

## تزیین نانولوله کربنی با نانوذرات نیکل به روش شیمی تر و بررسی خواص مغناطیسی آن

سمانه صاحبیان سقی<sup>۱\*</sup>، سیدمجتبی زبرجد<sup>۲</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۳</sup>، آندرا لاتزری<sup>۴</sup>

### چکیده

نانولوله‌های کربنی در کنار خواص حرارتی، مکانیکی و الکتریکی مطلوب، دارای خواص ضعیف مغناطیسی می‌باشند. با پوشش‌دهی نانولوله‌های کربنی توسط نانو ذرات فرومغناطیسی چون آهن، نیکل و کبالت می‌توان خاصیت مذکور را بهبود بخشید. در این تحقیق نانو ذرات نیکل توسط روش شیمی تر بر سطح نانولوله‌های کربنی جانمایی شد. از آنجایی که واکنش-پذیری سطح نانولوله کربنی ضعیف می‌باشد در ابتدا از فرایند اسیدشویی جهت تشکیل گروه‌های عاملی استفاده شد و سپس با استفاده از روش شیمی تر نانو ذرات نیترات نیکل بر سطح نانولوله کربنی جانمایی و سپس در اتمسفر هوا کلسینه و در نهایت در اتمسفر هیدروژن نانو ذرات نیکل در سطح نانولوله کربنی تشکیل شد. بررسی خواص کامپوزیت تولیدی توسط میکروسکوپ‌های TEM، SEM و دستگاه وزن‌سنجی حرارتی، تفرق اشعه ایکس و مغناطوسنجی VSM صورت گرفت. نتایج تحقیقات بیانگر توزیع مطلوب نانو ذرات نیکل بر سطح نانولوله کربنی و بهبود خواص مغناطیسی آن می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله کربنی چند دیواره، نانو ذرات نیکل، تزیین، شیمی تر، خواص مغناطیسی، پایداری حرارتی.

<sup>۱</sup> - استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

<sup>۲</sup> - استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

<sup>۳</sup> - استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

<sup>۴</sup> - استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه پیزا، پیزا، ایتالیا.

\*- نویسنده مسئول مقاله: S.Sahebian@um.ac.ir

## پیشگفتار

تشکیل گروه‌های عاملی ضروری است [۹]. اکسیداسیون CNT توسط اسیدهای قوی چون اسید سولفوریک و یا اسید نیتریک استراتژی مطلوبی جهت تشکیل گروه‌های عاملی چون کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل می‌باشد [۱۰-۱۱]. تشکیل گروه‌های عاملی مذکور سبب تغییر واکنش پذیری CNT و بهبود مشخصه ترشوندگی آن می‌گردد.

تا به امروز تعداد زیادی از نانو ذرات فلزی و یا اکسیدهای فلزی چون طلا، پلاتین، نقره، پالادیوم، کبالت، نیکل بر سطح نانولوله کربنی جانمایی شده‌اند [۱۲-۱۳]. افزودن نانو ذرات نیکل بر سطح نانولوله کربنی به اهداف متفاوتی چون بهبود خواص مغناطیسی، کاهش مقاومت اهمی تماسی با نانولوله کربنی، بهبود خاصیت کاتالیستی و افزایش قدرت ذخیره سازی انرژی نانولوله کربنی می‌باشد و از روش‌های مختلفی چون الکتروشیمیایی و یا شیمی تر نیز جهت جانمایی استفاده می‌گردد [۱۴-۱۷].

در این تحقیق به منظور بهبود خواص مغناطیسی نانولوله کربنی از روش شیمی تر جهت جانمایی نانو ذرات نیترات نیکل بر سطح CNT استفاده شد و سپس طی فرایند کلسینه و احیا در اتمسفر هیدروژن- نیتروژن نانوذرات نیترات نیکل به نیکل تبدیل شدند. سپس بررسی مورفولوژی ذرات و توزیع پذیری آنها در سطح نانولوله کربنی توسط میکروسکوپ TEM و SEM و بررسی خواص مغناطیسی آن نیز توسط دستگاه VSM انجام شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

در این پژوهش از نانولوله کربنی چندلایه<sup>۱</sup> (MWCNT) به قطر خارجی ۴۰-۶۰ نانومتر و طول ۵-۱۵ میکرومتر و خلوص بیش از ۹۵٪ از تولیدات شرکت Nanolin چین استفاده شد. به منظور فرایند اسیدشویی از اسید نیتریک (۶۵٪) مرک و آب دیونیزه جهت شستشوی نمونه‌ها استفاده شد. نیترات نیکل  $(\text{Ni}(\text{Ni}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  مرک جهت

نانولوله‌های کربنی (CNT) به سبب خواص فیزیکی بی‌نظیر دارای پتانسیل کاربردی در زمینه‌های مختلفی چون پزشکی، الکترونیک، کامپوزیت و کاتالیست‌ها بوده- اند [۱-۳]. در کنار خواص مکانیکی، حرارتی و رسانایی فوق‌العاده این ماده، در صورتی که بتوان خواص مذکور را با بهبود شیمی سطح آنها که توسط تزیین سطح خارجی و یا داخلی CNT همراه نمود، می‌توان سطح کاربردی نانولوله‌های کربنی در محدوده وسیعی از کاربردها ارتقا بخشید [۴-۵].

نانوذرات فلزی دارای پتانسیل کاربردی در زمینه‌های مختلف بخصوص مواد مغناطیس می‌باشند [۳]. Dujardin و همکارانش نشان دادند که موادی با انرژی سطحی بالا چون فلزات به صورت خودبخودی قادر به ترکندگی سطح CNT نمی‌باشند [۴]. در صورتی که بتوان با بهبود شیمی سطح CNT به طریقی نانو ذرات فلزی و یا اکسید فلزی را به آن متصل نمود، تغییرات فاحشی در خواص فیزیکی، مکانیکی، الکتریکی و بخصوص افزایش قدرت مغناطیسی نانولوله کربنی ایجاد نمود، که نتیجه آن استفاده در ساخت کاتالیست، Optoelectronic، electromagnetic shielding film، ذخیره سازی هیدروژن می‌باشد [۵-۶].

یافته‌های علمی حاکی از آن است که انرژی پیوند ما بین فلزات و CNT ها بسیار کم است [۷] و در نتیجه چسبندگی مطلوبی بین آنها حاصل نمی‌گردد، که سبب کاهش خواص نانولوله کربنی چون افزایش مقاومت اهمی تماسی و افت استحکام نانولوله کربنی می‌گردد [۸]. روش کلی به منظور افزایش میزان واکنش پذیری نانولوله کربنی ایجاد گروه‌های عاملی و نقص در سطح نانولوله کربنی می‌باشد. در حقیقت گروه‌های عاملی موجود در سطح CNT واسطه پیوندی بین فلز و نانولوله کربنی هستند [۸]. در تحقیقات نشان داده شده است که انرژی پیوند فلزات و CNT با ایجاد گروه‌های عاملی در سطح نانولوله کربنی افزایش چشمگیری می‌یابد [۸].

از آنجایی که CNT خام کاملاً خنثی بوده و سطح واکنش- پذیری کمی دارد، به منظور جانمایی هر ترکیبی بر سطح آن ایجاد مکان‌های فعال و واکنش پذیر در ساختار آن با

<sup>1</sup> - Multi walled carbon nanotube

کاملاً توزیع گردید. مقادیر وزنی مختلفی از نیترات نیکل به ۲ CC آب اضافه و پس از حل شدن کامل به محیط شامل نانولوله کربنی افزوده شد. مجدداً مخلوط به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت در حمام آلتراسون قرار گرفت. در نهایت به مخلوط مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط زمان داده شد. سپس مخلوط، فیلتر و چندین بار با آب شستشو داده شد تا نیترات نیکل آزاد از سیستم حذف شود. به منظور خشک کردن محصول در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک شبانه روز در آون خلا قرار داده شد.

نانولوله‌های کربنی تزئین شده با نیترات نیکل به مدت ۲ ساعت در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  در کوره با اتمسفر هوا قرار داده شد، تا تمامی ذرات نیترات نیکل کلسینه و به اکسید نیکل تبدیل گردد. به منظور احیای نانو ذرات اکسید نیکل موجود روی سطح نانولوله کربنی از کوره تحت اتمسفر هیدروژن ساخت کمپانی THERMOLAB- AP.126 Fornos Electricos.lda با مشخصه 3754-909 (پرتغال) استفاده شد. احیای ذرات اکسید نیکل جانشانی شده در سطح نانولوله کربنی توسط کوره با اتمسفر ۵-۹۵ هیدروژن- نیتروژن در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت فشار ۵۰ mbar و با نرخ جریان گاز  $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  انجام شد. نامگذاری نمونه‌های نانولوله کربنی تزئین شده با ذرات نیکل در جدول (۱) نشان داده شده است.

**جدول (۱): نحوه نامگذاری نانولوله کربنی تزئین شده با نانو ذرات اکسید نیکل، نیکل.**

کد	مقدار FCNT (درصد وزنی)	میزان NiO (درصد وزنی)	میزان Ni پس از احیا (درصد وزنی)
DO50	45	50	--
DN20	85	--	20
DN40	65	--	40

DO: Decoration of Nickel Oxide, and DN: decoration of Nickel on the surface of FCNT.

پوشش دهی سطح نانولوله کربنی توسط شیمی تر بکار گرفته شد.

## نمونه سازی

تولید نانو لوله کربنی تزئین شده با ذرات نیکل که شامل مراحل فرعی زیر می‌باشد:

- عامل دار نمودن نانولوله کربنی توسط فرایند اسید شویی
- تولید در جای نانو ذرات نیترات نیکل
- جانشانی اکسید نیکل در سطح خارجی نانولوله کربنی
- عملیات احیای نانو ذرات اکسید نیکل در سطح خارجی نانولوله کربنی جهت تولید نانوذرات نیکل بر سطح CNT

## عامل دار نمودن نانولوله کربنی

به منظور ایجاد اتصال بین نانوذرات نیکل و سطح خارجی نانولوله کربنی بایستی گروه‌های عاملی در سطح خارجی نانولوله کربنی ایجاد شود. به این منظور و از طرفی جهت حذف ناخالصی‌های موجود در نانولوله کربنی خام<sup>۱</sup> (PCNT)، فرایند اسید شویی توسط اسید نیتریک با غلظت ۶۵٪ انتخاب شد.

به این منظور ۰٫۱ گرم نانولوله کربنی به 50cc اسید نیتریک اضافه شد و در زمان ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه‌ها با استفاده از آب دیونیزه چندین بار شستشو داده شد تا PH نهایی آب حاصل از فیلتر به حدود ۶ برسد. در نهایت جهت خشک شدن محصول، نمونه‌ها در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا قرار داده شد.

## تزئین سطح نانولوله کربنی با نانو ذرات نیکل

به منظور پوشش دهی سطح نانولوله کربنی با ذرات نیکل ۰٫۰۵ گرم نانولوله کربنی اسید شویی<sup>۲</sup> (FCNT-2U) در ۱ CC متانول توسط امواج فراصوت به مدت 15min

<sup>1</sup> Pure Carbon Nanotube

<sup>2</sup> Functionalized Carbon Nanotube

## مشخصه‌یابی

برای بررسی سطح خارجی و توپولوژی سطح نانولوله‌های کربنی و نانوذرات قرار گرفته بر سطح آنها ارزیابی میکروسکوپی توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی<sup>۱</sup> مدل JEOL-JSM-5600 LV (JEOL Ltd, Japan) صورت گرفت. از ولتاژ کاری ۱۵ kV به منظور به حداقل رسیدن آسیب به سطح نمونه و کاهش حرارت ایجاد شده روی سطح استفاده شد. به این منظور سوسپانسیون رقیقی از نانوله‌های کربنی/استون تهیه و پس از خشک شدن مورد آنالیز قرار گرفت.

ارزیابی مورفولوژی نانولوله‌های کربنی و اندازه-گیری قطر تقریبی نانولوله‌های کربنی و نحوه قرارگیری نانوذرات فلزی در داخل و یا سطح نانولوله‌ی کربنی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (TEM) مدل LEO 912AB انجام شد. به این منظور جهت نمونه‌سازی سوسپانسیون رقیقی از نانولوله کربنی/استون تهیه گردید. به منظور شناسایی نانولوله کربنی و ذرات موجود روی سطح نانو لوله‌ی کربنی از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. آزمایش-های پراش پرتوی، با دستگاه پراش پرتوی PC1800 تحت ولتاژ 40V و جریان 30mA صورت گرفت. لامپ دستگاه از جنس مس می‌باشد و در تمامی آزمایشات از اشعه‌ی  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج 1.5404 Å استفاده شد. بررسی خواص حرارتی و تعیین دامنه دمایی پایداری نانولوله‌ی کربنی و نانولوله‌های کربنی تزیین شده با نانوذرات اکسید نیکل، نیکل با کمک دستگاه TGA-1000<sup>۳</sup> (TA Instrument, New Castle, DE, USA) انجام شد. برای انجام آزمایش، نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۲ میلی گرم از نمونه‌های نانولوله‌ی کربنی تهیه شد و نمونه‌ها با سرعت  $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$  از درجه حرارت محیط تا دمای  $1000^\circ\text{C}$  حرارت داده شدند و در نهایت تغییر وزن نمونه‌ها با تغییر زمان و دما ثبت گردید. آزمون‌ها تحت اتمسفر هوا صورت گرفت. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌های

کربنی خالص و اصلاح شده از مغناطومتر<sup>۴</sup> VSM ساخت شرکت مغناطش دقیق کاشان استفاده می‌شود. دستگاه حلقه‌ی پس ماند هر نمونه را در دمای محیط مشخص می‌کند و به کمک حلقه‌ی به دست آمده، پارامترهای مغناطش حالت اشباع و وادارندگی اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

در شکل (۱-الف) تا (۱-ت) تصاویر SEM و TEM گرفته شده از PCNT، FCNT-2H، DN20 و DN40 آورده شده است. با توجه به شکل (۱-الف)، نانولوله‌های کربنی خام دارای قطر خارجی تقریبی ۶۰-۲۰ nm بوده و مقادیری ناخالصی ناشی از صفحات کربنی و یا کاتالیست-های فلزی در تصویر مشاهده می‌شود.

در نمونه FCNT-2U اثری از ناخالصی‌های موجود در نمونه PCNT نیست و در تصویر نمونه‌ای از باز شدن سرهای انتهایی نانولوله کربنی با تصاویر SEM نشان داده شده است، علاوه بر این طول نانولوله کربنی کاهش چشمگیری نداشته است (شکل (۱-ب)). سرهای نانولوله کربنی به سبب وجود حلقه‌های پنج ضلعی و کرنش ناشی از هرمی شدن از واکنش پذیری بالاتری نسبت به حلقه-های شش ضلعی در دیواره نانولوله کربنی برخوردار است. در مرحله اول، حملات محیط اسیدی به منطقه پنج ضلعی صورت گرفته و در نتیجه سرهای انتهایی نانولوله کربنی به کربن آمورف تبدیل شده و از بین رفته و باز شدن سرهای انتهایی نانولوله کربنی رخ می‌دهد [۱۸].

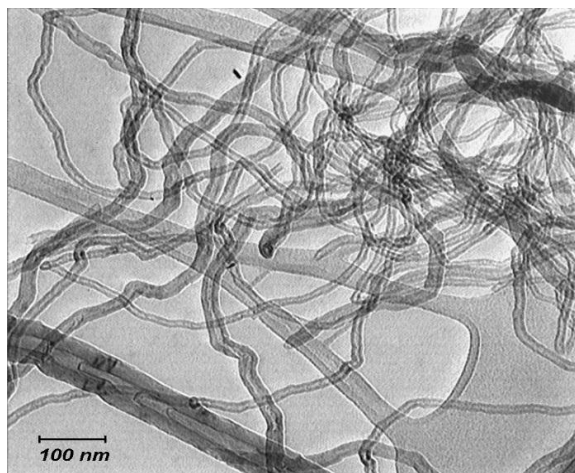
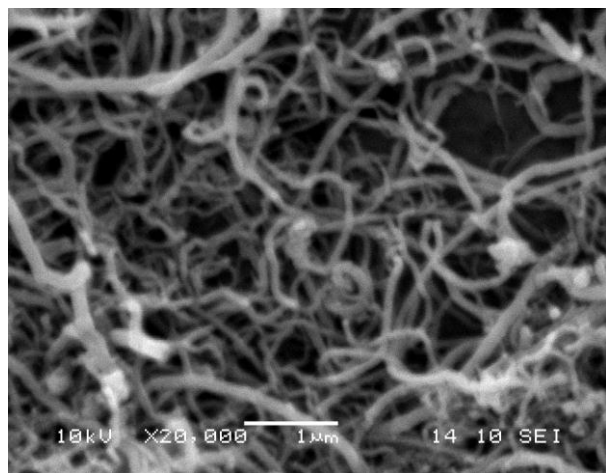
در شکل (۱-پ) و (۱-ت) تصاویر TEM و SEM نمونه DN20 و DN40 در بزرگنمایی‌های مختلف آورده شده است. با توجه به تصاویر تمامی نانوذرات نیکل در سطح خارجی نانولوله کربنی جانشانی شده‌اند. قطر متوسط ذرات در نمونه DN20 حدود ۱۵ nm بوده و در بعضی از مناطق نیز ذرات آگلومره با ابعاد ۴۰-۲۰ nm وجود دارد. در نمونه DN40 ابعاد نانو ذرات نیکل حدود ۲۵-۱۵ nm بوده و فاصله متوسط ذرات در قیاس با نمونه DN20 کاهش یافته است. مورفولوژی نانوذرات همگون و دایره‌ای شکل می‌باشد. در بعضی از مناطق نیز درشت شدن ابعاد نانوذرات نیکل در نمونه DN40 دیده می‌شود.

<sup>1</sup> - Scanning Electron Microscopy (SEM)

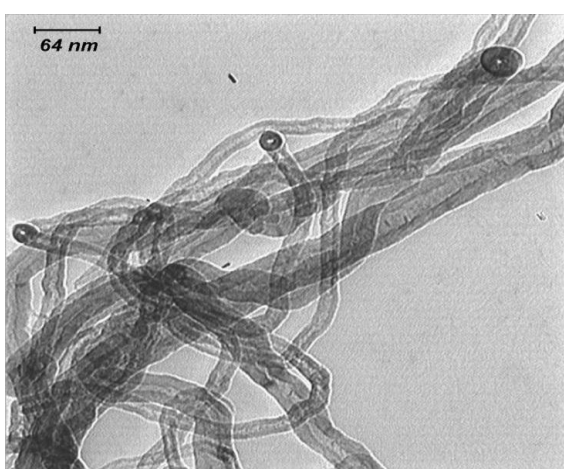
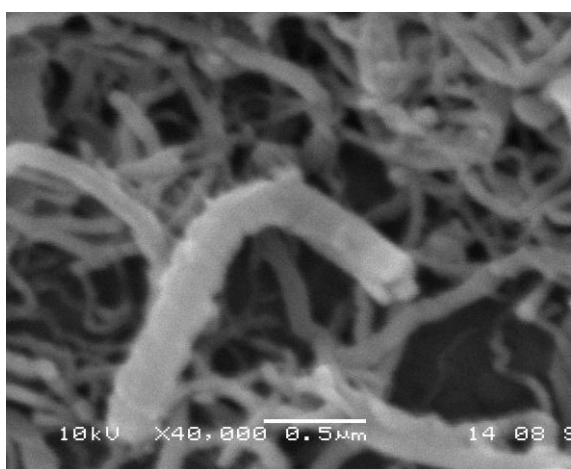
<sup>2</sup> - Transition Electron Microscopy (TEM)

<sup>3</sup> - Thermogravimetry Analyzer

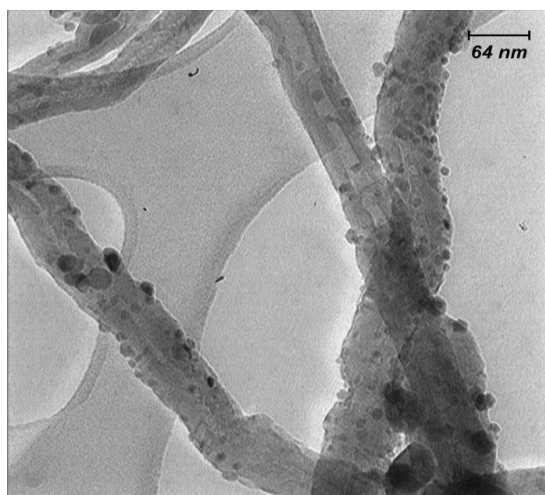
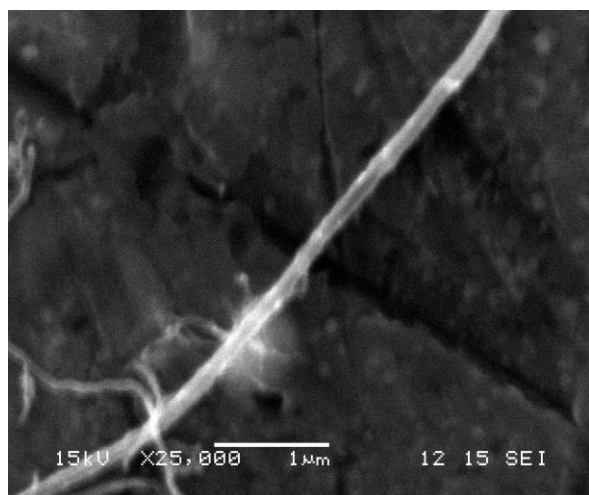
<sup>4</sup> - vibrating sample magnometer (VSM)



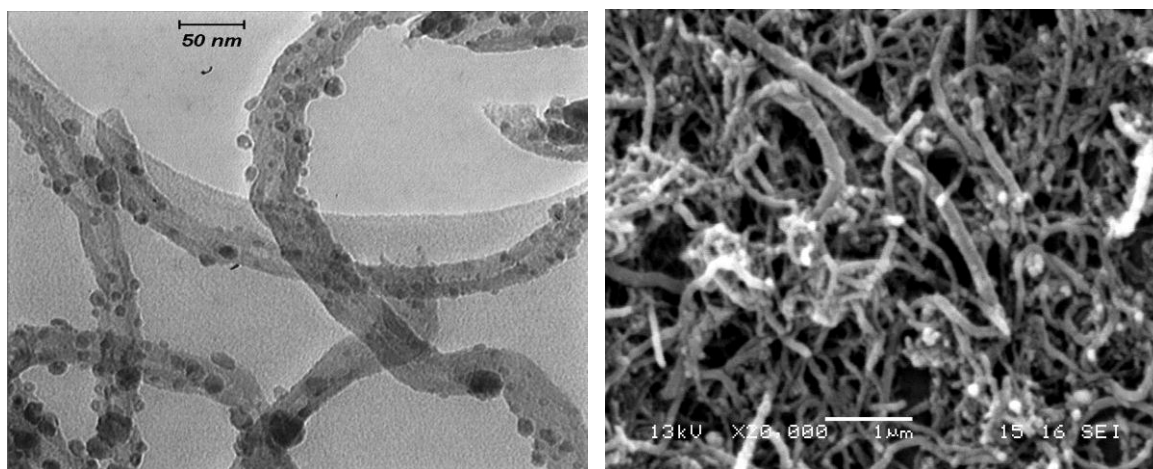
(الف)



(ب)



(پ)

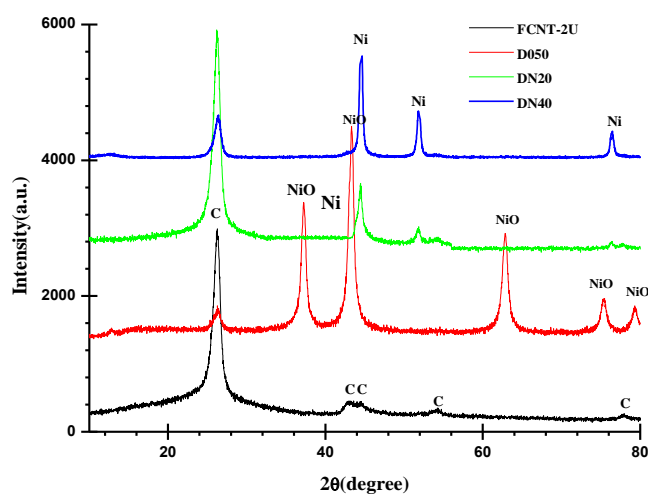


(ت)

شکل (۱): تصاویر TEM و SEM نمونه‌های (الف) PCNT، (ب) FCNT-2U، (ت) DN20 و (پ) DN40.

شود و تنها پیک‌های قابل مشاهده مربوط به نیکل در زوایای  $44/5^\circ$ ،  $51/8^\circ$  و  $76/3^\circ$  و گرافیت دارای پیک با بیش‌ترین شدت در  $2\theta = 26/2^\circ$  مربوط به صفحه گرافیت (002) می‌باشد و سایر پیک‌ها در محدوده  $53/8^\circ$ ،  $42/7^\circ$  و  $77/6^\circ$  می‌باشد که نشان دهنده کامل شدن فرایند احیای نانو ذرات اکسید موجود در سطح نانولوله کربنی می‌باشد. با توجه به شکل با افزایش میزان درصد نیکل در ساختار، پیک‌های نیکل بزرگتر و نسبت عددی ارتفاع پیک‌ها کاهش یافته است.

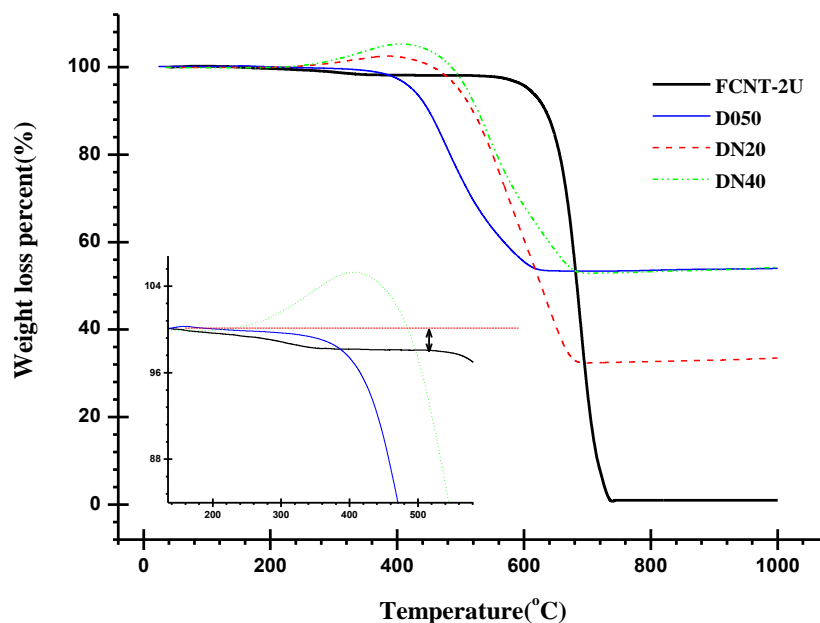
در شکل (۲) نیز طیف پراش پرتوی ایکس دو نمونه نانو لوله کربنی اسید شویی و تزیین شده با ۵۰ درصد وزنی اکسید نیکل و تزیین شده با ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی نیکل - DN40 و DN20 - نشان داده شده است. با توجه به شکل، فرایند کلسینه نمونه DO50 به خوبی صورت گرفته و محصول تولیدی شامل گرافیت و اکسید نیکل می‌باشد. بر اساس طیف پراش دو نمونه DN40 و DN20 نیز می‌توان ادعا نمود که به طور کامل فرایند احیا صورت گرفته است و پیک‌های اکسید نیکل در طیف دو نمونه مشاهده نمی‌-



شکل (۲): طیف پراش پرتوی X نمونه‌های نانولوله کربنی اسید شویی (FCNT-2U)، تزیین شده با اکسید نیکل (D050) تزیین شده با ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی نیکل (DN20 و DN40).

می‌باشد [۱۹] و پس از جانشانی نانو ذرات اکسید نیکل و یا نیکل به سبب مصرف گروه‌های مذکور هیچ گونه افت وزنی مشاهده نمی‌شود. نمونه DN40 محصول احیای نمونه اکسیدی DO50 می‌باشد. با توجه به شکل پس از سوختن کامل دو نمونه مذکور وزن باقیمانده هر دو نمونه برابر یکدیگر است که نشان دهنده اکسایش کامل نانو ذرات نیکل در طی فرایند سوختن و تبدیل آنها به اکسید نیکل می‌باشد. علاوه بر این به سبب حضور نانو ذرات نیکل و کاهش سطح در تماس ساختار گرافیتی با اکسیژن هوا در مقایسه با نمونه DO50 پایداری حرارتی بالاتری را از خود نشان می‌دهد.

در شکل (۳) تغییرات افت وزن برای نمونه‌های FCNT-2U، DO50، DN20 و DN40 آمده است. با توجه به شکل پایداری حرارتی نانولوله کربنی از  $597^{\circ}\text{C}$  در حضور نانوذرات اکسید نیکل به  $501^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به افزایش سطح در تماس ساختار گرافیتی با اکسیژن مرتبط دانست. میزان اکسید نیکل موجود در ساختار نمونه DO50 نیز پس از کسر خاکستر باقیمانده برابر ۵۰ درصد می‌باشد. نکته جالب در این نمودار تعیین میزان تشکیل گروه‌های عاملی در سطح نانولوله کربنی است. با توجه به شکل کاهش وزن تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  مربوط به گروه‌های فعال در سطح نانولوله کربنی



شکل (۳): تغییرات افت وزن برای نمونه‌های FCNT-2U، DO50، DN20 و DN40.

منحنی مشتق مشاهده می‌شود، این افزایش وزن ناشی از تمایل ترکیب نانو ذرات نیکل موجود در سطح نانولوله کربنی است. انرژی آزاد معادله اکسیداسیون ذرات نیکل بر اساس رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln P_{O_2} \therefore 2Ni(s) + O_2(g) = 2NiO(s)$$

$$\therefore \Delta G = -471200 + 184.97T (j.mol^{-1})$$

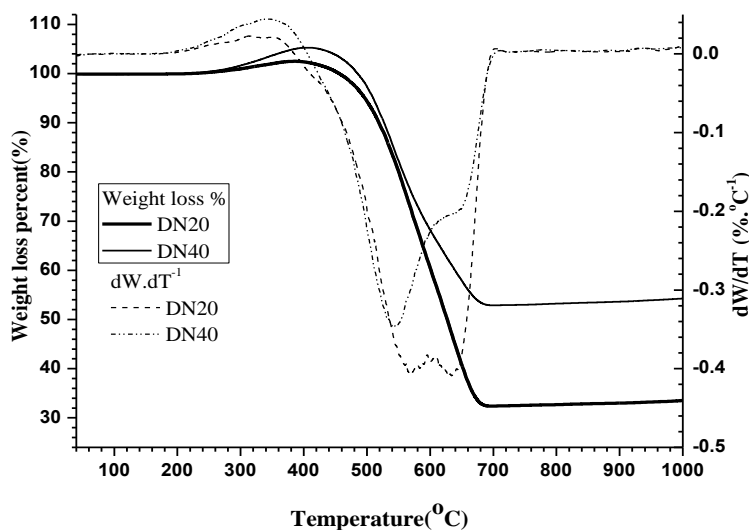
سینتیک سرعت واکنش بسیار کند بوده و در منحنی TGA هیچگونه تغییرات وزنی مشاهده نمی‌شود. با افزایش دما شرایط سینتیکی مهیا شده و افزایش وزن در منحنی

در شکل (۴) تغییرات افت وزنی و مشتق آن بر حسب دما در اتمسفر هوا نشان داده شده است. فرایند تخریب نانولوله کربنی تزیین شده با ذرات نیکل شامل مراحل متعددی است. ابتدا افزایش وزنی از دمای  $170^{\circ}\text{C}$  بر اساس

با توجه به معادله بالا انرژی آزاد واکنش اکسیداسیون نیکل در اتمسفر محیط منفی است، در دماهای پایین‌تر از  $170^{\circ}\text{C}$  شرایط ترمودینامیکی برقرار بوده ولی از لحاظ

دمای بالاتر از  $410^{\circ}\text{C}$  فراهم می‌نمایند. در حقیقت در این بازه دمایی دو واکنش تجزیه و اکسیداسیون به صورت موازی در حال انجام است. نکته جالب آن که پس از کامل شدن تجزیه کربن در ساختار نانولوله کربنی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  میزان ماده باقیمانده پس از کسر خاکستر موجود در ساختار برابر درصد وزنی نمونه‌های نانولوله کربنی تزیین شده با اکسید نیکل می‌باشد. این ارقام نشان دهنده اکسایش کامل نانو ذرات نیکل موجود در دو نمونه می‌باشد.

مشاهده می‌شود. تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  روند صعودی افزایش وزن در نمونه‌های مذکور مشاهده می‌شود، که نشان دهنده آن است تا این دما واکنش کنترل کننده اکسیداسیون نانو ذرات نیکل می‌باشد، اما تا این دما تنها مقداری از ذرات نیکل موجود در ساختار در واکنش اکسیداسیون شرکت کرده‌اند، با توجه به شکل (۵) میزان افزایش وزن تا دمای  $410^{\circ}\text{C}$  برابر  $5/4$  و  $2/65$  درصد وزنی می‌باشد. ذرات اکسیژن موجود در هوا و علاوه بر این نانوذرات اکسید نیکل در تماس با ساختار گرافیتی شرایط تجزیه کربن را از



شکل (۴): منحنی TGA نمونه‌های نانولوله کربنی تزیین شده با  $20$  و  $40$  درصد وزنی نیکل (DN40 و DN20) در اتمسفر هوا.

به منظور بررسی میزان تغییرات خاصیت مغناطیسی نانولوله کربنی در حضور نانو ذرات نیکل، آزمون مغناطوسنجی VSM انجام شد. در شکل (۵) تغییرات مغناطش ماده بر حسب تغییرات میدان مغناطیسی رسم شده است. با توجه به شکل در نمونه‌های FCNT-2U و DO50 خاصیت مغناطیسی ماده قابل صرف نظر کردن می‌باشد. اما با افزایش میزان نیکل بر سطح نانولوله کربنی قدرت آهن ربایی ماده افزایش یافته است. در تمامی نمونه‌های منحنی مغناطش نسبت به  $H=0$  متقارن است. مشاهده حلقه هیستریزس در نمونه‌های تزیین شده با ذرات نیکل نشان دهنده رفتار فرومغناطیس ماده می‌باشد. در شکل (۶) مقادیر عددی مغناطش اشباع<sup>۱</sup> ( $M_s$ )، میدان

اشباع<sup>۲</sup> ( $H_s$ )، مغناطش پسماند<sup>۳</sup> ( $M_r$ ) و میدان وادارندگی<sup>۴</sup> ( $H_c$ ) به دست آمده از منحنی (۵) جهت مقایسه بهتر رسم شده است. با توجه به شکل، مقدار عددی مغناطش اشباع در نمونه FCNT-2U ( $0.33 \text{ emu.g}^{-1}$ ) کمی بزرگتر از نمونه DN50 ( $0.2 \text{ emu.g}^{-1}$ ) می‌باشد، که علت این امر را به ایجاد عیوب در سطح نانولوله کربنی و از طرفی حضور ذرات غیر مغناطیس اکسید نیکل در طی فرایند جانشانی می‌توان نسبت داد. پس از انجام فرایند احیا، به سبب حضور نانوذرات فرومغناطیس نیکل، خاصیت مغناطیسی ماده افزایش می‌یابد. مقدار عددی  $M_s$  در نمونه‌های DN40 و DN20 به ترتیب برابر  $7/1$  و  $15/03 \text{ emu.g}^{-1}$  می‌باشد، که نشان-

<sup>2</sup> - Coercive force at saturation magnetization ( $H_s$ )

<sup>3</sup> - Remanence Magnetization-Retentivity ( $M_r$ )

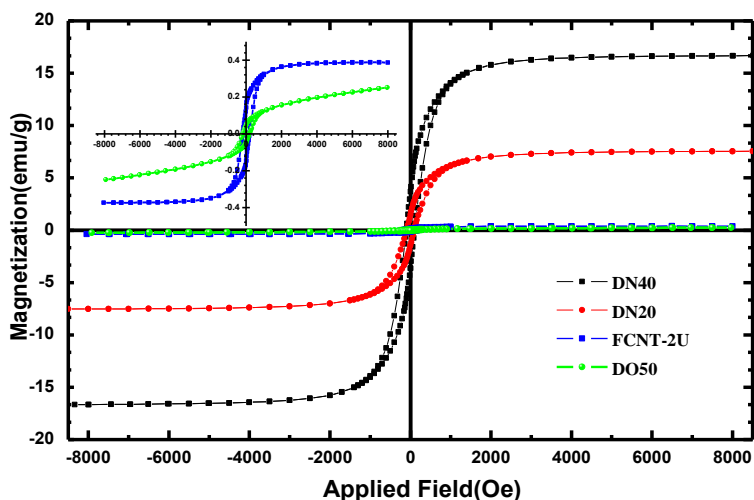
<sup>4</sup> - Coercivity ( $H_c$ )

<sup>1</sup> - Saturation Magnetization ( $M_s$ )



نانو ذرات نیکل در قیاس با نمونه توده و حضور نانولوله کربنی در ساختار سبب افت خاصیت مغناطیسی در دو نمونه مذکور شده است [۲۵-۲۱]. در نمونه DN40 به سبب افزایش ابعاد نانوذرات و از طرفی افزایش میزان درصد نیکل موجود در ساختار تغییر فاحش مقدار عددی مغناطش اشباع مشاهده می‌شود.

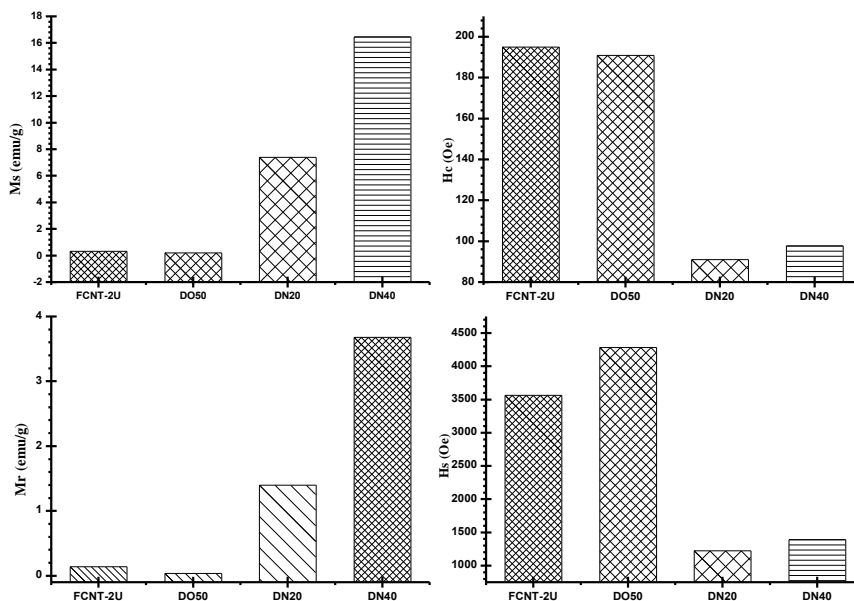
دهنده افزایش خاصیت آهن ربایی نمونه‌های مذکور می‌باشد. مقدار عددی مغناطش اشباع در این دو نمونه در قیاس با مقدار عددی مغناطش اشباع ذرات نیکل که برابر  $51/3 \text{ emu.g}^{-1}$  می‌باشد، کمتر است [۲۰]، مطالعات نشان می‌دهد که مقدار عددی مغناطش اشباع به ترکیب شیمیایی و ابعاد و شکل ذرات وابسته است. ابعاد کوچکتر



شکل (۵): تغییرات مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی نمونه‌های FCNT-2U, DO50, DN20 و DN40.

کربنی کاهش می‌یابد، که نشان دهنده افزایش قدرت آهن‌ربایی نمونه با افزایش درصد وزنی نیکل می‌باشد.

نکته قابل توجه دیگر مقایسه میدان مغناطیسی لازم برای رسیدن به مغناطش اشباع است. با توجه به نمودار مقدار  $H_s$  با تشکیل ذرات مغناطیسی نیکل بر سطح نانولوله



شکل (۶) مقادیر عددی مغناطش اشباع ( $M_s$ )، میدان اشباع ( $H_s$ )، مغناطش پسماند ( $M_r$ ) و میدان وادارندگی ( $H_c$ ) نمونه-

های FCNT-2U, DO50, DN20 و DN40

۲. جعفر جعفری پور میبدی، اسماعیل صلاحی، زیارتعلی نعمتی، " سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-نانو لوله ی کربنی به روش درجا و بررسی ریزساختار آن"، مجله مواد نوین، سال اول، شماره ۴، ص ۳۱-۴۳، ۱۳۹۰.
- Ch. He, N. Zhao, Ch. Sh. Shi, J. Li, and H. Li, 'Magnetic properties and transmission electron microscopy studies of Ni nanoparticles encapsulated in carbon nanocages and carbon nanotubes', *Mater Res Bull*, Vol. 43, pp. 2260-2265, 2008.
  - E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, 'Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes', *Science*, vol. 26, pp 1850-1852, 1994.
  - Y. Tang, D. Yang, F. Qin, J. Hu, C. Wang, and H. Xu, 'Decorating multi-walled carbon nanotubes with nickel nanoparticles for selective hydrogenation of citral', *J. Solid State Chem*, vol. 182, pp. 2279-2284, 2009.
  - H. S. Park, T. J. Park, Y. S. Huh, B. G. Choi, S. Ko, S. Y. Lee, and W.H. Hong, 'mobilization of genetically engineered fusion proteins on gold-decorated carbon nanotube hybrid films for the fabrication of biosensor platforms', *J. Colloid Interface sci*, vol. 350, pp. 453-458, 2010.
  - P. Ayala, F. L. Freire, L. Gu, D.J. Smith, I.G. Solo rzano, D.W. Macedo, J.B. Vander Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo, and M. Terrones, 'Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods', *Chem. Phys. Lett*, vol. 431, pp. 104-109, 2006.
  - H.L. Zhuang, G.P. Zheng, and A.K. Soh, 'Interactions between transition metals and defective
  - Carbon nanotubes', *Comp. Mater. Sci*, vol. 43, pp.823-828, 2008.
  - P. Martis, B. R. Venugopal, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, 'Selective decoration of nickel and nickel oxide

تغییرات مغناطش باقیمانده در نمونه پس از حذف میدان مغناطیسی Mr، نیز بیانگر افزایش خاصیت آهنربایی نانولوله کربنی با افزایش درصد وزنی نیکل می باشد. پارامتر مهم دیگری که از منحنی مغناطش- میدان مغناطیسی به دست می آید، میدان وادارندگی یا Hc می- باشد. با توجه به شکل مقادیر عددی این کمیت برای نمونه های DN20 و DN40 به ترتیب برابر ۹۰/۱ و ۹۷/۸ Oe می باشد، که در مقایسه با نیکل توده ای با مقدار عددی ۱۰۴ Oe [۲۶] کمتر است. کاهش این کمیت در مقایسه با توده نیکل را به سبب حضور ساختار گرافیتی گرافیت و حساسیت به ابعاد این پارامتر می توان وابسته دانست [۲۷].

### نتیجه گیری

در این پژوهش تولید نانولوله کربنی تزیین شده با نانوذرات نیکل در طی فرایند شیمی تر صورت گرفت. در ابتدا برای افزایش استحکام پیوند فرایند اسیدشویی به منظور تشکیل گروه های عاملی انجام شد. سپس با استفاده از روش شیمی تر نانو ذرات نیترات نیکل بر سطح نانولوله کربنی جانثانی و در نهایت پس از انجام فرایند کلسینه و احیای محصول تولیدی عاری از هرگونه ترکیبات اکسید نیکل بوده و تنها در طیف پراش پرتوی ایکس حضور نانو ذرات نیکل و گرافیت مشاهده شد. میزان نانو ذرات نیکل موجود در دو نمونه مذکور برابر ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی نیکل بوده که در طی فرایند وزن سنجی حرارتی و اعمال حرارت در اتمسفر هوا محصول باقیمانده تنها اکسید نیکل و خاکستر می باشد حضور نانو ذرات اکسید نیکل تاثیری بر خواص مغناطیسی نانولوله کربنی نداشته ولی با کامل شدن فرایند احیا و تشکیل نانو ذرات نیکل خواص مغناطیسی ماده بهبود یافته است و تمامی نمونه های حاوی نانو ذرات نیکل دارای رفتار فرومغناطیس می باشند.

### References

- J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlogl, and D.S. Su, 'Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane', *J.Science*, vol. 322, pp. 73-77, 2008.

- Phys. Chem. A, vol. 114, pp. 3962–3968, 2010.
18. J. Ph. Tessonier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D. Sheng Su, and R. Schlogl, 'Selective Deposition of Metal Nanoparticles Inside or Outside Multiwalled Carbon Nanotubes', *Acsnano*, vol. 3, pp. 2081–2089, 2009.
  19. P.J.F. Harris, 'Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications', New York, 2009.
  20. H. Yang, Sh. Song, R. Rao, X. Wang, Q. Yu, and A. Zhang, 'enhanced catalytic activity of benzene hydrogenation over nickel confined in carbon nanotubes', *J. Mol. Cat. A*, Vol. 323, pp. 33-39, 2010.
  21. P.Z. Si, Z.D. Zhang, D.Y. Geng, C.Y. You, X.G. Zhao, and W.S. Zhang, 'Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor', *Carbon*, vol. 41, pp. 247-251, 2003.
  22. I. Bica, 'Nanoparticle production by plasma', *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 68, pp. 5-9, 1999.
  23. X.Q. Zhao, Y. Liang, Z.Q. Hu, and B.X. Liu, 'Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles', *J. Appl. Phys*, vol.80, pp. 585-5860, 1996.
  24. L. Hofer and E. M. Cohn, 'Saturation Magnetizations of Iron Carbides', *J. Am. Chem. Soc*, vol. 81, pp. 1576-, 195-1582.
  25. X. Q. Zhao, B. X. Liu, Y. Liang, and Z. Q. Hu, 'Oxidation behavior and magnetic properties of metallic ultrafine particles', *J. Magn. Mater*, vol. 164, pp.401-410, 1996.
  26. J. P. Cheng, X. B. Zhang, G. F. Yi, Y. Ye, and M. S. Xia, 'Preparation and magnetic properties of iron oxide and carbide nanoparticles in carbon nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes', *J. Solid State Chem*, vol.184, pp.1245–1250, 2011.
  11. S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, and M. Muhler, 'Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multivalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPR/TPR Study', *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp.16869-16878, 2008.
  12. N.T. Hung, I.V. Anoshkin, A.P. Dementjev, D.V. Katorov, and E.G. Rakov, 'Functionalization and solubilization of thin multiwalled carbon nanotubes', *Inorg. Mater*, vol. 44, pp.219-223, 2008.
  13. J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, and Y. Kuang, 'Platinum Catalysts Prepared with Functional Carbon Nanotube Defects and Its Improved Catalytic Performance for Methanol Oxidation', *J. Phys. Chem. B*, vol.110, pp.11775-11779, 2006.
  14. Y. Wang, X. Xu, Z. Tian, Y. Zong, H. Cheng, and C. Lin, 'Selective heterogeneous nucleation and growth of size-controlled metal nanoparticles on carbon nanotubes in solution', *J. Chem. Eur.*, vol. 12, pp.2542-2549, 2006.
  15. S. Arai, M. Endo, and N. Kaneko, 'Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition', *Carbon*, vol. 42, pp.641–644, 2004.
  16. P. Ayala, F.L. Freire Jr., L.Gu, David J. Smith, I.G. Solo rzano, D.W. Macedo, J.B. Vander Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo, and M. Terrones, 'Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods', *Chem Phys Let*, vol. 431, pp. 104–109, 2006.
  17. P. Azadi, R. Farnood, and E.Meier, 'Preparation of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Nickel Catalysts Using Incipient Wetness Method', *J.*

- ionized water', *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 520-525, 2004.
28. R. Sepahvand and R. Mohamadzade, 'Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Magnesium Ferrite ( $MgFe_2O_4$ ) Nanoparticles by Citrate-Gel Method', *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, vol.22.
- nanotube matrix', *J. Alloys Comp*, vol. 455, pp. 5–9, 2008.
27. K.H. Ang, I. Alexandrou, N.D. Mathur, G.A.J. Amaratunga, and S. Haq, 'The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-