

عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی با کمترین تخریب ساختاری به روش شیمیایی

زینب کمالی، صاحبعلی منافی* و مجتبی جعفریان

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۱/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۲/۰۵

چکیده

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی با خلوص بالا به روش شیمیایی و با استفاده از اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک عامل دار شد. به منظور بررسی مورفولوژی نانولوله‌های خام و عامل دار شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری استفاده شد. همچنین برای بررسی گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی سطح نانولوله‌ها، از روش‌های طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. طبق نتایج مخلوط اسیدی مناسب برای عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی حاوی اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک با مقادیر حجمی ۶۰، ۲۰ و ۲۰ ml، غلظت‌های به ترتیب ۱۲، ۱۰ و ۱۰ مولار در حضور ۰/۱ g نانولوله کربنی می‌باشد. دمای °C ۱۵۰ و زمان ۴ h پارامترهای بهینه برای ایجاد گروه‌های عاملی بر روی سطح نانولوله‌ها می‌باشند. طبق نتایج نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با کمترین تخریب ساختاری حاصل شد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز حضور گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و هیدروکسیل را بر روی سطح نانولوله‌ها تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، عامل دار کردن، دیسپرس شدن.

۱- مقدمه

صورت گیرد. همچنین پژوهش‌های فراوانی نیز بر روی ساختار اتمی و ساختارهای الکترونی نانولوله انجام شده است. نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes: CNTs) بطور گسترده به روش رسوب بخار شیمیایی تولید می‌شوند، اما نانولوله‌های رشد کرده اغلب همراه با تولید کربن آمورف و اختلاط با ذرات فلزی می‌باشند [۹-۶]. بعلاوه سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده دارای مکان‌های آبگریز فراوانی برای جذب انواع ترکیبات آلی می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند این فعل و انفعالات آبگریز به تنهایی قادر به توجیه تمام واکنش‌ها بین ترکیبات شیمیایی آلی و نانولوله‌های کربنی نمی‌باشند [۱۰]. سایر

امروزه زمینه‌های کاربردی فراوانی برای نانوالیاف شناخته شده است که از جمله آنها می‌توان به فیلتراسیون، رهایش دارو، مهندسی بافت، حسگرها، ذخیره‌سازی هیدروژن و لباس‌های محافظ اشاره نمود [۵-۱]. خواص ویژه و منحصر بفرد آنها از جمله مدول یانگ بالا و استحکام کششی خوب از یک طرف و طبیعت ویژه نانولوله‌های کربنی (کربن ماده‌ای کم وزن، بسیار پایدار و ساده جهت انجام فرآیندها می‌باشد) باعث شده که در دهه گذشته تحقیقات بسیاری در زمینه تولید و بکارگیری این مواد

*عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: manafi@iau-shahrood.ac.ir

تاکنون استفاده از آمین‌ها و تری‌آمین‌ها جهت ایجاد گروه‌های عاملی گزارش شده است [۳۰-۲۶]. همچنین اثر پلاسما بر اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفته است [۳۰]. در کار حاضر با استفاده از روش شیمیایی و عملیات اسیدی گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌های کربنی با خلوص بالا ایجاد شد. در این پژوهش هدف اصلی عامل‌دار کردن MWCNTs با کمترین تخریب ساختاری و در عین حال دستیابی به سوسپانسیون پایدار از نانولوله‌های کربنی موجود در محیط‌های کلوتیدی می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش به منظور عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با خلوص ۹۹٪ به روش شیمیایی از اسیدهای H_2SO_4 ، HNO_3 و HCl که از شرکت مرک تهیه شده بود، استفاده شد. از دو روش جهت عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌ها استفاده شد. در روش اول محلولی از اسیدهای H_2SO_4 و HNO_3 با نسبت حجمی ۳ به ۱ تهیه و به میزان ۰/۱ گرم نانولوله کربنی به آن اضافه شد. ترکیب حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای $150^\circ C$ با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. سپس بعد از مدت ۲۰ ساعت پیرسازی با افزودن آمونیاک خنثی‌سازی محلول صورت گرفت و پس از فیلتر کردن، در دمای $85^\circ C$ به مدت ۴ ساعت خشک شد. در روش دوم محلولی حاوی اسیدهای H_2SO_4 ، HNO_3 و HCl به ترتیب با مقادیر حجمی ۶۰، ۲۰ و ۲۰ ml تهیه شد و همانند روش قبل عملیات عامل‌دار کردن سطح صورت گرفت. جدول ۱ نشان دهنده کدهای نمونه‌های تهیه شده می‌باشد.

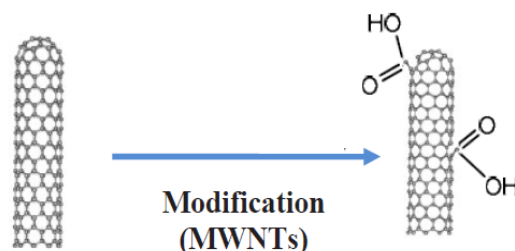
جدول ۱: کدهای نمونه‌های تهیه شده در اسیدهای مختلف.

کد نمونه	اسیدهای مورد استفاده
CNT	-
CNT _{sn}	HNO_3 و H_2SO_4
CNT _{snc}	HCl و HNO_3 ، H_2SO_4

جهت تعیین مورفولوژی MWCNTs عامل‌دار شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30)

سازوکارها همچون فعل و انفعالات $\pi-\pi$ بین سیستم‌های بالکی π روی سطح نانولوله‌های کربنی و گروه‌های $C=C$ یا حلقه‌های بنزنی مولکول‌های آلی، پیوندهای هیدروژنی و جاذبه‌های الکترواستاتیک از دیگر نیروهای توجیه کننده اتصال مولکول‌های آلی به سطح نانولوله‌های کربنی هستند [۱۴-۱۱]. اصلاح یا عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی از طریق افزایش فعل و انفعالات بین سطحی شامل پیوندهای شیمیایی، فیزیکی یا مکانیکی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح شده و زمینه اتفاق می‌افتد [۱۵]. با این کار تجمع نانولوله‌های کربنی در محلول کاهش و پایداری محلول دیسپرسیون افزایش می‌یابد. لذا اتصال این نانولوله‌ها به زمینه بهبود می‌یابد. یکی از روش‌های عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی عملیات اکسیدی کردن سطح می‌باشد [۱۹-۱۶]. روش اکسید کردن سطح، ایجاد گروه‌های عاملی با استفاده از روش‌های شیمیایی می‌باشد. تاکنون پژوهشگران بسیاری از این روش جهت بهبود برهمکنش و دیسپرس شدن مواد در محیط مورد نظر استفاده کرده‌اند [۲۰]. دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر در کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی وابسته به دیسپرس شدن هموژن نانولوله‌ها در ماتریس می‌باشد [۲۴-۲۱]. یکی از روش‌های مناسب جهت افزایش برهمکنش بین ماتریس و تقویت کننده و دیسپرس شدن هموژن تقویت کننده در ماتریس، ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح تقویت کننده می‌باشد [۲۶، ۲۵].

عامل‌دار کردن، یک فرآیند شیمیایی است که بر اساس آن، بر روی سطح مواد، گروه‌های عاملی مورد نظر (OH، C=O، COOH) را ایجاد می‌کنند [۲۷]. شکل ۱ شماتیکی از نانولوله‌های عامل‌دار شده به روش شیمیایی را نشان می‌دهد [۲۸].



شکل ۱: شماتیکی از عامل‌دار شدن MWNTs به روش شیمیایی [۲۸].

زیادی از مکان‌های بی‌نظم می‌شود. طبق تصاویر ۳-الف و ۳-ب، در حالت استفاده از محلول حاوی اسید نیتریک و اسید سولفوریک عدم تخریب ساختار نانولوله‌ها در محیط اسیدی، پایداری شیمیایی بالا و همچنین آسیب کمترشان بعد از عملیات اسیدشویی مشاهده می‌شود.

این در صورتی است که در تصاویر ۳-ج و ۳-د که نانولوله‌ها در مخلوطی حاوی اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مخلوط شدند مقداری زبری بر روی سطح نانولوله‌ها ایجاد شده است که موید آسیب جزئی کربن گرافیتی می‌باشد. این پدیده ناشی از فرآیندهای عامل‌دار شدن یا اکسیداسیون سطحی می‌باشد. واکنش عامل‌دار شدن باعث گسیختگی شبکه کربنی sp^2 نانولوله‌های کربنی می‌شود، بنابراین این مساله به عنوان احتمالی برای ایجاد زبری سطحی در MWCNTs باشد. طبق نتایج مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده دارای طولی در محدوده ۹-۷ μm می‌باشند.

۳-۲- نتایج طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان اطلاعاتی در رابطه با خلوص، وجود نواقص، جهت‌گیری و نظم نانولوله‌ها در اختیار قرار می‌دهد. این روش در توصیف ویژگی‌های ساختاری نانولوله‌های کربنی بسیار موفق بوده است.

اساس کار آن بر پایه نشان دادن اختلاف طیف مشخصه کربن‌های sp ، sp^2 ، sp^3 و کربن‌های نامنظم sp^2 ، فلورن‌ها و نانولوله‌های کربنی می‌باشد. شکل ۴ نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های CNTs، CNT_{sn} و CNT_{snc} را نشان می‌دهد. در محدوده فرکانس بالای طیف رامان، دو پیک مشاهده می‌شود که از مشخصه‌های نانولوله‌های کربنی می‌باشند.

همانطور که ملاحظه می‌شود دو پیک اصلی در 1333 و 1577 cm^{-1} تحت عناوین به ترتیب باندهای D و G وجود دارند. پیک دیگری در 2680 cm^{-1} به نام باند D' می‌باشد. ایجاد نواقص ساختاری در نانولوله‌ها بر حالت‌های ارتعاشی رامان آنها تاثیر می‌گذارد.

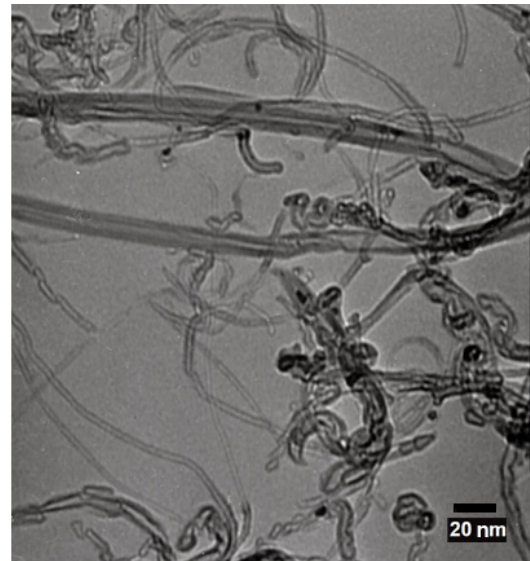
این پیک (D') پیک درجه دوم 1333 cm^{-1} بوده و به شدت به یکپارچگی ساختاری نانولوله بستگی دارد. پیک موجود در 2919 cm^{-1} باند G' بوسیله پراش دو فونونی در

استفاده شد. تشخیص گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی نانولوله‌های کربنی توسط آنالیزهای طیف‌سنجی رامان مدل Almega و مادون قرمز (FT-IR) مدل Tensor27 صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی

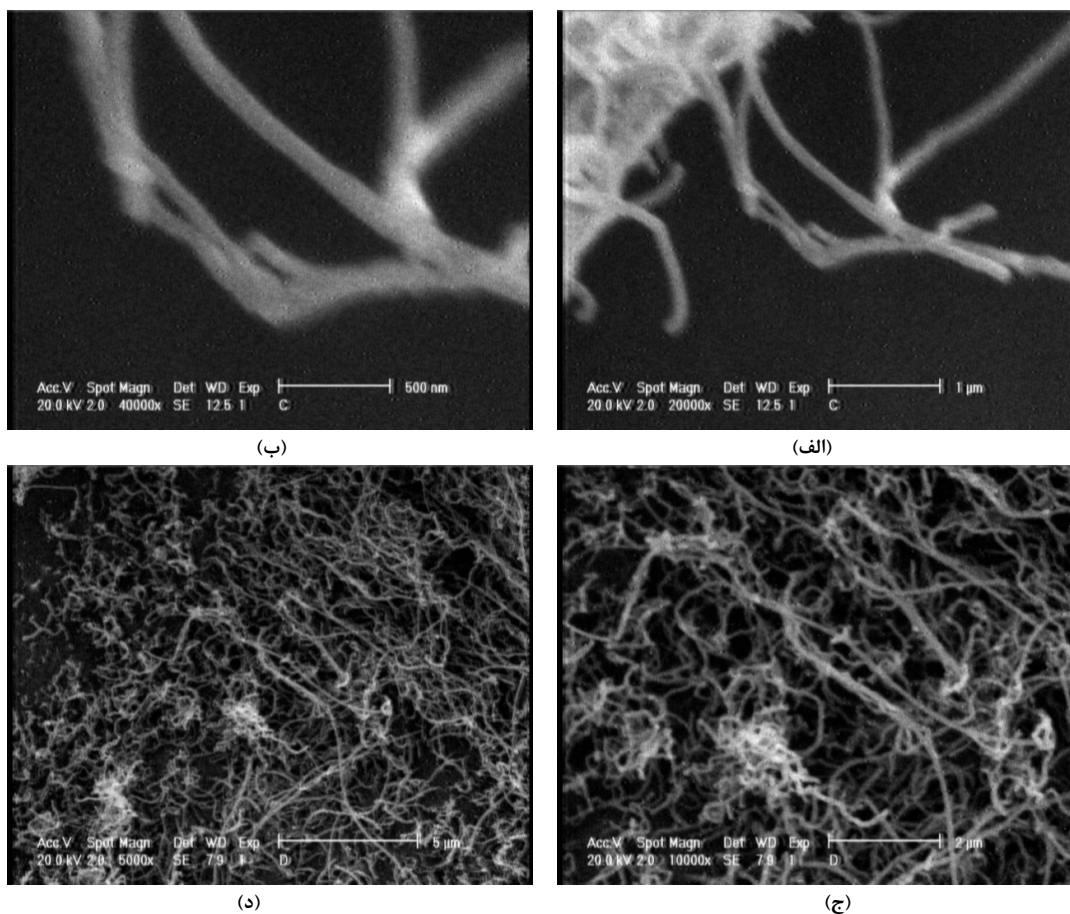
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های خام که به صورت درهم پیچیده می‌باشند را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود قطر نانولوله‌های کربنی به صورت یکنواخت و برابر ۲۰-۵ نانومتر و طول آنها در محدوده ۱۰-۱ میکرومتر می‌باشد.



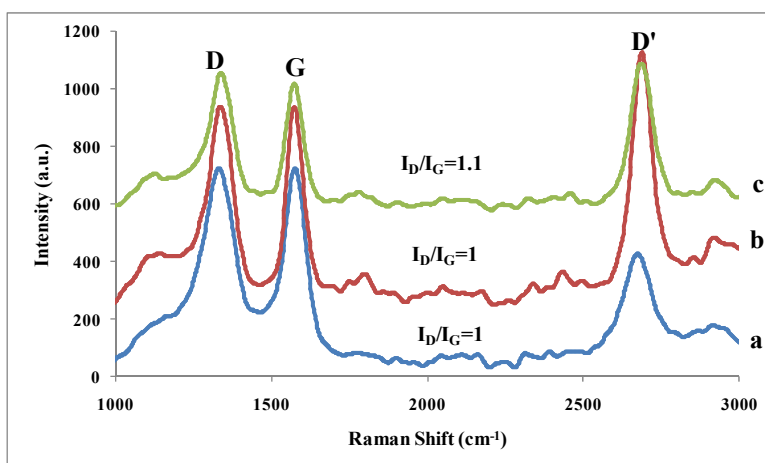
شکل ۲: تصویر TEM از نانولوله‌های عامل‌دار نشده.

میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی احتمال قطعه قطعه شدن نانولوله‌های کربنی در حین عملیات عامل‌دار کردن سطح و تغییرات مورفولوژیکی احتمالی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های عامل‌دار شده با مخلوط اسیدی مختلف را نشان می‌دهد.

عامل‌دار کردن MWCNTs با عوامل اکسید کننده قوی منجر به اچ شدن سطح گرافیتی نانولوله‌ها شده و در نهایت باعث تشکیل لوله‌هایی با طول کوتاهتر و مقادیر



شکل ۳: تصاویر SEM از نانولوله‌های، الف، ب، CNT_{sn} و ج، د، CNT_{snc}.

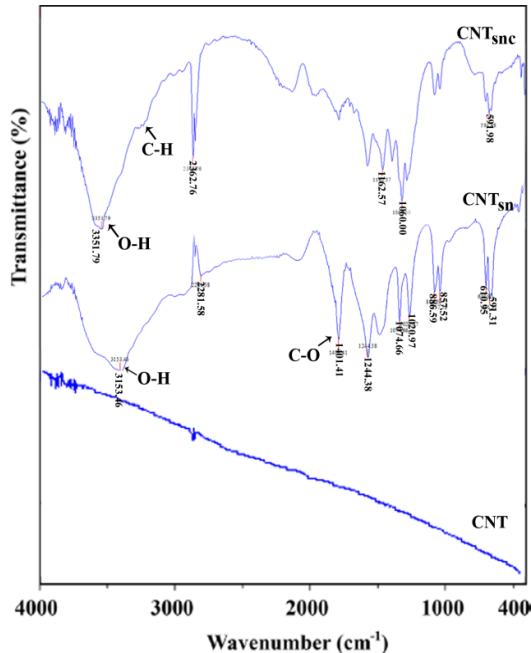


شکل ۴: طیف‌سنجی رامان از نمونه‌های مختلف MWCNT (a)، CNTs (b) و CNT_{snc} (c).

حساسیت آن به اندازه حالت درجه اول نیست. باندهای D و D' در طیف رامان نانولوله‌های کربنی نشان دهنده

اطراف نقطه K ناحیه Brillouin ایجاد می‌شود. این پیک به چگالی نواقص در ساختار نانولوله حساس است، البته

ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌شود. شکل ۵ طیف مادون قرمز نمونه‌های CNT، CNT_{sn} و CNT_{snc} را نشان می‌دهد.



شکل ۵: آنالیز FT-IR از نمونه‌های CNT، CNT_{sn} و CNT_{snc}.

زمانیکه نانولوله‌ها تحت تابش اشعه مادون قرمز قرار می‌گیرند، اختلاف حالت بار بین اتم‌های کربن باعث تشکیل دو قطبی‌های الکتریکی می‌شود. وجود این دو قطبی‌ها منجر به تولید سیگنال‌هایی می‌شود که به صورت طیف ظاهر می‌شوند. تقارن بالا در نانولوله‌های کربنی عامل‌دار نشده باعث تولید سیگنال‌های بسیار ضعیف مادون قرمز می‌شود که علت آن تفاوت ضعیف حالت بار بین اتم‌های کربن است. پیک‌های بین ۲۸۰۰ و ۳۵۰۰ cm⁻¹ از پیک‌های مشخصه ارتعاشات پیوندهای C-H و O-H می‌باشد. این پیک‌ها را می‌توان به گروه هیدروکسیل و کربوکسیلیک نسبت داد. پیک موجود در ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش C-O می‌باشد و معرف گروه‌های کربوکسیلیک است، که به علت اکسیداسیون سطح ایجاد شده است. پیک‌های موجود در محدوده بین ۵۰۰-۱۱۰۰ cm⁻¹ نیز از پیک‌های مشخصه مربوط به CNT_{sn} و CNT_{snc} می‌باشند. همچنین همانطور که

بی‌نظمی، عیوب دیواره و در برخی موارد ناشی از کربن آمورف و باند G نشان دهنده گرافیت مماسی می‌باشد. بطور معمول نسبت شدت I_D/I_G برای اندازه‌گیری کیفی چگالی نواقص استفاده می‌شود، که این نسبت همچنین اطلاعاتی در مورد درجه تبلور نانولوله‌های کربنی نیز، در اختیار قرار می‌دهد. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۴a نسبت I_D/I_G در نانولوله کربنی عامل‌دار نشده برابر ۱ می‌باشد. این نسبت نشان دهنده مقدار کم عیوب ساختاری در ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی بوده که می‌تواند عاملی برای ایجاد مکان‌های فعال برای عامل‌دار کردن بیشتر باشد. همانطور که در شکل ۴b ملاحظه می‌شود با اکسید کردن سطح نانولوله‌ها با اسید سولفوریک و اسید نیتریک نسبت I_D/I_G تغییری نکرده و همچنان ۱ می‌باشد ولی در رابطه با CNT_{snc} نسبت I_D/I_G به مقدار ۱/۱ افزایش یافته است. تغییر در مقدار این نسبت می‌تواند بواسطه تشکیل عیوب جدید و همچنین تغییرات در هندسه نانولوله‌های کربنی باشد. از طرفی حضور باندهای G و D بعد از عملیات عامل‌دار کردن نشان می‌دهد که ساختار نانولوله‌ها حفظ شده است. طیف نانولوله‌های کربنی بعد از عملیات اکسیداسیون، کاهش در شدت باند G (I_G) را از خود نشان می‌دهد. این مساله می‌تواند بدلیل اتصال مناسب گروه‌های عاملی بر پایه اکسیژن بر سطح نانولوله‌ها باشد.

۳-۳- نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز

نانولوله‌ها بواسطه طبیعت کربنی‌شان و همچنین حضور نیروهای جاذبه و اندروالس بین لوله‌ها آگریز می‌باشند، بنابراین حلالیت کمی در آب و سایر حلال‌های آلی از خود نشان می‌دهند و حتی استفاده از امواج فراصوت نیز بهبودی در قابلیت حلالیت آنها ایجاد نمی‌کند.

با این حال، نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با روش‌های شیمیایی و پلاسما رفتاری آبدوست از خود نشان می‌دهند. این احتمال وجود دارد که نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به روش‌های شیمیایی نسبت به نانولوله‌هایی که به روش پلاسما عامل‌دار می‌شوند دارای خاصیت آبدوستی بیشتری باشند، زیرا عملیات اسیدشویی منجر به تشکیل گروه‌های OH بر روی سطح نانولوله‌ها شده که منجر به

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی با خلوص بالا به روش شیمیایی و با استفاده از اسیدهای همچون اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک عامل‌دار شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های عامل‌دار شده نشان دهنده عدم تخریب ساختاری نانولوله‌ها پس از عملیات شیمیایی بود. طبق نتایج آنالیز FT-IR تشکیل گروه‌های عاملی C-H، C-O و O-H بر روی سطح نانولوله‌های کربنی تأیید شد. بر همین اساس غلظت‌های بهینه جهت عامل‌دار نانولوله‌های کربنی برای اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک به ترتیب ۱۲، ۱۲ و ۱۰ مولار تعیین شد.

مراجع

- [1] S. Pegel, P. Potschke, G. Petzold, I. Alig, S.M. Dudkin, D. Lellinger, *Polymer*, **49**, 2008, 974.
- [2] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei, *Mater. Lett.*, **62**, 2008, 641.
- [3] N. Kamanina, P.Y. Vasilyev, S. Serov, V. Savinov, K.Y. Bogdanov, D. Uskokovic, *Acta Phys. Pol. A*, **117**, 2010, 786.
- [4] J. Bae, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2011, 1749.
- [5] L.M. Shi, W. Chu, S.Y. Deng, *J. Nat. Gas Chem.*, **20**, 2011, 48.
- [6] M.L. Gupta, S.A. Sydlik, J.M. Schnorr, D.J. Woo, S. Osswald, T.M. Swager, D. Raghavan, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **51**, 2013, 410.
- [7] F.L. Jin, K. YopRhee, S.J. Park, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2011, 3253.
- [8] A. Zhang, M. Tang, J. Luan, J. Li, *Mater. Lett.*, **67**, 2012, 283.
- [9] C. Baudot, C.M. Tan, *Carbon*, **49**, 2011, 2362.
- [10] S. Mallakpour, A. Zadehnazari, *Synth. Met.*, **169**, 2013, 1.
- [11] S. Mallakpour, A. Zadehnazari, *J. Polym. Res.*, **20**, 2013, 1.
- [12] S. Mallakpour, A. Zadehnazari, *Carbon*, **56**, 2013, 27.
- [13] M. Mohiuddin, S. Hoa, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 2011, 21.
- [14] K. Bui, B.P. Grady, D.V. Papavassiliou, *Chem. Phys. Lett.*, **508**, 2011, 248.
- [15] S.H. Hsiao, W. Guo, W.F. Lee, Y.C. Kung, Y.J. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 2011, 1086.
- [16] A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, S. Zeinali-Heris, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2011, 10261.
- [17] N. Gilani, J. Towfighi, A.M. Rashidi, M.R. Omidkhan, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 4819.
- [18] S. Safari, A.M. Rashidi, H.R. Aghabozorg, L. Moradi, *Applied Surface Science*, **256**, 2010, 3472.
- [19] S.T. Vaitis, C.E. Salmas, O.G. Tsapekis, A.P. Katsoulidis, G.P. Androustopoulos, *Fuel Processing Technology*, **92**, 2011, 2375.
- [20] C. Song, W. Shi, H. Jiang, J. Tu, D. Ge, *Journal of Membrane Science*, **372**, 2011, 340.
- [21] H. Kitamura, M. Sekido, H. Takeuchi, M. Ohno, *Carbon*, **49**, 2011, 3851.
- [22] F.L. Michael, D. Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, *Science*, **339**, 2013, 535.

مشاهده می‌شود شدت پیک‌های CNT_{snc} نسبت به CNT_{sn} بیشتر می‌باشد این مساله نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی بیشتری بر سطح نمونه CNT_{snc} تشکیل شده است.

با مقایسه نتایج طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنجی مادون قرمز می‌توان دریافت که بطور کلی باندهای قوی در طیف IR از یک ترکیب، مربوط به باند ضعیف در رامان و بالعکس می‌باشند.

علت این امر با توجه به ویژگی‌های الکتریکی حاصل از ارتعاشات قابل توضیح است. اگر یک پیوند به شدت پلاریزه شود، تغییرات کوچک در طول پیوند در حین ارتعاش، تنها منجر به تاثیر کمی بر روی قطبش می‌شود. بنابراین ارتعاشات مربوط به پیوندهای قطبی (C-O، N-O و O-H) دارای پراکندگی نسبتاً ضعیفی در رامان می‌باشند. این پیوندها در حین حرکت‌های ارتعاشی ایجاد تغییر بزرگی در گشتاور دوقطبی می‌کنند و در نتیجه باند جذب IR قوی تولید می‌شود. در مقابل، پیوندهای نسبتاً خنثی مانند C=C و C-H، C-C متحمل تغییرات شدیدی در پلاریزاسیون در حین ارتعاش می‌شوند ولی گشتاور دوقطبی مشابه حالت قبل تحت تاثیر زیادی قرار نمی‌گیرند و ارتعاشاتی که عمدتاً شامل این نوع از پیوندها می‌باشند دارای پراکندگی رامان قوی اما شدت ضعیف در طیف IR می‌باشند.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود در رابطه با نمونه CNT_{sn} در محدوده ۳۵۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ پیک جذبی پهن و با شدت کم وجود دارد که به حضور گروه هیدروکسیل نسبت داده شد، با مقایسه آن با نتایج طیف‌سنجی رامان در شکل ۴b افزایش بیشتر در باند D' مشاهده می‌شود که نشان دهنده بی‌نظمی و عیوب دیواره بیشتر بر روی سطح نانولوله‌های کربنی می‌باشد. بنابراین نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تأیید کننده نتایج طیف‌سنجی رامان می‌باشد. همچنین در مورد نمونه CNT_{snc} پیک موجود در طیف‌سنجی مادون قرمز در محدوده ذکر شده با شدت بیشتر و پهنای کمتری می‌باشد که به همین ترتیب در نتایج طیف‌سنجی رامان این نمونه در شکل ۴c پیک مربوط به باند D' نسبت به نمونه CNT_{sn} از شدت کمتری برخوردار است.

- [26] X.L. Ling, *Applied Surface Science*, **276**, 2013, 159.
- [27] F.C. Meng, J.N. Zhao, Y.T. Ye, X.H. Zhang, Q.W. Li, *Nanoscale*, **4**, 2012, 7464.
- [28] Y.N. Liu, M. Li, Y.Z. Gu, *Carbon*, **52**, 2013, 550.
- [29] A.S. Wu, T.W. Chou, *Materials Today*, **15**, 2012, 7.
- [30] Z.Y. Zhao, Z.H. Yang, Y.W. Hu, J.P. Li, X.M. Fan, *Applied Surface Science*, **276**, 2013, 476.
- [23] W.B. Lu, M. Zu, J.H. Byunet, B.S. Kim, T.W. Chou, *Advanced Materials*, **24**, 2012, 1805.
- [24] R.H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews, M. Meier, S. Osbeck, A. Andreu, C. John-Ston, A. Crosslry, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 4835.
- [25] H. Gong, S.T. Kim, J.D. Lee, S. Yim, *Applied Surface Science*, **266**, 2013, 219.