

مروری بر عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی و کاربرد آنها در فرایندهای تصفیه و جداسازی

سید سیاوش مدائنی*، سیروس زین‌الدینی

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: smadaeni@yahoo.com

چکیده

در طول دهه گذشته، فعالیت‌های محققین به طور قابل توجهی در زمینه نانومواد افزایش یافته است. در این میان نانولوله‌های کربنی به علت نسبت طول به قطر زیاد، مساحت سطح خارجی قابل دسترسی بزرگ، و واکنش پذیری مطلوبی که دارند، به عنوان جاذبی بسیار کارآمد برای حذف فلزات سنگین، ماکرو مولکول‌ها، و میکروارگانسیم‌ها به کار می‌روند. همچنین از این مواد در فرایندهای غشایی به منظور دستیابی به شار و انتخاب‌گری بالا استفاده شده است. اضافه کردن نانولوله‌های کربنی موجب افزایش بازدهی فوتوکاتالیزرها برای حذف آلودگی‌ها نیز شده است. با عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی، می‌توان از تجمع آنها در محلول جلوگیری کرده، باعث افزایش کارایی و پخش شدن یکنواخت آنها گردید.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های کربنی، جداسازی، تصفیه، غشاء، جذب سطحی، عامل دار کردن

۱- مقدمه

برای واکنش‌های اضافی بر روی پیوند دوگانه (کربن - کربن) می‌باشد [۲].

نانولوله‌ها بر حسب نوع رول شدن دارای انواع زیگزاگ، کایرال، و آرمچیر می‌باشند (شکل (۳)). و در تقسیم‌بندی دیگر می‌توان آنها را به صورت نانولوله تک دیواره^۱ (SWCNT) و نانولوله چند دیواره^۲ (MWCNT) در نظر گرفت [۳]. این مواد دارای استحکام مکانیکی فوق‌العاده بالا (دارای بیشترین مدول یانگ و مقاومت کششی) [۴]، و خواص الکتریکی جالبی هستند که بر حسب نوع رول شدن می‌توانند فلزی یا نیمه هادی باشند و به خاطر انحنایی که نسبت به گرافیت مسطح دارند، کشش زاویه‌ای در اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 تغییر شکل یافته آنها ایجاد می‌شود و آنها را بسیار واکنش‌پذیر می‌کند. شعاع

نانولوله‌های کربنی به عنوان یکی از چندشکل‌های کربن و از خانواده^۳ باکمینستر فولرن‌ها^۴، در سال ۱۹۹۱ توسط سومیو ایجیما^۲ به طور کاملاً اتفاقی، با استفاده از روش تخلیه قوس الکتریکی، در شرکت NEC ژاپن کشف شد [۱]. یک نانولوله را می‌توان به صورت استوانه‌ای توخالی دارای نسبت طول به قطر بالا (حدود ۱۰۰۰) در نظر گرفت که از رول کردن ورقه‌های گرافیت تهیه شده است. (شکل (۱)). این لوله‌ها علاوه بر شبکه ۶ ضلعی گرافیتی ممکن است در نقاطی از لوله دارای نقص‌های ۵ و ۷ ضلعی باشند که طرح اجمالی آن در شکل (۲) نشان داده شده است. این نقص باعث تغییر شکل موضعی در انحنا لوله می‌شود و این، محل بسیار مطلوبی

3. Single-Walled Carbon Nanotube
4. Multi-Walled Carbon Nanotube

1. Buckminsterfullerene
2. Sumio Iijima

کاربرد مهم نانولوله‌های کربنی در فرایندهای تصفیه و جداسازی می‌باشد که از آنها به عنوان جاذبه‌های بسیار کارآمد، صافی‌های نانوحفره، و فوتوکاتالیزگرهای تجزیه کننده مواد آلی آنها استفاده می‌شود. یکی از مشکلات مهم استفاده از نانولوله‌ها تمایل زیاد آنها به تجمع روی همدیگر و پخش شدن بسیار پایین آنها در محلول‌های آبی و آلی می‌باشد که برای غلبه بر آن، نانولوله‌ها را به صورت‌های مختلف عامل دار می‌کنند [۶].

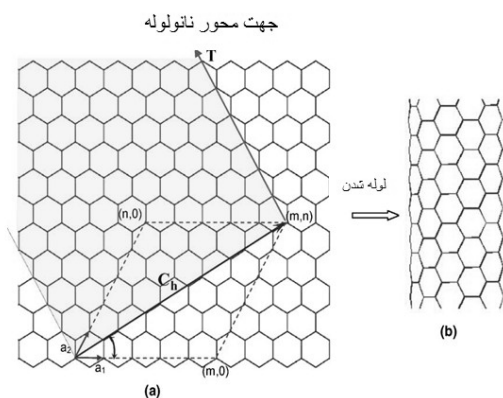
۲- عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی

۲-۱ عامل دار کردن کووالانسی

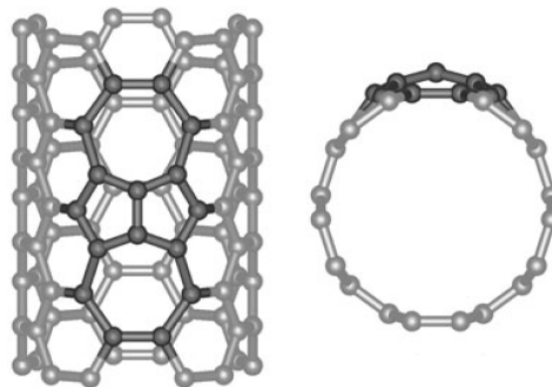
نانولوله‌های خام دارای ناخالصی بوده و به علت نیروهای واندروالسی بین لوله‌ها، آنها تمایل به جمع شدن روی همدیگر و تولید توده‌هایی درون محلول دارند. این ویژگی باعث کاهش سطح قابل دسترس این مواد شده و کارایی آنها را پایین می‌آورد. برای غلبه بر این مشکلات و همچنین ایجاد گروه‌های عاملی مناسب، آنها را با اکسیدکننده‌های مختلف عامل دار می‌کنند. یکی از روش‌های بسیار متداول عامل دار کردن نانولوله‌ها، عمل آوری اسیدی در مخلوط $(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4)$ می‌باشد که باعث ایجاد گروه‌های کربوکسیلی بر روی آن می‌شود که بعد از تیوله شدن (واکنش با SOCl_2) مستعد واکنش‌پذیری‌های بعدی، تحت واکنش‌های آمیددار شدن و استری شدن می‌شوند [۷] (شکل (۴)). این شکل به وضوح نشان می‌دهد که با کلرو اسید کربوکسیلیک دار شدن نانولوله‌ها، به راحتی می‌توان اتم کلر را با گروه‌های الکلی و امیددی جایگزین کرد. انواع دیگر عامل دار کردن کووالانسی مانند هیدروژن دار کردن، آلکیل دار کردن، فلئوئوردار کردن، اوزون کافت و دیگر واکنش‌ها در شکل (۵) نشان داده شده است. شکل نشان می‌دهد که با واکنش‌گرهای مختلف می‌توان گروه‌های عاملی متفاوتی را روی نانولوله‌ها ایجاد کرد که هر کدام به عنوان پیش ماده‌هایی برای مقاصد خاص مانند جذب و ذخیره‌سازی گازها و بستری کاتالیزی و غیره استفاده می‌شوند.

واکنش‌های کووالانسی CNTها با بسپارها بسیار مهم است. زیرا زنجیره‌های بسپاری بلند به پخش کردن لوله‌ها در محدوده گسترده‌ای از حلال‌ها، حتی در درجه پایین عامل دار شدن، کمک می‌کنند. دو روش عمده برای اتصال کووالانسی مواد بسپاری به

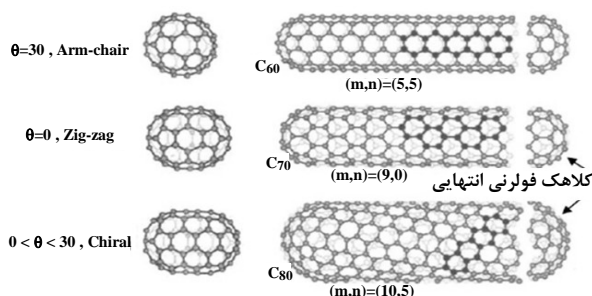
کوچک، ساختار شبه یک بعدی، و سطح ویژه بزرگ نانولوله‌ها باعث کاربرد این مواد در جداسازی‌های زیست‌شناختی، خالص‌سازی، کاربرد در حسگرها و شناساگرها، ذخیره انرژی، و الکترونیک مولکولی و نانو کامپوزیت‌ها شده است [۵].



شکل ۱- رول شدن بُرداری که ساختار نانولوله را مشخص می‌کند. (الف) صفحه گرافیت (ب) نانولوله کربنی [۳]



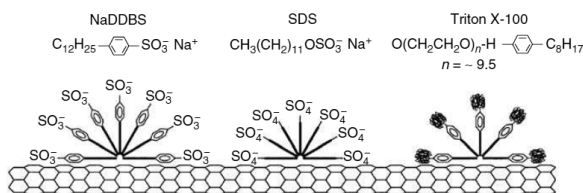
شکل ۲- نقص ۵ و ۷ ضلعی بر روی دیواره جانبی نانولوله



شکل ۳- نانولوله‌های زیگزگ، کایرال، و آرم‌چیر

و کلاهک‌های متناظر آنها [۲]

سطح^۳، و زیست‌مولکول‌ها می‌باشد. عامل دار کردن غیر کووالانسی CNTها به این دلیل بسیار مورد توجه است که اتصال این اجزا به سطح نانولوله، بر روی شبکه الکترونیکی آن تأثیری ندارد. یکی از روشهای غیر کووالانسی، استفاده از مواد فعال در سطح^۴ روی سطح CNTهاست که به شکل‌گیری کلوئیدهای پراکنده پایدار آنها کمک می‌کند. نیروی دافعه‌ای که به وسیله مواد فعال در سطح اعمال شده است، بر نیروی جاذبه واندروالسی که بین سطوح کربنی وجود دارد غلبه کرده و باعث پراکندگی نانولوله‌ها می‌شود. از ساده‌ترین و مشهورترین مواد فعال در سطح که برای حل کردن CNTها استفاده می‌شوند عبارتند از: سدیم دودسیل سولفات (SDS)، لیتیم دودسیل سولفات (LIDDS) و سدیم دودسیل بنزنوسولفونات (NaDDBS)، که در شکل (۶) نشان داده شده‌اند [۹].



شکل ۶- طرح اجمالی مواد فعال در سطح بر روی CNTها [۹]

۳- کاربرد نانولوله‌ها به عنوان جاذب

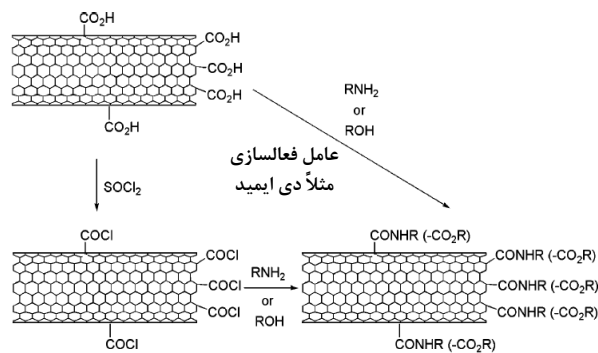
CNTها به عنوان جاذبهای کارآمدی، که پتانسیل بالایی برای حذف تعداد زیادی از آلودگی‌های آلی و غیر آلی مانند دی‌اکسان‌ها، ترکیبات آلی فرار جریان هوا، ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن، تری‌هالومتان‌ها، اجسام آلی خاک، باکتری‌های بیماری‌زا، و انواع یون‌های فلزی دو ظرفیتی دارند، شناخته شده‌اند [۱۰ و ۱۱]. در ادامه حذف فلزات سنگین بررسی می‌شود.

یکی از کاربردهای گسترده CNTها حذف یون‌های فلزی سمی دو ظرفیتی M^{2+} (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) از پساب‌های صنعتی است.

۳-۱ معادله تک‌دما‌ی جذب

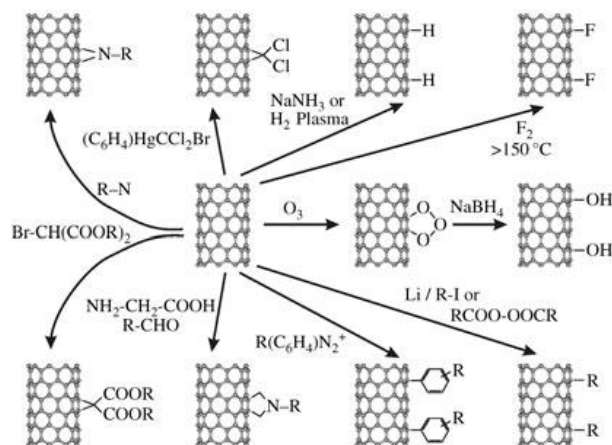
جذب یون‌های فلزی بر روی CNTها توسط هر دو نوع معادله جذبی

سطح نانولوله‌های کربنی وجود دارد که به روشهای «گرافت از»^۱ و «گرافت به»^۲ مشهور هستند. در روش گرافت به، بسیار با وزن مولکولی مشخص سنتز شده و به دنبال آن به سطح گرافیتی نانولوله وصل می‌شود. روش گرافت از، مبتنی بر پیوند کووالانسی پیش ماده بسیاری بر روی سطح نانولوله و به دنبال آن گسترش بسیارش در حضور اجزای تکپار می‌باشد [۸].



شکل ۴- واکنش‌های مشتق‌سازی روی گروه‌های

عاملی اسیدی [۷]



شکل ۵- انواع واکنش‌های اضافی بر روی نانولوله‌های کربنی [۶]

۲-۲ عامل دار کردن غیر کووالانسی

یکی از روش‌های پخش کردن CNTها به صورت منفرد در محلول‌ها، پوشاندن سطح لوله‌ها به صورت غیر کووالانسی توسط انواع مختلفی از بسپارها، ترکیبات آروماتیک چند هسته‌ای، مواد فعال در

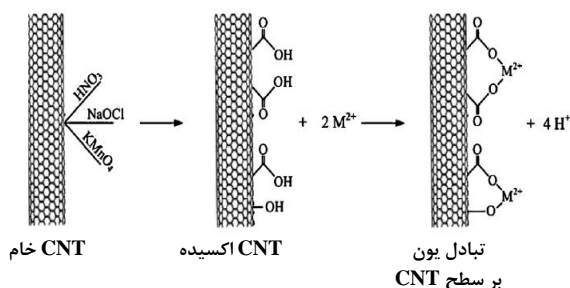
3. Surfactant
4. Surfactant

1. Grafting from
2. Grafting to

MWCN ها است که دو دلیل برای آن ذکر کرده اند؛ نخست آنکه SWCNT های اکسید شده دارای گروه‌های عاملی اسیدی سطحی بیشتری نسبت به MWCNT های اکسید شده هستند و دوم اینکه، زتا پتانسیل SWCNT های اکسید شده، منفی تر از MWCNT های اکسید شده در pH=7 می‌باشند که باعث جاذبه الکترواستاتیکی قوی تری بین SWNT ها و یون‌ها می‌شود. برای دیگر یون‌ها نیز آزمایش‌هایی صورت گرفته و در مقایسه با دیگر جاذب‌ها، مشخص شده است که CNT ها در مقایسه با بعضی از جاذب‌ها بهتر و در مقایسه با تعداد اندکی، ضعیف تر عمل می‌کنند [۱۰]. به عنوان مثال ظرفیت جذب فلزات سنگین بر روی نانولوله‌های کربنی نسبت به چیتوسان اصلاح شده^۵ [۱۶] و زیست توده‌های دانه‌ای^۶ [۱۷] بهتر و نسبت به کربن فعال^۷ [۱۸] و تفاله چغندر^۸ [۱۹] کمتر است.

۳-۳ مکانیسم جذب

مکانیسم‌هایی که در آنها ذرات فلزی جذب CNT ها می‌شوند، بسیار پیچیده‌اند و آن را به برهمکنش‌های الکترواستاتیک، جذب - رسوب و برهمکنش‌های شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی CNT ها نسبت داده‌اند. به طور معمول، اعتقاد بر این است که برهمکنش‌های شیمیایی، عامل اصلی این جذب‌ها هستند که در شکل (۷) به صورت اجمالی نشان داده شده‌اند [۲۰]. پروتون گروه‌های کربوکسیلیک اسید و الکی روی CNT ها، با یون‌های فلزی در فاز آبی مبادله می‌شود که بعد از این تبادل، بخاطر آزادسازی H⁺ در محلول، pH آن را کاهش می‌دهد و با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، یون‌های H⁺ بیشتری آزاد می‌شود که در نتیجه باعث کاهش بیشتر pH می‌گردد.

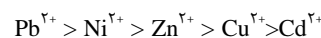


شکل ۷- طرح اجمالی مکانیسم اصلی جذب یون‌های دو ظرفیتی بر روی سطح نانولوله [۱۸]

لانگمویر^۱ و فروندلیش^۲ گزارش شده است. معادله لانگمویر برای تعادل دینامیکی فرایند جذب بر روی سطوح کاملاً همگن صادق است. در حالی که معادله فروندلیش برای سطوح ناهمگن قابلیت کاربرد دارد. لی^۳ [۱۲] و همکارانش نشان دادند که جذب Pb^{۲+} روی CNT های خام و بدون اصلاح، متناسب با معادله فروندلیش است. تعدادی دیگر از محققین بیان کرده‌اند که جذب یون‌های فلزی روی CNT ها، مانند جذب Ni^{۲+} روی MWCNT های اکسید شده که توسط چن^۴ [۱۳] صورت گرفت، از معادله لانگمویر پیروی می‌کند. همچنین در برخی از موارد، فرایند جذب یون‌های فلزی سنگین با استفاده از CNT ها از معادلات لانگمویر و فروندلیش به صورت همزمان پیروی می‌کند [۱۴-۱۵].

۲-۳ ظرفیت جذب

بر اساس کارهای صورت گرفته توسط پژوهشگران مختلف، در مورد حداکثر جذب یون‌های فلزی دو ظرفیتی بر روی CNT های دستکاری نشده و اکسید شده، نتایج بدست آمده است که مشخص می‌کند مقدار جذب یون‌ها توسط CNT های مختلف، تقریباً به ترتیب زیر است [۱۰]:



ظرفیت جذب یون‌های فلزی توسط CNT های دست نخورده پایین است اما به طور چشمگیری بعد از اکسید شدن توسط محلول‌های HNO^۳، NaOCl و KMnO_۴ افزایش می‌یابد. این پدیده می‌تواند اینگونه توضیح داده شود که کلاهی CNT ها باز شده و شکستگی‌ها در محل‌هایی که نقص‌های پنج و هفت ضلعی وجود دارند، توسط عوامل اکسیدکننده ایجاد می‌شود. بنابراین فرایند اکسید شدن، پخش شدن آنها را بهبود بخشیده و باعث افزایش مقدار زیادی از گروه‌های عاملی دارای اکسیژن مانند: -COOH و -OH بر روی سطح CNT ها می‌شود. این گروه‌های عاملی باعث افزایش بار منفی بر روی سطح کربن شده و اتم‌های اکسیژن گروه‌های عاملی، جفت الکترونی‌های تنهای خود را به یون‌های فلزی می‌دهند که در نتیجه ظرفیت تبادل کاتیونی آنها را بالا می‌برد.

برای جذب یون‌های Ni^{۲+} و Zn^{۲+} عملکرد SWCN ها بهتر از

5. Modified Chitosan
6. Granular Biomass
7. Activated Carbon
8. Sugar Beet Pulp

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Li
4. Chen

۳-۴ اثر pH

جذب Ni^{2+} و Zn^{2+} با افزایش pH در محدوده ۱ تا ۸ افزایش می‌یابد و با کمی نوسان به مقدار بیشینه خود در محدوده (۸-۱۱) می‌رسد، و سپس در pH=۱۲ کاهش می‌یابد. محدوده pH از ۸ تا ۱۱ می‌تواند برای جذب Zn^{2+} و Ni^{2+} از محلولهای آبی انتخاب شود. اثر pH محلول می‌تواند با در نظر گرفتن بار سطحی CNTها و درجه یونیزه شدن توضیح داده شود. می‌دانیم که یون‌های فلزات دو ظرفیتی در آبها به صورت M^{2+} ، $\text{M}(\text{OH})^+$ ، $\text{M}(\text{OH})_2$ ، $\text{M}(\text{OH})_3^-$ و صورت‌های دیگر می‌باشد. در $\text{pH} < 8$ یون نیکل به طور غالب به صورت M^{2+} است و حذف M^{2+} به طور عمده توسط فرایند جذب انجام می‌شود. بنابراین، این واقعیت را که بیشتر جذب M^{2+} در pH بالا اتفاق می‌افتد، می‌توان به کاهش رقابت بین H^+ و M^{2+} برای جذب نسبت داد که در pH بالا مقدار H^+ کم می‌شود و جذب بیشتر M^{2+} اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، در pH بالا سطح CNTها دارای بار منفی بیشتری می‌شود که باعث جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر M^{2+} می‌گردد. در محدوده pH از ۸ تا ۱۱ بیشترین حذف M^{2+} مشاهده شده است که ممکن است توسط تشکیل یون‌های هیدرولیزی $[\text{M}(\text{OH})_2^+, \text{M}(\text{OH})_3^-]$ توضیح داده شود. انحلال‌پذیری پایین این گونه‌ها می‌تواند در مقدار بیشینه حذف M^{2+} سهمی داشته باشد. در $\text{pH} = 12$ یون نیکل به طور غالب به صورت $\text{M}(\text{OH})_3^-$ است. بنابراین کاهش در حذف M^{2+} را که در $\text{pH} = 12$ اتفاق می‌افتد، می‌توان به افزایش رقابت بین OH^- و $\text{M}(\text{OH})_3^-$ در یک جایگاه جذبی از CNT، نسبت داد. علاوه بر آن، بار منفی سطحی CNTها، ممکن است باعث یک دافعه الکترواستاتیکی با $\text{M}(\text{OH})_3^-$ شود [۱۰].

۳-۵ قدرت یونی

قدرت یونی به عنوان تابعی از غلظت کل یون‌های موجود در محلول، اثرات منفی بر روی جذب شدن یون‌های فلزی بر سطح نانولوله‌های کربنی دارد. مشخص شده است که با افزایش قدرت یونی، از طریق افزایش غلظت یون‌های با بار زیاد در محلول، مقدار ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که این بخاطر افزایش ضریب فعالیت یون‌های فلزی است که انتقال این یون‌ها را به محل‌های جذب به تأخیر می‌اندازد [۱۰].

۳-۶ زمان تماس و غلظت اولیه یون‌های فلزی

مشخص شده است که افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، زمان رسیدن به تعادل در جذب یون‌ها بر روی سطح CNTها را افزایش می‌دهد. با گذشت زمان مکانهای جذب فعال اشغال نشده در سطح جاذب به تدریج کمتر می‌شود و این امر تا رسیدن به تعادل ادامه می‌یابد. پس از رسیدن به تعادل میزان جذب با گذر زمان تغییر نمی‌کند. افزایش غلظت دارای دو تأثیر عمده بر جذب می‌باشد. با افزایش غلظت از یک طرف احتمال برخورد یون‌ها با مکانهای فعال جذب افزایش می‌یابد و از طرف دیگر، نیروی راننده کافی برای نفوذ یون‌ها به مکانهای جذب روی نانولوله را فراهم می‌سازد. هر دو اثر فوق منجر به افزایش جذب با افزایش غلظت یون‌ها می‌شود [۱۰].

۳-۷ دما و سینتیک جذب

دمایی که در آن فرایند جذب انجام می‌شود، روی سرعت و درجه جذب تأثیر دارد. ظرفیت جذب یون‌های Pb^{2+} و Zn^{2+} به طور قابل توجهی با افزایش دما، افزایش می‌یابد که نشان دهنده یک واکنش گرماگیر است. سینتیک این واکنش، شبه درجه دوم است و ثابت سرعت آن نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد که می‌تواند به وسیله این حقیقت توضیح داده شود که با افزایش دما، گرانیوی محلول کم می‌شود و باعث افزایش سرعت نفوذ یون‌های فلزی در عرض لایه‌های مرزی بیرون لوله‌ها و درون حفره‌ها می‌گردد [۱۰].

۴- کاربرد نانولوله‌های کربنی در فرایندهای غشایی

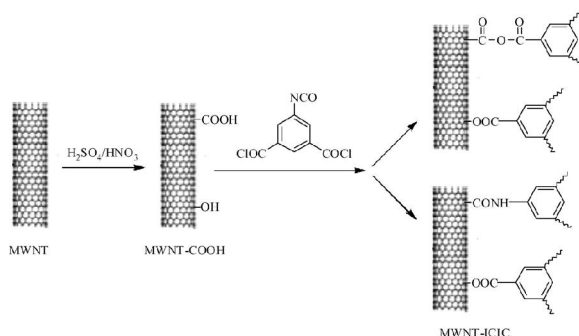
از آنجایی که نانولوله‌های کربنی دارای پتانسیل خوبی برای انتقال سیالات هستند، به طور چشمگیری مورد توجه محققین غشایی قرار گرفته‌اند. در ادامه دو نوع مختلف از این کاربردها را بررسی می‌کنیم.

۴-۱ استفاده از CNTها به عنوان پرکننده غیر آلی در محلول

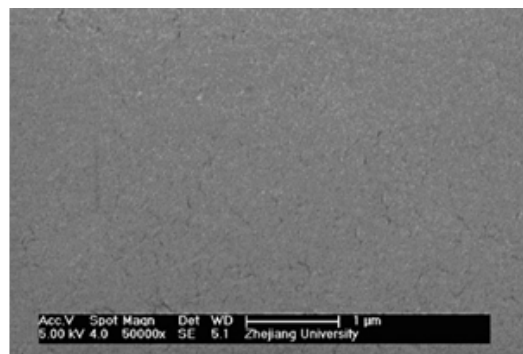
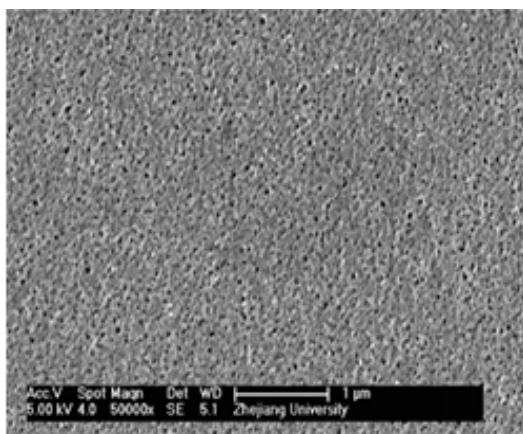
ریخته‌گری^۱ بسپاری

فرایندهای جداسازی غشایی بر اساس غشاءهای زمینه آمیخته^۲ (MMM_s)، که شامل مخلوط کردن نانولوله‌های کربنی با زمینه بسپار هستند، به یک فناوری نوظهور تبدیل شده است و در حال حاضر کاربرد آنها به طور گسترده‌ای در فرایندهای جداسازی غشایی

1. Casting Solution
2. Mixed Matrix Membrane



شکل ۸- فرایند اصلاح MWCNT [۲۳]



شکل ۹- عکس‌های SEM از سطح غشاء. سمت بالا (بدون نانولوله)، سمت پایین (با نانولوله) [۲۳]

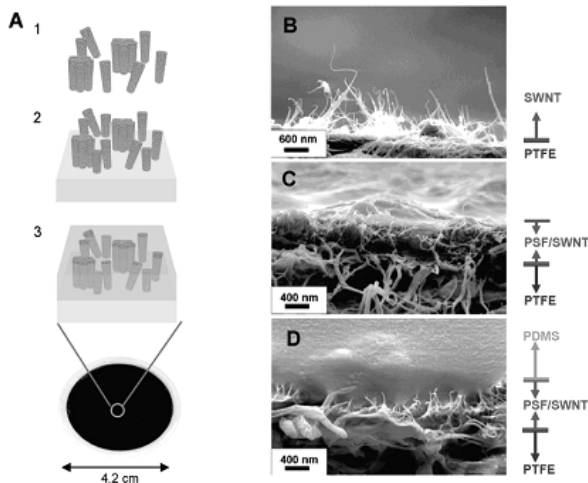
در کار دیگری [۲۴]، اثر اضافه کردن نانولوله‌ها بر روی قدرت مکانیکی غشاهای بسیاری برای جداسازی گاز بررسی شده است. نتایج نشان داده که با وجود افزایش آشکار در قدرت مکانیکی، عبوردهی غشاء نسبت به CO_2 نیز افزایش یافته است. همچنین مشخص شد که MWCNT های کربوکسیله شده نسبت به نوع خالص، در زمینه بسیار بهتر پخش شده و بازدهی بیشتری دارند.

در حال پیشرفت است. نتایج اختلاط نانولوله‌ها با زمینه بسیارها (CNT-MMMs)، نتایج امید بخشی برای غلبه بر محدودیتهای غشاهای بسیاری و معدنی معمول ارائه می‌دهند. خصوصیات استثنایی CNT ها، آنها را برای توسعه این گروه جدید از غشاهای ترکیبی مناسب ساخته و اعتقاد بر این است که راهی را به سمت کاربردهای عملی‌تر فرایندهای جداسازی باز کرده است. به ویژه، خصوصیات نفوذپذیری بسیار بالای آنها، استفاده از آنها را برای فرایندهای جداسازی بسیار امیدوارکننده کرده است [۲۱].

کیم^۱ و همکارانش [۲۲]، غشای ترکیبی پلی (سولفون-نانولوله) را به روش جدایی فاز ساختند. سطح MWCNT های بکار برده شده با استفاده از محلول اسیدی (HNO_3/H_2SO_4) عامل دار شده و موجب افزایش آبدوستی غشاءها شده است (MWCNT های آبدوست، در طول فرایند جدایی فاز به سطح غشاء مهاجرت کرده و سطح را آبدوست می‌کنند). همچنین اضافه کردن MWCNT، باعث افزایش زبری سطح و اندازه حفره‌ها شده است که آن را به تبادل سریع (حلال- غیرحلال) در فرایند جدایی فاز به خاطر آبدوستی بالای MWCNT ها، نسبت داده‌اند. اما این اضافه کردن اگر از حدی بیشتر شود، به خاطر افزایش گرانی محلول ریخته‌گری، فرایند تبادل (حلال- غیرحلال) در حمام انعقاد به تأخیر افتاده و سطح صاف و صیقلی می‌شود.

در کار دیگری [۲۳]، برای ساخت غشاهای فراصاف کردن از مخلوط پلی (سولفون- نانولوله) استفاده شده است و برای غلبه بر مشکل عدم وجود فصل مشترک مناسب بین بسیار و نانولوله، MWCNT ها را توسط گروه‌های ایزوسیانات و ایزوفتالوئیل کلراید، که از طریق واکنش بین نانولوله‌های کربوکسیله شده و (۵- ایزو سیاناتو ایزوفتالوئیل کلراید) (ICIC) سنتز شده بود، عامل دار کرده‌اند. مکانیسم این واکنش در شکل (۸) نشان داده شده است. بر اساس نتایجی که از آزمون غشاء به دست آمد و همچنین نمودارها و عکس‌های آنالیزی مطابق شکل‌های (۹)، معلوم شده است که اضافه کردن مقدار مناسب MWCNT، باعث افزایش آبدوستی و همچنین افزایش میانگین اندازه حفره‌ها و زبری سطح می‌شود و شار آب، بالا می‌رود.

1. Kim

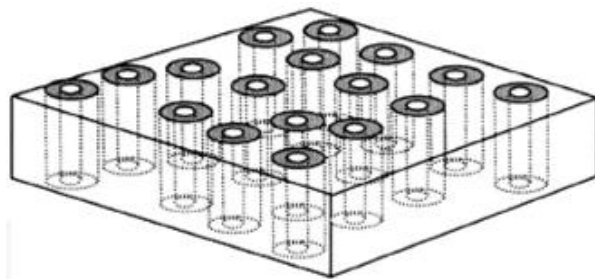


شکل ۱۱- قراردادن CNTها در غشای متخلخل: مرحله ۱: پخش کردن CNT در حلال تتراهیدروفوران، مرحله ۲: صاف کردن محلول نانولوله از غشای تفلونی (شکل B)، مرحله ۳: پوشش سطح غشاء با لایه بسیار (شکل های C و D) [۲۵]

۵- کاربرد نانولوله های کربنی برای افزایش بهره کوانتومی فوتوکاتالیزرها

فوتوکاتالیزرها موادی هستند که وقتی تحت تابش نور UV قرار بگیرند با تولید الکترون (e^-) - حفره (h^+) می توانند نقش خود پاک کنندگی داشته باشند. در اینجا به بررسی TiO_2 به عنوان نمونه بارزی از یک فوتوکاتالیزگر می پردازیم. دی اکسید تیتانیم (TiO_2) در کاتالیزورهای ناهمگن به عنوان فوتوکاتالیزگر، در سلولهای خورشیدی برای تولید هیدروژن و انرژی الکتریکی، به عنوان حسگرگازی، به عنوان رنگدانه سفید، به عنوان پوشش محافظ خوردگی و کاربردهای دیگر استفاده می شود. همچنین سطح اکسیدتیتانیم خصلت آبدوستی بالایی تحت تابش نور UV، ارائه می دهد. این پدیده در نمونه های صنعتی گوناگون مثل کاشیهای خود تمیزکننده و آینه های ضد مه استفاده شده است [۲۷]. مکانیسم اساسی تجزیه فوتوکاتالیزگری آلوده کننده های آلی با استفاده از سیستم (UV/TiO_2) در شکل (۱۲) نشان داده شده است. ورود انرژی نوار شکاف UV به ذرات نیم رسانا، موجب می شود که الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یابد و جدا شدن بار صورت گیرد. تعدادی از این جفت های (الکترون - حفره) در عرض چند نانو ثانیه با آزاد کردن گرما با هم ترکیب می شوند. الکترون های

۲-۴ قراردادن نانولوله های کربنی بر روی نگهدارنده متخلخل ساختار یک غشای ایده آل را می توان از پرکردن فضای بین یک دسته نانولوله همراستا و منظم توسط فیلم بسپاری پیوسته و سپس باز کردن انتهای نانولوله ها به منظور ایجاد حفراتی در عرض غشاء به دست آورد که طرح اجمالی آن در شکل (۱۰) نشان داده شده است [۲۱]. یعنی می توان حفرات یک صفحه متخلخل را با استفاده از نانولوله های کربنی به صورت عمودی پر کرد. سپس فضای بین لوله ها با همدیگر و با دیواره حفرات نگهدارنده متخلخل را با استفاده از بسپار مناسب پر کرد. در این حالت، حفرات غشاء همان حفرات نانولوله ها می باشند.



شکل ۱۰- طرح اجمالی نانولوله های کربنی هم راستا و منظم در لایه بسیار [۲۱]

به منظور دستیابی به این هدف روشهای متفاوتی بررسی شده است. در روشی نانولوله ها را به خوبی در حلال مناسبی پخش کرده و پس از صاف کردن آن از غشای تجاری متخلخل، سطح آن را با بسپار مناسبی پوشش می دهند. نتایج آزمایش های عملکرد غشاء، نفوذ غیر نودسنی^۱ گاز را نشان داده است. طرح اجمالی این فرایند در شکل (۱۱) نشان داده شده است [۲۵].

در روش دیگر نانولوله های کربنی را طی یک فرایند چند مرحله ای، روی سطوح نگهدارنده ای مانند سیلیکون و آلومین با روش رسوب دهی شیمیایی فاز بخار^۲ رشد می دهند و پس از پر کردن فضای بین لوله ها با پلی استایرن، با فرایند سایش و اسید شویی انتهای نانولوله ها را به منظور ایجاد حفره ها باز می کنند. غشای حاصل می تواند ذرات را بر اساس غربال مولکولی جدا کند [۲۶].

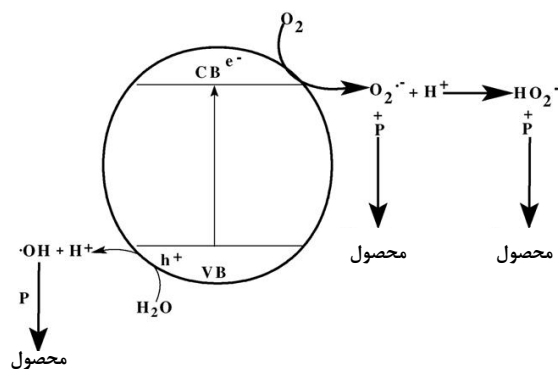
1. Non-Knudsen
2. Chemical Vapor Deposition

حفره‌های نوار ظرفیت ایجاد خواهد شد. در بیشتر نمونه‌ها، حفره‌های نوار ظرفیت و الکترون‌های نوار هدایت، به آسانی با آزادسازی گرما یا نور، باز ترکیب می‌شوند، باز ترکیبی، مسئول کاهش بهره کوانتومی است [۲۹].

لیانگ [۳۰] و همکارانش با استفاده از کاتالیزورهای مرکب TiO_2 تقویت شده با MWCNT، که با روش (سل - ژل) و گرمایی تهیه شده بودند، به عنوان فوتوکاتالیزگر برای کاهش CO_2 با آب استفاده کردند. وجود MWCNT ها باعث کاهش انباشتگی نانوذرات TiO_2 و انتقال جفت الکترون - حفره‌های تولید شده توسط تابش UV، در امتداد لوله‌ها، می‌شود که این عمل سرعت باز ترکیب جفت (e^-/h^+) را کاهش می‌دهد و بنابراین، خاصیت فوتوکاتالیزی TiO_2 افزایش می‌یابد. اینگ یو [۳۱] و همکارانش اثر MWCNT ها را روی جذب و خاصیت فوتوکاتالیزی TiO_2 برای تصفیه رنگهای آزو بررسی کردند. نتایج نشان داده است که، در مقایسه با کربن فعال، CNT ها می‌توانند به طور نسبی موجب جذب بهتر رنگینه‌ها بر روی TiO_2 شوند. با استفاده از کل کربن آلی پسماند (TOC) و همچنین مقدار اسید سیانوریک تولیدی، معلوم شده است که خاصیت جذب TiO_2 توسط CNT ها افزایش یافته است. الکترونهای تولید شده در باند هدایت TiO_2 به CNT ها مهاجرت می‌کنند، بنابراین، امکان باز ترکیب جفت (e^-/h^+) کاهش می‌یابد. ضمناً، O_2 جذب شده بر سطح CNT ها ممکن است e^- را جذب کرده و $O_2^{\bullet-}$ تولید کند که منجر به تشکیل $OH^{\bullet-}$ در سیستم می‌شود. بنابراین رادیکالهای بیشتری در سیستم وجود داشته که منجر به تجزیه سریعتر رنگینه‌ها می‌شود. CNT ها می‌توانند از دو جنبه خاصیت فوتوکاتالیزی TiO_2 را افزایش دهند، جذب و انتقال الکترون.

بنابراین، توانایی جذب TiO_2 ترکیب شده با CNT، بخاطر محل‌های فعال بیشتر موجود در سطح CNT ها، به طور بسیار زیادی افزایش می‌یابد.

بنابراین ترکیب TiO_2 و CNT باعث تولید $OH^{\bullet-}$ بیشتری نسبت به TiO_2 تنها می‌شود. که مکانیسم این افزایش خاصیت فوتوکاتالیزی به صورت جمالی در شکل (۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۱۲- مکانیسم فوتوکاتالیزگری TiO_2 تحت UV [۲۸]

نوار هدایت و حفره‌های نوار ظرفیت، سپس می‌توانند به سطح نیم رسانا مهاجرت کرده و به ترتیب در واکنشهای کاهش و اکسایش شرکت کنند. مولکول O_2 ، e^- را از نوار هدایت TiO_2 می‌گیرد تا تولید رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) نماید زیرا که نوار هدایت TiO_2 ، تقریباً هم انرژی با پتانسیل کاهش اکسیژن است. فهمیده شده است که فعالیت فوتوکاتالیزگری تقریباً در غیاب اکسیژن ممانعت شده است که احتمالاً به علت انتقال برگشتی الکترون از اجزای فعال موجود در سطح فوتوکاتالیزگری می‌باشد و غلظت حالت پایای اکسیژن دارای یک اثر بنیادی و زیاد بر روی سرعت نسبی آلوده زدایی است. این رادیکال‌های سوپراکسید سپس با پروتون واکنش می‌دهند تا رادیکال هیدروپراکسید (HO_2^{\bullet}) ایجاد نمایند. حمله‌های مکرر رادیکال‌های $(HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-})$ به اجزای آلوده کننده (P) در سیستم واکنش نهایتاً منجر به تجزیه مولکول‌های آلی به دی‌اکسید کربن می‌شود [۲۸].

در حالی که پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در توسعه فوتوکاتالیزرها صورت گرفته است، هنوز دو مخاطره اساسی باقی مانده است:

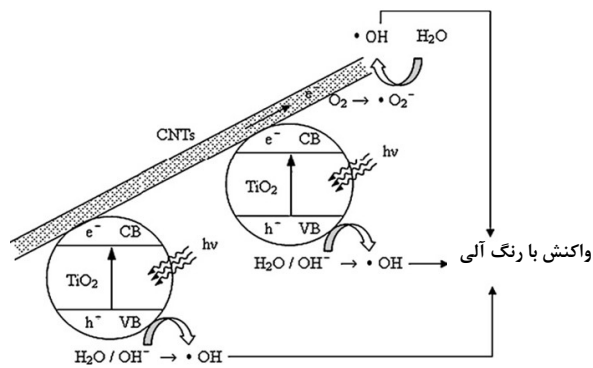
الف) افزایش بهره کوانتومی که برای فوتوکاتالیزرهای برپایه TiO_2 نسبتاً کم باقی مانده است.

ب) بهبود انتخابگری واکنش برای تولید محصول مطلوب بازدهی فرایند فوتوکاتالیزی به عنوان بهره کوانتومی اندازه‌گیری می‌شود که به صورت تعداد واکنش‌های انجام شده بر فوتون‌های جذب شده، تعریف شده است. زمانی که TiO_2 در معرض نور قرار داده شود، الکترونهای قرار گرفته در بالاترین موقعیت نوار ظرفیت به نوار هدایت خواهد پرید و الکترونهای نوار هدایت و

1. Liang
2. Ying Yu

مراجع

- [1] Meyyappan, M., Carbon nanotubes: science and applications, CRC Press LLC, United States of America, (2005).
- [2] Daenen, M., "The Wondrous World of Carbon Nanotubes a review of current carbon nanotube technologies", Project, Eindhoven University of Technology, (2003).
- [3] Kalamkarov, A. L., Georgiades, A.V., Rokkam, S. K., Veedu, V. P., and Ghasemi-Nejhad, M. N., "Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties", International Journal of Solids and Structures, 43, 6832-6854, (2006).
- [4] Popov, V. N., "Carbon nanotubes: properties and application", Materials Science and Engineering R, 43, 61-102, (2004).
- [5] O'Connell, M. j., Carbon nanotubes : properties and applications, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, (2006).
- [6] Balasubramanian, K. and Burghard, M., "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes: a review", Small, 1(2), 180-192, (2005).
- [7] Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M., "Chemistry of Carbon Nanotubes", Chem. Rev, 106, 1105-1136, (2006).
- [8] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, "Carbon nanotube-Polymer composites: Chemistry, Processing, mechanical and electrical Properties", Progress in polymer Science, In Press, (2009).
- [9] Gogotsi, Y., Nanotubes and nanofibers, CRC Press Taylor & Francis Group, (2006).
- [10] Rao, G. P., Lu, C., Su, F., "Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review", Separation and Purification Technology, 58, 224-231, (2007).
- [11] Upadhyayula, A.k., Deng, Sh., Mitchell, M., Smith, G. "Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review", Science of Total Environment, 408, 1-13, (2009).
- [12] Li, Y. H., Di, Z., Diang, J., Wu, D., Luan, Z., Zhu, Y "Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes", Wat. Res, 39, 605-609, (2005).
- [13] Chen, C., Wang, X. "Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes", Ind. Eng. Chem. Res, 45, 9144-9149, (2006).
- [14] Li, Y.H, Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., Wei, B., "Lead adsorption on carbon nanotubes", Chem. Phys. Lett, 357, 263-266, (2002).
- [15] Lu, C., Liu, C., "Removal of Nickel (II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes", J. Chem. Technol. Biotechnol, 81, 1932-1940, (2006).



شکل ۱۳- مکانیسم فوتوکاتالیزی (CNT/TiO₂) برای تجزیه ترکیبات آرو [۲۹]

کیوا و همکارانش [۳۲] نشان داده‌اند که تنها فاکتور افزایش خاصیت فوتوکاتالیزی TiO₂ در حضور CNT، مساحت سطح بالای آن نیست چون کربن فعال با مساحت سطح بیشتر، خصلت فوتوکاتالیزی کمتری را نشان داده است. بلکه خصلت هادی الکتریکی بودن بسیار مناسب و با مقاومت بسیار کم در دمای اتاق نیز نقش به سزایی دارد. این پدیده به عنوان حامل‌های بالستیک شناخته شده است. در این کار همچنین اثر مقدار CNT و طول موج نور مورد استفاده بررسی شده است.

۶- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات فوق نتیجه می‌گیریم که نانولوله‌های کربنی دارای ظرفیت جذب بسیار بالایی برای حذف محدوده گسترده‌ای از مواد شامل فلزات سنگین، باکتری‌ها، ویروس‌ها، مواد آلی طبیعی و دیگر آلودگی‌های آنها می‌باشند و کارایی این مواد برای افزایش بهره کوانتومی فوتوکاتالیزرها بسیار مورد توجه محققین در کارهای اخیر می‌باشد. همچنین انتظار می‌رود در آینده بتوان از این مواد برای ساخت غشاهای نانو حفره با بازدهی بسیار بالا برای حذف تمام آلودگی‌های آنها استفاده کرد. با عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی می‌توان از تجمع آنها در محلول جلوگیری و برای پخش شدن یکنواخت و افزایش کارایی آنها در محلول‌ها استفاده کرد. همچنین عامل دار کردن موجب خصلت‌های جدیدی مثل افزایش بار سطحی و سازگاری بیشتر نانولوله با زمینه بسیار می‌شود.

1. Kuo

- [16] Justi, K.C., F'averé, V.T., Laranjeira, M.C.M., Neves, A., Peralta, R.A., "Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) amino-methyl]-4- methyl-6-formylphenol", *J. Colloid Interf. Sci.* 291, 369–374, (2005).
- [17] Hawari, A.H., Mulligan, C.N., "Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass", *Bioresource Technol.* 97, 692–700, (2006).
- [18] Lu, C., Chiu, H., "Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes", *Chem. Eng. Sci.* 61 1138–1145, (2006).
- [19] Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ecoirec, P.L., "Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies", *Environ. Sci. Technol.* 36, 2067–2073, (2002).
- [20] Lu, C., Chiu, H., Liu, C "Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 2850-2855, (2006).
- [21] Ismail, A. F., Goh, P. S., Sanip, S. M., Aziz, M. "Transport and Separation Properties of Carbon Nanotube-Mixed Matrix Membrane", *Separation and Purification, Technology* , 70, 12-26, (2009).
- [22] Choi, J. H., Jegal, J., Kim, W. N. "Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes", *Journal of Membrane Science*, 284, 406-415, (2006).
- [23] Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C "Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 342, 165-172, (2009).
- [24] Cong, H., Zhang, J., Radosz, M., Shen, Y. "Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 249, 178-185, (2007).
- [25] Kim, S., Jinschek, R., Chen, H., Sholl. S., Marand, E. "Scalable Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Membranes for High Flux Gas Transport", *Nanoletters*, 9, 2806-2811, (2007).
- [26] Mi, W., Lin, Y.S., Li, Y., "Vertically aligned carbon nanotube membranes on macroporous alumina supports", *Journal of Membrane Science*, 304, 1-7, (2007).
- [27] Diebold, U. "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 48, 53-229, (2003).
- [28] Chatterjee, D., Dasgupta, S. "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Photochemistry Reviews*, 6, 186-205, (2005).
- [29] Chen, Y. S., Crittenden, J., Hackney, S., Sutter, L., Hand, D. "Preparation of a Novel TiO₂-Based p-n Junction Nanotube Photocatalyst", *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 39(5), 1200-1208, (2005).
- [30] Xia, X., Jia, Z., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., Ma, L. "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O", *Carbon*, 45, 717-721, (2007).
- [31] Yu, Y., Yu, J., Chan, C., Che, Y., Zhao, J., Ding, L., Ge, W., Wong, P. "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye", *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 1-11, (2005).
- [32] Kuo, C. "Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process", *Journal of Hazardous Materials*, 163, 239-244, (2009).