

## Investigation of Co and Ni catalysts effect in carbon nanotubes synthesis and magnetic properties

M. Vasheghani farahani<sup>1</sup>  
S. Dadras<sup>2</sup>

Received: 2012.9.3

Accepted: 2013.1.28

### Abstract

*Carbon nanotubes (CNT) were synthesized by CVD method based on  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  solutions with two different ratios [ $Ni/Co = (1/0.5)$ ,  $(1/0.0)$ ]. We obtained the magnetic properties of the samples such as coercive field, saturate magnetization, remanent magnetization and magnetic susceptibility by using the magnetic hysteresis loops. It was found that carbon nanotubes were synthesized by using combination of  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  catalysts, have much higher coercive field, but less remanent magnetization and saturation magnetization compared with the nanotubes were synthesized by using only  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  catalyst .*

**Keywords:** Carbon nanotubes, Catalysts, Hysteresis loop, Coercive field, Magnetic susceptibility.

---

<sup>1</sup> M. Sc. Student, Department of Physics, Alzahra University

<sup>2</sup> Assistant Professor of Physics, Alzahra University, dadras@alzahra.ac.ir

مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهرا (س)

شماره ۲، پاییز و زمستان ۱۳۹۱

## بررسی اثر استفاده از کاتالیست‌های نیکل و کبالت در سنتز و خواص مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی

مریم واشقانی فراهانی<sup>۱</sup>

صدیقه دادرس<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۱۳

تاریخ تصویب: ۹۱/۱۱/۹

### چکیده

نانو لوله‌های کربنی به روش نشست بخار شیمیایی بر پایه محلول‌های نمکی  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  با دو نسبت مختلف  $[Ni/Co = (1/0.5), (1/0.0)]$  سنتز شدند. با استفاده از حلقه پسماند مغناطیسی، خواص مغناطیسی نمونه‌ها از جمله میدان وادارندگی، مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و همچنین پذیرفتاری مغناطیسی به دست آمد. دریافتیم که محصول نانو لوله‌های حاصل از ترکیب کاتالیست‌های  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  نسبت به نانو لوله‌هایی که فقط با استفاده از کاتالیست

---

<sup>۱</sup>. دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)

<sup>۲</sup>. استادیار فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)؛ dadras@alzahra.ac.ir

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  سنتز شده‌اند، میدان وادارندگی بیشتر ولی مغناطش پسماند و مغناطش اشباع کمتری دارند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو لوله‌های کربنی، کاتالیست، حلقه پسماند، میدان وادارندگی، پذیرفتاری مغناطیسی.

## ۱- مقدمه

پس از کشف نانو لوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما [۱] این نانو ساختارها توجه زیادی را در علوم مختلف به خود جلب کرده‌اند. نانو لوله‌های کربنی به دلیل ساختار یک بعدی شگفت‌انگیزی که دارند دارای خواص منحصر به فرد الکترونی، شیمیایی و مکانیکی هستند که باعث شده کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف صنعت و پزشکی داشته باشند [۲-۵]. خواص مغناطیسی نانو لوله می‌تواند برای بسیاری از برنامه‌های زیست پزشکی مورد استفاده قرار گیرد. کامپوزیت‌های مغناطیسی برای دارو رسانی [۶] و پوشش‌های الکترونیکی [۷] از کاربردهای مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی است که تا به حال گزارش شده است. نانو لوله‌های کربنی بسته به قطر و نحوه پیچش آن‌ها می‌توانند رسانا یا نیمه‌رسانا باشند [۸]. میدان مغناطیسی تأثیر زیادی بر ساختار الکترونیکی نانو لوله‌های کربنی می‌گذارد که این تأثیر به جهت میدان مغناطیسی اعمال شده و ساختار الکترونی نانو لوله‌ها بستگی دارد [۹]. نانو لوله‌های رسانا، در حضور میدان مغناطیسی موازی با محور نانو لوله، عایق و نانو لوله‌های نیمه رسانا، رسانا می‌شوند، به طوری که گاف انرژی نانو لوله‌های نیمه‌رسانا با میدان مغناطیسی نوسان می‌کند [۹]. نانو لوله‌ها در میدان‌های مغناطیسی ضعیف بسته به جهت میدان مغناطیسی اعمال شده، انرژی فرمی، کایرالیته و شعاع نانو لوله رفتار دیا مغناطیسی و یا پارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند [۱۰]. هدف از مغناطیس سنجی، اندازه‌گیری میزان مغناطش نانو مواد است که با روش‌های گوناگون و با استفاده از پدیده‌های مغناطیسی مختلف انجام می‌شود. در روش

VSM (Vibrating Sample Magnetometer)، با افزایش شدت میدان مغناطیسی اعمال

شده، مقدار مغناطش  $M$  در هر لحظه ثبت می‌شود. پس از رسیدن مغناطش نمونه به حد اشباع ( $M_S$ )، با کاهش شدت میدان به سمت صفر، ماده دارای مغناطش القا شده ( $M_r$ ) خواهد بود. میدان وادارندگی  $H_c$  نیز میدانی است که در آن مغناطش القا شده به صفر می‌رسد. مقدار  $H_c$  بر نرم بودن یا سخت بودن ماده از نظر مغناطیسی دلالت دارد. هر چه مقدار  $H_c$  کوچک تر باشد، آنگاه ماده در میدان های پایین تر مغناطش القا شده را از دست می‌دهد و از طرفی به راحتی نیز به مغناطش اشباع می‌رسد. در این پژوهش اثر خواص مغناطیسی کاتالیست نیکل و کبالت در سنتز نانو لوله‌های کربنی را با توجه به کاربردهای مغناطیسی آنها و با استفاده از حلقه پسماند مغناطیسی به دست آورده ایم. بررسی اثر استفاده از کاتالیست در سنتز نانو لوله‌های کربنی می‌تواند جهت کاربرد آن‌ها مفید باشد.

## ۲- جزئیات آزمایش

نانو لوله‌های کربنی به روش نشست بخار شیمیایی (CVD) و با استفاده از محلول‌های نمکی  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با نسبت‌های مختلف مطابق جدول ۱ با روش کاتالیست تر بر روی زیر لایه از جنس کوارتز سنتز شدند. از آنجا که در مطالعات قبلی [11] برای سنتز نانو لوله‌ها با استفاده از کاتالیست های نیکل و کبالت از در صد های وزنی مختلف نسبت نیترات نیکل به نیترات کبالت استفاده شده بود و پس از بررسی و مشخصه یابی آن‌ها به کمک تصاویر SEM بیشترین تنوع محصول از نظر قطر (20 – 250 nm) و طول ( $0.5 - 10 \mu$ ) برای نسبت  $\text{Ni}/\text{Co} = 1/0.5$  به دست آمده بود، به همین دلیل ما هم در سنتز نانو لوله‌های کربنی نسبت  $\text{Ni}/\text{Co}=1/0.5$  را برگزیده جهت مقایسه نانو لوله‌هایی را که فقط با کاتالیست نیکل سنتز شده بود انتخاب نمودیم. گازهای آرگون و استیلن به عنوان گاز حامل و گاز منبع کربنی به نسبت چهار به یک مورد استفاده قرار گرفتند. در فرآیند حرارتی، دما با نرخ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا دمای  $550^\circ\text{C}$  بالا برده شد. پس از آن محیط آزمایش را مدت ۲ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته سرانجام نمونه را با نرخ کوره سرد کردیم. نمک های مورد نظر با عملیات تکلیس تبدیل به نانو ذرات اکسیدی شده نانو لوله‌های کربنی بر پایه آنها رشد یافتند. برای خالص سازی، محصولات

۳۴ / بررسی اثر استفاده از کاتالیست‌های نیکل و کبالت در سنتز و خواص مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی

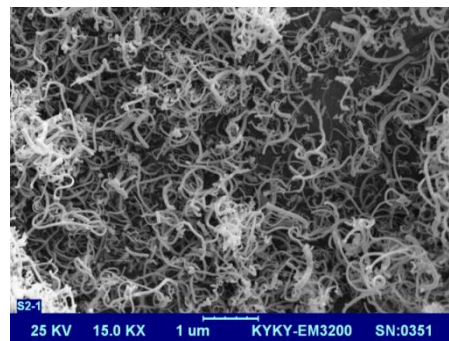
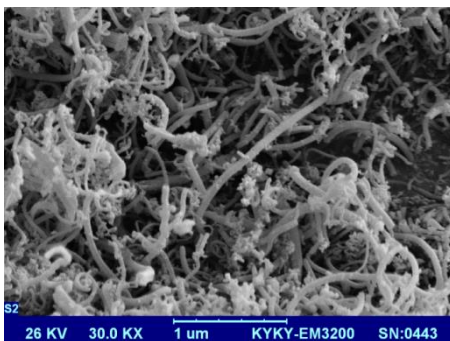
به دست آمده با اسید نیتریک ۶۵٪ و سپس با آب دو بار یونیزه شست و شو شدند. جهت مشخصه یابی نمونه‌ها از آنالیز XRD و تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و اندازه گیری VSM استفاده شد.

جدول ۱: نسبت کاتالیست‌ها در سنتز و همچنین میانگین قطر نانو لوله‌های تولید شده.

نمونه	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (gr/cc)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (gr/cc)	قطر (nm)
۱	۱/۵	۰	۱۳-۱۰۱
۲	۱	۰/۵	۲۷-۱۲۰

### ۳- نتایج و بحث

شکل های ۱ و ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها شامل نانو لوله‌های کربنی با طول و قطرهای متفاوت هستند. با کمک نرم‌افزار MEASUREMENT محدوده قطر نانو لوله‌های کربنی را تعیین و در جدول ۱ آورده ایم. Lee و همکارانش، قطر نانو لوله‌های کربنی سنتز شده با استفاده از کاتالیست نیکل را کمتر از قطر حاصل از سنتز با کاتالیست کبالت گزارش نموده‌اند [۱۲].

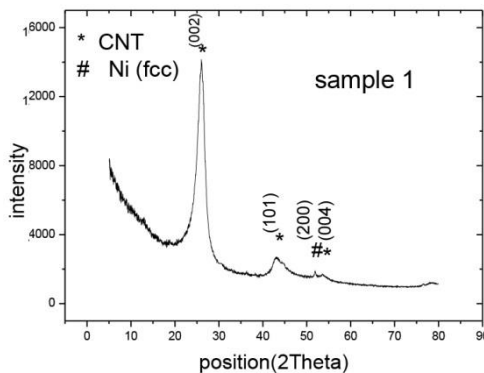


شکل ۱: تصویر SEM نانو لوله‌های کربنی نمونه ۱. شکل ۲: تصویر SEM نانو لوله‌های کربنی نمونه ۲.

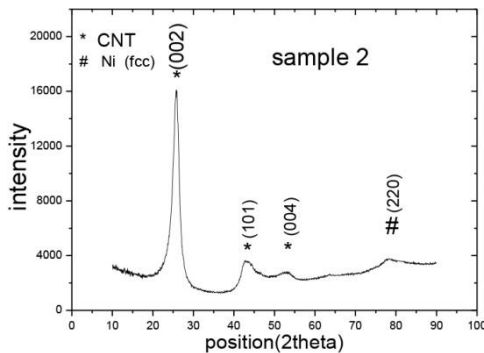
با توجه به جدول ۱ در می‌یابیم که محدوده قطر حاصل از سنتز نانو لوله‌ها با استفاده از ترکیب کاتالیست کبالت و نیکل، بزرگتر از قطر لوله‌هایی است که فقط با کاتالیست نیکل

سنتز شده‌اند. الگوی پراش پرتو ایکس نانو لوله‌های کربنی خالص شده در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. برای هر دو نمونه اولین قله در زاویه  $2\theta = 26^\circ$  است که مربوط به صفحات (۰۰۲) و قله اصلی نانو لوله کربنی است [13]. قله (۱۰۱) در زاویه  $2\theta = 43/13^\circ$  که برای هر دو نمونه مشاهده می‌شود مربوط به نمونه‌هایی است که در آن‌ها نقایص ۵ و ۷ ضلعی وجود دارند [14-15]. قله دیگری هم برای نانو لوله‌های کربنی در زاویه  $53^\circ$  مربوط به صفحات (۰۰۴) در هر دو نمونه دیده شده است [13].

قله در زاویه  $2\theta = 51/89^\circ$  مربوط به نانو ذرات نیکل فلزی در صفحه (۲۰۰) و قله در زاویه  $2\theta = 77/75^\circ$  مربوط به نانو ذرات نیکل فلزی در صفحه (۲۲۰) است [۱۶].



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نانو لوله‌های کربنی نمونه ۱.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نانو لوله‌های کربنی نمونه ۲.

با استفاده از رابطه شرر قطر نانو لوله‌های نمونه ای که با ترکیب کاتالیست‌های نیکل و کبالت سنتز شده است برابر با 4.74nm که بزرگتر از قطر نانو لوله‌هایی است که با نیکل سنتز شده است و برابر 3.43nm می‌باشد، به دست آمدند. چون شعاع اتمی کبالت بزرگتر از شعاع اتمی نیکل و نیز قطر ذرات ترکیب کاتالیست‌های نیکل و کبالت بزرگتر از قطر ذرات کاتالیست نیکل است، در نتیجه این انتظار می‌رود که قطر نانو لوله‌هایی که فقط با کاتالیست نیکل به دست می‌آید کوچکتر از آن‌هایی باشد که با ترکیب کاتالیست‌ها سنتز شده باشد. نتایج حاصل از تصاویر SEM نیز این نتیجه را تأیید می‌نماید.

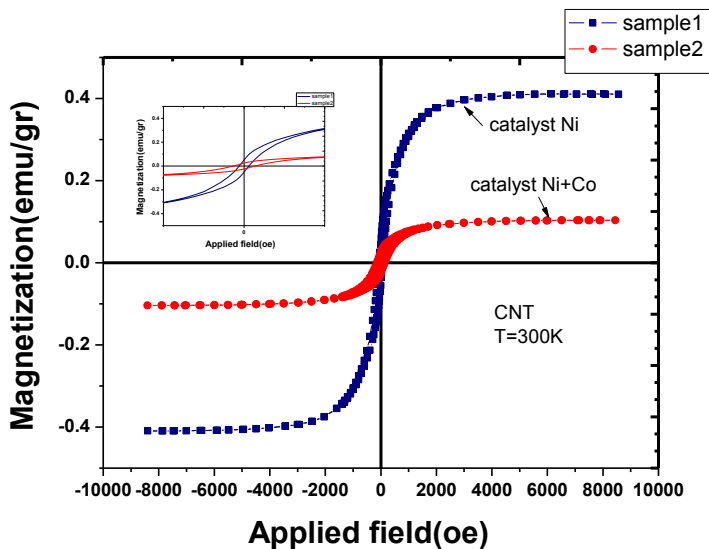
**خواص مغناطیسی:** حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های ۱ و ۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. با استفاده از حلقه پسماند، مقدار مغناطش اشباع ( $M_S$ ) و مغناطش القا شده ( $M_r$ ) و نیروی وادارندگی ( $H_C$ ) برای نانو لوله‌های کربنی سنتز شده با داده‌های VSM در محدوده میدان  $\pm 10 \text{ kOe}$  در دمای اتاق به دست آمد (جدول ۲).

جدول ۲: خواص مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی سنتز شده.

نمونه	$H_C$ (kOe)	$M_r$ (emu/g)	$M_S$ (emu/g)	$\chi(H=0)$ (emu/g Oe)
۱	۰.۶۰۷/۰	۰.۵/۰	۴۱/۰	$4 \times 10^{-8} \times 8/6$
۲	۱۳۶/۰	۰/۰.۲	۰/۱.۰۳	$4 \times 10^{-8} \times 1/8$

نانو لوله‌های کربنی در حضور میدان مغناطیسی رفتار دیامغناطیس و یا پارامغناطیس از خود نشان می‌دهند و دلیل این که منحنی مغناطش بر حسب شدت مغناطیسی برای آن‌ها به شکل حلقه پسماند در شکل ۵ است حضور نانو ذرات نیکل (با خاصیت فرومغناطیس) در نمونه‌ها است. با توجه به شکل ۵ در می‌یابیم که نمونه‌های ۱ و ۲ به ترتیب در میدان‌های مغناطیسی ۵/۵۵۷ kOe و ۷/۰۶۲ kOe به مغناطش اشباع می‌رسند. در نتیجه ممان مغناطیسی‌های نمونه ۲ دیرتر از ممان مغناطیسی‌های نمونه ۱ با میدان مغناطیسی اعمال شده هم جهت می‌شوند. همچنین با توجه به جدول ۲ در می‌یابیم که نمونه ۱ مغناطش

اشباع ( $M_s$ ) بزرگتر و میدان وادارندگی ( $H_C$ ) کوچکتری از نمونه ۲ دارد. از آنجا که در سنتز نمونه ۲ از ترکیب کاتالیست نیکل و کبالت استفاده شده است و در سنتز نمونه ۱ فقط کاتالیست نیکل نقش دارد، بنابراین می توان گفت که حضور نانو ذرات کبالت باعث شده نمونه دوم سخت تر از نمونه اول باشد و چون  $H_C$  آن بیشتر است پس دیرتر از نمونه ۱ مغناطش القا شده را از دست می دهد. همچنین حضور نانو ذرات کبالت در سنتز نانو لوله های کربنی باعث کمتر شدن مغناطش القایی ( $M_F$ ) در این نمونه شده است.



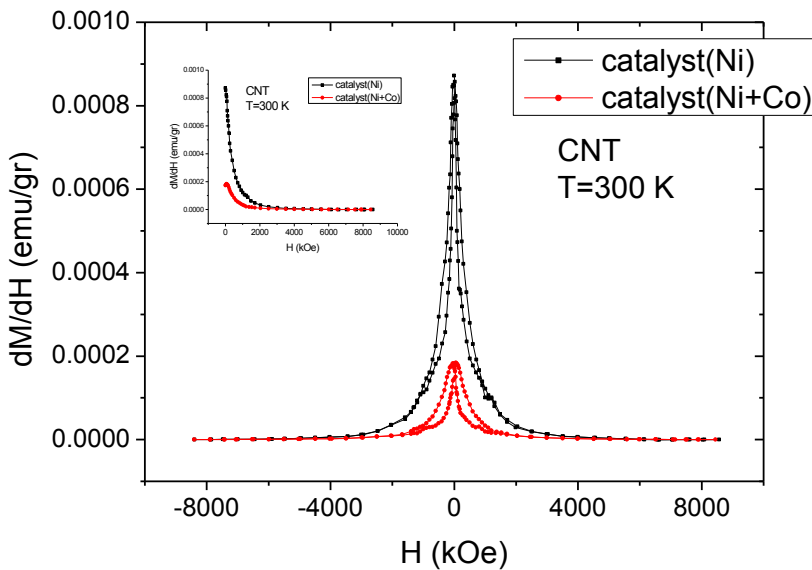
شکل ۵: حلقه پسماند برای نمونه ها در محدوده میدان  $\pm 10$  kOe در دمای اتاق.

Singh و همکاران در دمای 300 K مقادیر ۲ emu/g و ۰/۳ emu/g را برای مغناطش اشباع و مغناطش پسماند به دست آوردند [18]، که با یافته های ما متفاوت است. چون نوع کاتالیست ها نقش مهمی در سنتز نانو لوله ها دارند و نیز مقدار مغناطش نانو لوله های کربنی در حضور میدان مغناطیسی علاوه بر جهت میدان مغناطیسی اعمال شده به قطر نانو لوله ها، تعداد دیواره ها، دما و ساختار الکترونی نانو لوله ها بستگی دارد [18-17]، از این رو تمام این عوامل می تواند دلیل اختلاف مقادیر به دست آمده باشد. با توجه به رابطه



۳۸ / بررسی اثر استفاده از کاتالیست‌های نیکل و کبالت در سنتز و خواص مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی

شده در شکل (۶) رسم شده است. در  $H=0$  مقداری که برای پذیرفتاری مغناطیسی به دست می‌آید در جدول ۲ ذکر شده است. مقدار پذیرفتاری مغناطیسی برای دو نمونه مثبت است، یعنی نمونه‌ها پارامغناطیس هستند. یکی از دلایل نمایش این رفتار پارامغناطیسی نمونه‌ها می‌تواند، وجود مقدار اندک نانو ذرات کاتالیست نیکل باشد که در هر دو نمونه باقی می‌ماند. چون در هر دو نمونه نیکل به مقدار خیلی کم مشاهده شده است در مقایسه خواص دو نمونه تغییری ندارد. یکی دیگر از دلایل می‌تواند مربوط به نوع نانو لوله‌های کربنی و جهتی باشد که میدان مغناطیسی به آنها اثر کرده است.



شکل ۶: پذیرفتاری مغناطیسی نانو لوله‌های کربنی بر حسب میدان مغناطیسی اعمال شده.

پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ۱ برابر با  $8/6 \times 10^{-4}$  emu/gr و پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ۲  $1/8 \times 10^{-4}$  emu/gr است؛ یعنی نمونه ۱ رفتار پارامغناطیسی بهتری از خود در دمای اتاق نشان می‌دهد. بنابراین حضور ماده فرو مغناطیس کبالت در نمونه ۲ سبب کاهش

پذیرفتاری مغناطیسی در میدان مغناطیسی صفر نسبت به نمونه ۱ شده، که در سنتز آن فقط از کاتالیست نیکل استفاده شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

نانو لوله های کربنی به روش CVD سنتز شدند. با استفاده از تصویر برداری SEM مشاهده شد که نمونه ها شامل نانو لوله هایی با طول و قطرهای متفاوت هستند. قطر نانو لوله هایی که با ترکیب کاتالیست نیکل و کبالت سنتز شدند بزرگتر از قطر نانو لوله هایی است که تنها با کاتالیست نیکل سنتز شدند. خواص مغناطیسی نمونه ها با استفاده از داده های VSM در دمای ۳۰۰K و در محدوده میدان های  $\pm 10$  kOe به دست آمد. به نظر می رسد که حضور ماده فرو مغناطیس کبالت در سنتز نانو لوله ها باعث افزایش  $H_C$  و کاهش  $M_S$  و  $M_R$  در نمونه می شود. هر دو نمونه رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می دهند. حضور ماده فرو مغناطیس کبالت پذیرفتاری مغناطیسی در میدان مغناطیسی صفر را کاهش می دهد.

#### ۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت های معاونت محترم پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه الزهرا (س) تشکر می نمایند.

#### ۶- منابع

[1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **354** (1991) 56-58.

[2] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, "Room temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* **393** (1998) 49-52.

[3] P. Ajayan and O. Zhou, "Applications of Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes". *Top Appl. Phys.* **80** (2001) 391-425.

[4] E. Bakalis and F. Zerbetto, "Double-wall carbon nanotubes: The outer shell may pattern the structure of the inner one" *Chem. Phys. Lett.* **463** (2008) 139-140.

[5] T. Hemraj-Benny, T.J Bandoz, and S.S. Wong. “Effect of ozonolysis on the pore structure, surface chemistry, and bundling of single-walled carbon nanotubes”, *J. Colloid Interface Sci.* **317** (2008) 375-384.

[6] J. Wu and L. Kong, “High microwave permittivity of multiwalled carbon nanotube composites”. *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4956-4958.

[7] X.P. Gao, Y. Zhang, X. Chen, G.L.Pan, J. Yan, and F. Wu,. “Carbon nanotubes filled with metallic nanowires”. *Carbon* **42** (2004) 47-52.

[8] Y.K. Kwon and D. Tomanek, “Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes”, *Physical Review B*, **58** (1998) No. 24.

[9] T. Ando, “Theory of Electronic States and Transport in Carbon Nanotubes”, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, No. 3 (2005) 777–817.

[10] J.P. Lu, “Novel Magnetic Properties of Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995) 1123-1126.

[۱۱] دادرس، صدیقه، پایان نامه دکترا (۱۳۸۸)، اثرات آلاینده‌های نانو فیلامان‌های کربنی بر ابررسانای دمای بالا Y-123، گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء.

[12] C.J. Lee, J. Park, and J.A. Yu, “Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition “, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 250–255.

[13] T. Belin, and F. Epron, “Characterization methods of carbon nanotubes: a review “, *Mat. Sci and Eng: B*, **119** (2005) 105-118

[14] P. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, and L.P. Biro’, “Structure of carbon nanotubes probed by local and global”, *Carbon* **40** (2002) 1635–1648.

[15] E. Pellicer, A.B. González-Guerrero, J. Nogués, L.M. Lechuga, and E. Mendoza., “Assessment of catalyst particle removal in multi-wall carbon nanotubes by highly sensitive magnetic measurements “, *Carbon* **47** (2009) 758 –763.

[16] S. Singh, “Structural and Magnetic Study of an Electrodeposited Ni/Cu Thin Film by Neutron Reflectometry”, *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, No. 3 (2006) J5-J8.

[17] P. Dubey D. Muthukunaran, S. Dash, R. Mukhopadhyay, and S. Sarkar,” Synthesis and characterization of water-soluble carbon nanotubes from mustard soot”, *Pramana , J. Phys.* **65**, No. 4 (2005) 681-697.

[18] G. Singh, S. Priya, M.R. Hossu, S.R. Shah, S. Grover, A.R. Koymen, and R.L. Mahajan, “Synthesis, electrical and magnetic characterization of core-shell silicon carbo-nitride coated carbon nanotubes “, *Materials Letters* **63** (2009) 2435–2438.