دانشگاه شهید چمران

شماره پایان‌نامه: ۹۲۱٤۷۱٦۹

دانشکده علوم

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

گرایش حالت جامد

عنوان:

بررسی امکان ساخت ابرخازن با الکترودهای ساخته شده از نانوکامپوزیت پلی‌پیرول / نانولوله کربنی

استاد راهنما:

دکتر منصور فربد

استاد مشاور:

دکتر ایرج کاظمی‌نژاد

نگارنده:

الهام الهی‌اصل

شهریور ۱۳۹۲

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم که وجودشان همه عشق است و وجودم برایشان همه رنج،

تقدیم به

همسرم، که سپاسگزار بودنش، هستم آن گونه که هست،

و تقدیم به

خورشید زندگیم، مهرسای عزیزم.

سپاس و ستایش پروردگارم را که بر من زندگانی بخشید و بر من توانایی لذت بردن از زیبایی های زندگی را هدیه کرد.

اکنون که به لطف کرم الهی انجام این تحقیق به پایان رسیده است بر خود واجب می دانم مراتب تقدیر و تشکر و قدردانی خود را از زحمات تمام کسانی که در این راه مرا یاری نمودند و از دریای علم خویش جرعه ای به کام مشتاق حقیر ارزانی داشته اند، ابراز نمایم.

از خانواده عزیزم به ویژه پدر و مادر مهربانم که با تمام وجود فرزندم را در آغوش گرم خود پروراندند، بی نهایت سپاسگزارم. از همسر عزیزم ابراهیم محمودی نیا که در تمام لحظه های زندگی، پا به پای من قدم برداشت تا من در راه تحصیل دلسرد نشوم و با قلبی آکنده از عشق و معرفت، محیطی سرشار از امنیت و آرامش را فراهم آورده است، سپاسگزارم. از دختر دلبندم، مهرسا به خاطر تمام کاستی هایم معذرت می خواهم و به خاطر صبوری هایش متشکرم.

از استاد راهنمای گرامیم، جناب آقای دکتر منصور فربد، که با سعه صدر، زحمت هدایت و راهنمایی این پایان نامه را پذیرفتند و به پیشبرد کار کمک نمودند و مساعدت های بی دریغشان در انجام این پایان نامه همواره شامل حال اینجانب گردید، همچنین از استاد مشاور گرامیم جناب آقای دکتر ایرج کاظمی نژاد که با راهنمایی های روشنگرانه خود رهگشای اینجانب در تکمیل پژوهش مذکور بوده اند تشکر و قدردانی می نمایم.

از دوستان و هم کلاسی های مهربانم که روزهایی به یادماندنی را در کنار آن ها سپری کردم، به دلیل تمام دلگرمی ها و کمک هایشان متشکرم.

در پایان مراتب تقدیر و تشکر را به سایر اساتیدی که در طول دوران تحصیل، افتخار علم آموزی از ایشان را داشته ام، ابراز می دارم.

از ستاد توسعه ی فناوری نانو به دلیل حمایت مالی این پروژه صمیمانه تشکر می نمایم.

به امید اینکه این تحقیق در راه ارتقاء علمی خوانندگان عزیز مفید و مؤثر بوده و آغازی برای پیشرفت های چشمگیر آینده باشد.

الهام الهی اصل

شهریور ۱۳۹۲

نام خانوادگی : الهی اصل	**نام:** الهام	**شماره دانشجویی : ۸۹۱٤۷۰۱**
عنوان پایان نامه : بررسی امکان ساخت ابرخازن با الکترودهای ساخته شده از نانوکامپوزیت پلی‌پیرول/ نانولوله کربنی		
استاد راهنما: دکتر منصور فربد		
استاد مشاور: دکتر ایرج کاظمی‌نژاد		
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	**رشته:** فیزیک	**گرایش:** حالت جامد تجربی
دانشگاه : شهید چمران اهواز	**دانشکده:** علوم پایه	**گروه :** فیزیک
تاریخ فارغ التحصیلی : شهریورماه ۱۳۹۲		**تعداد صفحه:۱۰۰**
کلید واژه ها : ابرخازن، نانولوله کربنی، نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ پلی‌پیرول، چرخه‌ی ولتاگرام.		

چکیده

در این پایان‌نامه، ماده‌ی فعال الکترود ابرخازن از نانوکامپوزیت نانولوله‌کربنی/ پلی‌پیرول تهیه و خواص الکتروشیمیایی آن بررسی شد. برای تهیه این الکترود، ابتدا نانولوله‌های کربنی با اسید کلریدریک، خالص‌سازی و با مخلوط اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک عاملدار شدند. این فرآیند باعث اتصال گروه‌های عاملی به نانولوله‌ها شده و پخش یکنواخت آن‌ها را در آب امکان‌پذیر می‌کند. هم‌چنین این فرآیند بر طول نانولوله‌ها تأثیر دارد و با افزایش مدت زمانی که نانولوله‌ها در اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک رفلاکس می‌شوند، طول نانولوله کاهش می‌یابد. سپس از این نانولوله‌ها برای تولید نانوکامپوزیت‌هایی با ۲، ۵ و ۱۰درصد از نانولوله‌های کربنی که طول‌های مختلفی دارند، استفاده شد. نانوکامپوزیت به‌دست آمده که به صورت پودری سیاه رنگ است، با استفاده از دستگاه پرس، به صورت قرصی نازک درآمد. سپس این قرص با چسب نقره بر روی لام شیشه‌ای متصل شد. الگوی پراش XRD نمونه‌ها بیانگر تولید پلی‌پیرول بود و تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تشکیل ذرات پلی‌پیرول را روی دیواره‌های نانولوله‌ها نشان داد. این تصاویر نشان دادند که، با افزایش درصد آلایش نانولوله‌ها از ۰ تا۱۰ درصد، اندازه ذرات پلی‌پیرول از ۱٤۰ به ۲۵ نانومتر کاهش و با افزایش زمان رفلاکس نانولوله‌ها از ۱۵ تا ٦۰ دقیقه، اندازه ذرات پلی‌پیرول از ۲۵ به ۳۷ نانومتر افزایش می‌یابند. رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت، با استفاده از چرخه‌ی ولتاگرام بررسی و مقدار ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن ساخته شده با این الکترود محاسبه شد. با افزایش آهنگ ولتاژ اعمال شده از ۵ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، مقدار ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن از ۱۲۳ به ۲/۵ فاراد برگرم و با افزایش زمان رفلاکس نانولوله‌ها از ۱۵ تا ٦۰ دقیقه، مقدار ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن از ۱۲۳ به ٥٤ فاراد برگرم رسید. و در نهایت بیشینه‌ی ظرفیت ویژه ۱۲۳ فاراد برگرم، مربوط به الکترودی بود که از نانوکامپوزیت ۲ درصد نانولوله کربنی که ۱۵ دقیقه رفلاکس شده بود، تهیه شده بود. آهنگ تغییر ولتاژ برای این الکترود ۵ میلی‌ولت بر ثانیه بود.

پیشگفتار

با توجه به پایین آمدن سطح منابع ذخیره سوخت‌های فسیلی و آلودگی حاصل از مصرف این سوخت‌ها، لزوم یافتن منابع سوختی غیر فسیلی نیاز بشر را به منابع انرژی تجدید پذیر، دو چندان کرده است و به همین دلیل توجهی ویژه به سیستم‌های ذخیره‌ی انرژی الکتریکی مانند باتری‌ها و خازن‌های الکتروشیمیایی شده است. ابرخازن‌ها یکی از وسایل مهم در ذخیره انرژی به شمار می‌آیند. در این پروژه هدف، ساخت ابرخازن‌هایی بر پایه نانوکامپویت نانولوله کربنی/ پلی پیرول است. در فصل‌های یک و دو، سعی شده است تا مباحث نظری مربوطه، توضیح داده شود. فصل یک شامل تعریفی از نانوتکنولوژی، معرفی نانولوله‌های کربنی و بررسی خواص آن‌ها، معرفی نانوکامپوزیت‌ها و روش‌های تولید کامپوزیت نانولوله کربنی/ پلیمر می‌باشد. در فصل دو به معرفی ابرخازن، اجزای سازنده و انواع آن پرداخته شده است. فصل سوم روش ساخت نانوکامپوزیت، آماده سازی الکترود ابرخازن و معرفی دستگاه‌های اندازه‌گیری انجام شده، می‌باشد. در فصل چهارم نیز از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس برای مطالعات ساختاری و از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی الکتروشیمیایی در این پروژه استفاده شده است.

فهرست مطالب

۱ فصل اول: مقدمه‌ای بر نانولوله‌های کربنی/ پلی‌پیرول ۱

۱-۱ نانوتکنولوژی ۲

۱-۱-۱دسته بندی مواد در مقیاس نانو ۳

۱-۲ نانولوله‌های کربنی ٤

۱-۲-۱ کشف نانولوله‌های کربنی ٤

۱-۲-۲ ساختار نانولوله‌های کربنی ٥

۱-۲-۳ انواع نانولوله‌های کربنی ٥

۱-۲-٤ عیوب نانولوله‌های کربنی ۸

۱-۲-٥ روش‌های تولید نانولوله کربنی ۸

۱-۲-٦ خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی ۹

۱-۲-۷ خواص نانولوله‌های کربنی ۱۰

۱-۲-۷-۱ هدایت الکتریکی ۱۰

۱-۳ نانوکامپوزیت‌ها ۱۲

۱-۳-۱ تعریف ۱۲

۱-۳-۲ تاثیر فناوری نانو در پلیمرها ۱۳

۱-۳-۳ پلیمر ۱۳

۱-۳-٤ پلیمرهای رسانا ۱٤

۱-۳-٥ روش‌های تولید پلی‌پیرول ۱٥

۱-۳-٦ بررسی ساخت نانوکامپوزیت ۱٥

۱-۳-۷ روش‌های تولید کامپوزیت نانولوله کربنی/ پلیمر ۱٦

۱-۳-۸ کاربردهای پلیمرهای رسانای الکتریسیته ۱۷

۲ فصل دوم: ابرخازن‌ها ۱۹

۲-۱ خازن ۲۱

۲-۲ ابرخازن ۲۳
۲-۲-۱ تاریخچه‌ی ابرخازن ۲۶
۲-۲-۲ اجزای سازنده‌ی ابرخازن ۲۷
الکترود ۲۸
جدا کننده ۲۹
سطح جمع کننده جریان ۳۰
۲-۲-۳ طبقه بندی ابرخازن‌ها ۳۰
۲-۲-۳-۱ خازن دو لایه الکتروشیمیایی (EDLC) ۳۲
خازن دو لایه الکتروشیمیایی با الکترودی از جنس کربن فعال شده ۳۴
خازن دو لایه الکتروشیمیایی با الکترودی از جنس کربن آیروژل ۳۵
خازن دو لایه الکتروشیمیایی با الکترودی از جنس نانولوله‌های کربنی ۳۵
۲-۲-۳-۲ شبه خازن ۳۶
شبه خازنی با الکترود پلیمر رسانا ۳۷
شبه خازنی با الکترود اکسید فلزی ۳۷
۲-۲-۳-۳ خازن‌های هیبریدی ۳۸
خازن هیبریدی با الکترود کامپوزیت ۳۸
خازن‌های هیبریدی با الکترودهای نامتقارن ۳۹
خازن‌های هیبریدی با الکترود باتری گونه ۳۹
۲-۲-۴ نتیجه گیری کلی در مورد مواد ۴۰
۳ فصل سوم: ساخت الکترود و معرفی دستگاه‌های مورد استفاده ۴۲
۳-۱ خالص‌سازی و عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی ۴۳
۳-۲ تولید نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ پلی‌پیرول ۴۶
۳-۲-۱ تهیه اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار ۴۶
۳-۲-۲ تعیین جرم نانولوله در کامپوزیت ۴۷

۳-۲-۳ روش تولید نانوکامپوزیت ٤٧
۳-۳ ساخت الکترود ابرخازن ٤٩
۳-٤ طیف سنج پرتو ایکس ٥١
۳-٥ میکروسکوپ الکترونی روبشی ٥٢
۳-٦ اندازه‌گیری ظرفیت ویژه ابرخازن ٥٣
۳-٦-۱ سل سه الکترودی ٥٤
٤ فصل چهارم: نتایج و بحث ٥٨
٤-۱ پراش پودری اشعه x نانوکامپوزیت ٥٩
٤-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ٦٢
٤-۳ چرخه‌ی ولتاگرام (CV) ۷۰
نتیجه‌گیری ۸٥
پیشنهادات ۸۷
منابع ۸۷

فهرست اشکال

فصل اول

شکل ۱- ۱: نانولوله کربنی تک دیواره ۵
شکل ۱- ۲: بردار و زاویه‌ی پیچش ۷
شکل ۱- ۳: اشکال مختلف نانولوله کربنی a)دسته مبلی b)زیگزاگ c)مارپیچی ۷
شکل ۱- ٤: a) اتصال Yزیگزاگی در یک b SWNT) تصویر نانولوله دسته مبلی متصل شده به زیگـزاگ همراه با یک ٥ضلعی و ۷ ضلعی ۸
شکل ۱- ٥: طرحی شماتیک از نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی / پلی پیرول ۱٦

فصل دوم

شکل ۲- ۱: نمایی از یک خازن معمولی ۲۱
شکل ۲- ۲: مقایسه وسایل ذخیره انرژی از لحاظ مقدار چگالی انرژی و چگالی توان ۲٤
شکل ۲- ۳: خازن ساخته شده توسط شرکت جنرال الکتریک ۲٦
شکل ۲- ٤: وسیله ذخیره انرژی الکتریکی ارائه شده توسط SOHIO ۲۷
شکل ۲- ٥: اجزای سازنده‌ی ابرخازن ۲۸
شکل ۲- ٦: طبقه بندی ابرخازن‌ها ۳۲
شکل ۲- ۷: نمایی شماتیک از یک خازن دو لایه الکتروشیمیایی ۳۳
شکل ۲- ۸: مدل مدار معادل برای خازنی که از دو صفحه‌ی فلزی تشکیل شده است. ۳۳
شکل ۲- ۹: الکترودی از جنس کربن فعال شده ۳٥
شکل ۲- ۱۰: الکترودی از جنس نانولوله کربنی ۳٦
شکل ۲- ۱۱: خازن هیبریدی باتری گونه با الکترود مثبت از جنس کـربن فعـال شـده و الکتـرود منفـی از جنس $LTOLi4Ti5O12$ ٤۰

فصل سوم

شکل ۳- ۱: الف- دستگاه فیلتراسیون تحت خلأ ب- دستگاه رفلاکس ٤٥
شکل ۳- ۲: اتصال گروه‌های عاملی به نانولوله‌های کربنی ٤٦
شکل ۳- ۳: نحوه‌ی خشک کردن نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ پلی‌پیرول ٤۹
شکل ۳- ٤: ایجاد پیوند هیدروژنی بین عامل کربوکسیل نانولوله و نیتروژن. ٤۹
شکل ۳- ٥: الف- قالب استفاده شده در این تحقیق ب-دستگاه پرس ٥۰

شکل ۳- ٦: الکترود آماده شده در این تحقیق ٥١
شکل ۳- ۷: سیستم سه الکترودهی استفاده شده در این تحقیق ٥٤
شکل ۳- ۸: سل سه الکترودی ٥٥

فصل چهارم

شکل ٤- ۱: الگوی پراش اشعه ایکس الف) نانولولههای کربنی و ب) پلیپیرول ٦٠
شکل ٤- ۲: الگوی پراش اشعه ایکس الف) پلیپیرول ب، ج، د) به ترتیب پلیپیرول حاوی ۲، ۵ و ۱۰ درصد نانولوله کربنی که ۱۵ دقیقه رفلاکس شده است و) نانولولههای کربنی عاملدار شده ٦٢
شکل ٤- ۳: تصاویری از SEM نانولولههای کربنی a) نانولولههای خریداری شده از شرکتShenzhen b) نانولولههای خالصسازی شده ٦٢
شکل ٤- ٤: تصاویر SEM نانولوله های کربنی عاملدار شده الف) ۱۵ دقیقه رفلاکس شده ب) ۳۰ دقیقه رفلاکس شده ج) ٦٠ دقیقه رفلاکس شده. ٦٤
شکل ٤- ۵: اندازه میانگین ذرات پلیپیرول موجود در نانوکامپوزیتی با نانولولههایی که طی مدت زمانهای مختلف رفلاکس شدهاند، بر حسب درصد نانولولهها. ٦٦
شکل ٤- ٦: تصویر SEM پلیپیرول ٦٦
شکل ٤- ۷: تصاویر SEM نانوکامپوزیتهایی با نانولولههایی که ۱۵ دقیقه رفلاکس شدهاند، الف) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۲ نانولوله کربنی ب) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۵ نانولوله کربنی ج) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۱۰ نانولولهکربنی. ٦٧
شکل ٤- ۸: تصاویر SEM نانوکامپوزیتهایی با نانولولههایی که ۳۰ دقیقه رفلاکس شدهاند، الف) کامپوزیت پلی پیرول/ ٪۲ نانولوله کربنی ب) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۵ نانولوله کربنی ج) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۱۰ نانولولهکربنی ٦٨
شکل ٤- ۹: تصاویر SEM نانوکامپوزیتهایی با نانولولههایی که ٦۰ دقیقه رفلاکس شدهاند، الف) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۲ نانولوله کربنی ب) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۵ نانولوله کربنی ج) کامپوزیت پلیپیرول/ ٪۱۰ نانولولهکربنی ٦٩
شکل ٤- ۱۰: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۲ درصد نانولوله کربنی ۱۵ دقیقه رفلاکس ۷۱
شکل ٤- ۱۱: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۵ درصد نانولوله کربنی ۱۵ دقیقه رفلاکس ۷۱
شکل ٤- ۱۲: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۱۰ درصد نانولوله کربنی ۱۵ دقیقه رفلاکس . .. ۷۲
شکل ٤- ۱۳: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۲ درصد نانولوله کربنی ۳۰ دقیقه رفلاکس..... ۷۲
شکل ٤- ۱٤: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۵ درصد نانولوله کربنی ۳۰ دقیقه رفلاکس..... ۷۳
شکل ٤- ۱۵: نمودارCV نانوکامپوزیت پلیپیرول حاوی ۱۰ درصد نانولوله کربنی ۳۰ دقیقه رفلاکس ۷۳

شکل ٤- ١٦: نمودار CV نانوکامپوزیت پلی‌پیرول حاوی ٢ درصد نانولوله کربنی ٦٠ دقیقه رفلاکس..... ٧٤
شکل ٤- ١٧: نمودار CV نانوکامپوزیت پلی‌پیرول حاوی ٥ درصد نانولوله کربنی ٦٠ دقیقه رفلاکس..... ٧٤
شکل ٤- ١٨: نمودار CV نانوکامپوزیت پلی‌پیرول حاوی ١٠ درصد نانولوله کربنی ٦٠ دقیقه رفلاکس ٧٥
شکل ٤- ١٩: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ٥ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ٢ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٧٨
شکل ٤- ٢٠: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ١٠ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ٢ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٧٨
شکل ٤- ٢١: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ٥ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ٥ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٧٩
شکل ٤- ٢٢: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ١٠ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ٥ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٧٩
شکل ٤- ٢٣: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ٥ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ١٠ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٨٠
شکل ٤- ٢٤: نمودار CV با آهنگ ولتاژ ١٠ میلی ولت بر ثانیه برای پلی‌پیرول حاوی ١٠ درصد نانولوله کربنی با زمان‌های رفلاکس متفاوت ١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه..... ٨٠
شکل ٤- ٢٥: مقادیر ظرفیت ویژه ابرخازن برحسب تغییر زمان رفلاکس نانولوله های‌کربنی (١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ٢٪ نانولوله کربنی..... ٨١
شکل ٤- ٢٦: مقادیر ظرفیت ویژه ابرخازن برحسب تغییر زمان رفلاکس نانولوله های‌کربنی (١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ٥٪ نانولوله کربنی..... ٨٢
شکل ٤- ٢٧: مقادیر ظرفیت ویژه ابرخازن برحسب تغییر زمان رفلاکس نانولوله های‌کربنی (١٥، ٣٠ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ١٠٪ نانولوله کربنی..... ٨٣

فهرست جداول

فصل چهارم

جدول ٤- ١: مکان و شدت قله‌های الگوی اشعه ایکس در نانوکامپوزیت‌های تولیدی با نانولوله‌هایی که ۱۵ دقیقه رفلاکس شده‌اند. ٦١

جدول ٤- ٢: اندازه میانگین ذرات پلی‌پیرول موجود در نانوکامپوزیتی با نانولوله‌هایی که طی مدت زمان‌های مختلف رفلاکس شده‌اند، بر حسب درصد نانولوله‌ها. ٦٥

جدول ٤- ٣: اندازه ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن تهیه شده از پلی‌پیرول حاوی درصدهای مختلف نانولوله کربنی که ۱۵ دقیقه رفلاکس شده بر حسب آهنگ ولتاژ. ٧٥

جدول ٤- ٤: اندازه ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن تهیه شده از پلی‌پیرول حاوی درصدهای مختلف نانولوله کربنی که ۳۰ دقیقه رفلاکس شده بر حسب آهنگ ولتاژ. ٧٥

جدول ٤- ٥: اندازه ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن تهیه شده از پلی‌پیرول حاوی درصدهای مختلف نانولوله کربنی که ٦٠ دقیقه رفلاکس شده بر حسب آهنگ ولتاژ. ٧٦

جدول ٤- ٦: مقادیر ظرفیت ویژه ابرخازن با تغییر آهنگ ولتاژ اعمال شده و تغییر زمان رفلاکس نانولوله‌های‌کربنی (۱۵، ۳۰ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ٪۲ نانولوله کربنی. ٨١

جدول ٤- ٧: مقدیر ظرفیت ویژه ابرخازن با تغییر آهنگ ولتاژ اعمال شده و تغییر زمان رفلاکس نانولوله‌های‌کربنی (۱۵، ۳۰ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ٪۵ نانولوله کربنی. ٨١

جدول ٤- ٨: مقدیر ظرفیت ویژه ابرخازن با تغییر آهنگ ولتاژ اعمال شده و تغییر زمان رفلاکس نانولوله‌های‌کربنی (۱۵، ۳۰ و ٦٠ دقیقه) برای کامپوزیت پلی‌پیرول/ ٪۱۰ نانولوله کربنی. ٨٢

فصل اول

مقدمه ای بر نانو تکنولوژی

فصل اول

در این فصل، پس از بیان تعریف مقدماتی از نانوتکنولوژی، به بررسی ساختار و خواص نانولوله‌های کربنی می‌پردازیم. سپس تعاریفی از نانوکامپوزیت، پلیمر، پلیمرهای رسانا و نانوکامپوزیت‌های نانولوله کربنی/ پلی‌پیرول مطرح می‌شود.

نانوتکنولوژی

در سال ۱۹۶۰ ریچارد فاینمن[1]، در گردهمایی انجمن فیزیک آمریکا یک سخنرانی نظری و پیشگویانه با عنوان «فضای زیادی در پایین وجود دارد» ایراد کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت موادی با اندازه‌ی نانو مطرح کرد. او خطوط حکاکی شده با پهنای چند اتم را که به کمک باریکه‌ای از الکترون‌ها ایجاد شده بود، تصویر و امکان لیتوگرافی باریکه‌ی الکترونی را که امروزه برای ساختن تراشه‌های سیلیکونی استفاده می‌شود، پیش‌بینی کرده بود. او پیشنهاد کرده بود که اتم‌های منفرد برای ساختن ساختارهای کوچک جدیدی که خواص بسیار متفاوتی دارند، به‌کار برده شوند. فاینمن ساختار مدارهایی در مقیاس نانومتری را که می‌توانند به عنوان عنصری در رایانه‌های قوی‌تر مورد استفاده قرار گیرند، تصور کرده بود. او مانند بسیاری از محققان فعلی فناوری‌نانو، وجود نانوساختارها را در سامانه‌های زیستی تشخیص داده بود. تعداد زیادی از فرضیات فاینمن واقعیت یافته است، اما به دلیل شهرت وی به شوخ طبعی، تفکرات او به وسیله‌ی

1 Richard Feynman

دانشمندان هم عصرش جدی گرفته نشد [۱].

تاکنون تعاریف فراوانی برای نانوفناوری ارائه شده‌اند که به‌نظر می‌رسد تعریف زیر یکی از بهترین آن‌ها باشد:

«توسعه‌ی تحقیقات و فناوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی با طول تقریبی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، برای فراهم آوردن شناخت اصولی از پدیده‌ها و مواد در مقیاس نانو و با هدف ایجاد و استفاده از ساختارها، قطعات و سامانه‌هایی که به خاطر اندازه‌ی کوچک و یا متوسط خود خواص کاربردی جدیدی دارند» [۲].

دسته بندی مواد در مقیاس نانو

در مقیاس نانو، مواد دارای یک، دو و یا سه بعد در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. بنابراین نانومواد را می‌توان در سه دسته‌ی زیر قرار داد:

۱- دو بعدی: نانو صفحه[1] ماده‌ای با یک بعد در مقیاس نانو می‌باشد و بنابراین دو بعدی در نظر گرفته می‌شود.

۲- یک بعدی: ماده‌ای با دو بعد در مقیاس نانو، یک بعدی می‌باشد. نانولوله به عنوان نانورشته‌ی تو خالی[2] و نانومیله و نانوسیم به صورت نانو رشته‌ی توپر تعریف می‌شوند.

۳- صفر بعدی: ماده‌ای که هر سه بعد آن در مقیاس نانو است و یا به عبارت دیگر، صفر بعدی است.

[1] Nanoplate
[2] Hollow

مواد با چنین ابعادی، خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند. دو دلیل عمده برای متمایز شدن خواص مواد در مقیاس نانو وجود دارد. اول افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم مواد است، که باعث بهبود استحکام و افزایش واکنش پذیری مواد می‌گردد. دلیل دوم، آشکار شدن اثرات کوانتومی در این مقیاس است، که تغییر خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی مواد را ناشی می‌شود [۳].

چون هدف این تحقیق، استفاده از نانوکامپوزیت نانولوله کربنی[۱] / پلی‌پیرول[۲] جهت مواد فعال الکترود در ساخت ابرخازن است، این مواد (نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای رسانا[۳] و کامپوزیت این دو) به طور مفصل و با شرح بیش‌تر، توضیح داده می‌شود.

نانولوله‌های کربنی

کشف نانولوله‌های کربنی

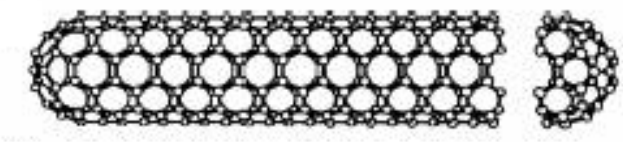
در سال ۲۰۰۶، مارک مونتیوکس[٤] و ولادیمیر کوزنتسف[٥] در مقاله‌ای در نشریه کربن به بیان مبدأ و منشأ نانولوله‌ها پرداختند. اغلب مقالات معروف و علمی، کشف لوله‌های نانومتری توخالی کربن را به سومیو ایجیما[٦] از کمپانی الکتریکی نایپون[۷] در سال ۱۹۹۱ نسبت می‌دهند. لیکن تاریخ لوله‌های نانومتری گرافیتی به گذشته‌ای دور در سال ۱۹۵۲ برمی‌گردد. در آن سال رادشکویچ[۸] و لوکیانویچ[۹] تصاویر واضحی از لوله‌های ۵۰ نانومتری کربنی را در مجله روسی، شیمی فیزیکی، به

[1]Carbon nanotubes(CNT)
[2]Polypyrrol
[3]Condocting polymer
[4]Marc Monthioun
[5]Valadimir Kuznetsov
[6]Sumio Iijima
[7]Nippon Electrice Company (NEC)
[8]Radushkevich
[9]Lukyanovich

چاپ رساندند. ممکن است نانولوله‌های کربنی حتی قبل از آن سال ساخته شده بودند. ولی تا زمان اختراع میکروسکوپ الکترونی عبوری[1] امکان مشاهده‌ی مستقیم این ساختارها فراهم نبوده است [٤].

ساختار نانولوله‌های کربنی

ساختارهای گوناگونی از نانولوله‌های کربنی وجود دارند. این ساختارهای متعدد خواص متفاوتی نیز دارند. اگرچه در واقع، نانولوله‌های کربنی از صفحات گرافیت پیچیده شده ساخته نشده‌اند، اما در نظر گرفتن نحوه‌ی پیچیده شدن صفحات گرافیت به صورت لوله روشی است که می‌تواند برای توصیف ساختارهای مختلف نانولوله‌های کربنی به کار رود. معمولا نانولوله‌ها از هر دو طرف بسته‌اند و لذا شامل یک آرایش توپولوژیکی پنج ضلعی روی هر انتهای استوانه می‌باشند. اصولا نانولوله‌ها استوانه‌هایی هستند که در هر انتها به یک ساختار نسبتاً بزرگ شبه فلورین متصل شده‌اند [٥].



شکل ١- ١: نانولوله کربنی تک دیواره [٥].

انواع نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌ها با تعداد لایه‌هایی که دیواره‌های استوانه‌ای آن‌ها را می‌سازند مشخص می‌شوند،

[1]Transmission electron microscope (TEM)

نانولوله‌های کربنی تک دیواره[1] و نانولوله‌های کربنی چند دیواره[2].

برای توصیف ساختار نانولوله‌های تک جداره، دو پارامتر به کار برده می‌شوند. مطابق شکل (۱-۲) یکی بردار کایرال C_h است که از اتم اصلی شروع شده و به سمت اتم بعدی جهت گیری می‌نماید و به آن بردار لوله شدن نیز گفته می‌شودو طول آن معادل محیط دایره‌ی نانولوله است که با رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m) \qquad (۱-۱)$$

در اینجا a_1 و a_2 بردارهای شبکه گرافن و n و m عددهای صحیح هستند.

دیگری زاویه کایرال θ، زاویه‌ی بین بردار کایرال C_h و جهت a_1 در شبکه‌ی گرافن است. به طور مشابه اعداد صحیح (n, m) نانولوله می‌توانند بر حسب قطر d_t و زاویه‌ی کایرال θ نشان داده شوند. قطر نانولوله d_t می‌تواند بر اساس اندیس‌های ساختاری (n, m) به صورت زیر نوشته شود:

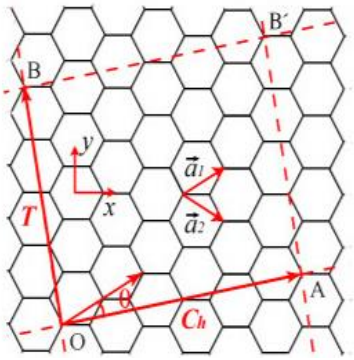
$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \sqrt{3}\, a_{c_c}\, (m^2 + nm + n^2)^{1/2} / \pi \qquad (۱-۲)$$

در این معادله a_{c_c}، فاصله‌ی بین دو اتم C-C مجاور هم است و زاویه‌ی کایرال با معادله‌ی زیر بیان می‌گردد:

$$\theta = \tan^{-1}\left[\sqrt{3}m / m + 2n\right] \qquad (۱-۳)$$

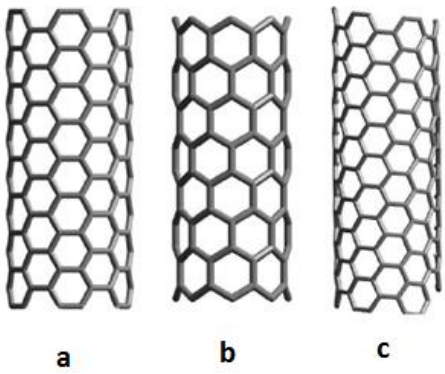
بنابراین یک نانولوله می‌تواند با اندیس‌های (n, m) یا معادل آن با θ و d_t مشخص شود.

[1] single-walled carbon nanotube (SWCNT)
[2] multi-walled carbon nanotube (MWCNT)



شکل ۱- ۲: بردار و زاویه‌ی پیچش [۵].

در صورتی که $n=m$ باشد، نانولوله دسته مبلی نامیده می‌شود و زیگزاگ حالتی است که $m=0$ باشد. در نانولوله دسته مبلی $\theta = 30^{\circ}$ و در نانولوله زیگزاگ $\theta = 0^{\circ}$ است. تمام حالت‌های دیگر به عنوان کایرال یا ساختارهای مارپیچی نامیده می‌شوند. در مورد نانولوله‌های کایرال $0^{\circ} < \theta < 30^{\circ}$ است.

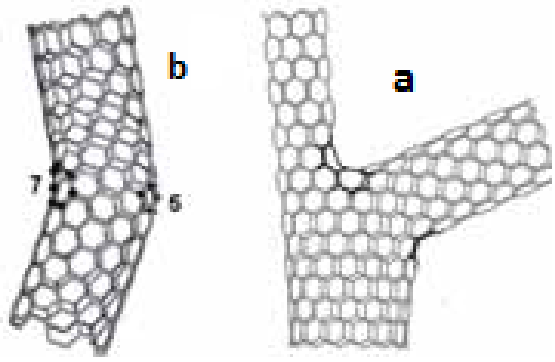


شکل ۱- ۳: اشکال مختلف نانولوله کربنی a)دسته مبلی b)زیگزاگ c)مارپیچی[٦].

نانولوله‌های کربنی چند جداره را می‌توان به صورت لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورق‌های گرافنی تعریف کرد که با حفره‌ای به قطر ۲ تا ۲۵ نانومتر هم‌مرکز با فاصله‌ی ۰/۳٤ نانومتر از هم جدا شده‌اند.

عیوب نانولوله‌های کربنی

در برخی از موارد علاوه بر ساختارهای ایده‌آل بدون عیب به‌طور خواسته یا ناخواسته، نانولوله‌های کربنی دارای ساختارهای معیوب می‌باشند. تغییر شکل‌هایی نظیر خمش و تغییر قطر ناگهانی نانولوله با جانشینی یک شش ضلعی با هفت ضلعی و یا پنج ضلعی بوجود می‌آیند. این تغییر شکل‌ها می‌توانند به سمت داخل و یا خارج نانولوله باشند. مشخصات الکتریکی نانولوله‌ها به شدت وابسته به این تغییر شکل‌ها می باشد. دسته دیگری از عیوب به واسطه ایجاد ناخالصی‌ها در حین و یا بعد از فرآیند رشد نانولوله‌ها بوجود می‌آیند. ترکیباتی که به صورت ناخالصی در شبکه اتمی نانولوله قرار می‌گیرند، می‌توانند ذرات کاتالیزور مورد استفاده برای انجام فرآیند باشند. عیوب پنج ضلعی و هفت ضلعی همچنین می‌تواند منجر به ایجاد ساختارهای جدیدی همچون ساختار شکل Y و شکل T با اتصالات نانولوله تک دیواره گردد.



شکل ۱– ٤: a) اتصال Yزیگزاگی در یک b SWNT) تصویر نانولوله دسته مبلی متصل شده به زیگزاگ همراه با یک ۵ضلعی و ۷ ضلعی [۷].

روش‌های تولید نانولوله کربنی

پس از حرارت دادن اتم‌های کربن تا حدود ۳۰۰۰ درجه‌ی سانتی گراد، این اتم‌ها، دوباره