

پُر کردن نانولوله‌های کربنی با ترکیبات مختلف در فاز محلول

میلاد کاظم نژادی، علیرضا سرداریان، محسن اسماعیل پور*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

چکیده

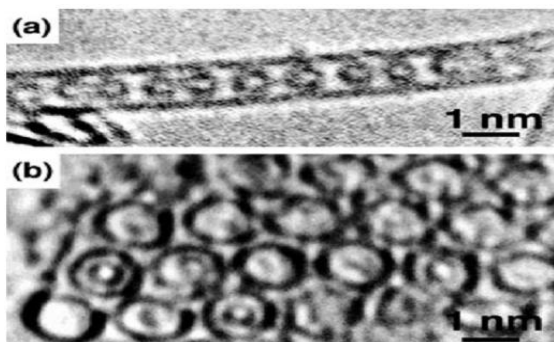
خواص الکترونیکی، مکانیکی و ساختاری قابل توجه نانولوله‌های کربنی آن‌ها را قادر می‌سازد تا مواد خارجی را جهت کاربرد در زمینه‌های مختلف به داخل حفره استوانه‌ای خود انکپسوله کنند. پُر کردن نانولوله‌های کربنی در مسیر شیمی مرطوب، معمولاً بوسیله یک عامل اکسید کننده به منظور باز کردن دو انتهای نانولوله انجام می‌شود. سپس پُر کردن لوله‌های با انتهای باز در یک محلول از ترکیب مورد نظر (یا یک پیش ماده) انجام می‌شود. هنگامی که ترکیب در یک اسید اکسید کننده مثل نیتریک اسید حل می‌شود، باز شدن دو انتها و پُر شدن می‌تواند در یک مرحله انجام شود. اگرچه این روش امکان قرار دادن گونه‌های حساس به گرما را درون نانولوله می‌دهد، راندمان به شدت با قطر نانولوله تغییر می‌کند. این مسیر پُر کردن عمدتاً منجر به نانوذرات جدا شده یا نانوسیم‌های کوتاه می‌شود. در این مقاله پُر کردن CNTها در فاز محلول ذکر چند مثال شرح داده خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح خواص، شیمی مرطوب، موبینگ، باز کردن دو انتهای CNT، پُر کردن نانولوله‌های کربنی.

ایمیل نویسنده مسئول: m1250m551085@yahoo.com

۱-مقدمه

پُر کردن نانولوله‌های کربنی را می‌توان به دو گروه اصلی طبقه‌بندی کرد: (آ) پُر کردن در فاز محلول با استفاده از مسیر شیمی مرطوب (ب) پُر کردن در فاز مواد مذاب. در هر دو مورد، پُر کردن با نیروهای مویرگی انجام می‌شود. پس از کشف نانولوله‌های کربنی، تلاش‌های بسیار زیادی جهت پُر کردن حفره داخلی این مواد صورت گرفت. داستان X@CNT [نانولوله‌های هیبریدی که حفره داخلی با اتم‌های خارجی، مولکول‌ها یا ترکیبات مختلف پُر شده است؛ X نماد شیمیایی ماده پُر کننده است و CNT نوع نانولوله می‌باشد: تک دیواره (SWCNT)، دو دیواره (MWCNT) و یا چند دیواره (MWCNT)] دو سال پس از اینکه توانستند MWCNT تقریباً بدون نقص را براحتی از طریق یک فرایند بدون کاتالیزور تهیه کنند، شروع شد (به عنوان مثال، روش قوس الکتریکی که برای تهیه فولرن‌ها استفاده شد) [۱]. به طور کلی پُر کردن جهت رسیدن به یکی از دو هدف زیر صورت می‌گیرد: اول، به عنوان نوعی از الگوی سنتز، پُر کردن امکان تهیه مواد نانوساختار ر با اندازه و شکل کنترل شده می‌دهد. دوم، پُر کردن را می‌توان نوعی دوپه کردن به حساب آورد که ممکن است خواص الکتریکی نانولوله را اصلاح کند. حفره داخلی بسیار کوچک CNT یک ابزار شگفت‌انگیز برای مطالعه خواص نانوساختارهای محدود شده مثل نمک‌ها، فلزات، اکسیدها، گازها و حتی مولکول‌های گسسته مثل C_{60} می‌باشد. دقیقاً ۵ سال طول کشید تا نمونه مشخص از X@SWCNT گزارش شود: کشف اتفاقی قابلیت فولرن‌ها برای ورود به SWCNT سبب تشکیل ترکیباتی شد که به اصطلاح به آن "نخود فرنگی" می‌گویند (شکل ۱) [۲]. به علت ساختار تقریباً یک بعدی CNT -یک بعدی بودن بویژه برای SWCNT و MWCNT صحیح می‌باشد- ممکن است خواص فیزیکی و شیمیایی مختلف برای مواد خارجی محصور



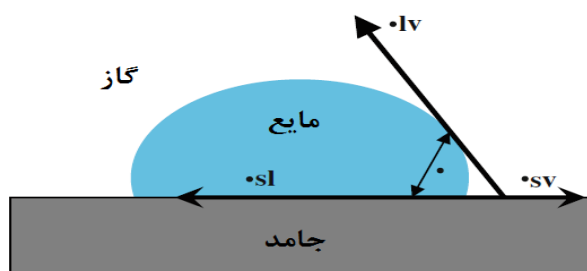
شکل ۱: تصاویر پیشگامانه میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) با وضوح بالا (HRTEM) در زمینه هیبرید SWCNT منتشر شده در سال ۱۹۹۸ [۲]. a. اولین نمونه از C_{60} @SWCNT (نخود فرنگی‌ها). b. مشاهده مقطع عرضی از یک دسته از SWCNT که برخی از آن‌ها با فولرن‌ها پُر شده است.

شده و حتی برای کامپوزیت‌های تشکیل شده به وسیله پرکننده و CNT انتظار رود. در واقع، هنگامی که حجم موجود در داخل CNT به اندازه کافی کوچک است، مواد خارجی می‌توانند عمدتاً (نه همیشه) از "اتم‌های سطح" که کنوردیناسیون آن‌ها احیا شده است ایجاد شوند. درک پایداری یک چنین ساختارهایی (پس از اینکه محیط اطراف CNT پاک سازی شد) پیچیده است و احتمالاً به هردوی ماهیت شیمیایی و نسبت اتم‌های سطح وابسته است. کاربردهای CNT‌های پُر شده از مواد ابر رسانا (این اثر قبلاً هم در مورد متالوفولرن‌ها دیده شده است) گرفته تا زیست‌حسگرها، بسترهای کاتالیزوری و حتی حامل برای مولکول‌های زیستی درمانی می‌باشد.

[۲۰]. سولفیدها می‌توانند براحتی با استفاده از عوامل کاهنده H_2S بدست آیند [۲۰].
مرطوب کردن اثر مستقیمی روی عمل موینگی دارد و زاویه تماس θ بین مایع مرطوب کننده و سطح جامد باید کمتر از ۹۰ درجه باشد (شکل ۲). θ عملاً قابل اندازه‌گیری است. رابطه یانگ-لاپلاس (رابطه ۱):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{رابطه (۱)}$$

ارتباط بین γ_{SV} که کشش سطحی بین جامد و گاز می‌باشد، γ_{SL} کشش سطحی بین جامد و مایع و γ_{LV} کشش سطحی بین جامد و گاز را بیان می‌کند. اگر θ بزرگتر از ۹۰ درجه باشد، زاویه تماس مرطوب کننده نخواهد بود و اگر بیشتر از ۹۰ درجه باشد مایع به طور خود به خودی وارد حفرات خالی نانولوله می‌شود [۲۱]. اعتبار رابطه یانگ-لاپلاس در مقیاس نانومتر به‌رحال جای بحث را باز گذاشته است.



شکل ۲: زاویه تماس θ از یک محلول بر روی یک سطح جامد. علاوه بر کشش سطحی، ویسکوزیته نیز یک عامل مهم در سینتیک پر کردن به حساب می‌آید (اگرچه معمولاً با افزایش دما کاهش می‌یابد) [۲۱]

۲-۱- پر کردن CNT از محلول‌ها

روش پر کردن در محلول بر اساس تماس یک محلول غلیظ از ماده مورد نظر (یا به طور کلی یک "پیش ماده") با نانولوله‌های با انتهای باز می‌باشد. مزیت عمده روش شیمی مرطوب انعطاف‌پذیری آن و سطح کنترل عملی آن می‌باشد. این یک روش جایگزین بسیار مناسب برای پر کردن CNTهاست زمانی که خواص فیزیکی ماده پر کننده مورد نظر در فازهای ذوب‌شده و یا از مسیر گازی مناسب نمی‌باشد. این روش معمولاً نیازمند چند مرحله است تا CNT پر شده حاصل شود. شرح کلی روش پر کردن شیمی مرطوب در شکل ۳ نشان داده شده است. مسیر اول باز کردن پایانه‌های نانولوله و پر کردن آن به طور همزمان (یک مرحله‌ای) و مسیر دوم ابتدا باز کردن پایانه‌های CNT و سپس انتقال آن‌ها به محلول حاوی ماده پر کننده می‌باشد (روش دو مرحله‌ای).

یکی از روش‌های پیشگامانه پر کردن نانولوله‌ها، پر کردن در حال تهیه شدن (پر کردن در جا (در محل) *in situ*) [۳-۸] بود. به‌رحال، در اغلب موارد مرحله پر کردن از مرحله سنتز نانولوله جدا می‌شود. سه روش مختلف برای پر کردن وجود دارد: (آ) روش‌های شیمی مرطوب و روش‌های فیزیکی شامل پر کردن موینگی بوسیله (ب) مواد مذاب و (پ) مواد تصعید شده [۹، ۱۰]. در این مقاله توجه خود را به روش اول یعنی پر کردن پس از سنتز که در فاز محلول می‌باشد معطوف می‌کنیم.

جدول ۱: نقطه ذوب، کشش سطحی در نقطه ذوب و قابلیت مرطوب‌کنندگی عناصر یا ترکیبات مختلف

مرطوب کنندگی			کشش	نقطه ذوب	مایع
پخت شده ^پ	اکسید شده	خام ^آ	سطحی γ (mN/m)	(°C)	
Yes	Yes	Yes	۴۳	-	HNO ₃ 70%
Yes	Yes	Yes	61	112	S
Yes	Yes	Yes	67	29	Cs
Yes	Yes	Yes	۸۰	۶۹۰	V ₂ O ₅
Yes	Yes	Yes	۹۷	۲۱۷	Se
Yes	Yes	Yes	۱۳۲	۸۸۶	PbO
No	No	No	۱۹۰	۴۵۰	Te
No	No	No	۲۰۰	۸۲۵	Bi ₂ O ₃
No	No	No	۴۷۰	۳۲۷	Pb
-	-	No	۴۹۰	-۳۹	Hg
-	-	No	۷۱۰	۳۰	Ga

^آ نانولوله‌های کربنی که تحت هیچ واکنش شیمیایی قرار نگرفته‌اند (تیمار نشده).
^پ Annealed

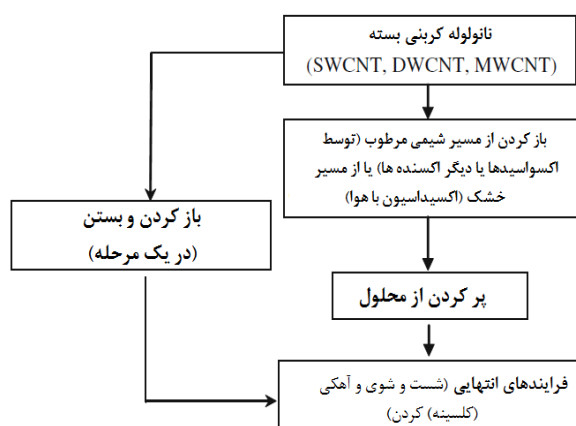
۲- نتایج و بحث

آب، اتانول، تعدادی از اکسیدهای با کشش سطحی پایین (PbO, V₂O₅) و تعدادی از جامدات با نقطه ذوب پایین (Se, Rb, Cs, s) دیده شده است که می‌توانند براحتی CNTهای با قطر بالا را پر کنند. بین قطر نانولوله و خاصیت موینگی رابطه تنگاتنگی وجود دارد. به‌عنوان مثال، نمک‌های معدنی V, Co, Pb با کشش سطحی پایین می‌توانند MWCNTهای نازک با قطر ۱-۲ nm را پر کنند درحالی‌که AgNO₃ می‌تواند MWCNTهای با قطر بیشتر از ۴ نانومتر را پر کند [۱۶].

فلزات خالص یا ترکیبات فلزی با کشش سطحی بالا، CNTها را فقط در اتمسفر اکسیدکننده می‌توانند پر کنند زیرا اکسیدهای تشکیل‌شده کشش سطحی پایینی دارند [۱۷]. پر کردن نانولوله با ترکیباتی که نمی‌توانند مستقیماً به نانولوله متصل شوند نیز امکان‌پذیر است. این نوع پر کردن می‌تواند بوسیله پر کردن ابتدایی نانولوله با یک پیش‌ماده مناسب (یعنی قابلیت تصعید شدن، ذوب شدن [۱۸، ۱۹] و یا حل شدن را داشته باشد) می‌باشد که بعداً توسط یک واکنش شیمیایی یا بوسیله یک برهم‌کنش فیزیکی مثل تابش پرتو الکترون، به ترکیب مورد نظر تبدیل شود [۱۶]. در مورد تبدیل شیمیایی ثانویه، غالباً از احیا توسط مولکول هیدروژن جهت پر کردن نانولوله‌ها با فلزات استفاده می‌شود

۱-۲- پارامترهای اصلی که در پر کردن CNT از محلول درگیر هستند

مهمترین عوامل برای پر کردن CNT ها به قطر نانولوله‌ها، خواص فیزیکی-شیمیایی موادی که قرار است در نانولوله جای بگیرند (پایداری، حلالیت و ...) و همچنین خود فرآیند (یک یا دو مرحله‌ای، نیاز به تیمارهای حرارتی در اتمسفر کاهنده یا بی‌اثر و ...) مربوط می‌شود. همه این مراحل متغیرهای تجربی فراوانی را مطرح می‌کند و همچنین مسائل زیادی که بایستی حل شوند.

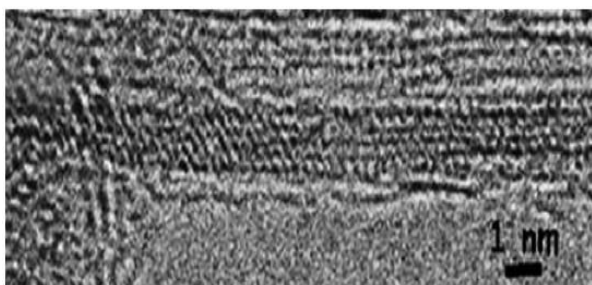


شکل ۳: طرح مراحل اصلی در پر کردن CNT در محلول

قطر لوله استفاده شده جهت پر کردن از اهمیت ویژه‌ای در پر کردن از محلول دارد. اولین داده‌ها و اطلاعات درباره پر کردن MWCNT های با اندازه بزرگ با فلزات در محلول توسط گرین و همکاران [۲۲] در سال ۱۹۹۴ ارائه شد. MWCNT های با قطر داخلی از ۶ تا چندصد نانومتر برای پر کردن بسیار راحت‌ترند [۲۳-۲۵] تا SWCNT های با اندازه کوچک (تقریباً ۱.۲۲ نانومتر) [۲۶، ۲۷] یا DWCNT (تقریباً ۱.۵ نانومتر) [۲۸]. پس از کشف این روش از پر کردن، تلاش‌های بسیار زیادی برای پر کردن MWCNT جهت کاربردهای مختلف در الکترونیک [۲۹-۳۱]، زیست‌شناسی یا علم مواد صورت گرفت [۳۲، ۳۱]. قابلیت MWCNT در پر کردن در محلول را می‌توان در مقالات منتشر شده مشاهده نمود. پدرسون و براکتون [۱۱] محاسبه کردند که افزایش شعاع لوله انرژی جای‌گذاری را کاهش می‌دهد و سبب همپوشانی سد فعالسازی دافعه در دو انتهای باز می‌شود و به این نتیجه رسیدند که انکپسوله کردن مواد در SWCNT باریک از طریق مسیر مایع نسبت به MWCNT بزرگتر بایستی نامطلوب‌تر باشد.

بسیاری از کاربردهای جدید نانولوله‌های کربنی (مثل کاربردهای زیست پزشکی، الکترونیک و ...) نیازمند لوله‌های با قطر کوچکتر می‌باشد. بنابراین اخیراً تلاش‌های بسیار زیادی برای پر کردن SWCNT و DWCNT کوچکتر صورت گرفته است. SWCNT درجه بالاتری از یکنواختی را نسبت به ابعاد فیزیکی در مقایسه با MWCNT نشان می‌دهد زیرا آن‌ها شامل فقط یک لایه گرافیتی هستند و نقص‌های به مراتب کمتری را در مقایسه با MWCNT دارند. SWCNT برای اولین بار بوسیله روش شیمی مرطوب با روتینیوم کلرید توسط اسلون و همکاران [۳۳] پر شد (شکل ۴).

پر کردن SWCNT از محلول با عملکرد بالا با مواد فرومغناطیسی مثل Fe نیز گزارش شده است [۲۶]. شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داده است که حتی DNA نیز می‌تواند به داخل SWCNT در محیط آبی از طریق یک فرایند تعامل پویای سریع وارد شود به شرطی که قطر نانولوله بیشتر از مقدار بحرانی تعریف شده ۱.۰۸ نانومتری باشد [۳۴]. DWCNT یک شکل نسبتاً جدید از نانولوله‌های کربنی هستند (اگرچه MWCNT ها زمان زیادی است که سنتز شده است، اما سنتز انتخابی DWCNT بسیار جدید است) اما آن‌ها به طور موفقیت آمیزی جهت پر کردن در محلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بوسیله اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نشان داده شده و ثابت شده است که بوسیله شیمی مرطوب یک نانوسیم آهن می‌تواند به داخل DWCNT وارد شود [۲۸]. این محصول می‌تواند برای کاربردهایی مثل پروب‌های مغناطیسی، نوک (تیپ)‌های میکروسکوپ AFM، حافظه‌ها، ابزارهای نانو در زمینه الکترونیک چرخشی و مواد مغناطیسی عامل‌دار شده برای کاربردهای زیست‌پزشکی قابل استفاده باشد. این روش همچنین جهت پر کردن DWCNT با نانوسیم‌های بلوری AgCl جهت مطالعه پدیده انتقال بار بین لوله‌ها و مواد پر کننده مورد استفاده قرار گرفته است [۳۵].



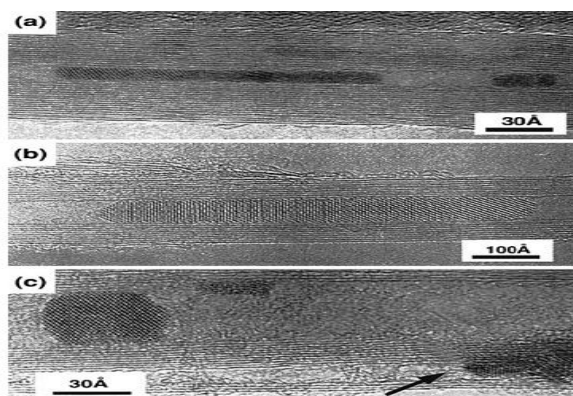
شکل ۴: HRTEM از اولین نمونه از فلز قرار گرفته در درون SWCNT [۳۳] (ابتدا RuCl₃ وارد لوله شد و سپس به فلز مربوطه کاهش یافت)

۲-۲- روش‌های پر کردن در محلول

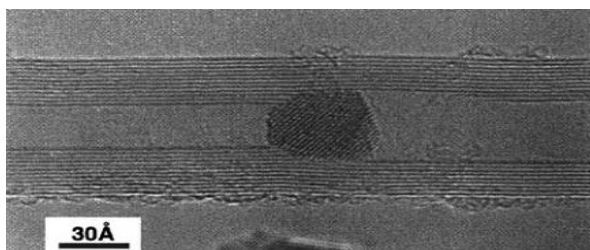
به طور کلی، روش‌ها برای پر کردن CNT ها در محلول به دو روش عمده دسته‌بندی می‌شوند: پر کردن در محلول یک‌مرحله‌ای (باز کردن و پر کردن به طور همزمان) و پر کردن در محلول دو مرحله‌ای (ابتدا باز کردن و سپس پر کردن).

۱-۲-۲- روش یک مرحله‌ای

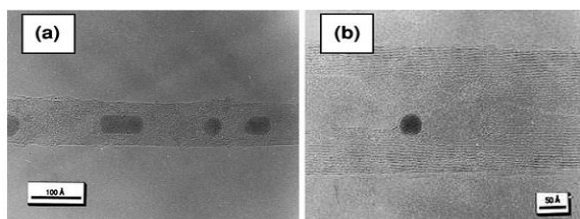
این روش توسط گرین و همکاران [۲۲] کشف شد که در آن توانستند به طور موفقیت‌آمیزی MWCNT ها را با این روش پر کنند. پر کردن با باز کردن و پر کردن همزمان CNT با یک نیترات فلز (نیترات نیکل) در محلول تغلیظ شده با نیتریک اسید انجام شد. رفلکس در ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چندین ساعت لوله‌ها را آب‌دوست‌تر می‌کند و با برخورد پایانه‌های لوله‌ها که در این قسمت‌ها هیبرید SP³ قابل توجه‌تر است، سبب باز شدن نانولوله‌ها می‌شود. این نوع تیمار کردن با اسید همچنین دیواره‌های نانولوله‌ها را که نقص‌هایی مثل جفت‌های پنج‌ضلعی-



شکل ۵: تصویر HRTEM از MWCNT پر شده یک مرحله ای با بلورهای اکسید (a) NiO، (b) Sm_2O_3 و (c) Nd_2O_3 جای گرفته در مفاصل و بین لایه های نانولوله ها (که با پیکان مشخص شده اند) [۲۱] اولین موردی که از پر کردن به روش دو مرحله ای گزارش شد، پر کردن SWCNT با Ru از RuCl_3 بود [۳۳]. در مرحله اول لوله ها به مدت چندین ساعت در محلول غلیظ از HCl جهت باز کردن پایانه هایشان قرار می گیرند، این امر اظهارات برخی از محققین را که اعتقاد داشتند هیدروکلریک اسید نمی تواند به لوله ها حمله و سبب باز شدن آن ها شود را رد کرد [۳۸]. بنابراین پس از آن روش دو مرحله ای به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفت. کاریو و همکاران [۳۹] SWCNT را در یک محلول آبی از HCl باز کردند و سپس آن ها را با Ag از محلول آبی از AgNO_3 پر کردند که در نتیجه آن تغییرات مهمی در طیف رامان SWCNT پدید آمد.



شکل ۶: تصویر HRTEM از MWCNT پر شده بصورت یک مرحله ای با بلورهای FeBiO_3 [۲۱]



شکل ۷: تصویر HRTEM از MWCNT پر شده طی دو مرحله با (a) نقره و (b) طلا [۴۰]

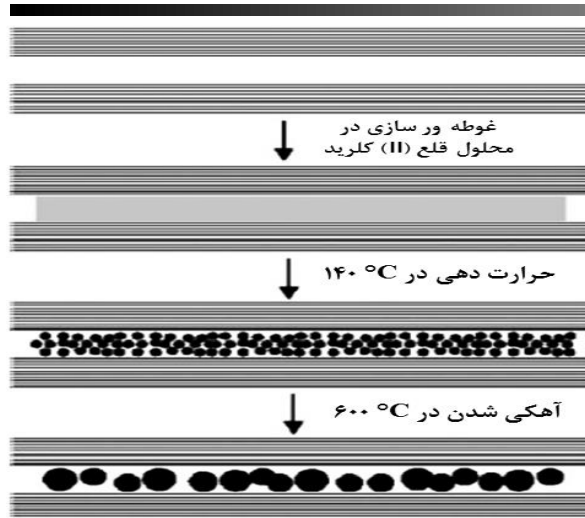
چو و همکاران [۴۰] به طور موفقیت آمیزی MWCNT را در محلول غلیظ از HNO_3 باز کردند و سپس با بلورهای Ag با قطر ۸۵-۳۵ نانگستروم آن را پر کردند (شکل ۷a). اگرچه با این روش معمولاً درصدهای پایینی از لوله های پر شده بدست می آید (۳۰-۲۰) [۲۱]، اما یک بهره بالای غیرمعمول ۷۰ درصدی برای پر کردن

هفت ضلعی در آن وجود دارد (عامل دار کردن) را نیز مورد حمله قرار می دهد. پایانه های باز، اجازه ورود محلول به داخل حفره و پر کردن فضای خالی نانولوله را می دهد. پس از صاف کردن و شست و شوی، CNT های پر شده در ۴۵۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر هلیوم حرارت داده می شوند تا اکسید مورد نظر بدست آید. در یک پژوهش مشابه، اکسیدهای Fe، Ni، Co و U در داخل MWCNT با استفاده از همین روش اکسید شدند. چند سال بعد نیز از این روش استفاده می شد تا اینکه یک تیم تحقیقاتی از آکسفورد، پر کردن یک مرحله ای MWCNT را با انواع مختلفی از بلورهای اکسیدی مثل NiO ، Sm_2O_3 و Nd_2O_3 را گزارش کردند (شکل ۵) [۲۱]. مشاهده شد که با استفاده از سوسپانسیون نیتریک اسید/ Nd_2O_3 مواد بی شکلی را بین لایه های کربن ایجاد می کند که فضای بین لایه های داخلی را در حد چند آنگستروم اصلاح می کند و همچنین سبب ایجاد چندین نقص می شود. نانولوله های کربنی شامل اکسیدهای عناصری مثل Co، Pd، Cd، Fe، Y، La، Ce، Pr، Nd، Eu، u [۳۶] و Au [۳۷] Pt با استفاده از همین روش یک مرحله ای تهیه شده اند.

مزیت دیگر پر کردن یک مرحله ای در محلول، امکان تهیه مخلوط های استوکیومتری اکسیدهای فلزی شامل یون های دو فلز مختلف می باشد [۳۶]. به عنوان مثال، FeBiO_3 (پس از آنیلینگ) در داخل حفره خالی MWCNT که در یک مخلوط از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ تعلیق شده است، حل شده در نیتریک اسید و انجام رفلاکس، تهیه شده است [۲۱] (شکل ۶). مثالی دیگر از کاربرد روش یک مرحله ای سنتز مستقیم مواد مغناطیسی جهت کاربردهای سیستم های نانو-الکترومکانیکی (NEMS) مثل $\text{Sm}_2\text{Fe}_7\text{N}_x$ می باشد که وارد حفرات MWCNT شده است [۳۱]. به نظر می رسد این روش کماکان کارآمدترین روش باشد، اگرچه راندمان آن پایین است.

۲-۲-۲ روش دو مرحله ای

پر کردن CNT ها از یک محلول همچنین می تواند به این صورت باشد که ابتدا پایانه های نانولوله ها باز شوند (در یک محلول اکسید کنند) و سپس پس از انتقال به یک محلول تغلیظ شده شامل ماده مورد نظر پر شوند. این روش می تواند جهت پر کردن لوله ها با موادی که در دمای رفلاکس پایدار نیستند مفید باشد. روش های دو مرحله ای بسته به عامل باز کننده استفاده شده می توانند به چندین دسته تقسیم بندی شوند.


 شکل ۸ پر کردن در محلول SWCNT توسط SnO_2 [۲۳]

روش شیمی مرطوب همچنین امکان نانولوله‌های کربنی باز شده را با موادی که از نظر حرارتی پایدار نیستند را فراهم می‌کند؛ به عنوان مثال برخی از ترکیبات آلی. گرین و همکاران [۴۴] پر کردن MWCNT را با پروتئین‌های کوچک گزارش کردند. لوله‌ها در اسید نیتریک غلیظ باز شدند (۲۴ ساعت) و سپس در محلول‌های آبی پروتئین (سیتوکروم C_3) به مدت ۲۴ ساعت تعلیق سازی (سوسپانسیون) شدند. نواحی بزرگ به رنگ قهوه‌ای با طول تقریباً ۱۷-۱۳.۵ نانومتر مربوط به تراکم پروتئین‌ها می‌باشد، که در داخل CNT مشاهده شد. شرایط مشابهی اعمال شد تا MWCNT را با پروتئین‌هایی غنی از سیستمین مثل بتالاکتاماز I فلاووسیتوکروم b_2 تترامر، پر کنند. مطالعات پایداری و فعالیت کاتالیتیکی این مواد بعداً گزارش شدند [۴۵].

کو و همکاران [۴۶] روش دیگری را برای باز کردن MWCNT در محلول‌های اسیدی قوی‌تر ارائه کردند. MWCNT بوسیله اکسیداسیون شیمیایی در یک مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید نیتریک تغلیظ شده (۱:۳) تحت اولتراسونیک به مدت ۸ ساعت به لوله‌های کوچکتر بریده شد. MWCNT‌های باز شده به محلول اشباع شده از نیترات آهن به مدت ۱۲ ساعت انتقال داده شدند. پیش ماده اکسید مورد نظر که درون لوله انباشته شده است در طول آهکی (کلسینه) کردن در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به Fe_2O_3 تبدیل می‌شود در حالیکه یون‌های آهن جذب شده و به دام افتاده در سطح بیرونی لوله‌ها براحتی پس از آهکی کردن حذف می‌شوند.

به علت ساختار یک دیواره‌ای در SWCNT‌ها، شرایط برای باز کردن آن‌ها ملایم تر از MWCNT می‌باشد. بوروویاک و همکاران [۴۷، ۲۶] SWCNT را در اسید نیتریک دو مولار (رفلاکس به مدت ۳۰ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد) باز کردند و سپس آن‌ها را با Fe از یک محلول فراسیر شده از آهن (III) کلرید پر کردند. بهره بسیار بالایی از پر کردن SWCNT با Ag با همین روش از باز کردن بدست آمد [۲۷]. برای باز کردن DWCNT نیز شرایط ملایمی مورد نیاز می‌باشد. برای DWCNT، جرج و همکاران DWCNT را در اسید نیتریک ۲ مولار بوسیله رفلاکس به

تخمین زدن می‌شود. در یک کار مشابه دیگر، شرایط کاملاً یکسانی برای پر کردن MWCNT با کریستال‌های کروی کوچک (Au) با قطر ۵۰-۱۰۰ نانگستروم از AuCl_3 اعمال شد (شکل ۷b) اما بهره پر کردن پایین بود.

به منظور صدمه ندیدن CNT، طول مدت بهینه رفلاکس در اسید نیتریک غلیظ (۶۸٪) از ۳ تا ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. اسلون و همکاران [۴۱] مدت زمان ۲۴ ساعت رفلاکس را برای MWCNT در اسید نیتریک غلیظ اعمال کردند و لوله‌ها را با کریستال‌های کروی SnO (با قطر ۶-۲ نانومتر) از یک محلول $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ پر کردند. شرایط مشابه برای باز کردن به کار گرفته شده است تا MWCNT را با ترکیبات مختلفی مثل [۲۳] Fe یا CuO [۴۲] پر کنند. مشاهده شد که اثر اکسیداسیون و باز کردن MWCNT می‌تواند با زمان‌های رفلاکس کوتاه‌تر نیز بدست آید. گئو و همکاران [۲۳] پر کردن محلول از MWCNT که از پیش باز شده است را با قلع (IV) اکسید پر کردند (شکل ۸). MWCNT ابتدا بوسیله رفلاکس در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ در اسید نیتریک غلیظ باز شد و سپس به درون یک محلول آبی/هیدروکلریک از SnCl_2 انتقال داده شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. آزمایشات نشان داد که مقدار نانوذرات SnO_2 را می‌توان با تغییر غلظت SnCl_2 در پیش ماده کنترل کرد که خود یک مزیت عمده برای پر کرده به روش شیمی مرطوب می‌باشد. پس از باز کردن، خیس کردن و خشک کردن، تیمار حرارتی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت جهت تشکیل بلورهای SnO_2 ضروری می‌باشد. در نهایت آهکی (کلسینه) کردن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در جریانی از گاز آرگون صورت گرفت که در نتیجه آن نانوکریستال‌ها درون حفرات لوله‌ها رشد کردند تا اینکه نانوذرات کروی پدیدار شدند.

HNO_3 غلیظ نیز جهت پر کردن MWCNT به روش دو مرحله‌ای با فلزاتی مثل Ni ، Fe ، CO مورد استفاده قرار گرفت [۴۳]. گرین و همکاران دریافتند که روش دو مرحله‌ای برای پر کردن لوله‌ها با موادی که نه محلول هستند و نه در شرایط رفلاکس کردن با نیتریک اسید پایدار نیستند (روش یک مرحله‌ای) مفید و قابل کاربرد می‌باشد. MWCNT‌های پر شده با دودکانتگستوسیلیسیک اسید ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) پس از باز کردن لوله بوسیله رفلاکس با اسید نیتریک غلیظ به مدت ۲۴-۸ ساعت و سپس هم‌زدن با محلول آبی $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ انجام شد [۲۱]. MWCNT‌های پر شده با RhCl_3 ، PdCl_3 ، RuCl_3 و $[\text{NH}_4]\text{IrCl}_6$ و $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ نیز به این روش تهیه شده است.

روش دامنه بسیار وسیعی از کاربردها را پوشش می‌دهد. یکی از بزرگترین مزیت این روش مواد زیستی حساسی هستند که می‌توانند براحتهی حل شوند و در داخل CNT قرار گیرند که با روش‌های پرکننده دیگر امکان آن نبود. علاوه بر این تهیه آسان و احتیاج به روش‌های ساده، این روش را ارزان و جذاب می‌سازد. روش پر کردن محلول همچنین معایبی مثل نیاز به باز بودن CNT دارد که معمولاً در شرایط سختی انجام می‌گیرد که سبب آسیب دیدن به نانولوله و عامل دار شدن آن می‌شود. بهره‌پر کردن نانولوله با استفاده از این روش معمولاً پایین است (به ندرت بیشتر از ۲۰ درصد دیده شده است). با کاهش قطر نانولوله‌های کربنی بهره‌پر کردن کاهش می‌یابد و بنابراین این روش پر کردن را برای DWCNT و SWCNT بسیار مشکل می‌سازد.

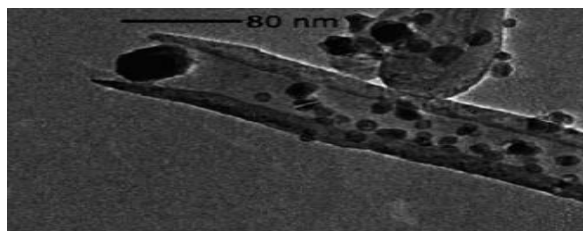
۴. تشکر و قدردانی

بدینوسیله از تمامی محققان آزمایشگاه دکتر علیرضا سرداریان و تمامی کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند، کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

۵. منابع

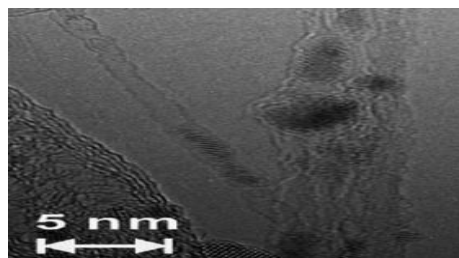
- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [2] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, "Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 296, pp. 323–325, 1998.
- [3] R. D. Gately, "Filling of carbon nanotubes and nanofibres," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 6, pp. 508–516, 2015.
- [4] F. Geng, and H. Cong, "Fe-filled carbon nanotube array with high coercivity," *Physica B*, vol. 382, pp. 300–304, 2006.
- [5] S. Costa, E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, and R. J. Kalenczuk, "Filling of carbon nanotubes for bio-applications," *Physica status Solidi (b)*, vol. 244, pp. 4315–4318, 2007.
- [6] F. Rossella, C. Soldano, V. Bellani, and M. Tommasini, "Metal-Filled Carbon Nanotubes as a Novel Class of Photothermal Nanomaterials," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2453–2458, 2012.
- [7] U. K. Gautam, P. M. Costa, Y. Bando, X. Fang, L. Li, M. Imura, et al., "Recent developments in inorganically filled carbon nanotubes: successes and challenges," *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016.

مدت ۳۰ ساعت باز کردند و به دنبال آن DWCNT باز شده را با آهن فرومگناطیس از یک محلول غلیظ آهن (III) کلرید پر کردند. واکنش با اسید علاوه بر اینکه لوله‌ها را باز می‌کند آن‌ها را از نانوذرات کاتالیستی باقی‌مانده در لوله (Co در این مورد) نیز پاک می‌کند. نانوسیم‌های فرومگناطیس با طول بین ۵۰ و ۱۰۰ نانومتر در محصولات بدست آمده مشاهده شده است.



شکل ۹ تصویر TEM از MWCNT باز شده بوسیله پرمگنات/ H_2SO_4 و پر شده با نانوذرات [۳۲]

استفاده از اکسیدانت‌ها در محلول اسیدی امکان دیگری را جهت باز کردن CNT فراهم می‌کند. جین و همکاران [۳۲] MWCNT در محلول KMO_4/H_2SO_4 باز کردند و سپس آن را با فروفلوید بر پایه آلی (EMG-911) شامل نانوذراتی با اندازه ۱۰ نانومتر پر کردند (شکل ۹). مشاهده شد که لوله‌های با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر بسیار کم پر شدند یا اصلاً پر نشدند. شاو و همکاران [۴۸] با استفاده از روش دو مرحله‌ای یک نوع تازه از باز کردن نانولوله‌ها را ارائه کردند. آن‌ها نشان دادند که SWCNT می‌تواند در معرض هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و یا قلیایی خاکی مثل $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ یا $CsOH \cdot H_2O$ ، $NaOH$ ، حرارت دادن به مدت ۴ ساعت در خلأ و در دمای بین ۳۰۰ و ۵۰۸ درجه سانتی‌گراد بسته به نقطه ذوب هیدروکسید انتخاب شده، باز شود. پس از شست و شوی، لوله‌های باز شده در محلول اورانیوم اکسید/اسیدنیتريك غلیظ همزده شدند و به طور موفقیت آمیزی پر شدند (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ تصویر HRTEM از SWCNT پر شده طی دو مرحله با ترکیبات اورانیوم بی‌شکل به منظور تأیید موفقیت آمیز باز کردن لوله‌ها [۴۸]

۳- نتیجه گیری

به طور خلاصه مسیر پر کردن در محلول می‌تواند جایگزین بسیار مفیدی باشد هنگامی که پر کردن از مسیر گازی یا فازهای ذوب شده به علت خواص فیزیکی ماده پرکننده مورد نظر ممکن نیست. به علت وجود طیف بسیار وسیعی از مواد محلول، این



- nanotubes as energy landscape filters," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, pp. 115301-115307, 2009.
- [20] J. Cook, J. Sloan, and M. L. H. Green, "Opening and filling carbon nanotubes," *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 5, pp. 695-704, 1997.
- [21] M. Á. H. Green, "Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, pp. 545-549, 1997.
- [22] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. Harris, and M. L. Green, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes," *Nature*, vol. 372, pp. 159-162, 1994.
- [23] L. Zhao, and L. Gao, "Filling of multi-walled carbon nanotubes with tin (IV) oxide," *Carbon*, vol. 42, pp. 3269-3272, 2004.
- [24] S. W. Wu, J. X. Guo, Y. L. Li, X. Huang, and W. X. Li, "The study of the filling behaviour of carbon nanotubes using the radioactive-trace technique," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 1203-1207, 2003.
- [25] C. Pham-Huu, N. Keller, C. Estournes, G. Ehret, J. M. Greneche, and M. J. Ledoux, "Microstructural investigation and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanowires synthesized inside carbon nanotubes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, pp. 3716-3723, 2003.
- [26] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, *et al.*, "Iron filled single-wall carbon nanotubes—a novel ferromagnetic medium," *Chemical Physics Letters*, vol. 421, pp. 129-133, 2006.
- [27] E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler, R. J. Kalenczuk, and S.R.P. Silva, "Silver filled single-wall carbon nanotubes—synthesis, structural and electronic properties," *Nanotechnology*, 17, pp. 2415-2419, 2006.
- [28] J. Jorge, E. Flahaut, F. Gonzalez-Jimenez, G. Gonzalez, J. Gonzalez, E. Blandria, *et al.*, "Preparation and characterization of α -Fe nanowires located inside
- [8] S. Costa, E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, and R. J. Kalenczuk, "Iron filled carbon nanostructures from different precursors," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 2483-2486, 2008.
- [9] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, *et al.*, "High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes," *Synthetic Metals*, vol. 121, pp. 1195-1196, 2001.
- [10] G. Brown, S. R. Bailey, J. Sloan, C. Xu, S. Friedrichs, E. Flahaut, *et al.*, "Electron beam induced in situ clusterisation of 1D ZrCl_4 chains within single-walled carbon nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 9, pp. 845-846, 2001.
- [11] M. R. Pederson, and J. Q. Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules," *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 2689-2692, 1992.
- [12] P. M. Ajayan and S. Iijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 361, pp. 333-334, 1993.
- [13] T. W. Ebbesen, "Wetting, filling and decorating carbon nanotubes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 951-955, 1996.
- [14] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M.J. Treacy, "Wetting of single shell carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 1472-1475, 1998.
- [15] M. Monthieux, E. Flahaut, and J. P. Cleuziou, "Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives," *Journal of materials research*, vol. 21, pp. 2774-2793, 2006.
- [16] D. Ugarte, A. Chatelaina, and W. A. Heer, "Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes," *Science*, vol. 274, pp. 1897-1899, 1996.
- [17] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes," *Science*, vol. 265, pp. 1850-1852, 1994.
- [18] V. CliffordáWilliams, "1D lanthanide halide crystals inserted into single-walled carbon nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 24, pp. 2427-2428, 2000.
- [19] C. L. Bishop, and M. Wilson, "The mechanisms for filling carbon nanotubes with molten salts: carbon



- nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 12, pp. 1442-1443, 2003.
- [39] P. Corio, A. P. Santos, P. S. Santos, M. L. A. Temperini, V. W. Brar, M. A. Pimenta, *et al.*, "Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds," *Chemical physics letters*, vol. 383, pp. 475-480, 2004.
- [40] A. Chu, J. Cook, R. J. Heesom, J. L. Hutchison, M. L. Green, and J. Sloan, "Filling of carbon nanotubes with silver, gold, and gold chloride," *Chemistry of materials*, vol. 8, pp. 2751-2754, 1996.
- [41] J. Sloan, J. Cook, J. R. Heesom, M. L. H. Green, and J. L. Hutchison, "The encapsulation and in situ rearrangement of polycrystalline SnO inside carbon nanotubes," *Journal of crystal growth*, vol. 173, pp. 81-87, 1997.
- [42] H. Q. Wu, X. W. Wei, M. W. Shao, J. S. Gu, and M. Z. Qu, "Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates," *Chemical physics letters*, vol. 364, pp. 152-156, 2002.
- [43] F. U. Qiang, W. Gisela, and D. S. Su, "Selective filling of carbon nanotubes with metals by selective washing," *New carbon materials*, vol. 23, pp. 17-20, 2008.
- [44] H. Allen O áHill, "Immobilization of small proteins in carbon nanotubes: high-resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 17, pp. 1803-1804, 1995.
- [45] J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung, P. J. Sadler, J. Sloan, *et al.*, "The immobilisation of proteins in carbon nanotubes," *Inorganica Chimica Acta*, 272, pp. 261-266, 1998.
- [46] S. Qu, F. Huang, G. Chen, S. Yu, and J. Kong, "Magnetic assembled electrochemical platform using Fe₂O₃ filled carbon nanotubes and enzyme," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 2812-2816, 2007.
- [47] E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, and R. J. Kalenczuk, "Iron filled singlewalled carbon nanotubes-synthesis and double wall carbon nanotubes," *Chemical physics letters*, vol. 457, pp. 347-351, 2008.
- [29] D. L. Zhao, X. Li, and Z. M. Shen, "Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, pp. 457-460, 2009.
- [30] B. T. Hang, H. Hayashi, S. H. Yoon, S. Okada, and J. Yamaki, "Fe₂O₃-filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery," *Journal of Power Sources*, vol. 178, pp. 393-401, 2008.
- [31] D. Seifu, Y. Hijji, G. Hirsch, and S. P. Karna, "Chemical method of filling carbon nanotubes with magnetic material," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 312-315, 2008.
- [32] D. Jain, and R. Wilhelm, "An easy way to produce α -iron filled multiwalled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 45, pp. 602-606, 2007.
- [33] M. H. Green, "The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs)," *Chemical Communications*, vol. 3, pp. 347-348, 1998.
- [34] H. Gao, Y. Kong, D. Cui, and C.S. Ozkan, "Spontaneous insertion of DNA oligonucleotides into carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 471-473, 2003.
- [35] G. Chen, J. Qiu, and H. Qiu, "Filling double-walled carbon nanotubes with AgCl nanowires," *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 457-460, 2008.
- [36] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, and M. L. H. Green, "Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid groups," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 13, pp. 1355-1356, 1995.
- [37] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbanna, and C. N. R. Rao, "Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 29, pp. 4925-4934, 1996.
- [38] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, and C. Laurentm, "Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon



opened by alkali hydroxides," *Carbon*, vol. 44, pp. 2855-2858, 2006.

characteristic properties," *physica status solidi (b)*, vol. 243, pp. 3277-3280, 2006.

[48] L. S. hao, G. Tobias, Y. Huh, and M. L. H. Green, "Reversible filling of single walled carbon nanotubes