



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۴۵۶۴

چاپ اول

INSO

14564

1st. Edition

فناوری نانو – تعیین مشخصات نانولوله‌های
کربنی تک‌جداره به روش آنالیز جرم سنجی
حرارتی

**Nanotechnologies- Characterization of
single wall carbon nanotubes using
thermogravimetric analysis**

ICS:07.030

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
"فناوری نانو - تعیین مشخصات نانولوله های کربنی تک جداره به روش آنالیز جرم سنجی
حرارتی"

رئیس:

خانلری، محمدرضا
(دکترای سم شناسی)

سمت و/ یا نمایندگی

عضو هیئت علمی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
قزوین

دبیر:

نوری خراسانی، سعید
(دکترای مواد پلیمری)

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان -
دانشکده پلیمر

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

پوی پوی، حسن
(کارشناس ارشد شیمی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
و عضو کمیته فنی متناظر فناوری نانو
(ISIRI/TC229)

سیفی، مهوش
(کارشناس ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد و نایب رئیس کمیته فنی
متناظر فناوری نانو (ISIRI/TC229)

مسروری، حسن
(دکترای شیمی)

پژوهشگاه استاندارد

میرکاظمی، محمد
(دکترای مهندسی مواد)

عضو هیئت علمی دانشگاه علم و صنعت

فهرست مندرجات

عنوان	صفحه
آشنایی با موسسه استاندارد	ب
کمیسیون فنی تدوین استاندارد	ج
پیش‌گفتار	و
مقدمه	ز
۱ هدف و دامنه کاربرد	۱
۲ مراجع الزامی	۱
۳ اصطلاحات، تعاریف و اختصارات	۱
۴ اصول آنالیز جرم سنجی حرارتی	۳
۱-۴ اندازه‌گیری	۳
۲-۴ واکنش‌های گرمازا و گرماگیر	۳
۵ نمونه برداری	۴
۱-۵ انتخاب ظرف نمونه	۴
۲-۵ اندازه نمونه	۴
۳-۵ فشرده سازی نمونه	۵
۶ روش آزمون	۵
۷ تفسیر داده ها و نتایج	۷
۱-۷ کلیات	۷
۲-۷ محتوای غیر کربنی	۷
۳-۷ تنوع اجزای تشکیل دهنده	۷
۴-۷ پایداری گرمایی	۸
۵-۷ همگنی	۸
۶-۷ خلوص	۹
۷-۷ کیفیت	۹
۸ عدم قطعیت	۹

۹ گزارش آزمون.....۹

پیوست الف(اطلاعاتی) مطالعات موردی.....۱۱

پیوست ب (اطلاعاتی) اثرات پارامترهای عملیاتی بر آنالیز جرم سنجی حرارتی.....۲۲

پیوست پ (اطلاعاتی) کتابشناسی۲۶

پیش‌گفتار

استاندارد "فناوری نانو - تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به روش آنالیز جرم سنجی حرارتی" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط ستاد توسعه فناوری نانو مستقر در دفتر همکاری‌های فناوری ریاست جمهوری تهیه و تدوین شده و در هشتصد و هفتاد و هشتمین اجلاس کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۳۱/۲/۹۱ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO/TS 11308:2011, Nanotechnologies- Characterization of single wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis

نانولوله‌های کربنی تک جداره، یکی از چند شکلی‌های^۱ کربن می‌باشد که به دلیل ساختارهندسی خود خواص منحصر بفرد مکانیکی، گرمایی و الکترونیکی دارند (به پیوست پ مراجع ۵-۱ مراجعه شود). روش‌های متنوعی برای تولید نانولوله‌های کربنی تک جداره وجود دارد از جمله: تبخیر با لیزر پالسی، تخلیه قوسی، تسهیم نامتناسب مونواکسید کربن در فشار بالا و رسوبدهی بخار شیمیایی (به پیوست پ مراجع ۶-۸ مراجعه شود). در نتیجه این فرآیندها اغلب مخلوط ناهمگنی از نانولوله‌های کربنی تک جداره و ناخالصی‌ها تولید می‌شود که لازم است پس از تولید خالص‌سازی انجام گیرد. ناخالصی‌هایی که اغلب مشاهده می‌شود شامل چندشکلی‌های دیگر کربن مانند: فولرن، کربن بی شکل، کربن گرافیتی و نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانو ذرات کاتالیست فلزی می‌شود. خالص‌سازی با فرآیندهای گازی، شیمیایی و/یا اکسیداسیون گرمایی کامل می‌شود (به پیوست پ مراجع ۹-۱۲ مراجعه شود). آنالیز جرم‌سنجی حرارتی یکی از روش‌هایی است که برای ارزیابی سطح ناخالصی در نانولوله کربنی تک جداره تازه تولیدی^۲ و نمونه‌های خالص‌سازی شده مورد استفاده قرار می‌گیرد (به پیوست پ مراجع ۱۴-۲۲ مراجعه شود). آنالیز جرم‌سنجی حرارتی تغییرات در جرم را بر حسب تابعی از دما اندازه‌گیری می‌کند و همچنین به طور گسترده‌ای سینتیک واکنش مربوط به تجزیه ساختاری، اکسیداسیون، خوردگی، رطوبت، جذب/دفع و آزاد شدن گاز را ارزیابی می‌کند.

با تعیین سینتیک واکنش نمونه‌ای معین می‌توان مقدار کسر نسبی دیگر اجزای تشکیل دهنده موجود در نمونه را به طور کیفی یا کمی تعیین نمود. در نمونه‌هایی که حاوی نانولوله‌های کربنی تک جداره می‌باشد، از آنالیز جرم‌سنجی حرارتی استفاده می‌شود تا مقدار ناخالصی‌های غیرفرار موجود در نمونه تعیین شود (مانند: ذرات کاتالیست فلزی). آنالیز جرم‌سنجی حرارتی همچنین برای تعیین پایداری گرمایی (معیاری برای نوع یا انواع کربن موجود) می‌باشد. آنالیز جرم‌سنجی حرارتی به تنهایی نمی‌تواند کسر نسبی محصولات کربنی در ماده را تعیین کند. بنابراین از اطلاعات بدست آمده از این روش می‌توان استفاده کرد تا اطلاعات دیگری که از دیگر روش‌های آنالیز بدست آمده را تکمیل نمود و خلوص کلی و ارزیابی کیفیت نمونه‌ای را که حاوی نانولوله کربنی تک جداره است، تعیین نمود.

استفاده دیگر آنالیز جرم‌سنجی حرارتی شامل کنترل فرآیند و کیفیت (به پیوست پ مرجع ۲۳ مراجعه شود). تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی چند جداره (به پیوست پ مراجع ۲۴-۲۸ مراجعه شود) نانولوله‌های کربنی دو تا سه جداره می‌باشد (به پیوست پ مرجع ۲۹ مراجعه شود).

1- Allotropic
2- As-Product

فناوری نانو - تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره به روش آنالیز جرم سنجی حرارتی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین مشخصات نمونه‌های حاوی نانولوله‌کربنی تک جداره به روش آنالیز جرم سنجی حرارتی در محیط هوا می‌باشد. این استاندارد برای ارزیابی کمی نمونه‌های نانولوله‌های کربنی تک جداره از طریق اندازه‌گیری ناخالصی غیرکربنی (به طور مثال کاتالیست فلزی) در ماده کاربرد دارد. همچنین این استاندارد برای ارزیابی کیفی پایداری حرارتی و همگنی^۱ نمونه حاوی نانولوله‌های کربنی تک جداره کاربرد دارد. برای تعیین سایر مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره و همچنین اجزای تشکیل دهنده ناخالصی‌های فلزی از سایر روش‌های تعیین مشخصات باید استفاده شود.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن مورد نظر است. استفاده از مرجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO/TS 80004-3, Nanotechnologies-Vocabulary – Part3: Carbon nano-objects

۳ اصطلاحات، تعاریف و اختصارات

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳ اصطلاحات و تعاریف

۱-۱-۳

دمای اکسایش اولیه (Primary oxidation temperature)

دمایی که در آن بالاترین قله در نمودار مشتق جرم سنجی حرارتی اتفاق می‌افتد.

۲-۱-۳

پایداری گرمایی (Thermal stability)

1- Homogeneity

دمایی که در آن عمده محتویات کربنی، در محیط هوا (حاوی اکسیژن) اکسیده می‌شود و با دمای اکسایش اولیه ارائه شده است.

۳-۱-۳

همگنی (Homogeneity)

چگونگی یکنواختی توزیع اجزای تشکیل دهنده (در نانو لوله‌ها و ناخالصی‌ها) ماده نانولوله کربنی تک جداره در تمامی محموله است که با تهیه نمونه‌های کوچک از محموله و آنالیز جرم‌سنجی حرارتی بر روی آن‌ها تعیین می‌شود.

۴-۱-۳

اجزای تشکیل دهنده (Constituency)

اجزای تشکیل دهنده متفاوتی که در یک نمونه هادی نانولوله کربنی تک جداره وجود دارد.

یادآوری - نمونه حاوی نانولوله کربنی تک جداره اغلب متشکل از مواد متفاوت کربنی و غیر کربنی بوده و بوسیله قله‌های اکسایش و وزن باقی مانده در نمودار TGA شناسایی می‌شود.

۵-۱-۳

تک نوع (Monotypic)

ماده‌ای که فقط از یک نوع نانوماده کربن تشکیل شده است.

۶-۱-۳

خلوص (Purity)

کسری از (در صد وزنی یا کسر جرمی) نانولوله کربنی تک جداره در نمونه است.

یادآوری - آنالیز جرم سنجی حرارتی به تنهایی نمی‌تواند کسرهای نسبی هر و یا تمام محصولات کربنی موجود در ماده را بطور کمی تعیین کند. اما آنالیز مذکور می‌تواند مقدار ناخالصی غیر فرآر (مانند: کاتالیست فلزی) را که خود معیاری از خلوص است به طور کمی تعیین کند.

۷-۱-۳

کیفیت (Quality)

معیاری از مطلوبیت ماده نانولوله کربنی تک جداره است که توسط مقدار ناخالصی‌ها و مقدار نقایص ساختاری یا نقایص ساختار کریستال (یکپارچگی ساختار) تعیین می‌شود.

یادآوری ۱- روش آنالیز جرم سنجی حرارتی فقط یکی از روش‌های ارزیابی کیفی نانولوله کربنی تک جداره است. در این روش وزن باقی مانده و دمای اکسایش تعیین می‌شود.

یادآوری ۲- ماده نانولوله کربنی تک جداره می تواند درصد بالایی از خلوص را داشته باشد (به عبارت دیگر، کسر وزنی ۱۰۰٪)، اما می تواند ماده دارای مقدار قابل ملاحظه ای آسیب دیدگی^۱ باشد که به نوبه خود خواص فیزیکی را تغییر داده و در این صورت کیفیت ماده کاهش می یابد.

۲-۳ اختصارات

آنالیز جرم سنجی حرارتی	TGA
نمودار جرم سنجی حرارتی یا نمودار کاهش وزن	^۲ TGC
نمودار مشتق جرم سنجی حرارتی یا نمودار مشتق کاهش وزن	^۳ DTGC
دمای اکسایش	^۴ T _{ox}
دمای اکسایش اولیه	^۵ T _{ox}
وزن باقیمانده نمونه پس از حرارت دیدن	^۶ W _{res}
آنالیز گرمایی دیفرانسیلی	^۷ DTA
گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی	^۸ DSC
رسوب دهی شیمیایی بخار	^۹ CVD
تبدیل مونواکسید کربن در فشار بالا	^{۱۰} HiPco

۴ اصول آنالیز جرم سنجی حرارتی

۱-۴ اندازه گیری

وقتی نمونه ای که حاوی نانولوله کربنی تک جداره است در هوا در معرض دمای بالا قرار گیرد گونه های کربن حاضر به صورت آمیزه هایی گازی مانند CO یا CO_۲ اکسایش می شود. باقیمانده متشکل از مواد غیر فرار است که بیشتر آن ناخالصی های فلز می باشد. آنالیز جرم سنجی حرارتی، اندازه گیری کاهش وزن ماده با افزایش دما در اثر اعمال حرارت به ماده می باشد. در آنالیز جرم سنجی حرارتی نیاز به اندازه گیری دقیق وزن، دما و تغییر دما می باشد. کاهش وزن ماده در اثر افزایش دما یک خاصیت ذاتی اجزای تشکیل دهنده ماده است. ارتباط کاهش وزن به افزایش دما در نتیجه از دست دادن رطوبت جذب شده، باقیمانده

-
- 1- Damage
 - 2- Thermogravimetric curve or weight loss curve
 - 3 -Derivative thermogravimetric curve or derivative weight loss curve
 - 4- Oxidation temperature
 - 5- Primary oxidation temperature
 - 6- Residual weight
 - 7- Differential thermal analysis
 - 8 -Differential scanning calorimetry
 - 9- Chemical vapor deposition
 - 10- High pressure CO conversion

های حلال، نیم عمر محدود شیمیایی^۱ و یا تجزیه محصول می‌باشد. آنالیز جرم سنجی حرارتی به تنهایی نمی‌تواند چنین مواد فرآری را شناسایی کند، اما اگر اطلاعات از تجهیزات آنالیز دیگری مانند طیف سنج جرمی یا طیف سنج فرسرخ به این دستگاه اضافه شود، شناسایی مواد فرآر امکان‌پذیر است. در مورد مواد نانولوله‌کربنی تک جداره، آنالیز جرم سنجی حرارتی به خودی خود نمی‌تواند شکل‌های مختلف کربن حاضر در ماده را شناسایی کند. این روش می‌تواند به طور کمی محصولات غیر فرآر و دمایی را که در آن دما گونه‌های مختلف کربن اکسید می‌شوند، اندازه‌گیری کند.

۴-۲ واکنش‌های گرمازا و گرماگیر

بسیاری از مواد می‌توانند بدون تغییر در وزن، تحت واکنش‌های گرمازا و گرماگیر قرار گیرند. اینگونه واکنش‌ها موجب تفاوت‌های دمایی بین دمای نمونه و مرجع می‌شود. بسیاری از دستگاه‌های TGA^۲ طوری تجهیز شده‌اند که بتوانند در حالت DTA یا DSC عمل کنند. مشاهده شده است که نانولوله‌های کربنی تک جداره با ریخت شناسی خاص در نتیجه سوختن سریع ماده، واکنش‌های احتراقی نشان می‌دهند.

۵ نمونه برداری

۵-۱ انتخاب ظرف^۳ نمونه

اندازه و نوع ظرف نمونه بستگی بسیار به نوع دستگاه مورد استفاده دارد. محدودیتی برای اندازه ظرف نمونه نیست، مادامی که بتواند مقدار لازم ماده نانولوله کربنی تک جداره را در خود نگاه دارد. در استفاده از ظرف نمونه بزرگتر، دیگر نیازی به فشردن نمونه نانولوله کربنی تک جداره نیست، این شرایط عموماً مطلوب است اما برخی از دستگاه‌ها مجهز به ظرف‌های بزرگ نمونه نیستند.

همچنین می‌توان از بوته‌های آلومینا یا پلاتینی در محدوده‌های دمایی آزمایشگاهی استفاده کرد. در این میان ظرف‌های آلومینایی توصیه شده‌اند زیرا این ظروف در اکسایش نانولوله‌های کربنی تک جداره نقش کاتالیستی کمتری داشته و در نتیجه خطای کمتری در داده‌ها به وجود می‌آید. توصیه شده است که ظروف نمونه آماده‌سازی شود. این آماده‌سازی با حرارت دادن ظروف نمونه در هوا تا 1000°C انجام می‌شود. بدینوسیله از خطاهای با منبع اکسایش ماده ظرف حین آنالیز نمونه جلوگیری می‌شود.

۵-۲ اندازه نمونه

نوع نانولوله‌های کربنی تک جداره (نوع تازه تولیدی^۴ در مقابل نوع خالص سازی شده عامل کنترل کننده در انتخاب اندازه نمونه است).

قرار دادن مواد تازه تولیدی در ظرف نمونه TGA در مقایسه با مواد خالص‌سازی شده مشکل‌تر است. مواد تازه تولیدی دارای چگالی ظاهری کمتری در مقایسه با نوع خالص‌سازی شده (با توجه به فشردگی در فرآیند

1- Chemically bound moieties

2- System

3- Pan

4 -Az- product

خالص سازی) می‌باشد. اگر نمونه بسیار پرزدار^۱ باشد، با استفاده از کاردک^۲ می‌توان مواد را اندکی فشرده نمود و به این ترتیب ظرف نمونه TGA، را با ۳ میلی‌گرم از نمونه پر کرد. برای اطلاعات بیشتر به بند ۵-۳ مراجعه شود (برای جزئیات بیشتر به پیوست پ مرجع ۳۰ مراجعه شود). آنچه در ذیل ارائه می‌شود الزامات نمونه برداری را بیان می‌کند:

الف- از حداقل ۳ میلی‌گرم نمونه استفاده شود.

ب- نمونه‌ها را در دمای محیط در ترازویی با دقت میکروگرم^۳ توزین کنید.

۵-۳ فشرده سازی نمونه

فشرده‌سازی نمونه با استفاده از پرس^۴ مکانیکی، روشی رایج در آماده‌سازی نمونه در اندازه‌گیری DSC و دستگاه TGA می‌باشد. اثرات فشرده سازی تحت فشار بالا بر نمونه‌های نانولوله‌های کربنی تک جداره قبلاً بررسی شده است (به مرجع ۳۱ در پیوست پ مراجعه شود). نتایج نشان می‌دهد که فشرده‌سازی نمونه در حدیته پتاسیم برمید^۵ (KBr) (که به طور معمول در آماده سازی نمونه برای طیف سنجی فروسرخ استفاده می‌شود) می‌تواند در دمای اکسایش اثر بگذارد بدون اینکه اثری در مقادیر جرم باقیمانده داشته باشد. برای برقراری شروط لازم در حین فشرده‌سازی نمونه، جزئیات در پیوست ارائه شده است.

در عملیات فشرده‌سازی نمونه مقررات زیر اعمال می‌شود:

الف- در فشرده‌سازی نمونه از فشار زیاد استفاده نشود.

ب- در فشرده‌سازی نمونه اعمال فشار کم با استفاده از کاردک قابل قبول است.

۶ روش آزمون

دستورالعمل زیر شامل حداقل الزامات برای بدست آوردن داده‌های دستگاه TGA است که امکان تعیین مشخصات قابل اعتماد مواد نانولوله کربنی تک جداره را میسر می‌سازد.

الف- پیش از اندازه‌گیری، دستگاه TGA را طبق دستورالعمل سازنده آن برای دما و جرم کالیبره کنید. همچنین یک ترازو با دقت میکروگرم مطابق با دستورالعمل سازنده کالیبره شود.

ب- مقدار مناسبی از ماده نانولوله کربنی تک جداره را وزن کنید. ابتدا ظرف خالی نمونه را با استفاده از ترازوی TGA و ترازو در دمای اطاق وزن کنید. تقریباً ۳ میلی‌گرم از نانولوله کربنی تک جداره را با استفاده از ترازو، توزین و نگهداری کنید. ماده را به ترازوی دستگاه GAT منتقل نموده و پس از توزین درب کوره را ببندید.

-
- 1- Fluuffy
 - 2- Spatula
 - 3- Microbalance
 - 4- Press
 - 5- Pellet Die

یادآوری - برای به حداقل رساندن میزان هدر رفت ماده حین انتقال به ترازوی دستگاه TGA، توصیه می‌شود که ترازو در مکانی نزدیک به دستگاه TGA قرار داده شود.

پ - محدوده روبش دمای دستگاه TGA را از دمای اطاق تا 1000°C قرار دهید.

یادآوری - دمای بیشینه 900°C برای اطمینان از کامل شدن احتراق تمام مواد کربنی در نمونه می‌باشد. نانولوله‌های کربنی چند جداره و کربن گرافیتی در دمای بالاتر از 800°C اکسید می‌شود.

ت - در فرآیند روبش TGA، میزان افزایش دما را $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا رسیدن به دمای 900°C تعیین کنید.

یادآوری ۱ - نرخ افزایش دما اثر قابل توجهی بر مقادیر دمای اکسایش، وزن باقیمانده و هم‌بند انحراف از معیار آن‌ها دارد. مشاهده شده که افزایش پله‌ای $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، علاوه بر ارایه نتایج پایدار^۱ قابل اعتماد، طول دوره آزمون منطقی را نیز ارائه می‌کند. برای جزئیات بیشتر به پیوست ب مراجعه شود.

ث - میزان جریان هوا در کوره را معادل $10^{-3} \times 1/67$ لیتر بر ثانیه (۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه یا ۱۰۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه) قرار دهید.

یادآوری ۱ - اصطلاحات رایج در TGA برای نرخ جریان، سانتی‌متر مکعب استاندارد (sccm) می‌باشد که معادل یک میلی‌لیتر بر دقیقه است.

یادآوری ۲ - این میزان جریان هوا توصیه شده است، اما می‌توان میزان جریان هوا را با توجه به ساختار دستگاه بهینه کرد. آنچه مهم است این است که نرخ جریان هوا نرخ بهینه سوخت را تعیین می‌کند و اثرات شناوری^۲ را کاهش می‌دهد.

ج - روبش های دمایی دستگاه TGA را برای چندین نمونه اجرا کنید، حداقل ۳ روبش انجام شود.

یادآوری - هر چند تکرار آزمون به دفعات زیاد، داده های زیادی را فراهم نموده و پراکندگی نقاط داده ها را کاهش می‌دهد ولی سه بار اجرای آزمون، داده‌های قابل اطمینانی را در زمان مناسب ارائه می‌نماید.

چ - مقدار وزن باقیمانده (W_{res}) در دمای اطاق را برای هر بار روبش دمایی ثبت کنید. مقدار وزن باقیمانده را با استفاده از دستگاه TGA و ترازوی مستقل از آن پس از به اتمام رسیدن آزمون، ثبت کنید.

ح - دمای اکسایش (T_{ox}) را برای هرقله درحین روبش ثبت کنید. دمای اکسایش کلی برای هرگونه‌ای که به نمودار TGA مرتبط است، از میانگین‌گیری ۳ اجرای آزمون، تعیین می‌شود. دمای اکسایش، برای گونه

1- Consistent

2- Buoyancy

خاص، به صورت مقدار متوسط \pm انحراف از معیار مستندسازی شود. جزئیات بیشتر در تعیین دمای اکسایش در پیوست الف ارائه شده است.

۷ تفسیر داده ها و نتایج

۷-۱ کلیات

اطلاعات زیر راهنمای کلی برای تفسیر نمودارهای TGA و اطلاعات مورد استفاده در ارزیابی مواد نانولوله کربنی تک جداره است.

۷-۲ محتویات غیر کربنی

محتویات غیر کربنی نمونه حاوی نانولوله کربنی تک جداره از مقادیر W_{res} سنجیده می‌شود. این مقادیر از داده‌های TGA و ترازو بدست می‌آید.

مقدار W_{res} به عنوان جرم در $800^{\circ}C$ حاصل از نمودار TGA در نظر گرفته می‌شود. این مقدار W_{res} حاصل از نمودار با مقدار وزنی قرائت شده از ترازو مقایسه می‌شود تا اختلاف در نتایج که ممکن است ناشی از شناور بودن در اثر جریان هوا در TGA باشد، تعیین شود. مقدار W_{res} را می‌توان بر حسب وزن واقعی یا بر حسب درصدی از وزن اولیه که باقیمانده بیان نمود. برای تعیین محتویات غیر کربنی، W_{res} بر حسب درصد وزن بیان می‌شود. مقدار W_{res} بر حسب مقدار متوسط و مقدار انحراف از معیار حاصل از سه اجرای آزمون TGA گزارش شود.

یادآوری - تعیین محتویات غیر کربنی با استفاده از W_{res} ممکن است دقت کافی را نداشته باشد. چرا که بعضی از اجزای تشکیل دهنده، اکسید شده و در نتیجه وزن، افزایش یا کاهش می‌یابد. در هر صورت، این روش، برآورد تقریب خوبی از اثر ناخالصی‌های غیر کربنی ماده نانو لوله کربنی تک جداره را ممکن می‌سازد (جزئیات در پیوست الف، بند الف-۲-۲ ارائه شده است).

توصیه شده است که کاربر، پایداری اکسایشی فلزات مورد استفاده به عنوان کاتالیست را، ترجیحاً توسط اجرای آنالیز TGA در نرخ حرارتی و نرخ جریان هوای یکسان بررسی کند.

این اندازه‌گیری‌ها تعیین می‌کند که W_{res} اندازه‌گیری شده، مربوط به فلزات، اکسیدهای فلزی یا مخلوطی از این دو می‌باشد.

۷-۳ تنوع اجزای تشکیل دهنده

نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی تک جداره می‌تواند از تنوع اجزای تشکیل دهنده برخوردار باشد. این تنوع شامل شکل‌های مختلف کربن مانند فولرن، کربن بی‌شکل و نانولوله‌های کربنی چند جداره است.

تنوع اجزای تشکیل دهنده را می‌توان به طور کیفی با استفاده از داده‌های TGA توسط تعیین تعداد قله‌های اکسایش موجود در نمودار DTG (به پیوست پ مرجع ۳۲ مراجعه شود) تعیین نمود. علیرغم اینکه به سختی می‌توان قله اکسایش خاصی را به شکل خاصی از کربن اختصاص داد، توافق مشترک بر این امر است که وجود چند قله در نمودار به علت وجود انواع کربن متفاوت می‌باشد (به پیوست الف بند الف-۳ مراجعه شود).

یادآوری - از TGA همچنین بمنظور تمایز بین نانولوله‌های کربنی تک جداره، نانولوله‌های کربنی دو جداره و چند جداره استفاده می‌شود در صورتی که هر نمونه نسبتاً دست نخورده^۱ باشد (به پیوست پ مرجع ۳۳ مراجعه شود).

۴-۷ پایداری گرمایی

پایداری گرمایی یک نمونه نانولوله کربنی تک جداره تا دمایی است که در آن دما، بالاترین کسر محتویات کربنی اکسید می‌شود و این دما توسط T_{ox} اولیه تعیین می‌شود (پیوست الف، بند الف-۴). پایداری گرمایی، متوسط مقدار T_{ox} اولیه حاصل از حداقل سه بار اجرای آزمون و انحراف از معیار آن می‌باشد. اگر مقدار T_{ox} اولیه با مقدار در محدوده قابل قبول تناقض زیاد داشته باشد یا پراکندگی در نتایج به دست آمده از چند بار اجرای آزمون وجود داشته باشد عنوان "تعریف پذیر نیست"^۲ بر آن اطلاق می‌شود.

۵-۷ همگنی

همگنی مواد نانولوله کربنی تک جداره را می‌توان بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های: اجزای تشکیل دهنده، پایداری گرمایی، پراکندگی در مقادیر T_{ox} اولیه و W_{res} طی چندین اندازه‌گیری TGA تعیین نمود (پیوست الف، بند الف-۵). فقط ماده‌ای همگن نامیده می‌شود که همه شرایط زیر از چندین بار آزمون TGA آن حاصل شده باشد:

الف- باید قلّه‌های اکسایش یکسانی را تولید کند (اجزای تشکیل دهنده یکسان)

ب- باید دارای T_{ox} اولیه مشابه در طی چندین اجرا باشد (پایداری گرمایی).

پ- انحراف از معیار مقادیر W_{res} و T_{ox} باید کوچک باشد (پیوست الف ملاحظه شود).

ماده‌ای که تمامی الزامات فوق را داشته باشد به عنوان ماده با همگنی خوب شناخته می‌شود. اگر هیچکدام از شرایط فوق تامین نشود، به عنوان ماده‌ای که همگنی ضعیف دارد و اگر حداقل یکی از آن‌ها تامین شود به عنوان ماده‌ای با همگنی متوسط شناخته می‌شود.

۶-۷ خلوص

خلوص ماده نانولوله کربنی تک جداره با کسر جرمی آن در ماده تعیین می‌شود. روش TGA فقط می‌تواند خلوص را نسبت به ناخالصی‌های غیر کربنی و از طریق مقدار W_{res} برآورد کند. ماده‌ای که مقادیر پایین‌تری از ناخالصی^۳ دارد، ماده‌ای با خلوص بهتر نسبت به محتویات ناخالصی غیر کربنی در نظر گرفته می‌شود. برای ارزیابی تعریف واضح از خلوص کلی^۴ ماده، نتایج TGA باید همراه با داده‌های حاصل از دیگر روش‌ها همراه شود (پیوست الف، بند الف-۶ ملاحظه شود).

1- Pristine
2- Not- Definable
3- Residual
4- Overall purity

۷-۷ کیفیت

ارزیابی کیفی نانولوله‌های کربنی تک جداره و ارزیابی خلوص آن‌ها، با روش TGA، محدودیت‌هایی دارد. بعضی از ویژگی‌های مواد (مانند خلوص و همگنی) که لازمه کیفیت است را می‌توان با روش TGA تعیین کرد. ماده‌ای که داده‌های TGA آن مقادیر کم W_{res} و همگنی بالا دارد (داده‌ها از TGA باید تکرار پذیر باشد) نمایانگر ماده‌ای با کیفیت تلقی می‌شود. کیفیت ماده‌ای که هیچکدام از الزامات فوق را نداشته باشد، ضعیف محسوب می‌شود. کیفیت واقعی فقط با استفاده از TGA به همراه داده‌های حاصل از دیگر روش‌های تجزیه‌ای می‌توان تعیین نمود.

۸ عدم قطعیت

عدم قطعیت در اندازه‌گیری دقیق محتویات غیرکربنی در نمونه نانولوله‌کربنی تک جداره می‌تواند رخ دهد. عناصر غیرکربنی معمولاً در مواد نوع "تازه تولیدی" وجود دارد و ممکن است دردهماهای بالا واکنش داده و تشکیل اکسیدها یا کاربیدهای غیر فرار دهد. در این صورت، W_{res} اندازه‌گیری شده بیشتر از وزن واقعی محتویات غیرکربنی است. از سوی دیگر، بعضی از عناصر غیرکربنی ممکن است واکنش داده و تشکیل اکسیدهای فرار دهند، که در این صورت، امکان دارد W_{res} اندازه‌گیری شده کمتر از وزن واقعی محتویات غیرکربنی باشد. به‌علاوه در برخی آزمون‌های TGA، خصوصاً بر روی نانولوله‌های خالص‌سازی شده، مقدار W_{res} اندازه‌گیری شده در مواردی منفی است که عمدتاً علت این امر دقت کم TGA می‌باشد. حتی پس از هر بار کالیبره نمودن دستگاه نیز ممکن است این اتفاق رخ دهد. تغییرات صفر دستگاه در دراز مدت (در اجرای بیش از ۳ ساعت) ممکن است در محدوده ۲۰ میکروگرم تا ۴۰ میکروگرم باشد، این مقدار ۱ الی ۲ درصد از وزن اولیه نمونه، ۳ میلی‌گرم است. در نمونه‌هایی که محتوای خاکستر آن بسیار کم است، این مقدار (تغییرات صفر) خطای نسبتاً بزرگی است.

۹ گزارش آزمون

تحلیل داده‌های TGA باید در گزارش آزمون به شرح زیر ارائه شود:

۹-۱ اطلاعات نمونه:

۹-۱-۱ شماره بهر

۹-۱-۲ تولیدکننده و روش تولید نمونه نانولوله کربنی تک جداره، اگر شناخته شده است. مانند: CVD از شرکت الف.

۹-۲ وزن نمونه به کار رفته:

۹-۲-۱ با استفاده از ترازو (اجرای ۱: وزن ۱، اجرای ۲: وزن ۲، اجرای ۳: وزن ۳)

۹-۲-۲ با استفاده از TGA (اجرای ۱: وزن ۱، اجرای ۲: وزن ۲، اجرای ۳: وزن ۳)

۹-۳ تحلیل نمودار TGA که باید جهت ارزیابی ماده ثبت شود شامل:

- ۱-۳-۹ تعداد قلّه‌ها در هر نمودار DTG (اجرای ۱: ۳ قلّه، اجرای ۲: ۱ قلّه، اجرای ۳: ۲ قلّه)
- ۲-۳-۹ دمای اکسایش اولیه از هر نمودار DTG (اجرای ۱: $X^{\circ}\text{C}$ ، اجرای ۲: $Y^{\circ}\text{C}$ ، اجرای ۳: $Z^{\circ}\text{C}$)
- ۳-۳-۹ وزن خاکستر باقیمانده^۱ از هر اجرا با استفاده از دستگاه TGA و ترازو (اجرای ۱: $X\text{ mg}$ ، اجرای ۲: $Y\text{ mg}$ ، اجرای ۳: $Z\text{ mg}$)
- ۴-۳-۹ وزن باقیمانده از هر نمودار TGA (اجرای ۱: $X\%$ ، اجرای ۲: $Y\%$ ، اجرای ۳: $Z\%$)
- ۵-۳-۹ محاسبه متوسط وزن باقیمانده و انحراف از معیار ($X\%+_Y\%$)

۴-۹ تفسیر داده‌ها و نتایج TGA:

- ۱-۴-۹ اجزای تشکیل دهنده: تک نوع یا چند نوع بودن اجزای تشکیل دهنده
- ۲-۴-۹ پایداری گرمایی (وقتی تعریف پذیر باشد T_{ox} متوسط و انحراف از معیار فهرست شود در غیر اینصورت به عنوان تعریف ناپذیر فهرست شود)
- ۳-۴-۹ همگنی: خوب، متوسط یا ضعیف

پیوست الف (اطلاعاتی) مطالعات موردی

الف-۱ مقدمه

در این پیوست مثال‌هایی در مورد استفاده از مقادیر W_{res} برای ارزیابی اجزای تشکیل دهنده، همگنی، محتویات غیرکربنی، خلوص، کیفیت و پایداری گرمایی ارائه شده است. داده‌های TGA از مواد نانولوله کربنی تک جداره مختلف بدست آمده است. این مواد به روش‌های مختلف شامل تخلیه قوسی، رسوب دهی بخار شیمیایی، تسهیم نا متناسب^۱ مونوکسید کربن در فشار بالا و تبخیر با لیزر پالسی^۲ ساخته شده است.

الف-۲ ارزیابی محتویات غیرکربنی

الف-۲-۱ تعیین محتویات غیرکربنی

محتویات غیرکربنی از اندازه‌گیری وزن نمونه از دستگاه TGA و ترازو قبل و بعد از اجرای آزمون تعیین می‌شود. علت این طریقه اندازه‌گیری وزن، شناسایی منابع ممکن خطا در اندازه‌گیری می‌باشد. منابع اختلاف^۳ ممکن است در نتیجه اثرات شناوری، انبساط گرمایی بازوهای تعادل ترازو، از دست دادن نمونه حین انتقال یا جذب رطوبت توسط نمونه باشد. علاوه بر آن، پایداری دراز مدت صفر دستگاه (در اجرای بیش از ۳ ساعت) در محدوده ۲۰ میکروگرم تا ۴۰ میکروگرم است که این مقدار ۱ تا ۲ درصد وزن اولیه نمونه می‌باشد. اندازه‌گیری وزن به طور مستقل، امکان اطمینان بیشتر به داده‌ها را ممکن می‌سازد.

پائین‌ترین نقطه در نمودار TGA به عنوان W_{res} نمونه در نظر گرفته می‌شود. مقدار متوسط W_{res} و انحراف از معیار به دست آمده از چندین بار اجرا محاسبه شده و به عنوان مقدار محتویات غیرکربنی گزارش می‌شود (شکل الف-۱). محاسبات مشابه برای W_{res} توسط مقادیر حاصل از ترازو انجام و نتایج با مقادیر مشابه بدست آمده از دستگاه TGA مقایسه می‌شود. (جدول الف-۱) اگر تفاوت‌ها زیاد بود، نیاز به اجراهای بیشتر یا کالیبره نمودن مجدد دستگاه می‌باشد.

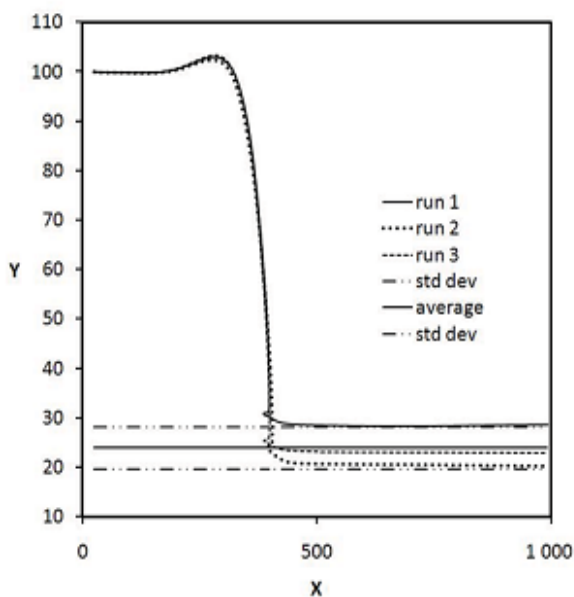
دو عاملی که ممکن است در تعیین W_{res} اثر گذار باشند، یکی محتوای آب (مقدار رطوبت) جذب شده است و دیگری جذب اکسیژن توسط اجزای غیرکربنی است. محتوای آب (مقدار رطوبت) را از تفاوت جرم بین وزن اولیه نمونه و وزن نمونه در دمای 150°C که از نمودار TG استخراج می‌شود به راحتی می‌توان محاسبه کرد. جذب اکسیژن به علت اکسایش ناخالصی‌های غیرکربنی در بند ۲-۲-۲ ارائه شده است.

الف-۲-۲ اکسایش محتویات غیرکربنی

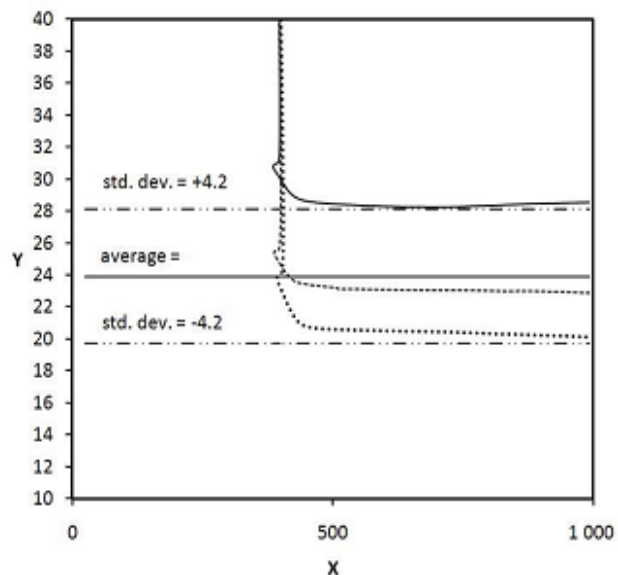
محتویات غیرکربنی در درجه اول متشکل از کاتالیست فلزی مورد استفاده در ساخت نانولوله کربنی تک جداره می‌باشد که ممکن است در شرایط اجرای آزمون TGA اکسیده شود و در نتیجه بر تعیین محتویات

1 - High pressure disproportionation of carbon monoxide
2 - Pulsed laser vaporization
3 - Discrepancies

غیر کربنی اثر بگذارد. اکسایش غیر کربنی به صورت افزایش وزن در نمودار TG مشاهده شده است و ممکن است قبل یا پس از اکسایش گونه های کربن اتفاق بیفتد (شکل الف-۲). در هر کدام از موارد، به سختی می توان مقدار اکسایش اجزای غیر کربنی را به طور کمی ارزیابی نمود. علت این است که دستگاه TGA نمی تواند نوع اکسید تشکیل شده را شناسایی کند. اما میزان جذب اکسیژن را باید ثبت نمود تا بتوان میزان عدم قطعیت W_{res} را تعیین نمود. علاوه بر آن، ممکن است بعضی از اکسیدهایی که حین اجرای آزمون TGA تشکیل می شود فرار باشد که این خود بر پیچیدگی های تعیین W_{res} می افزاید. تعیین W_{res} تنها با استفاده از TGA مشکل است. در صورت عدم آگاهی از تشکیل این نوع اکسید، W_{res} به عنوان نمادی از محتویات غیر کربنی در نظر گرفته می شود. اینکه اکسایش محتویات غیر کربنی باعث تشکیل اکسیدهای فرار یا غیر فرار می شود، باعث عدم قطعیت در تعیین مقدار واقعی محتویات غیر کربنی می شود.



الف - نمودار واقعی TG



ب - W_{res} متوسط و انحراف از معیار

راهنما:

X دما (°C)

Y درصد وزنی (%)

یادآوری ۱- متوسط و انحراف از معیار W_{res} در جدول الف. ۱ محاسبه شده است.

شکل الف-۱ نمودارهای کاهش وزن برای ماده " تازه تولیدی " HiPco

جدول الف-۱ محاسبات متوسط و انحراف از معیار W_{res} پس از سه بار اجرای آزمون نانو لوله کربنی تک جداره

(وزن بر حسب میلی گرم)

انحراف از معیار	متوسط	اجرای ۳	اجرای ۲	اجرای ۱	
—	—	۳	۳/۲۰	۳/۰۹	وزن نمونه (میکرو ترازو)
—	—	۲/۸۴	۲/۹۸	۳/۲۲	وزن نمونه (TGA)
۰/۰۱	۰/۶۴	۰/۶۵	۰/۶۵	۰/۶۳	وزن باقیمانده (ترازو)
۰/۱۷	۰/۷۲	۰/۶۵	۰/۶۰	۰/۹۱	وزن باقیمانده (TGA در 1000°C)
۰/۱۷	۰/۷۰	۰/۶۱	۰/۵۹	۰/۹۰	وزن باقیمانده (TGA در دمای اتاق)
—	—	۰/۱۰	۰/۰۷	۰/۰۹	مقدار اکسیژن جذب شده
—	—	—	—	—	مقدار H_2O دفع شده
۰/۸۰	۲۰/۸۰	۲۱/۷۳	۲۰/۳۲	۲۰/۳۶	درصد وزن باقیمانده (میکرو ترازو- تصحیح نشده)
۴/۰۶	۲۳/۸۲	۲۳/۰۱	۲۰/۲۲	۲۸/۲۲	درصد وزن باقیمانده (TGA در 1000°C ، تصحیح نشده)

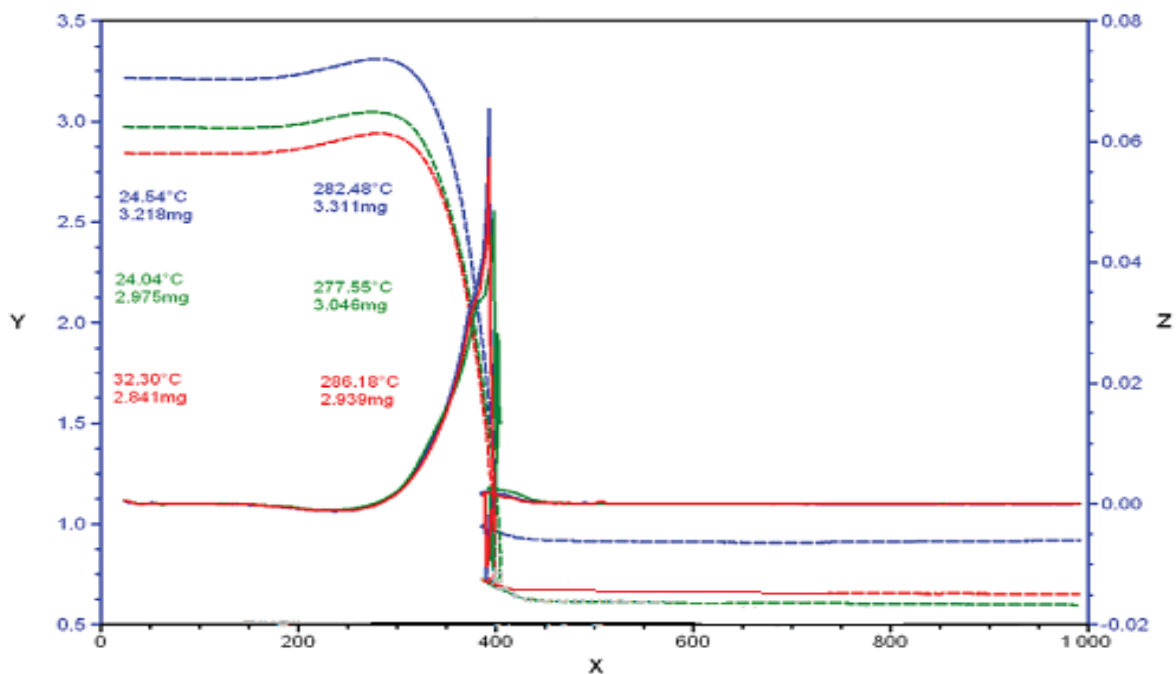
الف-۳ تنوع اجزای تشکیل دهنده

تنوع اجزای تشکیل دهنده ماده نانو لوله کربنی تک جداره، با مشاهده چندین قله در TGA که ناشی از نوع های مختلف کربن است در نمودار DTG توصیف می شود (شکل الف-۴). وجود چندین قله در نمودار DTG نشان دهنده ماده ای با چندین جزء تشکیل دهنده است. در حالی که به سختی می توان قله خاصی را به نوع خاصی از کربن اختصاص داد، توافق شده است که منشاء قله های چندگانه گونه های مختلف کربن می باشد (به مراجع ۳ تا ۵ در پیوست پ مراجعه شود). این قله های چند گانه در نمودار DTG را می توان به کربن بی شکل جدا شده، نانولوله های کربنی تک جداره بی شکل پوشش داده شده (به پیوست پ مرجع ۴ مراجعه شود)، لوله های معیوب، لوله های مشتق شده به روش شیمیایی (به پیوست پ مرجع ۶ مراجعه شود)، لوله هایی با قطرها یا مشخصات کریستالی مختلف، کربن گرافیتی و پراکندگی کاتالیست فلزی باقیمانده پس از خالص سازی نسبت داد.

منشاء عدم قطعیت در اجزای تشکیل دهنده نانولوله کربنی تک جداره ممکن است منجر به رفتار احتراقی شود که در نتایج دستگاه TGA به صورت افت عمیق ناگهانی در نمودار DTG و جابجایی به عقب نمودار TG مشاهده شود (به شکل ب-۳ در پیوست ب مراجعه شود).

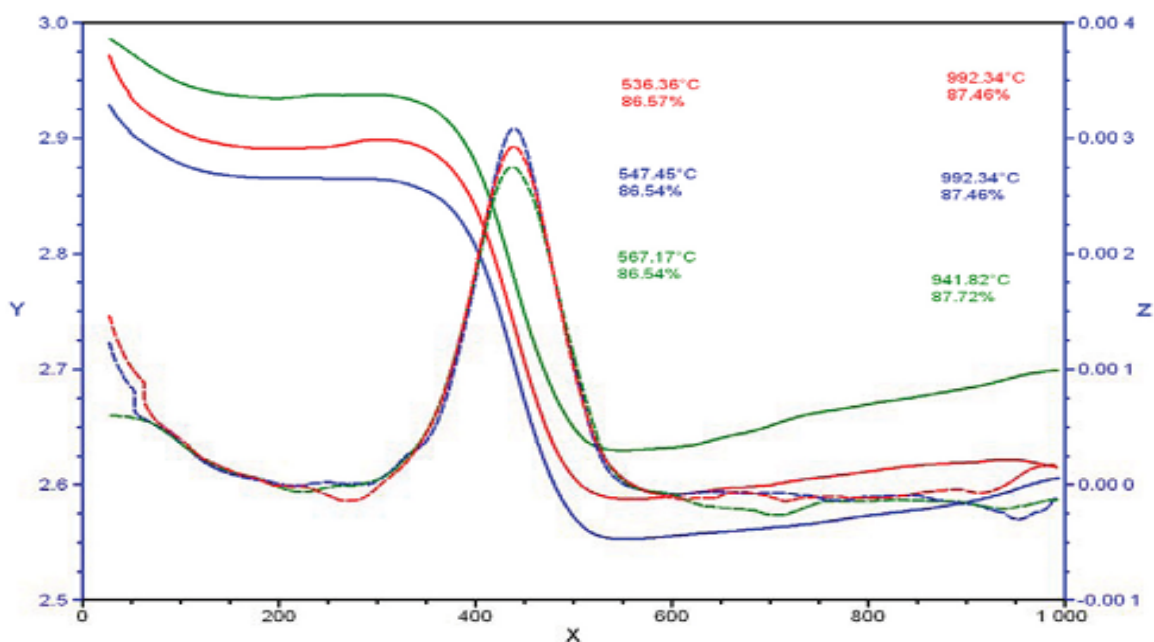
این رفتار اغلب در مواد نانولوله کربنی تک جداره خالص سازی نشده که دارای ریخت شناسی بسیار پرزدار^۲ و حاوی مقادیر بیشتر فلزی است مشاهده می شود. همچنین احتمال این رفتار با افزایش نرخ حرارتی بیشتر می شود. رفتار مذکور می تواند ناشی از سوختن سریع نمونه و در نتیجه آن آزادسازی مقدار قابل ملاحظه ای از حرارت افزایش سریع دما، متعاقب آن اتلاف حرارت و افت دما می شود.

احتراق می تواند فرآیند ارزیابی اجزای تشکیل دهنده را پیچیده نماید، چرا که در حین احتراق امکان دارد اجزای تشکیل دهنده ای با دماهای اکسایش بالا تر بسوزند یا در اثر جریان هوای ناشی از احتراق به سمت خارج از ظرف نمونه هدایت شوند.



الف - قبل از تجزیه کربن

- 1-Morphology
- 2- Fluffy
- 3- Blown out



ب - بعد از تجزیه کربن

راهنما :

X : دما (°C)

Y : وزن نمونه (بر حسب میلی گرم)

Z : تغییرات وزن نسبت به دما (بر حسب میلی گرم بر درجه سانتیگراد)

شکل الف-۲ اکسایش محتویات غیر کربنی قبل (شکل الف) و پس از تجزیه کربن (شکل ب)

الف-۴ پایداری گرمایی

ارزیابی پایداری گرمایی آسان است. پایداری گرمایی با شدیدترین قله DTG تعیین می‌شود که دلالت بر بیشترین گونه کربنی موجود در نمونه دارد. در ارزیابی، از شدت قله به جای مساحت زیر قله استفاده شده است. تعیین مساحت زیر قله آسان نیست زیرا لازم است که نمودار DTG به قله‌های چندگانه تبدیل شود. علاوه بر آن کسر یا تفریق زمینه و شکل منحنی ممکن است پر زحمت باشد. از سوی دیگر شناسایی شدت قله آسان است و دلیل بر بیشترین نرخ از دست دادن جرم است. پایداری گرمایی همچنین به صورت مقدار متوسط Tox از چندین بار اجرای آزمون TGA همراه با انحراف از معیار آن گزارش می‌شود (شکل الف-۵). در صورتیکه مقادیر Tox پراکندگی زیادی داشته و یا عدم سازگاری در نتایج وجود داشته باشد، (شکل الف-۶) پایداری گرمایی را نمی‌توان تعیین کرد.

الف-۵ همگنی

الف-۵-۱ کلیات

در این بخش چند مثال برای کمک به توضیح ارزیابی همگنی از طریق تغییر در محتویات غیرکربنی، اجزای تشکیل دهنده و پایداری گرمایی ارائه خواهد شد. تعیین همگنی تحت تاثیر چند عامل است که هر عامل

جداگانه بررسی خواهد شد. مثالهایی از نتایج آزمونهای TGA که با مواد همگن همخوانی ندارد در شکل الف-۳ تا الف-۶ نشان داده شده است.

الف-۵-۲ تغییر در محتویات غیر کربنی

همگنی محموله‌ای از ماده نانولوله کربنی تک جداره بوسیله توزیع یکسان محتویات غیرکربنی در کل محموله تعیین می‌شود. اگر تفاوت زیادی در غلظت محتویات غیرکربنی در هر بار اجرای آزمون وجود داشته باشد پراکندگی زیادی در مقادیر W_{res} بروز خواهد کرد که در نتیجه آن مقادیری از W_{res} خواهد بود که انحراف از معیار آن، خارج از محدوده مجاز است (شکل الف-۳). در اینصورت، ماده همگن نیست. از سوی دیگر، اگر مقادیر انحراف از معیار در محدوده مجاز باشد، ماده را می‌توان از نظر محتویات غیرکربنی، همگن نامید.

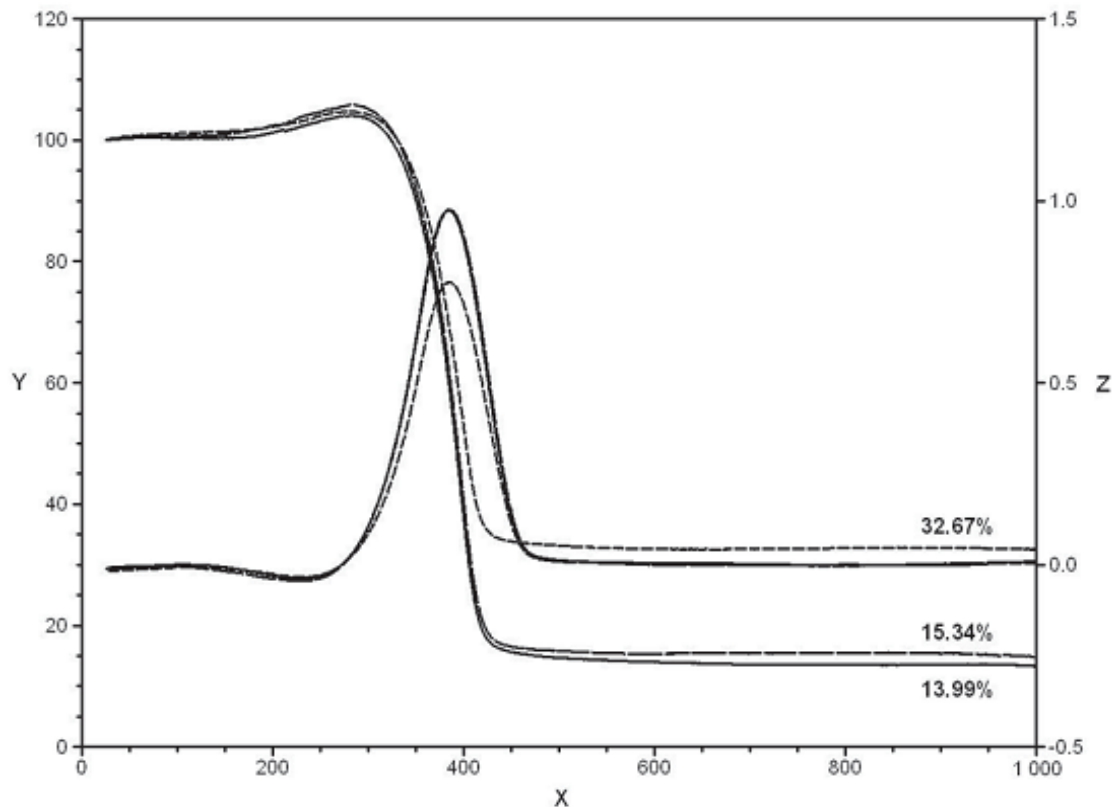
الف-۵-۳ تغییر در تنوع اجزای تشکیل دهنده

تنوع اجزای تشکیل دهنده عامل دیگری است که به تعیین ارزیابی همگنی به وسیله دستگاه TGA کمک می‌کند. اجزای تشکیل دهنده یکسان پس از هر بار اجرا، معیاری برای تعیین همگنی ماده است. اگر غلظت محتویات کربن‌های متفاوت در بین نمونه‌هایی از یک محموله متفاوت باشد، شدت‌های نسبی قله‌های اکسایش در نمودارهای DTG نیز در هر بار اجرای آزمون متغییر خواهد بود. چون ریخت شناسی و محتوای کاتالیست می‌تواند در نرخ سوختن ماده کربنی اثر بگذارد، در اینصورت به سختی می‌توان مقدار اجزای تشکیل دهنده را کمی نمود. اما در هر صورت می‌توان از آنالیز کیفی برای ارزیابی همگنی استفاده کرد. اگر در هر بار اجرا تغییراتی در تعداد یا شدت قله‌های اکسایش روی دهد، (شکل الف-۴) یا اگر دمای اولیه اکسایش ماده‌ای در هر بار اجرا جابجا شود، (شکل الف-۶) در اینصورت ماده را نمی‌توان طبق تعریف TGA ماده را همگن نامید. احتراق می‌تواند ارزیابی همگنی را پیچیده نماید چرا که ماده ممکن است در اثر جریان گاز ناشی از احتراق از ظرف نمونه به بیرون رانده شود. اگر فرآیند احتراق در یک بار اجرا اتفاق بیفتد ولی در دو اجرای دیگر اتفاق نیفتد، نمی‌توان ماده را همگن دانست. اما اگر فرآیند احتراق در هر سه اجرا اتفاق بیفتد، ماده همگن در نظر گرفته می‌شود به این مفهوم که ریخت شناسی در تمام محموله یکسان است.

الف-۵-۴ تغییر در پایداری گرمایی

عامل دیگری که در ارزیابی همگنی استفاده شده تغییر در پایداری گرمایی در چند بار اجرای آزمون TGA می‌باشد. تغییر در پایداری گرمایی بر مبنای مقدار انحراف از معیار T_{ox} اولیه تعیین می‌شود. اگر انحراف از معیار T_{ox} بزرگتر از مقدار نرخ گرمایش باشد (به عبارت دیگر، انحراف از معیار بیش از $5^{\circ}C$) ماده را نمی‌توان همگن نامید (شکل الف-۵).

یادآوری- میزان گرمایش به طور خطی سینتیک اکسایش را تحت تاثیر قرار می دهد (fi پیوست ب-۲ مراجعه شود). بنابراین نرخ گرمایش به عنوان مرجعی برای در نظر گرفتن هر تاخیر فازی در فرآیند اکسایش در محاسبات است که می تواند به علت تغییر در انرژی فعال سازی، هدایت گرمایی^۱ از ماده ، جریان نامناسب هوا یا اندازه پری غیر دقیق ترموکوپل رخ دهد.



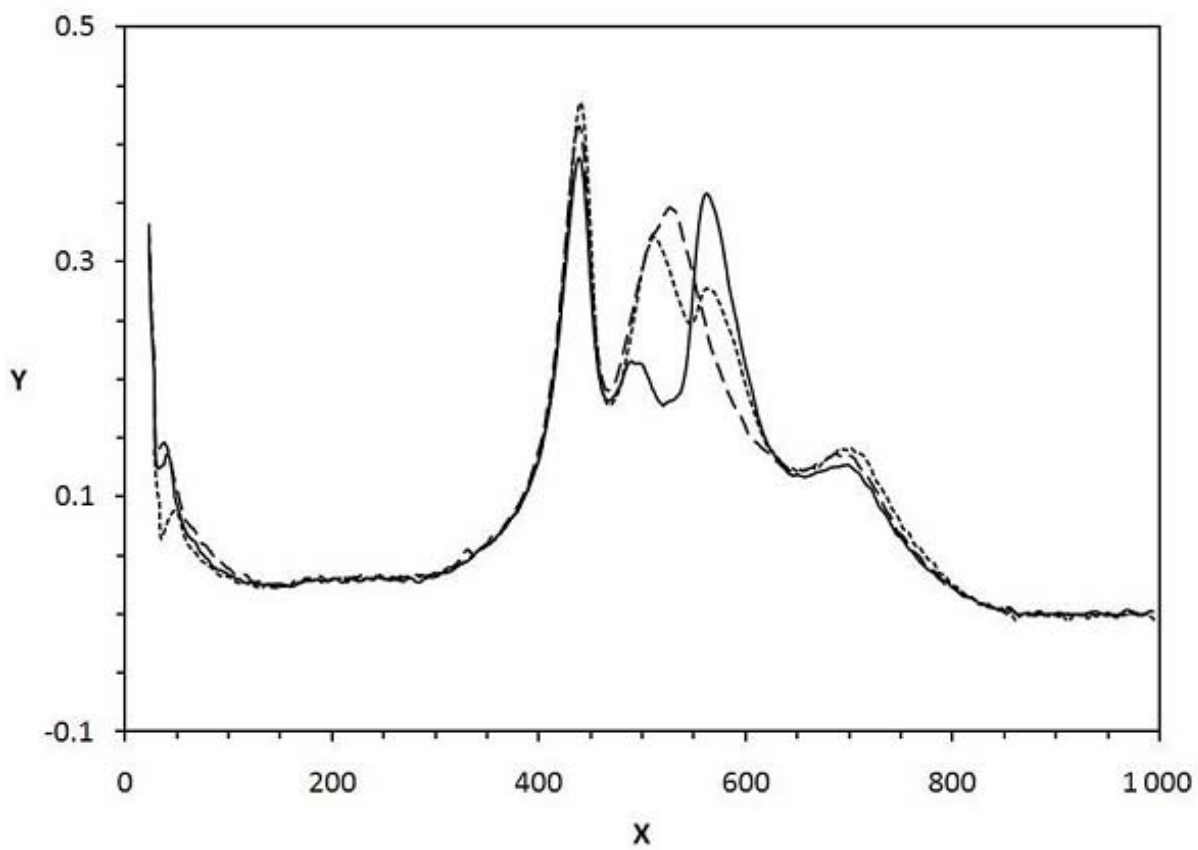
راهنما :

X دما (°C)

Y درصد وزنی (%)

Z تغییرات وزن نسبت به دما (میلی گرم بر درجه سانتیگراد)

شکل الف-۳ ماده ای با اجزای تشکیل دهنده مشخص و پایداری گرمایی اما با انحراف معیار زیاد در مقدار وزن باقیمانده ناشی از همگنی ضعیف

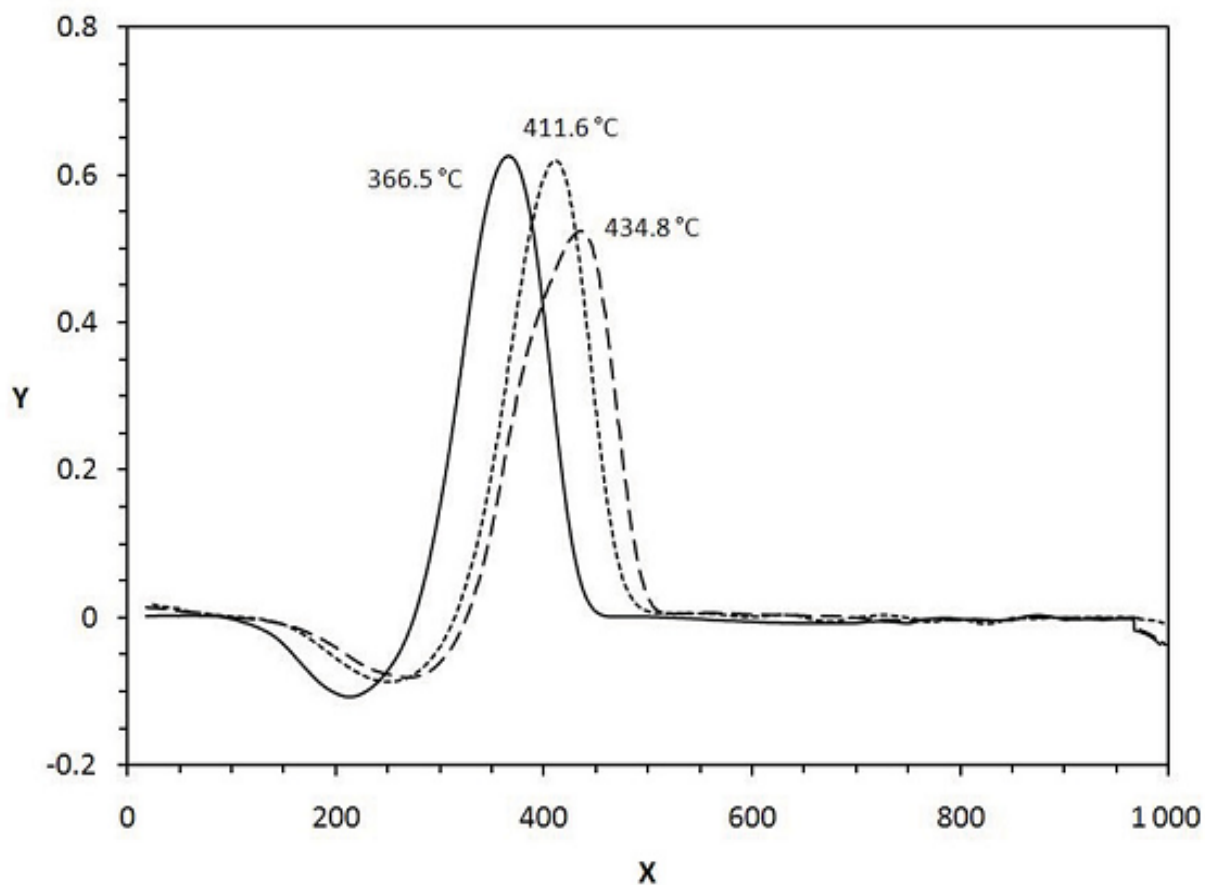


راهنما:

X دما (°C)

Y تغییرات وزن نسبت به دما (میلی گرم بر درجه سانتیگراد)

شکل الف-۴ ماده‌ای با همگنی ضعیف ناشی از تغییر در اجزای تشکیل دهنده

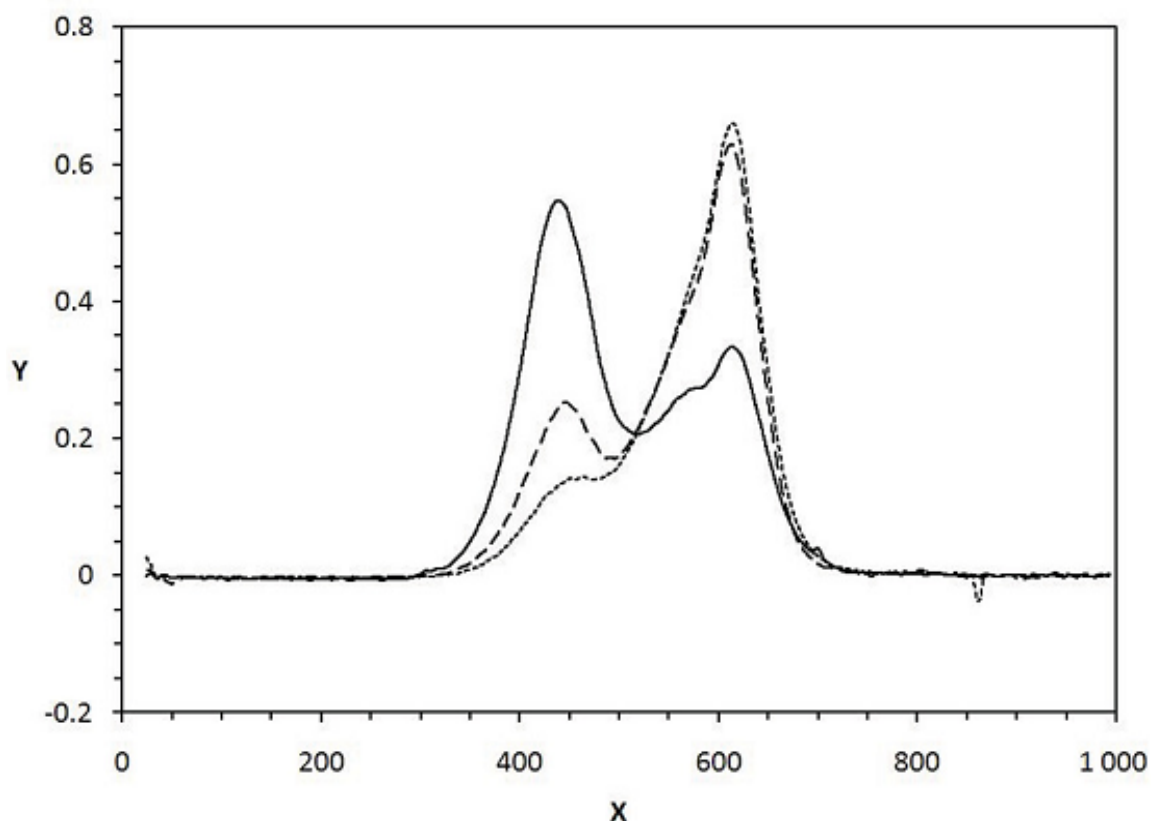


راهنما:

X دما (°C)

Y تغییرات وزن نسبت به دما (میلی گرم بر درجه سانتیگراد)

شکل الف-۵ ماده‌ای اساساً با یک جزء تشکیل دهنده اما پراکندگی زیاد در دمای اکسایش اولیه، ناشی از دمای اکسایش اولیه غیر قابل تعیین و همگنی ضعیف



راهنما:

X دما ($^{\circ}\text{C}$)

Y تغییرات وزن نسبت به دما (میلی گرم بر درجه سانتیگراد)

شکل الف-۶ ماده ای با اجزای تشکیل دهنده و پایداری حرارتی متغیر

الف-۶ ارزیابی خلوص

دستگاه TGA به تنهایی نمی تواند خلوص کلی ماده نانولوله کربنی تک جداره را اندازه گیری کند. محدودیت دستگاه در ارائه اطلاعات مربوط به نوع ناخالصی موجود در نانولوله کربنی تک جداره است. دستگاه TGA تنها می تواند بخشی از مجهولات در مورد مقدار ناخالصی در نانولوله کربنی تک جداره را نشان دهد. اطلاعاتی که دستگاه TGA در مورد محتویات غیر کربنی ارائه می نماید، مبتنی بر مقدار W_{res} می باشد. حتی اگر دمای اکسایش نانولوله کربنی تک جداره خالص معلوم و قابل قبول باشد، انواع دیگری از کربن وجود دارد که ممکن است دمای اکسایش یکسان داشته باشند. بنابراین دستگاه TGA به تنهایی نمی تواند بین گونه های کربن تمایزی قایل شود. خلوص واقعی را با همراه کردن TGA به دیگر دستگاه های آنالیز می توان ارزیابی نمود. دستگاه TGA فقط می تواند اطلاعاتی در مورد مقدار ناخالصی از نوع غیر کربنی در ماده را ارائه دهد.

الف-۷ ارزیابی های کیفی

کیفیت نانولوله های کربنی تک جداره را نمی توان با TGA تعیین کرد. دستگاه TGA می تواند، احتمال خوب بودن کیفیت یک ماده را نشان دهد. کیفیت ماده نانولوله کربنی شامل خلوص بالا، پیوستگی (بدون نقص بودن) ساختاری و همگنی می شود. خلوص بالای ماده نانو لوله کربنی تک جداره در صورت کم بودن W_{res} در نتایج آزمون TGA تا حدی قابل اثبات است. البته، ممکن است ماده نانولوله کربنی تک جداره، درجه بالایی از خلوص داشته باشد، اما از نظر ساختار شیمیایی دچار آسیب شده و خواص فیزیکی آن تغییر کند. نقص هایی (به مرجع ۷ در پیوست پ مراجعه شود) مانند نقص های استون ویل^۱ (به مراجع ۸ - ۱۰ در پیوست پ مراجعه شود) با آسیب های اکسایشی شدید به صورت جاهای خالی^۲ یا هیبریداسیون sp می تواند یکپارچگی ساختار را از بین ببرد. یکپارچگی ساختار را می توان توسط T_{ox} اولیه در TGA تعیین نمود. ماده نانولوله کربنی تک جداره با کیفیت خوب همچنین باید از سطح بالایی از همگنی در اجزای تشکیل دهنده، W_{res} و مقادیر T_{ox} باشد.

1- Stone wales defects
2- Vacancies

پیوست ب (اطلاعاتی)

اثر عوامل عملیاتی بر روی آنالیزهای TGA

ب- ۱ عمومی

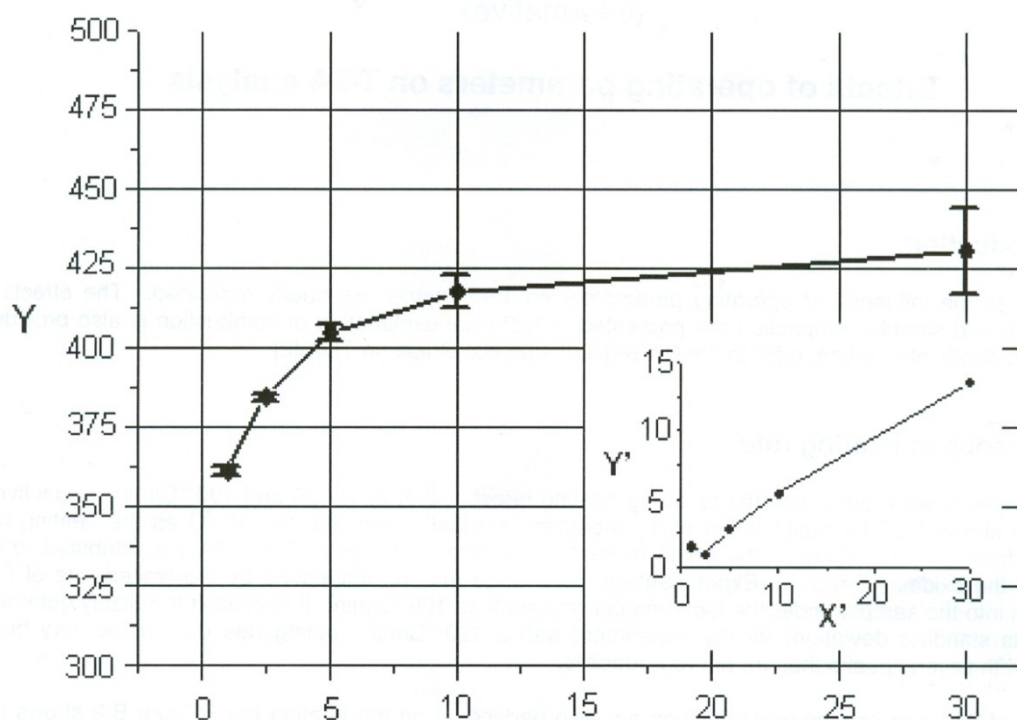
در این پیوست اثر عوامل عملیاتی بر نتایج TGA به اختصار توضیح داده می‌شود. در این راستا اثرات میزان گرمایش و فشردگی نمونه و توضیح فنی برای احتراق نیز ارائه شده است. برای اطلاعات بیشتر در این زمینه (به راهنمای عمل NASA/NIST در مورد اندازه گیری‌های مربوط نانولوله‌های کربنی تک جداره مرجع ۳۴ مراجعه شود).

ب- ۲ اثر نرخ گرمایش

آزمون‌های TGA در نرخ‌های گرمایش: 1 C/min ، $2/5\text{ C/min}$ ، 5 C/min ، 10 C/min ، 30 C/min ، 100 C/min به ترتیب انجام می‌شود. شکل ب. ۱ مقدار متوسط T_{ox} را نشان می‌دهد که بتدریج از 360 C تا 430 C با افزایش نرخ گرمایش از 1 C/min تا 30 C/min افزایش یافته است. منشاء این تغییر قابل توجه در T_{ox} (70 C) به سینتیک واکنش نسبت داده می‌شود. از نظر تجربی این تغییر می‌تواند تحت تاثیر نرخ انتقال حرارت محدود در نمونه در نرخ گرمایش بالا مانند 100 C/min باشد. در آزمون‌هایی که در گرمایش 100 C/min انجام می‌شود تعیین مقدار قابل اطمینان T_{ox} (وانحراف از معیار آن) مشکل است. در این نرخ گرمایش (100 C/min) گذارهای بسیار وسیعی (پهن) همراه با چندین قلّه که تکرار پذیر نیستند اتفاق می‌افتد. مقدار W_{res} و انحراف از معیار آن نیز به نرخ گرمایش بستگی دارد. شکل ب. ۲ مقدار W_{res} بر حسب نرخ گرمایش 1 C/min ، $2/5\text{ C/min}$ ، 5 C/min را نشان می‌دهد که انحراف از معیار آن تمامی در یک محدوده می‌باشد (که تا حدی ثابت است). در گرمایش با نرخ بالاتر از 5 C/min ، W_{res} ، کوچکتر شده و انحراف از معیار آن به شدت افزایش می‌یابد. این عملکرد را می‌توان با احتراق خود به خود ماده نانو لوله کربنی تک جداره، در نرخ گرمایش بیش از 5 C/min ، توضیح داد (به عبارت دیگر گرمای آزاد شده در یک واکنش گرمازا به حدی است که منجر به سوختن سریع نمونه می‌شود). بنابراین مهم است که داده‌های آزمون TGA در نرخ گرمایش خاصی جمع آوری شود که در آن احتراق رخ نمی‌دهد. انتخاب نرخ گرمایش از اهمیت کاربردی نیز برخوردار است. معمولاً نمونه باید حداقل 1000 C حرارت داده شود، که در این صورت در نرخ گرمایش 10 C/min ، $13/3$ ساعت وقت لازم است که در مقایسه با نرخ گرمایش 100 C/min که ۸ دقیقه طول می‌کشد وقت بسیار زیادی است. اگر میزان گرمایش بالا باشد، در زمان آزمون صرفه جویی می‌شود. به همین دلیل اکثر محققین نرخ حرارتی 10 C/min تا 20 C/min را استفاده کرده اند. بر اساس بحث قبل نرخ گرمایش 5 C/min انتخاب شد، در این صورت اجرای هر آزمون کمتر از ۳ ساعت به طول می‌انجامد و در اکثر انواع نمونه‌ها از احتراق جلوگیری شده است.

ب-۳ فشردگی سازی نمونه

نتایج TGA ماده نانولوله کربنی تک جداره بصورت موجود^۱ با ماده ای که در حدیده از نوع KBr متعارف با اعمال ۵،۲ و ۱۰ تن فشار توسط پرس هیدرولیک فشردگی سازی شده مقایسه می‌شود. مقادیر W_{res} اساساً تغییری نمی‌کند، ضمن اینکه فشردگی سازی نمونه در فشارهای بالاتر منجر به کاهش ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتیگرادی، روند یکسانی را دنبال نمی‌کند. فشار اعمالی برای فشردگی سازی نمونه اثری بر روی مقادیر انحراف از معیار T_{ox} و W_{res} ندارد. دلایل این نوع رفتار مشخص نیست. نتیجه‌گیری شده که بهتر است از فشردگی سازی نمونه اجتناب شود، زیرا پیش بینی اثرات فشردگی سازی نمونه مشکل است.



راهنما:

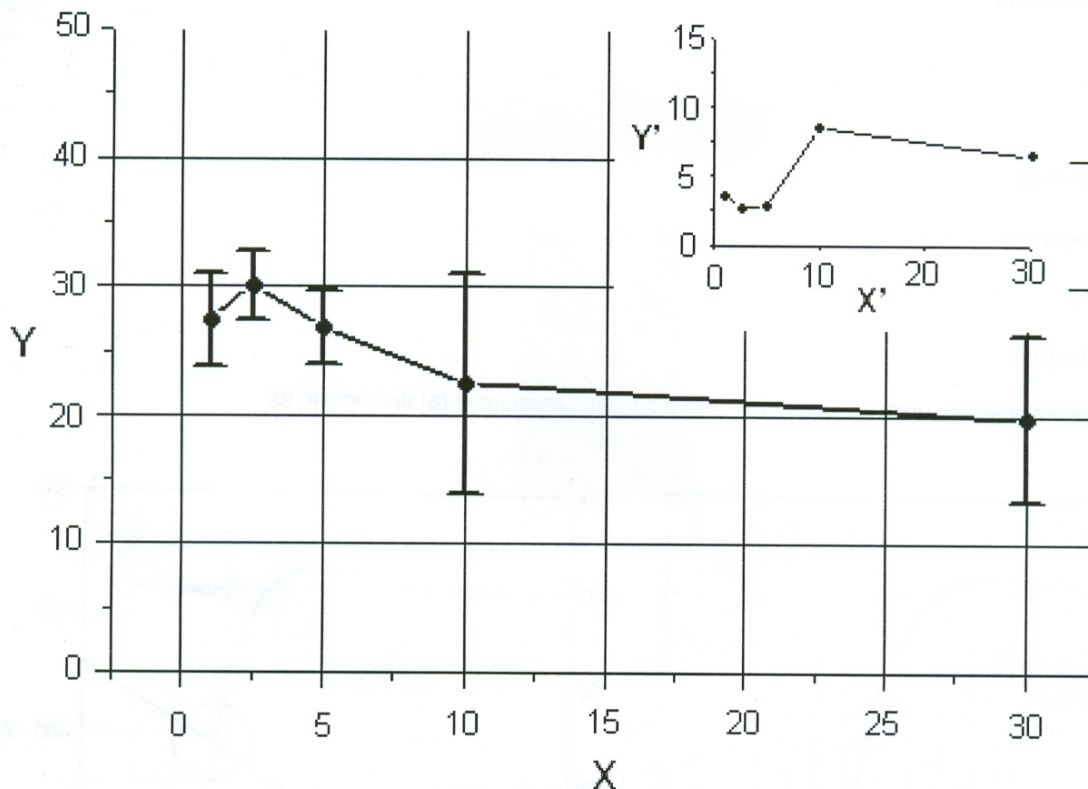
X نرخ افزایش پله ای (C/min)

Y دمای اکسایش (C)

X' نرخ افزایش پله ای (C/min)

Y' انحراف از معیار دمای اکسایش

شکل ب-۱ وابستگی دمای اکسایش، T_{ox} ، به نرخ گرمایش و انحراف از معیار آن T_{ox} (نمودار پیوست شده به نمودار اصلی)



Kev

راهنما:

X نرخ افزایش پله ای (C/min)

Y (بر حسب درصد) W_{res}

X' نرخ افزایش پله ای (C/min)

Y' انحراف از معیار W_{res}

شکل ب-۲ وابستگی وزن باقیمانده، W_{res} ، به نرخ گرمایش و انحراف از معیار آن W_{res} (نمودار پیوست شده به نمودار اصلی)

ب-۴ احتراق

گاهی اوقات، در نتایج TGA ماده نانولوله کربنی تک جداره عملکردی عجیب و غیرمنتظره مشاهده شده است. به طوری که خطوط نشانگر تغییرات وزن بر حسب دما به طور ناگهانی در راستای محور افقی به سمت عقب حرکت کرده و سپس روند تغییرات قبلی خود به سمت جلو را در پیش می‌گیرد. اینها علائم واضح احتراق است (نمونه شروع به سوخت سریع کرده و مقدار قابل ملاحظه‌ای حرارت را به طور سریع از دست

داده و به دنبال اتلاف حرارتی، افت دما اتفاق می افتد). این رفتار اغلب در مواد نانولوله کربنی تک جداره خالص سازی نشده "تازه تولیدی" که پرزدار و دارای کاتالیست فلزی بیشتری می باشد، مشاهده شده است. ملاحظه شده است که احتراق، W_{res} را کاهش و انحراف از معیار را افزایش می دهد. امکان دارد علت افزایش انحراف از معیار به علت پرتاب شدن ذرات همراه با دود از ظرف نمونه، حین سوختن سریع باشد (مقدار وزن پس از اکسایش کربن کاهش می یابد که قابل کنترل نیست). بهتر است که از شرایطی که باعث احتراق می شود اجتناب نمود.

پیوست پ
(اطلاعاتی)
کتابنامه

- [1] EBBESEN, T.W., and TAKADA, T., Topological and SP^3 defect structures in nanotubes, *Carbon* **33** 973 8 (1995)
- [2] CHARLIER, J.C., EBBESEN, T.W., LAMBIN, P., Structural and electronic properties of pentagon heptagon pair defects in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **53** 11108 13 (1996)
- [3] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., and AVOURIS, P., Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and application, Topics in Applied Physics, **80**, Springer Verlag, Heidelberg (2001)
- [4] DAI, H., Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science* **500** 218 41 (2002)
- [5] ENDO, M., STRANO, M.S., and AJAYAN, P.M., Potential applications of carbon nanotubes, *Carbon Nanotubes: Topics in Applied Physics* **111**, 13 61, Springer Verlag, Berlin (2008)
- [6] ZHOU, W., BAI, X., WANG, E., XIE, S., Synthesis, structure, and properties of single walled carbon nanotubes, *Advanced Materials* **21** 4568 83 (2009)
- [7] ISAACS, J.A., TANWANI, A., HEALY, M.L., and DAHLBEN, L.J., Economic assessment of single walled carbon nanotube processes, *J.Nanopart. Res.* **12** 551 62 (2010)
- [8] MOSALA, A., NASIBULIN, A. G., KAUPPINEN, E.I., The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single walled carbon nanotubes – a review, *J.Phy.: Condens. Matter* **15** S3011 35 (2003)
- [9] HENNRICH, F., WELLMANN, R., MALIK, S., LEBEDKIN, S., and KAPPES M.M., Reversible modification of the absorption properties of single walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure, *Phys. Chem.* **5** 178 83 (2003)
- [10] VIGOLO, B., HEROLD, C., MARECHE, J.F., GHANBAJA, J., GULAS, M., LE NORMAND, F., ALMAIRAC, R., ALVAREZ, L., and BANTIGNIES, J.L., A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc discharge as produced single walled carbon nanotubes, *Carbon* **48** 949 63 (2010)
- [11] HOU, P.X., LIU, C., AND CHENG, H.M., Purification of carbon nanotubes, *Carbon* **46** 2003 25 (2008)
- [12] MOON, L.M., AN, K.H., LEE, Y.H., PARK, Y.S., BAE, D.J., and PARK. G.S., High yield purification process of singlewalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **105** 5677 81 (2001)
- [13] MAWHINNEY, D.B., NAUMENKO, V., KUZNETSOVA, A., YATES, J.T., LIU, J., and SMALLEY, R.E., Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration, *Chemical Physics Letters* **324** 213 6 (2001)
- [14] RINZLER, A.G., LIU, J., DAI, H., NIKOLAEV, P., HUFFMAN, C.B., RODRIGUEZ MACIAS, E.J., BOUL, P.J., LU, A.H., HEYMAN, D., COLBERT, D.T., LEE, R.S., FISCHER,

- J.E., RAO, A.M., EKLUND, P.C., and SMALLEY, R.E., Large scale purification of single wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A.* **67** 29 37 (1998)
- [15] ZHOU, W., OOI, Y.H., RUSSO, R., PAPANEK, P., LUZZI, D.E., FISCHER, J.E., BRONIKOWSKI, M.J., WILLIS, P.A., and SMALLEY, R.E., Structural characterization and diameter dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO, *Chem. Phys. Lett.* **350** 6 14 (2001)
- [16] SCHONFELDER, R., RUMMELI, M.H., GRUNER, W., LOFFLER, W., ACKER, J., HOFFMANN, V., GEMMING, T., BUCHNER, B., and PICHLER, T., Purification induced sidewall functionality of magnetically pure single walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* **18** p375601 (2007)
- [17] NIKOLAEV, P., GORELIK, O., ALLADA, R.K., SOSA, E., AREPALLI, S., and YOWELL, L., Soft bake purification of single walled carbon nanotubes produced by pulsed laser vaporization, *J.Phys. Chem.* **111** 17678 83 (2007)
- [18] MUSUMECI, A.W., SILVA, G.G., MARTENS, W.N., WACLAWIK, E.R., and FROST, R.L., Thermal decomposition and electron microscopy studies of single walled carbon nanotubes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **88** 885 91 (2007)
- [19] LANDI, B.J., CRESS, C.D., EVANS, C.M., and RAFFAELLE, R.R., Thermal oxidation profiling of single walled carbon nanotubes, *Chem. Mater.* **17** 6819 34 (2005)
- [20] OKUBO, S., SEKINE, T., SUZUKI, S., ACHIBA, Y., TSUKAGOSHI, K., AOYAGI, Y., and KATURA, H., Purification of single wall carbon nanotubes synthesized from alcohol by catalytic chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* **43** L396 8 (2004)
- [21] HOU, P., LIU, C., TONG, Y., XU, S., LIU, M., and CHENG, H., Purification of single walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method, *Journal of Materials Research* **16** 2526 9 (2001)
- [22] KOWALSKA, E., KOWALCZYK, P., RADOMSKA, J., CZERWOSZ, E., WRONKA, H., and BYSTRZEJEWSKI, M., Influence of high vacuum annealing treatment on some properties of carbon nanotubes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **86** 115 9 (2006)
- [23] DERVISHI, E., LI, Z., WATANABE, F., XU, Y., SAINI, V., BIRIS, A.R., and BIRIS, A.S., Thermally controlled synthesis of single wall carbon nanotubes with selective diameters, *Journal of Materials Chemistry* **19** 3004 12 (2009)
- [24] LI, H., ZHAO, N., HE, C., SHI, C., DU, X., and LI, J., Thermogravimetric analysis and TEM characterization of the oxidation and defect sites of carbon nanotubes synthesized by CVD of methane, *Materials Science and Engineering A* **473** 355 9 (2008)
- [25] MURPHY, R., COLEMAN, J.N., CADEK, M., MCCARTHY, B., BENT, M., DRURY, A., BARKLIE, R.C., and BLAU, W.J., High yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes, *J.Phys.Chem.B* **106** 3087 91 (2002)

- [26] BOM, D., ANDREWS, R., JACQUES, D., ANTHONY, J., CHEN, B., MEIER, M.S., and SELEGUE, J.P., Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry, *Nano Letters* **2** 615 9 (2002)
- [27] MCKEE, G.S.B., VECCHIO, K.S., Thermogravimetric analysis of synthesis variation effects on CVD generated multiwalled carbon nanotubes, *J.Phys. Chem. B* **110** 1179 86 (2006)
- [28] MCKEE, G.S.B., DECK, C.P., and VECCHIO, K.S., Dimensional control of multi walled carbon nanotubes in floating catalyst CVD synthesis, *Carbon* **47** 2085 94 (2009)
- [29] FENG, Y., ZHANG, H., HOU, Y., McNICHOLAS, T.P., YUAN, D., YANG, S., DING, L., FENG, W., and LIU, J., Room temperature purification of few walled carbon nanotubes with high yield, *ACS Nano* **2** 1634 8 (2008)
- [30] DECKER, J.E., HIGHT WALKER, A.R., BOSNICK, K., CLIFFORD, CA., DAI, L., FAGAN, J., HOOKER, S., JAKUBEK, Z.J., KINGSTON, C., MAKAR, J., MANSFIELD, E., POSTEK, M.T., SIMARD, B., STURGEON, R., WISE, S., VLADAR, A.E., YANG, L., and ZEISLER, R., Sample preparation protocols for realization of reproducible characterization of single wall carbon nanotubes, *Metrologia* **46** 682 92 (2009)
- [31] FREIMAN, S., HOOKER, S., MIGLER, K., and AREPALLI, S., Measurement issues in single wall carbon nanotubes, *NIST SP 960* 19(2008)
- [32] LIMA, A.M.F., MUSUMECI, A.W., LIU, H.W., WACLAWIK, E.R., and SILVA, G.G., Purity evaluation and influence of carbon nanotube in carbon nanotube/graphite thermal stability, *J. Thermal. Anal. Calorim.* **97** 257 63 (2009)
- [33] MANSFIELD, E., KAR, A., and HOOKER, S.A., Applications of TGA in quality control of SWCNTs, *Anal.Bioanal.Chem.* **396** 1071 7 (2010)
- [34] NASA/NIST Practice Guide on Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes, Available from <http://www.nist.gov/practiceguides>