

Kovalentna funkcionalizacija ugljičnih nanocijevi

Ravnjak, Gabriela

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:930665>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Gabriela Ravnjak

Kovalentna funkcionalizacija ugljičnih nanocijevi

Diplomski rad

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Gabriela Ravnjak

Kovalentna funkcionalizacija ugljičnih nanocijevi

Diplomski rad

Mentor:

doc. dr. sc. Aleksandar Széchenyi

Neposredna voditeljica:

Andrea Dandić, mag. chem., asistentica

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

KOVALENTNA FUNKCIONALIZACIJA UGLJIČNIH NANOCIJEVI

Gabriela Ravnjak

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: doc.dr.sc. Aleksandar Széchenyi

Sažetak:

Ugljične nanocjevčice (CNT) su alotropska modifikacija ugljika koje imaju oblik cilindričnih ugljikovih molekula. Njihova svojstva ih čine potencijalno korisnima u različitim područjima kao npr. u nanotehnologiji, elektronici, optici i drugim područjima znanosti o materijalima. One pokazuju izvanrednu snagu i jedinstvena električna svojstva te su učinkoviti vodiči topline.

U ovome radu opisana je kvaternizacija NH_2 funkcionaliziranih višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) u svrhu dobivanja spoja koji će se koristiti u membrani elektrode za detekciju anionskih tenzida. Za pripravu ciljnog produkta predložen je sintetski put koji je podrazumijevao nitriranje MWCNT te redukciju nitro skupina u amino s ciljem pripreme NH_2 funkcionaliziranih MWCNT. Posljednji korak predloženog sintetskog puta je uključivao kvaternizaciju pripremljenih NH_2 funkcionaliziranih MWCNT s metil jodidom.

Nakon provedene reakcije nitriranja MWCNT, IR spektroskopijom je ustanovljeno kako nije došlo do funkcionalizacije MWCNT nitro skupinama. Prema tome daljnji koraci u predloženom sintetskom putu nisu provedeni a za pripravu ciljnog produkta korištene su komercijalno dostupne NH_2 funkcionalizirane MWCNT. Strukture svih pripremljenih produkata pretpostavljene su IR spektroskopijom.

Diplomski rad obuhvaća: 37 stranica, 12 slika, 40 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: kovalentna funkcionalizacija, višestjenčane ugljikove nanocjevčice

Rad prihvaćen: 17.08.2020.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
2. doc. dr. sc. Aleksandar Széchenyi
3. doc. dr. sc. Olivera Galović
4. doc. dr. sc. Martina Šrajer-Gajdošik, zamjenski član povjerenstva

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate University Study of Chemistry: Research Study

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

COVALENT FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

Gabriela Ravnjak

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Aleksandar Széchenyi, Ph.D., assistant prof.

Abstract:

Covalent nanotubes (CNT) are an allotropic carbon modification, and are shaped as cylindrical carbon molecules. They have properties which can potentially be useful in a large spectrum as nanotechnology, electronics, optics and other fields of material science. They show a great amount of strength, unique electrical and thermal properties.

This paper describes quaternization of NH_2 functionalized multi walled carbon nanotubes (MWCNT) with the aim of preparation a compound which can be used in the membrane of the electrode for the detection of anionic surfactants. For the preparation of target compound synthetic pathway has been proposed which included nitration of MWCNT and reduction of nitro to amino group with the purpose of preparation NH_2 functionalized MWCNT. Last step of proposed synthetic route included quaternization of prepared NH_2 functionalized MWCNT with methyl iodide.

Since nitration of MWCNT was not successful, which was assumed with IR spectroscopy, for the quaternization of NH_2 functionalized MWCNT commercially available NH_2 functionalized MWCNT were used. The structures of all prepared compounds were assumed with IR spectroscopy.

Thesis includes: 37 pages, 12 pictures, 40 references

Original in: Croatian

Keywords: covalent functionalization, multi-walled carbon nanotubes

Thesis accepted: 17.08.2020.

Reviewers:

1. Mirela Samardžić, Ph. D., associate prof.
2. Aleksandar Széchenyi, Ph. D., assistant prof.
3. Olivera Galović, Ph. D., assistant prof.
4. Martina Šrajer-Gajdošik, Ph. D., assistant prof. , alternate member of the committee

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	3
2.1. Povijesni pregled.....	3
2.2. Podjela nanocijevi.....	4
2.2.1. SWCNT.....	5
2.2.2. DWCNT.....	7
2.2.3. MWCNT.....	7
2.3. Svojstva i primjena.....	8
2.3.1. Trenutne primjene.....	8
2.3.1.1. Primjena u farmaciji.....	9
2.3.1.2. Primjena u potencimetrijskim senzorima.....	9
2.3.2. Moguće primjene.....	10
2.4. Proizvodnja CNT.....	12
2.4.1. Lučno pražnjenje.....	12
2.4.2. Laserska ablacija.....	13
2.4.3. Plazmom-poboljšano kemijsko parno taloženje – PECVD.....	14
2.4.4. Elektrokemijsko taloženje CNT.....	16
2.5. Funkcionalizacija ugljikovih nanocijevi.....	17
2.5.1. Kemijska (kovalentna) funkcionalizacija.....	18
2.5.1.1. Oksidacija CNT.....	18
2.5.2. Nekovalentna funkcionalizacija.....	20
2.6. Metode.....	21
2.6.1. Analiza disperzijom.....	21
2.6.2. Zeta potencijal.....	21
2.6.3. FTIR.....	22
2.6.4. NIR.....	24
3. Eksperimentalni dio.....	25
3.1. Korištene kemikalije.....	25
3.2. Korištena aparatura.....	25
3.3. Postupak.....	26
3.3.1. Pokušaj funkcionalizacije MWCNT nitro skupinama.....	26

3.3.2. Pokušaj kvaternizacije komercijalno dostupnih NH_2 funkcionaliziranih MWCNT	27
4. Rezultati i rasprava	28
4.1. Pokušaj nitriranja	30
4.2. Pokušaj kvaternizacije komercijalno dostupnih NH_2 funkcionaliziranih MWCNT	30
5. Zaključak	33
6. Literatura	34
7. Prilozi	37
7.1. Popis oznaka kratica i simbola	37

1. Uvod

Ugljikove nanocjevčice (engl. *carbon nanotubes*, CNT) otkrivene su 1991. godine. One su klasa nanomaterijala koje se sastoje od dvodimenzionalne heksagonalne rešetke ugljikovih atoma, savijene i spojene u jednom smjeru tako da tvore šuplji cilindar, pri čemu je svaki ugljikov atom kovalentno vezan za tri druga ugljikova atoma. Imaju promjere od 1 nm i duljine do nekoliko centimetara. Mogu biti savijene, a kada se oslobode, one će se vratiti u svoj izvorni oblik. Ugljikove nanocjevčice dolaze u dva glavna oblika, jednostjenčane ugljikove nanocjevčice (SWCNT) i višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT) [1].

SWCNT su reda veličine jednog nanometara, 50 000 puta manje od promjera ljudske dlake, ali duljine do nekoliko mikrona. U konceptu, SWCNT su sloj grafita debljine jednog atoma, zvan grafen, umotan u cilindar s otvorenim ili zatvorenim krajevima [2].

MWCNT sastoje se od više cilindričnih slojeva grafena. U usporedbi sa SWCNT, MWCNT slabije su definirani zbog strukturne složenosti i raznolikosti. Unatoč tome, MWCNT pokazuju prednosti u odnosu na SWCNT, kao što su jednostavnost masovne proizvodnje, niži trošak proizvodnje po jedinici i poboljšana toplinska i kemijska stabilnost. Općenito, električna i mehanička svojstva SWCNT mogu se mijenjati kad su funkcionalizirane, uslijed strukturnih oštećenja nastalih pucanjem veze C=C tijekom kemijskih procesa. No, unutarnja svojstva ugljikovih nanocjevčica mogu se sačuvati površinskom modifikacijom MWCNT, gdje je vanjski zid MWCNT izložen kemijskim modifikacijama. Zbog svojstava koje posjeduju MWCNT, u ovom radu su korištene upravo one [3].

Pored primjene, u ovome radu opisana su svojstva i vrste kako SWCNT tako i MWCNT, kao i povijest od njihovih samih otkrića, pa sve do danas. Također, opisana je i njihova funkcionalizacija te na koji način funkcionalizacija utječe na sama svojstva cjevčica i gdje se kao takve mogu primjenjivati.

Cilj ovoga rada jest kvaternizacija NH_2 funkcionaliziranih MWCNTu svrhu dobivanja produkta koji će se u konačnici koristiti u membranama elektrode za detekciju anionskih tenzida. Za detekciju anionskih tenzida danas sekao potenciometrijski senzori koriste ion-selektivne elektrode (ISE) s polimernim membranama koje sadrže selektivne nosače

(ionofore). Zbog svojstava koje posjeduju MWCNT, novosintetizirani senzor trebao bi pokazivati niz prednosti u odnosu na dosad korištene.

2. Literaturni pregled

2.1. Povijesni pregled

Prije nekoliko desetljeća, 1980. godine, bila su poznate samo tri modifikacije ugljika - grafit, dijamant i amorfni ugljik. Prva koja je otkrivena bila je šuplja, kavezu slična *buckminsterfullerene* molekula, koji je ujedno i najmanji fuleren. Nazvan je prema američkom arhitektu Richardu Buckminsteru Fulleru (1895. – 1983.) zbog sličnosti s njegovim projektom geodezijske kupole. Također se još naziva i *buckyball* ili C60 fuleren. Danas već postoji preko trideset tipova fulerena a skupina je još proširena linearnim molekulama poznatim kao ugljikove nanocijevi. C60 je prva sferna molekula ugljika, s ugljikovim atomima u obliku nogometne lopte. U strukturi ima mnogo peteročlanih prstena koji su ogradeni šesteročlanim prstenima a molekula sadrži 60 ugljikovih atoma [4].

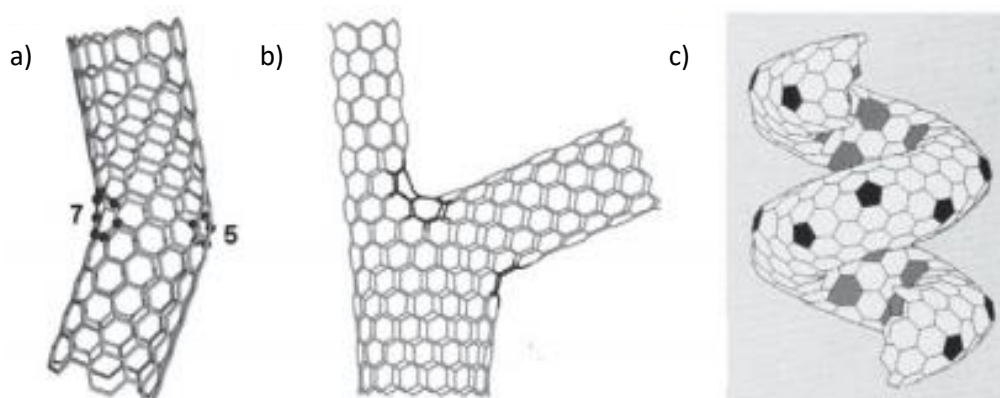
Druga molekula ugljika koja pripada istoj skupini je blago izdužena i sferna a ima oblik poput ragbi lopte. Ima sedamdeset atoma ugljika, stoga se naziva C70. Njena struktura ima dodatne šesteročlane ugljikove prstene. Ipak, postoje i mnoge druge potencijalne strukture koje sadrže isti broj ugljikovih atoma. Njihovi specifični oblici se oslanjaju na to je li peteročlani prsten izoliran ili ne. Također, ovise o tome postoje li sedmeročlani prsteni. Poznati su razni drugi oblici fulerena sve do C120.

Jedan od najvažnijih čimbenika za nanotehnologiju je da se važni atomi dopanta mogu nalaziti unutar ugljičnih nanocijevi ili kugle od šupljeg fulerena. Atomi unutar fulerena poznati su kao endoedarski [4].

Same ugljikove nanocijevice otkrivene su prije 30 godina, ali u to vrijeme nisu bile u potpunosti cijenjene. Krajem pedesetih godina prošlog stoljeća Roger Bacon u Union Carbideu pronašao je čudno novo ugljično vlakno dok je proučavao ugljik u uvjetima blizu trojne točke. Promatrao je ravne, šuplje cijevi ugljika za koje se činilo da se sastoje od grafitnih slojeva ugljika koji su odvojeni istim razmakom kao slojevi grafita. U 1970-ima, Morinobu Endo je ponovno promatrao ove cijevi, proizvedene procesom kemijskog taloženja iz parne faze. Štoviše, on je čak promatrao neke cijevi koje se sastoje od samo jednog sloja valjanog grafita [5].

2.2. Podjela nanocijevi

Intenzivno područje istraživanja ugljikovih nanocijevi pokrenuto je 1991. početnim eksperimentalnim promatranjem ugljikovih nanocijevi transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM), a zatim izvješćem o uvjetima za sintezu velikih količina nanocijevica. Osim ravnih, teoretski su predviđene CNT različitog oblika (savijene, razgranate i namotane) [6] (Slika 1).



Slika 1. Različiti oblici CNT: a) savijene; b) razgranate; c) namotane CNT [7]

Sve ove strukture temelje se na umetanju ne-heksagonskih defekata u besprijekorne heksagonske mreže. Konkretno, modeli regularnih spiralnih zavojnica CNT-a temelje se na vrlo specifičnom rasporedu pentagona i heptagona u savršenoj heksagonalnoj rešetki. Ako je pravilan raspored poremećen pogrešnim stavljanjem jednog ne-heksagonskog prstena, struktura neće biti cilindar [7].

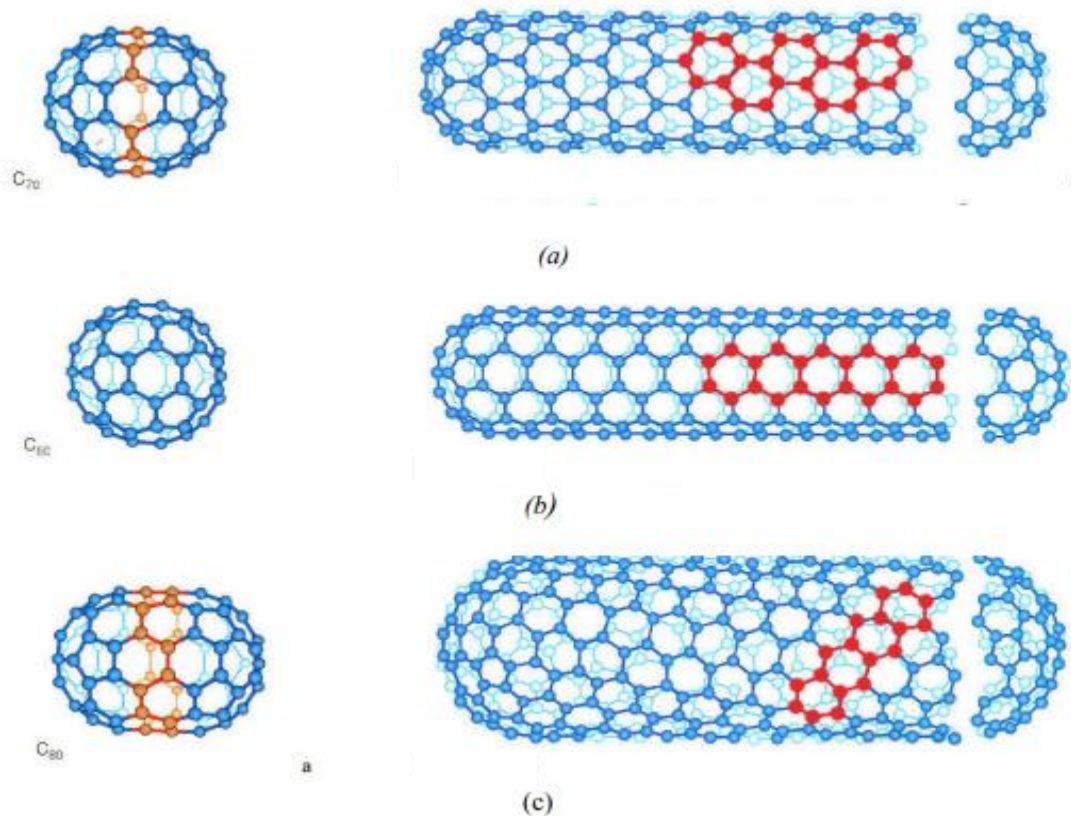
Postoje dvije glavne vrste ugljikovih nanocijevi koje mogu imati visoku strukturnu savršenost:

1. Jednostjenčane ugljikove nanocijevčice (engl. *single walled nanotubes* – SWCNT) koje se sastoje od jedne grafitne stjenke koja je omotana u cilindričnu cijev;
2. Višestjenčane ugljikove nanocijevčice (engl. *multi walled nanotubes* – MWCNT) koje obuhvaćaju niz nanocijevi koje izgledaju poput koncentričnih kružnica u presjeku debla [8].

2.2.1. SWCNT

SWCNT se sastoji od jedne grafenske ploče, koja je planarna skupina molekula benzena a uključuje samo heksagonske prstene s dvostrukim i jednostrukim ugljik-ugljik vezama. Većina SWCNT ima promjer od 0,4 do 3 nanometra a promjer ovisi o temperaturi na kojoj se sintetiziraju, dok duljina cijevi može biti mnogo milijuna puta dulja od promjera. Struktura SWCNT može se zamisliti omatanjem sloja grafita debljine jednog atoma, nazvanog grafen, u cilindar. Način omatanja grafenske ploče predstavlja par indeksa (n, m) koji se nazivaju kiralni vektori (kiralni vektor je linearna kombinacija dva jedinična vektora rešetke $\vec{a}$ i $\vec{b}$ tako da se struktura SWCNT može opisati $\vec{c} = n\vec{a} + m\vec{b}$ gdje brojevi (n, m) označuju broj koraka u smjeru jediničnih vektora $\vec{a}$ i $\vec{b}$). Odnos rotirajuće osi na heksagonsku mrežu grafenske ploče te radijus koji zatvara cilindar daju različite tipove SWCNT-a, koji se razlikuju u svojim svojstvima.

SWCNT mogu se podijeliti u tri različite kategorije, od kojih je svaka par kapa fullerena međusobno povezanih cjevčicom koja je valjana grafenska ploča. Prva od tri strukturne kategorije je cik-cak (engl. „zig-zag“) koja je nazvana po uzorku heksagona koji se kreću kružno oko tijela cjevčice. Druga od tih struktura nanocijevi nazvana je fotelja (engl. „armchair“), koja kao i kod prethodne strukture opisuje oblik heksagona kako se kreće oko tijela cjevčice. Treći oblik je poznat kao kiralni i smatra se da je to najčešći oblik SWCNT, a svi oblici prikazani su na *Slici 2*. Pojam kiralan pokazuje kako se cijevi mogu okretati u oba smjera. Ako je $m=0$ i kiralni kut $\theta=0^\circ$, nanocijevi se nazivaju cik-cak. Ako je $n=m$ i kiralni kut $\theta=\pi/6$ ili 30° , heksagonske strukture zauzimaju oblik fotelje [9, 10].



Slika 2. Oblici SWNT-a: a) cik cak; b) fotelja; c) kiralni oblik [10]

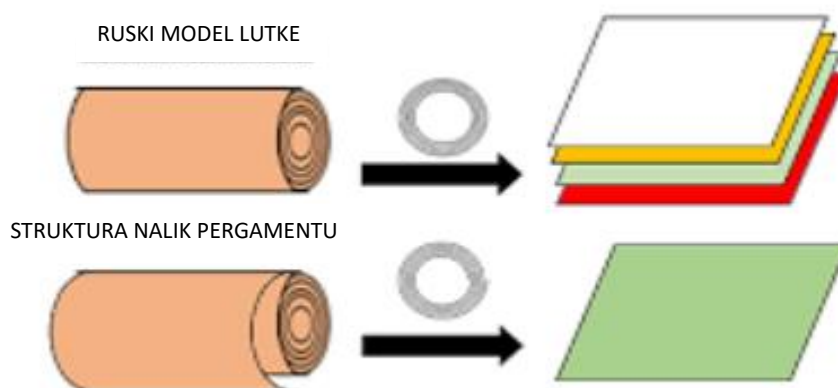
SWCNT imaju ultra-veliku površinu od $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, što ih čini pogodnim za punjenje lijekova i biokonjugaciju. Za transport lijekova poznato je da su SWCNT učinkovitiji od MWCNT. Utvrđeno je da antikancerogeni lijek vezan za SWCNT ima mnogo duže vrijeme cirkulacije u odnosu na onaj koji nije vezan. To dovodi do produženog i održivog unosa lijeka u tumorske stanice putem pojačanog učinka propusnosti i zadržavanja. Nakon što funkcionalizirane SWCNT oslobode lijek u određenom području, postupno se izlučuje iz tijela putem žučne putanje i konačno u izmet. To upućuje na to da su SWCNT prikladni kandidati za isporuku lijekova i moguće rješenje za terapiju raka [9, 11].

2.2.2. DWCNT

Postoje i ugljikove nanocjevčice s dvostrukim stijenkama (DWCNT) a njihova morfologija i svojstva slična su SWCNT, ali je njihova otpornost na kemikalije znatno poboljšana. To je osobito važno kada je potrebno funkcionalizirati CNT u svrhu poboljšavanja njihovih postojećih ili dodavanja novih svojstava. U slučaju SWCNT-a, kovalentna funkcionalizacija će dovesti do pucanja C=C dvostruke veze, ostavljajući "rupe" u strukturi na nanocijevi i na taj način se mijenjaju njezina mehanička i električna svojstva. U slučaju DWCNT, modificira se samo vanjski zid [9].

2.2.3. MWCNT

MWCNT se sastoje od nekoliko koaksijalnih cilindara, od kojih se svaki sastoji od jedne grafenske ploče koja okružuje šuplju jezgru. Vanjski promjer MWCNT se kreće od 2-100 nm, dok je unutarnji promjer u rasponu od 1-3 nm, a njihova duljina može biti i do nekoliko centimetara. Kod MWCNT stvara se sp^2 hibridizacija, delokalizirani oblak elektrona duž zida koji je odgovoran za interakcije između susjednih cilindričnih slojeva u MWCNT, što rezultira manjom fleksibilnošću nanocijevi i više strukturnih defekata. Strukture MWCNT mogu se podijeliti u dvije kategorije na temelju njihovog rasporeda grafitnih slojeva: jedna ima strukturu nalik pergamentu koja se sastoji od grafenske ploče zamotane oko nje, a druga je poznata kao ruski model lutke gdje su raspoređeni slojevi grafitnih ploča unutar koncentrične strukture [9].



Slika 3. Strukture MWCNT [12]

2.3. Svojstva i primjena

Impresivna strukturna, mehanička i elektronička svojstva CNT posljedica su njihove male veličine i mase, snažne mehaničke potencije i visoke električne i toplinske vodljivosti. One posjeduju Youngov modul (modul elastičnosti) od 1 TPa koji je pet puta tvrdi od Youngovog modula čelika. Vrlo su fleksibilne i postižu svoj izvorni oblik nakon izvijanja i savijanja a gustoća im je oko šestine gustoće čelika. Štoviše, svojstvo ugljikovih nanocijevi kao izolatora, poluvodiča ili vodiča ovisi o kiralnosti i rasporedu ugljikovih atoma. Osim toga, ispod sobne temperature i iznad 1 K, specifična toplinska vodljivost mjeri se pomoću fonona. Toplinska vodljivost linearno je ovisna o temperaturi. Ugljikove nanocijevi imaju visoku toplinsku provodljivost u aksijalnom smjeru i utvrđeno je da je dvostruko veća od one kod dijamanta [13].

2.3.1. Trenutne primjene

Ugljikove nanocijevi se već koriste za kontrolu ili poboljšanje vodljivosti u polimerima i dodaju se u antistatičku ambalažu. Najpopularnija trenutna uporaba CNT je strukturno

pojačanje. Dodaju se drugim materijalima poput armature do betona zbog njihove visoke čvrstoće, male težine i fleksibilnosti. Proizvodnja CNT također se koristi u kompozitnim materijalima i tankim filmovima. MWCNT su najprije korištene kao električki provodljiva punila u plastici. Danas se koriste za poboljšanje kompozita vlakana, a osim toga koriste se u izgradnji lopatica vjetroturbina i trupova za brodove. Poznata je njihova upotreba i u poboljšanju svojstava sportske opreme kao što su teniski reketi, *baseball* palice i okviri za bicikle [12].

2.3.1.1. Primjena u farmaciji

Glavne primjene CNT u farmaciji i medicini uključuju isporuku lijekova, isporuku gena u stanice ili organe, regeneraciju tkiva te dijagnostiku i analizu biosenzorima. Za isporuku lijekova opći postupak upotrebe CNT može se ukratko pojasniti. Lijek je fiksiran na površini ili na unutarnjoj strani funkcionaliziranih CNT. Takve CNT se zatim unose u životinjsko tijelo klasičnim načinima (oralno, ubrizgavanjem) ili direktno na ciljno mjesto. Stanica „guta“ kapsulu lijeka i CNT te se sadržaj unutar stanice izlije i na taj način se lijek isporuči [14, 15].

CNT bi se mogle koristiti kao nosači lijekova za liječenje tumora. Antitumorske lijekove koji se trenutno koriste ograničava njihova toksičnost, uski terapijski prozor, rezistencija na druge lijekove i ograničena stanična penetracija. Budući da CNT lako mogu proći kroz citoplazmatsku membranu i nuklearnu membranu, antitumorski lijekovi koji bi se transportirali pomoću CNT bili bi oslobođeni *in situ* u netaknutoj koncentraciji a njegovo djelovanje u tumorskoj stanici bilo bi veće od djelovanja lijekova koji se daju samo tradicionalnom terapijom. Stoga je potreban razvoj učinkovitih sustava isporuke s mogućnošću poboljšanja staničnog unosa postojećih moćnih lijekova [15].

2.3.1.2. Primjena u potencijometrijskim senzorima

Potencijometrijski senzori su važna klasa elektrokemijskih senzora, koji detektiraju odnos između aktiviteta analita i promatranog potencijala s dvoelektrodnim sustavom koji sadrži

indikatorsku elektrodu i referentnu elektrodu. ISE s polimernim membranama koje sadrže selektivne nosače (ionofore) najčešće se koriste kao potenciometrijski senzori. Široko su korišteni za izravno određivanje različitih anorganskih i organskih iona u kemijskim, medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama [16].

U usporedbi s drugim analitičkim tehnikama, ISE imaju neke jedinstvene karakteristike, kao što su mala veličina, jednostavnost rada, prenosivost i niska cijena. U posljednjih nekoliko godina ISE su ostvarile veliki napredak u poboljšanju donje granice detekcije (LOD), iskorištavanju novih membranskih materijala, predlaganju novih koncepata osjetljivosti i razvoju dubljeg teorijskog istraživanja o potenciometrijskim odgovorima. Nanomaterijali, uključujući nanocijevi, nanožice, nano-vlakna, nanočestice, nanokompozite i druge nano-strukturirane materijale, široko se primjenjuju u proizvodnji različitih kemosenzora i biosenzora na temelju njihovih jedinstvenih fizičkih i kemijskih svojstava, kao što su omjer velike površine/volumena, dobra provodljivost, izvrsna elektrokatalitička aktivnost i visoka mehanička čvrstoća. Posljednjih godina nanomaterijali su postupno uvedeni u potenciometrijske senzore. Primjerice, iznimna električna svojstva i dobre hidrofobnosti nanomaterijala čine ih prikladnim kao čvrsti kontakti za krute faze. Imobilizacija ionofora na nanomaterijalima eliminira njegovo ispiranje iz ionsko-selektivne membrane. Također, razvijeni su potenciometrijski biosenzori s novim konceptima osjetljivosti koji se temelje na funkcionalizaciji nanomaterijala s receptorima [16]. Prema tome kao što je i prethodno spomenuto, cilj ovoga rada jest funkcionalizacija MWCNT u svrhu detekcije anionskih tenzida.

2.3.2. Moguće primjene

Znanstvenici su otkrili da se pomoću filtera izrađenih od ugljikovih nanocijevi, onečišćenja mogu učinkovitije ukloniti iz kontaminirane vode u usporedbi s uobičajenim filterima. CNT imaju vrlo veliku površinu koja im daje veliku sposobnost zadržavanja zagađivača kao što su lijekovi topljivi u vodi. Tim na Sveučilištu u Beču otkrio je kako su nanocijevičice uklonile 13 testiranih policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) iz kontaminirane vode. Međutim, još uvijek postoje mnoga zdravstvena i ekološka pitanja na koja treba odgovoriti prije nego što se ovi filteri nađu u gradskim postrojenjima za pročišćavanje vode [17].

Istraživači s Massachusetts Institute of Technology (MIT) najavili su novo solarno termalno gorivo koje bi moglo pohraniti do 10.000 puta više energije od prethodnih sustava. Gorivo se sastoji od ugljikovih nanocijevi modificiranih azobenzenom, mješavinom za koju se očekuje da će osigurati istu količinu energije po volumenu kao litij-ionske baterije i može pohraniti sunčevu energiju gotovo neograničeno. Također se može puniti jednostavnim izlaganjem sunčevoj svjetlosti - nema struje. Međutim, gorivo je proučavano pomoću računalne kemije, ali još nije u potpunosti ispitano u laboratoriju, tako da je komercijalizacija još uvijek daleko. Još jedno ograničenje je da bi za proizvodnju električne energije bio potreban drugi korak pretvorbe, korištenjem termoelektričnih uređaja ili proizvodnje pare za pokretanje generatora [17].

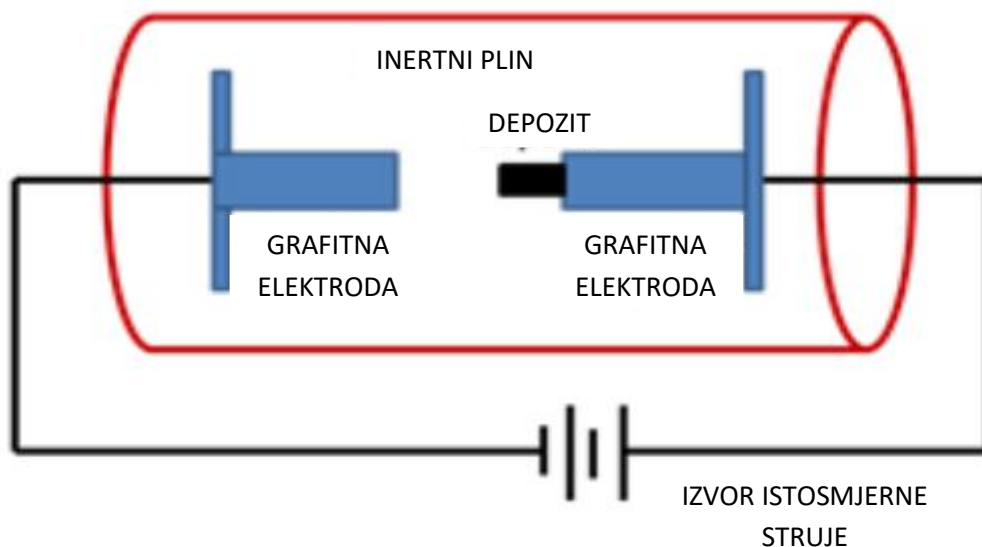
2.4. Proizvodnja CNT

Razvijene su različite tehnike za proizvodnju CNT. MWCNT su sintetizirane i promatrane prije nekoliko desetljeća. Godine 1991. Iijima i suradnici [18] te Bethune i suradnici [19] neovisno jedni o drugima izvijestili su o sintezi SWCNT. Primarne metode za sintezu SWCNT i MWCNT uključuju lučno pražnjenje, lasersku ablaciju, plinsko-fazni katalitički rast iz ugljikovog monoksida i kemijsko taloženje para (CVD) iz ugljikovodika. Promjer CNT je reda nanometara, dok njegova duljina može biti i do nekoliko centimetara. Dugi CNT obično mogu ostati ravni kada su u orijentiranim strukturama.⁹ Tehnike pripreme uz visoke temperature, kao što su lučna pražnjenja ili laserska ablacija prve su korištene za proizvodnju CNT, ali danas su te metode zamijenjene tehnikama niskotemperaturnog kemijskog taloženja (CVD) (<800°C), budući da se orijentacija, dužina nanocijevi, promjer, čistoća i gustoća CNT mogu precizno kontrolirati u ovoj tehnici. Većina ovih metoda zahtijeva potporu plinovima i vakuumom [10].

Tijekom proizvodnje CNT dolazi do stvaranja brojnih nusprodukata čija vrsta i količina ovise o tehnici koja se koristi. Prethodno navedenim tehnikama proizvode se prašci koji sadrže samo mali dio CNT i druge čestice ugljika kao što su nanokristalni grafit, amorfni ugljik, fulereni te različite metale (tipično Fe, Co, Mo ili Ni) koji su uvedeni kao katalizatori tijekom sinteze. Sve navedene nečistoće mogu utjecati na gubitak željenih svojstava CNT-a i uzrokuju probleme prilikom njihove karakterizacije i moguće primjene. Stoga je jedan od temeljnih izazova u proizvodnji CNT razvoj učinkovitih i jednostavnih metoda pročišćavanja. Najčešće metode pročišćavanja temelje se na tretiranju sintetiziranih CNT kiselinama [10].

2.4.1. Lučno pražnjenje

Lučno pražnjenje između grafitnih elektroda bila je prva metoda za proizvodnju CNT. Ova tehnika uključuje uspostavu istosmjernje struje između para grafitnih elektroda u inertnom plinu (helij ili argon) na oko 500 Torr-a [20] (*Slika 4*).



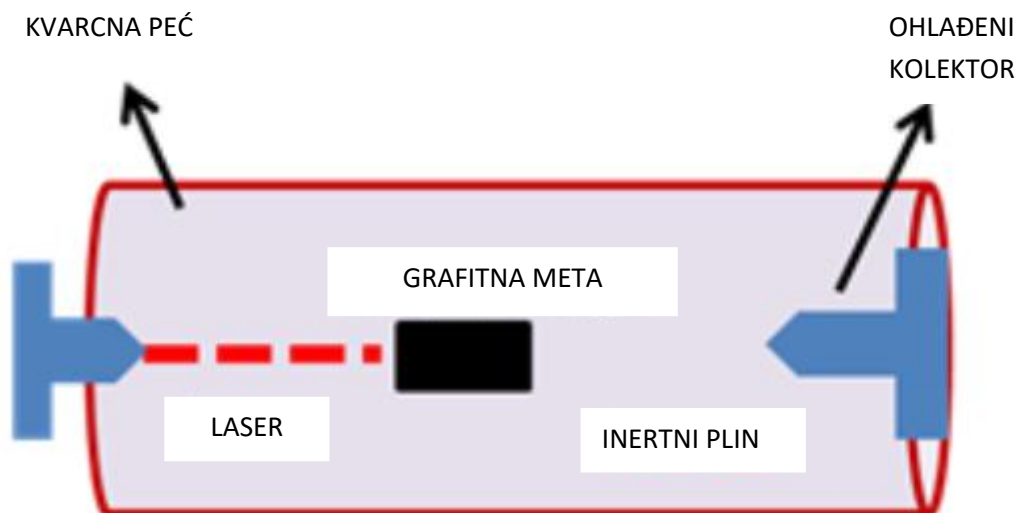
Slika 4. Shematski prikaz lučnog pražnjenja [21]

MWCNT proizvode se lučnim pražnjenjem bez ikakvog metalnog katalizatora, dok su za proizvodnju SWCNT potrebni katalizatori (Fe, Co i Ni). Obično, CNT sintetizirane lučnim pražnjenjem pokazuju visoki stupanj strukturne savršenosti, međutim, brojne varijable (temperatura komore, sastav i koncentracija katalizatora, prisutnost vodika, itd.) utječu na njihovu veličinu i strukturu. Za sintezu CNT koristile su se i druge elektrode i druge kemikalije. Belgacem i suradnici [22] su proizveli MWCNT dopirane s borom i dušikom metodom lučnog pražnjenja. Druge istraživačke skupine [23] su sintetizirale SWCNT-SWCNT hibride lučnim pražnjenjem na otvorenom uz manje troškove [20].

2.4.2. Laserska ablacija

Godine 1995. Smalley i suradnici [24] proizveli su ugljikove nanocijevi uporabom tehnike laserske ablacije. U postupku laserske ablacije, laser visoke snage korišten je za isparavanje ugljika iz grafitne mete na visokoj temperaturi. Ovom tehnikom mogu se proizvesti i MWCNT i SWCNT. Kako bi se proizvele SWCNT, moraju se dodati metalne čestice kao katalizatori.. Količina i kvaliteta proizvedenih ugljikovih nanocijevi ovisi o nekoliko

čimbenika kao što su količina i vrsta katalizatora, snaga lasera i valna duljina, temperatura, tlak, vrsta inertnog plina i dinamika fluida u blizini ugljika. Laser se usmjerava na grafitnu metu koja sadrži 1,2% kobalta/nikla s 98,8% kompozita grafita koji se stavlja u kvarcnu cijevnu peć na 1200°C u atmosferi argona (~ 500 Torr) (Slika 5).



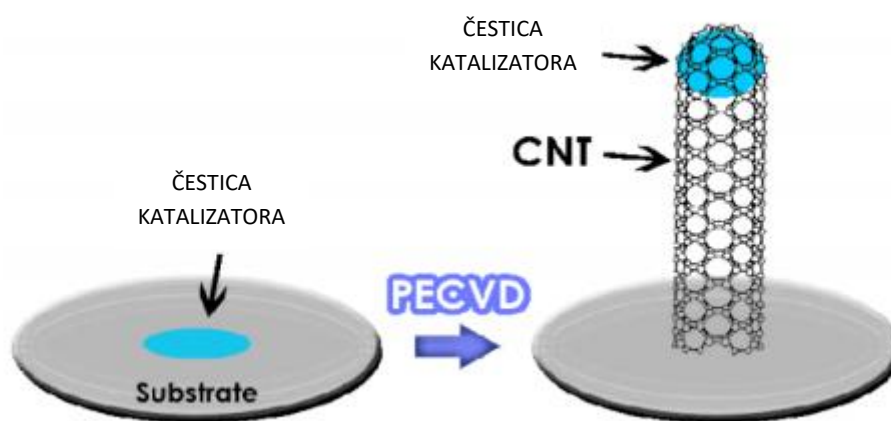
Slika 5. Shematski prikaz laserske ablacije [25]

Ti su uvjeti postignuti za proizvodnju SWCNT-a 1996. godine a proizveo ih je Smalley sa suradnicima. U takvoj tehnici, plin argona prenosi pare iz visokotemperaturne komore u ohlađeni kolektor koji se nalazi nizvodno. Raspodjela promjera SWCNT-a iz ove metode varira oko 1,0 - 1,6 nm. Ugljikove nanocjevčice proizvedene laserskom ablacijom čišće su (do 90% čistoće) od onih proizvedenih u procesu lučnog pražnjenja i imaju vrlo usku raspodjelu promjera [25].

2.4.3. Plazmom-poboljšano kemijsko parno taloženje – PECVD

Za sintezu CNT upotrebljava se plazmom-poboljšano kemijsko parno taloženje (PECVD) jer omogućuje rast MWCNT. Očišćeni supstrat (primarno silicij) obložen je metalom za koji se pokazalo da djeluje kao katalizator rasta CNT, kao što su Ni, Fe, Co, koristeći različite metode taloženja (isparavanje, prskanje, itd.). Obloženi uzorci se stavljaju na grijaću ploču u

središtu PECVD reaktora (*Slika 6*), koji se zatim pumpa do niskog baznog tlaka ($\sim 1\text{mTorr}$) kako bi se otklonili atmosferski plinovi. Zatim se supstrat zagrijava na temperaturu za proizvodnju ugljikovih nanocijevi (450 do 700°C ovisno o procesu i kemiji) [26].



Slika 6. Shematski prikaz PECVD tehnike [26]

Plinovi koji sadržavaju ugljik i koji reagiraju uvode se u komoru preko mreže regulatora protoka mase koja omogućava regulaciju brzine protoka i sastava plina u smjesi. Visoki napon primijenjen na elektrodi iznad uzorka uzrokuje ionizaciju plinova, što rezultira stvaranjem plazme. Energija zagrijavanja supstrata i visokonaponske plazme uzrokuje raspadanje plina na njegove komponente. Točan mehanizam rasta CNT nije precizno poznat, međutim, vrlo je vjerojatno da se ugljik iz plina prekursora otapa na katalizatoru dok nije prezasićen te se u tom trenutku ugljik istaloži iz katalizatora u obliku ugljikove nanocijevi. Metoda PECVD omogućuje neovisnu kontrolu parametara rasta kako bi utjecali na brzinu rasta i promjer. Dvije najvažnije značajke ove tehnike su ovisnost o katalizatoru i primijenjeno električno polje. Oblikovanje katalizatora standardnim tehnikama omogućuje kontrolu mjesta rasta [26].

2.4.4. Elektrokemijsko taloženje CNT

U želji za razvojem učinkovitije, jednostavnije te ekološki prihvatljivije sintetske metode za proizvodnju CNT razvijena je strategija koja primjenjuje neke od načela fotosinteze a ona podrazumijeva uporabu prirodne, obilne i obnovljive energije te CO₂ stakleničkih plinova kao izvora ugljika [27].

Emisija CO₂ doprinosi globalnom zagrijavanju, ali je ujedno i obilan izvor ugljika; štoviše, CO₂, koji sadrži ugljik u svom najvišem oksidacijskom stanju, može se reducirati elektrokemijskim reakcijama u blagim uvjetima, budući da elektroni mogu izravno služiti kao jaka redukcijska sredstva. Tako je, kao alternativni pristup, razvijena elektrolitska metoda rastaljene soli, budući da su rastaljene soli niske cijene, i posjeduju visoku ionsku vodljivost i nizak tlak para. Istraživači su pokazali da rastaljene soli koje sadrže karbonatne i litijeve ione (CO₃²⁻ i Li⁺) mogu hvatati CO₂ i elektrokemijski ga reducirati u amorfni ugljik. CNT generirane su dodavanjem tragova prijelaznih metala da djeluju kao CNT nukleacijska mjesta, npr. dodavanje cinka kao inicijatora uz kontrolu gustoće struje. Pokazano je da varijacije katodnog proizvoda uvelike ovise o uvjetima reakcije kao što su temperatura, napon ćelije, vrsta korištene katode i taljevine [27].

2.5. Funkcionalizacija ugljikovih nanocijevi

Savršene SWCNT samo postoje u teoriji, pa čak i savršena heksagonalna sp^2 struktura posjeduje različite tipove defekata. Općenito, defekt ima visoku reaktivnost, što znači da se na tim mjestima preferiraju kemijske reakcije. Završne kapice nanocijevica imaju tendenciju biti sastavljene od visoko zakrivljenih hemisfera nalik fullerenu, koje su stoga vrlo reaktivne u usporedbi sa bočnim zidovima [28].

Jednostavan primjer defekta je prisutnost ugljičnih prstena u ne-heksagonalnom obliku kao što su pentagoni i heptagoni (također poznat kao Stone-Wales defekt ili 5/7 defekt). Lokaliziraju se uglavnom na krajevima cijevi i blizu mjesta savijanja cijevi. Defekti su vrlo važni jer mogu modificirati elektronska svojstva nanocijevica i time utjecati na njihovu primjenu. Uvođenje Stone-Wales defekata u heksagonalnu strukturu može inducirati lokalnu deformaciju promjera cijevi, promjenu kiralnosti ili stvaranje CNT intramolekularnog spoja. Defekti također mogu biti prisutni duž bočne stijenke, a nakon obrade kiselinom moguće je otvoriti krajeve nanocijevi i adirati kemijske funkcionalne skupine koje olakšavaju interakciju CNT s drugim skupinama. Osim što su važni za potencijalne primjene nanocijevi, defekti također igraju ključnu ulogu u procesu funkcionalizacije [28].

Ugljikove nanocijevi mogu se funkcionalizirati koristeći različite kemijske reakcije. Osim toga, geometrija nanocijevi omogućuje stvaranje novih sintetskih struktura koje nisu moguće s drugim ugljikovim strukturama. Postoje dva načina funkcionalizacije CNT:

1. kovalentno, u kojima druge molekule koje su vezane za nanocijevi dijele elektron s cijevi;
2. nekovalentno, u kojem se druga molekula jednostavno veže za bočnu stijenu ugljikovih nanocijevi, čime se dobiva premaz nano veličine na ugljikovoj nanocijevi [29].

Budući da su bočne stijenke ugljikovih nanocijevi električno polarizirane, polarne molekule se lako mogu zalijepiti za njihove površine. Kada se molekule nekovalentno vežu za površinu ugljikovih nanocijevi, one često uzrokuju promjene u elektronskoj strukturi cijevi. Takve se promjene mogu lako otkriti, čineći ugljikove nanocijevi iznimno osjetljivim kemijskim senzorima [29].

2.5.1. Kemijska (kovalentna) funkcionalizacija

Kemijska funkcionalizacija temelji se na kovalentnom vezivanju funkcionalnih skupina na ugljikovu nanocijev. Može se izvesti na krajnjim kapama nanocijevi ili na njihovim bočnim stijenkama koje imaju defekte. Izravna kovalentna funkcionalizacija bočnih stijenki je povezana s promjenom hibridizacije od sp^2 do sp^3 i istovremenim gubitkom p-konjugacijskog sustava na grafenskom sloju. Ovaj proces se može izvesti reakcijom s nekim molekulama visoke kemijske reaktivnosti. U prvom pristupu, fluoriranje CNT postalo je popularno za početno istraživanje kovalentne funkcionalizacije jer se očekivalo da će bočne stijenke CNT biti inertne [30].

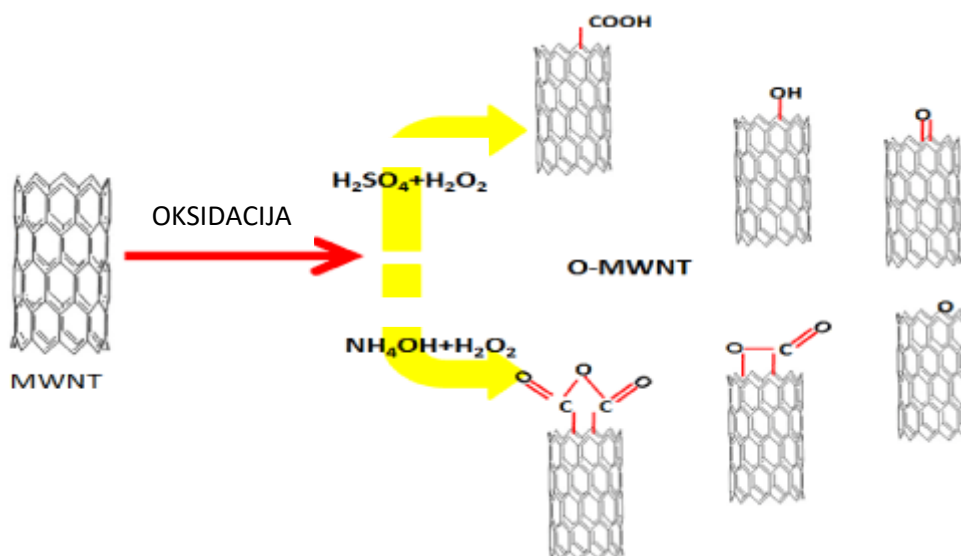
Druga metoda je funkcionalizacija defekata CNT. U ovoj metodi nanocijevi se tretiraju jakim kiselinama koje funkcionaliziraju defekte s oksigeniranim funkcionalnim skupinama. Obrada CNT jakim kiselinom kao što su HNO_3 i H_2SO_4 ili njihovom mješavinom, ili s jakim oksidansima kao što su $KMnO_4$, ozon te reaktivna plazma nastoje se oštetiti ove cijevčice i naknadno stvoriti oksigenirane funkcionalne skupine kao što su karboksilna kiselina, nitro skupina, keto skupina, alkohol i esterske skupine. Prisutnost navedenih funkcionalnih skupina omogućava upotrebu CNT kao prekursora za daljnje kemijske reakcije, kao što su silanacija, polimerno cijepanje, redukcija, esterifikacija te tiolacija. CNT, funkcionalizirane kovalentnim metodama, tada dobivaju mogućnost raspršenja u različitim organskim i anorganskim otapalima, budući da funkcionalizirane CNT posjeduju mnoge funkcionalne skupine koje mogu biti polarne ili nepolarne [30].

2.5.1.1. Oksidacija CNT

Proces oksidacije obično se koristi za aktiviranje CNT. Tretiranjem CNT različitim oksidirajućim agensima mogu se uvesti različite funkcionalne skupine na površini CNT, uključujući alkoholne, karboksilne, aldehidinske te ketonske [31].

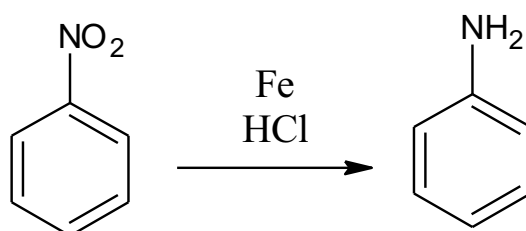
Smjesa piranha jedan je od reagenasa koji se koristi za oksidaciju CNT, a koji se može pripravljeti kao kisela otopina (kisela piranha (H_2SO_4/H_2O_2)), ili kao bazna otopina (bazna piranha (NH_4OH/H_2O_2)). Tipična mješavina piranhe je 3 dijela kiseline ili lužine s 1 dijelom otopine vodikovog peroksida; druge metode mogu koristiti različite omjere istih.

Tretiranjem CNT kiselom, odnosno baznom otopinom, nastaju različiti produkti oksidacije prikazano na *Slici 7* [32].



Slika 7. Shema reakcije MWNT s kiselom/baznom piranhom [32]

Tretiranjem CNT smjesom koncentriranih kiselina H₂SO₄ i HNO₃ pri višim temperaturama, također dolazi do oksidacije CNT. Međutim, ukoliko se CNT tretiraju istom smjesom, ali pri nižoj temperaturi, dolazi do nitriranja. Nadalje, CNT funkcionalizirane nitro skupinama moguće je reducirati do amino skupina, što ujedno predstavlja i jedan korak u ovom radu u pretpostavljenom sintetskom putu. Nitro skupine mogu se reducirati Bechamp redukcijom. Bechamp redukcija koristi se za redukciju aromatskih nitro spojeva do njihovih odgovarajućih anilina, koristeći željezo i solnu kiselinu [33] (*Slika 8*).



Slika 8. Bechamp redukcija

2.5.2. Nekovalentna funkcionalizacija

Prednost nekovalentne funkcionalizacije je u tome što ne uništava konjugirani sustav stijenki CNT, te stoga ne utječe na konačna strukturna svojstva materijala. Nekovalentna funkcionalizacija je alternativna metoda za podešavanje međupovršinskih svojstava nanocijevi. CNT se nekovalentno funkcionaliziraju s aromatskim spojevima, površinski aktivnim tvarima i polimerima, koristeći uglavnom π - π slaganje ili hidrofobne interakcije. U tim pristupima, nekovalentne modifikacije CNT mogu učiniti mnogo kako bi sačuvale željena svojstva, dok poboljšavaju neka druga svojstva npr. topljivost. Aromatske molekule, kao što su piren, porfirin i njihovi derivati, međusobno djeluju sa bočnim stijenkama CNT-a pomoću π - π interakcija slaganja, čime se otvara put za nekovalentnu funkcionalizaciju CNT-a. Pokazalo se i da polimeri, osobito konjugirani polimeri, služe kao odličan materijal za omatanje za nekovalentnu funkcionalizaciju CNT kao rezultat π - π slaganja i van der Waalsovih interakcija između konjugiranih polimernih lanaca koji sadrže aromatske prstenove i površine CNT. Također, polimeri surfaktanata su korišteni za funkcionalizaciju CNT. Fizička adsorpcija surfaktanta na površini CNT smanjuje površinsku napetost CNT koja učinkovito sprječava agregaciju CNT [30].

2.6. Metode

U ovom radu korištene su 4 metode analize kako pojedinih koraka sinteze, tako i samog produkta. Korištene metode su: analiza disperzijom, mjerenje zeta potencijala, FTIR te NIR spektroskopija.

2.6.1. Analiza disperzijom

Homogena disperzija CNT je otežana zbog njihove sklonosti aglomeraciji. Stanje disperzije CNT u različitim otapalima obično se koristi za razumijevanje interakcije CNT-otapalo i za razvoj novih metoda za poboljšanje njihove disperzije. CNT se dispergiraju u otapalima s različitim polaritetima (kao što su voda, etanol, aceton i ksilen), a ponašanje nanocijevi u otapalu se periodički promatra. Stanje disperzije se obično klasificira kao dispergirano, nabubreno ili sedimentirano. Homogena tamna otopina smjese nanocijevi/otapala, bez agregacije ili taloženja, smatra se raspršenim stanjem. Nabubreno stanje smatra se dvofaznim sustavom s aglomeracijom nanocijevi. Sedimentirano stanje nastaje kada su sve nanocijevi istaložene. Nativne CNT su normalno nedisperzivne u mnogim otapalima zbog njihove sklonosti reagregaciji. Ova pojava nastaje zbog intenzivnih van der Waalsovih sila između CNT [20].

2.6.2. Zeta potencijal

Zeta potencijal je naboj koji se razvija na granici između čvrste površine i njenog tekućeg medija. Taj potencijal, koji se mjeri u millivoltima, može nastati bilo kojim od nekoliko mehanizama. Među njima su disocijacija ionogenih skupina s površine čestica i diferencijalna adsorpcija otopljenih iona na površinu. Neto naboj na površini čestica utječe na raspodjelu iona u obližnjem području, povećavajući koncentraciju protuiona u blizini površine. Tako se u području međudjelovanja čestica-tekućina formira dvostruki električni sloj. Ovaj dvostruki sloj sastoji se od dva dijela: unutarnje regije koja uključuje ione koji su relativno čvrsto vezani za površinu, i vanjske regije u kojoj ravnoteža elektrostatskih sila i slučajnog toplinskog gibanja određuje raspodjelu iona. Potencijal u ovom području, dakle, opada s povećanjem

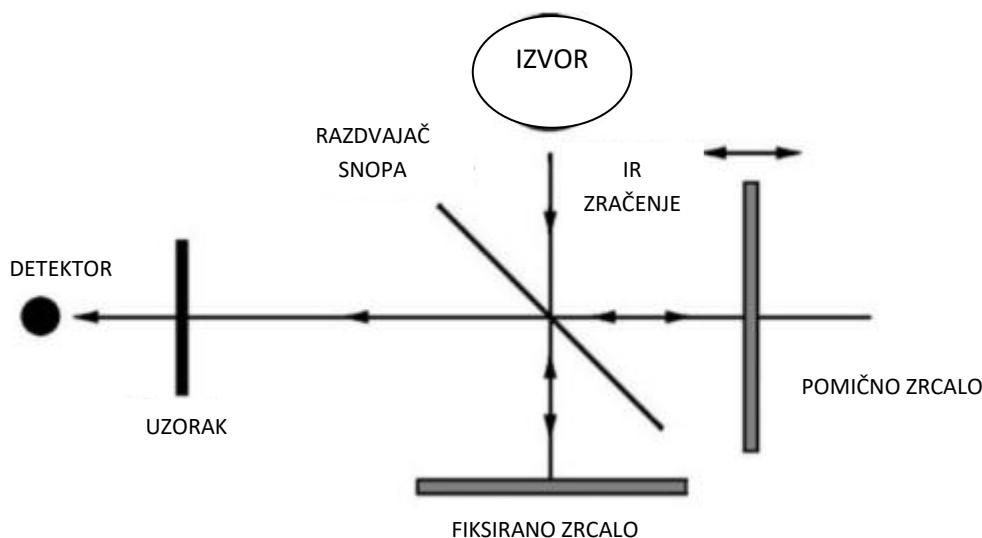
udaljenosti od površine sve dok, na dovoljnoj udaljenosti, ne dostigne vrijednost potencijala otopine, što je uobičajeno uzeto kao nula. U električnom polju, kao i kod mikroeletroforeze, svaka čestica i njezini usko povezani ioni kreću se kroz otopinu kao zajednica, a potencijal na površini između ove zajednice i okolnog medija je poznat kao zeta potencijal. Kada se sloj makromolekula adsorbira na površini čestice, mijenja se zeta potencijal. Zeta potencijal je dakle funkcija površinskog naboja čestice, bilo kojeg adsorbiranog sloja na granici te prirode i sastava okolne suspenzijske podloge. Može se eksperimentalno odrediti i, budući da odražava efektivni naboj na česticama i stoga je povezan s elektrostatičkim odbijanjem između njih, zeta potencijal se pokazao kao izuzetno praktičan za proučavanje i kontrolu koloidne stabilnosti i procesa flokulacije [34].

2.6.3. FTIR

FTIR spektroskopija (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) je tehnika koja koristi infracrveno svjetlo za promatranje svojstava krutine, tekućine ili plina. Otkriće infracrvenog svjetla datirati još od 19. stoljeća. Od tada su znanstvenici uspostavili različite načine za korištenje infracrvenog svjetla. Koristi se za mjerenje apsorpcije, emisije i foto-vodljivosti tvari svjetleći uski snop infracrvenog svjetla na materiju na različitim valnim duljinama i otkrivajući kako materija reagira na svaku valnu duljinu. Jednom kada se podaci dobiju, oni se pretvaraju u digitalne informacije pomoću matematičkog algoritma poznatog kao "Fourierova transformacija" [35, 36].

Infracrveni spektar je molekularni vibracijski spektar. Kada su izložene infracrvenom zračenju, molekule uzorka selektivno apsorbiraju zračenje specifičnih valnih duljina koje uzrokuju promjenu dipolnog momenta molekula uzorka. Posljedično, razine energije vibracija molekula uzorka prelaze iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Frekvencija apsorpcijskog vrha određena je vibracijskom energijom. Broj apsorpcijskih pikova povezan je s brojem vibracijske slobode molekule. Intenzitet vrhova apsorpcije povezan je s promjenom dipolnog momenta i mogućnošću prijelaza između energetske razine. Stoga, analizom infracrvenog spektra, lako se može dobiti struktura molekule. Većina molekula je aktivna pod infracrvenim zrakama, osim nekoliko homonuklearnih dvoatomnih molekula kao što su O₂, N₂ i Cl₂. Uobičajeno područje za infracrvenu apsorpcijsku spektroskopiju je 4000~400 cm⁻¹ jer je apsorpcijsko zračenje većine organski spojeva i anorganskih iona unutar tog područja [36].

Ono što razlikuje FTIR spektroskopiju od tipične IR spektroskopije je njezina najvažnija komponenta – Michelsonov interferometar. Dok je u disperzivnoj IR spektroskopiji monokromatska svjetlost uzastopno ozračivala uzorak u određenom rasponu infracrvenih valnih duljina, FTIR spektroskopija ozračuje uzorak s mnogo frekvencija IR svjetla odjednom, koristeći interferometar i naknadnu obradu odaslanog svjetla [37] (Slika 9).



Slika 9. Shema FTIR-a [38]

Izvor snopa različitih IR valnih duljina šalje se kroz razdvajač snopa (engl. *splitter beam*), gdje pola doseže fiksirano zrcalo a druga polovica zrcalo koje se kreće konstantnom brzinom. Ta dva razdvojena snopa se zatim reflektiraju i rekombiniraju. Nakon toga se taj rekombinirani snop (ili interferogram) šalje prema uzorku, a preneseni dio interferograma šalje se ka detektoru. Nakon usporedbe sa spektrom snopa referentnog uzorka u detektoru, provodi se Fourierova transformacija kako bi se dobio puni spektar kao funkcija valnog broja. Fourier-transformacijska spektroskopija nudi niz ključnih prednosti koje je čine dominantnom metodom IR spektroskopije. Kada se prikupljaju informacije od svih valnih duljina odjednom, smanjuje se omjer signala i šuma u izlaznim spektrima. Nadalje, još jedna prednost od mjerenja svih valnih duljina odjednom je povećanje brzine u usporedbi s tehnikama disperzivnih valnih duljina [38].

2.6.4. NIR

Bliska infracrvena spektroskopija (NIR) je vrsta vibracijske spektroskopije koja koristi energiju fotona u energetsom rasponu od $2,65 \times 10^{-19}$ do $7,96 \times 10^{-20}$ J, što odgovara rasponu valnih duljina od 750 do 2500 nm, odnosno valnim brojevima od 13 300 do 4000 cm^{-1} [38].

NIR spektroskopija koristi se za funkcionalnu i senzornu analizu sastojaka, intermedijera i konačnih proizvoda. Upotrebljava se u prehrambenoj, poljoprivrednoj, mljekarskoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji, koje su pod stalnim pritiskom da proizvode proizvode koji zadovoljavaju specifikacije kupaca, a istovremeno povećavaju proizvodnju i profitabilnost. NIR se može koristiti za kvantitativnu analizu (određivanje koncentracija tvari), kvalitativnu analizu (identifikacija sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda) i kontrolu procesa. Može pružiti informacije o sadržaju vlage, proteina, masti i škroba. Primjena NIR-a razlikuje se u svakoj industriji i prilagođena je različitim tvrtkama i njihovim specifičnim proizvodima i potrebama [39].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Korištene kemikalije

Prilikom modifikacije ugljikovih nanocijevi korištene su sljedeće kemikalije:

- deionizirana voda
- etanol (Gram-mol, Hrvatska)
- aceton (BDH Prolabo, Velika Britanija)
- dimetilformamid (DMF) C_3H_7NO (AcroSeal, Velika Britanija)
- metil jodid CH_3I (Kemika, Hrvatska)
- MWCNT (io-li-tec, Njemačka)
- MWCNT-NH₂ (io-li-tec, Njemačka)
- H₂SO₄ (BDH Prolabo, Velika Britanija)
- HNO₃ (T.T.T., Hrvatska)
- Fe prah (Kemika, Hrvatska)
- natrijev tetrafenilborat (C₆H₅)₄BNa (Kemika, Hrvatska)
- HCl (Carlo Erba, Španjolska)

Sve korištene kemikalije visoke su analitičke čistoće.

3.2. Korištena aparatura

Prilikom modifikacije MWCNT korištena je sljedeća aparatura:

- okrugla tikvica, 50 mL
- menzure
- čaše
- vijalice, 8 mL
- ultrazvučna kupelj
- dvogrla tikvica

- lijevak za dokapavanje
- povratno hladilo
- rešo
- kivete za centrifugu
- centrifuga
- magnetska miješalica
- magnet

3.3. Postupak

3.3.1. Pokušaj funkcionalizacije MWCNT nitro skupinama

U okruglu tikvicu dodane su MWCNT (500 mg) i smjesa koncentriranih $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (volumi omjer 10/9, 20 mL). Tikvica je stavljena u ultrazvučnu kupelj.

Smjesa se zagrijava u otvorenoj tikvici 90 min na 60°C (*Slika 10*). Sadržaj tikvice je razrijeđen s H_2O (600 mL), nakon 24 h i vodeni sloj je oddekantiran a talog koji ostaje se ponovo razrijedi s novom količinom vode (~200 mL). Postupak dekantiranja i dodavanja nove količine vode je ponavljan sve dok nije postignut neutralan pH. Nakon posljednjeg dekantiranja, talog sa zaostalom količinom vode se centrifugira (5000 rpm/ 5 min). Produkt se, potom, ostavlja na sušenje preko noći u sušioniku na 60°C [35]. Analizom dobivenog produkta IR spektroskopijom pokazano je kako navedena reakcija nije rezultirala nastankom ciljnog produkta.

3.3.2. Pokušaj kvaternizacije komercijalno dostupnih NH₂ funkcionaliziranih MWCNT

Kao polazni reaktant, umjesto do sada korištenih nativnih MWCNT, korištene su komercijalno dostupne MWCNT-NH₂.

U vijalicu su dodani MWCNT-NH₂ (200 µg), DMF (4 mL) i piridin (20 mL). Potom se, u malim obrocima dodaje metil jodid (200 µL).

Reakcijska smjesa se bez zagrijavanja uz miješanje na magnetskoj miješalici ostavlja naredna 24h. Reakcijska smjesa se centrifugira (5000 rmp/ 5min) i ispire 3 puta acetonom (1 mL) te se ostavlja na sušenje.

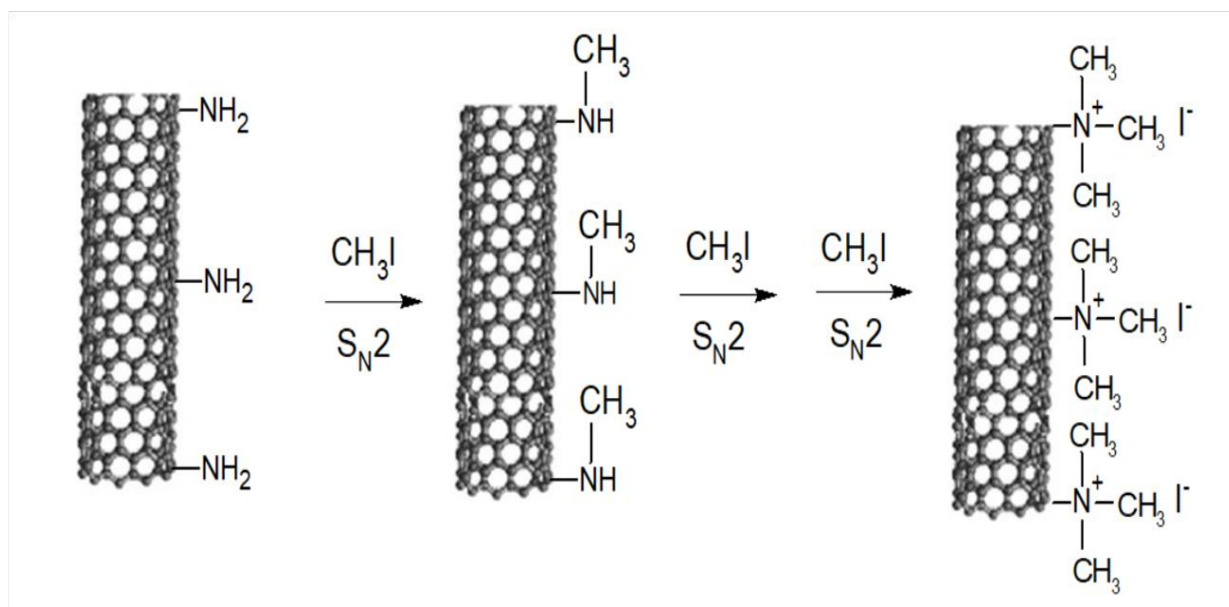
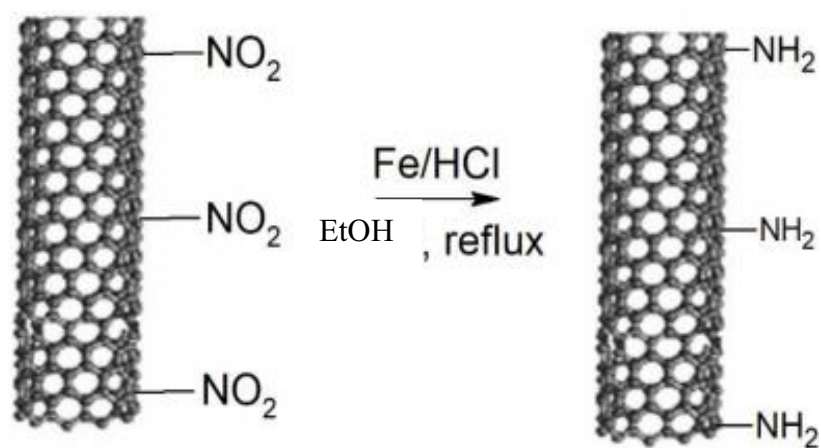
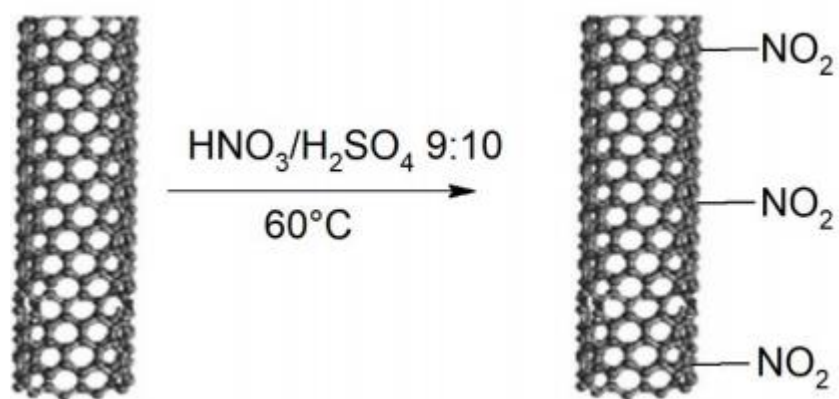
4. Rezultati i rasprava

Savršene CNT samo postoje u teoriji. Svaka posjeduje niz defekata i upravo su ti defekti mjesta gdje dolazi do kemijske reakcija. CNT mogu se funkcionalizirati koristeći različite kemijske reakcije [16]. Kao što je prethodno spomenuto, cilj ovoga rada jest kvaternizacija NH_2 funkcionaliziranih MWCNT u svrhu dobivanja produkta koji će se u konačnici koristiti u membranama elektrode za detekciju anionskih tenzida. Trenutno su u uporabi ion-selektivne elektrode (ISE) s polimernim membranama koje sadrže selektivne nosače (ionofore). Međutim, zbog niza prednosti koje su opisane u ovom radu, pretpostavlja se da će novოსintetizirani senzor biti osjetljiviji i dugotrajniji u odnosu na dosadašnji korišteni [16, 28].

Za pripravu ciljnog produkta predložen je sintetski plan koji je podrazumijevao 3 sintetska koraka (*Slika 10*).

U FTIR-spektru spoja **1** nije uočen pik koji bi odgovarao vibraciji istezanja nitro skupine na temelju čega je zaključeno da produkt **1** nije nastao (*Slika 11*).

Budući da nitriranje MWCNT nije rezultiralo nastankom željenog produkta daljnji koraci u predloženom sintetskom planu nisu provedeni. Prema tome drugi dio rada podrazumijeva kvaternizaciju komercijalno dostupnih MWCNT modificiranih NH_2 skupinama.



Slika 10. Prepostavljeni sintetski plan nastanka kvaterniziranih MWCNT

4.1. Pokušaj nitriranja

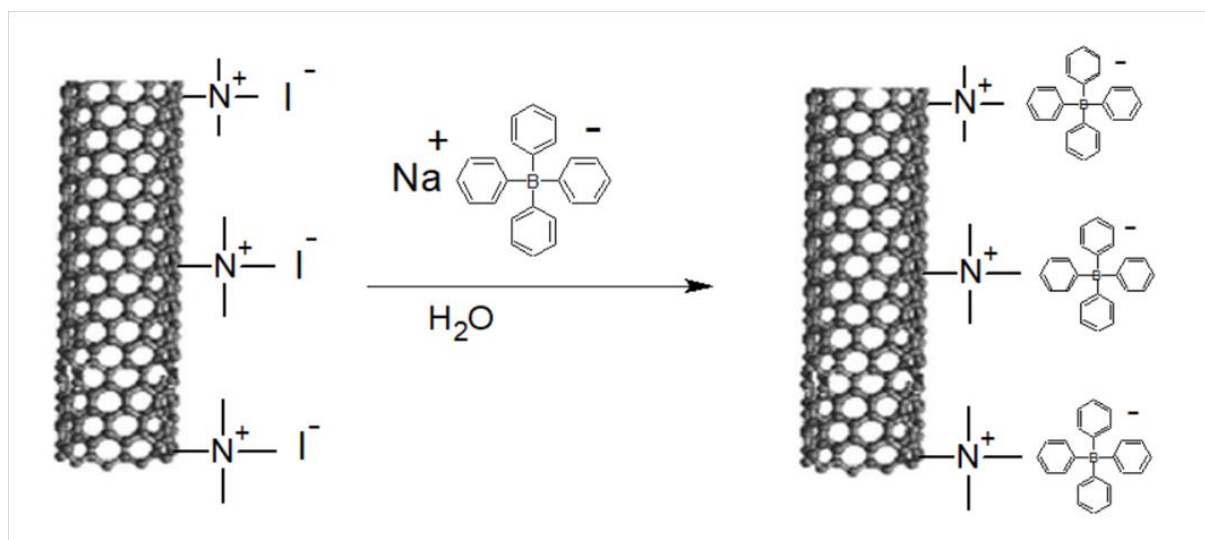
Prvi korak je obuhvaćao funkcionalizaciju MWCNT nitro skupinama tretiranjem MWCNT smjesom koncentriranih kiselina ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) (1). Nakon nitriranja MWCNT drugi korak u predloženom sintetskom planu podrazumijeva redukciju nitro skupina u amino uz upotrebu Bechamp redukcije [34]. Bechamp redukcija koristi se za redukciju aromatskih nitro spojeva do njihovih odgovarajućih anilina, koristeći željezo i solnu kiselinu. Posljednji korak prema predloženom sintetskom putu obuhvaća kvaternizaciju amino skupina reakcijom s metil jodidom. Kvaternizacija se odvija $\text{S}_\text{N}2$ mehanizmom. Bimolekularna nukleofilna supstitucija, ili uobičajeno nazvana $\text{S}_\text{N}2$, česta je u organskoj kemiji gdje dolazi do kidanja, jedne veze i formiranja druge u jednom koraku [40].

4.2. Pokušaj kvaternizacije komercijalno dostupnih NH_2 funkcionaliziranih MWCNT

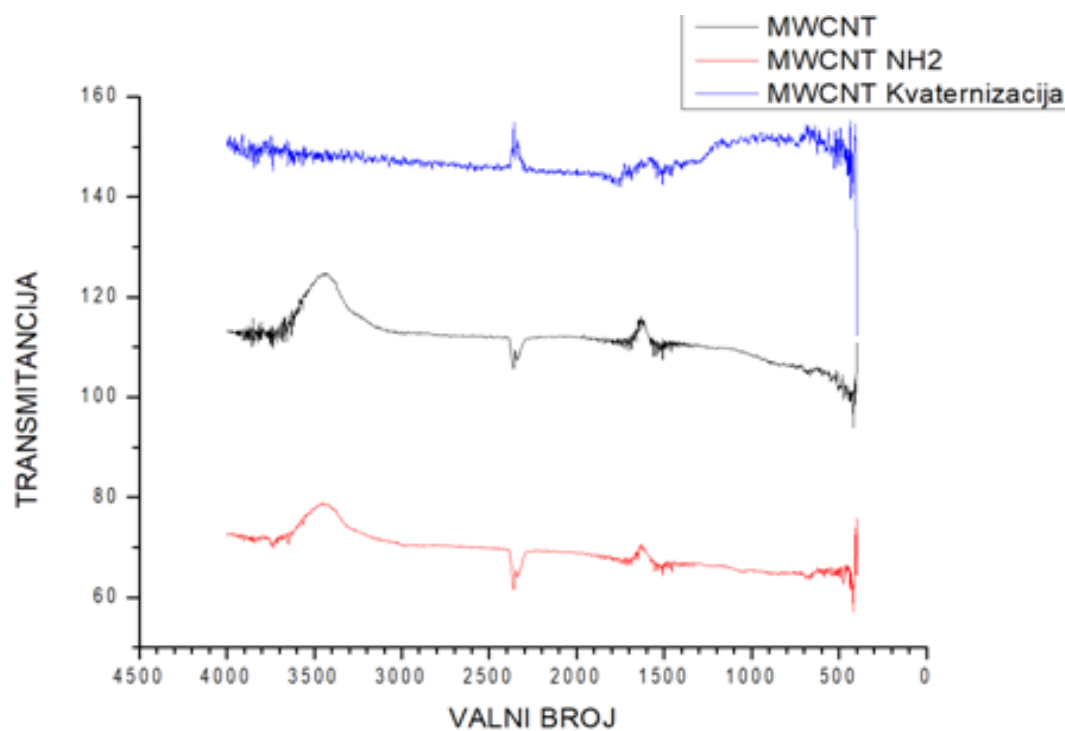
Daljnje analize provedene su samo s produktom dobivenim s komercijalno dostupnim MWCNT- NH_2 kao reaktantom. Drugi pokušaj dokazivanja nastale modifikacije bilo je pomoću NIR-a. Ovom analizom, također se nisu dobili značajni spektri. Nakon provedene reakcije kvaternizacije komercijalno dostupnih NH_2 funkcionaliziranih MWCNT snimljen je FTIR nastalog produkta na temelju kojega je zaključeno da nije došlo do kvaternizacije NH_2 funkcionaliziranih MWCNT. Osim toga snimljen je i FTIR spektar polaznih, komercijalno dostupnih, NH_2 funkcionaliziranih MWCNT pri čemu nije uočen pik koji bi odgovarao vibraciji istezanja amino skupine (*Slika 11*).

Obzirom da se direktnim analizama nije uspješno dokazala funkcionalizacija, pokušano je s nekim indirektnim metodama. Za razliku od nativnih ugljičnih nanocjevčica koje nije moguće raspršiti u vodi, modificirane s kvaternim amonijevim skupinama zbog stvaranja vodikovih veza moguće je raspršiti. Nastala homogena suspenzija jedan je od indirektnih načina za dokazivanje uspješnosti kvaternizacije. Za daljnju primjenu stvoren je ionski kompleks MWCNT s kvaternim amino skupinama s tetrafenilboratnim ionom.

Pripremljeni ionski kompleks koristit će se kao senzorski materijal potencijometrijskog senzora za mjerenje koncentracije anionskih tenzida, a način na koji nastaje ionski kompleks prikazan je na *Slici 12*.



Slika 12. Shema stvaranja ionskog kompleksa za potencijometrijsku detekciju anionskih tenzida



Slika 11. FTIR spektri nefunkcionaliziranih MWCNT (crno), komercijalno dostupnih NH₂ funkcionaliziranih MWCNT (crveno) i pokušaj kvaternizacije komercijalno dostupnih NH₂ funkcionaliziranih MWCNT (plavo)

5. Zaključak

Ugljikove nanocijevi pripadaju skupini fullerena i definirane su kao cijev koje su u cijelosti izgrađene od ugljikovih atoma. Na temelju njihove geometrije i veličine ugljikove nanocijevi uglavnom su kategorizirane kao SWCNT i MWCNT. Ugljikove nanocijevi su relativno inertne.

CNT imaju širok raspon primjena u znanosti, inženjerstvu i okolišu. Zahvaljujući mogućoj funkcionalizaciji CNT (tj. površinskoj modifikaciji nanocijevi) s određenim kemijskim skupinama može se manipulirati njihovom fizičkim, kemijskim ili biološkim svojstvima za različite primjene.

U ovom radu opisana je jedva vrsta kovalentne funkcionalizacije koja u konačnici može služiti kao senzorski materijal u potenciometriji za detekciju anionskih tenzida.

Rad je podijeljen u 2 dijela, gdje su opisane 2 pretpostavljene sheme dobivanje konačnog produkta. U prvom dijelu, pretpostavljena shema sastoji se od 3 koraka koja uključuju nitriranje, redukciju te kvaternizaciju NH_2 funkcionaliziranih MWCNT. Nakon prvog koraka, pomoću FTIR spektroskopije, zaključeno je kako nije došlo do nastanka NO_2 funkcionaliziranih MWCNT. Drugi dio obuhvaća 1 korak i to samo kvaternizaciju, jer su se u ovom dijelu koristile komercijalno dostupne MWCNT modificirane $-\text{NH}_2$ skupinama. Međutim, FTIR spektroskopijom nije uočena kvaternizacija. Iz tog razloga, korištena je indirektna metoda dokazivanja nastalog produkta. Za razliku od nativnih MWCNT, MWCNT modificirane s kvaternim amonijevim skupinama mogu raspršiti u vodi zbog stvaranja vodikovih veza, te je nastanak homogene suspenzije indirektno dokazao uspješnost kvaternizacije. Za daljnju primjenu stvoren je ionski kompleks MWCNT s kvaternim amino skupinama s tetrafenilboratnim ionom te će se kao takav koristiti kao senzorski materijal potenciometrijskog senzora za mjerenje koncentracije anionskih tenzida.

6. Literatura

- [1] P. K. Gupta, L. Hiremath, S. N. Kumar, A. K. Srivastava, N. Shankarnarayan, S. Vidyashree, S. A. Singh, *Nanotechnology*, **5** (2017) 20-32.
- [2] <https://nano-c.com/technology-platform/what-is-a-nanotube/> (13.05.2020.)
- [3] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/single-double-multi-walled-carbon-nanotubes.html> (16.05.2020.)
- [4] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4843> (22.04.2020.)
- [5] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=982> (28.11.2019.)
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, A. M. Rao, *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, **23** (2000) 331-379.
- [7] M. Zhang, J. Li, *Mater. Today Commun.*, **12** (2012) 12-18.
- [8] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer, *Science*, **297** (2002) 787-792.
- [9] K. Varshney, *Int. J. Eng. Res.*, **2** (2011) 660-677.
- [10] P. Pandey, M. Dahiya, *Carbon* **1** (2016) 15-19.
- [11] M. A. Shah, *Nanotechnology applications for improvements in energy efficiency and environmental management*, IGI Global, 2014.
- [12] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science*, **339** (2013) 535-539.
- [13] S. Abdalla, F. Al-Marzouki, A. A. Al-Ghamdi, A. Abdel-Daiem, *Nanoscale Res. Lett.*, **10** (2015) 1-10.
- [14] <https://www.prescouter.com/2017/03/applications-carbon-nanotubes/> (21.01.2020.)
- [15] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, *Biomed Res. Int.*, **2013** (2013) 1-10.
- [16] T. Yin, W. Qin, *Trends. Analyt. Chem.*, **51** (2013) 79-86.

- [17] <https://www.zdnet.com/article/5-surprising-uses-for-carbon-nanotubes/> (22.02.2020.)
- [18] S. Iijima, T. Ichihashi, T. *Nature*, **363** (1993) 603-605.
- [19] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **363** (1993) 605-607.
- [20] F. V. Ferreira, W. Franceschi, B. R. Menezes, A. F. Biagioni, A. R. Coutinho, L. S. Cividanes, *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites* 1st ed, Elsevier, 2019.
- [21] Slika preuzeta sa: <https://nptel.ac.in/courses/103103026/module4/lec39/3.html> (21.06.2019.)
- [22] A. B. Belgacem, I. Hinkov, S. B. Yahia, O. Brinza, A. Farhat, *Mater. Today Commun*, **8** (2016) 183-195.
- [23] J. Berkman, M. Jagannatham, R. Reddy, P. Haridoss, *Diam. Relat. Mater.*, **55** (2015) 12-15.
- [24] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **243** (1995) 49-54.
- [25] <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt/laser-ablation> (03.08.2019.)
- [26] <http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/TutorialsCNTGrowth.pdf> (04.09.2019.)
- [27] L. Hu, Y. Song, J. Ge, J. Zhu, Z. Han, S. Jiao, *J. Mater. Chem. A.*, **5** (2017) 6219-6225.
- [28] <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-current-progress-of-their-polymer-composites/carbon-nanotube-based-polymer-composites-synthesis-properties-and-applications> (11.07.2019.)
- [29] <https://www.ukessays.com/essays/chemistry/application-carbon-nanotubes-2595.php> (07.12.2019.)
- [30] I. Y. Jeon, D.W. Chang, N. A. Kumar, J. B. Baek, *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, InTech, Rijeka, 2011.
- [31] *Carbon Nanotubes-From Research to Applications* Ed.by S.Bianco, InTech, Rijeka, 2011.

- [32] T. A. Mgheer, F. H. Abdulrazzak, *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, **2** (2016) 155-158.
- [33] L. Wang, S. Feng, J. Zhao, J. Zheng, Z. Wang, L. Li, Z. Zhu, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 6060-6064.
- [34] <https://www.brookhaveninstruments.com/what-is-zeta-potential> (15.03.2020.)
- [35] <http://www.tech-faq.com/what-is-ftir-spectroscopy.html> (15.03.2020)
- [36] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (17.03.2020.)
- [37] <https://www.findlight.net/blog/2019/03/27/ftir-principles-applications/> (22.04.2020)
- [38] C. Pasquini, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003), 198-219.
- [39] <https://www.zeiss.com/spectroscopy/solutions-applications/measuring-principle/near-infrared-spectroscopy.html> (23.04.2020.)
- [40] J. G. Smith, *Organic Chemistry* 3rd ed, McGraw-Hill, New York 2011.

7. Prilozi

7.1. Popis oznaka kratica i simbola

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ – natrijev tetrafenilborat

CH_3I – metil jodid

CNT – engl. *carbon nanotube* (ugljična nanocijev)

DMF – dimetilformamid

DWCNT – engl. *double-walled carbon nanotube* (ugljična nanocijev s dvije stijenke)

FTIR – engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy* (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom)

HCl – klorovodična kiselina

HNO_3 – dušična kiselina

H_2O_2 – vodikov peroksid

H_2SO_4 – sumporna kiselina

IR – engl. *infrared spectroscopy* (infracrvena spektroskopija)

ISE – engl. *ion-selective electrode* (ion-selektivna elektroda)

KMnO_4 – kalijev permanganat

MWCNT – engl. *multi-walled carbon nanotube* (višesjenčana ugljkova nanocijevčica)

MWCNT- $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ – višesjenčana ugljkova nanocijevčica funkcionalizirana kvaternim amino skupinama

MWCNT- NH_2 – višesjenčana ugljkova nanocijevčica funkcionalizirana amino skupinama

MWCNT- NO_2 – višesjenčana ugljkova nanocijevčica funkcionalizirana nitro skupinama

NH₄OH – amonijum hidroksid

NIR – engl. *near-infrared spectroscopy* (bliska infracrvena spektroskopija)

PAH – engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon* (policiklički aromatični ugljikovodik)

PECVD – engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition* (plazmom-poboljšano kemijsko parno taloženje)

rpm – engl. *revolutions per minute* (brzina vrtnje u minuti)

SWCNT – engl. *single-walled carbon nanotube* (jednostjenčana ugljikova nanocjevčica)

TEM – engl. *transmission electron microscopy* transmisijaska elektronska mikroskopija