

Sinteza funkcionaliziranih višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica

Ban, Doria

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:272954>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Doria Ban
**SINTEZA FUNKCIONALIZIRANIH VIŠESTJENČANIH
UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA**

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Mateja Budetić

Osijek, 2023.

Sažetak

Ugljikove nanocjevčice su relativno novootkrivena alotropska modifikacija ugljika s mnogim izvrsnim svojstvima poput fleksibilnosti, sposobnosti oporavka od ekstremnog uvijanja, električne i toplinske vodljivosti te sposobnosti emisije elektrona. Fokus mnogih znanstvenih istraživanja novoga doba baziran je na ispitivanje i poboljšavanje svojstava ugljikovih nanocjevčica zbog raznih područja u kojima imaju potencijalne primjene. Ograničavajući faktor za ispunjavanje potencijala predstavlja slaba topljivost ugljikovih nanocjevčica u većini otapala, pa se daljnja istraživanja fokusiraju na njihovu modifikaciju na način koji će što manje utjecati na već postojeća svojstva, ali otvoriti vrata novim primjenama poboljšavajući topljivost. Jedan od načina modifikacije u svrhu poboljšanja topljivosti je funkcionalizacija koja može biti kovalentna i nekovalentna. U ovome je radu opisana sinteza MWCNT–OSO₃H iz komercijalno dostupnih, već kovalentno funkcionaliziranih MWCNT–OH i klorsulfonske kiseline, uz tetrahidrofuran kao otapalo.

Ključne riječi: funkcionalizirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice, kovalentna funkcionalizacija

Abstract

Carbon nanotubes are a relatively recently discovered allotropic modification of carbon with many excellent properties, such as flexibility, the ability to recover from extreme twisting, electrical and thermal conductivity, and the ability to emit an electric field. The focus of many scientific researches of the new era is based on testing and improving the properties of carbon nanotubes due to the various areas in which they have potential applications. The limiting factor for fulfilling the potential is the poor solubility of carbon nanotubes in most solvents, so further research focuses on their modification in a way that will affect the existing properties as little as possible, but open the door to new applications by improving solubility. One way of modifying to improve solubility is functionalization, which can be covalent or non-covalent. This paper describes the synthesis of MWCNT–OSO₃H from commercially available, already covalently functionalized MWCNT–OH and chlorosulfonic acid, with tetrahydrofuran as a solvent.

Key words: functionalized multi-walled carbon nanotubes, covalent functionalization

Sadržaj

1. UVOD	3
2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Povijesni pregled	4
2.2. Struktura i geometrija ugljikovih nanocjevčica	6
2.3. Svojstva i primjena ugljikovih nanocjevčica	8
2.4. Metode sinteze ugljikovih nanocjevčica	10
2.4.1. Metoda lučnog pražnjenja	10
2.4.2. Laserska ablacija	11
2.4.3. Metoda kemijske depozicije pare	12
2.5. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica	13
2.5.1. Kovalentna funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica	14
2.5.2. Nekovalentna funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Korištene kemikalije	17
3.2. Korištena aparatura	17
3.3. Postupak sinteze MWCNT–OSO ₃ H	18
4. ZAKLJUČAK	20
5. POPIS LITERATURE	21

1. UVOD

Ugljikove nanocjevčice (engl. *carbon nanotubes*, CNT) su alotropska modifikacija ugljika otkrivena 1991. godine pri sintezi fulerena. Otkrio ih je Sumio Iijima i opisao ih je kao iglice grafitnog ugljika, promjera od 4 do 30 nm i duljine do 1 μm [1].

Rezultati istraživanja CNT pokazuju kako njihova svojstva nalikuju svojstvima cilindrično uvijenog grafena, ali se mogu smatrati jednodimenzionalnima, jer im je u većini slučajeva promjer dovoljno mali i duljina dovoljno velika [2].

Iijima je sintetizirao CNT koje su se sastojale od dva ili više koncentrična grafenska cilindra te ih nazvao višestjenčanim CNT (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Dvije godine kasnije, otkrivena je druga vrsta CNT, jednostjenčane CNT (engl. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT). Ove se nanocjevčice sastoje od samo jednoga grafenskog cilindra [3]. U obje vrste CNT, debljina stijenke jednoga cilindra jednaka je promjeru atoma ugljika.

Unatoč izvrsnim mehaničkim, električnim i toplinskim svojstvima i mogućnosti široke uporabe, primjena CNT u različitim materijalima otežana je zbog nedostatka njihove topljivosti u vodenim i organskim medijima zbog stabilne strukture čistoga ugljika. Kako bi se savladao problem slabe topljivosti i manipulacije CNT, u proteklim se godinama posvetilo mnogo pozornosti njihovoj funkcionalizaciji, odnosno dodavanju funkcionalnih skupina radi poboljšanja svojstava [4]. Funkcionalizacija se može provoditi mehanički, zračenjem ili fizikalno-kemijskim metodama, kao i endohedralnim ispunjavanjem šupljina nanocjevčica [5].

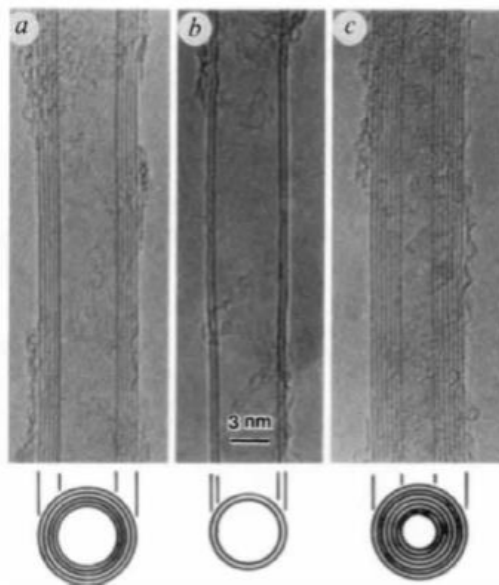
Pri sintezi funkcionaliziranih CNT, moguće je reakcijama supstitucije zamijeniti već postojeće kovalentno vezane funkcionalne skupine. U sklopu ovog rada je provedena modifikacija već funkcionaliziranih MWCNT–OH pomoću klorsulfonske kiseline, odnosno sinteza MWCNT–OSO₃H.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Povijesni pregled

CNT pripadaju novijim nanomaterijalima, široko su prepoznatljive u zadnjih dvadesetak godina, ali povijest njihova istraživanja znatno je duža. Prvi puta su ih opazili i opisali ruski znanstvenici Radushkevich i Lukyanovich davne 1952. godine te kasnije Oberlin i suradnici [6]. Oberlin i suradnici su, u radu iz 1976. godine [7], opisali opažene nitaste strukture ugljika u obliku šupljih cjevčica čiji su slojevi ugljika paralelni s osi niti te kružno uvijeni.

Ipak, u bližoj povijesti otkriće CNT pripisano je Sumiu Iijimi kao prvom znanstveniku koji je opisao postupak sinteze MWCNT pri testiranju nove metode lučnog pražnjenja za sintezu C₆₀ fullerena [6]. Nanocjevčice su rasle na negativnoj strani ugljikove elektrode u sustavu ispunjenom argonom, pri tlaku od 100 Torr. Pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa je primijetio rast, u tom trenutku nepoznatih, struktura ugljika na određenim dijelovima elektrode. Shvatio je kako se radi o jednolikoj cjevčici zbog jednakog broja stijenki s obje strane šupljine i jednakog razmaka između stijenki (Slika 1.) [1]



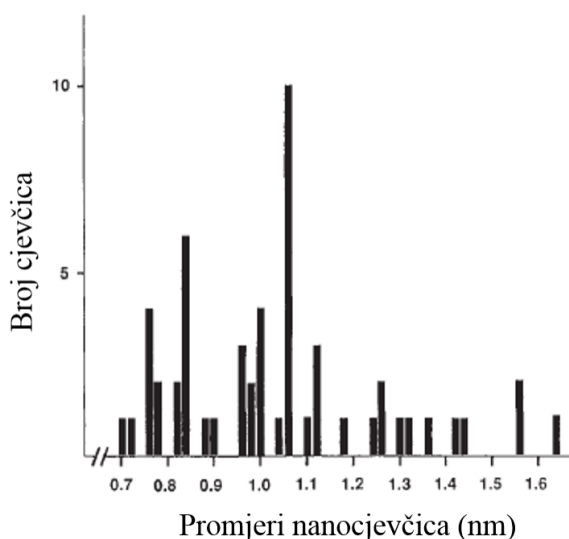
Slika 1. Prikaz prve elektronske mikrografije MWCNT iz 1991. godine [1].

Najtanja struktura se (Slika 1.b) sastojala od dva koncentrična cilindra. Unutarnji je cilindar imao promjer od 4,8 nm, dok je promjer vanjskoga bio 5,5 nm. Razmak između slojeva ugljika iznosio je 0,34 nm, što odgovara razmaku između slojeva u grafitu. Najmanja je opažena cjevčica imala promjer 2,2 nm te je bila u samoj unutrašnjosti MWCNT (Slika

1.c). Taj promjer odgovara prstenu koji se sastoji od oko 30 šesteročlanih ugljikovih prstenova, što nameće naprezanje planarnih veza prstenova. Iijima je pretpostavio da se broj šesteročlanih prstenova unutar same stijenke nanocjevčice razlikuje za 8-9 šesteročlanih prstenova kada se usporede bilo koje dvije cjevčice između kojih postoji razmak od 0,34 nm, odnosno kada se nalaze koncentrično jedna unutar druge [1].

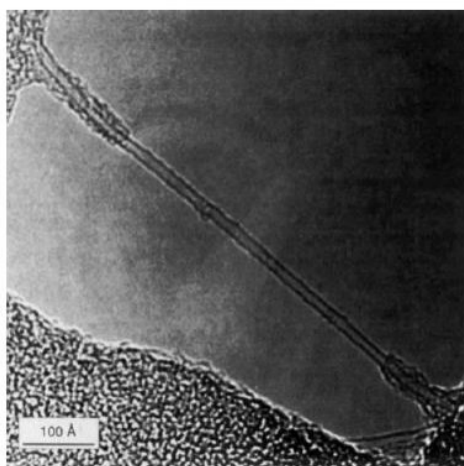
U isto vrijeme mala tvrtka iz Sjedinjenih Američkih Država uspijeva proizvesti puno veće CNT s više sp^3 hibridiziranih mjesta, zbog čega one mjestimično gube koncentričnu strukturu. Nazvane su ugljikova vlakna, a proizvedene su koristeći metodu kemijske depozicije pare. Daljnja su istraživanja rezultirala otkrićem SWCNT 1993. godine. Iijima i suradnici te Bethune i suradnici su u neovisnim radovima opisali proces sinteze jednostjenčanih ugljikovih nanocjevčica [6].

Iijima je opisao: „Pronašli smo jednostjenčane cjevčice u talogu sličnome čađi koji se formirao u komori za lučno pražnjenje, sličnoj kakva se koristi za sintezu fullerena“ [8]. SWCNT često su se pojavljivale u snopovima, ali bile su prisutne i izolirane cjevčice. Promatrali su ih transmisijskim elektronskim mikroskopom te napravili histogram (Slika 2.) koji prikazuje ovisnost broja cjevčica o njihovim promjerima u nanometrима. Promjer ispitanih cjevčica (njih oko 60), varirao je od 0,7 nm do 1,6 nm, sa znatnijim brojem CNT promjera oko 0,8 nm i 1,05 nm. Na temelju daljnjih analiza, pretpostavili su da su SWCNT začetak MWCNT, odnosno srodne, ali jednostavnije strukture [8].



Slika 2. Histogram koji prikazuje učestalost SWCNT različitih promjera u ispitanom uzorku taloga [8].

Bethune i suradnici u svome radu opisuju kako istovremeno isparavanje ugljika i kobalta u komori za lučno pražnjenje dovodi do formacije nanocjevčica vrlo malih promjera (oko 1,2 nm) i stijenki debljine jednoga atoma ugljika. Pri provedenoj sintezi, SWCNT su tvorile mrežaste strukture uz koje su bili prisutni i fulereni, zbog čega je talog bio gumenaste teksture. Pretpostavili su kako su dobivene nanocjevčice feromagnetične zbog načina na koji su, poput paukove mreže, visjele s površina unutar komore. Koristeći transmisijski elektronski mikroskop, uočili su kako su SWCNT većinski bile prekrivene negrafitnim ugljikom, no pojavljivale su se i nanocjevčice koje nisu bile prekrivene istim (Slika 3.). Okrugle strukture oko SWCNT svojim su promjerom odgovarale fulerenima od 60 do 100 ugljikovih atoma. Na temelju opaženoga, zaključili su vrlo važnu ulogu kobalta kao katalizatora te kako je kontroliranjem uvjeta moguće dobiti čišće CNT [9].



Slika 3. Elektronski mikrograf SWCNT [9].

Od vremena otkrića pa do danas, pozornost mnogih znanstvenika usmjerila se na istraživanje svojstava, geometrije i funkcionalizacije CNT, kao i na širok raspon mogućnosti njihove primjene.

2.2. Struktura i geometrija ugljikovih nanocjevčica

SWCNT se strukturno mogu usporediti s uvijenim grafenom, odnosno slojem grafita [6]. Pojavljuju se u tri različita oblika (Slika 4.a)): a) oblik fotelje (engl. *armchair*), čije ime potječe iz asocijacije jer veze između ugljikovih atoma poprečnog prstena podsjećaju na fotelju, b) cik-cak (engl. *zigzag*), čije ime potječe iz činjenice da veze između ugljikovih atoma poprečnog prstena idu cik-cak i c) kiralni oblik (engl. *chiral*), čija se zrcalna slika ne

može preklopiti sa samom CNT. Raznovrsnost tipova strukture proizlazi iz različitog uvijanja grafena uzduž kiralnog vektora C_h (Slika 4.b)), koji je definiran relacijom:

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad m, n \in Z, \quad (1)$$

gdje su a_1 i a_2 jedinični vektori šesterokutne rešetke, a m i n translirajući indeksi iz skupa cijelih brojeva Z [5,10-11].

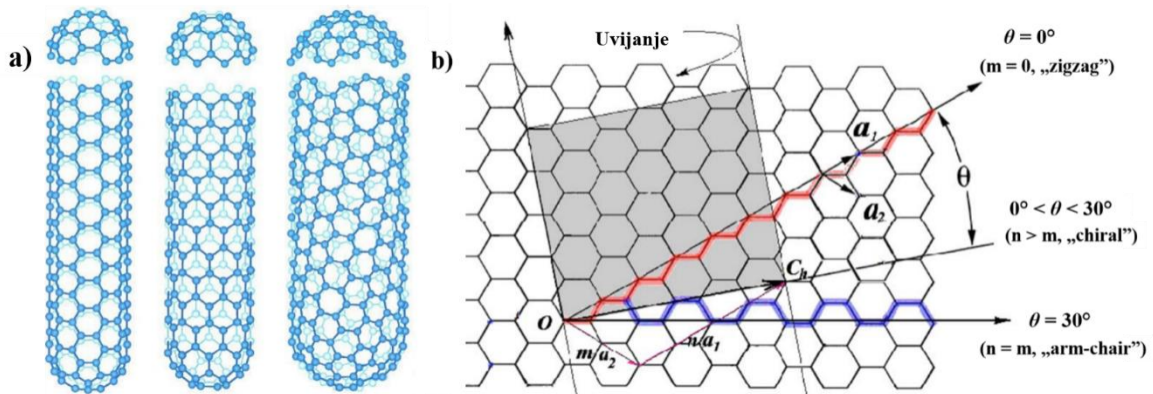
Opseg SWCNT jednak je duljini vektora C_h , na temelju čega se može izraziti promjer nanocjevčice d :

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = 0,0783 \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \cdot nm \quad (2)$$

Kiralni kut θ kreće se od 0° do 30° zbog šesterokutne simetrije ugljikovih atoma, a dan je izrazom:

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right] \quad (3)$$

Par (m, n) i kut θ definiraju u koji će oblik SWCNT uviti. Cik-cak nanocjevčice karakterizira kut kiralnosti $\theta = 0^\circ$ (gdje je $m = 0$ ili $n = 0$), kiralne nanocjevčice $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (gdje je $n \neq m$), a fotelja nanocjevčice $\theta = 30^\circ$ (gdje je $m = n$) [10,11].

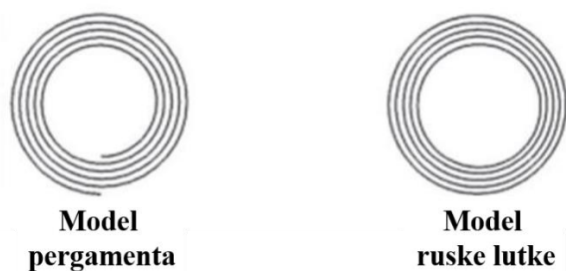


Slika 4. Prikaz strukture SWCNT:

a) Oblici SWCNT: fotelja, cik-cak i kiralni oblik (s lijeva na desno) [11].

b) Ilustracija načina uvijanja grafena [10].

MWCNT pojavljuju se u dva oblika: a) model ruske lutke (engl. *Russian doll*) i b) model pergamenta (engl. *scroll*) (Slika 5.) [12]. Model ruske lutke se sastoji od dvije ili više koncentrične SWCNT, koje uglavnom imaju različite kiralne kuteve θ . Između sastavnih SWCNT je razmak od 0,34 nm, a međusobno su povezane van der Waalsovima silama [11]. Model pergamenta se opisuje kao dugi grafenski list uvijen oko svoje osi [12].



Slika 5. Ilustracija poprečnog presjeka dvaju oblika MWCNT [12].

2.3. Svojstva i primjena ugljikovih nanocjevčica

Potrebna su istraživanja kako bismo pronašli nove materijale s unaprijeđenim fizikalnim svojstvima, uključujući visoku električnu vodljivost, termoelektričnu snagu i vlačnu čvrstoću, te kako bismo smanjili troškove proizvodnje. Takvi novosintetizirani materijali mogli bi pronaći primjenu u različitim područjima. CNT se smatraju jednim od najpogodnijih za ispunjavanje ovih uvjeta, no trenutno samo na razini pojedinačnih nanocjevčica. Za njihovu široku primjenu, potrebno je istražiti kako bi se svojstva CNT u snopovima mogla poboljšati, s obzirom da se ona znatno razlikuju od svojstava pojedinačnih CNT [13].

Zahvaljujući njihovoj strukturi, CNT posjeduju vrhunska mehanička, električna i toplinska svojstva. Pet puta su čvršće, preko stotinu puta jače, a šest puta lakše od čelika te su izuzetno otporne na djelovanje fizičkih sila. CNT posjeduju i izvrsnu fleksibilnost te sposobnost oporavka od ekstremnog savijanja, uvijanja i izvijanja, zbog čega su korisne kao vrhovi sonde u mikroskopiji atomskih sila visoke rezolucije [10,14].

Najupečatljivije svojstvo CNT je električna vodljivost s obzirom na njihova poluvodička ili metalna svojstva. Nanocjevčice čija je razlika translirajućih indeksa n i m ($n - m$) jednaka $3i$ (gdje je i iz skupa N_0) su metalne, iz čega proizlazi da su sve CNT u obliku fotelja one metalnog karaktera (jer im je $n = m$), dok su sve ostale CNT poluvodiči. Teorijski rezultati pokazuju da bi CNT metalnog karaktera imale mogućnost prenošenja električne struje gustoće oko 1000 puta veće od metalnih analoga (poput srebra i bakra) [10,15].

Novija istraživanja ukazuju kako bi CNT mogle biti najbolji vodiči topline ikada otkriveni [14]. Imaju i sposobnost provođenja fonona, odnosno kvantova vibracijske mehaničke energije [10,16]. Prema procjenama, CNT bi mogle provoditi i do 6000 W/mK

na sobnoj temperaturi, što je puno više od bakra, čija je toplinska vodljivost oko 385 W/mK. CNT imaju gotovo nultu toplinsko širenje u ravnini, a zbog opisanih toplinskih svojstava bi se uskoro mogle primjenjivati kao minijaturni toplinski vodovi u nizu materijala i uređaja [10,14].

CNT imaju sposobnost emisije elektrona, što podrazumijeva tuneliranje elektrona iz metalnog vrha materijala u vakuum pri djelovanju jakog električnog polja. Razlog njihove mogućnosti emitiranja elektrona je njihova struktura, odnosno jednodimenzionalnost. Na slobodnom kraju nanocjevčice može se razviti snažno električno polje, čak i pri umjerenim naponima. S obzirom da se uz elektrone emitira i svjetlost u vidljivom dijelu spektra (engl. *visible spectrum*, VIS) koja je inducirana emisijom samog elektronskog polja, već se dugo istražuje njihova primjena u proizvodnji ravnih zaslona elektroničkih uređaja, poput mobitela. Tvrtka *Samsung Electronics Co.* uspješno je proizvela takav zaslon, koji će uskoro biti komercijaliziran korištenjem ove metode [14].

Zahvaljujući njihovim nevjerojatnim mehaničkim, električnim, transportnim i toplinskim svojstvima, CNT imaju mnoge primjene. Široko se koriste u uređajima za emisiju polja, elementima nanoelektričnih uređaja, spremnicima za skladištenje plina, kao i za skladištenje energije, pročišćavanje vode, proizvodnju sportske opreme te raznih premaza i elektromagnetskih štitova, iako je njihova trenutna najraširenija primjena u strukturnom ojačanju drugih materijala poput cementa [17,18].

Značajno su otkriće za isporuku lijekova u organizmu zbog toga što funkcionalizirane CNT veoma lako prolaze kroz stanične membrane, a dodatna je prednost što se na jednu CNT može istovremeno vezati više funkcijskih skupina, odnosno bioaktivnih molekula. To otvara mogućnost isporuke lijekova, kontrastnih sredstava i ciljnih molekula u isto vrijeme, iako je za uspostavljanje kliničke uporabe potrebno još mnogo istraživanja [19].

Zbog njihovih apsorpcijskih karakteristika u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra, obećavajuća primjena CNT je uporaba u solarnim pločama. Za izradu takvih solarnih ploča, bilo bi moguće koristiti mješavinu CNT i C₆₀ fullerena, pri čemu bi molekule fullerena služile za „zarobljavanje“ elektrona, dok bi CNT služile za njihovo pokretanje i protok [18].

Osim što CNT mogu pohranjivati električnu energiju, u tijeku je provođenje istraživanja njihove upotrebe za pohranjivanje vodika koji se može koristiti kao izvor goriva. Gusto skladištenje plinova (posebno vodika) bez njihove kondenzacije je moguće zbog kapilarnog efekta u malim SWCNT [20].

CNT još uvijek imaju širok raspon neistraženih potencijalnih primjena u raznim područjima poput zrakoplovstva, energetike te automobilske, kemijske ili medicinske industrije u kojima bi se mogle koristiti kao adsorbensi plinova, nosači katalizatora, sonde, kemijski senzori, biosenzori te nanoreaktori [17].

2.4. Metode sinteze ugljikovih nanocjevčica

Prve su tehnike za sintezu CNT zahtijevale visoke temperature, poput metode lučnog pražnjenja i laserske ablacije. Danas se ove metode zamjenjuju tehnikama kemijske depozicije pare pri nižim temperaturama zbog mogućnosti preciznije kontrole orijentacije, poravnanja, duljine, promjera, gustoće i čistoće CNT. Moguće je koristiti i neke nestandardne tehnike poput tekuće pirolize, no one nisu pogodne za industrijski način proizvodnje CNT. Većina ovih metoda zahtijeva uvođenje različitih plinova u vakuum. Metode plinske faze su volumetrijske metode, što ih čini pogodnima za primjene koje zahtijevaju industrijske razmjere sinteze [6].

Koja se god metoda primjenjuje, CNT se uvijek sintetiziraju uz brojne primjese čija vrsta i količina ovise o korištenoj tehnici. Najčešće primjese sadrže amorfni ugljik, fullerene te metale koji služe kao katalizatori, obično željezo, kobalt, molibden ili nikal, pa je jedan od najvećih izazova pri sintezi CNT njihovo pročišćavanje [6].

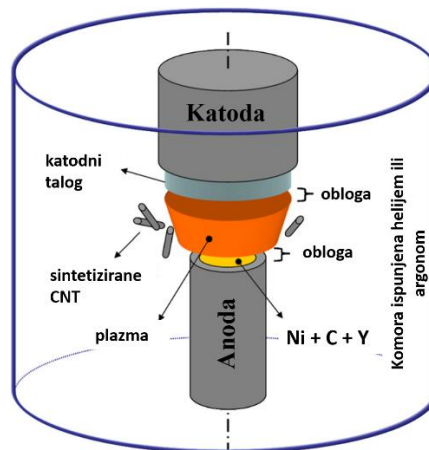
2.4.1. Metoda lučnog pražnjenja

Metoda lučnog pražnjenja (engl. *arc-discharge*) pripada metodama sinteze CNT koje se provode pri visokim temperaturama (preko 1700 °C), što obično uzrokuje rast nanocjevčica s manje strukturnih defekata u usporedbi s drugim tehnikama [6]. Strukturnim defektima kod CNT se smatraju mjesta u strukturi gdje dolazi do odstupanja od idealne periodične kristalne strukture (u kojoj je ugljik sp^2 hibridiziran), odnosno mjesta na kojima je ugljik sp^3 hibridiziran. Defekti mogu biti uzrokovani narušavanjem dvostrukih veza između ugljikovih atoma, nedostatkom ugljikovih atoma u strukturi CNT, inkluzijama i nečistoćama, kao i fizičkim oštećenjima poput pukotina i dislokacija. Ove promjene mogu značajno utjecati na svojstva CNT, pa je često poželjno da je defektnih mjesta u strukturi što manje.

Sinteza CNT metodom lučnog pražnjenja provodi se u cilindričnoj komori ispunjenoj helijem ili argonom u kojoj se nalaze katoda i šuplja anoda, obje sačinjene od grafita (Slika

6.). Anoda je ispunjena niklom, ugljikom i itrijem. Tlak u komori je između 50 i 700 mbar. Elektrode su udaljene 1 mm te spojene na vanjski istosmjerni izvor napajanja od oko 30 V. Istosmjerna struja između 50 i 120 A stvara visokotemperaturnu plazmu ($t > 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) u prostoru između elektroda. Zbog toga grafitne elektrode brzo sublimiraju te se djelovanjem visoke temperature njihove pare ioniziraju, pa se kondenzacijom ugljika i čestica katalizatora tvore CNT u obliku mreže koja se taloži na elektrode i stijenke komore [21,22]. S obzirom da se za vrijeme sinteze elektrode troše, anoda zahtijeva kontinuirano premještanje kako bi se održao stalan razmak između ugljikovih elektroda. Regulacijom napona i razmaka među elektrodama, moguće je smanjiti nagle promjene u plazmi [21].

Većina se sintetiziranih MWCNT nalaze u mekoj jezgri katodnog taloga, dok se SWCNT pronalaze uglavnom na bočnoj površini katode, na gornjoj stijenci komore i u obliku mreže između katode i stijenke komore. Također je uočeno kako katodni talog ima zanemarive količine nikla, dok je njegova koncentracija puno viša u talogu na bočnim površinama elektrode i unutar mreže [22].



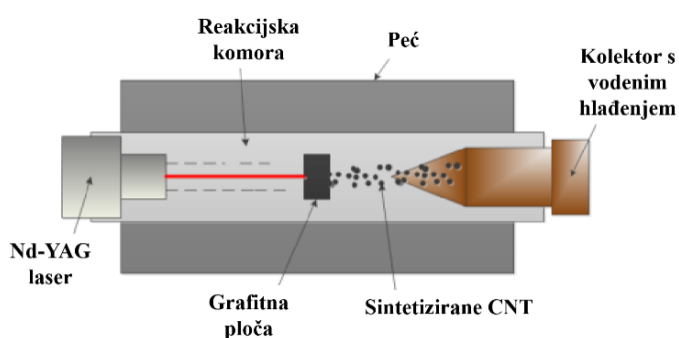
Slika 6. Ilustracija komore za lučno pražnjenje za sintezu CNT [22].

2.4.2. Laserska ablacija

Princip djelovanja laserske ablacije (engl. *laser ablation*) sličan je metodi lučnog pražnjenja. Za stvaranje visoke temperature na grafitnoj ploči s niklom i kobaltom koristi se laserski izvor, odnosno visokoenergetski laser. Postupak sinteze provodi se u komori (Slika 7.) pri temperaturi od oko $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sublimirani ugljik se brzo hladi u struji inertnog plina (He ili Ar), čiji protok odnosi sintetizirane CNT do površine kolektora [21,23].

Laserska ablacija omogućuje sintezu CNT visoke čistoće i definirane kiralne strukture [21]. Ovom se metodom uglavnom dobivaju SWCNT, u količinama između 1 g i 10 g. Nanocjevčice formirane ovom metodom najčešće su kvalitetnije od onih proizvedenih metodom lučnog pražnjenja, iako su samo neke od mana ove metode mala količina sintetiziranih CNT, skupa aparatura te velika potrošnja energije [23].

Svojstva sintetiziranih CNT metodom laserske ablacije ovise o mnogim faktorima poput svojstava samoga lasera, strukturnog i kemijskog sastava ciljanog materijala (grafitne ploče), tlaku komore, udaljenosti između lasera i grafitne ploče te kemijskog sastava, protoka i tlaka inertnog plina [6].



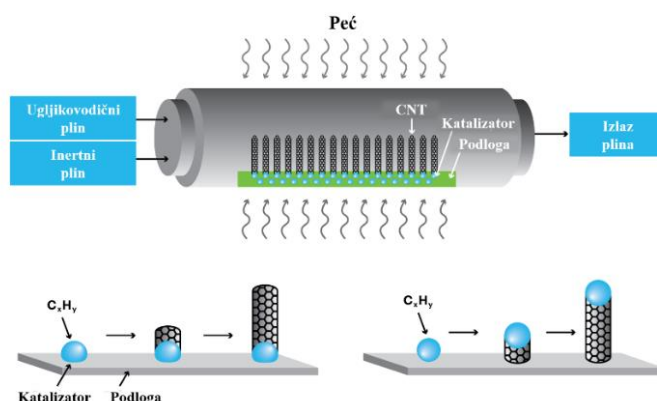
Slika 7. Ilustracija komore za lasersku ablaciju pri sintezi CNT [23].

2.4.3. Metoda kemijske depozicije pare

U metodi kemijske depozicije pare (engl. *chemical vapor deposition*, CVD), katalizator se prvo nanosi na podlogu na kojoj će kasnije rasti CNT [24]. Metali koji služe kao najefikasniji katalizatori su željezo, nikal i kobalt [25]. Podloga s katalizatorom stavlja se u CVD reaktor (Slika 8.), a kada se reaktor zagrije na povoljnu temperaturu (obično između 600 i 1200 °C) u reakcijsku se komoru pušta smjesa plinova koja se sastoji od ugljikovodičnog plina i inertnog plina. Kao ugljikovodični plin mogu se koristiti eten, metan ili etil (ali i mnogi drugi poput benzena i propena), dok se kao inertni plin najčešće koriste dušik, vodik ili argon. Reakcija se odvija između 15 i 60 minuta [24]. Katalizatori pomažu u cijepanju veza između ugljika i vodika, nakon čega se slobodni ugljik otapa u nanočesticama katalizatora. Kada topljivost ugljika dosegne svoju granicu, taloži se u obliku CNT [21].

Metalne čestice katalizatora mogu biti uklopljene na vrhu ili na dnu sintetizirane ugljikove nanocjevčice, što ovisi o površinskoj difuziji te interakcijama između metala i

podloge – ako su interakcije slabe, čestice katalizatora uklopljene su na dnu CNT, a ako su interakcije jake, čestice su uklopljene na vrhu (Slika 8.) [21].

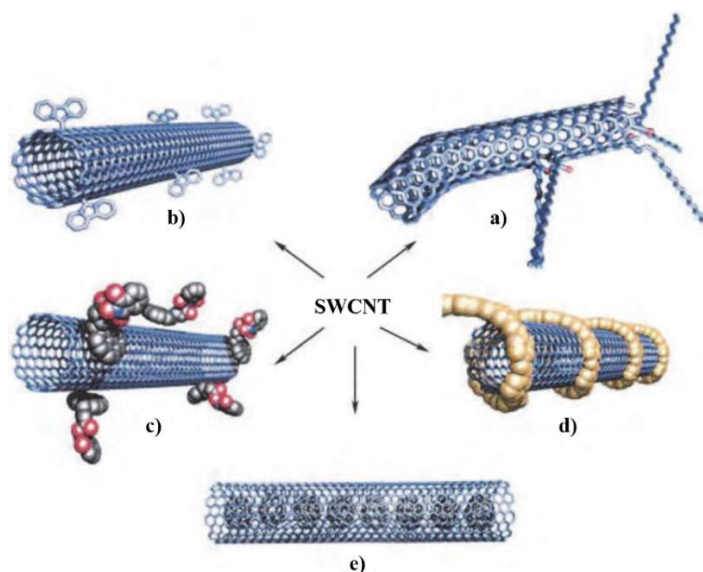


Slika 8. Ilustracija reaktora za metodu kemijske depozicije pare (gore) te shematski prikaz načina rasta CNT, ovisno o položaju čestica katalizatora (dolje) [26].

2.5. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica

Funkcionalizacija CNT jedan je od najvažnijih izazova organske kemije i kemijske nanotehnologije današnjice. Osim što ima kritičnu ulogu u omogućavanju novih primjena u nanotehnologiji i bionanotehnologiji, ima i potencijal otkrivanja novih metoda funkcionalizacije drugih nanomaterijala. Modifikacija CNT ključan je dio prilagođavanja svojstava za razne primjene u nanoelektronici, bionanosenzorima, nanoprekidačima, nanootpornicima i slično [27].

CNT u otapalima stvaraju agregate zbog djelovanja jakih van der Waalsovih sila, njihova jednolika površina nema mogućnost interakcije s otapalom, a komercijalno se najčešće isporučuju u obliku zapletenih snopova, što dodatno otežava njihovu disperziju [28,29]. Disperzivnost CNT može se povećati mehaničkim putem (ultrazvukom) ili kemijskim putem (funkcionalizacijom). Reaktivna mjesta na CNT mogu se dobiti usitnjavanjem nanocjevčica ili zračenjem [5]. Metode funkcionalizacije mogu se podijeliti na dvije glavne skupine: a) kemijska, odnosno kovalentna funkcionalizacija te b) fizikalna, odnosno nekovalentna funkcionalizacija. U metode kovalentne funkcionalizacije najčešće se ubrajaju funkcionalizacija defektnih, odnosno sp^3 hibridiziranih mjesta te funkcionalizacija bočnih zidova (Slika 9.a) i 9.b)), dok se u nekovalentne metode ubrajaju egzohedralna funkcionalizacija pomoću tenzida ili polimera te endohedralna funkcionalizacija (Slika 9.c), 9.d) i 9.e)) [28].



Slika 9. Ilustracija mogućih načina funkcionalizacije SWCNT – isti se principi odnose i na funkcionalizaciju vanjskoga cilindra MWCNT [28].

2.5.1. Kovalentna funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica

Metoda kovalentne funkcionalizacije zahtijeva reaktivne vrste koje mogu tvoriti kovalentne adukte s sp^2 hibridiziranim ugljikom CNT. Glavna je prednost ove vrste funkcionalizacije čvrstoća veze koja je daleko veća od nekovalentnih interakcija, no zahtijeva oštećenja bočnih stijenki, zbog čega se narušava struktura nepovratnim gubitkom dvostrukih veza. Ovakva vrsta promjena strukture bočnih stijenki CNT može utjecati na svojstva vodljivosti, pa time i na razne primjene [30].

Izravna funkcionalizacija bočnih stijenki prva je moguća metoda kovalentne funkcionalizacije, a popraćena je promjenom hibridizacije iz sp^2 u sp^3 i istovremenim gubitkom p -konjugacijskog sustava. Ova se modifikacija može provesti reakcijom s molekulama visoke reaktivnosti, na primjer s fluorom. Veza ugljika i fluora (C–F) osigurava supstitucijsko mjesto za daljnju funkcionalizaciju, a atom fluora može biti uspješno zamijenjen s amino, alkilnim i hidroksilnim skupinama. Moguće su i druge reakcije poput cikloadicije (Diels-Alderova reakcija), dodavanje karbena i nitrena, kloriranje, bromiranje te hidrogeniranje [28].

Kape na krajevima nanocjevčica obično se sastoje od hemisfera veoma sličnih fullerenu, zbog čega su veoma reaktivne u usporedbi s bočnim stijenkama CNT. Same stijenke sadrže defektna mjesta koja mogu biti Stone-Wallovevi defekti (umjesto dva

šesteročlana prstena, u strukturi se nalaze jedan peteročlani i jedan sedmeročlani prsten), sp^3 hibridizirani defekti ($-R$ ili $-OH$ skupina vezana na ugljik) te prazna mjesta u ugljičnoj rešetci CNT (koja u oksidacijskim uvjetima mogu tvoriti $-COOH$ skupine) [28]. CNT sadrže 1-3 % defekata koji se prirodno javljaju tijekom sinteze zbog ultrazvučne obrade ili jakog miješanja, no mogu se stvoriti i namjerno kako bi se povećala reaktivnost [30]. Ciljano stvaranje defekata u strukturi može se provesti djelovanjem jakih kiselina ili jakih oksidansa, pri čemu se mogu dobiti karboksilne, keto, hidroksilne ili esterske skupine koje se mogu koristiti za daljnje kemijske reakcije poput silanizacije, tiolize, esterifikacije, ali mogu biti i preteče nekih biomolekula [28].

Kovalentna funkcionalizacija može se vršiti i na kapama CNT i na njihovim bočnim stijenkama zbog spomenutih reaktivnijih struktura. Ova vrsta modifikacije CNT poboljšava njihovu topljivost u raznim organskim otapalima [28].

2.5.2. Nekovalentna funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica

Modifikacija nanocjevčica može se postići i nekovalentnom funkcionalizacijom. Osnovno načelo nekovalentne modifikacije CNT je spontano vezanje atoma ili molekula na njihovu površinu [31]. Poznati primjeri molekula koje se spontano okupljaju u micelle oko CNT su polimeri, policiklički aromatski spojevi, neke biološke vrste i tenzidi [30]. Kemijske se vrste za površinu CNT vežu slabim nekovalentnim interakcijama (poput van der Waalsovih i π - π interakcija), što dovodi do stvaranja supramolekularnih struktura koje lako disociraju u različitim uvjetima. Van der Waalsove sile djeluju između CNT i polimera ili organskih molekula, uglavnom zbog njihove hidrofobnosti, dok se π - π interakcije stvaraju zbog prisutnosti p -konjugacijskog sustava. Uz spomenute se interakcije često javljaju i Coulombove sile i vodikove veze. Za razliku od kovalentne funkcionalizacije, tijekom nekovalentne interakcije svojstva nanocjevčica su očuvana [31].

Endohedralna funkcionalizacija podrazumijeva ulazak molekula u šupljinu CNT (kroz mjesta na kojemu se nalaze defekti) te njihovo vezanje. Do sada su endohedralnim pristupom uspješno vezani razni fulereni (C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{80} , C_{82}), kao i neki metalofulereni, ali i razni elementi poput zlata, srebra i njihovih spojeva. Osim nevedenih spojeva, unutar šupljine CNT se mogu vezati i biološke molekule poput malih proteina, DNA i RNA. Ograničenje ove metode je veličina kemijskih vrsta koje se vežu, veličina mora biti manja od promjera ugljikovih nanocjevčica [31].

Egzohedralna funkcionalizacija podrazumijeva vezanje raznih molekula oko vanjske površine CNT, a njena je prednost što te molekule mogu biti bilo koje veličine i oblika. CNT se ovom metodom mogu funkcionalizirati adsorpcijom malih aromatskih molekula, omatanjem polimera, tenzidima ili raznim biološkim molekulama, što omogućuje širok spektar primjena [31].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korištene kemikalije

Prilikom sinteze MWCNT–OSO₃H korištene su kemikalije prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Kemikalije korištene za sintezu SWCNT–OSO₃H.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W (%)
MWCNT–OH (Ø = 20-30 nm, L = 10-30 µm)	-	-	+95
suhi tetrahidrofur (THF)	(CH ₂) ₄ O	72,11	≥99,5
klorsulfonska kiselina	HSO ₃ Cl	166,52	99
kalijev karbonat	K ₂ CO ₃	138,205	„pro analysis“ (p.a.)
ultračista voda	H ₂ O	18,015	100

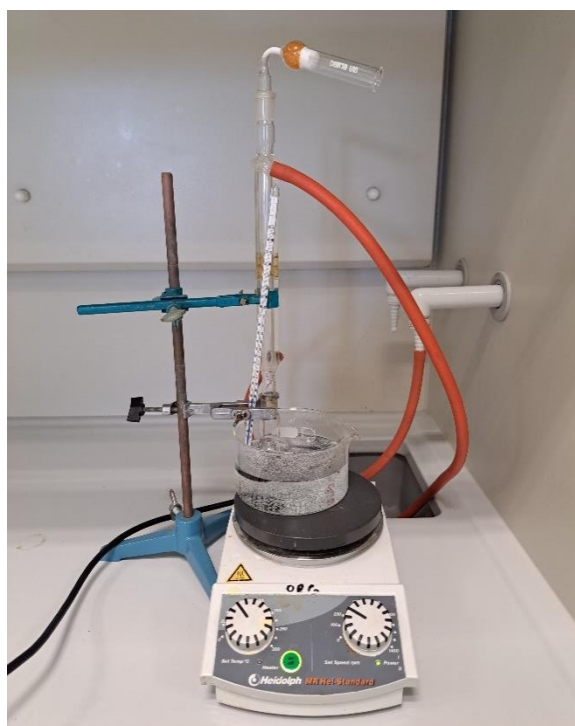
3.2. Korištena aparatura

Prilikom sinteze MWCNT–OSO₃H korišteni su sljedeći uređaji i pribor:

- analitička vaga
- pipete, propipeta
- magnetska miješalica s grijanjem, magnet
- tikvica s okruglim dnom (5 mL)
- termometar
- povratno hladilo
- klor-kalcijeva cijev
- vodena kupelj
- kivete za centrifugu
- centrifuga
- sušionik
- vorteks
- laboratorijske čaše (50 mL)
- univerzalni lakmus papir
- štapule, kapalice, pinceta.

3.3. Postupak sinteze MWCNT–OSO₃H

U tikvici s okruglim dnom od 5 mL izvavano je 250 mg MWCNT–OH. Zatim su u tikvicu dodani suhi THF (4mL) i klorsulfonska kiselina (375 μL). Klorsulfonska kiselina dodana je polagano i uz stijenku tikvice zbog burne reakcije koja je uslijedila nakon dodavanja. Tikvica s reakcijskom smjesom je zagrijavana 5 h na vodenoj kupelji (uz refluks) na temperaturi pri 75 °C, prikazano na Slici 10.



Slika 10. Fotografija aparature korištene za refluksiranje pri sintezi MWCNT–OSO₃H.



Nakon 5 h reakcijska smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu i dodani su K₂CO₃ (25 mg) i suhi THF (1 mL). Reakcijska smjesa je promiješana kružnim pokretima i kapalicom raspoređena u četiri kivete za centrifugu kako bi bile podjednake mase. Kivete su centrifugirane 10 minuta na 23 °C brzinom od 15000 rpm. Po završetku centrifuge, supernatant (koji je sadržavao zaostali THF i KCl) je odekantiran i bačen, a talog je osušen u sušioniku na 40 °C kroz 24 sata.



Nakon sušenja, u svaku je kivetu dodana ultračista H_2O ($750 \mu\text{L}$), smjesa je promiješana na vorteksu te su kivete centrifugirane 5 minuta na temperaturi pri $23 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzinom od 15000 rpm. Supernatant je odekantiran u malu čašu te ispitan univerzalnim lakmus papirom. Nakon prvog ispiranja, pH vrijednost je bila 1. Talog je ispran opisanim postupkom (od zaostalog KCl i H_2SO_4) do $\text{pH} = 5$, za što je bilo potrebno 9 ispiranja. Kivete s talogom su stavljene u sušionik na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ kroz 24 h. Dobiven je praškasti produkt crne boje, a masa sintetiziranih $\text{MWCNT-OSO}_3\text{H}$ je iznosila 0,2339 g.



Slika 11. Fotografija supernatanta i taloga nakon posljednjeg ispiranja.

4. ZAKLJUČAK

CNT su alotropska modifikacija ugljika, a pojavljuju se u dva oblika: kao jednostjenčane ili višestjenčane, pri čemu se MWCNT sastoje od dvije ili više SWCNT. Prvi puta su opisane 1952. godine, ali široj su javnosti postale poznate tek 1991., kada ih je sintetizirao Sumio Iijima u pokušaju sinteze fullerena. To je pokrenulo mnoga istraživanja njihovih svojstava, geometrije i načina modifikacije.

Strukturno se mogu usporediti s uvijenim grafenom u kojem je ugljik sp^2 hibridiziran. SWCNT (i pojedinačni cilindri u MWCNT) strukturno se dijele s obzirom na to kako je grafen uvijen u oblik fotelje, cik-cak oblik i kiralni oblik, dok se MWCNT pojavljuju kao model ruske lutke ili model pergamenta.

Zbog svoje strukture CNT imaju vrhunska svojstva, uključujući mehanička, električna i toplinska te zbog toga imaju širok spektar primjena. Vrlo su elastične, imaju veliku vlačnu čvrstoću, izvrsno provode toplinu te imaju sposobnost emisije elektrona. Mogu biti poluvodiči ili imati metalni karakter, što je određeno njihovom strukturom. Svoju su primjenu pronašle u mikroskopiji atomskih sila, proizvodnji ravnih zaslona elektroničkih uređaja, uređajima za emisiju polja, nanoelektričnim uređajima, u skladištenju energije i mnogim drugim, ali najraširenija je njihova primjena u strukturnom ojačanju drugih materijala.

Imaju mnoge moguće primjene, a samo neke od njih su isporuka lijekova u organizmu, protok elektrona u solarnim pločama, skladištenje vodika kao izvora goriva te primjena CNT u obliku minijaturnih toplinskih vodova. Međutim, sve se potencijalne primjene temelje na svojstvima pojedinačnih CNT, koja su mnogo drugačija od onih realnih.

CNT se mogu sintetizirati metodom lučnoga pražnjenja, laserskom ablacijom ili metodom kemijske depozicije pare, dok se njihova svojstva drastično mijenjaju njihovom funkcionalizacijom, koja otvara vrata razvijanju novih primjena. Funkcionalizacija može biti kovalentna ili nekovalentna. Nekovalentna je modifikacija preferirana jer ne mijenja svojstva vodljivosti.

Kovalentno funkcionalizirane CNT osiguravaju supstitucijsko mjesto za daljnju funkcionalizaciju, što je bio pristup sinteze u ovome radu. Uspješno je sintetizirano 0,2339 g MWCNT–OSO₃H iz MWCNT–OH, klorsulfonske kiseline i kalijeva karbonata, čime se osigurala bolja disperzija MWCNT za daljnje upotrebe.

5. POPIS LITERATURE

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991), 56–58.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, **33**(7), (1995), 883-891.
- [3] S. Iijima, *Physica B: Condensed Matter*, **323**(1–4), (2002), 1-5.
- [4] Dyke CA, Tour JM, *Chemistry*, **10**(4), (2004), 812-817.
- [5] M. Hajduković, *Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora*, Doktorski rad, (2017), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- [6] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **21**, (2011), 15872-15884.
- [7] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth*, **32**(3), (1976), 335-349.
- [8] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, (1993), 603–605.
- [9] D. Bethune, C. Kiang, M. de Vries, et al, *Nature*, **363**, (1993), 605–607.
- [10] H. Shima, *Materials (Basel)*, **5**(1), (2011), 47-84.
- [11] J. Košak i G. Bilalbegović, *Matematičko-fizički list*, **LIII 1**, (2002-2003), 20.
- [12] C. Wong, M. Pumera, *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, (2013), 15.
- [13] E.M. Elsehly, E.M.M. Ibrahim, Medhat A. El-Hadek, A. El-Khouly, V. Khovaylo, Z.M. Elqahtani, N.G. Chechenin, A.M. Adam, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **146**, (2023).
- [14] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4842> (18.7.2023.)
- [15] J. Košak, G. Bilalbegović, *Matematičko-fizički list*, **LIII 2**, (2002-2003), 74.
- [16] <https://www.britannica.com/science/phonon> (19.7.2023.)
- [17] V. N. Popov, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **43**(3), (2004), 61-102.
- [18] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5977> (19.7.2023.)
- [19] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, *Current Opinion in Chemical Biology*, **9**(6), (2005), 674-679.
- [20] E. Anikina, A. Banerjee, V. Beskachko, R. Ahuja, *ACS Applied Nano Materials*, **2**(5), (2019), 3021-3030.
- [21] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F. X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Y. Yang, *Chemical Society Reviews*, **44**(10), (2015), 3295–3346.
- [22] M. Kundrapu, J. Li, A. Shashurin, M. Keidar, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **45**(31), (2012).

- [23] J. P. Gore, A. Sane, *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, InTech, (2011).
- [24] K. A. Shah, B. A. Tali, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **41**, (2016), 67-82.
- [25] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, *Chemical Physics Letters*, **315**(1–2), (1999), 25-30.
- [26] <https://tuball.com/articles/single-walled-carbon-nanotubes> (24.7.2023.)
- [27] S. Manzetti, J.C.P. Gabriel, *International Nano Letters*, **9**, (2019), 31–49.
- [28] I.-Y. Jeon, D. Wook, N. Ashok, and J.-B. Baek, *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, InTech, (2011).
- [29] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, A. Al Warthan, *Arabian Journal of Chemistry*, **5**(1), (2012), 1-23.
- [30] M.V. Kharlamova, M. Paukov, M.G. Burdanova, *Materials (Basel)*, **15**(15), (2022).
- [31] M. Matiyani, M. Pathak, B.S. Bohra, N.G. Sahoo, *Handbook of Carbon Nanotubes*, Springer, Cham. (2021).