

پر کردن نانولوله‌های کربنی با ترکیبات مختلف در فاز مذاب میلاذ کاظم نژادی*، مهسا نیکوکار

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

چکیده

از زمانی که نانولوله‌های کربنی کشف شده‌اند، خواص الکترونیکی، مکانیکی و ساختاری قابل توجهی را از خود نشان داده‌اند. یک چنین ویژگی‌هایی آن‌ها را قادر می‌سازد تا مواد خارجی را جهت کاربرد در زمینه‌های مختلف به داخل حفره استوانه‌ای خود انکپسوله کنند. پر کردن نانولوله‌های کربنی را می‌توان به دو گروه اصلی طبقه‌بندی کرد: (آ) پر کردن در فاز محلول با استفاده از مسیر شیمی مرطوب (ب) پر کردن در فاز مواد مذاب. در هر دو مورد، پر کردن با نیروهای مویرگی انجام می‌شود. پر کردن با ترکیبات ذوب شده یک مسیر بدون حلال است. CNT به طور مستقیم در مواد ذوب شده فرو برده می‌شود و نیروهای مویرگی ترکیب را به داخل CNT می‌راند. در این مقاله ما روش مذاب را به منظور پر کردن CNTها با ذکر چند مثال شرح می‌دهیم.

واژه‌های کلیدی: پر کردن نانولوله‌های کربنی، تخمین سرعت پرکننده، ترکیب پرکننده، فاز مذاب.

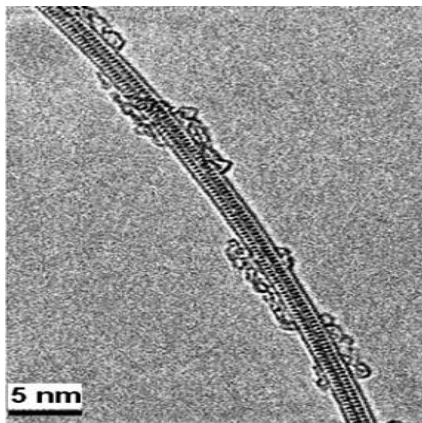
ایمیل نویسنده مسئول: miladkazemnejad@yahoo.com

۱- مقدمه

پر کردن با مواد مذاب جزو اولین روش‌های پر کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) به شمار می‌رود. چندین مقاله که MWCNT را با فلزات و ترکیبات ذوب شده مختلف پر کرده‌اند (PbO ، $[1, 2]$ ، Y_3C و TiC [۳]، Bi_2O_3 [۴] و Ni [۵]) در تلاش جهت دستیابی به نانوسیم‌های معدنی انکپسوله شده در سال ۱۹۹۳ منتشر شدند. پر کردن نانولوله‌های کربنی با سرب برای اولین بار توسط آجاما و ایجیما [۱] در دو مرحله بدست آمد: نانوذرات سرب بر روی لوله بوسیله تبخیر تابش الکترونی از سرب خالص تحت خلا^۶ 10^{-7} تور رسوب‌گذاری شدند و در مرحله بعد تحت اکسیداسیون در هوا (۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند؛ که در نتیجه آن هر دوی انتهای نانولوله باز می‌شود و امکان ورود ذرات سرب را به داخل لوله می‌دهد. تکرار این آزمایش با نانولوله‌هایی که از قبل باز شده بودند موفقیت‌آمیز نبود و شناسایی فاز درون لوله نشان داد که تشکیل حد واسط $Pb-O-C$ ضروری به نظر می‌رسد (این ترکیب کشش سطحی کمتری نسبت به فلز دارد). به نظر می‌رسد باز کردن و پر کردن باید به صورت همزمان رخ دهد.

بهرحال قطرهای داخلی MWCNT به طور کلی بزرگترند (به طور متوسط ۵-۵ نانومتر) و پر کردن حفرات داخلی بسیار کوچکتر در SWCNT (بین ۱-۲ نانومتر)، که در سال ۱۹۹۳ [۶، ۷] کشف شده است، چالش‌برانگیزتر است. اولین کارها بر روی پر کردن نانولوله در دانشگاه آکسفورد انجام شد که در آن پر کردن SWCNT به طور کامل مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت و از آن به بعد بود [۸، ۹] که آن‌ها را به رهبرهای جهانی در این زمینه تبدیل کرد.

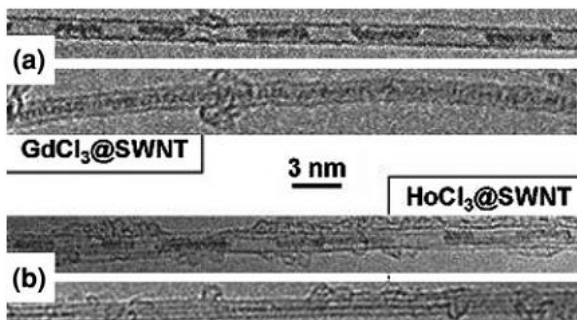
اخیراً یک بهره بسیار بالای پر کردن از SWCNT (تقریباً ۹۰ درصد) توسط کیتاورا و همکاران [۱۰] بدست آمده‌است. این محققین نانوسیم‌های بلوری $ErCl_3$ را درون حفرات SWCNT ساختند. قبل از واکنش انکپسوله کردن، SWCNT تحت جریان هوای خشک در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد تا پایانه‌های آن باز شوند. DWCNT با پایانه‌های باز به همراه $ErCl_3$ بدون آب به درون یک آمپول کوارتز منتقل شدند، در ادامه تحت خلا^۷ با فشار 10^{-7} تور بسته شدند و سپس در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت حرارت داده شدند. در این دما $ErCl_3$ ذوب می‌شود و در داخل هسته SWCNT انکپسوله می‌شود (شکل ۱). دو ستون از نقاط تیره که با نظم مشخصی قرار گرفته‌اند به طور واضحی در نمونه‌های $ErCl_3@SWCNT$ مشاهده شدند.



شکل ۱: تصویر HRTEM از $ErCl_3@SWCNT$ [۱۰]

برای PbO در SWCNT گزارش شده است [۱۷، ۱۶]، البته لازم به ذکر است که چرخه‌های پر کردن بصورت انباشته جهت رسیدن به این بهره ضروری می‌باشد. این امر، این روش را مؤثرتر از مسیر فاز گازی می‌سازد، زیرا برای هر دو روش ماده پر کننده مورد نظر وارد حفره نانولوله می‌شود (بدون حلال).

به طور کلی، تخمین بهره پر کردن (درصد لوله‌های پر شده در همه نمونه‌ها) مشکل‌زا است و در بیشتر موارد از مشاهدات TEM (بدون هیچگونه آماری بر روی تعداد لوله‌های مشاهده شده) استفاده می‌شود. علاوه بر این، تا جایی که به SWCNT مربوط می‌شود، حقیقت این است که نانولوله‌ها بصورت دسته‌ای کنار قرار می‌گیرند و بنابراین مشاهده تعداد واقعی لوله‌های پر شده و تخمین میزان طول پر شدن رامشکل می‌سازد. تخمین بهره پر کردن کار سختی است و متوجه بحث‌های مجادله‌ای بسیاری می‌باشد: آیا نسبت CNT کل باید شامل مقدار (یا طول) پر کننده استفاده شده باشد؟ یا باید نسبت طول پر شده به طول کل CNT مشاهده شده باشد؟ به خاطر داشته باشید که این اطلاعات فقط از طریق میکروسکوپ الکترونی انتقالی با وضوح بالا (HRTEM) قابل دستیابی است، که فقط به مشاهدات محلی منجر می‌شود؛ به نظر می‌رسد که هیچ‌یک از این دو روش نمی‌توانند بهره پر کردن صحیحی را برای کل نمونه بدهد. اندازه‌گیری‌های جهانی از بهره پر کردن در مورد نخود سبز (منظور شکل نانولوله پر شده است) بر اساس طیف‌سنجی رامان یا EELS ارائه شده است اما خارج از آن هنوز یک روش اساسی برای اندازه‌گیری بهره پر کردن نانولوله‌های پر شده می‌باشد.



شکل ۲: تصاویر HRTEM از SWCNT پر شده با لانتانید کلریدها: (a) $GdCl_3@SWCNT$ حاصل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد. (b) $HoCl_3@SWCNT$ حاصل در دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد [۱۵]

طیف‌سنجی نشر اتمی (AES) یک روش آنالیز شیمیایی است که از شدت نور نشر شده از یک شعله، پلاسما، جرقه یا قوس در یک طول‌موج مخصوص استفاده می‌کند تا مقدار یک عنصر را در یک نمونه تعیین کند. طول‌موج خط طیف اتمی، مقدار عنصر را می‌دهد در حالیکه شدت نور نشر- نشر- شده متناسب با تعداد اتم‌های عنصر می‌باشد. مشکل این روش این است که آنالیز کمی سرتاسری ترکیب پر کننده در کل نمونه بدون هیچ تمایزی بین داخل و خارج CNT بدست آمده است. بنابراین مقادیر گزارش

از این رو مواد انکپسوله کننده در CNT احتمال دارد به فازهای جدید، ساختارهای جدید، خواص جدید و یا رفتارهای جدید ارتقاء پیدا کنند. بهرحال هر کدام از این ویژگی‌ها زمانی توجه بیشتری را به خود جلب می‌کنند که قطر حفره لوله در حد ۲ نانومتر که برای بیشتر SWCNTها و DWCNT به حساب می‌آید؛ باشد [۱۱، ۱۲].

۲- نتایج و بحث

۲-۱- روش کلی پر کردن حالت مذاب

این روش، یک روش فیزیکی شامل یک فاز مذابی می‌باشد که نسبت به مسیر شیمی مرطوب محدودتر است؛ اولاً به این خاطر که بیشتر مواد هنگامی که ذوب می‌شوند شروع به تجزیه شدن می‌کنند و دوماً اینکه نقطه ذوب باید سازگار با نانولوله‌ها باشد (به عبارت دیگر دمای تیمار حرارتی بایستی زیر دمای تبدیل یا آسیب نانولوله‌ها باشد). به علت اینکه پر کردن با نیروهای موبینگی صورت می‌گیرد، کشش سطحی مواد ذوب شده بایستی در محدوده $100-200 \text{ N/cm}^2$ برای MWCNT باشد [۲]. در یک آزمایش پر کردن نوعی، CNT به خوبی با مقدار مورد نظر از پر کننده بوسیله آسیاب کردن مخلوط شد و سپس مخلوط حاصل در یک آمپول سیلیکا توسط خلأ مهروموم شد. آمپول به آرامی تا دمای بالای نقطه ذوب پر کننده حرارت داده شد و سپس به آرامی سرد شد. استفاده از این روش، نیاز به باز کردن ابتدایی نانولوله‌ها با حرارت دهی قبلی ندارد. مکانیزم باز کردن نانولوله‌ها هنوز به طور کامل درک نشده است، اما چیزی که مشخص است، تهاجم شیمیایی مواد ذوب شده به سمت کربن و به طور دقیق‌تر به سمت نواقص گرافنی در ساختار لوله می‌باشد [۱۳].

نتایج تجربی نشان می‌دهد که امکان اینکه بتوان CNT باز شده‌ای را که تحت آنیلینگ قرار نگرفته است را پر کرد کار سختی است. نظریه‌های دیگری ارائه شدند تا این پدیده را توضیح دهند: (آ) حضور گروه‌های کربوکسیلی بالکی در پایانه‌ها می‌تواند جلوی باز شدن CNT را بگیرد و بنابراین جلوی پر کردن نانولوله را بگیرد؛ (ب) تکه‌های گرافیتی جدا شده حاصل از باز شدن نانولوله می‌تواند در طی فرایند باز کردن خود CNT وارد نانولوله شود. یک فرایند آنیلینگ در دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (در خلأ) می‌تواند گروه‌های کربوکسیلیک را تنزل دهد و بنابراین پر کردن بعدی را سهولت بخشد [۱۴].

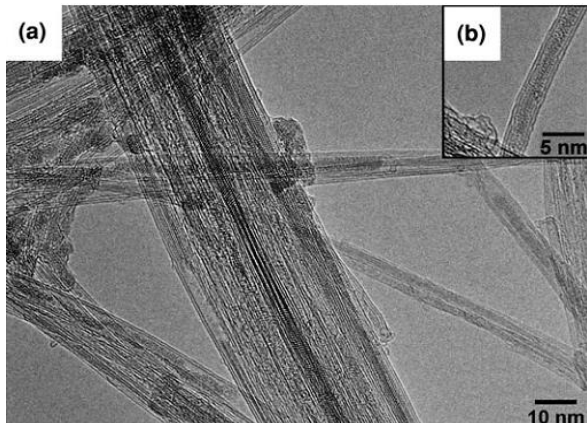
۲-۲- تخمین سرعت پر کردن

برخلاف روش محلول، روش مذاب امکان دست یابی به بهره‌های پر کردن بالا را حتی با SWCNT می‌دهد. یک نمونه به عنوان مثال، پر کردن SWCNT با لانتانید کلریدها می‌باشد (شکل ۱۲) [۱۵]. یک آمپول کوارتز شامل نانولوله‌ها همراه با مواد زمینی تحت خلأ مهروموم شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت تحت حرارت قرار گرفت.

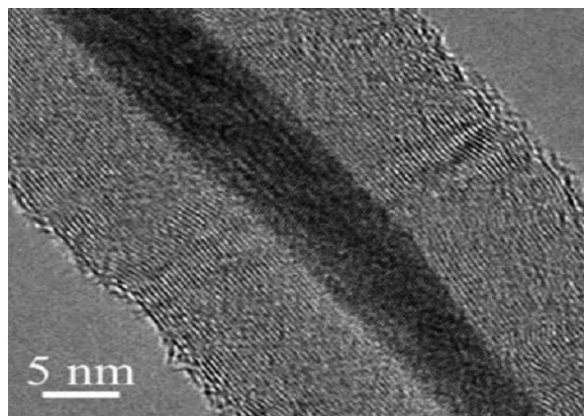
مواد پر کننده، هم نانوسیم‌های پیوسته (تصاویر پایین در شکل a- b) یا بخش‌های کوتاه تا حدودی دوره‌ای (تصاویر بالا در شکل a-b) را ایجاد می‌کنند. بهره پر کردن تقریباً بیشتر از ۸۰ درصد

شده در مجلات را فقط باید تخمین‌های بر پایه حدس و گمان به حساب آورد.

بالستروس و همکاران [۹] اولین روش را برای ارزیابی کمی مقدار ماده انکپسوله شده در نانولوله‌های کربنی پر شده را گزارش کردند. آن‌ها نانولوله‌های کربنی تک دیواره را بوسیله خیس کردن مویبگی فاز مذاب با CuI ، FeCl_2 و CuBr پر کردند. در هر مورد یک حلال مناسب جهت حذف مقادیر زیاد مواد خارجی حاضر پس از مرحله پر کردن مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی (TGA) در هوا بر روی نانولوله‌های پر و خالی انجام شد و داده‌ها برای بدست آوردن بهره پر کردن در هر نمونه مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۳: تصویر HRTEM از Fe_2O_3 پر کننده در داخل (a) یک دسته DWCNT؛ (b) یک DWCNT منفرد [۱۲]



شکل ۴: تصویر HRTEM از SWCNT پر شده با آهن جهت کاربردهای حرارت درمانی [۲۹]

در طول آزمایش وزن‌سنجی حرارتی بر روی نمونه‌های پر شده در هوا، مواد پر کننده ممکن است با هوا جهت تشکیل یک باقی‌ماده سولفیدی واکنش دهند و به طور معمول یک اکسید ایجاد کنند و یا ممکن است تصعید شوند و یا یک اکسید گازی را ایجاد کنند. در هر مورد، بهره پر کردن (FY) می‌تواند بطور دقیقی بوسیله رابطه ۱ محاسبه شود:

$$FY (\text{Wt}\%) = 100 \times (R_2 - R_1) / (R_A - R_1) \quad (1)$$

برای نانولوله‌های کربنی خالی، نانولوله‌های کربنی پر شده و مواد پر کننده بالک (A) هستند. FY بدست آمده یک مقدار میانگین است و تمایزی بین بهره پر کردن نانولوله‌های کربنی تک دیواره با طول‌ها و قطرهای مختلف حاضر در نمونه ایجاد نمی‌کند. محاسبات بایستی ناخالصی‌های کاتالیستی را در نمونه‌های نانولوله به حساب بیاورند.

تعیین بهره پر کردن اهمیت ویژه‌ای برای بهینه‌سازی آزمایشات پر کردن و همچنین مقایسه بین نانولوله‌های پر شده مختلف دارد؛ از این رو تفاوت‌ها در خواص نانولوله‌های پر شده به درجات مختلف از انکپسوله کردن مواد مربوط است.

۳-۲- ترکیبات پر کننده (نانوسیم‌ها یا نانوذرات)

پر کردن CNT با ترکیبات زمانی اهمیت پیدا می‌کند که پر کردن نانولوله به‌طور مستقیم امکان‌پذیر نباشد؛ نوعاً به خاطر یک نقطه ذوب بالا و یا یک کشش سطحی بالا در عناصر مورد نظر در حالت مذاب [۱۵]. ترکیبات معمولاً جامد هستند و در بین آن‌ها هالیدها به دلایل زیادی مثل تطبیق‌پذیری بالا از همه پر طرفدارترند [۱۹، ۱۸، ۱۱-۹]. انواع مختلفی از هالیدها مثل فلوتوریدها، کلریدها، برمیدها، یدیدها می‌تواند جهت پر کردن مورد استفاده قرار بگیرد، در بیشتر موارد نقاط ذوب در محدوده دمایی مناسبی هستند (به عبارت دیگر زیاد بالا نیستند مثلاً کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و جهت حذف نمک‌های اضافی در خارج از نانولوله حلالیت خوبی در حلال‌های معمول (کلروفرم، آب و ...) دارند [۲۰]. علاوه بر این یک مزیت عمده برای پر کردن

از سال ۲۰۰۱، اکسیدها به طور مستقیم در داخل SWCNT قرار گرفتند که در ابتدا با CrO_3 [۲۱]، و Sb_2O_3 [۲۲، ۲۳] شروع شد و به دنبال آن با PbO [۱۶] یا Re_xO_y انجام گرفت که گاهی با بهره‌های پر کردن بالایی هم همراه بود (مثلاً ۸۰-۹۰٪ برای PbO). اگرچه اکسیدها می‌توانند جایگزین مناسبی به عنوان ترکیبات حدواسط باشند یا اینکه می‌توانند خواص ذاتی جالب توجهی را از خود به نمایش بگذارند (مثل CrO_3 که رسانای الکتریسیته است)، اما آن‌ها هیچ‌وقت به اندازه هالیدها پر طرفدار نخواهند بود، زیرا اکسیدها معمولاً نه حلالیت خوبی در حلال‌های بی‌ضرر دارند و نه یک دمای ذوب معقول دارند. ترکیبات دیگری که جهت پر کردن SWCNT استفاده شده‌اند معمولاً نیترات‌ها (بویژه نیترات نقره [۲۵، ۲۴، ۲۱]، نیترات بیسموت [۲۶]، نیترات اورانیل [۲۷])، استات‌ها (اورانیل استات [۲۷] و هیدروکسیدها KOH و CsOH [۲۷]) می‌باشند.

پر کردن تقریباً کامل CNT که امکان تولید نانوسیم‌های فلزی را برای ابزارهای الکترونیکی یا مغناطیسی و کاربردهای

ساختار بلورهای محدود شده به کار گرفته شده است: (آ) مشاهدات HRTEM؛ (ب) ساخت یک طرح خام از مدل ساختاری حاصل از تصاویر HRTEM؛ (ج) شبیه‌سازی تصویر HRTEM از مدل ساختاری پیشنهاد شده و مقایسه با داده‌های تجربی (تصاویر در مقیاس‌های مختلف جهت دستیابی به بهترین همخوانی با تصاویر عملی شبیه‌سازی می‌شوند)؛ (د) تصحیح مدل ساختاری و شبیه‌سازی تا اینکه دستیابی به تصاویر تجربی مناسب گردند. در مورد KI@SWCNT (شکل ۶)، بلورهای محدود شده KI یک ساختار نزدیک به بالکی را حفظ می‌کنند اما انحرافات نیز مشاهده شده‌اند. در طول محور نانولوله، فاصله $d = 0.35$ نانومتر است؛ همانطور که از ساختار بالک انتظار می‌رود؛ به‌رحال این فاصله عمود بر محور نانولوله تا نزدیکی 0.4 نانومتر افزایش می‌یابد (۱۴٪ از بزرگی).

در یک چنین ساختار نازکی که همه یون‌ها "یون‌های سطحی" هستند (در مقایسه با ساختار بالک)، به نظر می‌رسد که برهم‌کنش قوی بین یون‌ها و دیواره داخلی CNT وجود دارد. در مورد CNT‌های با قطر زیاد، وضعیت کمی پیچیده‌تر است و انحرافات کوچکی به نور، هم به صورت عمودی و هم بصورت موازی به محور CNT وارد می‌شود.

در مورد $PbI_2@DWCNT$ [۳۲]، نیز رفتار رشد بلوری که معمولاً در نانولوله‌های باریک با قطرهایی در حد SWCNT وجود دارد، مشاهده می‌شود. در این مثال، بلورهای PbI_2 با جهت [۱ ۲ ۱] موازی با تابش پرتو الکترون، جهت‌گیری شده‌اند (شکل ۷)، به‌رحال قطر موئینگی انکپسوله کردن را افزایش می‌دهد، و جهت‌گیری‌های مختلف مورد نظر بصورت مکرر مشاهده شده است.

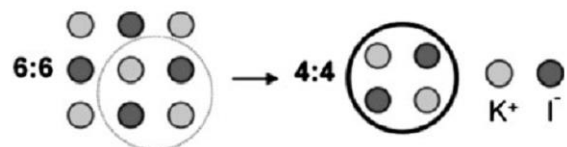
میزان حجم در دسترس در داخل نانولوله‌ها، ساختار بلوری مواد قرار گرفته در داخل را کنترل می‌کند. به عنوان مثال ساختار جهت‌یابی بلورهای PbI_2 انکپسوله شده در داخل نانولوله در داخل DWCNT و SWCNT با قطر مشابه با هم متفاوت می‌باشد [۳۲]. در مورد SWCNT بیشتر بلورهای یک بعدی PbI_2 انکپسوله شده بدست آمده، یک تمایل بسیار قوی برای جهت‌گیری با طرح (۱۱۰) را از خود نشان می‌دهند که یک زاویه تقریباً 60° درجه با محور SWCNT، همانطور که در شکل ۱۸a-b نشان داده شده است، ایجاد می‌کنند.

به علت قطر به شدت کوچک موئینگی نانولوله‌ها، بلورهای منفرد، همانطور که در شکل ۸d-h نشان داده شده است، معمولاً فقط چندین لایه ضخیم چند وجهی هستند. به عنوان یک نتیجه از پایانه‌های شبکه اعمال شده توسط محدودیت‌های موئینگی، چندوجهی لبه‌دار بایستی با کاهش کنوردیناسیون همراه باشد، همانطور که در شکل ۸g-h نشان داده شده است.

زیست‌پزشکی [۲۹، ۲۸] می‌دهد به خوبی شناخته شده است (شکل ۴)؛ مخصوصاً پر کردن CNT با نانوذرات مغناطیسی. این نیز باید در نظر گرفته شود که میدان‌های مغناطیسی ساکن خارجی می‌توانند نانوذرات فرومغناطیس را در یک مکان دقیق در بافت حیوان (انسان) ساکن کنند؛ میدان‌های گرادیانی آن‌ها را حرکت می‌دهد و میدان‌های متناوب (AC) منجر به گرمای موضعی می‌شود. میدان‌های متناوب می‌تواند جهت "درمان با حرارت بالا" یعنی درمانی که در آن آنتی-سرطان سلول‌های سرطانی را با بالا بردن دما در بافت مورد نظر در درون بدن می‌کشد، مورد استفاده قرار گیرد. در این روش اثر تخریب‌کنندگی سرطان زمانی مؤثر خواهد بود که دما در قسمت مورد نظر $41-42$ درجه سانتی‌گراد ثابت بماند [۳۰].

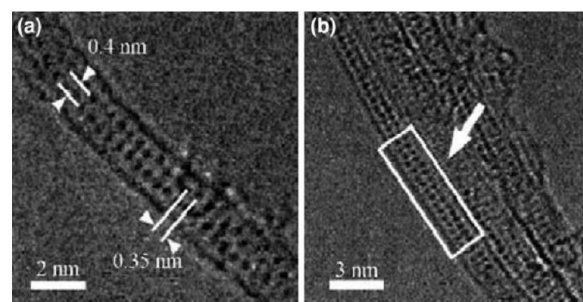
۲-۴- اصلاحات ساختاری مسأله محدود شده

اثر عمده محدودیت در نانولوله فقط قطرهایی داخلی در حد نانومتر آن‌هاست که کنوردیناسیون اتم‌ها (یا یون‌ها) را در آن کاهش می‌دهد (شکل ۵) [۳۱]. این امر اتفاق می‌افتد زیرا هنگامی که عمود به محور CNT نگاه می‌کنیم، مواد وارد شده به نانولوله معمولاً به چندین لایه اتمی کاهش می‌یابند.



شکل ۵: کنوردیناسیون یون‌های K^+ و I^- هنگامی که در داخل یک CNT با یک قطر داخلی $1/4$ نانومتر محدود می‌شوند، از $6:6$ در ساختار بالکی به $4:4$ کاهش می‌یابند [۳۱].

بنابراین این محدودیت منجر به ساختار یک بعدی از اتم‌ها (یا یون‌ها) کنوردیناسیون کاهش یافته می‌شود؛ که می‌تواند به ساختار بالکی مرتبط باشد یا نباشد. در اینجا مثال‌هایی را ارائه خواهیم کرد که اثر این محدودیت‌ها را نشان می‌دهند. اثر قطر داخلی نانولوله نیز بحث خواهد شد.

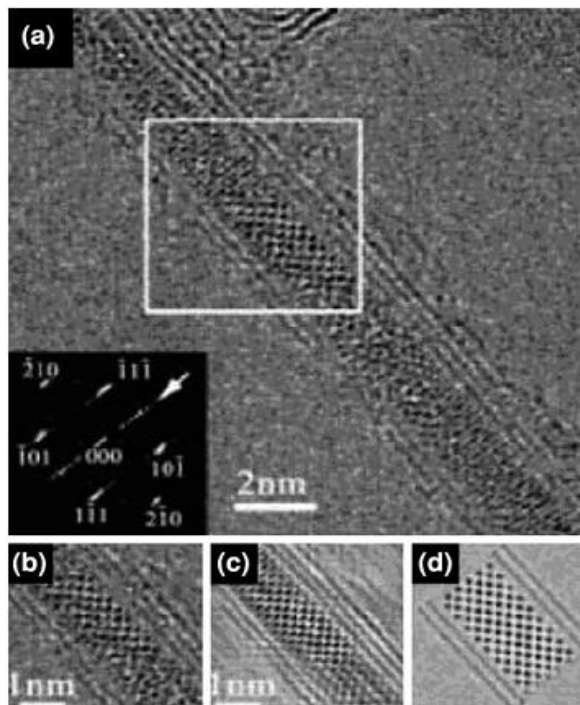


شکل ۶: تصاویر HRTEM از دو لایه ضخیم از بلورهای KI تشکیل شده در داخل a یک SWCNT با قطر $1/4$ نانومتر، b یک SWCNT دسته‌ای. نقاط تیره مربوط به ستون دو یونی K-I (یا I-K) می‌باشند [۳۱].

اولین مثال KI@SWCNT می‌باشد. KI یک ساختار مکعب مرکز وجوه پر دارد ($a = 3.53 \text{ \AA}$). یک روش کلی جهت تعیین

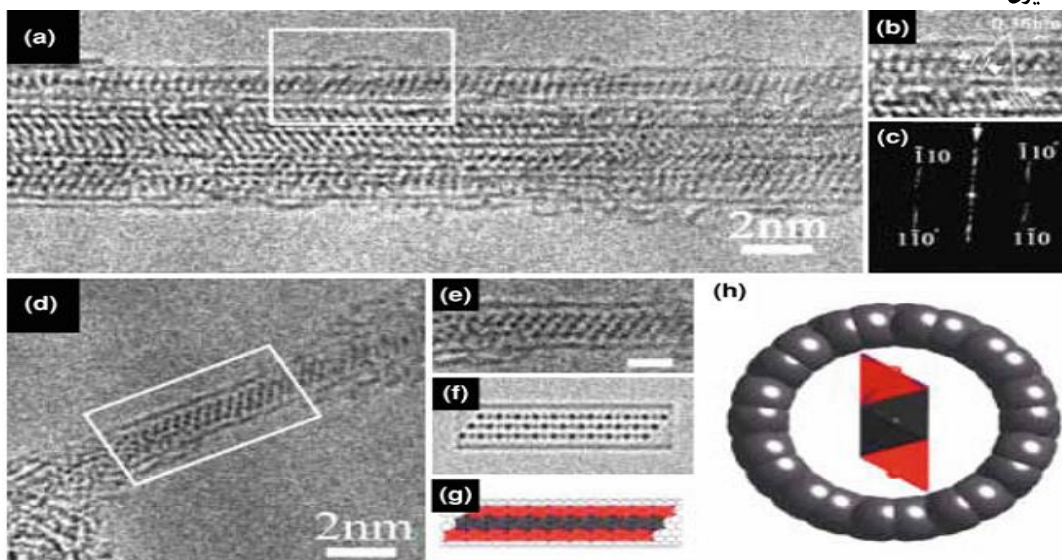
پر کردن CNT یک مثال قابل توجه از دستکاری در مقیاس نانو می‌باشد. آزمایشات شرح داده شده در اینجا نمونه‌ایی از ظرفیت قابلیت ساخت ترکیبات نانو از مواد جدید را ارائه می‌دهد. اگرچه پر کردن در محل در حین تهیه CNT ممکن می‌باشد، اما یک روش مرحله‌ای، کنترل بهتری را فراهم می‌آورد. از هر روشی که استفاده شود، ارزیابی بهره پر کردن واقعی بسیار مشکل می‌باشد. محدودیت در مسأله داخل CNT بسته به ساختار بالکی ماده محدود شده و قطر داخلی CNT، کمابیش منجر به اصلاحات ساختاری مهمی در نانولوله می‌شود. به طور کلی این اصلاحات عمدتاً در جهت عمود بر محور نانولوله صورت می‌گیرد؛ زیرا در این جهت اثر برهم‌کنش با دیواره داخلی CNT بسیار قابل توجه می‌باشد. این تغییرات ساختاری به علت برهم‌کنش قوی بین نانوکریستال‌های یک‌بعدی و CNT منجر به اصلاح بیشتر خواص فیزیکی (الکتریکی، نوری، مکانیکی، حرارتی) در کامپوزیت‌های X@CNT می‌شود.

بطور خلاصه، روش مذاب، به علت دستیابی به بهره‌های پر کردن بالا، سادگی (یک تا سه مرحله تا پر کردن، بسته به هدف و ماده پر کنند) و تطبیق‌پذیری، دومین روش ترجیح داده شده جهت پر کردن نانولوله‌ها می‌باشد. بزرگترین عیب آن انتخاب مواد (یا ترکیبات) برای پر کردن از میان آن‌هایی که کشش سطحی قابل قبولی را در فاز مذاب در دمای پر کردن از خود نشان می‌دهند، می‌باشد.



شکل ۷: a: تصاویر HRTEM از DWCNT که بطور پیوسته با PbI_2 پر شده‌اند. بکار بردن تبدیل فوری نشان می‌دهد که این بلورها یک طرح [۱ ۱] را از خود به نمایش می‌گذارند. b جزئیات از ناحیه مشخص شده با کادر در a. c عکس تهیه شده با بکار بردن پر کننده قابل تطبیق و به دنبال آن اعمال تبدیل فوری معکوس تهیه شده از b. d بهترین تطبیق از عکس شبیه سازی شده از مدل ساختاری [۳۲].

۳- نتیجه گیری



شکل ۸: (a) تصویر HRTEM از یک SWCNT دسته‌ای پر شده با PbI_2 . (b) جزئیات بدست آمده از ناحیه مشخص شده با کادر سفید رنگ در (a)؛ صفحات شبکه‌ای $0/36$ نانومتری (یا $\{110\}$) PbI_2 به طور واضح در دو لوله مجاور هم در پیرامون دسته مشخص شده‌اند. (c) FFT حاصل از یک ناحیه کمی بزرگتر از دسته در (h). ماکزیمم نشان داده شده مطابق با صفحات شبکه به طور واضحی بوسیله یک صفحه آینه‌ای به هم مرتبط می‌شوند (بهرحال صفحات در لوله‌های مجاور هم اتفاق می‌افتد). (d) تصویر HRTEM از یک SWCNT گسسته پر شده با یک بلور یک‌بعدی از PbI_2 . (e) جزئیات از ناحیه مشخص شده در (d) که آرایش چندوجهی PbI_2 که بصورت نقاط تاریک ظاهر می‌شوند را نشان می‌دهد. (f) و (g) مناسب‌ترین تصویر شبیه‌سازی و مدل ساختاری مربوط به آرایش سه PbI_2 ضخیم چندوجهی. هر دو PbI_2 که پل‌های خاچه دهنده می‌باشند به رنگ قرمز می‌باشند. (h) تصویر از پایانه کامپوزیت SWCNT/ PbI_2 یک زنجیر یک بعدی از چندوجهی PbI_2 دسته‌شده توسط دو زنجیر یک‌بعدی از کنوردیناسیون کاهش یافته هر دو PbI_2 [۳۲].

۴. تشکر و قدردانی

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

۵. منابع

- [1] P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature*, 361, 333–334, (1993).
- [2] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science*, 265, 1850–1852, (1994).
- [3] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers, R. Loutfy, *Nature*, 362, 503–505, (1993).
- [4] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, 362, 522–525, (1993).
- [5] Y. Saito, T. Yoshikawa, *Journal of Crystal Growth*, 134, 154–156, (1993).
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363, 603–605, (1993).
- [7] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, 363, 605–607, (1993).
- [8] J.J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L. Green, *Chemical Communication*, 1319–1320, (2002).
- [9] B. Ballesteros, G. Tobias, M.A.H. Ward, M.L. Green, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2653–2661, (2009).
- [10] D. Ogawa, R. Kitaura, T. Saito, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, T. Nakamura, H. Shinohara, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 3–9, (2014).
- [11] M. Kierkowicz, J.M. González-Domínguez, E. Pach, S. Sandoval, B. Ballesteros, T. Da Ros, G. Tobias, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5, 2501–2508, (2017).
- [12] Y. Kato, M. Horibe, S. Ata, T. Yamada, K. Hata, *RSC Advances*, 7, 10841–10847, (2017).
- [13] S. Panić, Á. Kukovec, G. Boskovic, *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 207–217, (2018).
- [14] P.V. Medeiros, S. Marks, J.M. Wynn, A. Vasylenko, Q.M. Ramasse, D. Quigley, J. Sloan, A.J. Morris, *ACS nano*, 11, 6178–6185, (2017).
- [15] M. Monthieux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou, *Journal of Materials Research*, 21, 2774–2793, (2006).
- [16] M. Hulman, H. Kuzmany, P.M.F.J. Costa, S. Friedrichs, M.L. Green, *Applied Physics Letters*, 85, 2068–2073, (2004).
- [17] M.F.J. Costa, N. Thamavaranukup, T. Rutherford, S. Friedrichs, J. Sloan, M. Green, *Materials Research Society*, 901E, 45.1–45.8, (2006).
- [18] M. Liebscher, J. Domurath, B. Krause, M. Saphiannikova, G. Heinrich, P. Pötschke, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 56, 79–88, (2018).
- [19] X. Guan, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, X. Yan, C. Shen, Z. Guo, *ACS applied materials and interfaces*, 8, 14150–14159, (2016).
- [20] C. Nie, A.M. Galibert, B. Soula, E. Flahaut, J. Sloan, M. Monthieux, *Carbon*, 110, 48–50, (2016).
- [21] P. Corio, A.P. Santos, P.S. Santos, *Chemical Physics Letters*, 383, 475–480, (2004).
- [22] S. Friedrichs, R.R. Meyer, J. Sloan, *Chemical Communication*, 929–930, (2001).
- [23] S. Friedrichs, J.J. Sloan, M.L.H. Green, J.L. Hutchison, R.R. Meyer, A.I. Kirkland, *Physical Review B*, 64, 045406–045418, (2001).
- [24] A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao, *Chemistry Materials*, 12, 202–205, (2000).
- [25] K.Y. Chun, Y. Oh, J. Rho, J.H. Ahn, Y.J. Kim, H.R. Choi, S. Baik, *Nature nanotechnology*, 5, 853–857, (2010).
- [26] C.H. Kiang, J.S. Choi, T.T. Tran, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 7449–7451, (1999).
- [27] N. Thamavaranukup, H.A. Höpfe, L. Ruiz-Gonzalez, *Chemical Communication*, 1686–1689, (2004).
- [28] C. Lamprecht, J. Danzberger, P. Lukanov, C.M. Tilmaciu, A.M. Galibert, B. Soula, E. Flahaut, H.J. Gruber, P. Hinterdorfer, A. Ebner, F. Kienberger, *Ultramicroscopy*, 109, 899–907, (2009).
- [29] E. Heister, V. Neves, C. Tilmaciu, K. Lipert, V.S. Beltrán, H.M. Coley, S.R.P. Silva, J. McFadden, *Carbon*, 47, 2152–2161, (2009).
- [30] R.K. Tekade, R. Maheshwari, N. Soni, M. Tekade, In *Nanotechnology-Based Approaches for Targeting and Delivery of Drugs and Genes*, 389–426, (2017).
- [31] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, 528–529. Springer, Berlin, 2006.
- [32] E. Flahaut, J. Sloan, K.S. Coleman, *Proceeding Materials Research Society Symposium*, 633, A13.15.1–A13.15.6, (2001).