

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Danijela V. Brkovi

**UTICAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA
MODIFIKACIJE POVRŠINE
UGLJENIČNIH NANOMATERIJALA
NA NJIHOVA SVOJSTVA I
Mogućnosti primene**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Danijela V. Brkovi

**EFFECT OF CARBON NANOMATERIALS
SURFACE MODIFICATION
PROCEDURES ON THEIR PROPERTIES
AND APPLICATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Aleksandar Marinković**, docent,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Petar Uskoković**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Vesna Radojević**, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Rajko Šašić**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Vera Pavlović**, docent,
Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet

Datum odbrane: _____

Uticaj različitih postupaka modifikacije površine ugljeničnih nanomaterijala na njihova svojstva i mogućnosti primene

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije je izvršena kovalentna funkcionalizacija površine ugljeničnih nanomaterijala primenom dva različita postupka modifikacije. Prvi postupak se zasniva na uvođenju 1,3-dikarbonilnih jedinjenja Bingelovom reakcijom na površinu višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT), dok su u drugom postupku na površinu MWCNT i grafena uvedene kiseonične funkcionalne grupe plazmom dobijenom pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja (DBD) na atmosferskom pritisku. U daljem toku istraživanja su pripremljeni nanokompoziti funkcionalizovanih MWCNT sa amorfnim polimerom poli(metil metakrilatom) (PMMA) i elektroprovodnim polianilinom (PANI).

Na grafensku površinu MWCNT su preko ciklopropanskog prstena uvedena 1,3-dikarbonilna jedinjenja primenom dve metode funkcionalizacije koje se zasnivaju na Bingelovoj reakciji. Prva metoda podrazumeva direktno uvođenje dietil malonata, barbiturne kiseline, dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona na površinu nanocevi Bingelovom reakcijom. U drugom postupku, površina MWCNT-a najpre je modifikovana dietil malonom, a potom su izvedene reakcije sinteze (zatvaranja prstena) barbiturne i tiobarbiturne kiseline sa ureom, odnosno tioureom. Ciklopropanski prsten na površini nanocevi ne narušava inherentnu grafensku strukturu nanomaterijala što se ispoljava u značajnom poboljšanju električnih svojstava i malim vrednostima poluprovodničke površinske otpornosti funkcionalizovanih MWCNT, naročito nakon dejstva električnog polja na disperziju nanomaterijala u rastvaru uz zagrevanje do 80°C. Funkcionalizovane MWCNT su pokazale bolja disperzibilna svojstva i prisustvo 1,3-dikarbonilnih jedinjenja je učinilo površinu nanocevi hidrofilnijom i pristupačnijom za prilaz elektrolita što je rezultovalo povećanom kapacitivnošću Au/MWCNT elektroda. Optimizovana je geometrija 1,3-dikarbonilnih jedinjenja na površini MWCNT semi-empirijskim proračunima (PM6) i određen je molekularni elektrostatički potencijal (MEP).

U drugom delu doktorske disertacije je izvršena funkcionalizacija višeslojnih ugljeni nih nanocevi i grafena plazmom dobijenom pomo u dielektri nog barijernog pražnjenja (DBD). Tretman DBD plazmom podrazumeva izlaganje nano estica parcijalno jonizovanom gasu vazduha dobijenog elektri nim pražnjenjem izme u dve elektrode razdvojene izolacionom elektri nom barijerom. Prou avan je uticaj vremena trajanja tretmana na stepen funkcionalizacije kiseoni nim grupama i utvr eno je da se najve i stepen funkcionalizacije postiže pri energiji pražnjenja od 720 J mg^{-1} za MWCNT i 240 J mg^{-1} za grafen, što odgovara vremenima trajanja tretmana od 30, odnosno 10 minuta. Produženo izlaganje ugljeni nih nanomaterijala tretmanu DBD plazmom redukuje broj funkcionalnih grupa na površini. Utvr eno je da uvo enje kiseoni nih funkcionalnih grupa DBD plazmom ne narušava strukturu ugljeni nih nanomaterijala kao konvencionalni procesi oksidacije u kiselinama. Tanki provodni filmovi DBD tretiranih nanomaterijala na PMMA supstratu su pokazali male vrednosti poluprovodni ke površinske otpornosti, naro ito nakon hemijskog post-tretmana.

Funkcionalizovani nanomaterijali su okarakterisani infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) i ultra-ljubi astom i vidljivom (UV-vis) spektroskopijom. Uspešnost izvršenih funkcionalizacija je potvr ena rezultatima elementarne analize i temperaturno programirane desorpcije (TPD) koriš enjem TG-MS tehnike. Morfologija pripremljenih materijala je ispitana skeniraju om elektronskom mikroskopijom (SEM) i transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM), a topologija mikroskopijom atomskih sila (AFM). Hidrofobnost/hidrofilnost materijala je definisana merenjem kontaktnog ugla. Ispitivanje elektri nih svojstava je izvršeno pomo u sistema za karakterizaciju poluprovodni kih komponenti (Keithley).

U tre em delu disertacije su pripremljeni kompozitni filmovi elektroprovodnog polimera PANI i Bingelovom reakcijom modifikovanih MWCNT. Izvršena je strukturalna morfološka i elektri na karakterizacija. Rezultati su pokazali da dodatak nanocevi sa 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima na površini popravlja provodna svojstva polimera. Tako e su pripremljeni i nanokompoziti MWCNT/PMMA sa tri razli ite funkcionalne grupe na površini MWCNT: dietil malonom, dapsonom i fluorescein izotiocijanatom i prou avan je uticaj funkcionalizacije i koli ine nanopunioca na strukturalna, termi ka i nanomehani ka svojstva kompozitnih filmova. Polimerni

nanokompoziti su strukturno okarakterisani FT-IR, XRD i Raman spektroskopijom. DSC analizom je utvrđeno pomeranje temperature staklastog prelaza za 60°C kod kompozita sa 1 mas% dapsonom modifikovanih MWCNT u odnosu na isti polimer PMMA. Maksimalno povećanje redukovanog modula elastičnosti (56%) i vrstene (86%) je nanoindentacijom određeno kod filma sa 1 mas% dapson-MWCNT. 3D merenjima pomoću AFM-a je određena orijentacija i pakovanje nanocevi na površini nanokompozita.

Ključne reči: *ugljeni nanocevi, grafen, Bingelova reakcija, 1,3-dikarbonilna jedinjenja, DBD plazma, kiseonične grupe, električna svojstva, PMMA, nanokompoziti.*

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Užana naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 66.017:620.3:546.26

Effect of carbon nanomaterials surface modification procedures on their properties and application

SUMMARY

Covalent sidewall functionalization of carbonaceous nanomaterials was performed using two modification procedures. The first procedure was functionalization of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) based on the Bingel reaction, while in the second procedure, MWCNT and graphene nanoplatelets (GNPs) were functionalized by dielectric barrier discharge (DBD) in air.

Sidewall functionalization of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by Bingel reaction was performed using two approaches. In the first approach, a 1,3-dicarbonyl compound (barbituric acid, dimedone, diethyl malonate and 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione) was directly attached to the surface of carbon nanotubes under the Bingel reaction conditions. In the second approach, the surface of MWCNTs was firstly modified by diethyl malonate as a precursor and its subsequent cyclization to barbituric and thiobarbituric acid was accomplished with urea and thiourea, respectively. The results revealed that functionalized MWCNTs demonstrated enhanced electrical properties and significantly lower sheet resistance, especially after electric field thermal assisted annealing at 80°C. The presence of 1,3-dicarbonyl compounds caused the surface of MWCNTs to be more hydrophilic, approachable to the electrolyte solution and improved the capacitance performance of Au/MWCNTs electrodes. The geometry optimization of 1,3-dicarbonyl compounds on the MWCNTs surfaces was performed using semi-empirical calculation (PM6).

The second part of the thesis was focused on MWCNTs and graphene nanoplatelets functionalization by dielectric barrier discharge (DBD) in air. The extent of functionalization of MWCNTs and GNPs reaches a maximum at the delivered discharge energy of 720 and 240 J mg⁻¹, respectively. Further exposure to plasma leads to reduction of functional groups from the surface of the treated nanomaterials. It was also demonstrated that introduction of oxygen functionalities by DBD plasma treatment does not produce dramatic structural changes in MWCNTs and GNPs structure.

Conductive thin films, obtained by drop casting a solution of the treated nanomaterials on poly(methyl methacrylate) substrate, show significantly lower sheet resistance.

Structural characterization of functionalized carbon nanomaterials was performed by FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) and UV-vis (ultraviolet-visible) spectroscopy. The success of sidewall functionalization was confirmed by elemental analysis and temperature programmed desorption (TPD). The morphological properties were investigated by SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy) and surface topology by using AFM (atomic force microscopy). The wettability changes were confirmed by contact angle measurements. Electrical characterization was performed using a computer controlled Keithley source measure unit.

The third part of the thesis was focused on polymer nanocomposites preparation. The MWCNTs modified by Bingel reaction were incorporated into polyaniline (PANI) nanocomposites by using solution mixing method and drop-casting of resulting mixture on the substrate. The addition of functionalized MWCNT improved conductive properties of the resulting composites. The MWCNT/PMMA nanocomposites were fabricated with differently functionalized multiwall carbon nanotubes. MWCNTs were functionalized with dapson, diethyl malonate and fluorescein isothiocyanate. The characteristics of polymer nanocomposites were studied in a relation to nanofiller loading and surface functionality. Structural properties of nanocomposites were investigated by using FT-IR, XRD and Raman analysis. A significant shift in a glass transition temperature of over 60°C was found for 1 wt.% addition of dapson-MWCNT by using DSC (differential scanning calorimetry) analysis. The nanoindentation measurements revealed a maximum increase of 56% of reduced modulus and 86% of hardness for 1 wt.% loading of dapson-MWCNT nanofiller. Orientation of individual MWCNTs on the surface of nanocomposite films was analyzed by AFM microscopy.

Key words: *carbon nanotubes, graphene, Bingel reaction, 1,3-dicarbonyl compounds, DBD plasma, oxygen groups, electrical properties, PMMA, nanocomposites.*

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Materials Engineering

UDC number: 66.017:620.3:546.26

Sadržaj

Spisak skraćenica i simbola.....	v
Spisak slika.....	vii
Spisak tabela.....	xiii
1. Uvod	1
2. Teorijski deo	4
2.1. Ugljeni ni nanomaterijali	4
2.1.1. Fulereni.....	6
2.1.2. Grafen – opšta svojstva	7
2.1.3. Funkcionalizacija grafena.....	10
2.1.4. Primena grafena.....	14
2.1.5. Struktura ugljenih nanocevi.....	15
2.1.6. Svojstva ugljenih nanocevi	17
2.1.7. Funkcionalizacija ugljenih nanocevi	19
2.2. Bingelova reakcija	23
2.2.1. Fulereni.....	24
2.2.2. SWCNT	27
2.2.3. MWCNT.....	31
2.3. Plazma - četvrto stanje materije.....	33
2.3.1. Primena plazme	35
2.3.2. Dielektrično barijerno pražnjenje	36
2.3.3. Karakterizacija DBD sistema	39
2.4. Površinska funkcionalizacija ugljenih nanomaterijala plazma tretmanom	42
2.4.1. Površinska funkcionalizacija MWCNT plazma tretmanom	42
2.4.2. Površinska funkcionalizacija grafena plazma tretmanom	46
2.5. Tanki filmovi na bazi ugljenih nanocevi	49
2.5.1. Hemijska depozicija iz gasovite faze (Chemical vapor deposition growth–CVD)	49
2.5.2. Elektroforetska depozicija (Electrophoretic deposition–EPD).....	50

2.5.3. Ukapavanje rastvora (disperzije) i evaporacija rastvarača	50
2.5.4. Metoda samoorganizacije monosloja (Self-assembling method - SAM).....	51
2.5.5. Metoda vakuum filtriranja	52
2.6. Polimerni nanokompoziti	53
2.6.1. Modifikacija ugljenih nanomaterijala i primena kao punioca unutar nanokompozita	53
2.6.2. Polianilin/CNT nanokompoziti	57
2.6.3. PMMA/MWCNT nanokompoziti	60
3. Eksperimentalni deo	65
3.1. Materijali	65
3.2. Kovalentna funkcionalizacija MWCNT i grafena.....	65
3.2.1. Funkcionalizacija MWCNT Bingelovom reakcijom.....	65
3.2.2. Funkcionalizacija MWCNT dapsonom i fluorescein izotiocijanatom	70
3.3. Funkcionalizacija višeslojnih ugljenih nanocevi i grafena primenom DBD tretmana	71
3.3.1. Karakterizacija dielektričnih barijernih pražnjenja.....	72
3.4. Priprema stabilnih disperzija funkcionalizovanih MWCNT i grafena.....	72
3.5. Priprema filmova	73
3.5.1. Priprema tankih provodnih filmova ugljenih nanocevi i grafena na PMMA supstratu i hemijski post-tretman	73
3.5.2. Priprema tankih provodnih kompozitnih filmova na bazi višeslojnih ugljenih nanocevi i polianilina	73
3.5.3. Priprema kompozitnih filmova višeslojne ugljenih nanocevi/PMMA	74
3.6. Metode karakterizacije ugljenih nanomaterijala i polimernih kompozita	75
3.6.1. FT-IR spektroskopija.....	75
3.6.2. UV-vis spektroskopija	75
3.6.3. Elementarna analiza.....	75
3.6.4. Metoda difrakcije X-zraka (XRD).....	76
3.6.5. Raman analiza.....	76
3.6.6. Temperaturno programirana desorpcija (TPD)	76
3.6.7. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	76
3.6.8. Termogravimetrijska analiza (TGA)	77
3.6.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	77

3.6.10. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	77
3.6.11. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	77
3.6.12. Određivanje kvašljivosti materijala–merenje kontaktnog ugla (CA)	78
3.6.13. Ciklična voltametrijna	78
3.6.14. Keithley	78
3.6.15. Nanoindentacija	79
3.7. DFT – Teorija funkcionala gustine (Density functional theory)	80
4. Rezultati i diskusija	81
4.1. Višeslojne ugljenične nanocevi funkcionalizovane Bingelovom reakcijom	82
4.3.1. Strukturna analiza MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom ...	82
4.3.2. Elektrohemijska svojstva MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom i rezultati semi-empirijskih (PM6) proračuna	91
4.3.3. Električna svojstva MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom .	98
4.3.4. SEM, TEM i AFM analize Bingelovom reakcijom funkcionalizovanih MWCNT	101
4.2. Karakterizacija DBD plazme	106
4.3. Višeslojne ugljenične nanocevi i grafeni funkcionalizovani DBD plazma tretmanom	109
4.3.1. Strukturna analiza nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom	110
4.3.2. Morfološka analiza i kvašljivost nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom	115
4.3.3. Električna svojstva funkcionalizovanih ugljeničnih nanomaterijala	122
4.3.4. Električna svojstva filmova ugljeničnih nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom na modifikovanom i nemođifikovanom PMMA supstratu	126
4.4. MWCNT/PANI nanokompoziti	130
4.4.1. Strukturna svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita .	130
4.4.2. Morfološka svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita	131
4.4.3. Električna svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita .	133
4.5. MWCNT/PMMA nanokompoziti	135
4.5.1. Strukturna svojstva MWCNT/PMMA nanokompozita	136
4.5.2. Termička stabilnost MWCNT/PMMA nanokompozita	153
4.5.3. Morfologija MWCNT/PMMA nanokompozita	155

4.5.4. Nanomehani ka karakterizacija MWCNT/PMMA nanokompozita	157
5. Zaključak	162
Literatura	164

Spisak skraćenica i simbola

- Stepen jonizacije plazme
- AFM – Mikroskopija atomskih sila
- DBD – Dielektrično barijerno pražnjenje
- DI – Dejonizovana voda
- DFT – Teorija funkcionala gustine (*Density functional theory*)
- DMF – *N,N*-dimetilformamid
- DSC – Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
- DWCNT – Dvoslojne ugljenične nanocevi
- EDS – Energetska disperzivna spektroskopija
- FITC – Fluorescein izotiocijanat
- FT-IR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
- CNT – Ugljenične nanocevi
- MEP – Molekulski elektrostatički potencijal (*Molecular electrostatic potential*)
- MWCNT – Višeslojne ugljenične nanocevi
- dapson–MWCNT – Dapsonom funkcionalizovane MWCNT
- dem–MWCNT – Dietil malonom funkcionalizovane MWCNT
- d–MWCNT – Dimedonom funkcionalizovane MWCNT
- fid–MWCNT – Fluorescein izotiocijanat funkcionalizovane MWCNT
- b1–MWCNT, b2–MWCNT – barbiturnom kiselinom funkcionalizovane MWCNT
- m–MWCNT – 2,2–dimetil–1,3–dioksan–4,6–dionom funkcionalizovane MWCNT
- t–MWCNT – Tiobarbiturnom kiselinom funkcionalizovane MWCNT
- n_a – Broj atoma gustina neutralnih atoma u plazmi
- n_e – Broj atoma gustina elektrona u plazmi
- n_i – Broj atoma gustina jona u plazmi
- N-HATU – *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronium heksafluorofosfat
- NMP – *N*-metil–2–pirolidon
- PANI – Polianilin
- PMMA – Poli(metil metakrilat)
- PM6 – Semiempirijska metoda za kvantnu proračunsku molekulske elektronske strukture
(*Parameterized Model number 6*)

SCE – Zasi ena kalomelova elektroda
SWCNT – Jednoslojne ugljeni ne nanocevi
SEM – Skeniraju a elektronska mikroskopija
R – Poluprovodni ka površinska otpornost
RBM – Radijalni dišu i mod
– Kontaktni ugao kvašenja
TEM – Transmisiona elektronska mikroskopija
TGA – Termogravimetrijska analiza
Te – Temperatura elektrona u plazmi
Tg – Temperatura gasa u plazmi
T_g – Temperatura staklastog prelaza
TPD – Temperaturno programirana desorpcija
UV-Vis – Spektroskopija u ultraljubi astoj i vidljivoj oblasti
XRD – Metoda difrakcije X-zraka
<Z> – Prose no naelektrisanje jona u plazmi

Spisak slika

Slika 1. Šematski prikaz klasifikacije ugljenih materijala.....	5
Slika 2. Fuleren.....	6
Slika 3. Grafen.....	7
Slika 4. a) Elektronske trake u grafenu i b) projekcija trake na k_x koja odgovara K ta ki – karakteristi na Dirakova ta ka grafena (relativisti ka fermionska karakteristika).	8
Slika 5. Šematski prikaz proizvodnje grafena hemijskim metodama [33].	10
Slika 6. (a) Prikaz funkcionalizacije grafena sa obe strane grafenske ravni, (b) Supramolekulsko sloj–po–sloj pakovanje grafena [33].	11
Slika 7. a) Grafen, b) Hemisorpcija vodonika na istoj podrešetki. c) Hemisorpcija vodonika na razli itim podrešetkama [40]	12
Slika 8. Funkcionalizacija grafen oksida [33].	14
Slika 9. Konstrukcija (5,3) SWCNT formirane iz lista grafena [10].	15
Slika 10. Armchar, hiralne i zig–zag SWCNT.	16
Slika 11. Struktura MWCNT.....	17
Slika 12. Podela hemijskih funkcionalizacija nanocevi	20
Slika 13. Funkcionalizacija CNT a) kovalentna, b) kovalentna preko defektnih mesta, c) nekovalentna adsorpcija surfakanata, d) obmotavanje polimera i e) endohedralna funkcionalizacija (sa C_{60})	20
Slika 14. (a) monovalentno funkcionalizovane SWCNT, (b) dvovalentno funkcionalizovane SWCNT bez otvaranja zida nanocevi i (c) dvovalentno funkcionalizovane SWCNT sa otvaranjem zida nanocevi [62].	21
Slika 15. Reakcije cikloadicije	22
Slika 16. Mehanizam Bingelove reakcije	23
Slika 17. Bingelova reakcija [13].	24
Slika 18. Dalja hemijska modifikacija grupa uvedenih Bingelovom reakcijom [13]	25
Slika 19. Fulereni modifikovani Bingelovom reakcijom i povezani preko karboksilnih grupa [13].	25
Slika 20. Fuleren funkcionalizovan barbiturnom kiselinom [70].	26
Slika 21. Optimizacija strukture kompleksa 2-1 je izvršena primenom semi–empirijske metode PM3 Hamiltonian, R = metil [72].	27

Slika 22. Šematski prikaz Bingelove reakcije i reakcija vezivanja hemijskih markera za AFM detekciju, ^{19}F NMR analizu i XPS spektroskopiju [73].....	28
Slika 23. Karakteristi na AFM slika SWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom $[(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{C}<\text{SWCNT}]$, nakon vezivanja nano estica koloidnog zlata (4) [73]	28
Slika 24. (a) Individualne funkcionalne grupe na nanocevima pokazuju periodi nost na oko 4,6 nm. (b) Raniji primeri periodi nosti funkcionalizacije. (c) Tri paralelne nanocevi sa periodi noš u i korelacijom lokacije funkcionalnih grupa izme u nanocevi. d) Slike dobijene sa UHV STM, ($U_{\text{SB}} = -100 \text{ mV}$, $I_{\text{T}} = 155 \text{ pA}$), pokazuju periodi nost na oko 2,3 nm. (e) Uve anje segmenta sa (a) prikazuje ukrštanje dve nanocevi [74].	29
Slika 25. Šema funkcionalizacije SWCNT: (i), $200 \text{ }^\circ\text{C}$ u vazduhu, 24 h; (ii) ultrazvu ni tretman u koncentrovanoj HCl, 15 min; (iii) $2,5 \text{ M HNO}_3$ uz refluks, 24 h; (iv) SOCl_2 , na $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 dana; (v) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, na $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 dana; (vi) I_2 , DBU, 120°C (uljano kupatilo ili mikrotalasno zagrevanje) [75].....	30
Slika 26. Šematski prikaz metodologije pripreme hibridnog materijala nano estice zlata/MWCNT: (i) DEBM, DBU, toluen, ; (ii) DMF, cisteamin, 1-MeIm; (iii) HAuCl_4 , limunska kiselina, izopropanol [76].	31
Slika 27. Entiteti u plazmi	33
Slika 28. Konfiguracije DBD reaktora [82].....	38
Slika 29. DBD reaktor [112].....	39
Slika 30. Osnovna konfiguracija DBD reaktora [110].	40
Slika 31. (a) Standardno ekvivalentno kolo za izra unavanje elektri nih osobina DBD (b) Alternativno, jednostavnije kolo koje su predložili Peeters i saradnici [121].	41
Slika 32. Lisažuova kriva idealnog DBD sistema sa podacima koji se na osnovu grafika mogu dobiti [121].	41
Slika 33. Disperzibilnost: (a) netretiranih CNT, (b) tretiranih u kiselini, (c) CNT tretiranih u plazmi vazduha nakon 3 nedelje [130].	43
Slika 34. Grafi ki prikaz površine ispod TPD profila funkcionalizovanih MWCNT izloženih plazma tretmanu pri variranju procenta He u CO/He smeši. Napon = 9 kV , frekvencija = $2,6 \text{ kHz}$ [134].....	45
Slika 35. Opti ke mikroskopske slike na podlozi SiO jednoslojnog (SLG), dvoslojnog (BLG) i višeslojnog (FLG) grafena. Fotoluminiscentna mapa uzorka (a) nakon tretmana	

O ₂ plazmom (3 s); jednoslojni grafen (SLG) postaje fotoluminiscentan, dok kod domena koji se sastoje od dvoslojnog i višeslojnog grafena, pojava fotoluminiscencije nije uo ena (c) Struktura SLG (desno) i BLG (levo) nakon O ₂ plazma tretmana [140]	47
Slika 36. Optimizovana struktura nakon cikloadicije nitrona na CNT [168].....	53
Slika 37. Defunkcionalizacija i refunkcionalizacija alkilnih grupa na površini CNT [182]	54
Slika 38. Nekovalentne (a) interakcije izme u malih molekula (PBASE) i (b) – interakcije polimera (SPANI) i grafena.....	56
Slika 39. TEM slike (f) grafen–PVDF nanokompozita, (g) sa uba enim profilom rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima GO–Nafion nanokompozita [33].	57
Slika 40. Emeraldin so nastaje protonovanjem emeraldin baze	57
Slika 41. Rastvorljivost MWCNT i PANI–CNT kompozita u vodi: (a) nefunkcionalizovane MWCNT, (b) funkcionalizovane MWCNT, (c) PANI, (d) PANI–MWCNT kompozit.....	59
Slika 42. SEM mikrografije kompozita sa razli itim procentima MWCNT [246]	62
Slika 43. Emiter MWCNT/PMMA na fleksibilnom supsratu daje svetlu i uniformnu emisiju slika [260]	64
Slika 44. (a) Šematski prikaz direktne Bingelove reakcije i (b) uvo enje dietil malonata na površinu i ciklizacijom dobijanje uzoraka b2-MWCNT i t-MWCNT.....	66
Slika 45. Šematski prikaz DBD reaktora.....	72
Slika 46. Procedura pripreme kompozita.	74
Slika 47. Bingelova reakcija na površini MWCNT.....	81
Slika 48. DBD plazma tretman MWCNT i grafena	81
Slika 49. Funkcionalizacija MWCNT 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima	82
Slika 50. FT–IR spektri MWCNT modifikovanih Bingelovom reakcijom.....	83
Slika 51. Termogravimetrijske krive MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom	89
Slika 52. MAS signali fragmentacije 1,3–dikarbonilnih jedinjenja	90
Slika 53. Ciklični voltamogrami (a) Au/n–MWCNT, (b) Au/b2–MWCNT, (c) Au b1–MWCNT i (d) Au/t-MWCNTs u 0,05 M NaHCO ₃	93
Slika 54. Ciklični voltamogrami (a) Au/n-MWCNT, (b) Au/d-MWCNT i (c) Au/m-MWCNT u 0,05 M NaHCO ₃	94

Slika 55. Ciklični voltamogrami (a) Au/n-MWCNT i (b) Au/dem-MWCNT u 0,05 M NaHCO ₃	95
Slika 56. Segment nanocevi, pre nika 20 nm korišten za modelovanje.	96
Slika 57. MEP mape (a) b-MWCNT, (b) t-MWCNT, (c) dem-MWCNT, (d) m-MWCNT i (e) d-MWCNT.....	97
Slika 58. Grfici struja–vreme funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)	99
Slika 59. Grfici struja–vreme funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na četiri elektrode)...	100
Slika 60. SEM mikrofografije (a) b1-MWCNT, (b) d-MWCNT i (c) dem-MWCNT	102
Slika 61. SEM mikrofografije nakon dejstva električnog polja i zagrevanja do 80°C (a) b1-MWCNT, (b) d-MWCNT i (c) dem-MWCNT.	103
Slika 62. TEM slike a) b1-MWCNT, b) b2-MWCNT, c) d-MWCNT, d) m-MWCNT, e) dem-MWCNT i f) t-MWCNT.	104
Slika 63. Reprezentativne AFM slike (a) t-MWCNT, (b) b1-MWCNT i (c) dem-MWCNT.....	105
Slika 64. Signali struje u naponu dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu	106
Slika 65. Lisažuova kriva dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu koje odgovara struji i naponu prikazanom na Slici 64.	107
Slika 66. (a) Spektar DBD-a u vazduhu sa i bez MWCNT i (b) rezultati merenja i simulacije u programskom paketu Specair.	108
Slika 67. FT–IR spektar vazduha pri prolazku kroz DBD	108
Slika 68. Šema DBD reaktora i procesa funkcionalizacije.....	109
Slika 69. FTIR spektri (a) MWCNT i (b) grafena tretiranih DBD plazmom.....	112
Slika 70. SEM mikrofografije grafena (a) netretiran i nakon (b) 10, (c) 20 i (d) 30 minuta DBD plazma tretmana.	116
Slika 71. SEM mikrofografije MWCNT: (a) netretiranih, nakon (b) 10, (c) 20, (d) 30 i (e) 40 minuta DBD plazma tretmana	117
Slika 72. FEG-SEM slike MWCNT nakon (a) 10 i (b) 30 minuta DBD plazma tretmana	118
Slika 73. TEM slike MWCNT nakon (a) 10 i (b) 30 minuta DBD plazma tretmana ..	118

Slika 74. Merenje kontaktnih uglova na površini grafenskih filmova. Grafen (a) netretiran, nakon (b) 10, (c) 20 i (d) 30 minuta DBD plazma tretmana.	120
Slika 75. AFM slike MWCNT filmova: (a) netretiranih, nakon (b) 10 i (c) 30 minuta DBD plazma tretmana	121
Slika 76. Grfici struja–vreme DBD plazmom funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)	123
Slika 77. Grfici struja–vreme DBD funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)	124
Slika 78. Grfici struja–vreme funkcionalizovanog grafena polarizovanog spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanog od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)	126
Slika 79. FT–IR spektri kompozita dem-MWCNT/PANI sa različitim masenim udelima dem-MWCNT: (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10% i (e) 20%.	131
Slika 80. SEM mikrografije b1-MWCNT/PANI nanokompozita sa različitim masenim udelima b1-MWCNT: (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10% i (e) 20%.	132
Slika 81. SEM mikrografije dem-MWCNT/PANI nanokompozita sa različitim procentualnim udelom dem-MWCNT: (a) 0 mas%, (b) 2 mas%, (c) 5 mas%, (d) 10 mas% i (e) 20 mas%.	133
Slika 82. Strukture organskih molekula na površini funkcionalizovanih MWCNT upotrebljenih u MWCNT/PMMA nanokompozitima.	135
Slika 83. FT–IR spektri nanokompozita dapson–MWCNT/PMMA.....	137
Slika 84. XRD difraktogrami nanokompozita n–MWCNT/PMMA i dem–MWCNT/PMMA	139
Slika 85. XRD difraktogrami nanokompozita dapson–MWCNT/PMMA i fid–MWCNT/PMMA.	140
Slika 86. Raman spektri PMMA i nanokompozita n–MWCNT/PMMA	144
Slika 87. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 0,5% modifikovanih MWCNT.	147
Slika 88. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 2% modifikovanih MWCNT. ...	149
Slika 89. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 4% modifikovanih MWCNT. ...	151
Slika 90. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa različitim procentom dem–MWCNT i dapson–MWCNT.	152

Slika 91. AFM slike (a) PMMA površine ($2,5 \times 2,5 \times 1,5 \mu\text{m}$) i (b) nanokompozita sa 0,5% dem-MWCNT ($20 \times 20 \times 5 \mu\text{m}$)	155
Slika 92. 3D i 2D AFM slike i profili (a) 0,5% dapson-MWCNT/PMMA ($1,2 \times 1,2 \times 0,2 \mu\text{m}$), (b) 1% dapson-MWCNT/PMMA ($1,5 \times 1,5 \times 0,5 \mu\text{m}$), (c) uveličane nanocevi sa Slike 91 (b) ($1 \times 1 \times 0,2 \mu\text{m}$), (d) 1% dem-MWCNT/PMMA ($12 \times 12 \times 2 \mu\text{m}$)	156
Slika 93. Rezultati nanoindentacije.	158

Spisak tabela

Tabela 1. Strukturne formule upotrebljenih heterocikličnih jedinjenja.....	69
Tabela 2. Rezultati elementarne analize	85
Tabela 3. Vrednosti kontaktnog ugla, specifične BET površine i ukupne hidrofobne površine modifikovanih MWCNT.....	86
Tabela 4. Rezultati Bémové titracije i evaluacija ukupnih kiselih i baznih mesta [271].	87
Tabela 5. Procena stepena funkcionalizacije površine MWCNT.....	87
Tabela 6. Površinska otpornost MWCNT i MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom	101
Tabela 7. Rezultati elementarne analize i Bémové titracije DBD plazmom funkcionalizovanih MWCNT.....	113
Tabela 8. Rezultati elementarne analize i Bémové titracije DBD plazmom funkcionalizovanih grafena.	114
Tabela 9. Absorbanca uzoraka na 600 nm koncentracije 50 mg l ⁻¹ , izmerena 4 h nakon ultrazvučnog tretmana	115
Tabela 10. Vrednosti kontaktnih uglova MWCNT i grafena nakon DBD plazma tretmana	119
Tabela 11. BET specifična površina i hidrofobna površina DBD plazmom tretiranih MWCNT i grafena.....	119
Tabela 12. Površinska otpornost filmova DBD tretiranih MWCNT i grafena.....	125
Tabela 13. Površinska otpornost filmova DBD tretiranih MWCNT i grafena pre i nakon post-tretmana sa HNO ₃ i SOCl ₂	128
Tabela 14. Vrednosti površinske otpornosti MWCNT/PANI nanokompozita u zavisnosti od masenog udela MWCNT	134
Tabela 15. XRD parametri MWCNT	141
Tabela 16. XRD parametri PMMA i nanokompozita MWCNT/PMMA	142
Tabela 17. Rezultati DSC analize.....	154
Tabela 18. Prosečne vrednosti redukovanoeg modula elastičnosti i vrstoće PMMA filma i nanokompozitnih filmova sa istim masenim udelom MWCNT (1%).....	159

1. Uvod

Zahvaljujući svojim jedinstvenim električnim, mehaničkim, termičkim i optičkim svojstvima, ugljeni nanocevi su privukle značajnu pažnju naučne javnosti u poslednje dve decenije. Međutim, njihova sklonost ka aglomeraciji i stvaranju aglomerata usled delovanja jakih Van der Valsovih sila ograničava mogućnosti primene. Hemijska funkcionalizacija površine, kovalentna ili nekovalentna, predstavlja efikasna sredstva za prevazilaženje ovih ograničenja. Grafeni su takođe ugljeni nanomaterijali koje se ogromne mogućnosti primene tek naslućuju, naročito u oblasti nanoelektronike. Proučavanje uticaja prisustva različitih funkcionalnih grupa na fizička, električna i disperzibilna svojstva ugljenih nanomaterijala kao i različitih postupaka funkcionalizacije, od suštinske je važnosti za dobijanje materijala sa definisanim svojstvima za buduću implementaciju.

MWCNT su upravo zbog svojih superiornih svojstava interesantan materijal u proizvodnji polimernih nanokompozita jer se dodatkom izuzetno malih procenata mogu postići značajna poboljšanja karakteristika polimera, bilo da je u pitanju mehanička ojačavanje materijala ili dostizanje praga električne perkolacije. Funkcionalizacija omogućava ravnomernu distribuciju MWCNT unutar polimerne matrice i uspostavljanje nekog vida interakcija između funkcionalnih grupa na površini MWCNT i polimernih lanaca. Međutim, kovalentna funkcionalizacija u određenoj meri narušava inherentna svojstva i strukturu ugljenih nanomaterijala tako da bi optimalna funkcionalizacija podrazumevala uvođenje grupa koje bi obezbedile dobru disperzibilnost metodama koje ne dovode do destrukcije materijala.

Predmet ove disertacije je ispitivanje različitih postupaka modifikacije ugljenih nanomaterijala i njihove primene u proizvodnji tankih provodnih ugljenih filmova i polimernih nanokompozita. Prvi postupak je uvođenje 1,3-dikarbonilnih jedinjenja na površinu višeslojnih ugljenih nanocevi primenom dve metode modifikacije, koje se zasnivaju na modelu Bingelove reakcije. Prvi način je direktno uvođenje bromovanih derivata dietil malonata, barbiturne kiseline, dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona primenom Bingelove reakcije, a drugi način je prekursora (dietil malonata) Bingelovom reakcijom, a nakon toga kondenzacija prstena

heterocikli nog jedinjenja (barbiturne i tiobarbiturne kiseline) na površini MWCNT. Najveći i stepen funkcionalizacije je postignut kod MWCNT modifikovanih dietil malonatom i ove nanocevi su u daljem toku istraživanja, zajedno sa dapson i fluorescein izotiocijanatom modifikovanim MWCNT upotrebljene kao punioci u proizvodnji MWCNT/PMMA nanokompozita.

Drugi postupak je modifikacija višeslojnih ugljenih nanocevi i grafena plazmom dobijenom pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja (DBD) na atmosferskom pritisku. Kao radni gas je upotrebljen vazduh. Uvođenje kiseonika u funkcionalnost na grafensku strukturu nanocevi i grafena je izvršeno u DBD reaktoru izlaganjem ugljenih nanocevi i grafena atmosferi plazme u različitim vremenskim intervalima sa ciljem ispitivanja uticaja vremena trajanja tretmana na stepen funkcionalizacije kiseonikom grupama. Tanki provodni filmovi DBD plazmom tretiranih materijala na supstratu su pripremljeni i zatim podvrgnuti hemijskom post-tretmanu, nakon čega su pokazali još bolje provodne karakteristike.

Uvid u strukturne promene funkcionalizovanih ugljenih nanomaterijala dobijen je na osnovu FT-IR spektroskopije. Proučavana je hidrofилnost/hidrofobnost, kao i disperzibilna svojstva UV-vis spektrofotometrijom i određivanjem kontaktnog ugla. Temperaturno programiranom desorpcijom (TPD) su dobijene informacije o stabilnosti grupa na površini nanoestica. Cikličnom voltametrijom je ispitan uticaj 1,3-dikarbonilnih grupa na elektrohemijski dvojni sloj. MEP analiza je omogućila vizualizaciju raspodele naelektrisanja 1,3-dikarbonilnih molekula. Gravimetrijskom metodom je izmeren gubitak mase. Elementarnom analizom i energetskom disperzionom spektroskopijom (EDS) je određen sastav i priroda grupa na površini. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) su korišćene za ispitivanje morfologije i površine funkcionalizovanih nanomaterijala. Metodom mikroskopije atomskih sila (AFM) je izmerena površinska hrapavost ugljenih filmova. Elektronska karakterizacija je izvršena sistemom za karakterizaciju poluprovodničkih komponenti – Keithley.

Predloženi postupci funkcionalizacije MWCNT 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima omogućavaju poboljšanje disperzibilnosti MWCNT u rastvaraču i uspostavljanje nekovalentnih interakcija sa polimernim matricama. U ovoj disertaciji su kao polimerne matrice upotrebljeni amorfni polimer poli(metil metakrilat) (PMMA) i elektroprovodni

polianilin (PANI). Pripremljeni su MWCNT/PANI kompoziti izlivanjem disperzije funkcionalizovanih nanocevi i polianilina na supstrat i izvršena je strukturna, morfološka i električna karakterizacija. MWCNT/PMMA kompoziti su pripremljeni sa dietil malonom, dapsonom i fluorescein izotiocijanatom funkcionalizovanim nanocevima (dem-MWCNT, dapson-MWCNT, fid-MWCNT). Proučavanje je uticaj grupa na površini MWCNT i variranje količine dodatih nanopunila na krajnja svojstva kompozita. Strukturna karakterizacija MWCNT/PMMA nanokompozita je izvršena pomoću difrakcije rentgenskih zraka (XRD), FT-IR i Raman spektroskopije. Termička svojstva filmova su proučavana primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), dok je 3D AFM merenjima ustanovljena orijentacija nanocevi na površini PMMA kompozitnih filmova. Mehanička svojstva su određena nanoindentacijom.

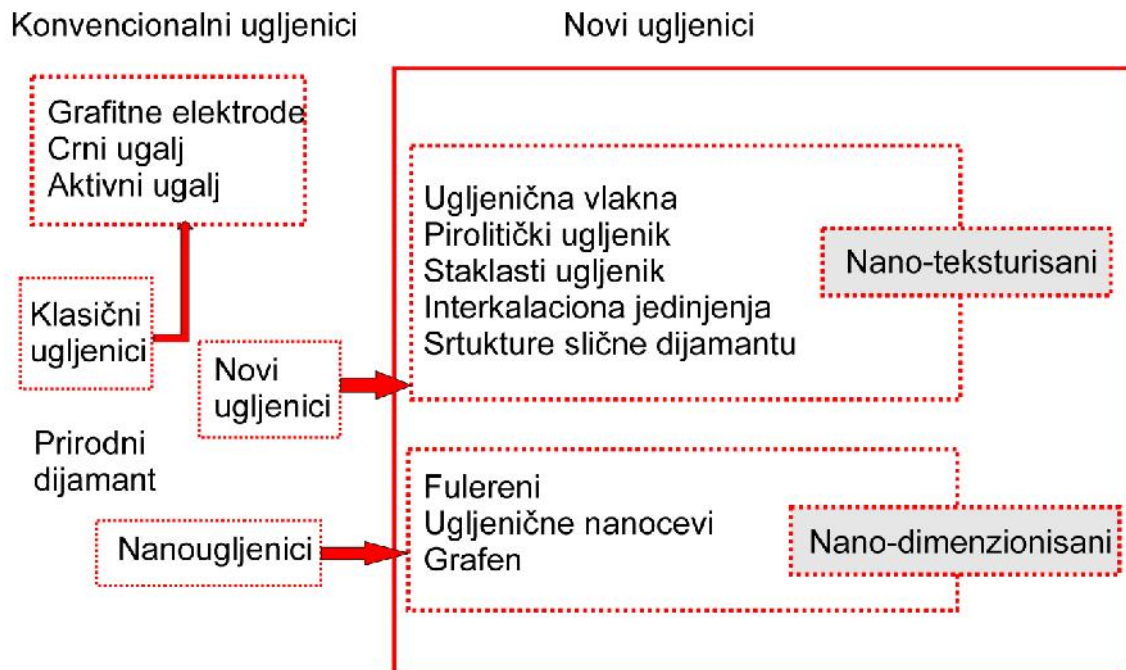
Istraživanja izvršena u okviru ove doktorske disertacije će doprineti boljem razumevanju funkcionalizacije ugljenih nanomaterijala primenom postupaka modifikacije koji ne narušavaju integritet grafenske strukture (Bingelova reakcija) ili zbog blagih uslova, kao što je slučaj sa DBD plazma tretmanom, narušavaju u manjoj meri nego konvencionalni postupci.

2. Teorijski deo

2.1. Ugljenični nanomaterijali

Ugljeni ni materijali se mogu klasifikovati u tri kategorije u zavisnosti od perioda u kome su razvijeni: klasi ni ugljeni ni materijali, novi ugljen ni materijali i ugljeni ni nanomaterijali. Klasi ni ugljeni ni materijali su grafitni blokovi koji se uglavnom koriste kao elektrode, amorfni ugljenik (crni ugljenik) i aktivni ugalj. Procedure proizvodnje ovih materijala su razvijene pre 1960. godine. Tokom 60-tih godina prošlog veka su se pojavili novi ugljeni ni materijali: ugljeni na vlakna dobjena iz razli itih prekursora, uklju uju i rast iz parne faze, piroliti ki ugljenik proizveden hemijskom depozicijom iz parne faze, staklasti ugljenik i transparentni ugljeni ni listovi po strukturi sli ni dijamantu. Od 1990. godine po inje doba ugljeni nih nanomaterijala i proizvodnja razli itih fullerenskih struktura, ugljeni nih nanocevi nanometarskih pre nika i grafena koji postaju predmet interesovanja u oblasti nanotehnologije.

Ukoliko se ugljeni ni materijali razmatraju u odnosu na teksturu mogu se klasifikovati u dve grupe: nano–teksturisani i nano–dimenzionisani ugljenici. Ve ina ugljenika u kategoriji novih ugljeni nih materijala jesu nano–teksturisani jer se, sem strukture i njihova nanotekstura kontroliše procesom proizvodnje. Sa druge strane, fulereni, ugljeni ne nanocevi i grafeni su nano–dimenzionisani ugljeni ni materijali jer su pre nici fulerena i nanocevi, kao i debljina grafenskih slojeva nanometarskih dimenzija. Iako su estice amorfno ugljenika (crni ugljenik) nanometarske veli ine ne kalsifikuju se kao nanougljeni ni materijali jer ne nalaze primenu kao individualne estice, ve samo u masi. Ove dve klasifikacije su šematski prikazane na Slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz klasifikacije ugljenih materijala.

Otkriće fulerena 1985. godine [1] je u istraživačkoj zajednici pobudilo interes za novim kristalnim formama ugljenika. Iako su ugljenični filamenti i nanocevi ne strukture opisane mnogo pre otkrića fulerena [2], publikacije o nanocevima koje su usledile ubrzo nakon otkrića fulerena [3–5] su u velikoj meri doprinele ekspanziji interesovanja akademske zajednice kao i industrijskih laboratorija širom sveta. Laureat Nobelove nagrade, Richard Smalley je potencirao istraživanja vezana za nanocevi i njegovo angažovanje je postavilo temelje u ovoj oblasti. Ubrzo su otkrivena jedinstvena svojstva ugljenične nanostrukture i široko polje potencijalne primene [6]. Jedinstvena svojstva ugljeničnih nanocevi potiču od karakteristične sp^2 hibridizovane strukture koju formiraju tri atoma ugljenika sa jednim delokalizovanim elektronom. Iako su kod fulerena i nanocevi ugljenični sp^2 hibridizovani kao i u grafitu, veliki stepen zakrivljenosti je uzrok potpuno drugačijih karakteristika ovih materijala.

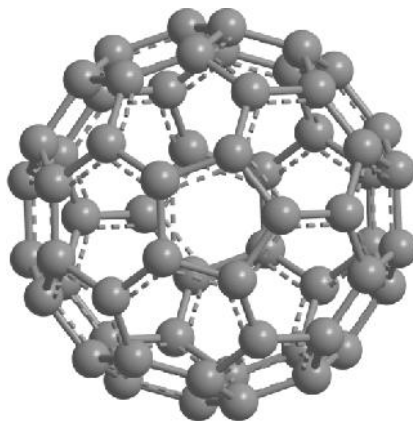
Vrednost Jungovog modula iznosi oko 1000 GPa [7–9] što je 50 puta veće od vrednosti modula elika i ovaj podatak u kombinaciji sa malom gustinom nanocevi ih čini izuzetno atraktivnim u proizvodnji kompozitnih materijala. Elektronska svojstva nanocevi su povezana sa geometrijskom strukturom i u zavisnosti od promena u konfiguraciji, nanocevi mogu biti metalne ili poluprovodne. Ovo pruža različite

mogu nosti kontrolisnog dizajniranja materijala na nano nivou za specifi ne namene [10].

2.1.1. Fulereni

C_{60} je svakako jedan od najdetaljnije prou avanih fulerena upravo zbog (1) mogu nosti proizvodnje u velikim koli inama lu nim pražnjenjem na grafitnoj elektrodi, (2) velike simetrije – 60 hemijski ekvivalentnih C atoma, (3) relativne inertnosti u blagim uslovima i (4) neznatne toksi nosti. C_{60} poseduje dobra elektron akceptorska svojstva i mogu nost da primi do 6 elektrona nakon redukcije [11,12]. Veoma teško se oksiduje. Skelet C_{60} se sastoji od 20 šesto lanih i 12 peto lanih prstenova, ali svakom fulerenu, bilo C_{60} , C_{70} , ili C_{84} , je suštinsko svojstvo da je ist ugljeni ni skelet u kome je svaki atom ugljenika vezan za druga tri susedna C atoma (Slika 2).

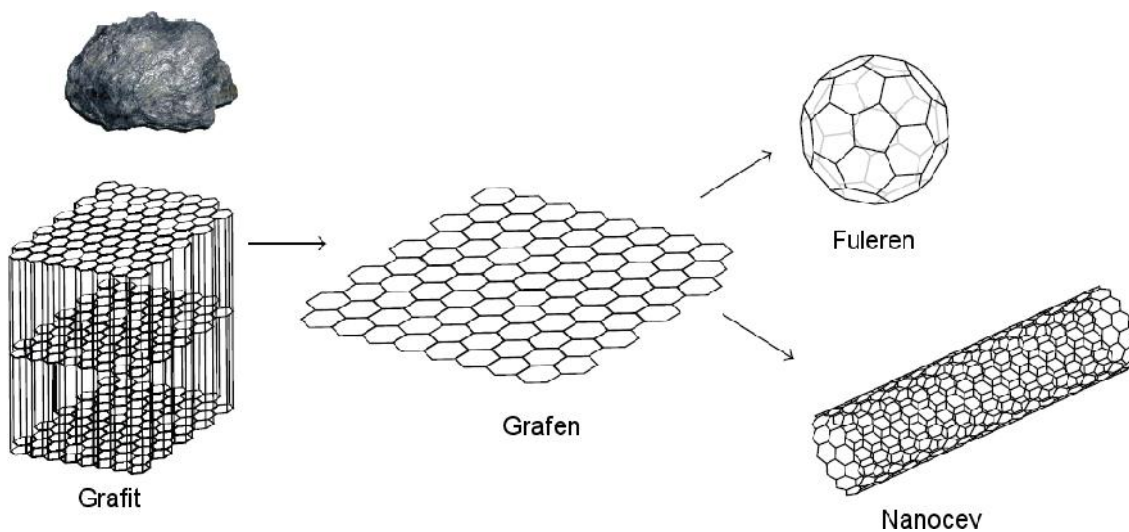
Hemijska reaktivnost je analogna reaktivnosti elektron deficitarnih polialkena sa lokalizovanim dvostrukim vezama. Reakcije cikloadicije se koriste za funkcionalizaciju fulerena i funkcionalizacijom se pove ava njihova rastvorljivost. Razli ite procedure sinteze i hemijske reakcije koje se primenjuju za funkcionalizaciju C_{60} kao proizvod daju veliki broj razli ito funkcionalizovanih fulerena. Karakteristike uvedene grupe u kombinaciji sa strukturnim, fizi ko–hemijskim i elektronskim svojstvima fulerena (koja se uglavnom zadržavaju i nakon funkcionalizacije) rezultuju razvojem novih hibridnih materijala sa potencijalnom primenom u elektronskim i opti koelektronskim ure ajima, fotonaponskim diodama i termotropnim te nim kristalima [13].



Slika 2. Fuleren.

2.1.2. Grafen – opšta svojstva

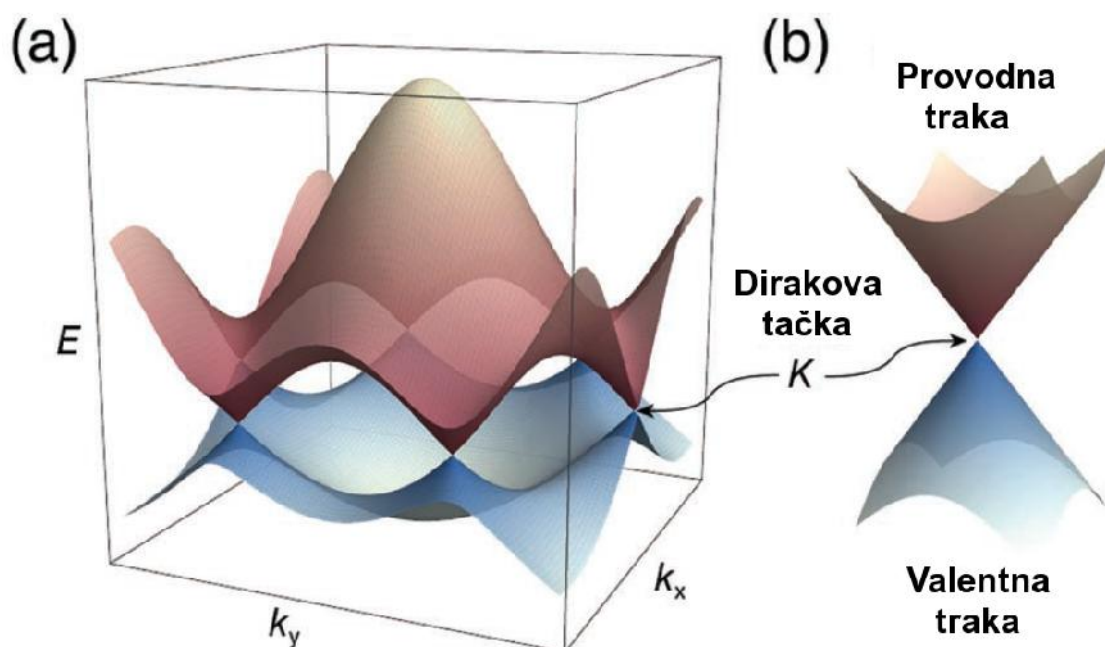
Termin grafen je 1962. godine upotrebio Hanns-Peter Boehm u opisu monoslojeva ugljenika. Dužina C–C veze u grafenu je oko 0,142 nm a tri miliona listova grafena sa intraplanarnim razmakom formiraju grafit debljine 1mm. Grafen je ugljeni ni materijal po karakteristikama različit od jednodimenzionih (0D) ugljenikih nanocevi, dvodimenzionalnih (2D) fulerena ili trodimenzionalnog (3D) grafita i osnovna je strukturna jedinica ovih alotropskih modifikacija ugljenika [14].



Slika 3. Grafen.

Andre Geim i Konstantin Novoselov su 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku za eksperimente u području dvodimenzionalnog materijala grafena (Slika 3). Otkriće monosloja grafena, dobijenog jednostavnim postupkom sa samolepljivom trakom [14,15] na Univerzitetu Manchester predstavlja revolucionarno otkriće u fizici vrste materije. Grafen se smatra narednom generacijom materijala u nanoelektronici. Elektroni se u grafenu linearno rasejavaju i ponašaju kao čestice nulte mase [16], usled čega grafen ima specifična elektronska svojstva, poput neuobičajenog polucelobrojnog kvantnog Halovog efekta [17–20], dobru optičku transparentnost [21–23] i transport koji se odvija preko Dirakovih fermiona [17–20]. Grafen se može ponašati kao polumetal ili kao poluprovodnik nultog energetskeg procepa jer se kao što je prikazano na Slici 4 njegova provodna i valentna zona dodiruju. Dopunom se može uticati na energetski procep. Ove zone se mogu udaljiti jedna od druge pod uticajem električnih i magnetnog polja. Grafen ima vrstu u kidanja oko 200 puta veću od

elika, sa Young-ovim modulom oko 1 TPa. Ove vrednosti zavise od broja defekata prisutnih u grafenskoj strukturi. S obzirom da elektroni lako prolaze kroz grafen čak i na sobnoj temperaturi brzinom bliskoj brzini svetlosti uz minimalni otpor, to bi omogućilo da se grafenski kontakt mnogo manje zagreva od odgovarajućeg bakarnog kontakta istih dimenzija. Velika mobilnost elektrona u grafenu ($200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$) [24], dobra termička i električna provodljivost, [25–27] su neke od karakteristika grafena koje bi mogle doprineti da grafenska elektronika postigne ogroman napredak u odnosu na elektroniku baziranu na metalnim oksidima (*post-complementary metal oxide semiconductor (CMOS) electronics*).



Slika 4. a) Elektronske trake u grafenu i b) projekcija trake na k_x koja odgovara K tački – karakteristična Dirakova tačka grafena (relativistička fermionska karakteristika).

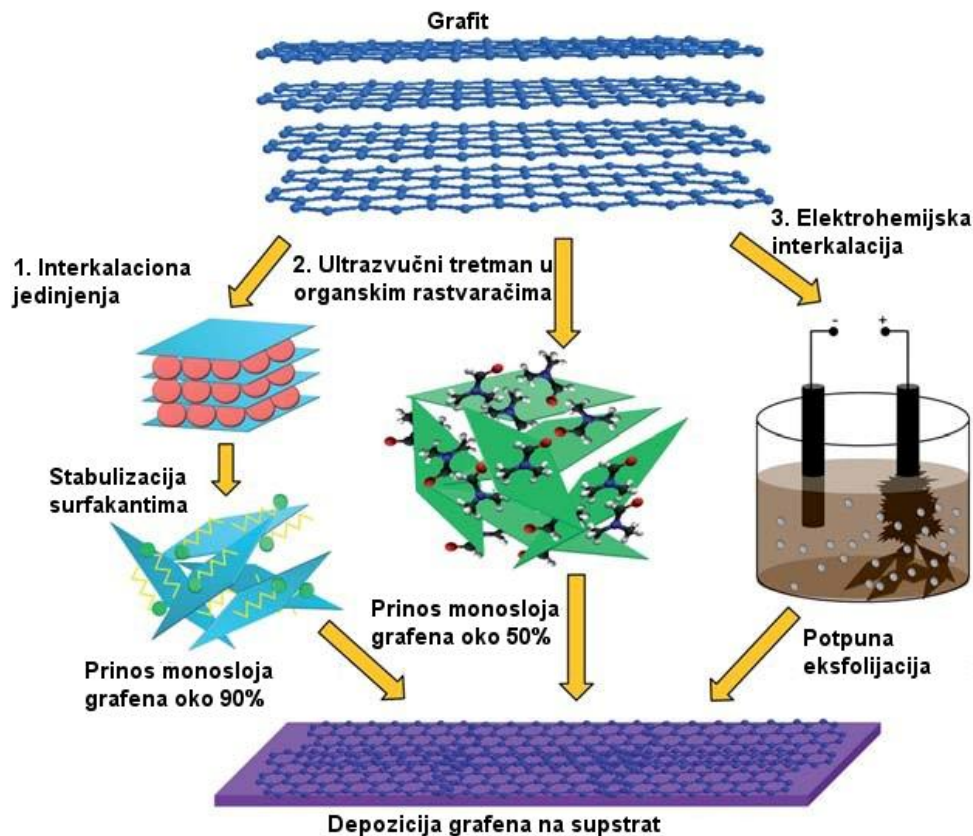
S obzirom da grafen proizveden iz grafita oksidacijom, eksfolijacijom i na kraju redukcijom grafen oksida nije jednoslojan grafen i donekle su mu narušena provodna svojstva zbog zaostalih kiseonikih funkcionalnosti, hemičari su pokušali da dobiju kvalitetniji grafen ekspanzijom grafita. Postoje nekoliko varijacija ovog načina proizvodnje i šematski su prikazane na Slici 5:

Ekspanzija grafita pomoću interkalacionih jedinjenja – Interkalaciona hemija grafita pruža mogućnost dobijanja jednoslojnog grafena i bazira se na povećanju

rastojanja između slojeva u grafitu što u velikoj mjeri olakšava dalji proces eksfolijacije. Ipak, iako su istraživanja tokom prethodne dve decenije pokazala da su interkalaciona jedinjenja odlični prekursori za eksfolijaciju grafita [28], interkalacijom–eksfolijacijom, termičkim tretmanom i tretiranjem kiselinama se dobija višeslojni grafen po broju slojeva sličniji grafitu nego jednoslojnom grafenu [29]. Ultrazvučnim tretiranjem višeslojnog grafena sa stabilizatorima ili surfaktantima rezultuje stabilnom koloidnom suspenzijom jednoslojnog grafena u organskim ili vodenim rastvorima [30].

Eksfolijacija grafita u tečnoj fazi – Eksfolijacijom grafita i grafitnih derivata u tečnoj fazi (odgovarajućim rastvaračima ili smešama rastvarača) se dobijaju stabilne koloidne suspenzije jednoslojnog grafena. Kvalitet ovako proizvedenog grafena je mnogo bolji u odnosu na grafen dobijen iz procesa koji podrazumevaju redukciju grafen oksida, jer nema pojave zaostalih kiseonikovih grupa koje narušavaju električnu provodnost grafena. Ukoliko se proces proizvodnje odvija bez dodatka interkalacionih komponenti, ovaj metod je uspešan samo sa dobrim izborom smeše rastvarača jer je neophodno uspostaviti dovoljno jake interakcije grafen–molekuli rastvarača, koje će prevladati Van der Waalsove interakcije grafen–grafen [31].

Elektrohemijska eksfolijacija grafita – Elektrohemijskom interkalacijom, deinterkalacijom i funkcionalizacijom je moguće dobiti funkcionalizovan grafen koji nalazi primenu u elektrohemijskim energetskim sistemima [32].

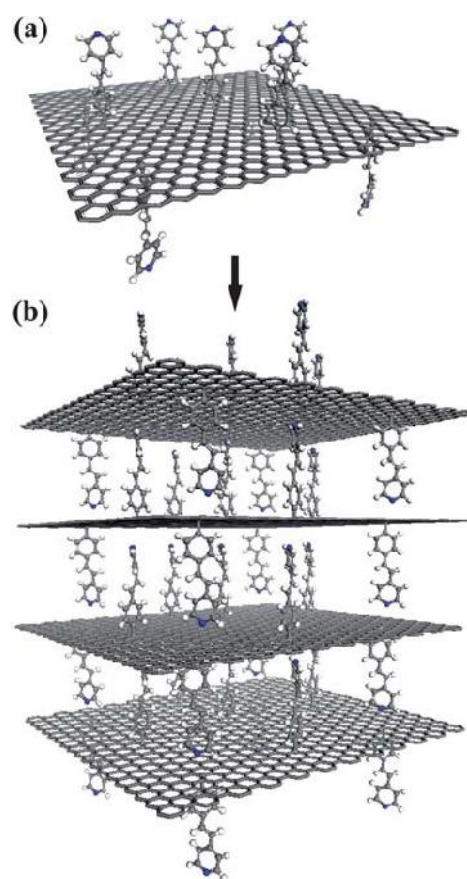


Slika 5. Šematski prikaz proizvodnje grafena hemijskim metodama [33].

2.1.3. Funkcionalizacija grafena

Grafen je upravo zbog svoje strukture, monosloja sp^2 konjugovanih ugljenikovih atoma, podložan velikom broju hemijskih reakcija koje su inače karakteristične za nezasićene sisteme u organskim molekulima. Hemijsari zapravo grafen smatraju ogromnim aromatičnim "polimolekulom" dobre električne provodnosti, izuzetne mehaničke vrstine i optičkih svojstava. Inkorporacija grafena u polimere i neorganske sisteme zanatno utiče na poboljšanje njihovih svojstava kao što su mehanička vrstina, toplotna i električna provodnost. Da bi se grafen primenio kao komponenta polimernih blendi i nanokompozita potrebno je pronaći metode za laku manipulaciju grafenom u rastvorima. Homogena disperzija grafena u rastvoru je neophodna hemijskim metodama za optimizaciju sinteze ogromnih policikličkih aromata sa sledećim bitnim razlikama: (i) grafenski listovi su prošireni konjugovani sistemi 100 do 1000 puta veći od tipičnih organskih molekula i funkcionalizacija ovakvih struktura može dati nove klase hibridnih sistema organski molekuli–grafen do sada nepoznatih u literaturi; (ii) grafen nije

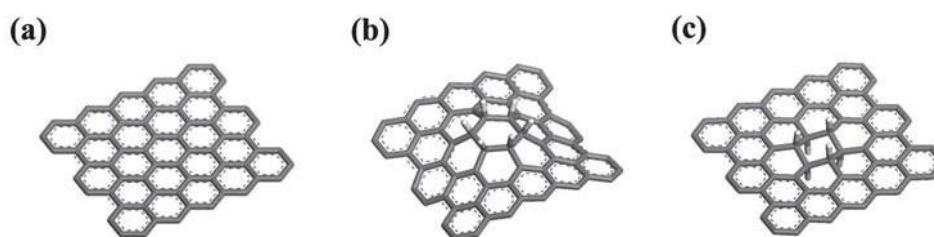
poliaromati ni ugljovodonik ve se sastoji samo od atoma ugljenika [34] i spektar njegove opti ke absorpcije se može proširiti do daleke infracrvene oblasti, dok elektri na provodnost grafena prevazilazi za par redova veli ine i najprovodnije polimere; (iii) grafenski listovi se mogu funkcionalizovati sa obe strane i time se dobijaju jednstvene strukture kao što je prikazano na Slici 6a. U principu, ovakvo uvo enje funkcionalnih grupa omogu ava pakovanje sloj po sloj i koordinacionu samoorganizaciju u supramolekule kao što je prikazano na Slici 6a–b. Grafen oksid se može inkorporirati unutar metal–organskih kompleksa (metal–organic framework – MOF-5) gde metalni jon povezuje karboksilnu grupu grafena i neorgansku matrcu [35,36]. Ako se uspešno proizvede grafen uniformne veli ine, mogu e je posti i supramolekulsko ure enje grafenskih listova, analogno supramolekulskim fullerenskim sistemima. I što je najvažnije, grafen i njegovi derivati otvaraju nepregledno polje daljih potencijalnih istraživanja u sintetskoj hemiji.



Slika 6. (a) Prikaz funkcionalizacije grafena sa obe strane grafenske ravni, (b) Supramolekulsko sloj–po–sloj pakovanje grafena [33].

Reaktivnost grafena zavisi od njegove veličine, oblika i stehiometrijske kontrole reakcije za sada nije dovoljno proučena [37]. Ipak, može se očekivati da će se određena regioselektivnosti u zavisnosti od strukture grafena, kod izvesnih reakcija (cikloadicije, klik reakcije, insercije karbena) manifestovati [38,39].

Za uspostavljanje kovalentne veze na površini grafenskih listova neophodno je narušavanje sp^2 i formiranje sp^3 veza. Nesporen elektron ostaje na mestu uspostavljanja kovalentne veze zbog čega je na tom mestu povećana reaktivnost, odvijaju se lanane reakcije na inicijalnom mestu napada i dolazi do regioselektivnog odmotavanja (*unzipping*) konjugovanih traka. Po principu minimizacije raskinutih veza u reakciji [40], hemisorpcija funkcionalnih grupa na različitim podreškama je energetski mnogo povoljnija nego na istoj. Pri tome je potrebno imati u vidu da i princip minimizacije geometrijskog naprezanja određuje reaktivnost. Slika 7 prikazuje da uspostavljanje veze između jednog atoma vodonika i ugljenika uzrokuje pomeranje vezanog ugljenika iznad ravni grafenskog monosloja. Ovo naprezanje se smanjuje vezivanjem drugog atoma vodonika sa suprotne strane.



Slika 7. a) Grafen, b) Hemisorpcija vodonika na istoj podrešetki.
c) Hemisorpcija vodonika na različitim podreškama [40].

Chen i saradnici [41] su pripremili stabilan koloidni rastvor grafena redukovano *p*-fenilendiaminom i ovakav grafen je pokazao dobra disperzibilna svojstva u pojedinim rastvaračima, etanolu, glikolu i NMP-u. S obzirom da se stabilnost disperzije ne narušava ni centrifugiranjem, zaključuje se da grafen ima adsorbovane molekule koji su proizvod oksidacije *p*-fenilendiamina, tako da ovo redukciono sredstvo ima ulogu stabilizatora. Pozitivno naelektrisan grafen je elektroforetski deponovan na ITO staklo u formi filma.

Zhu i saradnici su koristili triblok kopolimere polietilen oksid-*b*-polipropilen oksid-*b*-polietilen oksid (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) kao solubilizacioni medijum za

hemijsku eksfolijaciju grafit oksida i grafen dobijali redukcijom hidrazinom *in situ* [42]. Formiranje stabilnih vodenih rastvora grafena obmotanog polimerom se dešava usled uspostavljanja nekovalentnih interakcija između u hidrofobnih PPO segmenata triblok kopolimera i hidrofobne površine grafena, gde se hidrofilni domen polimera, PEO širi u vodi.

Grafen je funkcionalizovan i biokompatibilnim poli-L-lizinom (PLL) preko amidnih funkcionalnih grupa [43]. PLL-funkcionalizovani grafen je rastvorljiv u vodi i biokompatibilan što ga čini interesantnim za potencijalnu biološku aplikaciju. Park i saradnici su pomoću KOH napravili homogene vodene suspenzije sa provodnim hemijski modifikovanim grafenom iz disperzije grafena i vode. To navodi na zaključak da KOH kao jaka baza obezbeđuje jako negativno naelektrisanje reakcijama sa reaktivnim hidroksilnim, epoksi i karboksilnim kiselim grupama na površini grafena oksida. Proizvod, redukovani grafen oksid, pokazuje postojanu disperzibilnost u vodi i nakon četiri meseca.

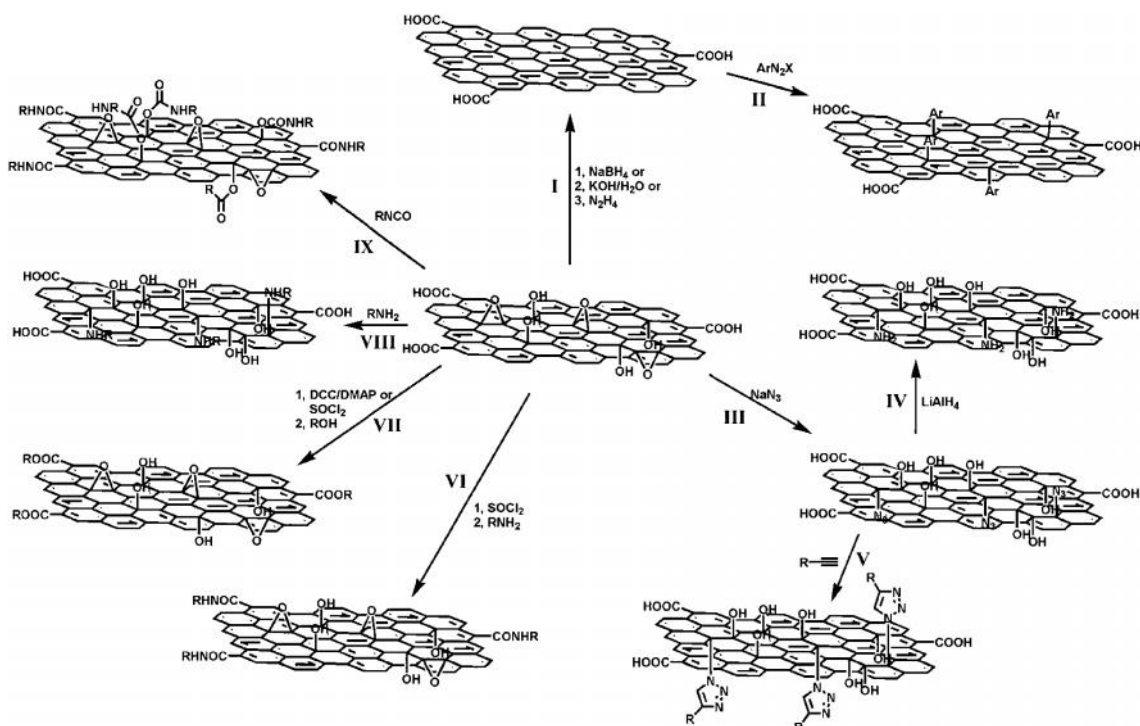
Suspenzije grafena mogu biti pripremljene jednostavnim zagrevanjem i eksfolijacijom grafit oksidne suspenzije pod jako alkalnim uslovima na umerenim temperaturama. Grafit dobijen eksfolijacijom podleže deoksigenaciji u jako alkalnim rastvorima [44].

Wang i saradnici [45] su pokazali da se hemijski proizvedeni i nekovalentno funkcionalizovani slojevi grafena mogu spontanim ureenjem preko elektrostatikih interakcija vezati na Au supstrat definisane strukture. Interakcije se uspostavljaju između funkcionalnih grupa na površini grafena i zlatnog supstrata. Ovaj način vezivanja slojeva grafena se pokazao kao izuzetno koristan pri izradi molekularnih senzora za detekciju gasova.

Visoko provodni listovi grafena dobijeni nizom procesa eksfolijacije, reinterkalacije i na kraju ekspanzije grafita, su suspenzibilni u organskim rastvaračima. Iz ovih suspenzija grafena je moguće pripremiti transparentne, provodne filmove Langmuir–Blodgett–ovom metodom sloj–po–sloj [30].

Hemijska funkcionalizacija grafena oksida – grafena sa kiseonikom funkcionalnim grupama na površini i obodu grafenskih listova je u literaturi mnogo zastupljenija, upravo zbog mogućnosti dalje transformacije grupa i vezivanja funkcionalnih grupa preko defektnih mesta. Grafen oksid je neprovodan i zbog

prisustva velikog broja polarnih grupa dobro rastvoran u vodi. Pojedinih reakcijama se može izvršiti selektivna funkcionalizacija, samo grupa na bazalnoj površini grafena, odnosno grupa po obodima. Tako e, mogu e je izvršiti funkcionalizaciju grafen oksida a zatim naknadnu redukciju preostalih kiseoni nih funkcionalnih grupa kako bi se dobio funkcionalizovani grafen. Na Slici 8 su prikazani neki mehanizmi hemijske funkcionalizacije grafen oksida.



Slika 8. Funkcionalizacija grafen oksida [33].

2.1.4. Primena grafena

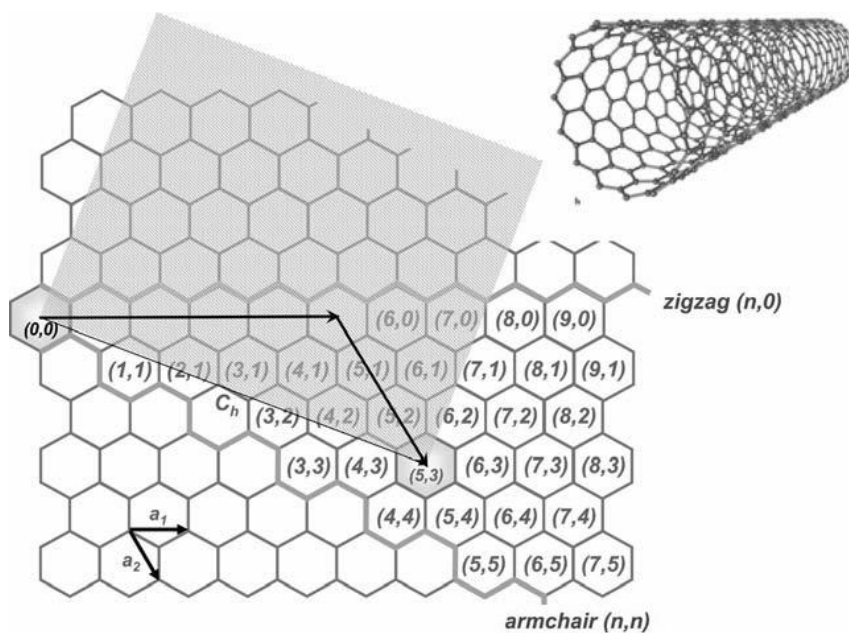
Velika nelinearna optička provodnost grafena bi omogućila proizvodnju detektora i emitera reda veličine terahertza u oblastima odbrambene tehnologije i telekomunikacijama [46–48]. Grafen dobijen samolepljivom trakom (*Scotch tape*) je pogodan za fizička istraživanja i karakterizaciju, ali prinos monosloja dobijenog ovom metodom je nedovoljan za hemijske modifikacije i izvođenje hemijskih reakcija. Zbog toga je neophodno optimizovati proizvodnju grafena za tehnološku primenu i pronalaziti nove načine dobijanja i površinskog tretiranja grafena [49]. Grafen privlači veliku pažnju naučne javnosti zbog mogućnosti primene u biomedicini, proizvodnji mikroelektronskih uređaja, senzora, mehaničkih rezonatora. Upotreba grafena u optici, polimernim nanokompozitima, tankim filmovima i premazima je u velikoj meri zavisiti

od pronalazaka u hemiji koji kombinuju ekonomičnost proizvodnje i funkcionalnost krajnjeg proizvoda.

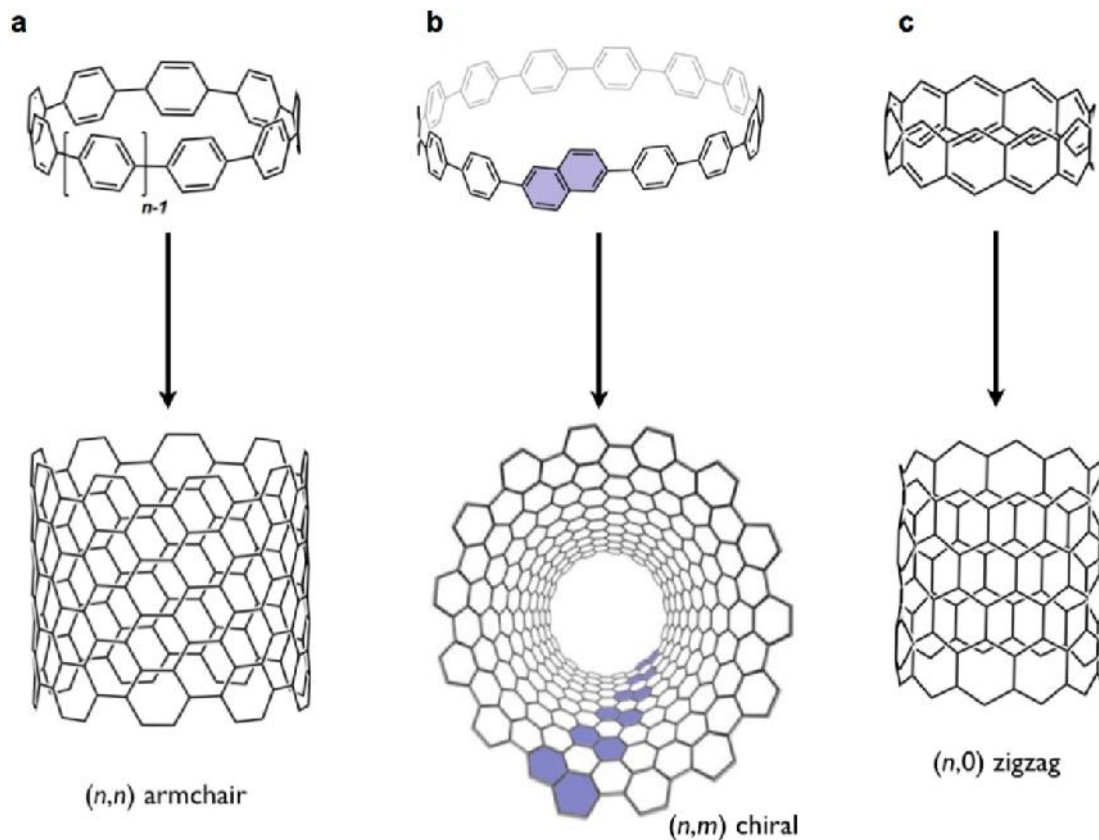
2.1.5. Struktura ugljeničnih nanocevi

2.1.5.1. Jednoslojne ugljenične nanocevi

Jednoslojne ugljenične nanocevi (SWCNT) su cilindrične strukture, nanometarskog prenika, zapravo urolan list grafena prikazan na Slici 9. Struktura je određena dijametrom i relativnom orijentacijom heksagonalnih ugljeničnih prstenova u odnosu na osu cevi (Slika 10). Shodno tome svaka nanocev se definiše se celim brojevima n i m koje određuju hiralni vektor u zavisnosti od jediničnih vektora heksagonalne rešetke (a_1 i a_2). Hiralni vektor $C_h = na_1 + ma_2$, povezuje dva kristalografski ekvivalentna mesta na grafenskom listu i određuje dimenzije kružnog poprečnog preseka nanocevi [10].



Slika 9. Konstrukcija (5,3) SWCNT formirane iz lista grafena [10].



Slika 10. Armchar, hiralne i zig-zag SWCNT.

Kao u primeru datom na Slici 9, ošena pravougaona oblast se urola i dobije se nanocjev hiralnosti $(5, 3)$ s obzirom da je $C_h = 5a_1 + 3a_2$. Početna tačka je $(0, 0)$ u ravni i do $(5, 3)$ tačka se stiže pomeranjem 5 jedinica u a_1 pravcu i 3 jedinice u a_2 pravcu. Hiralni vektor C_h se dobija povezivanjem tačaka $(0, 0)$ i $(5, 3)$ i ukoliko se pravougaonik sa bazom C_h iseče i urola rezultujuća nanocjev je $(5, 3)$. Ugao između vektora C_h i a_1 je hiralni ugao (θ) ili ugao savijanja i varira između 0° i 30° . Kod zig-zag nanocjevi $m = 0$ i $n = 0$, dok je kod armchair nanocjevi $m = n$, a $\theta = 30^\circ$. Nanocjevi kod kojih hiralni ugao varira između 0° i 30° se nazivaju hiralne nanocjevi jer njihovi odrazi u ogledalu nisu isti, ponašaju se kao enantiomeri. Prečišćeni ugljeni nanocjevi se mogu izraziti na osnovu hiralnog vektora (n, m) :

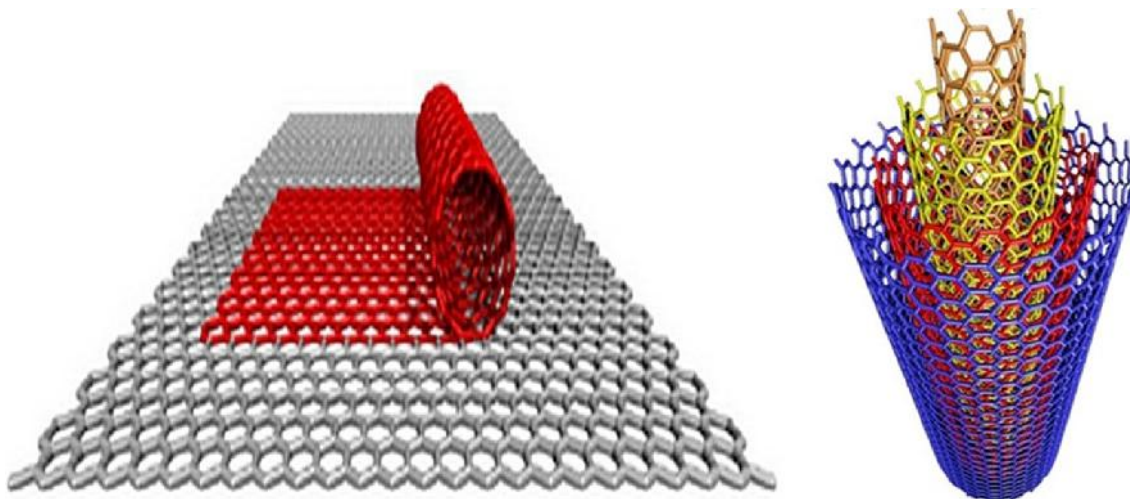
$$d = a_0 \cdot (m^2 + mn + n^2)^{1/2} \cdot 0,0783$$

Hiralni ugao se takođe može izraziti na osnovu (n, m) prema izrazu:

$$\tan \theta = (m\sqrt{3}) / (2n + m)$$

2.1.5.2. Višeslojne ugljenične nanocevi

Višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) su cilindrične strukture i sastoje se od više slojeva grafena koncentrično obmotanih oko svoje ose. Rastojanje između koncentričnih slojeva grafena u MWCNT iznosi oko 0,3 nm. Na Slici 11 je prikazana idealizovana koaksijalna višeslojna struktura, ali MWCNT proizvedene katalizovanom CVD metodom u svojoj strukturi imaju veliki broj defekatnih mesta. Degradiranje svojstava materijala, kao što su vrstoća i elektronske karakteristike su kod MWCNT rezultat nehomogenosti i nesavršenosti strukture. Varijabilnost u svojstvima MWCNT je generalno mnogo veća u poređenju sa SWCNT ili čak i DWCNT [10].



Slika 11. Struktura MWCNT.

2.1.6. Svojstva ugljeničnih nanocevi

2.1.6.1. Elektronska svojstva

Teorijski proučavanja elektronske strukture SWCNT su pokazali da nanocevi mogu biti metalne ili poluprovodne u zavisnosti od vrednosti indeksa n i m . Nanocevi će ispoljavati metalna svojstva kada je gustina stanja (*density of states* – *DOS*) na Fermi nivou različita od nule, a poluprovodna kada je *bandgap* na ovom energetsom nivou. Svaki C atom u grafenskoj ravni je povezan sa drugim C atomima sp^2 planarnom vezom, koja se sastoji od tri veze formirane hibridizacijom 2s, 2p_x i 2p_y orbitala, dok preostala 2p_z orbitala usmerena normalno od grafenske ravni ostvaruje kovalentnu

vezu preklapanjem sa $2p_z$ orbitalom susednog atoma. Energetska stabilnost sistema formiranog vezama je veća u odnosu na sistem formiran vezom. Energetska traka sistema leži u region Fermi nivoa i zato sistem određuje elektronska transportna svojstva nanocevi. U prvoj aproksimaciji, direktna analiza sistema ukazuje da je u oba slučaja, kada je $n = m$ (armchair) i vrednost $n - m$ deljiva sa 3, DOS na Fermi nivou je različit od nule i nanocevi su metalne (provodne). Detaljnija analiza koja ima u vidu zakrivljenost nanocevi pokazuje da kombinovanje i sistema u obe, vezuju e i antivezuju e orbitale delimično odstupaju od prvobitnog rezultata i otkriva prisustvo malog gepa. Magnituda ovog gepa opada sa porastom prenika nanocevi [50]. Međutim, u slučaju (n,n) nanocevi, gep ostaje na podtraci nanocevi i one se smatraju potpuno provodnim. Elektronska transportna svojstva nanocevi u zavisnosti od vrednosti indeksa n i m se mogu sumirati:

1. *Armchair* (n, n) nanocevi su provodne.
2. Isprepletane i aglomerisane *armchair* nanocevi imaju pseudo gep na Fermi nivou kao posledicu međusobnih interakcija koje utiču na rotacionu simetriju [50].
3. $(n, n+3i)$ gde je i ceo broj, su poluprovodnici sa malim gepom i energijom gepa proporcionalnoj $1/d^2$
4. Preostale nanocevi (n,m) su poluprovodne sa energijom gepa proporcionalnoj $1/d$.

Kako se MWCNT sastoje od nekoliko koaksijalnih SWCNT može se očekivati da one nisu striktno jednodimenzionalni provodnici. Iako su međusobne interakcije između u susednih koaksijalnih cilindara veoma male, ne mogu se zanemariti. Na primer, ako se MWCNT sastoji od dve cevi, jedne metalne i druge poluprovodne, energetska svojstva metalne cevi prevladavaju, a ako su obe konstitutivne cevi metalne, dolazi do mnogo komplikovanije situacije. Istraživanja su pokazala da električna struja koja se propušta kroz višeslojnu ugljeničnu nanocev u najvećoj meri prolazi kroz spoljašnju nanocev. Tako da je provođenje električne struje kroz vešeslojnu nanocev u velikoj meri slično provođenju električne struje kroz jednoslojnu nanocev velikog prenika.

2.1.6.2. Mehanička svojstva

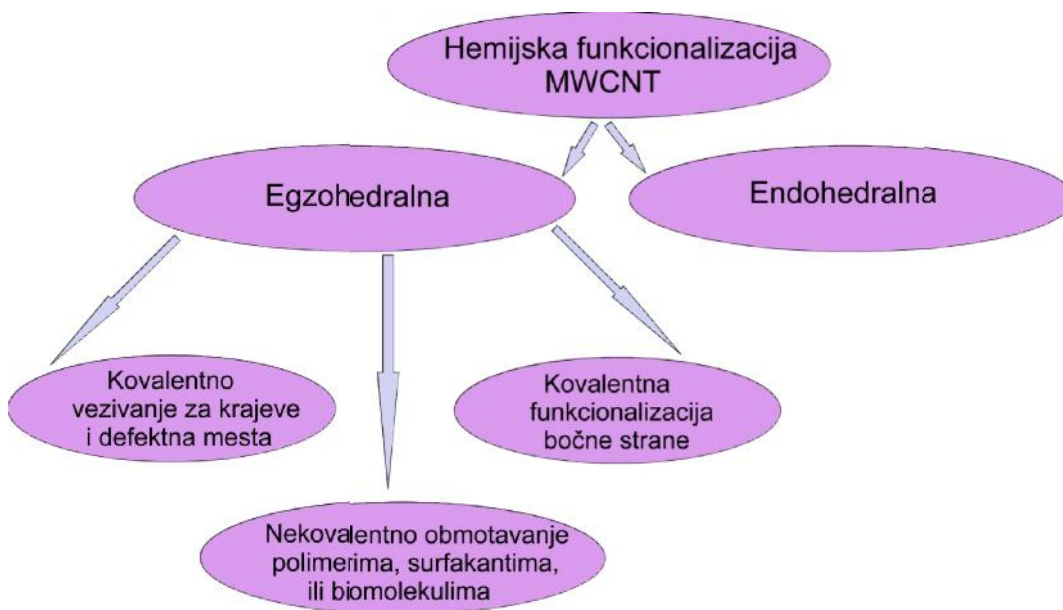
Otpornost ugljenih nanocevi potiče upravo od jakih veza između ugljenikovih atoma i uniformnosti atomske strukture usled čega su CNT tvrđe i od elika. Velike vrednosti zatezne vrstene [51] i Jungovog modula elastičnosti [7–9] su potvrđene pomoću transmisione elektronske mikroskopije i mikroskopije atomskih sila. Vrednost Jungovog modula elastičnosti za MWCNT iznosi 1200 GPa, za SWCNT 1054 dok je za elik 208 GPa. Imaju i u vidu izuzetno malu gustinu CNT (oko $2,6 \text{ g cm}^{-3}$) naspram gustine elika ($7,8 \text{ g cm}^{-3}$) postaje jasno zašto ovaj materijal superiornih mehaničkih svojstava pobuđuje veliko interesovanje u oblasti polimernih nanokompozita.

2.1.6.3. Termička svojstva

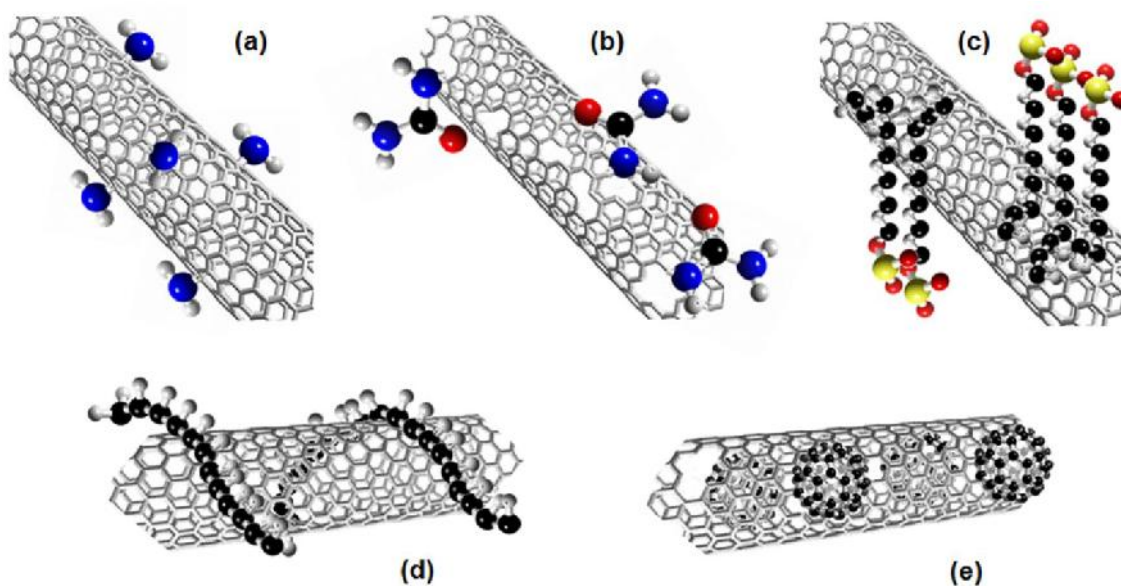
Termička svojstva ugljenih nanocevi zavise od orijentacije, tako da su one odlični provodnici toplote duž ose cevi, dok ako nisu orijentisane mogu poslužiti kao izolatori. Velika temperaturna stabilnost, do 2800°C u vakuumu i do 750°C u vazduhu je takođe posledica jakih veza i pravilnosti u strukturi [52]. Eksperimentalno je određena vrednost od 6600 W/mK za termičku provodnost CNT na sobnoj temperaturi [53].

2.1.7. Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

Kao što je na Slikama 12 i 13 prikazano, hemijska funkcionalizacija CNT može biti egzohedralna i endohedralna. U zavisnosti od mehanizma vezivanja funkcionalnih grupa, egzohedralna se deli na: kovalentnu funkcionalizaciju krajeva ili defektnih mesta na nanocevi, kovalentnu funkcionalizaciju bočne strane nanocevi i nekovalentnu egzohedralnu funkcionalizaciju, obmotavanjem nanocevi polimerima, surfaktantima ili biomolekulima. Egzohedralna funkcionalizacija je funkcionalizacija nanocevi iznutra punjenjem različitim nanočesticama [54–56].



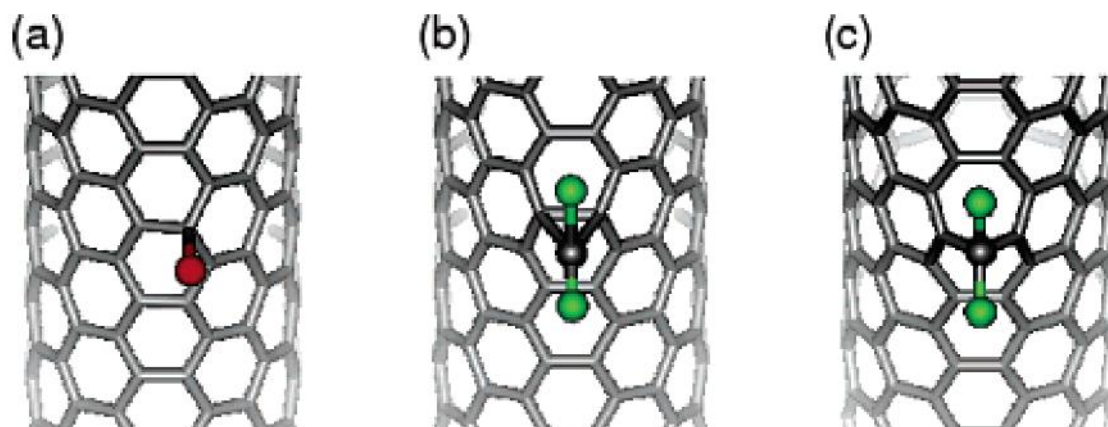
Slika 12. Podela hemijskih funkcionalizacija nanocevi



Slika 13. Funkcionalizacija CNT a) kovalentna, b) kovalentna preko defektnih mesta, c) nekvalentna adsorpcija surfakanata, d) obmotavanje polimera i e) endohedralna funkcionalizacija (sa C_{60})

Reakcije cikloadicije igraju jako važnu ulogu u sintezi materijala u modernoj organskoj hemiji [57]. One su relativno jednostavne, ne ubrajaju se u komplikovane organske sinteze (na primer Diels–Alder-ova reakcija), ne zahtevaju specifične reagense

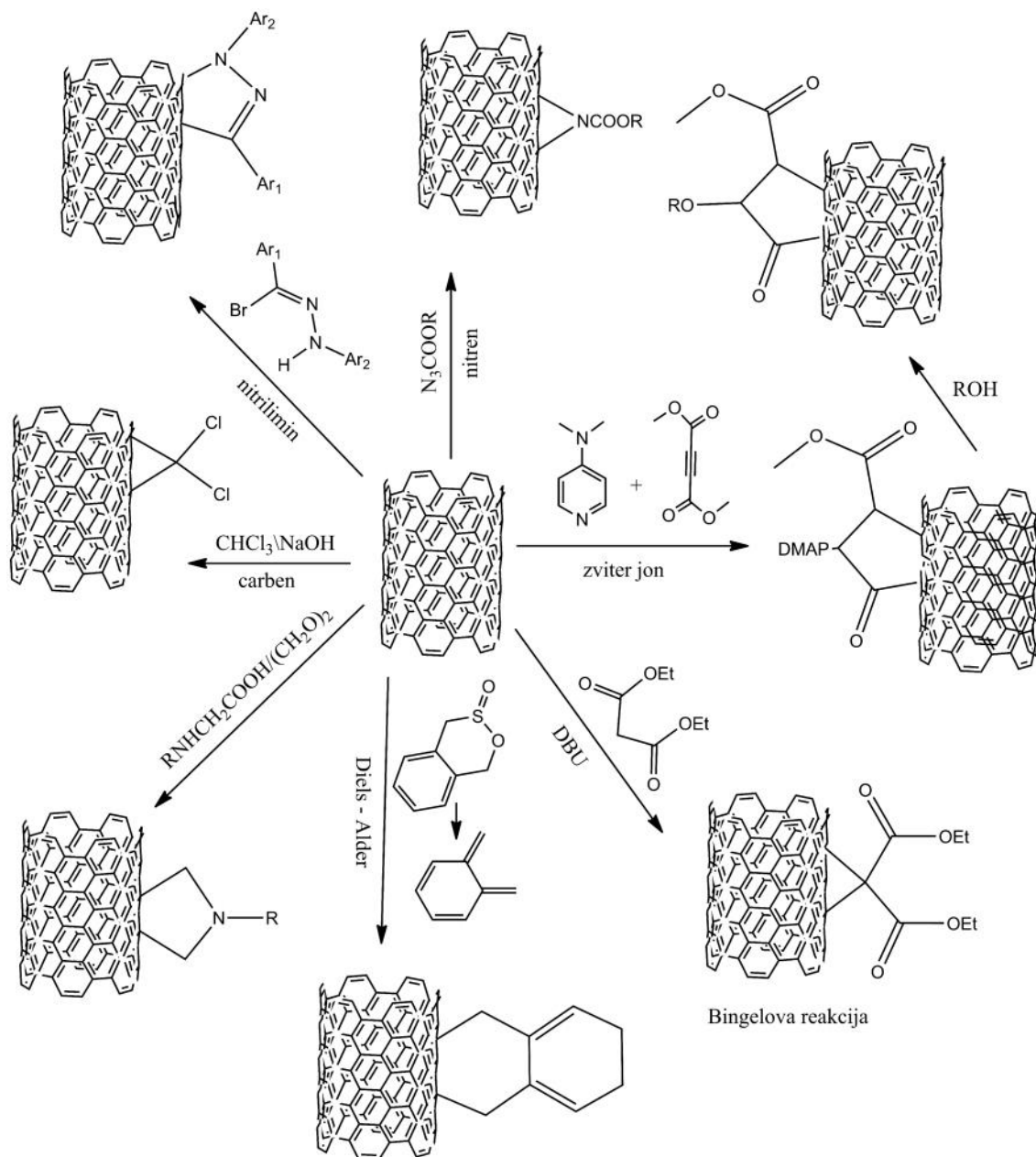
i uglavnom se odvijaju bez prisustva skupih katalizatora. Reakcije cikloadicije se koriste za funkcionalizaciju ugljeni nih nanomaterijala i zapravo obuhvataju širok spektar razli itih adicija kao što su 1,3-dipolarna cikloadicija azometina [58] [3+2] CuI-katalizovana azidalkilna cikloadicija [59] [4+2] Diels–Alder-ova reakcija, [60] [2+1] reakcije cikloadicije [61] i Bingelova reakcija. Generalno, cikloadicije su reakcije izme u dve nezasi ene hemijske vrste koje rezultuju stvaranjem ciklino g prstena.



Slika 14. (a) monovalentno funkcionalizovane SWCNT, (b) dvovalentno funkcionalizovane SWCNT bez otvaranja zida nanocevi i (c) dvovalentno funkcionalizovane SWCNT sa otvaranjem zida nanocevi [62].

Park i saradnici [62] su pokazali da dvovalentne reakcije adicije (zatvaranje prstena na površini nanocevi) ne uti u u velikoj meri na elektronska svojstva CNT, nasuprot jednovalentnim adicijama (Slika 14), kao što je recimo najšire primenjivan postupak oksidacije.

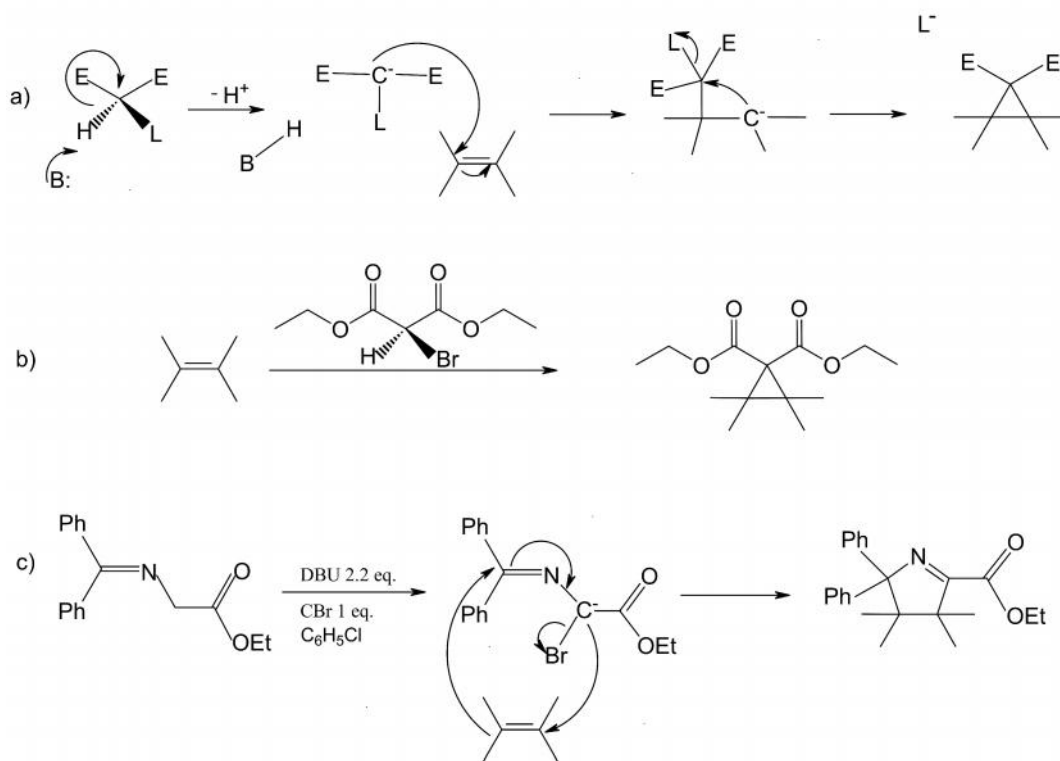
Funkcionalizacija CNT reakcijama cikloadicije je metoda koja pruža razli ite mogu nosti kontrolisane modifikacije ugljeni nih nanocevi. Reakcije cikloadicije se koriste jer ne narušavaju strukturalni integritet CNT i samim tim ni elektronska svojstva, za razliku od destruktivnih na ina modifikacije kao što je oksidacija kiselinama. Tako e, navedenim reakcijama je mogu e posti i u odre enoj meri dobru distribuciju funkcionalnih grupa na površini. Uopštena podela cikloadicija na osnovu njihove prakti ne primene tokom modifikacije može biti: direktne cikloadicije (bez prethodne modifikacije površine CNT) i reakcije cikloadicije na prethodno modifikovanim površinama nanocevi. Na Slici 15 su prikazani neki primeri reakcija cikloadicije, a u narednoj sekciji je detaljno opisana Bingelova reakcija.



Slika 15. Reakcije cikloadicije

2.2. Bingelova reakcija

Bingel [2+1] ciklopropanacija je reakcija primenjena za funkcionalizaciju fulerena [63], a zatim nedavno i ugljeni nih nanocevi. U ovoj reakciji dietil brommalonat služi kao prekursor karbena. Reakcioni mehanizam Bingelove reakcije se sastoji iz sledećih koraka: baza u prvom koraku oduzima kiseli proton malonatne strukture na taj način generiše i karbanjon (enolat anjon) koji reaguje sa elektron deficitarnom dvostrukom vezom fulerena ili CNT u reakciji nukleofilne adicije. Usled toga dolazi do generisanja karbanjona grafenske strukture koji vrši eliminaciju broma reakcijom po tipu nukleofilne alifatične supstitucije na taj način vrše i zatvaranje ciklopropanske strukture (Slika 16a). Bingelova reakcija je široko primenjena pri funkcionalizaciji fulerena, a u poslednje vreme se intenzivno koristi za funkcionalizaciju CNT. Halogen funkcionalizovani malonatni estri se često dobijaju *in situ* u smeši baze i ugljen-tetrahlorida ili joda [64]. Alternativa Bingelovoj reakciji je reakcija između fulerena i diazometana. *N*-(difenil-metilen)glicinatni estri u uslovima Bingelove reakcije se dešavaju različitim putevima konjugacije daju i proizvode dihidropirol modifikovane ugljeni nanomaterijale (Slika 16c) [65].



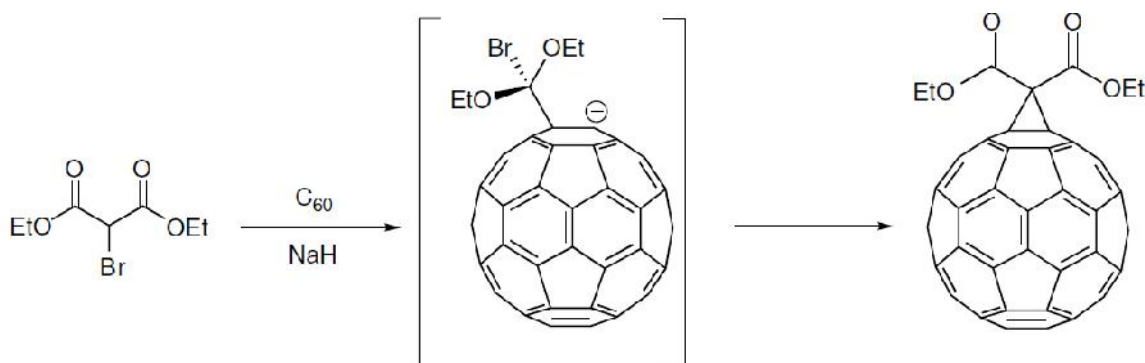
Slika 16. Mehanizam Bingelove reakcije

2.2.1. Fulereni

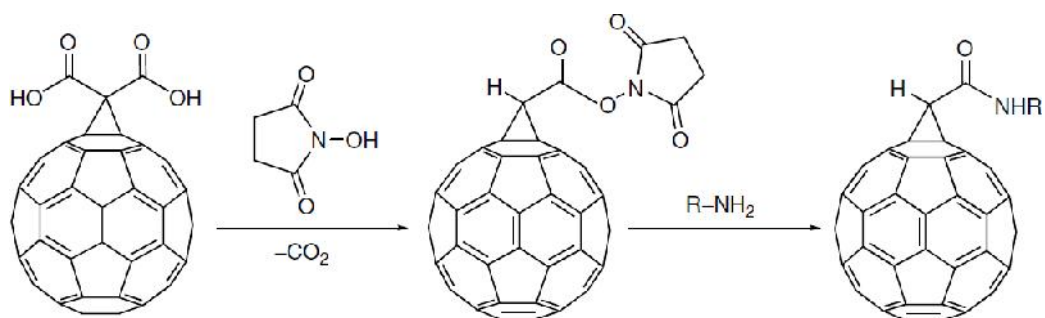
Reakcije ciklopropanacije se već dugi niz godina koriste za regioselektivnu funkcionalizaciju fulerena [13]. Fulereni na svojoj površini je izvršena kondenzacija ciklopropanskog prstena se nazivaju metanofulereni i ovi molekuli se mogu sintetisati:

- Stvaranjem karbon nuklefila iz α -halogenih estara i adicijom na C_{60} (Bingelova reakcija).
- Termičkom adicijom diazo jedinjenja praćenom termolizom ili fotolizom
- Adicijom slobodnih karbena

Bingelova reakcija [63] zatvaranja ciklopropanskog prstena (adicija–eliminacija) je adicija anjona α -halogenih estara na površini fulerena praćena intramolekulskom supstitucijom halida intermedijarnog fulerenskog anjona i dobijanjem odgovarajućeg metanofulerenskog derivata (Slika 17). Reakcija adicije se odigrava isključivo na dvostrukim vezama šesto lanog fulerenskog prstena. Moguće je izvršiti dalju hemijsku transformaciju uvedenih estarskih grupa. Može se izvršiti aktivacija uvedene malonske kiseline sa *N*-hidroksisukcinimidom i zatim delovati aminima da bi se dobili odgovarajući i metanofulereni amidi prikazani na Slici 18. Aktivacija malonske kiseline na metanofulerenima sa *N*-hidroksisukcinimidom je praćena dekarboksilacijom. Da bi se dekarboksilacija sprečila uvodi se grupa (tzv. *spacer*) između C atoma na metanofulerenu preko koga se uspostavlja veza i reaktivne karboksilne jedinice u sistemu.

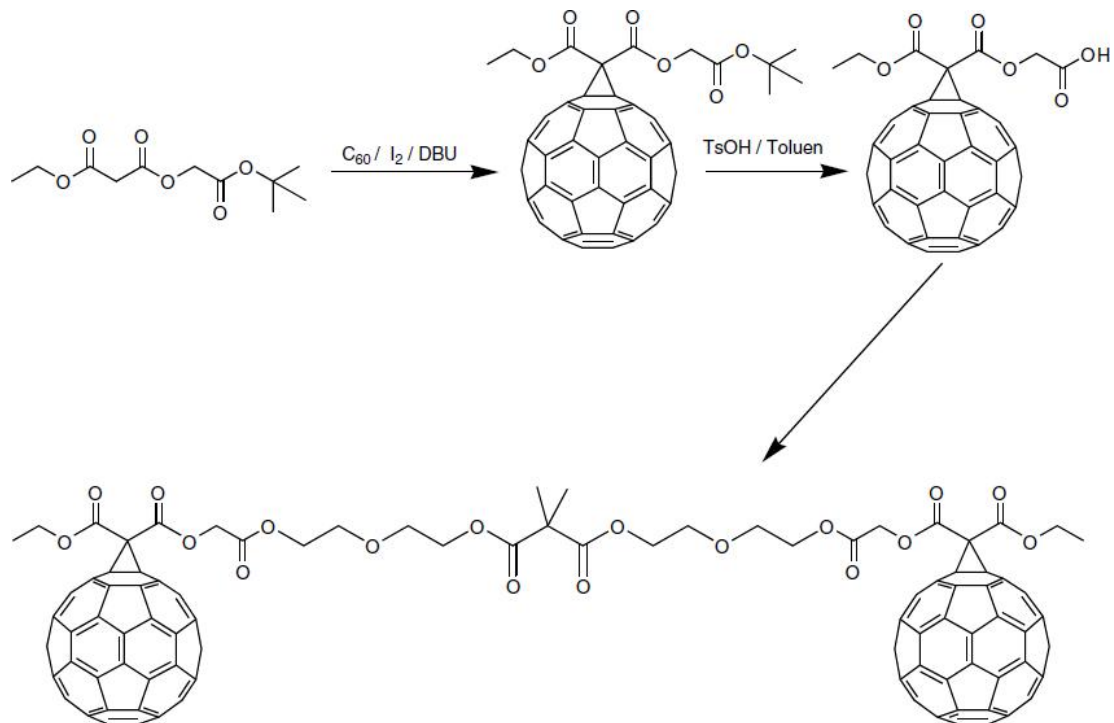


Slika 17. Bingelova reakcija [13].



Slika 18. Dalja hemijska modifikacija grupa uvedenih Bingelovom reakcijom [13]

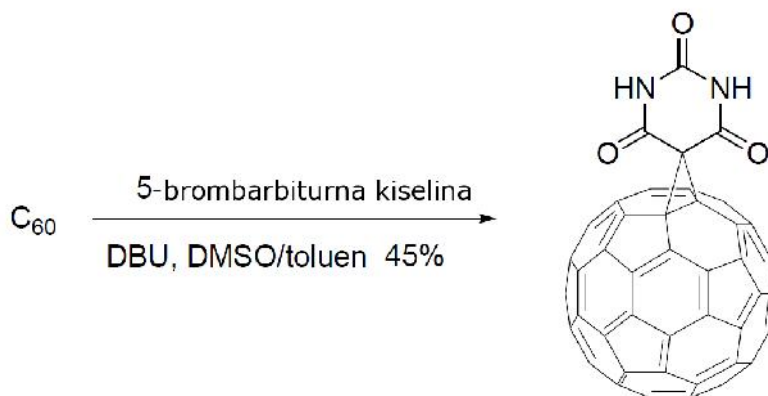
Povezivanjem preko karboksilnih grupa mogu se konstruisati različite derivate metanofulereana, kao što je prikazano na Slici 19. Naizmeničnim povezivanjem C_{60} – C_{70} metanofulereanskih jedinica je dobijen i okarakterisan nov materijal čiji elektronski absorpcioni spektri pokazuju pikove karakteristične za obe strukturne jedinice (C_{60} i C_{70}), dok ciklični voltamogrami potvrđuju da se svaka fullerenska jedinica ponaša kao nezavisni redoks centar [66]. Modifikacijom originalne Bingelove reakcije je moguće proširiti njenu upotrebu i primenu u konstruisanju novih materijala na bazi fulerena sa precizno definisanim svojstvima. Jedan od alternativnih puteva je svakako generisanje *in situ* reaktivnog halomalonatnog intermedijera [67,68].



Slika 19. Fulereni modifikovani Bingelovom reakcijom i povezani preko karboksilnih grupa [13].

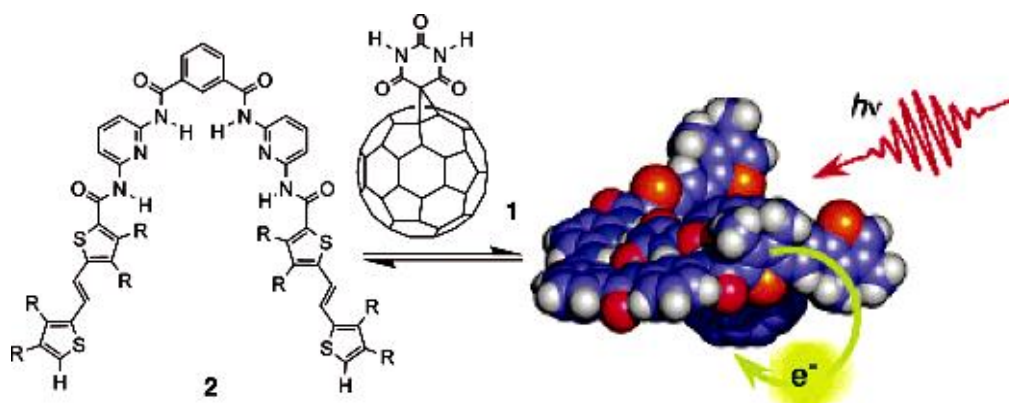
Zanimljiv primer Bingelove ciklopropanacije je reakcija dietil malonata u prisustvu baze sa C_{60} dimerom da bi se dobila smeša proizvoda. Ova reakcija monoadicije se smatra “bisfunkcionalizacijom” jednog od C2 atoma i objašnjava formiranje izomera [69].

Metanofulereni se mogu upotrebiti kao elektron akceptori u sklopu fotonaponskih elija. Za ove namene je Bingelovom reakcijom izvršena funkcionalizacija fulerena barbiturnom kiselinom (Slika 20). Uvođenje barbiturne kiseline Bingelovom reakcijom na površinu fulerena je naročito interesantno zbog mogućnosti uspostavljanja vodoničnih veza, jer su upravo vodonične veze odgovorne za spontano pakovanje i uređivanje molekula u definisane agregate i velike molekulske komplekse.



Slika 20. Fuleren funkcionalizovan barbiturnom kiselinom [70].

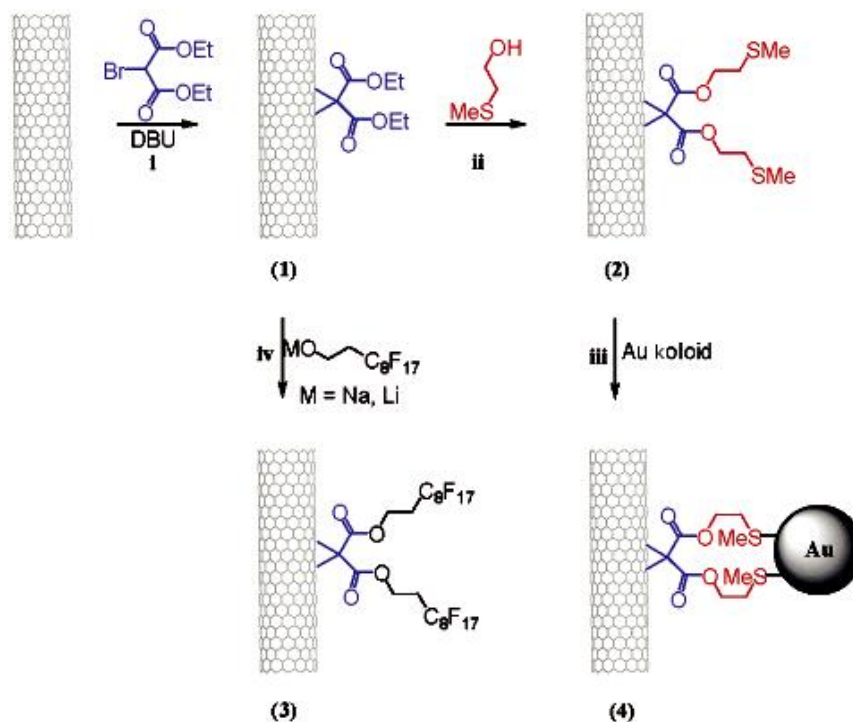
Zbog ovih svojstava, fulereni funkcionalizovani barbiturnom kiselinom se mogu upotrebiti kao elektron akceptori u sklopu fotonaponskih elija. Uvedena barbiturna kiselina vodonično se vezuje sa komplementarnim modifikovanim melaminom omogućavajući formiranje organizovanog SEM sloja na zlatu (*self-assembled monolayer*) u fotovoltaike [70]. Takođe, supramolekularni sistemi polimera i barbiturne kiseline (Slika 21) na fulerenu uspostavljanjem vodoničnih interakcija, kao i inkorporacija barbiturnom kiselinom modifikovanih fulerena u različite konjugovane polimerne matrice, značajno poboljšavaju fotonaponska svojstva materijala [71,72].



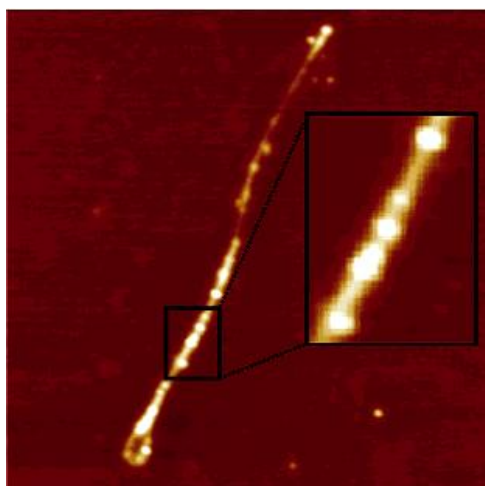
Slika 21. Optimizacija strukture kompleksa 2-1 je izvršena primenom semi-empirijske metode PM3 Hamiltonian, R = metil [72].

2.2.2. SWCNT

Nakon uspješne funkcionalizacije fulerena, Bingelovom cikloadicionom reakcijom je modifikovana i površina jednoslojnih ugljenih nanocevi (SWCNT) [73–75]. Coleman i saradnici su na cikloadicijom uveden dietil malonat, transesterifikacijom uveli tiol grupe $[(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{C}<\text{SWCNT}]$ (2) prema šemi prikazanoj na Slici 22. Interakcijom nano estica koloidnog zlata (~5 nm) sa sumporom (Slika 22 (3)) su markirane grupe i mikroskopijom atomskih sila (AFM) je omogućena njihova detekcija na površini SWCNT. Na ovaj način, hemijskim obeležavanjem je identifikovano i dokazano prisustvo grupa na površini, kao i njihova distribucija. Rezultati AFM-a su indirektno potvrdili vezivanje dietil malonata preko ciklopropanskog prstena duž spoljašnjeg zida i na krajevima nanocevi (Slika 23), a postignut je stepen funkcionalizacije od oko 2%. Ovaj podatak je potvrđen ^{19}F NMR analizom i XPS spektroskopijom koje su izvršene nakon uvođenja markera sa fluorom (perfluorouglijenika) $[(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_2\text{C}<\text{SWCNT}]$ (3) [73].



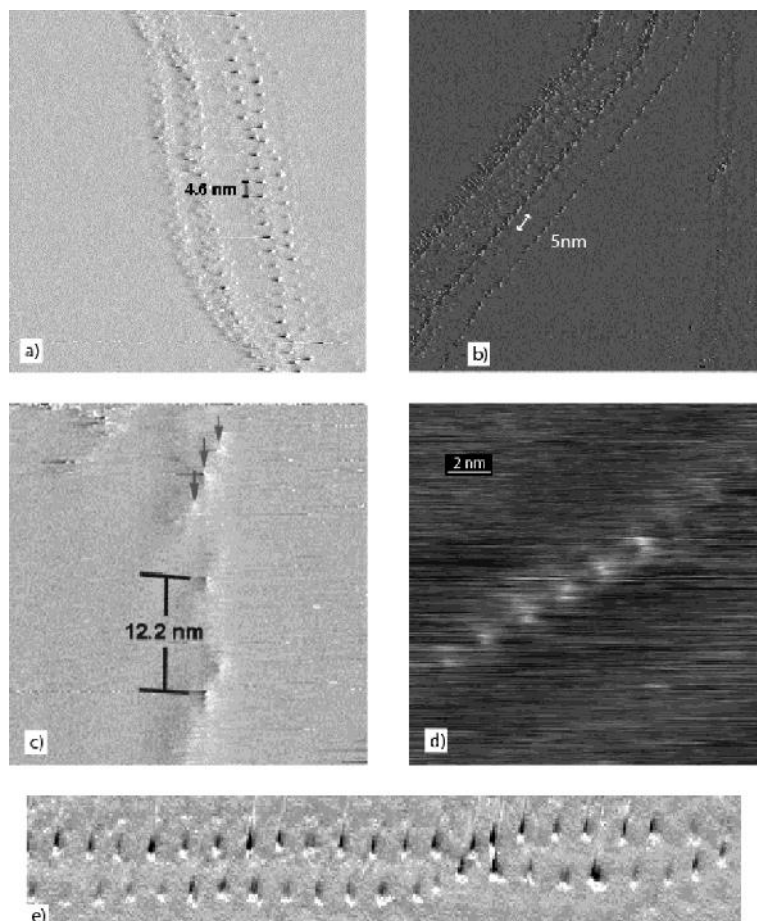
Slika 22. Šematski prikaz Bingelove reakcije i reakcija vezivanja hemijskih markera za AFM detekciju, ¹⁹F NMR analizu i XPS spektroskopiju [73]



Slika 23. Karakteristi na AFM slika SWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom [(COOCH₂CH₂SMe)₂C<SWCNT], nakon vezivanja nano estica koloidnog zlata (4) [73]

Grupa autora je prou avaju i Bingelovu reakciju na SWCNT, otkrila pravilan raspored grupa, udaljenih po nekoliko nanometara na grafenskoj površini. Periodi no ponavljanje grupa je ispitivano skeniraju om tuneluju om mikroskopijom (STM) i

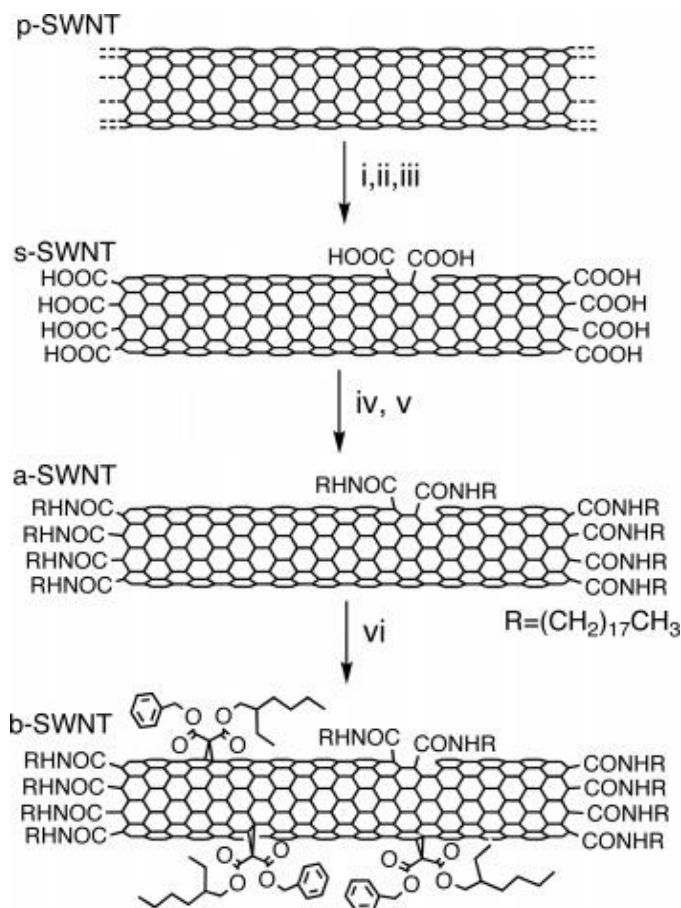
utvrđeno je da u velikoj mjeri zavisi od geometrije nanocevi, elektronske strukture i stepena funkcionalizacije. Pojava pravilnog periodičnog vezivanja grupa je najizraženija kod umereno funkcionalizovanih nanocevi i blisko je povezana sa nukleofilnim reakcionim mehanizmom. STM je potvrdila udaljenost od oko 4,6 nm (približno 20 ugljenih prstenova) između dve funkcionalne grupe na zidu nanocevi (Slika 24). Ultrazvučni tretman ubrzava reakciju i povećava stepen funkcionalizacije [74].



Slika 24. (a) Individualne funkcionalne grupe na nanocevima pokazuju periodičnost na oko 4,6 nm. (b) Raniji primeri periodičnosti funkcionalizacije. (c) Tri paralelne nanocevi sa periodičnošću i korelacijom lokacije funkcionalnih grupa između nanocevi. (d) Slike dobijene sa UHV STM, ($U_{\text{USB}} = -100 \text{ mV}$, $I_{\text{T}} = 155 \text{ pA}$), pokazuju periodičnost na oko 2,3 nm. (e) Uvećanje segmenta sa (a) prikazuje ukrštanje dve nanocevi [74].

Umeyama i saradnici [75] su najpre SWCNT modifikovali u smeši kiselina, zatim uveli duge alkilne lance na krajeve nanocevi i na kraju defektna mesta

funkcionalizovali benzil–2–etilheksil malonatom primenom Bingelove reakcije (Slika 25). Tako e, uporedo su ispitali odvijanje reakcije u konvencionalnim uslovima (zagrevanje preko uljanog kupatila) i pod dejstvom mikrotalasnog zra enja. Utvr eno je da se reakcija pod dejstvom mikrotalasnog zra enja odvija oko 50 puta brže i stepen funkcionalizacije (jedna diestarska jedinica na 75–300 ugljenikovih atoma) je mogu e kontrolisati promenom snage zra enja pri konstantnoj temperaturi. Raman analiza kao i UV-vis-NIR absorpcioni spektri su ukazali na injenicu da je elektronska struktura nanocevi ostala o uvana, uprkos visokom stepenu funkcionalizacije. Ovi rezultati su od izuzetnog zna aja ako se ima u vidu da kovalentna funkcionalizacija spoljašnjeg zida nanocevi uglavnom vodi ka narušavanju elektronske strukture i samim tim gubitku metalnih i poluprovodnih svojstava SWCNT [75].

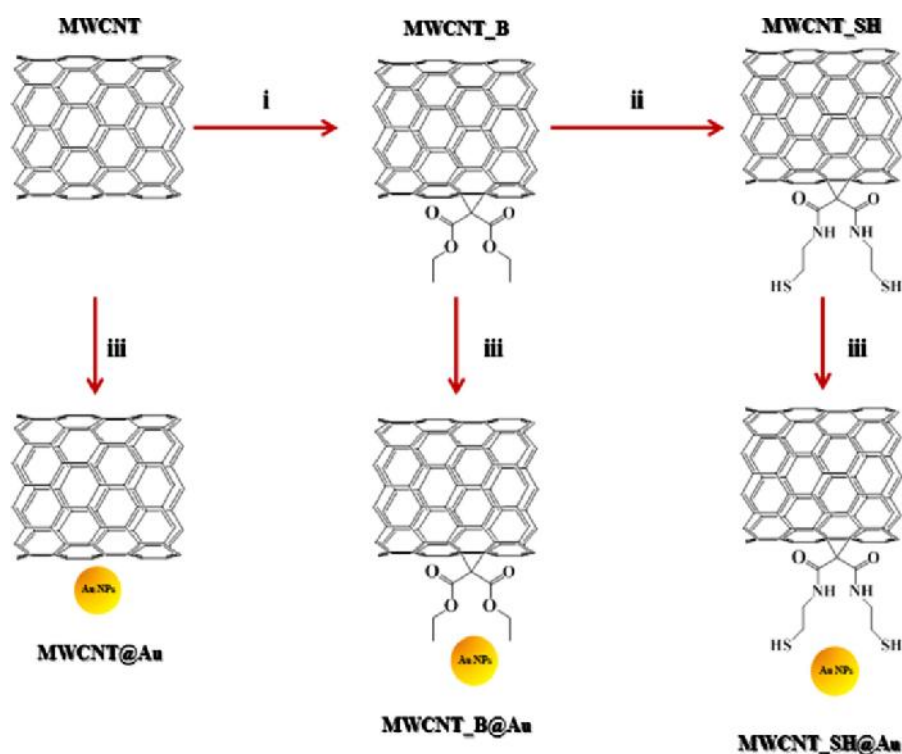


Slika 25. Šema funkcionalizacije SWCNT: (i), 200 °C u vazduhu, 24 h; (ii) ultrazvu ni tretman u koncentrovanoj HCl, 15 min; (iii) 2,5 M HNO₃ uz reflux, 24 h; (iv) SOCl₂, na 70 °C, 2 dana; (v) CH₃(CH₂)₁₇NH₂, na 120 °C, 5 dana; (vi) I₂, DBU, 120°C (uljano kupatilo ili mikrotalasno zagrevanje) [75].

Ovakav na in modifikacije, pri kome je poboljšana disperzibilnost nanocevi i ujedno o uvane prvobitne elektronske karakteristike, omogu ava uvo enje fotoaktivnih i/ili elektrohemijski aktivnih molekula na površinu SWCNT i njihovu upotrebu u sistemima i ure ajima u polju molekularne nanoelektronike [75].

2.2.3. MWCNT

Bingelova reakcija je poslužila kao po etni korak pri kovalentnoj funkcionalizaciji višeslojnih ugljenih nanocevi (MWCNT) u pripremi katalizatora za reakciju redukcije 4–nitrofenola pomo u NaBH_4 u vodi (Slika 26). Estarske grupe su u daljem toku reakcije reagovale sa cisteaminom, da bi se u tre em koraku preko njega *in situ* redukcijom deponovale nano estice zlata. Redukcija nitroaromati nih jedinjenja je izuzetno zna ajna reakcija kako u procesima organske sinteze, tako i u oblasti zaštite životne sredine jer se upravo nitroaromati koriste u proizvodnji pesticida i boja [76].

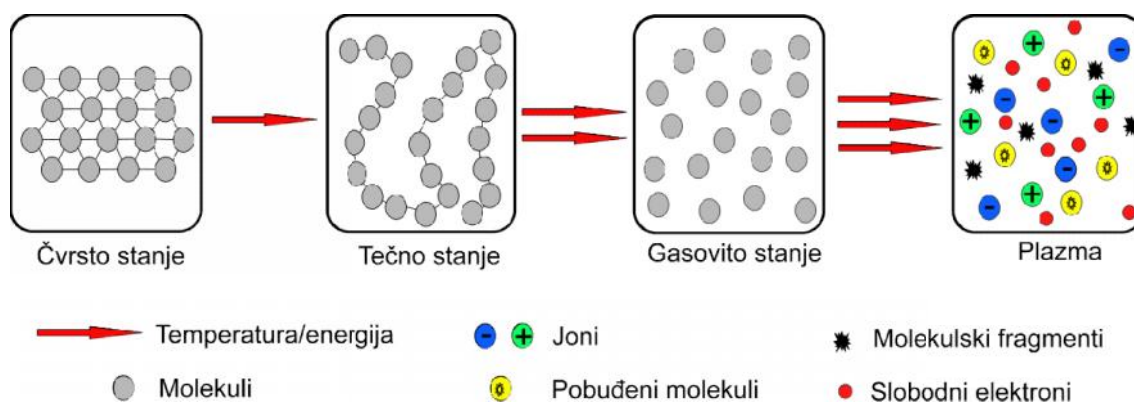


Slika 26. Šematski prikaz metodologije pripreme hibridnog materijala nano estice zlata/MWCNT: (i) DEBM, DBU, toluen, ; (ii) DMF, cisteamin, 1-MeIm; (iii) HAuCl_4 , limunska kiselina, izopropanol [76].

TEM, XPS, FT-IR i Raman spektroskopija su potvrdile osnovna strukturalna svojstva nanocevi i uspešnost deponovanja sfernih nano estica zlata pre nika 4 ± 1 nm. Ovako pripremljen nanohibrid se pokazao kao dobar katalizator redukcije 4-nitrofenola. Gubitak katalitičke aktivnosti nije primećen ni nakon 6 ciklusa. Kontrolni materijali su pripremljeni direktnim deponovanjem nano estica zlata na nemodifikovane MWCNT i Bingelovom reakcijom modifikovane MWCNT (na dietil malonat, bez cisteamina), ali ovi uzorci su pokazali znatno slabiju katalitičku aktivnost [76].

2.3. Plazma - četvrto stanje materije

Sir William Crookes je prvi 1879. godine definisao stanje jonizovanog gasa kao četvrto stanje materije nakon vrstog, te nog i gasovitog (Slika 27). Prirodu “katodnog zračenja” u Crookes-ovim cevima identifikovao je J. J. Thompson 1897. [77], a “plazmom” je 1928. godine nazvao Irving Langmuir [78]. Pretpostavlja se da se oko 99 % materije u univerzumu nalazi u stanju plazme, pri čemu se tu ponajviše u vidu ima intergalaktička plazma i plazma u sastavu zvezda. Procesi kontrolisane nuklearne fuzije i fisije su zahtevali potpunije razumevanje plazme i ova potreba je probudila interesovanje fizičara za četvrto stanje materije.



Slika 27. Entiteti u plazmi

Plazma ili četvrto stanje materije je jonizovani gas u kome se kao entiteti u približno istim količinama nalaze pozitivno i negativno naelektrisane čestice koje čine plazmu u celini generalno neutralnom [79]. Težnja plazme da bude u stanju u kom je zapreminska gustina naelektrisanja jednaka nuli tj, makroskopski kvazineutralna je jedna od najbitnijih posledica kolektivne interakcije zasnovane na Kulonovim silama. Sem naelektrisanih čestica, u plazmi su prisutni neutralni atomi i molekuli, atomi i molekuli u pobuđenom stanju, radikali, UV fotoni. Jonizacija gasa može biti indukovana primenom jakog elektromagnetnog polja, lasera, generatora mikrotalasa, a prouzrokuje je narušavanjem molekulskih veza. Bitno je naglasiti da čestice u ovom medijumu, iako praktično ‘nevezane’ nisu slobodne jer magnetna polja naelektrisanih vrsta tokom njihovog kretanja generišu električnu struju. Međutim, uprkos međusobnim

interakcijama, estice poseduju veliki broj stepena slobode. Ja ina struje koja prolazi kroz plazmu se reguliše spoljašnjim otporom. Elektri na pražnjenja u gasu mogu biti:

- Tinjavo pražnjenje
- Lu no pražnjenje
- Visokofrekventno pražnjenje
- Impulsno pražnjenje
- Lasersko pražnjenje

Plazma nema definisan oblik i zapreminu, ali pod uticajem magnetnog polja može formirati strukture sli ne filamentima, zrnima ili krakteristi ne dvoslojne strukture. Termin “gustina plazme” se zapravo odnosi na gustinu elektrona (*electron density*) i predstavlja broj slobodnih elektrona u zapremini. Slobodna naelektrisanja ine plazmu elektroprovodnom. Stepen jonizacije je proporcionalan atomima koji su izgubili ili dobili elektrone i u najve o j meri zavisi od temperature. ak i parcijalno jonizovan gas, sa manje od 1% jonizovanih estica može imati osobine plazne (odgovor na magnetno polje i dobra elektri na provodnost). Stepen jonizacije

$$= n_i / (n_i + n_a)$$

n_i je broj ano data gustina jona, a n_a broj ano data gustina neutralnih atoma.

Elektronska gustina je u relaciji se prose nim naelektrisanjem jona $\langle Z \rangle$ preko $n_e = \langle Z \rangle n_i$ gde je n_e broj ano data gustina elektrona.

Prema temperaturi, plazme se mogu podeliti na [79–81]:

- 1) Termi ke (ravnotežne) plazme – odlikuju se time što je temperatura potpuno jonizovanog gasa i svih aktivnih vrsta (elektrona, jona i neutrona) ista u celokupnoj zapremini (temperatura gasa (T_g) = temperatura elektrona (T_e)).
- 2) Niskotemperturne (neravnotežne) plazme – gas koji je delimi no jonizovan ($T_g < T_e$). Elektroni imaju energije koje bi odgovarale temperaturama od više desetina hiljada stepeni. Niska temperatura neutralnog gasa i izuzetno visoka kineti ka temperatura elektrona.

Za formiranje ravnotežne plazme je neophodna visoka temperatura, obi no u intervalu od 4000 K do 20000 K. [80] Svi entiteti u plazmi su iste temperature i karakterišu se Maksvelovom funkcijom raspodele brzine estica u zavisnosti od temperature. Nalaze se u potpunoj (ili bar lokalnoj) termi koj ravnoteži koja se postiže

samo dovoljno daleko od vrstih predmeta u kontaktu sa plazmom. U ovoj grupi se nalazi i no pražnjenje induktivno spregnutih plazmenih baklji (*plasma torches*) [82].

Kod neravnotežne ili hladne plazme, temperatura elektrona je znatno viša jer se elektroni, kao najlakše estice ubrzavaju primenom elektromagnetnog polja (mogu dosti i temperature od 10^4 – 10^5 K (1–10eV), dok su temperature neutralnih i pozitivno naelektrisanih estica bliske sobnoj. Plazma generisana na ovaj način se nalazi u stanju neravnoteže i reakcije se mogu odvijati na znatno nižim temperaturama [83]. Neravnoteža između niske temperature neutralnog gasa i visoke kinetičke temperature elektrona se trajno održava primenom DC ili AC električnog polja na elektrodama. Dielektrično barijerno pražnjenje pripada grupi neravnotežnih plazmi kao i pražnjenje na koroni, katodno mikropražnjenje i atmosfersko uniformno pražnjenje tinjanjem plazme (*one-atmosphere uniform glow discharge plasmas – OAUGDP*). Mikrotalasni izvori plazme mogu u zavisnosti od uslova rada obezbediti oba režima (ravnotežne i neravnotežne plazme) [82].

Termini koje, ravnotežne plazme nisu pogodne za tretiranje i površinsku modifikaciju temperaturno osetljivih materijala (polimeri), već se za ovu namenu koriste niskotemperaturne plazme koje ne dovode do destrukcije materijala. S obzirom da niskotemperaturna plazma sadrži smešu reaktivnih estica moguće su različite vrste interakcija plazma – površina: tretiranje plazmom, polimerizacija izazvana plazmom, nagrizanje površine plazmom [79,84–87].

2.3.1. Primena plazme

Primena plazme u važnim industrijskim procesima je ekonomična i ekološka prihvatljiva jer ova metoda ne proizvodi otpad štetan po životnu sredinu i opasnost kojoj se izlažu operateri je svedena na minimum. Industrijska primena plazme nije jedina oblast implementacije jer se sve više interesovanje javlja za njenom upotrebom u oblasti prirodnih nauka vezanih za zaštitu životne sredine, [88] kao i za moguće u biomedicinsku aplikaciju [89,90]. Plazma se u analitičkoj hemiji i spektrohemijski koristi za analize niskih koncentracija analita (ppm, ppb) u različitim materijalima najčešće putem sistema ICP–OES ili ICP–MS [91]. Atomski laseri, [92] ozonska energija, [93] svetlosni sistemi (primena fluorescentnih lampi) [94] i izvori estica [95] zasnovani na

plazmi su tako e razvijeni. Plazma generisana prežnjenjem u gasu ima širok dijapazon aplikacije u procesima površinske modifikacije materijala. Obrade koje naj eš e zahtevaju primenu plazme su nanošenje filmova, [96,97] uklanjanje sloja sa površine (*etching*) [98] i iš enju površine [99]. Površinske modifikacije plazmom imaju presudnu ulogu u mikroelektronskoj industriji, mikroprodukciji integrisanih kola i u tehnologiji materijala [100].

2.3.2. Dielektrično barijerno pražnjenje

Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD – *dielectric barrier discharge*) ili jednostavnije samo barijerno pražnjenje je jedna od najstarijih metoda koriš ena u industriji za površinske tretmane. Prva eksperimentalna ispitivanja dielektričnog barijernog pražnjenja sa stvaranjem ozona je izvršio Siemens 1857. godine [101]. Kao radni gas je koriš en kiseonik ili vazduh unutar uskog prstenstog prostora za pražnjenje izme u dve koaksijalne staklene cevi i ozon je generisan pomo u naizmeni nog električnog polja određene amplitude. Novina kod ovakve aparature za pražnjenje je postavljanje elektroda van komore za pražnjenje i bez kontakta sa generisanom plazmom. Iako je i Werner von Siemens tokom poslednjih godina svog života smatrao ovakvu konfiguraciju aparature za proizvodnju ozona jednim od svojih najbitnijih pronalazaka iako je nikad nije patentirao. Andrews i Tait [102] su 1860. godine predložili naziv “tiho pražnjenje” (*silent discharge*), koji se i danas koristi u engleskoj, nemačkoj i francuskoj naučnoj literaturi. Generisanje ozona i oksida azota putem DBD sistema je decenijama istraživano. Po etkom XX veka Emil Warburg je sproveo opsežno laboratorijsko ispitivanje prirode tihog pražnjenja [103,104]. Značajan doprinos dizajniranju industrijskih generatora ozona pomo u DBD sistema su dali Becker [105,106] u Nemačkoj i Oto [107] u Francuskoj. Bitan napredak u karakterizaciji pražnjenja je ostvaren otkrićem velikog broja tankih strujnih filamenata prilikom proboja (*breakdown*) vazduha na atmosferskom pritisku izme u planarnih paralelnih elektroda prekrivenih dielektrikom [108]. Tada su dobijeni i prvi fotografski zapisi ovog mikropražnjenja Lihtenbergove (*Lichtenberg*) figure, kao i osciloskopski snimci struje i napona. Manley je prvi predložio metodu za izražavanje gubitaka snage u DBD

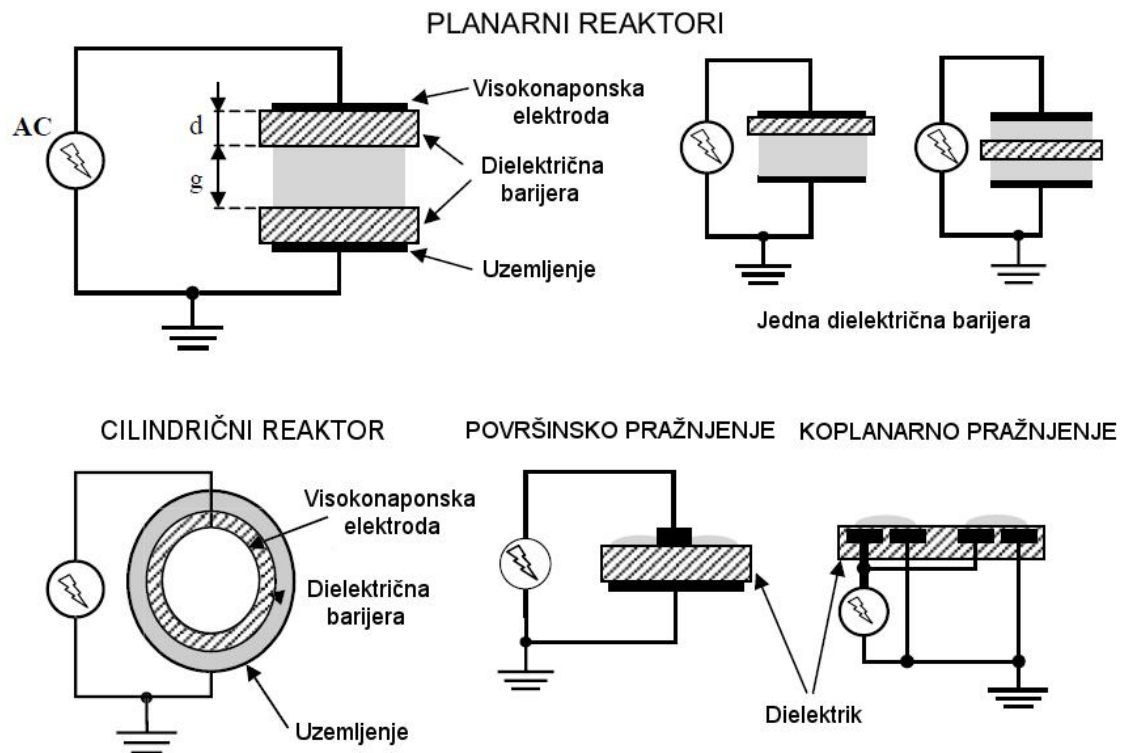
sistemu pomoć u zatvorene Lissajousove krive napon–naelektrisanje (*Lissajous figures*) i izveo jedna i drugu snagu za ozonizatore [109].

Ozon generisan u DBD sistemima se u industriji decenijama koristio za tretman voda. Intenzivna istraživanja sa modernom dijagnostikom su započela oko 1970. Prvobitni napor su bili usmereni ka boljem razumevanju fizike plazme i hemijskih procesa koji se odvijaju u ozonizatoru, ali su kao rezultat dali unapređene generatore ozona i ujedno proširili spektar primene dielektričnog barijernog pražnjenja. Tokom poslednje dve decenije ovaj metod je naročito pobudio interesovanje istraživača zbog mogućnosti primene tretmana na atmosferskom pritisku, čime se troškovi vakuum opreme znatno smanjuju [110].

Postoje dva osnovna tipa dielektričnog barijernog pražnjenja. Jedan je površinsko dielektrično barijerno pražnjenje, a drugi zapreminsko dielektrično barijerno pražnjenje, izvršeno u praznini između dve paralelne plohe ili koncentričnih cilindričnih elektroda, pri čemu je najmanje jedna površina elektrode pokrivena slojem dielektričnog materijala. Elektrode mogu biti raspoređene sa obe strane dielektričnog sloja ili sa jedne strane (koplanarne) [111].

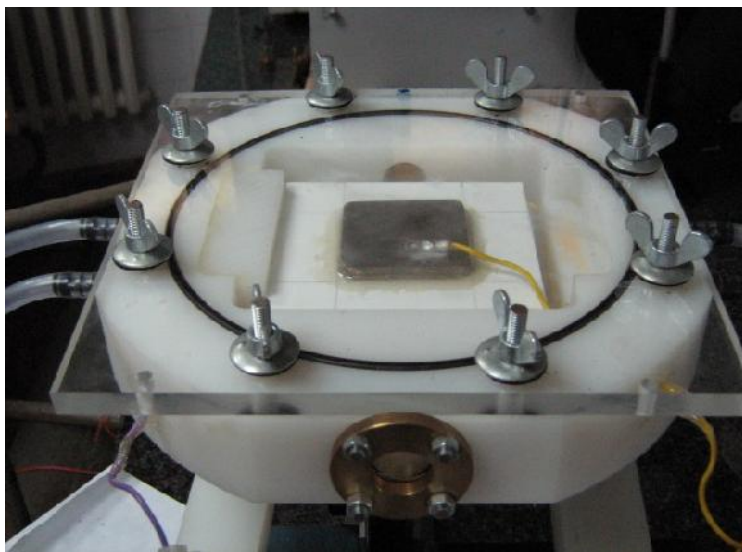
Zapreminsko dielektrično barijerno pražnjenje je u industriji prisutno duže od jednog veka. To je tipičan postupak ozonizacije vode. Tako se se intenzivno koristi kod UV i UV–vis lampi. Industrijska primena ove vrste DBD–a obuhvata papir, polimerne filmove, mreže i drugu površinsku obradu materijala koja vodi povećanu površinske energije sa ciljem poboljšanja kvašljivosti, adhezivnosti. Nedavno je ova metoda bila primenjena za deponovanje plazme na atmosferskom pritisku i nagrizanje plazmom. Površinski DBD tretman se koristi za prečišćavanje vazduha. Primena dielektričnog barijernog površinskog pražnjenja za sterilizaciju i modifikaciju površina se takođe pokazala uspešnom [111].

Tipična konfiguracija elektroda planarnog ili cilindričnog DBD sistema je prikazana na Slici 28. Prisustvo bar jednog ili više dielektričnih slojeva između metalnih elektroda je ključno da bi se uspešno izvela operacija pražnjenja. Staklo, kvarc ili keramika su materijali koji se najčešće koriste kao dielektrici. Sem njih u ove svrhe se mogu koristiti plastične folije, teflonske plohe i drugi izolatori [82].



Slika 28. Konfiguracije DBD reaktora [82]

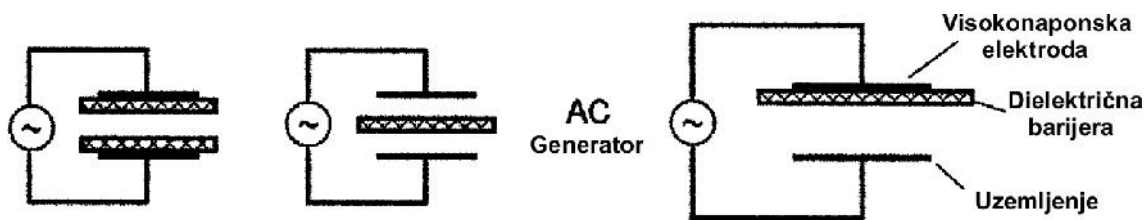
Problem korišćenja dielektrnog barijernog pražnjenja za procesuiranje materijala je neuniformnost uzrokovana filamentarnom prirodom pražnjenja. Uloženi su značajni naponi da se na atmosferskom pritisku proizvede pražnjenje tinjanjem (*atmospheric pressure glow discharge APGD*) ili atmosfersko uniformno pražnjenje tinjanjem plazme (*one-atmosphere uniform glowing discharge plasma OAUGDP*) pomoću DBD principa. Međutim, uspešni slučajevi zahtevaju posebne uslove: dodatak retkih gasova u pražnjenje ili korišćenje izvora napajanja sa posebnom frekvencijom u zavisnosti od gasa i upotrebljenog dielektrnog materijala. [111]. Na Slici 29 je prikazan reaktor u kome je dielektrnim barijernim pražnjenjem generisana plazma.



Slika 29. DBD reaktor [112].

2.3.3. Karakterizacija DBD sistema

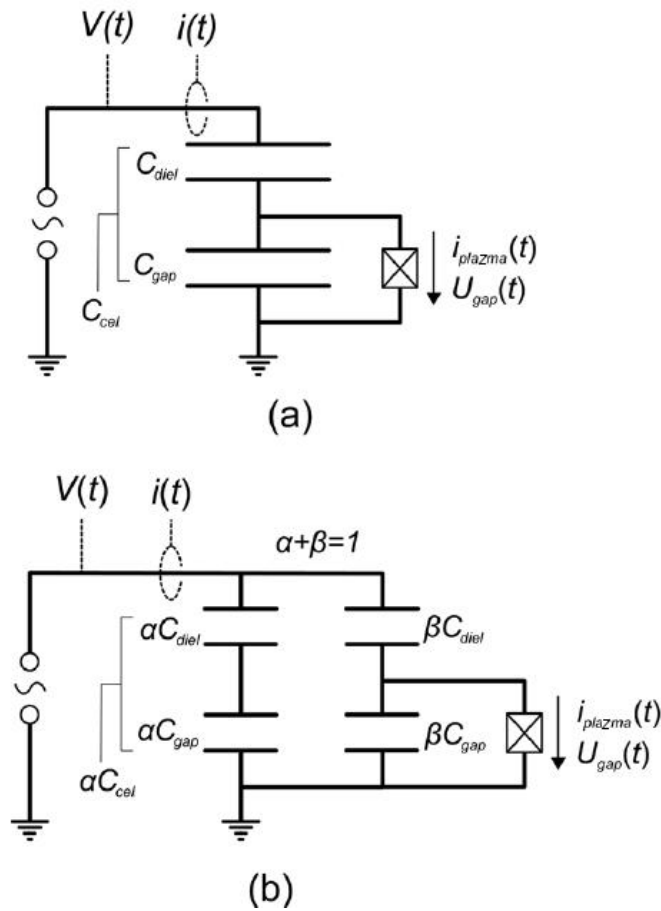
Na Slici 30. je data šema najjednostavnije planarne konfiguracije DBD sistema. Prisustvo bar jednog dielektričnog sloja zahteva primenu naizmenične struje za rad prikazanog sistema. Dielektrična konstanta i debljina dielektrika u kombinaciji sa promenom napona u jedinici vremena dU/dt , određuju struju koju dielektrik može dopustiti. Za prenos struje je neophodno da električno polje bude dovoljno veliko i izazove proboj u gasu. U DBD-u se nakon proboja u gasu električne sile sakupljaju na površini dielektrika i spoljašnje električno polje koje je dovelo do proboja. Kada je električno polje dovoljno veliko da dovede do proboja, u veštinu gasova se pojavljuje veliki broj mikropražnjenja na pritisku reda veličine 10^5 Pa. Ovaj opseg pritiska je optimalan za generisanje ozona, formiranje pobuđenih vrsta i kontrolu zagađenja. DBD radi u filamentnom modu i u ovom modu je formiranje plazme ograničeno prostorno lokalizovano oblikom mikropražnjenja prečnika $\sim 0,1$ mm [110].



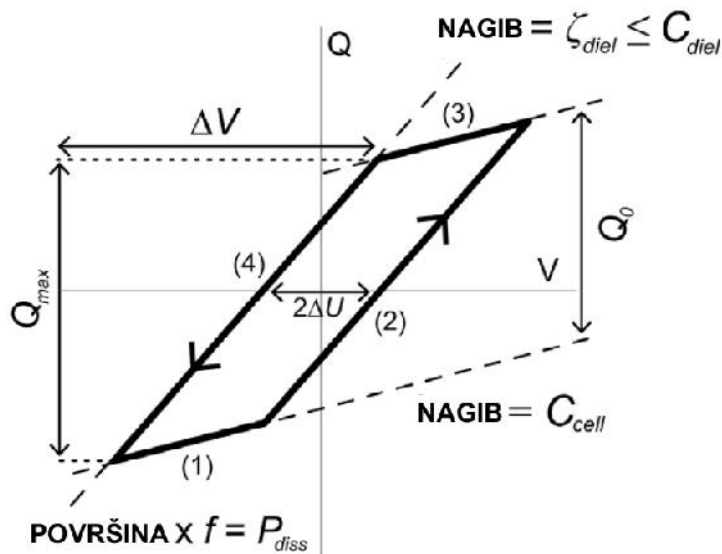
Slika 30. Osnovna konfiguracija DBD reaktora [110].

Lisažuove krive (Lissajous figures) odnosno Q - V dijagrami se koriste za dobijanje informacija o fizičkim osobinama dielektrnog barijernog pražnjenja, nezavisno od dizajna i konstrukcije DBD sistema. U te karakteristike se ubrajaju naelektrisanje preneseno tokom pražnjenja (Q_{dis}) u polovini ciklusa i napon u prostoru između elektroda tokom pražnjenja koji se naziva i napon paljenja (U_b) [113,114]. Preneseno naelektrisanje je u suštini mera broja filamenata formiranih tokom polovine ciklusa koje zajedno sa U_b određuje hemijsku reaktivnost, stepen pobudnosti, stepen disocijacije i stepen jonizacije u prostoru u kome se odvija dielektrno barijerno pražnjenje [115,116]. Proizvod Q_{dis} i U_b je gubitak energije kroz pražnjenje u polovini ciklusa. Ove dve karakteristike su dovoljne za poređenje DBD-a u reaktorima različitih geometrija, poznavaju i samo sastav gasa i radni pritisak.

Za interpretaciju Q - V podataka se koristi jednostavna šema u kojoj se pretpostavlja redna veza kapaciteta dielektrika (C_{diel}) i kapaciteta prostora između elektroda (C) sa naelektrisanjem kao paralelnom komponentom kapacitetu prostora između elektroda [109,117–120], Slika 31a. Q - V dijagrami sa sinusoidalnim naponom se mogu aproksimirati paralelogramom prikazanim na Slici 32. Na ovaj način se potrebni parametri procesa mogu dobiti iz dimenzija paralelograma. Manley je prvi 1943. godine odredio dielektrični kapacitet (C_{diel}) iz nagiba krivi (2) i (4), kao i vrednost U_b (U_b – napon paljenja) sa Slike 32 [109]. Ipak nagibi krivi (2) i (4) vezani za prenos naelektrisanja tokom pražnjenja zavise i od amplitude spoljašnjeg napona. Peeters i saradnici su proučavali merenje efektivne dielektrične kapacitivnosti kao funkcije amplitude spoljašnjeg napona u DBD plazma džet sistemu i određivanje parametara u slučajevima kada efektivna dielektrična kapacitivnost nije jednaka dielektričnoj kapacitivnosti cele površine elektrode [121].



Slika 31. (a) Standardno ekvivalentno kolo za izražavanje električnih osobina DBD
 (b) Alternativno, jednostavnije kolo koje su predložili Peeters i saradnici [121].



Slika 32. Lisazhuova kriva idealnog DBD sistema sa podacima koji se na osnovu grafika mogu dobiti [121].

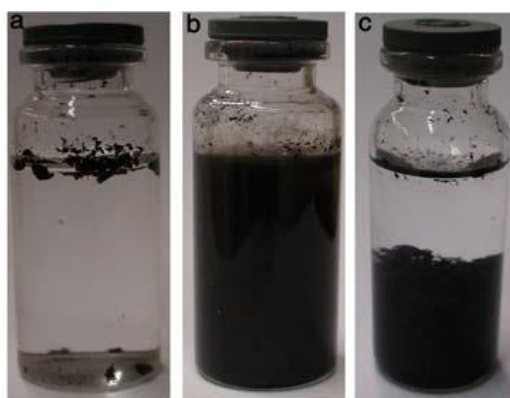
2.4. Površinska funkcionalizacija ugljeničnih nanomaterijala plazma tretmanom

2.4.1. Površinska funkcionalizacija MWCNT plazma tretmanom

Jedan od najzastupljenijih na ina modifikacije MWCNT je svakako oksidacija mineralnim kiselinama, koja dovodi do kovalentnog vezivanja funkcionalnih grupa na grafensku površinu nanocevi. Oksidacija jakim oksidativnim sredstvima (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_2O_2 , KMnO_4) ošte uje nanocevi u odre enoj meri [122–124]. Uslovi u kojima se odvija funkcionalizacija takozvanom “vlažnom hemijom” (*wet chemistry*) su nepovoljni, izazivaju destrukciju površine i krajeva nanocevi, dovode do njihovg skra enja [125,126]. S obzirom da toplotna provodljivost nanocevi zavisi od dužine, na in funkcionalizacija zna ajno uti e na ovaj parametar. Funkcionalizacija plazmom je atraktivna tehnika upravo zbog lake primene, brzine, odsustva kiselina i toksi nih organskih rastvara a [127]. Pobu eni molekuli i radikali generisani u plazmi stupaju u interakciju sa C=C vezama, otvaraju fullerenske poklopce na krajevima nanocevi i stvaraju defekte na površini koji u daljem toku funkcionalizacije služe kao aktivna mesta za vezivanje grupa. Prisustvo funkcionalnih grupa na površini MWCNT omogu ava bolju disperziju u organskim i vodenim rastvorima kao i u polimernim matricama [128]. Glavni cilj funkcionalizacije plazma tretmanom je modifikacija površine uz minimalna ošte enja strukture nanocevi [127].

MWCNT su funkcionalizovane DBD tretmanom i izvršeno je pore enje sa nanocevima oksidovanim u kiselini (HNO_3). Oksidacija u plazmi suvog vazduha je sprovedena u reaktoru na sobnoj temperaturi. Prou avan je uticaj parametara plazme na uspešnost funkcionalizacije. Funkcionalizacija DBD tretmanom ne zahteva upotrebu štetnih hemikalija i redukuje vreme uvo enja hidrofilnih CO_x grupa na površinu nanocevi. Primenom DBD sistema može se kontrolisati koli ina uvedenih grupa podešavanjem parametara plazme (snaga i vreme trajanja tretmana). U intervalu primenjenih napona zaklju uje se da DBD snaga raste sa pove anjem napona i najve i stepen funkcionalizacije je postignut sa 9,0 kV. Pri frekvenciji od 2,5 kHz je najve a koncentracija funkcionalnih grupa na površini i nakon toga pove anje frekvencije vodi ka smanjenju koncentracije uvedenih grupa. Optimalno vreme tretmana je 5 minuta i može se zaklju iti da oksidacija plazmom manje ošte uje nanocevi u pore enju sa

hemijskim tretmanom. Hemijskim tretmanom se uglavnom formiraju karboksilne grupe na površini, dok funkcionalizacija plazmom u suvom vazduhu indukuje stvaranje termi ki stabilnijih kiseoni nih grupa (karbonilnih i etarskih) [129]. Naseh i saradnici su tako e ukazali na injenicu da je funkcionalizacija azotnom kiselinom znatno destruktivnija metoda od DBD-a (Slika 33). Oba tretmana pove avaju specifi nu površinu nanocevi, dovode do otvanja krajeva nanocevi i generišu defekte na spoljašnjem zidu. DBD tretmanom se ostvaruje manji stepen funkcionalizacije i modifikacija se odvija isklju ivo na površini materijala dok azotna kiselina uzrokuje promene i u unutrašnjim slojevima [130].

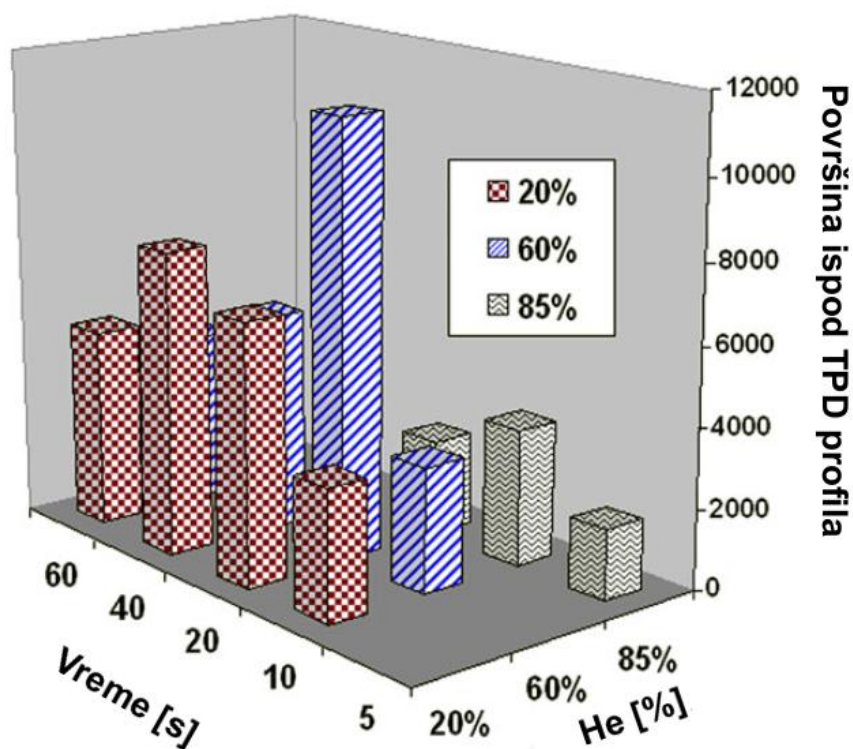


Slika 33. Disperzibilnost: (a) netretiranih CNT, (b) tretiranih u kiselini, (c) CNT tretiranih u plazmi vazduha nakon 3 nedelje [130].

Wang i saradnici su ispitivali uticaj snage pražnjenja i vreme trajanja DBD tretmana na pove anje specifi ne površine nanocevi i procenta kiseonika. Pri dielektri nom barijernom pražnjenju od 15 W tokom 40 minuta sadržaj kiseonika prisutnog na površini raste sa 1,90 % do 7,47 %, a specifi na površina od prvobitnih 125 m²/g se pove ava na 156 m²/g. Predložen je mogu i mehanizam modifikacionog procesa. Plazma najpre napada defektna mesta i tokom prvih 10 minuta dejstva rezultuje uvo enjem kiseoni nih grupa (hidroksilnih) i prelaska *sp*² hibridizovanih atoma ugljenika u *sp*³ hibridizovane. Nastavak DBD tretmana podrazumeva dalju oksidaciju hidroksilnih do karboksilnih grupa. Produženim dejstvom karboksilne grupe se mogu zatim oksidovati do CO₂ i H₂O i na taj na in se smanjuje sadržaj kiseonika na površini MWCNT [131]. Plazma na atmosferskom pritisku je naro ito pogodna za funkcionalizaciju vertikalno složenih nanocevi jer ne narušava ovako ure ene strukture. Prou avan je uticaj parametara DBD-a na atmsferskom pritisku (*APDBD–atmospheric*

pressure dielectric barrier discharge) na elektronsku strukturu i fizi ko-hemijska svojstva tretiranih nanocevi. Utvrđeno je da se optimalan stepen funkcionalizacije sa vazduhom kao radnim gasom postiže pri snazi pražnjenja od ~0,5 kW tokom prvih par sekundi trajanja tretmana (<5 s) [132]. Takođe, APDBD tretmanom je modifikovana površina MWCNT da bi se poboljšala kompatibilnost (me upovršinska adhezija i delimično umrežavanje) sa bismaleimidnom matricom [133].

Sem vazduha se u DBD sistemima mogu koristiti i atmosfere drugih gasova. MWCNT su funkcionalizovane DBD plazma tretmanom u smeši CO₂ i jednom od tri različita inertna gasa (He, Ar, i N₂) koji su poslužili za razblaženje ugljen-dioksida. Temperaturno programiranom desorpcijom je ispitivan uticaj parametara plazme, tipa gasa u smeši, kao i količina rastvorenog inertnog gasa u ugljen-dioksidu. Prisustvo inertnog gasa do izvesnog procenta povećava količinu funkcionalnih grupa formiranih na površini MWCNT usled poboljšanog mehanizma transporta energije reaktivnim vrstama. Najveći stepen funkcionalizacije je postignut u smeši gasova CO₂/He pri sadržaju He od 60 %. Iako He povećava reaktivnost plazme, a samim tim se povećava i sadržaj funkcionalnih grupa, dalje povećanje sadržaja He vodi ka smanjenju sadržaja CO₂ u smeši i padu stepena funkcionalizacije (Slika 34) [134].



Slika 34. Grafi ki prikaz površine ispod TPD profila funkcionalizovanih MWCNT izloženih plazma tretmanu pri variranju procenta He u CO/He smeši. Napon = 9 kV, frekvencija = 2,6 kHz [134]

DBD tretman MWCNT u plazmi He, a zatim izlaganje NH_3 rezultuje uvo enjem azotnih funkcionalnih grupa na grafensku površinu. Ovako funkcionalizovane MWCNT su upotrebljene kao punioci u nanokompozitima sa polimernom matricom poli(metil metakrilatom) (PMMA) i prou avan je uticaj funkcionalizacije na površinsku otpornost nanokompozita. Utvr eno je da nanocevi tretirane DBD plazmom He i izložene NH_3 smanjuju površinsku otpornost PMMA u pore enju sa nemodifikovanim MWCNT i nanocevima oksidovanim u smeši kiselina. Odnos pikova I_D/I_G u Raman spektru ukazuje na injenicu da plazma tretman uzrokuje nastanak defektnih mesta na kojima je energetski favorizovana hemisorpcija amonijaka. Mikroskopske metode karakterizacije su potvrdile bolju disperzibilnost i homogenu distribuciju plazma/ NH_3 funkcionalizovanih MWCNT unutar polimerne matrice [135].

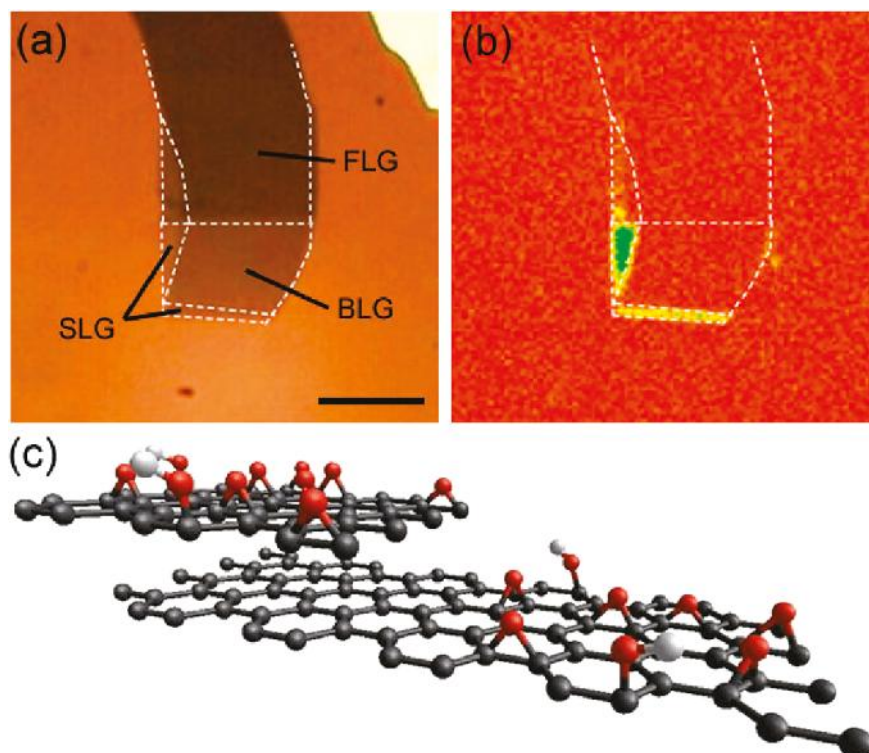
Roy i saradnici su najpre izvršili hemijsku modifikaciju MWCNT u azotnoj kiselini, a zatim ih tretirali DBD plazmom NH_3 . Analizom fine strukture rendgenske

apsorpcije blizu ivice (*Near edge x-ray absorption fine structure* – NEXAFS) je potvrđeno prisustvo kiseonika i azotnih grupa na nanocevima [136].

Radio-frekventnom plazmom (RF plazma) CF_4 se vezuju fluoropolimeri na površini MWCNT. Rezultati ukazuju na uspešnu fluorizaciju nanocevi u praškastom obliku, pri čemu sadržaj fluora dostiže maksimalnih 12 %. Produženo vreme tretmana ili veća snaga pražnjenja smanjuju stepen modifikacije [137]. Ovako modifikovane nanocevi su u daljem toku istraživanja upotrebljene kao punioci u polimernoj matrici polietilen tereftalatu (PET), jer se funkcionalne grupe sa fluorom snažno odbijaju, bezbeduju dobru distribuciju i sprečavaju agregaciju nanocevi. MWCNT funkcionalizovane u CF_4 RF plazmi u velikoj meri utiču na promenu mehanizma kristalizacije polimera i mehanička svojstva. Nizak sadržaj funkcionalizovanih nanocevi (0,01 mas%) dovodi do porasta temperature kristalizacije za 15 °C usled čega se izvodi zaključak da se RF plazmom funkcionalizovane nanocevi služe kao centri kristalizacije PET-a na visokim temperaturama [138]. RF plazmom CF_4 su tretirane i SWCNT, usled čega je došlo do kovalentnog vezivanja fluora preko C–F veza. Prisustvo fluora je povećalo reaktivnost nanocevi i afinitet ka alifatičnim aminima uvedenim u narednom koraku funkcionalizacije [139].

2.4.2. Površinska funkcionalizacija grafena plazma tretmanom

Upotreba plazma tretmana za modifikaciju grafena omogućava kontrolisano uvođenje funkcionalnih grupa na grafensku površinu. Ovim načinom modifikacije se izbegavaju konvencionalno prihvaćene metode oksidacije grafena (npr. Hamerova metoda). Nekoliko istraživačkih grupa je posvetilo pažnju proučavanju uticaja plazma tretmana na pojavu fotoluminiscencije grafenskih slojeva. Nourbakhsh i saradnici su ispitivali uticaj plazma tretmana sa O_2 kao radnim gasom, na strukturna, električna i optička svojstva jednoslojnog i dvoslojnog grafena. Pojava fotoluminiscencije je zapažena kod tretiranih jednoslojnih grafena, dok su u područjima dvoslojnih i višeslojnih grafena optička svojstva ostala nepromenjena (Slika 35) [140].



Slika 35. Optičke mikroskopske slike na podlozi SiO₂ jednoslojnog (SLG), dvoslojnog (BLG) i višeslojnog (FLG) grafena. Fotoluminiscentna mapa uzorka (a) nakon tretmana O₂ plazmom (3 s); jednoslojni grafen (SLG) postaje fotoluminiscentan, dok kod domena koji se sastoje od dvoslojnog i višeslojnog grafena, pojava fotoluminiscencije nije uočena (c) Struktura SLG (desno) i BLG (levo) nakon O₂ plazma tretmana [140]

O₂ plazmom se uvode epoksi i hidrosilne grupe i time se otvara mogućnost podešavanja električnih svojstava grafena od metalnih do poluprovodnih [140,141]. Gokus i saradnici su takođe pokazali da je moguće izazvati fotoluminiscenciju samo jednoslojnog grafena tretmanom O₂ plazmom. Upotrebljena je O₂/argon (1:2) RF plazma pritiska 0,04 mbar i snage 10 W u vremenskim intervalima od 1–6 s. Upotreba dobijenog fotoluminiscentnog grafena dala bi veliki doprinos razvoju fotooptičke industrije [142].

Shin i saradnici su tretirali epitaksijalni grafen plazmom O₂ i proučavali uticaj stepena oštećenja na kvašljivost tretiranog grafena. Ispitivanje hidrofobnih/hidrofilnih svojstava grafena na SiC podlozi je sprovedeno merenjem kontaktnog ugla. Korelacija između kontaktnog ugla grafena i nastalih defekata u grafenu omogućava uvid u samo fizičko značenje D trake u Raman spektrima. Povećanje broja defekata vodi ka

povećanje površinske energije i hidrofилности grafena. Ovaj tretman pruža mogućnost optimizacije snage i vremena trajanja radi postizanja dobrih adhezivnih svojstava sa minimalnim oštećenjima. Upotrebom O₂ plazme, male snage, predložen je način za poboljšanje hidrofилnih svojstava grafena i na taj način je, bez izazivanja dodatnih oštećenja i defekata ponuđeno rešenje za problem adhezije između grafena i metalnih površina. Pitanje adhezije je naročito bitno u proizvodnji elektronskih uređaja sa grafenom kao komponentom [143].

Fluor uveden razlaganjem plazme CF₄, dobijene iz radio-frekventnog izvora se može lako supstituisati alkilamino grupama koje olakšavaju disperziju grafena u različitim polimernim matricama. Primena amino funkcionalizovanih grafena u reakcijama polikondenzacije otvara mogućnost proizvodnje novih kovalentno integrisanih grafenskih struktura unutar termoreaktivnih polimera [144]. Plazma O₂/Ar generisana elektronskim snopom je korišćena za dopiranje epitaksijalnog grafena (EG) kiseonikom. Količina uvedenih kiseonikih funkcionalnih grupa na EG-u raste sa porastom radnog pritiska u sistemu [145]. Tretman DBD plazmom je poslužio i za homogeno deponovanje Pd nanoestica na grafenskim listovima [146].

DBD sistem se može koristiti i za redukciju i eksfolijaciju grafen oksida. Stepenu redukcije grafen oksida tretmanom DBD plazmama H₂, Ar, i CO₂ zavisi isključivo od upotrebljenog radnog gasa. Grafen dobijen na ovaj način i upotrebljen kao elektroda u superkondenzatorskoj ćeliji sa elektrolitom KOH je pokazao visoku specifičnu kapacitivnost i dobru elektrohemijsku stabilnost [147].

2.5. Tanki filmovi na bazi ugljeničnih nanocevi

Tanki filmovi ugljeni nih nanocevi (CNT) su nova i interesantna klasa materijala pogodna za integraciju unutar nano i mikro-ure aja zbog svojih izuzetnih elektri nih, mehani kih i opti kih osobina [6,148–150]. Ova svojstva ukazuju na potencijalnu primenu tankih CNT filmova u proizvodnji provodnih i poluprovodnih komponenti u oblastima elektronike, foto optike i senzorskih sistema. Da bi se u potpunosti razumeo na in dobijanja i proizvodnje filmova, neophodno je prou iti tehnike pripreme filmova i eksperimentalno utvrditi svojstva filmova u zavisnosti od primenjene tehnike. S obzirom da individualne nanocevi mogu biti metalne ili poluprovodne, mogu se koristiti kao komponente tranzistora i to kao poluprovodni kanali zbog visoke vrednosti mobilnosti (primer su SWCNT $10000 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$ na sobnoj temperaturi) [151], za ostvarivanje elektri nog kontakta usled male otpornosti [152,153], visoke kapacitivnosti (do 109 A cm^{-2}) [154] i dobre toplotne provodljivosti (i do $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [155]. Elektronska svojstva CNT su od najve eg zna aja jer upravo ona obezbe uju visoku mobilnost i balisti ke transportne karakteristike zbog kojih nanocevi u budu nosti mogu biti potencijalno dobra zamena Si u elektri nim ure ajima [156,157]. Iako ve ina filmova ugljeni nih nanocevi formira nasumi ne strukture i mreže, njihove osobine su atraktivne u mnogim oblastima elektronike kao što su makroelektronika, mehani ka fleksibilnost i opti ka transparentnost.

Kontrola gustine nanocevi, me uprostora, distribucije, dužine nanocevi i orijentacija u prostoru su parametri koji presudno uti u na krajnje karakteristike filmova i menjaju se u zavisnosti od primenjene tehnike formiranja filma [158].

2.5.1. Hemijska depozicija iz gasovite faze (Chemical vapor deposition growth–CVD)

CVD metod se koristi za dobijanje tankih filmova na supstratu. Fe i Co su naj eš e koriš eni katalizatori sa CO, etilenom ili etanolom kao sirivinom. Obi no se dodaje vodonik da bi se izbegla piroliza [159]. Uobi ajni procesni parametri su: H_2 na 400–1000 sccm i CO na 200–1000 sccm u intervalu temperatura 600–900°C i atmosferi argona. CNT filmovi formirani ovom metodom pokazuju visok stepen ure enosti, nanocevi su duge, visokog stepena isto e, ne dolazi do aglomeracije i stvaranja

agregata. Ova metoda omogućava laku i jednostavnu kontrolu gustine, morfologije, ureenosti i položaja ugljenih nanocevi. Osim kontrole protoka gasa koji služi kao sirovina za proizvodnju nanocevi mogu e je upotebiti određene šablone (*templates*) da bi se sintetisale precizno definisane strukture [158].

2.5.2. Elektroforetska depozicija (Electrophoretic deposition–EPD)

Karakteristična nerastvorljivost i loša disperzibilnost ugljenih nanocevi otežava primenu takozvanih ‘*wet chemistry*’ metoda kao što su elektroforetska depozicija ili evaporacija rastvarača iz tankog sloja. Ove metode je mogu e primeniti kada se disperzibilnost nanocevi popravi bilo kovalentnom ili nekovalentnom funkcionalizacijom nakon čega je mogu e dobiti filmove željenih karakteristika. Jednostavnost elektroforetske depozicije, s obzirom da se odvija na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, za razliku od CVD metode, je jedan od razloga njene atraktivnosti u naučnim krugovima. EPD metodom je mogu e dobiti makroskopski homogene filmove precizno definisane debljine. Sama metoda je zapravo kombinacija dva procesa, elektroforeze i depozicije. U prvom koraku se na suspendovane estice primeni električno polje i izazove kretanje ka jednoj od elektroda. U narednom koraku se estice prikupljaju na elektrodi i formira se film. Debljina filma se kontroliše jakim električnim poljem i vremenom trajanja depozicije [158].

2.5.3. Ukapavanje rastvora (disperzije) i evaporacija rastvarača

Tehnike koje podrazumevaju formiranje filma CNT iz rastvora su privlačne zbog svoje ekonomičnosti i činjenice da se mogu formirati filmovi na većim površinama i različitim supstratima. Funkcionalizacija CNT obično u ovim slučajevima podrazumeva obmotavanje surfaktanata da bi se dobile stabilne disperzije nanocevi i zatim sledi evaporacija rastvarača [160,161] ili ostvarivanje specifičnih interakcija koje vode ka formiranju filma. Ipak, najveći izazov metode depozicije nanocevi iz rastvora predstavlja loša rastvorljivost nanocevi i jača interakcija između CNT što u velikoj meri otežava proizvodnju uniformnih filmova. Hemijskim interakcijama CNT–supstrat se ovi problemi mogu donekle prevazići, ali se time ujedno i redukuje broj supstrata i

surfakanata koje je mogu e koristiti. Tako e, neophodno je imati u vidu da CNT–supstrat interakcije mogu narušiti osobine nanocevi. Glavna prednost metode je direktno dobijanje filmova na sobnoj temperaturi jednostavnom sinteti kom procedurom i potencijalna upotreba džet–printing metode [162,163]. Nedostak ove metode je neophodnost dispergovanja CNT u rastvara u i ovaj korak obi no podrazumeva ultrazvu ni tretman u smeši kiselina koji nepovoljno uti e na elektri na svojstva i skra uje nanocevi. Surfakanti tako e mogu predstavljati neželjene organske kontaminante u elektri nim ure ajima.

2.5.4. Metoda samoorganizacije monosloja (Self-assembling method - SAM)

Dejstvom elektrostati kih i Van der Valsovih interakcija ostvaruje se sloj po sloj pakovanje (*layer by layer LBL assembly*) i samoorganizacija nanocevi usled ega se smanjuje segregacija i dolazi do dobre disperzije i interpenetriranja razli itih komponenti u relativno homogen sistem [164]. Naizmeni na adsorpcija monoslojeva komponenti dovodi do uniformnog rasta filma. Hemijskom modifikacijom se na površinu nanocevi mogu uvesti kisele i bazne grupe koje se smatraju slabim polielektrolitima kao što su poliakrilna kiselina i polialilamin–hidrohlorid. LBL metodom se naizmeni no adsorbuju negativno i pozitivno naelektrisane nanocevi, CNT–COOH i CNT–NH₂ i formira film na supstratu [165]. 100% CNT filmovi, kao i drugi višeslojni sistemi ovog tipa pokazuju me uzavisnost debljina–pH i topologiju karakteristi nu za LBL tanke filmove slabih polielektrolita. Samoorganizacija nanocevi ili hemijsko vezivanje izme u molekula i supstrata je tako e ekonomi an proces za dobijanje funkcionalnih molekula. Van der Valsove interakcije izme u susednih hemisorbovanih molekula u principu vode ka uspostavljanju ure ene strukture u prvom monosloju.

Primenom elektri nog polja je mogu e dobiti filmove CNT sa odre enim stepenom ure enosti. Kinetika samoorganizovanja nanocevi se ubrzava sa pove anjem ja ine elektri nog polja i gustina pakovanja može prevazi i najve u gustinu pakovanja postignutu konvencionalnim metodama. Rezultati simulacije molekularne dinamike prikazuju položaj nanocevi tako da se duža osa orijentiše paralelno elektri nom fluksu u rastvoru usled ega se pove ava gustina i efikasnost pakovanja. Dejstvo jednosmernog

elektri nog polja uzrokuje pakovanje nanocevi paralelno elektri nom fluksu i privla enje ka anodnom supstratu velikom brzinom zbog ega se pove ava gustina pakovanja, prevazilaze sterne smetnje i skra uje se vreme potrebno za samoorganizaciju [158].

2.5.5. Metoda vakuum filtriranja

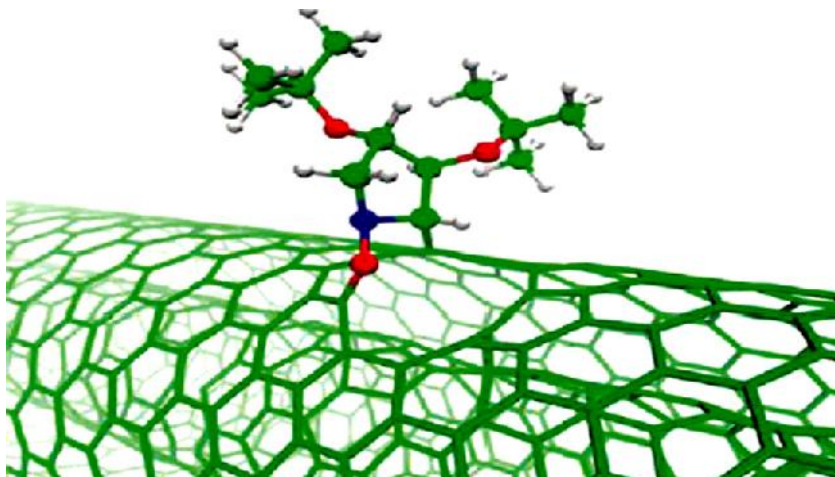
U pore enju sa svim drugim metodama, metoda vakum filtriranja svakako deluje kao najjednostavniji proces za proizvodnju ultratankih, transparentnih, opti ki homogenih elektroprovodnih filmova CNT [166]. Sam proces je jednostavan i sastoji se od tri koraka: vakuum filtriranja razblažene disperzije pre iš enih nanocevi, modifikovanih surfakantima, preko filtracione membrane što dovodi do formiranja homogenog filma na membrani. Film na membrani (zapravo filtraciona poga a) se ispira vodom da bi se uklonili surfakanti i ostao film istih nanocevi. Filtraciona membrana se rastvara u odgovaraju em rastvara u. Prednosti ove metode: (i) dok se nanocevi akumuliju na membrani se stvara filtraciona poga a koja smanjuje stepen permeabilnosti i obezbe uje homogenost filma. (ii) Nanocevi pod dejstvom vakuuma leže pravo, maksimalno se prepli u i preklapaju tokom formiranja filma. To dovodi do postizanja visoke elektri ne provodnosti i mehani ke celovitosti filma. (iii) Debljina filma se kontroliše (sa nanometarskom preciznoš u) koncentracijom nanocevi i zapreminom disperzije koja se filtrira.

Mogu e je dodatno, nakon depozicije, popraviti provodnost dobijenog filma tretiranjem azotnom kiselinom i tionil–hloridom. Površinska otpornost filmova ugljeni nih nanocevi zna ajno opada nakon tretiranja tionil–hloridom. Poboljšanje transportnih karakteristika tretmanom SOCl_2 je vezano za nastanak acil-hlorid funkcionalnih grupa. Dobijeni CNT filmovi su fleksibilniji od ITO stakla i potencionalno mogu zameniti ovaj skupi poluprovodnik [158].

2.6. Polimerni nanokompoziti

2.6.1. Modifikacija ugljeničnih nanomaterijala i primena kao punioca unutar nanokompozita

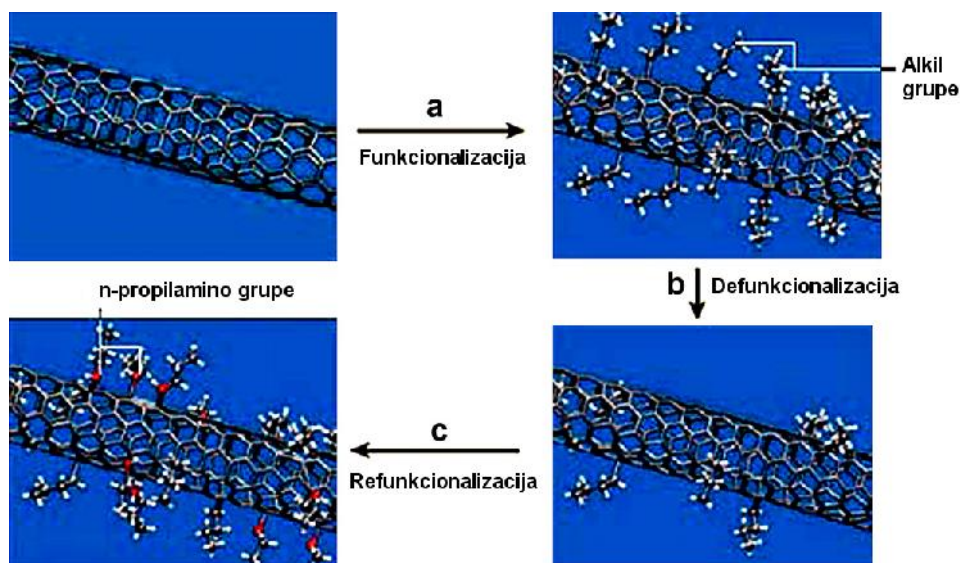
Modifikacije spoljašnjeg zida CNT se kao što je već spomenuto, dele u dve glavne kategorije: (1) modifikacije kojima se preko π -konjugovanih veza hemijskim reakcijama uvode različiti reagensi i hemijske grupe na površinu i (2) modifikacije adsorpcijom molekula nekovalentnim interakcijama na grafenskoj površini CNT. Modifikacije u velikoj meri olakšava integraciju ugljeničnih nanocevi unutar različitih organskih, neorganskih i bioloških sistema. MWCNT su od samog svog otkrića funkcionalizovane primenom raznih metoda i hemijskih reakcija da bi se koristile kao punioci unutar polimernih matrica i dobili nanokompoziti poboljšanih svojstava [167].



Slika 36. Optimizovana struktura nakon cikloadicije nitrona na CNT [168].

Giambastiani i saradnici [168] su reakcijama cikloadicije cikličnih nitrona značajno poboljšali rastvorljivost nanocevi (Slika 36) i ispitivali ulogu različitih ugljenikovih atoma u strukturi nanocevi DFT proračunima. Modifikacija površine cikloadicijom karbena $[2 + 1]$ pomoću hloroform/NaOH smeše ili fenil-(bromdihlorometil)-živa reagensa [169–172]. Nukleofilna adicija karbena je moguća preko cveter jon 1:1 adukta [173,174]. Nitreni su takođe mogući uvesti $[2 + 1]$ cikloadicionim reakcijama, gde prvi korak podrazumeva termičko razlaganje organskih azida i stvaranje intermedijarnog nitrena, dok je drugi korak adicija nitrena na spoljašnji

zid nanocevi [175,176]. Cikloadicija se može izvršiti fotohemijskom reakcijom sa azidima [177], ilidima [178,179] nitrilnim iminima (1,3-dipolarna cikloadicija) [180,181] i 1,8-diazobicyclo[5,4,0]-undecene (DBU) [73,74]. Syrgiannis i saradnici [182] su prou avali mogu nost redukcije alkilnih funkcionalnih grupa sa površine nanocevi tretiranjem sa Li ili Na u te nom amonijaku. Ove grupe su zatim zamenjene drugim alkilnim grupama (Slika 37).



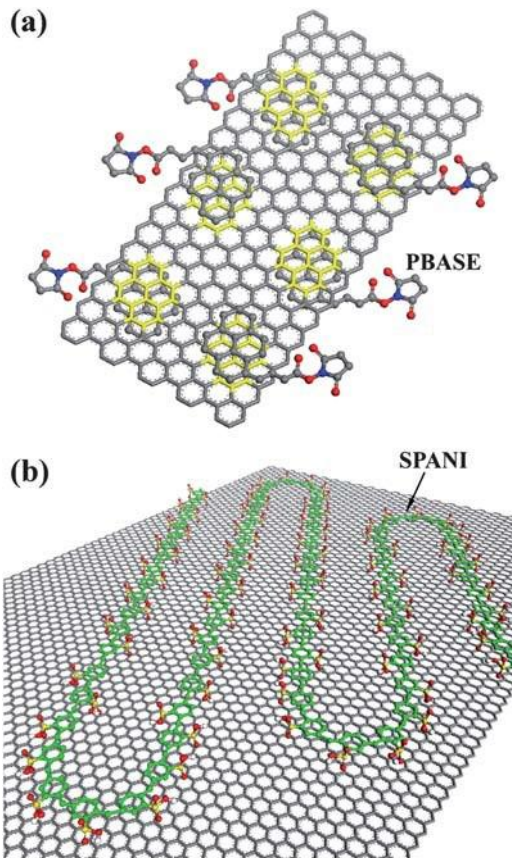
Slika 37. Defunkcionalizacija i refunkcionalizacija alkilnih grupa na površini CNT [182]

Sem navedenih, este su modifikacije koje se zasnivaju na vezivanju polimernih lanaca, kalemljenjem (*by grafting*) na površini nanocevi. Postoje dva na in vezivanja polimernih lanaca: prvi na in je vezivanje lanaca na površini nemodifikovanih ili funkcionalizovanih nanocevi kalemljene ka (*grafting to*), dok je drugi na in kalemljenje od (*grafting from*) rast polimernih lanaca sa površine nanocevi reakcijom prethodno uvedenih funkcionalnih grupa i odgovaraju ih monomera. Reakcije koje se odvijaju po prvom mehanizmu (*grafting to*) su uglavnom reakcije kondenzacije kao recimo stvaranje estara i amida [183,184], reakcije radikala [185,186], reakcije nukleofilne adicije [187,188] i kondenzacije [189,190]. Drugom mehanizmu (*grafting from*) pripadaju reakcije polimerizacije radikala (*atom transfer radical polymerization-ATRP*) [191,192], polimerizacije posredstvom nitroksida [193,194], reakcije polimerizacije slobodnih radikala [195,196] reverzibilne adicije (*reversible addition fragmentation*

chain transfer-RAFT) [197,198] katjonske i anjonske polimerizacije [199,200] i polimerizacije otvaranjem prstena [201]. Clark i Krishnamoorti su funkcionalizacijom značajno popravili disperzibilnost MWCNT u različitim rastvaračima i tumačili su rezultate rastvorljivosti preko Hansenovih parametara rastvorljivosti i analizom trokomponentne površinske energije. Rastvorljivost je porasla 50–100% u *o*-dihlorbenzenu, dok je opala u *N,N*-dimetilformamidu i *N*-metil-2-pirolidonu [202]. Za površinu MWCNT je uspješno vezan polistiren, poli(ϵ -kaprolakton) i njihovi blok-kopolimeri reakcijom sa prekursorima na njihovim krajevima su alkoksi-amin funkcionalne grupe. Polimeri sa TEMPO grupama na krajevima su dobijeni polimerizacijom monomera i to kontrolisanom polimerizacijom radikala ili polimerizacijom otvaranjem prstena. Nanocevi za koje su vezani polimeri pokazuju značajno poboljšanu disperzibilnost u tetrahidrofuranu u porećenju sa nemodifikovanim nanocevima [203]. Xu i saradnici [204] su sintetisali nanokompozite sa sulfonovanim polianilinom i fenilaminom funkcionalizovane MWCNT mešanjem ova dva mehanizma i dobili izuzetno hidrofilne nanokompozite. Povećana termička stabilnost nanokompozita se objašnjava hemijskom reakcijom između funkcionalnih grupa na površini punioca i samog polimera. Dakle, neophodna je dobra raspodela punioca u različitim polarnim i nepolarnim matricama, što na kraju rezultuje poboljšanjem svojstava finalnih nanokompozita.

Najveća potencijalna primena funkcionalizovanog grafena se nalazi upravo u oblasti polimernih nanokompozita. Polimerni nanokompoziti kombinuju dva koncepta u dizajnu materijala, kompozite i nanomaterijale. Ciljano i namenski dizajnirani nanokompoziti ispoljavaju prednosti obe komponente i poboljšanje svojstava se ogleda u širokom opsegu primene od fleksibilne ambalaže, štampane elektronike, dielektrika do termoplastike. Mehanička svojstva se postiže homogenom disperzijom grafena kao nanofilera unutar matrice i uspostavljanjem jakih interakcija na mešovitoj površini filer-matrica [205–210]. Bai i saradnici su otkrili da je grafen funkcionalizovan konjugovanim polimerom, sulfonovanim polianilinom (SPANI) rastvoran u vodi, stabilan na vazduhu i elektrohemijski aktivan [211]. Vezivanje se ostvaruje jakim π -interakcijama glavnog SPANI lanca i bazalne ravni grafena, (Slika 38b) kao i usled elektrostatičkih odbijanja negativno naelektrisanih SPANI i grafenskih slojeva. Triblok-kopolimeri (polietilen oksid–blok–polipropilen oksid–blok–polietilen oksid, PEO-b-

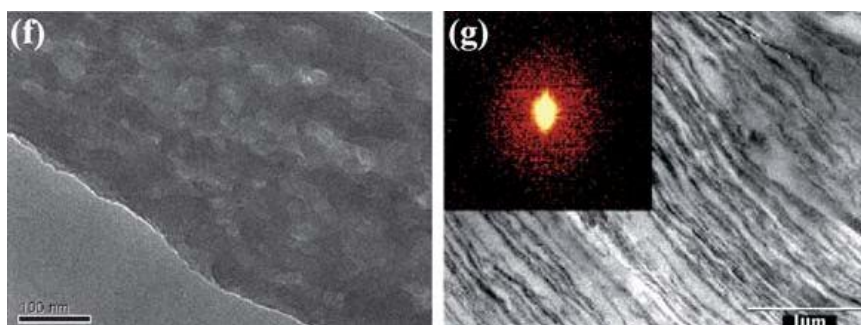
PPO-b-PEO) su tako e poslužili kao agens za solubilizaciju grafena pri formiranju supramolekularnog hidrogela [42]. Stabilan vodeni rastvor grafena obloženog kopolimerom se dobija uspostavljanjem nekovalentnih interakcija hidrofobnih PPO segmenata triblok-kopolimera i hidrofobne površine grafena, dok su hidrofilni PEO lanci rastvoreni u vodi.



Slika 38. Nekovalentne (a) interakcije između malih molekula (PBASE),
i (b) – interakcije polimera (SPANI) i grafena.

Iako je inicijalni focus nauke ne javnosti bio usmeren ka elektronskim svojstvima grafena, poteškoće u manipulaciji grafena za upotrebu u elektronskim uređajima otežavaju komercijalizaciju proizvodnje. Pojava kompozita na bazi grafena sa optičkim svojstvima na tržištu za sada deluje veoma realistično i to mnogo pre pojave nanoelektronskih uređaja upravo zbog jednostavnijih uslova procesuiranja filmova za optičku upotrebu. Slika 39 f–g prikazuje TEM mikrografije grafena inkapsuliranog u polimernu matricu i prednost ove inkapsulacije je pasivizacija grafena i prevencija

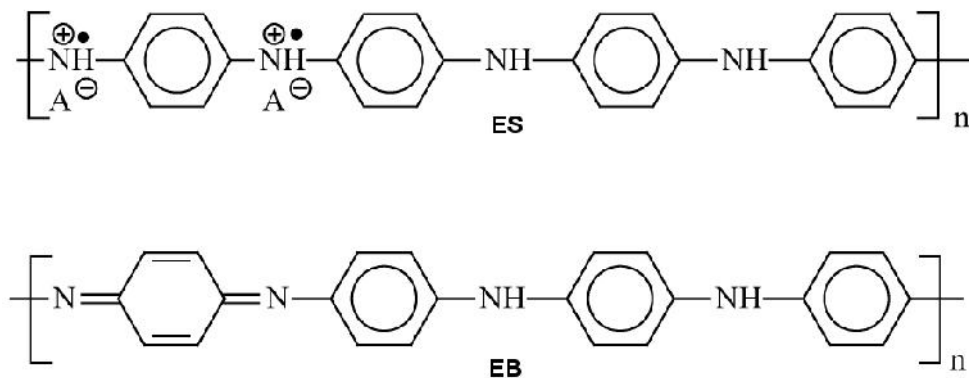
fotooksidacije i opti kog izbeljivanja laserima. To je naro ito važno u razvoju organskih naponskih komponenti koje vremenom ne podležu fotodegradaciji [33].



Slika 39. TEM slike (f) grafen–PVDF nanokompozita, (g) sa uba enim profilom rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima GO–Nafion nanokompozita [33].

2.6.2. Polianilin/CNT nanokompoziti

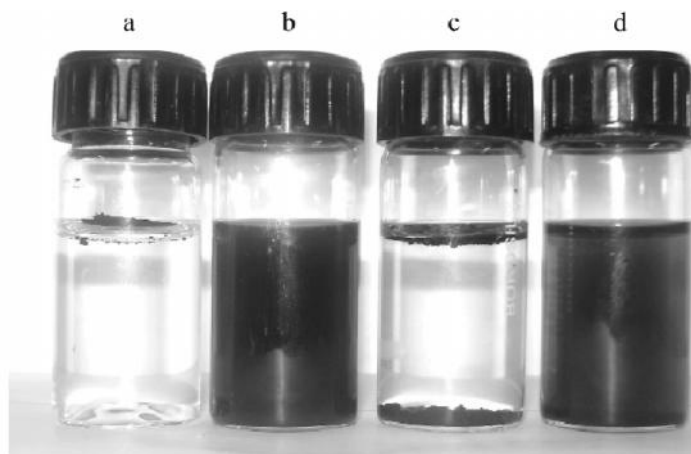
Specifi an provodni mehanizam ini polianilin (PANI) jedinstvenim me u elektroprovodnim polimerima. Provodnost polianilina zavisi od oksidacionog stanja polimera i stepena protonovanja. Iako polianilin može postojati u velikom broju oksidacionih stanja, njegova najprovodnija forma je emeraldin so. Sastoji se od jednakog broja amino (–NH–) i imino (=N–) grupa. Imino grupe su protonovane kiselinom HA do bipolarnе forme (dikatjonske soli). Ovaj oblik se preure uje da bi se formirala delokalizovana polaronska forma. Strukture ovih formi su prikazane na Slici 40.



Slika 40. Emeraldin so nastaje protonovanjem emeraldin baze

Od kada je 1999. godine izvršena prva uspešna elektropolimerizacija anilina na površini CNT [212], razvijen je veliki broj inovativnih metodologija za pripremu CNT/PANI kompozita. Direktno mešanje komponenti u vrstom stanju [213], dispergovanje CNT u rastvoru polianilina u rastvara u *N*-metil-2-pirolidinu [214] ili HCl [215] su neke od uspešno primenjenih metoda. U literaturi su tako e prikazane različite hemijske i elektrohemijske procedure pripreme. Jednostavan metod je *in situ* hemijska polimerizacija anilina u disperziji MWCNT u kiseloj sredini ili SWCNT u prisustvu oksidansa na niskoj temperaturi [216,217].

Hemijska modifikacija MWCNT acil-hloridnim grupama poveća stepen interakcija i me upovršinskog vezivanja MWCNT i polianilina [218]. Mogu e je pripremiti i nanotubularne kompozite sa *p*-fenilendiamin funkcionalizovanim MWCNT [219,220]. Sulfonovane MWCNT su uspešno upotrebljene za formiranje PANI nanostrukture [221]. Nanocevne strukture CNT/PANI kompozita se dobijaju hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina iz vodene disperzije CNT sa dovoljnom količinom katjonskih ili nejonskih surfakanta [222,223]. Polivinil alkohol je korišćen kao stabilizator u kompozitima [224]. Putem inverzne mikroemulzije sa natrijum dodecilbenzen sulfonatom (NaDBS) se formiraju inkapsulirani (*core-shell*) nanokompoziti [225]. Optički aktivni PANI-CNT kompoziti su pripremljeni *in situ* polimerizacijom u prisustvu (*S*)-(+)-10-kamforsulfonske kiseline [226–228]. Procedura post-sulfonovanja sa hlorosulfonskom kiselinom u 1,2-dihloretanu je kao finalni proizvod dala nanokompozite rastvorne u vodi [229]. Proučavan je uticaj ultrazvučnog tretmana, mikrotalasnog i zračenja na formiranje MWCNT/CNT kompozita [230–232]. Uprkos nerastvorljivosti polianilina u vodi, pripremljeni su CNT/PANI kompoziti disperzibilni u vodenim rastvorima (Slika 41). CNT upotrebljene u ovom istraživanju su najpre funkcionalizovane u smeši kiseline i grupe na površini su ih učinile hidrofilnijim materijalom [233], što kao posledicu ima povećanu hidrofilnost krajnjih CNT/PANI kompozita.



Slika 41. Rastvorljivost MWCNT i PANI–CNT kompozita u vodi: (a) nefunkcionalizovane MWCNT, (b) funkcionalizovane MWCNT, (c) PANI, (d) PANI–MWCNT kompozit.

Brojne studije su se bavile istraživanjem mogu ih interakcija izme u CNT i polianilina. Jedan od prvih predloga je bio vezivanje radikala anilina, nastalih tokom elektrohemijske oksidativne polimerizacije, na površinu CNT preko defektnih mesta. Daljim rastom lokalno deponovanih radikala anilina i me usobnim preplitanjem se formira sloj oko CNT [234]. Karboksilne grupe na oksidovanim CNT se povezuju sa monomerima anilina [235]. Huang i saradnici su predložili stvaranje kompleksa izme u elektron akceptorskih CNT i elektron donorskog anilina na osnovu pojave novih pikova u UV–apsorpcionim spektrima [236]. Porast intenziteta odredene FT–IR trake tako e ukazuje na transfer nabo izme u CNT i polianilina [214]. Razmatrana je i mogućnost transfera nabo od planarnih polimernih lanaca ka reaktivnoj imin grupi [237]. Van der Waals – interakcije izme u planarnih PANI konformacija i heksagonalne površine CNT rešetke su neizbežne [238]. Upravo ove – interakcije mogu biti odgovorne za formiranje inkapsulata i obmotavanje polimera oko CNT. Još jedan vid mogu ih interakcija je uspostavljanje vodoničnih veza izme u amino grupe anilina i karboksilne/acil–hloridne grupe na površini CNT [218]. U literaturi postoje podaci i o jednostavnoj adsorpciji monomera anilina na površini nanocevi [219].

2.6.3. PMMA/MWCNT nanokompoziti

Poli(metil metakrilat) (PMMA) je termoplastični polimer interesantan upravo zbog svojih mehaničkih karakteristika, dielektričnih svojstava, dobre otpornosti na dejstvo rastvarača i različite spoljašnje uticaje. Nalazi primenu u uređajima za emitovanje svetlosti, baterijama, optici, zaštiti od elektromagnetnog zračenja, prevlakama otpornim na koroziju. Dodatak ugljeničnih nanocevi u PMMA matricu, čak i u veoma malom procentu bitno popravlja karakteristike polimera i otvara nove mogućnosti primene rezultujući ih kompozitnih materijala.

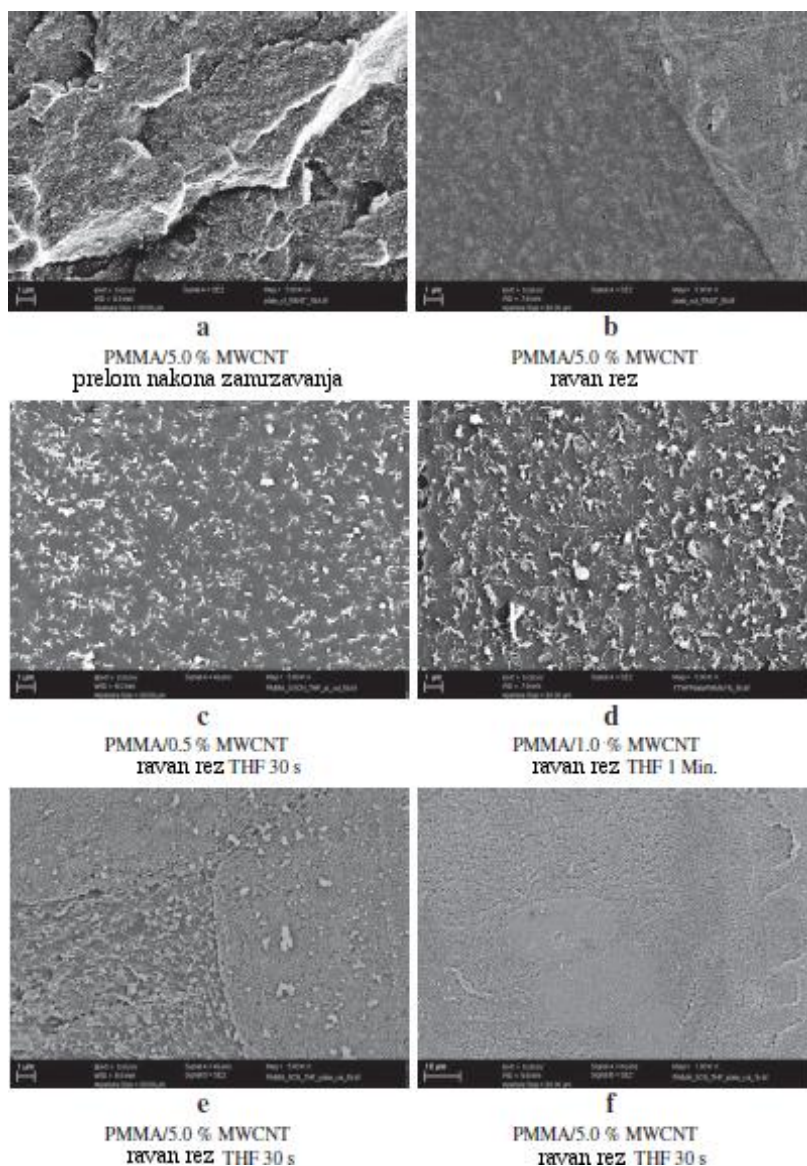
Nanokompoziti MWCNT/PMMA su tokom poslednje decenije intenzivno proučavani najpre na nivou laboratorijskih istraživanja, ali uglavnom sa ciljem podizanja laboratorijske proizvodnje na komercijalni industrijski nivo. Variranjem količine dodatog punioca i različitim metodama proizvodnje nanokompozita kontrolišu se karakteristike finalnog materijala i dobijaju nanokompoziti definisanih svojstava. Nanocevi upravo zbog svojih izuzetnih osobina ojačavaju PMMA i poboljšavaju strukturne, toplotne, električne i mehaničke karakteristike ovog amornog polimera. Ipak, uniformna raspodela nanopunioca unutar matrice predstavlja izazov i glavni je razlog za razvoj različitih tehnika i načina proizvodnje MWCNT/PMMA nanokompozita.

Yuen i saradnici su izvršili poređenje MWCNT/PMMA kompozita pripremljenih primenom *in situ* i *ex situ* metoda i kompoziti dobijeni *in situ* tehnikom su pokazali manju električnu otpornost i niži prag perkolacije [239]. Uticaj načina procesuiranja kompozita i udela MWCNT na efikasnost zaštite od elektromagnetne interferencije (EMI) je takođe proučavan. Efikasnost EMI štita MWCNT/PMMA se povećava sa povećanjem udela nanocevi i veća je kod nanokompozita pripremljenih *in situ* metodom. *In situ* polimerizacija PMMA tokom pripreme nanokompozita se pokazala kao pogodna metoda za postizanje optimalne distribucije punioca i dostizanja praga perkolacije sa izuzetno malim udelima MWCNT. Najniži prag perkolacije je dobijen kod kompozita gde su kao punioci upotrebljene nemoifikovane nanocevi i iznosi 0,12 mas%. Bitan faktor koji određuje najniži udeo punioca u polimeru, potreban za prag perkolacije, je odnos dužine i prenika nanopunioca. Provodnost od $4,71 \times 10^{-5}$ i $2,04 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ je postignuta za PMMA/MWCNT nanokompozite sa homogenom raspodelom 0,2 odnosno 0,4 mas% MWCNT upravo pomoću u navedene *in situ* metode

[240]. Elektrospining tehnikom su pripravljena MWCNT/PMMA provodna kompozitna vlakna dužine 10 μm –10 nm. Nanocevi su orijentisane duž ose vlakna, a elektri na provodnost na sobnoj temperaturi sa udelom od 0,05 mas% MWCNT prevazilazi provodnost istog polimera za deset redova velicine [241]. Choi i saradnici [242] su poredili kompozite dobijene koagulacijom iz rastvora i kompozite pripremljene izlivanjem iz rastvora i otparavanjem rastvarača. S obzirom da su SEM mikrografije potvrdile bolju disperziju MWCNT unutar kompozita pripremljenih izlivanjem iz rastvora i otparavanjem rastvarača, zaključuje se da na distribuciju nanopunioca presudno utiče procedura pripreme kompozita.

Disperzija nanocevi unutar polimerne matrice se može popraviti upotrebom surfakanta natrijum dodecil sulfata [243], pomoću kojeg je moguće napraviti stabilne koncentrovane koloidne disperzije nanocevi u vodi. Funkcionalne grupe na površini nanocevi mogu značajno uticati na kompatibilnost sistema MWCNT/PMMA. MWCNT oksidovane u smeši kiseline, a zatim funkcionalizovane glicidil metakrilatom (GMA) su u velikoj meri poboljšale dielektrične i tribološka svojstva MWCNT/PMMA nanokompozita. C=C na površini MWCNT učestvuju u polimerizaciji MMA i sa porastom udela GMA funkcionalizovanih nanocevi opada koeficijent frikcije [244].

U literaturi je detaljno ispitivan problem dobijanja provodnih CNT/PMMA kompozita i uticaja funkcionalizacije, geometrije i načina proizvodnje CNT na provodnost [245–248]. Oksidacija MWCNT (uvođenje karboksilnih funkcionalnih grupa) omogućava formiranje perkolacione mreže pri udelu nanocevi od 2,06 mas% u kompozitu. Karboksilne grupe menjaju kristalnost nanocevi jer narušavanje sp^2 C–C veza i delokalizacija elektrona uzrokuju nebalistički transport elektrona u nanocevima, nezavisno od stepena njihove distribucije u PMMA matrici [245]. Logakis i saradnici smatraju da su za provodnost nanokompozita ključna dva fenomena: odsustvo kristalnosti polimera u sloju oko nanopunioca, i ostvarivanje slabih polimer–fijler interakcija [246]. SEM mikrografije ovih MWCNT/PMMA kompozita su prikazane na Slici 42. Modifikacija MWCNT 2,2-azobisisobutironitrilom (AIBN) je takođe poboljšala disperziju nanocestica u kompozitu sintetisanom *in situ* polimerizacijom i perkolacija je postignuta pri udelu od 0,5 % AIBN–MWCNT [248].



Slika 42. SEM mikrofotografije kompozita sa razli itim procentima MWCNT [246]

Grupa istraživa a je pokazala da se uticaj rastvara a na elektri na svojstva MWCNT/PMMA kompozita ne može zanemariti. Nepolarnim organskim rastvara ima (toluen) se dostiže prag elektri ne perkolacije sa manjim sadržajem nanocevi, dok srednje i umereno polarni rastvar i (acetone i hloroform) zahtevaju nesto ve i sadržaj punioca za dostizanje iste vrednosti praga perkolacije [249].

Razli iti na ini kovalentne funkcionalizacije MWCNT omogu avaju dobru distribuciju nanofilera unutar PMMA matrice, me utim uo ljiivo je da je oksidacija u smeši kiselina, uprkos injenici da u velikoj meri narušava elektronska svojstva nanocevi, naj eš e primenjivan vid funkcionalizacije [250–252]. Azotne funkcionalne

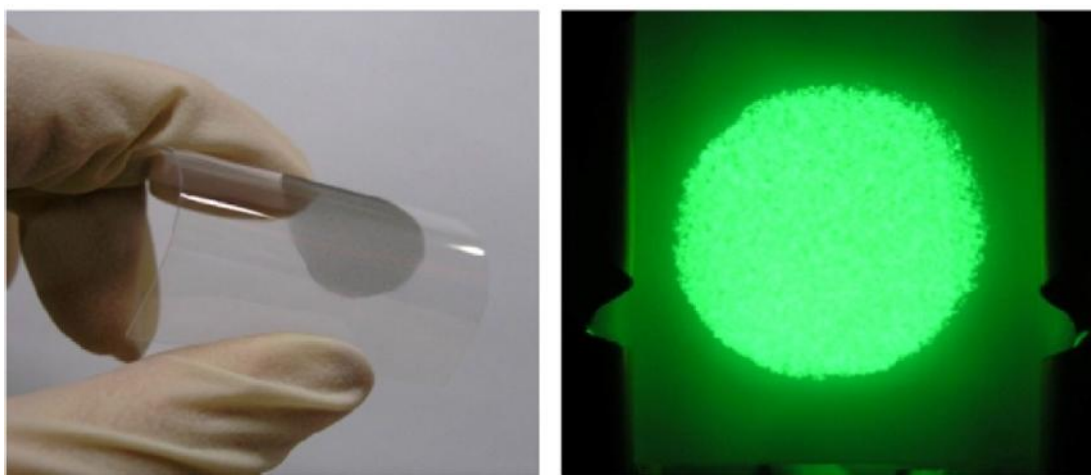
grupe su uvedene na površinu MWCNT dejstvom NH_3 nakon He plazma tretmana. Inkorporacija MWCNT sa azotnim grupama je smanjila električnu otpornost PMMA nanokompozita u odnosu na kompozite gde su kao nanopunioci upotrebljene nemodifikovane ili u smeši kiselina modifikovane MWCNT [135]. Konverzija karboksilnih grupa do acil-hloridnih i hidroksilnih i njihova naknadna esterifikacija je izvedena radi dobijanja nanocevi sa azo inicijatorom na površini (4,4'-azobis-4-cijanopentanskom kiselinom – ACPA). Pomoću ACPA inicijatora je izvršena sinteza nanokompozita reverznom polimerizacijom metil metakrilata preko slobodnih radikala, pristupom kalemljenje od (*grafting from*) [253]. Procedura kalemljena PMMA lanaca na površini MWCNT povećava hidrofobnost nanoestica. MWCNT/PMMA nanokompoziti se procedurom kalemljena mogu sintetisati i polimerizacijom mikroemulzije metil metakrilata u prisustvu oksidovanih MWCNT i zatim upotrebiti kao komponente poliamidnih membrana [254]. Ovako pripremljeni kompoziti značajno doprinose poboljšanju permeabilnosti i selektivnosti membrane.

Određeni stepeni vrstoće je moguće postići kontrolom tipa i količine funkcionalnih grupa na nanopuniocu. Mammieri i saradnici [255] su ispitivali uticaj površinske hemije na nanomehanička svojstva kompozita upotrebom diazonijum soli. Funkcionalizovane MWCNT su zatim poslužile kao platforma za polimerizaciju metil metakrilata preko slobodnih radikala (*atomic transfer radical polymerization* – ATRP). Hibridni filmovi, pripremljeni rotacionim izlivanjem (*spin-coating*) nedvosmisleno pokazuju da MWCNT ojačavaju PMMA i popravljaju mehanička svojstva nanokompozita. Isti autori [256] su ispitivali kovalentno kalemljenje hidrolizabilnih Si(OEt) grupa na oksidovane CNT i nekovalentnu adsorpciju polikatjona na nemodifikovanim nanocevima, ne bi li se popravila kompatibilnost MWCNT i PMMA matrice. Obe modifikacije su učinile MWCNT disperzibilnijim u organskim rastvaračima, a finalni nanokompoziti su pokazali dobra nanomehanička svojstva [256]. Mehanička svojstva kompozita pripremljenih izlivanjem rastvora i evaporacijom rastvarača sa nanocevima modifikovanim u smeši sumporne kiseline i vodonik-peroksida su proučavana nanoindentacijom. Najbolje mehaničke karakteristike – vrstoća, modul elastičnosti i tribološka svojstva su demonstrirali kompoziti pri sadržaju od 0,25 % funkcionalizovanih MWCNT [257]. S obzirom da se oksidovane MWCNT mogu lako i homogeno dispergovati unutar PMMA matrice, očekivano su o-

MWCNT/PMMA kompoziti pokazali dobre mehaničke performanse kao posledica uspostavljanja interakcija karbonylna grupa/polimer [252].

Kim i saradnici su pripremili MWCNT/PMMA nanokompozite izlivanjem rastvora i evaporacijom rastvarača sa nemodifikovanim, oksidovanim u kiselini i UV/ozonom tretiranim MWCNT. Kompoziti sa UV/ozonom tretiranim MWCNT su pokazali najmanje vrednosti površinske otpornosti, impliciraju i da ovakav tretman ne oštećuje površinu MWCNT a obezbeđuje dobru distribuciju unutar polimera [258]. Ghanshyam i saradnici su proučavali orijentaciju i način vezivanja MWCNT unutar kompozita debljine oko 40 μm [259].

MWCNT/PMMA nanokompoziti se mogu pripremiti u formi debljih filmova bez nosa a (*freestanding films*) [248] ili kao filmovi deponovani na supstratima [260]. Debeli i tanki nanostrukturisani MWCNT/PMMA filmovi nalaze primenu u proizvodnji fotonskih uređaja [261], emitera (Slika 43), senzorskih uređaja [260,262].



Slika 43. Emiter MWCNT/PMMA na fleksibilnom supstratu daje svetlu i uniformnu emisiju slike [260]

3. Eksperimentalni deo

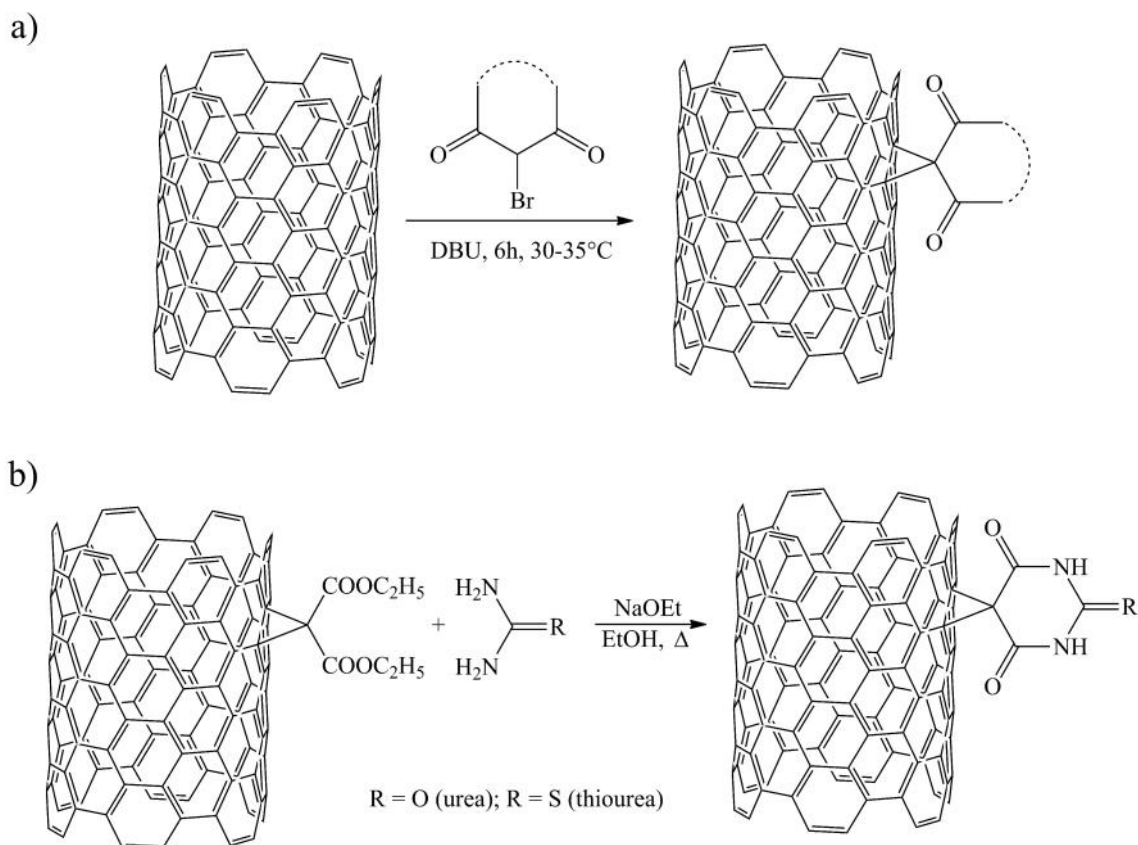
3.1. Materijali

Korišene su višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) iste preko 95 mas%, spoljašnjih i unutrašnjih prenika 20-30 nm i 5-10 nm, dužine 0,5-200 μm i specifične površine 40-600 m^2g^{-1} . MWCNT (Sigma) su proizvedene CVD metodom i u eksperimentima upotrebljene bez prethodnog prečišćavanja. Grafen (plasma-Argon) iste 99 mas% je kupljen od proizvođača Cheap Tubes. Iste sa svih korišćenih rastvarača: *N*-metil-2-pirolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), *o*-dihlorbenzena (*o*-DCB), etanola, metanola je 99% p.a. kvaliteta. *o*-DCB je predestilisan i osušen, kako bi se uklonili tragovi vode. PMMA je dobijen od proizvođača Evonik Industries. Dejonizovana voda (DI) (otpornosti od 18 M Ω ·cm) je korišćena za ispiranje uzoraka. Sve hemikalije, dapsoni, *N*-HATU, 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Nafiona®, koncentrovana sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrovana azotna kiselina (HNO_3) kao i MWCNT, su kupljene od Sigma-Aldrich-a i korišćene su kao što su dobijene od proizvođača.

3.2. Kovalentna funkcionalizacija MWCNT i grafena

3.2.1. Funkcionalizacija MWCNT Bingelovom reakcijom

Višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) su kovalentno funkcionalizovane primenom dva postupka modifikacije, koji se zasnivaju na modelu Bingelove reakcije. U prvom postupku, 1,3-dikarbonilna jedinjenja (barbiturna kiselina, dimedon, dietil malonat i 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-dion) direktno su uvedena na površinu nanocevi Bingelovom reakcijom, koja predstavlja reakciju između nanomaterijala i odgovarajućih bromo derivata u prisustvu 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-ena (slika 44a). U drugom postupku, površina MWCNT-a je najpre modifikovana dietil malonom, a potom su izvedene reakcije sinteze barbiturne i tiobarbiturne kiseline ciklizacijom dietil malonata sa ureom, odnosno tioureom (Slika 44b.).



Slika 44. (a) Šematski prikaz direktne Bingelove reakcije i (b) uvo enje dietil malonata na površinu i ciklizacijom dobijanje uzoraka b2-MWCNT i t-MWCNT.

3.2.1.1. Sinteza barbiturne kiseline

U trogri balon od 250 ml, opremljen termometrom, povratnim kondenzatorom i kalcijum-hloridnom cevicom (anhidrovani uslovi), se pripremi rastvor natrijum-etoksida laganim dodavanjem 2,3 g Na u 50 ml apsolutnog etanola. Dobijenom rastvoru se zatim dodaje 16 g dietil malonata i rastvor 6 g uree u 50 ml vru eg etanola (oko 70°C). Smeša se zagreva uz refluks narednih 7 h na uljanom kupatilu na temperaturi klju anja rastvara a. Beo talog se izdvaja i po završetku reakcije u reakcionu smešu dodaje najpre 90 ml tople vode (50°C), zatim se reakciona smeša zakiseli pomo u hlorovodoni ne kiseline (oko 9 ml) što dovodi do rastvaranja nastalog taloga. Dobijeni rastvor se profiltrira i filtrat hladi tokom no i u ledenom kupatilu. Nastali talog je proce en, isperan sa 10 ml hladne vode i osušen 4 h na 105-110°C [263].

3.2.1.2. Sinteza dimedona (5,5-dimetilcikloheksan-1,3-dion)

U trogri balon od 250 ml opremljen mešalicom, uspravnim kondenzatorom (sa kalcijum-hloridnom cevicom) i levkom za dodavanje se odmeri 20 ml apsolutnog etanola. Rastvara se zagreje do ključanja i kroz kondenzator se dodaje u malim porcijama 1,15 g natrijuma. Kada se sav natrijum rastvori smeši se doda 8,5 g dietil-malonata a zatim se polako ukapava 5 g mezitil-oksida. Smeša se meša i zagreva 2 h, nakon čega se doda 6,25 g kalijum-hidroksida rastorenog u 28,8 ml vode i nastavi se mešanjem i zagrevanjem smeše na vodenom kupatilu još 6 h. Topao rastvor se zakiseli razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:2) (oko 25 ml). Iz balona se predestiliše etanol, a ostatak smeše tretira aktivnim ugljem. Rastvor se neutrališe (lakmus) razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (8 ml) i ponovo zagreva sa aktivnim ugljem. Posle čega, topao neutralni (ili alkalni) rastvor žute boje zakiseli se razblaženom HCl (3-5 ml) (metil-oranž kao indikator) i zagreva na vodenom kupatilu uz ključanje još par minuta. Rastvor se ostavi da se postepeno hladi, pri čemu iz ohlaenog rastvora kristališe dimedon. Kristali se cede pomoću vakuuma, ispiraju ledenom vodom i suše na vazduhu. Proizvod je prekrystalisan iz acetona [264].

3.2.1.3. Sinteza 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona

U balonu od 50 ml rastvoreno je 4,6 g malonske kiseline u 4,8 ml anhidrida sirćetne kiseline, zatim je uz mešanje i hladjenje rastvora ledenim kupatilom dodato 0,16 ml sumporne kiseline. Nakon 20 minuta u reakcionu smeši dodato je 4,0 ml acetona i reakcija se uz mešanje na hladnom kupatilu odvijala tokom narednih 6 h. Smeša je ostavljena preko noći u frižideru, nastali kristali su filtrirani i sirov proizvod je prečišćen rekristalizacijom iz smeše acetona i vode [265].

3.2.1.4. Sinteza 5-brombarbiturne kiseline

Barbiturna kiselina (0,1 mol) je suspendovana u višku glacijalne kiseline u dvogrlom balonu. Nastaloj suspenziji se kap po kap dodaje brom (0,2 mol) pomoću levka za ukapavanje. Reakcija se nakon dodatka broma meša na sobnoj temperaturi 10 sati, zatim izliva u hladnu vodu i ostavi preko noći na sobnoj temperaturi. Sirov proizvod je filtriran, isperan vodom, osušen i prekrystalisan iz metanola [266].

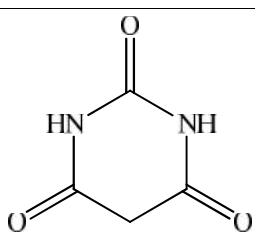
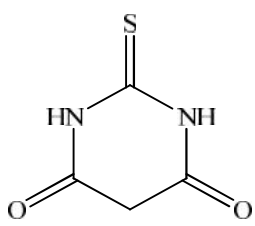
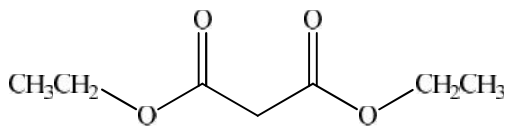
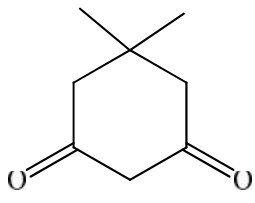
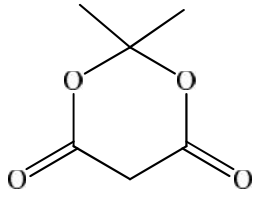
3.2.1.5. Sinteza 5-bromdimedona (2-brom-5,5-dimetilcikloheksan-1,3-dion)

Rastvoru dimedona (10 mmol) u 20 ml glacijalne sir etne se uz mešanje ukapava brom (10 mmol) kap po kap. Reakciona smeša se meša 2 h na sobnoj temperaturi, proizvod se izoluje filtracijom, ispere dva puta sa po 100 ml dietil etra, suši u vakuumu i koristi bez daljeg prečišćavanja [267].

3.2.1.6. Sinteza 5-brom-2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona

U balonu od 100 ml pripremljen je rastvor natrijum-hidroksida 1,45 g (36 mmol) u 5,5 ml vode i ohlađena smešom leda i vode na 0°C, a zatim dodato 0,35 mmol 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona. U homogenu smešu se postepeno uz mešanje ukapava 2,8 g (17,5 mmol) broma tokom 20 minuta nakon čega se smeša razblaži sa 5,5 ml vode i narednih 20 minuta dodaje druga porcija broma 2,8 g (17,5 mmol). Nastali talog se filtrira, ispere sa 15 ml vode i suši na vazduhu 2 sata [268].

Tabela 1. Strukturne formule upotrebljenih heterocikli njih jedinjenja.

Oznake	1,3-dikarbonilna jedinjenja	Molekulska formula
b1, b2 ^a	Barbiturna kiselina	
t ^b	Tiobarbiturna kiselina	
dem	Dietil malonat	
d	Dimedon	
m	2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion	

^adobijena kondenzacijom heterocikli nog prstena tioureom na površini nanocevi prethodno modifikovanih dietil malonatom (dem-MWCNT)

^bdobijena kondenzacijom heterocikli nog prstena ureom na površini nanocevi prethodno modifikovanih dietil malonatom (dem-MWCNT)

3.2.1.7. Modifikacija MWCNT primenom Bingelove reakcije

U suspenziju MWCNT u suvom *o*-dihlorbenzenu, prethodno tretiranu u ultrazvu nom kupatilu 15 min, dodato je 3,52 mmol bromnog derivata odgovaraju eg heterocikla (5-brom-barbiturne kiseline, 5-brom-dimedona, 5-brom-2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona i dietil brommalonata) i 1 ml 1,8-diazobiciklo [5.4.0]undecena (DBU). Suspenzija se zatim tretira u ultrazvu nom kupatilu na 30-35°C tokom 6 h. Nakon hladjenja do sobne temperature modifikovane MWCNT se filtriraju pomo u vakuuma kroz 0.05 µm PTFE filter papir; filtrant se zatim ispira sa 50 ml *o*-dihlorbenzena i 200 ml etanola. Uzorci se suše u vakuum sušnici na 60°C tokom 4 h.

3.2.1.8. Kondenzacija heterocikličnih prstenova na površini MWCNT modifikovanih dietil malonatom

U balonu od 10 ml rastvoreno je 30 mg Na u 3 ml apsolutnog etanola, a zatim je dobijenom rastvoru dodato 13,5 mg MWCNT prethodno modifikovanih dietil malonatom (dem-MWCNT) i rastvor 0,079 g uree (odnosno 0,1 g tioure) u 2 ml vru eg etanola (oko 70°C). Smeša se zagreva uz reflux narednih 7 h na uljanom kupatilu na temperaturi klju anja rastvara a, nakon ega se dodaje 2 ml vode (50°C), i reakciona smeša zakiseli hlorovodoni nom kiselinom (pH 3). Nakon hladjenja do sobne temperature modifikovane MWCNT se filtriraju pomo u PTFE vakum filtrom od 0.05 µm; filtrant se ispere sa 5 ml etanola i zatim suši na 60°C tokom 4 h.

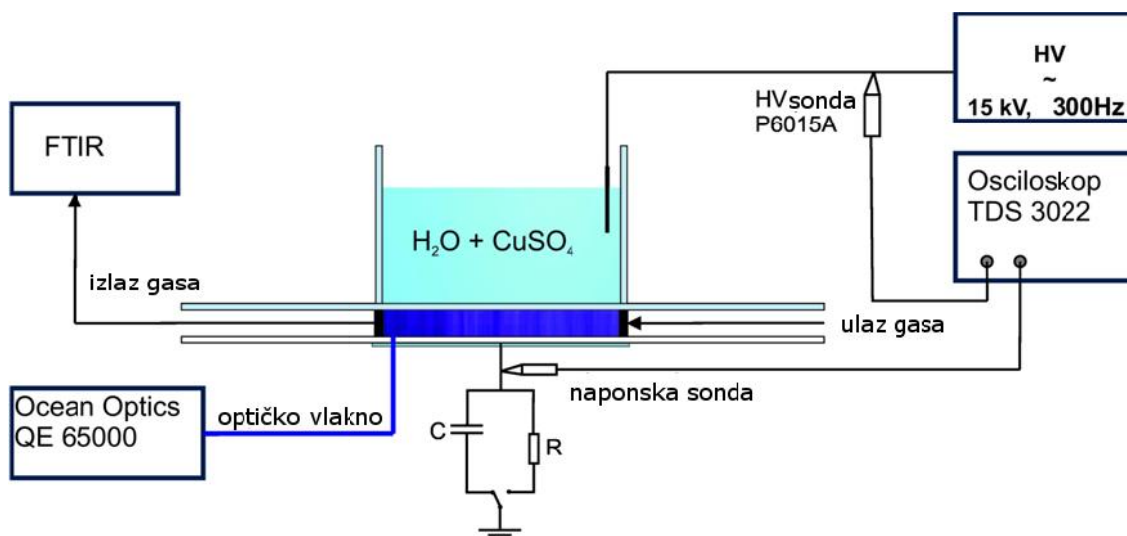
3.2.2. Funkcionalizacija MWCNT dapsonom i fluorescein izotiocijanatom

Pripremljena je smeša od 100 mg oksidovanih MWCNT (*o*-MWCNT), 8 mg N-HATU, 10 µl DIEA i 3 ml osušenog DMF kako bi se pospešila aktivacija karboksilnih grupa pomo u DIEA. Nakon 15 min aktivacije, smeši je dodat dapson rastvoren u osušenom DMF (20 g dapsona/100 ml DMF). Dobijena smeša je tretirana ultrazvu no tokom 4 h na temperaturi od 40°C. Proizvod je razblažen sa 300 ml DMF i filtriran pod vakuumom koriste i PTFE membranski filter sa dimenzijom pora od 0,05 µm. Filtrant je intenzivno ispiran sa viškom DMF i metanola. Dobijene dapson–MWCNT su sušene u vakuum sušnici na temperaturi od 60°C tokom 8 h [269].

U narednom koraku je izvršena konjugacija dapson–MWCNT pomoću fluorescein izotiocijanata (FITC). Disperzija je napravljena od 2 mg FITC-a i 2 mg dapson–MWCNT u 1 ml DMF-a tretiranjem ultrazvukom na sobnoj temperaturi tokom 5 h. Nakon uklanjanja DMF-a, nastali kompleks (fid–MWCNT) je ispran u višku DMF-a, a zatim je ispiran vodom tokom 3 dana pomoću membrane 12-14K MWCO. Nakon toga, uzorak fid–MWCNT su izolovane liofilizacijom [269].

3.3. Funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi i grafena primenom DBD tretmana

Reaktor za dielektrično barijerno pražnjenje (DBD – dielectric barrier discharge) planarne konfiguracije sa međuprostorom od 4 mm je korišćen za tretiranje MWCNT i grafena plazmom. Ilija u kojoj se odvija dielektrično barijerno pražnjenje je prikazana na Slici 45 i sastoji se od dva različita dielektrika, staklenog diska debljine 1 mm i aluminijskog diska debljine 0,7 mm. Između ova dva diska se nalazi plastični *circular spacer* prenika 40 mm, koji zatvara prostor u kome odvija pražnjenje. Elektroda za uzemljenje je napravljena od aluminijske folije prenika 40 mm i prikazana sa jedne strane Al_2O_3 . Visokonaponska elektroda je rastvor bakarsulfata (CuSO_4) u vodi (1 g L^{-1}) u direktnom kontaktu sa staklom i oivičen staklenom cevi. Ova posuda sa vodom, prenika 40 mm i zapremine 100 ml sprema pregrevanje dielektrika. U ovoj ovakve konfiguracije može se izvršiti homogen plazma tretman 10 mg praškastog nanomaterijala. Protok suvog vazduha kroz dielektrično barijerno pražnjenje je omogućen preko dva para ulaznih i izlaznih plastičnih cevi prenika 1 mm. Pražnjenje se snabdeva visokonaponskim sinusoidalnim signalom iz frekventnog generatora sa napajanjem iz transformatora. Vrednosti frekvencije i napona su iznosili 300 Hz i 15 kV. Napon je meren uređajem Tektronix P6015A. Signali struje i preneseno naelektrisanje su snimljeni na otporniku ili kondenzatoru između dve uzemljene elektrode i tako uzemljenja kao što je prikazano na Slici 45.



Slika 45. Šematski prikaz DBD reaktora

3.3.1. Karakterizacija dielektričnog barijernog pražnjenja

Snaga pražnjenja je izrađena unata iz Lisažuove krive. Izvršena je karakterizacija dielektričnog barijernog pražnjenja optičkom emisijom i FT-IR spektroskopijom. OES spektar je snimljen Ocean optics USB 4000 spektrometrom u intervalu 200–900 nm sa rezolucijom 0,2 nm/pix i 1,4 nm širinom na polovini maksimuma (FWHM – full width at half maximum) linije iz spektralne cevi. FT-IR spektri su snimljeni na Bruker FT-IR spektrometru sa gasnom celijom od 5 m, u opsegu 500–4000 cm^{-1} i rezoluciji 1 cm^{-1} .

3.4. Priprema stabilnih disperzija funkcionalizovanih MWCNT i grafena

Pripremljene su stabilne disperzije funkcionalizovanih nanocevi i grafena u odgovarajućim rastvaračima. Akceptorska svojstva i mogućnost aproksimativnog rastvaranja NMP-a da gradi proton akceptorske vodonične veze, kao i izuzetna mogućnost rastvaranja, utiče da su sve disperzije modifikovanih nanocevi stabilne u dužem vremenskom periodu. Stabilne disperzije su dobijene dispergovanjem 1 mg modifikovanih ugljenih nanocih u 1 ml NMP tokom 6 sati u ultrazvučnom kupatilu. Nakon toga disperzije modifikovanih ugljenih nanocevi su centrifugirane 30 minuta na 6000 obrtaja/s, odvojen je supernatant koji je dao stabilnu disperziju u dužem vremenskom periodu.

Za polimerne MWCNT/PANI nanokompozite funkcionalizovane MWCNT su dispergovane sa polianilinom u smeši NMP/DMF (1:1). Uzorak dem-MWCNT je dispergovan u NMP-u, dapson-MWCNT i fid-MWCNT su dispergovani u DMF-u i zatim mehani ki umešani sa rastvorenim polimerom PMMA.

3.5. Priprema filmova

3.5.1. Priprema tankih provodnih filmova ugljeničnih nanocevi i grafena na PMMA supstratu i hemijski post-tretman

Disperzije DBD tretiranih ugljeni nih nano estica u NMP-u , koncentracije 1 mg mL⁻¹ su pripremljene ultrazvu nim tretmanom u trajanju od 6h. Disperzije su zatim centrifugirane 30 minuta na 6000 obrtaja. Provodni slojevi su formirani ukapavanjem disperzija funkcionalizovanih MWCNT i grafena na PMMA supstrat fiksiran u kalupu, na sobnoj temperaturi. PMMA podlga je prethodno modifikovana etilendiaminom (EDA) prema slede oj proceduri: PMMA supstrat je ise en na jednake delove 1×1 cm i opran u NMP-u i izopropanolu; nakon sušenja 3 h na 60°C PMMA je 30 minuta uronjen u 10% ili 20% vodeni rastvor EDA, kao i u 10% ili 20% vodeni rastvor NMP-a i zagrevan 10 minuta na 80°C. Ciklus ukapavanja disperzija i isparavanja rastvara a je ponovljen 5 puta. Film je nakon svakog novog sloja sušen 3 sata na 50°C.

Hemijski post-tretman filmova DBD tretiranih MWCNT i grafena je izvršen tionil-hloridom (SOCl₂) i azotnom kiselinom (68% HNO₃) 30 minuta na sobnoj temperaturi. Uzorci su zatim isprani dejonizovanom vodom i sušeni u vakuumu 8 h na 50°C.

3.5.2. Priprema tankih provodnih kompozitnih filmova na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi i polianilina

Priprema polianilina, polimerizacijom monomera je izvršena prema poznatoj proceduri [23]. Provodni filmovi na papirnom supstratu su pripremljeni mešanjem Bingelovom reakcijom funkcionalizovanih MWCNT sa polianilinom u smeši NMP/DMF (1:1). Maseni procenat funkcionalizovanih MWCNT u polimernoj PANI matrici je iznosio: 2 mas%, 5 mas%, 10 mas% i 20 mas%. Filmovi (površine 1 cm²) su

pripremljeni ukapavanjem disperzije na papirni supstrat pomo u bakarne maske i teflonskog kalupa. Nakon sušenja i potpunog otparavanja rastvara a filmovi su presovani hidrauli nom presom 2 minuta na 10 MPa.

3.5.3. Priprema kompozitnih filmova višeslojne ugljenične nanocevi/PMMA

Kompozitni filmovi su pripremljeni mehani kim mešanjem PMMA rastvorenog u hloroformu (12%) i kovalentno modifikovanih ugljeni nih nano estica dispergovanih u odgovaraju em rastvara u: uzorak dem-MWCNT je dispergovan u NMP-u, dapson-MWCNT i fid-MWCNT su dispergovani u DMF-u. Za pripremu svih uzoraka kompozita je upotrebljena bakarna maska i kalup. 30 μ l disperzije PMMA i funkcionalizovanih ugljeni nih nanocevi je ukapano unutar bakarne maske (fiksirane u kalupu) površine 1 cm². Nakon isparavanja rastvara a bakarna maska se sa filmom odvaja od kalupa, filmovi se izvade iz maske i suše 24 sata na vazduhu i 12 sati na 40°C u sušnici. Dobijeni su homogeni filmovi MWCNT/PMMA debljine 50–100 μ m sa 0,5, 1, 2 i 4 mas% funkcionalizovanih MWCNT. Slika 46 šematski prikazuje proceduru pripreme nanokompozita.



Slika 46. Procedura pripreme kompozita.

3.6. Metode karakterizacije ugljeničnih nanomaterijala i polimernih kompozita

3.6.1. FT-IR spektroskopija

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) ugljeni nih nanomaterijala i polimernih nanokompozita su snimani u transmisionom modu, izme u 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomo u FT-IR BOMEM spektrometra (Broun & Hartmann). Uzorci su potpuno usitnjeni sa kalijum-bromidom (KBr), na oko 1–2 mas% MWCNT u odnosu na KBr, i dobijeni prah je upresovan u providnu plo icu pomo u hidrauli ne prese.

3.6.2. UV-vis spektroskopija

UV-vis spektrometar Shimadzu UV1700 je upotrebljen za ispitivanje stabilnosti vodenih suspenzija ugljeni ih nano estica. Suspenzije koncentracije 50 mg L^{-1} su ultrazvu no tretirane 1 h. etiri sata kasnije su snimljeni absopbcioni spektri suspenzija na UV-vis spektrometru. Hidrofilnost DBD tretiranih MWCNT i grafena je odre ena prema poznatoj proceduri [270,271].

Kvantitativna evaluacija hidrofobne površine i specifi na površina MWCNT su odre ene UV i BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodama. Eksperiment je izvršen u šaržnom sistemu na 25°C sa po etnom koncentracijom naftalena u opsegu 50–5000 mg L^{-1} . Erlenmajer (50 mL) sa 20 mL rastvora naftalena u metanolu i 1,0 mg adsorbensa je upotrebljen kao adsopcioni sud. Rastvor je sa adsorbensom mešan magnetnom mešalicom 3 h (do uspostavljanja ravnotežne koncentracije). Nakon toga, uzorak se centrifugira i filtrira da bi se odvojile MWCNT estice. Koli ina adsorbovanog naftalena se odre uje na osnovu razlike na po etku eksperimenta i nakon 3 h. Ravnotežna koncentracija je odre ena na osnovu kalibracione krive i UV absorbance na 280 nm [272].

3.6.3. Elementarna analiza

Elementarna analiza je ura ena pomo u VARIO EL III elementarnog analizatora, kao i pomo u energetske disperzivne spektroskopije X-zra enja (EDS,

model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCA Energy 350 Microanalysis).

3.6.4. Metoda difrakcije X-zraka (XRD)

XRD difraktogrami polimernih nanokompozita su snimljeni na instrumentu BRUKER D8 ADVANCE sa primarnim monohromatorom Vario 1 (Cu k_1 zračenje, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). Dobijeni su XRD difraktogrami u intervalu $10\text{--}50^\circ$ Braggovog (Bragg) ugla (2θ).

3.6.5. Raman analiza

Ramanovo rasejanje je detektovano spektrometrom Jobin-Yvon (Kyoto, Japan) U1000 u beksketering geometriji. Raman spektri PMMA i nanokompozita su dobijeni pomoću Arjanskog lasera na sobnoj temperaturi, na talasnoj dužini od 633 nm i sa snagom 50 mW. Laserski zrak je fokusiran na 5 mm veličinu tačke. Spektri su snimljeni u intervalu $200\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$.

3.6.6. Temperaturno programirana desorpcija (TPD)

Temperaturno programirana desorpcija (TPD) je metoda koja daje podatke o hemisorbovanim grupama na površini ugljenih nanomaterijala. Eksperiment je sproveden na TG/DSC 111 Setaram instrumentu koji se sastoji od uspravnog kvarcnog mikroreaktora sa masenim spektrometrom kao detektorom (MS, Thermostar, Pfeifer). Temperaturno programiranom desorpcijom u kombinaciji sa masenom spektrometrijom je ispitivana termička stabilnost grupa na površini ugljenih nanomaterijala. Uzorci (po 2 mg) su zagrevani u struji helijuma (brzina protoka $30 \text{ cm}^3/\text{min}$), konstantnom brzinom grejanja ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) u temperaturnom intervalu $25\text{--}800^\circ\text{C}$. Maseni spektrometar je podešen da tokom temperaturno programiranog zagrevanja prikupi specifične vrednosti m/z.

3.6.7. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Temperature staklastog prelaza (T_g) polimera PMMA i MWCNT/PMMA nanokompozita su određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) na instrumentu SHIMADZU DSC-50 analyzer. Eksperimenti su izvedeni u atmosferi

vazduha u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 180°C i protoku 10°C min⁻¹. Svi uzorci su najpre zagrejani do 180°C i ohlaeni do sobne temperature da bi se poništala prethodna termalna istorija. Snimljene su DSC krive drugog ciklusa zagrevanja i sa njih određene temperature staklastog prelaza.

3.6.8. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Hidrofilnost je određena merenjem količine adsorbovane vodene pare na DBD plazmom tretiranim ugljenim nanoestricama. Uzorci su smešteni u zatvoren sud i izloženi zasićenoj vodenoj pari. Količina adsorbovane vode je određena termogravimetrijskom analizom na uređaju SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments). Nekoliko miligrama uzorka je zagrevano do 800°C sa brzinom zagrevanja od 20°C min⁻¹. Eksperiment je izvršen u struji azota sa brzinom protoka 100 cm³ min⁻¹.

3.6.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološke karakteristike ugljenih nanomaterijala i polimernih nanokompozita su ispitane pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). U ovoj disertaciji su mikrografije uzoraka dobijene sa dva različita uređaja: visoko-rezolucioni skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja FEG-SEM (FEG-field emission gun) TESCAN MIRA3 XMU i skenirajući elektronski mikroskop SEM JEOL JSM 6610LV sa uređajem za energetska disperzivnu spektroskopiju X-zračenja (EDS, model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCA Energy 350 Microanalysis).

3.6.10. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Ugljene nanocevi su snimljene konvencionalnim transmisionim elektronskim mikroskopom (CTEM), AEM JEOL 200CX na 200 kV.

3.6.11. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomskih sila (AFM) je izvršena u *tapping* modu, pri atmosferskim uslovima. Aglomerati i dimenzije MWCNT na površini MWCNT/PMMA nanokompozita su dobijene iz 3D merenja i određivanjem hrapavosti površine filmova. Analiza je izvršena mikroskopom NanoScope 3D (Veeco, USA).

3.6.12. Određivanje kvašljivosti materijala–merenje kontaktnog ugla (CA)

Za merenje kontaktnog ugla, po metodi leže e kapi, koriš en je opti ki instrument sastavljen od stola za uzorke, opti kog mernog sistema sa kamerom i pištolja sa jedinicom za automatsko doziranje te nosti. Pomo u kamere omogu eno je digitalizovanje slike i snimanje postupka ostvarivanja kontakta izme u ispitivanog uzorka i te nosti. Odre ene su srednje vrednosti kontaktnih uglova kapljica na razli itim mestima istog uzorka. Disperzije uzoraka u odgovaraju em rastvara u su nanese na staklenu podlogu i sušene na 100°C do potpunog otparavanja rastvara a i dobijanja uniformnih filmova.

3.6.13. Ciklična voltimetrija

Za cikli nu voltetriju je upotrebljena standardna oprema i elektrohemijska elija sa tri elektrode [273,274]. Polikristalna zlatna elektroda (površine 0,500 cm²) je stacionarna radna elektroda, Au žica velike površine pomo na elektroda i zasi ena kalomelova elektroda (SCE) kao referentna elektroda. Elektrolit je pre merenja deoksigenovan azotom i eksperimenti su izvršeni na sobnoj temperaturi. Polikristalna zlatna elektroda je polirana dijamantskom pastom i o iš ena najpre smešom DI vode i sumporne kiseline i na kraju tretirana DI vodom u ultrazvu nom kupatilu. Nefunkcionalizovane i Bingelovom reakcijom funkcionalizovane MWCNT su nanete na Au elektrodu u tankom sloju. Disperzija MWCNT je pripremljena mešanjem 2,0 mg uzorka u 1 ml DI vode i 50 µl rastvora Nafiona (5 mas.%), koji je dodat kako bi se pove alo prijanjanje ugljeni nih nanocevi za površinu elektrode [275,276]. Ovom procedurom se dobija 0,10 mg nanocevi po cm² Au elektrode. Elektroda sa tankim filmom MWCNT je ciklizirana u elektrolitu u odnosu na SCE, pri brzini promene potencijala od 50 mV/s, a zatim su snimljeni cikli ni voltamogrami u istoj oblasti potencijala.

3.6.14. Keithley

Elektri na karakterizacija je izvršena sistemom za karakterizaciju poluprovodni kih komponenti – Keithley 4200. Dve aluminijumske elektrode su deponovane na staklenom supstratu vakuum evaporacijom. Disperzija funkcionalizovanih MWCNT i grafena u NMP-u je nanese na u obliku kapi izme u

aluminijumskih elektroda. Ispitivan je uticaj elektri nog polja na disperziju nano estica u rastvar u uz zagrevanje na 80°C. Disperzije nano estica su izložene jednosmernom elektri nom naponu od 10 V izme u dve susedne elektrode, udaljene 5 mm. Napon i temperatura su održavani i nakon potpunog otparavanja rastvara a, sve dok vrednost na grafiku struja–vreme ne postane konstantna.

Odre ivanje površinske otpornost filmova ugljeni nih nano estica kao i MWCNT/PANI kompozita izvršeno je metodom etiri ta ke pomo u sistema za karakterizaciju poluprovodni kih komponenti–Keithley 4200 i digitalnog multimetra.

etiri aluminijumske elektrode su deponovane na površinu staklenog supstrata i na njih nanese ne disperzije ugljeni nih nanomaterijala. Površinska otpornost MWCNT/PANI kompozita je izmerena na isti na in, s tom razlikom što su aluminijumske elektrode deponovane preko MWCNT/PANI filmova.

3.6.15. Nanoindentacija

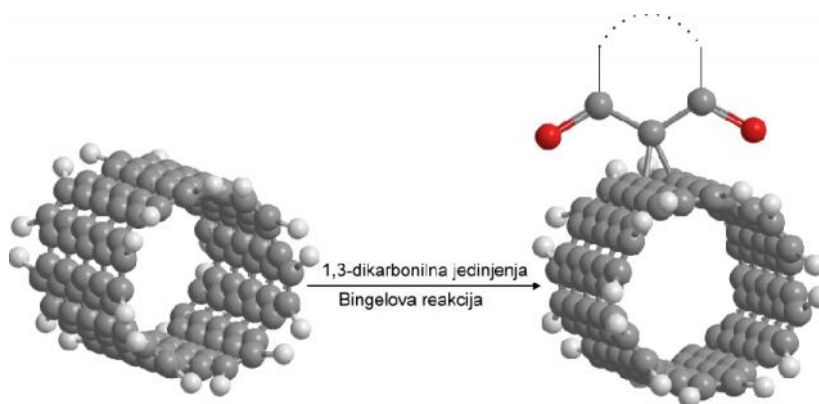
Nanoindentacija PMMA i MWCNT/PMMA nanokompozita je izvršena na ure aju Triboscope Nanomechanical Testing System (Hysitron, Minneapolis, MN) koji je opremljen sa indenterom tipa Berkovich. Tvrdo a (H) i redukovani modul (E_r), MWCNT/PMMA nanokompozita izra unati su pomo u metode koju su razvili Oliver i Pharr [277]. Ova metoda se zasniva se na ekstrapolaciji tangenti na krivoj relaksacije za odre ivanje dubine utiskivanja (kombinacija elasti ne i plasti ne deformacije), pri kojoj je indenter u kontaktu sa uzorkom pri maksimalnom optere enju. Na osnovu krive relaksacije dobija se i kontaktna krutost koja sa površinom kontakta odre uje modul elasti nosti ispitivanog materijala. Ovako dobijeni modul ozna va se kao redukovani modul, E_r koji je funkcija svojstva indentovanog materijala i samog indentera. Ispitivanja su izvršena pri optere enju od 2 mN. Ura eno je deset merenja za svaki uzorak, a predstavljene su srednje vrednosti, kao i standardne devijacije.

3.7. DFT – Teorija funkcionala gustine (Density functional theory)

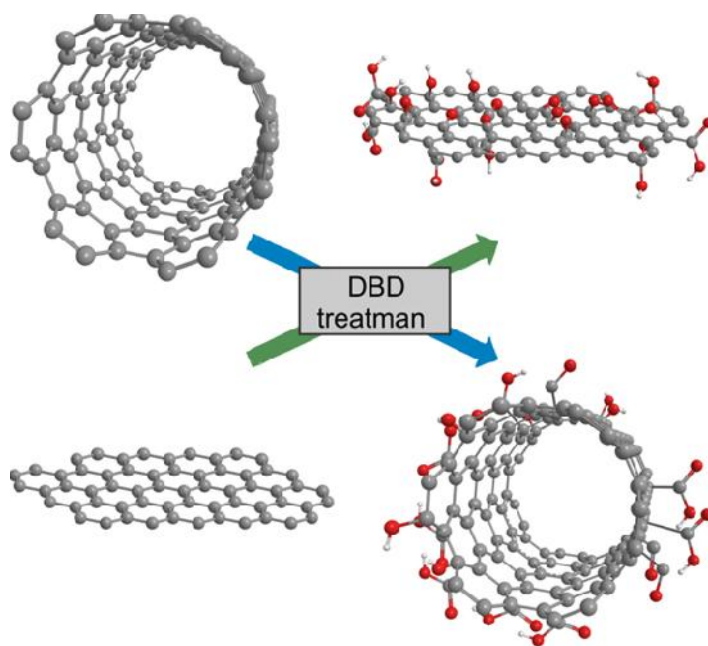
Segment nanocevi širok $\sim 12 \text{ \AA}$, pre nika 20 nm je nacrtan u programskom paketu VegaZZ 3.0.5 [278]. Strukture 1,3–dikarbonilnih molekula su odvojeno nacrtane u istom program i zatim vezane za površinu nanocevi 1,2–adicijom. Strukture adukta su minimizovane u NAMD 2.9 sa konjugovanim gradijentom algoritma u 10 000 koraka. Upotrebljena je CHARMM22 sila polja. Nakon minimizacije, segment (12 x 26 \AA) nancevi sa 1,3–dikarbonilnim aduktom je isen i optimizovan u Gaussian09 [279]. Semi–empirijskom PM6 metodom [30] su opisana atomska naelektrisanja. Mulliken naelektrisanja su koriš ena. Molekulski elektrostatiki potencijal (MEP) koji prikazuje raspodelu elektronske gustine i potencijal svih uvedenih 1,3–dikarbonilnih molekula je tako e dobijen u programskom paketu VegaZZ.

4. Rezultati i diskusija

U okviru disertacije je izvršena funkcionalizacija ugljenih nanoestica primenom dve metode: prva metoda (Slika 47) ne menja inherentnu strukturu polaznih nanocevi (Bingelova reakcija) [280], dok druga dovodi u određenoj meri do strukturnih defekata na grafenskoj površini ugljenih nanomaterijala (tretman DBD plazmom, Slika 48) [112]. Narušavanje ili oštećenje strukture ima bitan uticaj na dalju primenu modifikovanih nanoestica. Sa tog stanovišta osnovni cilj disertacije jeste ispitivanje uticaja metode funkcionalizacije na svojstva nanoestica i njihova primena.



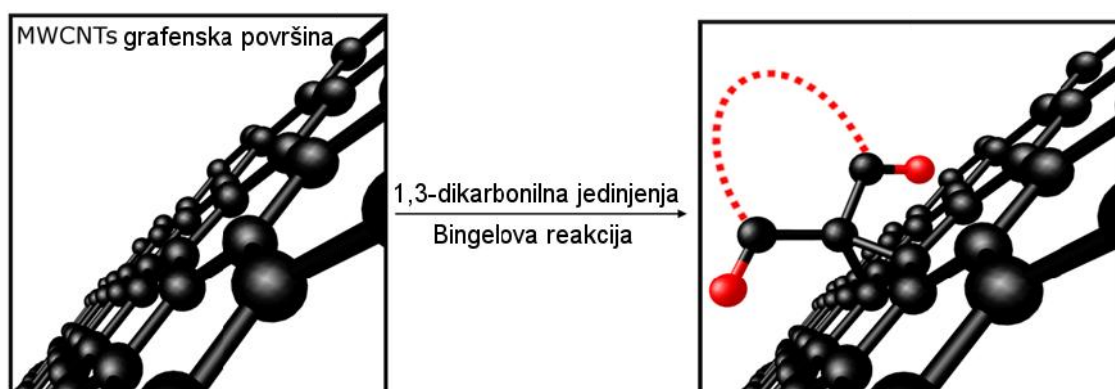
Slika 47. Bingelova reakcija na površini MWCNT.



Slika 48. DBD plazma tretman MWCNT i grafena

4.1. Višeslojne ugljenične nanocevi funkcionalizovane Bingelovom reakcijom

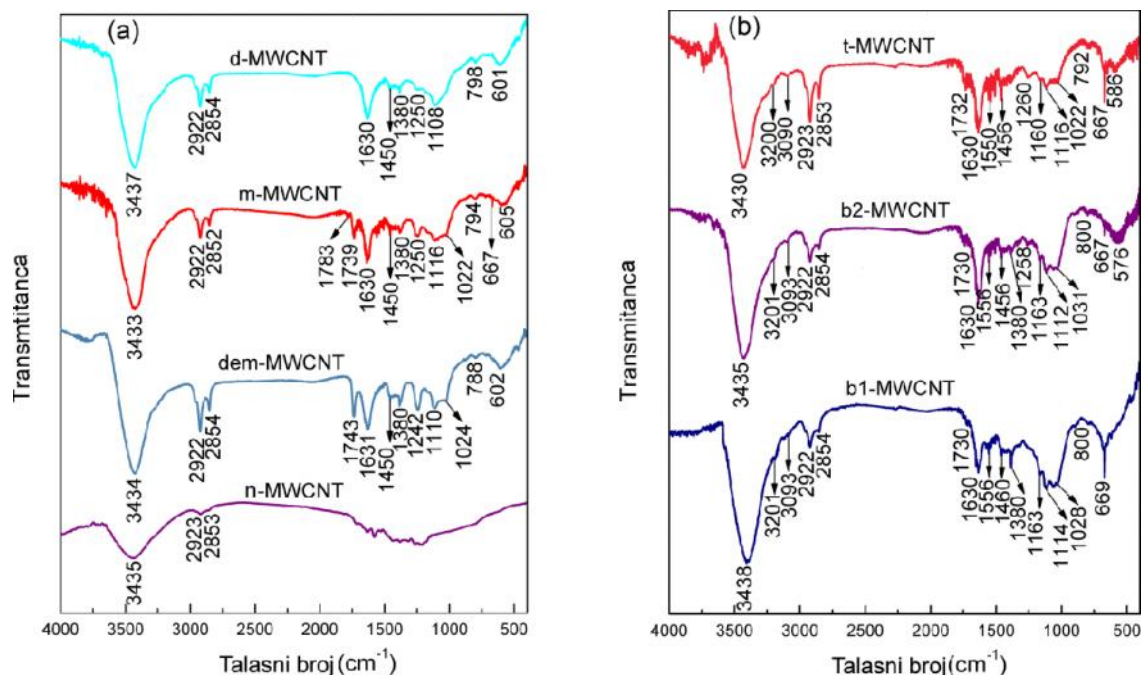
U ovom poglavlju je opisana modifikacija površine MWCNT direktnom i indirektnom cikloadicijom zasnovanoj na Bingelovoj reakciji [280]. U prvom postupku su na površinu MWCNT Bingelovom reakcijom direktno uvedeni bromovani derivati 1,3-dikarbonilnih jedinjenja (barbiturna kiselina, dimedon, dietil malonat i 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-dion). U drugom postupku, površina MWCNT je najpre funkcionalizovana dietil malonom, a potom su izvedene reakcije ciklizacije barbiturne i tiobarbiturne kiseline sa ureom, odnosno tioureom. Proizvodi funkcionalizacije su MWCNT sa 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima na površini (Slika 49).



Slika 49. Funkcionalizacija MWCNT 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima

4.3.1. Strukturna analiza MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom

FT-IR absorpcionom spektroskopijom su dobijene informacije o strukturnim promenama na površini MWCNT modifikovanih Bingelovom reakcijom. FT-IR spektri uzoraka dem-MWCNT, b1-MWCNT, b2-MWCNT, t-MWCNT, m-MWCNT, d-MWCNT i n-MWCNT su prikazani na Slici 50. Na Slici 44 su predstavljene dve procedure po kojima se odvijala hemijska modifikacija nanocevi, dok su u Tabeli 1 date strukturne formule 1,3-dikarbonilnih molekula uvedenih na površinu MWCNT.



Slika 50. FT-IR spektri MWCNT modifikovanih Bingelovom reakcijom

Rezultati FT-IR spektroskopije ukazuju na prisustvo novih funkcionalnih grupa na spoljašnjem zidu višeslojnih ugljeni nih nanocevi. Široka apsorpciona traka na $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$ odgovara vibracijama istezanja O-H grupe (O-H) koje poti u od adsorbovane vode i hidroksilnih (fenolnih) grupa. Široka traka na $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ se javlja zbog vibracija savijanja O-H grupe, (O-H) i delimi no je preklopljena sa trakom koja odgovara vibracijama istezanja dvostrukih ugljeni nih veza (C=C) grafenske ravni. Na ~ 3090 i 3200 cm^{-1} se ina e nalaze pikovi koji poti u od vibracija istezanja NH azo grupa u sastavu 1,3-dikarbonilnih molekula na površini nanocevi (b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT), me utim ovi pikovi su preklopljeni širokom trakom na $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$ i ne mogu se jasno odrediti. Razlike u intenzitetu (O-H) i (O-H) traka kod modifikovanih i nemodifikovanih nanocevi se tuma e doprinosom tautomernih oblika barbiturne i tiobarbiturne kiseline. Tako e, obe (N-H) trake u region $3090\text{-}3240 \text{ cm}^{-1}$ se pripisuju prisustvu dva N-H protona u molekulima barbiturne i tiobarbiturne kiseline.

Asimetri ne i simetri ne vibracije metilenskih grupa $_{as}(\text{CH}_2)$ i $_{s}(\text{CH}_2)$ se nalaze na ~ 2922 i $\sim 2854 \text{ cm}^{-1}$. Deformacione vibracije (savijanja) metilenske grupe u ravni su delimi no preklopljenje asimetri nim vibracijama deformacije metil grupe i pikom niskog intenziteta koji odgovara simetri nim vibracijama metil grupe. Ove apsorpcione

trake se nalaze na 1450 i 1380 cm^{-1} za d-MWCNT, m-MWCNT i dem-MWCNT, dok vrednosti talasnih brojeva za b-MWCNT i t-MWCNT iznose 1456 and 1380 cm^{-1} . Navedene trake su prisutne kako kod modifikovanih, tako i kod nemodifikovanih MWCNT, s tim što su kod nemodifikovanih apsorpcione trake dosta nižeg intenziteta.

Na 1730 cm^{-1} se nalazi traka niskog intenziteta, ina e karakteristi na za istežanje karbonilne (keto C=O) grupe u sastavu uzoraka b-MWCNT i t-MWCNT i preklopljena je trakom (OH) vibracija. Ipak, FT-IR spektri ne daju dovoljno pouzdanih informacija o postojanju karbonilne grupe na površini modifikovanih MWCNT. Traka na 1743 cm^{-1} se javlja kao posledica vibracija istežanja karbonilne (estarske) grupe dietil malonata na površini uzorka dem-MWCNT. Dve trake, jedna nešto višeg intenziteta i niže frekvencije na 1739 cm^{-1} i druga nešto nižeg intenziteta na 1780 cm^{-1} potvr uju uspešno uvo enje dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona.

Trake koje se pripisuju N-H vibracijama deformacije u ravni nalaze se na ~1550 cm^{-1} , kuplovane su sa trakama vibracija istežanja C-N veze na ~1180 cm^{-1} i položaj ovih traka je u saglasnosti sa literaturno poznatim podacima o prisustvu tautomernih oblika barbiturne i tiobarbiturne kiseline [281]. Vibracijama istežanja (C-O) u estarskoj vezi (dem-MWCNT i m-MWCNT) i C-OH vezi (b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT) odgovara apsorpcina traka koja se nazire na ~1100 cm^{-1} . Prisustvo amidne/imidne grupe je potvr eno N-H vibracijama deformacije van ravni na 670 i 665 cm^{-1} za b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT. Barbiturna kiselina sadži dva atoma vodonika i može se na i u pet razli itih tautomernih oblika, analogno važi i za tiobarbiturnu. Odsustvo karakteristi nih apsorpcionih traka usled vibracija istežanja –SH grupe, koje se ina e o ekiju na 2300-2500 cm^{-1} , kao i prisustvo signala koji se pripisuje ciklnoj tioamidnoj strukturi –NH-(C=S) na 1550 cm^{-1} implciraju zaklju ak da je tion oblik dominantan u vrstom stanju. Absorpciona traka karboksilne grupe na 1732 cm^{-1} potvr uje pretpostavku o stabilnijem keto obliku.

Pore enjem intenziteta FT-IR signala nemodifikovanih i modifikovanih MWCNT jasno se uo ava pove anje intenziteta (OH) vibracija i pojava novih signala koji se odnose na C-H, C=O i C-O grupe koje se nalaze u sastavu uvedenih 1,3-dikarbonilnih molekula na površini MWCNT. Rezultati ukazuju na odvijanje procesa rehibridizacije atoma ugljenika iz sp^2 u sp^3 stanje. FT-IR analiza ipak ne pruža pouzdan uvid u stepen funkcionalizacije MWCNT 1,3-dikarbonilnim grupama (mali stepan

funkcionalizacije je potvrđen rezultatima TG analize) i intenzitet signala je slab zbog velike sposobnosti absorpcije MWCNT.

Izraunat je stepen konverzije na osnovu rezultata elementarne analize modifikovanih materijala (odnosno količina vezanih grupa i stepen funkcionalizacije MWCNT), kako nakon prvog reakcionog koraka, tako i nakon drugog (b2-MWCNT i t-MWCNT). Rezultati elementarne analize su prikazani u Tabeli 2. Neznatno snižen sadržaj ugljenika je primećen kod svih uzoraka modifikovanih MWCNT. Ipak mala razlika u sadržaju ugljenika modifikovanih i nemodifikovanih nanocevi ukazuje na mali stepen funkcionalizacije. Prisustvo azota kod uzoraka b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT potvrđuje uspešnost vezivanja azotnih funkcionalnih grupa Bingelovom reakcijom.

Tabela 2. Rezultati elementarne analize

Uzorak	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
n-MWCNT	97,46	0,32	2,54	/
b1-MWCNT	96,14	0,33	3,29	0,24
b2-MWCNT	96,61	0,38	2,81	0,20
t-MWCNT	95,65	0,20	3,83	0,32
dem-MWCNT	92,94	0,46	6,60	/
d-MWCNT	96,30	0,28	3,42	/
m-MWCNT	95,23	0,26	4,51	/

Izvršena su merenja kontaktnog ugla nemodifikovanih i modifikovanih nanocevi da bi se ispitalo uticaj 1,3-dikarbonilnih grupa na kvašljivost i hidrofobno/hidrofilna svojstva MWCNT. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3 može se zaključiti da hemijska modifikacija povećava površinski pritisak na meupovršini voda/MWCNT film i uvođenje grupa Bingelovom reakcijom povećava hidrofilnost prvobitno hidrofobnih MWCNT. Modifikovane nanocevi mogu da grade stabilne disperzije u rastvara u NMP-u (bez fazne separacije i agregacije nanocevi nakon godinu dana). Poznato je da se površinska hidrofobnost može kontrolisati, tj. povećati povećanjem hrapavosti ($CA > 90^\circ$), ili suprotno smanjiti redukovanjem površinske hrapavosti [282]. Iako je modifikacijom nanocevi Bingelovom reakcijom postignut mali stepen funkcionalizacije, ne može se zanemariti značajno povećanje disperzibilnosti modifikovanih nanomaterijala naročito u aprotnim rastvaračima. Najstabilnija

disperzija je dobijena sa uzorkom t-MWCNT, dok je prisustvo molekula dietil malonata imalo skoro pa zanemarljiv uticaj na promenu vrednosti kontaktnog ugla (od 95° za nemodifikovane do 92° za dem-MWCNT). Elementarna analiza je potvrdila najveći i stepen funkcionalizacije upravo kod uzorka dem-MWCNT.

Tabela 3. Vrednosti kontaktnog ugla, specifične BET površine i ukupne hidrofobne površine modifikovanih MWCNT

Uzorak	Kontaktni ugao (°)	Specifična površina ^{a)} [m ² g ⁻¹]	Hidrofobna površina ^{b)} [m ² g ⁻¹]
n-MWCNT	95±2	623,2	610,2
b1-MWCNT	75±1	516,7	502,2
b2-MWCNT	79±1	512,3	485,3
t-MWCNT	70±1	469,2	432,4
dem-MWCNT	92±1	633,2	598,8
d-MWCNT	88±2	573,7	552,1
m-MWCNT	82±2	556,9	548,7

^{a)} određena BET metodom; ^{b)} određena UV metodom

Uvođenje polarnih heterocikličnih molekula (barbiturne i tiobarbiturne kiseline) na površinu nanocevi doprinosi boljim interakcijama polarnih/vodoničnih veza sa molekulima vode i kao rezultat ovih interakcija dolazi do smanjenja površinskog napona. Mali stepen funkcionalizacije nije narušio strukturu grafitnih ravni i nanocevi nakon modifikacije Bingelovom reakcijom zadržavaju hidrofobni karakter (ukupna specifična površina data u Tabeli 3).

Kovalentno vezana organska jedinjenja su desorbovana sa površine MWCNT primenom temperaturno programirane desorpcije (TPD). Kao što je prethodno objašnjeno u Eksperimentalnom delu eksperimenti su izvedeni pomoću termogravimetrije spregnute sa masenom spektroskopijom. Na Slici 51 su prikazane TG krive dobijene temperaturno programiranim zagrevanjem modifikovanih MWCNT. Gubitak mase se kod svih uzoraka kreće u intervalu od 3–9 mas% i ovaj gubitak uključuje funkcionalne grupe, amorfni ugljenik i adsorbovane kisele grupe. Na osnovu TG analize izračunat je maseni procenat kovalentno vezanih grupa: 8,9 mas% za dem-MWCNT, 3,7% za b1-MWCNT, 5,1% za b2-MWCNT, 5,1% za t-MWCNT, 5,2% za d-MWCNT i 8,3% za m-MWCNT. Najveći stepen funkcionalizacije je postignut kod uzorka dem-MWCNT, što je potvrdila i elementarna analiza. Gubitak mase kod

nemodifikovanih nanocevi poti e od termi ki nestabilnih funkcionalnih grupa i iznosi oko 2,2 mas% Ova vrednost je upotrebljena za uzra unavanje prinosa Bingelove reakcije. Zatvaranje heterocikli nog prstena u drugom koraku reakcije se odigralo sa veoma malim prinosom (54% u slu aju b2-MWCNT i 48% kod t-MWCNT).

Tabela 4. Rezultati Bemove titracije i evaluacija ukupnih kiselih i baznih mesta [271].

	Karbiksili (mmol g ⁻¹)	Laktioni (mmol g ⁻¹)	Fenoli (mmol g ⁻¹)	Ukupna kiselna mesta (mmol g ⁻¹)	Ukupna bazna mesta (mmol g ⁻¹)
n-MWCNT	0,056	0,252	0,232	0,584	0,156
g/100 g	0,252	1,109	0,394	/	0,234 (=1.99%)

TG gubitak mase u slu aju n-MWCNT je ve poznat u literaturi (Tabela 4). Generalno, Bingelova reakcija se odvija tako što u prvom koraku DBU oduzima kiseli malonatni proton (odnosno kiseli proton barbiturnoj ili tiobarbiturnoj kiselini) stvaraju i pri tome karbanjon koji nukleofilnom adicijom reaguje sa elektron deficitarnom dvostrukom vezom ili bilo kojim elektron deficitarnim ugljenikom, stvaraju i intramolekularni ciklopropanski prsten ili neki drugi proizvod.

Tabela 5. Procena stepena funkcionalizacije površine MWCNT.

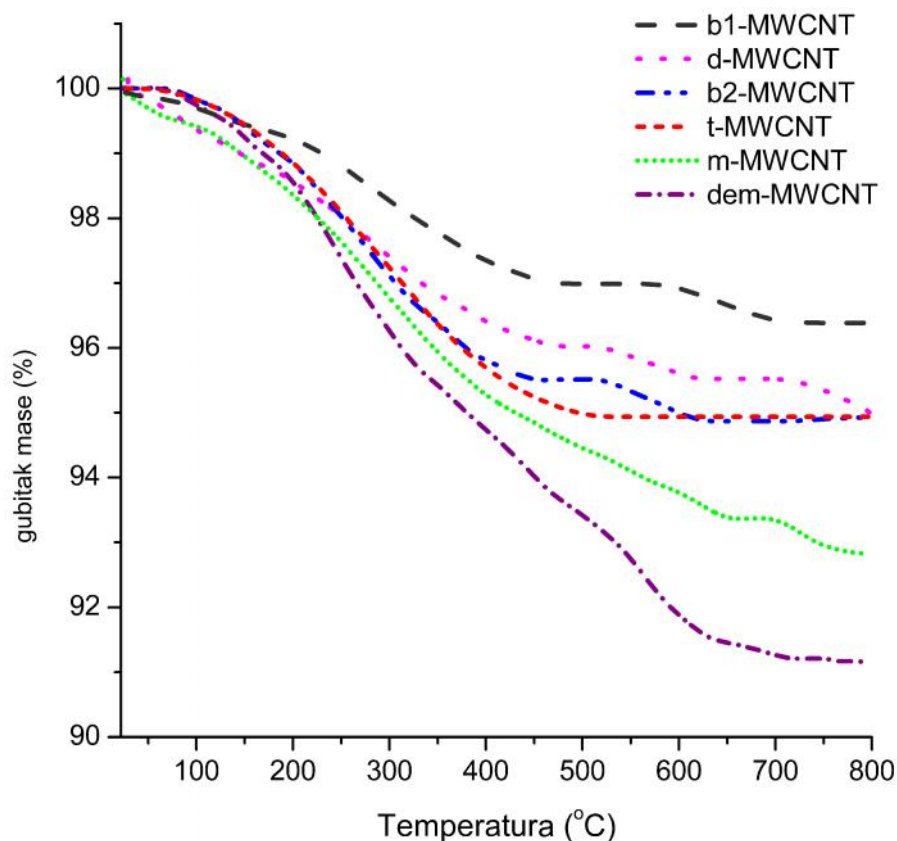
Uzorak	TG gubitak mase (mas%) ^a	Prinos ^b (mas%)	Konverzija u II koraku (%)	Prinos ^c (mas%)
b1-MWCNT	3,7	1,5	-	2,3
b2-MWCNT	5,1	2,9	54	1,4
t-MWCNT	5,1	2,9	48	3,3
dem-MWCNT	8,9 (8,3 ^d)	6,7 (6,1%)	-	8,7

^aRezultati sa Slike 51; ^b Ukupan stepen funkcionalizacije 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima; ^c Funkcionalizacija na osnovu elementarne analize, ^d kontrolni eksperiment (izra unata konverzija u II koraku reakcije na osnovu 6,1%: 59 i 53%)

Ve a fleksibilnost i nukleofilnost dietil malonatnog anjona u pore enju sa rigidnim strukturama barbiturnog i tiobarbiturnog anjona kao rezultat daje ve i stepen funkcionalizacije u slu aju dem-MWCNT (korak I, 6,7%; Tabela 5). Dietil malonatni anjon može reagovati sa estrima, kiselinama fenolnim grupama, a tako e se može adsorbovati na površini MWCNT i na taj na in doprineti ve em stepenu funkcionalizacije uzorka dem-MWCNT. U saglasnosti sa ovom izjavom je zna ajno manji stepen funkcionalizacije pri direktnoj cikloadiciji barbuturne kiseline kod uzorka

b1-MWCNT (1,5%). Sli ne rezultate pri funkcionalizaciji nanocevi Bingelovom reakcijom (oko 2%) je ve dobila grupa autora [73]. Naredni korak modifikacije dem-MWCNT (II), kondenzacija dietil malonata ureom, odnosno tioureom da bi se sintetisale barbiturna i tiobarbiturna kiselina se odvija u jako baznoj sredini (natrijum-etilat/etanol). Bazni uslovi pospešuju raskidanje veze/desorpciju kovalentno i nekovalentno vezanog dietil malonata. Upravo zbog toga je prinos II koraka reakcije niži (b2-MWCNT 54% i t-MWCNT 48%). Prora un na osnovu stehijometrijskog odnosa molekula (molarnih masa) u odnosu na dietil malonat na površini je dat u Tabeli 5. Kontrolni eksperimenti su sprovedeni sa dem-MWCNT i natrijum-etilat, (analogno kondenzaciji, ali bez uree i tiouree) i nakon ispiranja etanolom, DI vodom i sušenja su pokazali gubitak mase od 8,3%. Nešto niži gubitak mase, u pore enju sa 8,9% u slu aju dem-MWCNT, se dešava zbog odlaska nestabilno vezanih dietil malonatnih vrsta.

TG krive uzoraka b1-MWCNT, b2-MWCNT, t-MWCNT i d-MWCNT jasno pokazuju postepen pad mase do dostizanja temperature od 450-500°C. Naredni ve i gubitak mase se javlja na nešto ve im temperaturama (>550°C), nakon ega krive dostižu plato. Po etak prvog ravnog profila na TG krivama uzoraka b1-MWCNT, b2-MWCNT i d-MWCNT je na oko 450°C.



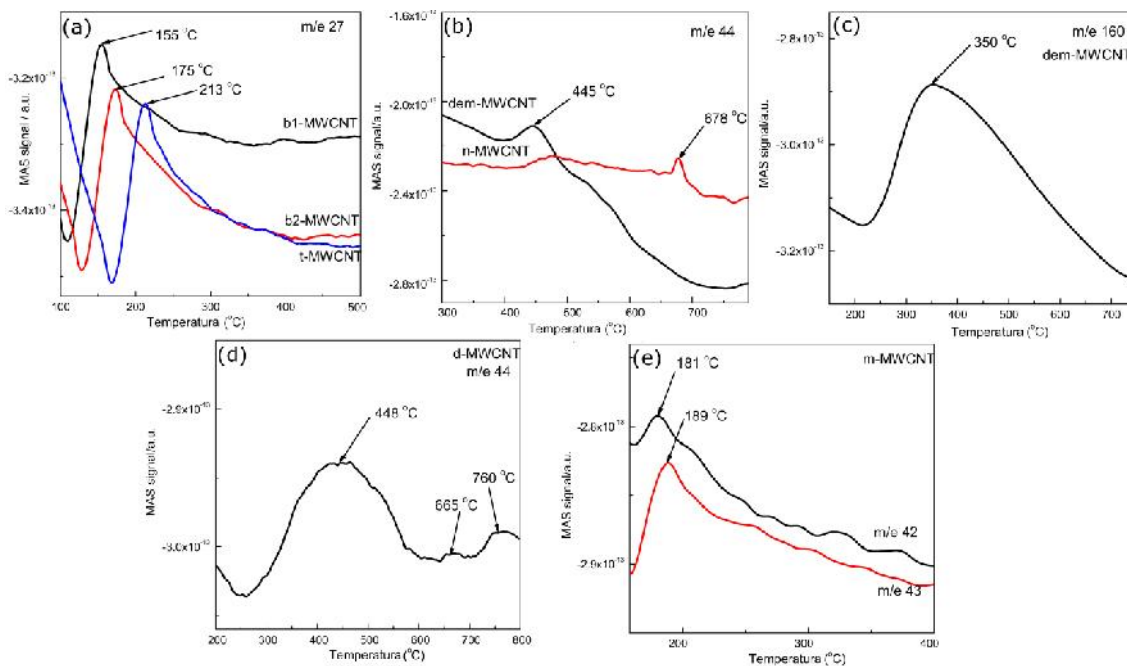
Slika 51. Termogravimetrijske krive MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom

Kovalentno vezane 1,3–dikarbonilne grupe su desorbovane sa površine MWCNT i analizirane TPD metodom (Slika 52a–e). Tokom temperaturno programiranog zagrevanja maseni spektrometar je prikupljao molekularne jone, fragmente koji potiču od razlaganja različitih kiseonik i azotnih grupa, CO_2 ($m/z = 44$), CHN ($m/z = 27$), acetil jone ($m/z = 43$) i keto jone ($m/z = 42$).

Detektovane su sledeće fragmentacije: CO_2 u slučaju dem-MWCNT, d-MWCNT i nemodifikovanih MWCNT; CHN kod b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT; dok su acetil joni ($m/e = 43$) i keto joni ($m/e = 42$) detektovani kod uzorka m-MWCNT. Generalno, pikovi molekularnih jona 1,3–dikarbonilnih jedinjenja nisu primećeni, izuzev uzorka dem-MWCNT ($m/z = 160$). Fragmentacije koje potiču od dekompozicije kiseonik i azotnih grupa nisu uočene.

Dobro je poznata činjenica da se barbiturna kiselina razlaže pri zagrevanju na 280°C [283]. Sposobnost konjugacije i strukturno uređenje barbiturne i tiobarbiturne kiseline na površini MWCNT uzrokuju razdvajanje naelektrisanja, otvaranje

ciklopropanskog prstena i defragmentaciju heterocikli nog jezgra sa površine pri niskim temperaturama. MS spektri CHN (Slika 52a) fragmenta nastalih razlaganjem jonizovanih heterocikli nih molekula jasno navode na zaklju ak da proces desorpcije molekula sa površine prethodi procesu fragmentacije. Uzorak t-MWCNT postepeno gubi masu sa porastom temperature do 520°C i nakon toga masa uzorka ostaje konstantna.



Slika 52. MAS signali fragmentacije 1,3-dikarbonilnih jedinjenja

Uzorci dem-MWCNT i m-MWCNT postepeno gube masu u intervalu temperatura od 25 do 650°C i po dostizanju 650°C TG krive menjaju nagib. Najve i gubitak mase se, o ekivano, javlja kod uzorka sa najve im stepenom funkcionalizacije (dem-MWCNT).

MS signali CO₂ fragmenta (m/z = 44) detektovani tokom fragmentacije uzoraka nemodifikovanih MWCNT i dem-MWCNT su prikazani na Slici 52b. Poznato je da se signali desorbovanog CO₂ javljaju kada se proces fragmentacije odvija na nižim temperaturama (pri zagrevanju ugljeni nih nanomaterijala do 550°C u inertnoj atmosferi [284]). U ovom radu su detektovani signali na 450°C za uzorak dem-MWCNT i na 678°C kod nemodifikovanih MWCNT. Karboksilne i laktanske grupe sa površine aktivnih ugljeni nih materijala razlaganjem proizvode CO₂ fragmente [284,285].

Proizvodnja CO₂ na temperaturama ispod 500°C se pripisuje prisustvu kiseoni nih grupa (uglavnom karboksilne kiseline), dok MS signali CO₂ na višim temperaturama poti u od razlaganja anhidrida i laktone [286]. Shodno tome, pik na 650°C, kod uzorka n-MWCNT ukazuje na razlaganje stabilnijih, laktonskih grupa (Slika 52b). Pojava molekularnog jonskog signala dietil malonata na ~350°C (Slika 52c) i zatim njegova fragmentacija do CO₂ (Slika 52b) pokazuje da se proces fragmentacije desorbovanog dietil malonata odvija velikom brzinom u relativno malom temperaturnom intervalu [287].

Kod uzorka d-MWCNT se uo ava jedan širok dominantan pik CO₂ na ~450°C (razlaganje karboksilnih anhidrida) i dva dodatna signala manjeg intenziteta na 665°C i 760°C (Slika 52d). Molekul 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona se ve pri niskim temperaturama (~200°C) fragmentiše na acetil jon (m/e 43) i keto jon (m/e 42). MS spektri uzorka m-MWCNT su prikazani na Slici 52e. Desorpcija izuzetno stabilnih hemijskih vrsta koje kao krajnji produkt fragmentacije daju CO (karbonilne grupe i hinon) se može odvijati samo pri visokim temperaturama [285]. MS signali CO fragmenata nisu detektovani tokom razlaganja 1,3-dikarbonilnih jedinjenja sa površine Bingelovom reakcijom modifikovanih MWCNT.

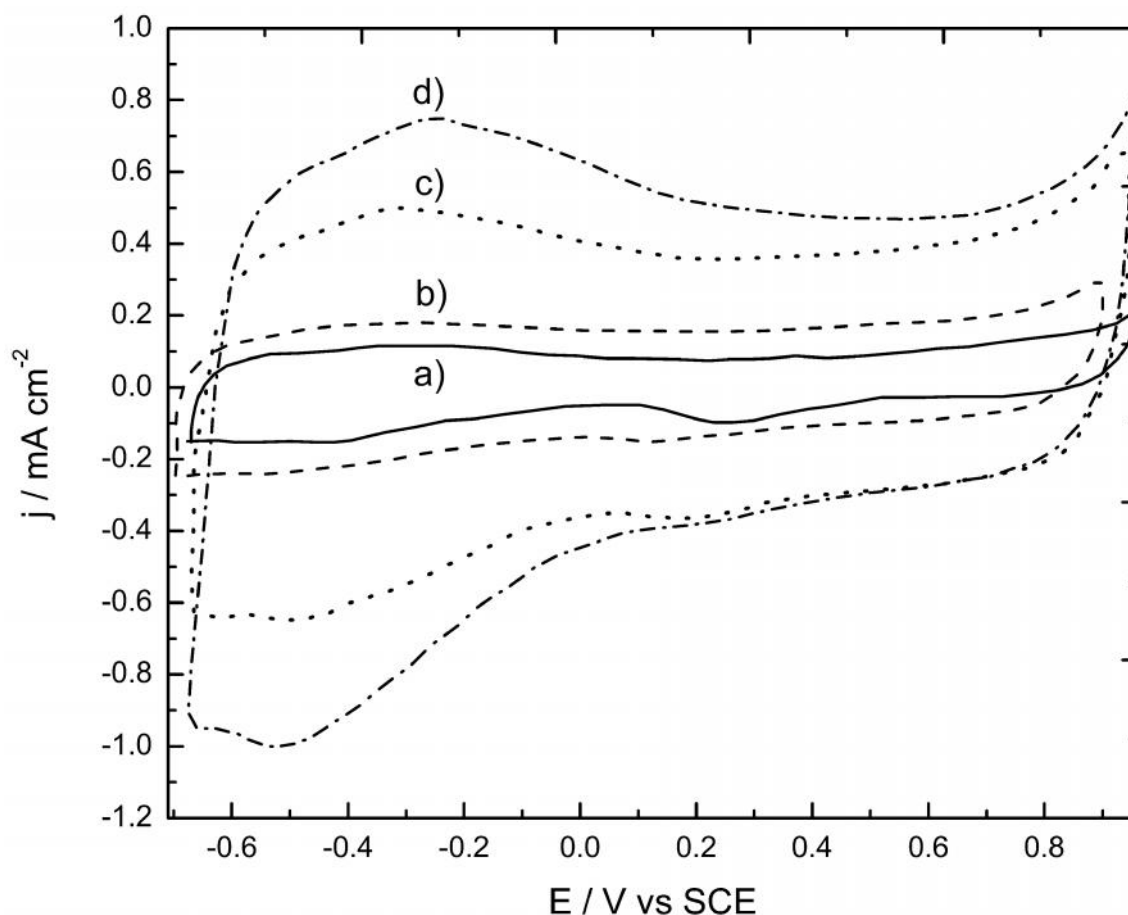
4.3.2. Elektrohemijaska svojstva MWCNT funkcionalozovanih Bingelovom reakcijom i rezultati semi-empirijskih (PM6) proračuna

Elektrohemijaska svojstva modifikovanih MWCNT su prouavana cikličnom voltametrijom gde je kao radna elektroda upotrebljena zlatna elektroda sa tankim filmom MWCNT i svi eksperimenti su izvršeni u 0,05 M rastvoru NaHCO₃. Deljenjem voltametrijske struje sa brzinom promene potencijala i masom ugljenog nanomaterijala na elektrodi, dobijene su kapacitivne potenciodinami ke krive. Ravnotežne kapacitivne potenciodinami ke krive Au/nemodifikovanih MWCNT i Au/modifikovanih MWCNT su prikazane na Slikama 53–55. Nema naznaka odvijanja oksidaciono-redukcionih procesa na Au/MWCNT elektrodama, zapravo sve elektrode sa ugljenim nano esticama su pokazale stabilne kapacitivne karakteristike na odgovarajućim strujama. Svi uzorci su pokazali karakterističan pravougaoni profil, krive su dobro centrirane oko strujne ose, ali postoji značajna razlika u kapacitivnosti.

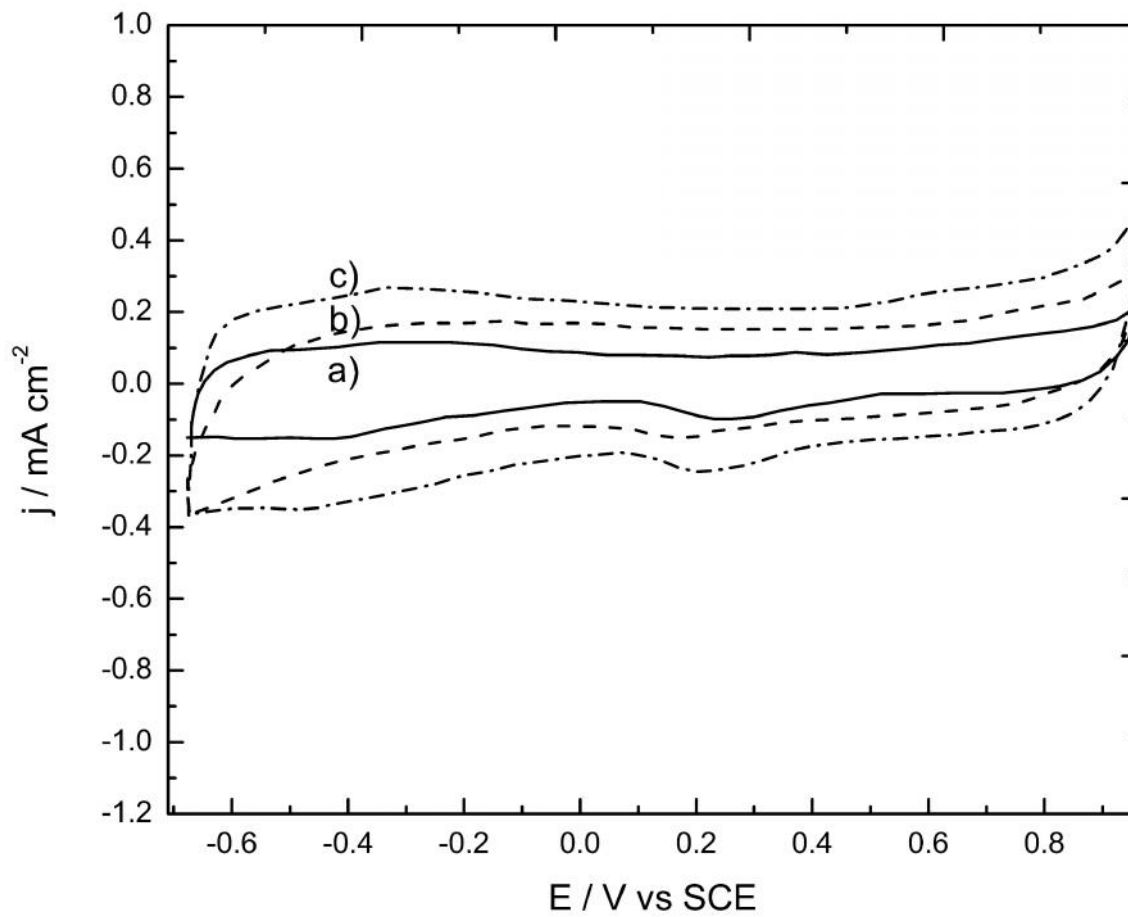
Površinska funkcionalizacija nanocevi, naročito uvođenje kiseoniknih funkcionalnih grupa, povećava vrednost specifične struje i samim tim se povećava elektrohemijski kapacitet dvostrukog sloja na površini radne elektrode [288]. Povećanje elektrohemijske aktivne površine i lakši pristup elektrolita se postiže uvođenjem male količine hidrofilnih funkcionalnih grupa (1,3-dikarbonilnih jedinjenja) na površinu hidrofobnih MWCNT. Literaturni podaci potvrđuju da hemijske modifikacije rezultuju poboljšanjem disperzibilnih svojstava i povećanjem kapacitivnosti [289–291]. Hidrofilniji karakter uzoraka b1-MWCNT, b2-MWCNT i t-MWCNT je nešto izraženiji u poređenju sa uzorcima dem-MWCNT i n-MWCNT. Najdramatičniji porast kapacitivnosti u odnosu na kapacitivnost Au/n-MWCNT (Slika 53a) je uočeno kod Au/t-MWCNT elektrode (Slika 53d). Blago redukovani hidrofobni karakter uzorka dem-MWCNT, za posledicu ima znatno nižu vrednost kapacitivnosti Au/dem-MWCNT elektrode, najverovatnije usled narušavanja interakcija na mešovitoj površini elektroda/elektrolit. Zapravo elektrode Au/dem-MWCNT (Slika 55b) i Au/n-MWCNT (Slika 55b) imaju skoro isti kapacitivni potenciodinamički profil, jer oigledno da molekuli dietil malonata na površinu MWCNT hidrofobnijom u poređenju sa ostalim 1,3-dikarbonilnim molekulima. Orijentacija i geometrijski položaj etoksi grupe u nećiklinoj molekulu dietil malonata značajno doprinose padu kapacitivnosti elektrode Au/dem-MWCNT. Razlika u vrednostima kapacitivnosti elektroda Au/b2-MWCNT i Au/b1-MWCNT potiče upravo od zaostalog dietil malonata u b2-MWCNT uzorku i njegovog doprinosa ukupnoj kapacitivnosti elektrode Au/b2-MWCNT. Ciklični voltamogrami na Slici 54 takođe pokazuju povećanje kapacitivnosti elektroda Au/dem-MWCNT i Au/m-MWCNT, iako to povećanje nije u meri u kojoj se javlja kod Au/t-MWCNT.

Optimizovane strukture 1,3-dikarbonilnih molekula na površini MWCNT daju uvid u položaj i orijentaciju molekula na osnovu čega se može izvesti procena uticaja na elektrohemijska ali i električna svojstva modifikovanih ugljenih nanoestica. Molekuli barbiturne i tiobarbiturne kiseline zauzimaju rigidne konformacione položaje sa većom pokretljivošću elektrona, dok nećiklinoj molekulu dietil malonata ima fleksibilne fragmente. Imaju i to u vidu, otkrivane su intenzivnije intermolekulske interakcije između molekula dietil malonata i spoljašnjeg zida nanocevi. S druge strane, rigidnost i distanca molekula barbiturne i tiobarbiturne kiseline ograničavaju

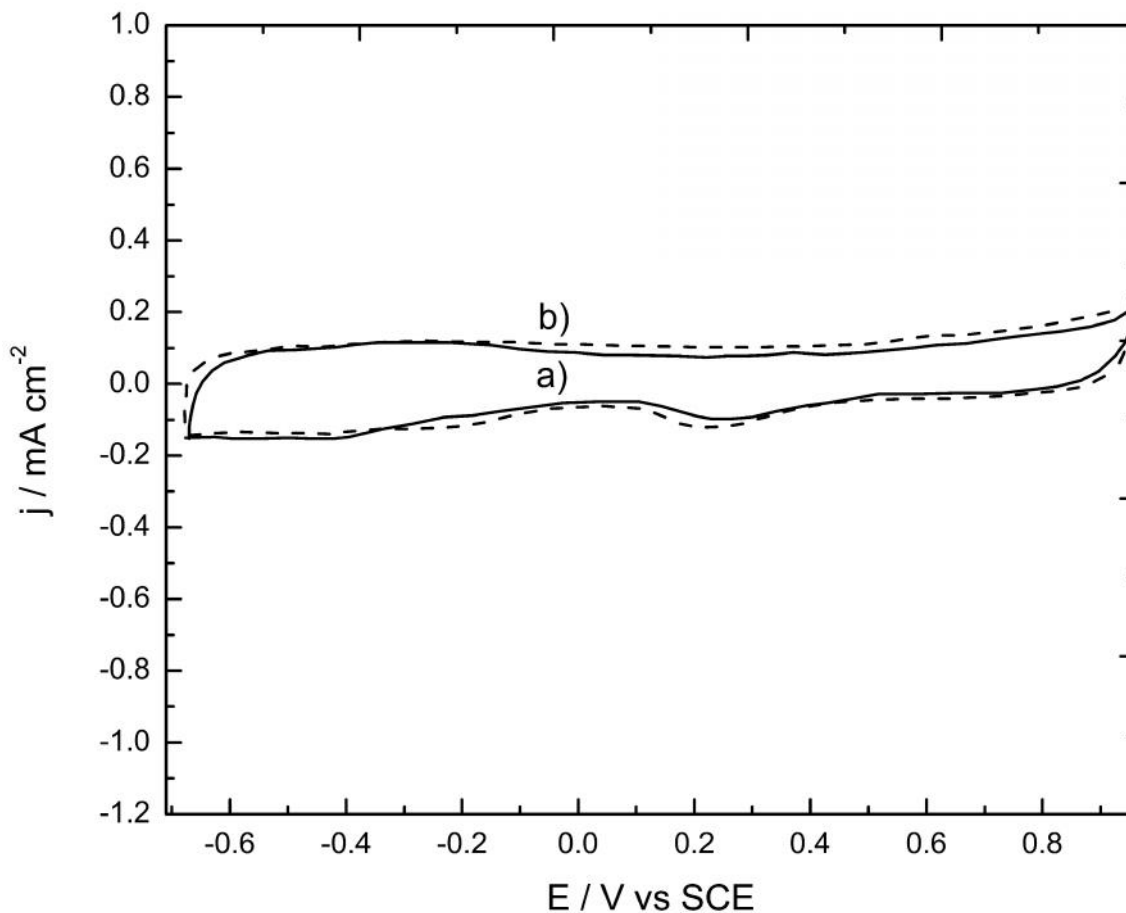
intermolekulske interakcije funkcionalna grupa/površina MWCNT. Molekuli dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona na površini MWCNT pokazuju određeni stepen fleksibilnosti po pitanjima položaja i orijentacije, a konsekutivno i svojstvima, se nalaze između ova dva ekstremna slučaja (tiobarbiturne kiseline i dietil malonata). O ekvivalentne vrednosti kapacitivnosti elektroda Au/d-MWCNT i Au/m-MWCNT su u saglasnosti sa optimizovanim strukturama uzoraka d-MWCNT i m-MWCNT.



Slika 53. Ciklični voltamogrami (a) Au/n-MWCNT, (b) Au/b2-MWCNT, (c) Au/b1-MWCNT i (d) Au/t-MWCNTs u 0,05 M NaHCO₃.



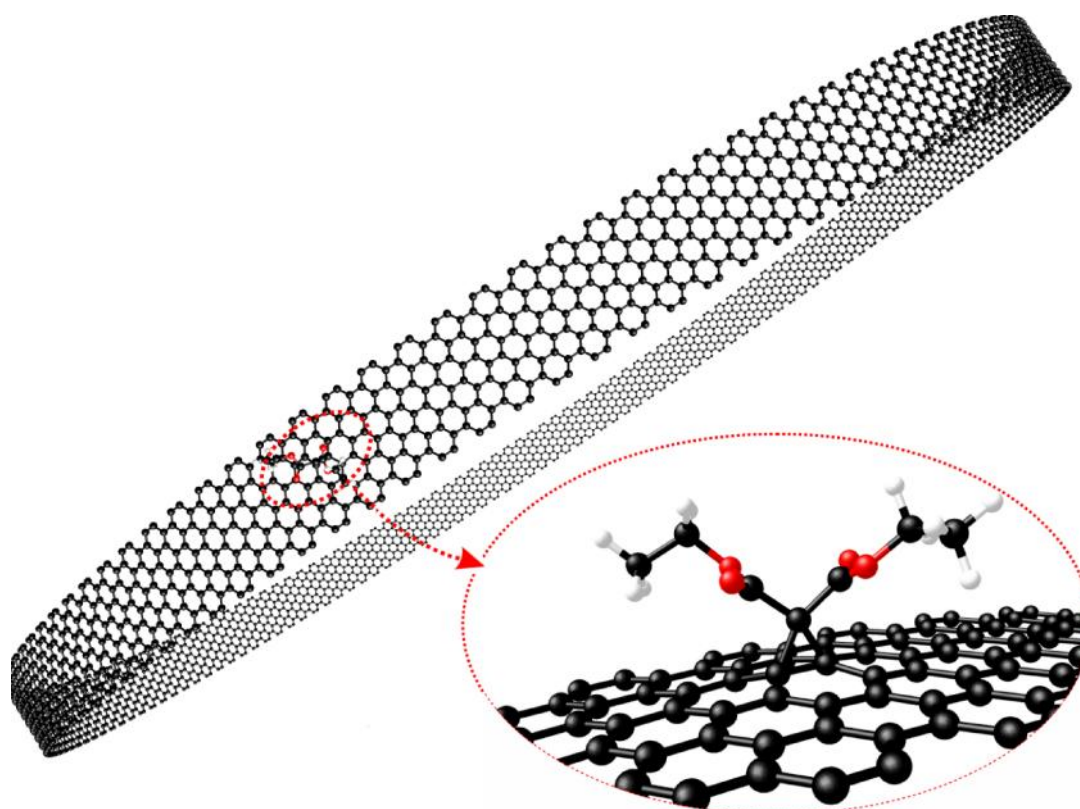
Slika 54. Ciklični voltamogrami (a) Au/n-MWCNT, (b) Au/d-MWCNT i (c) Au/m-MWCNT u 0,05 M NaHCO_3



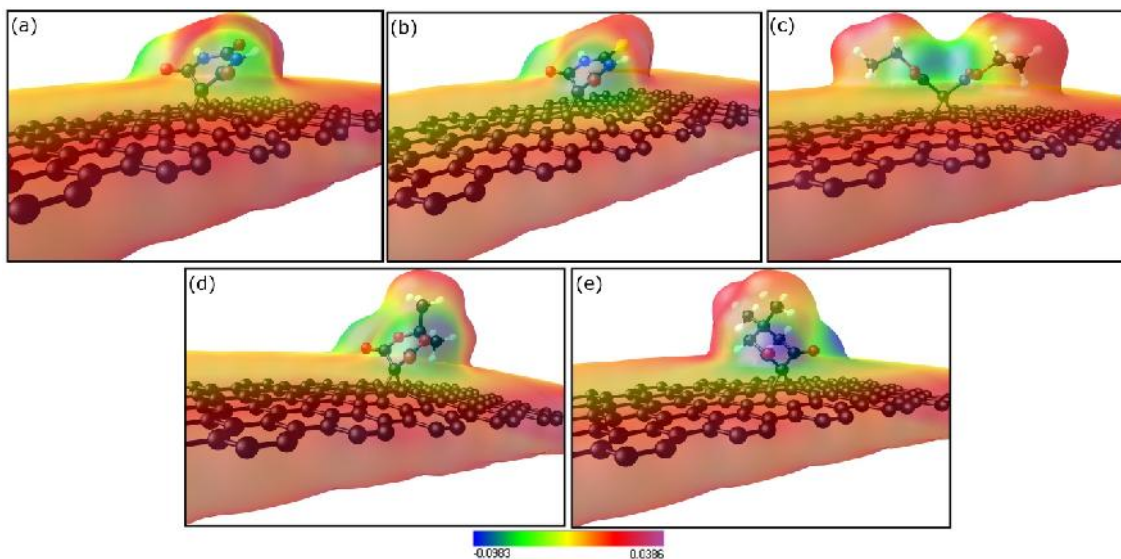
Slika 55. Ciklični voltamogrami (a) Au/n-MWCNT i (b) Au/dem-MWCNT u 0,05 M NaHCO₃

Semi-empirijskim proračunima je ispitivan uticaj kovalentno vezanih 1,3-dikarbonilnih molekula na elektronska svojstva funkcionalizovanih MWCNT. Molekulski elektrostatički potencijal (MEP), prethodno optimizovanih geometrija modifikovanih MWCNT prikazuje raspodelu elektronske gustine i potencijal molekula uvedenih Bingelovom reakcijom (Slika 57). Na Slici 56 je dat segment nanocevi napravljen u programskom paketu VegaZZ, prečnika 20 nm, sa kovalentno vezanim dietil malonatom. Plava boja označava regione velike elektronske gustine i negativnog potencijala pogodne za elektrofilne reakcije, dok ljubičasta boja na MEP mapi predstavlja regione male elektronske gustine, pozitivnog potencijala, pogodne za nukleofilne reakcije. Ogledan je negativan potencijal na atomima kiseonika orijentisanih simetrično u odnosu na centralni ciklopropanski prsten kod molekula barbiturne i tiobarbiturne kiseline. (Slika 57a-b). Nasumično vezane heterociklične

funkcionalne grupe na površini imaju značajan uticaj na kvašljivost, disperzibilnost, kapacitivnost i električna svojstva MWCNT. U molekulu barbiturine kiseline se nalaze tri snažne elektron-akceptorske keto grupe, dok je u molekulu tiobarbiturine kiseline keto grupa u položaju 4 (para položaj u odnosu na ciklopropanski prsten) zamenjena tioketo grupom. Razlika u elektronskim svojstvima ova dva heterocikli na molekula potiče upravo od tioketo grupe (t-MWCNT), odnosno negativno naelektrisanog kiseonika u para položaju kod uzorka b-MWCNT. Neplanarnost oba molekula na površini MWCNT doprinosi transferu elektrona unutar ova dva semi-aromatična prstena i povećava uticaj keto (odnosno tioketo) grupe u položaju 4 na krajnja elektronska svojstva uzorka b-MWCNT i t-MWCNT. Sem inductivnog efekta keto i tioketo grupe, na svojstva t-MWCNT se odražava i uticaj faktora vezanih za elektronske karakteristike tioketo/tiol grupe – prisustvo dva elektrona u atomu sumpora, što za posledicu ima veći elektronski oblak parcijalno negativnog naelektrisanja i polarizabilnost atoma sumpora.



Slika 56. Segment nanocevi, prečnika 20 nm korišten za modelovanje.



Slika 57. MEP mape (a) b-MWCNT, (b) t-MWCNT, (c) dem-MWCNT, (d) m-MWCNT i (e) d-MWCNT.

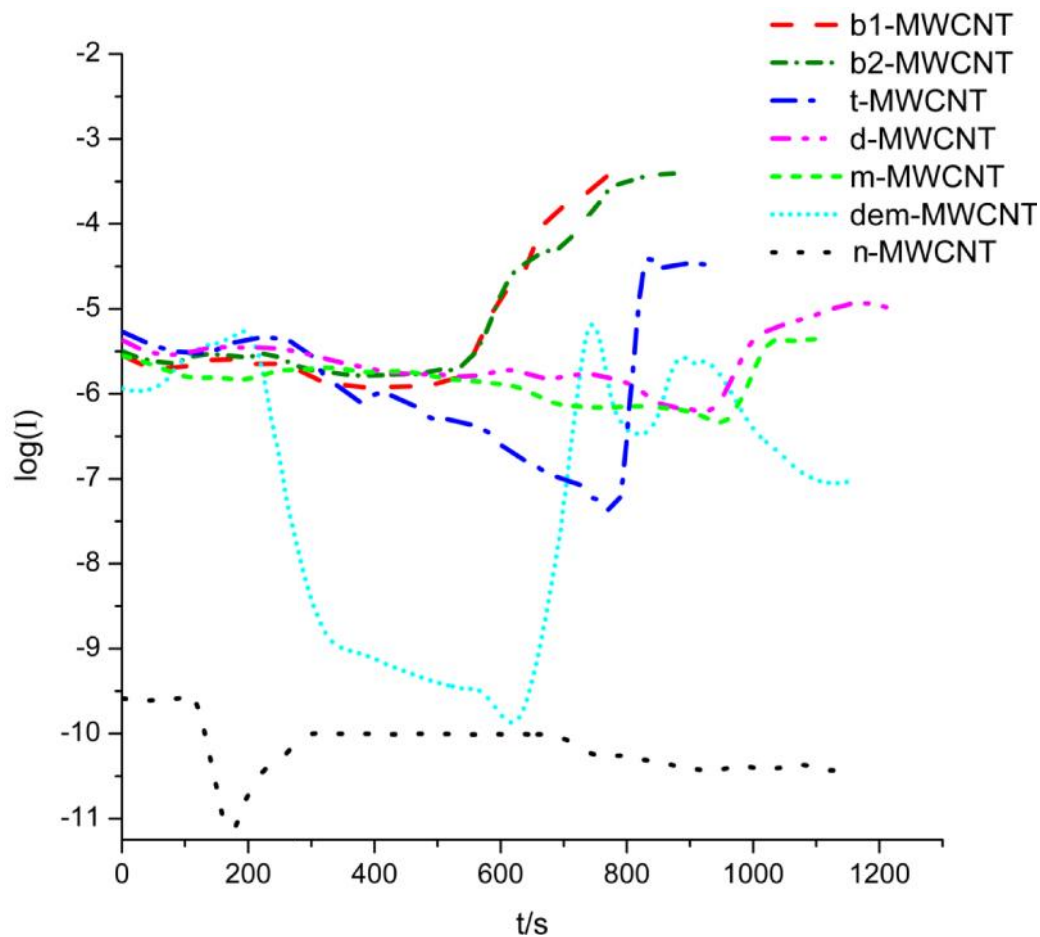
Određena slika u strukturi molekula barbiturne i tiobarbiturne kiseline na površini MWCNT (u pore enju sa strukturama dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona) potječe od prisustva dve susedne keto grupe vezane za ciklopropanski prsten. Nepolarne hidrofobne strukture fragmenata molekula dimedona i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona su odgovorne za velike razlike u položaju ovih molekula na površini MWCNT. Dva atoma kiseonika u molekulu 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona pokazuju i elektron donorska i elektron akceptorska svojstva u odnosu na 1,3-dikarbonilnu strukturu i alifati no jezgro (dve metil grupe u položaju 4) i zato je veća elektronska gustina na para-metil grupama u uzorku m-MWCNT. Elektronska gustina se pomera ka spoljašnosti molekula u uzorku d-MWCNT usled dejstva dve elektron akceptorske karbonilne grupe. Dve etoksi grupe dietil malonata su na površini MWCNT orijentisane u prostoru i udaljene od centralnog ciklopropanskog prstena tako da pokrivaju veliku površinu nanocevi. Dva alifati na ostatka dietil malonata (etil grupe) sa dve teško dostupne keto grupe, su usmerena od površine nanocevi, tako da upravo ovaj položaj jedinog necikličnog 1,3-dikarbonilnog molekula određuje krajnje karakteristike uzorka dem-MWCNT.

4.3.3. Električna svojstva MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom

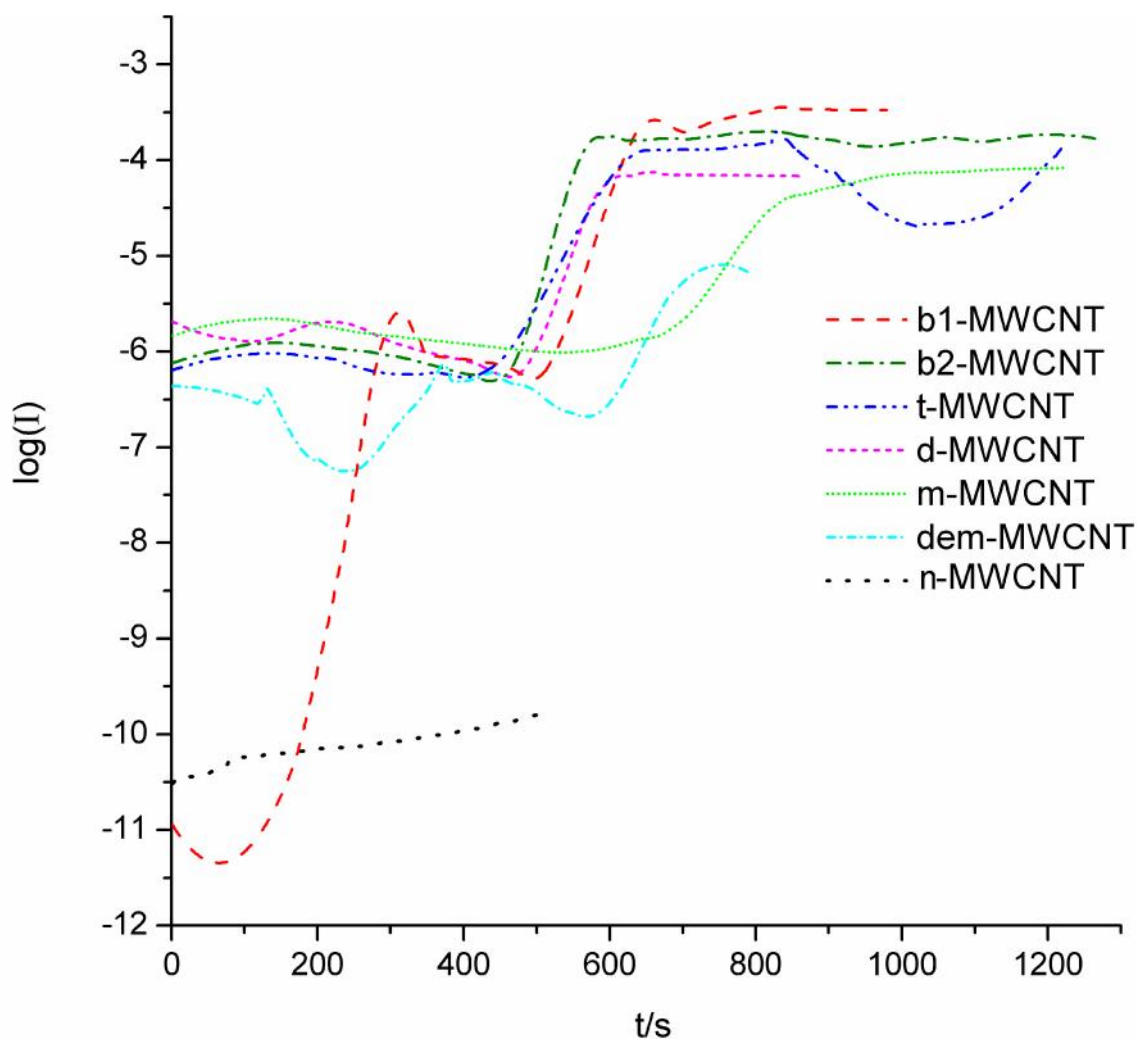
Električna svojstva višeslojnih ugljenih nanocevi funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom su ispitana dejstvom električnog polja na disperziju MWCNT u rastvar u uz zagrevanje na 80°C i određivanjem površinske otpornosti tako dobijenih filmova.

Vremenska zavisnost električne struje propuštene kroz disperziju MWCNT uz simultano zagrevanje na 80°C je prikazana na grafiku na Slici 58. Na položaj, ponašanje i kretanje nanoestice tokom eksperimenta su uticala dva spregnuta fenomena: Džulov efekat zagrevanja [292] i *coffee ring* efekat. *Coffee ring* efekat je efekat karakterističan za interakcije mikro- i nanoestice kao posledica isparavanja rastvarača iz prosute disperzije na vrstom supstratu [293–296]. Usled dejstva *coffee ring* efekta, nanoestice se grupišu na obodu prosute kapi disperzije i usmerenim kretanjem MWCNT ka jednoj od aluminijskih elektroda se formiraju uređene grupisane strukture (u literaturi nazivane *coffee ring shape*). Elektrokinetički protok disperzije pod uticajem gradijenta električnog potencijala i električne struje doprinosi kretanju nanocevi iz unutrašnjosti kapi ka obodu. Usled kombinovanog uticaja ova dva fenomena formira se neuniforman film između dve aluminijske elektrode na staklenom supstratu. Nagli rast vrednosti struje, koji ide i do dva reda veličine (b1-MWCNT i b2-MWCNT) u odnosu na nemođifikovane MWCNT, je uočen kod svih nanocevi mođifikovanih Bingelovom reakcijom. Dostizanje platoa zavisi od provodnih svojstava uzorka. Preostala četiri uzorka su takođe pokazala poboljšana provodna svojstva, iako u nešto manjoj meri od MWCNT sa barbiturnom kiselinom na površini. Provodna svojstva nemođifikovanih MWCNT su ostala približno ista bez obzira na prisustvo ili odsustvo rastvarača. Nanocevi su organizovane u *coffee ring* strukture po obodu prvobitne kapi disperzije. Stvaranje transparentne provodne mreže između aluminijskih elektroda na povišenoj temperaturi unutar okolnog MWCNT sedimenta ukazuje na proces grupisanja nanocevi (*soldering process*) Iako se stvara utisak da su filmovi formirani između elektrode nakon isparavanja rastvarača, nehomogeni i oštećeni zbog *coffee ring* efekta, pojedini su pokazali dobru i stabilnu električnu provodnost. Da bi se nakon dejstva električnog polja na disperziju nanomaterijala u rastvar u uz zagrevanje na 80°C izmerila površinska otpornost formiranih filmova, isti eksperiment je ponovljen pomoću četiri elektrode i rezultati su predstavljani na Slici 59. Rezultati merenja na četiri elektrode ne

odstupaju od prvobitnih rezultata dobijenih korišćenjem dve aluminijske elektrode. Rezultati merenja površinske otpornosti filmova modifikovanih i nedomifikovanih MWCNT formiranih na staklenom supstratu, pod dejstvom električnog polja uz zagrevanje na 80°C su prikazani u Tabeli 3.



Slika 58. Grfici struja–vreme funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)



Slika 59. Grfici struja–vreme funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na četiri elektrode)

Električne karakteristike sistema rastvara /funkcionalizovane MWCNT su određene strukturom funkcionalnih grupa na površini i doprinosom dva efekta: termičkog i elektrokinetičkog. Uzorak t-MWCNT na Slici 58 pokazuje pad u provodnosti tokom isparavanja rastvara. Međutim, nakon potpune evaporacije rastvara (~800 s) vrednost struje raste, dostiže plato i ostaje konstantna. Najizraženiji je uticaj rastvara na provodna svojstva dem-MWCNT. Struja opada, približava se vrednosti struje za nemođifikovane MWCNT i nakon ~750 s raste zbog isparavanja rastvara. Ova dva uzorka, u poređenju sa preostalim funkcionalizovanim MWCNT, pokazuju najveća odstupanja. Atom sumpora u uzorku t-MWCNT, sa velikim oblakom negativnog naelektrisanja i velikom polarizabilnošću svakako doprinosi značajnom

odstupanju (Slika 57). Veća polarizabilnost prstena tiobarbiturine kiseline dovodi do uspostavljanja jače interakcije sa molekulom rastvarača. Kada se smanji sadržaj rastvarača (na ~750 s) prekida se kontinuitet filma što se manifestuje smanjenom provodnošću sve dok ne dođe do ponovnog uspostavljanja kontakta, grupisanja nanocevi i formiranja provodnog filma uzorka t-MWCNT. Kod uzorka dem-MWCNT dolazi do neuniformnog stvaranja filma što se ispoljava oscilatornim varijacijama na grafiku struja–vreme. Konformaciono prilagođavanje okolnom medijumu se odvija preko promene položaja etil estarskih ostataka sa stepenom otparavanja rastvarača. Orijentacija karbonilnih grupa (Slika 57), bitno utiče na provodnost formiranog filma. Primećeno je sličan uticaj rastvarača na provodna svojstva uzoraka b1-MWCNT i b2-MWCNT tokom prvih 400 s.

Površinska otpornost filmova MWCNT nakon električnog tretmana i zagrevanja je iznosila 2-3 $\text{k}\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$ za b1-MWCNT, b2-MWCNT i dem-MWCNT do oko 11,5 $\text{k}\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$ za t-MWCNT. Rezultati su prikazani u Tabeli 3.

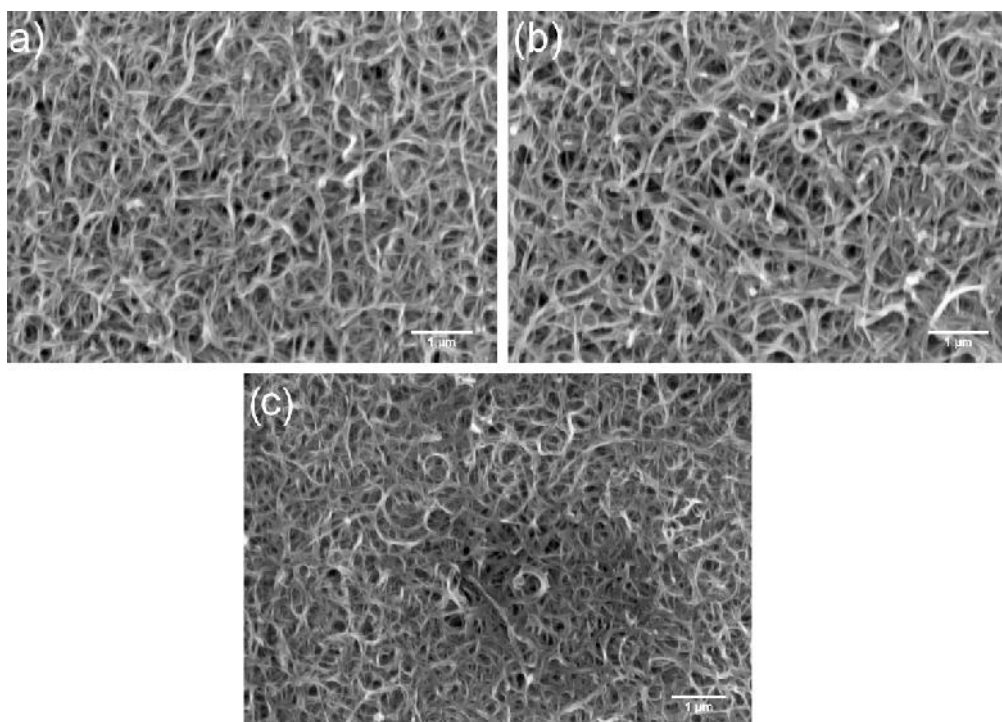
Tabela 6. Površinska otpornost MWCNT i MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom

Uzorak	Površinska otpornost ($\Omega\ \text{sq}^{-1}$)
	Električno polje uz zagrevanje do 80 °C
n-MWCNT	16582±115
b1-MWCNT	2551±13
b2-MWCNT	2526±11
t-MWCNT	11410±25
dem-MWCNT	3220±21
d-MWCNT	3950±17
m-MWCNT	4120±32

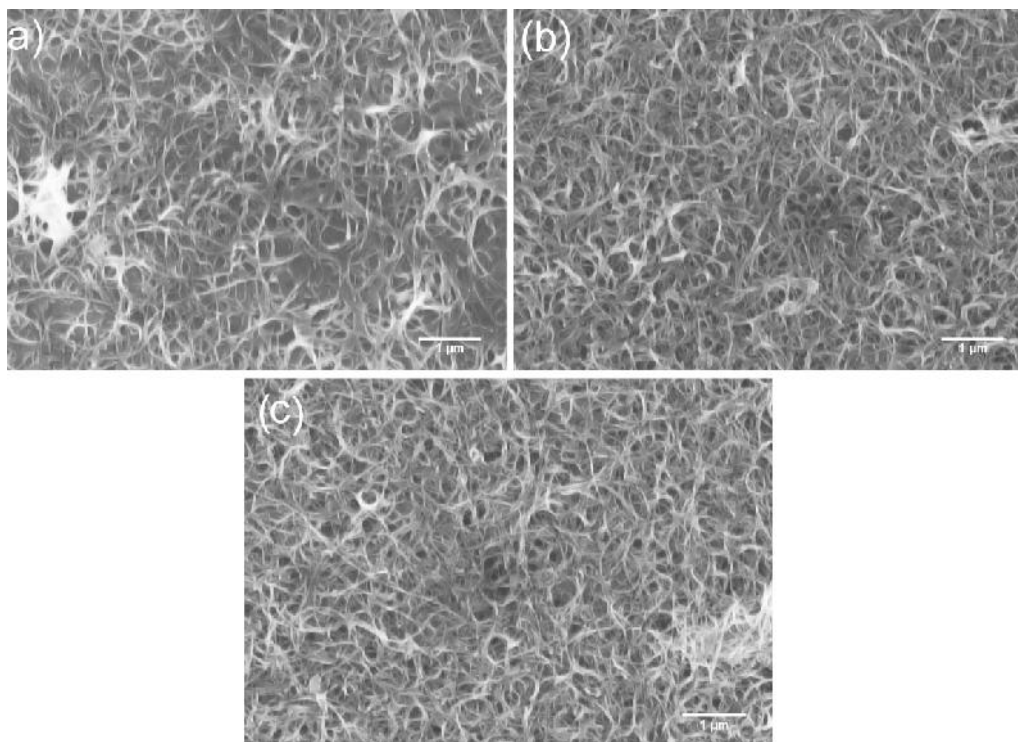
4.3.4. SEM, TEM i AFM analize Bingelovom reakcijom funkcionalizovanih MWCNT

Skenirajući elektronskom mikroskopijom (SEM) je ispitivana morfologija modifikovanih nanocevi na staklenom supstratu. SEM mikrografije filmova formiranih na sobnoj temperaturi i pod dejstvom električnog polja uz zagrevanje na 80°C su prikazane na Slikama 60–61. Porećenjem ovih uzoraka u zavisnosti od uslova pripreme

filma, uoava se prisustvo velikih svetlih oblasti grupisanih nanocevi nakon dejstva elektri nog polja uz zagrevanje (*soldering process*). O ekivan je neki vid orijentacije MWCNT kao posledice kretanja pod uticajem gradijenta elektri nog polja na povišenoj temperaturi. Formiranje *coffee ring shape* usled kapilarnog protoka i kretanja estica pod uticajem Džulovog efekta ukazuju na postojanje samoorganizacije i grupisanja (*soldering process*). Na Slici 61 svetle oblasti odgovaraju grupisanim nanocevima i o igledno je da su ove oblasti nasumi no raspore ene.

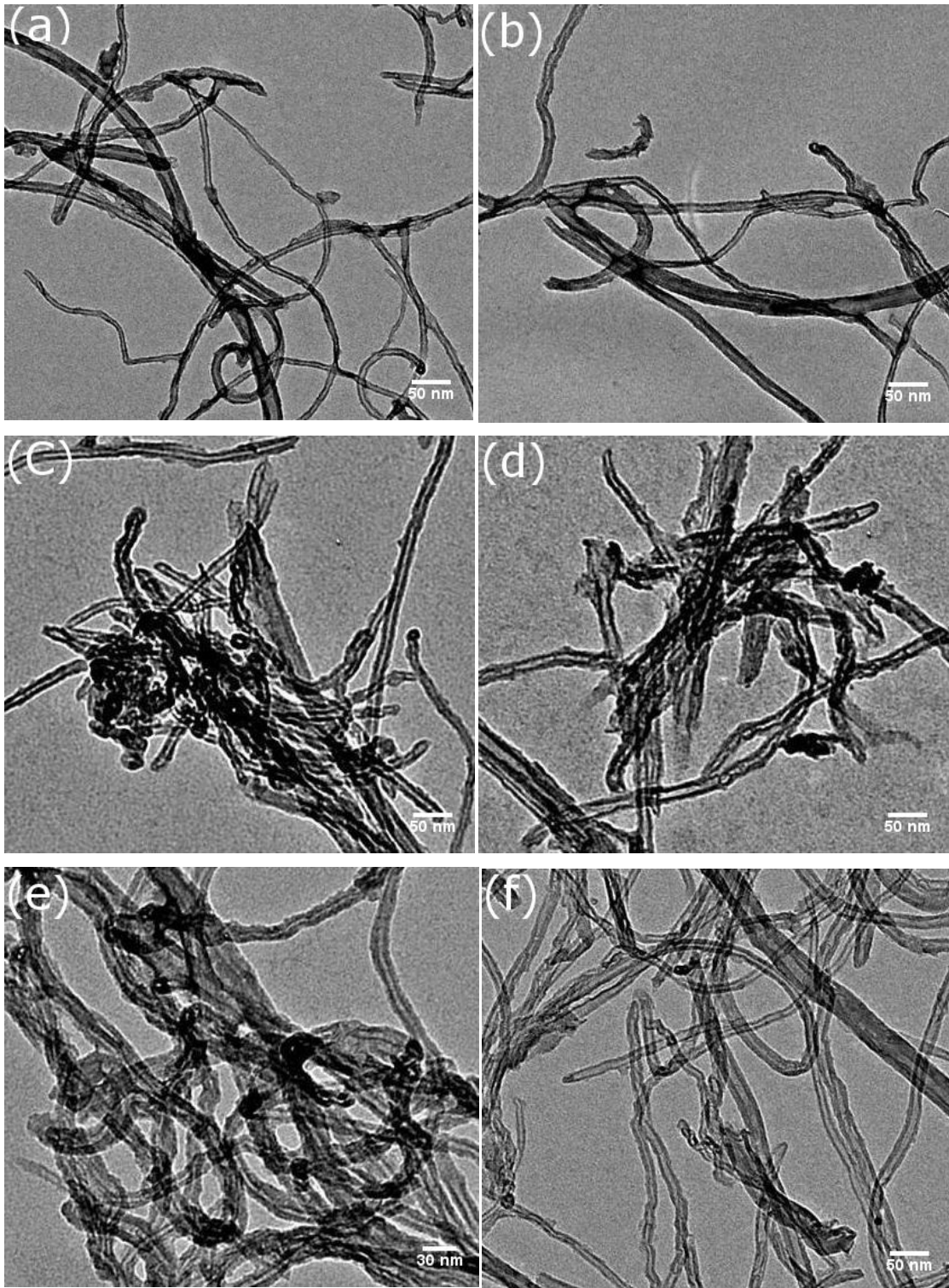


Slika 60. SEM mikrografije (a) b1-MWCNT, (b) d-MWCNT i (c) dem-MWCNT



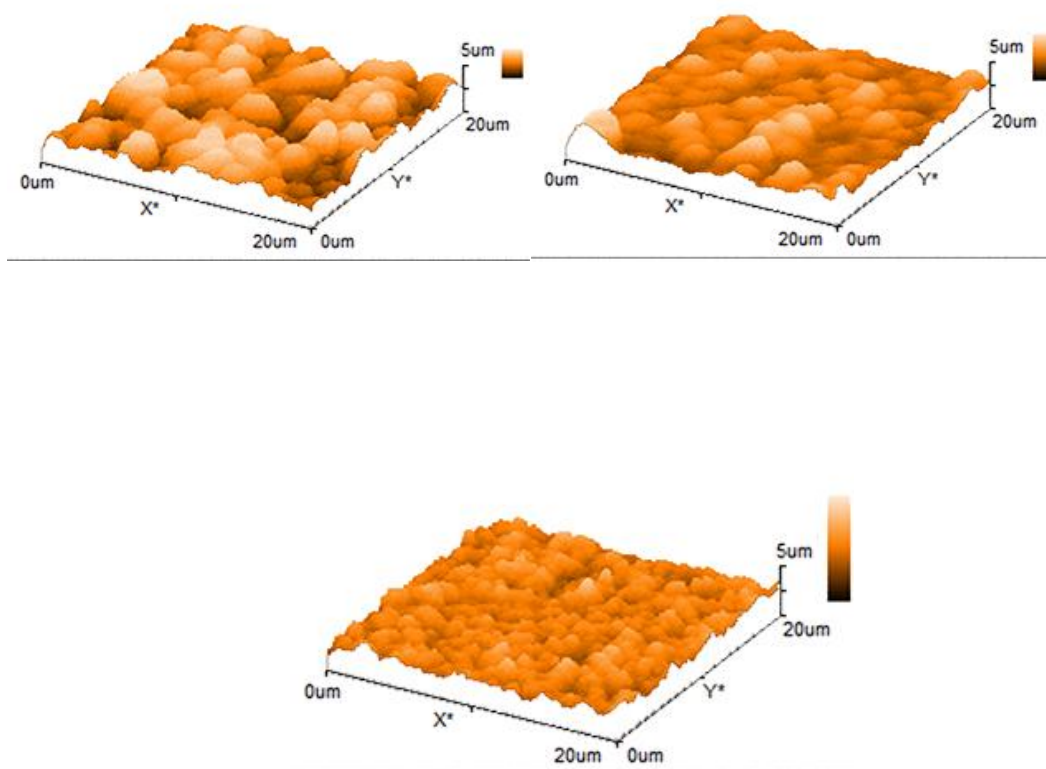
Slika 61. SEM mikrografije nakon dejstva elektri nog polja i zagrevanja do 80°C (a) b1-MWCNT, (b) d-MWCNT i (c) dem-MWCNT.

TEM analizom su dobijene informacije o morfologiji i strukturnim promenama funkcionalizovanih MWCNT. TEM slike su prikazane na Slici 62. Spoljašnji zidovi modifikovanih MWCNT su integrisani i glatki, bez vidljive destrukcije po etnih nano estica i navode na zaklju ak da Bingelova reakcija ne uti e destruktivno na grafensku površinu MWCNT, dok mali stepen funkcionalizacije obezbe uje bolju disperzibilnost bez narušavanja elektri nih svojstava.



Slika 62. TEM slike a) b1-MWCNT, b) b2-MWCNT, c) d-MWCNT, d) m-MWCNT, e) dem-MWCNT i f) t-MWCNT.

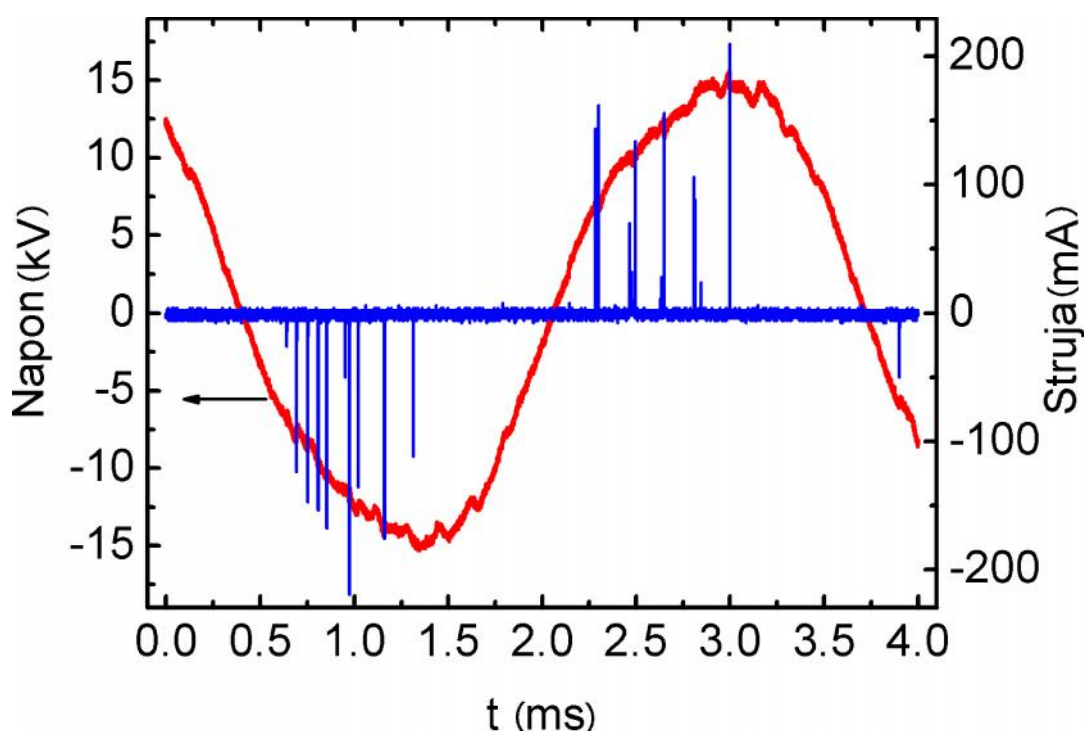
AFM slike (Slika 63) nakon dejstva elektri nog polja uz zagrevanje na 80°C otkrivaju da filmovi modifikovanih MWCNT na staklenom supstratu zapravo nisu neuniformni kao što makroskopski izgledaju. Grupisanje nanocevi pod uticajem termi kog tretmana i elektri nog polja prevladava protok disperzije preko staklene površine supstrata ka obodu kapi i manifestuje se o uvanjem uspostavljenih veza me u nanocevima. Filmovi formirani izme u aluminijumskih elektroda su transparentni, a mreža stabilna i provodna. Funkcionalne grupe na površini MWCNT (1,3-dikarbonilna jedinjenja) poboljšavaju adhezivna svojstva i omogu avaju distribuciju unutar *coffee ring* sedimenta bez aglomeracije i agregacije. Aglomerati nanocevi se nalaze samo na obodu prvobitne kapi disperzije. Kovalentno vezivanje 1,3-dikarbonilnih jedinjenja na površinu MWCNT preko ciklopropanskog prstena ne narušava elektri na svojstva MWCNT, što je u saglasnosti sa postoje im literaturnim podacima [62].



Slika 63. Reprezentativne AFM slike (a) t-MWCNT, (b) b1-MWCNT i (c) dem-MWCNT

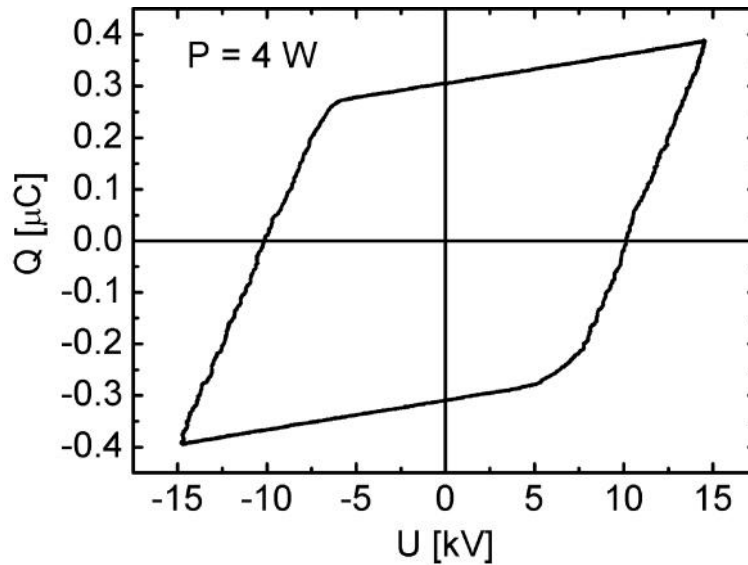
4.2. Karakterizacija DBD plazme

U ovom poglavlju je opisana karakterizacija DBD sistema upotrebljenog za funkcionalizaciju MWCNT i grafena. Na Slici 64 su prikazani signali napona i struje koji potvrđuju da se dielektrično barijerno pražnjenje odvija u filamentarnom modu. Amplituda sinusoidalne krive napona je 15 kV i svaka polovina ciklusa je okarakterisana desetinama sub-mikrosekundnih pikova struje amplitude do 200 mA. Najjednostavniji i ujedno najtačniji metod merenja snage pražnjenja ovog sistema je Q-U dijagram, odnosno Lisažuova kriva prikazana na slici Slici 65.



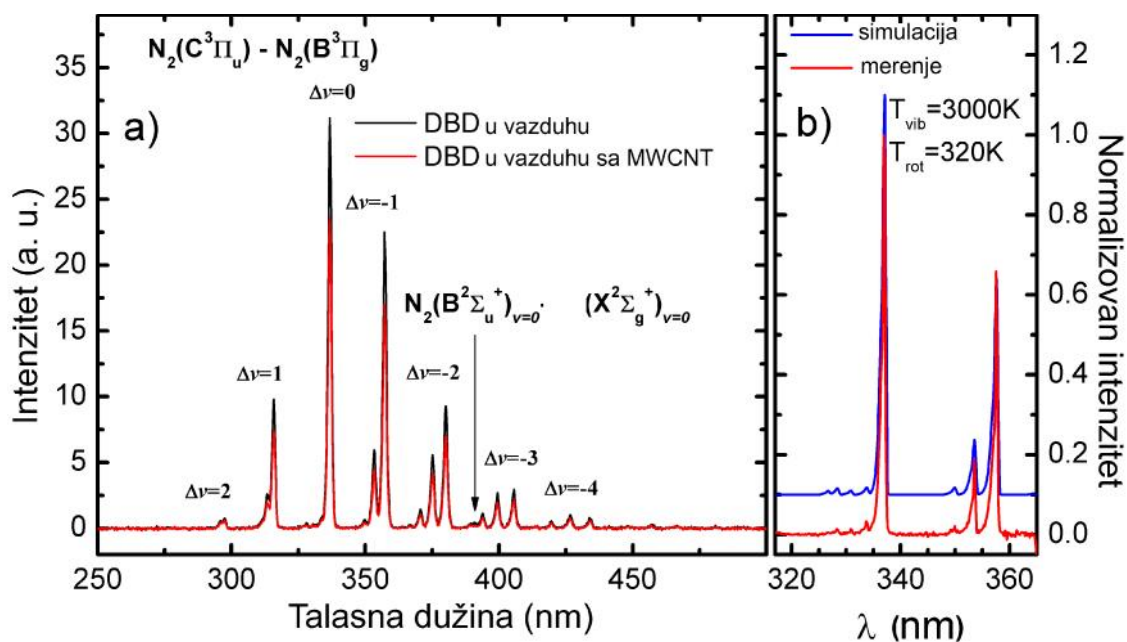
Slika 64. Signali struje u napona dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu

Površina Lisažuove krive predstavlja energiju pražnjenja tokom jednog ciklusa. Proizvod ove energije i frekvencije snage izvora je zapravo snaga pražnjenja. Snaga pražnjenja tokom sprovedenih eksperimenata je iznosila 4 W, dok je energija varirala u zavisnosti od dužine trajanja tretmana.



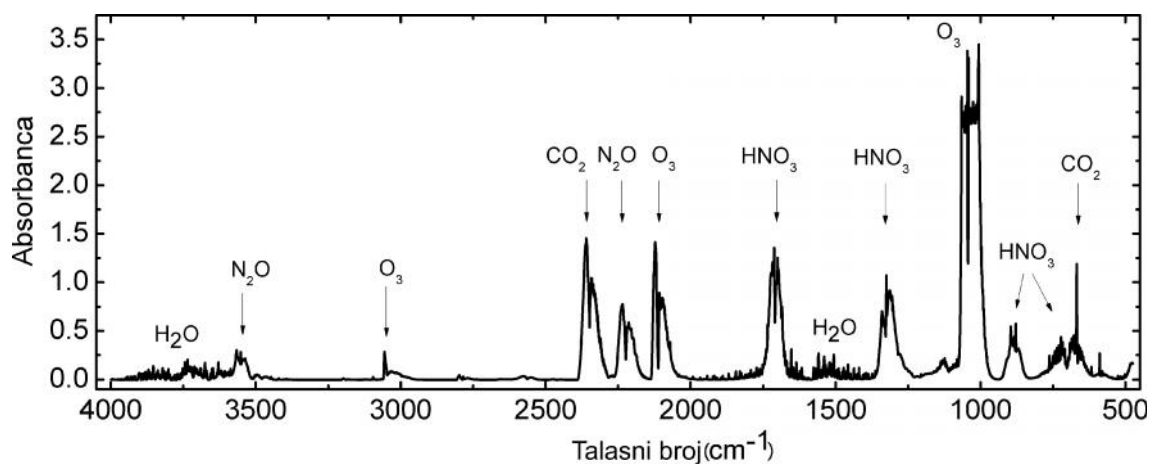
Slika 65. Lisažuova kriva dielektri nog barijernog pražnjenja u vazduhu koje odgovara struji i naponu prikazanom na Slici 64.

Po 10 mg svakog uzorka (MWCNT ili grafena) je tretirano u periodima od 10, 20, 30 i 40 minuta. Ovi vremenski intervali tretmana DBD plazmom odgovaraju specifičnim energijama od 240, 480, 720 i 960 J mg⁻¹, respektivno. Specifična energija je definisana kao energija predata uzorku po jedinici mase. Aktivne vrste koje se pojavljuju tokom pražnjenja su okarakterisane optičkom emisijom i FT-IR spektroskopijom. Na Slici 66a je prikazan OES spektar u opsegu od 250–500 nm, na kome se jasno uočavaju emisijske trake koje potiču od pobuđenih stanja molekula N₂ i N₂⁺ jona. Slika 66a prikazuje i spektar DBD-a sa uzorkom (MWCNT) unutar rektora i nedvosmisleno se može zaključiti da između ova dva spektra ne postoje razlike. Pomoću programskog paketa za modelovanje spektara, Specair code [297,298] dobijene su temperature vibracionih i rotacionih prelaza T_{vib} i T_{rot} . Spektri dobijeni eksperimentalnim merenjem i simulacijom su prikazani na Slici 66b. Temperature $T_{vib}=3000\text{K}$ i $T_{rot}=320\text{K}$ su odgovarajuće za ovakav tip pražnjenja.



Slika 66. (a) Spektar DBD-a u vazduhu sa i bez MWCNT i (b) rezultati merenja i simulacije u programskom paketu Specair.

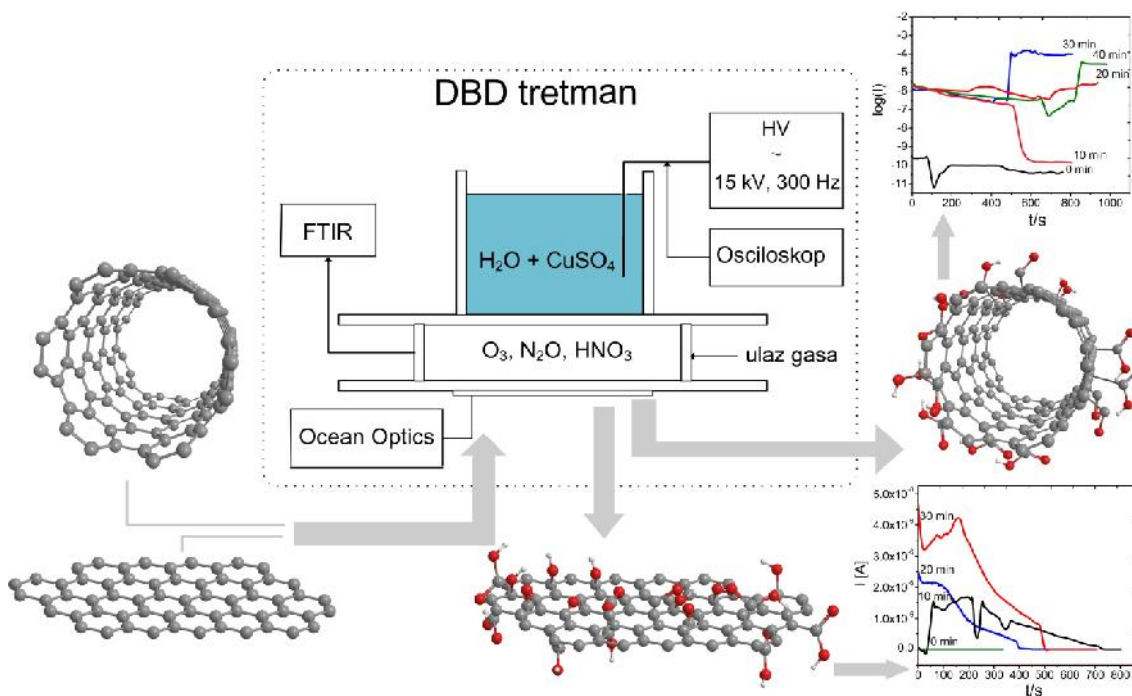
FT-IR spektar na Slici 67, snimljen u intervalu od $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ prikazuje hemijske vrste generisane tokom pražnjenja. Spektrom dominiraju absorpcione trake koje potiču od O_3 , HNO_3 i N_2O . Prisustvo CO_2 i H_2O iz vazduha je takođe evidentno.



Slika 67. FT-IR spektar vazduha pri prolazku kroz DBD

4.3. Višeslojne ugljenične nanocevi i grafeni funkcionalizovani DBD plazma tretmanom

U ovom poglavlju je opisana modifikacija višeslojnih ugljenih nanocevi i grafena tretmanom DBD (dielectric barrier discharge) plazmom (Slika 68). Tretman DBD plazmom podrazumeva izlaganje nano estica parcijalno jonizovanom gasu vazduha dobijenog električnim pražnjenjem između dve elektrode razdvojene izolacionom električnom barijerom. Dejstvo plazme na nano estice rezultuje uvođenjem kiseonik funkcionalnih grupa na površinu nano estica i donekle narušavanjem elektronske strukture. Proučavan je uticaj vremena izloženosti površine višeslojnih ugljenih nanocevi i grafena na stepen njihove funkcionalizacije [112].



Slika 68. Šema DBD reaktora i procesa funkcionalizacije.

4.3.1. Strukturna analiza nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom

FT-IR analizom su dobijeni preliminarni podaci o stepenu funkcionalizacije ugljeni nih tretman nakon tretmana DBD plazmom (Slika. 69a i 69b). MWCNT i grafen su izloženi tretmanu DBD plazmom bez prethodnog pre iš avanja, tako da se pikovi u spektru nemodifikovanih MWCNT mogu pripisati prisustvu grupa uvedenih na površinu tokom procedure pre iš avanja u samom procesu proizvodnje. Generalno, intenzitet apsorpcionih traka ukazuje na vezu izme u stepena funkcionalizacije i vremena trajanja plazma tretmana. Razlike u pojavi, intenzitetu i pomeraju pikova u FT-IR spektrima tretiranih MWCNT zavise od koli ine kiseoni nih grupa uvedenih na površinu nanocevi i grafena.

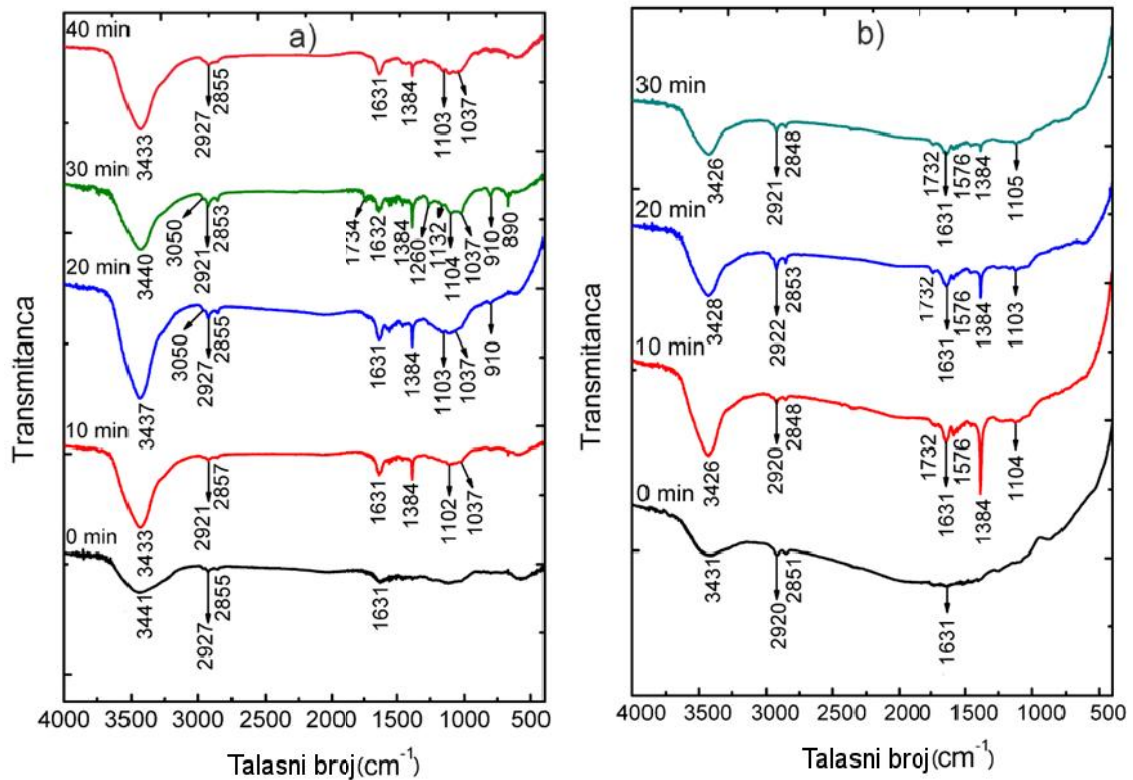
Široka traka na 3440 cm^{-1} se može pripisati vibracijam istezanja OH grupe, nezavisno od toga da li je OH iz grupa uvedenih plazma tretmanom ili poti e od vlage absorbovane iz vazduha. Na ~ 2922 and $\sim 2855\text{ cm}^{-1}$ se jasno uo avaju, kako kod tretiranih, tako i kod netretiranih naocevi, apsorpcione trake koje su karakteristi ne za asimetri ne i simetri ne vibracije istezanja C-H veze (Slika 69a). Pove an intenzitet ovih traka se javlja kod nanocevi tretiranih 20 i 30 minuta i ukazuje na ošte enje spoljašnjeg grafitnog sloja višeslojnih ugljeni nih nanocevi. Traka na 1734 cm^{-1} predstavlja vibracije istezanja C=O unutar karboksilne grupe i jasno se uo ava tek kod nanocevi tretiranih 30 minuta, dok se pri kra im vremenima trajanja tretmana DBD plazmom samo nazire. Upravo ovaj širok pik u regionu vibracija karbonilne grupe je rezultat doprinosa razli itih grupa: estara, perestra i γ -laktonskih struktura [299], malih koli ina ketona, hinona/hidrohinona i anhidrida koje se mogu na i na površini ugljeni nih nanocevi. Pik najve eg intenziteta kod nanocevi tretiranih 30 minuta na 1384 cm^{-1} je usled vibracija savijanja OH grupe (OH) iz COOH i upravo on dodatno potvr uje uspešnost uvo enja karboksilnih grupa tretmanom DBD plazmom [300]. Apsorpcione trake na 1103 i 1037 cm^{-1} se javljaju kao posledica asimetri nih i simetri nih istezanja O-H veze hidroksilne grupe [301].

Apsorpciona traka usled skeletnih vibracija dvostrukih veza u grafenskoj strukturi (C=C) na 1631 cm^{-1} [271] se donekle preklapa sa vibracijama deformacije OH grupe. Intenzitet ove trake blago raste sa produženjem trajanja tretmana DBD plazmom (20 i 30 minuta) što ukazuje na ve i stepen degradacije grafenske strukture. Promene u

strukturi višeslojnih ugljenih nanocevi kao posledica tretmana DBD plazmom mogu poslužiti kao centri za dalju funkcionalizaciju DBD aktivnim vrstama. Defektna mesta se ponašaju kao centri daljih degradacionih procesa, favorizuju i formiranje defekata u vidu klastera. Upravo zbog toga dalji oksidacioni proces može uzrokovati prolazak kroz unutrašnje grafenske slojeve višeslojnih nanocevi [302]. Smanjen intenzitet pika na 3440 cm^{-1} i nestanak apsorpcione trake na 1734 cm^{-1} u spektru uzorka tretiranog 40 minuta se najverovatnije javlja usled procesa dekarboksilacije perokso kiselina ili, što je manje verovatno, zbog oksidacije hidroksilnih grupa do karboksilnih [299].

Hemijski aktivne vrste (O_3) generišu defektna mesta na grafenskoj površini, narušavaju sp^2 hibridizaciju, stvaraju epoksidne prstenove i veze tipa C=O i C–O [303]. Pikovi uo eni na vrednostima talasnih brojeva od 1132 , 910 i 890 cm^{-1} se opisuju kao 8μ trake, 11μ trake i 12μ trake i pripisuju se simetričnim i asimetričnim vibracijama epoksidnog prstena. Na $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ se nalazi pik malog intenziteta koji potiče od metinske grupe iz epoksida. U opsegu talasnih brojeva od 680 – 1300 cm^{-1} se nalaze trake koje se mogu dodeliti dvema perokso vrstama: superokso ROO, kod kojih se javlja istezanje O–O veze u regionu 1300 – 1100 cm^{-1} i perokso vrste, $\text{R}(\text{O}_2)$ sa istezanjima O–O veze u regionu 1000 – 680 cm^{-1} [304]. Pojava novih pikova na 910 i 890 cm^{-1} kod MWCNT tretiranih 30 minuta i zatim njihov potpuni nestanak kod uzorka nakon 40 minuta tretmana DBD plazmom, ukazuje na nestabilnost, odnosno preureenje/transformaciju ka stabilnijim grupama (epoksidne do hidroksilnih grupa) [299].

Na osnovi analize FT–IR spektara može se zaključiti da je najveći stepen funkcionalizacije postignut kod MWCNT nakon 30 minuta trajanja tretmana DBD plazmom. FT–IR spektar nanocevi tretiranih 40 minuta ukazuje da funkcionalizacija spoljašnjeg zida više nije glavni proces već dolazi, u izvesnoj meri, do degradacije unutrašnjih grafenskih slojeva i neophodna je upotreba drugih metoda za dobijanje boljeg uvida u sam proces. Rezultati Bermanove titracije potvrđuju smanjenje ukupnog broja kiselih mesta sa $2,124\text{ mmol g}^{-1}$ za 30 minuta tretmana na $1,831\text{ mmol g}^{-1}$ za 40 minuta (Tabela 7). Smanjenje ukupnog broja kiselih mesta se događa upravo zbog manjeg sadržaja karboksilnih grupa i degradacije unutrašnjih grafenskih slojeva.



Slika 69. FTIR spektri (a) MWCNT i (b) grafena tretiranih DBD plazmom

Analiza FT-IR spektara grafena nakon tretmana DBD plazmom ukazuje na prisustvo slikih kiseoniknih grupa na površini (karboksilne i hidroksilne) ali nešto drugačiji stepen funkcionalizacije u zavisnosti od vremena trajanja tretmana. Pikovi se približno, nalaze na istim vrednostima talasnih brojeva kao i u spektrima MWCNT. Epoksidne grupe postoje samo u tragovima. Intenzitet apsorpcione trake na 1384 cm⁻¹, koja se javlja zbog vibracija savijanja OH grupe iz COOH je najveći i kod grafena izloženog tretmanu DBD plazmom u trajanju od 10 minuta i nakon toga opada. Sliki trend je uočeno i kod pika na 1732 cm⁻¹ (vibracije istezanja C=O unutar karboksilne grupe). Intenzitet pika koji odgovara vibracijama istezanja OH grupe takođe opada nakon 10 minuta trajanja tretmana.

Rezultati elementarne analize netretiranih i DBD plazmom tretiranih ugljenih nanostruktura su prikazani u Tabelama 7–8. Sadržaj ugljenika kod MWCNT postepeno opada od 0 do 30 minuta trajanja tretmana, da bi nakon 40 minuta blago porastao. Istovremeno, sadržaj karboksilnih i hidroksilnih grupa raste tokom prvog perioda i nakon toga je primetan njihov pad. Karbonilne grupe se mogu transformisati u peracidne, ili preko reakcija koje formiraju intermedijere pre i u hidroksilne (fenolne)

funkcionalne grupe (Tabela 1). Oksidacija izazvana produženim tretmanom (40 minuta) dovodi do redukcije kiseoniknih grupa i stvaranja CO₂ u izlaznom gasu. Ovi rezultati se poklapaju sa rezultatima FT-IR spektroskopije.

Sadržaj ukupnih kiselih i baznih mesta na grafenskoj površini nano estica nakon tretmana DBD plazmom je određen titracionim merenjem [305]. U Tabeli 7 je data količina ukupnih kiselih i baznih mesta u mmol/g ugljenih nanomaterijala u zavisnosti od vremenskog trajanja tretmana. Površinske funkcionalnosti, kao što su karboksilne grupe, laktonske, fenoli i laktolske grupe doprinose povećanju kiselog karaktera ugljenih nanomaterijala, dok azotne grupe (piroli, piridin/piridon i kvaternarni piridinium) doprinose baznim svojstvima [306,307].

Rezultati Breme titracije pokazuju da duže trajanje tretmana povećava koncentraciju kiselih mesta na površini od 0,584 mmol g⁻¹ za nemodifikovane MWCNT do 2,124 mmol g⁻¹ za MWCNT nakon 30 minuta tretmana. Nakon 30 minuta opaža se pad sadržaja, kako ukupnih kiselih, tako i ukupnih baznih mesta.

Tabela 7. Rezultati elementarne analize i Breme titracije DBD plazmom funkcionalizovanih MWCNT.

Vreme tretmana	C	H	N	O	Karboksilne grupe	Fenolne grupe	Kisela mesta	Bazna mesta
(min)	(%)				(mmol g ⁻¹)			
0	97,46	0,32	0,0	2,22	0,066 ^a	0,235 ^a	0,584 ^a	0,197 ^a
10	95,85	0,48	0,41	3,26	0,256	0,334	1,156	0,227
20	92,55	0,53	0,35	6,57	0,566	0,592	1,689	0,247
30	91,56	0,56	0,13	7,75	0,642	0,684	2,124	0,282
40	93,57	0,51	0,18	5,74	0,592	0,636	1,831	0,260

^aref. [271]

Rezultati elementarne analize grafena su prikazani u Tabeli 7. Očigledno je da se najveći sadržaj kiseonika dostiže nakon 10 minuta tretmana i dalje produženo dejstvo tretmana smanjuje sadržaj kiseonika. Rezultati iz Tabela 1–2 ukazuju na nelinearno povećanje sadržaja funkcionalnih grupa na površini ugljenih nano estica. Proces oksidacije je u ranim fazama dominantniji na grafenu, dok se kod MWCNT najveći i stepen funkcionalizacije procesom oksidacije dostiže tek nakon dužeg vremena izlaganja tretmanu DBD plazmom.

Tabela 8. Rezultati elementarne analize i BEMOVE titracije DBD plazmom funkcionalizovanih grafena.

Vreme tretmana	C	H	N	O	Karboksilne grupe	Fenolne grupe	Kisela mesta	Bazna mesta
(min)	(%)				(mmol g ⁻¹)			
0	96,44	0,93	0,0	2,63	0,016	0,055	0,096	0,026
10	93,44	1,32	0,61	4,63	0,418	0,388	0,188	0,076
20	95,68	1,01	0,13	3,18	0,265	0,294	1,143	0,072
30	95,95	0,97	0,10	2,98	0,223	0,282	1,021	0,066

Uprkos sličnostima u strukturi ova dva nanomaterijala, rezultati elementarne analize i BEMOVE titracije otkrivaju drugačiju podložnost oksidativnom napadu u zavisnosti od trajanja tretmana. Višeslojne ugljeni nanocevi su se pokazale kao znatno stabilniji materijal upravo zbog interakcija između slojeva, tako je za maksimalan stepen funkcionalizacije potrebno duže izlaganje DBD plazma tretmanu, nego što je potrebno u slučaju grafena [308,309].

Modifikovane MWCNT i grafen pokazuju poboljšana disperzibilna svojstva i moguće je dobiti stabilne suspenzije u velikom broju organskih rastvarača. UV-vis absorpcijska analiza grafena i MWCNT nakon tretmana plazmom daje informacije o relativnoj veličini čestica i aglomerata u suspenziji tretiranih materijala (Tabela 9). Veća absorbanca sistema ukazuje da do agregacije dolazi u neznatnoj meri i pri tome se formiraju manji aglomerati nanočestica [310,311]. Vrednosti absorbanca suspenzije 30 minuta tretiranih MWCNT u NMP-u na 600 nm je 1,036, dok absorbanca 10 minuta tretiranog grafena pri istim uslovima i u istom rastvaraču iznosi 0,895. Promene u disperzibilnosti tretiranih nanomaterijala se javljaju kao posledica uvođenja polarnih grupa na površinu i postizanja elektrostatičke stabilnosti, neophodne za stvaranje stabilnih disperzija u rastvaračima [312].

Tabela 9. Absorbanca uzoraka na 600 nm koncentracije 50 mg l^{-1} , izmerena 4 h nakon ultrazvu nog tretmana

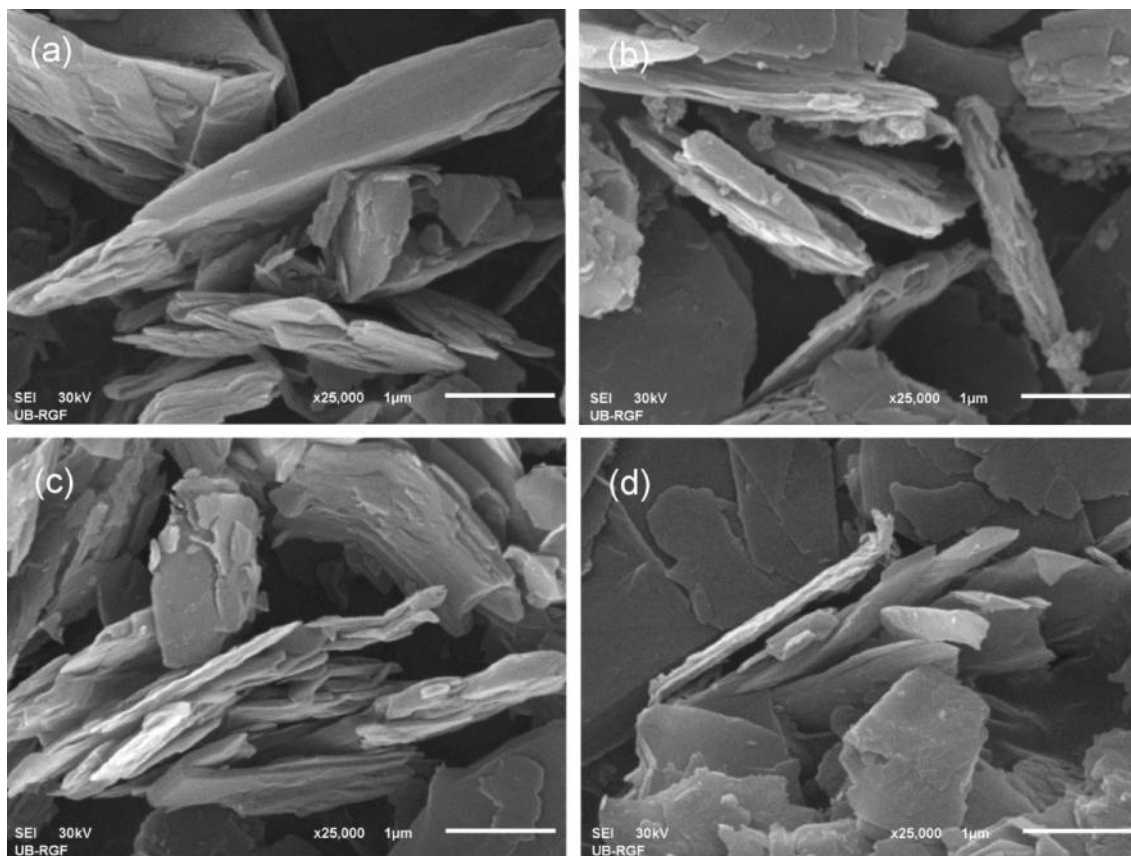
Rastvara	MWCNT				Grafen		
	Vreme (min)	0	10	20	30	0	10
Voda	0,013 ^a	0,122	0,334	0,682	0,024	0,562	0,512
Etanol	0,028 ^a	0,093	0,312	0,596	0,044	0,541	0,465
NMP	0,816	0,944	0,998	1,036	0,522	0,895	0,736
DMF	0,999 ^a	0,936	0,956	1,011	0,731	0,925	0,824

^a ref. [313]

Ve a vrednost absorbance disperzije grafena nakon 10 minuta tretmana DBD plazmom ukazuje na intenzivnije interakcije dispergovane estice/rastvara i samim tim manji stepen agregacije u sistemu. Aproti ni rastvara i NMP i DMF poseduju veliki kapacitet stabilizacije upravo zbog dipolarno/polarizabilnog efekta koji u velikoj meri doprinosi formiranju stabilnih disperzija u rastvara u.

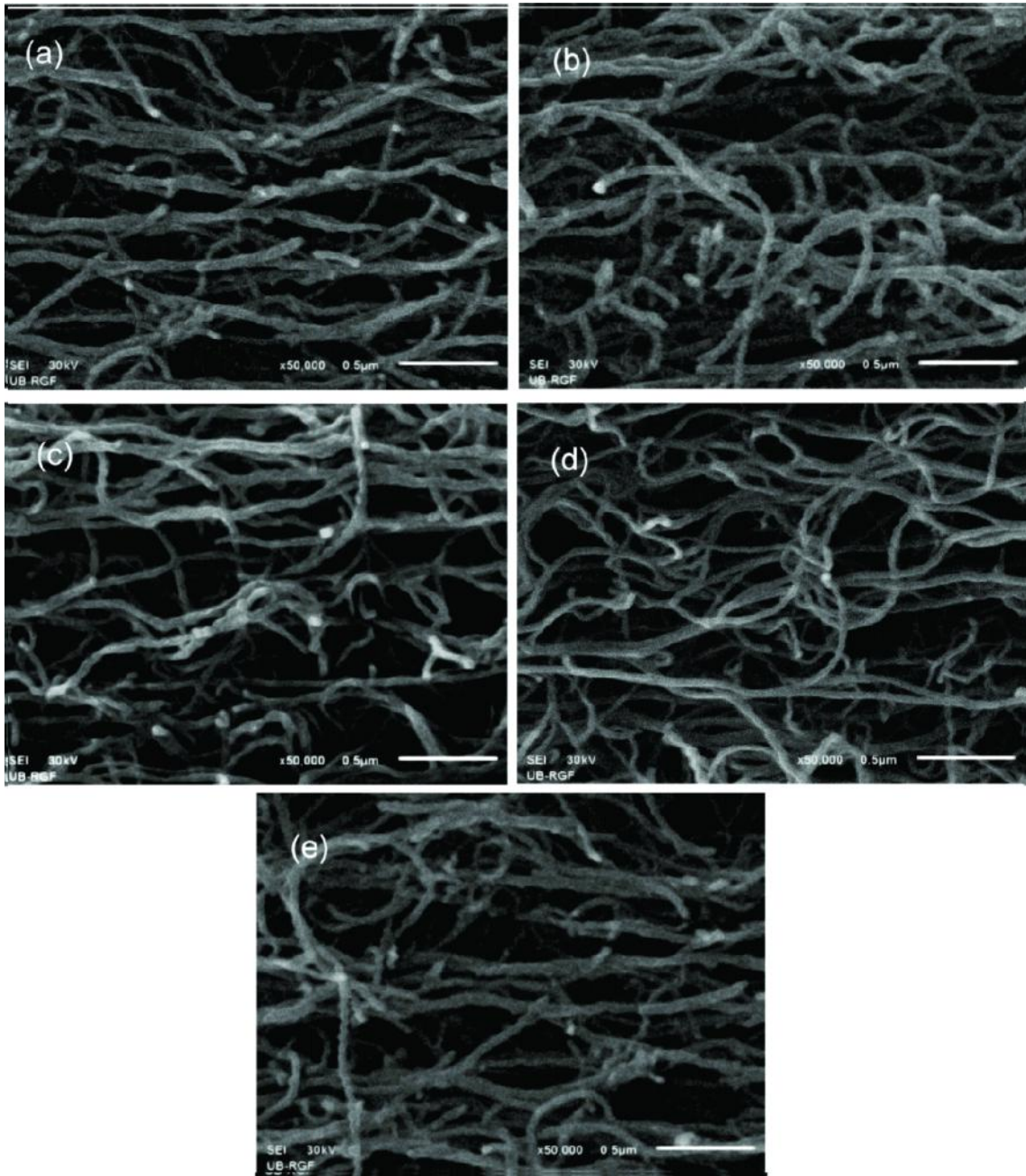
4.3.2. Morfološka analiza i kvašljivost nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom

Skeniraju om elektronskom mikroskopijom su prou avane morfološke promene ugljeni nih nano estica pore enjem SEM mikrografija pre i nakon tretmana DBD plazmom. Na Slici 70a je prikazan komercijalni nemodifikovani grafen, slepljenih slojeva grafena koji formiraju nepravilne agregate lateralne veli ine od oko desetak mikrometara i debljine od stotinu nanometra do jednog μm . Na mikrografijama grafena nakon 10, 20 i 30 minuta tretmana plazmom, prikazanih na Slici 70b–d se jasno uo avaju promene u lateralnoj veli ini agregata i zaklju uje da su pojedini slojevi potpuno uklonjeni sa površine. Primetna je delimi na eksfolijacija tretiranog materijala, kao rezultat procesa oksidacije. Znatno tanje grafenske strukture i stvaranje arteficialnih defekata se javlja zbog efekta nagrizanja plazmom (*plasma etching effect*) [314].

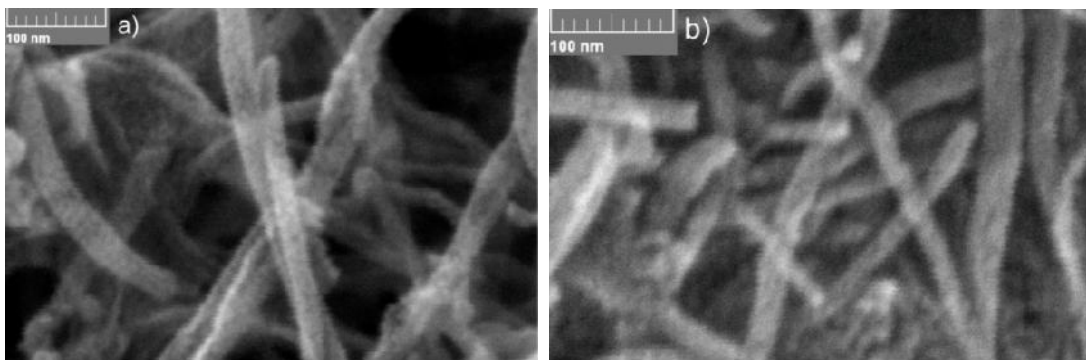


Slika 70. SEM mikrografije grafena (a) netretiran i nakon (b) 10, (c) 20 i (d) 30 minuta DBD plazma tretmana.

Sa druge strane, SEM mikrografije tretiranih MWCNT (Slika 71) pokazuju manje dramatične morfološke promene u odnosu na nemodifikovan materijal. SEM i FEG–SEM (Slika 72) analize zapravo potvrđuju da proces oksidacije DBD plazmom u mnogo manjoj mjeri oštećuje nanocevi nego konvencionalne hemijske metode oksidacije u azotnoj kiselini [124] ili smeši kiselina (sumporna/azotna kiselina) [315].

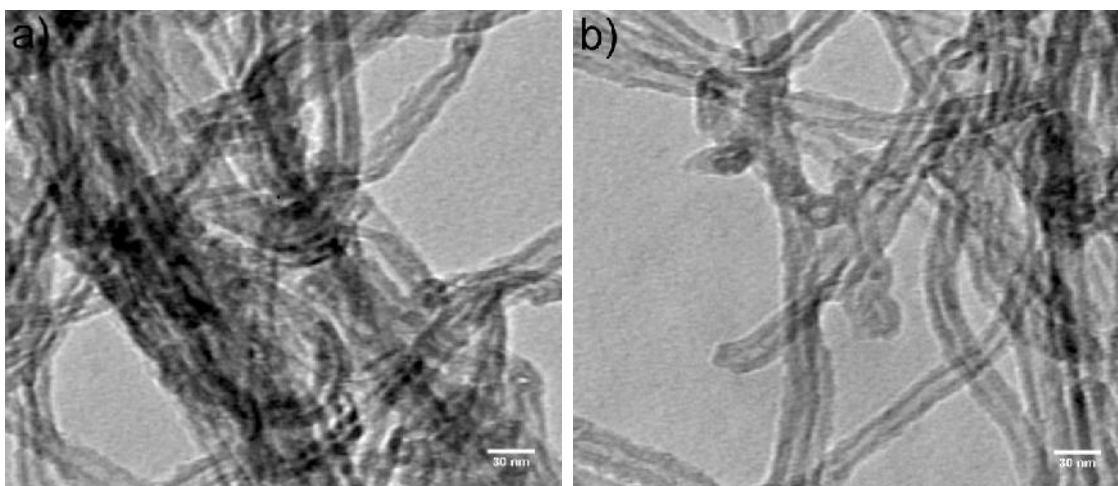


Slika 71. SEM mikrografije MWCNT: (a) netretiranih, nakon (b) 10, (c) 20, (d) 30 i (e) 40 minuta DBD plazma tretmana



Slika 72. FEG-SEM slike MWCNT nakon (a) 10 i (b) 30 minuta DBD plazma tretmana

Reprezentativne TEM slike MWCNT tretiranih 10 i 30 minuta su prikazane na Slici 73. Slike ukazuju da oba uzorka imaju istu cilindričnu strukturu (spoljašnji zidovi su integrisani i glatki) sa interplanarnim rastojanjem kao i kod nemodifikovanih nanocevi.



Slika 73. TEM slike MWCNT nakon (a) 10 i (b) 30 minuta DBD plazma tretmana

Izvršena su merenja kontaktnog ugla da bi se odredile promene u kvašljivosti tretiranih ugljenih nanoestica koje se javljaju kao posledica uvođenja funkcionalnih grupa. Rezultati su prikazani u Tabeli 10 i na Slici 74. U slučaju tretiranih uzoraka MWCNT dolazi do povećanja površinskog pritiska između agensa koji kvasi površinu (voda) i vrste faze (film nanocevi iz NMP suspenzije na staklenom supstratu). Modifikacija površine nanocevi DBD plazmom u ovom eksperimentu se manifestuje kroz smanjenje vrednosti kontaktnog ugla na me upovršini voda/MWCNT film i

pojavu izraženijeg hidrofilnog karaktera modificovanih MWCNT. U Tabeli 11 su dati rezultati procene ukupne hidrofobne površine MWCNT koji su potpuno saglasni sa rezultatima merenja kontaktnog ugla.

Najo iglednija promena vrednosti kontaktnog ugla, u odnosu na nemodifikovan materijal (93°), je prime ena kod MWCNT tretiranih 30 minuta (50°). Dalje produženje tretmana (40 minuta) vodi ka smanjenju vrednosti kontaktnog ugla na 68°, što se pripisuje ili redukciji funkcionalnih grupa sa površine, ili njihovoj transformaciji u manje hidrofilne grupe. Kontrolom vremena izlaganja nano estica DBD plazmi mogu e je popraviti kvašljivost i disperzibilnost u organskim rastvara ima. Uvo enje kiseoni nih grupa u zna ajnoj meri popravlja disperzibilnost MWCNT i naro ito favorizuje uspostavljanje intermolekulskih interakcija sa dipolarnim aproti nim rastvara ima.

Tabela 10. Vrednosti kontaktnih uglova MWCNT i grafena nakon DBD plazma tretmana

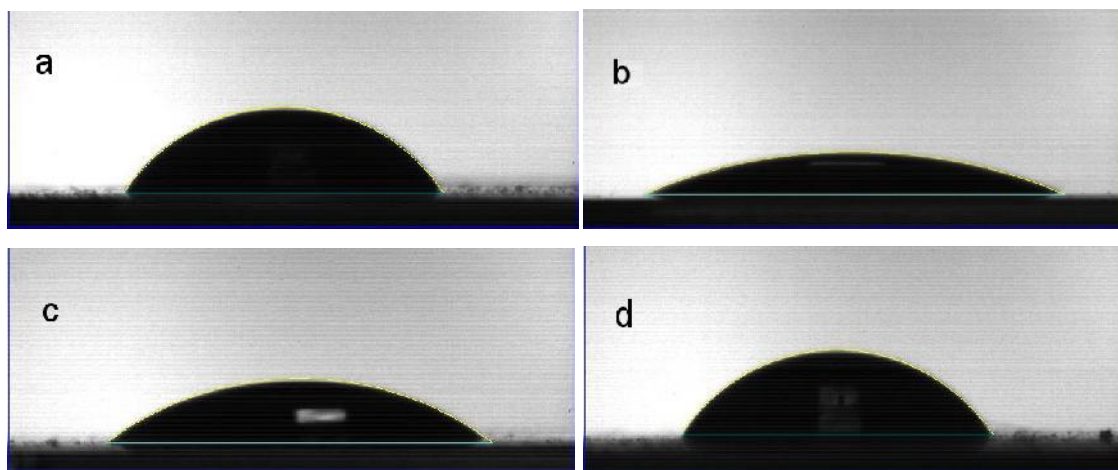
Vreme tretmana (min)	Kontaktni ugao (°)	
	MWCNT	Grafen
0	93±3	55±1
10	81±1	23±1
20	78±1	37±2
30	50±2	51±1
40	68±2	–

Tabela 11. BET specifi na površina i hidrofobna površina DBD plazmom tretiranih MWCNT i grafena.

Vreme (min)	MWCNT		Grafen	
	Specifi na površina ^a (m ² g ⁻¹)	Hidrofobna površina ^b (m ² g ⁻¹)	Specifi na površina ^a (m ² g ⁻¹)	Hidrofobna površina ^b (m ² g ⁻¹)
0	187.6	–	623.24	–
10	134.2	84.2	446.54	225.52
20	121.2	76.5	458.33	231.24
30	108.6	62.3	466.25	244.86
40	122.5	72.8	482.54	–

^aodre ena BET metodom; ^bodre ena UV metodom.

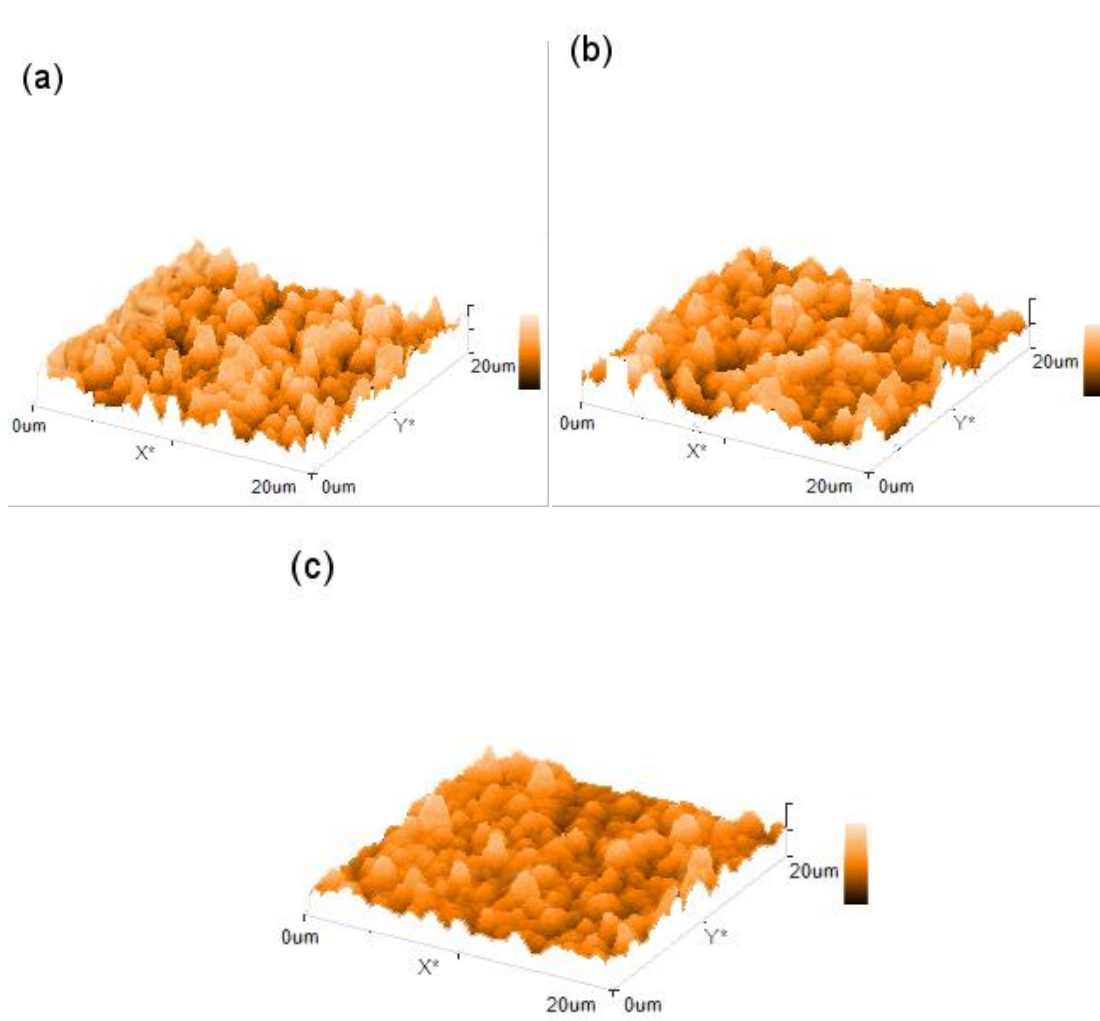
Imaju i u vidu da su hidrofilna/hidrofobna svojstva blisko povezana sa hemijskim sastavom filmova i površinskom topografijom, o ekivano je da uvo enje polarnih grupa doprinese pove anju kontaktne me upovršine voda/MWCNT film. Uzorci sa ve om vrednoš u kontaktnog ugla (netretirane i MWCNT tretirane 10 minuta) pokazuju ve u površinsku hrapavost/nehomogenost. Na osnovu topografskih svojstava materijala, dobijenih AFM analizom (Slika 75), izmerena je najmanja vrednost površinske hrapavosti za uzorak tretiran 30 minuta. S obzirom da se disperzija MWCNT tretiranih DBD plazmom 30 minuta pokazala kao najstabilnija u NMP-u, film ove disperzije je o ekivano dao najmanju vrednost površinske hrapavosti. Mikroskopijom atomski sila je izmerena prose na debljina filma od oko 0.200 ± 0.035 μm .



Slika 74. Merenje kontaktnih uglova na površini grafenskih fimova. Grafen (a) netretiran, nakon (b) 10, (c) 20 i (d) 30 minuta DBD plazma tretmana.

Rezultati merenja kontaktnog ugla u ovom radu su nešto druga iji od rezultata prikazanih u literaturi koji se odnose na monosloj grafena ili višeslojni grafen, [316,317]. Merenja kontaktnog ugla su izvršena na filmu grafena koji se nalazi na staklenom supstratu (Slika 74), ina e pripremljen iz stabilne disperzije grafena u NMP-u. Grafen nakon 30 minuta DBD plazma tretmana ima vrednost kontaktnog ugla od 51° i ova vrednost je veoma blizu verednosti kontaktnog ugla za netretiram grafen (55°). Bliskost ove dve vrednosti se objašnjava efektom nagrizanja plazmom (*plasma etching effect*) koji ina e vodi ka pove anju površinske hrapavosti. Step en pokrivenosti površine grupama je u saglasnosti sa rezultatima FT-IR spektroskopije. S obzirom da su nakon

20 minuta DBD plazma tretmana pojedine grupe ve uklonjene sa površine vrednost CA iznosi 37° , što je malo hidrofobnije u pore enju sa izuzetno hidrofилnim uzorcima grafena nakon 10 minuta DBD plazma tretmana ($CA=23^\circ$). Kvantitativna evaluacija hidrofилne i hidrofobne površine tretiranih MWCNT i grafena je data u Tabeli 11. Tako e, TGA merenja su pokazala maksimalnu adsorpciju vode u stacionarnom stanju od 30% za 30 minuta tretirane MWCNT i 26% za 10 minuta tretiran grafen.



Slika 75. AFM slike MWCNT filmova: (a) netretiranih, nakon (b) 10 i (c) 30 minuta DBD plazma tretmana

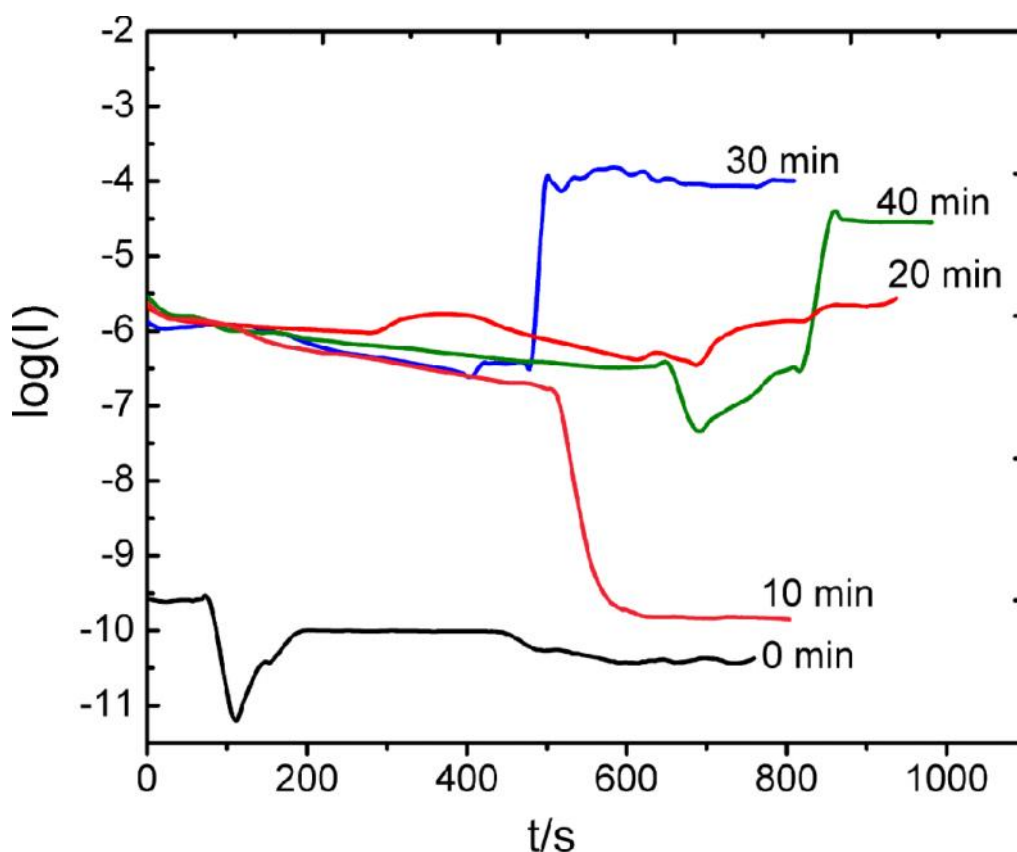
4.3.3. Električna svojstva funkcionalizovanih ugljeničnih nanomaterijala

Električna svojstva ugljeničnih nanoestica funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom u vazduhu su ispitana dejstvom električnog polja na disperziju nanomaterijala u rastvaru uz zagrevanje na 80°C i određivanjem površinske otpornosti tako dobijenih filmova.

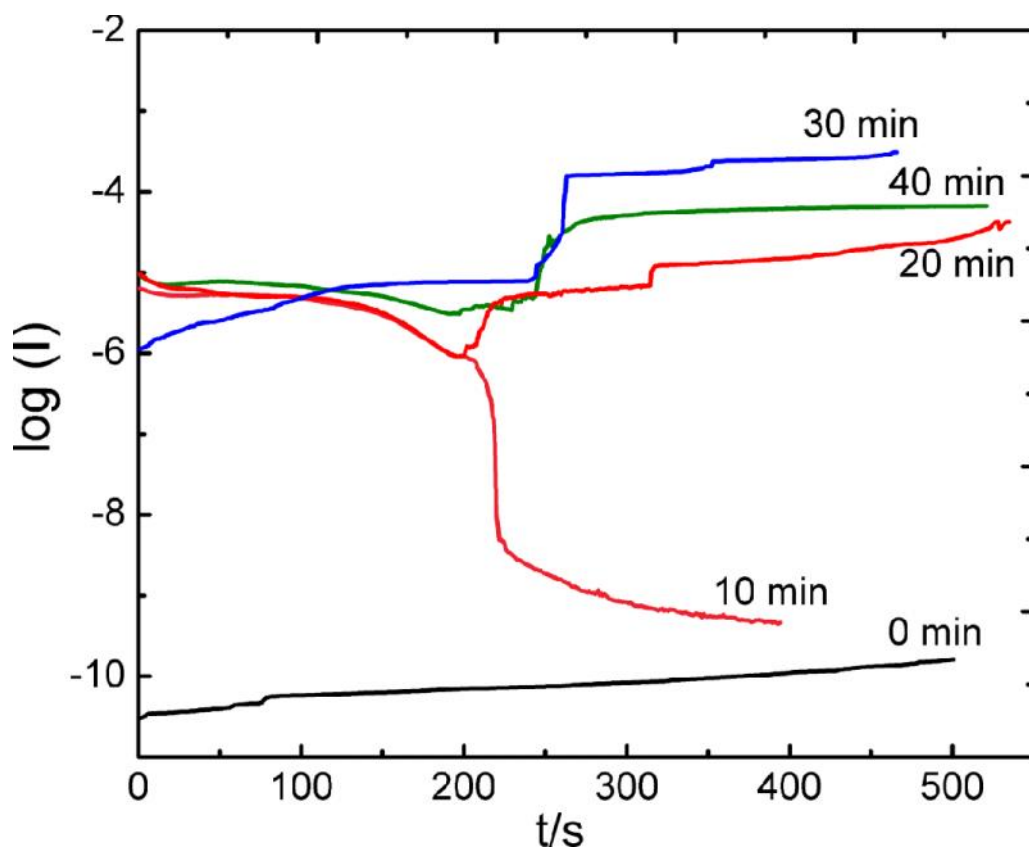
Uspostavljanje korelacije između strukturnih i električnih svojstava ugljeničnih nanomaterijala je izuzetno bitan segment ove disertacije. Kovalentna modifikacija neizbežno dovodi do prekida pojedinih C=C veza i samim tim do promene prvobitnih električnih osobina grafena i MWCNT. Vremenska zavisnost električne struje propuštene kroz disperziju MWCNT uz simultano zagrevanje na 80°C je prikazana na grafiku na Slici 76. Tokom eksperimenta je uočeno usmereno kretanje nanocevi pod dejstvom električne struje ka jednoj od aluminijskih elektroda i formiranje struktura koje se u literaturi nazivaju *coffee ring shape* kao posledica isparavanja rastvarača na staklenom supstratu. *Coffee ring shape* je dobro poznat fenomen ureenja mikro i nanoestica uzrokovan evaporacijom rastvarača (vode) iz kapi kafe na površini.

estice se, tokom isparavanja rastvarača, koncentrišu duž ivice originalne kapi pod uticajem kapilarnog protoka od središta kapi ka obodu [293–296]. Uticaj na kretanje estica ima i Džulov efekat zagrevanja koji se javlja u uslovima elektrokonetičkog protoka uzrokovanog gradijentom električnog potencijala i električne struje [292]. Raspodela nanoestica anizotropnih MWCNT tokom isparavanja rastvarača, bilo na sobnoj ili povišenoj temperaturi, se odvija u dva pravca: paralelno spoljnoj ivici kapi i normalno od unutrašnjosti kapi [318]. Dejstvo električnog polja uz istovremeno zagrevanje disperzije znatno ubrzava proces isparavanja rastvarača. Na grafiku (Slika 76) se primećuje da vrednost struje kod svih uzoraka do neke tačke (određenog vremenskog perioda) ostaje konstantna (tačka potpune evaporacije rastvarača). Nagli rast vrednosti struje, koji ide dva do šest redova veličine u odnosu na nemođifikovane MWCNT, je uočeno kod MWCNT nakon 20, 30 i 40 minuta tretmana DBD plazmom. Iako se stvara utisak da su filmovi formirani između dve elektrode nakon isparavanja rastvarača, nehomogeni i oštećeni zbog *coffee ring* efekta, oni su zapravo pokazali dobru i stabilnu električnu provodnost. Ovaj fenomen se može objasniti formiranjem tanke transparentne provodne mreže nanocevi između aluminijskih elektroda, uprkos tome što makroskopski deluje da su sve, ili bar veći deo nanocevi koncentrisane na

obodu osušene kapi. Povišena temperatura tako e ima jak uticaj na elektronsku strukturu nanocevi i može promeniti njihove elektri ne karakteristike od poluprovodnih do provodnih. Pad vrednosti struje nakon isparavanja rastvara a je zapažen samo kod uzorka MWCNT tretiranih 10 minuta DBD plazmom. Nakon potpunog isparavanja rastvara a vrednost struje kod ovog uzorka se bliži vrednostima za nemodifikovane MWCNT. Da bi se nakon dejstva elektri nog polja na disperziju nanomaterijala u rastvar u uz zagrevanje na 80°C izmerila površinska otpornost formiranih filmova, isti eksperiment je ponovljen pomo u etiri elektrode i rezultati su predstavljeni na Slici 77. Rezultati merenja na etiri elektrode ne odstupaju od prvobitnih rezultata dobijenih koriš enjem dve aluminijumske elektrode.



Slika 76. Gfrci struja–vreme DBD plazmom funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)



Slika 77. Grfici struja–vreme DBD funkcionalizovanih MWCNT polarizovanih spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanih od sobne temperature do 80°C (na četiri elektrode)

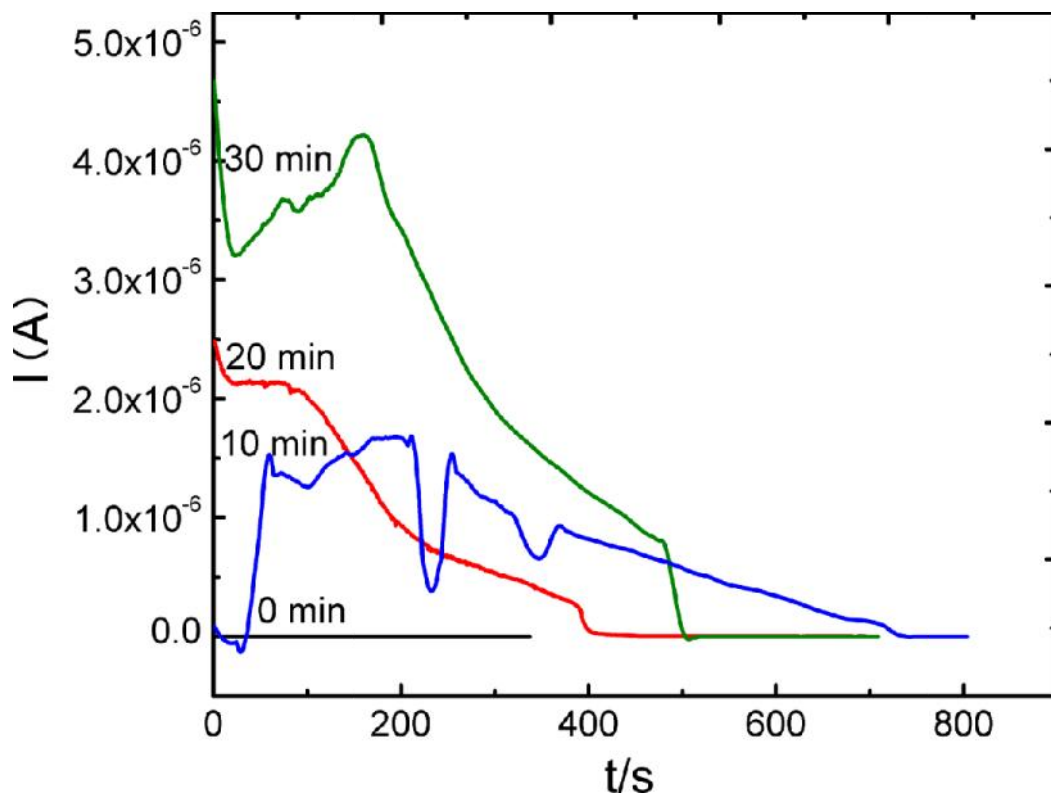
Merenja površinske otpornosti filmova MWCNT i grafena formiranih na sobnoj temperaturi kao i pod dejstvom elektri nog polja uz zagrevanje na 80°C su prikazana u Tabeli 12. Uzorci MWCNT pokazuju trend postepenog pada površinske otpornosti sa pove anjem vremena izloženosti tretmanu DBD plazmom. U slu aju dejstva DBD plazma tretmana od 40 minuta površinska otpornost filmova blago raste kako na sobnoj tako i na povišenoj temperaturi.

Tabela 12. Površinska otpornost filmova DBD tretiranih MWCNT i grafena

Vreme tretmana (min)	MWCNT (Ωsq^{-2})		Grafen (Ωsq^{-2})	
	80 °C	25 °C	80 °C	25 °C
0	16582±115	9652±72	7895±32	7652±39
10	12004±56	8221±41	5356±26	4256±21
20	5466±81	2956±21	6466±35	4687±11
30	4741±78	2225±15	6722±19	4952±17
40	9362±50	3892±12	–	–

Razlike u površinskoj otpornosti filmova tretiranih MWCNT i grafena pripremljenih na 80 i 25°C su prikazane u Tabeli 12. Uticaj termi kog tretmana i elektrokoneti kog fenomena zna ajno doprinosi poboljšanju provodnih svojstva funkcionalizovanih ugljeni nih nano estica. Na sobnoj temperaturi cekolupan proces formiranja filma kontroliše hidrodinami ki efekat, odnosno uspostavljanje balansa kohezivnih sila izme u polarnog staklenog supstrata i funkcionalnih grupa na ugljeni nim nanomaterijalima.

Vremenska zavisnost elektri ne struje propuštene kroz disperziju grafena uz simultano zagrevanje na 80°C je prikazana na grafiku na Slici 78. Konverzija atoma ugljenika iz sp^2 u sp^3 hibridizovano stanje i uvo enje kiseoni nih funkcionalnih grupa u odre enoj meri vodi ka degradaciji materijala i narušavanja grafitne mreže [27]. Najprovodnija disperzija grafena je dobijena dispergovanjem grafena u NMP–u nakon 30 minuta DBD tretmana. Pri ovom stepenu funkcionalizacije je o uvana elektronska struktura grafena, dok preostale funkcionalne grupe obezbe uju stabilnost disperzije u rastvara u. Površinsku otpornost filmova sa DBD tretiranim grafenom nakon propuštanja elektri ne struje i zagrevanja, nije bilo mogu e izmeriti. Elektri na svojstva grafena nakon tretmana DBD plazmom su narušena, najverovatnije zbog efekta nagrizanja plazmom (*etching effect*) ili zbog formiranja nehomogenih filmova na povišenoj temperaturi. Zaklju uje se da ve a pokretljivost na povišenoj temperaturi kod grafena dovodi do intenzivnije agregacije i formiranja sedimenata usled ega se, za razliku od MWCNT, formiraju nekontinualni filmovi.



Slika 78. Grfici struja–vreme funkcionalizovanog grafena polarizovanog spoljašnjim naponom od 10 V i zagrevanog od sobne temperature do 80°C (na dve elektrode)

4.3.4. Električna svojstva filmova ugljeničnih nanomaterijala funkcionalizovanih DBD plazma tretmanom na modifikovanom i nemodifikovanom PMMA supstratu

Elektronska transportna svojstva tankih filmova ugljeničnih nanomaterijala na fleksibilnom supstratu su predmet intenzivnog proučavanja upravo zbog širokih mogućnosti primene u različitim oblastima nauke i tehnike [319–321]. Postoje različite tehnike pripreme tankih provodnih filmova, ali je metoda ukapavanja disperzije na supstrat i formiranje filma isparavanjem rastvarača svakako jedna od najčešće korišćenih upravo zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti [322]. Da bi se uspešno pripremili filmovi na hidrofobnom PMMA supstratu, potrebno je bar u nekoj meri, pojačati dejstvo adhezivnih sila na međupovršini ugljeničnih nanomaterijala–PMMA supstrat. Povećanje površinske hrapavosti PMMA supstrata je postignuto primenom dve metode predtretmana supstrata: hemijske modifikacije supstrata i fizičkog tretmana

nagrivanja površine (*etching*). Nakon pripreme filmova na modifikovanom PMMA supstratu izvršen je hemijski post-tretman tionil-hloridom i azotnom kiselinom da bi se provodne karakteristike ugljeni nih nanomaterijala dodatno poboljšale. Debljina pripremljenih filmova je iznosila oko 200 ± 35 nm. Rezultati merenja površinske otpornosti su prikazani u Tabeli 13.

Na osnovu predstavljenih rezultata, može se zaključiti da vrednost površinske otpornosti filmova DBD plazmom tretiranih MWCNT i grafena značajno opada nakon post-tretmana, nezavisno od modifikacije PMMA supstrata. Filmovi na fizički tretiranom supstratu (nagrivanje 20% NMP) bez post-tretmana nanomaterijala, su pokazali vrednosti površinske otpornosti od 3654 cm^{-2} za MWCNT i 3554 cm^{-2} za grafen. Filmovi na hemijski modifikovanom supstratu (20% EDA) bez post-tretmana nanomaterijala, pokazuju još manje vrednosti površinske otpornosti, 1988 cm^{-2} za MWCNT i 1886 cm^{-2} za grafen. Doprinos modifikacije površine supstrata boljoj provodnosti nanomaterijala je veći i nakon hemijskog predtretmana 20% rastvorom EDA.

Produženo vreme fizičkog predtretmana ili visoka temperatura povećavaju hrapavost PMMA ali ne menjaju u velikoj meri površinsku otpornost filma (ne više od 5%). Fizički predtretman, povećanje hrapavosti supstrata, povećava dejstvo Van der Valsovih sila izmeđ u DBD plazmom tretiranih nano estica i polarnih estarskih grupa polimera. Nagrivanje rastvarača (NMP) dakle povećava površinsku hrapavost, sprečava difuzioni transport preko površine i unutar medijuma, što vodi uniformnoj precipitaciji nano estica i formiranju provodnog filma.

Površinska modifikacija hemijskim tretmanom (20% rastvor EDA) obezbeđuje dva efekta: povećanje površinske hrapavosti supstrata (dužina segmenta molekula je oko 10 \AA i manje) i uvedene funkcionalne grupe fundamentalno menjaju reaktivna svojstva površine. EDA molekuli se povezuju sa PMMA preko amidne grupe, dok preostale dve primarne amino grupe mogu reagovati sa kiseonikom funkcionalnim grupama na grafenskoj površini MWCNT. Interakcije karboksilnih i fenolnih grupa sa slobodnim amino grupama doprinose privlačnim jonskim interakcijama koje vode formiranju uniformnih filmova DBD plazmom tretiranih MWCNT.

Tabela 13. Površinska otpornost filmova DBD tretiranih MWCNT i grafena pre i nakon post-tretmana sa HNO₃ i SOCl₂.

Predtretman	MWCNT nakon 30 min DBD plazme (cm ⁻²)				Grafen nakon 10 min DBD plazme (cm ⁻²)			
	Post-tretman				Post-treatment			
PMMA supstrata	<i>R</i>	<i>R</i> _{pt1} ^{<i>a</i>}	<i>R</i> _{pt2} ^{<i>b</i>}	<i>R</i> _{mp} ^{<i>c</i>}	<i>R</i>	<i>R</i> _{pt1}	<i>R</i> _{pt2}	<i>R</i> _{mp}
/	12654±127	2806±93	2300±56	1222±32	11588±132	2246±61	1754±33	1006±21
10% NMP	10084±72	1546±47	1243±18	854±36	9865±45	1123±40	988±50	756±15
20% NMP	3654±170	720±29	820±35	426±17	3554±32	662±20	612±18	389±10
10% EDA	2859±124	660±20	581±8	378±15	2549±89	601±10	541±15	296±13
20% EDA	1988±68	420±8	367±11	256±12	1886±72	364±12	322±7	202±5

^{*a*}post-tretman sa HNO₃; ^{*b*}post-tretman sa SOCl₂; ^{*c*}otpornost filma *R*_{pt2}/20 % EDA nakon pritiska od 10 t/cm², 2 minuta

Post-tretman filmova tionil-hloridom i azotnom kiselinom je dodatno uticao na provodna svojstva nanomaterijala. Post-tretman azotnom kiselinom loše utiče na fizički integritet ugljenih nanoestica, ali značajno popravља elektronska transportna svojstva tankih filmova. Sa druge strane, azotna kiselina izaziva stvaranje strukturnih defekata koji smanjuju elektronska transportna svojstva. Hemijski post-tretman SOCl_2 obezbeđuje uslove za odvijanje reakcija nukleofilne supstitucije, dehidracije i intermolekulske izmene. Grupe na površini su elektron akceptorske i kao rezultat dopiranja Cl^- jonima elektronska transportna svojstva se znatno popravljaju. Kombinovan post-tretman (bilo da je najpre upotrebljena HNO_3 pa SOCl_2 ili obrnuto) nije rezultovao smanjenjem površinske otpornosti filmova. Mehaničko presovanje filmova se pokazalo kao efikasan postupak za dodatno popravljavanje provodnih svojstava (Tabela 13).

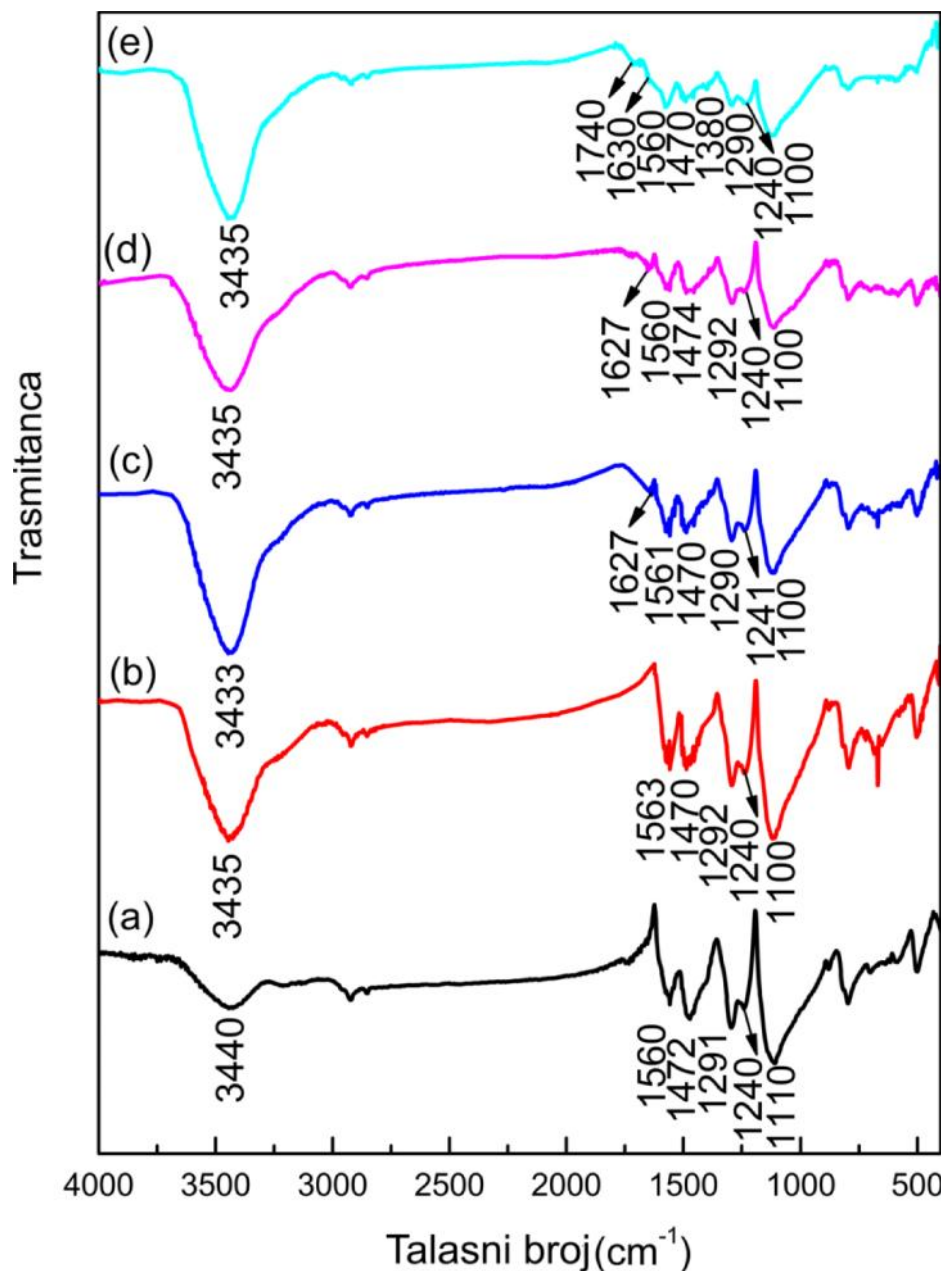
Optimizacijom parametara višestepenog procesa proizvodnje, najpre DBD plazma funkcionalizovanih ugljenih nanoestica, zatim tankih filmova, moguće je dobiti transparentne, fleksibilne i provodne filmove. Provodni filmovi ugljenih nanoestica se mogu upotrebiti kao komponente u nanoelektronskim uređajima i FET tranzistorima.

4.4. MWCNT/PANI nanokompoziti

U ovom poglavlju je opisna strukturna, morfološka i elektri na karakterizacija kompozita pripremljenh na bazi polianilina i Bingelovom reakcijom funkcionalizovanih MWCNT na papirnom supstratu.

4.4.1. Strukturna svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita

Pripremljeni su polimerni nanokompoziti na bazi polimera polianilina i MWCNT funkcionalizovanih Bingelovom reakcijom. FT-IR absorpcioni spektri polianilina i nanokompozita dem-MWCNT/PANI su prikazani na Slici 79. Absorpciona traka na 3400 cm^{-1} ukazuje na istazenje N-H veze u aromati nom prstenu istog polianilina kao i u spektrima dem-MWCNT/PANI nanokompozita. Ova traka je preklopljena sa trakom koja odgovara vibracijama istezanja -OH veze na $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, koja poti e iz vlage prisutne u kalijum-bromidu. Absorpcione trake karakteristi ne za ist PANI se javljaju na $1560, 1470, 1290$ i 1110 cm^{-1} (Slika 79a). Pikovi na 1560 i 1470 cm^{-1} su tipi ni za istezanje C-C veza benzenskih i hinonskih jedinica. Vibracije istezanja C-N veze se nalaze na 1290 cm^{-1} , dok je absorpciona traka na 1110 cm^{-1} dodeljena vibracijam savijanja u ravni C-H veze. O igledne su promene u intenzitetu traka istezanja C-C veza benzenskih i hinonskih jedinica u spektrima svih funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita. Ove promene se uobi ajno nalaze u spektrima MWCNT/PANI kompozitima pripremljenih *in situ* polimerizacijom [214,323]. U spektrima nanokompozita sa razli itim udelima dem-MWCNT opada intenzitet traka benzenskih prstenova u odnosu na trake hinonskih, što ukazuje na pove anje efektivnog stepena dislokacije elektrona [324,325]. Spoljašnji zidovi MWCNT interaguju (preko veza) sa konjugovanim strukturama polianilina (hinonske jedinice) [225]. Prisustvo dietil malonata doprinosi boljim interakcijama izme u hinonskih jedinica i MWCNT, kao i adsorpciji polimernih lanaca na površini MWCNT [326]. FT-IR spektri nanokompozita sa b1-MWCNT, b2-MWCNT, t-MWCNT, d-MWCNT i m-MWCNT pokazuju isti trend odnosa benzenskih/hinonskih jedinica, bez traka koje bi odgovarale absorpcijama karakteristi nim za 1,3-dikarbonilne molekule na površini MWCNT.

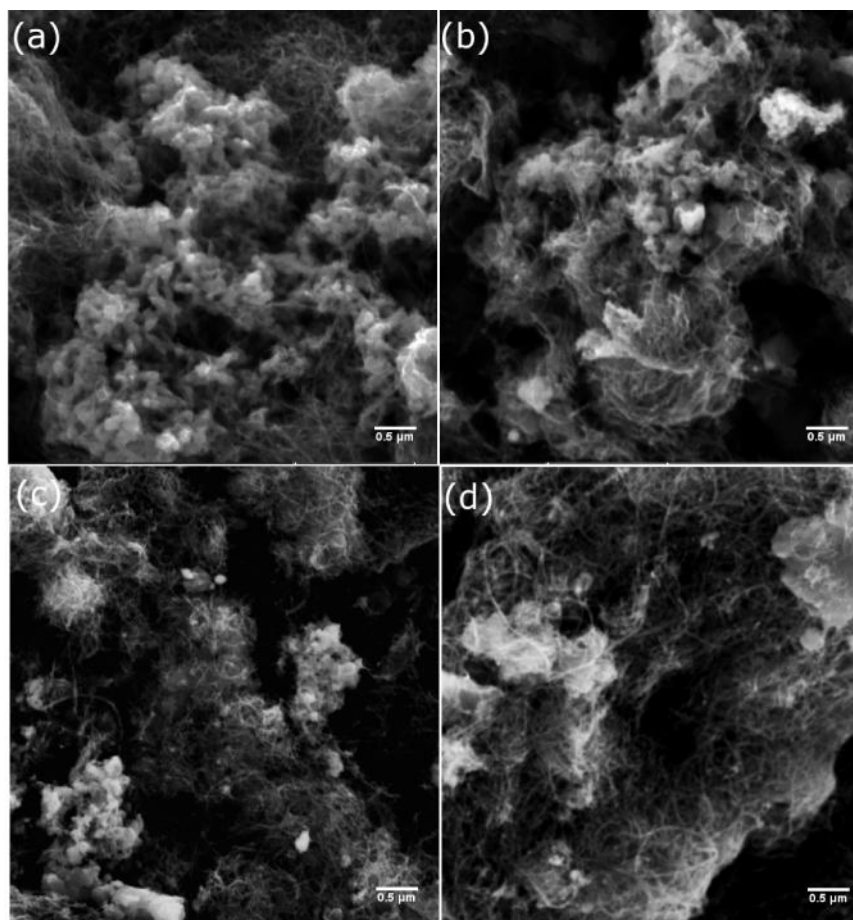


Slika 79. FT-IR spektri kompozita dem-MWCNT/PANI sa razli itim masenim udelima dem-MWCNT: (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10% i (e) 20%.

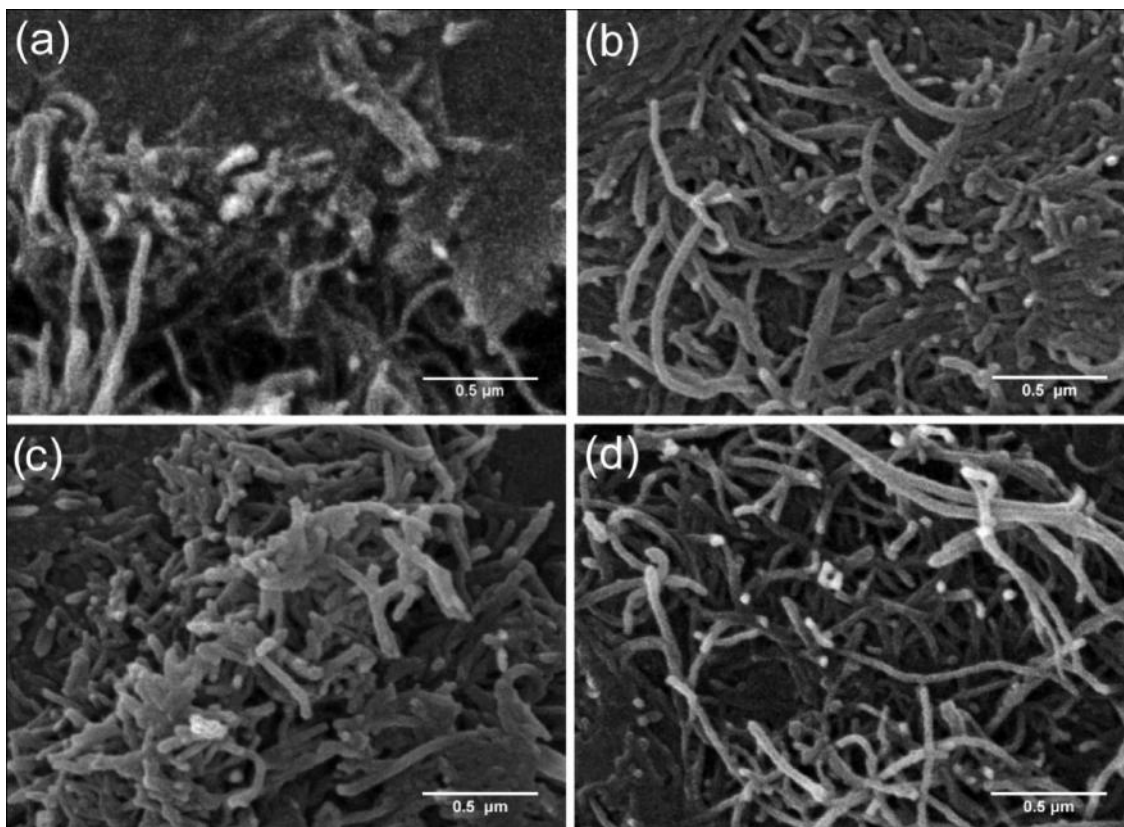
4.4.2. Morfološka svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita

Mikrografije na Slikama 80–81 prikazuju funkcionalizovane MWCNT/PANI nanokompozite. Na Slici 80 su nanokompoziti b1-MWCNT/PANI sa razli itim masenim udelima b1-MWCNT. Na mikrografijama b1-MWCNT/PANI nanokompozita se uo ava homogeni sloj polianilina na spoljašnjim zidovima nanocevi, naro ito kod

uzoraka sa velikim procentom modifikovanih MWCNT što ukazuje na dobru distribuciju nanocevi unutar polimerne matrice. Formiranje isprepletanih fibroznih struktura u velikoj meri popravlja provodna svojstva [326]. Slika 81 prikazuje SEM mikrografije nanokompozita dem-MWCNT/PANI sa razli itim masenim udelima dem-MWCNT. Formiranje sli nih ispreplitanih fibroznih mreža izme u dem-MWCNT i polianilina je prime eno i kod dem-MWCNT/PANI nanokompozita.



Slika 80. SEM mikrografije b1-MWCNT/PANI nanokompozita sa razli itim masenim udelima b1-MWCNT: (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10% i (e) 20%.



Slika 81. SEM mikrografije dem-MWCNT/PANI nanokompozita sa razli itim procentualnim udelom dem-MWCNT: (a) 0 mas%, (b) 2 mas%, (c) 5 mas%, (d) 10 mas% i (e) 20 mas%.

4.4.3. Električna svojstva funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita

MWCNT/PANI nanokompoziti sa razli itim udelima funkcionalizovanih MWCNT su pripremljeni nakapavanjem disperzije, evaporacijom rastvara a, sušenjem i na kraju paletizacijom pod pritiskom od 10 MPa tokom 2 minuta. Površinska otpornost funkcionalizovanih MWCNT/PANI nanokompozita je merena deponovanjem etiri aluminijske elektrode na pripremljene filmove. Izvršeno je merenje transportnih svojstava propuštanjem struje i merenjem rezultuju eg ac napona na sobnoj temperaturi. Grupisanje i organizacija modifikovanih nano estica unutar polimerne matrice se odvija putem intermolekularnih nekovalentnih interakcija i koisti se za proizvodnju nano-strukturisanih materijala. Inkorporacija modifikovanih MWCNT se odvija stvaranjem nekovalentnih interakcija u sistemu modifikovane MWCNT/PANI. Proton donorska svojstva i ja ina vodoni ne veze imaju bitan uticaj na uspostavljanje intermolekulskog

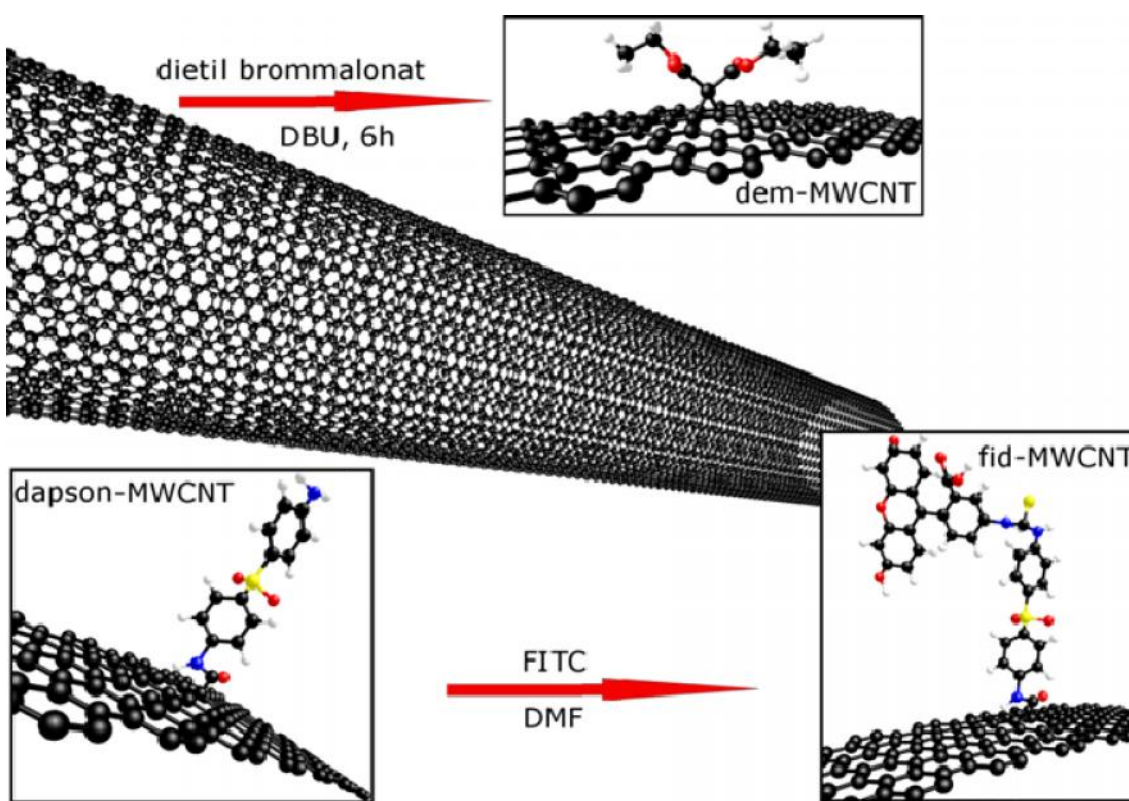
ure enja nano-strukturisanih materijala. Male promene u svojstvima materijala su rezultat slabih interakcija (dipol/dipol, Van der Valsove, - veze i hidrofobne). Polianilin se generalno smatra elektron donorom, dok je za nanocevi je ve poznato da poseduju elektron akceptorska svojstva [327]. Vrednost površinske otpornosti je najmanja kod nanokompozita t-MWCNT/PANI i suprotno, najve a kod uzorka dem-MWCNT/PANI. Inkorporacija funkcionalizovanih nanocevi unutar polimerne matrice zna ajno popravlja transportna svojstva nanokompozita u pore enju sa samim polianilinom i polianilinom sa nemodifikovanim nanocevima (Tabela 14). Pritisak peletizacije je tako e doprineo manjim vrednostima površinske otpornosti.

Tabela 14. Vrednosti površinske otpornosti MWCNT/PANI nanokompozita u zavisnosti od masenog udela MWCNT

Uzorak	Površinska otpornost ($\Omega \text{ sq}^{-1}$)			
	2 mas%	5 mas%	10 mas%	20 mas%
n-MWCNT/PANI	3560±17	2100±10	2070 ±15	1998 ±12
b1-MWCNT/PANI	1200±9	667±4	154±5	102±6
b2-MWCNT/PANI	1350±10	582±5	259±3	134±4
t-MWCNT/PANI	926±5	360±7	205±2	81±3
dem-MWCNT/PANI	6450±34	5344±25	3430±22	2321±32
d-MWCNT/PANI	1356±13	493±3	320±5	210±7
m-MWCNT/PANI	1530±8	515±7	226±3	122±5

4.5. MWCNT/PMMA nanokompoziti

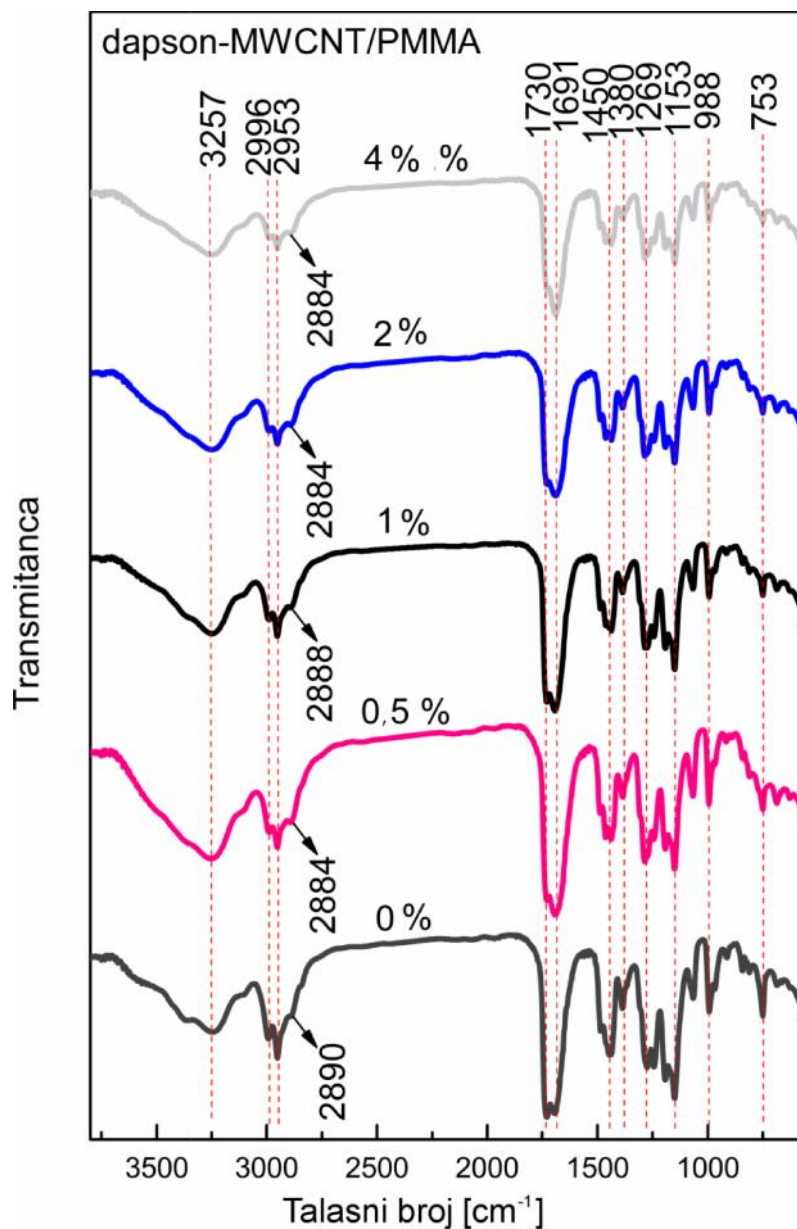
U okviru ovog poglavlja je opisana kompletna strukturna karakterizacija MWCNT/PMMA nanokompozita sa razliitim udelima nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih MWCNT. Prikazani su i rezultati termičkih i nanomehaničkih ispitivanja pripremljenih nanokompozita. Na Slici 82 su prikazane tri različite funkcionalizacije MWCNT, dem-MWCNT, dapson-MWCNT i fid-MWCNT i ovako funkcionalizovane nanocevi su upotrebljene kao nanopunioci unutar PMMA matrice.



Slika 82. Strukture organskih molekula na površini funkcionalizovanih MWCNT upotrebljenih u MWCNT/PMMA nanokompozitima.

4.5.1. Strukturna svojstva MWCNT/PMMA nanokompozita

Rzultati FT-IR spektroskopije funkcionalizovanih MWCNT/PMMA nanokompozita ukazuju na postojanje nekovalentnih interakcija između nanopunioaca i polimerne matrice. Široka absorpciona traka na 3257 cm^{-1} se javlja zbog vibracija istezanja -OH grupe. Absorpcione trake polimera PMMA dominiraju spektrima nanokompozita. Trake na 2996 , 2953 i $\sim 2884\text{ cm}^{-1}$ potiču od vibracija istezanja C-H veze (-CH₂, -CH₃) [328]. Najuo ljivija promena u spektrima je vezana za intenzitet dve, delimično preklapljene trake, na 1730 i 1690 cm^{-1} . Traka na 1730 cm^{-1} predstavlja vibracije istezanja estarske karbonilne grupe (C=O veze). Traka na 1691 cm^{-1} se pojavljuje kao šolder (*shoulder*) u spektru istog polimera. Ova dva signala se delimično preklapaju i njihove relativne visine (intenziteti) se menjaju u zavisnosti od udela MWCNT. Sa povećanjem sadržaja funkcionalizovanih MWCNT u nanokompozitu, menja se i odnos intenziteta signala u korist trake na 1691 cm^{-1} , sugerišući postojanje slabih fizičkih interakcija između polimera i nanopunioaca. Nespecifične interakcije između molekula dapsona na grafenskoj površini MWCNT i -COOH grupe polimera se uspostavljaju posredstvom vodoničnih i - veza. Signal na $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ potiče od simetričnih vibracija -CH₂ grupe. Absorpciona traka na 1380 cm^{-1} se javlja kao posledica savijanja C-H veze u -CH₃ grupi. Signali između 1270 i 990 cm^{-1} pripadaju C-O grupi. Trake na 1269 i 1245 cm^{-1} su karakteristične za istezanje C-O veze kuplovano sa istezanjem C-C-O grupe u PMMA [329]. Pikovi na 1192 i 1153 cm^{-1} se javljaju zbog deformacija C-H veze. Na 988 cm^{-1} se nalazi traka koja odgovara deformacijama savijanja C-H veze u ravni. Absorpciona traka na 753 cm^{-1} predstavlja savijanje C=O veze u ravni i van ravni [330]. Karakteristične absorpcione trake su prisutne u spektrima svih pripremljenih nanokompozita. U spektrima nisu uođeni signali koji bi mogli pripadati funkcionalnim grupama na površini MWCNT jer dolazi do preklapanja dominantnijim PMMA signalima. Promene u spektrima nanokompozita u odnosu na spektar istog polimera se ogledaju u promeni intenziteta signala i blagog pomeranja absorpcionih traka. FT-IR spektri nanokompozita sa dapson-MWCNT su prikazani na Slici 83.

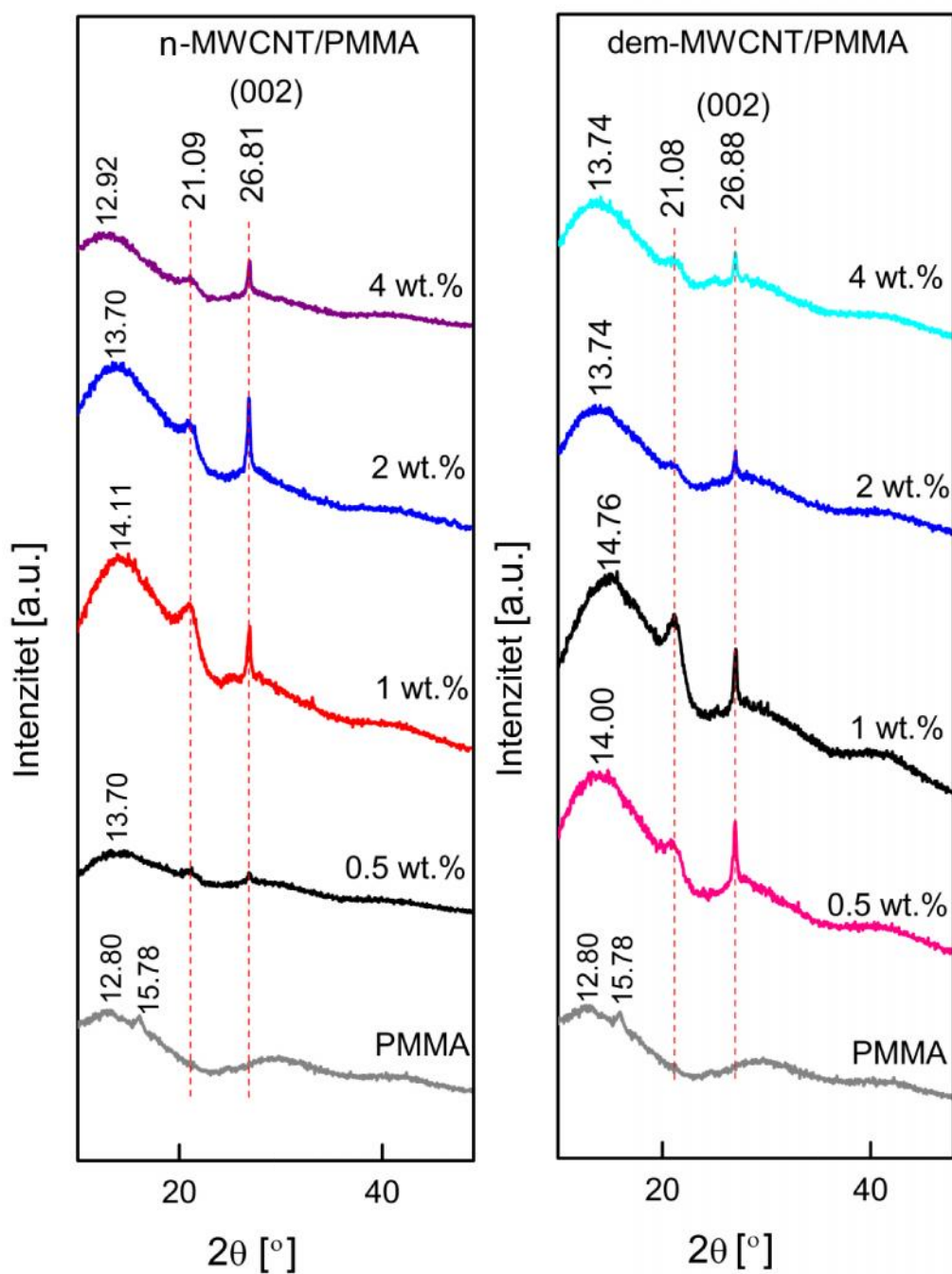


Slika 83. FT-IR spektri nanokompozita dapson-MWCNT/PMMA

Rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) dobijeni su difraktogrami istog polimera i nanokompozita prikazanih na Slikama 84–85. Difraktogrami svih nanokompozita imaju široke difrakcione signale karakteristične za amorfne polimere. Stepennost u ovakvim amornim polimernim strukturama (stepen amornosti) se određuje merenjem intenziteta radijalne distribucije. Široke difrakcione linije sugerišu veliki stepen neuređenosti polimernih lanaca [331]. Prvi difrakcioni maksimum kod istog polimera se nalazi na vrednosti 2θ od $12,80^\circ$ i odnosi se na raspodelu i uređenju

PMMA lanaca, dok se drugi difrakcioni maksimum nalazi na $\sim 21^\circ$ i odnosi se na ure enost unutar glavnih lanaca [332]. Drugi difrakcioni maksimum je kod istog polimera, u ovoj studiji, pomeren ka nešto nižim vrednostima 2θ (na $15,78^\circ$). U difraktogramima nanokompozita dolazi do pomeranja ovog signala na oko $21,0^\circ$ i difrakcioni maksimumi postaju uži ukazuju i na veći i stepen ure enosti unutar MWCNT/PMMA nanokompozita.

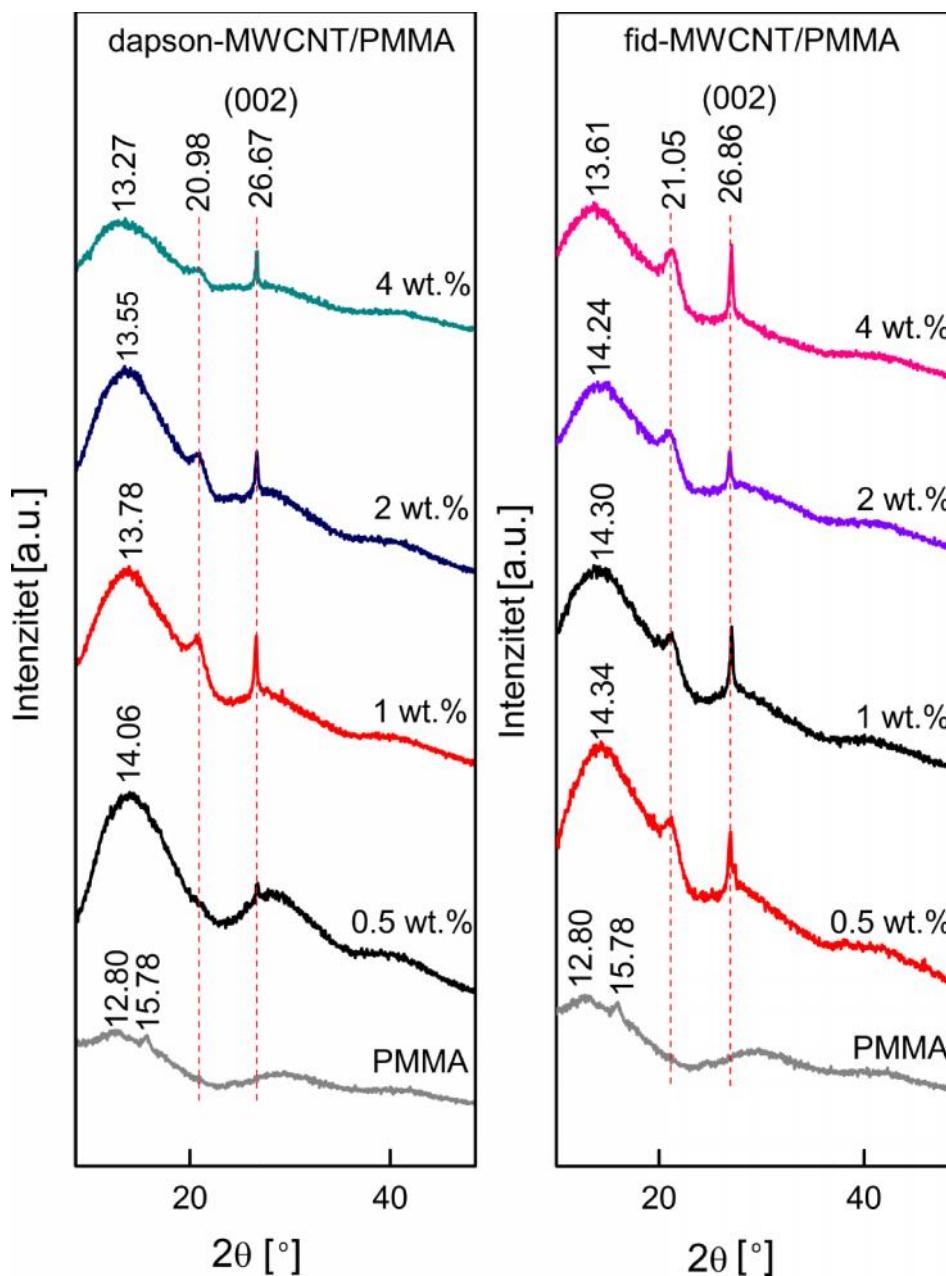
Na Slikama 84–85 difuzni difrakcioni maksimumi na niskim vrednostima 2θ (oko 14°), pripadaju PMMA i generalno postaju uži sa dodatkom većeg procenta funkcionalizovanih MWCNT. Ova trend je uočena u difraktogramima svih nanokompozita i javlja se kao posledica boljeg pakovanja PMMA lanaca u prisustvu MWCNT. Dodatak nanopunioaca izaziva pojavu novog pika u XRD difraktogramima na $2\theta \sim 26,8^\circ$. Signal na $2\theta = 26^\circ$ (ravan 002, d -vrednost je 0,34 nm) odgovara udaljenosti između koncentričnih grafenskih cilindara MWCNT [313]. Kod nanokompozita sa nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim MWCNT se javlja blago pomeranje ovog signala ka nešto većim vrednostima Braggovog ugla ($2\theta \sim 26,8^\circ$). Intenzitet signala 002 zavisi od količine i orijentacije dodatih nanocevi. Intenzitet raste sa porastom sadržaja nanocevi i opada kada su MWCNT unutar polimerne matrice horizontalno složene [333]. Mikroskopija atomske sile je potvrdila horizontalno pakovanje nanocevi unutar nanokompozita, zbog čega je intenzitet signala 002 relativno mali, iako se procenat MWCNT povećava. Drugi difrakcioni maksimum MWCNT na $2\theta = 43,4^\circ$ ($d = 0,208$ nm), koji se takođe odnosi na rastojanje između grafenskih slojeva nije primećen u difraktogramima nanokompozita, najverovatnije zbog preklapanja sa drugim signalom PMMA. Takođe je proučavan uticaj sadržaja i disperzije MWCNT na položaj, širinu i intenzitet PMMA difrakcionih maksimuma preko mere uravnogostanog rastojanja (d) i rastojanja između lanaca (R) u PMMA mreži.



Slika 84. XRD difraktogrami nanokompozita n-MWCNT/PMMA i dem-MWCNT/PMMA

Snimljeni difraktogrami nanokompozita su pokazali određene strukturne promene u pakovanju lanaca. Na Slici 84 se nalaze difraktogrami istog PMMA i nanokompozita sa n-MWCNT i dem-MWCNT. Stepen amorfности je najveći i kod samog polimera, zatim sa dodatkom n-MWCNT opada dok sadržaj MWCNT ne dostigne 2 mas%. Evidentno povećanje stepena amorfности kod nanokompozita sa 4% n-MWCNT

se javlja zbog aglomeracije nemodifikovanih MWCNT i usled toga promena u orijentaciji i pakovanju polimernih lanaca. Iz XRD difraktograma nanokompozita sa dem-MWCNT se uoava najveći i stepen ureenja unutar glavnih lanaca (signal na $21,08^\circ$) pri dodatku 1% nanopunioca.



Slika 85. XRD difraktogrami nanokompozita dapson-MWCNT/PMMA i fid-MWCNT/PMMA.

Promene u difraktogramima nanokompozita dapson-MWCNT/PMMA (Slika 85) tako e zavise od koncentracije nanopunioca. Difrakcioni maksimum na $\sim 21^\circ$ ne postoji u difraktogramu uzorka sa 0,5 mas% dapson-MWCNT (Slika 85) i njegovo odsustvo sugerise mali stepen ure enja unutar glavnih lanaca, ali se uprkos tome postiže izuzetno poboljšanje u pakovanju lanaca. Me utim, uticaj sadržaja MWCNT na stepen amorfности polimera nije konzistentan. Kod nanokompozita sa 1 i 2 mas% dapson-MWCNT se pove ava intenzitet difrakcionih maksimuma nanocevi i signali polimera (na $\sim 14^\circ$ i 21°) su uži. Intenzitet difrakcionih maksimuma polimera kod nanokompozita sa 0,5 mas% fid-MWCNT dramati no raste, a zatim sa pove anjem procentualnog sadržaja fid-MWCNT ostaje prividno konstantan.

Na osnovu rendgenske difrakcione analize može se zaklju iti da nema velikih promena u položaju difrakcionih linija i samim tim ni promena u parametrima rešetke. Parametri dati u Tablama 15–16 su saglasni sa ovom tvrdnjom. Stepem amorfности polimerne matrice je redukovan kod svih pripremljenih nanokompozita i popravljeno je pakovanje/slaganje makromolekulskih lanaca.

Tabela 15. XRD parametri MWCNT

Uzorak	2θ ($^\circ$)	d-rastojanje $d = \lambda / 2\sin \theta$ (Å)
n-MWCNT/PMMA	26,81	3,323
dem-MWCNT/PMMA	26,88	3,314
dapson-MWCNT/PMMA	26,67	3,340
fid-MWCNT/PMMA	26,86	3,316

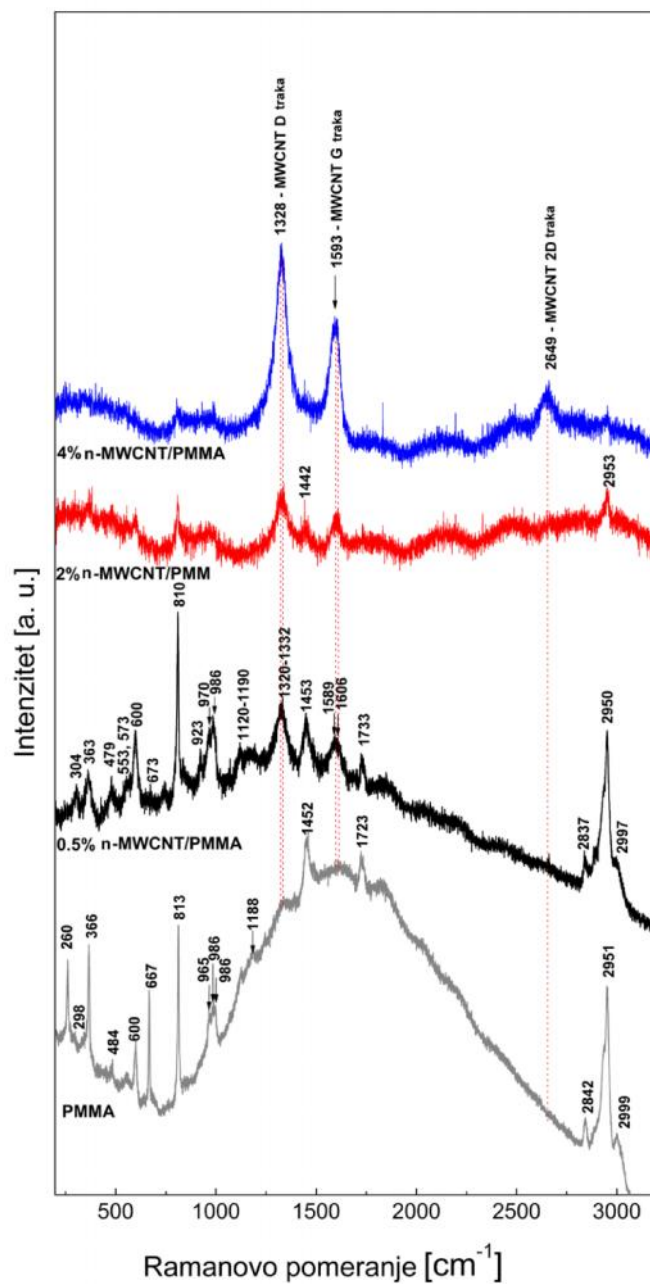
Tabela 16. XRD parametri PMMA i nanokompozita MWCNT/PMMA

Uzorak	MWCNT (%)	2θ (°)	d-rastojanje $d = \lambda / 2 \sin \theta$ (Å)	R (rastojanje između lanaca) $R = \lambda / 5 \sin \theta$ (Å)
PMMA	0	12,80	6,910	8,638
n-MWCNT/PMMA	0,5	13,70	6,458	8,073
	1	14,11	6,272	7,839
	2	13,70	6,458	8,073
	4	12,92	6,846	8,558
	dem-MWCNT/PMMA	0,5	14,00	6,321
dem-MWCNT/PMMA	1	14,76	5,997	7,496
	2	13,74	6,440	8,049
	4	13,74	6,440	8,049
	dapson-MWCNT/PMMA	0,5	14,06	6,294
dapson-MWCNT/PMMA	1	13,78	6,421	8,026
	2	13,55	6,530	8,162
	4	13,27	6,667	8,333
	fid-MWCNT/PMMA	0,5	14,34	6,172
fid-MWCNT/PMMA	1	14,30	6,189	7,736
	2	14,24	6,215	7,768
	4	13,61	6,501	8,126

Raman spektroskopijom je detaljno proučen uticaj tipa i stepena funkcionalizacije MWCNT na strukturalna svojstva nanokompozita. Raman spektri polimera i nanokompozita sa 0,5, 2, i 4 mas% nemodifikovanih MWCNT su prikazani na Slici 86. Očigledna je pojava D i G traka u spektrima svih nanokompozita. G traka se u grafitu pojavljuje kao jedan (*single*) pik oblika lorencijana, na $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$, odražavajući i tangencijalne istežu i C–C vibracije – vibracije sp^2 vezanih ugljenikovih atoma u grafitnom sloju [334]. S obzirom da je intenzitet D trake proporcionalan broju sp^3 hibridizovanih ugljenikovih atoma, kao i da je intenzitet G trake proporcionalan broju sp^2 C atoma, može se smatrati da odnos intenziteta ovih traka, I_D/I_G , ukazuje na odnos između broja C atoma sa sp^2 i sp^3 hibridizacijom unutar date rešetke. Stoga, taj odnos može predstavljati indicaciju stepena ostvarene kovalentne funkcionalizacije [334–342].

U kompozitu koji sadrži 0,5% višeslojnih ugljeničnih nanocevi se uočava D traka sa centrom na $\sim 1326 \text{ cm}^{-1}$ i G traka sa centrom na oko $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$. Maksimum G trake se zapaža u oblasti od $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$ do $\sim 1606 \text{ cm}^{-1}$, a na desnoj strani ove trake se zapaža *shoulder* na $\sim 1613\text{--}1619 \text{ cm}^{-1}$, koji se može pripisati D' traci. Kod MWCNT se G traka pojavljuje kao jedan pik oblika lorencijana, dok se kod SWCNT, naročito ako

su u pitanju SWCNT malog pre nika, G traka sastoji od nekoliko pikova (do 6 pikova) usled konfinovanja talasnog vektora fonona duž linije kruga na popre nom preseku nanocevi i efekata narušavanja simetrije povezanih sa zakrivljenoš u nanocevi, a me u tim pikovima se izdvajaju dva glavna pika: jedan na $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ (G^+) i drugi na $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ (G^-). Prvi od ova dva glavna pika unutar G trake je povezan sa vibracijama ugljenikovog atoma duž ose nanocevi (LO fonon) i njegova frekvencija je osetljiva na vrstu dopanata, dok je G^- traka povezana sa vibracijama ugljenikovih atoma duž linije kruga na popre nom preseku nanocevi (TO fonon) i njen oblik zavisi od pre nika nanocevi i od toga da li su date ugljeni ne nanocevi poluprovodne ili provodne [343]. Me utim, u višeslojnim ugljeni nim nanocevima je cepanje G linije na G^+ i G^- komponentu slabo izraženo (efekat je "razmazan") zbog distribucije vrednosti dijametra nanocevi u pojedinim slojevima i zbog varijacija izme u razli itih MWCNT unutar datog ansambla nanocevi [343,344]. Generalno se smatra da energija G trake ne zavisi od energije laserske ekscitacije, tj. da ne pokazuje disperzivno ponašanje, pa se položaj ove trake o ekuje na oko 1582 cm^{-1} , nezavisno od talasne dužine laserske pobude. Potrebno je imati u vidu da frekvencija G trake raste sa smanjenjm pre nika ugljeni nih nanocevi, tako da ukoliko srednjem spoljašnjem pre niku nanocevi od $\sim 70 \text{ nm}$ odgovara položaj G trake na $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, onda se za spoljašnji pre nik nanocevi od $\sim 20 \text{ nm}$ može o ekivati pomeraj G trake ka višim frekvencijama, bliskim vrednosti od 1590 cm^{-1} . Tako e, prisustvo naprezanja uti e na pomeranje položaja G^+ i G^- komponenti, ka nižim ili višim frekvencijama. D' traka poti e od narušavanja simetrije usled mikroskopske veli ine sp^2 kristalita, a uslovljena je i prisustvom defekata. Naj eš e je nižeg intenziteta od G trake, pa se pojavljuje kao *shoulder* na G traci, na strani viših frekvencija (uglavnom oko $1600\text{-}1624 \text{ cm}^{-1}$) [124,345–350].



Slika 86. Raman spektri PMMA i nanokompozita n–MWCNT/PMMA

Poznato je da se D traka javlja kako u grafitu, tako i u grafenu i u ugljeni nim nanocjevima, a uzrokovana je duplim rezonantnim procesom u blizini K i ta aka Brillueneve zone, pri emu taj proces pored jednog neelasti nog rasejanja uklju uje i jedno elasti no rasejanje uslovljeno prisustvom defekta [345,349]. Za razliku od toga, *overtone* D trake, tzv. 2D (ili G') traka se odnosi samo na neelasti no rasejanje, koje uklju uje dvofononski proces. Iz literturnih podataka sledi da je D traka obi no

izražena u slučaju postojanja neuređenosti u sp^2 strukturi ugljenih nanocevi, odnosno da ova traka uključuje rasejanje sa defekata koji narušavaju bazičnu simetriju grafenskog sloja (D je *disorder-induced Raman band*) [10]. S obzirom da su intenziteti D i G traka direktno proporcionalni broju sp^2 i sp^3 hibridizovanih atoma, odnos I_D/I_G se može koristiti za kvantifikaciju defekata [345]. Takođe, treba imati u vidu da D traka generalno pokazuje izrazito disperzivno ponašanje, tako što položaj i intenzitet ove trake zavise od energije laserske ekscitacije. Pri tome intenzitet D trake raste sa porastom talasne dužine laserske linije, a njen položaj se pomera ka nižim frekvencijama [351]. Za talasnu dužinu laserske ekscitacije od $\lambda = 457,9$ nm intenzitet D trake istih CNT, sa zanemarljivom koncentracijom defekata, praktično je uvek niži od intenziteta G trake [351], dok je za $\lambda = 514,5$ nm još niži, mada može biti i blizak po intenzitetu, zavisno od prenika nanocevi [335,352]. Sa druge strane, za ekscitaciju laserom talasne dužine od 785 nm, 830 nm, ili 1064 nm je odnos intenziteta obrnut. Što se tiče slučaja laserske ekscitacije talasnom dužinom od 633 nm, koja je primenjena u ovim istraživanjima, u literaturnim prikazima Raman spektara istih CNT i CNT unutar PMMA matrice, postoje primeri gde je $I_D/I_G > 1$, ali i slučajeva gde je $I_D/I_G < 1$ [334,345,353,354]. Poznato je da su trake radijalnog dišućeg moda (*radial breathing mode – RBM*), koje potiču od oscilacija atoma nanocevi u fazi duž radijalnog pravca, karakteristične za jednoslojne i dvoslojne ugljenične nanocevi i nalaze se u oblasti od 100 do 300 cm^{-1} ili od 200 do 400 cm^{-1} , pa one mogu služiti za identifikaciju i razlikovanje CNT od grafita. Međutim, sasvim je uobičajeno da se RBM-trake ne zapažaju u Raman spektru MWCNT, naročito ukoliko je unutrašnji prečnik ugljeničnih nanocevi veći od 2 nm [348]. Stoga, u spektrima nanokompozita RBM trake nisu zapažene, odnosno vrlo su slabog intenziteta i ne izdvajaju se u odnosu na pozadinski spektar.

Što se tiče promena u PMMA trakama, u odnosu na spektar čistog PMMA, može se konstatovati da pri dodatku od 0,5% MWCNT PMMA traka na 260 cm^{-1} drastično opada, dok, sa druge strane, intenzitet PMMA traka na ~ 298 cm^{-1} i na ~ 484 cm^{-1} raste i te trake se pomeraju na 304 cm^{-1} (*blue shift*) i 479 cm^{-1} (*red shift*), respektivno. Takođe bitno opada i intenzitet PMMA trake na 667 cm^{-1} , dok PMMA traka na 600 cm^{-1} ostaje dosta izražena, iako je ona slabijeg intenziteta u čistom PMMA. Raste i intenzitet PMMA trake u oblasti 970–990 cm^{-1} .

Sa pove anjem koncentracije MWCNT u PMMA matrici (2% n-MWCNT/PMMA), može se konstatovati da je izraženost PMMA traka u odnosu na pozadinski spektar slabija. Ipak, jasno se uo ava PMMA traka na $\sim 810\text{ cm}^{-1}$, dok se trake koje su u istom PMMA bile na vrednostima od 1452 cm^{-1} i 2951 cm^{-1} pomeraju na 1442 cm^{-1} (*red shift*) i 2953 cm^{-1} (*blue shift*). Od MWCNT traka se i dalje uo avaju samo D i G traka, koje nisu dovoljno oštre da bi se razmatrao njihov eventualni pomeraj u odnosu na 0,5% n-MWCNT/PMMA uzorke (Slika 86).

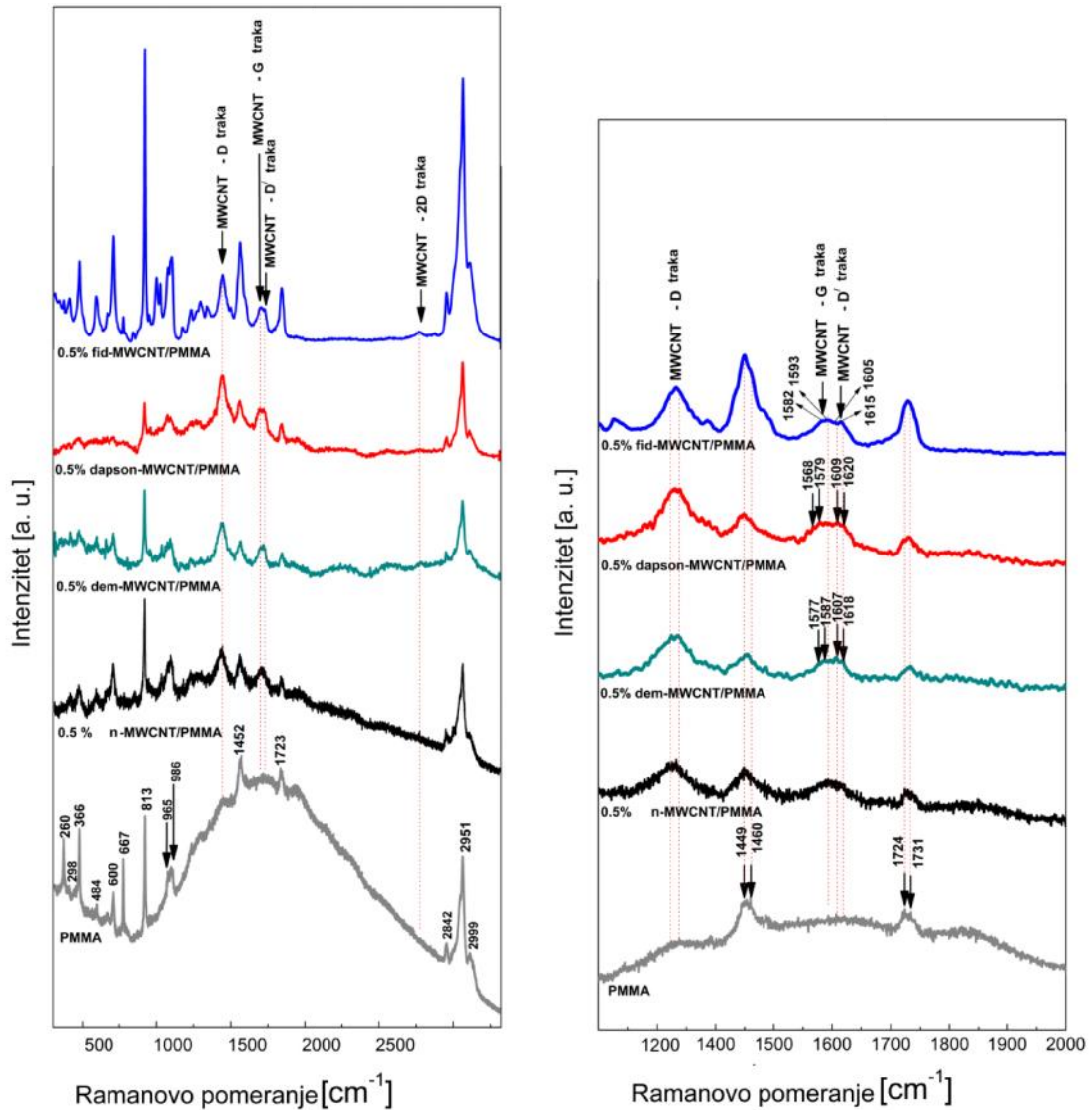
U nanokompozitu koji sadrži 4% MWCNT prime uje se da su D i G trake ugljeni nih nanocevi oštrije. D traka se zapaža na 1328 cm^{-1} , dok se maksimum G trake zapaža u oblasti od 1582 cm^{-1} do 1610 cm^{-1} (najviša vrednost pika je na 1593 cm^{-1} , ali to nije položaj centra pika). Izgleda da odnos I_D/I_G u Raman spektrima nanokompozita blago opada sa porastom koncentracije MWCNT (odnos visina traka D i G opada sa vrednosti 2,1 kod 0,5% n-MWCNT/PMMA, na 1,67 za 2% n-MWCNT/PMMA i kona no na 1,62 za 4% n-MWCNT/PMMA).

Kod uzorka 4% n-MWCNT/PMMA se prime uje i G' traka koja predstavlja *overtone* D trake ($G'=2D$) na 2649 cm^{-1} . U literaturnim podacima je naglašeno da se ova traka pojavljuje usled jakog kuplovanja izme u dva fonona i/ili izme u fonona i elektrona koji imaju sli an talasni vektor u blizini K ta ke unutar dvodimenzionalne Brillouinove zone grafita [345], tako da je ta traka uslovljena procesom neelasti nog rasejanja fonona. Za razliku od D i D' trake, G' traka nije uslovljena postojanjem defekata u strukturi ugljeni nih nanocevi i zapažena je i u sp^2 ugljeni nim strukturama bez defekata.

Tako e je o igledno da se PMMA traka, koja je u istom PMMA bila na $\sim 810\text{ cm}^{-1}$, pomera na 804 cm^{-1} (*red shift*), a trake na 923 cm^{-1} i 990 cm^{-1} se pomeraju na 930 cm^{-1} (*blue shift*) i 985 cm^{-1} (*red shift*). Pri tome intenzitet prve trake bitno opada u odnosu na druge dve pomenute trake, a tako e opada i intenzitet trake na 2953 cm^{-1} , dok se traka na 2837 cm^{-1} pomera na 2826 cm^{-1} (*red shift*) i postaje izraženija.

Na Slici 87 su prikazani Raman spektri nanokompozita sa istim procentom (0,5%) funkcionalizovanih MWCNT. Dodatak dem-MWCNT polimeru, umesto n-MWCNT uzrokuje blag porast intenziteta MWCNT pikova u odnosu na PMMA pikove, mada spektar u celini veoma li i na spektar PMMA sa nemodifikovanim MWCNT. Nazire se 2D traka na $\sim 2675\text{ cm}^{-1}$ i odnos I_D/I_G raste, što je indikacija uspešno ostvarene

kovalentne funkcionalizacije zidova MWCNT, jer pomenuti porast intenziteta D trake u odnosu na G traku u Raman spektru MWCNT odražava konverziju sp^2 veza ugljenikovih atoma na bo nim zidovima MWCNT u sp^3 hibridizovano stanje [347]. Primetno je cepanje u vrhu G trake, pri emu je najviša ta ka G trake smeštena na $\sim 1607 \text{ cm}^{-1}$. D' traka (*shoulder* efekat na desnoj strani G trake) se nalazi na $\sim 1618 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 87. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 0,5% modifikovanih MWCNT.

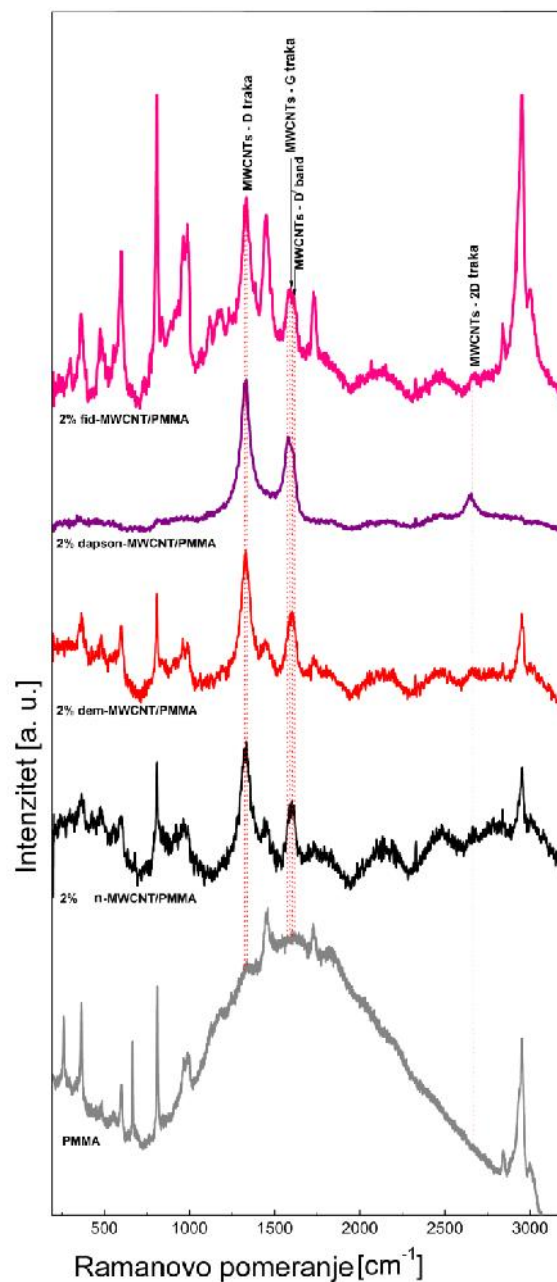
Ukoliko se u polimer kao punioci inkorporiraju dapson-MWCNT, signali MWCNT postaju izraženiji u odnosu na PMMA signale, naro ito PMMA signale u oblasti do 1210 cm^{-1} . Može se uvideti da pri dodatku 0,5% dapsonom modifikovanih

MWCNT u PMMA matricu raste stepen amorfности PMMA u odnosu na nanokompozite sa 0,5% dem-MWCNT i 0,5% n-MWCNT. Odnos I_D/I_G raste, u odnosu na nanokompozit sa dem-MWCNT što ukazuje na veći stepen interakcija između dapson-MWCNT i polimerne matrice. Maksimum G trake se nalazi između 1579 cm^{-1} i 1611 cm^{-1} , a D' traka se pojavljuje na $\sim 1618\text{ cm}^{-1}$.

U nanokompozitu sa 0,5% fid-MWCNT se pojavljuje suprotan trend, opada intenzitet MWCNT signala u odnosu na PMMA signale, usled čega PMMA linije dominiraju spektrom. Doprinose 2D linije ugljenih nanocevi na 2665 cm^{-1} je jedva primetan. Jasno se pojavljuje PMMA linija na 888 cm^{-1} , koja je pri tome odvojena od linije na $\sim 914\text{ cm}^{-1}$. Kod nanokompozita sa dapson-MWCNT te linije su praktično neopazive, dok se kod uzoraka sa dem-MWCNT i n-MWCNT javlja samo po jedan signal na ~ 926 i 923 cm^{-1} . Pri dodatku 0,5% fid-MWCNT u PMMA matricu opada stepen amorfности polimera. Manje je primetno cepanje G trake, mada ona ostaje široka, što znači da se, verovatno, sastoji od više komponenti. Traka D' (*shoulder* na desnoj strani G trake) se pojavljuje na $\sim 1615\text{--}1617\text{ cm}^{-1}$. Odnos I_D/I_G je približno isti kao u nanokompozitu sa dapsonom funkcionalizovanim MWCNT.

Na Slici 88 su prikazani nanokompoziti sa istim procentualnim sadržajem (2%) različitih modifikovanih nanocevi. Ukoliko se PMMA matrici dodaju dem-MWCNT u procentu od 2%, umesto nemođifikovanih MWCNT, ne dolazi do velike promene signala u Raman spektrima. Intenzitet MWCNT signala neznatno raste u odnosu na PMMA signale, mada spektar u celini veoma liči na spektar sa n-MWCNT. Odnos I_D/I_G takođe blago raste. Dodatak 2% dapson-MWCNT za posledicu ima dalje povećanje intenziteta MWCNT linija i njihovu dominaciju u spektru. Zaključuje se da dodatak 2% dapson-modifikovanih MWCNT u PMMA matricu ima za posledicu povećanje stepena amorfности PMMA u poređenju sa nanokompozitom 2% dem-MWCNT/PMMA ili u odnosu na nanokompozit sa nemođifikovanim MWCNT. Jasno se pojavljuje i 2D linija na $\sim 2654\text{ cm}^{-1}$. Odnos I_D/I_G je vrlo sličan kao u uzorku sa dem-MWCNT.

U Raman spektru nanokompozita sa 2% fid-MWCNT dominiraju PMMA signali. Doprinose 2D linije ugljenih nanocevi na 2665 cm^{-1} je mali i odnos I_D/I_G neznatno raste u odnosu na nanokompozite sa dem-MWCNT i dapson-MWCNT. To ukazuje na promenu tipa hibridizacije (sp^2 u sp^3) i povećano prisustvo površinskih defekata kao posledica kovalentne funkcionalizacije.

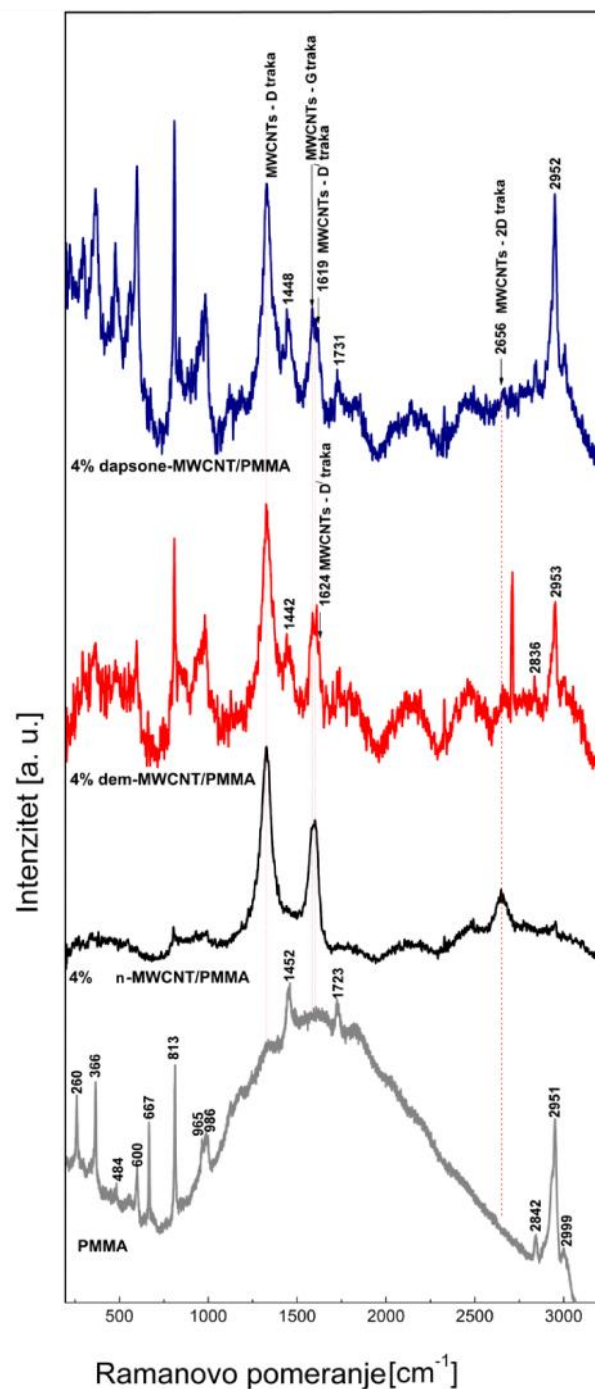


Slika 88. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 2% modificovanih MWCNT.

Slika 89 prikazuje Raman spektre nanokompozita sa 4% razli ito funkcionalizovanih MWCNT. Intenziteti D i G traka u ovim nanokompozitima su ve i u odnosu na nanokompozite sa manjim procentualnim udelima nanopunioca. G traka se pojavljuje kao kompleks signala sa maksimumom u oblasti od 1582 cm^{-1} do 1608 cm^{-1} . Maksimum D trake se nalazi na $\sim 1327\text{ cm}^{-1}$, dok se široka G traka nalazi na 2649 cm^{-1} . Odnos $I_D/I_G > 1$. Generalno, MWCNT signali dominiraju Raman spektrima nanokompozita pri procentualnom sadržaju od 4% funkcionalizovanih MWCNT.

Stepen ure enosti polimera pri ovom sadržaju nanopunioca opada, odnosno stepen amorfности raste. Cepanje G linije kod dem-MWCNT/PMMA je izraženije nego u nanokompozitu sa 4% n-MWCNT. Osim toga, uoava se jasno izdvojen *shoulder* efekat na desnoj strani G trake, oko $\sim 1624\text{ cm}^{-1}$, koji potie od D' trake indukovane porastom neure enosti u strukturi i u skladu je sa porastom intenziteta D trake u odnosu na intenzitet G trake. Intenzitet 2D trake MWCNT (na oko 2656 cm^{-1}) opada, iako se na strani tog pika ka višim frekvencijama izdvaja vrlo oštra linija na 2711 cm^{-1} , karakteristi na za amorfni ugljenik. Pored MWCNT signala, u spektru se jasno uoavaju i PMMA signali koji postoje i u spektru istog polimera. Vrednosti frekvencija pomenutih PMMA signala iznose: $\sim 809\text{ cm}^{-1}$, 980 cm^{-1} i 2953 cm^{-1} za trake najve eg intenziteta, ~ 366 , 597 , 1442 cm^{-1} za trake nešto slabijeg intenziteta i ~ 661 , 1725 - 1740 i 2836 cm^{-1} za trake najmanjeg intenziteta. Dodatak 4% dapson-MWCNT redukuje intenzitet svih MWCNT signala u spektru. I_D/I_G odnos raste sa porastom stepena funkcionalizacije (od dem-MWCNT do dapson-MWCNT). D' traka se zapaža na $\sim 1619\text{ cm}^{-1}$.

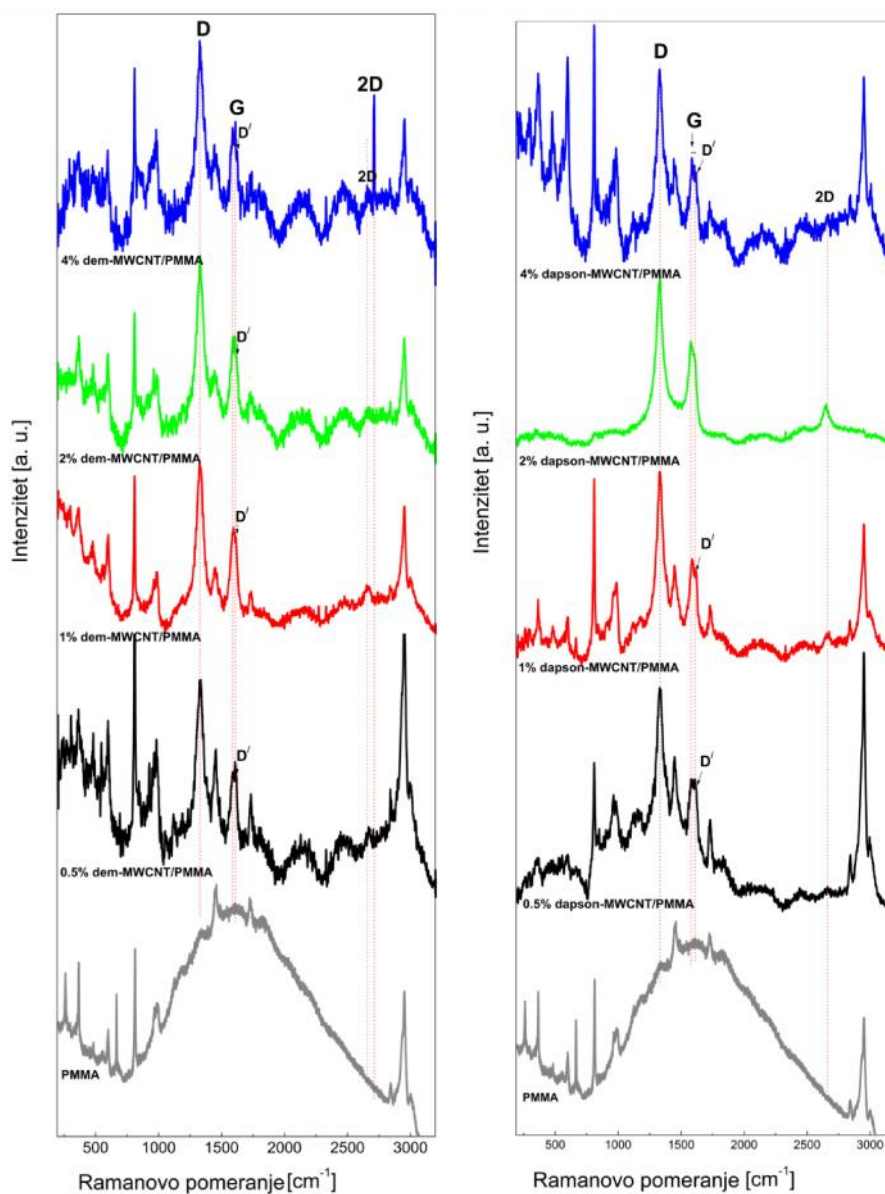
Rezultati Raman spektroskopije ukazuju da je najve i stepen ure enosti u amorfnoj polimernoj strukturi nanokompozita sa dem-MWCNT postignut kod uzoraka 0,5% dem-MWCNT/PMMA i 1% dem-MWCNT/PMMA. Ne uoava se jednozna nost u promeni odnosa I_D/I_G sa porastom koncentracije dem-MWCNT u nanokompozitu. I_D/I_G odnos najpre opada sa porastom udela dem-MWCNT od 0,5 do 1%, zatim raste pri udelu od 2%, da bi na kraju još jednom opao kada koncentracija dem-MWCNT u nanokompozitu dostigne 4%.



Slika 89. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa 4% modificovanih MWCNT.

U zavisnosti od koncentracije dapson-MWCNT u nanokompozitu, razlike PMMA trake su pojačane ili prigušene. U uzorcima sa 0,5% dapson-MWCNT su intenzivnije PMMA trake na 2952 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} , kao i traka sa maksimumom u oblasti od 1118 cm^{-1} do 1187 cm^{-1} , dok su trake u oblasti ispod 670 cm^{-1} slabo izražene. Najmanji stepen ureenja amorfne polimerne strukture je

konstatovan kod nanokompozita sa 2% dapson-MWCNT. Analogno dem-MWCNT/PMMA uzorcima, kod dapson-MWCNT/PMMA i fid-MWCNT/PMMA se tako e ne zapaža jednozna nost u promeni I_D/I_G odnosa sa porastom koncentracije nanopunioca. Najve i stepen ure enosti u amorfnoj polimernoj strukturi nanokompozita sa fid-MWCNT je postignut pri dodatku od 0,5% nanopunioca. G traka je u svim uzorcima široka (sastoji se od više komponenti), a 2D traka slabo izražena i široka. Raman spektri nanokompozita dem-MWCNT/PMMA i dapson-MWCNT/PMMA sa razli itim procentualnim udelima nanocevi su prikazani na Slici 90.



Slika 90. Raman spektri PMMA i nanokompozita sa razli itim procentom dem-MWCNT i dapson-MWCNT.

4.5.2. Termička stabilnost MWCNT/PMMA nanokompozita

Termička stabilnost MWCNT/PMMA nanokompozita je proučavana diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Temperature staklastog prelaza (T_g), dobijene iz DSC termograma za isti polimer i nanokompozite sa različitim udelom nanopunioaca su prikazane u Tabeli 17. Potrebno je naglasiti da čak i tragovi zaostalog rastvarača nakon sušenja filmova mogu uzrokovati pomeranje T_g ka nižim temperaturama [355].

Postepen porast vrednosti T_g sa porastom udela MWCNT u polimeru je primećen kod nanokompozita *de*-MWCNT/PMMA i *fid*-MWCNT/PMMA što ukazuje na ograničenu pokretljivost polimernih lanaca kao posledica interakcija nanopunioaca i PMMA. Aglomeracija nemodifikovanih MWCNT i neravnomerna distribucija pri velikom udelu (4%) su najverovatnije razlozi za slabiji efekat ograničavanja pokretljivosti makromolekulskih lanaca i niže vrednosti T_g kod nanokompozita 4% *n*-MWCNT/PMMA. Ipak, interakcije polimer–nanopunioaci u nekoj meri redukuju pokretljivost PMMA segmenata, što se ogleda u porastu T_g u odnosu na isti PMMA [356]. U slučaju nanokompozita sa *fid*-MWCNT, optimalna raspodela, uniformna disperzija unutar polimera i pakovanje nanoestica koje ograničava pokretljivost makromolekulskih PMMA lanaca se postiže pri najvećem procentu nanopunioaca.

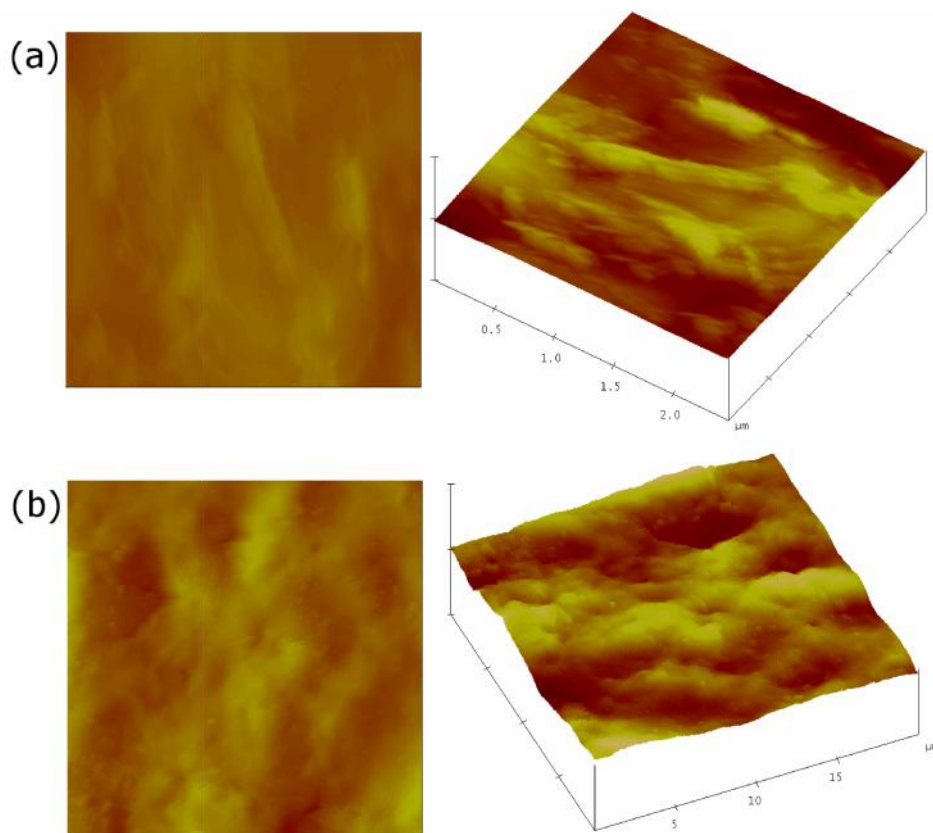
Tabela 17. Rezultati DSC analize

Uzorak	MWCNT (%)	T_g (°C)	Q(J/g)
PMMA	0	66,91	-2,51
dapson-MWCNT/PMMA	0,5	64,97	-2,39
	1	130,48	-12,06
	2	73,84	-2,82
	4	69,61	-0,50
n-MWCNT/PMMA	0,5	72,49	-1,39
	1	81,10	-
	2	84,44	-1,09
	4	72,05	-0,45
dem-MWCNT/PMMA	0,5	69,41	-1,30
	1	75,03	-1,42
	2	93,60	-
	4	104,35	-1,91
fid-MWCNT/PMMA	0,5	75,00	-1,13
	1	76,75	-1,13
	2	78,54	-1,35
	4	96,87	-5,04

Postepeno povećanje vrednosti T_g sa koncentracijom nanocevi je konstatovano kod nanokompozita sa n-MWCNT (do 2%) i dapson-MWCNT (do 1%). Kod većih procenata ne postoji jednoznačnost u promeni T_g sa porastom koncentracije nanopunioca. Stvaranje specifične mreže dapson-MWCNT pri malim koncentracijama (1%) unutar polimera se manifestovalo izuzetno visokom temperaturom staklastog prelaza. Ova mreža je očigledno omogućila potpuno drugačije pakovanje PMMA lanaca i u velikoj meri, verovatno usled jakih interakcija polimer-nanopunioči ograničila pokretljivost makromolekulskih lanaca. Dalji porast udela dapson-MWCNT unutar polimera uzrokuje pad T_g ukazujući da se optimalna struktura, interakcije na površini i termička stabilnost postižu pri dodatku 1% nanopunioca. Snažno adsorbovan polimer na nanopunioču u tankom sloju se ponaša kao nehomogena gusta mrežna struktura. Polimer u okolini nanopunioca se nalazi u delimično istegnutoj konformaciji i teži da se komprimuje zbog čega je lokalno veća gustina materijala. Veća gustina kalemljenja, odnosno broj i intenzitet interakcija polimerni segmenti/funkcionalnosti nanopunioca dovode do porasta temperature staklastog prelaza. Rezultati DSC analize jasno ukazuju da prisustvo funkcionalizovanih MWCNT u PMMA polimeru povećava termičku stabilnost polimerne matrice.

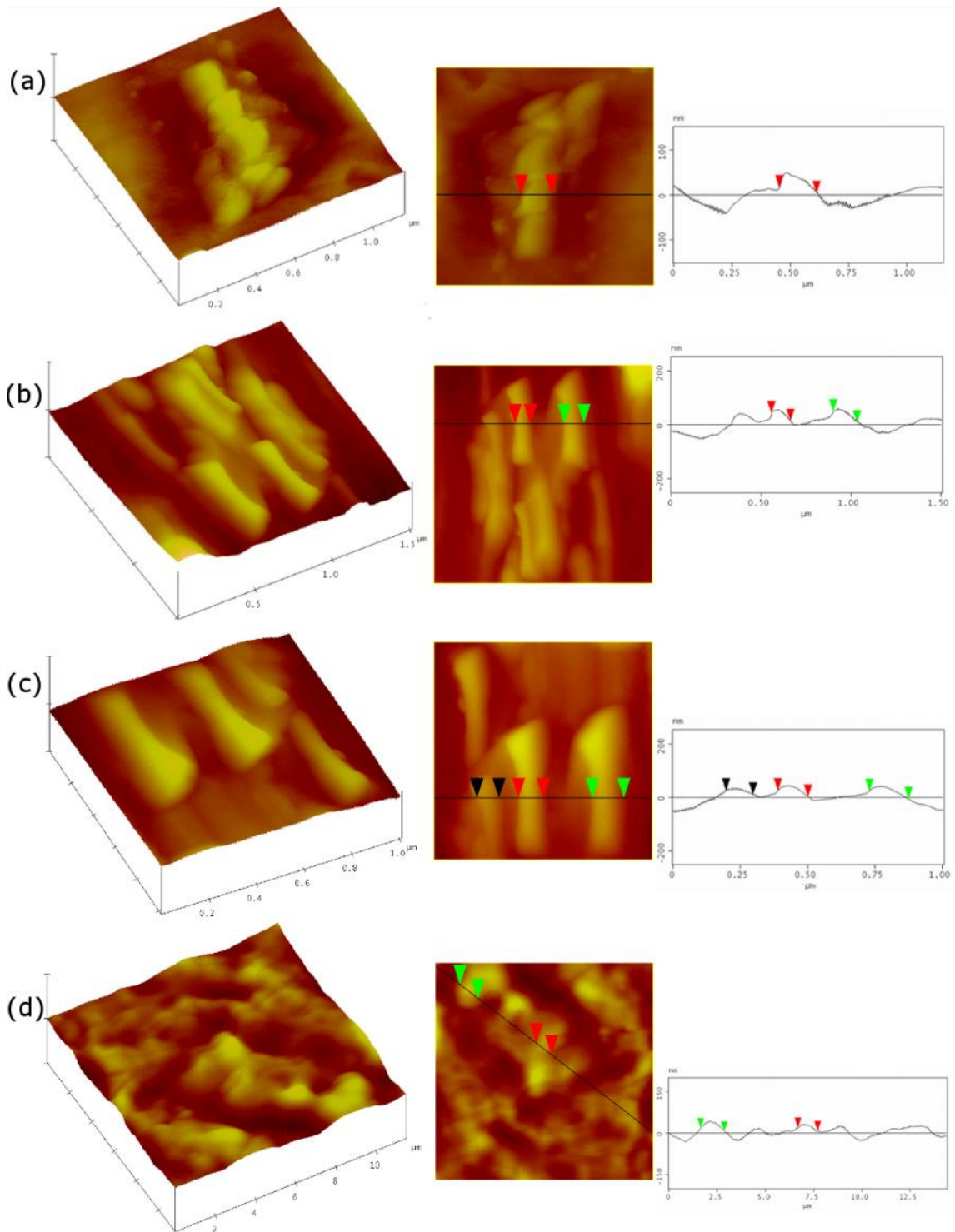
4.5.3. Morfologija MWCNT/PMMA nanokompozita

Mikroskopijom atomskih sila (AFM) je proučavana površinska topologija nanokompozitnih filmova. AFM metodom su ispitivani nanokompozitni filmovi sa 0,5 i 1 mas% funkcionalizovanih nanocevi, kako bi se dobile informacije o položaju, orijentaciji i raspodeli nanopunioaca unutar polimerne matrice. Reprezentativne AFM slike nanokompozita su prikazane na Slikama 91–92.



Slika 91. AFM slike (a) PMMA površine ($2,5 \times 2,5 \times 1,5 \mu\text{m}$) i (b) nanokompozita sa 0,5% dem-MWCNT ($20 \times 20 \times 5 \mu\text{m}$)

AFM slike istog polimera PMMA i nanokompozita sa 0,5 mas% dem-MWCNT se nalaze na Slici 91. Uo avaju se upadljivo ravne površine imale površinske hrapavosti kod oba uzorka.



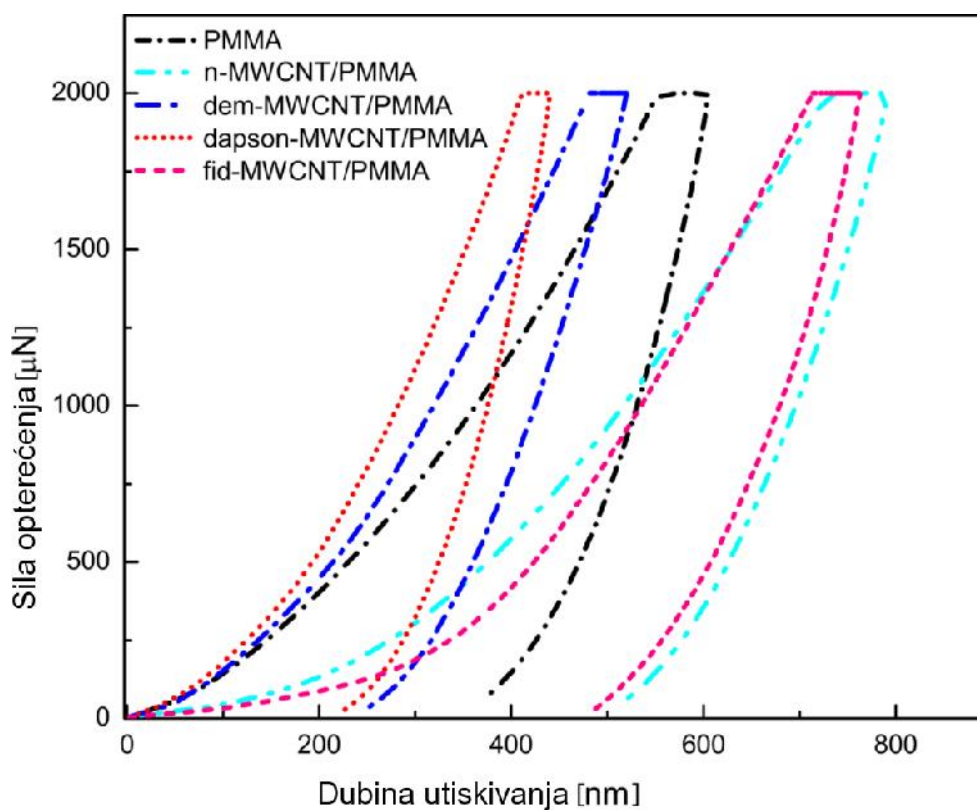
Slika 92. 3D i 2D AFM slike i profili (a) 0,5% dapson-MWCNT/PMMA ($1,2 \times 1,2 \times 0,2 \mu\text{m}$), (b) 1% dapson-MWCNT/PMMA ($1,5 \times 1,5 \times 0,5 \mu\text{m}$), (c) uveli ane nanocevi sa Slike 91 (b) ($1 \times 1 \times 0,2 \mu\text{m}$), (d) 1% dem-MWCNT/PMMA ($12 \times 12 \times 2 \mu\text{m}$)

AFM analiza nanokompozita sa 0,5% dapson-MWCNT, predstavljena na Slici 92a, potvrđuje prisustvo individualnih ugljenih nanocevi blizu površine filma (nanocevi vidljivo izranjaju iz unutrašnjosti polimera) kao i malih agregata MWCNT. Nanocevi dapson-MWCNT, približne širine oko 160 nm su delimično inkorporirane unutar PMMA matrice. Veća koncentracija dapson-MWCNT u polimeru (Slika 92b) dovodi do pojave horizontalno orijentisanih, uređenih nanocevi na površini nanokompozitnih filmova. Iako na prvi pogled izgleda da nanocevi dapson-MWCNT izranjaju na površinu filma, one su zapravo obložene debelim slojem polimera. Dimenzije obeleženih nanocevi na površini polimera su u opsegu 130–180 nm. Slika 92c uveličava izabranu oblast sa Slike 92b. Slika 92d, prikazuje nanokompozit sa 1 mas% dem-MWCNT, na ovom uzorku se ne mogu primetiti pojedinačne nanocevi, stoga se zaključuje da su nanoestice inkorporirane unutar polimerne matrice. Širine obeležene na Slici 92d se nalaze u opsegu od 1 do 1,5 μm , a mala površinska hrapavost nanokompozita sa 1 mas% dem-MWCNT potvrđuje ovu pretpostavku. Veća koncentracije nanopunioaca (2%) rezultuje pojavom velikog broja MWCNT na površini nanokompozita i izuzetno povećanom hrapavošću, sprečavajući i na taj način prilaz AFM tipa površini filma. Različita pokretljivost polimernih lanaca se javlja usled sternih smetnji i interakcija na me upovršini polimer/nano estica i u velikoj meri utiče na svojstva finalnih nanokompozita. Dapsonom funkcionalizovane MWCNT sadrže fragmente koji mogu uspostaviti snažne dipol-dipol i dipol/ interakcije. Poboljšanje stepena interakcija i mehaničko preplitanje obezbeđuju dobru adheziju na me upovršini u uzorku dapson-MWCNT/PMMA.

4.5.4. Nanomehanička karakterizacija MWCNT/PMMA nanokompozita

Nanoindentacijom su proučavana nanomehanička svojstva, redukovani modul elastičnosti i vrstoa istog polimera i nanokompozitnih filmova. Karakteristični profili ostvarenih sila reakcije i dubine dobijenih deformacija snimljeni tokom indentacije PMMA i nanokompozitnih filmova sa 1 mas% nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih MWCNT su prikazani na Slici 93. Na nanoindentacionim krivama nema diskontinuiteta koji se inače javlja kao posledica pukotina i fraktura u uzorku. Maksimalna indentaciona dubina (dubina utiskivanja) je izmerena kod uzorka

nanokompozita sa nemodifikovanim MWCNT. Uzorci sa fid-MWCNT tako e pokazuju mali otpor na primenjenu silu optere enja, dok je najve i otpor zabeležen kod kompozita sa nanopuniocem dapson-MWCNT. Nakon postizanja maksimalne sile indentacije, krive na Slici 93 dostižu plato, a zatim sledi relaksacija uzorka. vrsto a (H) i modul elasti nosti (E) nanokompozitnih filmova su izra unati Oliver–Par metodom (Oliver–Pharr) [277] i prikazani u Tabeli 18.



Slika 93. Rezultati nanoindentacije.

Tabela 18. Prosečne vrednosti redukovanog modula elastičnosti i vrsto e PMMA filma i nanokompozitnih filmova sa istim masenim udelom MWCNT (1%)

Uzorak	Modul elastičnosti, GPa	vrsto e, GPa
PMMA	5,42±0,17	0,320±0,012
n-MWCNT/PMMA	2,91±0,13	0,165±0,014
dem-MWCNT/PMMA	5,23±0,19	0,504±0,021
dapson-MWCNT/PMMA	8,47±0,21	0,596±0,019
fid-MWCNT/PMMA	3,65±0,11	0,190±0,011

Njave e vrednosti vrsto e i modula elastičnosti su izmerane kod nanokompozita dapson-MWCNT/PMMA što je indikacija optimalne interkonekcije (intenziteta me upovršinskih interakcija) između polimernih lanaca i dapson funkcionalnih grupa. Veća koncentracija MWCNT (2%) uzrokuje pad vrednosti vrsto e i modula elastičnosti iz čega se zaključuje da se najbolje nanomehanske performanse postižu sa 1 mas% nanopunioca unutar kompozita. Vrednost redukovanog modula elastičnosti za film sa 2 mas% dapson-MWCNT blago opada na 7,19 GPa, dok se kod uzorka sa 4 mas% zapaža dramatičan pad na 4,23 GPa. Maksimalno povećanje redukovanog modula elastičnosti (56%) i vrsto e (86%) je postignuto kod filma dapson-MWCNT/PMMA. Mammeri i saradnici [256] su takođe naglasili presudan uticaj kontrolisane funkcionalizacije površine MWCNT na nanomehanske karakteristike kompozitnih filmova. Kompoziti koji su proizašli tokom izrade ove disertacije pokazuju poboljšana nanomehanska svojstva sa dodatkom manje količine MWCNT i korišćenjem jednostavne tehnike pripreme u poređenju sa konvencionalnim metodama [256].

Rezultati nanoindentacije za nanokompozite sa nemoifikovanim i dapsonom funkcionalizovanim MWCNT su u saglasnosti sa rezultatima DSC analize i vrednostima temperatura staklastog prelaza, dok se kod preostalih uzoraka uočavaju određena odstupanja. Ovakvi rezultati ukazuju na zavisnost mehaničkih karakteristika od hemijskog sastava nanopunioca, konformacije polimerne faze, interakcija polimernih lanaca i stepena amorfности. Shodno tome, stepen me upovršinskih i intermolekulskih interakcija polimer/nanopunioci (vodonične veze, elektrostatike, dipolarne Van der

Valsove interakcije) zavisi od svojstava i broja funkcionalnih grupa kako na polimerni lancima, tako i na površini nanopunioca.

Jake adhezione sile na me upovršini matrice i funkcionalizovanih nanocevi su od presudnog značaja za efikasan mehanizam prenosa opterećenja sa matrice na dispergovanu fazu. Plastične deformacije u amorfnim polimerima se odvijaju kao rezultat nastanka i razvoja pukotina [207]. U istom, neojaanom polimeru pukotine se šire bez barijera i ograničenja. Prisustvo ojačanja (MWCNT) u polimeru predstavlja tačku otpora kretanju pukotina u polimeru [207]. Loša disperzija i agregacija nanocevi kod polimera n-MWCNT/PMMA se javlja zbog hidrofobnosti površine nemodifikovanih MWCNT. Upravo zbog toga su nanokompoziti sa nemodifikovanim MWCNT pokazali slabije nanomehaničke karakteristike. Uvođenje dem-MWCNT u polimer je rezultovalo boljom kompatibilnošću usled uspostavljanja umereno dipolarnih interakcija sa estarskom grupom dietil malonata. Jake međufazne interakcije u uzorku dapson-MWCNT/PMMA se ogledaju u značajno poboljšanim mehaničkim svojstvima nanokompozita. Dobro mehaničko umrežavanje i preplitanje u sistemu polimer/nanestice, kao i ograničeno širenje pukotina i kretanje makromolekulskih lanaca se manifestuju većim vrednostima vrstene i modula elastičnosti kod nanokompozita dapson-MWCNT/PMMA. Ovi rezultati su u saglasnosti sa Raman analizom i XRD spektroskopijom koje su potvrdile niži stepen amorfности kod nanokompozitnih filmova sa naopuniocem dapson-MWCNT. Temperatura staklastog prelaza je kod uzorka sa dapsonom funkcionalizovanim MWCNT takođe pokazala najveću vrednost i shodno tome bolju termičku stabilnost kompozita. Dalji korak modifikacije terminalne amino grupe u molekulu dapsona sa fluorescein izotiocijanatom vodi ka povećanju aromatičnosti i volumena grupe na površini MWCNT (fid-MWCNT). Ovakav tip modifikacije je pokazao slab efekat ojačavanja unutar polimerne matrice i finalni nanokompozit (fid-MWCNT/PMMA) ima lošija mehanička svojstva.

Ponašanje funkcionalnih grupa na površini dapson-MWCNT i interakcija sa polimernom matricom se objašnjava dipol-intrakcijama fenilnog jezgra i polimernih lanaca što rezultuje stvaranjem urećenog i umreženog nanofaznog sistema. Uspostavljanju interakcija doprinosi i prisustvo male grupe (supstituenta) na fenilnom prstenu. S obzirom da sama fenilna grupa nema dipolni moment, supstituent (sulfonilna grupa) je odgovorna za stvaranje pozitivnog naelektrisanja na atomima u prstenu i

odgovaraju eg negativnog naelektrisanja (delokalizvan elektronski oblak) iznad i ispod ravni prstena. Elektron akceptorske grupe (sulfonilna) redukuju negativan kvadripol na aromati nom prstenu i time favorizuju paralelno premeštanje i takozvanu sendvi konformaciju. Nasuprot tome, elektron donorske grupe (amino) pove avaju negativni kvadripol ime se pove avaju ja ine interakcija u T konfiguraciji. Elektronske strukture ova dva fenilna prstena omogu avaju intenzivne dipol/ privla ne interakcije. Sa druge strane, slabe nekovalentne interakcije: Londonove sile, Van der Valsove i razne dipolarne interakcije daju mali doprinos ure enju i fizi kom umrežavanju u sistemu dem-MWCNT/PMMA, što se manifestuje lošijim nanomehani kim karakteristikama. Funkcionalizacija MWCNT ciljanim, specifi nim aromati nim grupama može biti klju ni faktor u razvoju i dizajnu novih nanokompozita sa optimalnom distribucijom nanopunioca postignutom uspostavljanjem jakih adhezionih sila na me ufaznoj površini polimer/nano estice i kao rezultat navedenog – dobijanje finalnih nanokompozita poboljšane vrsto e i modula elasti nosti.

5. Zaključak

Osnovni cilj istraživanja opisanih u okviru ove disertacije je proučavanje postupaka modifikacije površine ugljenih nanomaterijala koji ne narušavaju u velikoj meri grafensku strukturu, a istovremeno obezbeđuju poboljšanje i unapređenje disperzibilnih i električnih svojstava. Funkcionalne grupe na površini nanoestica, bilo da su uvedene jednovalentnim funkcionalizacijama koje u maloj meri strukturalno dezintegrišu (tretman DBD plazmom) ili dvovalentnim adicijama (Bingelova reakcija) koje ne narušavaju integritet nanoestica, značajno povećavaju stepen interakcija sa matriksom od interesa.

Unapređenje 1,3-dikarbonilnih jedinjenja na površinu višeslojnih ugljenih nanocevi Bingelovom reakcijom rezultuje značajnim poboljšanjem disperzibilnosti i hidrofilnosti bez narušavanja električnih svojstava funkcionalizovanih MWCNT. Najveći stepen funkcionalizacije je postignut kod uzorka MWCNT modifikovanih dietil malonatom. Temperaturno programiranom desorpcijom je utvrđeno da se najpre 1,3-dikarbonilni molekuli čeli desorbuju sa površine MWCNT, a zatim dolazi do njihove fragmentacije sa porastom temperature, što je u saglasnosti sa manjom termičkom stabilnošću u ciklopropanskog prstena. Elektrohemijska kapacitivnost Au/modifikovanih MWCNT elektroda se povećala u odnosu na kapacitivnost elektrode sa nemodifikovanim MWCNT. Najveća vrednost kapacitivnosti je izmerena na elektrodi sa MWCNT modifikovanih tiobarbiturnom kiselinom jer molekuli tiobarbiturne kiseline povećavaju hidrofilnost MWCNT površine i omogućavaju lakši pristup molekula elektrolita. Uzrok za ovakvo ponašanje su rigidnost i distanca molekula tiobarbiturne kiseline na površini MWCNT, vizuelizovanog MEP analizom, posledično, manje interakcije molekul/površina MWCNT i samim tim lakši pristup molekula elektrolita. SEM analiza je otkrila postojanje procesa slepljivanja (*soldering*) koji doprinosi formiranju tankih transparentnih provodnih filmova nakon potpunog isparavanja rastvarača a tokom simultanog dejstva električnog polja i zagrevanja disperzije nanocevi do 80°C.

Funkcionalizacija nanomaterijala tretmanom DBD plazmom rezultuje unapređenjem polarnih kiseoniknih grupa na površinu nanoestica što za posledicu ima povećanje hidrofilnosti svih tretiranih nanomaterijala. Polarne grupe povećavaju elektrostatičku stabilnost, neophodnu za stvaranje stabilnih disperzija naročito u

aproti nim rastvara ima (NMP i DMF) koji poseduju veliki kapacitet stabilizacije upravo zbog dipolarno/polarizabilnog efekta i doprinose formiranju stabilnih disperzija. Kod MWCNT je najveći i stepen funkcionalizacije postignut pri energiji pražnjenja od 720 J mg^{-1} što odgovara vremenskom trajanju tretmana od 30 minuta, dok je kod grafena postignut već pri energiji pražnjenja od 240 J mg^{-1} (10 minuta tretman DBD plazmom). MWCNT su se pokazale kao znatno stabilnije estice upravo zbog interakcija između slojeva tako da je za maksimalan stepen funkcionalizacije potrebno duže vreme trajanja tretmana DBD plazmom. Tretman DBD plazmom ne dovodi do skraćivanja nanocevi i u maloj meri uzrokuje nastanak strukturnih defekata za razliku od konvencionalne oksidacije u smeši kiselina. Pripremljeni filmovi modifikovanih nanomaterijala na hemijski i fizički tretiranom PMMA supstratu su pokazali dobre provodne karakteristike. Dalji post-tretman sa HNO_3 i SOCl_2 kao i mehaničko presovanje je dodatno smanjilo površinsku otpornost filmova.

Dobra disperzibilnost MWCNT funkcionalizovanih 1,3-dikarbonilnim jedinjenjima takođe pruža mogućnost njihovog korišćenja kao punioca u polimernim nanokompozitima, usled interakcija koje mogu uspostaviti između polimerne matrice i funkcionalnih grupa na površini nanocevi. Nanokompozitni filmovi pripremljeni sa polianilinom su pokazali značajno unapređena provodna svojstva i provodnost je rasla sa porastom sadržaja funkcionalizovanih MWCNT u PANI matrici.

Dodatak MWCNT unutar PMMA uzrokuje smanjenje stepena amorfности polimerne matrice, čak i sa nemodifikovanim nanocevima. Međutim, kod funkcionalizovanih MWCNT dolazi do nekovalentnih interakcija funkcionalnih grupa na površini i polimernih lanaca, što još u većoj meri redukuje stepen amorfности. Pripremljeni MWCNT/PMMA nanokompoziti sa 1 mas% dapsone-MWCNT su pokazali najbolja nanomehanička svojstva koja se ogledaju u porastu redukovanog modula elastičnosti (56%) i vrstoće (86%), kao i najveću u termičku stabilnost koja se manifestuje porastom temperature staklastog prelaza za 60°C u odnosu na čist PMMA.

Istraživanja sprovedena u ovoj disertaciji doprinose boljem razumevanju procesa funkcionalizacije ugljenih nanomaterijala. Upravo je očuvanje grafenske strukture, uz postizanje dobre disperzibilnosti ugljenih nanomaterijala u različitim medijumima, ključalno za njihovu dalju primenu.

Literatura

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163.
- [2] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, *J. Catal.* 26 (1972) 51–62.
- [3] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*. 363 (1993) 603–605.
- [5] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et al., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*. 363 (1993) 605–607.
- [6] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer, Carbon nanotubes—the route toward applications, *Science*. 297 (2002) 787–792.
- [7] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4502–4505.
- [8] M.-F. Yu, S.B. Files, S. Arepalli, S.R. Ruoff, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5552–5555.
- [9] D.Y. Khang, J. Xiao, C. Kocabas, S. MacLaren, T. Banks, H. Jiang, et al., Molecular scale buckling mechanics in individual aligned single-wall carbon nanotubes on elastomeric substrates, *Nano Lett.* 8 (2008) 124–130.
- [10] D.E. Resasco, Carbon nanotubes and related structures, in: K.J. Klabunde, R.M. Richards (Eds.), *Nanoscale Mater. Chem.*, Second Ed., J. Wiley & Sons, Inc., Publication, 2009.
- [11] L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, Electrochemistry of fullerenes and their derivatives, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 593–601.
- [12] F. Arias, L. Echegoyen, S.R. Wilson, Q. Lu, Q.Y. Lu, Methanofullerenes and methanofulleroids have different electrochemical-behavior at negative potentials, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1422–1427.

- [13] A. Mateo-Alonso, N. Tagmatarchis, M. Prato, Carbon nanomaterials, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [14] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*. 306 (2004) 666–669.
- [15] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, et al., Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005) 10451–10453.
- [16] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*. 438 (2005) 197–200.
- [17] V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, Unconventional integer quantum hall effect in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 146801(1)–146801(4).
- [18] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, et al., Room-temperature quantum Hall effect in graphene, *Science*. 315 (2007) 1379.
- [19] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto, Electronic properties of disordered two-dimensional carbon, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 125411(1)–125411(23).
- [20] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene, *Nature*. 438 (2005) 201–204.
- [21] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*. 320 (2008) 1308.
- [22] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 270–274.
- [23] A.B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van Der Marel, Universal optical conductance of graphite, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 117401(1)–117401(4).
- [24] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 491–495.
- [25] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.

- [26] J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen, Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: A molecular dynamics study, *Nano Lett.* 9 (2009) 2730–2735.
- [27] I. Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “Low” temperatures, *Nano Lett.* 8 (2008) 4283–4287.
- [28] G. Dresselhaus, M S Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, *Adv. Phys.* 51 (2002) 1–186.
- [29] L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, R.B. Kaner, Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 974–978.
- [30] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, et al., Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 538–542.
- [31] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, et al., Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3611–3620.
- [32] M. Noel, R. Santhanam, Electrochemistry of graphite intercalation compounds, *J. Power Sources.* 72 (1998) 53–65.
- [33] K.P. Loh, Q. Bao, P.K. Ang, Y. Jiayang, The chemistry of graphene, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2277–2289.
- [34] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, Graphenes as potential material for electronics, *Chem. Rev.* 107 (2007) 718–747.
- [35] C. Petit, T.J. Bandoz, MOF–graphite oxide nanocomposites: surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6521–6528.
- [36] C. Petit, T.J. Bandoz, MOF-graphite oxide composites: Combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4753–4757.
- [37] A.K. Geim, Graphene: status and prospects, *Science.* 324 (2009) 1530–1534.
- [38] J. Choi, K.J. Kim, B. Kim, H. Lee, S. Kim, Covalent functionalization of epitaxial graphene by azidotrimethylsilane, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 9433–9435.
- [39] C.E. Hamilton, J.R. Lomeda, Z. Sun, J.M. Tour, A.R. Barron, High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene, *Nano Lett.* 9 (2009) 3460–3462.

- [40] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene with defects, *Nano Lett.* 21 (2009) 344205 (1)–344205 (12).
- [41] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma, Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers., *Chem. Commun.* (2009) 4527–4529.
- [42] S. Zu, B. Han, Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular hydrogel, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13651–13657.
- [43] C. Shan, H. Yang, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, L. Niu, Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine, *Langmuir.* 25 (2009) 12030–12033.
- [44] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, et al., Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4490–4493.
- [45] H. Wang, X. Wang, X. Li, H. Dai, Chemical self-assembly of graphene sheets, *Nano Res.* 2 (2009) 336–342.
- [46] V. Ryzhii, Terahertz plasma waves in gated graphene heterostructures, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L923–L925.
- [47] A.R. Wright, X.G. Xu, J.C. Cao, C. Zhang, Strong nonlinear optical response of graphene in the terahertz regim, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 072101(1)–072101(4).
- [48] F. Rana, Graphene terahertz plasmon oscillators, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 7 (2008) 91–99.
- [49] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217–224.
- [50] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Energy gaps in “metallic” single-walled carbon nanotubes, *Science.* 292 (2001) 702–705.
- [51] B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*, Springer Science+Business Media, Inc., 2007.
- [52] P.G. Collins, P. Avouris, Nanotubes for electronics, *Sci. Am.* 283 (2000) 62–69.
- [53] S. Berber, Y. Kwon, D. Tomanek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4613–4616.
- [54] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 41 (2002) 1853–1859.

- [55] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 17 (2005) 17–29.
- [56] L. Dong, K.L. Joseph, C.M. Witkowski, M.M. Craig, Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes suspended in various surfactants., *Nanotechnology.* 19 (2008) 255702(1)–255702(5).
- [57] I. Coldham, R. Hufton, Intramolecular dipolar cycloaddition reactions of azomethine ylides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2765–2809.
- [58] V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, M. Prato, Amino acid functionalisation of water soluble carbon nanotubes., *Chem. Commun.* (2002) 3050–3051.
- [59] S. Rana, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanotubes via Cu(I)-catalyzed Huisgen [3+2] cycloaddition “click chemistry”., *Nanoscale.* 2 (2010) 2550–2556.
- [60] G. Sakellariou, H. Ji, J.W. Mays, N. Hadjichristidis, D. Baskaran, Controlled covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes using [4 + 2] cycloaddition of benzocyclobutenes, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6370–6372.
- [61] J. Li, G. Jia, Y. Zhang, Y. Chen, Bond-curvature effect of sidewall [2+1] cycloadditions of single-walled carbon nanotubes: A new criterion to the adduct structures, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3579–3584.
- [62] H. Park, J. Zhao, J.P. Lu, Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 916–919.
- [63] C. Bingel, Cyclopropylation of fullerenes, *Chem. Berichte-Recueil.* 126 (1993) 1957–1959.
- [64] Y. Nakamura, M. Suzuki, Y. Imai, J. Nishimura, Synthesis of [60]fullerene adducts bearing carbazole moieties by Bingel reaction and their properties, *Org. Lett.* 6 (2004) 2797–2799.
- [65] G.E. Ball, G.A. Burley, L. Chaker, B.C. Hawkins, J.R. Williams, P.A. Keller, et al., Structural reassignment of the mono- and bis-addition products from the addition reactions of N-(diphenylmethylene)glycinate esters to [60]fullerene under Bingel conditions, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 8572–8574.
- [66] J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, et al., Macrocyclization on the fullerene core: direct regio- and diastereoselective multi-functionalization of [60]fullerene, and synthesis of fullerene-dendrimer derivatives, *Helv. Chim. Acta.* 80 (1997) 2238–2276.
- [67] J.F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, Regio- and diastereoselective bisfunctionalization of C-60 and enantioselective synthesis of a

- C-60 derivative with a chiral addition pattern, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 35 (1996) 2101–2103.
- [68] X. Camps, A. Hirsch, Efficient cyclopropanation of C-60 starting from malonates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* (1997) 1595–1596.
- [69] M. Even, B. Heinrich, D. Guillon, D.M. Guldi, M. Prato, R. Deschenaux, A mixed fullerene - ferrocene thermotropic liquid crystal: synthesis, liquid-crystalline properties, supramolecular organization and photoinduced electron transfer, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 2595–2604.
- [70] C.H. Huang, N.D. McClenaghan, A. Kuhn, G. Bravic, D.M. Bassani, Hierarchical self-assembly of all-organic photovoltaic devices, *Tetrahedron*. 62 (2006) 2050–2059.
- [71] J. Zhuang, W. Zhou, X. Li, Y. Li, N. Wang, X. He, et al., Multiple hydrogen-bond-induced supramolecular nanostructure from a pincer-like molecule and a [60]fullerene derivative, *Tetrahedron*. 61 (2005) 8686–8693.
- [72] N.D. McClenaghan, Z. Grote, K. Darriet, M. Zimine, R.M. Williams, L. De Cola, et al., Supramolecular control of oligothiolenylenevinylene-fullerene interactions: Evidence for a ground-state EDA complex, *Org. Lett.* 7 (2005) 807–810.
- [73] K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8722–8723.
- [74] K.A. Worsley, K.R. Moonosawmy, P. Kruse, Long-range periodicity in carbon nanotube sidewall functionalization, *Nano Lett.* 4 (2004) 1541–1546.
- [75] T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, Y. Matano, N. Takeda, K. Murakoshi, et al., Retention of intrinsic electronic properties of soluble single-walled carbon nanotubes after a significant degree of sidewall functionalization by the Bingel reaction, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 9734–9741.
- [76] C. Fernandes, C. Pereira, A. Guedes, S.L.H. Rebelo, C. Freire, Gold nanoparticles decorated on Bingel–thiol functionalized multiwall carbon nanotubes as an efficient and robust catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 486 (2014) 150–158.
- [77] J.J. Thomson, Charge carried by the Cathode Rays ., *Philos. Mag.* 44 (1897) 293.
- [78] I. Langmuir, Oscillations in ionized gases, *Physics (College. Park. Md)*. 14 (1928) 627–637.
- [79] F.S. Denes, S. Manolache, Macromolecular plasma-chemistry: An emerging field of polymer science, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 815–885.

- [80] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen, Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochim. Acta, Part B.* 57 (2002) 609–658.
- [81] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A.B. Shekhter, V.N. Vasilets, A. Fridman, Applied plasma medicine, *Plasma Process. Polym.* 5 (2008) 503–533.
- [82] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, *Vacuum.* 71 (2003) 417–436.
- [83] A. Grill, Cold plasma materials fabrication: from fundamentals to applications, Wiley-IEEE Press, 1994.
- [84] M. Laroussi, Low-temperature plasmas for medicine, *Plasma Sci. IEEE Trans.* 37 (2009) 714–725.
- [85] H. Rauscher, M. Perucca, G. Buyle, Eds., Plasma technology for hyperfunctional surfaces, food, biomedical and textile applications., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [86] N. Gomathi, A. Sureshkumar, S. Neogi, RF plasma-treated polymers for biomedical applications, *Curr. Sci.* 94 (2008) 1478–1486.
- [87] R. Morent, N. De Geyter, T. Desmet, P. Dubruel, C. Leys, Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 171–190.
- [88] T. Hammer, Application of Plasma Technology in Environmental Techniques, *Contrib. Plasma Phys.* 39 (1999) 441–462.
- [89] V.M. Frauchiger, F. Schlottig, B. Gasser, M. Textor, Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications, *Biomaterials.* 25 (2004) 593–606.
- [90] P. Favia, E. Sardella, R. Gristina, R. d’Agostino, Novel plasma processes for biomaterials: Micro-scale patterning of biomedical polymers, *Surf. Coatings Technol.* 169-170 (2003) 707–711.
- [91] R.K. Marcus, E.H. Evans, J.A. Caruso, D. Circus, Tunable plasma sources in analytical spectroscopy: Current status and projections, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1–5.
- [92] T.L. Thiem, P.J. Wolf, Analysis of national institute of standards and technology ore and united states geological survey samples by inductively coupled plasma spectroscopy/laser-induced breakdown spectroscopy, *Microchem. J.* 50 (1994) 244–252.

- [93] P.A. Balakrishnan, A. Arunagiri, P.G. Rao, Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent, *J. Electrostat.* 56 (2002) 77–86.
- [94] J. Ravi, J. Maya, Variable color temperature fluorescent lamp, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4107–4112.
- [95] Y. Nakashima, T. Kato, Y. Ishimoto, K. Orito, T. Natori, T. Fukasawa, et al., Fueling experiments using neutral beam injection in the GAMMA 10 tandem mirror, *J. Nucl. Mater.* 313-316 (2003) 553–558.
- [96] A. Werbowy, K. Zdunek, E. Dusinski, J. Szmidt, M. Elert, Impulse plasma deposition of aluminum oxide layers for Al₂O₃/Si, SiC, GaN systems, *Surf. Coatings Technol.* 174 -175 (2003) 170–175.
- [97] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, Effect of catalyst layer thickness and Ar dilution on the plasma deposition of multi-walled carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 821–826.
- [98] S.I. Inoue, K. Kajikawa, Inductivity coupled plasma etching to fabricate the nonlinear optical polymer photonic crystal waveguides, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 103 (2003) 170–176.
- [99] J.I. McOmber, R.S. Nair, Development of a process to achieve residue-free photoresist removal after high-dose ion implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 55 (1991) 281–286.
- [100] T. Hino, F. Hirano, Y. Yamauchi, Y. Hirohata, Hydrogen retention and erosion of carbon-tungsten mixed material, *Fusion Eng. Des.* 49-50 (2000) 213–216.
- [101] W. Siemens, Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten, *Poggendorff 's Ann. Phys. Chem.* 102 (1857) 66–122.
- [102] T. Andrews, P.G. Tait, On the Volumetric relations of ozone, and the action of the electrical discharge on oxygen and other gases, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 150 (1860) 113–131.
- [103] E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen, *Ann. Phys.* 318 (1904) 464–476.
- [104] E. Warburg, *Z. Tech. Phys.* 6 (1925) 625–633.
- [105] H. Becker, *Wiss. Veroff. Siemens-Konzern.* 1 (1920) 76.
- [106] H. Becker, *Wiss. Veroff. Siemens-Konzern.* 3 (1923) 243.
- [107] M.-P. Otto, *L'Ozone et ses applications*, E. Chiron, Paris, 1929.

- [108] K. Buss, Arch. Elektrotech. 26 (1932) 261.
- [109] T.C. Manley, The electric characteristics of the ozonator discharge, Trans. Electrochem. Soc. 84 (1943) 83–96.
- [110] U. Kogelschatz, Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications, Plasma Chem. Plasma Process. 23 (2003) 1–46.
- [111] J. Nan, C. Han-Yuan, Q. Sheng-Fa, A novel reactive gas source and its application to carbon nanotube film deposition, Chinese Phys. Lett. 22 (2005) 161–163.
- [112] D.V. Brkovi , V.V. Kova evi , G.B. Sretenovi , M.M. Kuraica, N.P. Trišovi , L. Valentini, A.D. Marinkovi , J.M. Kenny. P.S. Uskokovi , Effects of dielectric barrier discharge in air on morphological and electrical properties of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes, J. Phys. Chem. Solids. 75 (2014) 858–868.
- [113] J.H. Choi, M.H. Han, H.K. Baik, Experimental analysis of reduced electric field during time-variable pulsed dielectric barrier discharge, Japan. J. Appl. Phys. 47 (2008) 1071–1075.
- [114] N. Balcom, G. Hagelaar, J.-P. Boeuf, Numerical model of an argon atmospheric pressure rf discharge, IEEE Trans. Plasma Sci. 36 (2008) 2782–2787.
- [115] R. Barni, P. Esena, C. Riccardi, Chemical kinetics simulation for atmospheric pressure air plasmas in a streamer regime, J. Appl. Phys. 97 (2005) 073301.
- [116] B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges, J. Phys. D Appl. Phys. 20 (1987) 1421–1437.
- [117] S. Liu, M. Neiger, Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses, J. Phys. D Appl. Phys. 34 (2001) 1632–1638.
- [118] S. Liu, M. Neiger, Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage, J. Phys. D Appl. Phys. 36 (2003) 3144–3150.
- [119] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Seïgur, C. Mayoux, Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2950.
- [120] N. Naude, J.-P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge, J. Phys. D. Appl. Phys. 38 (2005) 530–538.

- [121] F.J.J. Peeters, M.C.M. van de Sanden, The influence of partial surface discharging on the electrical characterization of DBDs, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015) 015016(1)–015016(9).
- [122] M.W. Marshall, S. Popa-Nita, J.G. Shapter, Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process, *Carbon.* 44 (2006) 1137–1141.
- [123] C.J.M. Chin, L.C. Shih, H.J. Tsai, T.K. Liu, Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs, *Carbon.* 45 (2007) 1254–1260.
- [124] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, et al., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon.* 46 (2008) 833–840.
- [125] F.Y. Meng, S. Ogata, D.S. Xu, Y. Shibutani, S.Q. Shi, Thermal conductivity of an ultrathin carbon nanotube with an X-shaped junction, *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 205403(1)–205403(6).
- [126] I.D. Rosca, S. V. Hoa, Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling, *Carbon.* 47 (2009) 1958–1968.
- [127] J.P. Boudou, J.I. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, *Carbon.* 41 (2003) 41–56.
- [128] C.A. Ávila-Orta, V.J. Cruz-Delgado, M.G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, M.G. Méndez-Padilla, F.J. Medellín-Rodríguez, Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma, *Carbon.* 47 (2009) 1916–1921.
- [129] M.V. Naseh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, M. Maghrebi, Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment, *Carbon.* 48 (2010) 1369–1379.
- [130] M.V. Naseh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O.A. Sahraei, F. Pourfayaz, S.M. Sedghi, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 2 (2009) 66–68.
- [131] W.-H. Wang, B.-C. Huang, L.-S. Wang, D.-Q. Ye, Oxidative treatment of multi-wall carbon nanotubes with oxygen dielectric barrier discharge plasma, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 4896–4901.
- [132] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD), *Carbon.* 43 (2005) 2951–2959.

- [133] L. Liu, Z. Fang, A. Gu, Z. Guo, Improving tribological properties of bismaleimide nanocomposite filled with carbon nanotubes treated by atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge, *Compos. Part B Eng.* 42 (2011) 2117–2122.
- [134] F. Pourfayaz, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, S.H. Jafari, Rapid and enhanced functionalization of MWCNTs in a dielectric barrier discharge plasma in presence of diluted CO₂, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 106 (2012) 829–836.
- [135] F. Pourfayaz, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, S.H. Jafari, Plasma functionalization of MWCNTs in He followed by NH₃ treatment and its application in PMMA based nanocomposites, *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 1001–1009.
- [136] S.S. Roy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo, H. Murphy, Temperature dependent evolution of the local electronic structure of atmospheric plasma treated carbon nanotubes: Near edge x-ray absorption fine structure study, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 053703(1)–053703(5).
- [137] T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, CF₄ plasma-induced grafting of fluoropolymer onto multi-walled carbon nanotube powder, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 90 (2008) 431–435.
- [138] P. Luo, K. Jiang, K. Wang, J. Yang, T. Xu, L. Chen, et al., Plasma treatment induced fluorine-functionalized multi-walled carbon nanotubes to modify poly(ethylene terephthalate) obtained via in situ polymerization, *Polym. Int.* 59 (2010) 198–203.
- [139] L. Valentini, D. Puglia, I. Armentano, J.M. Kenny, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 385–389.
- [140] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A.V. Klekachev, G. Pourtois, T. Vosch, J. Hofkens, et al., Single layer vs bilayer graphene: A comparative study of the effects of oxygen plasma treatment on their electronic and optical properties, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 16619–16624.
- [141] M. Braket, S.G. Walton, E.H. Lock, J.T. Robinson, F.K. Perkins, The functionalization of graphene using electron-beam generated plasmas, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 231501–231503.
- [142] T. Gokus, R.R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K.S. Novoselov, et al., Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment, *ACS Nano.* 3 (2009) 3963–3968.
- [143] Y.J. Shin, Y. Wang, H. Huang, G. Kalon, A.T.S. Wee, Z. Shen, et al., Surface-energy engineering of graphene, *Langmuir.* 26 (2010) 3798–3802.

- [144] S.B. Bon, L. Valentini, R. Verdejo, J.L.G. Fierro, L. Peponi, M.A. Lopez-Manchado, et al., Plasma fluorination of chemically derived graphene sheets and subsequent modification with butylamine, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3433–3438.
- [145] S.C. Hernández, V.D. Wheeler, M.S. Osofsky, G.G. Jernigan, V.K. Nagareddy, A. Nath, et al., Plasma-based chemical modification of epitaxial graphene with oxygen functionalities, *Surf. Coatings Technol.* 241 (2014) 8–12.
- [146] W. Xu, X. Wang, Q. Zhou, B. Meng, J. Zhao, J. Qiu, et al., Low-temperature plasma-assisted preparation of graphene supported palladium nanoparticles with high hydrodesulfurization activity, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14363–14368.
- [147] Q. Zhou, Z. Zhao, Y. Chen, H. Hu, J. Qiu, Low temperature plasma-mediated synthesis of graphene nanosheets for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6061–6066.
- [148] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite, *Science.* 265 (1994) 1212–1214.
- [149] P. Calvert, Nanotube composites—A recipe for strength, *Nature.* 399 (1999) 210–211.
- [150] T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W. De Zhang, Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites, *Macromolecules.* 37 (2004) 7214–7222.
- [151] X. Zhou, J.-Y. Park, S. Huang, J. Liu, P.L. McEuen, Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors., *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 146805(1)–146805(4).
- [152] C.T. White, T.N. Todorov, Carbon nanotubes as long ballistic conductors, *Nature.* 393 (1998) 240–242.
- [153] B.M. Quinn, S.G. Lemay, Single-walled carbon nanotubes as templates and interconnects for nanoelectrodes, *Adv. Mater.* 18 (2006) 855–859.
- [154] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2941–2944.
- [155] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Lett.* 6 (2006) 96–100.
- [156] P. Avouris, J. Chen, Nanotube electronics and optoelectronics, *Mater. Today.* 9 (2006) 46–54.

- [157] J. Appenzeller, Carbon Nanotubes for high-performance electronics—progress and prospect, *Proc. IEEE*. 96 (2008) 201–211.
- [158] Q. Wang, H. Moriyama, Carbon Nanotube-based thin films: synthesis and properties carbon nanotubes—synthesis, characterization, applications, InTech, 2011.
- [159] J.P. Edgeworth, N.R. Wilson, J.V. Macpherson, Controlled growth and characterization of two-dimensional single-walled carbon-nanotube networks for electrical applications, *Small*. 3 (2007) 860–870.
- [160] T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley, Single-wall carbon nanotube films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 175–178.
- [161] L. Hu, D.S. Hecht, G. Grüner, Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks, *Nano Lett.* 4 (2004) 2513–2517.
- [162] J.-U. Park, M. Hardy, S.J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. kishore Mukhopadhyay, et al., High-resolution electrohydrodynamic jet printing, *Nat. Mater.* 6 (2007) 782–789.
- [163] K. Kordás, T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, et al., Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes, *Small*. 2 (2006) 1021–1025.
- [164] G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science*. 277 (1997) 1232–1237.
- [165] S.W. Lee, B.S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn, P.T. Hammond, Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 671–679.
- [166] Z.C. Wu, Z.H. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, et al., Transparent, conductive carbon nanotube films, *Science*. 305 (2004) 1273–1276.
- [167] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 781–819.
- [168] G. Giambastiani, S. Cicchi, A. Giannasi, L. Luconi, A. Rossin, F. Mercuri, et al., Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with cyclic nitrones for materials and composites: Addressing the role of CNT sidewall defects, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1923–1938.
- [169] W. Lee, S. Kim, W. Lee, J. Lee, R. Haddon, P. Reucroft, X-ray photoelectron spectroscopic studies of surface modified single-walled carbon nanotube material, *Appl. Surf. Sci.* 181 (2001) 121–127.

- [170] K. Kamaras, M.E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R.C. Haddon, Covalent bond formation to a carbon nanotube metal, *Science*. 301 (2003) 1501.
- [171] H. Hu, B. Zhao, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14893–14900.
- [172] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, et al., Solution properties of single-walled carbon nanotubes., *Science*. 282 (1998) 95–98.
- [173] A. Hirsch, O. Vostrowsky, Functionalization of carbon nanotubes, *Top. Curr. Chem.* 245 (2005) 193–237.
- [174] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, et al., Sidewall Functionalization of carbon nanotubes, *carbon nanotubes*. 40 (2001) 4002–4005.
- [175] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, et al., Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes, *J. Am. Chem Soc.* 125 (2003) 8566–8580.
- [176] M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, et al., [2+1] Cycloaddition for cross-linking SWCNTs, *Carbon*. 42 (2004) 941–947.
- [177] M.J. Moghaddam, S. Taylor, M. Gao, S. Huang, L. Dai, M.J. McCall, Highly efficient binding of DNA on the nanotubes using photochemistry, *Nano Lett.* 4 (2004) 89–93.
- [178] J.H. Bae, A.M. Shanmugaraj, W.H. Noh, W.S. Choi, S.H. Ryu, Surface chemical functionalized single-walled carbon nanotube with anchored phenol structures: Physical and chemical characterization, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4150–4155.
- [179] N. Tagmatarchis, M. Prato, Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 437–439.
- [180] M. Alvaro, P. Atienzar, P. De La Cruz, J.L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with nitrile imines. Electron transfer from the substituent to the carbon nanotube, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 12691–12697.
- [181] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Carbon*. 43 (2005) 1015–1020..
- [182] Z. Syrgiannis, B. Gebhardt, C. Dotzer, F. Hauke, R. Graupner, A. Hirsch, Reductive retrofunctionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chemie–Int. Ed.* 49 (2010) 3322–3325.

- [183] J.J. Ge, D. Zhang, Q. Li, H. Hou, M.J. Graham, L. Dai, et al., Multiwalled carbon nanotubes with chemically grafted polyetherimides, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9984–9985.
- [184] S.-J. Han, B. Kim, K.-D. Suh, Electrical properties of a composite film of poly(acrylonitrile) nanoparticles coated with carbon nanotubes, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 377–383.
- [185] W.-T. Wu, L. Shi, Y. Wang, W. Pang, Q. Zhu, One-step functionalization of multi-walled carbon nanotubes with Ag/polymer under γ -ray irradiation., *Nanotechnology*. 19 (2008) 125607(1)–125607(7).
- [186] H.C. Wang, Y. Li, M.J. Yang, Sensors for organic vapor detection based on composites of carbon nanotubes functionalized with polymers, *Sensors Actuators, B Chem.* 124 (2007) 360–367.
- [187] R. Blake, Y.K. Gun'ko, J. Coleman, M. Cadek, A. Fonseca, J.B. Nagy, et al., A generic organometallic approach toward ultra-strong carbon nanotube polymer composites, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10226–10227.
- [188] Y.Z. You, C.Y. Hong, C.Y. Pan, Functionalization of carbon nanotubes with well-defined functional polymers via thiol-coupling reaction, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 2001–2006.
- [189] C.F. Kuan, H.C. Kuan, C.C.M. Ma, C.H. Chen, H.L. Wu, The preparation of carbon nanotube/linear low density polyethylene composites by a water-crosslinking reaction, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2744–2748.
- [190] S.-M. Yuen, C.-C.M. Ma, C.-L. Chiang, J.-A. Chang, S.-W. Huang, S.-C. Chen, et al., Silane-modified MWCNT/PMMA composites - Preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability, *Compos. Part A*. 38 (2010) 2527–2535.
- [191] D. Baskaran, J.W. Mays, M.S. Bratcher, Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization, *Angew. Chemie–Int. Ed.* 43 (2004) 2138–2142.
- [192] H. Kong, W. Li, C. Gao, D. Yan, Y. Jin, D.R.M. Walton, et al., Poly(N-isopropylacrylamide)-coated carbon nanotubes: Temperature-sensitive molecular nanohybrids in water, *Macromolecules*. 37 (2004) 6683–6686.
- [193] D.Q. Fan, J.P. He, W. Tang, J.T. Xu, Y.L. Yang, Synthesis of polymer grafted carbon nanotubes by nitroxide mediated radical polymerization in the presence of spin-labeled carbon nanotubes, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 26–34.
- [194] X.-D. Zhao, X.-H. Fan, X.-F. Chen, C.-P. Chai, Q.-F. Zhou, Surface modification of multiwalled carbon nanotubes via nitroxide-mediated radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 4656–4667.

- [195] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, et al., Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1608–1614.
- [196] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, et al., Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 271 (1999) 395–400.
- [197] J. Cui, W. Wang, Y. You, C. Liu, P. Wang, Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization, *Polymer (Guildf.)* 45 (2004) 8717–8721.
- [198] G. Xu, Y. Wang, W. Pang, W.-T. Wu, Q. Zhu, P. Wang, Fabrication of multiwalled carbon nanotubes with polymer shells through surface RAFT polymerization, *Polym. Int.* 56 (2007) 847–852.
- [199] X. Wang, H. Liu, L. Qiu, Cationic polymerization of tetrahydrofuran from multiple-walled carbon nanotubes: Preparation and glass transition kinetics, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2350–2353.
- [200] Y. Liu, D.C. Wu, W. De Zhang, X. Jiang, C. Bin He, T.S. Chung, et al., Polyethylenimine-grafted multiwalled carbon nanotubes for secure noncovalent immobilization and efficient delivery of DNA, *Angew. Chemie-Int. Ed.* 44 (2005) 4782–4785.
- [201] M. Yang, Y. Gao, H. Li, A. Adronov, Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polyamide 6 by anionic ring-opening polymerization, *Carbon.* 45 (2007) 2327–2333.
- [202] M.D. Clark, R. Krishnamoorti, Dispersion of functionalized multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20861–20868.
- [203] X. Lou, C. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Pagnouille, R. Jérôme, Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes, *Polymer.* 45 (2004) 6097–6102.
- [204] J. Xu, P. Yao, X. Li, F. He, Synthesis and characterization of water-soluble and conducting sulfonated polyaniline/paraphenylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes nano-composite., *Mater Sci Eng B.* 151 (2008) 210–219.
- [205] J.L. Vickery, A.J. Patil, S. Mann, Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2180–2184.

- [206] J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Cuo, et al., Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2297–2302..
- [207] B. Das, K. Eswar Prasad, U. Ramamurty, C.N.R. Rao, Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene., *Nanotechnology.* 20 (2009) 125705(1)–125705(5).
- [208] B.Z. Jang, A. Zhamu, Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5092–5101.
- [209] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 155.
- [210] R. Verdejo, F. Barroso-Bujans, M.A. Rodriguez-Perez, J. Antonio de Saja, M.A. Lopez-Manchado, Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2221–2226.
- [211] H. Bai, Y. Xu, L. Zhao, C. Li, G. Shi, Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline., *Chem. Commun.* (2009) 1667–1669.
- [212] C. Downs, J. Nugent, P.M. Ajayan, D.J. Duquette, K.S. V Santhanam, Efficient polymerization of aniline at carbon nanotube electrodes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1028–1031.
- [213] I.A. Tchmutin, A.T. Ponomarenko, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub, O.N. Efimov, Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers, *Carbon.* 41 (2003) 1391–1395.
- [214] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4149–4156.
- [215] X. Yan, Z. Han, Y. Yang, B. Tay, Fabrication of carbon nanotube–polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 4125–4131.
- [216] M. Cochet, W.K. Maser, A.M. Benito, M.A. Callejas, M.T. Martínez, J.-M. Benoit, et al., Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: “in-situ” polymerisation and charge transfer through site-selective interaction, *Chem. Commun.* (2001) 1450–1451.
- [217] M.R. Karim, C.J. Lee, Y.T. Park, M.S. Lee, SWNTs coated by conducting polyaniline: Synthesis and modified properties, *Synth. Met.* 151 (2005) 131–135.

- [218] T.-M. Wu, Y.-W. Lin, Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties, *Polymer*. 47 (2006) 3576–3582.
- [219] B. Philip, J. Xie, J.K. Abraham, V.K. Varadan, Polyaniline/carbon nanotube composites: Starting with phenylamino functionalized carbon nanotubes, *Polym. Bull.* 53 (2005) 127–138.
- [220] B. Philip, J. Xie, J.K. Abraham, V.K. Varadan, A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites, *Smart Mater. Struct.* 13 (2004) N105–N108.
- [221] Z. Wei, M. Wan, T. Lin, L. Dai, Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly process, *Adv. Mater.* 15 (2003) 136–139.
- [222] X. Zhang, J. Zhang, R. Wang, Z. Liu, Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties, *Carbon*. 42 (2004) 1455–1461.
- [223] X. Zhang, Z. Lu, M. Wen, H. Liang, J. Zhang, Z. Liu, Single-walled carbon nanotube-based coaxial nanowires: synthesis, characterization, and electrical properties, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 1101–1107.
- [224] S.J. Park, S.Y. Park, M.S. Cho, H.J. Choi, J. Joo, Synthesis and characterization of nanocomposite of multi-walled carbon nanotube and polyaniline nanoparticle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 425 (2004) 299–304.
- [225] Y. Yu, B. Che, Z. Si, L. Li, W. Chen, G. Xue, Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion, *Synth. Met.* 150 (2005) 271–277.
- [226] M. in het Panhuis, R. Sainz, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Maguire, A.M. Benito, M.T. Martínez, et al., Optically active polymer carbon nanotube composite., *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 22725–22729.
- [227] R. Sainz, W.R. Small, N.A. Young, C. Valle, A.M. Benito, W.K. Maser, et al., Synthesis and properties of optically active polyaniline carbon nanotube composites, *Macromolecules*. 39 (2006) 7324–7332.
- [228] X. Zhang, W. Song, P.J.F. Harris, G.R. Mitchell, T.T.T. Bui, A.F. Drake, Chiral polymer-carbon-nanotube composite nanofibers, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1079–1083.
- [229] H. Zhang, H.X. Li, H.M. Cheng, Water-soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 9095–9099.

- [230] M. Ginic-Markovic, J.G. Matison, R. Cervini, G.P. Simon, P.M. Fredericks, Synthesis of new polyaniline/nanotube composites using ultrasonically initiated emulsion polymerization, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6258–6265.
- [231] H. Mi, X. Zhang, S. An, X. Ye, S. Yang, Microwave-assisted synthesis and electrochemical capacitance of polyaniline/multi-wall carbon nanotubes composite, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2859–2862.
- [232] K.R. Reddy, K.-P. Lee, A.I. Gopalan, M.S. Kim, A.M. Showkat, Y.C. Nho, Synthesis of metal (Fe or Pd)/alloy (Fe–Pd)-nanoparticles- embedded multiwall carbon nanotube/sulfonated polyaniline composites by irradiation, *J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem.* 44 (2006) 3355–3364.
- [233] M.S.P. Shaffer, X. Fan, a. H. Windle, Dispersion and packing of carbon nanotubes, *Carbon.* 36 (1998) 1603–1612.
- [234] S.E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard, K. Kern, Electrochemical modification of single carbon nanotubes, *Angew. Chemie–Int. Ed.* 41 (2002) 1353–1355.
- [235] P. Gajendran, R. Saraswathi, Enhanced electrochemical growth and redox characteristics of poly(o-phenylenediamine) on a carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its application in the electrocatalytic reduction of oxygen, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 11320–11328.
- [236] J.-E. Huang, X.-H. Li, J.-C. Xu, H.-L. Li, Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *Carbon.* 41 (2003) 2731–2736.
- [237] H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D.W. Smith, L. Echegoyen, et al., Carbon nanotube doped polyaniline, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1480–1483.
- [238] R. Sainz, A.M. Benito, M.T. Martínez, J.F. Galindo, J. Sotres, A.M. Baró, et al., Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites, *Adv. Mater.* 17 (2005) 278–281.
- [239] S.M. Yuen, C.C.M. Ma, C.Y. Chuang, K.C. Yu, S.Y. Wu, C.C. Yang, et al., Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 963–968.
- [240] N.K. Shrivastava, P. Kar, S. Maiti, B.B. Khatua, A facile route to develop electrical conductivity with minimum possible multi-wall carbon nanotube (MWCNT) loading in poly(methyl methacrylate)/MWCNT nanocomposites, *Polym. Int.* 61 (2012) 1683–1692.
- [241] B. Sundaray, V. Subramanian, T.S. Natarajan, K. Krishnamurthy, Electrical conductivity of a single electrospun fiber of poly(methyl methacrylate) and multiwalled carbon nanotube nanocomposite, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 143114.

- [242] H.J. Choi, K. Zhang, S.Y. Park, B.Y. Lee, Effect of preparation method of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite on its characteristics, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 6089–6095.
- [243] W. Zhong, J.P. Claverie, Probing the carbon nanotube-surfactant interaction for the preparation of composites, *Carbon.* 51 (2013) 72–84.
- [244] Y. Zheng, J. Zhang, Y. Xiaodong, W. Chen, R. Wang, Effects of functionalized MWNTs with GMA on the properties of PMMA nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1755–1761.
- [245] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau, M. Ruether, Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 854–868.
- [246] E. Logakis, C.H. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 854–862.
- [247] G.T. Pham, Y. Bin Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing, *Compos. Part B Eng.* 39 (2008) 209–216.
- [248] M.A. Pantoja-Castro, J.F. Pérez-Robles, H. González-Rodríguez, Y. Vorobiev-Vasilievitch, H.V. Martínez-Tejada, C. Velasco-Santos, Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Chem. Phys.* 140 (2013) 458–464.
- [249] P. Slobodian, A. Lengalova, P. Saha, M. Slouf, Poly(methyl methacrylate)/multi-wall carbon nanotubes composites prepared by solvent cast technique: composites electrical percolation threshold, *J. Reinf. Plast. Compos.* 26 (2007) 1705–1712.
- [250] M. Lahelin, M. Annala, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Seppälä, In situ polymerized nanocomposites: Polystyrene/CNT and Poly(methyl methacrylate)/CNT composites, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 900–907..
- [251] A.K. Pradhan, S.K. Swain, Oxygen barrier of multiwalled carbon nanotube/polymethyl methacrylate nanocomposites prepared by in situ method, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 391–395.
- [252] J.-T. Luo, H.-C. Wen, W.-F. Wu, C.-P. Chou, Mechanical research of carbon nanotubes/PMMA composite films, *Polym. Compos.* 29 (2008) 1285–1290.
- [253] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Ghaderi-Ghahfarrokhi, Z. Sobhkhiz, Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in the

- presence of Azo-functionalized carbon nanotubes: a grafting from approach, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 2971–2981.
- [254] J.N. Shen, C.C. Yu, H.M. Ruan, C.J. Gao, B. Van der Bruggen, Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly(methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization, *J. Memb. Sci.* 442 (2013) 18–26.
- [255] F. Mammeri, J. Teyssandier, C. Darche-Dugaret, S. Debacker, E. Le Bourhis, M.M. Chehimi, Carbon nanotube–poly(methyl methacrylate) hybrid films: Preparation using diazonium salt chemistry and mechanical properties, *J. Colloid Interface Sci.* 433 (2014) 115–122.
- [256] F. Mammeri, J. Teyssandier, C. Connan, E. Le Bourhis, M.M. Chehimi, Mechanical properties of carbon nanotube–PMMA based hybrid coatings: the importance of surface chemistry, *RSC Adv.* 2 (2012) 2462–2468.
- [257] H. Chakraborty, A. Sinha, N. Mukherjee, D. Ray, P.P. Chattopadhyay, Indentation and scratch behavior of functionalized MWCNT–PMMA Composites at the micro/nanoscale, *Polym. Compos.* 35 (2014) 948–955.
- [258] S. Kim, Y.I. Lee, D.H. Kim, K.J. Lee, B.S. Kim, M. Hussain, et al., Estimation of dispersion stability of UV/ozone treated multi-walled carbon nanotubes and their electrical properties, *Carbon* 51 (2013) 346–354.
- [259] G. Tripathi, B. Tripathi, Y.K. Vijay, A. Chandra, M.K. Sharma, Orientation studies in MWNT/PMMA nanocomposites, *Int. J. Chem. Sci.* 9 (2011) 1725–1730.
- [260] H. Jung, S.Y. An, D.M. Jang, J.M. Kim, J.Y. Park, D. Kim, A multi-wall carbon nanotube/polymethyl methacrylate composite for use in field emitters on flexible substrates, *Carbon*. 50 (2012) 987–993.
- [261] A. Martinez, S. Uchida, Y.-W. Song, T. Ishigure, S. Yamashita, Fabrication of Carbon nanotube poly-methyl-methacrylate composites for nonlinear photonic devices., *Opt. Express.* 16 (2008) 11337–11343.
- [262] B. Philip, J.K. Abraham, A. Chandrasekhar, V.K. Varadan, Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications, *Smart Mater. Struct.* 12 (2003) 935–939.
- [263] A.I. Vogel, A text-book of practical organic chemistry including qualitative organic analysis, Third Ed, Lpngmam Group Limited, 1974.
- [264] R.L. Shriner, H.R. Todd, 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexanedione, *Org. Synth.* (2003) 14–15.

- [265] T. Jin, R. Zhao, M. Li, Y. Zhao, T. Li, A quick and clean procedure for synthesis of 5-arylmethylene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-diones in aqueous media, *Arkivoc. xiv* (2006) 53–58.
- [266] A. Agarwal, S. Lata, K.K. Saxena, V.K. Srivastava, A. Kumar, Synthesis and anticonvulsant activity of some potential thiazolidinonyl 2-oxo/thiobarbituric acids., *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 1223–1229.
- [267] R. Alexander, A. Balasundaram, M. Batchelor, D. Brookings, K. Crépy, T. Crabbe, et al., 4-(1,3-Thiazol-2-yl)morpholine derivatives as inhibitors of phosphoinositide 3-kinase, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 18 (2008) 4316–4320.
- [268] V.A. Nikolaev, V.V. Snevchenko, M.S. Platz, N.N. Khimich, Chemistry of diazocarbonyl compounds: XXV.* Comparative photochemistry of diazo compounds and sulfur ylides of the 1,3-dioxane-4,6-dione series, *Russ. J. Org. Chem.* 42 (2006) 815–827.
- [269] G.D. Vukovi , S.Z. Tomi , A.D. Marinkovi , V. Radmilovi , P.S. Uskokovi , M. olic, The response of peritoneal macrophages to dapsone covalently attached on the surface of carbon nanotubes, *Carbon.* 48 (2010) 3066–3078.
- [270] Y.T. Kim, T. Mitani, Competitive effect of carbon nanotubes oxidation on aqueous EDLC performance: Balancing hydrophilicity and conductivity, *J. Power Sources.* 158 (2006) 1517–1522.
- [271] G.D. Vukovi , A.D. Marinkovi , M. oli , M.D. Risti , R. Aleksi , A. A. Peri - Gruji , P.S. Uskokovi , Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–248.
- [272] Z. Veli kovi , G.D. Vukovi , A.D. Marinkovi , M.S. Moldovan, A.A. Peri - Gruji , P.S. Uskokovi , et al., Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 174–181.
- [273] M.L.A. Ivi , S.D. Petrovi , D.Ž. Mijin, P.M. Živkovi , I.M. Kosovi , K.M. Drljevi , et al., Studies on electrochemical oxidation of azithromycin and Hemomycin® at gold electrode in neutral electrolyte, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2407–2416.
- [274] K.M. Drljevi -Djuri , V.D. Jovi , U.C. Lacnjevac, M.L. Avramov Ivi , S.D. Petrovi , D.Z. Mijin, et al., Voltammetric and differential pulse determination of roxithromycin, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 47–52.
- [275] J. Wang, M. Musameh, Y. Lin, Solubilization of carbon nanotubes by Nafion toward the preparation of amperometric biosensors, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2408–2409.

- [276] M.D. Obradovi , G.D. Vukovi , S.I. Stevanovi , V. V. Pani , P.S. Uskokovi , A. Kowal, et al., A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 22–30..
- [277] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [278] A. Pedretti, L. Villa, G. Vistoli, VEGA—An open platform to develop chemo-bio-informatics applications, using plug-in architecture and script programming, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* 18 (2004) 167–173..
- [279] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S.Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople., GAUSSIAN 09, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [280] D.V. Brkovi , M.L.A. Ivi , V.M. Raki , L. Valentini, P.S. Uskokovi , A.D. Marinkovi , Electrical and morphological characterization of multiwalled carbon nanotubes functionalized via the Bingel reaction, *J. Phys. Chem. Solids.* 83 (2015) 121–134.
- [281] W. Yang, Y. Jiang, J. Zhuang, N. Lü, S. Chen, T. Li, - Interactions in the self-assembly of melamine and barbituric acid derivatives, *Sci. China Ser. B Chem.* 44 (2001) 478–485.
- [282] D. Xu, H. Liu, L. Yang, Z. Wang, Fabrication of superhydrophobic surfaces with non-aligned alkyl-modified multi-wall carbon nanotubes, *Carbon.* 44 (2006) 3226–3231.
- [283] A. Slaczka, J. Lubczak, Hydroxyalkylation of barbituric acid. II. synthesis of polyetherols with pyrimidine ring, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 4067–4074.
- [284] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: A quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 16869–16878.

- [285] C. Jin, W. Xia, P. Chen, M. Muhler, On the role of the residual iron growth catalyst in the gasification of multi-walled carbon nanotubes with carbon dioxide, *Catal. Today*. 186 (2012) 128–133.
- [286] G. Postole, S. Bennici, A. Auroux, Calorimetric study of the reversibility of CO pollutant adsorption on high loaded Pt/carbon catalysts used in PEM fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 307–317.
- [287] F. Hufsky, M. Rempt, F. Rasche, G. Pohnert, S. Böcker, De novo analysis of electron impact mass spectra using fragmentation trees, *Anal. Chim. Acta.* 739 (2012) 67–76.
- [288] C.C. Hu, J.H. Su, T.C. Wen, Modification of multi-walled carbon nanotubes for electric double-layer capacitors: Tube opening and surface functionalization, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 2353–2362.
- [289] H. Wei, H. Gu, J. Guo, S. Wei, Z. Guo, Multiwalled carbon nanotubes with tuned surface functionalities for electrochemical energy storage, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) M3008–M3014.
- [290] Y.-J. Kim, W. Zhang, H.-R. Lee, J.-H. Kim, Surface modification of multi-walled carbon nanotubes for enhancement of dispersion and electrochemical properties, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 41 (2008) 194–198.
- [291] S.K. Park, Q. Mahmood, H.S. Park, Surface functional groups of carbon nanotubes to manipulate capacitive behaviors., *Nanoscale.* 5 (2013) 12304–12309.
- [292] B. Cetin, D. Li, Effect of Joule heating on electrokinetic transport, *Electrophoresis.* 29 (2008) 994–1005.
- [293] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature.* 389 (1997) 827–829.
- [294] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Two-dimensional crystallization, *Nature.* 361 (1993) 26–26.
- [295] H. Hu, R.G. Larson, Evaporation of a sessile droplet on a substrate, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 1334–1344.
- [296] P.J. Yunker, T. Still, M.A. Lohr, A.G. Yodh, Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions, *Nature.* 476 (2011) 308–311.
- [297] C.O. Laux, Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models, in: D. Fletcher, J.-M. Charbonnier, G.S.R. Sarma, T. Magin (Eds.), *Von Karman Inst. Lect. Ser. Physico-Chemical Model. High Enthalpy Plasma Flows*, Rhode-Saint-Genève, Belgium, 2000: pp. 2002–2007.

- [298] C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, R.N. Zare, Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003) 125–138.
- [299] S.S. Fernando, P.A. Christensen, T.A. Egerton, J.R. White, Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2163–2172.
- [300] Z. Gao, T.J. Badosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 357–365.
- [301] U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15437–15445.
- [302] N. Lachman, X. Sui, T. Bendikov, H. Cohen, H.D. Wagner, Electronic and mechanical degradation of oxidized CNTs, *Carbon.* 50 (2012) 1734–1739.
- [303] J. Moser, H. Tao, S. Roche, F. Alzina, C.M. Sotomayor Torres, A. Bachtold, Magnetotransport in disordered graphene exposed to ozone: From weak to strong localization, *Phys. Rev. B–Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 205445(1)–205445(6).
- [304] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley & Sons, New York, 1986.
- [305] H.P. Boehm, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 1996.
- [306] D.M. Haseneberg, M.D. Refvik, WO 07070496, 2007.
- [307] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Patents Chem. Eng.* 1 (2008) 27–40.
- [308] K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small.* 1 (2005) 180–192.
- [309] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1290–1295.
- [310] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos, Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution, *Carbon.* 45 (2007) 618–623..
- [311] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A.* 464 (2007) 151–156.

- [312] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta–Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 2–30.
- [313] G. Vukovi , A. Marinkovi , M. Obradovi , V. Radmilovi , M. oli , R. Aleksi , P.S. Uskokovi , Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–8075.
- [314] K.S. Hazra, J. Rafiee, M.A. Rafiee, A. Mathur, S.S. Roy, J. McLauhlin, et al., Thinning of multilayer graphene to monolayer graphene in a plasma environment., *Nanotechnology.* 22 (2011) 025704(1)–025704(6).
- [315] M. Farbod, S.K. Tadavani, A. Kiasat, Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 384 (2011) 685–690.
- [316] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A.V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, et al., Wetting transparency of graphene, *Nat. Mater.* 11 (2012) 217–222.
- [317] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, Wettability and surface free energy of graphene films, *Langmuir.* 25 (2009) 11078–11081.
- [318] Q. Li, Y.T. Zhu, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 13926–13930.
- [319] A. Abdelhalim, A. Abdellah, G. Scarpa, P. Lugli, Fabrication of carbon nanotube thin films on flexible substrates by spray deposition and transfer printing, *Carbon.* 61 (2013) 72–79.
- [320] J. Xie, H. Wang, H. Bai, P. Yang, M. Shi, P. Guo, et al., Wormlike micelle assisted rod coating: A general method for facile fabrication of large-area conductive nanomaterial thin layer onto flexible plastics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 2891–2896.
- [321] W.-Y. Ko, J.-W. Su, C.-H. Guo, S.-J. Fu, C.-Y. Hsu, K.-J. Lin, Highly conductive, transparent flexible films based on open rings of multi-walled carbon nanotubes, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7717–7722.
- [322] P.R. Somani, S.P. Somani, S.P. Lau, E. Flahaut, M. Tanemura, M. Umeno, Field electron emission of double walled carbon nanotube film prepared by drop casting method, *Solid. State. Electron.* 51 (2007) 788–792.
- [323] X. Yan, Z. Han, Y. Yang, B. Tay, Fabrication of carbon nanotube–polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids fabrication of carbon nanotube–polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 4125–4131.

- [324] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. Macdiarmid, Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 496–508.
- [325] W. Li, D. Kim, Polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposite for detecting aromatic hydrocarbon vapors, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 1857–1861.
- [326] S.B. Kondawar, M.D. Deshpande, S.P. Agrawal, Transport properties of conductive polyaniline nanocomposites based on carbon nanotubes, *Int. J. Compos. Mater.* 2 (2012) 32–36.
- [327] Y. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster, High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5348–5349.
- [328] S. Zhou, Y. Yin, B. You, L. Wu, M. Chen, Preparation and fluorescent and magnetic properties of polyurethane/Eu(MA)₃ films, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 2677–2685.
- [329] Z.-L. Xie, H.-B. Xu, A. Geßner, M.U. Kumke, M. Priebe, K.M. Fromm, et al., A transparent, flexible, ion conductive, and luminescent PMMA ionogel based on a Pt/Eu bimetallic complex and the ionic liquid [Bmim][N(Tf)₂], *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8110–8116.
- [330] A. Singhal, K.A. Dubey, Y.K. Bhardwaj, D. Jain, S. Choudhury, A.K. Tyagi, UV-shielding transparent PMMA/In₂O₃ nanocomposite films based on In₂O₃ nanoparticles, *RSC Adv.* 3 (2013) 20913–20921.
- [331] R. Hussain, D. Mohammad, X-ray Diffraction study of the changes induced during the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) and poly(methacryloyl chloride), *Turk J Chem.* 28 (2004) 725–729.
- [332] E. Shobhana, X-ray diffraction and UV-visible studies of PMMA thin films, *Int. J. Mod. Eng. Res.* 2 (2012) 1092–1095.
- [333] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 13–17.
- [334] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, F. Behboodi-Sadabad, S. Rahimi-Razin, H. Roghani-Mamaqani, Properties of PMMA/carbon nanotubes nanocomposites prepared by “grafting through” method, *Polym. Compos.* 33 (2012) 215–224.
- [335] G. Wang, Z. Qu, L. Liu, Q. Shi, J. Guo, Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 472 (2008) 136–139.
- [336] L. Zeng, W. Wang, J. Liang, Z. Wang, Y. Xia, D. Lei, et al., The changes of morphology, structure and optical properties from carbon nanotubes treated by hydrogen plasma, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 82–87.

- [337] D. Shao, Z. Jiang, X. Wang, J. Li, Y. Meng, plasma induced grafting carboxymethyl cellulose on multiwalled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 860–864.
- [338] C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/ H_2O plasma treatment., *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 7659–7665.
- [339] C. Chen, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, Plasma treatment of multiwall carbon nanotubes for dispersion improvement in water, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 131504(1)–131504(3).
- [340] C. Chen, B. Liang, D. Lu, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH_3/Ar plasma treatment, *Carbon.* 48 (2010) 939–948.
- [341] D. Shao, J. Hu, C. Chen, G. Sheng, X. Ren, X. Wang, Polyaniline multiwalled carbon nanotube magnetic composite prepared by plasma-induced graft technique and its application for removal of aniline and phenol, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21524–21530.
- [342] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszy ska, A. Bachmatiuk, R.J. Kale czuk, Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy., *Mater. Sci.* 26 (2008) 433–441.
- [343] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, G.G. Samsonidze, A.K. Swan, M.S. Unlü, et al., Resonance Raman spectra of carbon nanotubes by cross-polarized light., *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 107403(1)–107403(4).
- [344] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.
- [345] N. Soin, S.S. Roy, S.C. Ray, J.A. McLaughlin, Excitation energy dependence of Raman bands in multiwalled carbon nanotubes, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010)
- [346] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *J. New Phys.* 5 (2003) 139(1)–139(7).
- [347] G. Wu, J. Dong, Raman characteristic peaks induced by the topological defects of carbon nanotube intramolecular junctions, *Phys. Rev. B–Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2007) 245414(1)–245414(8)..
- [348] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin, A. Huczko, Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and atomic force microscopy, *Solid State Phenom.* 99 (2004) 265(1)–265(4).

- [349] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*. 45 (2007) 913–921.
- [350] A.M. Rao, A. Jorio, M.A. Pimenta, M.S.S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, et al., Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1820–1823.
- [351] L. Bokobza, Enhanced electrical and mechanical properties of multiwall carbon nanotube rubber composites, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1543–1549..
- [352] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo, Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 24 (2006) 715–720.
- [353] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2271–2288.
- [354] I. Abdullahi, N. Sakulchaicharoen, J.E. Herrera, A mechanistic study on the growth of multi-walled carbon nanotubes by methane decomposition over nickel-alumina catalyst, *Diam. Relat. Mater.* 23 (2012) 76–82.
- [355] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, Second Ed., J. Wiley & Sons, New York, 1999.
- [356] A. Zanotto, A.S. Luyt, A. Spinella, E. Caponetti, Improvement of interaction in and properties of PMMA-MWNT nanocomposites through microwave assisted acid treatment of MWNT, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 61–69.

BIOGRAFIJA AUTORA

Danijela Brković je rođena 31.01.1984. godine u Smederevu. U Drugovcu (kod Smedereva) je završila osnovnu školu, a srednju medicinsku u Beogradu. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2003/2004. školske godine, smer Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija i diplomirala 2010. Diplomski rad pod nazivom „Proučavanje 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerije na primeru 3-cijano-4-fenil-6-(2-, 3- i 4-metoksifenil)-2-piridona“ odbranila je sa ocenom 10.

Školske 2010/11. upisala se na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Inženjerstvo materijala. U okviru doktorskih studija, položila je sve ispite, sa prosečnom ocenom 9,91. Završni ispit pod nazivom „Uticaj funkcionalizacije na električna i morfološka svojstva ugljeničnih nanomaterijala“ odbranila je u septembru 2012. godine sa ocenom 10.

U periodima maj-jun 2012., kao i novembar-decembar 2012. boravila je na Katedri za civilno inženjerstvo i inženjerstvo zaštite životne sredine u Terniju, pri Univerzitetu u Perudi u Italiji (Università di Perugia, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, INSTM, UdR Perugia, Terni) u cilju izrade eksperimentalnog dela doktorske disertacije.

Danijela Brković je od 1. februara 2011. zaposlena na Tehnološko-metalurškom fakultetu, u okviru projekta integralnih interdisciplinarnih istraživanja pod nazivom „*Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava.*“ (broj projekta III 45019). Takođe je bila angažovana na projektima „*Razvoj novih tehnologija proizvodnje poliola različitih svojstava iz otpadne polietilentereftalatne ambalaže i alkidnih, poliestarskih i poliuretanskih proizvoda baziranih na tim poliolima*“ – I, II i III faza (2011-2013), koji su realizovali Sekretarijat za zaštitu životne sredine grada Beograda i Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Danijela Brković je koautor 7 radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja (M22 – 3 rada, M23 – 4 rada) i 12 naučnih saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnih nacionalnih skupova, kao i dve patentne prijave.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Danijela V. Brković

broj indeksa 4044/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Uticaj različitih postupaka modifikacije površine ugljeničnih nanomaterijala na njihova svojstva i mogućnosti primene

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29. 06. 2015.

Danijela Brković

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Danijela V. Brković

Broj indeksa 4044/2010

Studijski program Inženjerstvo materijala

Naslov rada Uticaj različitih postupaka modifikacije površine ugljeničnih nanomaterijala na njihova svojstva i mogućnosti primene

Mentor Dr Aleksandar Marinković, docent

Potpisani/a Danijela V. Brković

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29. 06. 2015.

Danijela Brković

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Uticaj različitih postupaka modifikacije površine ugljeničnih nanomaterijala na njihova svojstva i mogućnosti primene

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

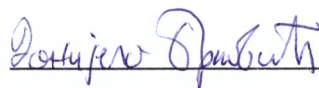
Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (*Creative Commons*) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade**
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29. 06. 2015.



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.