

سنتز و مطالعه خواص ساختاری و مغناطیسی نانولوله‌های کربنی پرشده با آهن

پوربافرانی، احمد؛ شمس، محمد حسین؛ کیانی، اسماعیل

مرکز تحقیقات الکتروسرام، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، ایران

چکیده

در این تحقیق، سنتز، خواص ساختاری و مغناطیسی نانولوله‌های کربنی پرشده با آهن، بررسی شده است. آنالیز پراش پرتو X و طیف Raman از نمونه های سنتز شده در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C شکل گیری فازهای مختلف در نمونه‌ها را نشان می دهند. تصاویر FESEM نشان دهنده همگنی و یکنواختی قطر نانولوله‌های کربنی در محدوده‌ی زیر ۱۰۰ nm است. منحنیهای مغناطش در دمای اتاق، نشان می دهند که مغناطش اشباع نانولوله‌های پرشده با آهن با تغییر دمای سنتز آنها تغییر می‌کنند.

Synthesis and investigation of structural and magnetic properties of Fe filled Carbon Nanotubes

Poorbafrani, Ahmad; Shams, Mohammad Hossein; Kiani, Esmaeil

Electroceram Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran

Abstract

In this research study, we investigated the synthesis, structural and magnetic properties of Fe-filled carbon nanotubes. XRD and Raman analysis of samples synthesized at 800, 900 and 1000 °C, indicate the formation of different phases in the samples. FESEM micrographs showing homogeneity of the carbon nanotube diameters below 100 nm ranges. The magnetization curves at room temperature show that the saturation magnetization of Fe-filled carbon nanotubes changes with the synthesis temperature.

PACS No. 70

رسیدن به اتلاف مغناطیسی و دی‌الکتریکی، به طور هم‌زمان، روی آورده‌اند [۱-۵]. اغلب از مواد جاذب به عنوان ماده‌ی پرکننده در زمینه‌ی مواد پلیمری استفاده می‌شود. ماده‌ی جاذب هتروساختاری که به لحاظ نسبی، خصوصیات یک جاذب رادار ایده‌آل علاوه بر را دارد، نانولوله‌های کربنی (CNTs) پرشده با ذرات فلزی (آهن) می‌باشند. علت جذب بالای این ساختارها فعال شدن سازوکارهای اتلاف دی‌الکتریکی و مغناطیسی به طور هم‌زمان به دلیل خواص ساختاری و مغناطیسی در این مواد است. علاوه بر این مجزا بودن مواد مغناطیسی کپسوله‌شده درون نانولوله‌های کربنی موجب کاهش جفت‌شدگی مغناطیسی بین آنها می‌شود [۵-۷]. به دلیل نسبت طول به عرض بالای نانولوله‌ها، ناهمسانگردی شکل افزایش

مقدمه

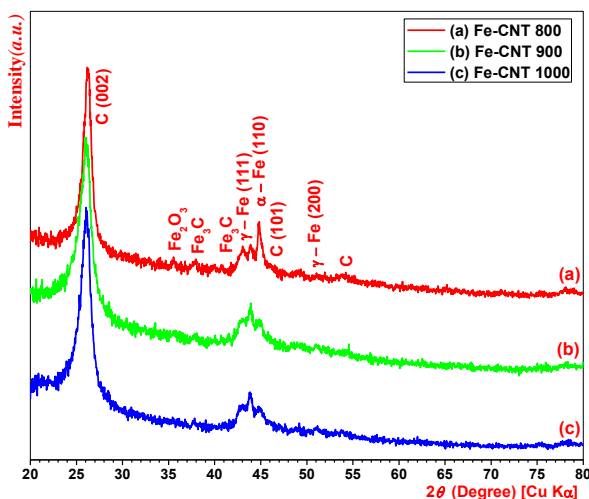
یکی از راه‌های مقابله با تهدیدات ناشی از کاربرد رادارهای پهن‌بند، بکارگیری پوشش‌های جاذب پهن‌بند امواج مایکروویو می‌باشد. از جمله خصوصیات یک جاذب رادار ایده‌آل علاوه بر پهنای باند جذب گسترده می‌توان به ضخامت پایین، دانسیته کم، جذب قوی، چسبندگی به سطح و پایداری در گستره‌ی دمایی مناسب اشاره کرد [۱]. از آنجایی که حصول تمام این ویژگی‌ها با کاربرد یک ماده به تنهایی امکان‌پذیر نیست، از این رو محققین به سمت توسعه‌ی مواد کامپوزیتی یا مواد هتروساختار^۱ برای

^۱Heterostructure

شدن دردمای بالا، بر روی ذرات کاتالیست فلزی موجود در محفظه و یا دیواره‌ی داخلی محفظه به صورت نانولوله رسوب می‌کند. در این پژوهش از حلال سیکلوهگزان به عنوان منبع کربنی و از فروسین به عنوان کاتالیست شناور استفاده شده است. محلول سیکلوهگزان حاوی فروسین با غلظت 20 g/L و با نرخ میانگین مشخص به صورت دستی و با استفاده از سرنگ وارد محفظه‌ی کوره‌ی پیشگرم (آون) با دمای 200°C شده و پس از تجزیه وارد کوره تیوبی با دمای بالاتر در محدوده‌ی $800-1000^\circ \text{C}$ می‌شود. پس از رسیدن آون و کوره تیوبی به دماهای موردنظر، گاز آرگون با نرخ میانگین 650 mL/min وارد محفظه‌ی لوله‌ی کوارتز می‌شود. آزمایش در دماهای مختلف برای کوره تیوبی و با نرخ‌های تزریق مختلف محلول تکرار شد. برای بررسی و آنالیز ساختاری نانولوله‌های پرشده با آهن از پراش پرتو X (XRD)، طیف‌نمایی Raman و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها از AGFM استفاده شد.

نتایج و بحث

بر طبق شکل ۱ به کمک آنالیزهای XRD قله‌ی مربوط به زوایای $2\theta = 26.7^\circ$ و 45.8° درجه مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) از ساختار گرافیتی است. تقارن و باریک بودن قله‌ی (۰۰۲) در طیف XRD بیان‌گر درجه بلوری بالا در این ساختارهاست.



شکل ۱: پراش پرتو X نمونه‌های Fe-CNT سنتز شده در دماهای مختلف.

سایر قله‌های موجود در طیف‌ها مربوط به چهار فاز مختلف از آهن یعنی $\alpha\text{-Fe}$ ، $\gamma\text{-Fe}$ و Fe_2O_3 و Fe_3C هستند که در درون

یافته و فاکتور مغناطیس‌زدایی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر سازوکارهای پلاریزاسیون فصل مشترک بر روی نانولوله‌ها نیز فعال می‌شود. این موارد عواملی مهم برای تضعیف موج الکترومغناطیس می‌باشند [۵-۷]. همچنین به دلیل سطح ویژه‌ی مواد در مقیاس نانو، درصد کم این مواد برای پخش در زمینه پلیمری می‌تواند جذب مناسب و کافی را داشته باشد و این ویژگی عامل کاهش وزن و ضخامت جاذب هتروساختار خواهد بود [۵-۷]. این دسته از مواد پهنای جذبی تا حدود 5 GHz در اتلاف پایین‌تر از حد 10 dB از خود نشان می‌دهند و می‌توانند گزینه مناسبی برای مواد جاذب امواج رادار به خصوص در ساختارهای چندلایه‌ای باشند. هدف این پژوهش سنتز نانولوله‌های کربنی پرشده با آهن (Fe-CNTs) و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی آن‌ها است.

تهیه نمونه‌ها

نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند که مهم‌ترین و رایج‌ترین آن‌ها روش تخلیه قوس الکتریکی^۲، سایش لیزری^۳ و روش رسوب شیمیایی بخار^۴ (CVD) می‌باشد. CVD یک روش مرسوم برای سنتز انواع مختلف نانولوله شامل نانولوله‌های تک دیواره^۵، نانولوله‌های چند دیواره^۶ و نانولوله‌های پرشده با ذرات فلزی است و روشی مناسب برای تولید در مقادیر زیاد، با کیفیت مطلوب و با هزینه متوسط برای تولیدات نیمه صنعتی محسوب می‌شود [۳-۶]. با توجه به این مزیت‌ها و با توجه به امکانات موجود، روش CVD برای تولید نانولوله‌های کربنی پرشده با آهن انتخاب شد.

یکی از متداول‌ترین روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی پرشده با ذرات فلزی، روش رسوب شیمیایی بخار در حالت درجا (کاتالیست شناور) و از نوع منبع مایع می‌باشد، به طوری که منبع هیدروکربنی به درون محفظه‌ی واکنش تزریق شده و پس از تجزیه

^۲ Arc Discharge

^۳ Laser Ablation

^۴ Chemical Vapor Deposition

^۵ Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT)

^۶ Multiple Wall Carbon Nanotubes (MWCNT)

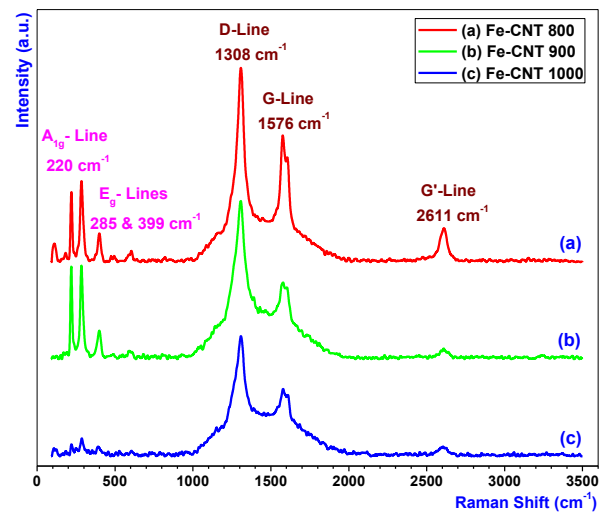
فرکانس 220 cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی A_{1g} از پیوند Fe-O و پیوندهای موجود در فرکانسهای 285 و 399 cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی E_g از پیوند Fe-O هستند. در بازه $120-350 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای کربنی یک مد ارتعاشی با تقارن A_{1g} دارد و تمام اتمهای کربن در راستای شعاعی به طور همفاز حرکت می‌کنند. این ارتعاشات، ناشی از تنش خمشی القاشده به دلیل غیرهم‌جهت بودن اوربیتال‌های مربوط به اتمهای کربن جفت شده در کنار هم هستند و در قله‌های رامان در محدوده‌ی فرکانسی پایین به وجود می‌آیند که به ارتعاشات RBM معروفند [۵-۷]. این پیوندها معمولاً در نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره حضور دارند و با توجه به اینکه در کنار نانولوله‌های چنددیواره، درصد کمی از نانولوله‌های تک‌دیواره نیز شکل می‌گیرند، این پیوندها نیز در طیف رامان آشکار شده‌اند.

شکل ۳ تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف در محدوده‌ی $800-1000^\circ\text{C}$ هستند. بر طبق این تصاویر، نانولوله‌های کربنی با طول چندین میکرومتر و قطر کمتر از 70 nm شکل گرفته و ساختارهای درهم‌تنیده‌ای از این نانولوله‌های کربنی در دماهای سنتز متفاوت به وجود آمده‌اند. بنابراین سنتز کاملاً موفقی را از این ساختارها را با روش مورد نظر در این تحقیق (CVD) شاهد هستیم. شکل و ساختار کلی نانولوله‌ها در دماهای سنتز 800°C و 900°C کاملاً منظم بوده در حالی که در دمای 1000°C به دلیل تنش‌های وارد شده بر جداری نانولوله‌ها در طول فرآیند سنتز، ساختار کلی این نانولوله‌ها دفرمه شده و تغییر شکل یافته‌اند. بر اساس تصاویر FESEM طول نانولوله‌های سنتز شده در دماهای 800°C و 900°C بلندتر از طول نانولوله‌های سنتز شده در دمای 1000°C هستند. طول نانولوله‌های سنتز شده در دمای 1000°C حداکثر به $5 \mu\text{m}$ می‌رسند در حالی که در نمونه‌های سنتز شده در دماهای 800°C و 900°C طول نانولوله‌ها به بیشتر از $10 \mu\text{m}$ نیز می‌رسند. مطابق این تصاویر، جهت‌گیری این نانولوله‌ها به شکل نامنظم و به طور کاتوره‌ای و تصادفی می‌باشد.

اندازه‌گیری مغناطش نانولوله‌های کربنی پر شده با آهن در دمای اتاق و بر روی نانولوله‌های سنتز شده در دماهای $800-1000^\circ\text{C}$ صورت گرفت. مطابق شکل ۴ بیشترین مقدار مغناطش در این نمونه‌ها مربوط به نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای 800°C

ساختار مورد نظر شکل گرفته‌اند. فاز Fe_2O_3 احتمالاً به دلیل اکسید شدن نانوذرات آهن بر روی سطح نانولوله‌های پر شده با آهن شکل می‌گیرد. شکل‌گیری این فازها توسط تحقیقات انجام شده در این زمینه نیز تایید می‌شود [۲-۴].

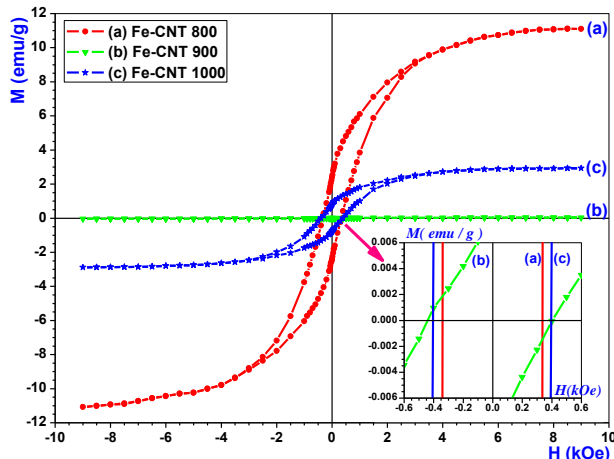
طیف رامان از نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف، در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف رامان حاصل از نانولوله‌های کربنی خالص، دو قله‌ی مهم در حوالی 1590 و 1325 cm^{-1} دیده می‌شوند که قله‌های مشخصه‌ی مربوط به مدهای G (یا E_{2g}) و D از نانولوله‌های کربنی هستند. قله‌های D ناشی از فرآیندهای پراکندگی رامان دوتایی هستند و مربوط به درصد کاستی‌ها و ناخالصی‌ها در ساختار بلوری می‌باشند [۵-۷]. در ناحیه‌ی فرکانسی پایین‌تر از 1000 cm^{-1} هیچ گونه قله‌ی رامانی مربوط به CNT خالص حضور ندارد و به خصوص در محدوده‌ی فرکانسی پایین‌تر از 650 cm^{-1} پیوندهای مربوط به فلز با اکسیژن (M-O) نظیر Fe-O می‌تواند در طیف رامان حضور داشته باشد.



شکل ۲: طیف رامان از Fe-CNT سنتز شده در دماهای مختلف.

بر طبق شکل ۲ قله‌های موجود در فرکانسهای 1308 ، 1576 و 2611 cm^{-1} مربوط به باندهای D، G یا E_{2g} و G' از ترکیب CNT هستند که در طیف آشکار شده‌اند [۷]. باند G مربوط به ارتعاشات موجود در همه‌ی مواد کربنی با هیبرید sp^2 هستند. در کنار قله‌های مربوط به CNT، قله‌های مربوط به سایر پیوندهای کربن-کربن و همچنین پیوندهای مختلف Fe-O در فرکانسهای 220 ، 285 ، 399 و 606 cm^{-1} حضور دارند. پیوند موجود در

تغییر یافته، درحالی که میدان وادارندگی تغییرات کمی خواهد داشت. حضور فازهای غیر مغناطیسی، سبب کاهش برهم کنش های مغناطیسی در درون ساختار شده و موجب کاهش یکنواختی یا مقدار مغناطش در کل نمونه می شود، در نتیجه مغناطش اشباعی و مغناطش پسماند این نمونه ها تغییر می یابند.



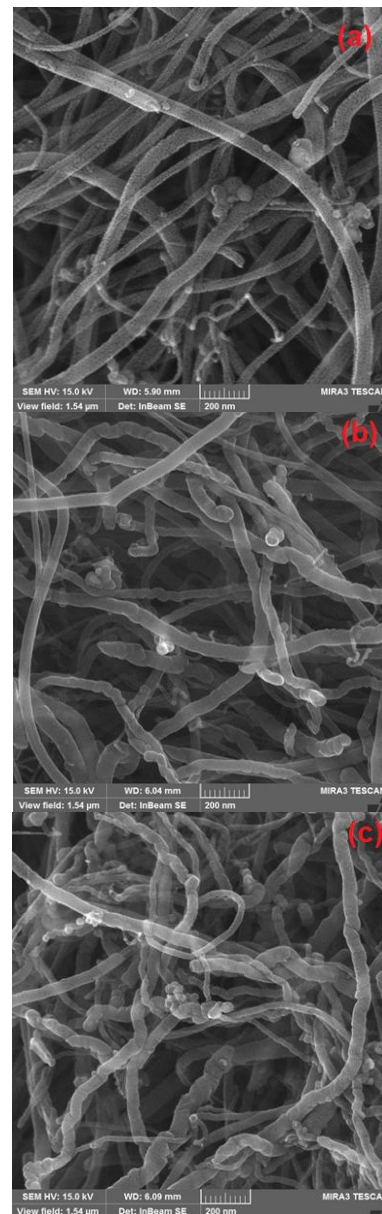
شکل ۴: منحنی های پسماند مغناطیسی Fe-CNT سنتز شده در دماهای مختلف.

نتیجه گیری

در این تحقیق خواص ساختاری و مغناطیسی نانولوله های کربنی پر شده با آهن که در دماهای مختلف سنتز شده اند، مورد بررسی قرار گرفت. با انتخاب پارامترهای مناسب در سنتز، فاز خاصی از ماده که خواص مورد نظر برای کاربرد در جاذب امواج مایکروویو را دارد، به دست آمد.

مرجع ها

- [1]. F. Qin, C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles", *Journal of Applied Physics*, **111** (2012) 061301.
- [2]. H. Lin, H. Zhu, H. Guo, L. Yu, "Investigation of the microwave-absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes", *Materials Letters*, **61** (2007) 3547-3550.
- [3]. C.P. Deck, K. Vecchio, "Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, **43** (2005) 2608-2617.
- [4]. R. Xiang, G. Luo, W. Qian, Q. Zhang, Y. Wang, F. Wei and et al., "Encapsulation, Compensation, and Substitution of Catalyst Particles during Continuous Growth of Carbon Nanotubes", *Advanced Materials*, **19** (2007) 2360-2363.
- [5]. J. Bao, Q. Zhou, J. Hong, Z. Xu, "Synthesis and magnetic behavior of an array of nickel-filled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, **81** (2002) 4592-4594.
- [6]. S. Hampel, A. Leonhardt, D. Selbmann, K. Biedermann, D. Elefant, C. Müller and et al., "Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties", *Carbon*, **44** (2006) 2316-2322.
- [7]. C. Thomsen, S. Reich, "Double resonant raman scattering in graphite", *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 5214-5217.



شکل ۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های Fe-CNT سنتز شده در

دماهای (a) ۸۰۰ °C، (b) ۹۰۰ °C و (c) ۱۰۰۰ °C.

و در حدود ۱۱/۱۱ emu/gr و کمترین مقدار مغناطش مربوط به نانولوله های سنتز شده در ۹۰۰ °C و در حدود ۰/۰۳ emu/gr هستند. کمترین مقدار میدان وادارندگی (H_c) در این نمونه ها مربوط به نانولوله های کربنی سنتز شده در دمای ۸۰۰ °C و در حدود ۳۳۵ Oe است. منحنی های پسماند در دماهای سنتز متفاوت برای سایر نمونه ها، از یک میدان در مغناطش صفر عبور می کنند و میدان وادارندگی تقریباً یکسانی در حدود ۴۰۰ Oe دارند. با افزایش دما به دلیل تغییر فازهای مغناطیسی در ساختار نانولوله های پر شده با آهن، مقدار مغناطش اشباعی نمونه ها به طور غیر منظم