

خالص سازی و عامل دار کردن نانولوله های کربنی

خدیدجه صفایی^۱، اکرم توکلی^{۲*}، علی اکبر بابالو^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

^۲ استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

^۳ استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

دریافت: ۹۴/۱/۲۰ پذیرش: ۹۴/۷/۱

چکیده

نانولوله های کربنی به دلیل خواص منحصر به فرد، کاربردهای گوناگونی دارند. نانولوله های کربنی به دلیل سطح آب گریز تمایل به تجمع دارند، بنابراین برای پراکندگی بهتر در محلول ها و پلیمرها سطح آن ها با گروه های عاملی مختلف اصلاح می شوند. برای حذف ناخالصی های حین سنتز، خالص سازی^۱ نانولوله ها قبل عامل دار سازی^۲ ضروری است. نانولوله های کربنی با دو روش فیزیکی و شیمیایی خالص سازی می شوند. خالص سازی روش های فیزیکی کامل نیست. لذا معمولا روش های فیزیکی به همراه روش های شیمیایی انجام می شوند. در حین خالص سازی شیمیایی، نانولوله های کربنی عامل دار نیز می شوند. عامل دار سازی نانولوله ها را می توان به دو دسته روش های کووالانسی و غیر کووالانسی طبقه بندی کرد. برای ایجاد گروه های عاملی اکسیژن دار اکسیداسیون شیمیایی متداول ترین روش است. عواملی از جمله دما، زمان، نوع و غلظت اکسندها و روش اکسیداسیون بر گروه های عاملی ایجاد شده تاثیرگذار می باشند. لذا در این تحقیق روش های خالص سازی و عامل دار کردن نانولوله های کربنی و عوامل موثر بر اکسیداسیون نانولوله ها بر اساس نتایج ارائه شده در منابع معتبر علمی، بررسی شده اند.

کلمات کلیدی: نانولوله های کربنی، خالص سازی، عامل دار کردن، گروه های عاملی، اکسیداسیون شیمیایی

مقدمه

نانولوله های کربنی از زمان کشف در سال ۱۹۹۱ [۱]، به دلیل خواص منحصر به فرد مانند نسبت ابعاد^۳ (نسبت طول به قطر) بالا، قدرت مکانیکی، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا و سطح ویژه بالا توجه محققان را به خود جلب کرده است [۲،۳]. این خواص، کاربردهای بسیاری برای نانولوله های کربنی در محرک ها^۴،

* a.tavakoli@sut.ac.ir

^۱Purification

^۲functionalization

^۳aspect ratio

^۴actuator



جدول ۱. خواص فیزیکی مواد کربنی مختلف [۲۸]

MWCNTs	SWCNTs	فولرن	الماس	گرافیت	خواص
۱/۸	۰/۸	۱/۷	۳/۵	۱/۹-۲/۳	وزن مخصوص (g/cm ³)
۱۰ ^۳ -۱۰ ^۵	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۶	۱۰ ^{-۵}	۱۰ ^{-۲} -۱۰ ^{-۱۵}	۳/۳ ^c , ۴۰۰۰ ^p	رسانایی الکتریکی (S/cm)
۱۰ ^۴ -۱۰ ^۵	~۱۰ ^۵	۰/۵-۶	۱۸۰۰	۲×۱۰ ^۴	تحرك الكتروني (cm ² /(V s))
۲۰۰۰	۶۰۰۰	۰/۴	۹۰۰-۲۳۲۰	۲/۳ ^c , ۲۹۸ ^p	رسانایی حرارتی (W/(m k))
قابل چشم پوشی	قابل چشم پوشی	۶/۲×۱۰ ^{-۵}	(۱~۳)×۱۰ ^{-۶}	-۱×۱۰ ^{-۶p}	ضریب انبساط حرارتی (K ⁻¹)
>۶۰۰	>۶۰۰	~۶۰۰	<۶۰۰	۴۵۰-۶۵۰	پایداری حرارتی در هوا (°C)

p: در صفحه ۱، c: محور ۲

نانولوله‌های کربنی با سه روش عمده رسوب بخار شیمیایی^۳، تخلیه الکتریکی^۴ و فرسایش لیزری^۵ تولید می‌شوند [۱۳-۱۵]. روش رسوب بخار شیمیایی شامل تجزیه‌ی گازهای هیدروکربنی به همراه کاتالیست‌های فلزات واسطه در دمای بالا ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ °C است. با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی، نانولوله‌های کربنی تک جداره‌ی خالص ولی در مقادیر کم تولید می‌شوند [۸، ۱۵، ۱۶]. این روش خواص ساختاری و خلوص نانولوله‌های کربنی نیز با به کار بردن منبع کربن و کاتالیست ویژه‌ای قابل کنترل است [۱۵]. در روش تخلیه الکتریکی از دو الکتروود (حداقل یکی از الکتروودها از گرافیت ساخته می‌شود) استفاده می‌شود که جریان مستقیم^۶ از محیط گازی می‌گذرد. با این روش MWCNTs بدون کاتالیست‌های فلزی تولید می‌شوند [۱۷]. در سال ۱۹۹۵ اسمالی^۷ و همکارانش نانولوله‌های کربنی را با روش فرسایش لیزری تولید کردند [۱۸]. در این روش برای تبخیر کربن از یک هدف گرافیتی در جریان گاز بی اثر، یک لیزر با توان بالا استفاده می‌شود. کمیت و کیفیت نانولوله‌های تولید شده به عواملی از جمله مقدار و نوع کاتالیست‌ها، توان و طول موج لیزر، دما، فشار، نوع گاز بی اثر و دینامیک سیال نزدیک هدف کربنی بستگی دارد [۱۹]. هر کدام از روش‌های ذکر شده برای تولید نانولوله‌های کربنی مزایا و معایبی دارند که در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

¹in plane²c-axis³Chemical vapor deposition (CVD)⁴arc discharge⁵laser ablation⁶DC⁷Smalley

جدول ۲. روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی، مزایا و معایب آن‌ها

نام روش	شرایط عملیاتی	مزایا	معایب	مرجع
رسوب بخار شیمیایی	تجزیه گازهای هیدروکربنی با کاتالیست‌های فلزی در دمای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ °C	۱- تولید در مقیاس بزرگ و هزینه کم ۲- تولید نانولوله‌هایی با قطر، طول و تعداد لایه‌های کنترل شده ۳- تولید SWCNT با خلوص و کریستالینته بالا	۱- ایجاد چگالی بالایی از عیوب در ساختار نانولوله‌های کربن ۲- وجود محصولات جانبی شامل کربن آروماتیک، کربن آمورف و چندوجهی و ذرات فلزی	[۲۰, ۱۷-۱۵]
تخلیه الکتریکی	عبور جریان مستقیم از یک محیط گازی بین دو الکترود	۱- تولید MWCNT بدون کاتالیست‌های فلزی ۲- تولید نانولوله‌هایی با عیوب کم، کیفیت و استحکام بالا	۱- تولید نانولوله‌های کربنی در مقدار کم ۲- وجود محصولات جانبی از جمله فولرن‌ها، کربن آمورف، ذرات گرافیتی و ذرات فلزی	[۱۷, ۱۶]
فرسایش لیزری	تاباندن پرتولیزری توان بالا به هدف گرافیتی	۱- تولید نانولوله‌هایی با عیوب کم و کیفیت بالا ۲- رشد SWCNT با قطر باریک و کنترل شده (~۱/۴nm)	۱- تولید نانولوله‌های کربنی در مقدار کم ۲- وجود محصولات جانبی از جمله فولرن‌ها، کربن آمورف، ذرات گرافیتی و ذرات فلزی	[۲۰, ۱۷]

ناخالصی‌هایی مانند ذرات کاتالیست فلزی، گرافیت غیر کریستالی، فولرن‌ها^۱ و کربن آمورف در نانولوله‌های کربنی تولید شده به روش‌های فوق وجود دارند که بر خواص نانولوله‌ها اثر می‌گذارد. [۸, ۱۰, ۱۲, ۱۵]. برای استفاده از نانولوله‌های کربنی این ناخالصی‌ها باید حذف شوند. در ادامه، انواع روش‌های خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی ارائه می‌گردد. نانولوله‌های کربنی به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌ها یا در کاربردهای کاتالیستی، برای رسیدن به پراکندگی مطلوب در ماتریس‌های پلیمری و محیط‌های آبی باید سطح آب‌دوستی داشته باشند [۱۵, ۲۱, ۲۲] اما نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن پیوندهای خالص C-H، ابعاد نانومتری، نیروهای قوی واندروالس، نسبت سطح به حجم و انرژی سطحی بالاتمایل به تجمع و تشکیل توده دارند [۶, ۱۱, ۲۱, ۲۳, ۲۴]. چندین روش برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی در محلول‌ها و پلیمرها وجود دارد که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی حاوی ناخالصی‌ها با دو روش عمده خالص‌سازی می‌شوند: (۱) شیمیایی، (۲) فیزیکی. در روش‌های فیزیکی ناخالصی‌ها براساس اندازه و نسبت ابعاد از نانولوله‌های کربنی دفع می‌شوند. این روش

^۱fullerenes

برای دفع تجمعات و ورقه‌های گرافیتی به کار می‌رود و یک روش غیر اکسیداسیونی است. روش شیمیایی که بر اساس اکسیداسیون می‌باشد بر ساختار نانولوله‌ها اثر می‌گذارد. برای رسیدن به خلوص و بازده مطلوب می‌توان از ترکیب روش خالص‌سازی فیزیکی و شیمیایی استفاده کرد [۱۷].

خالص‌سازی فیزیکی

خواص فیزیکی نانولوله‌های کربنی مانند اندازه، حلالیت و چگالی نسبی متفاوت از ناخالصی‌ها می‌باشد، بنابراین با روش‌های فیزیکی می‌توان ناخالصی‌ها را از نانولوله‌های کربنی جدا کرد. با این روش می‌توان ناخالصی‌های فلزی و کربنی مجزا را دفع کرد اما ذرات کروی و آمورف به جداره نانولوله‌ها می‌چسبند یا ذرات فلزی محصور در نانولوله‌ها باقی می‌مانند. روش‌های فیزیکی به ساختار نانولوله‌ها آسیب نمی‌زنند اما روش موثری برای خالص‌سازی کامل نانولوله‌های کربنی نیستند بر این اساس روش‌های فیزیکی به عنوان یک روش همراه برای روش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند. روش‌های فیزیکی عبارتند از فیلتراسیون، سانتریفیوژ و پخت دما بالا. تمامی روش‌های فیزیکی مذکور غیر اکسیداسیونی بوده و به ساختار نانولوله‌های کربنی آسیب نمی‌زنند [۱۷].

فیلتراسیون

در این روش ذرات فلزی، کربن‌های پلی آروماتیک یا فولرن‌ها براساس اختلاف در اندازه یا حلالیت جدا می‌شوند. ذرات کوچک از فیلتر عبور می‌کنند اما ذرات بزرگ باقی می‌مانند. باندو^۱ و همکارانش برای خالص‌سازی نانولوله‌های تک جداره از میکروفیلتراسیون در محلول آبی با حضور یک سورفکتانت استفاده کردند. آن‌ها کربن آمورف را از نانولوله‌های کربنی جدا کردند. از معایب روش فیلتراسیون این است که ذرات بزرگ روی فیلتر ته نشین می‌شوند که باعث کند شدن عملیات می‌شود، بنابراین برای جلوگیری از تجمع رسوب روی فیلتر و ایجاد سوسپانسیون پایدار از اولتراسونیک استفاده می‌شود. روش فیلتراسیون نمی‌تواند ذرات چسبیده به جداره‌ی نانولوله‌های کربنی را دفع کند [۱۷، ۲۵].

سانتریفیوژ

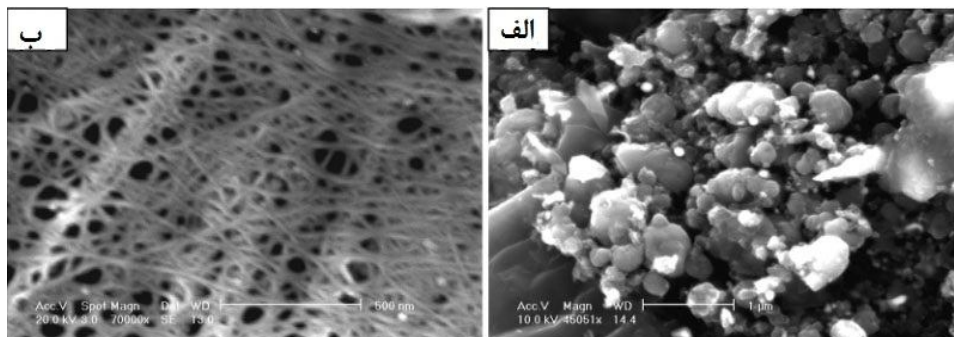
سانتریفیوژ براساس اثر جاذبه بر ذراتی با جرم‌های مختلف، اختلاف در بار الکترواستاتیکی و اختلاف در پایداری پراکندگی می‌تواند کربن آمورف، ذرات کربنی و نانولوله‌های کربنی را از یکدیگر جدا کند. یو^۲ [۲۶] و همکارانش برای نانولوله‌های کربنی تک جداره واکنش داده با اسید نیتریک از سانتریفیوژ سرعت بالا ($g^{3} 20000$) استفاده کردند. با این روش ناخالصی‌ها ته نشین شدند و محلول پایداری از نانولوله‌ها ایجاد شد از تصاویر SEM (شکل ۲) می‌توان به این نتیجه رسید که بعد از سانتریفیوژ محلول رویی شامل

¹Bandow

²Yu

³ Earth's gravitational force

نانولوله‌های کربنی خالص است و رسوب ایجاد شده شامل نانوذرات گرافیتی و فلزی می‌باشد. استحکام کششی و رسانایی الکتریکی نانولوله‌های خالص در مقایسه با نانولوله‌های قبل از سانتریفیوژ افزایش یافت.



شکل ۲. تصاویر SEM (الف) رسوب ایجاد شده در سانتریفیوژ و غنی از ناخالصی‌ها، (ب) محلول رویی سانتریفیوژ حاوی SWCNT خالص [۲۶].

پخت دما بالا^۱

برخی ناخالصی‌ها مانند ذرات فلزی پوشیده با لایه‌های کربنی قابل حل در اسیدها نیستند، بنابراین با عملیات اسیدی خالص‌سازی کامل حاصل نمی‌شود [۱۷، ۲۷]. خواص مواد کربنی و فلزات در دمای بالا و فشار خلا با یکدیگر متفاوت می‌باشند. برای مثال گرافیت در دمای 3000°C پایدار است اما فلزات در دمای بالاتر از دمای تبخیر، تبخیر می‌شوند، بنابراین ذرات فلزی می‌توانند در دمای بالا دفع شوند [۱۷]. پخت دما بالا باعث دفع عیوب میکروساختار، افزایش قطر نانولوله‌ها، افزایش رسانایی الکتریکی، مقاومت مکانیکی و پایداری حرارتی نانولوله‌های کربنی می‌شود [۱۷، ۲۷-۲۹]. روش‌های حرارتی اغلب در مواردی که ناخالصی‌های کربنی وجود ندارند استفاده می‌شوند زیرا این روش فقط ذرات فلزی را دفع می‌کند [۱۷]. آندروس^۲ [۲۹] و همکارانش نانولوله‌های کربنی چند جداره را تحت دمای بالا ($3000^{\circ}\text{C} - 1600^{\circ}\text{C}$) خالص کردند. آن‌ها مشاهده کردند فلز آهن موجود در نانولوله‌ها در دمای بالای 1800°C دفع شد.

خالص‌سازی شیمیایی

در این روش نانولوله‌ها براساس اکسیداسیون انتخابی خالص می‌شوند. ناخالصی‌هایی مانند کربن آمورف و نانوذرات کربن موجود در نانولوله‌های کربنی، فعالیت اکسیداسیونی بالاتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارند بنابراین می‌توانند با روش اکسیداسیون شیمیایی دفع شوند. ایراد این روش آسیب به ساختار

¹High temperature annealing

²Andrews



نانولوله‌ها است [۱۷]. در این روش نانولوله‌های کربنی علاوه بر خالص‌سازی با گروه‌های عاملی مختلف نیز عامل‌دار می‌شوند لذا در بخش عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی بیش‌تر به این روش پرداخته می‌شود.

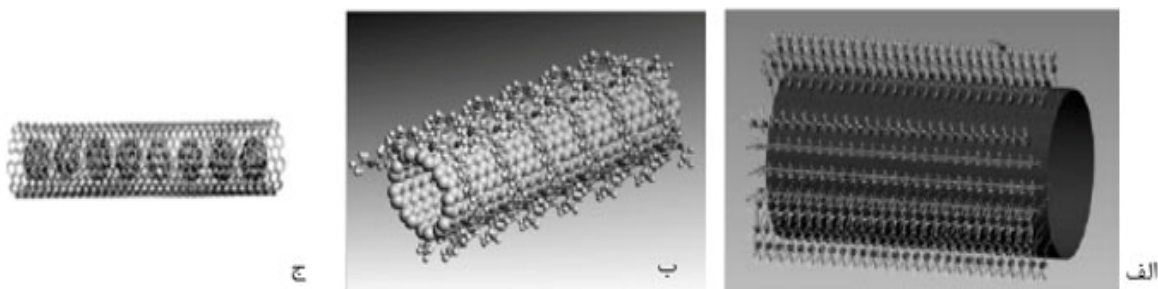
عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

جداره خارجی نانولوله‌های خام از نظر شیمیایی خنثی است که برای کاربردهای نانولوله‌ها مطلوب نیست. یکی از روش‌های غلبه بر این مشکل عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی است. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی باعث گسترش کاربردهای نانولوله‌ها در زمینه‌های مختلف و بهبود خواص آن‌ها می‌شود [۳۰]. طی عامل‌دار کردن نانولوله‌ها با اسیدها گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به سطح نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند که روی سطح نانولوله‌ها بارهای منفی ایجاد می‌کنند و باعث پایداری سوسپانسیون نانولوله‌ها در حلال‌ها می‌شوند [۲۴]. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در زمینه‌های مختلفی به کار می‌روند. در مورد کاربرد به عنوان تقویت‌کننده‌ی پلیمرها، سطح آن‌ها با گروه‌های قطبی عامل‌دار می‌شوند که باعث بهبود پراکندگی آن‌ها در ماتریس پلیمری می‌گردد. در کاربردهای الکترونیکی، اتم‌های فلئور و نیتروژن روی سطح نانولوله‌ها متصل می‌شوند که خواص نیمه‌رسانایی آن‌ها را تغییر می‌دهد. در کاربردهای بیویزشکی، نانولوله‌های کربنی می‌توانند با اکسیداسیون با پلی(اتیلن گلیکول) یا برخی مولکول‌های زیست‌سازگار به پراکندگی خوبی دست یابند [۳]. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی به دو دسته الف) عامل‌دار کردن غیر کووالانسی یا پیچش^۱ مولکول‌های عاملی مختلف روی نانولوله‌ها و ب) عامل‌دار کردن کووالانسی [۳، ۱۰، ۱۳، ۱۴، ۲۲، ۳۱] تقسیم می‌شوند.

عامل‌دار کردن غیر کووالانسی

این روش بر اساس نیروهای بین مولکولی ضعیف مانند نیروهای واندروالس و $\pi - \pi$ بین نانولوله‌های کربنی و سورفکتانت‌ها، پلیمرها و مولکول‌های بیولوژیکی، نانولوله‌ها را عامل‌دار می‌کند. عامل‌دار کردن غیر کووالانسی، ساختار هیبریدی sp^2 نانولوله‌ها را تغییر نمی‌دهد بنابراین خواص مکانیکی و الکترونیکی آن‌ها تغییر نمی‌کند اما حلالیت نانولوله‌ها بهبود می‌یابد. مشکل اصلی عامل‌دار کردن غیر کووالانسی این است که نیروهای بین نانولوله‌های کربنی و مولکول‌های پیچیده شده ضعیف می‌باشند. این روش به سه دسته (۱) جذب سورفکتانت‌ها روی نانولوله‌های کربنی، (۲) پیچش پلیمرها دور نانولوله‌های کربنی و (۳) عامل‌دار کردن سطح داخلی نانولوله‌های کربنی تقسیم می‌شود (شکل ۳) [۱۳، ۲۲].

^۱ wrapping



شکل ۳. عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های غیر کووالانسی، الف) جذب سورفکتانت، ب) پیچش پلیمر، ج) روش عامل دار کردن سطح داخلی [۳۲].

جذب سورفکتانت‌ها روی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی با استفاده از سورفکتانت‌های آنیونی، کاتیونی و غیر یونی از جمله سدیم دودسیل سولفات^۱، سدیم دودسیل بنزن سولفونات^۲، پلی اکسی اتیلن ۸ لوریل^۳، نانیل فنول اتوکسیلات^۴، پلی اوکسی اتیلن اوکتیل فنیل اتر^۵ در آب پراکنده می‌شوند. در این روش نانولوله‌ها با بخش آب‌گریز میسل‌ها^۶ احاطه می‌شوند و بخش آب‌دوست میسل‌ها نیز با حلال اطراف در تماس می‌باشد. جذب فیزیکی سورفکتانت‌ها بر سطح نانولوله‌های کربنی کشش سطحی نانولوله‌ها را کاهش داده و از تشکیل توده‌های آن‌ها جلوگیری می‌کند. نیروی بین نانولوله‌ها و سورفکتانت‌ها به ساختار سورفکتانت مانند بار و طول زنجیره‌ی آلکیل بستگی دارد. برای مثال، سدیم دودسیل سولفات به دلیل نداشتن حلقه بنزنی در ساختارش در مقایسه با سدیم دودسیل بنزن سولفونات و پلی اوکسی اتیلن اوکتیل فنیل اتر، با سطح نانولوله‌های کربنی نیروی ضعیف‌تری برقرار می‌کند. سدیم دودسیل بنزن سولفونات نیز به دلیل زنجیره‌ی آلکیل طولانی‌تر نانولوله‌ها را بهتر از پلی اوکسی اتیلن اوکتیل فنیل اتر در حلال‌ها پراکنده می‌کند [۱۳، ۳۲]. شکل ۴ جذب این سه نوع سورفکتانت را بر سطح نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد.

پیچش پلیمرها دور نانولوله‌های کربنی

اتصال فیزیکی پلیمرها به نانولوله‌های کربنی، پراکندگی نانولوله‌ها را در آب یا حلال‌های آلی افزایش می‌دهد. در این روش که پیچش نامیده می‌شود. پلیمرهایی مانند پلی(فنیلن وینیلن)^۷ یا پلی استایرن با نیروی واندروالس بین نانولوله‌ها و زنجیره‌های پلیمری حاوی حلقه‌های آروماتیکی به دور نانولوله‌های کربنی می‌پیچند و ترکیبات درشت مولکولی را تشکیل می‌دهند. خواص الکتریکی این ترکیبات در مقایسه با اجزاء آن‌ها بهبود یافته‌تر هستند [۱۳، ۳۲].

¹Sodium dodecylsulfate (SDS)

²Sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS)

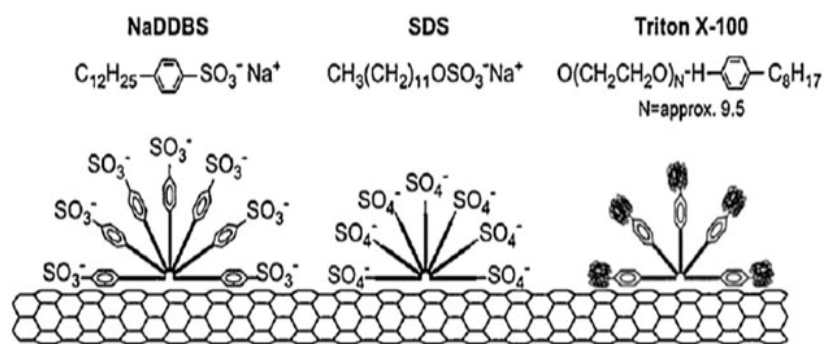
³polyoxyethylene 8 lauryl ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)_7\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

⁴nonylphenolethoxylate(Tergitol NP-7)

⁵polyoxyethyleneoctylphenylether (Triton X-100)

⁶micelles

⁷poly(phenylenevinylene)



شکل ۴. شماتیک چگونگی جذب سورفکتانت‌ها بر سطح نانولوله‌های کربنی [۱۳].

عامل‌دار کردن سطح داخلی نانولوله‌های کربنی

روش عامل‌دار کردن سطح داخلی^۱، یک روش دیگر عامل‌دار کردن غیر کووالانسی است که اتم‌ها و مولکول‌ها در حفرات نانولوله‌های کربنی ذخیره می‌شوند. جای‌گذاری نانوذرات غیرآلی در نانولوله‌ها مانند نقره، طلا و پلاتین نمونه‌ای از عامل‌دار کردن سطح داخلی نانولوله‌های کربنی است [۳۲]. یک روش ساده برای اتصال نانوذرات طلا بر سطح داخلی نانولوله‌ها، اختلاط نانولوله‌های اصلاح شده با NH_3 ، محلول آبی اسیدسیتریک و محلول اسید کلروآنتوریک است. در مرحله اصلاح نانولوله‌ها با NH_3 برای بازکردن انتهای نانولوله‌ها از عملیات حرارتی استفاده می‌شود به همین دلیل نانوذرات طلا می‌توانند به سطح داخلی نانولوله‌ها نفوذ کنند. نانولوله‌های اصلاح شده با NH_3 می‌توانند از طریق نیروهای الکترواستاتیکی، اسید سیتریک را جذب کنند، در نتیجه احیاء درجا^۲ نانوذرات طلا روی جداره داخلی نانولوله‌های کربنی تسهیل می‌یابد [۳۳].

عامل‌دار کردن کووالانسی

نانولوله‌های کربنی با گونه‌های شیمیایی مانند اکسیژن، فلئور و نیتروژن یا عوامل آلی (بیومولکول‌ها) به صورت کووالانسی نیرو برقرار می‌کنند و گروه‌های عاملی با پیوندهای کووالانسی به انتها یا جداره‌ی نانولوله‌ها متصل می‌شوند. در عامل‌دار کردن کووالانسی اتم‌های کربن sp^2 به اتم‌های کربن sp^3 تبدیل می‌شوند بنابراین خواص انتقالی و الکتریکی نانولوله‌ها تغییر می‌کنند [۳، ۱۳، ۱۴، ۳۴].

عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با مولکول‌های پلیمری برای نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی / پلیمر مهم می‌باشند. دو روش "پیوند به"^۳ و "پیوند از"^۴ برای پیوند کووالانسی پلیمرها به نانولوله‌های کربنی وجود دارند. در روش "پیوند به"^۳، مولکول‌های پلیمری با واکنش‌های شیمیایی مانند آمیدی کردن^۵، استری کردن^۶، جفت شدن رادیکال و غیره، روی نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند. در این روش برای آماده‌سازی

¹ endohedral

² In situ

³ grafting to

⁴ grafting from

⁵ amidation

⁶ esterification

کامپوزیت‌ها، پلیمر باید گروه‌های عاملی واکنش‌پذیری داشته باشد [۱۳]. فو^۱ و همکارانش برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی از روش "پیوند به" استفاده کردند. آن‌ها گروه‌های کربوکسیلیک روی نانولوله‌ها را با تیونیل کلرید^۲ و استفاده از رفلاکس به آسیل کلرید^۳ تبدیل کردند [۳۵].

روش "پیوند از" براساس اتصال پلیمرها به سطح نانولوله‌های کربنی با پلیمریزاسیون درجا مونومرها در حضور نانولوله‌های واکنش‌پذیر است. پلیمرهای بسیاری مانند پلی آمید^۴، پلی متیل متاکریلات^۵، پلی استایرن^۶، پلی آکریلیک اسید^۷، پلی تری بوتیل آکریلات^۸، پلی نرمال ایزوپروپیل آکریل آمید^۹، پلی ۴ وینیل وینیل پیریدین^{۱۰} و پلی نرمال وینیل کربوزول^{۱۱} می‌توانند از طریق پلیمریزاسیون‌های تراکمی^{۱۲}، رادیکالی، کاتیونی و آنیونی روی نانولوله‌های کربنی متصل شوند [۱۳].

مشکل عامل‌دار کردن کووالانسی این است که طی عامل‌دار کردن، عیوب بسیاری روی جداره‌ی نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شوند و نانولوله‌ها به قسمت‌های کوچک‌تری تقسیم می‌شوند. این عیوب باعث افت خواص مکانیکی و تخریب سیستم π الکترون نانولوله‌های کربنی می‌شوند [۳۲]. روش‌های عامل‌دار کردن کووالانسی به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: اکسیداسیون شیمیایی، ترکیب با فلئور^{۱۳}، حلقه‌زایی^{۱۴}، واکنش افزایشی الکترون دوستی^{۱۵}، واکنش افزایشی هسته دوستی^{۱۶} و واکنش افزایشی رادیکالی^{۱۷} [۱۴]. در جدول ۳ مزایا و کاربرد هر کدام از این روش‌ها ارائه شده است. به دلیل کاربرد گسترده، روش اکسیداسیون شیمیایی شرح داده می‌شود.

اکسیداسیون شیمیایی

در طی این روش، گروه‌های عاملی مختلفی از جمله کربوکسیل‌ها، گروه‌های انیدرید کربوکسیلی، هیدروکسیل‌ها، کربونیل‌ها، لاکتون‌ها و لاکتول‌ها روی سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شوند [۲۱، ۴۳-۴۷]. فرایند اکسیداسیون از عیوب ایجاد شده طی تولید نانولوله‌های کربنی شروع شده و با فرایندهای دو مرحله‌ای ادامه می‌یابد، (۱) مرحله تولید عیوب و (۲) مرحله مصرف عیوب. طی مرحله تولید عیوب، عوامل اکسنده به ساختار گرافنی حمله کرده و گروه‌های عاملی مانند OH- و C=O- ایجاد می‌کنند.

¹Fu

²thionyl chloride

³acylchloride

⁴polyamide 6

⁵poly(methyl methacrylate) (PMMA)

⁶polystyrene (PS)

⁷poly(acrylic acid) (PAA)

⁸poly-(tert-butyl acrylate)

⁹poly(N-isopropylacrylamide) (NIPAM)

¹⁰poly(4-vinylpyridine)

¹¹poly(N-vinylcarbazole)

¹²condensation polymerization

¹³fluorination

¹⁴cycloaddition

¹⁵electrophilic addition

¹⁶nucleophilic addition

¹⁷radical addition



در طی مرحله مصرف عیوب نیز با اکسیداسیون عیوب ایجاد شده در مرحله ۱، ساختار نانولوله‌های کربنی آسیب می‌بیند [۴].

جدول ۳. روش‌های عامل‌دار کردن کووالانسی، مزایا و کاربرد آن‌ها

مرجع	کاربرد	مزایا	نام روش
[۲۴, ۱۷]	۱- سنتز نانوذرات فلزی بر روی نانولوله‌های اکسید شده ۲- ایجاد کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های اکسید شده	۱- ایجاد گروه‌های عاملی مختلف بر سطح نانولوله‌های کربنی جهت آب‌دوست کردن آن‌ها ۲- دفع ناخالصی‌هایی از جمله کربن آمورف و ذرات فلزی و کربنی از نانولوله‌های خام ۳- بهبود خواص الکتریکی و مکانیکی نانولوله‌ها	اکسیداسیون شیمیایی
[۳۷, ۳۶]	استفاده SWCNT فلئور دار در مواد کاتدی سلول الکتروشیمیایی لیتیم	۱- قابلیت حل شدن نانولوله‌های فلئور دار در حلال‌های الکلی گوناگون با اولتراسونیک ۲- پتانسیل بیشتر نانولوله‌های فلئوردار در سلول الکتروشیمیایی نسبت به فلئور و گرافیت تجاری ۳- افزایش حلالیت، واکنش‌پذیری شیمیایی، رسانایی الکتریکی و خواص نوری نانولوله‌ها	ترکیب با فلئور
[۳۹, ۳۸, ۳۶]	۱- سنسورها ۲- آماده‌سازی کامپوزیت‌ها ۳- تبدیل انرژی خورشیدی ۴- افزودن حلقه‌های نیتروژن و اکسیژن بر سطح نانولوله‌های کربنی	۱- سادگی و عدم نیاز به مواد اضافی و کاتالیست‌های گران‌قیمت ۲- حفظ ساختار نانولوله‌های کربنی ۳- توزیع گروه‌های عاملی بر سطح نانولوله‌ها ۴- افزایش خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌ها	حلقه‌زایی
[۴۰, ۱۰]	۱- افزودن آلکیل هالیدها جهت ایجاد گروه‌های آلکیل و هیدروکسی به سطح نانولوله‌های کربنی ۲- افزودن کلروفرم به سطح نانولوله‌ها	۱- افزایش نیروی بین نانولوله‌های کربنی و زنجیر پلیمری ۲- مناسب بودن برای به‌دست آوردن مشتقات استری نانولوله‌ها	واکنش افزایشی الکترون دوستی
[۱۰]	افزودن اورگانولیتیم و اورگانومیزیم به سطح نانولوله‌های کربنی	ایجاد نانولوله‌هایی با بار منفی بالا	واکنش افزایشی هسته دوستی
[۴۲, ۴۱]	افزودن رادیکال‌های آریل، آلکیل و رادیکال‌های ایجاد شده از تجزیه بنزوئیل پروکسید	۱- بهبود حلالیت نانولوله‌های کربنی در آب و حلال‌های آلی ۲- قابلیت افزایش ماکرومولکول‌ها به سطح نانولوله‌ها ۳- مناسب برای نانولوله‌هایی با قطر کم	واکنش افزایشی رادیکالی

اکسیداسیون شیمیایی نانولوله‌های کربنی به دو دسته تقسیم می‌شوند: (۱) اکسیداسیون فاز گاز، (۲) اکسیداسیون فاز مایع [۱۷].

اکسیداسیون فاز گاز

در این روش ناخالصی‌های کربنی در محدوده دمایی ۲۲۵ تا ۷۶۰°C اکسید می‌شوند. اکسنددهایی مانند هوا، بخار آب، O_3 ، مخلوط Ar، O_2 و H_2O و مخلوط H_2O ، Cl_2 و HCl در این روش به کار می‌روند. برای افزایش بازده خالص‌سازی، باید ذرات فلزی قبل از اکسیداسیون فاز گاز دفع شوند زیرا این روش فقط ناخالصی‌های کربنی را دفع می‌کند. طی روش اکسیداسیون فاز گاز، گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربونیل روی نانولوله‌ها ایجاد می‌شوند [۴۴].

یانگ^۱ [۴۸] و همکارانش نانولوله‌های کربنی چندجداره را با هوا، O_3 (به عنوان اکسنددهای گازی)، HNO_3/H_2SO_4 و H_2O_2 عامل‌دار کردند و از آن‌ها به عنوان کاتالیست در اکسیداسیون کاتالیستی هوای مرطوب^۲ (CWAO) فنول استفاده کردند. نانولوله‌های عامل‌دار شده با O_3 ، بالاترین فعالیت را با دفع ۱۰۰٪ فنول ارائه دادند. با استفاده از طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس^۳ مشاهده شد که نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با O_3 مقدار زیادی گروه‌های کربوکسیل دارند.

اکسیداسیون فاز مایع

اکسیداسیون فاز گاز نمی‌تواند ذرات فلزی را دفع و گروه‌های کربوکسیلی ایجاد کند، بنابراین روش دیگری برای اکسیداسیون لازم است [۱۷، ۴۴]. برای اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی معمولاً از عملیات اسیدی استفاده می‌شود. اکسنددهای گوناگونی مانند $KMnO_4$ ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، H_2SO_4/HNO_3 ، H_2SO_4/H_2O_2 (پیرانا^۴)، $HClO_4$ ، H_2O_2 برای ایجاد گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، لاکتون‌ها و لاکتول‌ها به کار می‌روند [۲۱، ۲۳، ۴۳، ۴۴]. $KMnO_4$ نانولوله‌های عاری از کربن آمورف ایجاد می‌کند اما برای دفع MnO_2 ایجاد شده طی اکسیداسیون برخی مراحل نیاز است [۲۳]. HNO_3 رقیق، گروه‌های کربوکسیلی را روی عیوبی که از قبل در نانولوله‌های کربنی وجود داشته‌اند ایجاد می‌کند اما H_2SO_4/HNO_3 عیوب جدیدی ایجاد کرده و گروه‌های کربوکسیلی را روی آن‌ها ایجاد می‌کند [۴۳]. لیو^۵ [۴۹] و همکارانش اولین بار مخلوط H_2SO_4/HNO_3 (۳:۱) را با روش رفلکس به کار بردند تا رشته‌های طویل نانولوله‌ها به قسمت‌های کوتاه‌تر با انتهای باز تبدیل شوند.

¹ Yang

² catalytic wet air oxidation (CWAO)

³ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

⁴ piranha

⁵ Liu

تأثیر شرایط آزمایشگاهی بر اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی

مقدار گروه‌های عاملی ایجاد شده بر سطح نانولوله‌های کربنی وابسته به شرایط اکسیداسیونی گوناگونی از جمله زمان، دما، نوع و غلظت اکسندها و روش اکسیداسیون است که در جدول ۴ به اثر هر کدام از آن‌ها و چند نمونه کار تحقیقاتی در این زمینه پرداخته شده است.

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر نانومواد به‌ویژه نانولوله‌های کربنی به‌دلیل خواص مکانیکی، شیمیایی، الکترونیکی و نوری منحصر به فرد مورد توجه بوده‌اند. نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند که میان همه‌ی روش‌ها، روش رسوب بخار شیمیایی، نانولوله‌هایی با کیفیت بالا و مقدار زیاد تولید می‌کند. صرف‌نظر از نوع روش سنتز نانولوله‌های کربنی، همواره مقداری ناخالصی در آن‌ها وجود دارد، بنابراین نانولوله‌های کربنی باید خالص شوند. نانولوله‌های کربنی به دو روش فیزیکی و شیمیایی خالص می‌شوند. فیلتراسیون، سانتریفیوژ و پخت دما بالا از روش‌های خالص‌سازی فیزیکی نانولوله‌های کربنی هستند. با روش‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ می‌توان ذرات فلزی و کربنی را دفع کرد اما روش پخت دما بالا برای نانولوله‌هایی قابل کاربرد است که عاری از ناخالصی‌های کربنی باشد زیرا تنها ذرات فلزی را می‌توان با این روش دفع کرد. روش‌های خالص‌سازی فیزیکی به تنهایی نانولوله‌های خالص با بازدهی بالا ارائه نمی‌دهند و بهتر است با روش‌های شیمیایی همراه شوند. در روش‌های شیمیایی نیز علاوه بر دفع ناخالصی‌ها، گروه‌های عاملی بر سطح نانولوله‌ها نیز ایجاد می‌شوند. از آن‌جا که نانولوله‌های کربنی سطح آب‌گریزی دارند، برای پراکندگی بهتر آن‌ها در محلول‌ها یا پلیمرها باید سطح آن‌ها از طریق روش‌های عامل‌دار کردن کووالانسی و غیر کووالانسی با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار یا پلیمرها اصلاح شوند. جذب سورفکتانت بر سطح نانولوله‌ها، پیچش پلیمر بر سطح نانولوله‌ها و عامل‌دار کردن داخلی نانولوله‌های کربنی از انواع روش‌های عامل‌دار کردن غیر کووالانسی نانولوله‌های کربنی هستند. مشکل عامل‌دار کردن غیر کووالانسی این است که نیروی بین سطح نانولوله‌ها و مولکول‌های اصلاح‌کننده ضعیف می‌باشد. در عامل‌دار کردن کووالانسی نیز علاوه بر ایجاد گروه‌های عاملی، عیوب زیادی در سطح نانولوله‌ها ایجاد شده و نانولوله‌ها کوتاه می‌شوند. اکسیداسیون شیمیایی که از جمله روش‌های عامل‌دار کردن کووالانسی است به دو دسته اکسیداسیون فاز مایع و فاز گاز تقسیم می‌شود. برای ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار اکسیداسیون فاز مایع موثرتر از اکسیداسیون فاز گاز می‌باشد، اما در روش اکسیداسیون فاز مایع عیوبی نیز روی نانولوله‌ها ایجاد می‌شوند، بنابراین باید طی استفاده از این روش بتوان با راه‌کارهای مختلف اثرات مخرب آن را کاهش داد. اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی به عواملی از جمله دما، زمان، نوع و غلظت اکسندها و روش اکسیداسیون بستگی دارد، لذا باید با مطالعه منابع معتبر شرایط بهینه را برای اکسیداسیون انتخاب نمود.

جدول ۴. اثر پارامترهای آزمایشگاهی بر نتایج اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی

پارامتر	اثر	چند نمونه کار تحقیقاتی	مرجع
دما	افزایش دما باعث افزایش سرعت پیوند C-C و اکسند، افزایش سطح تماس، افزایش مقدار گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها و بهبود پراکندگی نانولوله‌ها در حلال‌ها می‌شود اما افزایش بیش از حد دما باعث تخریب نانولوله‌ها و افت خواص مکانیکی آن‌ها می‌گردد.	صالح و همکارانش با بررسی اثر دماهای مختلف برای دو نوع اکسند HNO_3 و $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (۳:۱) دمای 120°C را برای HNO_3 و دمای 100°C را برای $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (۳:۱) دمای بهینه معرفی کردند که در این دماها مقدار گروه کربوکسیلی از 0.005 mmol/g برای نمونه خام به 0.26 mmol/g و 0.4 mmol/g به ترتیب در دمای بهینه برای HNO_3 و $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ افزایش یافت.	[۴۳]
زمان	با افزایش زمان عامل‌دار کردن، برهم کنش نانولوله‌های کربنی و اکسند‌ها افزایش می‌یابد، بنابراین گروه‌های عاملی بیشتری از جمله کربوکسیل‌ها بر سطح نانولوله‌ها ایجاد می‌شوند. زبری سطح افزایش یافته نیز نشانگر تجمع گروه‌های عاملی بر سطح نانولوله‌هاست.	۱- چیانگ ^۱ و همکارانش با بررسی اثر زمان‌های مختلف در عامل‌دار کردن MWCNTs با $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ طی روش رفلکس مشاهده کردند در زمان‌های کم، نانولوله‌ها تغییر طول و زبری کمی دارند و با افزایش زمان نسبت اکسیژن به کربن افزایش می‌یابد. ۲- خینگ ^۲ و همکارانش با مطالعه زمان‌های مختلف در عامل‌دار کردن نانولوله‌ها با $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ طی روش اولتراسونیک مشاهده کردند با زمان ۲ ساعت بیشترین مقدار اکسیداسیون با کم‌ترین مقدار آسیب به نانولوله‌ها بدست می‌آید.	[۵، ۴۴]
نوع و غلظت اکسند	با افزایش غلظت اکسند گروه‌های بیشتری روی نانولوله‌ها ایجاد می‌شوند، همچنین نوع و قدرت اکسندگی اکسند بر نتایج اکسیداسیون اثر می‌گذارد.	۱- چن ^۳ و همکارانش با بررسی چند نوع اکسند در اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی، قدرت اکسندگی آن‌ها را به این ترتیب بیان کرد: $\text{KMnO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}_2$ ۲- آویلس ^۴ و همکارانش اثر دوغلظت ۳ و ۸ مولار HNO_3 را در عامل‌دار کردن MWCNTs بررسی کرده و مشاهده کردند با افزایش غلظت مقدار گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد.	[۴۶، ۲۱]
روش اکسیداسیون	مقدار گروه‌های عاملی و بهبود پراکندگی نانولوله‌های عامل‌دار شده با روش رفلکس یا اولتراسونیک متفاوت است.	کومار ^۵ و همکارانش با مقایسه اثر دو روش اولتراسونیک و رفلکس روی اکسیداسیون MWCNT دریافتند که کوتاه‌شدگی طول در نمونه‌های اکسید شده با روش رفلکس با زمان برابر، بیشتر از نمونه‌های اولتراسوند شده است، همچنین مقدار گروه‌های کربوکسیلی در روش رفلکس بیش‌تر است.	[۵۰]

¹Chiang

²Xing

³chen

⁴Aviles

⁵Kumar



منابع

- [1] Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 1991. 354(6348): p. 56-58.
- [2] Ötvös, Z.s., Onyestyak, G.y., Hancz, A., Kiricsi, I., and Rees, L.V.C., "Surface oxygen complexes as governors of neopentane sorption in multiwalled carbon nanotubes". *Carbon*, 2006. 44(9): p. 1665-1672.
- [3] Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Bitter, J.L., and Fairbrother, D.H., "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010. 396(3): p. 1003-1014.
- [4] Zhang, J., Zou, H., Qing, Q., Yang, Y., Li, Q., Liu, Z. Guo, X., and Du, Z., "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes". *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(16): p. 3712-3718.
- [5] Xing, Y., Li, L. Chusuei, C.C., and Hull, R. V., "Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes". *Langmuir*, 2005. 21(9): p. 4185-4190.
- [6] Yudianti, R., Onggo, H., Sudirman, Y.S., Iwata, T., and Azuma, J-i., "Analysis of functional group sited on multi-wall carbon nanotube surface". *Open Materials Science Journal*, 2011. 5: p. 242-247.
- [7] Ovejero, G., Sotelo, J.L., Romero, M.D., Rodriguez, A., Ocana, M.A., Rodríguez, G., and Garcia, J., "Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(7): p. 2206-2212.
- [8] Balasubramanian, K. and Burghard, M., "Chemically functionalized carbon nanotubes". *Small*, 2005. 1(2): p. 180-192.
- [9] Marshall, M.W., Popa-Nita, S., and Shapter, J.G., "Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process". *Carbon*, 2006. 44(7): p. 1137-1141.
- [10] Karousis, N., Tagmatarchis, N., and Tasis, D., "Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes". *Chemical Reviews*, 2010. 110(9): p. 5366-5397.
- [11] Bikiaris, D., Vassiliou, A., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M., Jannakoudakis, A., and Docoslis, A., "Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene". *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(5): p. 952-967.
- [12] Kim, Y.J., Shin, T.S., Choi, H.D., Kwon, J.H., Chung, Y.C., and Yoon, H.G., "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites". *Carbon*, 2005. 43(1): p. 23-30.
- [13] Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., and Chan, S.H., "Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes". *Progress in Polymer Science*, 2010. 35(7): p. 837-867.
- [14] Ling, X.L., Wei, Y.Z., Zou, L.M., and Xu, S., "Preparation and characterization of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. 421: p. 9-15.
- [15] Motchelaho, M.A., Xiong, H., Moyo, M., Jewell, L.L., and Coville, N.J., "Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe-Co supported on CaCO₃: Correlation with Fischer-Tropsch catalyst activity". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011. 335(1): p. 189-198.

- [16] Ling, X.L., Wei, Y.Z., Zou, L.M., and Xu, S., "The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes". *Applied Surface Science*, 2013. 276: p. 159-166.
- [17] Hou, P.-X., Liu, C., and Cheng, H.-M., "Purification of carbon nanotubes". *Carbon*, 2008. 46(15): p. 2003-2025.
- [18] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization". *Chemical Physics Letters*, 1995. 243(1): p. 49-54.
- [19] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes". *Science*, 1996. 273: p. 483-487.
- [20] Dai, H., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties". *Accounts of Chemical Research*, 2002. 35: p. 1035-1044.
- [21] Chen, J., Chen, Q., and Ma, Q., "Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. 370(1): p. 32-38.
- [22] Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Schrote, K.E., Wilson, H.K., Diegelmann, S.R., and Fairbrother, d.H., "Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments". *Carbon*, 2011. 49(1): p. 24-36.
- [23] Martín, O., Gutierrez, H.R., Maroto-Valiente, A., Terrones, M., Blanco, T., and Baselga, J., "An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage to their sidewalls". *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 140(2): p. 499-507.
- [24] Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Tasis, D., siokou, A., Kallitsis, I., and Galiotis, C., "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes". *Carbon*, 2008. 46(6): p. 833-840.
- [25] Shelimov, K.B., Esenaliev, R.O., Rinzler, A.G., Huffman, C.B., and Smalley, R.E., "Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration". *Chemical Physics Letters*, 1998. 282(5): p. 429-434.
- [26] Yu, A., Bekyarova, E., Itkis, M.E., Fakhrudinov, D., Webster, R., and Haddon, R.C., "Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128(30): p. 9902-9908.
- [27] Huang, W., Wang, Y., Luo, G., and Wei, F., "99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing". *Carbon*, 2003. 41(13): p. 2585-2590.
- [28] Wang, Y., Wu, J., and Wei, F., "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio". *Carbon*, 2003. 41(15): p. 2939-2948.
- [29] Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., and Dickey, E.C., "Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures". *Carbon*, 2001. 39(11): p. 1681-1687.
- [30] Chen, L., Xie, H., and Yu, W., "Functionalization methods of carbon nanotubes and its applications". *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*, 2011: p. 213.
- [31] Goyanes, S., Rubinolo, G.R., Salazar, A., Jimeno, A., Corcuera, M.A., and Mondragon, I., "Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy". *Diamond and Related Materials*, 2007. 16(2): p. 412-417.



- [32] Ma, P.-C., SidDiqui, N.A., Marom, G., and Kim, J-K., "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(10): p. 1345-1367.
- [33] Singh, R.P., Premkumar, T., Shin, J.Y., Geckeler, K.E., "Carbon Nanotube and Gold-Based Materials: A Symbiosis". *Chemistry-A European Journal*, 2010. 16(6): p. 1728-1743.
- [34] Baviskar, D.T., Tamkhane, C.M., Maniyar, A.H., and Jain, D.K., "Carbon nanotubes: an emerging drug delivery tool in nanotechnology". *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2012. 4: p. 11-15.
- [35] Fu, K., Huang, W., Lin, Y., Riddle, L.A., Carroll, D.L., Sun, Y-P., "Defunctionalization of Functionalized Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2001. 1(8): p. 439-441.
- [36] Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., and Wong, S., "Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes". *Advanced Materials*, 2005. 17(1): p. 17-29.
- [37] Khabashesku, V.N., Billups, W.E., and Margrave, J.L., "Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions". *Accounts of Chemical Research*, 2002. 35(12): p. 1087-1095.
- [38] Vázquez, E., and Prato, M., "Functionalization of carbon nanotubes for applications in materials science and nanomedicine". *Pure and Applied Chemistry*, 2010. 82(4): p. 853-861.
- [39] Kumar, I., Rana, S., and Cho, J.W., "Cycloaddition reactions: a controlled approach for carbon nanotube functionalization". *Chemistry-A European Journal*, 2011. 17(40): p. 11092-11101.
- [40] Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., Prato, M., Shinohara, H., "Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through electrophilic addition". *Chem.Commun.*, 2002(18): p. 2010-2011.
- [41] Liu, Y., Yao, Z., and Adronov, A., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes with well-defined polymers by radical coupling". *Macromolecules*, 2005. 38(4): p. 1172-1179.
- [42] Ying, Y., Saini, R.K., Liang, F., Sadana, A.K., Billups, W.E., "Functionalization of carbon nanotubes by free radicals". *Organic Letters*, 2003. 5(9): p. 1471-1473.
- [43] Saleh, T.A., "The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄". *Applied Surface Science*, 2011. 257(17): p. 7746-7751.
- [44] Chiang, Y-C., Lin, W-H., and Chang, Y-C., "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation". *Applied Surface Science*, 2011. 257(6): p. 2401-2410.
- [45] Mazov, I., Kuznetsov, V.L., Simonova, I.A., Stadnichenko, A.I., Ishchenko, A.V., Romanenko, A.I., Tkachev, E.N., and Anikeeva, O.B., "Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology". *Applied Surface Science*, 2012. 258(17): p. 6272-6280.
- [46] Avilés, F., Cauich-Rodriguez, J.V., Moo-Tah, L., May-Pat, A., and Vargas-Coronado, R., "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization". *Carbon*, 2009. 47(13): p. 2970-2975.
- [47] Boehm, H.P., "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". *Carbon*, 2002. 40(2): p. 145-149.
- [48] Yang, S., Wang, X., Yang, H., Sun, Y., and Liu, Y., "Influence of the different oxidation treatment on the performance of multi-walled carbon nanotubes in the



- catalytic wet air oxidation of phenol". *Journal of Hazardous Materials*, 2012. 233: p. 18-24.
- [49] Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R.K., Boul, P.J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K.B., and Huffman, C.B., "Fullerene pipes". *Science*, 1998. 280(5367): p. 1253-1256.
- [50] Kumar, S., Das, M., Singh, R.P., Datir, S., Chauhan, D.S., Jain, S., "Mathematical models for the oxidative functionalization of multiwalled carbon nanotubes". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. 419: p. 156-165.