

سنتز نانوذرات اکسیدی مغناطیسی آهن، کبالت بر سطح نانولوله کربنی بدون نیاز به سرفکتانت و بررسی خواص ساختاری آن

فرهود حیدری^۱ | مهرداد منطقیان^{۲*} | سید سلمان سید افقهی^۳

۱ گروه نانوفناوری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳ مرکز مواد پیشرفته و نانوفناوری، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

manteghi@modares.ac.ir

چکیده:

با توجه به اهمیت نانوذرات مغناطیسی در کاربردهایی همچون کاتالیزورها و صنایع نفتی، نانوذرات فریت کبالت (CoFe_2O_4) توسط روش هم‌رسوبی (co-precipitation) بر سطح نانولوله های کربنی عامل دار و پلیمره شده توسط فرآیند پلیمری شدن بذرافشانی و حاوی مکان های مناسب جوانه زنی ایجاد گردیده اند. آنالیز ساختاری ماده توسط دستگاه پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) صورت گرفت. پارامتر شبکه ای و متوسط اندازه کریستالیت، $9/35$ نانومتر با استفاده از رابطه شرر حاصل گردید. تست طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، در محدوده 300 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} صورت گرفت. دو باند جذب در 594 cm^{-1} و cm^{-1} 4161 که مربوط به ارتعاش یون های فلزی در ساختار اسپینل و قله های مربوط به نانولوله های کربنی عامل دار و پلی آنیلین هادی شناسایی گردیدند. نتایج حاصل از منحنی های مرئی-فرابنفش موید ساخته شدن نانولوله های پلیمره گردیده می باشد. طبق تصاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکرو سکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مورفولوژی نانوکامپوزیت ساخته شده به صورت نانولوله های کربنی با پوشش یکنواخت پلیمر و نانوذرات فریتی کروی با قطر متوسط $8/31$ نانومتر مشاهده می شود.

واژه های کلیدی: نانوذرات فریت کبالت، مواد فرو مغناطیس، روش پلیمری شدن بذرافشانی، روش هم رسوبی.

بالا، نیروی پسماند زدای کم، دمای کوری بالا و القای مغناطیسی بزرگ جز ویژگی های این نانوذرات می باشند.

آلیاژ آهن-کبالت بعلت نفوذپذیری مغناطیسی بالاتر و نیروی پسماندزدای کمتر جز مواد مغناطیسی نرم عالی محسوب میشود. بعلت خواص منحصر بفرد فیزیکی، شیمیایی و مغناطیسی نانوذرات آلیاژی آهن-کبالت و اختلاف چشم گیر آنها نسبت به مقیاس بالک، اخیرا موضوع تحقیق واقع گردیده اند [۸-۱۰]. خواصی چون

۱ مقدمه

در سال های اخیر، نانوذرات مغناطیسی به عنوان مواد جدید کاربردهایی در زمینه های مختلف چون ذخیره مغناطیسی [۳-۱]، زیستی [۴-۵]، و مواد با فرکانس بالا [۶-۷] را به خود اختصاص داده اند. در بین نانوذرات مغناطیسی مختلف، آهن و کبالت دارای خواص مغناطیسی ممتاز می باشند. مغناطیس اشباع

فریت اسپینل بر سطح خارجی نانولوله های پلیمره شده می باشد.

۲ بخش تجربی

در این تحقیق بمنظور سنتز کامپوزیت مورد نظر ابتدا ۱ گرم نانولوله کربنی چند جداره به یک مخلوط حاوی ۷۰ سی سی اسید نیتریک غلیظ و ۱۰۵ سی سی اسید سولفوریک غلیظ اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت تحت اعمال امواج آلتراسونیک در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته و سپس به مدت ۶ ساعت تحت همزنی مکانیکی قرار گرفت. بعد از این مرحله مخلوط را سانتریفیوژ نموده و اسید باقی مانده را جدا کرده، سپس با استفاده از سیستم شستشوی طراحی گردیده که شامل قیف بوختر، کاغذ صافی و پمپ خلا می باشد اقدام به شستشوی نانولوله های کربنی عامل دار نموده و این عمل را چندین بار تکرار کردیم، در نهایت نمونه ها در داخل کوره در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

برای سنتز پلی آنیلین و نشان دادن آن بر سطح نانولوله های کربنی از روش پلیمری شدن بذر افشانی استفاده گردید. برای این منظور ۴۰ سی سی محلولی آبی حاوی ۰/۲۰ سی سی مونومر آنیلین تهیه گردیده و ۲/۴۰ میلی گرم نانولوله کربنی عامل دار به آن اضافه گردیده و سوسپانسیون مورد نظر به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت، سپس آن را به داخل آلتراسونیک حمامی انتقال داده و توسط پیپت مدرج، ۱۰ سی سی محلول ۱ میلی مولار $(NH_4)_2S_2O_8$ را به همراه ۰/۱۱ سی سی HCl که قبلا تهیه شده بود را در مدت نیم ساعت به سوسپانسیون مورد نظر اضافه گردید. سوسپانسیون مورد نظر تحت همزنی مغناطیسی در داخل حمام یخ با دمای حدود ۳ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت به منظور تکمیل فرآیند پلیمری شدن قرار گرفت. پس از آن، سوسپانسیون را بدون همزنی ۱۵ دقیقه به حال خود رها کردیم آنگاه شاهد رسوب نانولوله های کربنی پلیمره شده بودیم در حالی که رنگ مایع بالای آن سبز رنگ بود. نمونه مورد

مغناطش اشباع [۱۱-۱۲]، آنیزوتروپی [۱۳]، حساسیت دمایی [۱۴] در مقیاس نانو، می تواند خیلی متفاوت از مقدار اندازه گیری شده در مقیاس هاس بزرگتر باشند. تا به امروز فلزات زیادی چون پلاتین، طلا، پالادیوم، نقره، روتینیوم و نیکل به صورت موفقیت آمیزی بر سطح نانولوله های کربنی رسوب داده شده و نانولوله های کربنی آلاینده شده با نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی حاصل گردیده اند [۱۵-۱۷].

نانولوله های کربنی نیز بعلاوه دارا بودن خواص فیزیکی برجسته ای چون مساحت سطحی بسیار بالا، استحکام مکانیکی زیاد با وزن بسیار سبک، پایداری دمایی و شیمیایی بالا، آنها را به کاندیدی ایده آل برای بارگذاری داروها [۱۸]، نقاط کوانتومی [۱۹]، کاتالیزورها [۲۰-۲۱]، ذرات مغناطیسی [۲۲]، و غیره [۲۳]، تبدیل نموده و لذا تحقیقات وسیعی در این ارتباط در حال انجام است. آلاینده نانولوله های کربنی، منجر به ایجاد خواصی جدید در نانولوله ها شده و در نتیجه حوزه کاربردی آنها را گسترش خواهد داد. این نانوکامپوزیت ها، خواص حسگری [۲۴-۲۵]، و بازده کاتالیزوری [۲۶-۲۷] قابل توجهی را از خود نشان می دهند. اخیرا، نانوذرات پلاتین بر سطح نانولوله های کربنی عامل دار شده توسط پلی اکریلیک اسید به عنوان زمینه ای برای نشان نانوذرات رسوب داده شده اند [۲۸]. عامل دار شدن سطحی نانولوله های کربنی توسط پلیمر، فاکتوری مهم در کنترل جوانه زنی، رشد و توزیع نانوذرات فلزی رسوب داده شده بر سطح نانولوله ها می باشد.

در این تحقیق پلی آنیلین هادی به روش بذر افشانی بر سطح نانولوله های کربنی پوشش داده شده و در ادامه یونهای آلیاژی کبالت-آهن از طریق پیوند کووالانسی داتیو بر سطح شاخه های پلیمر احیا گردیده و نانوذرات آلیاژی جوانه زده و در ادامه توسط عامل احیایی سدیم بورو هیدرید یونهای بیشتری احیا گردیده و رشد جوانه های تشکیل شده فریت اسپینل را خواهیم داشت. نتایج آزمایشگاهی نشان دهنده ی توزیع یکنواخت نانوذرات

۳ نتایج و بحث

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

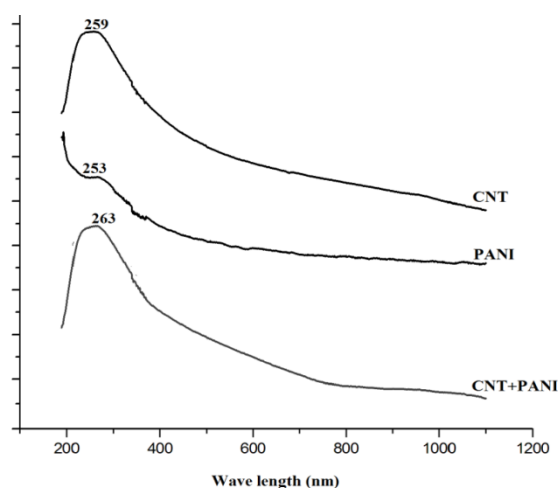
در شکل ۱ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز برای نانولوله های کربنی عامل دار شده با گروههای کربوکسیلیک اسید، پلی آنیلین خالص و کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی آنیلین نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده میشود، پلی آنیلین باندهای مشخصه ای را در 491 cm^{-1} ، 592 cm^{-1} ، 789 cm^{-1} ، 1111 cm^{-1} ، 1276 cm^{-1} ، 1453 cm^{-1} و 3427 cm^{-1} نشان می دهد که اختلاف ناچیزی نسبت به مقادیر گزارش شده در مراجع، مشاهده میشود [۲۹]. باند 1453 cm^{-1} بر سانتی متر مربوط به حالت انبساطی پیوند C=C، باند مشاهده گردیده در 1276 cm^{-1} ، مربوط به حالت انبساطی پیوند C-N موجود در آمین آروماتیک نوع دوم می باشد. می باشد. قله مشاهده گردیده در 1453 cm^{-1} ، مشخصه ی پیوند C=C حلقه های بنزنی در حالت انبساطی می باشد. قله پهن مشاهده گردیده در 1112 cm^{-1} که توسط MacDiarmid و همکاران به عنوان باند شبه الکترونیک توصیف و تشریح گردیده و مربوط به حالت ارتعاشی N=Q=N می باشد. و نشان می دهد که پلی آنیلین به طور موفقیت آمیزی در نمونه های ما سنتز گردیده است. قله های مشاهده گردیده در 491 cm^{-1} و 592 cm^{-1} را می توان به ارتعاش خارج از صفحه ی گروههای C-H = موجود در موقعیت ۱ و ۴ حلقه بنزنی نسبت داد. و قله مشاهده گردیده در 3427 cm^{-1} مربوط به مولکول های آب می باشند. خمش درون صفحه ای پیوند C-H در موقعیت 1111 cm^{-1} قرار گرفته است. قله 789 cm^{-1} به خمش خارج از صفحه ی C-H نسبت داده می شود. این نتایج، وجود پلی آنیلین را تایید می نمایند. بر اساس طیف حاصل از فرو سرخ برای نانولوله های کربنی عامل دار، قله مشخصه ی نانولوله کربنی در 1617 cm^{-1} بوده، که ناشی از ارتعاش انبساطی متقارن پیوند C=C می باشد. پس از انجام اصلاح توسط COOH- قله های آشکاری در cm^{-1}

نظر توسط سیستم شستشوی طراحی شده چندین بار توسط آب و اتانول شسته شد تا رنگ مایع خارج شده از قیف بوختر بی رنگ شود. در نهایت نمونه ها در داخل کوره در دمای 60°C درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. بمنظور ایجاد نانوذرات مغناطیسی بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده، $0/15$ گرم نمک نیتراتی آهن و کبالت را به نسبت وزنی یک به یک، به همراه 30 میلی گرم نانوتیوب پلیمره شده و 54 میلی گرم هیدروکسی سدیم مخلوط نموده و با افزودن اتیلن گلیکول، حجم را به 50 سی سی رساندیم، سوسپانسیون حاصل گردیده را به مدت نیم ساعت تحت سونیک پروبی با توان 200 وات قرار دادیم. محلول 10 سی سی حاوی $0/52$ گرم NaBH_4 و اتیلن گلیکول تهیه نموده و در مدت نیم ساعت قطره قطره توسط پیپت مدرج به سوسپانسیون مورد نظر که تحت خلا نسبی، اضافه نموده و سوسپانسیون به مدت 3 ساعت در دمای 80°C درجه سانتی گراد تحت همزنی مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت نمونه های ساخته شده در سیستم شستشو و توسط اتانول 3 بار شسته شده و پس از خشک کردن در آون، نمونه ها در دسیکاتور خلا نگهداری شدند. مقداری از ماده ساخته شده را جهت بررسی اثر اندازه نانو ذره و اثر افزایش کریستالینیتی بر خواص مغناطیسی در دمای 500°C تحت عملیات حرارتی آنیلینگ، در کوره خلا قرار گرفتند.

برای شناسایی ترکیب فازی پودر سنتز شده از پراش اشعه ایکس استفاده شد. از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل XMD 300 که منبع X-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده $\text{CuK}\alpha$ بود استفاده شد و انجام عملیات پراش در محدوده $80-10^\circ$ درجه صورت گرفت. طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESC-AN-LMU استفاده شد. جهت بررسی ریزساختاری از دستگاه TEM مدل Zeiss-EM10C-80 KV استفاده شد.

بررسی طیف مرئی - فرابنفش (UV-Vis)

طیف UV-Vis حاصل گردیده از نانولوله های کربنی، پلی آنیلین و کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی آنیلین در شکل ۲ نشان داده شده است. نانولوله کربنی یک قله جذب را در طول موج ۲۵۹ نانومتر و پلی آنیلین یک قله جذبی را در طول موج ۲۵۳ نانومتر، مطابق شکل از خود نشان میدهند.



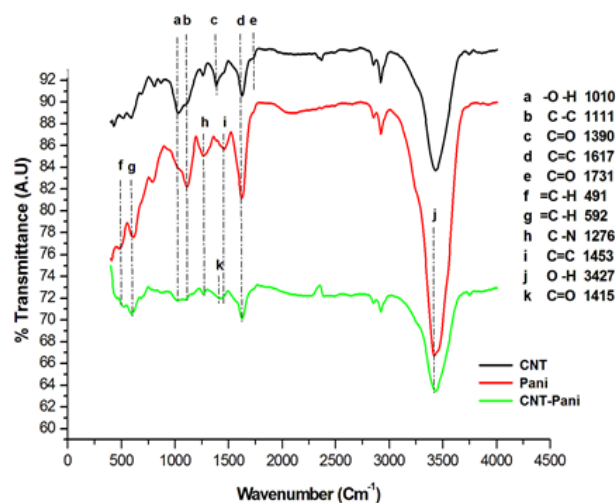
شکل ۲: طیف مرئی- فرابنفش حاصل گردیده از نانولوله های کربنی، پلی آنیلین و ساختار هسته- پوسته

در کامپوزیت CNT-PANI دوپ شده با اسید هیدروکلریک و اسید هیدروکلریک یک قله در طول موج ۲۶۳ نانومتر مشاهده میشود که به میزان ۴ نانومتر با قله مشاهده گردیده در CNT اختلاف دارد که علت آن می تواند ناشی از ناشی از فعل و انفعال انجام گرفته بین نانولوله های کربنی و لایه پلیمری و حالت الکترونی القا شده در اثر عمل دوپینگ باشد که در اثر آن، فعل و انفعال بین موقعیت های ایمنی در پلی آنیلین و گروههای کربوکسیلیک موجود در سطح نانو تیوب ها انجام گرفته و تسهیل در جابجایی الکترونی در داخل کامپوزیت نتیجه میشود، و لذا افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت پلیمری را خواهیم داشت [۳۱].

بررسی فازی (XRD)

1390 cm^{-1} ، 1111 cm^{-1} و 1010 cm^{-1} مشاهده میشود. قله 1390 cm^{-1} مربوط به ارتعاش انبساطی پیوند C=O می باشد و قله مشاهده گردیده در 1111 cm^{-1} را می توان به ارتعاش انبساطی پیوند C-C نسبت داد. قله مشاهده گردیده در 1010 cm^{-1} مربوط به گروههای O-H می باشد. قله حاصل گردیده در 1731 cm^{-1} مربوط به حالت انبساطی پیوند C=O در موقع ارتعاش گروههای کربوکسیلیک اسید می باشد و قله 1028 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند O-H می باشد [۳۰]. نتایج بالا بیانگر تشکیل گروههای کربوکسیلیک اسید بر دیواره های جانبی نانولوله های کربنی می باشد.

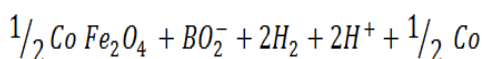
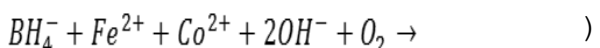
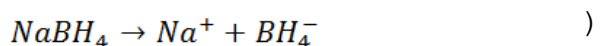
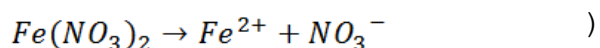
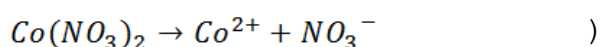
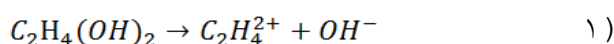
بر طبق شکل ۱، قله های جذب تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به نانوکامپوزیت CNT-PANI در 472 cm^{-1} ، 592 cm^{-1} ، 1111 cm^{-1} ، 1276 cm^{-1} ،



شکل ۱: آنالیز FT-IR حاصل از CNT، PANI، CNT-PANI

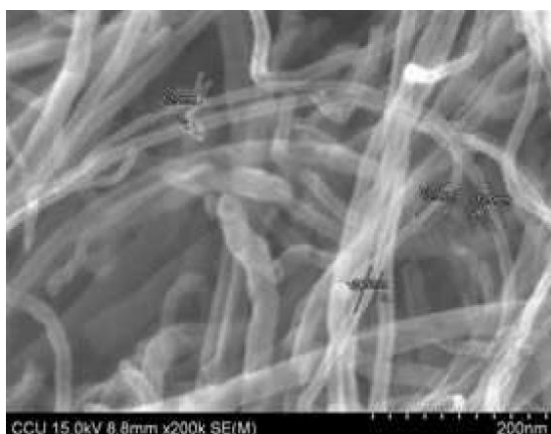
1415 cm^{-1} ، 3427 cm^{-1} مشاهده گردیده که مشابه پلی آنیلین خالص می باشد. با این تفاوت که در برخی از طول موج ها به مقدار کمی نسبت به پلی آنیلین خالص جابجا گردیده است. و این نشان دهنده ی آن است که فعل و انفعال زیگما- پای و پای- پای بین نانولوله کربنی و پلی آنیلین انجام گرفته است.

همانطور که ملاحظه می شود، قبل از عملیات آنیل، در الگوی پراش مربوط به کامپوزیت ساخته شده، به جز قله مربوط به نانولوله های کربنی، قله های با شدت قابل توجه مشاهده نمی شود و این نشاندهنده آمورف بودن نانوذرات فلزی رسوب کرده بر سطح نانولوله های کربنی می باشد و علت آن را می توان به بالا بودن سرعت احیا یونها و تشکیل نانوذرات نسبت داد. مکانیزم تشکیل این نانوذرات را می توان به صورت روابط ذیل بیان نمود.



بررسی ریزساختاری با SEM و TEM

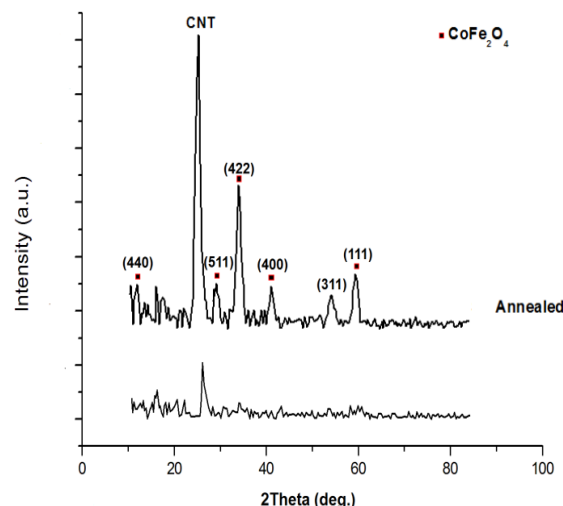
شکل ۴ نانولوله های عامل دار شده با گروه های کربوکسیلیک اسید را قبل از انجام فرآیند پلیمری شدن و احیای نانوذرات فلزی نشان می دهد که دارای سطحی یکنواخت و صاف می باشد.



شکل ۴: تصاویر SEM از نانولوله های کربنی دارای عامل کربوکسیلیک اسید

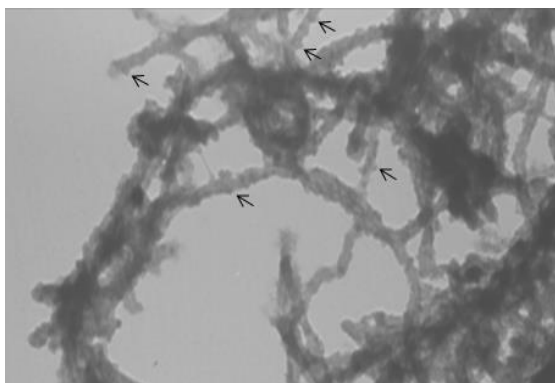
همانطور که در شکل ۵ مشاهده میشود با انجام فرآیند پلیمری شدن بذرافشانی که نانو لوله های کربنی به

تشخیص فاز و بلورینگی نمونه های حاوی فریت اسپینل کبالت که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت یک ساعت در کوره خلا تحت عملیات آنیلینگ قرار گرفته اند، از طریق شدت قله و موقعیت الگوهای حاصل از پراش پرتو ایکس آشکار سازی شده اند.



شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده، قبل و بعد از عملیات آنیل

قله های پراش مربوط به $CoFe_2O_4$ در شکل ۳ نشان داده شده و در زوایای $62/97$ درجه، $43/26$ درجه، $35/65$ درجه و $30/34$ درجه مشخص گردیده اند، فاز فریت اسپینل کبالت با کد مرجع ۱۱۲۱-۰۰۱-۰۰ و با ساختار کریستالی مکعبی و با پارامتر شبکه $8/39$ انگستروم کاملاً مطابقت دارد. این قله ها را می توان به ترتیب به انعکاس از صفحات (440) ، (400) ، (311) ، (220) و با ساختار کریستالی مکعبی نسبت داد. اندازه متوسط دانه های فریتی با استفاده از رابطه شرر، $9/35$ نانومتر حاصل شده است. تشکیل اسپینل $CoFe_2O_4$ بلورینه با انجام عملیات کلسینه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت یک ساعت انجام گرفته است. و نمونه های آمورف اولیه که هیچ قله مشخصه ای را نشان نمی دادند با افزایش بلورینگی شاهد قله های مشخصه ای در آنها می باشیم.

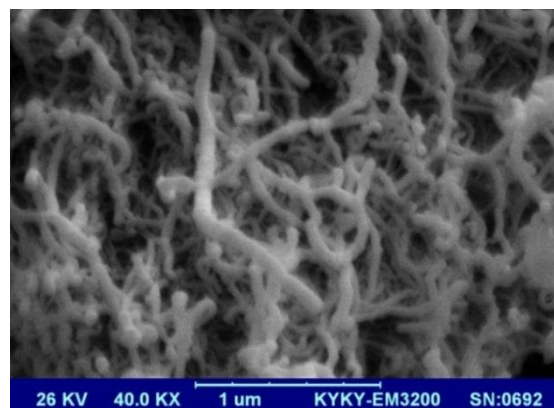


200 nm
30000X (Instrument Mag.)

شکل ۶: تصویر TEM حاصل از نانوذرات هسته-پوسته

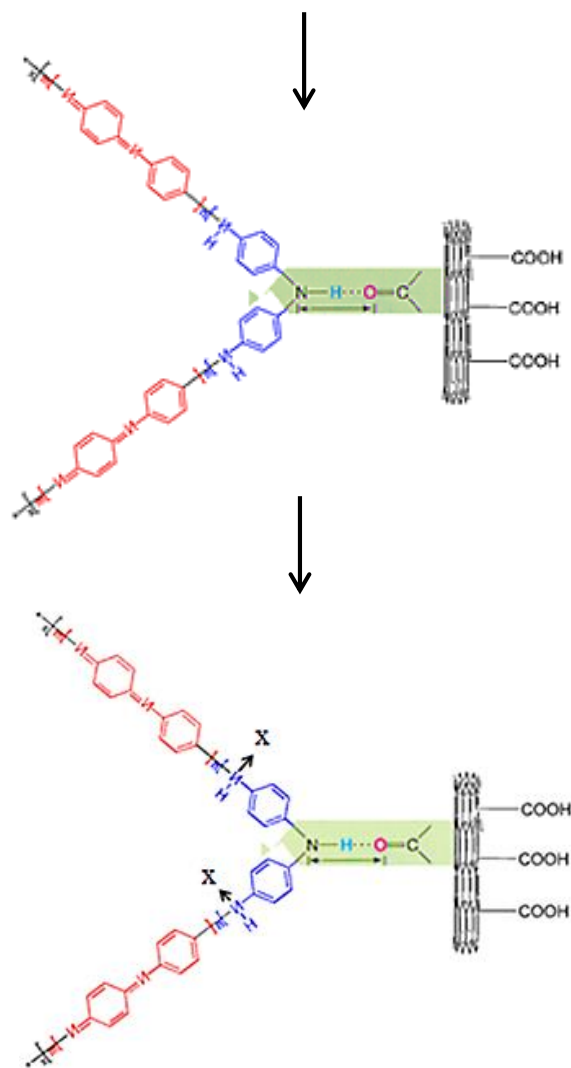
نانولوله کربنی پلیمره شده حاوی نانوذرات آلیاژی مغناطیسی قبل از فرآیند آنیلینگ در شکل ۶ نشان داده شده، همانطور که ملاحظه میشود، در تمام نمونه ها، نانوذرات فلزی حاصل گردیده مورفولوژی یکسانی داشته و از توزیع سایز تقریباً باریکی برخوردار می باشند. قبل از تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ها در داخل دی کلرومتان با اعمال امواج آلتراسونیک بمدت ده دقیقه توزیع گردیده اند. کنده شدن نانوذرات فریتی از سطح نانولوله های کربنی که حاوی پوشش پلیمری می باشند بعد از سونیک، مشاهده نمی شود و این بیانگر ایجاد پیوند قوی با سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده می باشد. با توجه به شکل حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۶) مشاهده میشود که خوشه های بزرگ نانوذرات فریتی از بهم پیوستن نانوذرات کبالت و آهن تشکیل یافته اند. وقتی از لایه پلی آنیلین بر سطح نانولوله کربنی به عنوان مواد پشتیبان استفاده میشود، مشاهده میشود که نانوذرات فریتی به صورت یکنواخت بر سطح خارجی نانولوله های کربنی پوشش داده شده با پلیمر توزیع شده اند. این نتایج نشان دهنده آن است که پوشش پلی آنیلین بر سطح نانولوله های کربنی سبب رسوب یکنواخت نانوذرات نیکل بر سطح خارجی نانولوله های کربنی می شود. حضور پلی آنیلین برای جلوگیری از آگلومراسیون نانوذرات فریتی و رسوب مناسب آنها بر سطح نانولوله های کربنی موثر می

عنوان بذر اولیه و جوانه زا برای پلیمری شدن و نشانش پلیمر بر سطح نانولوله های کربنی عمل می نماید، لایه ای نازک و یکنواخت از پلی آنیلین، بر سطح نانولوله های کربنی ایجاد میشود. انرژی اکتیواسون مورد نیاز برای تشکیل پلیمر بر سطح نانولوله های کربنی به مراتب کمتر از تشکیل پلیمر در عدم حضور اینگونه سطوح می باشد لذا پلیمری شدن تمایل به شروع و تشکیل بر اینگونه سطوح را دارد.



شکل ۵: تصاویر SEM از نانولوله های کربنی پلیمره شده بعد از فرآیند پلیمری شدن

قطر اولیه نانولوله های کربنی ۱۰ الی ۲۰ نانومتر می باشد و همانطور که در شکل مشاهده میشود بعد از فرآیند پلیمری شدن قطر متوسط به ۳۶ نانومتر افزایش یافته است و در ضمن پوشش تقریباً یکنواختی بر سطح نانولوله های کربنی تشکیل یافته است و دفن شدگی نانولوله ها که معمولاً در فرآیند پلیمری شدن اتفاق می افتد را شاهد نمی باشیم و علت این را می توان در نسبت مناسب مونومر آنیلین به نانولوله های کربنی نسبت داد. شکل ۶ نانولوله های کربنی را پس از فرآیند پلیمری شدن و احیای نانوذرات فلزی نشان می دهد. از این شکل پیداست که نانوذرات سنتز شده دارای مورفولوژی کروی بوده و توزیع اندازه بسیار باریکی را دارا می باشند تکرار پذیری و رسوب تقریباً یکنواخت نانوذرات بر سطح پلیمر از نکات قابل توجه اشکال ذیل می باشد. همانطور که ملاحظه می شود ذرات فریتی دارای مورفولوژی کروی با قطر متوسط ۹/۳۵ نانومتر می باشند.

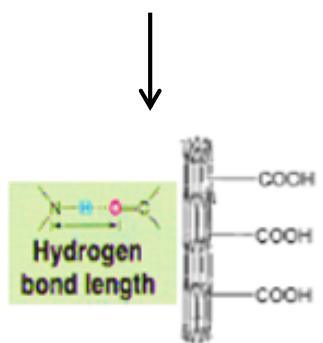
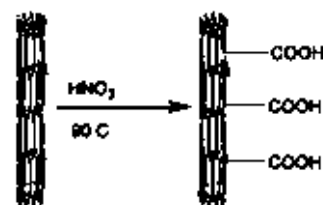


ادامه شکل ۷

کمتری تشکیل خواهند شد که بر سطح خارجی نانولوله های کربنی پلیمره شده وصل شده و به صورت یکنواخت رسوب خواهند کرد و در شکل TEM نیز نشان داده شده است.

آهن و کبالت دارای خاصیت مغناطیسی دائمی می باشند، لذا به صورت ذاتی میدان های مغناطیسی را در اطراف خود ایجاد می نماید. میدان مغناطیسی اطراف نانوذرات فلزی مغناطیسی که چه از طریق ایجاد پیوند کووالانسی کوئوردینانسیونی با نیتروژن های موجود در شاخه های پلی آنیلین و چه از طریق رسوب بر سطح شاخه های پلیمر باعث انرژی کمتر جوانه زنی و رشد ایجاد شده اند، سبب رانده شدن نانوذرات جدید احیا شده در محیط

باشد، زنجیرهای پلیمری به هم پیوسته نه تنها سبب افزایش انحلال پذیری نانولوله های کربنی در محیط واکنش شده بلکه با ایجاد مکان های مناسب فراوان برای جوانه زنی و رشد نانوذرات، از ادغام و آگلومراسیون آنها بدون اینکه از عامل فعال کننده سطحی استفاده شود جلوگیری می نماید. نیتروژن های حاوی جفت الکترونی غیر پیوندی که به تعداد زیاد در شاخه های پلی آنیلین پوشش دهنده سطح نانولوله های کربنی موجود می باشند، از نظر انرژی ناپایدار بوده و علاقه مند هستند که این جفت الکترونها را با یون های دارای بار مثبت به اشتراک گذارده و با تشکیل پیوند کووالانسی کوئوردینانسی به پایداری نسبی برسند، طیف حاصل از تبدیل فوریه مادون قرمز وجود پیوند بین نیتروژن و یونهای فلزی نیکل، کبالت و آهن را تایید می نماید. در شکل ۷، به صورت شماتیک مکانیزم عامل دار نمودن، پلیمری شدن و جوانه زنی فلزات نشان داده شده است.



شکل ۷: شماتیک تشکیل نانوذرات

شاخه های پلیمری که سطح نانولوله های کربنی را احاطه نموده اند، مکان های مناسبی برای جوانه زنی نانوذرات فلزی می باشند، از آنجاییکه نسبت مولی نمک فلزات به نانولوله های کربنی یک به یک بوده و دمای انجام واکنش را نیز پایین گرفته ایم لذا هسته های فلزی

فریت کبالت به صورت یکنواخت، با مورفولوژی کروی و با قطر متوسط $8/31$ نانومتر بر سطح نانولوله های پلیمره شده بدون نیاز به سرفکتانت، رسوب نموده است و با توجه به یکسان بودن تقریبی اندازه ذرات سنتز گردیده و اندازه دانه حاصل گردیده، می توان تک کریستال بودن ذرات ساخته شده را ادعا کرد. علت این را می توان ناشی از وجود مکان های فراوان مناسب جوانه زنی چون نیتروژن های با جفت الکترون های غیر پیوندی در پلی آنیلین دانست. در ادامه رشد در اثر میدان مغناطیسی اطراف نانوذرات فلزی مغناطیسی که سبب رانده شدن نانوذرات جدید احیا شده در محیط واکنش در امتداد خطوط نیروی مغناطیسی و تراکم و بهم پیوستگی آنها در سطح نانولوله های پلیمره شده میشود، انجام میگردد.

واکنش در امتداد خطوط نیروی مغناطیسی و تراکم و بهم پیوستگی آنها در سطح نانولوله های پلیمره شده میگردد. بنابراین نانوذرات ایجاد شده بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده در دمای 80 درجه سانتی گراد دارای مورفولوژی دانه ای شکل می باشند. با ادامه فرآیند و تشکیل نانوذرات فریتی بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده، افزایش سرعت احیا یونهای فلزی موجود در محلول را خواهیم داشت و در نتیجه نانوذرات بیشتری تشکیل شده و همانطور که در اشکال حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده است، به نانوذرات اولیه موجود بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده اضافه میگردند. دلیل این را می توان به خروج مداوم یونهای احیا شده نسبت داد که با خارج شدن این یونها از داخل محلول، غلظت این یونها کاهش یافته و در نتیجه امکان برخورد یون های فلزی با عوامل احیاکننده مثل بوروهیدرید افزایش یابد و در نتیجه سرعت احیا بالاتر رود.

۴ نتیجه گیری

نانوکامپوزیت هسته- پوسته نانولوله های کربنی پلیمره شده حاوی نانوذرات فریت اسپینل کبالت، به روش پلیمری شدن بذرافشانی و احیا همرسوبی سنتز گردیده و بوسیله آنالیزهای XRD، FT-IR، UV-Vis، SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج حاصل از طیف سنجی مرئی- فرابنفش موید ایجاد پیوند بین پلی آنیلین و سطح نانولوله های کربنی می باشد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس نشان داد که نانوذرات فریت اسپینل کبالت رسوب کرده بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده، دارای ساختار کریستالی مکعبی، با اندازه متوسط دانه $9/35$ نانومتر می باشند، مؤید تشکیل پیوندهای موجود در این FT-IR آنالیز SEM نانوکامپوزیت بود. از طرفی تصاویر حاصل از نشان داد که پلی آنیلین به عنوان یک پلیمر هادی، پوششی یکنواخت بر سطح نانولوله ها را ایجاد می نماید نیز نشان داد که نانوذرات TEM و تصاویر حاصل از

- [1] D. Hisada, Y. Fujiwara, H. Sato, M. Jimbo, T. Kobayashi, K. Hata, "Structure and magnetic properties of FeCo nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition", 323, Pages 3184–3188, 2011 .
- [2] T. Suzuki, T. Tanaka, K. Ikemizu, "High density recording capability for advanced particulate media", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 235, 159–164, 2001.
- [3] T. Suzuki, T. Tanaka, " Inter-particle interaction and thermal stability of ultrafine Ba ferri-te particles for high-density recording", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242–245, 328–330, 2002.
- [4] W. Seo, J. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Zh. Liu, M. Terashima, Ph. Yang, M. McConnell, D. Nishimura, H. Dai, " FeCo/graphitic-shell nan-ocrystals as advanced magnetic-resonance-ima-ging and near-infrared agents", Nature Materials, 5, 971 - 976, 2006.
- [5] M. Lewin, N. Carlesso, Ch. Tung, X. Tang, D. Cory, D. Scadden, R. Weissleder, "Tat peptide-derivatized magnetic nanoparticles allow in vivo tracking and recovery of progenitor cells", Nature Biotechnology, 18, 410-414, 2000.
- [6] D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi, " Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer application of superparamagnetism", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 746-749, 2009.
- [7] H.T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, T. Ogawa, " Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing", Applied Physics Letters, volume 94, 2009.
- [8] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, K. Yang, J. Meng, " A facile co-gelation route to synthesize FeCo/carbon nanocomposites and their applica-tion as magnetically separable adsorber", Journal of Alloys and Compounds, 509, 585–589, 2011.
- [9] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, J. Meng, "A new kind of mesoporous Fe₇Co₃/carbon nanoc-omposite and its application as magnetically se-parable adsorber", Materials Letters, 64, 1219-1221, 2010.
- [10] D. Carta, G. Mountjoy, M. Gass, G. Navar-ra, M. Casula, A. Corrias, " Structural charac-terization study of FeCo alloy nanoparticles in a highly porous aerogel silica matrix", Journal of Chemical Physics, 127, 2007.
- [11] K. Sorge, K. Klin, C. Finkel, O. Malkina, Th. Leventouri, J. Fowlkes, P. Rack, M. Simpson, " Magnetic properties of Fe–Co catalysts used for carbon nanofiber synthesis", Journal of Applied Physics, 104, 2008.
- [12] I. Billas, A. Châtelain, W. de Heer, " Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters", Science, 265, 1682- 1684, 1994.
- [13] D. Eastham, P. Denby, A. Harrison, I. Kirkman, A. Whittaker, "Enhanced magnetocrystalline anisotropy in deposited cobalt clusters", Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 605, 2002.
- [14] S. Komogortsev, R. Iskhakov, A. Balaev, A. Kudashov, A. Okotrub, S. Smirnov, "Magnetic properties of Fe₃C ferromagnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes", Physics Solid State, 49, 734- 738, 2007.

- [15] L. Ang, T. Hor, G. Xu, C. Tung, S. Zhao, J. Wang, "Electroless Plating of Metals onto Carbon Nanotubes Activated by a Single-Step Activation Method", *Chemistry of Materials*, 11, 2115–2118, 1999.
- [16] J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, "Platinum Catalysts Prepared with Functional Carbon Nanotube Defects and Its Improved Catalytic Performance for Methanol Oxidation", *Chemistry of Materials*, 110, 11775–11779, 2006.
- [17] J. Ye, H. Cui, X. Liu, T. Lim, W. hang, F. Sheu, "Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube–Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors", *Small*, 1, 560–565, 2005.
- [18] Z. Liu, X. Sun, R. Nakayama, H. Dai, "Ferroelectric ceramics: history and technology", *ACS Nano*, 1, 50, 2007.
- [19] S. Chaudhary, J. Kim, K. Singh, M. Ozkan, "Fluorescence Microscopy Visualization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Semiconductor Nanocrystals", *Nano Letters*, 4, 2415–2419, 2004.
- [20] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. Guldi, M. Prato, "Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2679–2694, 2007.
- [21] L. Chen, G. Hu, G. Zou, S. Shao, X. Wang, "Efficient anchorage of Pd nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation", *Electrochemistry Communications*, 11, 504–507, 2009.
- [22] G. Korneva, H. Ye, Y. Gogotsi, D. Halverson, G. Friedman, J. Bradley, K. Kornev, "Carbon Nanotubes Loaded with Magnetic Particles", *Nano Letter*, 5, 879–884, 2005.
- [23] X. Hua, S. Dong, "Metal nanomaterials and carbon nanotubes-synthesis, functionalization and potential applications towards electrochemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 18, 1279–1295, 2008.
- [24] J. Xie, S. Wang, L. Aryasomayajula, V. Varadan, "Platinum decorated carbon nanotubes for highly sensitive amperometric glucose sensing", *Nanotechnology*, 18, 6, 2007.
- [25] J. Liu, Z. Guo, F. Meng, Y. Jia, J. Liu, "A novel antimony–carbon nanotube–tin oxide thin film: carbon nanotubes as growth guider and energy buffer. application for indoor air pollutants gas sensor", *The Journal of Physical Chemistry*, 112, 6119–6125, 2008.
- [26] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P. Kamath, "Carbon Nanostructures in Portable Fuel Cells: Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19960–19966, 2004.
- [27] K. Nikolaos, E. Georgia, E. Fabrizio, R. Petra, R. Nikitas, T. Nikos, "Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry c*, 112, 13463–13469, 2008.
- [28] G. Guo, F. Qin, D. Yang, C. Wang, H. Xu, S. Yang, "Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on Poly(acrylic acid) Grafted MWNTs and Their Hydrogenation of Citral", *Chemistry of Materials*, 20, 2291–2297, 2008.
- [29] L. Shi, R. Liang, J. Qiu, "Controllable deposition of platinum nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon

nanotubes", Journal of Materials Chemistry, 22, 17196-17203, 2012.

[30] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, J. Vyvyan, Introduction to spectroscopy. 2008.

[31] T. Jeevananda, K. Siddaramaiah, N. Ki-m, S. Heo, J. Lee, "Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of so-dium dodecyl sulfate", Polymers for Advanced Technologies Technol, 19, 1754-1762, 2008.

.