

مروری بر روش‌های ساخت غشاهای نانولوله کربنی

مژگان آهنگر داودی^۱، جعفر توفیقی‌داریان^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳، تورج محمدی^۴

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۴- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۱۹

پیام نگار: towfighi@modares.ac.ir

چکیده

نانولوله کربنی به دلیل برخورداری از سطح داخلی تقریباً بی‌اصطکاک و مقاومت مکانیکی و حرارتی بسیار مطلوب، در سال‌های اخیر در زمره مواد جذاب برای ساخت غشا قرار گرفته است. روش‌های ساخت غشاهای نانولوله کربنی را می‌توان به پنج دسته تقسیم کرد، که عبارت‌اند از غشای نامنظم نانولوله کربنی، غشای ساخته شده در قالب آماده، فیلتر نانولوله کربنی همراه غشای نانولوله کربنی همراه استای عمودی و غشای ماتریس مخلوط نانولوله کربنی. در چهار مورد اول، نانولوله کربنی، ماده اصلی سازنده غشا است. آنچه در ساخت این غشاها اهمیت دارد، چگونگی دستیابی به ساختار یکپارچه بی‌نقص از این ماده است. در نوع پنجم که غشای ماتریس مخلوط است، توزیع مناسب نانولوله‌ها در ماتریس بسیاری که ماده اصلی سازی غشا است، عامل کلیدی به‌شمار می‌آید. در این مقاله، این روش‌ها را تشریح و مزایا و معایب آن‌ها را بیان کرده‌ایم.

کلیدواژه‌ها: نانولوله کربنی، غشای نانولوله کربنی، باکی پیپر، رسوب‌دهی بخار شیمیایی، ماتریس مخلوط نانولوله کربنی

۱- مقدمه

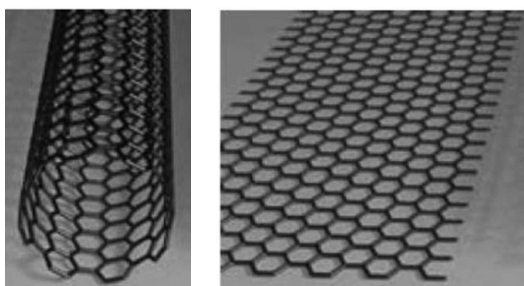
نانولوله‌های کربنی، امکان باز شدن سر آن‌ها و در نتیجه بهره‌گیری از آن‌ها به عنوان نانومخزن است [۴-۲]. این خاصیت به کشف خواص انتقال جرم شگفت‌انگیز در این مواد نانومقیاس انجامید [۵]. قبلاً، سرعت انتقال آب و مولکول‌های گازی در نانولوله‌های کربنی چند بار بیشتر از مواد متخلخل دیگر با همان اندازه حفره گزارش شده است [۷].

دو دیدگاه در بهره‌برداری از نانولوله‌های کربنی در ساختار غشاها وجود دارد. دیدگاه اول از این قرار است که نانولوله کربنی به عنوان ماده اصلی سازنده غشا به کار رود. در این صورت، گام اساسی در

یکی از پیشنهادها برای بهبود بخشیدن کیفیت غشاهای موجود، یافتن مواد غشایی جدید است. نانولوله کربنی (CNT) از جمله موادی است که در سال‌های اخیر برای ساخت غشا مورد توجه قرار گرفته است. نانولوله کربنی که کشف آن برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما^۱ گزارش شد، به دلیل ساختار ویژه دارای خصوصیات منحصر بفردی است. از مهمترین ویژگی‌های

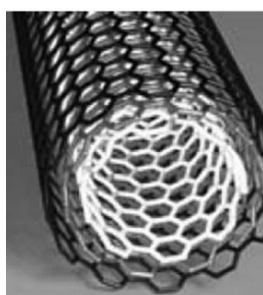
* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

1. Carbon Nano Tube
2. Iijima



(ب)

(الف)



(پ)

شکل ۱. تصویری نمادین از (الف) صفحه گرافن؛ (ب) نانولوله تک دیواره؛ و (پ) نانولوله چند دیواره [۱۰].

خواص جالب نانولوله‌های کربنی ناشی از شکل شبه تک بعدی^۳ و پیوند π و sp^2 بین اتم‌های کربن آن است. پیوند بسیار قوی کربن در گرافن، به استحکام مکانیکی بالا و خواص انتقال گرمای بسیار مطلوب در آن منجر می‌شود [۱۰].

۲-۱ روش‌های تولید نانولوله کربنی

نانولوله‌های کربنی معمولاً به سه روش اصلی تولید می‌شوند که عبارت از تخلیه قوس الکتریکی^۴، تبخیر لیزری^۵ و رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD)^۶ است [۱۱]. در روش اول، با تخلیه قوس الکتریکی بین دو الکترود کربنی، بخار کربنی تولید می‌شود که نانولوله‌ها از این بخار کربنی حاصل می‌شوند. این فرایند می‌تواند به همراه کاتالیز یا بدون استفاده از آن انجام شود. در روش تبخیر لیزری، پرتو لیزر پر انرژی بر گازی حاوی کربن (متان یا کربن مونوکسید) تابانده می‌شود تا از شکستن این گازهای کربنی، نانولوله کربنی به دست آید. از طریق روش تبخیر لیزر، مقدار کمی نانولوله خالص تولید می‌شود، در حالی که در روش تخلیه

دستیابی به این غشاها، عبارت است از توانایی تولید چیدمانی از CNT بر روی یک زیرلایه مناسب یا ساخت ساختاری مستقل از نانولوله‌های کربنی. در دیدگاه دوم، CNT ماده اصلی سازنده غشا نیست، بلکه تقویت کننده ساختار غشای موجود و بهبوددهنده ویژگی‌های آن است. در این غشاها واکنش پذیری CNT ها با ماده اصلی سازنده غشا بسیار مهم و کلیدی است.

به دلیل عدم فرایندپذیری CNT ها، تولید ساختار سه بعدی از آن‌ها به راحتی امکانپذیر نیست. از این رو، در این مقاله سعی شده فارغ از بیان کاربردها، روش‌های مختلف ساخت غشا با نانولوله کربنی و مزایا و معایب آن‌ها ارائه شود. غشاهای نانولوله کربنی با توجه به روش ساخت، به پنج دسته تقسیم می‌شوند. بیشتر این غشاها هنوز صرفاً در فاز آزمایشگاهی قابل استفاده‌اند. بنابراین، روش‌های موجود نیاز به بهبود دارند. پیش از پرداختن به روش‌های ساخت، ابتدا نانولوله‌های کربنی و ویژگی‌های آن‌ها را بررسی می‌کنیم. شناخت این ویژگی‌ها در یافتن روش‌های مناسب برای ساخت ساختار سه بعدی و تولید غشای نانولوله کربنی ضروری است.

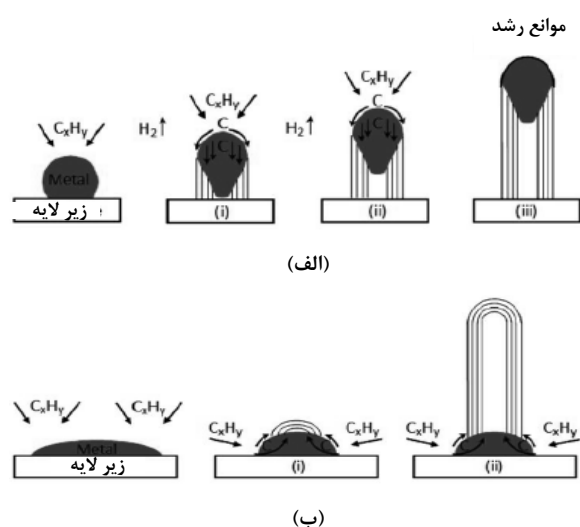
۲- نانولوله کربنی

نانولوله کربنی، ساختاری متشکل از صفحه‌های گرافنی لوله شده است که به دو دسته تک دیواره (SWNT)^۱ و چند دیواره (MWNT)^۲ تقسیم می‌شود [۸]. این صفحات گرافنی گسترده‌ای از پیوندهای کوالانسی کربن-کربن‌اند که آنها را در شکل (۱۱-الف) مشاهده می‌کنید. بنابراین، یک نانولوله کربنی آرمانی، شبکه شش گوشه‌ای از اتم‌های کربن است که به صورت لوله درآمده است [۹]. قطر نانولوله کربنی تک دیواره در حدود ۰/۴ تا ۲/۵ نانومتر است و نانولوله کربنی چند دیواره مجموعه‌ای از نانولوله‌های تک دیواره هم مرکز است که به فاصله ۰/۳۴ آنگستروم از یکدیگر قرار گرفته‌اند. تعداد این دیواره‌ها می‌تواند از ۲ تا چند ده تا تغییر کند. از این رو، قطر خارجی نانولوله‌های کربنی چند دیواره تا صد نانومتر نیز می‌رسد. قطر داخلی نانولوله‌های چند دیواره معمولاً در حدود ۶ نانومتر است. طول نانولوله‌های کربنی تا چند میلی‌متر نیز می‌رسد. نمایی از صفحه گرافن و انواع نانولوله کربنی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

3. Quasi-One Dimensional Shape
4. Arc Discharge
5. Laser Ablation
6. Chemical Vapor Deposition (CVD)

1. Single Wall Nanotube
2. Multiwall Nanotube

نانولوله‌ها در تمامی روش‌ها مشابه باشد [۱۲]. نمودار سازوکار رشد نانولوله کربنی را در شکل (۲) مشاهده می‌کنید. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، نانولوله‌ها نسبت به فلز پایه به دو صورت رشد می‌کند. در روش اول، (شکل (۲) - الف)، فلز پایه از سطح جدا می‌شود و در سر نانولوله رشد یافته قرار می‌گیرد. این روش، رشد کلاهکی^۱ نامیده می‌شود. در روش دوم، که رشد پایه‌ای^۲ نامیده می‌شود (شکل (۲) - ب)، نانولوله‌ها با بیرون آمدن از سطح زیر لایه بر روی ذرات فلز رشد می‌کنند و به همین دلیل چسبیده به زیر لایه باقی می‌مانند. البته با تغییر دما، فشار، چگالی و محیط شیمیایی، ساختارهای کربنی متفاوتی رشد می‌یابد [۱۳].



شکل ۲. سازوکار رشد پذیرفته شده برای CNT: (الف) مدل رشد کلاهکی، (ب) مدل رشد پایه‌ای [۱۲].

۲-۳ روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)

در فرایند CVD دو عامل بسیار مهم عمل می‌کند؛ پیشگام کربنی و کاتالیست فلزی. معمول‌ترین پیشگام‌های کربنی برای تولید CNT، متان، اتیلن، استیلن، بنزن، زایلن، کربن مونوکسید و اتانول هستند [۱۲]. در فرایندهای تولید نانولوله کربنی برای لوله شدن صفحات گرافن، از فلزات به عنوان کاتالیست بهره می‌گیرند [۱۳]. این ذرات فلزی با اندازه نانومتری دمای تجزیه هیدروکربن مصرفی را نیز کاهش می‌دهند. فلزات واسطه، کاتالیست‌های موثری در فرایند CVD به شمار می‌روند. معمولترین فلزات مصرفی در این فرایند آهن، کبالت و نیکل‌اند. دلایل استفاده از این فلزات، حلالیت زیاد

قوس الکتریکی مقادیر زیادی ماده ناخالص به دست می‌آید. روش سوم، که کاربرد بیشتری دارد، روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی است که در این فرایند، تجزیه گرمایی بخار یک هیدروکربن در حضور کاتالیستی فلزی به تشکیل نانولوله کربنی می‌انجامد. در مقایسه با دو روش دیگر، CVD روشی ساده و اقتصادی است و از طریق آن می‌توان در دمای پایین و فشار محیط، CNT تولید کرد. از لحاظ بلورینگی، CNTهای تولید شده به روش‌های تخلیه قوس الکتریکی و تبخیر لیزری نسبت به انواع رشد یافته با CVD کیفیت بهتری دارند. اما از لحاظ بازده و خلوص، محصول CVD بهتر از دو روش دیگر است. وقتی بحث کنترل ساختار و یا معماری ساختاری شامل CNT پیش می‌آید، CVD تنها پاسخ است. CVD از امکان سازگاری با شرایط مختلف برخوردار و قادر است بسیاری از هیدروکربن‌ها را در هر حالتی (جامد، مایع یا گاز) به کار ببرد؛ توانایی بهره‌گیری از زیرلایه‌های مختلف را نیز دارد، و امکان ساخت CNT را در شکل‌های مختلف (همچون پودر، لایه‌های نازک و ضخیم، ساختارهای درهم تنیده یا همراستا، نانولوله‌های صاف یا مارپیچ) یا ایجاد ساختاری دلخواه از نانولوله‌ها بر مکان‌های از پیش تعیین شده (مثلاً روی زیرلایه‌های طرح‌دهی شده) فراهم می‌آورد. همچنین، با این روش، بهتر از سایر روش‌ها می‌توان پارامترهای رشد را کنترل کرد [۱۲].

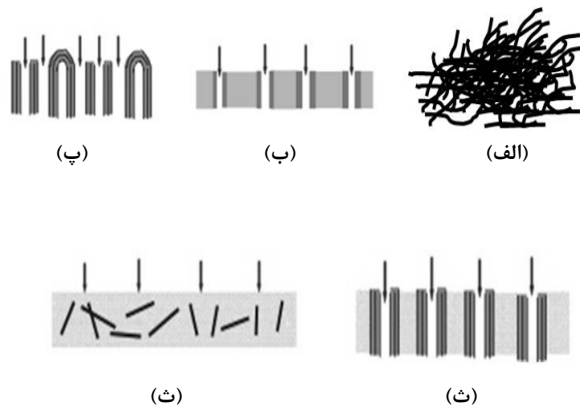
با توجه به مطالب یادشده، با این که از سه روش کلی می‌توان در ساخت CNT بهره گرفت، اما در تولید ساختارهای سه بعدی نانولوله کربنی، فقط از یکی از این روش‌ها، یعنی CVD می‌توان سود جست و این امر محدودیتی در ساخت ساختارهای سه بعدی CNT به شمار می‌آید.

۲-۲ سازوکار رشد

چگونگی تشکیل و سازوکار رشد نانولوله‌های کربنی به طور دقیق مشخص نیست. ظاهراً چندین سازوکار طی این فرایند دخالت دارند. یکی از سازوکارهای پیشنهادی که بیشتر دانشمندان پذیرفته‌اند، دارای سه مرحله است؛ ابتدا ذرات کاربید (C_2) بر سطح ذرات کاتالیست فلزی تشکیل می‌شود. کاربید فلز، ماده پیشگام برای تولید نانولوله و فولرین است. این ذره نیمه پایدار کاربید به سرعت به کربن میله‌ای شکل تبدیل می‌شود. در مرحله دوم، دیواره‌های میله کربنی به آرامی گرافیتی می‌شوند. به نظر می‌رسد چگونگی رشد

1. Tip-Growth
2. Base-Growth

را با توجه به روش ساخت آنها به پنج دسته می‌توان تقسیم کرد: غشای نامنظم نانولوله کربنی^۱، غشای ساخته شده در قالب آماده^۲، فیلتر نانولوله کربنی^۳، غشا از نانولوله کربنی همراستای عمودی^۴، و غشای ماتریس مخلوط نانولوله کربنی^۵. در شکل (۳) طرحی نموداری از ساختارهای غشایی یادشده را مشاهده می‌کنید. شرح این موارد در زیر آمده است.



شکل ۳. انواع غشاهای نانولوله کربنی: (الف) غشای نامنظم نانولوله کربنی؛ (ب) غشای ساخته شده در قالب سرمیکی؛ (پ) فیلتر CNT؛ (ت) غشای کامپوزیت (ترکیبی) CNT بدون کلاک؛ (ث) غشای ماتریس مخلوط [۱۶].

۳-۱ غشای نامنظم نانولوله کربنی

اولین ساختار پیوسته‌ای که با نانولوله کربنی تهیه شد، صفحه‌ای بود که از فیلترگذاری تحت خلأ^۶ سوسپانسیونی از نانولوله‌های کربنی بر روی یک فیلتر متخلخل ساخته شد [۱۷]. مراحل ساخت این نمونه در شکل (۴) نموده شده است. این فرایند که جزء فرایندهای محلول^۷ قرار می‌گیرد، به کمک نانولوله‌های کربنی پودری شکلی انجام می‌شود که می‌توانند عامل دار یا بدون گروه‌های عاملی باشند. در این روش، پودر CNT در حلال مناسب توزیع می‌شود و پس از جدا شدن ذرات درشت آن به وسیله سانتریفوژ، به وسیله قیف بوختر از فیلتری با اندازه حفره‌های مناسب عبور داده می‌شود. نانولوله‌ها به صورت صفحه‌ای روی فیلتر یادشده باقی می‌مانند و

(در دمای بالا) و همچنین سرعت نفوذ زیاد کربن در آنهاست. علاوه بر این، دمای بالای ذوب و فشار بخار تعادلی پایین این فلزات امکان استفاده از بسیاری از پیشگام‌های کربنی را در گستره وسیعی از دمای CVD فراهم می‌آورد. مواد آلی-فلزی مانند فروسن، کبالتوسن و نیکلوسن نیز به عنوان کاتالیست CNT به فراوانی به کار می‌روند، زیرا این مواد به دلیل آزاد کردن نانوذرات فلزی می‌توانند شکست گرمایی هیدروکربن را شتاب بخشند.

پایه‌های کاتالیست به کار گرفته شده در این فرایند، گرافیت، کوارتز، سیلیکون، سیلیکون کاربید، سیلیکا، آلومینا، آلومینا-سیلیکا (زئولیت)، کلسیم کربنات، منیزیم اکسید و مانند آنهاست. برای رشد موثرتر CNT، باید اثر متقابل زیرلایه و کاتالیست مورد توجه قرار گیرد. علت آن است که واکنش فلز و زیرلایه (ایجاد پیوند شیمیایی) رفتار کاتالیستی فلز را متوقف می‌کند. جنس زیرلایه، ریخت و شکل سطح زیرلایه و ویژگی‌های بافت آن بر کمیت و کیفیت CNTهای حاصل بسیار موثر است [۱۲].

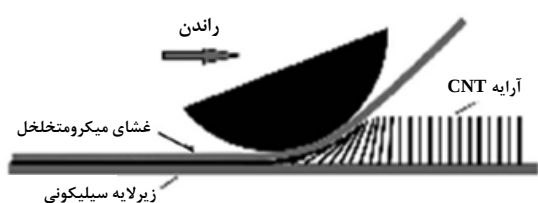
نانولوله‌های تولیدی معمولاً دارای ناخالصی‌های کربنی و فلزی هستند. این ناخالصی‌ها ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی CNTها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از این رو، پس از تولید CNT معمولاً روش‌های مختلفی برای خالص سازی محصول تولیدی به کار می‌رود [۱۴]. ناخالصی‌های کربنی شامل ساختارهای کربنی نابالوری یا بی‌شکل و نانوذرات کربنی معمولاً از طریق اکسایش به راحتی حذف می‌شوند. به منظور حذف کاتالیست و پایه آن از حلال آنها به کار می‌رود. مثلاً حلال‌های اسیدی (مانند HF) برای انحلال زئولیت‌ها یا آلومینا و حلال‌های بازی (مانند NaOH) برای حذف سیلیس به کار می‌روند [۱۲].

۳-۲ غشاهای نانولوله کربنی

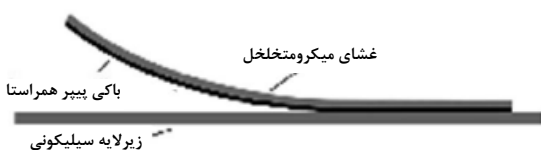
از آنجا که نانولوله کربنی ساختاری بی‌درز دارد، دخالت آن در واکنش‌های شیمیایی مستلزم باز شدن برخی پیوندهای کربن-کربن آن است، و بنابراین در شرایط عادی از نظر شیمیایی ماده‌ای خنثی [۱۵] محسوب می‌شود. از این رو، تولید ساختار پیوسته از آن کاری دشوار است. روش‌های مختلفی برای ایجاد ساختار پیوسته از نانولوله کربنی پیشنهاد شده است. این قسمت به بررسی روش‌های موجود برای ساخت غشای نانولوله کربنی می‌پردازد. غشاهای نانولوله کربنی

1. Disordered CNT Membrane
2. Template Synthesized CNT Membrane
3. Carbon Nanotube Filter
4. Vertically-Aligned CNT Membrane
5. Carbon Nanotube Mixed Matrix Membrane
6. Vacuum Filtration
7. Solution Process

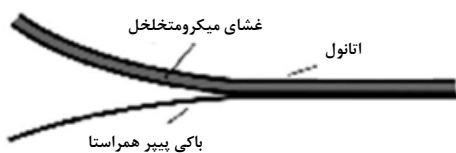
فشاری ثابت در یک جهت به سمت جلو رانده می‌شود. به این ترتیب، تمام نانولوله‌ها در اثر نیروهای وان‌دروالس قوی به یکدیگر پیوسته و باکی پیپر هم‌راستا تشکیل می‌دهند. این صفحه هم‌راستا به همراه غشای میکرومتخلخل به سادگی از زیرلایه سیلیکونی جدا می‌شود. سپس، اتانول بر سطح غشای میکرومتخلخل گسترده می‌شود تا از غشا تراوش کند. به این ترتیب، باکی پیپر از غشای متخلخل یادشده جدا می‌شود. بنابراین، استفاده از حرکت دومینو در خواباندن جنگل CNT می‌تواند متضمن هم‌راستایی بسیاری از CNTها در صفحه حاصل باشد.



(الف)



(ب)

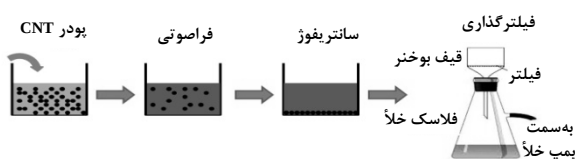


(پ)

شکل ۵. روش حرکت دومینو در تولید باکی پیپر هم‌راستا [۲۲].

در روش کشیدن، پس از تولید جنگل نانولوله هم‌راستای عمودی با استفاده از فرایند CVD، با کمک چسب نواری یا با استفاده از یک تیغه، صفحه CNT به پهنای ۵ سانتیمتر با سرعت یک متر در دقیقه با کشیدن دستی نانولوله‌ها تولید می‌شود [۲۳]. در شکل (۶) فرایند ساخت این صفحات را مشاهده می‌کنید. به این روش، از جنگلی به طول ۱ cm و ارتفاع $245 \mu\text{m}$ ، صفحه MWNT مستقلی به طول

پس از خشک شدن، از فیلتر جدا می‌شوند. این روش بر اساس فرایندهای قدیمی کاغذسازی پیشنهاد شده است [۱۸]. صفحه نانولوله کربنی یادشده که باکی پیپر^۱ نامیده می‌شود، ساختاری لایه‌ای و نامنظم از نانولوله‌های در هم تنیده شده در هر لایه است [۱۹]. بنابراین، با این که ساختار تولیدی از نظر مکانیکی کیفیت مطلوبی دارد، از نظر میکروسکوپی پیوند میان لایه‌های نانولوله کربنی در آن ضعیف است که از روش تولید آن کاملاً متأثر است [۲۰]. یکی از ویژگی‌های این روش این است که از آنجا که صفحات تولیدی به روش فیلترگذاری، در صفحه^۲ و ایزوتروپی^۳ هستند، با به کار بردن میدان مغناطیسی در هنگام فیلترگذاری می‌توان هم‌راستایی جزئی در نانولوله‌های داخل صفحه ایجاد کرد [۲۱].



شکل ۴. فرایند فیلترگذاری برای تولید باکی پیپر.

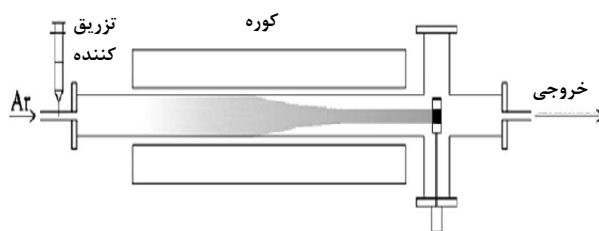
دسته دوم فرایندهای تولید باکی پیپر، فرایندهای حالت جامد^۴ند. در این فرایندها، ابتدا روی کاتالیستهای تثبیت شده بر زیرلایه، آرایه‌ای موازی یا عمود بر زیرلایه از CNT رشد داده می‌شود. سپس با حرکت دومینو^۵ [۲۲] یا بیرون کشیدن CNTها از جنگل ساخته شده [۲۳]، صفحات CNT حاصل می‌شوند. مزیت این روش‌ها از این قرار است که ویژگی‌های نانولوله‌های مجزا در ساختار حاصل، بیش از روش‌های محلول حفظ می‌شود، زیرا برای ساخت صفحاتی که به خواص نانولوله‌های مجزا نزدیک‌اند، نانولوله‌های بلند لازم است. روش‌های ساخت محلول فقط برای CNTهای کوتاه کاربرد دارند، زیرا با افزایش طول نانوالیاف، توان توزیع نانولوله‌ها در مایع و ساخت صفحات هم جهت از تعلیق‌های مایع کاهش می‌یابد [۱۸].

در روش حرکت دومینو که فرایند آن در شکل (۵) مشاهده می‌شود، ابتدا سطح آرایه هم‌راستای CNT با قطعه‌ای از غشای میکرومتخلخل پوشانده شده و تمام نانولوله‌های موجود در آرایه با

1. Buckypaper
2. In-Plane
3. Isotropic
4. Solid-State
5. Domino Pushing
6. Drawing

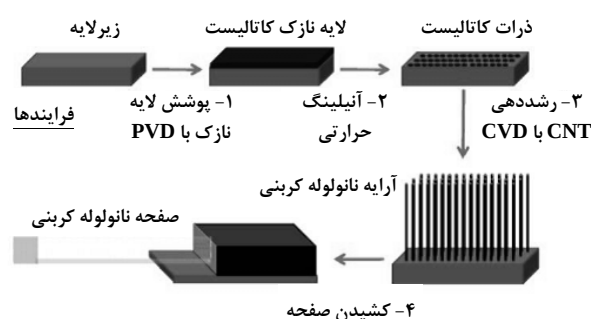
[۲۶] نیز از منبع کربنی مایع (سیکلوهگزان) برای ساخت غشای نامنظم CNT استفاده کردند. در این روش، محلول فروسن در سیکلوهگزان با نسبت وزنی ۱:۱۰ فراهم شد و سپس بخار آن در راکتور استیل تحت فشار ۲ بار وارد آید تا واکنش تولید CNT در دمای 750°C انجام شود. پس از انجام واکنش به مدت ۳ ساعت، صفحه‌ای به ضخامت ۲ mm از MWNT‌هایی با قطر خارجی ۳۰ nm تا ۴۰ nm بر دیواره راکتور تولید شد. آن‌ها بار دیگر این نمونه را بر سطح دیسک‌آلفا-آلومینا با قطر حفره‌های ۴۰۰ nm رشد دادند تا غشای نانولوله پایه‌دار^۲ تولید شود [۲۷].

در این راستا فنگ^۳ و همکارانش [۲۸] پیشگام کربنی استن را برای ساخت صفحه لایه نازک CNT دو دیواره DWNT به کار بردند. آن‌ها محصول خود را مشابه با روش ساخت الیاف نانولوله کربنی جمع‌آوری کردند [۲۹]. سیستم ساخت این صفحات در شکل (۷) نشان داده شده است. در این روش، ۳/۱٪ وزنی فروسن (به عنوان کاتالیست) و ۵/۰٪ وزنی تیوفن (به عنوان پروموتور) در استن توزیع شد و با شدت جریان ۱۲ mL/h تا ۲۰ mL/h در کوره‌ای افقی در جریان گاز حامل آرگون (با شدت جریان ۱۰۰ cc/min تا ۱۱۰۰ cc/min) تزریق شد. واکنش تولید CNT در دمای 1100°C انجام گرفت. در قسمت انتهایی راکتور، صفحات نازک CNT (با ضخامتی در حدود ۱۰۰ nm) حول یک قرقره در حال چرخش جمع می‌شود. کیفیت نانولوله‌های تولید شده به این روش از لحاظ بلورینگی عالی است. مزیت این روش نسبت به روش قبلی، تولید پیوسته صفحه CNT است. عرض کم صفحات تولیدی از جمله معایب این روش به‌شمار می‌آید.



شکل ۷. نمایی از راکتور جریان گازی CVD برای ساخت صفحه‌های نانولوله کربنی دو دیواره [۲۸].

۳ متر به دست می‌آید. این صفحات می‌توانند به راحتی توده یا به شکل‌های مناسب چیده شوند. نکته حائز اهمیت این است که فرایند کشیدن جنگل برای همه جنگلهای CNT قابل انجام نیست. جنگل یادشده باید توپولوژی (شکل هندسی) خاصی داشته باشد. در این ساختار، نانولوله‌ها باید به طور متناوب به یکدیگر پیوند یابند تا قابل کشش شوند [۱۸].



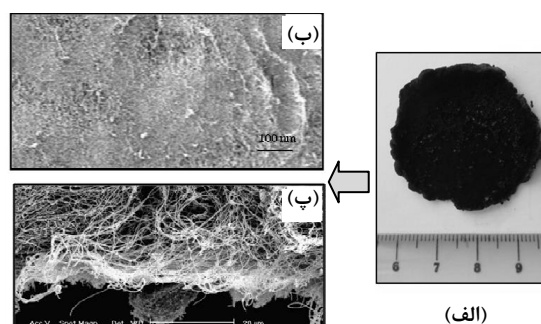
شکل ۶. نمایی از فرایند کشیدن صفحه CNT [۱۸].

همان طور که ملاحظه شد، در روش‌های یادشده، پس از ساخت و آماده‌سازی نانولوله‌ها تمهیداتی به کار گرفته شده است تا صفحات نانولوله کربنی حاصل شود. اما گزینه دیگر برای تولید این غشاهای بهره‌گیری از واکنش CVD است. CVD مرسوم‌ترین روش برای رشد مستقیم لایه‌های نازک CNT است [۲۴]. در این روش می‌توان با تعیین نوع پیشگام کربنی، ویژگی مورد نظر را در صفحه CNT ایجاد کرد. مثلاً، الوی^۱ و همکارانش [۲۵] از شکست حرارتی پیشگام کربنی مایع (تری‌کلروبنزن) توانستند باکی‌پیری از CNT‌های حاوی نانوذرات آهن تولید کنند که خاصیت مغناطیسی عالی داشته باشد. این نمونه، طی واکنش شکست گرمایی محلول فروسن در تری‌کلروبنزن (با غلظت ۰/۰۶ g/mL) در دمای 860°C بر سطح جانبی راکتور کوارتز تولید شد. شدت جریان تزریق محلول خوراک ۰/۱۲ mL/min و زمان انجام واکنش ۶ ساعت بوده است. این نمونه انعطاف پذیر و دارای استحکام مناسب است و به دلیل باقی ماندن نانوسیم‌های آهن (حاصل شکست فروسن) در درون نانولوله‌های تشکیل شده، خاصیت مغناطیسی دارد. البته باید توجه کرد که استفاده از ترکیبات حلقوی حاوی بنزن در این واکنش‌ها نیاز به اندیشیدن تمهیداتی برای تأمین ایمنی کار دارد. توفیقی و محمدی

2. Supported CNT Membrane
3. Feng

1. Lv

در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۳ توسط نویسندگان مقاله حاضر [۳۰] منتشر شد، برای تولید صفحه نانولوله کربنی به جای بهره‌گیری از منبع کربنی مایع، پیشگام کربنی گازی را به کار بردند. در این روش، صفحه MWNT از شکست گرمایی استیلن در حضور کاتالیست نیکل در دمای °C ۶۰۰ حاصل شد. گاز استیلن از جمله منابع کربنی است که نسبت به هیدروکربن‌های دیگر در دمای نسبتاً پایین شکست می‌یابد. پایه کاتالیست به کار رفته در این پژوهش کلرید سدیم بود که در آب قابل حل است و به این دلیل امکان جدا شدن بسیار ساده صفحات را از کاتالیست میسر می‌کند. البته، این صفحات، ضخیم‌تر از انواع دیگر باکی پیپرند. در شکل (۸) تصاویری از این نمونه را مشاهده می‌کنید.



شکل ۸. (الف) تصویر باکی پیپر تولید شده از طریق شکست گرمایی استیلن، و تصاویر FESEM از (ب) سطح، و (پ) لبه آن [۳۰].

۲-۳ غشای نانولوله کربنی ساخته شده در قالب آماده

در این روش ساخت، از غشاهای متخلخل آماده به عنوان قالبی برای شکست گرمایی پیشگام کربنی استفاده می‌شود. واکنش تولید لایه کربنی در این قالب‌ها، رسوب‌دهی بخار شیمیایی است که در واقع به کاهش قطر حفره‌های ساختار اولیه می‌انجامد. قالب‌های به کار رفته معمولاً از جنس سرامیک‌اند و با روش‌های الکتروشیمیایی آندی می‌شوند. غشاهای آندی تخلخل بسیار اندکی (<۱۰٪) دارند، از لحاظ مکانیکی بسیار شکننده‌اند و ساخت آن‌ها با اندازه حفره کوچک (<۵ nm) دشوار است [۱۶]. از این رو لوله‌های کربنی تولید شده به این روش، قطر داخلی نسبتاً بزرگی دارند. مزیت بهره‌گیری از فلزات آندی، کمک به ساخت ساختارهای غشایی منظم با اندازه حفره کنترل شده و پیچ و خم اندک است.

در بسیاری پژوهش‌ها که برای ساخت غشای نانولوله کربنی انجام شده، قالب آلومینای آندی (AAO) به کار رفته است. طرحی نموداری از ساختار غشاهای نانولوله کربنی ساخته شده در داخل قالب آلومینا را در شکل ((۳-ب) مشاهده می‌کنید. مستطیل‌های سیاه رنگ در این شکل، نماینده لایه کربنی نشانده شده در حفره‌های آلومیناست. از آنجا که در این روش معمولاً از شکست گرمایی غیر کاتالیستی پیشگام کربنی استفاده می‌شود، لوله‌های کربنی رشد یافته، شامل کربن بی‌ریخت یا نانولوله‌های نیمه گرافیتی‌اند و از نظر شیمیایی با نانولوله‌های کربنی تولید شده به روش‌های معمول تفاوت دارند. بر دیواره لوله‌های ساخته شده در قالب AAO که نانوتوبول^۲ نیز نامیده می‌شوند [۳۱]، سایتهای اسیدی (-COOH) یافت می‌شود [۳۲]. مشخصات این لوله‌های کربنی پس از حذف قالب آلومینا در محلول NaOH بررسی شده است [۳۳]. سطح این لوله‌های کربنی، آب دوست و رسانش الکتریکی آن‌ها یک بیستم نانولوله‌های کربنی چند دیواره است. برای رفع این مشکل، می‌توان این نمونه‌ها را با حرارت‌دهی در دمای بیش از °C ۲۰۰۰ در خلأ به نانولوله‌های گرافیتی تبدیل کرد. تعیین مشخصات نمونه پس از حرارت‌دهی نشان می‌دهد که هدایت الکتریکی آن مانند گرافیت و سطح آن، آب گریز شده است. البته باید گفت که انجام عملیات حرارتی با چنین شرایطی موجب افزایش بهای غشای تولیدی می‌شود.

نمونه‌هایی از این نوع غشا همراه با کنترل قطر نانولوله‌ها توسط گیلانی [۳۴ و ۳۵] ساخته شد. در این پژوهش، کنترل قطر یک بار با تغییر زمان واکنش به هنگام تولید نانولوله‌های کربنی [۳۴] و بار دیگر با تغییر قطر حفره‌های قالب‌های AAO [۳۳] انجام شد. بنابراین، در حالت اول، ابتدا قالب AAO با قطر حفره‌های ۴۵ nm ساخته شد (شکل (۹-الف) و سپس با شکست حرارتی استیلن در °C ۶۵۰ در سه زمان متفاوت، غشایی منظم (شکل (۹-ب). از نانولوله‌های کربنی همراستا در سه قطر داخلی مختلف (۸، ۲۴ و ۳۴ نانومتر) درون قالب AAO تولید شد [۳۴]. در شکل ((۹-ج) تا ((۹-ه) تصاویر TEM مربوط به این سه نمونه را مشاهده می‌کنید. در پژوهش بعدی آنان [۳۵]، با تغییر ولتاژ در مرحله آندی کردن از ۲۰ تا ۶۰ ولت، قالب‌های AAO با قطرهای ۲۷ تا ۶۹ نانومتر تولید شد. سپس، با انجام واکنش CVD در شرایط یکسان، در هر یک از

2. Nanotubule

1. Tortuosity

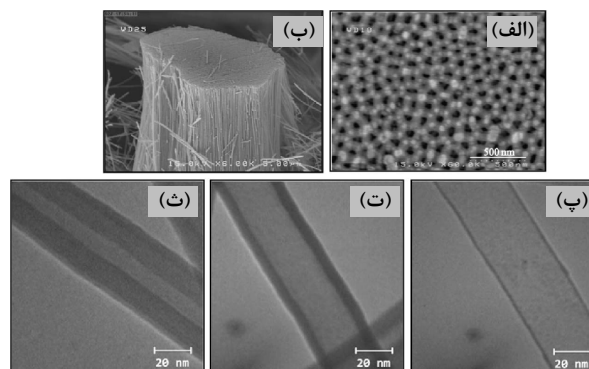
۳-۳ فیلتر نانولوله کربنی

گروه تحقیقاتی آجایان در سال ۲۰۰۴ [۳۷] ساخت لوله‌های توخالی ماکروسکوپیکی یکنواخت از نانولوله‌های همراهی در جهت شعاع لوله را گزارش کردند که قطر و طول آن چند سانتیمتر بود. روش ساخت آنها اسپری پیرولیز (آش‌کافت)^۲ مخلوط فروسن و بنزن در 900°C با سودجستن از گاز حامل آرگن بود که در نتیجه آن، نانولوله‌های کربنی به طول ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرون بر روی دیواره خارجی یک لوله سیلیکا رشد یافت. قطر داخلی این نانولوله‌ها ۴۰ nm تا ۱۰۰ nm و فواصل آنها ۲۰ nm تا ۳۰ nm بوده است. این غشای لوله‌ای توسط سازندگان آن به عنوان فیلتری برای حذف هیدروکربن‌های سنگین از نفت و فیلترگذاری آلودگی‌های باکتریایی مانند اشرشیاکلی و ویروس‌های نانومتری (۲۵ nm) از آب آشامیدنی به کار گرفته شد. بزرگ فیلترهای یادشده را می‌توان از طریق فراصوت یا اتوکلاو کردن در دمای 121°C به مدت ۳۰ دقیقه برای استفاده مجدد تمیز کرد که این کار برای جلوگیری از رسوب‌گذاری^۳ مناسب است. در این مدل که در شکل (۳-ج) مشاهده می‌شود، بسیاری از کلاک‌های CNTها باز نشده است و بنابراین عبور و جداسازی سیال از نانولوله‌های با کلاک باز و فواصل CNTها انجام می‌شود [۱۶]. آنچه در ساخت این فیلتر درخور توجه است، قطر پایه‌ای است که به کار می‌رود. قطر پایه لوله‌ای مورد استفاده باید چندان بزرگ باشد که بتوان از انحنا سطح آن نسبت به قطر نانولوله‌های رشد یافته بر آن چشم پوشید.

۳-۴ غشای منظم از نانولوله کربنی همراهی عمودی

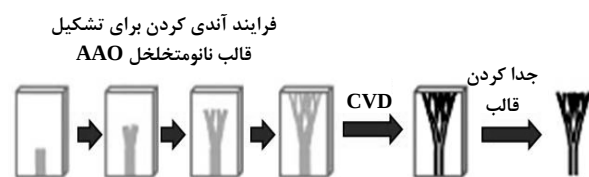
یکی از نمونه‌هایی که گزارش ساخت آن آینده نویدبخشی را برای استفاده از CNT در حوزه غشا ترسیم کرد، غشای کامپوزیت از نانولوله‌های کربنی همراهی بود [۳۸]. هاینس^۴ و همکارانش [۳۹] در سال ۲۰۰۴ مدل پیشنهادی خود را برای ساخت غشای نانولوله کربنی، بر اساس ساختار غشای سلولی به منظور جداسازی مایعات یونی ارائه دادند. در این مدل آرمانی، نانولوله‌های کربنی در واقع حفره‌های یک غشای پلیمری را تشکیل می‌دهند که نقش کانال عبوری برای مایع یونی جدا شونده را ایفا می‌کنند (شکل (۳-د)).

این قالب‌ها، غشاهای نانولوله کربنی با قطرهای متفاوت به دست آمد.



شکل ۹. تصاویر FESEM از (الف) قالب AAO و (ب) CNT همراهی پس از جدا کردن قالب AAO، و تصاویر TEM از نانولوله‌های کربنی سنتز شده در زمان‌های ساخت: (پ) ۶، (ت) ۱۲؛ و (ث) ۱۸ ساعت [۳۴].

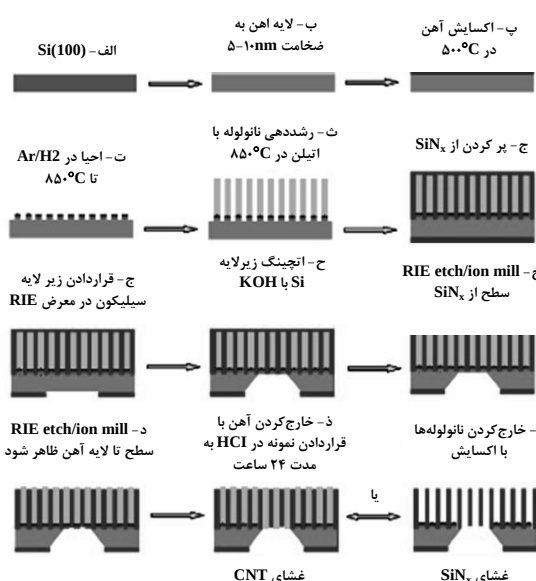
در پژوهشی که گروه تحقیقاتی آجایان^۱ انجام داده است [۳۶]، ساختار کربنی نامتقارن به شکل Y در قالب آلومینای آندی تولید شد. آنان ابتدا قالب AAO را با روشی چند مرحله‌ای به صورت شاخه‌های Y شکل آماده کردند و سپس در درون حفره‌های آن به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی، کربن نشانند. به این ترتیب، در یک سوی قالب AAO حفره‌های درشت و در سوی دیگر حفره‌هایی با ابعاد کوچکتر ایجاد شد که با غشاهای نامتقارن به کار رفته در فرافیلترگذاری مشابه است. البته چنین نمونه‌ای هرگز برای جداسازی آزمایش نشده است. طرح نموداری روش ساخت این نمونه را در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۰. طرح نموداری روش تولید ساختار نامتقارن از لوله کربنی در قالب AAO [۱۶].

2. Spray Pyrolysis
3. Fouling
4. Hinds

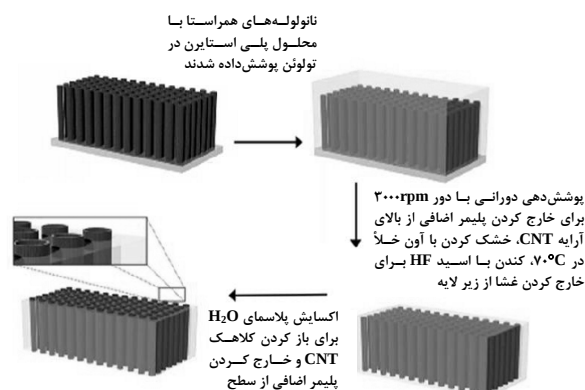
1. Ajayan



شکل ۱۲. روش گروه هالت در ساخت غشای نانولوله کربنی.

پر کند. قطر حفره‌های این غشای متخلخل که همان قطر داخلی نانولوله‌هاست، کمتر از ۲ nm بوده است. در این کار تحقیقی به‌منظور باز کردن زیرلایه سیلیکونی از روش حکاکی^۴ استفاده شد. سپس نیتريد سیلیکون اضافی و نیز نانوذرات کاتالیست موجود در ساختار غشا به وسیله ArIM^۵ خارج و کلاهیک نانولوله‌ها به روش RIE^۶ باز شد. مراحل ساخت این غشا را در شکل (۱۲) مشاهده می‌کنید.

در هر دو روش شرح داده شده در این بخش، برای ساخت نانولوله‌های کربنی همراستی عمودی از عکاسی بر سطح پایه کاتالیست بهره برده شده است [۱۶]. با این وصف، روش‌های به‌کار رفته در این دو آزمایش هزینه‌برند. در ضمن، حفظ همراستی نانولوله‌ها به هنگام پر کردن فواصل آن‌ها از پارامترهای کلیدی این روش ساخت محسوب می‌شود [۴۵]. به علاوه، در این روش‌ها تعداد پارامترهایی که باید کنترل شوند، بسیار زیاد است که از تکرارپذیری آن‌ها می‌کاهد. بنابراین، به دلیل دشواری و صرف هزینه و زمان زیاد، در حال حاضر این روش‌ها برای ساخت غشای CNT در مقیاس صنعتی مناسب نیستند. بنابراین، چالش کلیدی در این حوزه، عبارت است از بهبود روش ساخت به گونه‌ای که قابل افزایش مقیاس باشد [۴۶].



شکل ۱۱. طرح نموداری از روش ساخت غشای منظم CNT [۴۳].

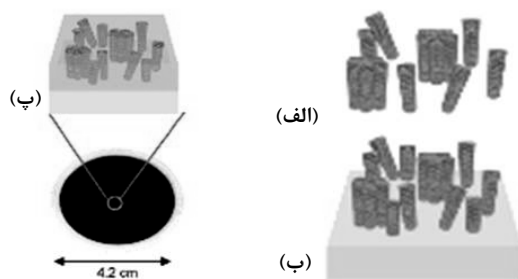
برای ساخت این غشا که مراحل آن در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، ابتدا نانولوله‌های کربنی چند دیواره به قطر داخلی تقریبی ۷ nm با چیدمان عمود بر سطح رشد داده شد. سپس فواصل نانولوله‌های کربنی به کمک محلول ۵۰٪ پلی استایرن در تولوئن به روش پوشش دهی دورانی^۱ از پلیمر پوشانده شد تا سطح یکپارچه غشایی تولید شود. در مرحله بعد، با انجام فرایند اکسایش پلاسما، کلاهیک نانولوله‌ها باز و پلیمر اضافی از سطح زدوده شد. دلیل انتخاب پلی استایرن در این کار، مرطوب شوندگی مطلوب نانولوله‌های کربنی با آن عنوان شده است [۴۲-۴۰]. در این روش، می‌توان پلیمرهای دیگری را جایگزین پلی استایرن کرد که از مقاومت مکانیکی خوبی برخوردار و قابلیت تر کردن CNT را دارا باشند. حال، چنانچه هدف صرفاً جداسازی از طریق کانال‌های نانولوله کربنی باشد، باید پرکننده انتخابی نسبت به مواد جداشونده مورد نظر، بی‌اثر باشد. مشکل این نمونه آن است که اکسایش پلاسما، پلی استایرن را تا حد زیادی تخریب می‌کند. به طوری که با توجه به تصاویر SEM این نمونه با اینکه طول اولیه نانولوله‌های همراستا ۱۰۰ μm است، در نهایت غشایی به ضخامت ۵ μm تهیه شده است^۲. این موضوع از استحکام مکانیکی غشای حاصل می‌کاهد. در کار مشابهی که همزمان توسط هالت^۳ و همکارانش [۴۴] منتشر شد، فضای خالی در ساختار منظم نانولوله‌های کربنی تک دیواره که بر زیرلایه سیلیکونی رشد یافته بود، با رسوب‌دهی بخار نیتريد سیلیکون پر شد تا فضای بین نانولوله‌ها را ماده‌ای بی‌اثر

1. Spin Coating

۲. برای مشاهده تصاویر SEM این نمونه به [۳۹] مراجعه شود.

3. Halt

4. Etching
5. Ar-ion Milling
6. Reactive ion Etching



شکل ۱۳. روش کیم و همکارانش در ساخت غشای نانولوله کربنی: (الف) تعلیق CNTهای عامل‌دار در محلول THF، (ب) فیلترگذاری محلول CNT/THF از طریق فیلتر غشایی PTFE، (پ) پوشش دورانی با محلول پلیمری رقیق [۴۸].

همراستای آن بسیار زیاد است. این فواصل چند برابر قطر داخلی نانولوله‌هاست. از این رو برای این‌که انتقال صرفاً از حفره‌های CNTها انجام شود، باید در پر کردن فواصل آن‌ها دقت زیادی به خرج داد. ماده پرکننده باید کشش مکانیکی بهینه، انعطاف پذیری و سختی مناسبی داشته باشد [۴۹]. پرکننده کانی مانند نیتريد سیلیکون در برابر فشار بالا مقاومت عالی دارد و در ضمن حجم آزاد کوچکی ایجاد می‌کند. پرکننده آلی همچون پلی سولفون برای ساخت غشاهای CNT انعطاف پذیری زیادی دارد که موجب می‌شود دسته‌های CNT^۳ بر اثر فشار فرایند جداسازی کج شود و به نظم ساختاری آن‌ها آسیب برسد. بنابراین، پرکننده مناسب باید با توجه به نوع جداسازی مورد نظر تعیین شود. پیشنهاد دیگری که مطرح شده است از این قرار است که برای کاهش حجم غشای تولیدی و افزایش تخلخل آن در واحد سطح، به جای بهره بردن از پرکننده، نانولوله‌ها را به یکدیگر نزدیک کنیم، زیرا در نمونه‌های عنوان شده فقط کمتر از ۳٪ از سطح تراوایی غشا شامل CNT است [۵۰]. در پژوهشی که توسط یو^۴ و همکارانش [۴۹] انجام شد، لایه‌های CNT در نرمال هگزان قرار داده شد و سپس در دمای محیط خشک شد تا لایه‌ها متراکم شوند و فاصله ۲۸ نانومتری نانولوله‌ها از یکدیگر به ۶ نانومتر کاهش یابد. این کار بر اساس نتایج تحقیقات فوتابا^۵ و همکارانش [۵۱] انجام گرفت. آنان گزارش کردند که ساخت همراستای CNT به کمک نیروهای موئینه متراکم‌تر می‌شود.

در پژوهش دیگری که بر اساس همین دیدگاه در سال ۲۰۰۷ انجام شد [۴۷]، از زیر لایه متخلخل آلفا-آلومینا برای ساخت نانولوله‌های کربنی همراستا استفاده شد، و رشددهی نانولوله‌های چند دیواره به روش CVD انجام گرفت. سپس، فواصل آن‌ها با پلی استایرن پر شد و از طریق سنباده زنی^۱ و قرار دادن در اسید، پلی استایرن اضافی خارج و کلاهک نانولوله‌ها باز شد. نکته درخور توجه در این کار آن است که گرانبوی بسیار باید چندان زیاد باشد که ورودی حفره‌های پایه آلومینای بزرگ حفره را مسدود کند. این غشا نسبت به مواردی که از پایه غیرمتخلخل مانند کوارتز یا سیلیکون استفاده کرده‌اند، چگالی لوله ($1.0 \times 10^9 \text{ CNT/cm}^2$) کمتری دارد. هاینس و همکارانش چگالی لوله را در کار خود $1.1 \times 10^9 \text{ CNT/cm}^2$ گزارش کرده‌اند [۳۹].

در روش‌های شرح داده شده، نانوذرات کاتالیست حاصل از فرایند CVD در غشای نهایی باقی می‌ماند. از این رو، کیم^۲ و همکارانش [۴۸] روشی پیشنهاد کردند که در آن از نانولوله‌های خالص شده برای ساخت غشا به کار می‌رفت. در این روش، نانولوله‌های کربنی پس از پالایش و عامل‌دار شدن در محلولی از THF توزیع، از فیلتر آب‌گریز پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE) با اندازه حفره $0.2 \mu\text{m}$ عبور داده، و سپس با محلول بسپاری رقیق پلی سولفون به روش پوشش دورانی پوشش دهی شد. البته، در هنگام پوشش دهی برخی از سرهای نانولوله‌ها نیز از بسپار پوشانده شد. نکته جالب در این روش ساخت از این قرار است که تعداد زیادی از CNTها در اثر برهم‌کنش آب‌گریز-آب‌گریز با سطح فیلتر، توانسته‌اند به صورت عمود بر سطح فیلتر قرار گیرند و همراستایی نسبی در این چیدمان ایجاد کنند. این روش کم هزینه‌تر از روش‌های پیشین است، اما همراستایی در چیدمان نانولوله‌ها به خوبی نمونه‌های قبلی نیست. نمایی از این روش ساخت را در شکل (۱۳) مشاهده می‌کنید.

در مجموع، با این که ساخت غشای متخلخل با حفره‌های نانولوله کربنی به کمک روش‌های یادشده، مشکل و پیچیده است و تکرارپذیری روش نیز به سختی حاصل می‌شود؛ اما به این ترتیب امکان کنترل اندازه حفره و ساختار درونی آن در غشا تا حد زیادی فراهم می‌آید. نکته درخور اهمیت دیگر در ساخت چنین غشاهایی انتخاب ماده پرکننده است. فواصل CNTها در چیدمان‌های

3. Bundles
4. Yu
5. Futaba

1. Polish
2. Kim

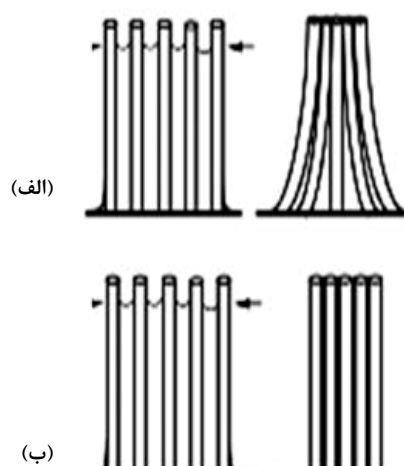
۳-۵ غشای ماتریس مخلوط نانولوله کربنی

روش دیگر، استفاده از نانولوله کربنی به عنوان پرکننده معدنی در غشاهای ماتریس مخلوط است (شکل (۳) - ث) که بیشتر پژوهش‌ها در حوزه غشاهای نانولوله کربنی را به خود اختصاص داده است. عمده غشاهای ماتریس مخلوط CNT که تا کنون ساخته شده‌اند، با توجه به پارامترهای ساخت و به ترتیب سال انتشار در جدول (۱) گردآوری و جمع‌بندی شده‌اند. در این مدل، CNT ماده اصلی سازنده غشا نیست، بلکه ماده کمکی به منظور بهبود ویژگی‌های غشای موجود و تقویت ساختار آن به کار گرفته می‌شود. افزایش تراوایی در ضمن فقدان تأثیر منفی بر گزینش پذیری، افزایش پایداری گرمایی، بهبود استحکام مکانیکی غشا [۵۳] و یا جلوگیری از نرم شدگی پلیمر در محیط‌های نامطلوب^۱ از اهداف بهره‌گیری از ماتریس مخلوط CNT است. در این روش ساخت، ابتدا ماده اصلی سازنده غشا که معمولاً بسپاری است با سوسپانسیونی (آویزشی) از CNT مخلوط شده، کامپوزیت (چندسازه) تشکیل می‌دهد. به این ترتیب، ماده‌ای تولید می‌شود که دارای ترکیب دلخواهی از خواص مواد تشکیل دهنده است؛ خواصی که به تنهایی در یک ماده وجود ندارد [۵۴]. در مرحله بعد، چندسازه تولید شده به صورت غشا شکل می‌گیرد.

در روش عادی، برای ساخت چندسازه بسپار و CNT، ابتدا CNT‌ها در یک حلال توزیع می‌شوند. سپس سوسپانسیون (آویزش) حاصل به کمک روش‌هایی چون همزدن مغناطیسی یا مکانیکی، و یا با کمک فراصوت با محلول بسپاری مخلوط می‌شود. پس از توزیع CNT در بسپار و تبخیر حلال، چندسازه CNT و بسپار به دست می‌آید [۵۵].

در انتخاب بسپار، برای ساخت این نانوحندسازه، باید سختی زنجیره بسپاری، حجم آزاد بسپار و ارتباط بسپار با نانولوله‌های کربنی در نظر گرفته شود، زیرا تمام این موارد در انتقال جرم از غشای نهایی موثر است [۱۶]. در مورد CNT‌ها، خواص چندسازه حاصل به این عوامل بستگی دارد: فرایند ساخت CNT، فرایند خالص سازی CNT (اگر انجام شده باشد)، مقدار و نوع ناخالصی در CNT، قطر، طول و نسبت طول به قطر CNT^۲‌های به کار رفته، و نیز جهت‌دهی CNT‌ها در ماتریس بسپاری [۷۲].

یعنی، پس از ورود مایعات در ساختار نانولوله‌ها و به هنگام خشک شدن، کشش سطحی مایعات و برهم‌کنش قوی واندروالس، CNT‌ها را به یکدیگر نزدیک می‌کند و می‌فشارد تا فضای گرافیتی تقریباً آرمانی فراهم آید. این فرایند در دو مرحله غوطه‌وری در مایع و تبخیر در دمای محیط صورت می‌گیرد. در گام نخست، لوله‌ها بر اثر نیروهای موئینه مایع به سمت یکدیگر کشیده می‌شوند؛ به این ترتیب اندازه جنگل نانولوله تا حدود ۲۰٪ کاهش می‌یابد. به هنگام تبخیر مایع، نیروهای واندروالس لوله‌ها را به یکدیگر می‌چسبانند تا سرانجام بدنه‌ای کوچک و سخت از نانولوله‌ها تشکیل شود. این کار حتی قبل از جدا کردن پایه هم مقدور است. چنانچه CNT‌های همراستای رشد یافته بر پایه‌ای سیلیکونی در محلول مناسب غوطه‌ور و سپس خشک شوند، در اثر تبخیر مایع، خمش نانولوله‌ها روی می‌دهد (شکل (۱۴) - الف) [۵۲]. در مرحله بعد، آرایه یادشده به کمک محلولی از HF از سطح زیرلایه سیلیکونی جدا می‌شود و پس از شستشو با آب و قرار گرفتن بر روی زیرلایه سیلیکونی و تبخیر آب، آرایه‌ای متراکم و بدون خمش از CNT همراستا بر زیرلایه سیلیکونی تشکیل می‌دهد (شکل (۱۴) - ب). با توجه به تصاویر SEM، این نمونه‌ها از تراکم آرایه CNT به این روش، صفحه‌ای یکپارچه که بتوان به عنوان غشا استفاده کرد، حاصل نشده است. بلکه، در نهایت یک لانه زنبوری با حفره‌های بسیار درشت، منتهی کلاً از جنس نانولوله کربنی تولید شده است.



شکل ۱۴. (الف) تراکم، و (ب) انتقال آرایه CNT بر زیرلایه سیلیکونی جدید [۵۲].

1. Harsh
2. Aspect Ratio

جدول ۱. مشخصات ساختاری غشاهای ماتریس مخلوط CNT که تا کنون ساخته شده‌اند.

مرجع	سال	نوع نانولوله	پلیمر	اصلاح سطح با	حلال	روش ساخت
چویی و همکاران ^۱ [۵۶]	۲۰۰۶	f-MWCNT	پلی سولفون (PSf)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	NMP	ریخته‌گری
چویی و همکاران [۵۷]	۲۰۰۷	f-MWCNT	پلی سولفون (PSf) پلی وینیل الکل (PVA)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	NMP	وارونگی فاز ریخته‌گری
کیم و همکاران ^۲ [۵۸]	۲۰۰۷	SWCNT	پلی سولفون (PSf)	چند آلکیل آمین زنجره بلند	کلروفرم	ریخته‌گری
کانگ و همکاران ^۳ [۵۳]	۲۰۰۷	MWCNT SWCNT	(BPPO) _{dp} ^۴	-	کلروفرم	ریخته‌گری
برونت و همکاران ^۵ [۵۹]	۲۰۰۸	MWCNT	ترکیب PSf و PVP	-	NMP	وارونگی فاز
رائو و همکاران ^۶ [۶۰]	۲۰۰۸	f-MWCNT	پلی اتر ایمید (PEI)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	NMP	پوشش دهی بر پایه آلومینا
چویی و همکاران [۶۱]	۲۰۰۹	f-MWCNT	پلی وینیل الکل (PVA)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	آب	ریخته‌گری
آرون و همکاران ^۷ [۶۲]	۲۰۱۰	f-MWCNT	پلی ایمید (PI)	کیتوسان	NMP	وارونگی فاز
جی و همکاران ^۸ [۶۳]	۲۰۱۱	f-MWCNT	پلی اتر سولفون (PES)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	NMP	وارونگی فاز
گو و همکاران ^۹ [۶۴]	۲۰۱۱	f-MWCNT	پلی اتر ایمید	سورفکتانت‌های مختلف	NMP	وارونگی فاز
سنیپ و همکاران ^{۱۰} [۶۶]	۲۰۱۱	f-MWCNT	پلی ایمید	^{۱۱} β-CD	NMP	وارونگی فاز
شیرازی و همکاران ^{۱۲} [۶۷]	۲۰۱۱	f-MWCNT	پلی وینیل الکل (PVA)	HNO ₃	آب	ریخته‌گری
وطن‌پور و همکاران ^{۱۳} [۶۸]	۲۰۱۱	f-MWCNT	پلی اتر سولفون (PES)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	^{۱۴} DMAc	وارونگی فاز
وطن‌پور و همکاران [۶۸]	۲۰۱۲	f-MWCNT	پلی اتر سولفون (PES)	TiO ₂	DMAc	وارونگی فاز
بن و همکاران ^{۱۵} [۶۹]	۲۰۱۲	MWCNT	^{۱۶} PEBA	-	-	ریخته‌گری
احمد و همکاران ^{۱۷} [۷۰]	۲۰۱۳	f-MWCNT	سلولز استات (CA)	β-CD	اسید استیک	وارونگی فاز
خان و همکاران ^{۱۸} [۷۱]	۲۰۱۳	f-MWCNT	PIM-1	PEG200	کلروفرم	پوشش دهی بر غشای میکرومخلخل ^{۱۹} PAN
کاسورو و همکاران ^{۲۰} [۷۲]	۲۰۱۴	f-MWCNT	پلی اتر سولفون (PES)	۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی متیل سیلان	NMP	وارونگی فاز
سدلاکوا ^{۲۱} [۷۳]	۲۰۱۴	MWCNT	هم بسیار اتیلن-اکتن (EOC)	-	تولون	وارونگی فاز

1. Choi et. al
5. Bruent et. al
10. Sanip et. al
15. Yen et. al
19. Polyacrylonitrile

2. Kim et. al
6. Rao et. al
11. Beta-Cyclodextrin
16. Poly (ether-block-amide)
20. Kusworo et. al

3. Cong et. al
7. Aroon et. al
12. Shirazi et. al
17. Ahmad et. al
21. Sedláková

4. Brominated Poly (2,6- diphenyl-1,4-phenylene oxide)
8. Ge et. al
13. Vatanpour et. al
18. Khan et. al
9. Goh et. al
14. Dimethylacetamide

یکی از موارد تعیین کننده در کیفیت تولید چندسازه به این روش، عبارت است از کیفیت توزیع CNT در حلال. البته، در ابتدا باید توجه کرد که انتخاب حلال مربوطه بر اساس میزان حلالیت آن در بسپار مصرفی انجام گیرد [۵۵]. از میان حلال‌های رایج به کار رفته برای ساخت سوسپانسیون (آویزش) CNT، می‌توان به N-متیل پیرولیدون (NMP)، آب بدون یون، تولوئن و کلروفرم اشاره کرد که با توجه به نوع پلیمر مصرفی انتخاب می‌شوند. برای بهبود بخشیدن روند توزیع نانولوله‌های کربنی در حلال سه روش پیشنهاد شده است: سودجستن از فراصوت، عامل‌دار کردن دیواره‌های نانولوله کربنی، و بهره‌گیری از سورفکتانت [۷۴]. فراصوت، باندهای CNT را می‌شکند و امکان وارد شدن تک تک CNTها یا باندهای بسیار نازک آن را در ماتریس پلیمری فراهم می‌آورد. اما فراصوت بسیار طولانی یا شدید به وارد آمدن آسیب موضعی دیواره‌های CNTها و کوتاه شدن آنها می‌انجامد [۷۵]. نکته دیگر از این قرار است که CNTهای خام در بسیاری از حلال‌ها به خوبی توزیع نمی‌شوند و نیز در هنگام توزیع در پلیمر، مجدداً توده تشکیل می‌دهند [۵۵]. از این رو، بهتر است سطح نانولوله‌های کربنی با گروه‌های عاملی مناسب عامل‌دار شود. این کار معمولاً از طریق شستشو با اسید انجام می‌شود. به این ترتیب، گروه‌های عاملی کربوکسیل یا هیدروکسیل (بسته به نوع اسید مصرفی) بر دیواره‌های CNT می‌نشینند. اصلاح سطح شیمیایی امکان مشارکت نانولوله‌های کربنی در واکنش را فراهم می‌آورد و سازگاری CNTها را با ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد. در ضمن، بهره‌گیری از اسید برای برش دادن و کوتاه کردن CNT نیز کاربرد دارد که مانع توده شدن CNTها می‌شود و توزیع آنها در پلیمر را بهبود می‌بخشد. به علاوه، این کار موجب باز شدن کلاهک CNTها نیز می‌شود تا نفوذ مولکول‌های سیال در آنها تسهیل شود [۷۲]. با این که اصلاح شیمیایی به این ترتیب، روشی ارزشمند محسوب می‌شود، معایبی نیز دارد. اصلاح سطح شیمیایی موجب ایجاد نقص در ساختار CNT می‌شود و ممکن است به تخریب ساختار CNTها انجامد. بنابراین خواص ذاتی CNT را کاهش می‌دهد یا حتی به از بین رفتن این خواص منجر می‌شود. مطابق جدول (۱)، در بیشتر تحقیقات انجام شده در این زمینه، از اصلاح سطح شیمیایی برای بهبود توزیع CNT در پلیمر استفاده شده است. چو [۶۱، ۵۷ و ۵۶]، رائو [۶۰]، جی [۶۳]، شیرازی [۶۶]

و وطن‌پور [۶۷] صرفاً از اسیدشویی برای عامل‌دار کردن CNTها سود جستند. باید گفت که برای ایجاد هر گونه گروه عاملی بر دیواره CNTها ناگزیر در ابتدا از اسیدشویی بهره می‌گیرند. مثلاً، کیم و همکارانش [۵۸] ابتدا CNTها را اسیدشویی و سپس با آلکیل آمیدهای مورد نظر عامل‌دار کردند. منابع مروری مناسبی در تشریح روش‌های عامل‌دار کردن الکتروشیمیایی یا شیمیایی نانولوله‌های کربنی یافت می‌شود [۷۶-۷۸] که با در نظر گرفتن نوع بسپار مصرفی و کاربرد مقتضی می‌توان از میان آنها روش مناسب را انتخاب کرد.

روش دیگر، اصلاح فیزیکی سطح نانولوله‌های کربنی است که معمولاً به صورت پوشش دهی سطح CNT با سورفکتانت (روآورد) انجام می‌شود [۷۹]. جذب سطحی فیزیکی مولکول‌های سورفکتانت (روآورد) بر سطح CNTها موجب کاهش تنش سطحی آنها می‌شود، از توده شدنشان جلوگیری می‌کند، و به این ترتیب توزیع CNTها در سوسپانسیون (آویزش) را تسهیل می‌کند. چند پژوهش در این زمینه، از جانب گروه تحقیقاتی اسماعیل^۱ انجام شده است. مثلاً، گوه^۲ و همکارانش [۶۴] از این گروه تحقیقاتی، با به کار بردن سورفکتانت‌هایی با بارهای مختلف، سوسپانسیون CNT تشکیل دادند و در نهایت گزارش کردند که تریتون X-100^۳ نسبت به CNT در پلیمر پلی اتر ایمید توزیع یکنواخت‌تری ایجاد کرده است.

نوع دیگری از اصلاح سطح فیزیکی، پوشاندن سطح نانولوله با بسپار^۴ است. آرون و همکارانش از گروه تحقیقاتی اسماعیل [۶۲] به روش پوشش دهی با بسپار، غشای چندسازه CNT و پلی ایمید را ساختند. به این منظور، CNTها را با ۱٪ وزنی کیتوسان پوشش دادند. در نمونه دیگر، سانپ^۵ و همکارانش [۶۵] از گروه پژوهشی اسماعیل و پس از آنها احمد^۶ و همکارانش [۷۰] از بتا سیکلو دکسترین (β-CD) برای پوشش CNT بهره گرفتند و سپس آن را در بسپار مورد نظر خود توزیع کردند. سانپ و احمد غشای ماتریس مخلوط را به ترتیب با ماتریس پلی ایمید و سلولز استات ساختند.

یکی دیگر از مشکلات مهمی که در ساخت ماتریس‌های مخلوط

1. Ismail
2. Goh
3. Triton X-100
4. Polymer Wrapping
5. Sanip
6. Ahmad

CNT مطرح است، محدودیت میزان بارگذاری نانولوله کربنی در ماتریس بسیاری است که در پژوهش‌های مختلف تجربه شده است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش درصد CNT در بسپار، یکپارچگی ماتریس بسیاری از دست می‌رود و کیفیت و کارایی نمونه نهایی بسیار پایین می‌آید. در پژوهشی که توسط کیم^۱ و همکارانش [۵۸] انجام شد، کیفیت غشای ساخته شده بر اساس درصد افزودن CNT در آن بررسی شد. آنان غشای نانوجندسازهای شامل درصد‌های مختلف SWNT در ماتریس پلی سولفون (PSf) ساختند. برای تسهیل توزیع نانولوله‌های کربنی در پلیمر، آن‌ها را با آلکیل آمین‌های بلند زنجیره (اکتادسیل آمونیم) عامل‌دار کردند. نتایج نشان داد که در غشای نانوجندساز SWNT/PSf ساخته شده با ۵٪ نانولوله، CNTها به خوبی در ماتریس بسیاری توزیع شده‌اند، در حالیکه در نسبت‌های ۱۰٪ و ۱۵٪، نانولوله‌ها در ماتریس هم‌بسیار توزیع یکنواختی ندارند و در واقع دو منطقه تشکیل شده است؛ منطقه‌ای که SWNT به خوبی توزیع شده و منطقه‌ای که سرشار از توده‌های SWNT است. گروه محمدی از پلی وینیل الکل (PVA) برای ساخت نانوجندساز CNT بهره گرفتند [۶۶ و ۸۰]. برای این کار، نانولوله‌های کربنی پس از خالص سازی در آب بدون یون^۲ توزیع شده و به مدت ۴ ساعت در حمام فراصوتی قرار گرفت. از سوی دیگر، PVA نیز در آب بدون یون حل شد و پس از عبور از فیلتر و گرفته شدن حباب‌های آن، محلول CNT به آن افزوده شد. آنگاه پیوند عرضی با افزودن گلو تار آل‌دئید و اسید هیدروکلریک به این محلول و هم زدن آن ایجاد شد. محلول حاصل بر صفحه‌ای شیشه‌ای ریخته شد و در دمای محیط خشک و در نهایت از صفحه شیشه‌ای جدا شد. سپس صفحه تهیه شده را حرارت دادند تا غشای نانوجندسازهای PVA-CNT تولید شود. نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که با افزودن ۲٪ وزنی CNT به PVA چندسازهای همگن تولید می‌شود اما بهره‌گیری از بیش از ۲٪ وزنی در شرایط آزمایش، توده شدن CNT را به همراه خواهد داشت.

پیشنهاد دیگر در این زمینه، تبدیل نانوجندساز بسیاری ساخته شده به یک غشای کربنی است که این کار به وسیله رانو^۳ و همکارانش [۶۰] انجام شده است. آن‌ها با وارد کردن نانولوله کربنی در ماتریس بسیاری پلی‌اتر ایمید (PEI) غشای چندساز

۴- نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله ابتدا نانولوله کربنی، خواص و روش‌های ساخت آن به اجمال بررسی، و سپس انواع روش‌های ساخت غشاهای نانولوله کربنی ارائه شد. تقسیم بندی این غشاها بر مبنای روش ساخت صورت گرفت. در غشاهای نامنظم نانولوله کربنی، غشای ساخته شده در قالب آماده، فیلتر CNT، و غشای همراستای عمودی، نانولوله کربنی ماده اصلی سازنده غشا است، در حالی که در غشای ماتریس مخلوط نانولوله کربنی، CNT صرفاً جهت بهبود ساختار غشا و ویژگی‌های غشایی آن استفاده می‌شود.

در غشاهای نامنظم CNT، کل ساختار غشا از جنس CNT است، اما به دلیل بی‌نظمی ساختار آن، دیگر استفاده از خواص عالی درون لوله CNT منتفی است. این ساختارها به تنهایی از استحکام مکانیکی مطلوبی برخوردار نیستند. البته بهره‌گیری از سورفکتانت (روآور) یا چسباننده بسیاری در بهبود استحکام مکانیکی آن‌ها موثر است.

غشاهای ساخته شده در قالب فلزات آندی مانند AAO، حفره‌های منظمی با اندازه کنترل شده و تقریباً بدون پیچ و خم دارند اما به دلیل روش ساخت آن‌ها که شکست حرارتی غیر کاتالیستی پیشگام‌های کربنی است، از نظر بلورینگی نسبت به CNTهای دیگر دارای کیفیت پایینی‌اند. این ایراد با حرارت‌دهی در بالا قابل رفع است اما با این کار، هزینه ساخت غشا افزایش می‌یابد.

ساخت و بهره‌گیری از فیلتر CNTهای همراستا فقط توسط یک گروه تحقیقاتی گزارش شده است.

غشای همراستای CNT، غشای جالب و جذابی است که عبوردهی از

پیشنهاد دیگر در این زمینه، تبدیل نانوجندساز بسیاری ساخته شده به یک غشای کربنی است که این کار به وسیله رانو^۳ و همکارانش [۶۰] انجام شده است. آن‌ها با وارد کردن نانولوله کربنی در ماتریس بسیاری پلی‌اتر ایمید (PEI) غشای چندساز

4. Film
5. Casting
6. Phase Inversion

1. Kim
2. Deionized Water
3. Rao

- mass production", J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 3739-3758, (2010).
- [13] Terranova, M. L., Sessa, V., Rossi, M., "The world of carbon nanotubes: An overview of CVD growth methodologies", Chem. Vap. Deposition, 12, 315-325, (2006).
- [14] Hou, P. X., Liu, C., Cheng, H. M., "Purification of carbon nanotubes" Carbon, 46, 2003-2005, (2008).
- [15] Khare, R., Bose, S., "Carbon nanotube based composites-A review", J. Minerals and Materials Characterization and Engineering, 4, 31-46, (2005).
- [16] Majumder, M., Ajayan, P. M., "Carbon nanotube membranes: A new frontier in membrane science" Comprehensive Mem. Sci. Eng., 1, 291-310, (2010).
- [17] Sears, K., Dumée, L., Schütz, J., She, M., Huynh, C., Hawkins, S., Duke, M., Gray, S., "Recent developments in carbon nanotube membranes for water purification and gas separation", Materials, 3, 127-149, (2010).
- [18] Zhang, M., Baughman, R., "Assembly of carbon nanotube sheets", Electronic properties of carbon nanotubes, Edited by J. M. Marulanda, InTech, (2011).
- [19] Behran, L., Yi, Y. B., Sastry, A. M., Munoz, E., Selvidge, M., Baughman, R., "Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials" J. Appl. Phys., 95, 4335-4345, (2004).
- [20] Smajda, R., Kukovec, A., Kony, Z., Kiricsi, I., "Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers", Carbon, 45, 1176-1184, (2007).
- [21] Fischer, J. E., Zhou, W., Vavro, J., Llaguno, M. C., Guthy, C., Haggemueller, R., Casavant, M. J., Walters, D. E., Smalley, R. E., "Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties", J. Appl. Phys., 93, 2157-2163, (2003).
- [22] Wang, D., Song, P., Liu, C., Wei, W., Fan, S., "Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes", Nanotechnology, 19, 075609, (2008).
- [23] Zhang, M., Fang, S., Zakhidov, A. A., Lee, S. B., Aliev, A. E., Williams, C. D., Atkinson, K. R., Baughman, R. H., "Strong, transparent, multifunctional carbon nanotube sheets" Science 309, 1215-1219, (2005).
- [24] Hu, L., Hecht D. S., Gruner G., "Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications", Chem. Rev., 110, 5790-5844, (2010).
- [25] Lv, R., Tsuge, S., Gui, X., Takai, K., Kang, F., Enoki, T., Wei, J., Gu, J., Wang, K., Wu, D., "In situ synthesis and magnetic anisotropy of ferromagnetic buckypaper", Carbon, 47, 1141-1145, (2009).
- [26] Tofighi, M. A., Mohammadi, T., "Salty water desalination using carbon nanotube sheets", Desalination, 258, 182-186, (2010).
- [27] Tofighi, M. A., Shirazi, Y., Mohammadi, T., Pak, A., "Salty water desalination using carbon nanotube membrane", Chem. Eng. J., 168, 1064-1072, (2011).

کانال‌های تقریباً آرمانی CNT را امکان‌پذیر می‌کند. اما روش ساخت این غشاها نیاز به هزینه و زمان زیادی دارد. در ضمن، تعدد مراحل ساخت و پارامترهای ساخت موجب کاهش تکرارپذیری این روش شده است.

غشاهای ماتریس مخلوط CNT با درصدهای پایین CNT، ساختار غشایی یکنواختی ایجاد می‌کند. اما در درصدهای بالا، یکنواختی غشا از بین می‌رود و در مواردی غشا نقص پیدا می‌کند. با توجه به این‌که روش‌های موجود عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی به کار گرفته می‌شوند، به نظر می‌رسد توجه به این دیدگاه‌ها در دستیابی به روشی قابل افزایش مقیاس، راهگشا باشد.

مراجع

- [1] Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, 354, 56-58, (1991).
- [2] Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., Hiura, H., "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling", Nature, 362, 522-525, (1993).
- [3] Ajayan, P. M., Iijima, S., "Capillarity-induced of carbon nanotubes", Nature, 361, 333-334 (1993).
- [4] Sparreboom, W., Van den Berg, A., Eijkel, J. C. T., "Principles and applications of nanofluidic transport", Nature Nanotechnology, 4, 713-720, (2009).
- [5] Skoulidas, A. I., Ackerman, D. M., Johnson, J. K., Sholl, D. S., "Rapid transport of gases in carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett., 89, 185901, (2002).
- [6] Majumder, M., Chopra, N., Andrews, R., Hinds, B., "Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes", Nature, 438, 44, (2005).
- [7] Holt, J. K., Park, H. G., Wang, Y., Stadermann, M., Artyukhin, A. B., Grigoropoulos, C. P., Noy, A., Bakajin, O., "Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes", Science, 312, 1034-1037, (2006).
- [8] Kumar, M., "Carbon nanotube synthesis and growth mechanism", Carbon nanotube synthesis, characterization, applications, Chapter 8, InTech, (2011).
- [9] Ajayan, P. M., Charlier, J. C., Rinzler, A. G., "Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology", PNAS, 96, 14199-14200, (1999).
- [10] Graham, A. P., Duesberg, G. S., Hoenlein, W., Kreupl, F., Liebau, M., Martin, R., Rajasekharan, B., Pamler, W., Seidel, R., Steinhögl, W., Unger Show Less, E., "How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap?" Appl. Phys. A, 80, 1141-1151, (2005).
- [11] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M., "Growing carbon nanotubes", Materials Today, October (2004).
- [12] Ando, Y., Kumar, M., "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and

- [28] Feng, J., Wang, R., Li, Y., Zhong, X., Cui, L., Guo, Q.-J., Hou, F., "One-step fabrication of high quality double-walled carbon nanotube thin films by a chemical vapor deposition process", *Carbon*, 48, 3817–3824, (2010).
- [29] Li, Y. L., Kinloch, I. A., Windle, A. H., "Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis", *Sci.*, 304, 276-278, (2004).
- [30] Davoodi, A. M., Towfighi, J., Rashidi, A. "Facile synthesis of carbon nanotube/nanofiber paper on a water-soluble support in one-step by chemical vapor deposition", *Chem. Eng. J.*, 221,159–165, (2013).
- [31] Cooper, S. M., Cruden, B. A., Meyyappan, M., Raju, R., Roy, S., "Gas Transport Characteristics through a Carbon Nanotubule", *Nano Letters*, 4, 377-381, (2004).
- [32] Miller, S. A., Young, V. Y., Martin, C. R., "Electroosmotic Flow in Template-Prepared Carbon Nanotube Membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12335-12342, (2001).
- [33] Rossi, D., Kim, M. P., Korneva, B. M., Bau, G., Gogotsi, H. H., Mattia, Y., "Effect of Graphitization on the Wettability and Electrical Conductivity of CVD-Carbon Nanotubes and Films", *J. Phys. Chem. B*, 110,9850–9855, (2006).
- [34] Gilani, N., Towfighi, J., Rashidi, A., Omidkhah, M. R., "Separation of methane-nitrogen mixtures using synthesis vertically aligned carbon nanotube membranes", *Appl. Sur. Sci.*, 258, 4819-4825, (2012).
- [35] Gilani, N., Towfighi, J., Rashidi, A., Mohammadi, T., Omidkhah, M. R., Sadeghian, A., "Investigation of H₂S separation from H₂S/CH₄ mixtures using functionalized and non-functionalized vertically aligned carbon nanotube membranes", *Appl. Sur. Sci.*, 270, 115-123, (2013).
- [36] Meng, G., Jung, Y. J., Cao, A., Vajtai, R., Ajayan, P. M., "Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires", *PNAS*, 102, 14199–14200, (2005).
- [37] Srivastava, A., Srivastava, O. N., Talapatra, S., Vajtai, R., Ajayan, P. M., "Carbon nanotube filters", *Nature Materials*, 3, 610-614, (2004).
- [38] Hinds, B. J., Chopra, N., Rantell, T., Andrews, R., Gavalas, V., Bachas, L. G., "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes", *Sci.*, 303, 62-65, (2004).
- [39] Hinds, B., "Aligned carbon nanotube membranes", *Carbon Nanotechnology*, Chapter 14, Edited by Liming Dai, Elsevier, 491-523, (2006).
- [40] Mitchell, C. A., Bahr, J. L., Arepalli, S., Tour, J. M., Krishnamoorti, R., "Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene", *Macromolecules*, 35, 8825, (2002).
- [41] Qian, D., Dickey, E. C., Andrews, R., Rantell, T., "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites", *Appl. Phys. Lett.*, 76,2868, (2000).
- [42] Safadi, B., Andrews, R., Grulke, E. A., "Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films", *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2660–2669, (2002).
- [43] Chopra, N. PhD dissertation, University of Kentucky, (2006).
- [44] Holt, J. K., Noy, A., Huser, T., Eaglesham, D., Bakajin, O., "Fabrication of a Carbon Nanotube-Embedded Silicon Nitride Membrane for Studies of Nanometer-Scale Mass Transport", *Nano Lett.*, 4, 2245-2250, (2004).
- [45] López-Lorente, A. I., Simonet, B. M., Valcárcel, M., "The Potential of Carbon Nanotube Membranes for Analytical Separations", *Anal Chem.*, 82, 5399-407, (2010).
- [46] Sholl, D. S., Johnson, J. K., "Making high-flux membranes with carbon nanotubes", *Sci.*, 312, 1003-1004, (2006).
- [47] Mi, W. L., Lin, Y. S., Li, Y. D., "Vertically aligned carbon nanotube membranes on macroporous alumina supports", *J. Membr. Sci.*, 304,1–7, (2007).
- [48] Kim, S., Jinschek, J. R., Chen, H., Sholl, D. S., Marand, E., "Scalable fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite membranes for high flux gas transport", *Nano Lett.*, 7, 2806-2811, (2007).
- [49] Ahn, C. H., Baek, Y., Lee, C., Kim, S. O., Kim, S., Lee, S., Kim, S. H., Bae, S. S., Park, J., Yoon, J., "Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination", *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1551–1559, (2012).
- [50] Yu, M., Funke, H. H., Falconer, J. L., Noble, R. D., "High Density, Vertically-Aligned Carbon Nanotube Membranes", *Nano Lett.*, 9, 225-229, (2009).
- [51] Futaba, D. N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., Ijima, S., "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes", *Nat. Mater.*, 5,987–994, (2006).
- [52] Kaur, S., Sahoo, S., Ajayan, P., Kane, R. S., "Capillarity-driven assembly of carbon nanotubes on substrates into dense vertically aligned arrays", *Adv. Mater.*, 19, 2984–2987, (2007).
- [53] 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", *J. Mem.Sci.*, 294, 178–185, (2007).
- [54] Ajayan, P. M., Tour, J. M., "Nanotube composites", *Nature*, 447, 1066-1068, (2007).
- [55] Loos, M., "Carbon nanotube reinforced composites", Elsevier Series, Senior Publisher, USA, (2015).
- [56] Choi, J. H., Jegal, J., Kim, W. N., "Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes", *J. Mem. Sci.*, 284, 406–415, (2006).
- [57] Choi, J. H., Jegal, J., Kim, W. N., "Modification of Performances of Various Membranes Using MWNTs as a Modifier", *Macromol. Symp.*, 249–250, 610–617, (2007).

- [58] Kim, S., Chen, L., Johnson, J. K., Marand, E., "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment", *J. Mem. Sci.*, 294, 147–158, (2007).
- [59] Brunet, L., Lyon, D. Y., Zodrow, K., Rouch, J. C., Caussat, B., Serp, P., "Properties of Membranes Containing Semi-dispersed Carbon Nanotubes" *Envi. Eng. Sci.*, 25, 565-575, (2008).
- [60] Rao, P. S., Wey, M. Y., Tseng, H. H., Kumar, I. A., Weng, T. H., "A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application", *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 499–510, (2008).
- [61] Choi, J. H., Jegal, J., Kim, W. N., Choi, H. S., "Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotubes into Poly(vinyl alcohol) Membranes for Use in the Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures", *J. Appl. Polymer Sci.*, 111, 2186-2193, (2009).
- [62] Aroon, M. A., Ismail, A. F., Montazer-Rahmati, M. M., Matsuura, T., "Effect of chitosan as a functionalization agent on the performance and separation properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix flat sheet membranes", *J. Mem. Sci.*, 364, 309–317, (2010).
- [63] Ge, L., Zhu, Z., Rudolph, V., "Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane" *Sep. Purif. Tech.*, 78, 76–82, (2011).
- [64] Goh, P. S., Ng, B. C., Ismail, A. F., Sanip, S. M., Aziz, M., Kassim, M. A., "Effect of dispersed multi-walled carbon nanotubes on mixed matrix membrane for O₂/N₂ separation", *Sep. Sci. Technol.*, 46, 1250-1261, (2011).
- [65] Sanip, S. M., Ismail, A. F., Goh, P. S., Soga, T., Tanemura, M., Yasuhiko, H., "Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes", *Sep. Purif. Tech.*, 78, 208–213, (2011).
- [66] Shirazi, Y., Tofighy, M. A., Mohammadi, T., "Synthesis and characterization of carbon nanotubes/poly vinyl alcohol nanocomposite membranes for dehydration of isopropanol", *J. Mem. Sci.*, 378, 551-561, (2011).
- [67] Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite", *J. Mem. Sci.*, 375, 284–294, (2011).
- [68] Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., "Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes", *Sep. Purif. Tech.*, 90, 69-82, (2012).
- [69] Yen, H. W., Chen, Z. H., Yang, I. K., "Use of the composite membrane of poly(ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by *Clostridium acetobutylicum*", *Bioresource Tech.*, 109, 105–109, (2012).
- [70] Ahmad, A. L., Jawad, Z. A., Low, S. C., Zein, S. H. S., "A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation" *J. Mem. Sci.*, 451, 55-66, (2014).
- [71] Khan, M. M., Filiz, V., Bengtson, G., Shishatskiy, S., Rahman, M. M., Lillepaerg, J., Abetz, V., "Enhanced Gas Permeability by Fabricating Mixed Matrix Membranes of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM)", *J. Mem. Sci.*, 436, 109-120, (2013).
- [72] Kusworo, T. D., Ismail, A. F., Budiyo, "Mixed matrix membranes incorporating of polyethersulfone-functionalized multi-walled carbon nanotubes to enhance high performance CO₂ separation", *World Appl. Sci. J.*, 31, 1512-1521, (2014).
- [73] Sedláková, Z., Clarizia, G., Bernardo, P., Jansen, J. C., Slobodian, P., Svoboda, P., Kárászová, M., Friess, K., Izak, P., "Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation", *Membranes*, 4, 20-39, (2014).
- [74] Bruggen, B. V., "The separation power of nanotubes in membranes: A review", *ISRN Nanotech.*, 693485, (2012).
- [75] Mukhopadhyay, K., Dwivedi, C. D., Mathur, G. N., "Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication", *Carbon*, 40, 1373–1376, (2002).
- [76] Hirsch, Vostrowsky, "Functionalization of carbon nanotubes", *Topic in Current Chemistry*, 245, 193-237, (2005).
- [77] Jeon, I. Y., Chang, D. W., Kumar, N. A., Baek, J. B., "Functionalization of carbon nanotubes", *Carbon nanotubes – Polymer nanocomposites*, Chapter 5, InTech, (2011).
- [78] Peng, X., Wong, S. S., "Functional covalent chemistry of carbon nanotube surface", *Adv. Mater.*, 21, 625-642, (2009).
- [79] Goh, P. S., Ismail, A. F., Sanip, S. Ng, B. C., M., Aziz, M., "Effect of dispersed multi-walled carbon nanotubes on mixed matrix membrane for O₂/N₂ separation", *Sep. Purif. Tech.*, 81, 243–264, (2011).
- [80] Mohammadi, T., Shirazi, Y., Tofighy, M. A., "Synthesis and characterization of carbon nanotube/poly vinyl alcohol nanocomposite membranes for dehydration of isopropanol", *J. Mem. Sci.*, 378, 551, (2011).