های کربنی استفاده شده در آزمایش‌ها
- جدول ۱-۳: مشخصات دستگاه پراش پرتو ایکس
- جدول ۲-۳: داده‌های XRD مربوط به MWCNT-COOH
- جدول ۳-۳: داده‌های XRD مربوط به نمونه‌ی  $AC_1$
- جدول ۳-۴: داده‌های XRD مربوط به نمونه‌ی  $AC_1$  پس از بازیخت
- جدول ۳-۵: داده‌های XRD مربوط به نمونه‌ی  $AC_2$
- جدول ۳-۶: داده‌های XRD مربوط به نمونه‌ی  $AC_2$  پس از کلسینه نمودن
- جدول ۳-۷: داده‌های XRD مربوط به MWCNT عامل دار با گروه آمینی
- جدول ۳-۸: داده‌های XRD نمونه‌ی  $AAC_1$
- جدول ۳-۹: داده‌های مربوط به نمونه‌ی  $AAC_1$  پس از بازیخت
- جدول ۳-۱۰: داده‌های XRD نمونه‌ی  $AAC_2$
- جدول ۳-۱۱: داده‌های XRD نمونه‌ی  $AAC_2$  پس از کلسینه نمودن
- جدول ۳-۱۲: داده‌های الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده
- جدول ۱-۴: مشخصات دستگاه KD2 Pro.
- جدول ۲-۴: داده‌های مربوط به آنالیز رسانندگی حرارتی آب مقطر (سیال پایه)
- جدول ۳-۴: داده‌های مربوط به آنالیز رسانندگی حرارتی برای MWCNT/آب
- جدول ۴-۴: داده‌های آنالیز رسانندگی حرارتی CNT + Triton-X100/آب

---

۹۴	جدول ۴-۵: داده‌های ضریب رسانندگی حرارتی نمونه‌ی $AC_1$
۹۹	جدول ۴-۶: داده‌های ضریب رسانندگی حرارتی $AC_2$
۱۰۲	جدول ۴-۷: داده‌های ضریب رسانندگی حرارتی $AAC_1$
۱۰۶	جدول ۴-۸: داده‌های ضریب رسانندگی حرارتی نمونه‌ی $AAC_2$
۱۱۰	جدول ۴-۹: بررسی درصد رسانندگی حرارتی نسبی نانوسیال برحسب دما
۱۱۲	جدول ۴-۱۰: بررسی رسانندگی حرارتی نانوسیال برحسب اندازه‌ی نانوذرات

عنوان: تهیه و مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی آلاییده شده

نام دانشجو: زهرا نیکبخت کنارسری

نانولوله‌های کربنی با خواص منحصر به فردی نظیر نسبت سطح به حجم زیاد (در حدود  $10^4-10^3$ )، چگالی کم، استحکام بالا (در حدود 1 TPa)، انعطاف‌پذیری زیاد (بیش از 60 Gpa)، رسانندگی الکتریکی و حرارتی عالی در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه واقع شده‌اند، اما مشابه هر ماده‌ی دیگری نواقصی دارند که آلایدن یکی از روش‌های مناسب و شناخته شده جهت برطرف نمودن این نواقص و همچنین افزایش میزان رسانندگی حرارتی و الکتریکی آن‌ها است. به این منظور، ارائه‌ی روشی ارزان قیمت، با میزان بارگذاری بیشتر و یکنواخت برای آلایدن نانولوله‌ها مورد توجه می‌باشد.

نانوذرات اکسید آلومینیوم از جمله نانوذراتی هستند که به سهولت در دسترس قرار می‌گیرند و به دلیل خواص ویژه‌ی فیزیکی و شیمیایی خود همچون رسانندگی حرارتی بالا و سازگاری با محیط زیست انتخاب مناسبی برای آرایش نانولوله‌ها می‌باشند. علاوه بر این، نانوذرات آلومینا پایداری نسبتاً خوبی در نانوسیال از خود نشان داده و این امر منجر به بهبود پایداری نانولوله‌های کربنی در نانوسیال و افزایش هدایت حرارتی آن‌ها می‌شود.

در کار حاضر آرایش نانولوله‌های کربنی چند دیواره با موفقیت به دو روش هم‌رسوبی تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای توسط نانوذرات آلومینا انجام شد. محصولات به دست آمده با نام‌های  $AC_1$ ،  $AC_2$ ،  $AA_1$  و  $AA_2$  کدگذاری شدند و برای تهیه‌ی نانوسیال در سیال پایه‌ی آب مقطر مورد استفاده قرار گرفتند. آرایش نانولوله‌های کربنی و تعیین گروه‌های عاملی سطح نانولوله‌ها، توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تایید و مشخص شد. همچنین بررسی سطح نانولوله‌ها توسط عکس‌های میکروسکوپ الکترون عبوری و روبشی انجام گرفت. اندازه‌ی نانوذرات آلومینا برای  $AA_1$  برابر با  $46/64$  nm،  $AA_2$  برابر با  $58/09$  nm،  $AA_1$  برابر با  $43/30$  nm و نمونه‌ی  $AA_2$  برابر با  $55/63$  nm توسط پراش پرتو ایکس و معادله‌ی شرر به دست آمد. در این کار توانستیم روشی برای بهبود آرایش و در نتیجه افزایش میزان رسانندگی حرارتی نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی آلاییده ارائه دهیم.

کلید واژه: نانولوله‌های کربنی، گروه عاملی کربوکسیلی، گروه عاملی آمینی، نانوذرات اکسید آلومینیوم، روش هم‌رسوبی

## Abstract

**Title: Synthesize and Characterization of Doped Carbon Nanotubes**

**Author: Zahra Nikbakht Kenarsari**

Recently, carbon nanotubes have been considered due to their unique properties such as very large aspect ratio (about  $10^4$ - $10^3$ ), low-density, high rigidity (about TPa 1), high tensile strength (over Gpa 60), and the excellent electrical and thermal conductivity, but such as every material they have some shortcomings that one of the appropriate and well-known method is doping for providing these defects and make enhancement in their electrical and thermal conductivity. Therefore, producing a low expenses method with high and monotonous loading amount has been attended.

In this respect, aluminum oxide nanoparticles that are readily available can be a suitable candidate for doping CNTs because of their special physical and chemical properties such as high thermal conductivity and compatibility with the environment. Moreover, alumina nanoparticles have shown a partly stability in nanofluids which can result an improvement in stability and thermal conductivity of carbon nanotubes in nanofluids.

In this project, multi-walled carbon nanotubes successfully doped with alumina nanoparticles by in situ and ex situ co-precipitation methods. The products obtained were named AC<sub>1</sub>, AC<sub>2</sub>, AAC<sub>1</sub> and AAC<sub>2</sub> and were used for preparing distilled water base nanofluids. Coating of CNTs and their functionalized were confirmed by infrared spectroscopy (IR). Also the surface of nanotubes was examined by scanning and transmission electron microscope. The average size of alumina nanoparticles was measured AC<sub>1</sub>= 46.64 nm, AC<sub>2</sub>= 58.09 nm, AAC<sub>1</sub>= 43.30 nm and AAC<sub>2</sub> 55.63 nm by X-ray diffraction patterns and the Scherrer equation, respectively.

In this work, we improved doping method and thermal conductivity of nanofluids containing carbon nanotubes.

**Key words:** Carbon nanotubes, Carboxylic functionalized group, Amino functionalized group, Aluminum oxide nanoparticles, Co-precipitation method

فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- فناوری نانو و آشنایی با آن

نانوفناوری از دو کلمه‌ی "نانو" و "فناوری" تشکیل شده است به طوری که مفهوم استفاده از ابعاد نانو در علوم متعدد و همچنین صنعت را می‌رساند. نانومتر واحد اندازه‌گیری و برابر با  $10^{-9}$  است. اندازه‌ی اتم‌ها و مولکول‌ها در این محدوده قرار دارد که در این ابعاد اتم‌ها و مولکول‌ها به شکلی متفاوت از ابعاد بزرگ‌تر عمل می‌کنند و گستره‌ای از کاربردهای جالب و شگفت‌انگیز را فراهم می‌سازند. به این دلیل می‌توان اصطلاح "فناوری مولکولی" را نیز برای نانوفناوری به کار برد. نانوفناوری در تعریف ساده به معنای توسعه، طراحی، استفاده و تولید ماده در مقیاس ریز مولکولی است.

هرچند آزمایش‌ها و تحقیقات پیرامون نانوتکنولوژی از ابتدای دهه‌ی هشتاد قرن بیستم به طور جدی پیگیری شد، اما اثرات تحول‌آفرین و باورنکردنی در روند تحقیق و توسعه باعث گردید، نظر تمامی کشورهای بزرگ به این موضوع جلب گردد و فناوری نانو را به عنوان یکی از مهمترین اولویت‌های تحقیقاتی خویش، طی دهه‌ی اول قرن بیست و یکم محسوب نماید. نخستین بار امکان دستکاری ماده در سطح نانومتری توسط ریچارد فایمن<sup>۱</sup>، متخصص کوانتوم نظری و دارنده‌ی جایزه‌ی نوبل، در سخنرانی معروف او در سال ۱۹۵۹ میلادی با عنوان "فضای زیادی آن پایین وجود دارد" مطرح شد. سال‌ها بعد زمینه‌ی فناوری نانو از سوی اریک درکسلر<sup>۲</sup> و ریچارد اسمالی<sup>۳</sup> بنا نهاده شد.

دکتر ریچارد اسمالی، استاد دانشگاه رایس در رشته‌ی شیمی از پیشگامان نانوفناوری بود و در سال ۱۹۹۶ به خاطر ابداع باکی بال‌ها<sup>۴</sup>، جایزه نوبل دریافت کرد. گروهی که او و مرکز سرطان اندرسون تشکیل دادند، با فعالیت‌های خلاقانه‌ی خود برای اولین بار موفق به ابداع یک روش کاربردی برای تولید انبوه نانولوله‌های کربنی شدند [۱-۴].

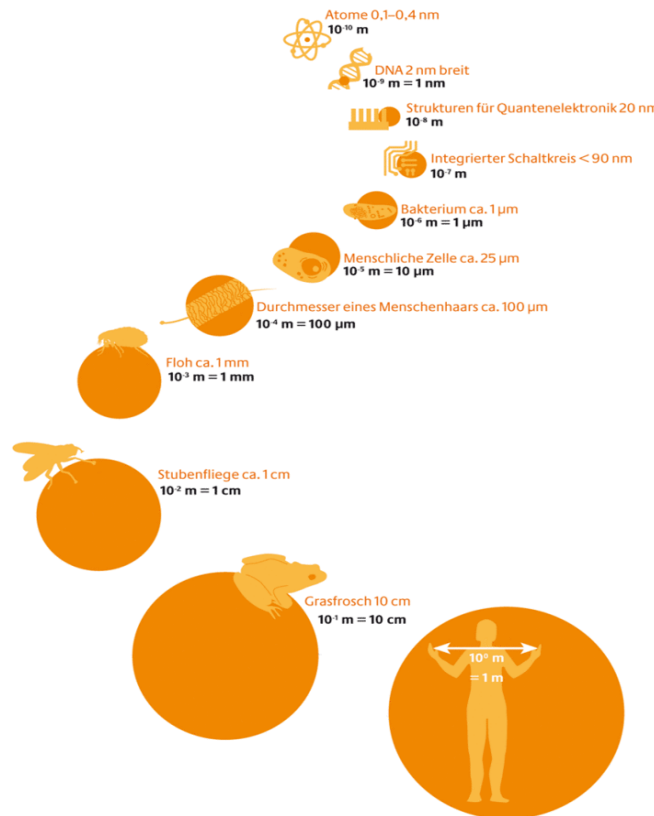
<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> Eric Drexler

<sup>3</sup> Richard Smalley

<sup>4</sup> Buckyball





شکل ۱-۱: مقایسه‌ی اندازه‌ی ذرات از ماکرو به نانو [ ۵ ]

### ۱-۱-۱-۱- نانو ساختارها

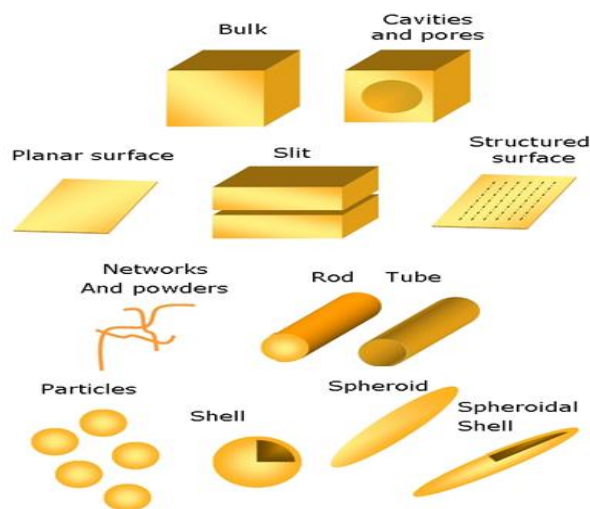
نانوساختار، ماده‌ای است که ساختار آن در مقیاس اتمی است. این ساختارها به اندازه‌ای کوچک هستند که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، تفاوتی آشکار با خصوصیات معمولشان در حالت حجیم دارد. افزایش نسبت سطح به حجم در نانوساختارها باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح نسبت به اتم‌های درون حجم، اثر بیشتری بر خواص فیزیکی ذره داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد و علاوه‌براین فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. این دسته از مواد از خواص بهتری از قبیل مقاومت الکتریکی، رسانندگی گرمایی، رسانندگی الکتریکی، خواص اپتیکی و فعالیت‌های کاتالستی نسبت به مواد بالکی برخوردارند. نانوساختارها در هر سطحی وجود دارند و ساخت بسیاری از نانوساختارها را می‌توان از موجودات طبیعت الگو گرفت. چنانکه ریچارد فاینمن اشاره می‌کند: "طبیعت با ابزار زنده‌ای کار می‌کند که می‌توان از آن برای توسعه‌ی ساختارهای کوچک استفاده نمود."

در طبیعت، مثال‌های فراوانی از ساختارهای نانو وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ساختار برگ‌ها در عمل فتوسنتز، کف پای مارمولک، تار عنکبوت، خود تمییز شونده‌گی برگ نیلوفر آبی، بال پروانه‌ها و ... اشاره کرد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: نمونه‌هایی از نانو ساختار در طبیعت

نانوساختارها با توجه به ابعادشان، به چهار دسته‌ی نقاط کوانتومی (ساختارهای صفر بعدی)، نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانوفیبرها (ساختارهای یک بعدی)، فیلم‌های نازک، صفحات گرافن، شبکه‌ها (ساختارهای دوبعدی) و نانوذرات حجیم (ساختارهای سه بعدی) تقسیم می‌شوند (شکل ۱-۳) [۶ و ۷].



شکل ۱-۳: طرح شماتیکی از ابعاد نانو ساختارها [۸]

## ۱-۲-۱- نانوذرات

ذراتی که در ابعاد نانو ساخته می‌شوند و نسبت سطح به حجم آن‌ها زیاد باشد، نانوذره نامیده می‌شوند. نانوذرات از مدت‌ها قبل مورد استفاده بوده‌اند. طی چند سال اخیر کاربردهای نانوذرات به‌طور مجزا و مستقل از فناوری نانو، پیشرفت‌های قابل توجهی داشته‌است و به عنوان یکی از ابعاد اصلی این فناوری به حساب می‌آید. این پیشرفت‌ها در زمینه‌های زیست پزشکی، داروسازی و دارورسانی، لوازم آرایشی، کاتالیزورها، کامپوزیت‌ها و روکش‌ها و... بوده‌است. تنوع در انواع نانوذرات به تنوع در کاربردهای آن برمی‌گردد. یکی از دلایل مورد توجه بودن نانوذرات این است که مواد ارزان قیمت نیز به دلیل کاهش ابعاد باارزش می‌شوند، زیرا در این مقیاس، مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد از قبیل خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری و انحلال‌پذیری به شدت دچار تغییر می‌شوند و بهبود می‌یابند. اگر نانوذرات کوچک‌تر شوند ( $10\text{nm} <$ )، انرژی سطوح کوانتیده می‌گردد، بدین معنا که ذرات رفتاری شبیه مولکول‌ها و اتم‌ها از خود نشان می‌دهند [۹].

## ۱-۲- روش‌های ساخت نانوذرات

برای رسیدن به ابعاد نانو و دستکاری اتم‌ها به طور کلی دو روش وجود دارد:

- روش بالا به پایین<sup>۱</sup>

این روش برای اولین بار توسط ریچارد فاینمن ارائه شد. کاهش ابعاد یک ماده از میکرومتر به نانومتر به واسطه‌ی خرد کردن، بریدن، برداشتن، له کردن، ذوب کردن، ذره کردن می‌باشد. این روش شامل گروه فیزیکی است و خود به دو دسته‌ی فرایندهای خردایشی مکانیکی<sup>۲</sup> و چگالش از یک بخار<sup>۳</sup> که برای اولین بار توسط گرنکوویست<sup>۴</sup> و بوهرمن<sup>۵</sup> از دانشگاه کورنل<sup>۶</sup> در سال ۱۹۷۶ میلادی ارائه گردید، تقسیم می‌شود. ضایعات و آلودگی در این روش زیاد است.

<sup>1</sup> Top-Down

<sup>2</sup> Mechanical Grinding

<sup>3</sup> Vapor Phase Synthesis

<sup>4</sup> Granqvist

<sup>5</sup> Buhrman

<sup>6</sup> Cornell

- روش پایین به بالا<sup>۱</sup>

روش پایین به بالا ابتدا توسط دکسلر ارائه گردید و بر خلاف روش قبل، افزایش ابعاد با چیدن و جابه جایی اتم‌ها و مولکول‌ها در کنار یکدیگر را در برمی‌گیرد و شامل روش شیمیایی می‌باشد. این روش از مزایایی از قبیل صرف-جویی در انرژی، هزینه کم‌تر و پسماند کمتر برخوردار است.

### ۱-۲-۱- روش فیزیکی

در این روش، تولید نانوذره بدون انجام واکنش و تنها از طریق فرایندهای فیزیکی امکان‌پذیر است.

- چگالش از یک بخار

چگالش از یک بخار جهت تولید نانوذرات سرامیکی، فلزی و اکسید فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش به صورت تبخیر یک فلز و چگالش سریع آن می‌باشد که طی آن خوشه‌های نانومتری به صورت پودری ته نشین می‌شوند.

برای تهیه نانوذرات فلزی جهت جلوگیری از اکسیداسیون از گازهای بی‌اثر و برای تهیه نانوذرات اکسید فلزی از اکسیژن استفاده می‌شود. در این روش می‌توان اندازه ذره را با تغییر پارامترهایی نظیر دما، سرعت تبخیر و محیط کنترل نمود. مهم‌ترین مزیت این روش میزان کم آلودگی و تهیه اکسیدهای فلزی شفاف و مقاوم نسبت به خش می‌باشد و عیب آن هزینه‌بر بودن این روش است.

- فرایندهای حالت جامد (خردایشی)

در این روش، تولید نانوذره از طریق فرایندهای فیزیکی از قبیل آسیاب کردن صورت می‌گیرد. برای دستیابی به ساختار نانو، از ابزارهای مکانیکی برای خرد کردن اجسام حجیم استفاده می‌شود. خواص نانوذرات حاصل از این روش، تحت تاثیر ماده آسیاب کننده، زمان و محیط اتمسفر آسیاب قرار می‌گیرد.

---

<sup>1</sup> Bottom-Up