

졸-겔 법에 의한 탄소나노튜브의 실리카 코팅

이상훈 · 강국현 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2011년 4월 16일 접수 ; 2011년 4월 24일 채택)

Synthesis of Silica Coated Carbon Nanotubes by Sol-Gel Method

Sang-Hun Lee · Kuk-Hyoun Kang · Dong-Kyu Lee[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju 361-763, Korea
(Received April 16, 2011 ; Accepted April 24, 2011)

Abstract : Carbon nanotube(CNT) plays an essential role in various fields of nano based science and technology. Recently, silica coated CNT composites are interested because they are useful for the optical, magnetical, and catalytic applications. In this report, carboxyl groups were introduced on the MWCNT using nitric acid. In order to maximize the silica encapsulation efficiency, carboxyl groups of MWCNT reacted with a silane coupling agent were used to prepare silica coated MWCNT. Due to their strong interaction between modified MWCNT and TEOS. Silica layer with a controllable thickness was achieved. Silica coated MWCNT were further utilized as the template for the synthesis of hollow silica nanotubes after 800 °C calcination.

Keywords : MWCNT, Silica, Coating, Sol-gel method

1. 서론

탄소 재료는 인류가 오래 전부터 생활 주변에서 이용해 온 소재로서 근래에 새로운 기능을 갖는 고 기능성 재료로 개발되어 다양한 용도로 활용되고 있다[1]. 이 중 탄소나노튜브는 육각형 형태로 이루어진 탄소간 결합이 서로 연결된 튜브형태의 신소재로서, 새로운 물질 특성 구현이 가능하여 기초 연구의 중요성과 산업적 응용성이 주목 받고 있다[2]. 탄소나노튜브는 전기전도도가 우수하며 열전도율은 다이아몬드 보다 2배 이상 높고, 강도는 강철의

1000배와 같고 인장력도 뛰어나 우수한 물성을 가진 것으로 평가받고 있다[3,4]. 이에 화학적으로 접목되는 무기물질의 혼합은 화학적 안정성, 내열성, 표면강도 및 투명성 등을 갖는 장점이 있다. 따라서 유-무기 하이브리드 물질로서의 복합체는 다양한 산업에서 응용할 수 있는 충분한 잠재력을 가지고 있다[5].

탄소나노튜브의 매우 큰 aspect ratio로 인해 van der Waals 힘과 같은 표면 인력이 커, 물리적으로 이들을 떼어내기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 응집현상은 기계적, 전기적, 화학적 특성을 향상 시킬 수 있는 3차원적 네트워크 형성을 방해하기 때문에 초음파 분산을 통한 물리적 개질[6,7]과 튜브 표면을

[†]교신저자: (E-mail: dklee@chungbuk.ac.kr)

계면활성제, 산 등을 이용하여 분산뿐만 아니라 화학적 처리를 하는 여러 가지 방법들이 개발되고 있다[8-10]. 그 중 가장 많이 사용하는 방법은 황산, 질산을 이용하여 탄소나노튜브 표면에 카르복실 그룹이나 히드록실 그룹을 도입하는 것이다[11]. 또한 탄소나노튜브 복합체를 제조하는데 가장 중요한 문제는 탄소나노튜브와 무기물질의 불화합성(incompatibility) 때문에 복합체 내에서 상분리가 발생하는 점이다. 이를 보완하기 위해 표면을 개질한 뒤 실란 커플링제를 통해 무기물질과의 결합력을 향상 시키는 방법이 있다. 실란 커플링제는 수분과 만나서 가수분해 되고 탄소나노튜브 표면에서 축합 반응을 통해 무기물질과 중합이 가능한 작용기를 부여하는 역할을 한다[12,13].

본 연구에서는 졸-겔 법을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotube, MWCNT)에 무기물인 실리카를 코팅하였다. 실리카 코팅 MWCNT 복합체를 합성하기 위해, 강산인 질산으로 MWCNT 표면을 처리하여 카르복실 그룹을 도입하였다. 표면처리 후 아미노프로필트리에톡시실란(aminopropyl triethoxysilane, APTES)의 커플링제를 통해 아미노기와 강한 공유결합을 형성시켰다. 공유 결합된 MWCNT-APTES는 실리카 전구체인 테트라에틸올소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)와 축매인 암모니아수의 중-축합 반응에 의해 실리카가 코팅된 MWCNT를 제조하였고, 이를 고온 소성하여 실리카로만 이루어진 튜브로 전환시켜 보았다. 합성의 변수로는 TEOS의 양, 암모니아수의 양, 합성 온도가 있으며, 이에 따라 얻어진 실리카의 코팅 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

열화학 기상증착법(thermal chemical vapor deposition, CVD)으로 합성된 직경 15 ~ 25 nm, 길이 10 ~ 50 μm 인 MWCNT(purity 97%, Iljin Nanotech CO. Ltd)를 기재로서 사용하였다. MWCNT의 제조과정에서 사용된 축매 및 불순물로서 작용될 수 있는 물질을 정제하기 위하여 염산(hydrochloric acid, HCl, 35%, Samchun Chemical Co. Ltd)을 사용하여 전처

리를 하였으며, 표면 개질과 카르복실 그룹을 도입하기 위하여 질산(nitric acid, HNO_3 , 60%, Samchun Chemical Co. Ltd)을 사용하였다. 실리카 전구체로서는 테트라에틸 올소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, Sam Chun Pure Chemical. Co., Ltd.)를 사용하였으며, 축매로서 암모니아수(ammonia solution, NH_4OH , 30%, Samchun Pure Chemical. Co., Ltd.), 용매로는 에탄올(ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DC Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. MWCNT 표면에서 TEOS와의 결합이 잘되도록 하기 위한 실란 커플링제로는 아미노프로필 트리에톡시실란(aminopropyl triethoxysilane, APTES, $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 99% Specialties, Dow Corning)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1 MWCNT의 표면 개질

실험에 사용된 MWCNT는 금속 축매의 상전이 현상을 응용한 방법이므로 불순물들이 불가피하게 존재하게 되며, 이는 실리카가 MWCNT에 코팅되는 것을 감소시킨다[14]. 따라서 불순물을 제거하기 위해 염산을 사용하여 60°C에서 4시간 동안 교반 후 건조하였다. 전처리된 MWCNT를 작용기의 도입을 위해 질산에 넣어 상온에서 48시간 동안 교반 후 증류수를 이용하여 pH가 중성에 도달할 때 까지 여과와 수세를 반복하였다. 이와 같은 정제와 표면개질 과정을 거친 후 건조하여 기능이 도입된 MWCNT-COOH를 얻는다.

2.2.2. SiO_2 의 코팅

표면 개질된 0.05 g의 MWCNT-COOH와 실란커플링제인 APTES 2 mL를 용매인 에탄올 50 mL 에 넣고 10분간 상온에서 초음파(JAC 2010, Kodo Technical Reserarch Co., LTD)로 분산시키고 난 후 24시간 동안 상온에서 교반시켰다. TEOS와 에탄올 혼합 용액과 암모니아수와 에탄올 혼합 용액을 각각 제조한 후 MWCNT-APTES 생성 용액에 혼합을 하였다. 이때 MWCNT가 산화되는 것을 방지하기 위해서 질소 가스를 환류 시키면서 교반을 진행하였다. 합성 후에 남아 있는 미반응 실란을 제거하기 위해서 에탄올로 세척하였으며 100°C에서 48시간 건조시킨 후 실리카 코팅 MWCNT를

얻었다. Fig. 1은 MWCNT표면에 실리카를 코팅하는 과정을 나타낸 모식도이며 Table 1은 실험에서의 변수를 나타내었다.

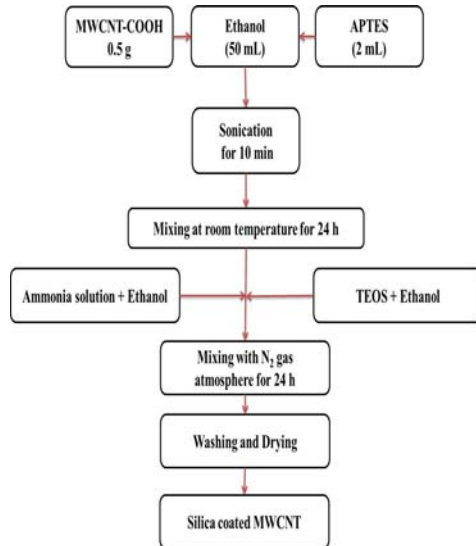


Fig. 1. Synthetic procedures for silica coated MWCNT.

2.3. 분석

개질된 MWCNT 표면에 도입된 카르복실기와 APTES에서의 아미노기를 확인하고자 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR, Model 480 Plus, Jasco)를 이용하였다.

또한 실리카 코팅된 MWCNT의 분해온도와 열에 대한 특성을 확인하고자 5 °C/min 으로 Thermogravimetry Analyzer(TGA, Model SDT 2960, Ta Co.)를 이용하여 분석하였다. 실리카가 코팅된 MWCNT의 모양과 분산성을 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Model LEO 1530FE, Carlzeiss Co.)를 이용하였으며, 내부의 형상과 코팅 형태를 확인하기 위해서 Transmission Electron Microscopy(TEM, HD-2300A, Hitachi Co.)을 이용하였다. 제조된 실리카 코팅된 MWCNT의 결정성 및 구조를 확인하기 위해 X-ray Diffractometer(XRD, Model RTP300RC, Rigaku)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards) 카드를 참조하여 확인하였다. Energy Dispersive Spectroscopy(EDS, S-4800, Oxford Co.)를 이용하여 실리카 코팅 MWCNT의 정성분석을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리카 코팅 다중벽 탄소나노튜브의 합성 메카니즘

실리카 코팅 MWCNT의 합성 메카니즘은 A. Oki 외 연구원들에 의해 연구되었다[14]. 실리카 코팅된 MWCNT의 합성은 질산에 의해 얻어진 MWCNT-COOH로부터 시작된다. 화학적

Table 1. Formulation of Reaction Material for Silica Coated MWCNT

Sample	MWCNT (g)	EtOH (mL)	APTES (mL)	TEOS (mL)	NH ₄ OH (mL)	Tem (°C)
MWSi1	0.05	50	-	1	1	25
MWSi2		"	2			
MWSi3	0.05	50	2	0.5	1	25
MWSi4				0.75		
MWSi5				2		
MWSi6				0.125		
MWSi7				0.25		
MWSi8	0.5	1	1	35		
MWSi9	0.75					
MWSi10	1					
MWSi11	0.05	50	2	1	1	45

산화반응은 MWCNT의 표면에 결손(defect)을 일으켜 탄소간 이중결합(C=C)을 끊어주고, 이에 의해카르복실 그룹이 도입된다.

화학적 산화 과정에서 얻어진 MWCNT-COOH는 실란 커플링제인 APTES의 아미노기와 강한 공유 결합을 하여 MWCNT-APTES가 되며, 실란처리 후 에톡시(-OCH₂CH₃) 그룹은 촉매인 암모니아수로부터 축진된 산·염기 반응에 의해서 산성 전구체인 TEOS와 실리카 코팅된 탄소나노튜브로 합성된다.

3.2 FT-IR 분석

MWCNT 표면에 카르복실 그룹과 APTES의 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 표면 처리한 시료를 분석한 결과 1720 cm⁻¹ (-COOH), 1550 cm⁻¹ (-COO)의 피크를 통하여 산처리 후에 카르복실 그룹이 MWCNT 표면에 도입되었음을 확인하였다. 그리고 MWCNT-COOH와 MWCNT-APTES를 비교함으로써 MWCNT의 카르복실 그룹이 APTES와 공유 결합하였음을 1650 cm⁻¹ (C-N), 3416 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ (N-H) 에서 확인할 수 있었다. 이 때 (a)에서 나타나는 O-H의 3436 cm⁻¹의 피크는 표면수의 수산기에 의해 나타남을 확인하였다.

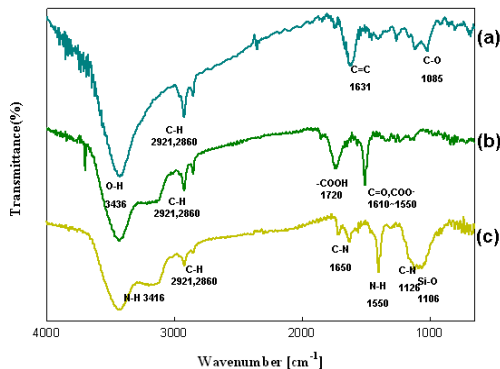


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH, (c) MWCNT-APTES.

3.3 SEM 분석

기재인 MWCNT 표면에 산처리와 APTES 개질에 따른 SEM 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 순수한 MWCNT를 나타내었고, (b)는

산처리 후 MWCNT를 나타내었다. 두 경우의 비교 결과, 직경은 차이를 보이지 않으나 길이가 짧아진 것을 관찰할 수 있었다. (c)는 MWCNT 표면에 APTES 표면개질을 시행하지 않은 후 실리카 코팅했을 경우이고, (d)는 APTES 표면 개질 후 실리카 코팅한 것을 나타내었다. 각 비교 결과, 개질 전은 실리카가 균일하게 코팅되어 있지 않고, 두께가 MWCNT와 별다른 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 APTES 표면 개질 후 실리카 코팅시 실리카로 인해 MWCNT의 두께가 매우 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 이에 따른 차이는 APTES 표면개질을 하지 않았을 경우 두 상의 비혼성화로 인하여[15] 부분적인 코팅이 이루어짐을 확인할 수 있고, 실리카와 MWCNT가 엉켜있음을 관찰할 수 있었다.

TEOS 첨가량에 따른 SEM 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a), (b), (c) 및 (d)는 TEOS의 첨가량을 증가하여 코팅 실험을 한 결과를 나타내었다. TEOS 첨가량이 증가 할수록 실리카 코팅두께가 42.24, 45.32, 52.09 및 58.05 nm로 증가함을 관찰할 수 있었다.

질산 처리된 MWCNT-COOH 0.05 g과 TEOS의 양을 1 mL로 고정 한 후 암모니아수 첨가량에 따른 코팅 두께의 변화를 알아보기 위한 SEM 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (a)는 암모니아수의 첨가량을 0.25 (b)는 0.5 (c) 0.75 그리고 (d)는 1 mL를 각각 첨가했을 때의 결과이다. 암모니아수 첨가량이 증가할수록 코팅두께는 증가하였으며 평균 두께는 40.58 ~ 52.09 nm를 나타내었다. 평균 두께의 증가 요인은 암모니아수의 증가에 따라 결정된다. MWCNT-APTES에서의 에톡시 그룹이 촉매로 사용된 암모니아수와 축합반응을 통해서 TEOS와 결합하게 된다. 이 때 증가된 암모니아수의 양에 따라 축합반응이 증가되며, 실란올 그룹이 증가하게 된다. 이에 따라 실리카 코팅의 두께가 증가됨을 확인할 수 있었다[따라서 암모니아수의 첨가량의 변화는 실리카 코팅의 두께에 영향을 끼침으로 생각된다.

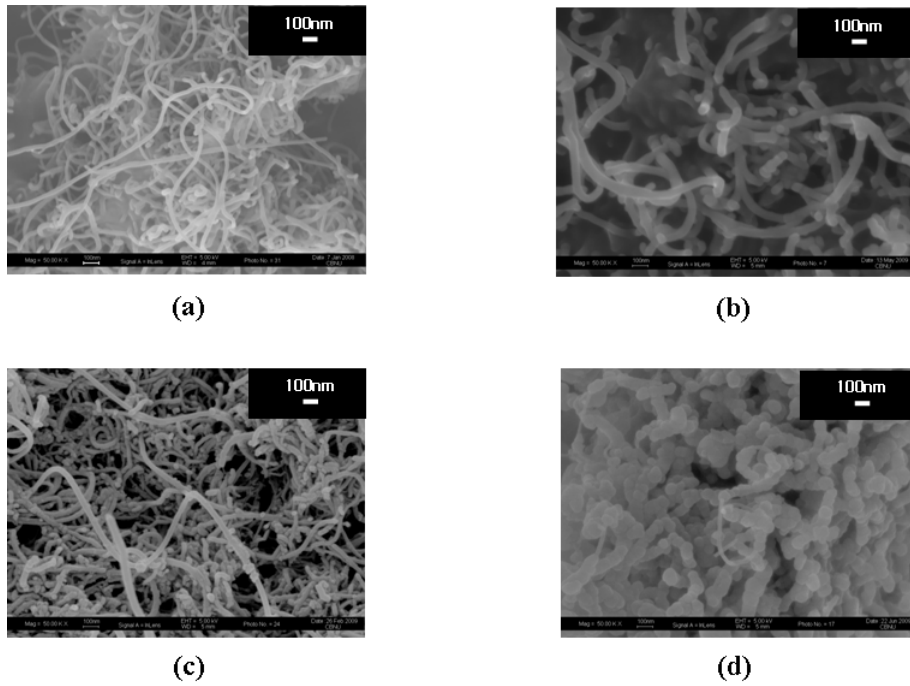


Fig. 3. SEM images of (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH, (c) MWSi1, and (d) MWSi2.

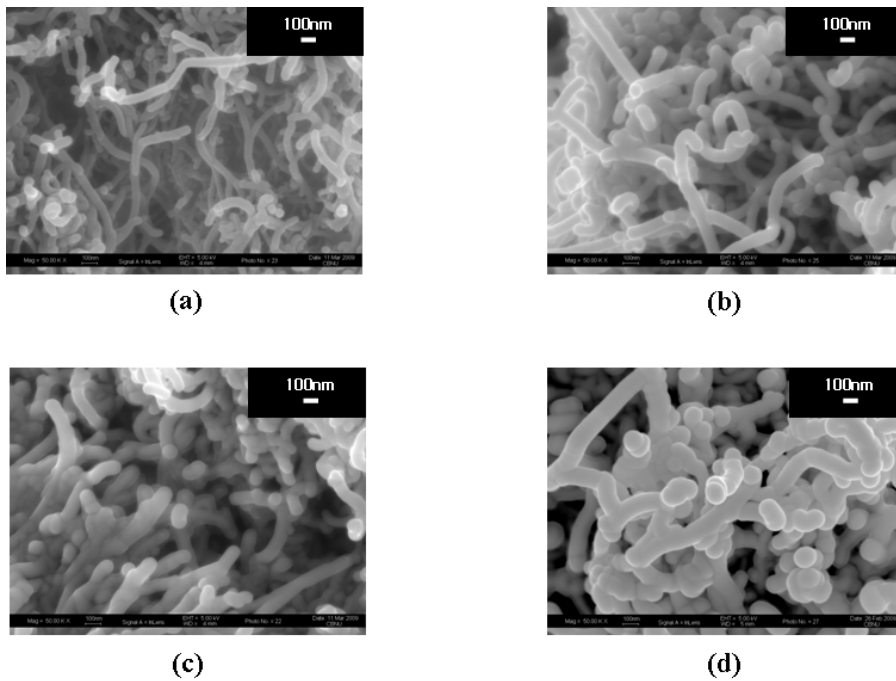


Fig. 4. SEM images of silica coated MWCNT, various amount of TEOS (a) MWSi3, (b) MWSi4, (c) MWSi2, and (d) MWSi5.

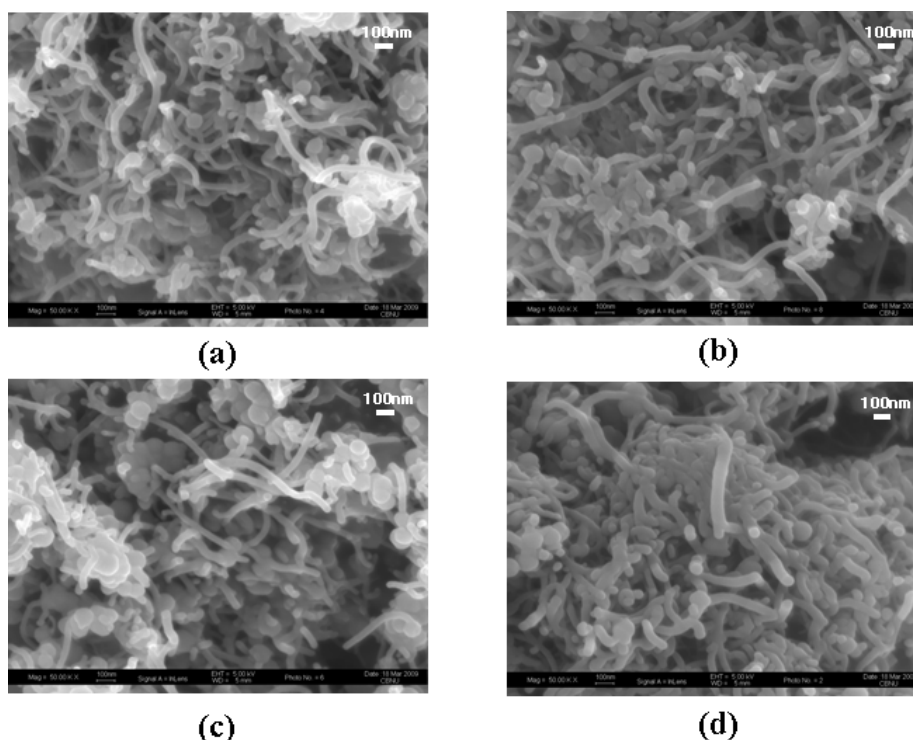


Fig. 5. SEM images of silica coated MWCNT various amount of NH_4OH (a) MWSi7, (b) MWSi8, (c) MWSi9, and (d) MWSi2.

3.4. BET 분석

촉매로 사용된 암모니아수 첨가량에 따른 기공특성 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 순수 MWCNT의 비표면적은 $212.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 큰 값을 나타내었고 실리카 코팅 시 비표면적의 값이 암모니아수의 양이 증가함에 따라 109.22, 95.48, 66.87, 45.46 및 $34.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 작아지는

것을 확인할 수 있었다. 이는 앞의 암모니아수의 양에 따라 실리카의 두께가 점점 두꺼워짐과 부합되는 결과이며 실리카의 두께가 촉매인 암모니아수의 양에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 실리카 코팅된 MWCNT를 800°C 에서 소성 후 생성된 실리카 나노튜브의 비표면적은 암모니아수 1 mL일 때와 비교하였을 때 가장

Table 2. Pore Properties of Silica Coated MWCNT

Sample	B.E.T Surface area (m^2/g)	Micropore Volume (cc/g)	Micropore Area (m^2/g)	Average pore diameter (\AA)
MWCNT	212.95	0.01133	8.17	287.70
MWSi7	109.22	0.00708	19.10	158.37
MWSi8	95.48	0.01265	23.87	151.70
MWSi9	66.87	0.01073	25.36	116.66
MWSi2	45.46	0.00135	26.29	100.45
Calcination of MWSi2	34.59	0.00761	27.09	90.99

작은 값이 측정되었다.

3.5 TEM 분석

코팅된 실리카의 두께와 내부의 형상을 분석한 TEM 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. MWCNT는 약 20 nm의 평균 직경을 가지고 있었으며 속이 비어있는 것을 관찰하였다. 또한 코팅 시 MWCNT는 본연의 성질은 유지하면서 실리카가 20 ~ 30 nm의 두께로 코팅되어짐이 관찰되었다. 실리카가 코팅된 MWCNT를 800°C에서 소성 시 MWCNT는 완전히 분해되어 실리카 나노튜브만 남아 있음을 관찰하였다.

3.6 XRD 분석

MWSi5와 순수 MWCNT의 XRD 분석을 Fig. 7에 나타내었다. (a)의 MWCNT 분석 결과에서 나타나는 $2\theta = 26^\circ$ 부근에서 생기는 002 면의 피크는 탄소로 이루어진 그래파이트 계열이 갖는 전형적인 피크임을 확인할 수 있었다. $2\theta = 34^\circ, 43^\circ$ 부근에서 생긴 작은 피크

의 경우 MWCNT를 성장시키는데 사용된 금속 촉매에 의해 생성된 것이다[17]. 실리카 코팅된 MWCNT인 (b)의 샘플의 경우 002 면 피크의 강도가 감소한 것을 확인 할 수 있는데 이는 MWCNT 표면에 코팅된 실리카에 의해 X-ray 회절이 방해 받기 때문이다. 실리카 코팅된 MWCNT를 소성 후 측정된 결과인 (c)의 경우 MWCNT가 분해되었기 때문에 실리카에서 나타나는 무정형의 전형적인 분석 결과가 나타났다. MWCNT와 실리카 코팅된 MWCNT 피크를 비교함으로써 실리카 코팅된 MWCNT가 합성되었음을 확인하였다.

3.7 TGA 분석

TGA 분석을 통한 실리카 코팅된 MWCNT의 질량 손실율과 열적안정성을 Fig. 8에 나타내었다. 실리카 코팅된 MWCNT는 92.70°C부근에서부터 표면에 남아 있는 수분이 증발하였고, 299.62°C부근에서 카르복실기, 346.42°C부근에서 APTES가 분해되며 생기는 발열 피크를

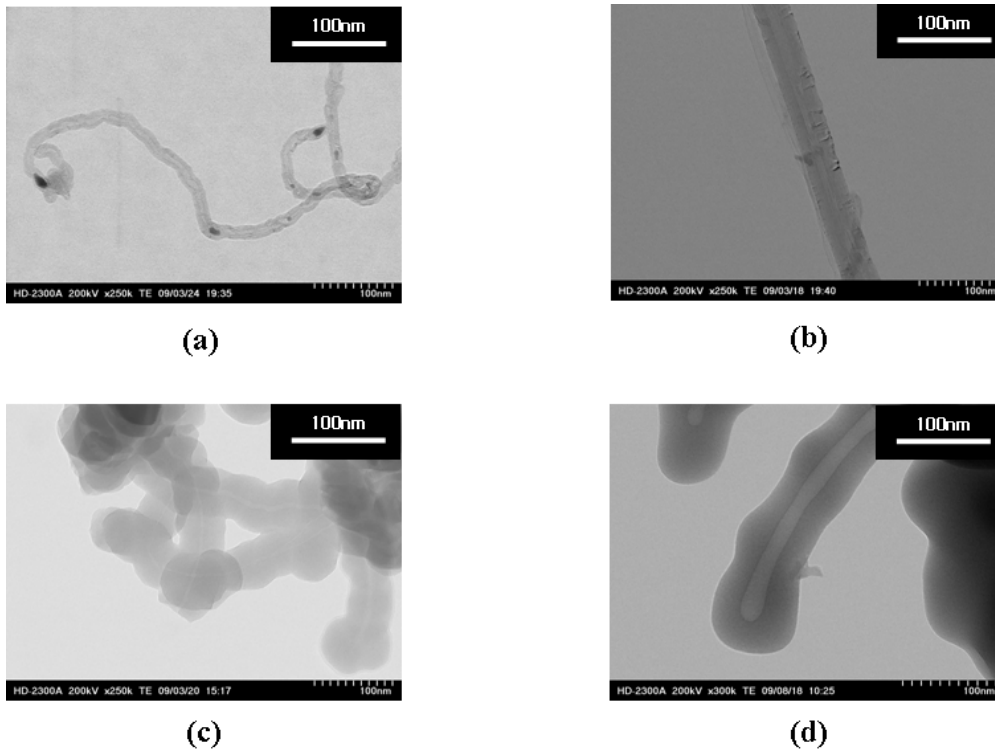


Fig. 6. TEM images of (a) MWCNT, (b) COOH-MWCNT, (c) MWSi₂, and (d) after Calcination of MWSi₂.

관찰하였다. 마지막으로 598.15°C 부근에서 MWCNT의 산화작용에 의한 분해가 일어나는 것을 확인하였으며, 전체적으로 24% 정도의 중량손실이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

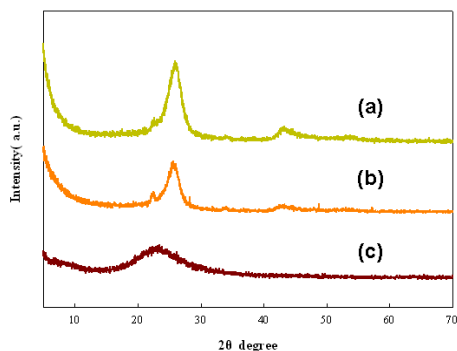


Fig. 7. XRD patterns of (a) MWCNT, (b) MWSi₂, (c) calcination of MWSi₂.

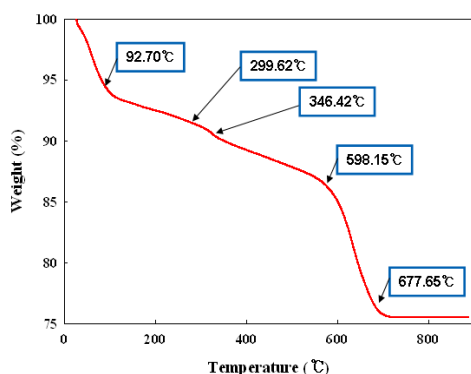


Fig. 8. TGA curve of MWSi₂.

3.8 EDS 분석

Fig. 9는 MWSi₅의 소성 전후의 정성분석 결과이다. 실리카 코팅된 MWCNT에서는 탄소 32.51%, 산소 35.11%, 실리콘 32.38%가 측정되었으며, 소성 후에는 탄소가 분해되었기 때문에 산소 26.57%, 실리콘 65.47%와 분석과정에서 carbon tape를 사용하였기에 탄소가 7.96% 미량 확인 되었다. 이로서 MWCNT 표면에 실리카가 결합되어 합성되었다는 것으로 확인 할 수 있었다.

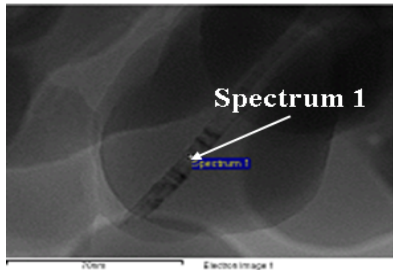
앞서 EDS는 샘플의 한 부분만을 측정하는 것이기에 좀 더 정확한 성분분석이 필요함에 따라 EDS Line Scanning을 사용한 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. (a)는 실리카 코팅

MWCNT로서 주형으로 사용한 MWCNT 중심에서 탄소 피크가 나타나고, 실리콘과 산소 피크는 가운데 중심에서는 감소하였다. (b)에서는 소성 후의 그래프로서 800°C에서 MWCNT가 분해되었기 때문에 실리콘과 산소만 그래프 중심으로 증가하다가 감소하는 결과를 확인하였다.

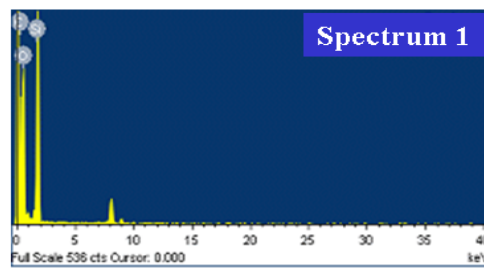
4. 결론

졸-겔 법으로 실리카 코팅된 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 표면 개질된 MWCNT에 실리카를 코팅하기 위해 APTES를 사용하였으며, 코팅의 최적비율을 찾기 위해 TEOS의 양, 암모니아수의 양, 반응온도 등의 변수에 의해 얻어진 실험의 결과는 다음과 같다.

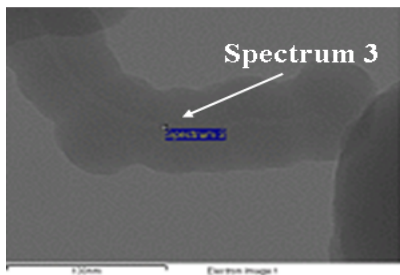
1. 염산을 사용하여 MWCNT의 불순물을 제거한 후 질산을 사용하여 MWCNT 표면에 카복실기를 도입하였다. 또한 카복실기가 도입된 MWCNT에 실란 커플링제인 아미노프로필트리에톡시실란(APTES)을 이용하여 공유 결합 함에 따라 암모니아수와 TEOS의 중축합 반응에 의해 실리카를 MWCNT에 코팅하였다.
2. SEM과 TEM 분석을 통해 MWCNT 표면에 실리카가 코팅된 것을 확인하였다. MWCNT에 실리카를 코팅한 결과 실리카 전구체인 TEOS의 첨가량이 증가 할수록 실리카의 두께는 42.24 nm, 45.32 nm, 52.09 nm, 58.05 nm로 증가되었음을 확인하였다. 또한 암모니아수의 첨가량이 증가함에 따라 평균 두께가 증가하였다.
3. 실리카 코팅된 MWCNT의 비표면적, 평균 기공 크기, 및 평균 기공 부피는 실리카 코팅 후 암모니아수의 양이 증가함에 따라 점점 작아짐을 확인하였다.



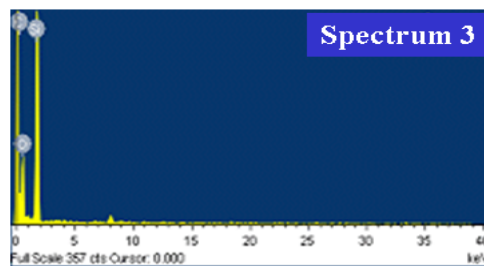
Element	Weight %	Atomic %
C K	32.51	31.25
O K	35.11	39.71
Si K	32.38	29.04
Totals	100.00	100.00



(a)



Element	Weight %	Atomic %
C K	7.96	14.24
O K	26.57	35.66
Si K	65.47	50.10
Totals	100.00	100.00



(b)

Fig. 9. EDS of (a) MWSi₂, and (b) calcination of MWSi₂

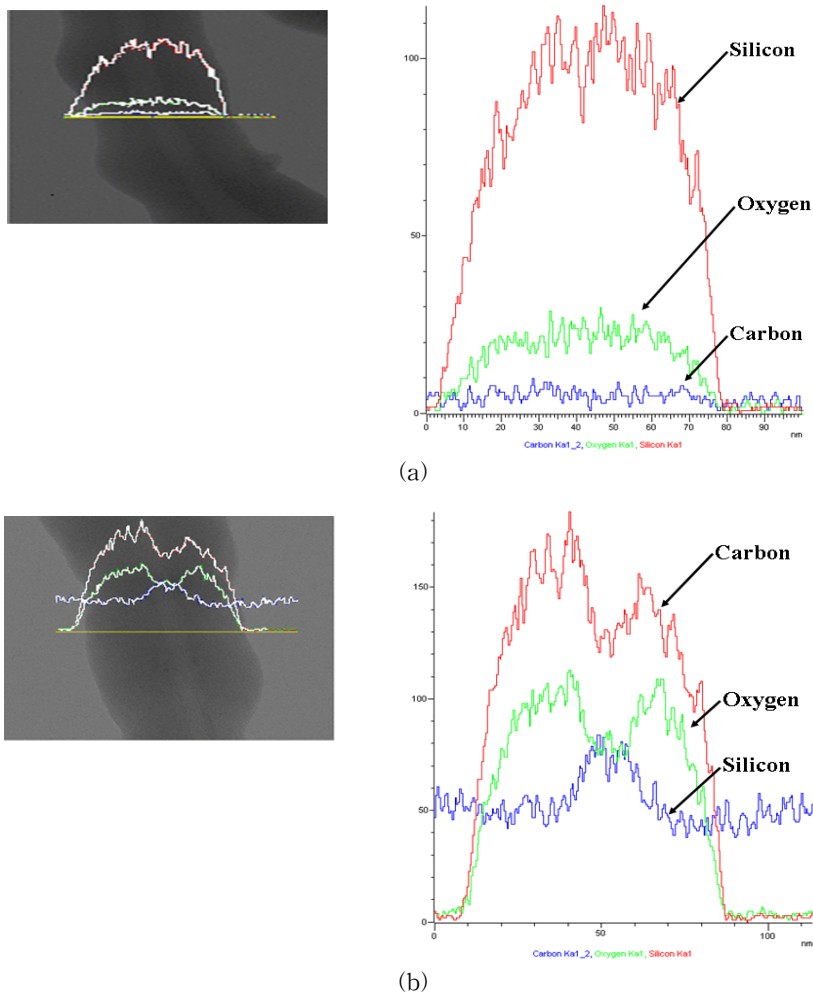


Fig. 10. EDS line scanning of (a) MWSi₂, and (b) calcination of MWSi₂

감사의 글

본 연구는 2010년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, Template

synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2535 (2003).

2. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **56**, 354 (1991).
3. G. Che, B. B. Lakshimi, C. R. Martin, Metal Nanocluster-filled Carbon Nanotubes: Catalytic Properties and Possible Applications in Electrochemical Energy Storage and Production, *Langmuir* **15**, 750 (1999).

4. E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899 (2001).
5. Q. He, Y. Cui, S. A. Y. Tian, J. Li, Self-assembly of composite nanotubes and their applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **14**, 115 (2009).
6. M. Haluska, S. Roth, M. Becher, Hydrogen Storage in Mechanically Treated Single Wall Carbon Nanotubes, *AIP conf Proc.*, **591**, 603 (2001).
7. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, F. Lockwo, Dispersion of carbon nanotubes in liquids, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**, 1 (2003).
8. G. Vasilios, K. Konstantinos, P. Maurizio, m. G. Dirk, H. Michael, A. Hirsch, Organic Functionalization of Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (5), 760 (2002).
9. H. Michael, S. Johannes, S. Damien, G. Marianne, P. Matthieu, B. Patrick, L. Lothar, G. Ralf, [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs, *Carbn.*, **42** (5-6), 941 (2004).
10. J. L. Bahr, J. M. Tour, Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds, *Chem. Mater.*, **13** (11), 3823 (2001).
11. K. Shrivasa, H. F. Wua, Oxidized multi walled carbon nanotubes for quantitative determination of cationic surfactants in water samples using atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **628**, 198 (2008).
12. R. Brambilla, G. P. Pires, Octadecylsilane hybrid silicas prepared by the sol-gel method, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 326 (2007).
13. H. Xia, Q. Wang, G. Qiu, Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in situ emulsion polymerization, *Chem. Mater.*, **15**, 3879 (2003).
14. A. Oki, L. Adams, V. Khabashesku, Y. Edigin, P. Biney, Z. Luo, Dispersion of amino alkylsilyl ester or amine alkyl-phosphonic acid side wall functionalized carbon nanotubes in silica using sol-gel processing, *Mater. Lett.*, **62**, 918 (2008).
15. G. Cao, D. Liu, Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **136**, 45 (2008).
16. Hongfu Zhou, Chen Zhang, Hangquan Li, Zhongjie Du, Fabrication of silica nanoparticles on the surface of functionalized multi-walled carbon nanotube, *Carbon*, **49**, 126 (2011).
17. W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C. G. Silva, J. Lu's Faria, Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO₂ composite materials for photocatalytic water treatment applications, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 958 (2008).