www.nanomeghyas.ir

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

فرهود حیدری' | مهرداد منطقیان'* | سید سلمان سید افقهی"

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

چکیدہ:

با توجه به اهمیت نانوذرات مغناطیسی در کاربردهایی همچون کاتالیزورها و صنایع نفتی، نانوذرات فریت کبالت (CoFe2O4) توسط روش همرسوبی (co-precipitation) بر سطح نانولوله های کربنی عامل دار و پلیمره شده تو سط 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 متو سط اندازه کریستالیت، ۹/۳۵ نانومتر با استفاده از رابطه شرر حاصل گردید. تست طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، در محدوده ۱-۳۰۳ تا ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میورت گرفت. دو باند جذب در ۱-۵۹۴۵ و ت قرمز (FTIR)، در محدوده ۱-۳۰۰ تا ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میورت گرفت. دو باند جذب در ۱۰ دار و پلی آنیلین هادی شناسایی گردیدند. نتایج حاصل از منحنی های مرئی – فرابنفش موید ساخته شدن نانولوله های پلیمره گردیده می با شد. 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 ۱۰/۸ نانومتر مشاهده می شود.

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

۱ مقدمه

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

بالا، نیروی پسـماند زدای کم، دمای کوری بالا و القای مغناطیســی 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 سال چهارم| شماره دوم| تابستان ۲ Archive of

نانومقياس

مقاله پژوهشی

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 آلاییده شده با نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی حاصل گردیده اند [۱۵–۱۷].

نانولوله های کربنی نیز بعلت 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 [1٨]، نقاط كوانتومي [١٩]، كاتاليزورها [٢٠-۲۱]، ذرات مغناطیسی [۲۲]، و غیره [۲۳]، تبدیل نموده ولذا تحقيقات وسيعي در اين ارتباط در حال انجام است. آلاييدن نانولوله هاى كربنى، منجر به ايجاد خواصى 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 نشانش 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

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 ۲۰ 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 سانتریفیوژ نموده و اسید باقی مانده را جدا کرده، سپس قیف بوخنر، کاغذ صافی و پمپ خلا می باشد اقدام به شستشوی نانو لوله 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 نشاندن 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 تحت امواج التراسونیک پروبی 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 NH4)2S2O8) را به همراه ۱۱/۰ 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 فرآيند پليمري شدن قرار گرفت. پس از آن، سوسپانسيون 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

نانومقياس

نظر توسط سیستم شستشوی طراحی شده چندین بار توسط آب و اتانول شسته شد تا رنگ مایع خارج شده از قيف بوخنر بي رنگ شود. در نهايت نمونه ها در داخل کوره در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. بمنظور ایجاد نانوذرات مغناطیسی بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده، ۱۵/۰ گرم نمک نیتراتی آهن و کبالت را به نسبت وزنی یک به یک، به همراه ۳۰ میلی گرم نانوتیوب پلیمره شده و ۵۴ میلی گرم هيدروكسى سديم مخلوط نموده و با افزودن اتيلن گلیکول، حجم را به ۵۰ سی سی رساندیم، سوسپانسیون حاصل گردیده را به مدت نیم ساعت تحت سونیک پروبی با توان ۲۰۰ وات قرار دادیم. محلول ۱۰ سی سی حاوی ۰/۵۲ گرم NaBH₄ و اتیلن گلیکول تهیه نموده و در مدت نیم ساعت قطره قطره توسط پیپت مدرج به سوسیانسیون مورد نظر که تحت خلا نسبی، اضافه نموده و سوسپانسیون به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت همزنی مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت نمونه های ساخته شده در سیستم شستشو و توسط اتانول ۳ 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 ۵۰۰[°]C تحت عملیات حرارتی آنیلینگ، در کوره خلا قرار گرفتند.

برای شنا سایی 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 *CuK*_α بود استفاده شد و انجام عملیات پراش در محدوده ۸۰–۱۰ درجه صورت گرفت. طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکرو سکوپ الکترونی روبشی(SEM) مدل VEGA/TESC-AN-LMU استفاده شد. جهت بررسی ریزساختاری از دستگاه TEM مدل Zeiss-

۳ نتایج و بحث طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

در شکل ۱ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز برای نانولوله های کربنی عامل دارشده با گروههای کربوکسیلیک اسید، پلی آنیلین خالص و کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی آنیلین نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده میشود، یلی آنیلین باندهای مشخصه ای را در (1) cm^{-1} VA9 cm^{-1} a97 cm^{-1} $f9)cm^{-1}$ 146۳ cm⁻¹ ،۱۲۷۶ cm⁻¹ نشان می دهد که اختلاف ناچیزی نسبت به مقادیر گزارش شده در مراجع، مشاهده میشود [۲۹]. باند ۱۴۵۳ cm⁻¹ بر سانتی متر مربوط به حالت انبساطی پیوند C=C، باند مشاهده گردیده در¹-۲۲۷۶ ، مربوط به حالت انبساطی پيوند C-N موجود در آمين آروماتيک نوع دوم مي باشد. می باشد. قله مشاهده گردیده در¹⁻ ۱۴۵۳ ، مشخصه ی پیوند C=C حلقه های بنزنی در حالت انبساطی می باشد. قله یهن مشاهده گردیده در ⁻cm ۱۱۱۲¹ 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 cm ۴۹۱¹ و ۵۹۲cm⁻¹ را می توان به ارتعاش خارج از صفحه ی گروههای C-H= موجود در موقعیت ۱و۴ حلقه بنزنی نسبت داد. و قله مشاهده گردیده در ۳۴۲۷ cm⁻¹ مربوط به مولکول های آب می باشند.خمش درون صفحه ای پیوند C-H در موقعیت¹⁻۱۱۱۱ قرار گرفته است. قله ۲۸۹ cm⁻¹ به خمش خارج از صفحه ی نسبت داده می شود. این نتایج، وجود پلی آنیلین را تایید می نمایند. بر اساس طیف حاصل از فرو سرخ برای نانولولوله های کربنی عامل دار، قله مشخصه ی نانو لوله کربنی در ۱۶۱۷ 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-

بررسی طیف مرئی – فرابنفش (UV-Vis) طیف UV-Vis حاصل گردیده از نانو لوله 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 وپلی آنیلین یک قله جذبی را در طول موج ۲۵۳ نانومتر، مطابق شکل از خود نشان میدهند.



شکل۲: 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 نانو لوله 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 ایمینی 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)

نانومقياس

¹ ۱۳۹۰، ¹⁻ سا۱۱۱ و ¹⁻ ۱۰۱۰ مشاهده میشود. قله C=O می ¹ ۱۳۹۰ مربوط به ارتعاش انبساطی پیوند C=C می باشد و قله مشاهده گردیده در ¹⁻ ۱۱۱۱ را می توان می ابتد و قله مشاهده گردیده در ¹⁻ ۲۰۱۱ را می توان گردیده در ¹⁻ ۲۰۱۱ مربوط به گروههای H-O- می باشد. قله حاصل گردیده در ¹⁻ ۲۰۱۱ مربوط به گروههای H-O- می باشد. قله حاصل گردیده در ¹⁻ ۲۰ مالا مربوط به حالت کربوکسیلیک اسید می باشد و قله ¹⁻ ۲۰۱۱ مربوط به انتیج بالا بیانگر به ارتعاش پیوند (۳-

بر طبق شکل ۱، قله های جذب تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به نانو کامپوزیت CNT– PANI در cm⁻¹ در cm⁻¹ ، ۱۲۷۶ cm⁻¹ ، ۱۱۱۱ cm⁻¹ ، ۵۹۲ cm⁻¹



۱۴۱۵، ¹- ۳۴۲۷ 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. سال چهارم| شماره دوم| تابستان Archive of STPA

مقاله پژوهشی

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، قلهی 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.

$$C_2 H_4(OH)_2 \to C_2 H_4^{2+} + OH^-$$
 ()

)

$$Co(NO_3)_2 \rightarrow Co^{2+} + NO_3^{-}$$

$$Fe(NO_3)_2 \to Fe^{2+} + NO_3^{-}$$

$$NaBH_{4} \rightarrow Na^{+} + BH_{4}^{-}$$

$$BH_4^- + Fe^{2+} + Co^{2+} + 20H^- + O_2 \rightarrow$$

$$\frac{1}{2}$$
 Co Fe₂O₄ + BO₂⁻ + 2H₂ + 2H⁺ + $\frac{1}{2}$ Co

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



شکل۴: 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

نانومقياس

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.



شکل۳: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده، قبل و بعد از عملیات آنیل

قله های پراش مربوط به CoFe₂O₄ در شکل ۳ نشان داده شده و در زوایای ۶۲/۹۷ درجه، ۴۳/۲۶ درجه، ۳۵/۶۵ درجه و ۳۰/۳۴ درجه مشخص گردیده اند، فاز فریت اسپینل کبالت با کد مرجع ۱۲۱۱–۰۰۰-۰۰ و با ساختار کریستالی مکعبی و با پارامتر شبکه ۳۹/۹ انگستروم کاملا مطابقت دارد. این قله ها را می توان به ترتیب به انعکاس از صفحات (۴۴۰)، (۴۰۰)، (۳۱۱)، (۳۱۱) و با ساختار کریستالی مکعبی نسبت داد. اندازه نانومتر حاصل شده است. تشکیل اسپینل ۵۰/۳۵ درجه نانومتر حاصل شده است. تشکیل اسپینل ۵۰۰ درجه نانومتر مای مدین 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.

نانومقياس

عنوان بذر اولیه و جوانه زا برای پلیمری شدن و نشانش پلیمر بر سطح نانو لوله 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 رادارد.



شكل۵: تصاویر SEM از نانولوله های كربنی 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 تفریبا یکنواختی بر سطح نانو لوله های کربنی تشکیل یافته است و دفن شدگی نانو لوله ها که معمولا در فرآیند پلیمری شدن اتفاق می افتد را شاهد نمی باشیم وعلت این را می توان در نسبت مناسب مونومر آنیلین به نانو لوله 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 نانوذرا ت سنتز شده دارای مورفولوژی کروی بوده و توزیع اندازه بسیار باریکی را دارا می باشند تکرار پذیری و رسوب تقریبا یکنواخت نانو ذرات بر سطح پلیمر از نكات قابل توجه اشكال ذيل مي باشد. همانطور كه ملاحظه می شود ذرات فریتی دارای مورفولوژی کروی با قطر متوسط ٩/٣٥ نانومتر مي باشند.



200 nm 30000X (Instrument Mag.)

شكل ۶: تصوير TEM حاصل از نانوذرات هسته- پوسته نانولوله كربنى پليمره شده حاوى نانوذرات آلياژى مغناطیسی قبل از فرآیند آنیلینگ در شکل ۶ نشان داده شده، همانطور که ملاحظه میشود، در تمام نمونه ها، نانوذرات فلزى حاصل گرديده مورفولوژي يكساني داشته و از توزیع سایز تقریبا باریکی برخوردار می باشند. قبل از تهيه تصاوير ميكروسكوپ الكتروني عبوري نمونه ها در داخل دى كلرومتان با اعمال امواج التراسونيك بمدت ده دقیقه توزیع گردیده اند. کنده شدن نانوذرات فریتی از سطح نانولوله های کربنی که حاوی یوشش 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 كبالت و آهن تشكيل يافته اند. وقتى از لايه پلى أنيلين 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 پلیمر پلی آنیلین بر سطح نانو لوله 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



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 بعلت 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 واكنش شده بلكه با ایجاد مكان های مناسب فراوان برای جوانه زنی و رشد نانوذرات، از ادغام و آگلومراسیون آنها بدون اينكه از عامل فعال كننده سطحى استفاده شود جلوگیری می نماید.نیتروژن های حاوی جفت الکترونهای 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 تبديل فوريه مادون قرمر وجود پيوند بين نيتروژن 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 ۲: 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

نانومقياس

نانومقياس

واکنش در امتداد خطوط نیروی مغناطیسی و تراکم و بهم پیستگی آنها در سطح نانولوله های پلیمره شده میگردند. بنابراین نانوذرات ایجاد شده بر سطح نانولوله های کربنی پلیمره شده در دمای ۸۰ 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 نانو لوله 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 افرایش یابد و در نتیجه سرعت احیا بالاتر رود.

٤ نتيجه گيري

نانوکامپوزیت هسته- پوسته نانولوله های کربنی پلیمره شده حاوی نانوذرات فریت اسپینل کبالت، به روش پلیمری شدن بذرافشانی و احیا همرسوبی سنتز گردیده و SEM ،UV-Vis ،FT-IR ،XRD بوسیله آنالیزهای TEM ورفت. 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 ۹/۳۵ نانومتر می باشند، مؤید تشکیل پیوندهای موجود در این FT-IRآنالیز مؤید تشکیل پیوندهای موجود در این SEMآنالیز 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 METو تصاویر حاصل از

فریت کبالت به صورت یکنواخت، با مورفولوژی کروی و با قطر متوسط ۸/۳۱ نانومتر بر سطح نانولوه 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 پیستگی آنها در سطح نانولوله های پلیمره شده میشود، انجام میگیرد.

[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 intera-ction 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. " Challenge of ultra high Takahashi, limit of frequency permeability for magnetic nanoparticle assembly with polymer application organic 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.

نانومقياس

[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-terrrization study of FeCo alloy nanoparticles in a highly porous aerogel silica matrix", Journal of Chemical Physics, 127, 2007.

[11] K. Sorge, K. Klrin, 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 Characteriza-tion of Aligned Carbon Nanotube–Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors", Small, 1, 560–565, 2005.

[18] Z. Liu, X. Sun, R. Nakayama, H. Dai, "F-erroelectric ceramics: history and technology", ACS Nano, 1, 50, 2007.

[19] S. Chaudhary, J. Kim, K. Singh, M. Ozkan, "Fluorescence Microscopy Visualizati-on 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. Halvers-on, G. Friedman, J. Bradley, K. Kornev, " Carbon Nanotubes Loaded with

نانومقياس

Magnetic Particles", Nano Letter, 5, 879-884, 2005.

[23] X. Hua, S. Dong, "Metal nanomaterials and carbon nanotubes-synthesis, functionalizat-ion and potential applications towards electroc-hemistry", Journal of Materials Chemistry, 18, 1279-1295, 2008.

[24] J. Xie, S. Wang, L. Aryasomayajula, V. Varadan, " Platinum decorated carbon nanotu-bes 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 in door air pollutants gas sensor", The Journal of Physical Chemistry, 112, 6119–6125, 2008.

[26] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P. Kam-at, " Carbon Nanostructures in Portable Fuel Cells: Single-Walled Carbon Nanotube Electro-des for Methanol Oxidation and Oxygen Reduc-tion", The Journal of Physical Chemistry B, 108, 19960–19966, 2004.

[27] K. Nikolaos, E. Georgia, E. Fabrizio, R. P-etra, R. Nikitas, T. Nikos, "Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles: Synt-hesis, 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, "Contro-llable deposition of platinum nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon

•

نانومقياس

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.