فصلنامه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، دوره ۴۰، شماره ۲، صفحات ۱۴۰-۱۲۷

درصد پراکندگی و سرباره به‌عنوان شاخصی ساده از میزان آمورف آرایه‌های نانولوله کربنی

فرزانه دلشاد، مرتضی مغربی* و مجید بنی‌آدم

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۶/۱۵- دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۴/۷)

چکیده- نانولوله‌های کربنی دارای ناخالصی‌هایی بوده و یکی از روش‌های خالص‌سازی آنها، آمورف‌زدایی است. در این پژوهش برای اولین بار از محلول پیرانا با نسبت ۱:۳ (۳۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید + ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید) با زمان فرآوری ۳۰ دقیقه و مایکروویو به‌منظور آمورف‌زدایی از آرایه نانولوله کربنی آمورف‌دار استفاده شد. از امواج فراصوت به‌منظور پراکندگی نانولوله‌های کربنی اولیه و آمورف‌زدایی شده در آب و از سانتریفیوژ برای جداسازی ذرات درشت استفاده شد. برای بررسی آمورف‌زدایی، روش‌های جدیدی مانند درصد پراکنش یافته و درصد سرباره بررسی شد. مشخص شد با افزایش زمان فراصوت از صفر تا ۵۰ دقیقه، درصد پراکنش یافته آرایه فرآوری شده بیشتر (حدود ۴۷ درصد) و درصد سرباره آرایه خالص کمتر (حدود ۲۰ درصد) می‌شود. این نتایج به کاهش آمورف مربوط می‌شود. با انجام آزمون توزین حرارتی، مشخص شد که نتایج حاصل از آزمون با نتایج حاصل از روش‌های تعیین درصد پراکنش یافته و سرباره توافق دارند.

واژه‌های کلیدی: آرایه نانولوله کربنی، آمورف، پیرانا، مایکروویو، آمورف‌زدایی.

۱- مقدمه

از سال ۱۹۹۱ که نانولوله‌های کربنی توسط ایجیما [۱] کشف شد، این مواد به‌دلیل داشتن خصوصیات منحصر به‌فرد مانند نسبت طول به قطر بالا، رسانایی فوق‌العاده، خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و همچنین سطح ویژه بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده‌اند [۲-۴]. این خصوصیات باعث شده است که نانولوله‌های کربنی کاربردهای متنوعی از جمله در غشاها [۲]، کامپوزیت‌ها [۵]، حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی [۶] و سیستم‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی [۲] داشته باشند. البته نانولوله‌های کربنی ناخالصی‌هایی از جمله کاتالیست‌های فلزی، کربن آمورف، فولرن‌ها و گرافیت غیرکریستالی دارند و برای استفاده بهینه بایستی خالص‌سازی شوند [۶ و ۷].

یکی از روش‌های خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی استفاده از اکسیداسیون شیمیایی است. این اکسیداسیون شامل دو روش عمده اکسیداسیون فاز گاز و فاز مایع است. هرچند اکسیداسیون فاز گاز روشی ساده برای حذف ناخالصی‌های کربن بدون آسیب به ساختار نانولوله‌های کربنی است، نمی‌توان به‌کمک آن ذرات فلزی را از نانولوله‌ها حذف کرد [۸].

برای رفع مشکلات مربوط به اکسیداسیون فاز گاز، از

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mmaghrebi@um.ac.ir

عملیات خالص‌سازی در فاز مایع استفاده می‌شود که به‌کمک آن می‌توان به‌طور همزمان کربن آمورف و کاتالیزور فلزی را از بین برد. در این فرایند، یون‌های اکسید کننده و یون‌های اسیدی حل شده در محلول به شبکه نانولوله‌ها برخورد می‌کنند. اکسایندههای معمول برای فرایند اکسیداسیون شامل HNO_3 [۹]، مخلوطی از اسیدها مانند H_2O_2 و H_2SO_4 [۱۰]، مخلوطی از H_2SO_4 ، HNO_3 ، $KMnO_4$ و $NaOH$ [۱۱ و ۱۲] است. معمولاً با انتخاب نوع اکساینده و کنترل شرایط خالص‌سازی (مانند دما و زمان) می‌توان نانولوله‌هایی با خلوص بالا تولید کرد [۸ و ۱۳].

تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی با استفاده از اکسیداسیون فاز مایع صورت گرفته است. به‌طور مثال حمدی و همکاران [۱۴] در تحقیقی با عنوان خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی سنتز شده به‌کمک رسوب قطعات شعله[1] با استفاده از هیدروژن پراکسید و استون در سال ۲۰۲۰، نانولوله‌های کربنی را با استفاده از هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید/ استون خالص‌سازی کردند. آنها نشان دادند هیدروژن پراکسید آمورف نانولوله‌های کربنی را از بین می‌برد. همچنین هیدروژن پراکسید/ استون روش خوبی برای خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی است که با از بین بردن مواد تداخل کننده، ثبات حرارتی بالایی را نشان می‌دهند.

عضدپور و بنی‌آدم [۱۵] در پژوهشی با عنوان خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی چند دیواره به‌کمک مایکروویو و پرمنگنات پتاسیم، بررسی اثر نسبت مولی اسید به اکسید کننده و زمان فرآوری در سال ۲۰۱۹، نانولوله‌های کربنی را با استفاده از مایکروویو و پرمنگنات پتاسیم خالص‌سازی کردند. آنها دریافتند پرمنگنات پتاسیم می‌تواند ناخالصی‌هایی مانند کربن آمورف و نانوذرات فلز را در نانولوله‌های کربنی از بین ببرد.

گومز و همکاران [۱۶] در تحقیقی با عنوان خالص‌سازی بهبود یافته نانولوله‌های کربنی به‌کمک مایکروویو و کلرزنی در سال ۲۰۱۶، نانولوله‌های کربنی را با استفاده از فرایند دو مرحله‌ای به‌کمک مایکروویو و به‌دنبال آن کلرزنی با درجه حرارت بالا خالص‌سازی کردند. آنها نشان دادند در این روش کاتالیزورها و نانوذرات فلزی از بین رفته‌اند و نانولوله‌های کربنی از خلوص خوبی برخوردارند.

داس و همکاران [۱۷] در تحقیقی با عنوان عوامل شیمیایی مایع معمول برای خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی چندجداره در سال ۲۰۱۴، نانولوله‌های کربنی را با محلول‌های HCL/H_2O_2 ، HCL و KOH/H_2O_2 خالص‌سازی و عامل‌دار کردند. آنها نشان دادند محلول HCL/H_2O_2 در مقایسه با HCL و KOH/H_2O_2 خلوص بیشتری را در نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌کند.

با توجه به پژوهش‌های پیشین که در قسمت بالا اشاره شد، در هر کدام از روش‌های خالص‌سازی نانولوله های کربنی، در نوع و میزان محلول، زمان فرآوری، زمان فراصوت و نوع نانولوله‌های کربنی (پودر/ آرایه) تفاوت وجود داشت. در هر یک از این روش‌ها معمولاً نانولوله‌های کربنی داخل محلول اسیدی ریخته شده و با زمان خاصی روی آنها فراصوت صورت می‌گرفت تا نانولوله‌های کربنی در محلول پراکنده شده و خالص‌سازی روی آنها صورت بگیرد. مراحلی که در این روش‌ها برای خالص‌سازی صورت می‌گرفت وقت‌گیر بود. در پژوهش حاضر برای اولین بار آمورف‌زدایی از آرایه‌های نانولوله کربنی آمورف‌دار با استفاده همزمان از محلول پیرانا با نسبت (۱:۳) و مایکروویو انجام شد. انتخاب این نسبت از محلول پیرانا با توجه به نسبت معمول پیرانا در مقالات و انجام تحقیقات بیشتر در این پژوهش صورت گرفت [۱۸]. در پژوهش حاضر بدون دخالت فراصوت در فرایند خالص‌سازی، نانولوله‌های کربنی درشت، در محلول پیرانا قرار داده شده و بدون انجام مراحل اضافی داخل مایکروویو با دما و زمان خاص قرار گرفتند. به این صورت این روش زمان کمتری را برای خالص‌سازی دربر داشت.

در این پژوهش تأثیر غلظت‌های مختلف محلول پیرانا (۱:۲، ۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید + ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید) و (۱:۳، ۳۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید + ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید) و زمان‌های متفاوت فرآوری بر سرعت آمورف‌زدایی از آرایه نانولوله کربنی بررسی شد. همچنین برای بررسی

آمورف‌زدایی در کنار آزمون توزین حرارتی[2] از روش‌های ابداعی و مقرون به صرفه‌ای مانند درصد پراکنش یافته و میزان سرباره (آرایه نانولوله کربنی دست‌نخورده[3]) استفاده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از دو نمونه آرایه نانولوله کربنی چندجداره، یک نمونه تولیدی شرکت تارآرا (آمورف‌دار) و نمونه دیگر تولیدی کشور لهستان با قطر ۶۰-۴۰ نانومتر و خلوص ۹۷ درصد، سولفوریک اسید با خلوص ۹۸ درصد و هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۰ درصد استفاده شد. در آزمایش اول ابتدا محلول پیرانا با استفاده از سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید (۱:۳) تهیه شده و سپس آرایه‌های نانولوله کربنی آمورف‌دار در آن ریخته شد [۱۰ و ۱۸]. ظرف حاوی محلول پیرانا و نانولوله‌های کربنی به‌مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه مایکروویو با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و توان ۸۵۰ وات قرار گرفت [۸، ۱۹ و ۲۰]. پس از آن نانولوله‌های کربنی از اسید بیرون آورده شده و اسیدشویی از آنها با استفاده از آب مقطر صورت گرفت. در آزمایش دوم محلول پیرانا با نسبت (۱:۲) ساخته شد و با شرایط مشابه آزمایش قبل، به‌مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه مایکروویو قرار گرفت و در انتها اسیدشویی از نانولوله‌های کربنی با استفاده از آب مقطر صورت گرفت. در آزمایش سوم نانولوله‌های کربنی آمورف‌دار در محلول پیرانا با نسبت (۱:۳) ریخته شده و با مدت زمان‌های ۱۰ و ۶۰ دقیقه در دستگاه مایکروویو با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و توان ۸۵۰ وات قرار گرفت. سپس اسیدشویی از نانولوله‌ها با آب مقطر صورت گرفت [۱۹ و ۲۰]. در انتها آمورف‌زدایی از نانولوله‌های کربنی با استفاده از آنالیزهای مختلفی مانند درصد پراکنش یافته، درصد سرباره و آزمون توزین حرارتی بررسی شد.

تجهیزات

مایکروویو: برای حرارت دادن به نمونه با استفاده از امواج مغناطیسی از دستگاه مایکروویو مدل LG-A284TCR متصل به یک کنترلر PID استفاده شد. اصول کلی این دستگاه به این صورت است که امواج تولید شده توسط مگنترون یک میدان متناوب مغناطیسی ایجاد می‌کند و مولکول‌های نمونه مورد نظر، به‌خصوص مولکول‌های قطبی مثل آب، خودشان را با تغییرات سریع میدان متناوب الکتریکی همسو می‌کنند. آنها حول یک محور نوسان می‌کنند که این نوسانات باعث ایجاد اصطکاک قابل توجهی بین مولکول‌ها شده و نتیجه آن تولید انرژی است.

دستگاه فراصوت: به‌منظور پراکندگی نانولوله‌های کربنی در آب از دستگاه فراصوت حمامی استفاده شد. این دستگاه دارای توان ۱۰۰ وات و گنجایش چهار لیتر با قابلیت تنظیم دما و زمان، ساخت شرکت CAMEL است.

سانتریفیوژ: برای جدا کردن ذرات معلق از آب، از سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و ساخت شرکت دی تجهیز آریان پویا استفاده شد.

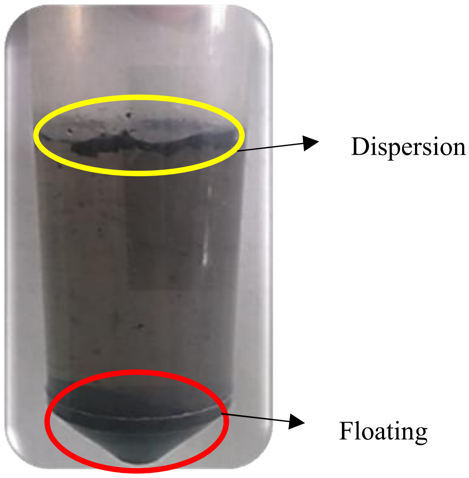
پمپ خلأ: به‌منظور جداسازی ذرات معلق از مایع از دستگاه پمپ خلأ مدل DV-3E ساخت شرکت JB Eliminator استفاده شد.

سایر تجهیزات از جمله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۱ برای توزین مواد و آون برای حذف آب از نمونه‌ها استفاده شد.

تعیین درصد پراکنش یافته و سرباره

برای تعیین درصد پراکنش یافته و سرباره آرایه نانولوله کربنی در غلظت‌های مختلف محلول پیرانا و زمان‌های متفاوت فرآوری آرایه، ابتدا این آرایه‌های نانولوله کربنی با وزن ۰/۰۲۰ گرم با مدت زمان‌های ثابت ۴۰ و ۱۵ دقیقه تحت فراصوت و سانتریفیوژ قرار گرفتند. شکل (۱) پراکنش و سرباره آرایه نانولوله کربنی آمورف‌دار پس از فراصوت و سانتریفیوژ را نشان می‌دهد.

برای تعیین مقادیر درصد پراکنش یافته و سرباره در زمان‌های مختلف تابش امواج فراصوت، نانولوله‌های کربنی در مدت زمان‌های مختلف ۵۰-۱۰ دقیقه، هر ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفتند (در زمان‌های زیر ۱۰ و بالای ۵۰ دقیقه تغییری در میزان پراکندگی نانولوله‌های کربنی مشاهده نشد).



شکل ۱- پراکنش و سرباره آرایه نانولوله کربنی آمورف‌دار پس از فراصوت و سانتریفیوژ

سپس به‌مدت ۱۵دقیقه سانتریفیوژ انجام شد. پس از سانتریفیوژ، ابتدا رسوبات و سپس سرباره‌های روی سطح آب خشک و سپس توزین شد.

برای تعیین مقادیر درصد پراکنش یافته و سرباره در زمان‌های مختلف سانتریفیوژ، نانولوله‌های کربنی به‌مدت ۴۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفتند. سپس در مدت زمان‌های مختلف ۲۵-۵ دقیقه هر پنج دقیقه سانتریفیوژ انجام شد (در زمان‌های زیر پنج و بالای ۲۵ دقیقه تغییری در میزان سرباره نانولوله‌های کربنی مشاهده نشد). پس از هربار سانتریفیوژ، میزان رسوبات و همچنین سرباره‌ها مانند آزمایش قبل محاسبه شد.

درصد پراکنش یافته از رابطه زیر محاسبه شد:

$$A=\left[1-\left(\frac{C_1+C_2}{C}\right)\right]\times(100) \qquad (۱)$$

در این معادله A درصد پراکنش یافته، C_1 مقدار سرباره، C_2 مقدار رسوبات و C مقدار اولیه آرایه نانولوله کربنی برحسب گرم است. همچنین درصد سرباره مطابق رابطه زیر محاسبه شد:

$$B=\left[\left(\frac{C_1}{C}\right)\times100\right] \qquad (۲)$$

که در این معادله B درصد سرباره است.

برای ارزیابی پایداری حرارتی مواد و ترکیبات مختلف در دماهای بالا از آزمون توزین حرارتی استفاده شد. برای این آزمون ابتدا نمونه‌ها با وزن معین آماده شد، سپس حرارت‌دهی با سرعت ثابت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد (تخریب کامل) صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل (۲) تأثیر غلظت‌های مختلف محلول پیرانا بر سرعت آمورف‌زدایی از آرایه نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۲- الف و ۲- ب) مشاهده می‌شود نمونه فرآوری شده با غلظت بیشتر محلول پیرانا، پس از انجام فراصوت، پراکندگی بهتری در آب از خود نشان می‌دهد، درحالی که نمونه آمورف‌دار، پراکندگی قابل توجهی ندارد (شکل ۲- ج). افزایش پراکندگی آرایه فرآوری شده با غلظت بیشتر محلول پیرانا را می‌توان به افزایش پیشرفت واکنش آمورف زدایی در غلظت‌های بالاتر این محلول ربط داد. چرا که با افزایش غلظت محلول، سرعت آمورف‌زدایی از آرایه نانولوله کربنی بیشتر می‌شود [۱۸ و ۲۱]. همچنین می‌توان گفت در آرایه آمورف‌دار، وجود آمورف موجب به‌هم چسبیدن نانولوله‌ها شده و باعث می‌شود در اثر فراصوت دیرتر از هم جدا شوند. همچنین فقدان گروه‌های عاملی و ترشوندگی کم در این آرایه‌ها، مانع از پراکندگی زیاد آنها شده است [۲۱ و ۲۲].بنابراین در ادامه بررسی‌ها و با توجه به نتایج، غلظت بیشتر محلول پیرانا (۱:۳) برای آمورف‌زدایی نانولوله‌ها استفاده شد.

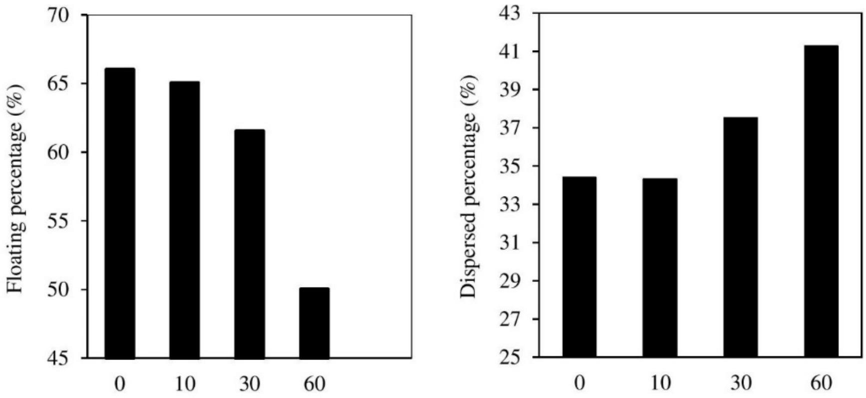
(الف) (ب) (ج)

شکل ۲- تصاویری از پراکندگی آرایه‌های مختلف در آب:
الف) آرایه فرآوری شده با نسبت (۱:۳)، ب) آرایه فرآوری شده با نسبت (۱:۲) محلول پیرانا و ج) آرایه آمورف‌دار

شکل (۳) نمودارهای درصد پراکنش یافته و درصد سرباره آرایه آمورف‌دار را برحسب زمان فرآوری نشان می‌دهد. مطابق شکل (۳- الف) درصد پراکنش یافته در زمان‌های ابتدایی فرآوری با هم برابر بوده و با افزایش زمان فرآوری، درصد پراکنش یافته افزایش می‌یابد. می‌توان گفت در زمان‌های ابتدایی فرآوری، محلول پیرانا باعث جدا شدن آمورف از بین نانولوله‌ها شده است، اما این آمورف‌زدایی به‌حدی نبوده است که نانولوله‌ها از یکدیگر جدا شده و پراکنده شوند. بنابراین همچنان مقداری آمورف در بین نانولوله‌ها وجود دارد که موجب به‌هم چسبیدن آنها شده است. لیکن با افزایش زمان فرآوری، پیشرفت واکنش آمورف‌زدایی افزایش می‌یابد و آمورف کاهش می‌یابد [۲۳ و ۲۴]. بنابراین با انجام فراصوت، وجود آمورف کمتر موجب می‌شود نانولوله‌ها بهتر از هم جدا شوند و درصد پراکنش یافته افزایش یابد [۲۱ و ۲۲]. مطابق شکل (۳- ب) با افزایش زمان فرآوری، درصد سرباره کاهش می‌یابد که نتایج حاصل از آن مشابه با شکل (۳- الف) قابل تفسیر است.

مطابق شکل (۳- الف) و شکل‌های (۴- الف و ۴- ب)، همانطور که گفته شد افزایش زمان فرآوری موجب کاهش آمورف و افزایش پراکندگی نانولوله‌ها در آب می‌شود. دماهای بالا باعث تخریب ساختار نانولوله‌ها و هدررفت آنها می‌شود. از طرفی دماهای پایین نیز تأثیر زیادی بر میزان آمورف‌زدایی ندارند، بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای آمورف‌زدایی از نانولوله‌ها در محلول پیرانا درنظر گرفته شد [۱۹ و ۲۰].

شکل (۵) نمودارهای درصد پراکنش یافته و سرباره برحسب زمان فراصوت برای آرایه‌های مختلف در آب را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵- الف) در همه نمونه‌ها با افزایش زمان فراصوت درصد پراکنش یافته در آب افزایش می‌یابد. به‌طور کلی نانولوله‌های کربنی چنددیواره آبگریز هستند، بنابراین به‌سادگی در آب پخش نمی‌شوند. استفاده از امواج فراصوت بر افزایش پراکندگی آنها مؤثر است. در زمان‌های ابتدایی فراصوت به‌علت نیروهای واندروالس، نانولوله‌های کربنی به‌صورت کلوخه‌ای درمی‌آیند و در ادامه با افزایش زمان فراصوت، کلوخه‌ها باز شده و پراکندگی افزایش می‌یابد [۲۵]. آرایه نانولوله کربنی فرآوری شده، درصد پراکنش یافته بیشتری نسبت به آرایه آمورف‌دار دارد. درباره آرایه فرآوری شده، می‌توان گفت به‌دلیل وجود آمورف کمتر و درنتیجه چسبندگی کمتر نانولوله‌های کربنی به‌هم، قرار گرفتن گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها و افزایش خاصیت ترشوندگی آنها، جدایش نانولوله‌ها زودتر صورت گرفته و پراکندگی آنها در اثر فراصوت بهتر می‌شود.

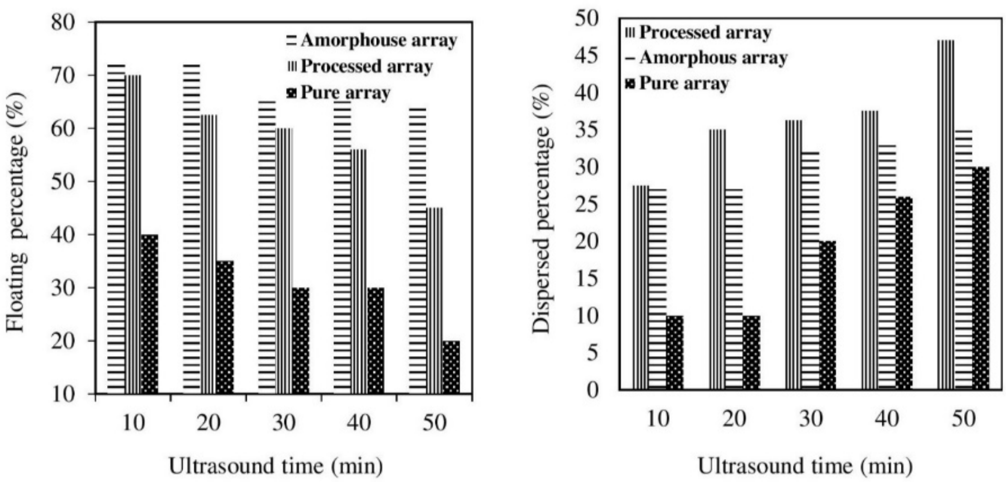


(ب) (الف)

شکل ۳- الف) درصد پراکنش یافته و ب) درصد سرباره برحسب زمان فرآوری برای آرایه‌های نانولوله کربنی در آب

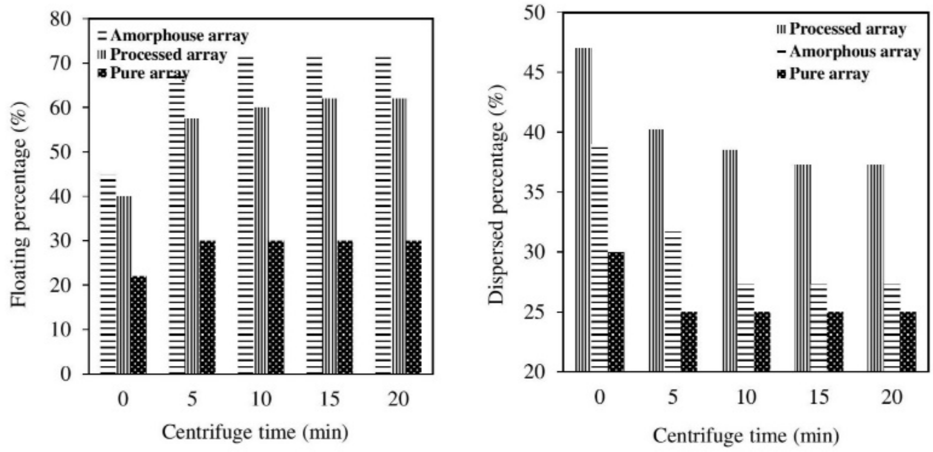
(ب) (الف)

شکل ۴- تصاویری از درصد پراکنش یافته برای: الف) آرایه آمورف‌دار و ب) آرایه فرآوری شده به‌مدت ۶۰ دقیقه در پیرانا



(ب) (الف)

شکل ۵- الف) نمودار درصد پراکنش یافته و ب) درصد سرباره برحسب زمان فراصوت برای نمونه‌های مختلف در آب



(ب)   (الف)

شکل ۶- الف) نمودار درصد پراکنش یافته و ب) درصد سرباره برحسب زمان سانتریفیوژ برای نمونه‌های مختلف در آب

همچنین در خصوص آرایه خالص، به‌دلیل نیروهای قوی واندروالسی که بین نانولوله‌ها وجود دارد، با انجام فراصوت پراکندگی کمی ایجاد می‌شود. چرا که این نیروها مانع از جدایش نانولوله‌ها از یکدیگر می‌شوند [۲۶-۲۹].

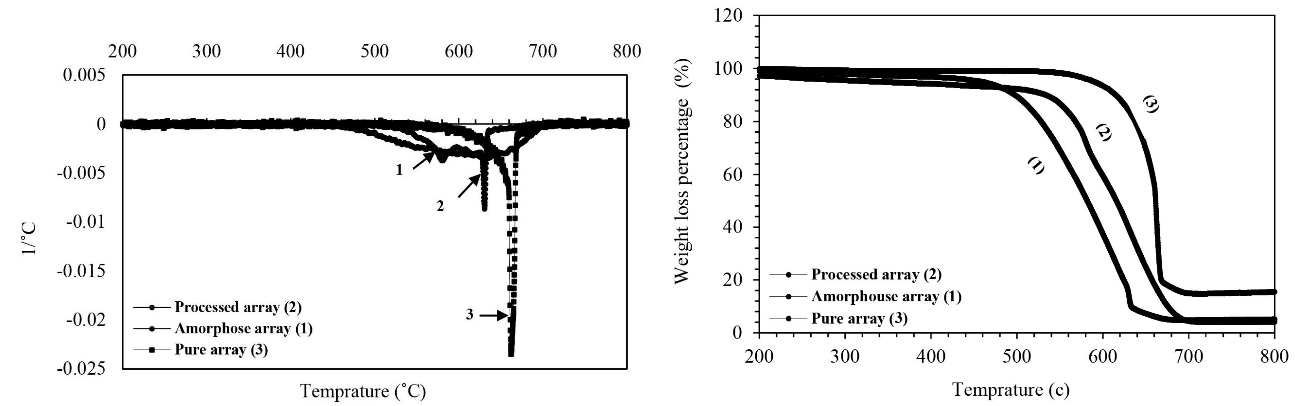
شکل (۵- ب) درصد سرباره برحسب زمان فراصوت برای نمونه‌های مختلف در آب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در همه نمونه‌ها با افزایش زمان فراصوت، درصد سرباره کاهش می‌یابد. به این صورت که آرایه آمورف‌دار بیشترین درصد سرباره و آرایه خالص کمترین میزان آن را دارد. به‌عبارت دیگر می‌توان گفت با افزایش زمان فراصوت نانولوله‌ها زودتر از یکدیگر جدا شده، پراکندگی آنها بیشتر شده و درصد سرباره کاهش می‌یابد، همچنین هر قدر میزان آمورف آرایه‌های نانولوله کربنی کمتر باشد احتمالاً سرعت جدا شدن نانولوله‌ها بیشتر می‌شود، چون آمورف موجب به‌هم چسبیدن نانولوله‌ها می‌شود، بنابراین میزان سرباره در آرایه خالص کمتر است [۲۵ و ۲۶].

با توجه به شکل‌های (۵- الف و ۵- ب) نمودار همه نمونه‌ها صعودی و نزولی است، اما از آنجا که در زمان ۴۰-۳۰ دقیقه تغییرات در هر دو نمودار اندک است، بنابراین زمان ۴۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای فراصوت انتخاب شد.

شکل (۶) نمودارهای درصد پراکنش یافته و سرباره برحسب زمان سانتریفیوژ برای آرایه‌های مختلف در آب را نشان می‌دهد. شکل (۶- الف) نشان می‌دهد که درصد پراکنش یافته آرایه‌های مختلف با افزایش زمان سانتریفیوژ کاهش یافته و در انتها تقریباً ثابت شده است. همچنین آرایه فرآوری شده بیشترین میزان پراکندگی را دارد. می‌توان گفت با افزایش زمان سانتریفیوژ ذرات درشت سریع به‌هم چسبیده و در زمان‌های انتهایی سانتریفیوژ تغییری در آنها صورت نگرفته و نانولوله‌های داخل آب به پایداری رسیده‌اند. همچنین به‌دلیل وجود آمورف کمتر، وجود گروه‌های عاملی و خاصیت ترشوندگی بیشتر آرایه فرآوری شده، این آرایه دارای درصد پراکنش بیشتری است [۲۶-۲۹].

شکل (۶- ب) درصد سرباره برحسب زمان سانتریفیوژ برای نمونه‌های مختلف در آب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در همه نمودارها با افزایش زمان سانتریفیوژ درصد سرباره افزایش یافته و با گذشت زمان به‌میزان ثابتی رسیده است، همچنین میزان سرباره در آرایه خالص از آرایه‌های دیگر کمتر است که نتایج حاصل از آن مشابه با شکل (۶- الف) قابل تفسیر است.

مطابق شکل‌های (۶- الف و ۶- ب) از دقیقه ۱۵ به بعد همه نمونه‌ها به پایداری رسیده و میزان پراکنش یافته و سرباره در آنها تقریباً ثابت است. بنابراین زمان ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای انجام سانتریفیوژ انتخاب شد.



(ب) (الف)

شکل ۷- الف) آزمون توزین حرارتی و ب) آزمون توزین حرارتی مشتقی[۴]

نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی

برای مقایسه و بررسی بیشتر نتایج به‌دست آمده از قسمت‌های قبل، آنالیز توزین حرارتی و مشتق توزین حرارتی برای آرایه‌های خالص، آمورف‌دار و فرآوری شده انجام شد که نتایج آن در شکل‌های (۷- الف و ۷- ب) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۷- الف) مشاهده می‌شود برای هر سه نمونه، حدوداً تا دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نمودار افقی بوده و افت وزنی مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به‌دلیل خشک بودن کامل نمونه‌ها باشد [۳۰]. در آرایه آمورف‌دار با افزایش دما تا حدود ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد یک کاهش وزن مشاهده می‌شود که می‌تواند به‌دلیل وجود کربن آمورف بیشتر در این آرایه نسبت به دو آرایه دیگر باشد، چرا که این ناخالصی‌ها در دمای پایین‌تری از بین می‌رود [۳۰]. افت جرم در آرایه خالص نسبت به آرایه آمورف‌دار و فرآوری شده در دماهای بالاتر و در حدود ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. می‌توان گفت خلوص بیشتر و ساختار گرافیتی باعث پایداری این آرایه نسبت به دو آرایه دیگر بیشتر شده است [۳۰].

مطابق شکل (۷- ب) در آرایه فرآوری شده در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد، یک قله مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به تجزیه شدن گروه‌های عاملی نسبت داد که در اثر استفاده از محلول پیرانا و در حین فرآوری آرایه نانولوله کربنی روی نانولوله‌ها قرار گرفته‌اند [۳۰]. در آرایه فرآوری شده و خالص، در بازه‌های دمایی ۶۴۰ تا ۷۰۰ و ۵۸۰ تا ۶۶۳ درجه سانتی‌گراد قله‌هایی مشاهده می‌شود که به تجزیه کربن گرافیتی نسبت داده می‌شود [۳۰]. در آرایه آمورف‌دار در بازه دمایی ۶۳۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قله‌ای وجود دارد که می‌تواند مربوط به محصولات به‌وجود آمده از اکسیداسیون کاتالیزور آهن مورد استفاده در تولید نانولوله‌ها باشد [۳۰].

به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت در آرایه خالص زمان سوختن نسبت به دو آرایه دیگر بیشتر است. این امر را می‌توان به وجود لایه گرافیتی مقاوم به حرارت و پایداری بیشتر، نقص ساختاری کم و خلوص بیشتر آرایه خالص نسبت به دو آرایه دیگر نسبت داد [۳۰].

نسبت مقادیر مختلف گروه‌های عاملی، کربن آمورف و خاکستر بر کربن گرافیت در آرایه‌های مختلف، جدول (۱) را نتیجه می‌دهد.

همان‌طور که از جدول (۱) مشاهده می‌شود آرایه فرآوری شده دارای میزان کربن آمورف و خاکستر کمتری نسبت به آرایه آمورف‌دار است، همچنین مقداری گروه عاملی در این آرایه مشاهده می‌شود. احتمالاً با قرار گرفتن آرایه نانولوله کربنی در محلول پیرانا مقداری از ناخالصی‌ها مانند فلزات و کربن آمورف داخل آن از بین رفته، ولی خالص‌سازی به‌طور کامل صورت نگرفته است زیرا هنوز مقداری از این ناخالصی‌ها با انجام آنالیز توزین حرارتی در این آرایه مشاهده شده است [۸].

جدول ۱- نسبت مقادیر مختلف گروه‌های عاملی، کربن آمورف و خاکستر به کربن گرافیت

نوع آرایه	گروه‌های عاملی	کربن آمورف	خاکستر
آرایه خالص	۰	۰	۰/۱۹
آرایه آمورف‌دار	۰	۷	۰/۳
آرایه فرآوری شده	۰/۴	۳/۴	۰/۲

نتایج حاصل از آزمون توزین حرارتی کاهش فاز آمورف را در آرایه فرآوری شده نشان می‌دهد، این امر در نتایج حاصل از شکل (۵) مشخص است. در شکل (۵) مشاهده می‌شود آرایه فرآوری شده پراکندگی بهتر و درصد سرباره کمتری نسبت به آرایه آمورف‌دار در اثر فراصوت دارد که این امر به‌دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی و همچنین آمورف کمتر این آرایه است. زیرا آمورف موجب به‌هم چسبیدن نانولوله‌ها و عدم پراکندگی مطلوب آنها می‌شود [۲۱، ۲۲، ۲۶ و ۲۸]. به این ترتیب نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی همخوانی خوبی با نتایج حاصل از روش‌های جدید انجام شده دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از محلول پیرانا برای آمورف‌زدایی از آرایه‌های نانولوله کربنی آمورف‌دار استفاده شد. نسبت مناسب محلول پیرانا ۱:۳ و زمان بهینه آمورف‌زدایی با توجه به پراکندگی نانولوله‌های کربنی در آب ۲۰ دقیقه به‌دست آمد. همچنین با استفاده از روش‌های جدید و مقرون به‌صرفه مانند درصد سرباره، درصد پراکنش یافته و توزین حرارتی آمورف‌زدایی بررسی شد. در بررسی آمورف‌زدایی، مشخص شد میان سرعت آمورف‌زدایی، غلظت محلول پیرانا و زمان فرآوری رابطه مستقیمی وجود دارد. درصد پراکنش یافته در آرایه فرآوری شده بیشترین (حدود ۴۷ درصد) و در مورد آرایه خالص کمترین مقدار (حدود۳۰ درصد) بود، همچنین درصد سرباره درباره آرایه خالص کمترین (حدود ۲۰ درصد) و در آرایه آمورف‌دار بیشترین میزان (حدود ۶۳ درصد) بود. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر آمورف‌زدایی روی آرایه نانولوله کربنی بود. با استفاده از حمام اولتراسونیک و سانتریفیوژ، زمان بهینه برای تابش فراصوت و سانتریفیوژ نانولوله‌ها در آب به‌ترتیب ۴۰ و ۱۵ دقیقه به‌دست آمد. نتایج حاصل از توزین حرارتی نشان‌دهنده کاهش میزان آمورف و ناخالصی‌های فلزی در آرایه فرآوری شده نسبت به آرایه آمورف‌دار بود که سازگاری خوبی با نتایج به‌دست آمده از قسمت‌های قبلی داشت.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از آزمایشگاه تحقیقاتی گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد به‌دلیل همکاری در انجام پژوهش و در اختیار قرار دادن تجهیزات مورد نیاز صمیمانه تشکر می‌کنند.

واژه‌نامه

1. flame fragments deposition
2. thermogravimetric analysis
3. pristine
4. derivative thermogravimetric analysis

مراجع

1. Iijima, S., “Helical Microtubules of Graphitic Carbon”, *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56-58, 1991.
2. Majumder, M., and Ajayan, P., “Carbon Nanotube Membranes: A New Frontier in Membrane Science”, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 291-310, 2010.

3. Wepasnick, K., Smith, B., Bitter, J., and Fairbrother, D., “Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 396, pp. 1003-1014, 2010.
4. Soltani, M., Niroumand, B., and Shamanian, M., “Optimization of Surface Mechanical Properties and Characterization of AZ31B/CNT Nano-Composite through Friction Stir Processing (FSP) using Response Surface Methodology (RSM) Design of Experiment”, *ESTEGHLAL Journal of Advance Materials in Engineering*, Vol. 36, No.2, pp. 15-32, 2017.
5. Liu, Z., Xiao, B., Wang, W., and Ma, Z., “Analysis of Carbon Nanotube Shortening and Composite Strengthening in Carbon Nanotube/Aluminum Composites Fabricated by Multi-Pass Friction Stir Processing”, *Carbon*, Vol. 69, pp. 264-274, 2014.
6. Balasubramanian, K., and Burghard, M., “Chemically Functionalized Carbon Nanotubes”, *Small*, Vol. 1, No. 2, pp. 180-192, 2005.
7. Boussouari, B., and Baitoul, M., “A Comparative Study of Multi-Walled Carbon Nanotubes Purification Techniques”, *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 1-15, 2014.
8. Mahalingam, P., Parasuram, B., Maiyalagan, T., and Sundaram, S., “Chemical Methods for Purification of Carbon Nanotubes-A Review”, *Journal of Environment Nanotechnology*, Vol. 1, No. 1, pp. 53-61, 2012.
9. Hu, H., Zhao, B., Itkis, M., and Haddon, R., “Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 50, pp. 13838-13842, 2003.
10. Ziegler, K., Gu, Zh., Peng, H., Flor, E., Hauge, R., and Smalley, R., “Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 5, pp. 1541-1547, 2005.
11. Wiltshire, J., Khlobystov, A., Li, L., Lyapin, S., Briggs, G., and Nicholas, R., “Comparative Studies on Acid and Thermal Based Selective Purification of HiPCO Produced Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 386, No. 4-6, pp. 239-243, 2004.
12. Li, Y., Zhng, X., Luo, J., Huang, W., Cheng, J., Luo, Zh., Li, T., Liu, F., Xu, G., Ke, X., Li, L., and Geise, H., “Purification of CVD Synthesizedsingle-Wall Carbon Nanotubes by Differentacid Oxidation Treatments”, *Nanotechnology*, Vol. 15, No. 11, pp. 1645-1649, 2004.
13. Hou, P., Liu, Ch., and Cheng, H., “Purification of Carbon Nanotubes”, *Carbon*, Vol. 46, No. 15, pp. 2003-2025, 2008.
14. Hammadi, A., Jasim, A., Abdulrazzak, F., Al-Sammarraie, A., Cherifi, Y., Boukherroub, R., and Hussein, F., “Purification for Carbon Nanotubes Synthesized by Flame Fragments Deposition via Hydrogen Peroxide and Acetone”, *Materials*, Vol. 13, No. 10, pp. 2342-2351, 2020.
15. Azodpour, J., and Baniadam, M., “Microwave Assisted Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Potassium Permanganate; Effect of Acid to Oxidant Molar Ratio and Treatment Time”, *Materials*, Vol. 98, No. 1, pp. 107485-107491, 2019.
16. Gomez, V., Irusta, S., Lawal, O., Adams, W., Hauge, R., Dunnill, Ch., and Barron, A., “Enhanced Purification of Carbon Nanotubes by Microwave and Chlorine Cleaning Procedures”, *RSC Advances*, Vol. 6, No. 14, pp. 11895-11902, 2016.
17. Das, R., E. Ali, Md., Abd Hamid, Sh., M. Annuar, M. S., and Ramakrishna, S., “Common Wet Chemical Agents for Purifying Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014, pp. 1-9, 2014.
18. “Acid Piranha Solution: User Guidance”, Occupationnal Health & Safety Service, University of Cambridge, https://www.environment.admin.cam.ac.uk/news/update-report-safety-office, 2016.
19. Liu, J., and Harris, A., “Microwave-Assisted Acid Digestion of Alumina-Supported Carbon Nanotubes”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, No. 3, pp. 602-608, 2008.
20. Ko, F., Lee, Ch., Ko, Ch., and Chu, T., “Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes through Microwave Heating of Nitric Acid in a Closed Vessel”, *Carbon*, Vol. 44, No. 4, pp. 727-733, 2005.
21. 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*, Vol. 49, No. 1, pp. 24-36, 2011.
22. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., and Yodh, A. G., “High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water”, *Nano Letters*, Vol. 3, No. 2, pp. 269-273, 2003.
23. Hou, P. X., Liu, Ch., and Chang, H. M., “Purification of Carbon Nanotubes”, *Carbon*, Vol. 46. No. 15, pp. 2003-2025, 2008.
24. Ling-Chao, C., Yun-Qi, L., Yu, W., Da-Cheng, W., Lei, F., Ping-An, H., Hong-Liang, Zh., Li-Ping, H., and Gui, Y., “Wet Purification of Aligned Carbon Nanotube Arrays and Its Impact on the Morphology of the Carbon Nanotube Array”, *Acta Physico-Chimica Sinica*, Vol. 24, No. 6, pp. 951-954, 2008.
25. Grossiord, N., Regev, O., Loos, J., Meuldijk, J., and Koning, C. E., “Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy”, *Analytical Chemistry*, Vol. 77, No. 16, pp. 5135-5139, 2005.

26. Aria, A. I., “Control of Wettability of Carbon Nanotube Array by Reversible Dry Oxidation for Super hydrophobic Coating and Super capacitor Applications”, Thesis for PhD, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2013.
27. Daneshvar e Asl, S., and Sadrnezhaad, S. K., “Structural and Physical Properties of TiO_2/CNT Nanocomposite Thin Films Synthesized by Sol/Gel Dip Coating Method for using in Dye-Sensitized Solar Cell”, *ESTEGHLAL Journal of Advance Materials in Engineering*, Vol. 36, No.3, pp. 101-109, 2017.
28. 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*, Vol. 49, No. 1, pp. 24-36, 2011.
29. Jaafaripour Maybody, J., Salahi, E., Nemati, A., and Amin, M. H., “In-situ Preparation of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite and Investigation of its Microstructure and Morphology”, *ESTEGHLAL Journal of Advance Materials in Engineering*, Vol. 30, No.1, pp. 1-11, 2010.
30. Lehman, J., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K., Meunier, V., “Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes”, *CARBON*, Vol. 49, pp. 2581-2602, 2011.

Quarterly Journal of Advanced Materials in Engineering, Vol. 40, No. 2, 2021.

DISPERSION AND FLOATING PERCENTAGE AS A SIMPLE INDICATOR OF THE AMOUNT OF AMORPHOUS CARBONS IN CARBON NANOTUBE ARRAYS

F. Delshad, M. Maghrebi* and M. Baniadam

Ferdowsi University of Mashhad, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering

(Received: 6 August 2020; Accepted: 28 June 2021)

ABSTRACT

Carbon nanotubes contain impurities and deamorphization is one of the methods of their purification. In this study, for the first time, a solution of piranha with a ratio of 3:1 (30 ml sulfuric acid + 10 ml hydrogen peroxide) as well as microwave irradiation with processing time of 30 minutes were used to remove amorphous carbon from the nanotube arrays. Ultrasonication was performed to disperse pristine and purified carbon nanotubes in water and centrifugation was performed to separate large particles. To assess the removal of amorphous carbon, new characterization methods such as dispersed percent and floating percent were used. It was observed that with increase in the ultrasonication time (from 0 to 50 minutes), the dispersed percentage of treated arrays was increased (about 47%), while the floating percentage of pure array decreased (about 20%). These results are ascribed to the removal of amorphous carbon. The results of the thermo gravimetric analysis (TGA) were in good agreement with the results obtained from the newly proposed characterization methods.

Keyword: Carbon nanotube array, Amorphous, Piranha, Microwave, Removal of amorphous carbon.

1. INTRODUCTION

Carbon nanotubes have attracted attention of many researchers due to their unique properties such as excellent conductivity, high length to diameter ratio, mechanical, thermal, and electrical properties [1,2,3]. They contain impurities, such as metal catalysts, amorphous carbon, fullerenes, and non-crystalline graphite. Therefore, their optimal use requires purification [4]. One of the purification methods is the use of chemical oxidation, which includes two main methods: gas and liquid phase oxidation [5]. Doss et al [6] purified and functionalized carbon nanotubes with HCl/H_2O_2, HCl, and KOH/H_2O_2 solutions. They showed that HCl/H_2O_2 solution purified carbon nanotubes more effectively than the other two solutions. For each study, various ratios of components, processing times, sonication times and carbon nanotube types (powder / array) were investigated. In each method, the carbon nanotubes were poured into the solution and sonicated for a certain time which was time consuming [7]. In the present study, for the first time, deamorphisation of carbon nanotube arrays was performed using piranha solution in a ratio of (1:3) with simultaneous microwave heating. This allowed to perform the purification without ultrasound treatment, having the microwave heating of the nanotubes in the piranha solution as the only purification step.

*: mmaghrebi@um.ac.ir

2. MATERIALS AND METHODS

In this study, two samples of multi-walled carbon nanotube arrays were used: one sample produced by Tarara company (amorphous) and the other sample synthesized in Poland with a diameter of 40-60 nm and 97% purity, 98% sulfuric and 30% hydrogen peroxide. In the first experiment, the piranha solution was prepared using sulfuric acid and hydrogen peroxide with a ratio of 1:3 (10 ml hydrogen peroxide + 30 ml sulfuric acid). Amorphous carbon nanotube arrays were then poured into the solution and the mixture was treated in a microwave oven at 80 °C with power of 850 watts for 30 minutes [8]. After the treatment, the nanotubes were washed with distilled water. In the second experiment, piranha solution was made with a ratio of 1:2 (10 ml

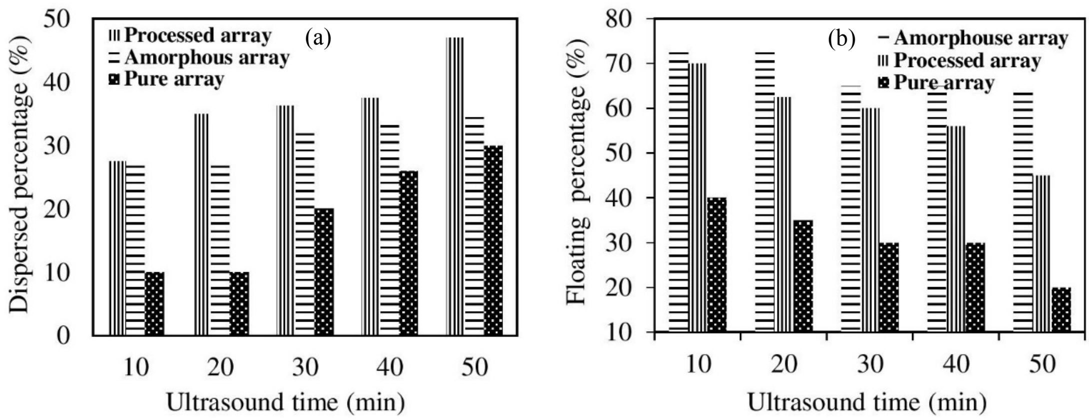


Figure 1. a) Dispersed percentage and b) floating percentage vs ultrasound time for different samples in water

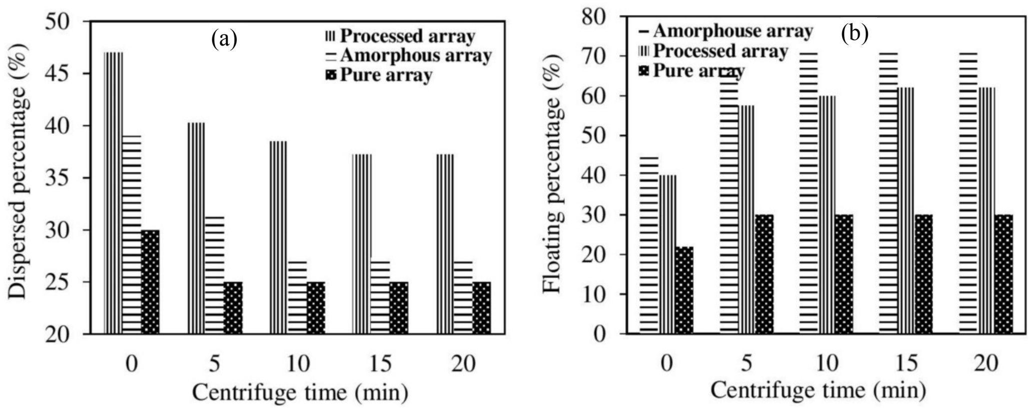


Figure 2. a) Dispersed percentage and b) floating percentage vs centrifuge time for different samples in water

purification procedure was carried out in the same way as the previous experiment. In the third experiment, amorphous carbon nanotubes were treated in accordance with the first experiment by only changing the microwave purification time to 10 and 60 minutes [8]. Finally, deamorphization of the carbon nanotubes was analyzed using several methods, namely, dispersion percentage, floating percentage, and thermal weighing analysis.

3. RESULT AND DISCUSSION

According to Figure 1.a, the dispersed percentage increases with increasing ultrasonic time in all samples. The processed carbon nanotube array has a higher dispersed percentage than the amorphous array.

The processed array is probably better dispersed due to less amorphous and the placement of functional groups on the surface of the nanotubes. Also, the pure array has low dispersion due to strong van der Waals forces between the nanotubes [9, 10].

In Figure 1.b, the floating percentage decreases with increasing ultrasound time in all samples. The amorphous array has the highest floating percentage and the pure array has the lowest. Low amounts of amorphous increases the separation rate of nanotubes, thus reducing the amount of floating [9, 10].

According to Figure 2.a, the dispersed percentage of different arrays decreases with increasing centrifuge time and is almost constant at the end. The processed array also has the highest dispersion. It can be said that with increasing centrifuge time, large particles stick together quickly and after centrifugation, nanotubes in water have reached stability. Also, due to the presence of less amorphous and more functional groups of processed arrays, this sample has a higher dispersed percentage [9, 10].

As shown in Figure 2.b, the floating percentage increased with increasing centrifuge time and reached a constant level over time for all samples. Also, the amount of floating in the pure array was less than other arrays. The other results are similar to Figure 2.a [9, 10].

Table 1. Ratio of different values of functional groups, amorphous carbon and ash to carbon graphite

Array type	Functional group	Amorphous carbon	Ash
Pure array	0	0	0.19
Amorphous array	0	7	0.3
Processed array	0.4	3.4	0.2

Calculated ratios of functional groups, amorphous carbon, and ash in different arrays are presented in Table 1. The processed array has less amorphous carbon and ash than the amorphous array. In addition, some functional groups are also observed in the processed array. Treatment of carbon nanotubes with the piranha solution may have removed the impurities [8, 9].

4. CONCLUSION

In this study, a solution of piranha with a ratio of (3:1) as well as microwave irradiation with processing time of 30 minutes were used to remove amorphous carbon from the nanotube arrays. The percentage of dispersion was the highest in the processed array (about 47%) and the lowest in the pure array (about 30%). Also, the floating percentage was the lowest in the pure array (approximately 20%) and the highest in the amorphous array (approximately 63%).

ACKNOWLEDGEMENT

The authors sincerely appreciate the Research Laboratory of the Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, for their cooperation in providing the required equipment for this research.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest.

REFERENCES

1. Majumder, M., and Ajayan, P., "Carbon Nanotube Membranes: A New Frontier in Membrane Science", *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 291-310, 2010.
2. Wepasnick, K., Smith, B., Bitter, J., and Fairbrother, D., "Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 396, pp. 1003-1014, 2010.
3. Soltani, M., Niroumand, B., and Shamanian, M., "Optimization of Surface Mechanical Properties and Characterization of AZ31B/CNT Nano-composite through Friction Stir Processing (FSP) using Response Surface Methodology (RSM) Design of Experiment", *ESTEGHLAL Journal of Advance Materials in Engineering*, Vol. 36, No.2, pp. 15-32, 2017.
4. Balasubramanian, K., and Burghard, M., "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", *Small*, Vol. 1, No. 2, pp. 180-192, 2005.
5. Mahalingam, P., Parasuram, B., Maiyalagan, T., and Sundaram, S., "Chemical Methods for Purification of Carbon Nanotubes-A Review", *Journal of Environment Nanotechnology*, Vol. 1, No. 1, pp. 53-61, 2012.
6. Das, R., E. Ali, Md., Abd Hamid, Sh., M. Annuar, M. S., and Ramakrishna, S., "Common Wet Chemical Agents for Purifying Multiwalled Carbon Nanotubes", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014, pp. 1-9, 2014.
7. Hammadi, A., Jasim, A., Abdulrazzak, F., Al-Sammarraie, A., Cherifi, Y., Boukherroub, R., and Hussein, F., "Purification for Carbon Nanotubes Synthesized by Flame Fragments Deposition via Hydrogen Peroxide and Acetone" *Materials*, Vol. 13, No. 10, pp. 2342-2351, 2020.
8. Liu, J., and Harris, A., "Microwave-Assisted Acid Digestion of Alumina-Supported Carbon Nanotubes", *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, No. 3, pp. 602-608, 2008.
9. Jaafaripour Maybody, J., Salahi, E., Nemati, A., and Amin, M. H., "In-situ Preparation of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite and Investigation of its Microstructure and Morphology", *ESTEGHLAL Journal of Advance Materials in Engineering*, Vol. 30, No.1, pp. 1-11, 2010.
10. Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Schrote, K. E., Wilson, HK., Diegelmann, SR., and Fairbrother, D. H., "Surface and Structural Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments", *Carbon*, Vol. 49, No. 1, pp. 24-36, 2011.