

آرایش نانولوله کربنی چند دیواره با نانوذرات TiO_2 و بررسی پایداری سوسپانسیون

بدست آمده

صدیقه عباسی^{۱*}، سید مجتبی زبرد^۲ و سید حسین نوعی باغبان^۳

چکیده

هدف این پژوهش، آرایش نانولوله کربنی با نانوذرات TiO_2 با استفاده از روش شیمی تر و بررسی پایداری نانوسیال ناشی از آن می‌باشد. بدین منظور، از نانولوله‌های کربنی چنددیواره و تتراکلرید تیتانیوم ($TiCl_4$) به عنوان پیش‌ساز^۴ نانوذرات TiO_2 استفاده گردید. ارزیابی میکروسکوپ الکترونی عبوری جهت اطمینان از آرایش نانولوله با نانوذرات TiO_2 انجام گرفت. تاثیر عملیات اسید شویی و آرایش بر ساختار نانولوله نیز با کمک طیف سنجی رامان بررسی گردید. با کمک پتانسیل زتا پایداری سوسپانسیون حاوی نانولوله کربنی خام، اسید شویی شده با و بدون حضور نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارزیابی میکروسکوپی بیانگر اتصال نانوذرات TiO_2 روی سطح خارجی نانولوله می‌باشد. طیف سنجی رامان نیز نشان دهنده افزایش میزان عیوب ایجاد شده در ساختار نانولوله اسیدشویی و آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 می‌باشد. پایداری سوسپانسیون حاوی نانوذرات TiO_2 ، نانولوله‌های خام، اسیدشویی و آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 نیز با اندازه‌گیری مقدار پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که انجام فرایند اسیدشویی و اتصال نانوذرات جهت افزایش مقدار پایداری سیال مفید است.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، نانوذرات TiO_2 ، پایداری.

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۲- استاد، گروه مهندسی متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۳- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

*- نویسنده مسئول مقاله: abasi_1362@yahoo.com

پیشگفتار

نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد از جمله خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد مهندسی به دلیل ماهیت کربنی و حضور نیروهای واندروالس دارای خاصیت آبریز بوده که این امر سبب پراکندگی خیلی کم نانولوله‌های کربنی در آب و دیگر حلال‌های آلی می‌شود [۲]. به گونه ای که کاربرد امواج آلتراسونیک نیز پراکندگی این مواد را بهبود نمی‌بخشد. به همین دلیل، کاربرد عملی نانولوله‌های خام در سیالات بسیار دشوار است. بنابراین، جهت بهبود خواص سطحی نانولوله‌ها و پراکندگی بهتر آنها در سیال می‌توان فرایند عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی را انجام داد. از جمله گروه‌های عاملی که سبب بهبود پراکندگی نانولوله‌ها در حلال می‌شوند، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن می‌باشند [۲]. حضور چنین گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله، زمینه اتصال نانوذرات گوناگون به سطح نانولوله عامل‌دار شده را فراهم می‌کنند. مطالعات و بررسی‌های اخیر بر پایه استفاده از نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های حاوی نانوذرات متفاوت در سطح جهانی گسترش زیادی داشته است [۳]. از جمله این نانوذرات می‌توان به نقره، نیکل، طلا و اکسیدهای فلزی مانند اکسید نیکل، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و... اشاره کرد [۴-۷].

دی اکسید تیتانیوم به عنوان یکی از مواد سرامیکی غیر سمی، در کاربردهای پزشکی بویژه پوشش ایمپلنت‌های فلزی و به منظور دستیابی به اثر ضد باکتری و بهبود مقاومت به خوردگی بکار می‌رود [۴]. هم‌چنین، به دلیل خاصیت فتوکاتالیستی ذرات TiO_2 مطالعات و بررسی‌های متعددی در زمینه کاربرد آن در تصفیه آب‌های آلوده و مصارف بهداشتی صورت گرفته است [۵].

تولید مواد کامپوزیتی با استفاده از نانولوله‌های کربنی و نانوذرات TiO_2 در کاربردهای پزشکی به گونه گسترده مورد توجه قرار گرفته است. به گونه‌ای که خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 موجود در کامپوزیت نسبت به نانوذرات منفرد افزایش چشمگیر نشان می‌دهد [۶]. نتیجه بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کامپوزیت

نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانوذرات TiO_2 جهت حذف ذرات متیلن‌بلو از یک محلول نشان داد که تجزیه متیلن‌بلو، تنها به دلیل جذب نانولوله‌های کربنی و خاصیت فتوکاتالیستی نمی‌باشد بلکه انتقال الکترون بین نانوذرات TiO_2 و نانولوله‌های کربنی نیز در حذف متیلن‌بلو موثر است [۷]. اکسیداسیون فتوکاتالیستی پروپن در محلول‌های آبی با استفاده از هیبرید نانولوله‌های کربنی و نانوذرات TiO_2 که به روش سل ژل سنتز شدند، نشان می‌دهد که هیبرید تولید شده به گونه قابل توجهی سبب اکسیداسیون پروپن حتی در غلظت‌های کم (۱۰۰ ppm) می‌شود [۸].

بررسی انجام شده بر روی سطح نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با فاز دی‌اکسید تیتانیوم روتایل^۱ نشان می‌دهد که با تغییر دمای واکنش، مورفولوژی هیبرید حاصل شده نیز متغیر خواهد بود [۹].

روش سل ژل جهت اتصال نانوذرات TiO_2 روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی با استفاده از هیدرولیز هیدروترمال TiOSO_4 مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج بدست آمده نشان داد که ریخت شناسی متفاوتی از هیبرید قابل دسترسی می‌باشد [۶]. سنتز کامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی و نانوذرات TiO_2 به روش ته‌نشینی الکتروفورتیکی نشان داد که نانوذرات TiO_2 به صورت لایه‌ای سطح خارجی نانولوله‌های کربنی را پوشش می‌دهند [۳].

با وجود مطالعات متعددی که در زمینه فعالیت فتوکاتالیستی هیبرید نانولوله کربنی و نانوذرات TiO_2 انجام گرفته، ولی مقدار پایداری سوسپانسیون حاوی این هیبرید هنوز مورد بررسی قرار نگرفته بنابراین، هدف اصلی از انجام این پژوهش مطالعه تغییرات پایداری سوسپانسیون بدست آمده است.

روش پژوهش

جهت آرایش نانولوله‌های کربنی با نانوذرات TiO_2 نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT)، خلوص ۹۶٪، قطر ۴۰-۶۰ nm، طول ۵-۱۵ μm ، تتراکلرید تیتانیوم (TiCl_4 ، خلوص ۹۹٪)، اسید نیتریک (HNO_3 ، ۶۵٪) و اسید کلریدریک (۳۷٪، HCl) بکار رفت.

^۱ -Rutile

نتایج و بحث

عامل دار نمودن نانولوله کربنی

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانولوله‌های عامل‌دار شده در اسیدنیتریک را نشان می‌دهد. فرایند اکسیداسیون سبب ایجاد گروه‌های عاملی اسیدکربوکسیلیک (COOH) روی سطح نانولوله می‌شود. همچنین، اسیدنیتریک انتهای بسته نانولوله را باز می‌کند. معمولا اکسایش نانولوله‌های کربنی با استفاده از اسید نیتریک جوشان، اسید سولفوریک و یا ترکیبی از این دو، ترکیبی از اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن، گاز اکسیژن و ازن، هوا به عنوان عامل اکسید کننده در دمای بالا و مخلوطی از هوا و اسید نیتریک انجام می‌شود [۱۴]. اکسیدکننده‌های دیگری مانند HF-BF_3 ، OsO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، H_2O_2 ، $\text{OsO}_4\text{-NaIO}_4$ ، RuO_4 و KMnO_4 نیز برای عامل‌دار نمودن نانولوله کربنی بکار می‌روند. در حقیقت، طی فرایند اکسایش گروه‌های کربوکسیلیک و دیگر گروه‌های حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل، کربونیل و استر در سرها و مکان‌های معیوب دیواره نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شوند.

در فرایند اسید شویی، نانولوله‌های کربنی به مدت چند ساعت در اسید نگهداری و یا جوشانده می‌شوند. هنگامی که نانولوله‌ها در اسید نیتریک و یا ترکیب اسید نیتریک/ اسید سولفوریک قرار دارد، استفاده از اولتراسونیک^۱ سبب قرارگیری بهتر گروه‌های اسیدی روی سطح نانولوله‌ها می‌شود [۱۰]. البته، در این مورد مقدار گروه‌های عاملی به زمان وابسته است. در فرایند اکسایش سرهای نانولوله کربنی باز شده و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در مکان معیوب موجود بر سطح نانولوله کربنی ایجاد می‌شوند. برای مثال، در اکسایش نانولوله کربنی با ترکیب اسید نیتریک/ اسید سولفوریک، در ابتدا عامل اکسید کننده به مکان‌های فعال موجود روی نانولوله مانند CH و CH_2 و سپس به مکان‌های فعال حمله می‌کند (حمله الکترون دوستی شش ضلعی^۲) و بخش قابل توجهی از اکسیدهای سطحی را ایجاد می‌کند. این روند به گونه متناوب سبب ایجاد عیوب جدید و کوتاه شدن نانولوله کربنی می‌شود.

جهت اتصال نانوذرات TiO_2 روی سطح نانولوله، در ابتدا اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی در اسید نیتریک انجام گردید. به گونه‌ای که ۰/۱ گرم از نانولوله خام در ۵۰ میلی‌لیتر از اسیدنیتریک به مدت ۲ ساعت در حمام آلتراسونیک و ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی فراوری شد و سپس مخلوط بدست آمده با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا آب خروجی از فیلتر خنثی شود. سپس ۱ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر که روی همزن مغناطیسی با دور بالا قرار داشت، افزوده شد. افزودن اسید کلریدریک جهت کنترل هیدرولیز TiCl_4 می‌باشد. سپس مقداری مناسب از TiCl_4 به آب مقطر اضافه و پس از ایجاد محلول شیری رنگ یکنواخت، ۷۵ میلی‌گرم نانولوله اسیدشویی شده به مخلوط آب مقطر و TiCl_4 افزوده شد. جهت پراکندگی کامل نانولوله به مدت ۲ ساعت در حمام آلتراسونیک و ۲۲ ساعت در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی، مورد اختلاط قرار گرفت. سپس با افزایش دمای مخلوط نانولوله تا 80°C عملیات اختلاط به مدت ۳ ساعت ادامه یافت. حرارت دهی در دمای 80°C سبب هسته زایی نانوذرات TiO_2 می‌شود و سپس مخلوط بدست آمده با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر و به مدت ۱ ساعت در دمای 80°C خشک شد. جهت تبدیل کامل TiCl_4 به نانوذرات TiO_2 ، پودر خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای 370°C در کوره کلسینه گردید.

چگونگی آرایش نانوذرات TiO_2 روی سطح نانولوله و همچنین، اندازه آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO 912 AB) مورد مطالعه قرار گرفت. میزان عیوب ایجاد شده در ساختار نانولوله اسیدشویی و اصلاح شده با نانوذرات TiO_2 ، به کمک آنالیز طیف سنجی رامان (Raman, TWIN) با استفاده از لیزری با طول موج 325 nm در محدوده 4200 cm^{-1} - 100 و با دقت 4 cm^{-1} انجام گرفته است. جهت بررسی مقدار تغییرات پایداری نانوذرات TiO_2 ، نانولوله خام، نانولوله اسید شویی و نانولوله آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 پتانسیل زتا سیال با استفاده از دستگاه zeta sizer انجام گرفت.

¹ - ultrasonic

² -Hexagon Electrophilic Attack

شکل ۲ شماتیکی از مکانیزم اکسایش را نشان می‌دهد. همان گونه که در این شکل مشخص است، در طی فرایند اکسایش، گروه‌های عاملی از راه مصرف عیوب و ایجاد عیوب تشکیل می‌شوند و در نتیجه، قطر نانولوله کربنی کاهش می‌یابد. در نانولوله‌هایی با انحنا بیش‌تر مکانیزم کاهش قطر با سرعت بالاتری انجام می‌پذیرد [۱۰].

آرایش نانولوله کربنی با نانوذرات TiO_2

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله کربنی آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که نانوذرات TiO_2 به گونه‌ای موفقیت‌آمیز روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی متصل شده‌اند. میانگین اندازه نانوذرات تشکیل شده برابر ۲۰ نانومتر می‌باشد. هم‌چنین، حضور فاز روتایل نانوذرات TiO_2 با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تایید شده است (داده‌ها نشان داده نشده است). مکانیزم تشکیل نانوذرات TiO_2 را می‌توان بدین صورت بیان نمود. فرایند اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی در اسیدنیتریک سبب اتصال گروه‌های عاملی اسید کربوکسیلیک (COOH) روی دیواره‌ها و مکان‌های معیوب حاصل شده می‌شود. تعلیق نانولوله‌های اسیدشویی در آب سبب یونیزاسیون گروه‌های عاملی و تولید یون‌های COO^- روی سطح نانولوله می‌شود. با انجام فرایند هیدرولیز TiCl_4 ، یون‌های تیتانیوم ایجاد شده بر اثر نیروهای الکترواستاتیک موجود بین ذرات باردار، هسته اولیه نانوذرات را تشکیل می‌دهند [۱۱] و با انجام فرایند کلسیناسیون در کوره، رشد نانوذرات کامل می‌شود.

آنالیز طیف سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان در دمای اتاق جهت بررسی آسیب‌های احتمالی وارد شده به ساختار نانولوله‌های کربنی، طی فرایند سنتز، خالص‌سازی و اصلاح سطح بکار می‌رود. در واقع، با این روش می‌توان خصوصیت گرافیته شدن نانولوله را مورد بررسی قرار داد [۱۲]. شکل ۴ طیف‌سنجی رامان نانولوله خام را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ دو پیک در 1336 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به D و G باند نانولوله می‌باشد. D باند

به دلیل مواد کربنی با ساختار بلوری نامنظم و یا هیبریداسیون sp^3 کربن در ساختار نانولوله می‌باشد. در حالی که G باند به ساختار بلوری منظم گرافیت و یا هیبریداسیون sp^2 کربن نسبت داده می‌شود. شدت این دو پیک (I_D/I_G) به عنوان خاصیت گرافیته شدن مواد کربنی بیان می‌شود. به گونه‌ای که با کاهش این نسبت، ساختار بلوری منظم گرافیت و یا هیبریداسیون sp^2 نانولوله (I_G) افزایش می‌یابد و خاصیت گرافیته شدن نانولوله کربنی افزایش و میزان عیوب موجود در ساختار آن نیز کاهش می‌یابد. آنالیز رامان نانولوله خام نشان می‌دهد میزان I_D/I_G برابر ۱/۶۵ می‌باشد.

شکل ۵ طیف سنجی رامان نانولوله اسیدشویی را نشان می‌دهد به گونه‌ای که مقدار I_D/I_G نانولوله اسیدشویی شده برابر ۱/۲۳۶ می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود، گرافیته شدن نانولوله‌های اسیدشویی نسبت به نانولوله خام کاهش می‌یابد که این امر به دلیل تغییر هیبریداسیون اتم‌های کربن از sp^2 به sp^3 است و با نتایج گزارش شده به وسیله دویی^۱ و همکارانش [۱۳] مطابقت دارد. در بررسی‌های انجام شده در مورد عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی I_D/I_G بیش‌تر، نشان‌دهنده عیوب بیش‌تر در هیبریداسیون sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) است که این امر بیان‌کننده اتصال کووالانسی گروه‌های عاملی بیش‌تر روی سطح نانولوله می‌باشد [۱۴].

شکل ۶ طیف سنجی رامان نانولوله آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. مقدار I_D/I_G برابر ۱/۴۲۳ است که در مقایسه با نانولوله خام و اسیدشویی دارای گرافیته شدن کم‌تری است. بنابراین، مقدار عیوب ایجاد شده در ساختار نانولوله و تغییر هیبریداسیون نانولوله افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده اتصال کووالانسی نانوذرات TiO_2 روی سطح نانولوله می‌باشد. نتایج بدست آمده به وسیله یاداو^۲ و همکارانش [۱۵] نیز این امر را تایید می‌کند.

¹-Dubey

²- Yadav

پایداری سوسپانسیون

در یک سوسپانسیون، مقدار پتانسیل زتای ذرات، به عنوان فاکتوری مهم جهت بررسی شدت نیروهای دافعه بین ذرات و پایداری سوسپانسیون بشمار می‌رود [۱۶]. مقدار پتانسیل زتای ذرات تحت تاثیر عواملی از جمله ترکیب شیمیایی سطح ذرات، ترکیب حلال، مقدار pH محیط و یون‌های موجود در سوسپانسیون می‌باشد [۱۷]. نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، مساحت سطحی و نیروهای واندروالس زیاد، تمایل زیادی به انباشته شدن دارند. بنابراین، مقدار پراکندگی این مواد به عنوان یک چالش مطرح است. جهت غلبه بر خاصیت تجمع نانولوله‌های کربنی، اصلاح شیمیایی سطح نانولوله‌های کربنی به عنوان روشی موثر جهت پراکندگی نانولوله‌ها در سیال می‌باشد. روی هم رفته، نیروی الکترواستاتیک ذراتی با پتانسیل زتای بیش از $+15\text{mV}$ و کم‌تر از -15mV مانع از تجمع و آگلومره شدن نانولوله کربنی در محلول‌های آبی می‌شود و پایدار باقی می‌مانند [۱۸].

شکل ۷ تغییرات مقدار پتانسیل‌زتا سوسپانسیون حاوی نانوذرات TiO_2 ، نانولوله خام، نانولوله اسیدشویی و نانولوله آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 را به صورت تابعی از pH نشان می‌دهد. پتانسیل زتای کلی نانوذرات TiO_2 با افزایش pH کاهش می‌یابد. نقطه ایزوالکتریک نانوذرات TiO_2 در آب مقطر در pH حدود ۶ می‌باشد و نشان دهنده پایداری کم نانوذرات TiO_2 در حوالی pH خنثی می‌باشد که با نتایج بدست آمده از لیائو و لیائو مطابقت دارد [۱۹].

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که برای نانولوله خام نقطه ایزوالکتریک در pH حدود ۵ رخ می‌دهد و به دلیل کمبود مقدار بار سطحی روی نانولوله خام، مقادیر پتانسیل‌زتا کم و بنابراین، پراکندگی در آب دشوار است زیرا در این حالت نیروهای جاذبه واندروالس بین دیواره‌های نانولوله بر نیروهای دافعه غلبه نموده و سبب تجمع و ناپایداری ذرات می‌شود [۲۰]. در حالی که برای نانولوله‌های اسیدشویی در تمامی محدوده pH، مقادیر پتانسیل‌زتا منفی می‌شود که نشان دهنده پایداری بیشتر سوسپانسیون می‌باشد. هم‌چنین، مشاهده می‌شود که برای

نانولوله اسیدشویی نقطه ایزوالکتریک وجود ندارد. در واقع، اندازه‌گیری پتانسیل‌زتا و غلظت گروه‌های اسیدی روی سطح نانولوله، داده‌هایی جامع در مورد پراکندگی نانولوله بدست می‌دهد زیرا این مسئله با یونیزاسیون گروه‌های اسید کربوکسیلیک که در اثر فراوری با اسید نیتریک روی سطح نانولوله ایجاد می‌شود و با جذب یون H^+ و یا OH^- از محیط ارتباط دارد و سبب ایجاد بار خالص روی سطح نانولوله می‌شود که به موجب آن لایه مضاعف الکتریکی به ضخامت چند آنگستروم حول نانولوله ایجاد می‌شود که این لایه مانع از اتصال و تجمع دوباره نانولوله می‌شود [۲۱]. فراوری نانولوله‌های خام در اسید نیتریک سبب اتصال گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از جمله گروه‌های اسید کربوکسیلیک روی سطح نانولوله می‌شود. پراکندگی نانولوله‌های اسید شویی شده در آب سبب یونیزاسیون گروه‌های عاملی متصل شده روی سطح می‌شود (رابطه ۱) و این امر منجر به تشکیل یک لایه حول ذره شده که از تجمع و انباشتگی ذرات جلوگیری می‌کند.



نتایج پتانسیل‌زتای نانولوله عامل‌دار شده نشان می‌دهد که با افزایش pH مقادیر مطلق پتانسیل‌زتا افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش قدرت یونیزاسیون گروه‌های عاملی اسید کربوکسیلیک روی سطح نانولوله می‌باشد. با این وجود، در شرایط اسیدی شدید ($\text{pH} > 3$) و قلیایی شدید ($\text{pH} < 10$) پتانسیل‌زتا کاهش می‌یابد زیرا در این شرایط مقادیر زیادی از یون H^+ و یا OH^- نیاز است تا pH تعدیل شود [۲۲]. تغییرات پتانسیل‌زتای نانولوله آرایش‌یافته با نانوذرات TiO_2 نشان می‌دهد که مقادیر پتانسیل‌زتا نسبت به نانولوله خام منفی‌تر و دارای مقادیر مطلق بالاتری است که نشان دهنده حضور گروه عاملی بیش‌تر روی سطح نانولوله آرایش‌یافته می‌باشد بنابراین، سبب پایداری بیش‌تر نانولوله آرایش‌یافته نسبت به نانولوله خام می‌شود. هم‌چنین، نقطه ایزوالکتریک نیز به سمت pH کمتر میل می‌کند، ولی در مقایسه با نانولوله اسیدشویی، پتانسیل‌زتای نانولوله آرایش یافته در pH یکسان کمتر است که این امر به دلیل کاهش دانسیته بار سطحی روی نانولوله می‌باشد زیرا اتصال نانوذرات TiO_2

می‌یابد و این نشان دهنده ایجاد عیوب در ساختار نانولوله عامل‌دار شده و آرایش یافته می‌باشد. با این وجود، به دلیل تغییر بیش‌تر هیبریداسیون اتم‌های کربن در نانولوله آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 نسبت به نانولوله اسید شویی شده، عیوب ایجاد شده نیز بیش‌تر خواهد بود. وجود نیروهای واندروالس بین دیواره‌های نانولوله کربنی خام سبب تجمع آن‌ها در یک سیال می‌شود که این امر پراکندگی نانولوله در انواع سیالات را با مشکل مواجه کرده است. اتصال گروه‌های عاملی آبدوست و هم‌چنین، نانوذرات گوناگون روی سطح نانولوله سبب کاهش برهمکنش بین نانولوله و در نتیجه، افزایش مقدار پراکندگی نانولوله در سیال می‌شود. اندازه‌گیری پتانسیل زتای نانوسیال حاوی نانولوله خام، اسیدشویی و آرایش یافته نیز بیان کننده افزایش مقدار پایداری نانولوله عامل‌دار شده و آرایش یافته نسبت به نانولوله خام می‌باشد.

Refrence

- 1- G. Xu, B. Zhu, Y. Han, and Z. Bo, "Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotube surfaces by conjugated polyfluorene," *Polymer*, vol. 48, pp. 7510-7515, 2007.
- 2- M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz, and S. M. Sedghi, "Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 49, 2009.
- 3- J. Cho, S. Schaab, J. A. Roether, and A. R. Boccaccini, "Nanostructured carbon nanotube/ TiO_2 composite coatings using electrophoretic deposition (EPD)," *Nanopart Res*, vol. 10, pp. 99-105, 2008.
- 4- A. Ellis, K. Vijayamohan, R. Goswami, N. Chakrapani, L. amanathan, and P. Ajayan, "Hydrophobic anchoring of monolayerprotected gold nanoclusters to carbon nanotubes," *Nano Lett*, vol. 3, pp. 279-282, 2003.
- 5- L. C. Jiang and W. D. Zhang, "Electrodeposition of TiO_2 Nanoparticles on

روی سطح نانولوله عامل‌دار شده سبب کاهش مقدار گروه‌های عاملی می‌شود.

نتیجه‌گیری

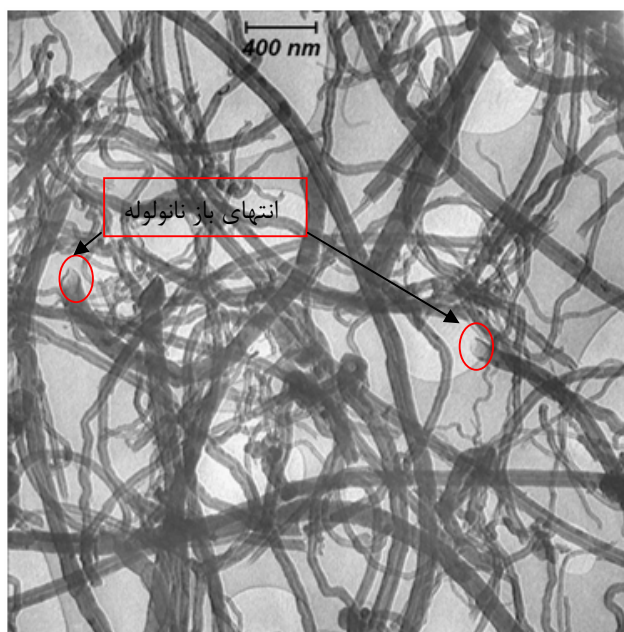
روش شیمی مرطوب جهت اتصال نانوذرات TiO_2 روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده قرار گرفت. انجام فرایند اسیدشویی سبب ایجاد گروه‌های عاملی آبدوست از جمله گروه‌های اسید کربوکسیلیک روی سطح خارجی نانولوله می‌شود. این گروه‌های عاملی به عنوان مکان‌های فعال روی سطح نانولوله عمل کرده و هسته‌زایی نانوذرات را روی سطح نانولوله تسهیل می‌کنند و این امر سبب آرایش مناسب نانوذرات TiO_2 با قطر میانگین ۲۰ نانومتر روی سطح خارجی نانولوله کربنی می‌شود. با توجه به اینکه گروه‌های عاملی و هم‌چنین، نانوذرات TiO_2 از راه پیوندهای کووالانسی روی سطح نانولوله متصل می‌شوند بنابراین، هیبریداسیون اتم‌های کربن موجود در ساختار نانولوله از sp^2 به sp^3 تغییر

Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing," *Electroanalysis*, vol. 21, pp. 988 – 993, 200۹.

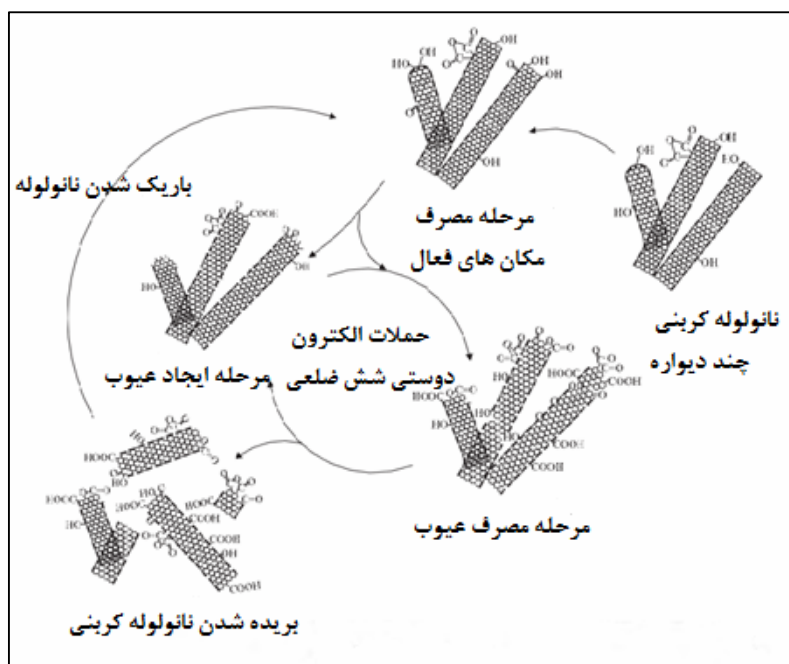
- 6- B. R. Huang, T. C. Lin, Y. K. Yang, and S. D. Tzeng, "The stability of the CNT/Ni field emission cathode fabricated by the composite plating method," *Diamond & Related Materials*, vol. 19, pp. 158-161, 2010.
- 7- K. Y. Lee, M. Kim, J. Hahn, J. S. Suh, I. Lee, K. Kim, and S. W. Han, "Assembly of Metal Nanoparticle-Carbon Nanotube Composite Materials at the Liquid/Liquid Interface," *Langmuir*, vol. 22, pp. 1817-1821, 2006.
- 8- C. Cui, H. Liu, Y. Li, J. Sun, R. Wang, S. Liu, and L. Greer, "Fabrication and biocompatibility of nano- TiO_2 /titanium alloys biomaterials," *Mater Lett*, vol. 59, pp. 3144-3148, 2005.
- 9- K. Hashimoto and I. H. Fujishima, " TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects," *Appl Phys Part 1-Regul Pap Brief Commun Rev Pap* vol. 44, pp. 8285-8269, 2005.

- 10- A. Jitianu, T. Cacciaguerra, S. Benoit, S. Delpeux, F. Beguin, and S. Bonnamy, "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites," *Carbon*, vol. 42, pp. 1147–1151, 2004.
- 11- M. I. Chen, F. J. Zhang, and W. C. Oh, "Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources," *NEW CARBON MATERIALS* vol. 42, pp. 159–166, 2009.
- 12- N. Bouazza, M. Ouzzine, M. A. L.-R. denas, D. Eder, and A. Linares-Solano, "TiO₂ nanotubes and CNT–TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, pp. 377–383, 2009.
- 13- Q. Huang and L. G. Mater. Chem, vol. 13, p. 1517, 2003.
- 14- S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, and C. R. Park, "Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers," *Carbon*, vol. 50, pp. 3-33, 2012.
- 15- Y. C. Chiang, W. H. Lin, and Y. C. Chang, "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2401–2410, 2011.
- 16- C. Y. Hu, F. Y. Li, L. HU, and R. B. Zhang, "A study concerning the pretreatment of CNTs and its influence on the performance of NiB/CNTs amorphous catalyst," *Serb. Chem. Soc*, vol. 71, pp. 1153–1160, 2006.
- 17- W. Huang, Y. Wang, G. Luo, and F. Wei, "99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing," *Carbon*, vol. 41, pp. 2585-2590, 2003.
- 18- P. Dubey, S. ash, and R. M. a.S.Sarkar, "Synthesis and characterization of water-soluble carbon nanotubes from mustard soot," *Indian Academy of Sciences*, vol. 65, pp. 681-697, 2005.
- 19- R. Tian, X. W, M. Li ,H. Hu, R. Chen, F. Liu, H. Zheng, and L. Wan, "An efficient route to functionalize single-walled carbon nanotubes using alcohols," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 3294–3299, 2008.
- 20- S. K. Yadav, S. R. Madeshwaran, and J. W. Cho, "Synthesis of a hybrid assembly composed of titanium dioxide nanoparticles and thin multi-walled carbon nanotubes using click chemistry," *Colloid and Interface Science*, 2011.
- 21- T. Imae and S. Ikeda, "The pH dependence of dispersion of TiO₂ particles in aqueous surfactant solutions," *Colloid Polym. Sci*, vol. 269, pp. 43–48, 1991.
- 22- N. Mandzy and T. Druffel, "Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions," *Powder Technol*, vol. 160, pp. 121–126, 2005.
- 23- C. Hai, H. Watanabe, F. Wang, T. Shirai, and M. Takahashi, "Evaluation of surfactant-free stabilized vapor grown carbon fibers with zeta potential and Raman spectroscopy," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 381, pp. 70-73, 2011.
- 24- D. L. Liao and B. Q. Liao, "Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 348, pp. 270–275, 2009.
- 25- Z. Talaei, A. R. Mahjoub, A. M. Rashidi, A. Amrollahi, and M. E. Meibodi, "The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2011.
- 26- H. Hu, A. Yu, E. Kim, B. Zhao, M. E. Itkis, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, "Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes " *Phys. Chem. B* vol. 109, pp. 11520-11524, 2005.
- 27- L. Chen, H. Xie, Y. Li, and W. Yu, "Applications of cationic gemini surfactant in preparing multi-walled carbon nanotube contained nanofluids," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 330, pp. 176–179, 2008.

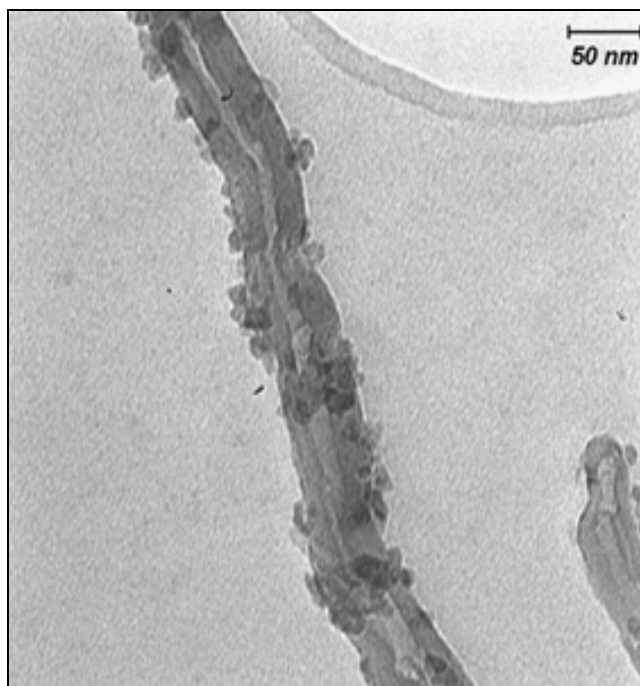
پیوست‌ها



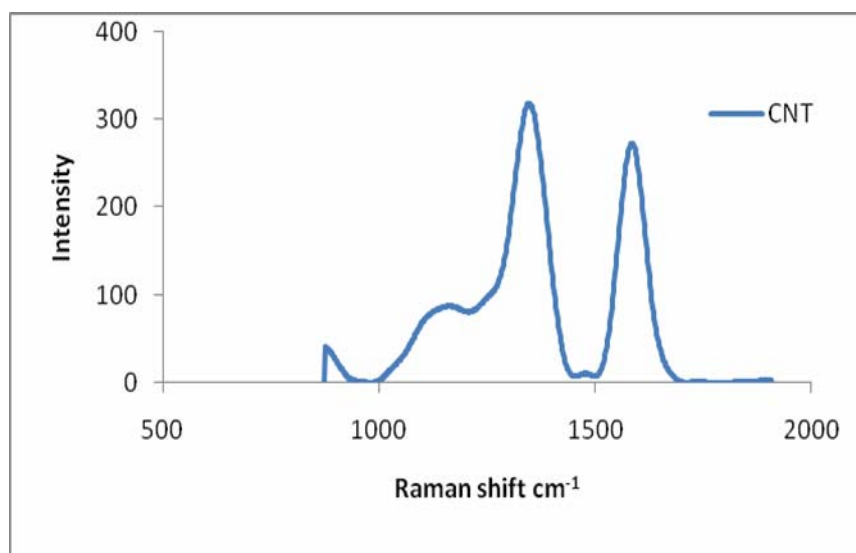
شکل ۱- نانولوله‌های عامل‌دار شده با استفاده از عملیات اسیدشویی.



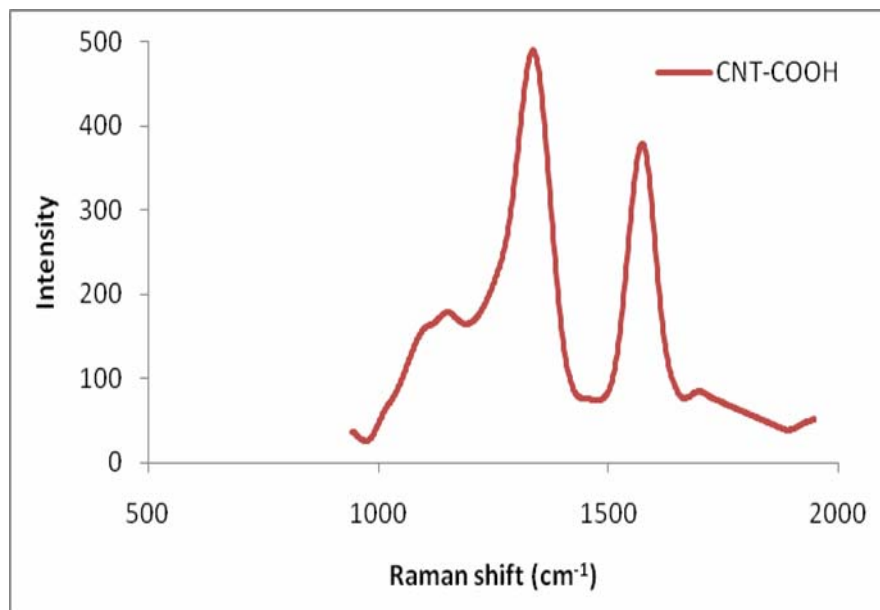
شکل ۲- شماتیکی از مکانیزم اکسایش نانولوله کربنی در اسید [۱۰].



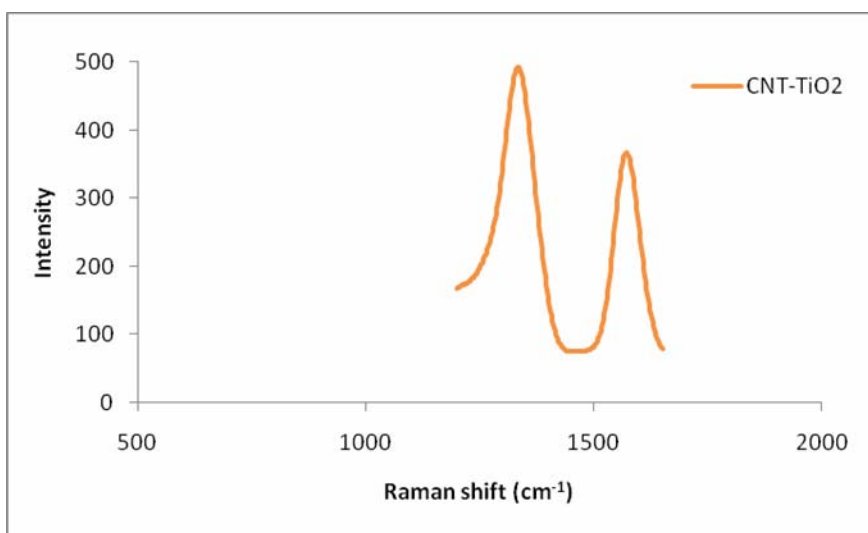
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی از آرایش نانولوله کربنی چند دیواره با نانوذرات TiO_2 .



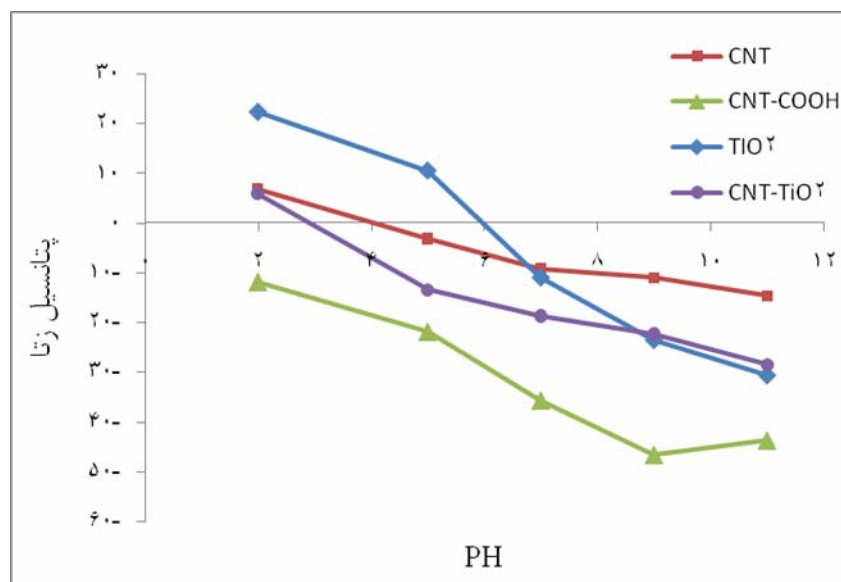
شکل ۴- طیف رامان نانولوله کربنی خام.



شکل ۵- طیف رامان نانولوله کربنی اسیدشویی.



شکل ۶- طیف رامان نانولوله کربنی آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 .



شکل ۷- تغییرات پتانسیل زتا با pH.

