

**EFFECT OF SURFACTANT ADSORPTION ON
MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE DISPERSION**



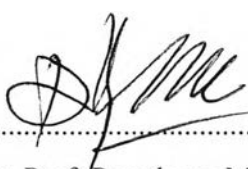
Wipawan Mattavakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2012

551767


Thesis Title: Effect of Surfactant Adsorption on Multi-walled Carbon
Nanotubes Dispersion
By: Wipawan Mattavakul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Dr. Sarawut Phupaichitkun)

ABSTRACT

5371037063: Petrochemical Technology Program

Wipawan Mattavakul: Effect of Surfactant Adsorption on Multi-walled Carbon Nanotubes Dispersion.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 55 pp.

Keywords: Surfactant adsorption/ Dispersability/ Multi-wall carbon nanotubes/ Activated carbons

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted particular concern of researchers throughout the world due to their exceptional electronic, thermal, optical and mechanical properties for many applications. To obtain advantages of these properties, CNTs should have a high degree of individualization as well as homogeneous distribution. However, CNTs normally form agglomerates and inhomogeneous dispersion because of strong van de Waals interactions. One of the approaches to disperse them is non-covalent modification by using surfactant adsorption. The purpose of this work was to relate the adsorption behaviour of surfactants on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and activated carbons, and MWCNTs dispersion. The effect of surfactant concentration and the molecular structure of surfactants on the carbonaceous adsorbent in solution were investigated. In this study, sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), cetylpyridinium chloride (CPC) and polyoxyethylene octyl phenyl ether (OP(EO)₁₀) were used as anionic, cationic and non-ionic surfactants, respectively. The adsorbed amount of surfactants on MWCNTs and activated carbon showed an order of SDBS > OP(EO)₁₀ > CPC and CPC > SDBS > OP(EO)₁₀, respectively, as results from the different head group, tail length and charge. Moreover, the different dispersions of MWCNTs at various concentrations were also affected by the charge and alkyl chain length of surfactant.

บทคัดย่อ

วิทยารณ มัททกุล: อิทธิพลการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวในการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Effect of Surfactant Adsorption on Multi-walled Carbon Nanotubes Dispersion) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.บุญยรัชต์ กิตยยานันท์ 55 หน้า

คาร์บอนนาโนทิวบ์ได้รับความสนใจของนักวิจัยทั่วโลก อันเนื่องจากคุณสมบัติที่ดีเยี่ยมทั้งในด้านไฟฟ้า ความร้อน แสง และเชิงกล ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ สมบัติที่ดีเหล่านี้ จะพบได้เมื่อคาร์บอนนาโนทิวบ์อยู่ในสภาพที่มีความเป็นปัจเจกสูงพร้อมทั้งมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปแล้วคาร์บอนนาโนทิวบ์จะอยู่ในรูปของกลุ่มก้อนและมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอเนื่องจากแรงวาล์เดอรัวาล์ หนึ่งในบรรดาวิธีที่จะกระจายคาร์บอนนาโนทิวบ์คือการปรับปรุงพื้นผิวแบบนอนโควาเลนต์ โดยการดูดซับของสารลดแรงตึงผิว ด้วยเหตุนี้ จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นและถ่านกัมมันต์ และการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้น ภายใต้อุณหภูมิและความเข้มข้นและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวที่ต่างกัน สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ประกอบด้วย SDBS CPC และ OP(EO)₁₀ ผลการศึกษาพบว่า ลำดับการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นและถ่านกัมมันต์ คือ SDBS > OP(EO)₁₀ > CPC และ CPC > SDBS > OP(EO)₁₀ ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างของส่วนหัว ความยาวหาง และประจุของสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้ความแตกต่างในการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นผลจากอิทธิพลของประจุและความยาวสายโซ่ของสารลดแรงตึงผิว

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my advisor, for his invaluable guidance, and kindly support throughout the course of this research work.

I would like to thank Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Sarawut Phupaichitkun for their kind advice and for being my thesis committee.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness and assistance. Without them, two years in the college will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I am deeply indebted to my parents and my beloved grandmother for their unconditionally support, love and understanding for me all the time.

CHAPTER	PAGE
3.2.2 Dispersion Experiment	13
3.2.3 Determination of Specific Surface Area	13
3.2.4 Zeta Potential Measurement	13
IV RESULTS AND DISCUSSION	14
4.1 Specific Surface Area, Average Pore Diameter and Pore Volume of Carbonaceous Adsorbents of Carbonaceous Adsorbents	14
4.2 Adsorption Isotherms of Surfactants on Activated Carbon and Multi – walled Carbon Nanotubes	14
4.2.1 Adsorption Isotherms of CPC, SDBS and OP(EO) ₁₀ on Multi – walled Carbon Nanotubes	17
4.2.2 Adsorption Isotherms of CPC, SDBS and OP(EO) ₁₀ on Activated Carbon	19
4.3 Dispersability of MWCNTs in Aqueous Surfactants Solutions	20
4.4 Zeta Potential of MWCNTs in Surfactant Solution	25
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	28
5.1 Conclusions	28
5.2 Recommendations	28
REFERENCES	29
APPENDICES	35
Appendix A Adsorption Isotherms of Surfactant Solution	35

CHAPTER	PAGE
Appendix B UV-Vis Spectra of Surfactant Solutions	
Dispersed MWCNTs without Any Dilution	38
Appendix C Zeta Potential Values of MWCNTs	47
Appendix D Calibration Curve of Surfactant Solution	50
Appendix E Example of Calculation for Surfactant Adsorption Isotherms	53
CURRICULUM VITAE	55

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The specific surface area average pore diameter and pore volume of activated carbon and multi-walled carbon nanotube	14
4.2	Critical micelle concentration (CMC) and molecular weight for OP(EO) ₁₀ , CPC and SDBS surfactant at 25 °C	17
A1	Adsorption isotherm on activated carbons of CPC solution	35
A2	Adsorption isotherm on MWCNTs of CPC solution	36
A3	Adsorption isotherm on activated carbons of SDBS solution	37
A4	Adsorption isotherm on MWCNTs of SDBS solution	38
A5	Adsorption isotherm on activated carbons of OP(EO) ₁₀ solution	39
A6	Adsorption isotherm on MWCNTs of OP(EO) ₁₀ solution	40
B1	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with surfactant at 0.1 CMC and without surfactant at 25 °C.	41
B2	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with surfactant at CMC and without surfactant at 25 °C.	42
B3	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with surfactant at 10 CMC and without surfactant at 25 °C.	43
B4	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with different concentrations of CPC and without surfactant	44
B5	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with different concentrations of SDBS and without surfactant	45
B6	UV-Vis Spectra of MWCNTs dispersed with different concentrations of OP(EO) ₁₀ and without surfactant	46
C1	Zeta potential values of MWCNTs at natural pH of CPC solution	47

TABLE		PAGE
C2	Zeta potential values of MWCNTs at natural pH of SDBS solution	48
C3	Zeta potential values of MWCNTs at natural pH of OP(EO) ₁₀ solution	49

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic representation of how surfactants may adsorb onto the SWCNT surface	7
2.2	Model for the surfactant-nanotube interaction	9
2.3	Schematics of (a) single OP(EO) ₁₀ molecule; (b) a MWCNT wrapped by OP(EO) ₁₀ molecules (1 CMC); (c) a OP(EO) ₁₀ micelle; (d) a MWCNT wrapped by OP(EO) ₁₀ micelles (10 CMC)	10
2.4	An explanation of point of zero charge of one mineral	11
4.1	Adsorption isotherm of CPC on activated carbons (◆) and multi-walled carbon nanotubes (■)	15
4.2	Adsorption isotherm of SDBS on activated carbons (◆) and multi-walled carbon nanotubes (■)	16
4.3	Adsorption isotherm of OP(EO) ₁₀ on activated carbons (◆) and multi-walled carbon nanotubes (■)	16
4.4	Adsorption isotherm of CPC (◆), SDBS (■) and OP(EO) ₁₀ (▲) on multi-walled carbon nanotubes.	18
4.5	Adsorption isotherm of CPC (◆), SDBS (■) and OP(EO) ₁₀ (▲) on activated carbon	20
4.6	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with different concentration of CPC and without surfactant at 25 °C	21
4.7	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with different concentration of SDBS and without surfactant at 25 °C	21

FIGURE		PAGE
4.8	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with different concentration of OP(EO) ₁₀ and without surfactant at 25 °C	22
4.9	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with surfactant at 0.1 CMC and without surfactant at 25 °C	23
4.10	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with surfactant at CMC and without surfactant at 25 °C	24
4.11	Colloidal stability of the dispersed MWCNTs with surfactant at 10 CMC and without surfactant at 25 °C	25
4.12	Zeta potential of MWCNTs at natural pH of surfactant solution	27
D1	Calibration curve of CPC solution	50
D2	Calibration curve of SDBS solution	51
D3	Calibration curve of OP(EO) ₁₀ solution	52