دانشکده علوم پایه

پایان نامه دورهٔ کارشناسی ارشد در رشتهٔ فیزیک گرایش حالت جامد

موضوع:

بررسی اثرات نوع و ابعاد کاتالیزور در ابعاد نانولوله های کربنی تولید شده با روش CVD حرارتی

استاد راهنما:

دکتر علی‌اصغر حسینی

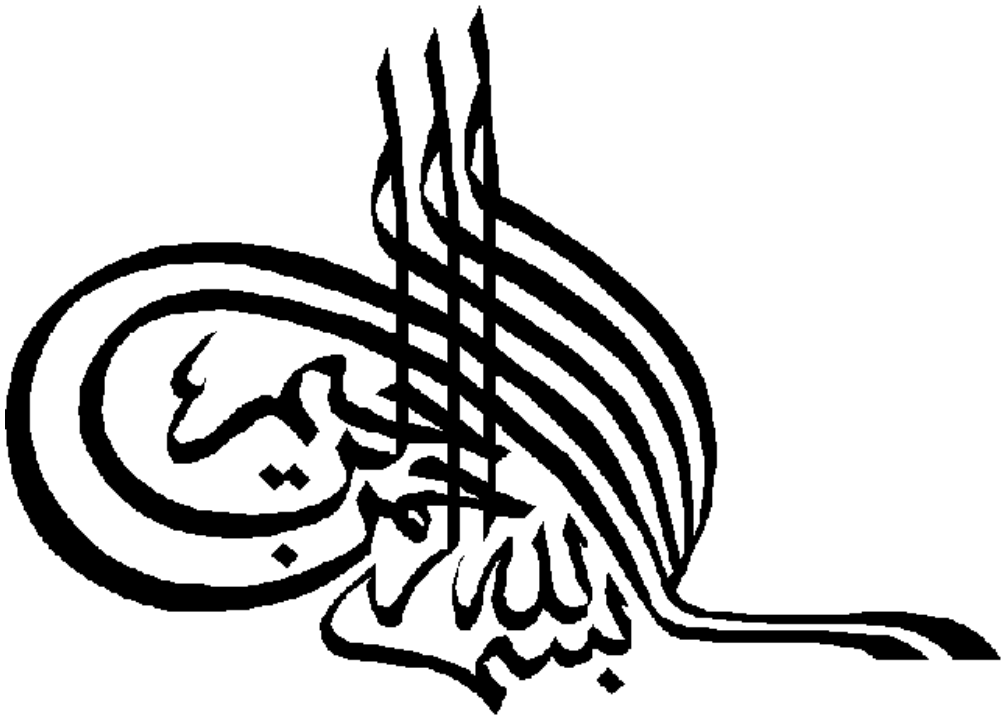
استاد مشاور:

دکتر محمدجواد چایچی

نام دانشجو:

فاطمه سجودی

شهریور ۱۳۹۰


بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم پایه

پایان نامه دورهٔ کارشناسی ارشد در رشتهٔ فیزیک گرایش حالت جامد

موضوع:

بررسی اثرات نوع و ابعاد کاتالیزور در ابعاد نانولوله های کربنی تولید شده با روش CVD حرارتی

استاد راهنما:

دکتر علی‌اصغر حسینی

استاد مشاور:

دکتر محمدجواد چایچی

اساتید داور:

دکتر حسین میلانی مقدم و دکتر اکبرزاده پاشا

نام دانشجو:

فاطمه سجودی

شهریور ۱۳۹۰

سپاسگزاری:

از تمامی معلمان، استادان، دوستان و خانواده‌ام

در کل دوران تحصیل سپاسگزارم.

تقدیم به :

همسرم که دوستی مهربان در تمام لحظه‌های زندگی ام است.

چکیده

نانولوله های کربنی از بدو شناسائی، توجه محققان بسیاری را در حوزه علوم مواد به خود جلب کرده است. به موجب خواص منحصربفرد فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های کربنی از جمله؛ خواص سطحی ویژه (نسبت سطح به حجم و انرژی سطح) ، هدایت الکتریکی قابل کنترل (از یک عایق تا یک رسانای خوب)، و خواص گسیل میدانی مطلوب دارای کاربردهای متنوعی می باشند. امروزه روش‌هایی که به صورت گسترده برای تولید CNTs مورد استفاده قرار می‌گیرند ، عبارتند از: روش تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رسوب‌گذاری از فاز بخار شیمیایی مواد، (CVD) که معمولا" در مجاورت یک فلز به عنوان کاتالیزور صورت می گیرد. تحت این شرایط این روش به رسوب گذاری کاتالیزوری از فاز بخار شیمیائی مواد (CCVD) معروف است. یک نگاه به تاریخچه سنتز CNTs نشان می دهد که روش CCVD نسبت به دیگر روش‌های رشد نانولوله‌های کربنی نظیر قوس الکتریکی یا پخت لیزری به مراتب بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. دو دلیل عمده را می‌توان عوامل اصلی در بکارگیری روش CCVD به منظور سنتز نانولوله های کربنی دانست. دلیل اول پائین بودن دمای سنتز در این روش نسبت به دیگر روش ها، و دلیل دیگر، امکان تولید CNTs به میزان انبوه و با هزینه کمتر می‌باشد. دراین پژوهش تجربی دو عامل مهم و مؤثر بر قطر نانولوله‌های کربنی مورد مطالعه قرار گرفته است. ابتدا اثر ابعاد نانوذرات کاتالیزوری کبالت و به دنبال آن اثر دمای رشد بر بازده و قطر CNTs مورد بررسی قرار گرفته است (البته باید توجه داشت که این دو عامل متاثر از یکدیگرند). جهت بررسی اثر ابعاد کاتالیزور بر ابعاد نانولوله های سنتز شده به روش CCVD نیاز به در اختیار داشتن نانوذرات کاتالیزوری با ابعاد گوناگون داریم. لذا برای این منظور در یک مرحله از طرح، با تغییر در صد وزنی کبالت نسبت به درصد وزنی ماده بستر، نانو ذرات اکسید کبالت با ابعاد مختلف، با بکار گیری روش تلقیح مرطوب بر روی بستر MgO سنتز گردید.

به منظور مطالعه ساختار نمونه ها، از طرح پراش اشعهX (طیف XRD)، و همچنین جهت تحلیل مورفولوژی و توزیع ابعادی نانوساختارهای سنتز شده ، از تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) استفاده شد.

نتایج حاصل از مطالعات انجام شده در مرحله اول طرح یعنی سنتز نانو ذرات کاتالیزور، نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی کبالت نسبت به بستر MgO ابعاد نانوذرات کاتالیزور افزایش می‌یابد. همچنین با بررسی های به عمل آمده روی یافته‌های قسمت دوم طرح؛ یعنی سنتز CNTs و مطالعه عوامل موثر در ابعاد نانولوله‌ها، این نتیجه حاصل شده است که با افزایش ابعاد نانوذرات کاتالیزور، قطر نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد. مرحله نهائی طرح؛ یعنی بررسی اثر دمای سنتز بر ابعاد CNTs نشان می‌دهد،که با افزایش دمای سنتز، نانولوله‌هایی با قطر بزرگتر تولید می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

نانولوله‌های کربنی، بستر کاتالیزوری، CCVD، طرح پراش اشعهX .،تصاویر SEM، تصاویر TEM

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول **۱**

۱-۱- تعریف ۳

۱-۲- نانومواد ۳

۱-۲-۱- نانوذرات ۴

۱-۲-۲- نانوکپسول ۵

۱-۲-۳- نانوحفره ۶

۱-۲-۴- نانوسیم ۶

۱-۲-۵- فولرین ۶

۱-۲-۶- نانولوله‌ها ۷

۱-۳-روش‌های تولید نانوساختارها ۷

فصل دوم **۹**

۲-۱- کربن ۱۰

۲-۲- ساختار نانولوله‌های کربنی ۱۲

۲-۳- خواص نانولوله‌های کربنی ۱۴

۲-۳-۱- خواص مکانیکی، استحکام ۱۴

۲-۳-۲- خواص الکترونی ۱۵

۲-۳-۳- خواص اپتیکی ۱۵

۲-۳-۴- خواص گرمایی ۱۶

۲-۳-۵- واکنش پذیری شیمیایی ۱۶

۲-۴- مکانیزم رشد نانولوله‌های کربنی ۱۶

۲-۵- روشهای سنتز نانولوله‌های کربنی ۱۷

۲-۵-۱- تخلیه قوس الکتریکی ۱۸

۲-۵-۲- تبخیر لیزری ۱۹

۲-۵-۳- روش رسوب گذاری بخار شیمیایی ۲۰

۲-۶- کاربرد نانولوله‌های کربنی ۲۳

۲-۶-۱- ذخیره سازی انرژی ۲۳

۲-۶-۱-۱- ذخیره سازی هیدروژن ۲۳
۲-۶-۱-۲- ذخیره‌سازی لیتیوم ۲۳
۲-۶-۱-۳- ابرخازن‌های الکتروشیمی ۲۴
۲-۶-۲- ابزارهای گسیل میدان ۲۵
۲-۶-۳- ترانزیستورها ۲۵
۲-۶-۴- نانوحسگرها ۲۶
۲-۶-۵- کامپوزیت ۲۷
۲-۶-۶- کاربردهای پزشکی ۲۷
۲-۷- خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی ۲۸
۲-۷-۱- روشهای خالص‌سازی ۲۹
۲-۷-۱-۱- اکسایش شیمیایی ۲۹
۲-۷-۱-۲- روش‌های فیزیکی خالص‌سازی ۳۰

فصل سوم **۳۳**

۳-۱- مقدمه ۳۴
۳-۲- روشهای تولید کاتالیزور ۳۶
۳-۲-۱- روش سل-ژل ۳۶
۳-۲-۲- هم احیایی پیش ماده‌ها ۳۷
۳-۲-۳- تلقیح ۳۷
۳-۲-۴- رسوب گذاری با مکانیزم تبادل یونی ۳۸
۳-۲-۵- رسوب به روش جذب یون ۳۸
۳-۲-۶- روش مایسل معکوس ۳۹
۳-۲-۷- تجزیه گرمایی مخلوط کربونیل ۳۹
۳-۳- کاتالیزورهای مورد استفاده در رشد CNT ۳۹
۳-۴- پارامترهای تعیین کننده‌ی خواص کاتالیزوری ۴۱
۳-۴-۱- تأثیر نوع کاتالیزور بر رشد CNTs ۴۱
۳-۴-۲- تأثیر مورفولوژی کاتالیزور بر رشد CNTs ۴۴
۳-۴-۳- تأثیر روش¬های تولید نانوذرات کاتالیزوری بر رشد CNTs ۴۵
۳-۴-۴- تأثیر بستر بر رشد CNTs ۴۸
۳-۴-۵- تأثیر پیش‌فرایند در رشد CNTs ۵۰
۳-۵- نتیجه‌گیری ۵۱

فصل چهارم **۵۳**

۴-۱- مقدمه ۵۴

۴-۲- تهیه نانوذرات کاتالیزوری ۵۵

۴-۳- سنتز نانولوله‌های کربنی ۵۷

۴-۴- خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی ۶۰

فصل پنجم **۶۳**

۵-۱- مقدمه ۶۴

۵-۲- بررسی اثر درصد وزنی کبالت بر بازده و ابعاد نانوذرات کاتالیزوری ۶۶

۵-۳- بررسی اثر ابعاد نانوذرات کاتالیزوری بر قطر نانولوله‌های کربنی ۷۱

۵-۴- بررسی اثر خالص‌سازی با استفاده از طیف XRD ۷۹

۵-۵- بررسی اثر دمای رشد بر بازده و قطر نانولوله‌های کربنی ۸۰

۵-۶- نتیجه‌گیری ۸۵

۵-۷- پیشنهادات ۸۸

منابع و مآخذ **۸۹**

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۲-۱- مدل هایی از اولین فولرین های کشف شده : a) $C_{۶۰}$ و b) $C_{۷۰}$ ۱۱

شکل ۲- ۲- الف: بردار چیرال $\vec{R} = n\vec{a}_۱ + m\vec{a}_۲$ یا $\overrightarrow{OA}$ روی شبکه کندوی عسل اتم های کربن با بردارهای واحد $\vec{a}_۱$ و $\vec{a}_۲$ و زاویه چیرال θ نسبت به محور زیگزاگ تعریف می شود. (ب) بردارهای ممکن که به وسیله اعداد صحیح (n,m) برای نانولوله‌های کربنی متداول تعیین می‌شوند ازجمله؛ نانولوله‌های زیگزاگ، آرمچیر، و چیرال ۱۳

شکل ۲- ۳- مدل شماتیک از نانولوله‌های تک دیواره (a) آرمچیر (b) زیگزاگ (c) چیرال.....۱۳

شکل۲-۴- مکانیزم رشد نانولوله های کربنی ۱۷

شکل ۲- ۵- سیستم آزمایشگاهی از دستگاه قوس الکتریکی ۱۹

شکل ۲-۶- تصویری شماتیک از دستگاه پخت لیزری ۲۰

شکل۲-۷- تصاویر شماتیک از سه روش سنتز نانولوله های کربنی(a)روش قوس الکتریکی (b) روش تبخیر لیزری (c) روش رسوب بخار شیمیایی.....۲۱

شکل ۲-۸- تصویر شماتیک از دستگاه CVDپلاسمایی ۲۲

شکل ۲- ۹- یک تک نانولوله نیمه رسانا به دو الکترود متصل شده است. بستر Si که به وسیله لایه $SiO_۲$ با ضخامت ۳۰۰nm پوشیده شده است به عنوان گیت پشتیبان عمل می کند. ۲۶

شکل۳-۱- تصویر شماتیک از دستگاه CVD..... ۳۵

شکل ۳-۲- نمایی شماتیک از برهمکنش‌های الکترونی موجود در جذب شیمیایی که در آن یک اوربیتال پر شده در ماده جذب شده با اوربیتال خالی موجود در فلز به اشتراک گذاشته می‌شود. برای وضوح بیشتر به جای پیوندهای الکترونی، ترازهای گسسته فلز نشان داده شده‌است..... ..... ۴۲

شکل ۳-۳- تصویر شماتیک از رشد نانولوله های کربنی که در آن نانوذرات کاتالیزوری در تخلخل زئولیت.به دام می‌افتند ۴۷

شکل۴-۱- تصویری از دستگاه CVD موجود در آزمایشگاه نانو.. ..... ۵۸

شکل۵-۲. تصاویر SEM از نانوذرات اکسید کبالت بر روی بستر MgO مربوط به شماره‌های : a)۱۰۱، b)۱۰۲، c)۱۰۳، d)۱۰۴.....۶۸

شکل ۵-۳- تصاویر TEM نانوذرات اکسید کبالت روی بستر MgO مربوط به شماره‌های: a)۱۰۱، b)۱۰۲، c)۱۰۴.....۶۹

شکل ۵-۷- تصاویر SEM از نمونه های a)۱۱۰۱، b) ۱۱۰۲ ، c) ۱۱۰۳و d) ۱۱۰۴ ..... ۷۴

شکل ۵-۸- تصاویر SEM از نمونه‌های a)۲۱۰۱، b) ۲۱۰۲ ، c)۲۱۰۳ و d) ۲۱۰۴ ..... ۷۵

شکل ۵- ۱۴- تصاویر SEM از نمونه‌های a)۱۰۳۱، b)۱۳۰۲، c)۱۳۰۳ و d)۱۳۰۴ ..... ۸۳

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول۵-۱- برچسب نمونه نانوذرات تهیه شده ۶۶
جدول ۵-۲- میانگین ابعادی نانوذرات با استفاده از تصاویر TEM ۷۱
جدول ۵-۳- برچسب نانولوله‌های تهیه شده در دو دمای ۶۰۰°C و ۷۰۰°C ۷۲
جدول ۵-۴- میانگین قطری نانولوله‌های کربنی سری ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ و مقایسه آنها با ابعاد نانوذرات XRD ۷۸
جدول ۵-۵- برچسب نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای مختلف ۸۱
جدول۵-۶- میانگین قطری نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای مختلف ۸۵

فهرست طیف‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۵-۱- طرح پراش اشعه X نانوذرات اکسیدکبالت واقع بر روی بستر MgO برای نمونه‌های: a) ۱۰۱، b)۱۰۲، c)۱۰۳ و d)۱۰۴ ..... ۶۷
شکل ۵-۵- طیف XRD مربوط به نانولوله‌های سنتز شده در دمای ۶۰۰℃ مربوط به نمونه‌های a) ۱۱۰۱،b)۱۱۰۲، c)۱۱۰۳ و d)۱۱۰۴..... ۷۳
شکل ۵-۶- طیف XRD مربوط به نانولوله¬های سنتز شده در دمای: ۷۰۰ مربوط به نمونه‌های a)۲۱۰۱،b)۲۱۰۲، c)۲۱۰۳ و d)۲۱۰۴ ..... ۷۳
شکل ۵-۱۱- طرح پراش اشعه X از نانولوله‌های a)۱۱۰۱، b)۱۱۰۲ ،c)۱۱۰۳ و b)۱۱۰۴، الف) قبل از خالص‌سازی و ب) پس از خالص سازی..... ۷۹
شکل۵-۱۲- طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه ۱۱۰۱ a) قبل از خالص سازی و b)پس از خالص‌سازی..... ۸۰
شکل۵-۱۳- طیف XRD مربوط به نمونه‌های a)۱۰۳۱، b)۱۰۳۲، c)۱۰۳۳ و d) ۱۰۳۴..... ۸۱

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

شکل ۵-۴- نمودار توزیع آماری ابعادی مربوط به نمونه‌های ۱۰۱، ۱۰۲ و ۱۰۴ ..... ۷۰
شکل ۵-۹- نمودارهای توزیع آماری قطری نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای $600^{\circ}C$ ۷۶
شکل ۵-۱۰- نمودارهای توزیع آماری قطری نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای $700^{\circ}C$ ۷۷
شکل ۵- ۱۵- نمودار توزیع آماری قطر CNTs سنتز شده در دمای مختلف ۸۴

لیست علایم و اختصارات

نانولوله‌ی کربنی (Carbon nanotube)	CNT
نانولوله‌ی کربنی تک دیواره (Single Walled Nanotube)	SWNT
نانولوله‌ی کربنی چند دیواره (Multi walled Nanotube)	MWNT
نانوذره (Nanoparticle)	NP
نانوکره‌های (Carbon Nano Sphere)	CNSs
رسوبگذاری کاتالیزوری از فاز بخار شیمیایی (Catalytic Chemical Vapor Deposition)	CVD
مکعب مرکز سطحی (Face Center Cubic)	fcc
نانومتر (Nanometer)	nm
پراش اشعه X (X Ray Diffraction)	XRD
میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscopy)	AFM
میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy)	SEM
میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy)	TEM
ترانزیستورهای گسیل میدانی (Field Emission Transistor)	FET

فصل اول

مقدمه‌ای بر فناوری نانو

فصل اول

مقدمه‌ای برفناوری نانو

اولین بار مفهوم فناوری نانو در سال ۱۹۵۹ توسط ریچارد فاینمن[۱] در یک سخنرانی با این عنوان که «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» توصیف گردید. او ماشین‌هایی را در ذهن تجسم کرد که از ماشین‌های کوچکتر ساخته شدند و خود این ماشین‌های کوچک، از ماشین‌های کوچک‌تر تشکیل شده‌اند، و با ادامه این عملیات به راحتی محدوده اتمی قابل دسترس می‌شود. " اصل فیزیک، به همان اندازه که من درک می‌کنم، مغایر با امکان طراحی اتم به اتم اجسام سخن نمی‌گوید" [۱] . تعریف فاینمن توسط درکسلر در کتاب‌هایش از جمله ماشین خلقت[۲] و عصر ظهور فناوری نانو[۳] به تفصیل شرح داده شد. "فناوری نانو بر اساس دستکاری اتم به اتم به همراه امکان کنترل ساختار ماده در سطح مولکولی است و آن مستلزم توانایی در ساخت سیستم مولکولی با دقت اتم به اتم می‌باشد که بازده آن گوناگونی و تنوع در نانوماشین‌هاست [۲]. طولی نکشید که دانشمندان توانستند اتم‌ها را، به منظور ایجاد ساختارهای معین، از روی سطح برداشته و

---

[۱] Richard Feynman
[۲] Engines of Creation
[۳] the Coming Age of Nanotechnology

جابجا کنند. به طور کلی فناوری نانو در آن زمان به این آزمایشات پایه‌ای محدود بود و هیچ‌گونه استفاده کاربردی نداشت. با این حال به محض اینکه اهمیت این اکتشاف دانسته شد، اشتیاق به این فناوری افزایش یافت و واژه فناوری نانو به شکل گسترده‌ای در تکنیک‌هایی که در سطح نانومتر قابل درک است، کاربردی شد.در سال‌های اخیر فناوری نانو تبدیل به یکی از مهم‌ترین و مهیج‌ترین حوزه‌های رو به پیشرفت در فیزیک، شیمی، علوم مهندسی، علوم مواد و زیست شناسی شده است. فناوری نانو با نوید تحقق موفقیت‌های شگرف در آینده ای نزدیک، زمینه پیشرفت‌های فناوری متنوعی را در گستره‌های وسیع فراهم خواهد آورد.

۱-۱- تعریف

خاستگاه واژه "نانو" از یک کلمه یونانی به معنی کوتوله است، اما در اصطلاح علمی نانو به معنی $۱۰^{-۹}$ می‌باشد، بنابراین از نظر ابعادی یک نانومتر برابر است با $۱۰^{-۹}$ متر. (که برابر با اندازه ده اتم یا بیشتر است). فناوری به معنی ساخت اشیاء مفید بر اساس اصول علمی است، بنابراین فناوری نانو به معنی ساخت اشیاء مفید در مرتبه $۱۰^{-۹}$ می‌باشد. به عبارتی دیگر فناوری نانو به مجموعه اقداماتی اطلاق می‌گردد که طی آن بشر قادر است تا با شناخت دقیق ماهیت مواد، در ساختار و خواص آنها به کنترل حیرت انگیزی دست یابد. مؤسسه فورسایت ایالات متحده[۱] چنین تعریفی از فناوری نانو ارائه کرده است: «فناوری نانو مجموعه‌ای از فناوری‌هاست که قادر به کنترل ساختار مواد درمقیاس نانومتر جهت تولید مواد و دستگاه‌های جدید با فوائد و خواص منحصر بفرد می‌باشد » [۳] .

۱-۲- نانومواد

کلیه مواد از دانه‌هایی تشکیل شده‌اند، که در بردارنده اتم‌های زیادی در درون خود می‌باشند. این دانه‌ها وابسته به اندازه‌های خود با چشم غیر مسلح، مرئی و یا نامرئی هستند. معمولاً مواد دارای دانه‌هایی با

[۱] USA. Foresite Agency

تنوع اندازه از صدها میکرون تا چند سانتیمتر می‌باشند. نانومواد، دانه‌هایی با ابعاد ۱ الی ۱۰۰ نانومتر حداقل در یک و یا حداکثر در سه بعد دارند.

مواد با مساحت سطح بالا دارای خواص شیمیایی، مکانیکی، اپتیکی و مغناطیسی متفاوتی هستند و از این خصوصیات می‌توان در کاربردهای ساختاری بهره جست. بعضی نانومواد به صورت استثنایی در دماهای بالا دارای استحکام بالایی می‌باشند. آنها از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند؛ زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های سطح این نانومواد در مقایسه با مولکول‌ها یا اتم‌های سطح مواد حجمی بیشتر می‌باشد.

مواد موجود در طبیعت دارای فازهای مشخصی هستند. سه فاز معمول موجود در طبیعت عبارتند از؛ گازها، مایعات و جامدات؛ اما مخلوطی از این فازها نیز می‌توانند تحت شرایط خاصی در کنار هم در حالت تعادل قرار گیرند. نانوفناوری به صورت گسترده با فاز جامد سروکار دارد زیرا مولکول‌ها و اتم‌ها به اطراف جابجایی ندارند. در فاز جامد، اتم‌ها و مولکول‌ها می‌توانند در یک آرایه منظم هندسی در سه بعد توزیع شوند،که به آنها بلور گفته می‌شود. همچنین اتم‌ها و مولکول‌ها می‌توانند به صورت نامنظم در کنار هم قرار گرفته و ساختار جامد را بوجود آورند، که در این حالت به آنها جامد بی‌شکل[۱] گفته می‌شود و به جامدات غیربلوری نیز معروفند.

نانومواد برحسب نوع آرایش اتم‌ها در کنار هم و شکل هندسی که ایجاد می‌کنند، در انواع مختلف شناسایی و سنتز شده‌اند و آنها را می‌توان در طبقه بندی زیر خلاصه نمود:

۱-۲-۱- نانوذرات

منظور از نانوذره، همان‌طور که از نام آن پیداست، به ذراتی با ابعاد نانومتر در سه بعد اطلاق می‌شود. نانوذرات می‌توانند انواع گوناگونی داشته باشند؛ مانند نانوذرات فلزی، سرامیکی و غیره. در گذر از میکروذرات

---

[۱] Amorphous