دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشتهٔ فیزیک گرایش حالت جامد

موضوع:

تاثیر روش سنتز نانوذرات کاتالیست بر رشد نانولوله‌های کربنی بر روی بستر زئولیتی به روش نهشت از فاز بخار شیمیایی مواد

استاد راهنما:

دکتر علی‌اصغر حسینی

استاد مشاور:

دکتر محمود تاجبخش

نام دانشجو:

محدثه شادفر

شهریور ماه ۱۳۹۱

دانشکده علوم پایه

پایان نامه دورهٔ کارشناسی ارشد در رشتهٔ فیزیک گرایش حالت جامد

موضوع:

تاثیر روش سنتز نانوذرات کاتالیست بر رشد نانولوله‌های کربنی بر روی بستر زئولیتی به روش نهشت از فاز بخار شیمیایی مواد

استاد راهنما:

دکتر علی‌اصغر حسینی

استاد مشاور:

دکتر محمود تاجبخش

نام دانشجو:

محدثه شادفر

اساتید داور:

دکتر کوروش نوذری – دکتر علی بهاری

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم به مهربان فرشتگانی که

تمام تجربه‌های زیبا و یکتای زندگی‌ام را مدیون حضور مهربان آن‌ها هستم

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

چکیده

تولید نانوذرات و نانولوله‌ها به عنوان زیر بنای ساخت مواد نوین مورد استفاده کلیه صنایع، اعم از پزشکی، الکترونیک، حمل و نقل، انرژی، علوم مواد و ... از فعالیت‌های گسترده پژوهشی در بعد تجربی می‌باشد. در این پروژه نانولوله‌های کربنی را بر روی بستر زئولیتی به روش نهشت از بخار شیمیایی مواد رشد داده‌ایم. از آنجا که عواملی همچون نوع و ابعاد ذرات کاتالیست، درصد وزنی آن‌ها نسبت به ماده بستر و همچنین روش و فرآیند سنتز آن‌ها، بر ابعاد و خواص ساختاری نانولوله‌های سنتز شده موثر است، نانوذرات کاتالیست را به دو روش تلقیح مرطوب و تبادل یون تولید کرده و تاثیر روش سنتز نانوذرات بر کیفیت و کمیت نانولوله‌های کربنی تولید شده را مورد بررسی قرار داده‌ایم. بستر مورد استفاده در این پروژه، Zeolite-NaY است که یک بستر متخلخل و مناسب برای رشد نانولوله‌های کربنی شناخته شده است. با انتخاب گاز استیلن به عنوان منبع هیدروکربن، نانولوله‌های کربنی را به روش "CCVD" روی این بستر رشد داده و با تغییر پارامترهای موثر، نقش زئولیت را نیز مورد مطالعه قرار داده‌ایم.

همانگونه که در تصاویر SEM و TEM تهیه شده از نمونه ها نیز مشاهده می‌شود، نانولوله‌هایی که بر روی بستر آماده شده به روش تلقیح سنتز شده‌اند، دارای گستره قطری بیشتری بوده و دارای قطرهای بسیار متفاوت هستند. در حالی که در روش تبادل یون، نانولوله هایی با گستره قطری محدودتر و به عبارتی یکنواخت تری تولید می‌شوند.

فراوانی نانولوله‌ها در نمونه آماده شده به روش تبادل یون به مراتب بیشتر از نمونه آماده شده به روش تلقیح است و همچنین نانولوله‌های طویل تر و مستقیم تری نیز در آن مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی، زئولیت NaY، تبادل یون، تلقیح مرطوب، استیلن.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول ۱

فناوری نانو ۱

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- تاریخچه نانو ۲

۱-۳- اصول پایه فناوری نانو ۴

۱-۴- نانوساختارها ۴

۱-۴-۱- نانو مواد ۴

۱-۴-۲- نانو لوله‌ها ۶

۱-۴-۳- نانو کپسول ۶

۱-۴-۴- نانوالیاف (نانوسیم) ۷

۱-۴-۵- نانو مواد متخلخل ۸

۱-۴-۶- فولرین ها ۹

۱-۴-۷- نانوحسگرها ۱۰

۱-۴-۸- سیستم شناسایی ۱۱

۱-۴-۹- نانوفیلترها ۱۱

۱-۴-۱۰- نانوفتوکاتالیست ۱۳
۱-۵- روش های تولید نانوساختارها ۱۴
۱-۶- جمع بندی ۱۵
فصل دوم ۱۷
مقدمه ای بر کربن و اشکال مختلف آن..... ۱۷
۲-۱- مقدمه ۱۷
۲-۲- گروه های تجمعی عنصر کربن ۱۸
۲-۲-۱- کربن بی شکل ۱۹
۲-۲-۲-الماس ۱۹
۲-۲-۳-گرافیت ۱۹
۲-۲-۴-فولرین ۲۰
۲-۳- نانولوله‌های کربنی ۲۱
۲-۳-۱- ساختار هندسی نانولوله‌های کربنی..... ۲۴
۲-۴- ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی ۲۸
۲-۴-۱-حالت رسانا و نیمه‌رسانایی آن‌ها بر حسب شکل هندسی‌شان ۲۸
۲-۴-۲- سطح جداره صاف یا قدرت تفکیک بالا ۲۸

۲-۴-۳- استحکام و مقاومت کششی بالا ۲۹
۲-۴-۴-خواص اپتیکی نانولوله‌های کربنی ۲۹
۲-۴-۵-خواص گرمایی ۲۹
۲-۴-۶-واکنش پذیری شیمیایی ۲۹
۲-۴-۷- خاصیت مغناطیسی، ممان مغناطیسی بسیار بزرگ ۳۰
۲-۴-۸- حساس به تغییرات کوچک نیروهای اعمال شده ۳۰
۲-۴-۹- چگالی سطحی بسیار بالا ۳۱
۲-۴-۱۰- قابلیت ذخیره‌سازی ۳۱
۲-۴-۱۱- داشتن خاصیت ابررسانایی ۳۲
۲-۴-۱۲-تولید ولتاژ ۳۲
۲-۵-مکانیزم رشد نانولوله های کربنی ۳۲
۲-۶-روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی ۳۵
۲-۶-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی ۳۶
۲-۶-۲- روش تبخیر لیزری ۳۸
۲-۶-۳- رسوب‌گذاری بخار شیمیایی ۴۱
۲-۷- کاربردهای نانولوله‌های کربنی ۴۶

۲-۷-۱- الکترونیک ۴۶
۲-۷-۲- حسگرها ۴۸
۲-۷-۳- نمایشگرهای گسیل میدانی ۴۹
۲-۷-۴- حافظه‌های نانولوله‌ای ۵۰
۲-۷-۵- استحکام‌دهی کامپوزیت‌ها ۵۰
۲-۷-۶- ساختار توخالی نانولوله و کاربرد به عنوان ذخیره کننده و پیل سوختی ۵۱
۲-۸- چالش های فرآوری ۵۱
۲-۸-۱- تولید انبوه با قیمت مناسب ۵۱
۲-۸-۲- خالص‌سازی نانولوله‌ها ۵۲
۲-۸-۳- اتصال نانولوله‌ها و ایجاد رشته‌ها ۵۳
۲-۸-۴- جلوگیری از توده‌ای شدن نانولوله‌ها ۵۳
۲-۸-۵- چگونگی حفظ نانولوله‌ها بعد از فراوری ۵۴
۲-۸-۶- کنترل رشد نانولوله‌ها ۵۴
فصل سوم ۵۶
مقدمه ای بر زئولیت و ساختارهای آن ۵۶
۳-۱- مقدمه ۵۶

۳-۲- تاریخچه ی اولیه ۶۲
۳-۳- زئولیت های طبیعی ۶۵
۳-۴- خواص عمومی زئولیت ها ۶۶
۳-۵- کاربرد های زئولیت ۷۰
۳-۵-۱- کنترل آلودگی ۷۰
فصل چهارم ۷۶
روش تحقیق..... ۷۶
۴-۱-مقدمه ۷۶
۴-۲-تهیهٔ نانوذرات کاتالیست ۷۷
۴-۲-۱- موادلازم برای تهیهٔ نانوذرات اکسیدآهن ۷۷
۴-۲-۲- وسایل مورد نیاز ۷۸
۴-۲-۳- تهیه نانوذرات اکسیدآهن به روش تلقیح مرطوب..... ۷۸
فصل پنجم..... ۸۵
تحلیل و نتیجه گیری ۸۵
۵-۱- مقدمه..... ۸۵
۵-۲- بررسی اثر روش آماده سازی نانوذرات کاتالیست ۸۶

۵-۲-۱- سنجش کیفیت نانولوله‌های تولید شده ۱۰۰

۵-۳- بررسی تاثیر درصد وزنی کاتالیست نسبت به بستر زئولیتی ۱۰۳

۵-۴- بررسی تاثیردمای سنتز بر رشد نانولوله های کربنی ۱۰۴

۵-۵- بررسی اثر زمان سنتز بر رشد نانولوله های کربنی ۱۰۷

۵-۶- جمع‌بندی نتایج ۱۰۹

۵-۷- پیشنهادات ۱۱۱

منابع ۱۱۲

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

فصل اول- فناوری نانو

شکل ۱- ۱ رویکرد بالا- پایین و پایین- بالا ۱۵

فصل دوم- کربن و اشکال مختلف آن

شکل ۲- ۱ الف) نانولوله چنددیواره، ب) نانولوله تک‌دیواره ۲۲

شکل ۲- ۲ الف): این شکل صفحات گرافیت رانشان می‌دهد. ب): ساختار بلوری الماس در این شکل نشان داده شده است.

ج)نمونه ای از یک نانولوله آرمیچر را مشاهده می‌کنید. د) مولکول $C_{۶۰}$ که یک فولرین است در این شکل نشان داده شده است.

..... ۲۴

شکل ۲- ۳ در این شکل بردار هایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله (۴،۸) نیز

نشان داده شده است (مستطیلی که با بردارهای کایرال و T ساخته شده). ۲۶

شکل ۲- ۴ الف) نانولوله آرمیچر(۵،۵)، ب)نانولوله زیگزاگ(۹،۰)، ج) نانولولهی کایرال(۱۰،۵). ۲۸

شکل ۲- ۵ ذخیره‌سازی مولکول‌ها در نانولوله های کربنی ۳۲

شکل ۲- ۶ مراحل شکل‌گیری نانولوله های کربنی ۳۴

شکل ۲- ۷ طرح شماتیک مکانیزم های رشد از سر و رشد از پایه ۳۵

شکل ۲- ۸ دستگاه سنتز نانولوله های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی ۳۹

شکل ۲- ۹ شماتیک دستگاه تولید نانولوله های کربنی با دستگاه تبخیر لیزری ۴۱

شکل ۲- ۱۰ شماتیک دستگاه رسوب‌گذاری بخار شیمیایی ۴۳

شکل ۲- ۱۱ طرح شماتیک دستگاه CVD با پلاسمای بهبود یافته ۴۴

شکل ۲- ۱۲ استفاده از نانولوله کربنی در الکترونیک ۴۹

فصل سوم- مقدمه ای بر زئولیت و ساختارهای آن

شکل ۳- ۱ اتصال چهاروجهی‌ها به یکدیگر و شکل‌گیری زئولیت‌ها ۵۸

شکل ۳- ۲ واحدهای سازنده ثانویه که از اتصال چهاروجهی ها به یکدیگر شکل می‌گیرند و ساختارهای زئولیت را شکل می‌دهند.

..... ۵۹

شکل ۳- ۳ شکل‌گیری زئولیت‌های مختلف ۶۰

شکل ۳- ۴ قرار گرفتن یون‌های سدیم در ساختار زئولیت ۶۰

شکل ۳- ۵ الف)فوجاسیت، ب)بخش‌های سازنده زئولیت ۶۳

فصل چهارم- روش تحقیق

شکل ۴- ۱ الف)زئولیت تبادل یون شده، ب)صاف کردن نمونه، ج)خشک کردن نمونه ۸۰

شکل ۴- ۲ الف) ترکیب زئولیت NAY در محلول نمک نیترات کبالت، ب) صاف کردن نمونه ۸۱

شکل ۴- ۳ تصویردستگاه CVD موجود در آزمایشگاه نانو تکنولوژی دانشگاه مازندران ۸۴

فصل پنجم- تحلیل و نتیجه گیری

شکل ۵- ۱ طیف FTIR مربوط به زئولیت NAY ۸۸

شکل ۵- ۲ طیف FTIR نمونه های الف)۲۰۱، ب)۲۰۲، ج)۲۰۳ ..... ۸۹

شکل ۵- ۳ تصاویر SEM از نمونه های الف)۱۱۰۱، ب)۱۱۰۲، ج)۱۱۰۳ ..... ۹۱

شکل ۵- ۴ تصاویر SEM از نمونه های الف)۱۲۰۱، ب)۱۲۰۲، ج)۱۲۰۳ ..... ۹۲

شکل ۵- ۵ نمودار توزیع آماری قطری الف)۱۱۰۳، ب)۱۲۰۳ ..... ۹۳

شکل ۵- ۶ تصاویر TEM نمونه های الف)۱۱۰۳، ب)۱۲۰۳ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر ۹۵

شکل ۵- ۷ تصاویر TEM تهیه شده: الف)نانولوله های مستقیم، ب)نانولوله های به هم تنیده شده، ج)نانولوله های مستقیم، د)پدیده جوانه زنی در فرآیند رشد، ه)نانولوله بامبویی در ۱۲۰۳، و)نانولوله بامبویی در ۱۱۰۳ ..... ۹۷

شکل ۵- ۸ الف)رشد نانولوله با قطر کوچکتر از سر یک نانولوله در نمونه ۱۲۰۳، ب)رشد از سر و رشد از پایه در نمونه ۱۲۰۳، ج) و د)رشد از سر و رشد از پایه در نمونه ۱۱۰۳ ..... ۹۸

شکل ۵- ۹- نانولوله هایی با مدل متفاوتی از رشد ۹۹

شکل ۵- ۱۰- ترکیب رشد از سر- رشد از پایه و شاخه‌زنی [۵۹] ۱۰۰

شکل ۵- ۱۱ طیف رامان الف) نمونه ۱۱۰۳، ب) نمونه ۱۲۰۳ ..... ۱۰۲

شکل ۵- ۱۲ نمودار توزیع آماری قطر نمونه های الف)۱۱۰۱، ب)۱۱۰۲، ج)۱۱۰۳ ..... ۱۰۳

شکل ۵- ۱۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه های الف)۱۲۰۱، ب)۱۲۰۲، ج)۱۲۰۳ ..... ۱۰۶

شکل ۵- ۱۴ نموار توزیع قطری نمونه های الف)۱۲۰۱، ب)۱۲۰۲، ج)۱۲۰۳ ..... ۱۰۷

شکل ۵- ۱۵ تصاویر SEM مربوط به نمونه های الف)۳۲۰۱، ب)۳۲۰۲، ج)۳۲۰۳ ..... ۱۰۹

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

فصل اول- فناوری نانو

جدول ۱- ۱ مقایسه اندازه ها از ماکرو تا مولکول ۴

فصل پنجم- تحلیل و نتیجه‌گیری

جدول ۵- ۱ شماره های شناسایی نانوذرات تهیه شده به روش تلقیح مرطوب ۸۷

جدول ۵- ۲ شماره های شناسایی نانوذرات تهیه شده به روش تبادل یون ۸۸

جدول ۵- ۳ شماره های شناسایی نانولوله‌های تهیه شده بر روی نانوذرات تولید شده به روش تلقیح مرطوب ۹۱

جدول ۵- ۴ شماره های شناسایی نانولوله‌های تهیه شده بر روی نانوذرات تولید شده به روش تبادل یون ۹۱

جدول ۵- ۵ نانولوله‌های تهیه شده در سه دمای متفاوت ۱۰۶

جدول ۵- ۶ نانولوله‌های تهیه شده در سه زمان متفاوت ۱۰۹

لیست علائم و اختصارات

نانولوله های کربنی (Carbon Nanotubes)	CNTs
رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (Chemical Vapor Deposition)	CVD
میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scannning Electron Microscopy)	SEM
میکروسکوپ الکترونی روبشی (Transmission Electron Microscopy)	TEM

فصل اول

فناوری نانو

۱-۱- مقدمه

علم نانو، عبارت است از مطالعه و تولید ساختارهایی که در مقیاس نانومتر یعنی $۱۰^{-۹}$ متر یا کوچکتر وجود دارند. واژه نانو از یک کلمه یونانی به معنای "کوچک یا ریز" گرفته شده است. از تعاریف فوق برمی‌آید که فناوری نانو یک رشته نیست، بلکه رویکرد جدیدی در تمام رشته‌هاست. برای فناوری نانو، کاربردهایی را در حوزه‌های مختلف از غذا، داروسازی، تشخیص پزشکی و زیست فناوری گرفته تا الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل ونقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوا و فضا و امنیت ملی برشمرده‌اند. کاربردهای وسیع این عرصه و پیامدهای اجتماعی سیاسی و حقوقی آن، این فناوری را به عنوان زمینه ای فرارشته ای مطرح نموده است.

علوم فناوری نانو عمیقاً میان رشته‌ای بوده و دستاوردهای بس شگرفی برای بشریت خواهند داشت و افق‌های کاملا جدیدی را برای پیشرفت و بهروزی جوامع خواهند گشود. رسیدن به مقیاس نانو از طریق

رویکرد از پایین به بالا یکی از گزینه‌های علم و فناوری نانو است. رویکرد دیگر در علم فناوری نانو، رویکرد از بالا به پایین، یا بیرون کشیدن نانو ساختارها از درون ساختارهای بزرگتر است. این رویکرد به نام برنامه کوچک‌سازی مشهور گشته است و همراه با رویکرد اول، بسترهای اساسی برای پیشرفت برنامه عظیم جهانی علوم فناوری نانو به شمار می‌روند.

۱-۲- تاریخچه نانو

ریچارد فاینمن[1] متخصص کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ با عنوان "آن پایین فضای بسیاری هست"[۱]، به بررسی بعد رشد نیافته علم مواد پرداخت. وی در آن زمان اظهار داشت اصول فیزیک، تا آنجایی که من توانایی فهم‌اش را دارم، بر خلاف امکان ساختن اتم به اتم اشیاء، حرفی نمی‌زند. او فرض را بر این قرار داد که اگر دانشمندان فراگرفته‌اند که چگونه ترانزیستورها و دیگر سازه‌ها را با مقیاس‌های کوچک بسازند، پس خواهند توانست که آن‌ها را کوچک و کوچکتر نمایند. در واقع آن‌ها به مرزهای حقیقی‌شان در لبه‌های نامعلوم کوانتوم نزدیک خواهند بود، به طوری که یک اتم را در مقابل دیگری به گونه‌ای قراردهیم که بتوانیم کوچکترین محصول مصنوعی و ساختگی ممکن را ایجاد نماییم و جای این سوال باقی می‌ماند که با استفاده از این ساختارهای بسیار کوچک چه وسایلی می‌توانیم ایجاد کنیم؟

فاینمن در ذهن خود یک پزشک در ابعاد مولکولی را تصور کرد که صدها بار از یک سلول منحصر به فرد کوچکتر است و می‌تواند به بدن تزریق شود و درون بدن برای انجام کاری یا مطالعه و تایید سلامتی سلول‌ها، انجام ترمیمی و به طور کلی برای نگهداری بدن در سلامت کامل به سیر بپردازد. اگر بتوانیم با استفاده از فناوری نانو به این رویای فاینمن جامعه عمل بپوشانیم، می‌توانیم به درمان همه بیماری‌های بشر امیدوار باشیم.

[1] Richard Feynman

عبارت "فناوری نانو" نیز اولین بار توسط تانیگوچی[1] استاد علوم دانشگاه توکیو مطرح شد[۲]. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که تلورانس[2] ابعادی آن‌ها در حد نانومتر می باشد، به کاربرد.

یکی از افراد مهم دیگر در بحث فناوری نانو دکتر ماروین لی مینسکی[3] است. او تفکرات بسیار باروری داشت که می‌توانست به اندیشه‌های فاینمن قوت ببخشد. مینسکی پدر یابنده هوش‌های مصنوعی دهه ۷۰-۱۹۶۰ جهان را در تفکراتی که مربوط به آینده می‌شد، رهبری می‌کرد. در اواسط دهه ۷۰، درکسلر[4] که یک دانشجوی فارغ‌التحصیل بود، مینسکی را به عنوان استاد راهنما جهت تکمیل پایان نامه اش انتخاب کرد و او نیز این مسئولیت را بر عهده گرفت. درکسلر سخت به وسایل کوچک فاینمن علاقه‌مند شده‌بود و قصد داشت تا در مورد توانایی‌های آن‌ها به کاوش بپردازد. مینسکی نیز با وی موافقت کرد. سرانجام او که در اوایل دهه ۸۰، درجه استادی خود را در رشته علوم کامپیوتر دریافت کرده بود، گروهی از دانشجویان را به صورت انجمنی به دور خود جمع نموده و افکار جوان‌ترها را با یک سری ایده ها که خودش "نانوفناوری" نام‌گذاری کرده، مشغول می‌داشت. وی اولین مقاله علمی خود را در مورد "نانوفناوری مولکولی" در سال ۱۹۸۱ ارائه داد و همچنین کتاب "موتور آفرینش: آغاز عصر فناوری نانو"[5] را در سال ۱۹۸۶ به چاپ رساند. درکسلر تنها درجه دکتری در نانوفناوری را در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه ماساچوست دریافت کرد.

[1] Taniguchi
[2] Telorance
[3] Marvin Lee Minsky
[4] Drexler
[5] Engine of Creation:The Coming Era of Nanotechnology

۱-۳- اصول پایه فناوری نانو

فناوری نانو، فناوری نوینی است که امکان دست‌کاری و تولید ابزار، مواد و ساختارهایی در سطح مولکولی و حتی اتمی در مقیاس نانومتر را فراهم کرده است. با روش‌های ارائه شده در فناوری نانو می‌توان ابزارهای چندکاره، خودتنظیم، خودکنترل و خودترمیم ساخت. طول موج نور مرئی بین ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر است و سلول زنده، اندازه ای معادل یک میکرون (۱۰۰۰ نانومتر) دارد.

جدول ۱- ۱ مقایسه اندازه‌ها از ماکرو تا مولکول

نمونه	اندازه	مقیاس
باندهای تک شیمیایی	۰/۱-۰/۵	مولکولی/اتمی
مولکول‌های کوچک زئولیت	۰/۵-۱/۰	مولکولی
نانومواد غیر آلی، DNA	۱-۱۰۰۰	نانو
کانال‌های میکرو سیال، تراشه‌های سیکلون در سلول زنده	10^{3}-10^{4}	میکرو
مواد طبیعی	بیش از 10^{4}	ماکرو

۱-٤- نانوساختارها

۱-٤-۱- نانو مواد

تفاوت اصلی فناوری نانو با سایر فناوری‌ها درمقیاس مواد و ساختارهایی که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌باشد. البته تنها کوچک بودن اندازه مد نظر نیست بلکه زمانی که مواد در این