



UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet



doktorska disertacija

Sinteza, karakterizacija i primena funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi

Goran D. Vuković

Beograd, 2010.

Mentor:

dr Petar Uskoković, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Radoslav Aleksić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

akademik dr Miodrag Čolić, redovni profesor
Vojnomedicinska akademija u Beogradu i Medicinski fakultet, Univerzitet u Nišu

dr Snežana Gojković, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Aleksandra Perić-Grujić, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

ZAHVALNICA

Ova teza je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Petra Uskokovića, vanrednog profesora TMF-a. Profesoru Uskokoviću se zahvaljujem što mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom, kao i na korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem ostalim članovima komisije: dr Radoslavu Aleksiću, redovnom profesoru TMF-a; akademiku dr Miodragu Čoliću, redovnom profesoru VMA u Beogradu i Medicinskog fakulteta u Nišu; dr Snežani Gojković, redovnom profesoru TMF-a; dr Aleksandri Perić-Grujić, vanrednom profesoru TMF-a, na saradnji, stručnoj pomoći, savetima pri tumačenju rezultata, kao i na sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Aleksandru Marinkoviću, docentu TMF-a, koji je bio uključen u sve segmente rada ove disertacije. Njegova stručnost, znanje i bezrezervna podrška su umnogome doprineli kvalitetu ove teze.

Sergeju Tomiću, istraživaču-doktorantu, se zahvaljujem na izuzetnoj saradnji i pomoći u delu koji se odnosi na određivanje citotoksičnosti ugljeničnih nanocevi, kao i biološke aktivnosti ugljeničnih nanocevi modifikovanih dapsonom.

Najveći deo ove disertacije urađen je na Katedri za organsku hemiju i Katedri za konstrukcione i specijalne materijale i ovom prilikom se zahvaljujem svim članovima ovih katedri na pomoći u toku izrade doktorske disertacije.

Tokom izrade disertacije bio sam stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, na projektu br. 142006, pod nazivom „Sinteza funkcionalnih materijala sa kontrolisanom strukturom na molekularnom i nano nivou“, i na tome se zahvaljujem rukovodiocu projekta naučnom savetniku prof. dr Dragoljubu Uskokoviću.

Dr Velimiru Radmiloviću, vodećem istraživaču u laboratoriji Berkli, se zahvaljujem na vrhunskim mikroskopskim slikama ugljeničnih nanocevi na osnovu kojih je sve što je rađeno postalo vidljivo.

Vanrednom profesoru dr Mirjani Ristić se zahvaljujem na savetima i pomoći u delu koji se tiče sorpcija kadmijuma, kao i na ICP-MS merenjima. Višem naučnom saradniku dr Maji Obradović se zahvaljujem na elektrohemijskim merenjima i na pomoći pri tumačenju dobijenih rezultata. Naučnom saradniku dr Smilji Marković se zahvaljujem na merenjima vezanim za električna svojstva kompozitnih materijala. Naučnom saradniku dr Dušici Stojanović se zahvaljujem za termijska merenja nanomaterijala. Mr Bojanu Jokiću i Željku

Radovanoviću, istraživačima saradnicima, se zahvaljujem na SEM snimcima ugljeničnih nanocevi. Naučnom savetniku dr Zlatku Rakočeviću se zahvaljujem na STM merenjima, a naučnom savetniku dr Slobodanu Milonjiću na određivanju zeta potencijala ugljeničnih nanocevi. Zahvaljujem se prof. Chak-yin Tang-u, sa The Hong Kong Polytechnic University, za određivanje nanomehaničkih svojstava i SEM-ova kompozitnih materijala. Mr Enisu Džunuzoviću se zahvaljujem na mogućnosti da koristim vakuumsku sušnicu kad god mi je to bilo potrebno. Vanrednom profesoru dr Predragu Živkoviću se zahvaljujem na pomoći prilikom sređivanja slika za slanje u naučne časopise. Posebno se zahvaljujem dr Miletu Pavlovskom na pomoći pri korekturi teksta ove disertacije.

Svim svojim prijateljima dugujem zahvalnost za razumevanje pošto im nisam uvek bio na raspolaganju tokom poslednjih nekoliko godina.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu na stalnoj i bezrezervnoj podršci, kako finansijskoj, tako i psihološkoj, tokom izrade ove disertacije.

I na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj devojci Jasmini čija ljubav, strpljenje, razumevanje i podrška su mi, umnogome, olakšali da završim doktorsku disertaciju.

SADRŽAJ

SPISAK OZNAKA	v
SPISAK SLIKA	ix
SPISAK TABELA	xv
APSTRAKT	xvii
ABSTRACT	xix
POGLAVLJE 1.....	1
<i>Uvod.....</i>	<i>1</i>
POGLAVLJE 2.....	5
<i>Teorijske osnove</i>	<i>5</i>
2.1 Ugljenik i alotropske modifikacije ugljenika.....	5
2.2 Novo doba u hemiji ugljenika.....	6
2.2.1 Baki-lopte i fulereni.....	6
2.2.2 Ugljenične nanocevi.....	7
2.2.2.1 Raniji dokazi o postojanju nanocevi	7
2.2.2.2 Napredak u proučavanju nanocevi	9
2.2.3 Višeslojne ugljenične nanocevi.....	10
2.2.4 Jednoslojne ugljenične nanocevi.....	11
2.2.5 Ostale nanometarske ugljenične strukture.....	11
2.2.6 Ugljenične nanocevi u literaturi	11
2.3 Geometrija ugljeničnih nanocevi.....	13
2.3.1 Struktura jednoslojnih ugljeničnih nanocevi.....	13
2.3.2 Struktura višeslojnih ugljeničnih nanocevi	15
2.3.3 Veze kod ugljeničnih nanocevi	17
2.4 Svojstva ugljeničnih nanocevi	19
2.4.1 Mehanička svojstva.....	19
2.4.2 Elektronska svojstva	19
2.4.3 Termička svojstva	20
2.4.4 Elektrohemijska svojstva	20
2.4.5 Nelinearna optička svojstva	21
2.4.6 Svojstva emisije elektrona.....	21
2.4.7 Biološka svojstva	21
2.5 Sinteza ugljeničnih nanocevi	22
2.6 Načini i metode disperzije ugljeničnih nanocevi	24
2.7 Hemijska funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi	25
2.7.1 Kovalentna funkcionalizacija.....	27
2.7.2 Oksidacija ugljeničnih nanocevi	27
2.7.3 Funkcionalizacija defektnih mesta – transformacija i modifikacija karboksilnih grupa	28
2.7.4 Kovalentna funkcionalizacija bočnog zida nanocevi	34
2.7.5 Nekovalentna funkcionalizacija	35
2.7.6 Ugljenične nanocevi funkcionalizovane prelaznim metalima.....	36
2.8 Kompoziti na bazi ugljeničnih nanocevi i polimera	37
2.9 Pregled mogućih načina primene nanocevi	45
2.9.1 Ugljenične nanocevi u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine	45
2.9.2 Superkondenzatori i skladištenje energije.....	48

2.9.3	Senzorska i molekularna elektronika.....	50
2.9.4	Emisija elektrona.....	51
2.9.5	Provodna plastika, adhezivi i konektori	52
2.9.6	Strukturalni kompoziti, vlakna i tkanine	53
2.9.7	Biološke i biomedicinske primene ugljeničnih nanocevi	53
2.10	Da li su nanočestice i ugljenične nanocevi bezbedne?.....	56
2.11	Literatura.....	61
POGLAVLJE 3.....		73
<i>Sinteza, karakterizacija i citotoksičnost amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi</i>		<i>73</i>
3.1	Uvod	73
3.2	Eksperimentalni deo	75
3.2.1	Materijali	75
3.2.2	Oksidacija MWCNT	75
3.2.3	Funkcionalizacija MWCNT aminima	76
3.2.4	Karakterizacija MWCNT	77
3.2.5	Elektrohemijska karakterizacija tankih slojeva MWCNT	77
3.2.6	Određivanje biokompatibilnosti MWCNT	78
3.3	Rezultati i diskusija.....	79
3.3.1	FTIR analiza MWCNT.....	81
3.3.2	Elementarna analiza MWCNT	82
3.3.3	XRD analiza MWCNT	83
3.3.4	SEM analiza MWCNT	83
3.3.5	TEM analiza MWCNT	84
3.3.6	STM analiza MWCNT	87
3.3.7	TGA analiza MWCNT	87
3.3.8	Ispitivanje disperzibilnosti MWCNT.....	89
3.3.9	Elektrohemijska svojstva tankih slojeva MWCNT	91
3.3.10	Studija biokompatibilnosti MWCNT	94
3.4	Zaključak	98
3.5	Literatura.....	98
POGLAVLJE 4.....		101
<i>Uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora pomoću oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi</i>		<i>101</i>
4.1	Uvod	101
4.2	Eksperimentalni deo	102
4.2.1	Materijali	102
4.2.2	Priprema materijala	102
4.2.3	Karakterizacija MWCNT	103
4.2.4	Adsorpcioni eksperimenti.....	103
4.3	Rezultati i diskusija.....	104
4.3.1	Karakterizacija MWCNT	104
4.3.2	Studija adsorpcije	108
4.4	Zaključak	119
4.5	Literatura.....	119

POGLAVLJE 5.....	123
<i>Poboljšanje disperzije, električnih i mehaničkih svojstava MWCNT/PMMA kompozita putem amino-funkcionalizacije nanocevi</i>	
5.1	Uvod 123
5.2	Eksperimentalni deo 124
5.2.1	Materijali i metode 124
5.2.2	Karakterizacija 125
5.3	Rezultati i diskusija 126
5.3.1	STM analiza MWCNT 126
5.3.2	Kompoziti MWCNT/PMMA 127
5.3.3	FTIR analiza kompozita MWCNT/PMMA 129
5.3.4	TEM i SEM analiza kompozita MWCNT/PMMA 130
5.3.5	Električna svojstva kompozita MWCNT/PMMA 136
5.3.6	Mehanička svojstva kompozita MWCNT/PMMA 138
5.4	Zaključak 140
5.5	Literatura 140
POGLAVLJE 6.....	143
<i>Mogućnosti primene ugljeničnih nanocevi u elektrohemijskim sistemima</i>	
6.1	Uvod 143
6.2	Eksperimentalni deo..... 146
6.2.1	Materijali i metode..... 146
6.2.2	Nanošenje Pt nanočestica na MWCNT 147
6.2.3	Karakterizacija MWCNT..... 147
6.3	Rezultati i diskusija..... 148
6.3.1	Poređenje elektrohemijskih svojstava ugljeničnih nanocevi i ugljenika XC-72R..... 148
6.3.1.1	Spektroskopska karakterizacija..... 148
6.3.1.2	Mikroskopska karakterizacija 151
6.3.1.3	Ciklična voltometrija ugljeničnih prahova 152
6.3.1.4	Ciklična voltometrija redoks reakcije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 154
6.3.2	Ugljenične nanocevi funkcionalizovane etilendiaminom kao nosači Pt nanokatalizatora..... 156
6.3.2.1	Elektrohemijska karakterizacija e-MWCNT..... 156
6.3.2.2	e-MWCNT kao nosač Pt nanočestica..... 160
6.4	Zaključak 165
6.5	Literatura..... 166
POGLAVLJE 7.....	169
<i>Odgovor makrofaga izolovanih iz peritoneuma na dapson koji je kovalentno vezan za površinu ugljeničnih nanocevi.....</i>	
7.1	Uvod 169
7.2	Eksperimentalni deo 171
7.2.1	Materijali..... 171
7.2.2	Funkcionalizacija MWCNT pomoću dapsona 171
7.2.3	Konjugacija dap-MWCNT pomoću FITC-a 172

7.2.4	Karakterizacija MWCNT	172
7.2.5	Priprema PMØ.....	173
7.2.6	Test fagocitoze	173
7.2.7	Test viabilnosti	174
7.2.8	Test apoptoze.....	175
7.2.9	Merenje oksidativnog stresa	175
7.2.10	Statistička analiza.....	176
7.3	Rezultati i diskusija.....	176
7.3.1	Karakterizacija dap-MWCNT	176
7.3.2	Fagocitoza dap-MWCNT od strane PMØ	181
7.3.3	Efekat dap-MWCNT na apoptozu PMØ	184
7.4	Zaključak	189
7.5	Literatura.....	189
POGLAVLJE 8	193
	<i>Zaključci i pravci daljeg istraživanja.....</i>	<i>193</i>
8.1	Zaključci	193
8.2	Pravci daljeg istraživanja	196
DODATAK A	197
DODATAK B	203
DODATAK C	207
DODATAK D	215
DODATAK E	221
CURRICULUM VITAE	225

SPISAK OZNAKA

ADNR	–	agregirani dijamantski nanoštapovi
AFM	–	mikroskopija atomskih sila
AIBN	–	2,2'-azobisisobutironitril
ATRP	–	polimerizacija preko slobodnih radikala uz transfer atoma
BSA	–	goveđi serum albumin
CCVD	–	katalizovana hemijska depozicija iz parne faze
CNT	–	ugljenične nanocevi
CPM	–	srednja brojna vrednost po minuti
CV	–	ciklični voltamogram
CVD	–	hemijska depozicija iz parne faze
DCC	–	<i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimid
DETA	–	dietilentriamin
DHR	–	dihidrorodamin 123
DI	–	dejonizovana voda
DIEA	–	<i>N,N</i> -diizopropiletilamin
DMF	–	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMFC	–	gorivne ćelije sa direktnim korišćenjem metanola
DMSO	–	dimetil-sulfoksid
DNK	–	dezoksiribonukleinska kiselina
DWCNT	–	dvoslojne ugljenične nanocevi
EDA	–	etilendiamin
EDC	–	<i>N</i> -(3-dimetilaminopropil)- <i>N'</i> -etilkarbodiimid
EDS	–	energetska disperzivna spektroskopija
EG	–	etilenglikol
FAD	–	koenzim flavin-adenin-dinukleotid
FCS	–	fetalni teleći serum
FED	–	displej ravnog ekrana
FET	–	tranzistor sa efektom polja
FITC	–	fluorescein izotiocijanat
FTIR	–	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
GO _x	–	enzim glukoza-oksidaza
GSH	–	redukovani glutation
HAADF-STEM	–	skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima
HDA	–	1,6-heksandiamin
HOPG	–	visoko orijentisani pirolitički grafit
HPLC	–	tečna hromatografija pod pritiskom
HRTEM	–	transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije
LMM	–	laboratorijski uređaj za mešanje i livenje
LPS	–	lipopolisaharid
MWCNT	–	višeslojne ugljenične nanocevi
MWCNT (SA)	–	MWCNT kupljene od Sigma-Aldrich-a

MWCNT (SNT)	– MWCNT kupljene od Sun Nanotech-a
dap-MWCNT	– dapsonom funkcionalizovane MWCNT
d-MWCNT	– dietilentriaminom funkcionalizovane MWCNT
e-MWCNT	– etilendiaminom funkcionalizovane MWCNT
h-MWCNT	– 1,6-heksandiaminom funkcionalizovane MWCNT
n-MWCNT	– netretirane MWCNT
o-MWCNT	– oksidovane MWCNT
p-MWCNT	– 1,4-fenilendiaminom funkcionalizovane MWCNT
t-MWCNT	– trietilentetraaminom funkcionalizovane MWCNT
NaEDTA	– natrijum etilendiamin tetrasirćetne kiseline
NBM	– <i>N</i> -butilmorfolin
NEMS	– nanoelektromehanički sistemi
N-HATU	– <i>O</i> -(7-azabenzotriazol-1-il)- <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiluronium heksafluorofosfat
NHS	– <i>N</i> -hidroksisukcinimid
ODA	– oktadecilamin
PBS	– fiziološki rastvor sa fosfatnim puferom
PDA	– 1,4-fenilendiamin
PE	– fikoeritrin
PEG	– poli(etilenglikol)
PEO	– poli(etilen oksid)
PHEMA	– kopolimer PMMA-b-polihidroksietil metakrilat
pH _{pZC}	– pH vrednost tačke nultog naelektrisanja
PI	– propidium jodid
PMMA	– poli(metil metakrilat)
PMØ	– makrofage izolovane iz peritoneuma
PNA	– peptidna nukleinska kiselina
PnBMA	– poli(<i>n</i> -butil metakrilat)
PPEI-EI	– poli-propionil-etilenimin-coetilenimin
PVDF	– poli(viniliden fluorid)
PVK	– poli(<i>N</i> -vinilkarbazol)
REBO	– empirijska vrednost reda veza kao svojstvo reaktivnosti
ROS	– reaktivne oksidne vrste
SA	– serum albumin
SAM	– samoorganizujući monosloj
SCE	– zasićena kalomelova elektroda
SD	– standardna devijacija
SDS	– natrijum-dodecilsulfat
SEM	– skenirajuća elektronska mikroskopija
SESAM	– poluprovodnički saturacioni apsorberi koji se ponašaju kao nelinearna ogledala
SPM	– mikroskopija sa skenirajućom sondom
STM	– skenirajuća tunelska mikroskopija
SWCNT	– jednoslojne ugljenične nanocevi
TEM	– transmisiona elektronska mikroskopija
TETA	– trietilentetraamin
TGA	– termogravimetrijska analiza

VMA	– Vojno-medicinska akademija
XC	– ugljenik tipa Vulcan [®] XC-72R
XPS	– fotoelektronska spektroskopija X-zracima
XRD	– rentgenska difrakcija
<i>A</i>	– površina
a_1, a_2	– jedinični vektori nanocevi
<i>b</i>	– adsorpciona energija (Langmuirova konstanta)
<i>C</i>	– ravnotežna koncentracija, kapacitivnost elektrode
C_h	– hiralni vektor nanocevi
C_0	– početna koncentracija
<i>d</i>	– debljina uzorka, srednji prečnik Pt nanočestica, prečnik nanocevi
<i>E</i>	– Jangov modul elastičnosti, potencijal elektrode
ECSA	– elektrohemijski aktivna površina
E_r	– redukovani modul
<i>g</i>	– geometrijski faktor
<i>H</i>	– tvrdoća
<i>I</i>	– jačina struje
K'	– konstanta adsorpcije reakcije pseudo-drugog reda
k_f	– kapacitet sorpcije kada je ravnotežna koncentracija jona metala jednaka 1 (Freundlichova konstanta)
<i>m</i>	– masa sorbenta
m_c	– masa uzorka na elektrodi
<i>N</i>	– broj podataka upotrebljenih u analizi
<i>n</i>	– stepen zavisnosti sorpcije od ravnotežne koncentracije (Freundlichova konstanta)
(n,m)	– celi brojevi koji predstavljaju moguću cilindričnu strukturu nanocevi
<i>q</i>	– količina jona metala adsorbovanih po jedinici mase materijala
q_{cal}	– izračunata količina jona metala adsorbovanih na MWCNT
q_e	– količina adsorbovanih jona metala u ravnoteži
q_{exp}	– eksperimentalna količina jona metala adsorbovanih na MWCNT
q_{max}	– adsorpcioni kapacitet (Langmuirova konstanta)
q_t	– količina adsorbovanih jona metala u nekom vremenu <i>t</i>
<i>r</i>	– koeficijent regresije
<i>R</i>	– univerzalna gasna konstanta, električna otpornost, osnovni operator simetrije nanocevi
RSA	– realna površina katalizatora
<i>T</i>	– temperatura, hiralni vektor nanocevi
<i>t</i>	– vreme, translaciona jedinica ili korak kod nanocevi
<i>V</i>	– zapremina
Z'	– realna impedansa
ΔE_p	– razlika potencijala strujnih maksimuma
ΔG^0	– promena Gibsove slobodne energije
ΔH^0	– promena entalpije
Δq	– normalizovana standardna devijacija
ΔS^0	– promena entropija

Grčka slova

ν	– Poasonov koeficijent
$w(\text{Pt})$	– maseni udeo Pt
η_{Pt}	– koeficijent iskorišćenja površine Pt
θ	– hiralni ugao nanocevi
ρ	– gustina, specifična otpornost
σ	– specifična provodljivost
Φ_c	– najniži udeo punioca u polimeru potreban za prag perkolacije
Ψ	– ugao rotacije nanocevi

SPISAK SLIKA

Slika 2.1.	Alotropske modifikacije ugljenika: (a) dijamant, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) C_{60} , (e) C_{540} , (f) C_{70} , (g) amorfni ugljenik i (h) ugljenična nanocevi.....	5
Slika 2.2.	Bakminsterfuleren.....	7
Slika 2.3.	Primeri TEM slika ugljeničnih nanocevi koje su objavljene 1952 [10].....	8
Slika 2.4.	TEM slika koja predstavlja moguću strukturu jednoslojne ugljenične nanocevi, posebno deo između strelica [15].....	9
Slika 2.5.	Broj naučnih radova i broj patenata iz oblasti ugljeničnih nanocevi po godini objavljivanja [48]. Analiza je izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar, za sintagmu „carbon nanotube“.....	12
Slika 2.6.	Godišnji broj naučnih radova i broj patenata od 1991. do 2009. godine. Analiza je izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar, za sintagmu „carbon nanotube“.....	12
Slika 2.7.	Grafenska ravan umotana tako da obrazuje ugljeničnu nanocevi [50,51].....	13
Slika 2.8.	Jednodimenzionalna rešetka koja pokazuje hiralni vektor C_h , translacioni vektor T i jediničnu ćeliju. Slika predstavlja (4,2) strukturu nanocevi.....	14
Slika 2.9.	Jedinična ćelija (a) (5,5) „armchair“ nanocevi i (b) (9,0) „zig-zag“ nanocevi.....	15
Slika 2.10.	Šematski prikaz modela MWCNT (a) „Russian doll“, (b) „Swiss roll“.....	16
Slika 2.11.	Višeslojne ugljenične nanocevi, prvi put snimljene pomoću TEM-a [5].....	16
Slika 2.12.	(a) A i B označavaju dve najbliže susedne paralelne orbitale na ravnom grafenskom listu. (b) Odgovarajuće orbitale na zakrivljenoj površini SWCNT, gde su orbitale pod određenim uglom [65].....	17
Slika 2.13.	(a) π orbitale grafenske ravni su simetrične i pod pravim uglom u odnosu na σ veze. (b) Kod SWCNT svaka σ veza je pod uglom, što narušava simetriju raspodele elektronskog oblaka π orbitala [62].	18
Slika 2.14.	Postojanje lokalnih dipolnih momenata na mestu svakog atoma. Ukupni radijalni dipolni moment kod nanocevi jednak je nuli, pošto dipolni momenti anuliraju jedni druge zbog simetrije.....	18
Slika 2.15.	Elektronska svojstva SWCNT: energetski nivoi i strukture traka [72].	20
Slika 2.16.	Eksperiment električnog pražnjenja za dobijanje nanocevi.	22
Slika 2.17.	Aparatura za lasersku ablaciju.	23
Slika 2.18.	Aparatura za CVD koja koristi plazmu kao izvor energije.	23
Slika 2.19.	Mogućnosti funkcionalizacije CNT: (a) funkcionalizacija preko defektnih mesta, (b) kovalentna funkcionalizacija bočne strane, (c) nekovalentna funkcionalizacija surfaktantima, (d) nekovalentna egzohedralna funkcionalizacija sa polimerima, i (e) endohedralna funkcionalizacija [50].	26
Slika 2.20.	(a) Stone-Walesovi (ili 7-5-5-7) defekti na bočnim stranama nanocevi [107], (b) sp^3 hibridizovani defekti i praznine u strukturi bočnih zidova CNT [50], (c) deo oksidovane CNT koji ukazuje na oksidaciju krajeva i oksidaciju bočnih zidova [113].....	27
Slika 2.21.	Šematski prikaz uobičajenih načina funkcionalizacije preko krajeva i defektnih mesta CNT. Sirove ugljenične nanocevi tretiraju se kiselinama ili drugim oksidacionim sredstvima da bi se stvorile kiseonične grupe, kao što su karboksilne grupe. Ove funkcionalne grupe se zatim vezuju za amine, ili preko reakcije sa $SOCl_2$ praćene reakcijom sa aminom, ili preko stvaranja amidne veze pomoću EDC-a, DCC-a ili NHS-a. Kada se koriste bifunkcionalni amini, slobodne funkcionalne grupe se mogu vezati za druge funkcionalne grupe (npr. metalne koloide). Alternativni način hemijske funkcionalizacije predstavlja cviterjonske interakcije između karboksilnih grupa i amino grupa. Moguća je takođe, i funkcionalizacija preko uvedenih estarskih grupa. Kiseonične funkcionalne grupe su pogodna mesta za koordinaciju sa metalnim kompleksnim jedinjenjima i jonima.....	29

Slika 2.22.	Nanocevi modifikovane karboksilnim grupama i zatim funkcionalizovane aminima. Tako modifikovane nanocevi se koristi za hemijski osetljivu proizvodnju slika. Vrhovi MWCNT su vezani za piramidalne Si kantilevere koji su obloženi zlatom [135].	30
Slika 2.23.	Oksidovane CNT na supstratima od zlata koji su obloženi slojem aminotiola [103].	31
Slika 2.24.	Vezivanje DNK za ugljenične nanocevi. (a,b) NHS estri formirani na karboksilnim grupama SWCNT zamenjeni su peptidnom nukleinskom kiselinom (PNA), stvarajući amidnu vezu. (c) Deo DNK se hibridizuje sa konjugatom PNA-SWCNT preko Watson-Crickovog sparivanja.	32
Slika 2.25.	Različite metode integriranja CNT u elektrohemijske senzore [51].	33
Slika 2.26.	Reakcije funkcionalizacije bočnih zidova CNT: (a) 1,3-dipolarna cikloadicija, (b) cikloadicija dihalorokarbena, (c) cikloadicija nitrena, (d) Bingelova reakcija i vezivanje zlata, (e) fluorovanje i dalja funkcionalizacija [103].	34
Slika 2.27.	(a) Adsorpcija surfaktanta na površini nanocevi [178]; (b) Vodena disperzija ugljeničnih nanocevi koje su modifikovane surfaktantima [181].	35
Slika 2.28.	Ilustracija modifikacije ugljeničnih nanocevi pomoću aromatičnih policikličnih jedinjenja [181].	36
Slika 2.29.	Modeli mreže punioca: (a) razgranate mreže neophodne za Φ_c pri nižim udelima, (b) potrebna disperzija CNT za maksimalno poboljšanje mehaničkih svojstava.	39
Slika 2.30.	Razvoj procesa i uređaja u analitičkoj hemiji zasnovanih na ugljeničnim nanocevima [248].	46
Slika 2.31.	(a) Ugljenična nanocjev okružena molekulima vode, (b) molekuli kiseonika su uglavnom okrenuti ka centru šestougaoih prstenova i vodoničnim vezama formiraju vodeni sloj na grafenskoj ravni, (c) molekuli vode unutar CNT; poprečni pogled (levo) i uzdužni pogled (desno, prikazani su samo atomi kiseonika).	47
Slika 2.32.	Orijentisane membrane sa nanocevima za hemijsko razdvajanje i primenu u preradi voda. Membrane ugljeničnih nanocevi su se razvijale od uređaja (sita) za odvajanje po veličinama, pa do podesivih membrana za nanofiltracije. Buduća istraživanja će biti usmerena na razvoj CNT membrana visokog fluksa za primene u desalinizaciji.	48
Slika 2.33.	Šematski prikaz naelektrisanog superkondenzatora: 1 i 2 - strujni kolektori; 3 i 4 - elektrode; 5 - separator; 6 - elektrolit; 7 - pore u materijalu elektrode; 8 - pozitivno naelektrisanje; 9 - negativni jon; 10 - negativno naelektrisanje (elektroni); 11 - pozitivni jon [271].	49
Slika 2.34.	Šematski prikaz električne modifikacije CNT nakon interakcije sa analitom [283].	50
Slika 2.35.	(a) Šematski prikaz CNT-FET-a. Poluprovodljiva nanocjev koja je na vrhu izolacionog sloja aluminijum-oksida spojena je na oba kraja za elektrode zlata. Struja se kroz nanocjev propušta primenom potencijala na aluminijumskom prekidačkom kolu, koje se nalazi ispod nanocevi i sloja aluminijum-oksida. V_{sd} je električni napon izvora, a V_g je napon prekidačkog kola. (b) STM slika SWCNT-FET-a prikazanog pod (a). Aluminijumski sloj je obložen aluminijum oksidom [284].	51
Slika 2.36.	(a) TEM slike zatvorene (levo) i otvorene (desno) MWCNT, korišćene u eksperimentima za emisiju elektrona. (b) Zavisnosti struja-napon za emisiju elektrona iz otvorenih i zatvorenih nanocevi. Zatvorene nanocevi proizvode značajne emisije struje za mnogo manje napone od otvorenih nanocevi [293].	52
Slika 2.37.	Nekovalentno vezivanje proteina za ugljeničnu nanocjev.	54
Slika 2.38.	Šematska ilustracija tri ključna koraka u dostavi leka, biotin-linker-taksoid kompleksa, koji pronalazi tumorske ćelije [298].	55
Slika 2.39.	Primeri incidentnih i sintetisanih nanočestica.	56
Slika 2.40.	Potencijalni putevi dospeća nanočestica u ljudski organizam.	57
Slika 2.41.	Fizičko-hemijska svojstva nanočestica koja mogu uticati na biokompatibilnost.	58
Slika 3.1.	Šematski prikaz funkcionalizacije MWCNT.	75
Slika 3.2.	(a) strukturna formula N-HATU-a, (b) strukturna formula DIEA.	79

Slika 3.3.	FTIR transmisioni spektri h-MWCNT (a) u metanolu kao rastvaraču (bez DIEA), (b) u DMF-u kao rastvaraču (bez DIEA) i (c) u DMF-u kao rastvaraču u prisustvu NBM-a kao aktivirajuće baze.	80
Slika 3.4.	FTIR transmisioni spektri p-MWCNT (a) u metanolu kao rastvaraču (bez DIEA), (b) u DMF-u kao rastvaraču (bez DIEA) i (c) u DMF-u kao rastvaraču u prisustvu NBM-a kao aktivirajuće baze.	80
Slika 3.5.	FTIR transmisioni spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT.....	81
Slika 3.6.	XRD dijagrami netretiranih i modifikovanih MWCNT.....	83
Slika 3.7.	SEM slike na različitim uvećanjima (a), (b) n-MWCNT; (c), (d) o-MWCNT; (e), (f) p-MWCNT.	84
Slika 3.8.	Reprezentativne TEM slike (a)-(c) n-MWCNT, (d), (e) o-MWCNT, (f) p-MWCNT, (g) t-MWCNT, (h) e-MWCNT, (i) h-MWCNT i (j) d-MWCNT.....	86
Slika 3.9.	STM slike u konstantnom strujnom modu (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) h-MWCNT, (d) p-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) 3D slika h-MWCNT i (g) 3D slika t-MWCNT.....	88
Slika 3.10.	TGA krive (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT.	89
Slika 3.11.	Disperzija (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT u vodi, metanolu, acetonu, i DMF-u, pri koncentraciji od 1 mg/ml. Disperzije su slikane 6 h nakon što su ultrazvučno dispergovane tokom 1 h.	90
Slika 3.12.	Normalizovani UV spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT i (d) p-MWCNT, dispergovanih u DMF-u pri koncentraciji od 1 µg/ml.	91
Slika 3.13.	Ciklični voltamogrami Au supstrata, n-MWCNT, o-MWCNT, e-MWCNT i p-MWCNT u atmosferi azota (a) 1,0 M KCl i (b) 1,0 M KCl + 5 mM K ₄ [Fe(CN) ₆] pri 100 mV/s. Količina MWCNT na Au je 0,10 mg/cm ²	92
Slika 3.14.	Ciklični voltamogrami Au supstrata, o-MWCNT, h-MWCNT, d-MWCNT i t-MWCNT u atmosferi azota (a) 1,0 M KCl i (b) 1,0 M KCl + 5 mM K ₄ [Fe(CN) ₆] pri 100 mV/s. Količina MWCNT na Au je 0,10 mg/cm ²	93
Slika 3.15.	Efekat netretiranih i hemijski modifikovanih MWCNT na proliferaciju L929 ćelija u kulturi. Vrednosti su date kao procenti, broj ćelija ± SD (n = 4) u odnosu na kontrolu (uzorak kao 100%) jednog reprezentativnog eksperimenta; (* = p < 0,05; ** = p < 0,01; *** = p < 0,005 u odnosu na kontrolu (one way ANOVA)).	94
Slika 3.16.	Nekroza (a)-(c) i apoptoza (d)-(f) L929 ćelija kultivisanih (a), (d) bez MWCNT, (b), (e) n-MWCNT; 100 µg/ml (c), (f) d-MWCNT; 100 µg/ml. Označeni su procenti nekrotičnih ili apoptičnih ćelija.....	95
Slika 3.17.	Proliferativna aktivnost L929 ćelija tretiranih različitim koncentracijama MWCNT. Vrednosti su date kao srednje CPM ± SD (triplikati); (* = p < 0,05; ** = p < 0,01; *** = p < 0,005 u odnosu na kontrolu (C) (Studentov t-test), 1 = 100 µg/ml; 2 = 50 µg/ml; 3 = 25 µg/ml; 4 = 12,5 µg/ml; 5 = 6,0 µg/ml; 6 = 3,0 µg/ml).	96
Slika 3.18.	Monoslojevi L929 ćelija kultivisani (a) bez MWCNT, (b) sa n-MWCNT; 25 µg/ml ili (c) d-MWCNT; 25 µg/ml. Zapaža se intenzivna fagocitoza d-MWCNT čestica i pretežno nefagocitovani agregati netretiranih MWCNT.	97
Slika 3.19.	Konfokalna mikroskopija (sekvencijalno skeniranje ćelije (a)-(g)) L929 ćelije inkubirane sa p-MWCNT (25 µg/ml). Prisutne su tamne fagocitovane čestice lokalizovane intraćeljski.	97
Slika 4.1.	Adsorpcione/desorpcione izoterme azota za n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 77,4 K... ..	105
Slika 4.2.	TEM slike (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT i (d) e-MWCNT nakon adsorpcije Cd ²⁺ jona. Disperzije (e) n-MWCNT, (f) o-MWCNT i (g) e-MWCNT u vodi pri koncentraciji od 1 mg/ml.....	107

Slika 4.3.	Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT (u mg/g). $C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Uticaj pH vrednosti na taloženje Cd^{2+} (u %) u odnosu na ukupnu količinu Cd^{2+}). $C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	108
Slika 4.4.	(a) Uticaj vremena na sorpcije Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT ($C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linije: Kinetički model pseudo-drugog reda. (b) Linearizovani kinetički model pseudo-drugog reda za sorpcije Cd^{2+} na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT. ($C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	110
Slika 4.5.	(a) Adsorpcione izoterme Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 25, 35 i 45 $^\circ\text{C}$. Linije: Langmuirov model. (b) Langmuirove izoterme za sorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 25, 35 i 45 $^\circ\text{C}$. ($m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8).	111
Slika 4.6.	Dijagram zavisnosti $\ln(b)$ od T^{-1} za izračunavanje termodinamičkih parametara za adsorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	113
Slika 4.7.	Desorpcija Cd^{2+} sa n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na različitim pH vrednostima rastvora.	115
Slika 5.1.	Laboratorijski uređaj za mešanje i livenje pod pritiskom.....	125
Slika 5.2.	Reakciona šema za e-MWCNT i PMMA.....	125
Slika 5.3.	Reprezentativne STM slike u konstantnom strujnom modu (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) e-MWCNT sa strujnim profilima (d) snimljenim duž prikazanih linija.....	127
Slika 5.4.	Fotografije (a) PMMA, (b) n-MWCNT/PMMA, (c) o-MWCNT/PMMA i (d) e-MWCNT/PMMA radi upoređivanja optičke transparentnosti. (e) SEM slika prelomne površine čistog PMMA.....	128
Slika 5.5.	FTIR spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) PMMA, (e) n-MWCNT/PMMA, (f) o-MWCNT/PMMA i (g) e-MWCNT/PMMA.	129
Slika 5.6.	TEM slike (a) PMMA; (b)-(d) MWCNT/PMMA.	132
Slika 5.7.	SEM slike prelomnih površina koje pokazuju disperziju nanocevi u PMMA: (a), (b) PMMA; (c), (d) n-MWCNT/PMMA; (e), (f) o-MWCNT/PMMA i (g), (i) e-MWCNT/PMMA.....	135
Slika 5.8.	Šematski prikaz lokalne morfologije i povećane međufazne zone (treće faze) kod nanokompozita: (a) kompozit koji se sastoji od nefunkcionalizovanih nanocevi kod koga dolazi do stvaranja lokalnih klastera nanoveci, što dovodi do regiona u kojima ima nanocevi i onih u kojima ih nema, i na taj način se smanjuje uticaj nastale međufaze u polimeru i (b) kompozit koji se sastoji od funkcionalizovanih nanocevi sa poboljšanom disperzijom, što dovodi do povećanja zapreminskog udela međufazne zone koja zahvata gotovu čitavu polimernu matricu.	136
Slika 5.9.	Dijagram zavisnosti realne impedanse od frekvencije za čist PMMA i MWCNT/PMMA nanokompozite.....	137
Slika 5.10.	Dijagram zavisnosti provodljivosti od masenog udela nanocevi za MWCNT/PMMA nanokompozite.	137
Slika 5.11.	Vrednosti normalizovanih tvrdoća kompozita u funkciji od udela MWCNT u PMMA.	139
Slika 5.12.	Vrednosti normalizovanih redukovanih modula kompozita u funkciji od udela MWCNT u PMMA.	140
Slika 6.1.	Modifikacija o-MWCNT etilendiaminom.....	146
Slika 6.2.	Šematski prikaz modifikacije MWCNT i nanošenja Pt nanočestica na e-MWCNT.....	147
Slika 6.3.	UV–vis spektri netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova u vodi.	149
Slika 6.4.	(a) FTIR spektri netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1). (b) FTIR spektri oksidovanih MWCNT (SA). Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (1:1) i u HNO_3	150
Slika 6.5.	AFM slike (a) netretiranih MWCNT (SNT), (b) oksidovanih MWCNT (SNT), (c) oksidovanih MWCNT (SA), i (d) oksidovanih MWCNT (SA) – pogled odozgo. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1).....	151

Slika 6.6.	Kapacitivne potencio-dinamičke krive netretiranih i oksidovanih MWCNT (SA) snimljenih u 0,10 M H ₂ SO ₄ pri 100 mV/s u atmosferi azota. Sadržaj smeša kiselina za oksidaciju dat je na dijagramu.	153
Slika 6.7.	Kapacitivne potenciodinamičke krive (a) netretiranih i (b) oksidovanih MWCNT i XC snimljenih u 0,10 M H ₂ SO ₄ pri 100 mV/s u atmosferi azota. Oksidacija je izvršena u smeši H ₂ SO ₄ i HNO ₃ (3:1).	154
Sliak 6.8.	Ciklični voltamogrami Au, netretiranih i oksidovanih MWCNT i XC. Isprekidane linije predstavljaju voltamograme u 1,0 M KCl, a pune linije voltamograme nakon dodatka 5,0 mM K ₄ [Fe(CN) ₆], u atmosferi azota. Oksidacija je izvršena u smeši H ₂ SO ₄ i HNO ₃ (3:1). Brzina promene potencijala je 100 mV/s.	155
Slika 6.9.	Kapacitivne potenciodinamičke krive o-MWCNT i e-MWCNT snimljene u 0,10 M H ₂ SO ₄ pri 100 mV/s u atmosferi azota.	156
Slika 6.10.	Ciklični voltamogrami Au, o-MWCNT i e-MWCNT. Isprekidane linije predstavljaju voltamograme u 1,0 M KCl, a pune linije voltamograme nakon dodatka 5,0 mM K ₄ [Fe(CN) ₆], u atmosferi azota.	159
Slika 6.11.	TGA krive za o-MWCNT, e-MWCNT, Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT određene u vazduhu.	161
Slika 6.12.	Ciklični voltamogrami Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT u 0,10 M H ₂ SO ₄ pri 100 mV/s, u atmosferi azota.	162
Slika 6.13.	(a) HRTEM slika Pt/e-MWCNT; (b) HAADF slika Pt/e-MWCNT; (c) histogram raspodele veličina čestica Pt na e-MWCNT.	163
Slika 6.14.	EDS spektar Pt/e-MWCNT.	164
Slika 6.15.	HRTEM slika Pt/e-MWCNT sa kristalnim fazama.	164
Slika 7.1.	Šematski prikaz funkcionalizacije MWCNT.	172
Slika 7.2.	FTIR transmisioni spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) dap-MWCNT.	176
Slika 7.3.	Reprezentativne TEM slike i raspodele dužina za (a), (b) n-MWCNT; (c), (d) o-MWCNT i (e), (f) dap-MWCNT. Na histogramima su prikazane srednje vrednosti dužina i standardne devijacije koje su dobijene merenjem 500 nanocevi po uzorku. Srednja vrednost dužine za n-MWCNT predstavlja minimalnu vrednost koja se mogla izmeriti na istim uvećanjima kao za ostala dva uzorka.	178
Slika 7.4.	Reprezentativne TEM slike dap-MWCNT.	179
Slika 7.5.	TGA krive (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) dap-MWCNT.	179
Slika 7.6.	Disperzija u vodi (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) dap-MWCNT i (d) dap-MWCNT:FITC pri koncentraciji od 1 mg/ml. Disperzije su slikane 18 meseci nakon što su ultrazvučno dispergovane.	180
Slika 7.7.	Apsorpcioni spektri dap-MWCNT dispergovanih u vodi sa koncentracijama od 1,5–96 µg/ml.	181
Slika 7.8.	Fagocitoza MWCNT. PMØ su kultivisane tokom 24 h sa: (a) dap-MWCNT (25 µg/ml), kontrolnim uzorkom o-MWCNT (21,3 µg/ml), dapsonom (3,75 µg/ml) i sa kontrolnim medijumom, a potom su obojene sa May-Grünwald-Giemsom. (b) dap-MWCNT i dap-MWCNT:FITC (oba na koncentraciji od 25 µg/ml) na temperaturi od 4 °C i 37 °C i analizirane pomoću protočne citometrije. Rezultati su prikazani kao FITC/Side Scatter tačkasti dijagram pri čemu su markeri postavljeni prema prvom dijagramu. (c) dap-MWCNT:FITC (25 µg/ml), a potom su obojene sa CD11b-PE antitelom i analizirane pomoću konfokalne mikroskopije.	182
Slika 7.9.	Vezivanje dap-MWCNT:FITC za PMØ. PMØ su kultivisane na multispot pločicama na 4 °C tokom 24 h. Čelije su isprane PBS-om, fiksirane 4% formaldehidom i obojene sa PI. Fluorescentne čestice koje su obojene FITC-om uglavnom se nalaze između PMØ ili su vezane za PMØ membranu.	183

- Slika 7.10.** TEM slike PMØ koje su fagocitovale dap-MWCNT. Na donjem desnom uglu slike je, pod većim uvećanjem, prikazana endocitotska vakuola u kojoj se nalaze fagocitovane dap-MWCNT čestice. 183
- Slika 7.11.** Efekat MWCNT, dapsona i njihove kombinacije na apoptozu PMØ. (a) Procenat apoptičnih PMØ (gornji red) ili PMØ stimulisanih sa 250 ng/ml LPS (donji red) kultivisanih 24 h sa o-MWCNT (42,5 µg/ml), dap-MWCNT (50 µg/ml), dapsonom (7,5 µg/ml) i smešom o-MWCNT (42,5 µg/ml) i dapsona (7,5 µg/ml), kao što je opisano u eksperimentalnim delu. Prikazan je rezultat jednog reprezentativnog eksperimenta od četiri koliko je urađeno. Rezultati sva četiri eksperimenta su dati kao procenti srednjih vrednosti ± SD apoptičnih PMØ (b), ili apoptičnih PMØ stimulisanih LPS-om (c), posle kultivacije sa MWCNT, kao što je navedeno. 186
- Slika 7.12.** Morfološka slika apoptoze PMØ. (a) Kontrolne PMØ, (b) apoptoza koja je indukovana od strane dap-MWCNT:FITC, (c) apoptoza koja je indukovana LPS-om. PMØ su kultivisane na multispot pločicama na 37 °C kao što je opisano u eksperimentalnom delu. Čelije su isprane sa PBS-om, fiksirane i obojene sa PI. Prikazana je očuvana struktura hromatina u jedru kontrolnih, neapoptičnih ćelija (a), i kondenzovan hromatin kod apoptičnih ćelija (b) i (c)..... 187
- Slika 7.13.** Oksidativni stres PMØ kultivisanih sa MWCNT, dapsonom ili njihovom kombinacijom. Kontrolne PMØ (a) su kultivisane samo u medijumu ili u prisustvu (b) dapsona (1,5 µg/ml), (c) dapsona (7,5 µg/ml), (d) o-MWCNT (42,5 µg/ml), (e) o-MWCNT (42,5 µg/ml) i dapsona (7,5 µg/ml) zajedno i (f) dap-MWCNT (50 µg/ml), kao što je opisano u eksperimentalnom delu, nakon čega je DHR fluorescencija analizirana pomoću protočne citometrije. Broj u gornjem desnom uglu svakog histograma predstavlja srednji DHR fluorescentni intenzitet. Prikazani su rezultati jednog od tri reprezentativna eksperimenta. 188
- Slika 7.14.** Koncentracije TNF i NO medijatora nakon 24 h kultivacije PMØ sa LPS-om. Kao kontrolni uzorak korišćene su nestimulisane ćelije, tj. ćelije gajene samo u medijumu. 189

SPISAK TABELA

Tabela 2.1.	Mehanička svojstva ugljeničnih nanocevi u poređenju sa drugim materijalima.....	19
Tabela 2.2.	Metode sinteze CNT.....	24
Tabela 3.1.	Strukturne formule upotrebljenih amina i njihove skraćenice.....	76
Tabela 3.2.	Reakcioni uslovi za svaki od amina.....	76
Tabela 3.3.	Elementarna analiza MWCNT.....	82
Tabela 3.4.	Apsorpcije uzoraka na 600 nm pri koncentraciji od 100 µg/ml.....	91
Tabela 4.1.	Elementarna analiza n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	104
Tabela 4.2.	Fizička svojstva n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	105
Tabela 4.3.	Rezultati Boehmove titracije.....	106
Tabela 4.4.	Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za sorpcije Cd ²⁺ jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	110
Tabela 4.5.	Langmuirovi i Freundlichovi parametri izoterme za adsorpcije Cd ²⁺ jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	112
Tabela 4.6.	Termodinamički parametri za sorpciju Cd ²⁺ jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.....	114
Tabela 4.7.	Rezultati iz literature za adsorpcije Cd ²⁺ jona različitim sorbentima.....	118
Tabela 5.1.	Pregled mehaničkih svojstava MWCNT/PMMA kompozita dobijenih nanoindentacijom, pri opterećenju od 5 mN.....	139
Tabela 6.1.	Apsorpcije na 600 nm netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova (koncentracija 100 µg/ml). Oksidacija je izvršena u smeši H ₂ SO ₄ i HNO ₃ (odnos 3:1).....	149
Tabela 6.2.	Fizička svojstva o-MWCNT i e-MWCNT.....	158
Tabela 7.1.	Sadržaj metala u uzorcima.....	177
Tabela 7.2.	Elementarna analiza n-MWCNT, o-MWCNT i dap-MWCNT.....	178
Tabela 7.3.	Zeta potencijali n-MWCNT, o-MWCNT, dap-MWCNT i dap-MWCNT:FITC.....	180
Tabela 7.4.	Viabilnost PMØ kultivisanih sa MWCNT, dapsonom ili njihovom kombinacijom.....	184

APSTRAKT

U ovoj doktorskoj disertaciji opisana je kovalentna funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) pomoću amina. Funkcionalizacija je izvršena hemijskom modifikacijom karboksilnih grupa koje su uvedene na površinu nanocevi metodom oksidacije u smeši koncentrovanih kiselina. MWCNT su funkcionalizovane etilendiaminom (EDA), 1,6-heksandiaminom (HDA), dietilentriaminom (DETA), trietilentetraaminom (TETA) i 1,4-fenilendiaminom (PDA) pomoću *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronium heksafluorofosfata (N-HATU) i *N,N*-diizopropiletilamina (DIEA). Kuplujući agens N-HATU omogućuje veću brzinu reakcije funkcionalizacije u odnosu na postojeće metode sinteze amida. Dobijeni uzorci su karakterisani različitim tehnikama, kao što su: FTIR, XRD, elementarna analiza, TGA, SEM, TEM, STM, UV-vis spektroskopija i ciklična voltometrija. MWCNT funkcionalizovane sa PDA i EDA poseduju najbolja disperzibilna i elektrohemijska svojstva. Funkcionalizovane MWCNT, u koncentracijama od 1 do 50 µg/ml, nisu citotoksične za fibroblastnu, L929 ćelijsku liniju. Međutim, koncentracije MWCNT veće od 10 µg/ml smanjuju rast ćelija i u tom smislu ovaj nalaz je u pozitivnoj korelaciji sa stepenom njihove internalizacije od strane L929 ćelija.

U okviru ove disertacije prikazano je uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora pomoću netretiranih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (n-MWCNT), oksidovanih (o-MWCNT) i etilendiaminom funkcionalizovanih (e-MWCNT). U šaržnim uslovima ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora, kontaktnog vremena, početne koncentracije metala i temperature na sorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT. Adsorpcija Cd^{2+} jona na o-MWCNT i e-MWCNT izrazito zavisi od pH vrednosti rastvora. Vremenski zavisna adsorpcija Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT opisana je pomoću kinetičkog modela pseudo drugog reda. Model Langmuirove izoterme najbolje fituje dobijene eksperimentalne ravnotežne podatke. Maksimalni kapacitet od 25,7 mg/g, na 45 °C, dobijen je za e-MWCNT. Termodinamički parametri su takođe, izračunati za adsorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT i rezultati pokazuju da je proces adsorpcije spontan i endoterman.

Kovalentna amino-funkcionalizacija MWCNT prikazana je kao pogodan metod za poboljšanje mogućnosti daljeg procesiranja MWCNT. Upotrebom funkcionalizovanih nanocevi dobijeni su homogeni i transparentni kompoziti, na bazi MWCNT i poli(metil metakrilata) (PMMA). Kovalentna veza, koja se formira između amino-funkcionalizovanih MWCNT i PMMA, poboljšava disperziju MWCNT u polimeru kao i električna i mehanička svojstva kompozita.

Komercijalne višeslojne ugljenične nanocevi (Sigma–Aldrich i Sun Nanotech) i ugljenik XC-72R (Vulcan[®], Cabot Corporation) ispitivani su netretirani i oksidovani. Rezultati elektrohemijske karakterizacije pokazuju da se posle oksidacije povećava elektrohemijski aktivna površina i kapacitivnost ugljeničnih uzoraka, kao i da se poboljšavaju svojstva prenosa naelektrisanja koja su ispitivana na osnovu reverzibilnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije. Ugljenične nanocevi pokazuju bolja elektrohemijska svojstva u odnosu na ugljenik XC-72R. Morfologija ugljeničnih nanocevi ima veliki uticaj na elektrohemijska

svojstva. Nanocevi sa naboranim zidovima pokazale su bolja svojstva prenosa naelektrisanja i veću pseudokapacitivnost od nanocevi sa glatkim zidovima, što je posledica većeg udela ivica grafena i defektnih mesta u ugljeničnom materijalu. Iz tog razloga su za dalju modifikaciju korišćene oksidovane nanocevi proizvođača Sigma–Aldrich.

Elektrohemijska svojstva višeslojnih ugljeničnih nanocevi modifikovanih etilendiaminom ispitivana su cikličnom voltametrijom i upoređena su sa oksidovanim ugljeničnim nanocevima. Pokazano je da modifikacija ugljeničnih nanocevi etilendiaminom dovodi do značajnog opadanja elektrohemijske aktivnosti grupa koje sadrže kiseonik, što je posledica reakcije sa etilendiaminom. Nakon modifikacije vidno je smanjenje prividne kapacitivnosti, kao i blago smanjenje svojstava prenosa naelektrisanja koja su ispitivana na osnovu reverzibilnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije. Ovo je prouzrokovano smanjenjem pristupačnosti elektrolita ukupnoj površini ugljeničnih nanocevi modifikovanih etilendiaminom.

Na oksidovane i etilendiaminom modifikovane ugljenične nanocevi nanosene su nanočestice Pt koje su sintetizovane poliolnom metodom uz pomoć mikrotalasa. Količina adsorbovanih Pt nanočestica na e-MWCNT značajno je veća nego na oksidovanim nanocevima. Raspodela Pt nanočestica na EDA-modifikovanim ugljeničnim nanocevima je homogena, a srednja veličina čestica iznosi $2,5 \pm 0,5$ nm. Elektrohemijska merenja su pokazala da Pt nanočestice na nosaču od e-MWCNT imaju visoku vrednost elektrohemijski aktivne površine.

U okviru disertacije izvršena je modifikacija MWCNT dapsonom koji se koristi kao anti-mikrobski i anti-zapaljenski lek. Dapsonom-modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi (dap-MWCNT) koje su disperzibilne u vodi, pripremljene su hemijskom modifikacijom karboksilnih grupa na površini nanocevi koristeći N-HATU i DIEA. Modifikacija je potvrđena različitim tehnikama, kao što su: FTIR, TEM, TGA i elementarna analiza. Biološki efekat dap-MWCNT testiran je na makrofagama izolovanim iz peritoneuma (PMØ) pacova. Konfokalnom laserskom mikroskopijom i protočnom citometrijom pokazano je da su PMØ brzo fagocitovale dap-MWCNT kao i oksidovane (o)-MWCNT koje su upotrebljene kao kontrolni uzorak. Viabilnost PMØ nije promenjena ni sa dap-MWCNT pri malim koncentracijama (50 µg/ml i manje), kao ni sa o-MWCNT pri ekvivalentnim koncentracijama, dok veće koncentracije (50 µg/ml i više) izazivaju programiranu ćelijsku smrt, apoptozu. Apoptoza PMØ koja je izazvana pomoću kontrolnih uzoraka o-MWCNT je veća od apoptoze izazvane sa dap-MWCNT i povezana je sa pojavom oksidativnog stresa. Nasuprot tome, dap-MWCNT nisu aktivirale oksidativni stres, već su prouzrokovale apoptozu PMØ, i to najviše nakon produžene kultivacije od 3 dana. Ekvivalentne koncentracije rastvornog dapsona, iako su izazvale oksidativni stres, nisu indukovale apoptozu. Celokupni rezultat pokazuje kompleksnost dap-MWCNT/PMØ interakcija i sugeriše da se ovaj konjugat može ispitati za tretman unutar-ćelijskih mikroorganizama koji su osetljivi na dapson kao i za zapaljenske procese kod kojih se dapson koristi kao lek.

Ključne reči: *ugljenične nanocevi, amino-funkcionalizacija, karakterizacija, citotoksičnost, adsorpcija kadmijuma, nanokompoziti, dapson, makrofage, Pt nanočestice kao elektrokatalizatori, elektrohemija*

ABSTRACT

Since their discovery in 1991 by Iijima, carbon nanotubes (CNTs) have attracted great interest in most areas of science and engineering due to their unique physical and chemical properties, which enable them to be applied for a wide range of applications. However, the application of CNTs has been largely hampered by their poor dispersion into solvents or polymers due to the strong intermolecular van der Waals interactions among the nanotubes, which can lead to the formation of aggregates. A common technique to improve dispersion and realize such a great capability of CNTs is through chemical functionalization, which enables chemical covalent or non-covalent bonding between the CNTs and material of interest. The covalent side-wall modifications of nanotubes, in general, include: (i) amidation or esterification of carboxylated CNTs, (ii) side-wall covalent attachment of functional groups directly to the pristine CNTs. Among them, amino-functionalized CNTs have been investigated because amino group has a high reactivity, and can react with many chemicals, such as polymers, and biological components. Amino-functionalization was also employed and studied in this work. Modified CNTs were examined toward different applications described below.

Surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), with amino groups via chemical modification of carboxyl groups introduced on the nanotube surface, using *O*-(7-azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium hexafluorophosphate (N-HATU) and *N,N*-diisopropylethylamine (DIEA) was reported. The N-HATU coupling agent provides faster reaction rate and the reaction occurs at lower temperature compared to amidation and acylation-amidation chemistry. The amines, ethylenediamine (EDA), 1,6-hexanediamine (HDA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA) and 1,4-phenylenediamine (PDA) were used. The resulting materials were characterized with different techniques such as FTIR, XRD, elemental analysis, TGA, SEM, TEM, STM, UV-vis spectroscopy and cyclic voltammetry. MWCNTs functionalized with PDA and EDA possess the best dispersibility and electron transfer properties in comparison to the others amines. Functionalized MWCNTs, at the concentrations between 1 and 50 µg/ml, were not cytotoxic for the fibroblast L929 cell line. However, the concentrations of MWCNTs higher of 10 µg/ml reduced cell growth and this effect correlated positively with the degree of their uptake by L929 cells.

In batch tests, the influences of solution pH, contact time, initial metal ion concentration and temperature on the sorption of Cd²⁺ ions onto raw MWCNTs (raw-MWCNT), oxidized MWCNTs (o-MWCNT) and EDA-functionalized MWCNTs (e-MWCNT) were studied. The adsorption of Cd²⁺ ions by o-MWCNT and e-MWCNT was strongly pH-dependent. The time dependent Cd²⁺ sorption onto raw-MWCNT, o-MWCNT and e-MWCNT can be described by a pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm model agrees well with the equilibrium experimental data. The maximum capacity was obtained for e-MWCNT, 25.7 mg/g, at 45 °C. The thermodynamic parameters were also

deduced for the adsorption of Cd^{2+} ions on raw-MWCNT, o-MWCNT and e-MWCNT and the results showed that the adsorption was spontaneous and endothermic.

In this study was shown that covalent amino-functionalization of MWCNTs was a powerful method for enhancing the ability to process MWCNTs and facilitating the preparation of homogenous, coherent and transparent MWCNT/Poly(methyl methacrylate) (PMMA) composites. Covalent bond formation between amino-functionalized MWCNTs and PMMA enhanced the MWCNTs dispersion in polymer and improved electrical conductivity and mechanical properties of the composite.

Two samples of commercial MWCNTs (Sigma–Aldrich and Sun Nanotech) and a sample of carbon black (Vulcan XC-72R) were investigated in raw state and after the oxidation in nitric and sulfuric acid by ultrasound agitation. Atomic force microscopy revealed that oxidized Sigma–Aldrich nanotubes are straight with corrugated walls (bamboo-like structure), while Sun Nanotech nanotubes are tortuous with smooth walls. Fourier transform infrared spectroscopy showed that abundance of oxygen containing functional groups was formed on both Sigma–Aldrich and Sun Nanotech carbon nanotubes, as well as on carbon black surfaces. Electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry. It was found that the electrochemically active surface area of all carbon samples is expanded, charge storage ability is enhanced and the electron-transfer kinetics, probed by $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple, is promoted upon activation. The characteristics of MWCNTs were superior to carbon black. Morphology of the MWCNTs was found to be important; nanotubes with corrugated walls showed faster electron-transfer and pseudocapacitive redox kinetics than nanotubes with smooth walls. This was explained by the higher proportion of edge and defect sites, which are known as more electrochemically active than the walls of uniform graphene structure. For this reason, oxidized MWCNTs obtained from Sigma-Aldrich were used for further modification.

Electrochemical properties of EDA modified MWCNTs have been examined by using cyclic voltammetry in 0.1 M H_2SO_4 and 1.0 M KCl and compared with the oxidized MWCNTs. It was found that the modification by EDA leads to the significant decrease in activity of electrochemically active oxygen containing groups that was caused by amine grafting processes. The decrease in apparent capacitance and in the electron-transfer kinetics, probed by $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple, was observed upon modification. These were caused by the decrease in accessibility of electrolyte to overall surface area of EDA modified carbon nanotubes.

MWCNTs, oxidized and EDA functionalized, were used as a supporting material for Pt nanoparticles prepared by the microwave-assisted polyol method. The Pt loading of Pt/o-MWCNT was only 2 mass % while the loading of Pt/e-MWCNT was 20 mass%. Much higher efficiency of Pt deposition on e-MWCNTs than on o-MWCNTs was ascribed to the shift in pH_{pzc} value of the CNTs surface from 2.43 to 5.91 upon modification by EDA. The investigation by transmission electron microscopy (TEM) revealed that the mean diameter of Pt particles in Pt/e-MWCNT is 2.5 ± 0.5 nm and that their distribution on the support is homogenous with no evidence of pronounced particles agglomeration. Cyclic voltammetry of

Pt/e-MWCNT thin film indicated clean Pt surface with well-resolved peaks characteristic for polycrystalline Pt.

Dapsone is an anti-microbial and anti-inflammatory drug. Water-dispersible dapsone-modified multi-wall carbon nanotubes (dap-MWCNTs) were prepared by chemical modification of the carboxyl groups introduced on the surface of the nanotubes using *O*-(7-azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium hexafluorophosphate (N-HATU) and *N,N*-diisopropylethylamine (DIEA). The modification was confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and thermogravimetric analysis. The biological effect of dap-MWCNTs was tested using rat peritoneal macrophages (PM \emptyset). By confocal laser microscopy and flow cytometry, it was shown that the dap-MWCNTs were rapidly ingested by PM \emptyset as were the control, oxidized o-MWCNTs. Neither dap-MWCNTs at lower concentrations (up to 50 μ g/ml), nor o-MWCNTs, at equivalent concentrations, respectively affected the viability of PM \emptyset , while higher concentrations triggered apoptosis. Apoptosis of PM \emptyset induced by the control, o-MWCNTs, was higher than that induced by dap-MWCNTs and it correlated with the induction of oxidative stress. In contrast, dap-MWCNTs did not trigger oxidative stress but caused apoptosis of PM \emptyset predominantly after prolonged cultivation (3 days). Although equivalent concentrations of soluble dapsone induced oxidative stress, they were anti-apoptotic. Cumulatively, the obtained results show the complexity of dap-MWCNT/PM \emptyset interactions and suggest that this complex could be investigated for the treatment of dapsone-sensitive intracellular microorganisms or inflammatory diseases responding to dapsone therapy.

Keywords: *carbon nanotubes, amino-functionalization, characterization, cytotoxicity, cadmium adsorption, nanocomposites, dapsone, macrophages, Pt nanoparticle electrocatalyst, cyclic voltammetry, electrochemistry*

POGLAVLJE 1

Uvod

U svom poznatom govoru „Na dnu ima mesta za sve“, Ričard Fajman¹, 1959. godine predstavlja polje nanotehnologije na sledeći način:

“...Želeo bih da opišem naučno polje koje je slabo istraženo, ali koje ima velikog potencijala. Govoriću Vam o problemu manipulacije i kontrole stvari malih dimenzija... U dalekoj budućnosti, moći ćemo da preuređujemo atome po želji; same atome, od samog početka! Zamislite šta bi se desilo da možemo da prekomponujemo atome po želji, jedan po jedan... Ne sumnjam da ćemo dobiti veći broj mogućih svojstava koje će supstance posedovati, čim budemo imali određenu kontrolu nad rasporedom stvari malih razmera. Samim tim, dobićemo mogućnosti da postignemo mnogo više... “

Nanotehnologija je multidisciplinarna nauka koja proučava fizička, hemijska i biološka svojstva molekula i atomskih čestica. Pored toga nanotehnologija je i inženjerska disciplina koja proučava tehnološke procese stvaranja funkcionalnih materijala, uređaja i sistema putem kontrole materije u nanometarskim razmerama (1-100 nm). Zahvaljujući njenim saznanjima, metodama i tehnikama moguće je istraživanje novih fenomena i svojstava materijala (fizičkih, hemijskih, bioloških, mehaničkih i električnih...). Rezultati dobijeni na osnovu istraživanja u oblasti nanotehnologija, između ostalog, se primenjuju i u biologiji, medicini, nanolitografiji, zaštiti životne sredine, kod uređaja nanometarskih razmera, mikroelektromehaničkih sistema, specijalnih materijala i mnogih drugih. Napredak nanotehnologije može dovesti do toga da se cela Enciklopedija Britanika napiše na glavi čiode¹.

Ono što nanotehnologiju posebno čini interesantnom u budućnosti jeste mogućnost stvaranja novih materijala sa posebnim svojstvima (preuređenjem atoma ili molekula). Na primer, dijamant je moguće stvoriti preuređenjem atoma u uglju; računarske čipove bi bilo moguće stvoriti preraspodelom atoma u pesku (i dodavanjem još par elemenata u tragovima).

Naučnici danas u laboratorijskim uslovima, eksperimentišući, uspešno manipulišu materijalima još na atomskom nivou uz pomoć raznih metoda sinteze. Razvijene su sledeće metode sinteze nanomaterijala:

- hemijska depozicija iz parne faze (CVD);
- fizička depozicija iz parne faze (PVD);
- pulsna laserska depozicija (PLD); i
- sol-gel metoda.

¹ R. P. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom”, *Engineering and Science*, (1960).

Pored ovih metoda, postoje i savremeni uređaji koji omogućavaju karakterizaciju nanomaterijala, kao što su: transmisioni elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM) i skenirajući tunelski mikroskop (STM), sa rezolucijom manjom od 0,1 nm. Ako se pri tome iskoriste i saznanja fizike (klasične, statičke i kvantne mehanike), otvara se širok spektar mogućnosti za atomsku simulaciju kojom se mogu izračunati, modelovati i sa visokim stepenom verovatnoće predvideti svojstva nanosistema.

Od kada je Iijima 1991. godine otkrio ugljenične nanocevi, one postaju predmet interesovanja naučne i stručne javnosti u mnogim oblastima nauke i inženjerstva, zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava koja im omogućavaju široku primenu. Međutim, primena ugljeničnih nanocevi u velikoj meri je onemogućena njihovom slabom disperzijom u rastvaračima i polimerima usled jakih Van der Valsovih interakcija koje dovode do formiranja aglomerata nanocevi. Uobičajeni postupak za poboljšanje disperzije i ostvarenje širokih mogućnosti primene nanocevi je hemijska funkcionalizacija koja omogućuje hemijsku, kovalentnu ili nekovalentnu vezu između nanocevi i materijala od interesa. Načelno, glavni pristupi funkcionalizacije uključuju: (i) amidaciju ili esterifikaciju oksidovanih ugljeničnih nanocevi i (ii) funkcionalizaciju različitim grupama netretiranih ugljeničnih nanocevi. Među različitim tipovima funkcionalizacije posebno je zanimljiva amino-funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi, jer je amino grupa vrlo reaktivna i omogućuje reakcije sa mnogim hemijskim vrstama, kao što su: polimeri, biološki sistemi, metalna i mnoga druga jedinjenja.

Sadržaj disertacije. Ova doktorska disertacija je napisana na 227 strana. Sadrži 108 slika, 20 tabela i 624 literaturna navoda. Disertacija se sastoji iz sledećih celina: uvoda, centralnog dela i zaključka. U uvodu (poglavlje 1) su definisani predmet i ciljevi doktorske disertacije. Centralni deo se sastoji iz šest poglavlja (poglavlja 2 do 7). U poglavlju 2 dat je pregled literature neophodne za razumevanje dobijenih rezultata. Prikazana je istorija otkrića, jedinstvena svojstva i metode sinteze, kao i najuobičajenije metode funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi. Na kraju poglavlja dat je pregled najčešćih primena funkcionalizovanih nanocevi. U poglavljima 3 do 7 opisani su materijali i metode, eksperimentalni postupci kao i rezultati sa diskusijom. U zaključku je naglašen doprinos ove disertacije kao i pravci daljeg istraživanja (poglavlje 8).

Predmet rada. U okviru ove disertacije izvršena je funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi aminima različitih struktura kao što su: etilendiamin, 1,6-heksandiamin, dietilentriamin, trietilentetraamin i 1,4-fenilendiamin, pomoću kuplujućeg agensa *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronium heksafluorofosfata (N-HATU) i *N,N*-diizopropiletilamina. Funkcionalizovane ugljenične nanocevi su ispitane u cilju sagledavanja njihovih svojstava i primene u zaštiti životne sredine, kompozitnim materijalima, elektrohemijskim sistemima, kao nosača katalizatora i u biomedicini kao nosača lekova.

Sorpciona svojstva netretiranih, oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi ispitana su na primeru adsorpcije Cd^{2+} iz vode, pri čemu je, u šaržnim uslovima, analiziran uticaj pH vrednosti rastvora, kontaktnog vremena, početne koncentracije jona metala i temperature na proces adsorpcije.

Predloženi metod funkcionalizacije nanocevi aminima pruža efikasan način za uspostavljanje kovalentne veze između nanocevi i polimerne matrice, što je olakšalo pripremu homogenog polimernog kompozitnog materijala sa poboljšanom disperzijom nanocevi u polimeru i unapređenim mehaničkim i električnim svojstvima. U ovoj disertaciji kao polimerna matrica je korišćen poli(metil metakrilat) (PMMA).

Ispitana su elektrohemijaska svojstva ugljeničnih nanocevi i njihova moguća prednost u odnosu na ugljenik XC-72R u elektrohemijaskim sistemima. Višeslojne ugljenične nanocevi i ugljenik XC-72R izloženi su kiselinskom tretmanu i ispitan je uticaj ovog tretmana na njihova elektrohemijaska svojstva. Elektrohemijaska svojstva etilendiaminom-modifikovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi ispitivana su i poređena sa oksidovanim ugljeničnim nanocevima. Na oksidovane i etilendiaminom modifikovane ugljenične nanocevi nanese su nanočestice Pt koje su sintetizovane poliolnom metodom uz pomoć mikrotalasa.

Izvršena je, takođe, i funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi pomoću 4,4'-diaminodifenilsulfona, poznatijeg kao dapson, koji ima široku primenu u medicini. Koristi se kao lek protiv lepre i malarije, a takođe i u lečenju mnogih kožnih bolesti (sistemski i lokalno) u čijoj osnovi dolazi do prekomerne aktivacije fagocitnih ćelija koje proizvode visoke količine proinflammatoryh medijatora. Neophodno je istaći da su fagocitne ćelije prirodni rezervoar *Micobacterium lepre*, a sa druge strane su i ciljne ćelije na koje dapson deluje u cilju sprečavanja inflamacijskih reakcija.

Naučni cilj istraživanja. Cilj ove doktorske disertacije je optimizacija postupka kovalentne funkcionalizacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi aminima putem hemijske modifikacije karboksilnih grupa uvedenih na površinu nanocevi, pomoću kuplujućeg agensa N-HATU i *N,N*-diizopropiletilamina. Optimizacija navedene reakcije je izvršena kroz dva protokola koristeći amine u tečnom i čvrstom stanju. Nanocevi modifikovane aminima su detaljno karakterisane, imajući u vidu različite oblasti njihove potencijalne primene.

U cilju primene modifikovanih nanocevi u biomedicini, ispitana je citotoksičnost dobijenog materijala.

Uticaj površinskih grupa na netretiranim, oksidovanim i etilendiaminom modifikovanim ugljeničnim nanocevima na sorpciju jona Cd^{2+} ispitan je u cilju dobijanja materijala sa dobrim sorpcionim svojstvima.

Poli(metil metakrilat) (PMMA) se dosta istražuje zbog potencijalne primene u: uređajima koji emituju svetlost, baterijama, optici, zaštiti od elektromagnetnog zračenja, premazima otpornim na koroziju i mnogim drugim. Kompoziti na bazi funkcionalizovanih nanocevi kao punilaca i PMMA kao polimerne matrice su pripremljeni sa ciljem poboljšanja električnih i mehaničkih svojstava polimera.

Ispitana su i elektrohemijaska svojstva ugljeničnih nanocevi i utvrđena je njihova prednost u odnosu na ugljenik XC-72R u elektrohemijaskim sistemima. Elektrohemijaska svojstva ugljeničnih nanocevi, nakon oksidacije i modifikacije etilendiaminom, su ispitivana sa ciljem razumevanja elektrohemijaskih procesa na površini nanocevi i mogućnosti njihove primene kao nosača katalizatora.

U cilju primene ugljениčnih nanocevi kao nosača lekova izvršena je njihova modifikacija pomoću 4,4'-diaminodifenilsulfona (dapson) i ispitan uticaj takvog sistema na makrofagama.

Karakterizacija dobijenih uzoraka. Za karakterizaciju dobijenih uzoraka korišćene su sledeće metode: infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcija praha (XRD), elementarna analiza, termogravimetrijska analiza (TGA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM i FESEM), tunelirajuća elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima (HAADF-STEM), analiza energetskim disperzivnim spektrometrom (EDS), skenirajuća tunelska mikroskopija (STM), ultraljubičasta spektroskopija (UV-Vis), Bemova titracija, BET metoda, određivanje zeta potencijala i tačke nultog naelektrisanja.

Ispitivanja citotoksičnosti modifikovanih i nemodifikovanih nanocevi izvršena su na L929 fibroblastnoj ćelijskoj liniji miševa. Ispitivani su nekroza i apoptoza, proliferativna aktivnost L929 ćelija, a morfologija je određena pomoću svetlosne i konfokalne mikroskopije.

Koncentracije Cd^{2+} jona u rastvoru prilikom sorpcionih eksperimenata određivane su pomoću masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-MS).

Mehanička svojstva dobijenih kompozita određivana su metodom nanoindentacije, dok su električne osobine merene metodom impedansne spektroskopije. Disperzija nanocevi u polimeru praćena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije.

Elektrohemijska svojstva ugljениčnih nanocevi kao i ugljениčnih nanocevi sa nanočesticama Pt ispitivana su u rastvorima 0,1 M H_2SO_4 i 1,0 M KCl metodom ciklične voltametrije.

Biološki uticaj modifikovanih nanocevi dapsonom ispitan je na peritonealnim makrofagama pacova. Osim ispitivanja uticaja nanocevi funkcionalizovanih dapsonom na apoptozu proućavan je i njihov efekat na viabilnost, fagocitozu i pojavu oksidativnog stresa.

Aktuelnost problematike u svetu. Proućavanje funkcionalizacije ugljениčnih nanocevi je vrlo prisutno u svetu, o ćemu svedoći veliki broj objavljenih naućnih radova poslednjih godina. Razlog tome je što se netretirane nanocevi ne mogu koristiti zbog njihove izražene težnje ka aglomeraciji. Broj patenata i naućnih radova u 2009. godini povećao se oko sedam puta u odnosu na 2000. godinu². Realne primene ugljениčnih nanocevi su, takode, u porastu poslednjih godina. Jedan od lidera u svetu u proizvodnju ugljениčnih nanocevi je nemaćki Bayer. Trenutna godišnja proizvodnja ugljениčnih nanocevi ove kompanije je 260 t, sa predvićanjima da u skorog budućnosti dostigne 3000 t, što ide u prilog sve većoj traćnji za ovim materijalom na trćištu³.

Istraćivanja u ovoj doktorskoj disertaciji doprinose boljem razumevanju procesa funkcionalizacije ugljениčnih nanocevi, kao i mogućnosti njihove primene u zavisnosti od upotrebljenog agensa za funkcionalizaciju.

² Ovaj podatak je dat u u poglavlju 2 (Slika 2.6) ove doktroske disertacije.

³ Ovaj podatak je preuzet iz časopisa ForMat, The Bayer MaterialScience Employee Magazine 2-2009.

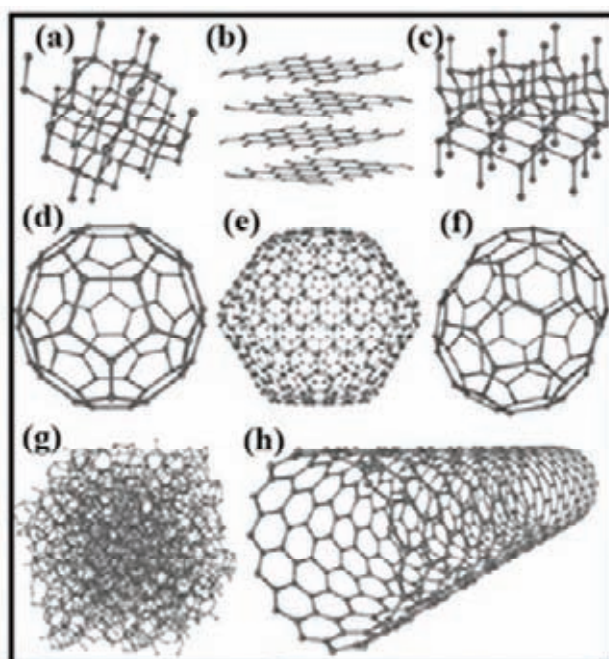
POGLAVLJE 2

Teorijske osnove

U ovom poglavlju dat je pregled, teorijske, stručne i pedagoške literature neophodne za razumevanje dobijenih rezultata. Ukratko je opisana istorija otkrića, jedinstvena svojstva, metode sinteze i funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi. Na kraju poglavlja dat je prikaz najčešćih primena ugljeničnih nanocevi.

2.1 Ugljenik i alotropske modifikacije ugljenika

Ugljenik je izuzetno važan hemijski element. Otkriven je u praistoriji. Naši preci su u procesu sagorevanja organskih materija, uz minimalnu količinu kiseonika, proizvodili ugalj. Do sada je otkriveno oko 16 miliona jedinjenja ugljenika, što je više od bilo kog drugog elementa u prirodi. Pored toga, sistem alotropskih modifikacija ugljenika obuhvata širok spektar ekstrema, uzimajući u obzir činjenicu da su sve to strukturni sklopovi istog elementa. Tri relativno najpoznatije alotropske modifikacije ugljenika su: amorfni ugljenik, grafit i dijamant, iako se do sredine 80-tih godina 20. veka verovalo da se elementarni ugljenik javlja samo u dve osnovne alotropske modifikacije: dijamant i grafit. U poslednjim decenijama prošlog veka, istraživanja su potvrdila postojanje trećeg, do tada nepoznatog oblika – bakminsterfulerena (C_{60}) i njemu srodnih fulerena (C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{70} itd) [1,2]. Kasnije su otkrivene ili sintetizovane i druge, egzotične alotropske modifikacije ugljenika (Slika 2.1), kao što su: ugljenične nanocevi, lonsdaleit, agregirani dijamantski nanoštapovi (ADNR).



Slika 2.1. Alotropske modifikacije ugljenika: (a) dijamant, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) C_{60} , (e) C_{540} , (f) C_{70} , (g) amorfni ugljenik i (h) ugljenična nanoccev.

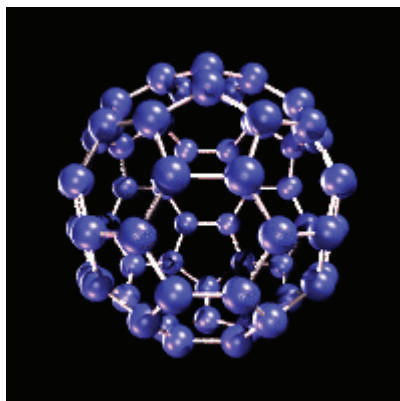
2.2 Novo doba u hemiji ugljenika

2.2.1 Baki-lopte i fulereni

Fulereni su pored grafita i dijamanta treća stabilna alotropska modifikacija ugljenika. Ime su dobili po američkom naučniku i arhitekti Richard Buckminster Fulleru, jer je njihova struktura umnogome podsećala na geodetske kupole koje je on projektovao i gradio. Fulereni su prvi put otkriveni 1985. godine u eksperimentima sa molekularnim laserom. Te eksperimente je izvodio tim naučnika sa Univerziteta Rice i Univerziteta Sussex. Tri naučnika iz ovog tima (Harold W. Kroto, Robert F. Curl i Richard E. Smalley) dobila su Nobelovu nagradu iz hemije 1996. godine za otkriće alotropske modifikacije ugljenika C_{60} [3]. Krätschmer i saradnici [4] su uspeli da 1990. godine pripreme i izoluju fuleren uz pomoć simulacije međuzvezdane prašine, isparavanjem grafitnih elektroda u atmosferi helijuma. Na taj način su inicirali brojna istraživanja u različitim oblastima nauke. Smalley je iste godine tvrdio da je u suštini fuleren u obliku cevi moguć, ako je sa oba kraja zatvoren sa na primer, dve hemisfere alotropske modifikacije ugljenika C_{60} koje bi bile povezane ravnim delom cevi. Ta cev bi u strukturi imala samo šestougane jedinice. Millie Dresselhaus je nazvala ovakve zamišljene strukture „baki-cevi“.

Fulereni su molekuli koji po izgledu podsećaju na pomorandžu i koji u sastavu imaju samo ugljenik. Oblik im je elipsoidni, cevasti i šuplje-sferni. Sferni fulereni se ponekad nazivaju i baki-lopte (fudbal molekuli), jer se radi o 60 atoma ugljenika strukture u obliku fudbalske lopte. Cilindrični fulereni se nazivaju baki-cevi ili nanocevi.

Fulereni su strukturalno slični grafitu koji je sastavljen od rešetke povezanih heksagonalnih prstenova. Međutim, fulereni su zatvoreni molekuli i sadrže pentagonalne, a ponekad i heksagonalne prstenove, koji ne dozvoljavaju rešetki da bude ravna. Svakom fulerenu, C_{60} , C_{70} , C_{84} , i sl., suštinsko je svojstvo da je to čist ugljenični „kavez“ u kome je svaki atom ugljenika vezan za druga tri, kao i kod grafita. Za razliku od grafita, svaki fuleren ima tačno dvanaest pentagonalnih prstenova, a broj heksagonalnih prstenova varira. I jedna i druga vrsta prstenova su zajedno povezani u zatvorenu mrežu. Ova alotropska modifikacija ugljenika predstavlja se opštom formulom, kao posledica Eulerove metode, $C_{(20+2n)}$, gde n predstavlja broj heksagonalnih ravni. Na osnovu udaljenosti između dve pentagonalne ravni određena je veličina fulerena. Najmanji, najčešći i najproučavaniji stabilni fuleren C_{60} ima oblik sfere, i to zaobljenog poliedra sa dvadeset strana, i simetričan je molekul (Slika 2.2). Sledeći stabilni član homologog niza je $D_{5h} - C_{70}$. Za C_{60} i C_{70} postoji samo jedan stabilni izomer, dok su i za sledeće više fulerene, C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} i dr., takođe, pronađeni izomeri [1,2].



Slika 2.2. Bakminsterfuleren.

2.2.2 Ugljenične nanocevi

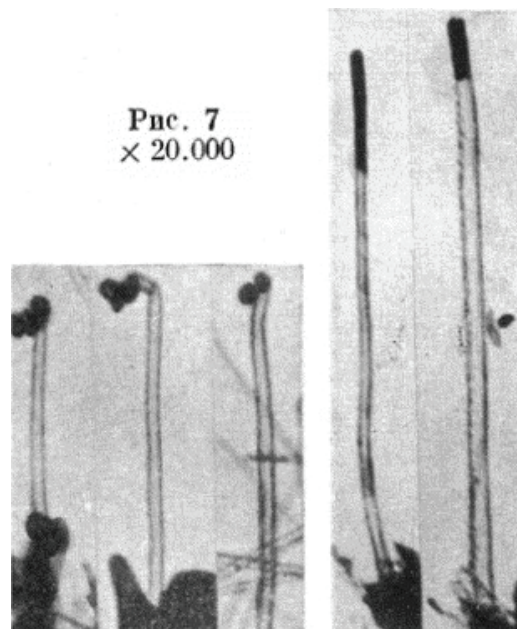
Sinteza bakminsterfulerena C_{60} ponovno je probudila interesovanje za sinteze različitih alotropskih modifikacija ugljenika. To je kasnije dovelo i do otkrića ugljeničnih nanocevi (carbon nanotubes, CNT). Dok je posmatrao čađ koja se stvarala pri ugljenikovom električnom pražnjenju korišćenom za dobijanje fulerena, japanski naučnik Sumio Iijima, iz NEC korporacije, uočio je strukture u obliku cevi na transmisionom elektronskom mikroskopu (TEM) [5]. Ova čista jedinjenja ugljenika sada su mogla da se razumeju iz ugla fulerena, što je pomoglo da se shvati i objasni njihova molekulska struktura. Cevi su imale najmanje dva, a često i više slojeva. Spoljašnji prečnik im je bio veličine od 3 do 30 nm. Svaka cev je bila zatvorena na oba kraja. Nova vrsta ugljeničnih nanocevi, sa samo jednim slojem, otkrivena je 1993. godine. Tada su Iijima i Bethune iz korporacije IBM nezavisno uočili jednoslojne ugljenične anocevi – baki-cevi [6,7]. Kasnije, 1996. godine, Smoli i saradnici su otkrili alternativni metod sinteze jednoslojnih ugljeničnih nanocevi (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) [8]. Jednoslojne ugljenične nanocevi, u većini slučajeva, imaju manji prečnik (prečnici su od 1 do 2 nm) od višeslojnih ugljeničnih nanocevi (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) i obično su zakrivljene. Dužina nanocevi od nekoliko mikrometara i mali prečnik od samo nekoliko nanometara daju im veliki odnos veličina (veliki odnos dužine prema prečniku), pa samim tim nanocevi deluju praktično kao jednodimenzionalne.

2.2.2.1 Raniji dokazi o postojanju nanocevi

I pre Iijiminog otkrića nanocevi 1991. godine, u literaturi se mogu naći radovi koji potvrđuju da je ova vrsta materijala naučnicima bila poznata i ranije. Ipak, sve zasluge za njihovo otkriće pripale su Iijimi. Posle devetnaest godina od kako su nanocevi postale jedna od ključnih sfera interesovanja u naučnim istraživanjima, treba napomenuti i one slučajeve pronalazaka ugljeničnih nanocevi koji su nažalost prošli neopaženo.

Najnovija istraživanja Peter Pauflera i saradnika na Univerzitetu u Drezdenu otkrila su postojanje ugljениčnih nanocevi od davnina [9]. Dokazano je postojanje višeslojnih ugljениčnih nanocevi u čeličnim mačevima iz Damaska koje su koristili muslimani u ratovima. Po izveštajima ljudi koji su putovali na Istok verovalo se da su ovi mačevi kovani direktno od „wootz“ čelika, koji su proizvodili kovači iz Indije i sa Šri Lanke, oko 300. godine p.n.e.

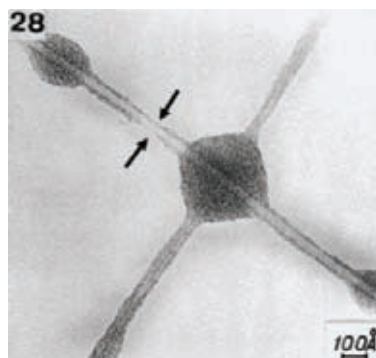
Priča o nanocevima započeta je 1952. godine, kada su Radushkevich i Lukyanovich objavili u ruskom žurnalu fizičke hemije rad u kome su između ostalog, prikazane i jasne slike ugljениčnih cevi prečnika 50 nm [10]. Ovo otkriće prošlo je nezapaženo, jer jedan deo naučne i stručne javnosti u to vreme nije imao pristup ruskoj stručnoj literaturi [11]. Ugljениčna vlakna prikazana u njihovom radu (Slika 2.3) su šuplja, a njihove slike su veoma slične ugljениčnim nanocevima.



Slika 2.3. Primeri TEM slika ugljениčnih nanocevi koje su objavljene 1952 [10].

Reakcijom CO i Fe_3O_4 na temperaturi od 450 °C, izvedenom 1953. godine, stvorene su ugljениčne strukture nalik na konac koje su slične ugljениčnim nanocevima [12]. Tanke cevi ugljenika nastale katalizovanim reakcijama bile su poznate i godinama pre toga, ali njihova struktura je bila mnogo nesavršenija u odnosu na strukturu nanocevi sličnih fullerenu [13,14].

Oberlin, Endo i Koyama su 1976. godine objavili rad u kome je jedna od slika jasno prikazivala ugljениčna vlakna sa nanometarskim prečnicima dobijena tehnikom rasta iz parne faze (Slika 2.4, između strelica) [15]. Struktura ugljениčnog vlakna koja podseća na cev bila je slična ugljениčnoj nanocevi, iako to sami autori nisu tvrdili.



Slika 2.4. TEM slika koja predstavlja moguću strukturu jednoslojne ugljenične nanocevi, posebno deo između strelica [15].

Tebbetts je takođe, 1984. godine, objavio dokaze o sintezi ugljeničnih vlakana u obliku cevi i razmatrao je mehanizam rasta tih vlakana [16-18]. On je ugljenična vlakna dobio procesom pirolize prirodnog gasa, u cevima od nerđajućeg čelika.

Zatim je Howard G. Tennent, 1987. godine, iz organizacije Hyperion Catalysis patentirao u Americi proizvodnju „pojedinačnih cilindričnih ugljeničnih vlakana“ sa prečnikom između 3,5 i 70 nm i dužinom koja je sto puta veća od prečnika. Njihove spoljne delove činilo je više uzastopnih uređenih slojeva ugljenikovih atoma, dok je unutrašnji deo prazan [19].

Al Harrington i Tom Maganas otkrili su nanocevi, iste godine kada i Iijima, prilikom hemijske depozicije iz parne faze (CVD). To je dovelo do razvoja metode sinteze prevlaka od tankih monomolekulskih slojeva nanocevi [20].

Na osnovu podataka iz literature može se zaključiti, da su se ugljenične nanocevi najverovatnije proizvodile još od davnina. Međutim, tek sa pojavom transmisionih elektronskih mikroskopa visoke rezolucije omogućen je direktan uvid u strukturu ovih materijala. Zbog toga, istraživači koji su u prošlosti doprineli otkrivanju raznih vrsta ugljeničnih materijala ne treba da budu zaboravljeni. Oskora se pronalazak ugljeničnih nanocevi pripisuje Endu, dok je Iijima zaslužan za otkrivanje same strukture ugljeničnih nanocevi.

2.2.2.2 Napredak u proučavanju nanocevi

Iijimino otkriće ugljeničnih nanocevi u nerastvornom ostatku posle električnog pražnjenja grafitnih štapova, dovelo je do velikog interesovanja istraživača za ugljenične nanocevi [21]. Fokus kasnijih istraživanja usmeren je ka metodama sinteze, tj. kako da se proizvedu nanocevi dodavanjem prelaznih metala kao katalizatora ugljeniku za vreme električnog pražnjenja. Istraživanja na polju nanocevi znatno su se ubrzala od 1991. godine zahvaljujući nezavisnim otkrićima istraživačkih grupa koje su predvodili Donald S. Bethune u IBM-u [22] i Sumio Iijima u NEC-u [5,6,21]. Poslednjih godina najinteresantnija otkrića vezana za ugljenične nanocevi su sledeća:

- IBM je objavio pronalazak tehnike za automatsko pripremanje poluprovodnika uz pomoć nanocevi, april 2001. godine [23];
- višeslojne ugljenične nanocevi su se pokazale kao najbrži oscilatori poznati u nauci (> 50 GHz), januar 2002. godine [24]. Kasnije je definisana i metoda brzog i preciznog modelovanja klasične nanocevi, poznata kao REBO (empirijska vrednost reda veza kao svojstvo reaktivnosti) [25];
- eksperiment iz 2003. godine pokazao je da savijanje nanocevi menja njihovu otpornost [26]. Pored toga, uz pomoć elektroforeze, dobijena je visoka čistoća nanocevi sa metalnim svojstvima (20% nečistoće) [27,28]. Kasnije je NEC objavio razvoj tehnologije za stabilnu proizvodnju tranzistora od ugljeničnih nanocevi [29];
- naučnici sa Univerziteta Tsinghua i sa Univerziteta u Louisiana demonstrirali su upotrebu nanocevi u električnim sijalicama, zamenjujući vlakno od volframa sa ugljeničnom nanocevi, 2004. godine [30]. Fotografija individualne jednoslojne ugljenične nanocevi dugačke 4 cm objavljena je u martovskom broju (2004.) časopisa Nature [31]. U avgustu te godine, objavljen je i podatak da se menjanjem električnog napona svetlo emituje na različitim mestima duž cevi [32].

Zbog odličnih električnih, mehaničkih i strukturnih svojstava nanocevi danas predstavljaju materijal sa širokim spektrom primena u nauci o materijalima, hemiji, biohemiji, elektronici, itd. Ovakva interesantna svojstva privlače pažnju naučnika širom sveta i podstiču istraživanja na polju ugljeničnih nanocevi i njima sličnih materijala.

2.2.3 Višeslojne ugljenične nanocevi

Višeslojne ugljenične nanocevi se sastoje od više slojeva grafita koji su uvijeni oko iste ose i koji na taj način stvaraju oblik cevi. Uglavnom imaju strukturne defekte koji su nastali prilikom procesa sinteze nanocevi. U poređenju sa strukturno sličnim grafitnim vlaknima većeg prečnika (od 5 do 20 μm), koji se koriste u svemirskim tehnologijama i izradi sportskih rekvizita, očekuje se da MWCNT imaju gotovo savršenu strukturu. Uprkos tome, često se u njihovoj strukturi nalaze nesavršenosti, tzv. defektna mesta. Učestalost nesavršenosti dovodi do degradiranja svojstava materijala, kao što su čvrstoća i elektronska svojstva. Obično su svojstva materijala u celini samo mali procenat onoga što bi taj materijal pokazao da je strukturno savršen. Na primer, defekt u strukturi kakva je mikro-pukotina u čeličnoj žici, dovodi do loma pri 1-2% vrednosti primenjenog opterećenja od onog koje bi se teorijski predvidelo uzimajući u obzir osnovne hemijske principe. Uprkos ovim nedostacima, jedinstvena fizička i hemijska svojstva ugljeničnih nanocevi, kao što su strukturna tvrdoća i fleksibilnost i dalje su predmet istraživanja mnogih naučnika i inženjera. Pored toga, CNT su veoma jake, oko 100 puta jače od čelika iako imaju šest puta manju gustinu [33]. Ugljenične nanocevi mogu biti i provodnici i poluprovodnici (u zavisnosti od hiralnosti) i poseduju unutrašnju superprovodljivost [34,35]. Nanocevi su idealni provodnici toplote [36], a mogu se ponašati i kao emiteri elektrona [37].

2.2.4 Jednoslojne ugljenične nanocevi

Za razliku od višeslojnih, jednoslojne ugljenične nanocevi mogu se posmatrati kao dugi uvijeni list grafena. Kao što je ranije napomenuto, nanocevi imaju odnos dužine i prečnika oko 1000, pa se mogu smatrati skoro jednodimenzionalnim strukturama. SWCNT obično imaju prečnik oko jednog nanometra, a hiljadu puta su duže. Jednoslojne ugljenične nanocevi poseduju bolja elektronska svojstva [38] od MWCNT, pa su najpodesniji kandidati za proizvodnju uređaja u elektronici sve manjih i manjih dimenzija. Mogu da zamene i mikro-elektromehaničke sisteme koji su, trenutno, osnova moderne elektronike. Osnovni element ovih sistema je električna žica, a SWCNT su odlični provodnici. Uprkos potencijalu koji ove nanocevi imaju u raznim oblastima nanotehnologije, proizvodnja je i dalje skupa. Za komercijalniju upotrebu nanocevi od bitnog značaja je razvoj jeftinijih tehnika sinteze.

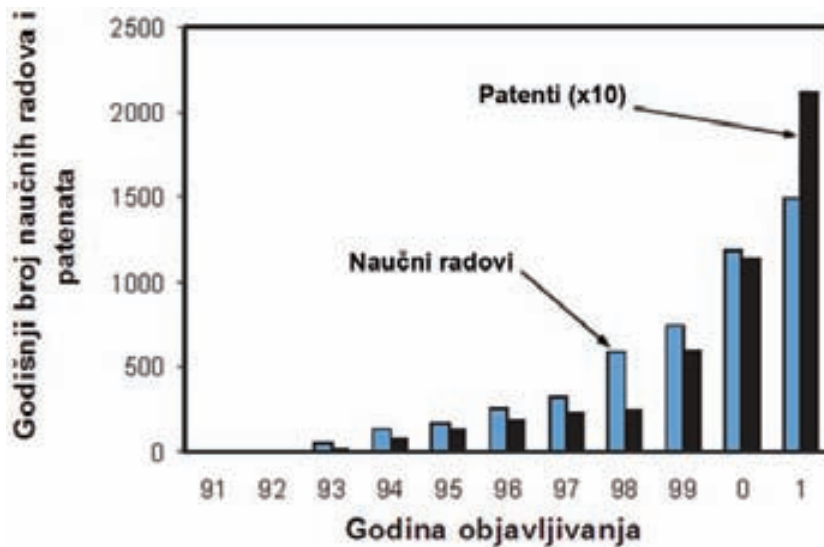
2.2.5 Ostale nanometarske ugljenične strukture

Nanocevi poseduju veliki potencijal primene u raznim oblastima nauke i inženjerstva, pa su zbog toga pokrenule naučnu i stručnu javnost ka istraživanju i drugih mogućih nanometarskih struktura ugljenika. Mnogobrojni fondovi Evropske unije i Amerike, akademski centri, Ministarstva za nauku mnogih zemalja i privatni sektor poslednjih nekoliko godina finansiraju projekte iz oblasti nanotehnologija. Shodno tome, otkrivene su nove ugljenične strukture različitih oblika, kao što su: peapodovi (kuglice u ljušturi) [39], nanožice [40], nanohornovi (nanorog) [41], onioni (nanoluk) [42] i nanokapsule [43]. U toku su naučna istraživanja i razvoj posebnih metoda sinteze ovih nanostrukture. Čestice prevučene ugljeničnim prevlakama su sve više predmet mnogih istraživanja [43-46]. Porozni ugljenični materijali, kao što su vlakna aktivnog uglja i ugljenični aerogelovi, sadrže veliku gustinu pora veličine manje od 2 nm. Struktura i svojstva ovih materijala se istražuju kako iz teorijskih razloga, tako i zbog praktične primene materijala sa velikim specifičnim površinama. Kod ovih materijala moguće je dostići specifičnu površinu i do 3000 m²/g [47].

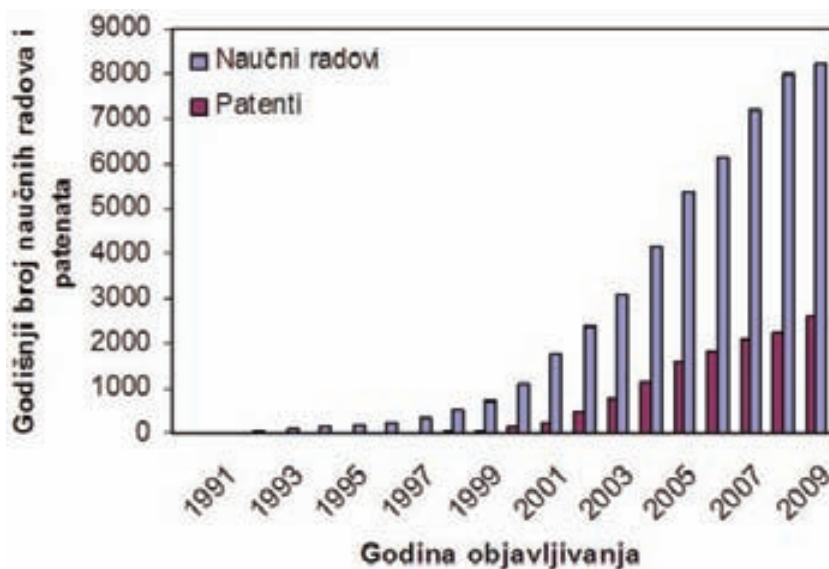
2.2.6 Ugljenične nanocevi u literaturi

Struktura, fizička i hemijska svojstva nanocevi razmatrana su u velikom broju radova. Tokom dve decenije razvijene su različite metode sinteze i funkcionalizacije nanocevi. Zbog skorašnjeg napretka u sintezi nanocevi, fokus istraživanja se pomorio sa sinteze, prečišćavanja i karakterizacije hemijskih i fizičkih svojstava nanocevi na funkcionalizaciju i primenu nanocevi.

Na Slici 2.5 prikazan je broj godišnjih izdanja naučnih radova i patenata, vezanih za ugljenične nanocevi, od 1991. godine (godina otkrića nanocevi) do 2001. godine (godina kada je objavljen rad [48]). Analiza je izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar koristeći sintagmu „carbon nanotube“. Na Slici 2.6 prikazani su podaci godišnjih izdanja naučnih radova i patenata od 1991. do 2009. godine, koji spominju sintagmu „carbon nanotube“. Analiza je takođe, izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar.



Slika 2.5. Broj naučnih radova i broj патената iz oblasti ugljeničnih nanocevi po godini objavljivanja [48]. Analiza je izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar, za sintagmu „carbon nanotube“.



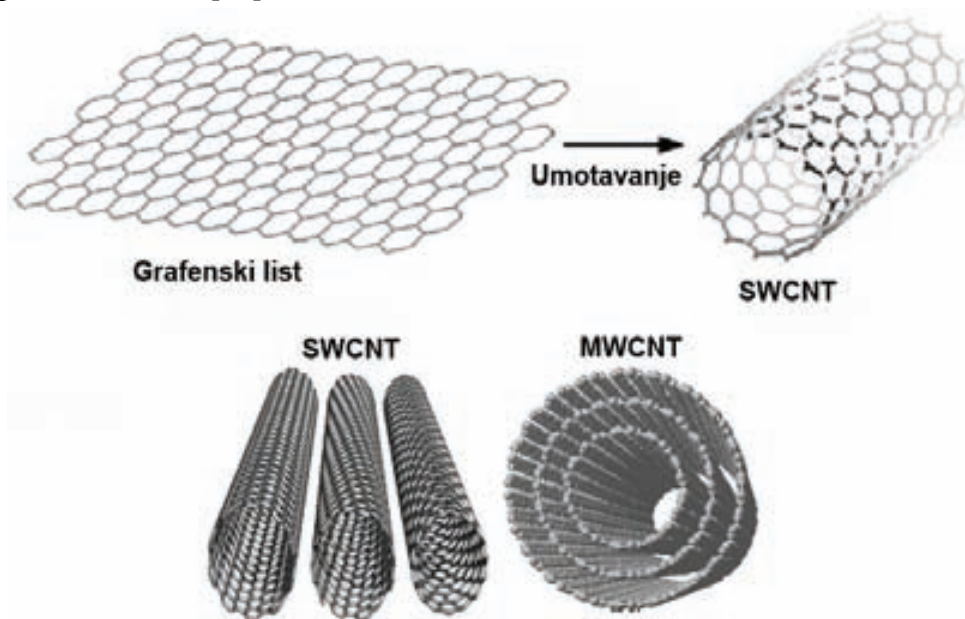
Slika 2.6. Godišnji broj naučnih radova i broj патената od 1991. do 2009. godine. Analiza je izvršena pomoću sistema pretrage SciFinder Scholar, za sintagmu „carbon nanotube“.

Od otkrića ugljeničnih nanocevi 1991. godine, ispitivani su mnogobrojni načini primene nanocevi, a neke od tih primena su ostvarene i u praksi. O tome najbolje svedoči Slika 2.6, na kojoj se može uočiti da se broj патената i naučnih radova u 2009. godini povećao oko sedam puta u odnosu na 2000. godinu. U nastavku teksta biće ukratko opisano zašto su ugljenične nanocevi zanimljive naučnicima. Biće prikazane metode sinteze, funkcionalizacije, kao i primene ugljeničnih nanocevi.

2.3 Geometrija ugljeničnih nanocevi

Da bi se razumela struktura nanocevi, mora se početi od grafita, najstabilnijeg oblika kristalizovanog ugljenika. Grafit je sastavljen od slojeva ugljenikovih atoma. Unutar tih slojeva, atomi su poređani u uglovima heksagonalnih prstenova koji ispunjavaju celokupnu ravan. Atomi ugljenika su jakim, kovalentnim vezama međusobno vezani, a rastojanje između dva atoma ugljenika je oko 0,14 nm. Sami slojevi su slabo međusobno vezani Van der Valsovim interakcijama, a rastojanje između slojeva je 0,34 nm. Slabo povezani slojevi grafita čine ovaj materijal naizgled slabim.

Grafenska ravan u obliku pčelinjeg saća predstavlja jedan atomski sloj kristalizovanog grafita, dok ugljenične nanocevi predstavljaju makromolekul ugljenika, podudaran sa ravni grafita koja je umotana u valjak (Slika 2.7). Nanocevi su na oba kraja zatvorene grafenskim poluloptama. Nanocevi imaju male gustine, fleksibilne su, termički stabilne i hemijski inertne. Mogu se ponašati kao metali ili poluprovodnici, u zavisnosti od načina „umotavanja“ cevi. Neobična elektronska svojstva dovode do novih otkrića u 1D fizici. Proučavaju se fenomeni nanocevi vezani za transport pojedinačnih elektrona (Kulonova blokada) uz pomoć nanolitografskih tehnika [49].



Slika 2.7. Grafenska ravan umotana tako da obrazuje ugljeničnu nanocev [50,51].

2.3.1 Struktura jednoslojnih ugljeničnih nanocevi

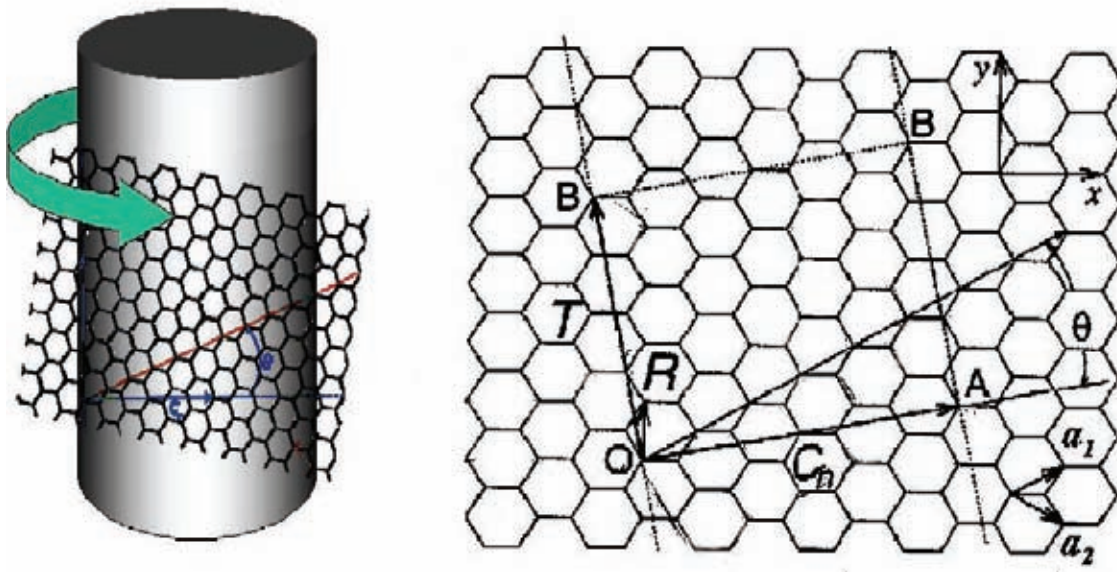
Struktura SWCNT prikazuje se preko jednodimenzionalne jedinične ćelije nanocevi. Jedinična ćelija je određena hiralnim vektorima C_h i T , pri čemu je hiralni vektor C_h jednak:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

gde su a_1 i a_2 jedinični vektori, a n i m su celi brojevi koji predstavljaju moguću cilindričnu strukturu nanocevi. Hiralni vektor povezuje dva kristalografski identična mesta na dvodimenzionalnoj grafenskoj ravni, tj. tačke O i A (Slika 2.8). Presek vektora OB (koji je normalan na C_h) sa prvom tačkom rešetke određuje osnovni jednodimenzionalni translacioni vektor T . Vektor T određuje pravac ose nanocevi. Jedinična ćelija jednodimenzionalne rešetke je pravougaonik koji je određen vektorima C_h i T . Osnovni operator simetrije R predstavlja odnos ugla rotacije ψ i translacione jedinice ili koraka t :

$$R = (\psi/t)$$

Nanocev sintetizovana na ovaj način naziva se (n,m) nanocev.



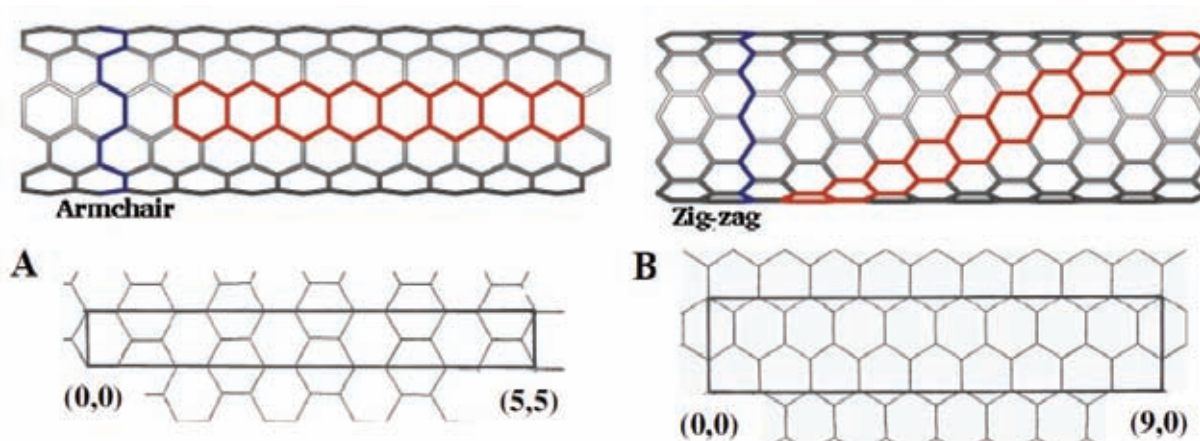
Slika 2.8. Jednodimenzionalna rešetka koja pokazuje hiralni vektor C_h , translacioni vektor T i jediničnu ćeliju. Slika predstavlja $(4,2)$ strukturu nanocevi.

Umotavanje grafenske ravni oko ose simetrije daje ili „zig-zag“ ($m = 0$) ili „armchair“ ($n = m$) nanocev. Ugao savijanja ili hiralni ugao θ formira se između vektora C_h i „armchair“ linije. Ako se C_h nalazi na armchair liniji ($\theta = 0^\circ$), naziva se „armchair“ nanocev (Slika 2.9a), a ako je ugao $\theta = 30^\circ$, onda je cev „zig-zag“ oblika (Slika 2.9b). Jedinična ćelija „armchair“ nanocevi i $(9,0)$ „zig-zag“ nanocevi pokazana je na Slici 2.9a,b. Moguće je takođe, da grafenska raven bude umotana u pravcu suprotnom od ose simetrije, obrazujući na taj način „hiralnu“ nanocev. Pored hiralnog ugla i obim nanocevi može da varira. Ako je hiralni ugao $0^\circ < \theta < 30^\circ$, onda se radi o „hiralnoj“ nanocevi. Vektor a_1 nalazi se duž „zig-zag“ linije. Vektor a_2 nije iste veličine kao vektor a_1 , a njegov pravac je odraz vektora a_1 na „armchair“ liniji. Kada se ova dva vektora sabere jednaki su hiralnom vektoru C_h .

Vrednosti n i m određuju hiralnost, odnosno „uvrtanje“ nanocevi. Hiralnost, s druge strane, utiče na provodljivost, gustinu, strukturu rešetke, kao i na druga svojstva nanocevi. SWCNT pokazuje metalna svojstva ako je vrednost $n-m$ deljiva sa tri. Ako nije, onda se nanocev ponaša kao poluprovodnik. Samim tim, ako se nanocevi sintetišu sa nasumičnim

vrednostima n i m , očekuje se da će se dve trećine nanocevi ponašati kao poluprovodnici, a jedna trećina kao metali, što je i potvrđeno u literaturi [52]. Na osnovu hiralnog vektora (n,m) , prečnik ugljenične nanocevi se može izračunati na sledeći način:

$$d = (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} 0,0783 \text{ nm}$$



Slika 2.9. Jedinična ćelija (a) (5,5) „armchair“ nanocevi i (b) (9,0) „zig-zag“ nanocevi.

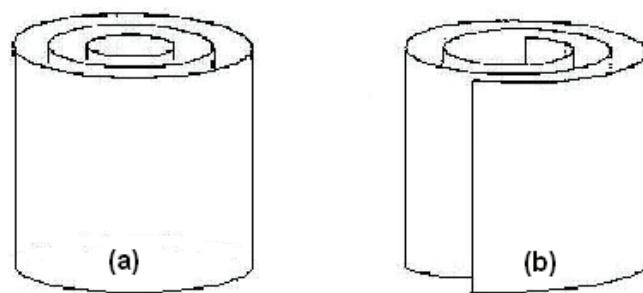
Prosečni prečnik SWCNT je 1,2 nm. Ipak, nanocevi mogu biti različitih veličina, i nemaju uvek potpuno cilindričan oblik. Veće nanocevi kao na primer (20,20) cevi, često se savijaju pod sopstvenom težinom. Wildöer i saradnici su 1998. godine izmerili da je prosečna dužina veze između dva ugljenika 1,42 Å [52]. Smatra se da je energija koja se stvara prilikom preklapanja veze između dva ugljenika oko 2,5 eV. Wildöer je izračunao da je ova energija između 2,6 i 2,8 eV [52], dok je Odom, u isto vreme, dobio vrednost od 2,45 eV [53].

2.3.2 Struktura višeslojnih ugljeničnih nanocevi

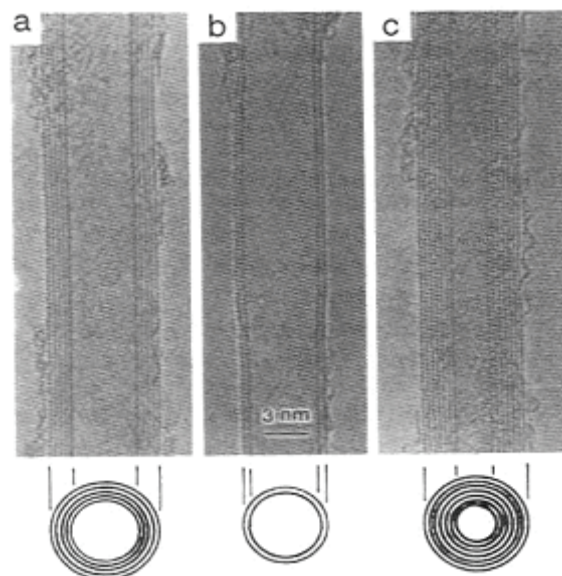
Osnovna podela ugljeničnih nanocevi je na jednoslojne i višeslojne, sa atomima ugljenika poređanim po slojevima različitih stepena hiralnosti, koji su poklopljeni petočlanim prstenovima sličnim molekulima fulerena. MWCNT su uglavnom prečnika između 1 i 30 nm, i ponašaju se kao metalni provodnici [54].

U zavisnosti od načina sinteze, SWCNT se mogu slagati jedna u drugu i tako stvarati cilindričnu strukturu sastavljenu od više slojeva grafita (MWCNT) obmotanih oko svoje ose. MWCNT dobijene metodom električnog pražnjenja uglavnom imaju savršeniju strukturu od MWCNT koje su dobijene drugim metodama sinteze. Strukture MWCNT opisane su pomoću dva modela: „Russian doll“ i „Swiss roll“ koji se još naziva i model „pergamenta“ (Slika 2.10) [55]. Kod „Russian doll“ modela, grafenski listovi su poređani u koncentrične cilindre i izgledaju kao da se SWCNT sa manjim prečnikom nalazi unutar SWCNT sa većim prečnikom. Kod modela „Swiss roll“, jedan grafenski list je umotan oko svoje ose i tako

podseća na pergament ili uvijene novine. Rastojanje između slojeva kod MWCNT od 0,34 nm je skoro jednako rastojanju između grafenskih slojeva u grafitu [56,57]. MWCNT uglavnom imaju specifičnu strukturu, kao što je npr. „bambus“ struktura, koja se razlikuje od strukture savršenih grafenskih zidova. Analize nanocevi koje su izvršene HRTEM-om (Slika 2.11) i elektronskom difrakcijom, pokazuju da je broj hiralnih uglova u MWCNT obično manji od broja cevi. Treba uzeti u obzir da je većina HRTEM studija potvrdila postojanje „Russian doll“ modela [58], a sa druge strane, pronađeno je malo dokaza o ivicama koje bi postojale kod grafenskih pergamenata, tj. kod „Swiss roll“ modela. Morfologija nanocevi u velikoj meri zavisi od metode sinteze. Pored toga, ne može se zanemariti i mogućnost pojavljivanja oba ova modela u istom uzorku nanocevi [59,60].



Slika 2.10. Šematski prikaz modela MWCNT (a) „Russian doll“, (b) „Swiss roll“.



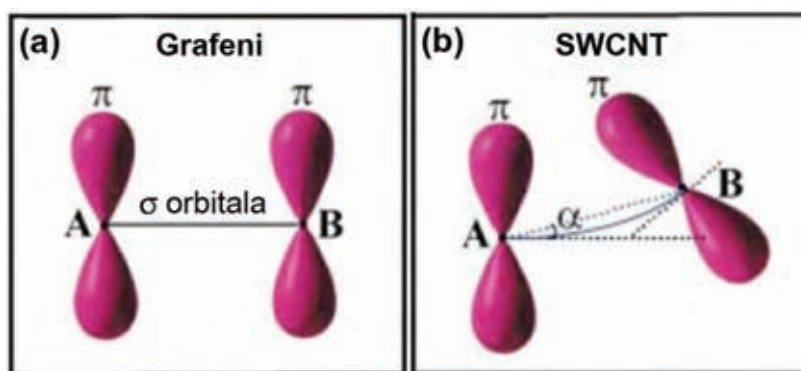
Slika 2.11. Višeslojne ugljenične nanocevi, prvi put snimljene pomoću TEM-a [5].

Ovde se moraju spomenuti i dvoslojne ugljenične nanocevi (double-walled carbon nanotubes, DWCNT), jer njihova morfologija i svojstva podsećaju na SWCNT, ali je hemijska otpornost ovih nanocevi znatno veća. Ovo je veoma značajno kada je neophodno izvršiti funkcionalizaciju nanocevi u zavisnosti od željene primene. Kovalentna

funkcionalizacija SWCNT dovodi do narušavanja grafenske strukture nanocevi, stvarajući rupe u njihovoj strukturi. Na taj način dolazi do promene mehaničkih i električnih svojstava nanocevi. U slučaju DWCNT samo se struktura spoljnog zida narušava, dok unutrašnji zid ostaje netaknut. Sinteza većih količina DWCNT prvi put je izvedena 2003. godine pomoću katalizovane CVD (CCVD) metode [61].

2.3.3 Veze kod ugljeničnih nanocevi

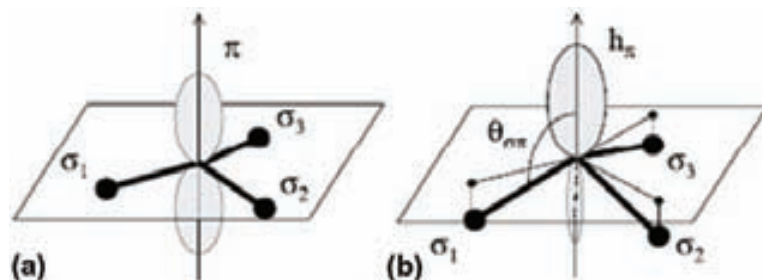
Veliki broj istraživača proučavao je prirodu veza u SWCNT i njihovu razliku u odnosu na veze kod grafena [62,63]. Ugljenik ima šest elektrona koji zauzimaju $1s^2$, $2s^2$ i $2p^2$ atomske orbitale. Ugljenikovi atomi u strukturi dijamanta imaju četiri sp^3 hibridne orbitale koje su usmerene prema rogljevima tetraedra. Trodimenzionalna mreža koja na taj način nastaje veoma je kruta. Kod grafita, četiri spoljna elektrona stvaraju tri sp^2 hibridizovane σ veze i jednu π vezu [64]. Svaki atom ugljenika je povezan sa druga tri ugljenikova atoma u istoj ravni jakom kovalentnom vezom (σ), a sa četvrtim atomom slabim (π) Van der Valsovima silama. Zato grafit obično ima izgled slojevitog materijala. Dužina C-C sp^2 veze iznosi 0,142 nm. Ugljenične nanocevi su cilindrični molekuli sačinjeni od dominantno sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma, i malog broja sp^3 hibridizovanih ugljenikovih atoma koji nastaju na defektnim mestima prilikom sinteze nanocevi. Ugljenične nanocevi imaju dva tipa veza. Dužinom cilindričnog zida, σ veze su u ravni gradeći mreže šestougaoih prstenova. Za slabe Van der Valsove interakcije između slojeva u MWCNT, i između MWCNT ili SWCNT u agregatima odgovorne su π veze koje nisu u ravni. Zakrivljenost utiče na pojavu napona u prstenastim π -sistemima nanocevi [65]. Slika 2.12 pokazuje postojanje elektronske deformacije na površini CNT.



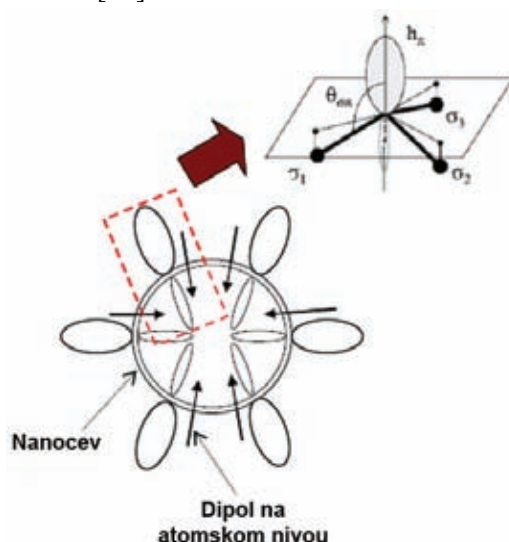
Slika 2.12. (a) A i B označavaju dve najbliže susedne paralelne orbitale na ravnom grafenskom listu. (b) Odgovarajuće orbitale na zakrivljenoj površini SWCNT, gde su orbitale pod određenim uglom [65].

Savijene grafenske ravni kod SWCNT dovode do asimetričnosti u preklapanju π orbitala [62]. Po Kulonovom zakonu odbijanje se povećava unutar praznine, što dovodi do rehibridizacije π orbitale iz sp^2 oblika grafita u oblik koji se nalazi između sp^2 i sp^3 (sp^3 ima četiri σ veze). Zato se

smatra da se stvara radijalna polarizacija, zbog zakrivljenja σ veze pod određenim uglom sa povećanjem zakrivljenosti grafenske ravni. Navedena pojava se dešava zbog redistribucije napona u π orbitali, što je prikazano na Slici 2.13. Na Slici 2.13a prikazana je σ veza i π orbitala kod grafena, a na Slici 2.13b prikazana je promena koja nastaje pri zakrivljenosti grafenske ravni, kao što je slučaj kod SWCNT. Međutim, zbog simetrije nanocevi, unutar nje ne postoji ukupna polarizacija što se može videti na Slici 2.14. Zbog zakrivljenosti i preraspodele naelektrisanja postoji lokalni dipol, ali je poništen drugim dipolom orijentisanim u suprotnom smeru, što dovodi do ukupnog nultog dipolnog momenta. Elektronska struktura nanocevi ispitivana je pomoću eksperimentalnih tehnika, kao što su: ultraljubičasta spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS) i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) [63,66]. Spektri gubitka energije jezgra pri korišćenju XPS-a su jači za ugljenične nanocevi nego za grafit. To se vezuje za zaobljenu prirodu grafenskih ravni. Veći gubitak energije povezuje se sa gubitkom simetrije π orbitale. Pored toga, za vreme σ - π rehibridizacije, π zona se pomera na niži energetski nivo. Ako je pomeranje dovoljno veliko, i ako π zona pređe Fermijevu energiju, cev pokazuje metalna svojstva i postaje dobar električni provodnik.



Slika 2.13. (a) π orbitale grafenske ravni su simetrične i pod pravim uglom u odnosu na σ veze. (b) Kod SWCNT svaka σ veza je pod uglom, što narušava simetriju raspodele elektronskog oblaka π orbitala [62].



Slika 2.14. Postojanje lokalnih dipolnih momenata na mestu svakog atoma. Ukupni radijalni dipolni moment kod nanocevi jednak je nuli, pošto dipolni momenti anuliraju jedni druge zbog simetrije.

2.4 Svojstva ugljeničnih nanocevi

Zbog svoje jedinstvene jednodimenzionalne strukture ugljenične nanocevi poseduju neobična svojstva: mehanička, električna, termička, elektrohemijska, optička i biološka, kao i svojstva emisije elektrona. Upravo se zbog ovih svojstava primenjuju u raznim oblastima nauke i inženjerstva. U daljem tekstu će biti istaknuta najbitnija svojstva ugljeničnih nanocevi.

2.4.1 Mehanička svojstva

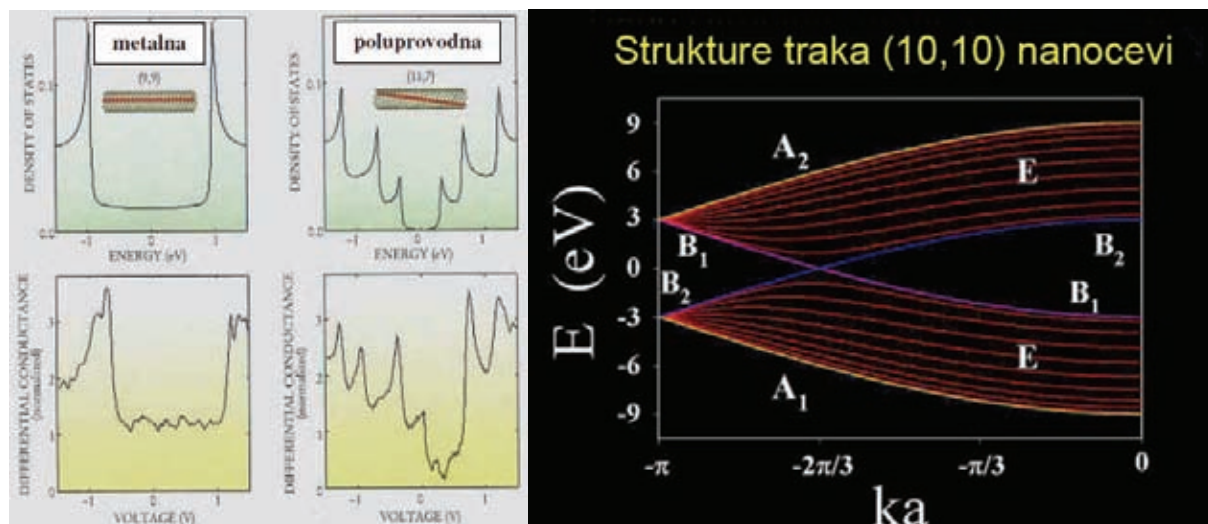
Mehanička svojstva ugljeničnih nanocevi bila su predmet raznih teorijskih i eksperimentalnih ispitivanja. Uobičajeni rezultati dobijeni pomoću TEM-a, i mikroskopa atomskih sila (AFM-a) ukazuju da CNT poseduju veliku zateznu čvrstoću [33,67] i veći Jungov modul [68,69] u poređenju sa drugim materijalima, zahvaljujući jakim vezama ugljenika i pravilnosti atomske strukture. Ugljenične nanocevi su tvrđe od čelika i otporne su na dejstva različitih sila. U Tabeli 2.1 dat je uporedni prikaz mehaničkih svojstava ugljeničnih nanocevi sa drugim materijalima.

Tabela 2.1. Mehanička svojstva ugljeničnih nanocevi u poređenju sa drugim materijalima.

Materijal	Jungov modul (GPa)	Zatezna čvrstoća (GPa)	Gustina (g/cm ³)
SWCNT	1054	150	2,6
MWCNT	1200	150	2,6
Ugljenična vlakna	163	2,05	2,6
Čelik	208	0,4	7,8
Epoksid	3,5	0,005	1,25
Drvo	16	0,008	0,6

2.4.2 Elektronska svojstva

Ugljenične nanocevi se mogu ponašati kao metali ili poluprovodnici, u zavisnosti od strukture i prečnika. Na osnovu teorijskih istraživanja, smatrano je da CNT mogu pokazati određena kvantno mehanička svojstva u prisustvu magnetnog polja [70,71]. U nedostatku čistog materijala, bilo je teško dokazati teorijske tvrdnje vezane za elektronska svojstva nanocevi. Unapređeni načini sinteze za dobijanje čistog materijala i efikasne tehnike prečišćavanja omogućile su merenja elektronskih svojstava nanocevi na individualnom nivou. Dosadašnja istraživanja pokazala su da elektronska svojstva nanocevi umnogome zavise od uređenosti njihove strukture. Razne grupe naučnika ispitivale su električnu otpornost pojedinačnih nanocevi i zavisnost otpornosti od temperature. Na Slici 2.15 prikazana su elektronska svojstva nanocevi na osnovu rezultata do kojih je došao Cees Dekker [72].



Slika 2.15. Elektronska svojstva SWCNT: energetske nivoe i strukture traka [72].

2.4.3 Termička svojstva

Grafitna priroda, jedinstvena struktura i dimenzije utiču na dobra termička svojstva CNT. Smatra se da su nanocevi odlični termički provodnici duž svoje ose, a na bočnim stranama su dobri izolatori [36]. Tomànek i saradnici su odredili koliko termička provodljivost ugljeničnih nanocevi zavisi od temperature [73]. Objavili su neobično visoku vrednost od 6600 W/mK za termičku provodljivost na sobnoj temperaturi. Pošto su nastale od grafitnih listova, specifične toplote izolovanih i grupisanih nanocevi su izračunate i upoređivane sa strukturom fononskih zona u grafitu. Ispitivanja su pokazala da su CNT temperaturno stabilne do 2800 °C u vakuumu i do 750 °C u vazduhu [74]. Veoma su otporne na jake kiseline i visoke temperature, zbog svoje savršene strukture. Tretman u kiselinama i tretman na povišenim temperaturama obično se koristi za prečišćavanje ugljeničnih nanocevi.

2.4.4 Elektrohemijaska svojstva

Višeslojne ugljenične nanocevi poseduju interesantna elektrohemijaska svojstva, koja se mogu iskoristiti za razne elektro-analičke primene. U tom smislu proučavana su elektrohemijaska svojstva elektroda koje su modifikovane tankim filmovima MWCNT, kao što su na primer, reaktivnost modifikovane elektrode [75], kapacitivnost [76,77] i elektrohemijaska svojstva u zavisnosti od debljine pripremljene elektrode [78]. Elektrode koje su pripremljene kontrolisanom adsorpcijom višeslojnih nanocevi, na taj način da su MWCNT formirale samoorganizujuće monoslojeve (SAM) na elektrodi, poseduju dobru reaktivnost i svojstva prenosa naelektrisanja. Elektrode modifikovane na ovaj način imaju značajno smanjenu kapacitivnost, u poređenju sa elektrodama na koje su MWCNT direktno nanete [79].

2.4.5 Nelinearna optička svojstva

Ugljenične nanocevi pokazuju odlična nelinearna optička svojstva, uključujući i nelinearnu saturacionu apsorpciju, ultrakratki period oporavka, visoku nelinearnost trećeg reda i rad u širokom opsegu frekvencija. Zbog toga ugljenične nanocevi ubrzano postaju ključna komponenta u raznim fotonskim uređajima, kao što su saturacioni apsorberi koji se koriste za smanjenje šuma i kao komponente čiji parametri zavise od intenziteta svetlosti, a koriste se kod različitih tipova lasera za pasivno sinhronizovanje modova [80]. Prethodne tehnologije koristile su poluprovodničke saturacione apsorbere koji se ponašaju kao nelinearna ogledala (SESAM) zasnovana na poluprovodnicima [81], i vlaknaste nelinearne uređaje zasnovane na Kerrovom efektu [82]. Proizvodnja SESAM-a je skupa, jer zahteva čiste prostorije, specifičnu proizvodnju svake operativne talasne dužine, kao i dodatne procedure koje smanjuju vreme oporavka uređaja. Kod uređaja sa nelinearnim vlaknima, vlakna moraju biti duga tako da ugrožavaju stabilnost uređaja i smanjuju stopu ponavljanja. Pokazano je da saturacioni apsorberi koji su zasnovani na ugljeničnim nanocjevima imaju više prednosti, kao što su: cena, jednostavniji način proizvodnje, fleksibilnost u talasnim dužinama, kao i vreme oporavka. Zbog toga saturacioni apsorberi koji su zasnovani na CNT počinju da zamenjuju SESAM u raznim primenama [83].

2.4.6 Svojstva emisije elektrona

Odavno je poznato da su CNT dobri emiteri elektrona [37,84]. Ugljenične nanocevi imaju odlična svojstva za emisiju elektrona, kao što su: veliki odnos dužine i prečnika (>1000), atomski oštre vrhove, visoku temperaturnu i hemijsku stabilnost i visoku električnu i termičku provodljivost. Istraživanja poslednjih godina pokazala su da se sloj ugljeničnih nanocevi može koristiti kao emiter elektrona za tehničke namene, na primer, displeji ravnog ekrana. Pošto poseduju odlična svojstva emisije svetlosti, MWCNT će sigurno naći u budućnosti primenu u mikroskopiji sa skenirajućom sondom (SPM), gde se mogu koristiti kao tipovi [85].

2.4.7 Biološka svojstva

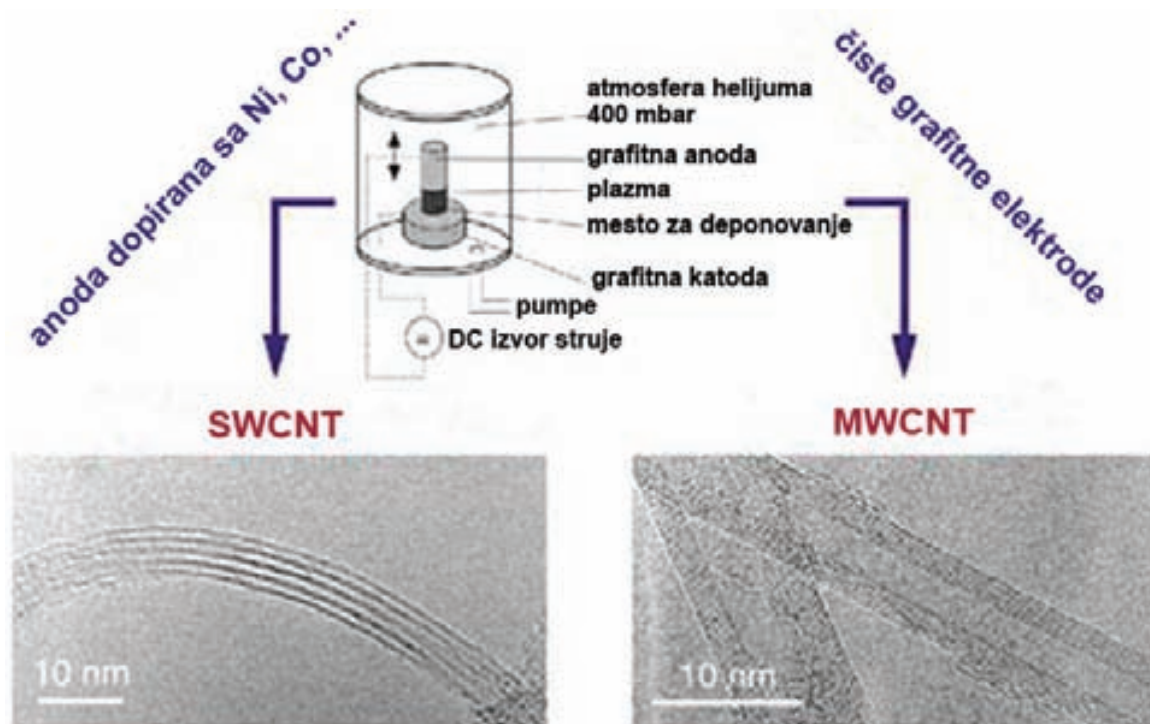
Samo u polju biohemije i biomedicine predlagano je mnogo načina primene nanocevi. Sposobnost CNT da prodru u ćelije pruža mogućnost da se koriste kao „prenosnici“ za male molekule leka [87,88]. Međutim, pre inkorporiranja ovih materijala u biomedicinske implante, pre upotrebe kao nosača lekova/vakcina ili kao biosenzora mora im se odrediti biokompatibilnost. Ostali biomaterijali na bazi ugljenika koji se primenjuju u biomedicini pokazali su odlična dugoročna biološka svojstva i biokompatibilnost [86]. Ugljenične nanocevi su, u principu, čist ugljenik koji se smatra „biokompatibilnom“ supstancom. Međutim, postoje oprečna mišljenja koja se tiču bezbednosti korišćenja ovih nanomaterijala u biomedicini. Pošto su ugljenične nanocevi ekstremno malih dimenzija i mogu da prodru u ćelije, pretpostavlja se da bi se nanočestice akumulirale u telu. Stoga je toksičnost ovih čestica presudan parametar. Rezultati nekih istraživanja su pokazali da CNT ne pokazuje nikakve

znake toksičnosti [86], dok su drugi, ipak, pokazali potencijalno ponašanje ovih materijala koje je slično azbestu [89]. Podaci o biokompatibilnosti nanocevi i novih biomaterijala koji u strukturi sadrže nanocevi ukazuju na to da se naučna javnost može fokusirati, ali sa oprezom, na moguću biomedicinsku primenu ovih materijala [86].

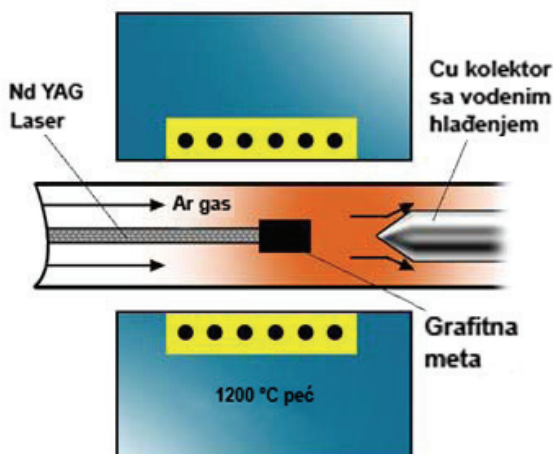
2.5 Sinteza ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi se uglavnom proizvode pomoću tri tehnike: električno pražnjenje (arc discharge), laserska ablacija (laser ablation) i hemijska depozicija iz parne faze (chemical vapor deposition - CVD). Ebbesen i saradnici [90] su koristili električno pražnjenje za sintezu MWCNT, nastavljajući Iijimin rad. Anodno dopiranje metalima Fe, Co, Ni, Y ili Mo stvara SWCNT koje imaju finu strukturu.

Na Slici 2.16 prikazana je eksperimentalna aparatura za sintezu SWCNT ili MWCNT. Metodom električnog pražnjenja obično nastaju velike količine materijala koji nije čist. Smalleyeva grupa naučnika [91], na Rice Univerzitetu, konstruisala je alternativni metod proizvodnje SWCNT. Na Slici 2.17 dat je šematski prikaz ovog procesa koji se naziva laserska ablacija. Meta je mešavina grafita sa Ni i Y kao katalizatorima. Ovaj metod sinteze daje velike količine SWCNT uniformnih prečnika. Ovako proizvedene nanocevi stvaraju agregate usled delovanja Van der Valsovih privlačnih sila.

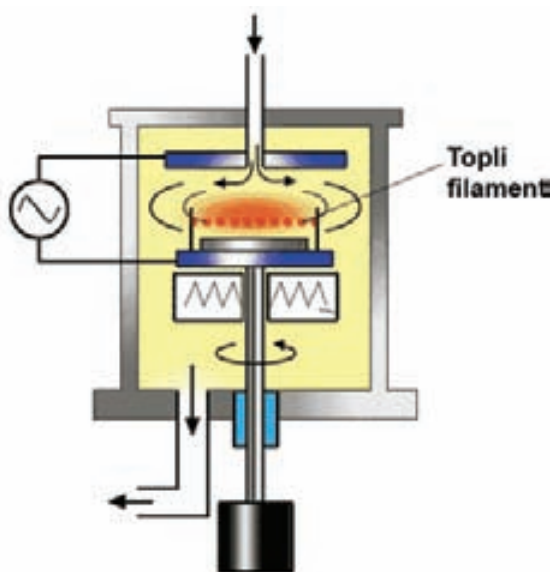


Slika 2.16. Eksperiment električnog pražnjenja za dobijanje nanocevi.



Slika 2.17. Aparatura za lasersku ablaciju.

Iako je kvalitet SWCNT nanocevi dobijenih laserskim metodama dobar, poboljšanje procesa je i dalje izazov za naučnike. Ovaj problem može se rešiti korišćenjem CVD metode. Ova metoda, uglavnom, kao izvore ugljenika koristi metan, ugljen-monoksid i acetilen. Plazma ili zagrejani kalem, koriste se kao izvori energije u procesu razbijanja primenjenih izvora ugljenika na reaktivne atome. Zatim ugljenik difunduje do supstrata, gde se molekuli zagreju i oblože katalizatorima, na primer, Ni, Fe ili Co. Na taj način se CNT stvaraju, tj. rastu na supstratu. Korišćenjem ove metode može se kontrolisati prečnik i rast nanocevi. Ako postoje selektivni metalni katalizatori, SWCNT su povoljnije za sintezu od MWCNT. Na Slici 2.18 pokazana je eksperimentalna aparatura CVD metode koja koristi plazmu kao izvor energije. U Tabeli 2.2 prikazano je poređenje pomenute tri metode sinteze. Prednosti CVD metode su: mogućnost sinteze nanocevi u velikim količinama, niska temperatura, lako kontrolisanje procesa i mali troškovi za sklapanje aparature. CVD metod se često koristi za sintezu i SWCNT i MWCNT [92,93].



Slika 2.18. Aparatura za CVD koja koristi plazmu kao izvor energije.

Tabela 2.2. Metode sinteze CNT.

Metoda	Temperatura	Energija	Poreklo materijala	Prinos	Mane	Proizvod
Električno pražnjenje	4000 K	DC izvor struje	čist grafit	oko 30%	visoka cena, visok procenat nečistoća, teško je kontrolisati prečnik	MWCNT
	4000 K		grafit sa Co-Ni ili Fe-Ni, Y-Ni			SWCNT
Laserska ablacija	1400 K u peći	laser visoke snage	čist grafit	20-100%	niska brzina proizvodnje CNT, visoka cena	MWCNT
	1400 K u peći		grafit sa Co-Ni ili Fe-Ni			SWCNT
Hemijska depozicija iz parne faze	873-1073 K	pumpa itd.	acetilen (katalizator Fe)	do 70%	mogućnost nestabilnog snabdevanja gasom	SWCNT
	1173-1473K		ugljen-monoksid (katalizator Ni)			MWCNT

Razumevanje fizičkih mehanizama formiranja CNT suštinski je bitno za proces sinteze, koja određuje veličinu i hiralnost nanocevi. Struktura CNT određuje svojstva, a ona determinišu način primene CNT. Očigledno je da mogućnosti CNT tehnologije, umnogome zavise od boljih rešenja vezanih za sintezu CNT. U sledećim poglavljima biće reči o funkcionalizaciji i primenama ugljeničnih nanocevi.

2.6 Načini i metode disperzije ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi sintetisane raznim metodama imaju različite prečnike i raspodele dužina. Pored toga, poznato je da sintezom CNT zaostaju i nečistoće u uzorku. Glavne nečistoće su ugljenični nusproizvodi i zaostali metalni katalizatori koji su korišćeni u procesu sinteze CNT. Ove nečistoće sprečavaju nesmetanu primenu nanocevi i umanjuju njihova svojstva. Postojanje Van der Valsovih i π - π interakcija između nanocevi čini ih nedisperzibilnim u većini rastvarača. Ovi problemi se prevazilaze funkcionalizacijom ugljeničnih nanocevi. Kao što je već napomenuto, iako je način vezivanja u ugljeničnim nanocjevima sličan načinu vezivanja u grafitu, zbog zakrivljenosti dolazi do lokalnog naprezanja u π -kružnim sistemima. Zato se smatra da su ugljenične nanocevi reaktivnije od ravnog grafenskog sloja [94,95]. Ugljenične nanocevi moraju da prođu proces hemijske funkcionalizacije u cilju stvaranja novih materijala i povećanja disperzibilnosti u raznim rastvaračima i polimerima zbog budućih primena.

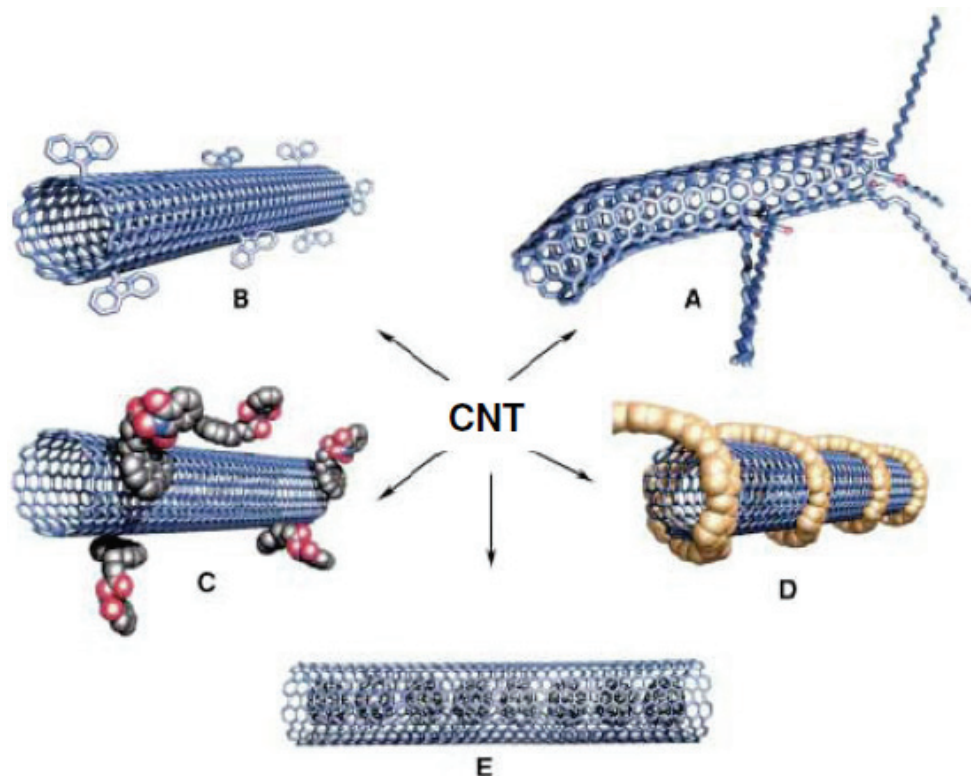
Postoje dve različite grupe metoda za disperziju nanocevi: mehaničke (ili fizičke) i hemijske. Metode mehaničke disperzije, kao što je ultrazvučno tretiranje, dovode do međusobnog razdvajanja nanocevi, ali mogu i da dovedu do cepanja nanocevi i da im na taj način smanje odnos dužine i prečnika za vreme tretmana. Hemijske metode koriste funkcionalizaciju za promenu površinske energije nanocevi. Na taj način se poboljšavaju kvašljivost i adhezivna svojstva nanocevi i smanjuje tendencija ka stvaranju aglomerata u rastvaračima. Međutim, agresivna hemijska funkcionalizacija, kao što je korišćenje koncentrovanih kiselina na visokim temperaturama, dovodi do oštećenja nanocevi. Dakle, i mehaničke i hemijske metode dovode do promene odnosa dužine i prečnika nanocevi, što uslovljava i promenu njihovih disperzibilnih svojstva.

2.7 Hemijska funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

U proteklom periodu uložen je veliki napor u razvoju novih metoda hemijske funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi. Iako su im krajevi veoma reaktivni, slično fulerenima, bočne strane nanocevi su mnogo hemijski inertnije. Stoga, ne postoji mnogo metoda koje se mogu uopšteno primeniti za hemijsku funkcionalizaciju. Generalno metode funkcionalizacije CNT mogu se podeliti u dve veće grupe (Slika 2.19):

1. Hemijska funkcionalizacija spoljne strane nanocevi (egzohedralna) [50], Slika 2.19a-d. Ova grupa može se podeliti u četiri podgrupe u zavisnosti od mehanizma vezivanja različitih funkcionalnih grupa ili jedinjenja za zidove nanocevi:
 - i) kovalentna funkcionalizacija koja obuhvata vezivanje funkcionalnih grupa za krajeve ili defektna mesta na nanocevi [50,96];
 - ii) kovalentna funkcionalizacija preko „funkcionalizacije bočne strane“ [50,96];
 - iii) nekovalentna egzohedralna funkcionalizacija, na primer obmotavanje nanocevi polimerima, surfaktantima ili biomolekulima [50,96,97];
 - iv) funkcionalizacija CNT prelaznim metalima [98].
2. Funkcionalizacija nanocevi iznutra (endohedralna) [50], prikazana na Slici 2.19e. To znači da se nanocevi pune različitim nanočesticama. Ovo se može postići na dva načina:
 - i) korišćenjem fenomena spontane penetracije, kada se nanocevi pune koloidnim suspenzijama, a zatim se vrši isparavanje upotrebljenog rastvarača; ili pomoću
 - ii) hemije u tečnoj fazi, kada se nanocevi pune nekim jedinjenjima koja reaguju pod određenim termičkim i hemijskim uslovima i stvaraju nanočestice. Ove nanočestice, na taj način, ostaju zarobljene unutar nanocevi.

Kada se govori o funkcionalizaciji CNT, treba napraviti razliku između kovalentne i nekovalentne funkcionalizacije, između funkcionalizacije SWCNT i MWCNT, kao i između pojedinačnih i aglomerisanih nanocevi. Kovalentna funkcionalizacija se zasniva na kovalentnom vezivanju funkcionalnih grupa za površinu ugljeničnih nanocevi. Ona se može vršiti na krajevima ili na bočnim stranama cevi.



Slika 2.19. Mogućnosti funkcionalizacije CNT: (a) funkcionalizacija preko defektnih mesta, (b) kovalentna funkcionalizacija bočne strane, (c) nekovalentna funkcionalizacija surfaktantima, (d) nekovalentna egzohedralna funkcionalizacija sa polimerima, i (e) endohedralna funkcionalizacija [50].

Direktna kovalentna funkcionalizacija bočne strane povezuje se sa promenom tipa hibridizacije iz sp^2 u sp^3 i istovremeno sa gubitkom konjugacije. Funkcionalizacija defektnih mesta izvodi se preko već postojeće hemijske promene na tim mestima. Defektna mesta mogu biti otvoreni krajevi, rupe na bočnim stranama sa karboksilnim grupama na svojim ivicama, kao i petougao i sedmougao nepravilnosti, u okviru šestougao grafenske strukture. Mesta na kojima se nalaze kiseonične grupe koja su nastala u toku prečišćavanja oksidacijom, takođe se smatraju defektima. Nekovalentna funkcionalizacija je umnogome zasnovana na supramolekularnom udruživanju pomoću raznih hemijskih interakcija, kao što su Van der Valsove i π - π interakcije. Poznate su u literaturi metode i kovalentne i nekovalentne funkcionalizacije koje pomažu deaglomeraciju grupisanih CNT. Odabrani metod funkcionalizacije utiče na elektronska svojstva nanocevi. Sve gore pomenute metode funkcionalizacije su egzohedralne. Poseban slučaj je endohedralna funkcionalizacija CNT, punjenje cevi atomima ili malim molekulima (Slika 2.19e). Funkcionalizacija CNT razmatrana je detaljno u više radova proteklih godina [50,54,96,98-113].

U okviru eksperimentalnog dela ove disertacije opisana je kovalentna funkcionalizacija krajeva (vrhova) i defektnih mesta višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Stoga, će u ovom radu najviše biti pomenute metode vezane za ovu vrstu funkcionalizacije, koje su predložene u literaturi i koje su bitne za temu ove disertacije.

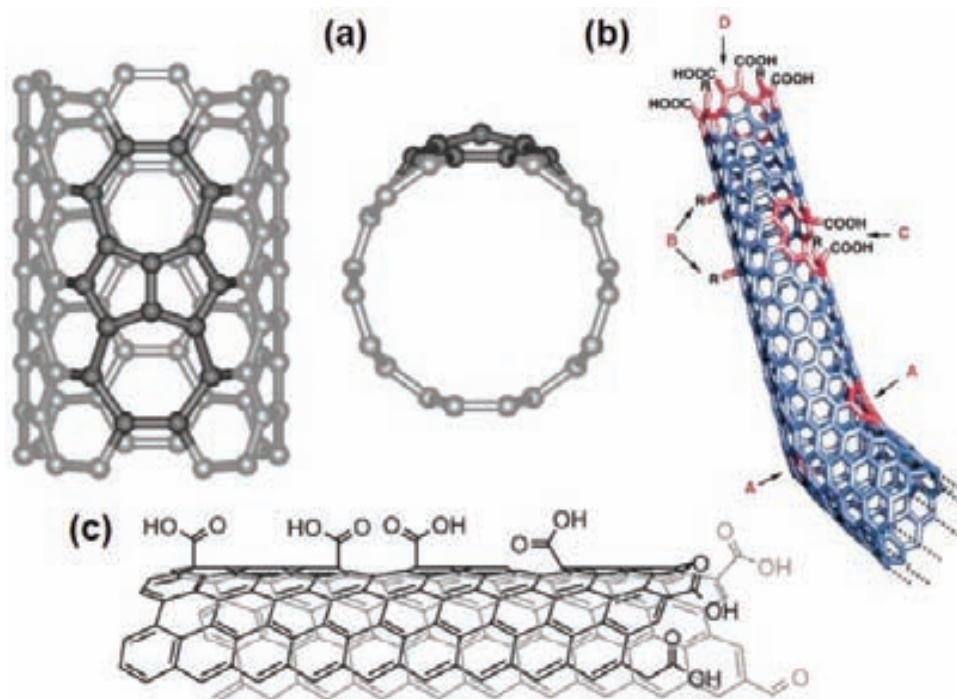
2.7.1 Kovalentna funkcionalizacija

Svojstva ugljeničnih nanocevi, kao što su: slaba zakrivljenost, slaba disperzibilnost i sklonost ka aglomeraciji, čine da ovi ugljenični nanomaterijali budu relativno hemijski inertni. Do sada je razvijeno nekoliko metoda kovalentne funkcionalizacije CNT. Prema mestu vezivanja funkcionalnih grupa, kovalentna funkcionalizacija CNT obuhvata: (i) funkcionalizaciju defektnih mesta i (ii) funkcionalizaciju bočnih zidova. Kovalentnom funkcionalizacijom formiraju se jake hemijske veze, a i lakša je za kontrolisanje nego bilo koja metoda nekovalentne funkcionalizacije.

Kovalentnom funkcionalizacijom funkcionalne grupe se vezuju za krajeve ili za bočne zidove nanocevi. Kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova stvara sp^3 hibridizovane ugljenikove atome, što ometa kretanje π elektrona duž ose nanocevi. To može dovesti do smanjenja provodljivosti i slabljenja mehaničkih svojstva nanocevi.

2.7.2 Oksidacija ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi sintetisane bilo kojom od dostupnih metoda poseduju defekte u strukturi. Defekti obuhvataju, petočlane i sedmočlane prstenove koji se nazivaju Stone-Walesovi defekti (Slika 2.20a), sp^3 hibridizovane defekte i praznine u strukturi bočnih zidova (Slika 2.20b) koji su sastavljeni od sp^2 hibridizovanih šestočlanih prstenova ugljenika [50,96].



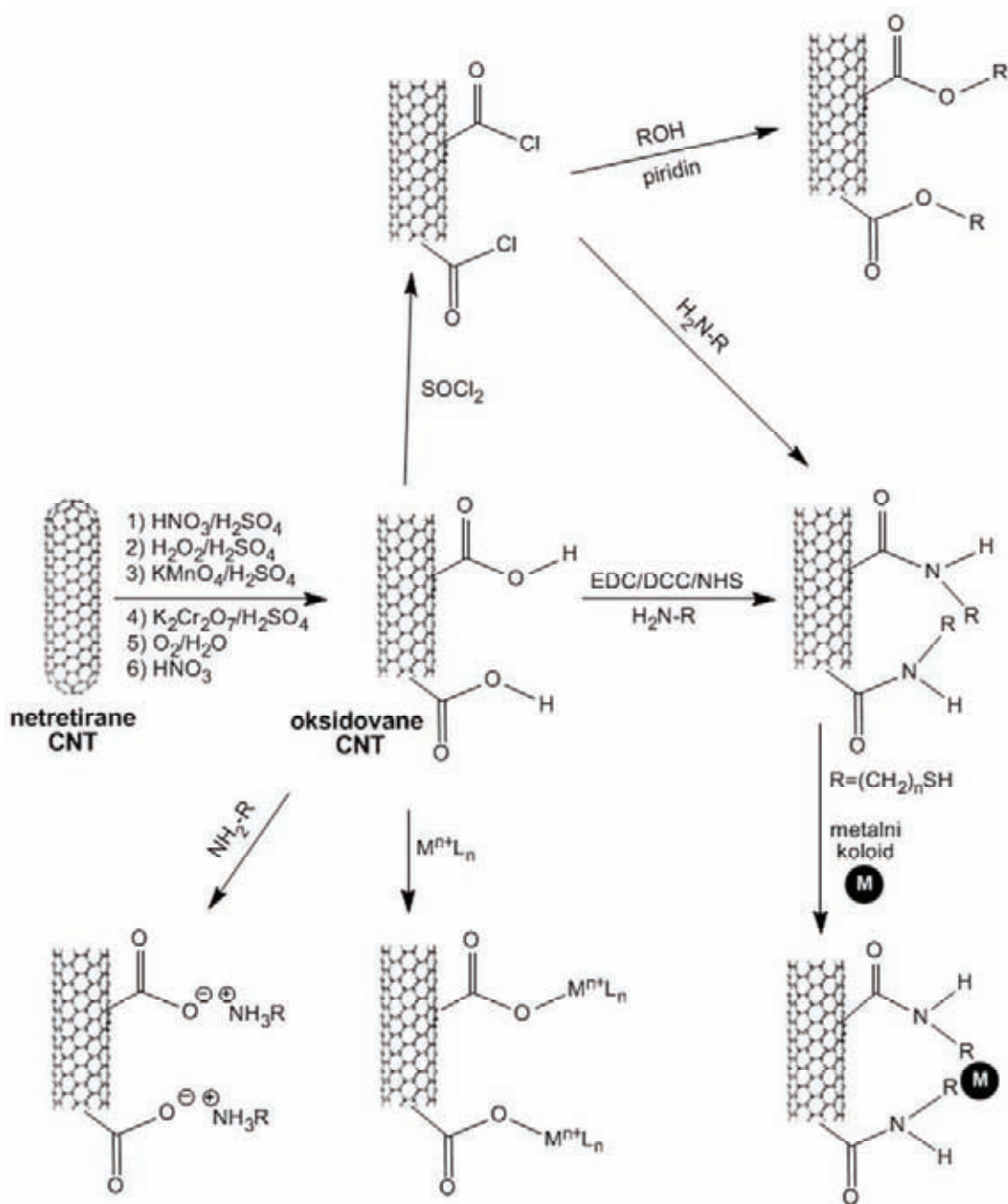
Slika 2.20. (a) Stone-Walesovi (ili 7-5-5-7) defekti na bočnim stranama nanocevi [107], (b) sp^3 hibridizovani defekti i praznine u strukturi bočnih zidova CNT [50], (c) deo oksidovane CNT koji ukazuje na oksidaciju krajeva i oksidaciju bočnih zidova [113].

Određeni broj defekata kod CNT je moguće tolerisati, a da se ne izgube njihova makroskopska elektronska i mehanička svojstva [114-116]. Krajevi nanocevi su po strukturi slični fulerenima i reaktivniji su od bočnih strana, jer su više zakrivljeni [99,117]. Posle tretmana jakim oksidativnim sredstvima, kao što su: HNO_3 , H_2SO_4 , mešavine ove dve kiseline, $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ili OsO_4 , nanocevi postaju otvorene i skraćene. Tokom oksidacije na površini CNT nastaju defektna mesta [58,96,117,118]. Uz to, kiseonične funkcionalne grupe (karboksilne, hidrosilne, karbonilne grupe, estri i nitrati), se procesom oksidacije stvaraju i na krajevima i na defektnim mestima nanocevi (Slika 2.20c) [119]. Ove funkcionalne grupe su bitne za dalju funkcionalizaciju CNT. Ultrazvučnim tretmanom takođe, mogu se generisati defektna mesta na bočnim stranama ugljeničnih nanocevi, koja su pogodna za hemijske modifikacije [120-123].

2.7.3 Funkcionalizacija defektnih mesta – transformacija i modifikacija karboksilnih grupa

Uvođenje karboksilnih grupa na površinu nanocevi oksidacijom omogućuje izvođenje velikog broja hemijskih funkcionalizacija. Ove funkcionalizacije se mogu podeliti na: (i) vezivanje molekularnih funkcionalnih grupa (uglavnom malih molekula i polimera), (ii) vezivanje biofunkcionalnih grupa, (iii) vezivanje čestica i kvantnih tačaka i (iv) koordinacionu hemiju na karboksilnim grupama. Disperzija CNT u organskim rastvaračima ili polimerima zahteva uvođenje određenih supstituenata na karboksilnu grupu. Koristeći karboksilne grupe vezane za nanocevi u procesu oksidacije, dalja funkcionalizacija je moguća amidacijom, esterifikacijom i formiranjem cviterjona, $\text{COO}^-\text{NH}_3^+$. Stvaranje cviterjonske i amidne veze sa kiseoničnim grupama su dva najčešće korišćena načina vezivanja hemijskih funkcionalnih grupa na krajeve i defektna mesta CNT [96]. Na Slici 2.21 prikazane su tipične hemijske funkcionalizacije nanocevi. Radi dobijanja veoma reaktivnih intermedijernih grupa, karboksilne grupe se često, pre kovalentne modifikacije, aktiviraju tionil-hloridom, karbodiimidom [npr. *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilkarbodiimid (EDC), *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimid (DCC)] ili *N*-hidroksisukcinimidom (NHS). Esterifikacija se postiže nukleofilnom supstitucijom soli karboksilne grupe sa haloalkanima [124]. Funkcionalizacijom preko karboksilnih grupa očuvana su suštinska svojstva elektronske strukture nanocevi, kao i makroskopska svojstva materijala [119,125].

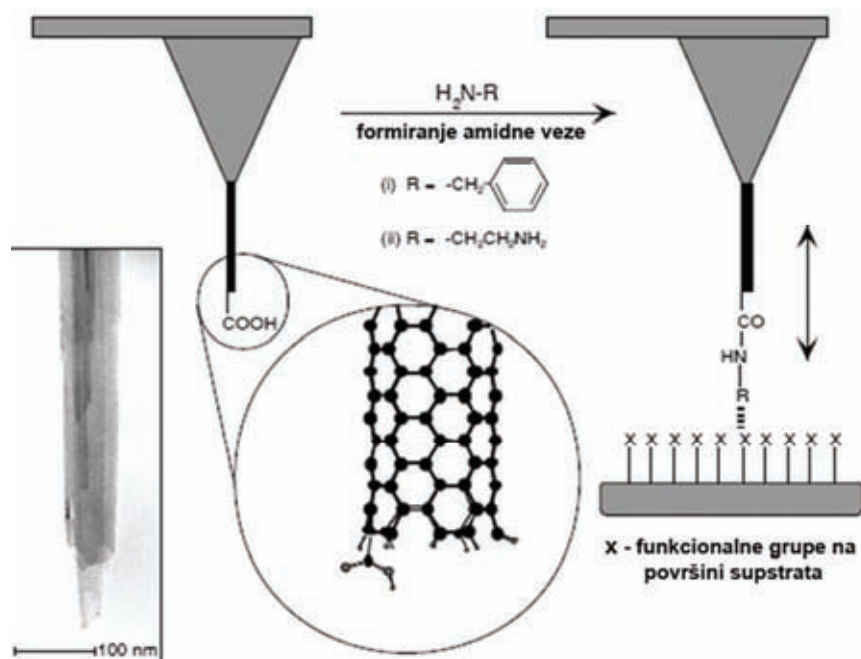
Molekularne funkcionalne grupe. Brojna istraživanja su urađena u vezi sa funkcionalizacijom nanocevi različitim aminima, i to preko: kovalentnih veza [114,126,127], jonskih veza [114,116,128] i fizički adsorbovanih amina [129,130]. Disperzibilne ugljenične nanocevi dobijene su amidacijom karboksilnih grupa pomoću oktadecilamina (ODA) [119]. Zaključeno je da su funkcionalizovane nanocevi disperzibilne u mnogim organskim rastvaračima (hloroform, dihlorometan, benzen, hlorobenzen, 1,2-dihlorobenzen i ugljenik-disulfid). Druga istraživanja pokazuju da se direktnim mešanjem uz zagrevanje oksidovanih SWCNT i alkilamina, stvaraju jonski parovi [114] koji su disperzibilni u uobičajenim organskim rastvaračima.



Slika 2.21. Šematski prikaz uobičajenih načina funkcionalizacije preko krajeva i defektnih mesta CNT. Sirove ugljenične nanocevi tretiraju se kiselinama ili drugim oksidacionim sredstvima da bi se stvorile kiseonične grupe, kao što su karboksilne grupe. Ove funkcionalne grupe se zatim vezuju za amine, ili preko reakcije sa SOCl_2 praćene reakcijom sa aminom, ili preko stvaranja amidne veze pomoću EDC-a, DCC-a ili NHS-a. Kada se koriste bifunkcionalni amini, slobodne funkcionalne grupe se mogu vezati za druge funkcionalne grupe (npr. metalne koloide). Alternativni način hemijske funkcionalizacije predstavlja cviterjonske interakcije između karboksilnih grupa i amino grupa. Moguća je takođe, i funkcionalizacija preko uvedenih estarskih grupa. Kiseonične funkcionalne grupe su pogodna mesta za koordinaciju sa metalnim kompleksnim jedinjenjima i jonima.

Razna lipofilna i hidrofilna jedinjenja vezuju se za ugljenične nanocevi preko amidnih i estarskih veza, što značajno poboljšava disperzibilnost CNT u organskim rastvaračima i vodi [131]. Nastale jonske veze se mogu raskinuti hidrolizom u kiselim ili baznim uslovima [132], ili uvođenjem drugih organskih ili neorganskih katjona. Na ovaj način su moguće elektrostatičke interakcije između ugljeničnih nanocevi i bioloških molekula, koje mogu poslužiti kao osnova za dobijanje biokompatibilnih CNT. Primenom opisanih metoda funkcionalizacije dolazi do deaglomerizacije i izolovanja pojedinačnih nanocevi [114], što omogućuje lakšu manipulaciju i bolju karakterizaciju.

Primer koji ilustruje značaj funkcionalizacije je korišćenje disperzije SWCNT funkcionalizovanih pomoću ODA, kao početnog materijala za prečišćavanje metodom tečne hromatografije pod pritiskom (HPLC), na koloni Styragel HMW7 [133]. Ugljenične nanocevi funkcionalizovane preko cviterjonskih interakcija mogu se razvrstati po dužinama pomoću gel hromatografije [134]. Na Slici 2.22 prikazana je upotreba pojedinačnih ugljeničnih nanocevi, modifikovanih aminima, kao nanosondi.



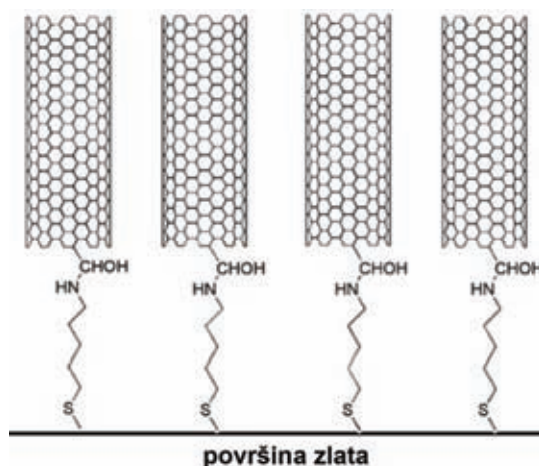
Slika 2.22. Nanocevi modifikovane karboksilnim grupama i zatim funkcionalizovane aminima. Tako modifikovane nanocevi se koristi za hemijski osetljivu proizvodnju slika. Vrhovi MWCNT su vezani za piramidalne Si kantilevere koji su obloženi zlatom [135].

Dobra disperzibilnost u vodi, od 0,1 do 0,3 mg/ml, postignuta je funkcionalizacijom SWCNT putem glukozamina i 2-aminoetanolsulfonske kiseline [136]. Kan i saradnici su vezivanjem 2-aminoetil-18-kraun-6 jedinjenja za oksidovane SWCNT preko cviterjonske COO^-NH^+ veze, dobili disperzibilnost nanocevi oko $\sim 1g/l$ u vodi kao i u metanolu, što je određeno optičkim merenjima [128]. Uz to, nanocev-kraun etarski kompleks može se lako redispersgovati u različitim organskim rastvaračima u visokim koncentracijama.

Funkcionalizacija putem esterifikacije pentanolom omogućava nanocevima da se disperguju u nekim organskim rastvaračima [137]. Fotohemijско ponašanje dispergovanih nanocevi, modifikovanih alkilnim estrima, dovelo je do stvaranja merljive fotostruje nakon osvetljavanja disperzije [138].

Amidacijom i esterifikacijom karboksilnih grupa polimeri, kao što su: poli-propionil-etenimin-coetenimin (PPEI-EI), poli(*N*-vinilkarbazol) (PVK) i poli(etilenglikol) (PEG), nakačeni su na površinu CNT [139]. Postoji i druga metoda vezivanja polimera za CNT i naziva se „kalemljenje od“. Inicijatori polimerizacije su najpre kovalentno vezani za ugljenične nanocevi, a zatim je polimerizacija izvršena u prisustvu formiranog makroinicijatora (CNT + inicijator) i monomera. Polimeri: poli(*n*-butil metakrilat) (PnBMA), poli(metil metakrilat) (PMMA) i kopolimer PMMA-*b*-polihidroksietil metakrilat (PHEMA) uspešno su kuplovani sa CNT polimerizacijom preko slobodnih radikala uz transfer atoma (ATRP) [140,141].

Nanocevi modifikovane karboksilnim grupama mogu se hemijskim procesima deponovati na određenim supstratima u vidu uređenih slojeva. Takav supstrat može biti od zlata, koji je obložen slojem aminotiola (Slika 2.23) [54,103,118,142,143]. Gooding i saradnici su ispitivali elektrohemijška svojstva uređenih slojeva CNT na supstratima od zlata [54].

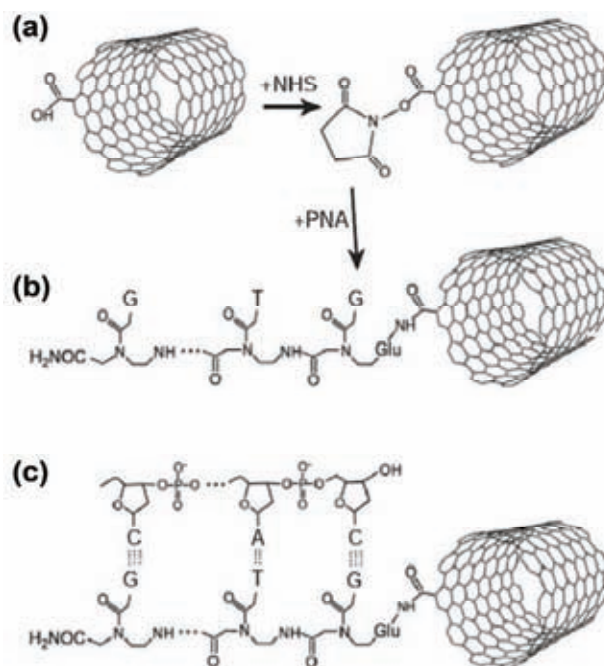


Slika 2.23. Oksidovane CNT na supstratima od zlata koji su obloženi slojem aminotiola [103].

Biofunkcionalne grupe. Uloženo je dosta truda da bi se ugljenične nanocevi mogle koristiti u biomedicini. Oksidovane CNT su proučavane kao mogući prenosnici raznih bioaktivnih komponenti do ćelija. Kombinacijom svojstava provodljivosti nanocevi i svojstava biomaterijala da prepoznaju druge molekule ili procese, mogu nastati novi bioelektronski sistemi, tj. biosenzori [51,144]. Funkcionalizacija preko defektnih mesta, korišćena je za povezivanje bioloških molekula sa ugljeničnim nanocevima, pomoću stabilnih kovalentnih veza. Na primer, funkcionalizacija SWCNT i MWCNT goveđim serum albuminom (BSA) izvršena je preko amidacije karboksilnih grupa koje su aktivirane diimidom na atmosferskim uslovima. Uočeno je da protein vezan za nanocevi ostaje aktivan [145]. Serum albumin (SA), protein sa mogućom kliničkom primenom u hemoterapiji, vezan je za SWCNT koje su prethodno funkcionalizovane biotinom kroz proces amidacije

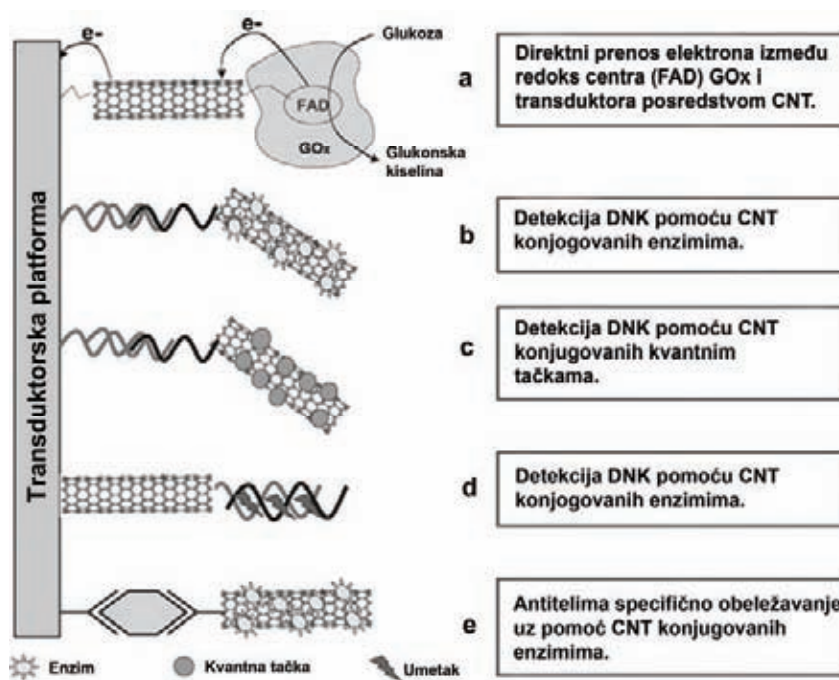
karboksilnih grupa aktiviranih EDC-om [88]. Slično tome, koristeći biotin-SA interakciju, DNK za koji je vezan biotin kovalentno je vezan za MWCNT koje su prethodno funkcionalizovane SA proteinom procesom amidacije. DNK vezani za nanocevi pokazali su veoma aktivno ponašanje koje je tipično za enzime [146]. Biokompatibilnost SWCNT dispergovanih u vodi, koje su funkcionalizovane PEG-om, poboljšana je amidnom vezom sa BSA proteinom. AFM slike pokazale su da je protein jako vezan sa SWCNT [139]. Uz to, na površinske karboksilne grupe koje se nalaze na krajevima i defektnim mestima ugljeničnih nanocevi, vezani su molekuli fluoresceina u prisustvu EDC-a. Ove fluorescentno označene nanocevi su potom ispitane na ljudskim ćelijama promijelocitne leukemije i T-ćelijama [88]. Biotinske funkcionalne grupe funkcionalizovane aminima su imobilisane na nanocevi, a zatim je na njih zakačen streptavidin, koji je konjugovan sa fluoresceinom. Otkriveno je da su ovako funkcionalizovane CNT sposobne za prenos proteina do ćelija, gde ćelijski receptori izazivaju funkcionalni odgovor, koji zavisi od koncentracije. Zbog niske toksičnosti nanocevi mogu služiti kao biokompatibilni prenosiooci bioaktivnih supstanci.

Disperzibilne CNT na koje su vezani enzimi i DNK preko karboksilnih grupa nalaze primenu u tehnologiji biosenzora [147,148]. Konjugati DNK i CNT su hibridizovani komplementarnim sekvencama DNK i ova hibridizacija je očigledno reverzibilna u procesu denaturacije. Dobijena jednolančana DNK-CNT može se iznova koristiti pri novoj hibridizaciji. U drugoj studiji, DNK prepoznavanje je postignuto sa nanocevima funkcionalizovanim peptidnom nukleinskom kiselinom (PNA). U tom slučaju, PNA je vezana za SWCNT preko NHS estarske aktivacije (Slika 2.24) [149].



Slika 2.24. Vezivanje DNK za ugljenične nanocevi. (a,b) NHS estri formirani na karboksilnim grupama SWCNT zamenjeni su peptidnom nukleinskom kiselinom (PNA), stvarajući amidnu vezu. (c) Deo DNK se hibridizuje sa konjugatom PNA-SWCNT preko Watson-Crickovog sparivanja.

Guding i saradnici su proučavali kovalentnu imobilizaciju redoks proteina (MP-11) na oksidovanim krajevima orijentisanih ugljeničnih nanocevi na površini elektroda od zlata [150]. Reverzibilna elektrohemija enzima potiče od transfera elektrona kroz povezane nanocevi. Merkoci [51] je napravio pregled tipova biosenzora kod kojih se ugljenične nanocevi koriste kao spojevi pri modifikaciji elektrode od zlata, što je prikazano na Slici 2.25.



Slika 2.25. Različite metode integrisanja CNT u elektrohemijske senzore [51].

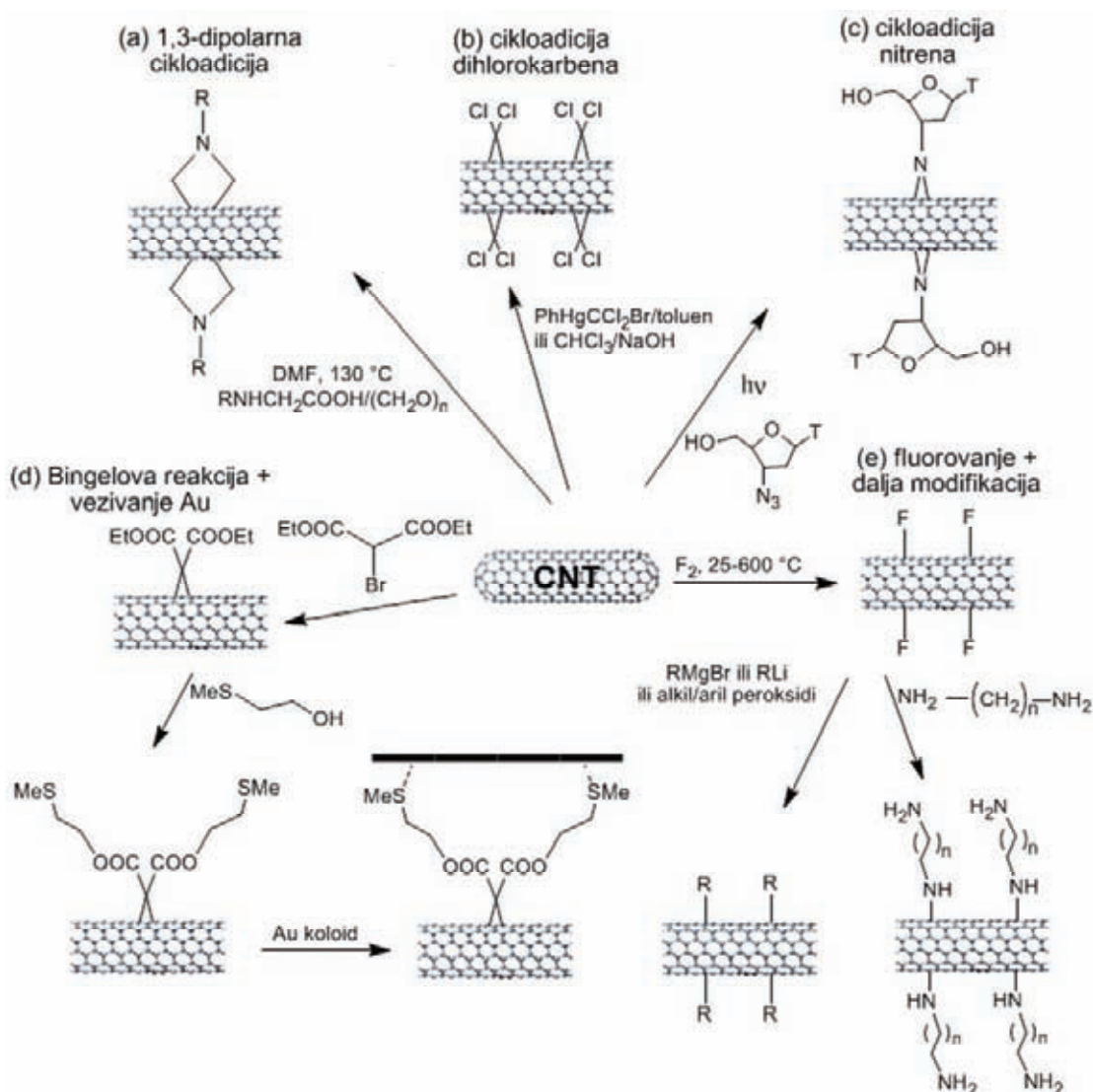
Čestice i kvantne tačke. Nova strategija za izmenu optičkih i elektronskih svojstava nanocevi je hemijska funkcionalizacija pomoću različitih struktura, čija unutrašnja svojstva zavise od veličine i mogu se podešavati. Neorganske nanočestice se vezuju za površinu CNT preko krajeva i defektnih mesta. Primer su nanocevi oksidovane kiselinom, koje su aktivirane EDC-om. Na ovako aktivirane CNT vezan je aminoetantiol preko čijih tiolskih krajeva su vezane Au i Ag nanočestice [151]. Na sličan način su vezane i funkcionalizovane TiO₂ nanočestice i CdSe kvantne tačke [152]. Korišćene su i varijacije ove metode za stvaranje heterostrukturalnih spojeva nanocevi i nanokristala, koje je moguće koristiti u konstrukciji fotovoltlnih ćelija i optoelektronskih uređaja [153,154].

Koordinaciona hemija. Neka od prvih jedinjenja koja su vezana za fulerene stvaranjem koordinacionih kompleksa su Ir, Pt i Pd jedinjenja. Reaktivnost CNT sa metalnim koordinacionim jedinjenjima još nije potpuno istražena, ali je otkriveno da je dobar način vezivanja upravo vezivanje ovih jedinjenja za oksidovane funkcionalne grupe. Razvoj ove grane hemije je zapravo bitan za otkriće novih načina primene, kao što je upotreba CNT u svojstvu nosača obnovljivih katalizatora (ideja dolazi od decenijama starog istraživanja ugljeničnih vlakana i aktivnog uglja). Pored toga, koordinaciona jedinjenja mogu menjati svojstva disperzibilnosti i reaktivnosti nanocevi [155].

Vezivanje metalnih jedinjenja stvaranjem koordinacionih veza sa kiseoničnim funkcionalnim grupama na krajevima i defektnim mestima, pruža mogućnost za nastajanje metalnih klastera na ovim mestima ugljeničnih nanocevi. Metalna jedinjenja i kvantne tačke, kao na primer Rh, Pt, Hg, Ir, CdTe i CdSe, vezivana su za oksidovana defektna mesta na ugljeničnim nanocevima [96]. Metoda vezivanja koja je korišćena za dobijanje ovih kompleksa jasno je pokazala potrebu za funkcionalnim grupama, radi dobijanja homogeno raspoređenih katalitičkih klastera na površinama nanocevi [155].

2.7.4 Kovalentna funkcionalizacija bočnog zida nanocevi

Kovalentna hemijska funkcionalizacija bočnih zidova ugljeničnih nanocevi (Slika 2.26) je jedan od proverenih načina za dobijanje disperzibilnih materijala [156].

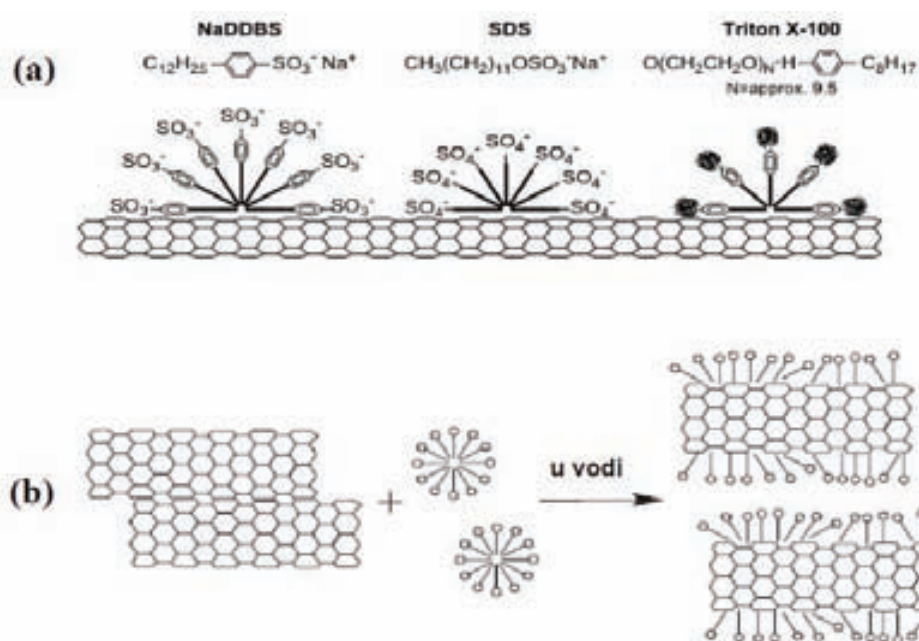


Slika 2.26. Reakcije funkcionalizacije bočnih zidova CNT: (a) 1,3-dipolarna cikloadicija, (b) cikloadicija dihlorkarbena, (c) cikloadicija nitrena, (d) Bingelova reakcija i vezivanje zlata, (e) fluorovanje i dalja funkcionalizacija [103].

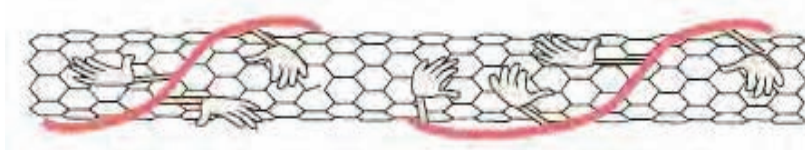
Proučavan je veliki broj organskih reakcija za modifikaciju CNT, kao što su: (i) fluorovanje [157-159], (ii) reakcija sa karbenima, (iii) 1,3-dipolarna cikloadicija [87,103,160-162], (iv) [2+1] cikloadicija nitrena [163], (v) radioaktivno foto-markiranje pomoću biradikala i nitrena [125], (vi) hidrogenizacija (Birchova redukcija) [164], (vii) reakcija sa aromatičnim diazonijum solima [165-168], (viii) reakcija sa oksikarbonilnim nitrenima [169], (ix) Bingelova reakcija [170], (x) reakcija sa peroksidima, (xi) reakcija sa anilinom [130], (xii) elektrofilna adicija hloroforma u prisustvu AlCl_3 [171], (xiii) koordinacija pomoću Wilkinsonovog katalizatora [172]. SWCNT redukovane pomoću Li i Na, mogu se dispergovati u polarnim aprotičnim rastvaračima [173].

2.7.5 Nekovalentna funkcionalizacija

Nekovalentna funkcionalizacija je jedan od najčešće korišćenih metoda za deaglomeraciju i izolovanje pojedinačnih CNT. Površina cevi se može modifikovati pored vezivanja molekula putem Van der Valsovih sila i π - π interakcija, i preko adsorpcije polinuklearnih aromatičnih jedinjenja [174-177], surfaktanta [97,178], polimera [179,180] i biomolekula [103,181]. Nekovalentna funkcionalizacija pokazuje određene prednosti u odnosu na kovalentnu, a to su: (i) stvaranje hemijskih veza bez promene strukture i elektronskih svojstava cevi; (ii) jednostavno se izvodi i (iii) može se primeniti na netretirane dugačke ugljenične nanocevi. Disperzibilnost CNT u rastvaračima zavisi od vrste adsorbovanih molekula i koncentracije istih na površini cevi. Metode funkcionalizacije CNT zasnovane na nekovalentnim hemijskim vezama izvode se bez uticaja na sp^2 hibridizovanu strukturu bočnih strana nanocevi, pa se prvobitna elektronska struktura i svojstava mogu sačuvati. Različite vrste nekovalentnih funkcionalizacija su predstavljene na Slici 2.27 i Slici 2.28.



Slika 2.27. (a) Adsorpcija surfaktanta na površini nanocevi [178]; (b) Vodena disperzija ugljeničnih nanocevi koje su modifikovane surfaktantima [181].



Slika 2.28. Ilustracija modifikacije ugljeničnih nanocevi pomoću aromatičnih policikličnih jedinjenja [181].

2.7.6 Ugljenične nanocevi funkcionalizovane prelaznim metalima

Istraživanja vezana za CNT funkcionalizovane prelaznim metalima započeo je Ajayan 1994. godine [182]. On je sintetisao katalizator na bazi nanocevi i Ru, kod koga su nanočestice Ru vezane za SWCNT bile uniformno distribuirane. Ovaj katalizator sadrži 0,2% Ru i može se koristiti u hidrogenizaciji cimetaldehida. Nakon tog otkrića, objavljen je veliki broj radova o hibridima prelazni metal/CNT. Glavne metode funkcionalizacije se mogu podeliti u 3 kategorije: (i) *in situ* redukcija metalnih prekursora na CNT, (ii) nekovalentna funkcionalizacija CNT metalnim nanočesticama i (iii) kovalentna funkcionalizacija CNT metalnim nanočesticama [98].

***In situ* redukcija metalnih prekursora na CNT.** Nanočestice plemenitih ili retkih metala (Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru itd.) mogu se direktno vezati za površinu ugljeničnih nanocevi, putem Van der Valsovih sila kada se njihove soli redukuju u prisustvu CNT. Hersam [183] je predložio novu metodu za nekovalentnu funkcionalizaciju SWCNT nanočesticama platine. Cis-platin i kalijum-tetrahlороplatinat su prvo vezani za DNK koji dobro disperguje SWCNT u vodenom rastvoru, a zatim se vezana platinska so redukuje i vezuje za SWCNT. Nastali kompleksi poseduju jedinstvenu kombinaciju katalitičke aktivnosti platine nanometarskih dimenzija, biološku funkcionalnost DNK lanca i optoelektronska svojstva SWCNT, što ih čini naprednim materijalom sa mogućim primenama u gorivnim ćelijama, katalizatorima, biosenzorima i elektrohemijskim uređajima. Li i saradnici [184] su razvili metodu modifikovane poliolne sinteze za vezivanje Pt nanočestica na MWCNT. Količina nanete Pt je bila oko 10% za sve Pt/MWCNT uzorke, a veličina čestica Pt katalizatora na MWCNT može se kontrolisati podešavanjem odnosa H₂O i etilenglikola (EG) u procesu pripreme. Homogeno raspoređene Pt čestice na MWCNT pokazale su i optimalnu aktivnost, pri katodnoj reakciji redukcije O₂ u gorivnim ćelijama sa direktnim korišćenjem metanola (DMFC), kada se koriste kao katalizatori. Xing i saradnici [185] koristili su jednostavni sonohemijski metod za pripremu dobro disperzibilnih CNT, sa visokim sadržajem nanočestica Pt, koje se koriste kao katalizatori u gorivnim ćelijama. Količina nanete Pt je dostigla čak 30%. Wang i saradnici [186] su redukovali metalne jone u EG dodavanjem soli, kao što su natrijum-dodecilsulfat (SDS) i natrijum-*p*-metilbenzensulfat, što je dovelo do formiranja dobro disperzibilnih nanocevi sa visokim sadržajem homogeno raspoređenih platinskih nanočestica. Usled efekata soli favorizovana je selektivna heterogena nukleacija i rast metala, čak i na nemodifikovanim CNT, u odnosu na homogenu nukleaciju.

Nekovalentna funkcionalizacija CNT metalnim nanočesticama. Aromatična jedinjenja sa konjugovanim makrostrukturama, piren, antracen i njihovi derivati mogu se „čvrsto“ adsorbovati na ugljenične nanocevi putem π - π interakcija. Koriste se kao spona između metalnih nanočestica i ugljeničnih nanocevi. Liu i saradnici [187] i Jang i saradnici [188] su dobili slične konjugate nanočestica zlata i CNT. Nanočestice zlata su se same organizovale na površini disperzibilnih ugljeničnih nanocevi preko bifunkcionalizovanog molekula modifikovanog pirenilnom jedinicom sa jedne i tiolnom grupom sa druge strane. Tiolne grupe lako ulaze u interakciju sa zlatom, a piren se vezuje za površinu CNT π -vezama. Han i saradnici [189] su sintetisali CNT obložene nanočesticama, kombinovanjem interakcija hidrofobnih i vodoničnih veza između molekulskog sloja na nanočesticama i površine CNT. Kim i Sigmund [190] su koristili sloj-po-sloj metodu samorganizovanja za pripremu CNT funkcionalizovanih metalnim nanočesticama. Formiranje konjugata je postignuto elektrostatičkom interakcijom između pozitivno naelektrisanih nanočestica zlata i negativno naelektrisanih MWCNT. Sloj polielektrolita na MWCNT obezbeđuje im negativno naelektrisanje. Smatra se da se pozitivno naelektrisane nanočestice zlata vezuju za negativno naelektrisana defektna mesta na ugljeničnim nanocevima. Rahmanova grupa je dobila disperzibilne uzorke nanocevi imobilizacijom nanočestica zlata (Au-S-(CH₂)₁₁-CH₃) na površini CNT [191].

Kovalentna funkcionalizacija CNT metalnim nanočesticama. Manje istraživanja urađeno je na temu kovalentne funkcionalizacije CNT metalnim nanočesticama, zbog složenosti procesa. U osnovi, ugljenične nanocevi su modifikovane disulfidima ili tiolnim grupama, a zatim su koloidne čestice zlata vezivane za CNT interakcijom sa atomima sumpora [170,192].

2.8 Kompoziti na bazi ugljeničnih nanocevi i polimera

Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima (koja su pomenuta u delu 2.4) ugljenične nanocevi se koriste kao punioci u polimernim kompozitima. Jedna od glavnih prednosti ugljeničnih nanocevi kada se porede sa drugim puniocima, bilo da su to čestice ili vlakna, je veliki odnos dužine i prečnika. On omogućava ugljeničnim nanocevima da se koriste u mnogo manjim udelima u poređenju sa uobičajenim puniocima, a da se pri tome postignu slični efekti poboljšanja svojstava materijala. Međutim, kod CNT cilj nije samo razvijanje materijala sa sličnim svojstvima sa onima koji su već proizvedeni, već i razvijanje novih materijala sa znatno poboljšanim svojstvima.

U okviru ovog odeljka dat je opis kompozita CNT/polimer, zasnovan na mehaničkim, električnim i termičkim svojstvima, kao i metoda pripreme ovih kompozitnih materijala. Na kraju ovog odeljka dat je pregled literature vezane za temu CNT/poli(metil metakrilat) (PMMA) nanokompozita.

Mehanička svojstva kompozita. Jedna od najistraživanijih primena kompozita CNT/polimer je dizajniranje materijala sa poboljšanim mehaničkim svojstvima. Iako istraživanja u oblasti kompozita nisu nova, jedinstvena svojstva CNT obećavaju razvoj

materijala sa odličnim svojstvima. Veoma visok modul elastičnosti (~1 TPa) i čvrstoća (~30 GPa) čine ugljenične nanocevi idealnim puniocima za polimere. Pored toga, CNT imaju manju gustinu (1,3-2 g/cm³) od uobičajenih punilaca, kao i veliku specifičnu površinu koja omogućava maksimalnu interakciju između CNT i matrice.

Pri razvijanju vlaknima ojačanih kompozita moramo uzeti u obzir četiri glavna faktora. To su:

- Odnos dužine i prečnika ojačavajućih vlakana;
- Orijehtacija vlakana u polimernoj matrici;
- Dobra disperzija vlakana unutar polimerne matrice; i
- Međupovršinski napon smicanja između vlakana i polimerne matrice.

Odnos dužine i prečnika ugljeničnih nanocevi je veći u odnosu na sva poznata vlakna, i zbog toga nije faktor koji ograničava razvoj kompozita CNT/polimer. Iako je orijentacija CNT bitan faktor u razvoju i proizvodnji vlaknima ojačanih kompozita, ona nije toliko značajna kod uzoraka makroskopskih dimenzija, kod kojih ima efekat na čvrstoću polimerne matrice od najviše 20% [193]. Orijehtacija je kod nekih primena čak i nepoželjna, jer stvara veoma anizotropne materijale, što je ponekad neželjeni efekat.

Faktori tri i četiri su od suštinske važnosti za ojačanje kompozita CNT/polimer, i većina istraživanja u ovoj oblasti se upravo bavi njima. Kao što je napomenuto u prethodnim poglavljima, dobijanje dobre disperzije CNT nije lak zadatak. Međutim, svi teorijski modeli za ojačanje polimera vlaknima zasnivaju se na pretpostavci da je postignuta uniformna disperzija. Stoga, da bi se postiglo teorijski predviđeno ojačanje kompozita CNT/polimer, mora se postići dobra disperzija CNT. Ugljenične nanocevi se mogu hemijski modifikovati radi poboljšanja disperzije u polimerima. Ako se ne postigne dobra disperzija, centri koncentracije napona će se stvoriti oko aglomerata nanocevi. Usled toga doći će do neefikasnog prenosa opterećenja na CNT u najboljem slučaju, a u najgorem slučaju, do slabljenja mehaničkih svojstava kompozita. Znači, svako istraživanje na razvoju ovakvih materijala mora početi od ove pretpostavke, ako se želi da se poboljšaju mehanička svojstva kompozita. Potrebno je uložiti još mnogo istraživačkog rada da bi se postigao optimalni nivo disperzije za svaki polimerni sistem.

Poželjno je da maksimalni nivo eksternog napona koji deluje na kompozit bude prebačen na ugljenične nanocevi, tako da one ponesu najveći deo opterećenja, time obezbeđujući ojačanje. Ova pojava se naziva međupovršinski napon smicanja, koji je određen interakcijama između nanocevi i polimerne matrice. Veličina međupovršinskog napona smicanja koju je moguće postići izričito zavisi od korišćenog polimernog sistema.

Električna svojstva kompozita. Mehanička poboljšanja kompozita CNT/polimer su najistraživaniji aspekt razvoja, ali dovoljno pažnje se poklanja i električnim svojstvima polimernih kompozita. Zahtevi za oba svojstva uglavnom su isti. Kao i kod mehaničkih svojstava, pretpostavka je da je dobra disperzija potrebna za postizanje optimalne električne provodljivosti kompozita CNT/polimer. Još jedan bitan faktor koji određuje najniži udeo punioca u polimeru, potreban za prag perkolacije (Φ_c), je odnos dužine i prečnika

provodljivog punioca. Dokazano je da su potrebni niži udeli punioca za dostizanje Φ_c , ukoliko je punilac sa većim odnosom dužine i prečnika, čak i ako se radi o slabijem provodniku [194-196]. Još jedna sličnost između poboljšanih mehaničkih svojstava i električne provodljivosti CNT/polimer kompozita je da i Φ_c , kao i čvrstoća, zavise od interakcija između ugljeničnih nanocevi i polimerne matrice [197,198]. Međutim, sličnost između željenih svojstava tu prestaje. Za mehaničko poboljšanje su potrebne dobre interakcije između CNT i polimera, dok su za bolju električnu provodljivost potrebne veće razlike u površinskim energijama između punioca i polimera [196].

Za razliku od mehaničkog ojačavanja kompozita, teorija perkolacije nije proučena toliko detaljno i tema je mnogih istraživanja [194-198]. Pored faktora koji utiču na Φ_c , na specifičnu provodljivost kompozita pri udelima punioca iznad Φ_c utiče udeo punioca, provodljivost punioca i površinska svojstva čestica punioca. Površinska svojstva su funkcija površinske energije i polimera i punioca, molekulske mase polimera, kao i veličine punioca.

Problem koji se može uočiti iz ovog pregleda o električnoj provodljivosti kompozita je da je za dobru disperziju CNT unutar polimerne matrice potrebna dobra interakcija između polimera i CNT. U suprotnom, dolazi do značajne agregacija CNT. Već je pisano o pretpostavci da je dobra disperzija nanocevi potrebna za postizanje poboljšanih i mehaničkih i električnih svojstava. Mamunya i saradnici [197] su doveli u vezu „veoma razgranatu mrežu provodnih punioca“ i povećanu razliku površinskih napona između polimera i provodnog punioca. Za ostvarenje ove idealne situacije potrebna je mreža ugljeničnih nanocevi poređanih od „glave ka repu“, koje se međusobno dodiruju. Na Slici 2.29 prikazana je dvodimenzionalna šema ovog koncepta.



Slika 2.29. Modeli mreže punioca: (a) razgranate mreže neophodne za Φ_c pri nižim udelima, (b) potrebna disperzija CNT za maksimalno poboljšanje mehaničkih svojstava.

Može se zaključiti, da iako na električnu provodljivost električno provodljivih polimernih kompozita utiče mnogo faktora, kao što su: odnos dužine i prečnika, udeo i provodljivost punioca, najbitniji faktor za bilo koji sistem polimer/CNT je prostorna distribucija ugljeničnih nanocevi unutar polimerne matrice. Prostorna distribucija ugljeničnih nanocevi umnogome zavisi od interakcija između CNT i polimera, kao i od upotrebene tehnike za dobijanje kompozita.

Termička svojstva kompozita. Termička provodljivost ugljeničnih materijala je određena atomskim vibracijama ili fononima. Nanokompoziti sa dobrom termičkom provodljivošću imaju potencijalnu primenu u proizvodnji štampanih ploča, konektora,

termičkih kontaktnih materijala, hladnjaka i drugih sistema za termičku kontrolu sa visokim performansama. S obzirom na odličnu termičku provodljivost pojedinačnih nanocevi, očekivalo se da se poboljša i termička provodljivost polimernih nanokompozita, kao što je to slučaj sa električnom provodljivošću. Međutim, nasuprot velikim poboljšanjima električne provodljivosti pri dodatku malih udela nanocevi (manje od 0,1 mas.%), termička provodljivost kompozita pokazala je osrednja poboljšanja. Ipak, kompoziti nanocevi/polimer pokazuju bolju termičku stabilnost i reološka svojstva od polimera [199].

Metode dobijanja kompozita. Metode dobijanja kompozita se uglavnom baziraju na poboljšanju disperzije nanocevi, jer bolja disperzija u polimernim matricama poboljšava svojstva kompozita. Kao i kod disperzije nanocevi u rastvaračima, netretirane nanocevi se nisu pokazale disperzibilne ni u polimerima, što pokazuje neverovatnu poteškoću u prevazilaženju termodinamičke pogonske sile koja „tera“ nanocevi da se grupišu. Disperzije nanocevi u polimernim matricama ispituju se preko niza metoda karakterizacije, kao što su: optička mikroskopija, Ramanova spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), TEM, konfokalna mikroskopija, UV-vis-near-IR spektroskopija i metode rasejavanja [199]. Metode mešanja u rastvoru, mešanje u rastopu i *in situ* polimerizacija, najčešće su korišćene za dobijanje kompozita CNT/polimer i spomenute su u ovom radu.

Mešanje u rastvoru. Ovo je najuobičajenija metoda za dobijanje polimernih nanokompozita, jer je pogodna za pripremu malih uzoraka. Mešanje u rastvoru obuhvata tri faze: disperziju nanocevi u odgovarajućem rastvaraču, mešanje sa polimerom (na sobnoj ili povišenoj temperaturi) i dobijanje kompozita precipitacijom ili izlivanjem filma. Jedna od varijacija metode mešanja u rastvoru koristi surfaktante za disperziju većih koncentracija nanocevi [178,200,201]. Kao što smo već napomenuli, teško je dispergovati netretirane nanocevi, posebno SWCNT, u rastvoru jednostavnim mešanjem. Ultrazvučni tretman velike snage može se koristiti za pravljenje metastabilnih disperzija nanocevi ili mešavina nanocevi i polimera u različitim rastvaračima. Treba imati u vidu da ultrazvučni tretman tokom dužeg vremena može dovesti do skraćivanja nanocevi, tj. smanjivanja odnosa dužine i prečnika, što dovodi do gubitaka svojstava kompozita [202]. Uslovi ultrazvučnog tretmana (vreme, jačina), koji dovode do minimalne degradacije CNT, tek treba da se utvrde i sigurno će zavisiti od koncentracije nanocevi i prvobitne distribucije dužina nanocevi.

Jedna od prednosti ove metode je činjenica da mešanje nanocevi u rastvaraču olakšava deagregaciju i disperziju nanocevi. Kada se koristi metoda mešanja u rastvoru, nanocevi se grupišu za vreme sporog otparavanja rastvarača, što dovodi do nehomogene distribucije nanocevi u polimernoj matrici. Vreme isparavanja može se umanjiti nanošenjem kompozita nanocevi/polimer na rotirajući supstrat (spin casting [203]) ili nanošenjem na vreli supstrat (drop-casting [204]).

Trebalo bi napomenuti da ova metoda zavisi od efikasnosti disperzije nanocevi u određenom rastvaraču. Rastvarač se obično bira u zavisnosti od rastvorljivosti polimera. Međutim, netretirane nanocevi se ne mogu dobro dispergovati u većini rastvarača. Radi prevazilaženja ovog problema koristi se aditiv, na primer surfaktant, za disperziju nanocevi pre mešanja sa rastvorom polimera [205-207]. Uobičajeni rastvarači su: hloroform, toluen,

poli(vinil alkohol)/H₂O, dimetilformamid, a surfaktanti: natrijum-dodecilsulfat i njegovi derivati [193].

Mešanje u rastopu. Metoda mešanja u rastvoru je značajna tehnika za disperziju nanocevi i dobijanje kompozita, ali je potpuno neupotrebljiva za mnoge vrste polimera koji su nerastvorni. Uobičajena alternativa je mešanje u rastopu, koja je posebno korisna za termoplastične polimere. Ova metoda se bazira na činjenici da termoplastični polimeri omekšaju kada se istope. Amorfni polimeri se mogu obrađivati iznad temperature ostakljivanja, dok se semikristalinični polimeri moraju zagrejati iznad temperature topljenja da bi dovoljno omekšali. Prednosti ove tehnike su brzina i jednostavnost, a posebno kompatibilnost sa uobičajenim industrijskim tehnikama [208,209].

Uopšteno govoreći, proces topljenja podrazumeva topljenje polimernih makromolekula radi stvaranja viskozne mase. Bilo koji aditiv, uključujući i CNT, može se dodati u otopljenu masu jednostavnim mešanjem. Makroskopski uzorci se zatim mogu dobiti tehnikama, kao što su: presovanje u kalupu, brizganje u kalupu i ekstruzija. Međutim, uslovi obrade se moraju prilagoditi ne samo različitim tipovima nanocevi, već i celom spektru kombinacija polimer-nanocevi. To je bitno jer nanocevi mogu uticati na svojstva prilikom topljenja, na primer na viskoznost, a to može dovesti do neočekivane degradacije polimera pod uslovima visoke brzine smicanja [210].

Primeri kompozita dobijenih mešanjem u rastopu su: MWCNT/PMMA [211], MWCNT/poli(karbonat) [212], MWCNT/najlon [211,213,14], SWCNT/poli(propilen) [215] i SWCNT/poliimid [216]. Haggenueller i saradnici [217] su kombinovali mešanje u rastvoru i rastopu, tako što su podvrgli izliveni film SWCNT/polimer, iz koga je otpario rastvarač, uzastopnom toplom presovanju. Jin i saradnici [218] su razvili novi pristup uvodeći MWCNT obložene polimerom u otopljeni polimer da bi pospešili kompatibilnost.

In situ polimerizacija. Poslednjih godina *in situ* polimerizacija u prisustvu CNT je podrobno istražena. Najveća prednost ove metode je mogućnost vezivanja polimernih makromolekula na zidove ugljeničnih nanocevi. Pored toga, ova tehnika je veoma korisna, jer omogućava pripremu kompozita sa velikim udelom nanocevi. Ova metoda je vrlo bitna i za pripremu nerastvorivih i termički nestabilnih polimera koji se ne mogu obraditi u rastvoru ili rastopu. U zavisnosti od potrebne molekulske mase i raspodele molekulske mase polimera, koriste se sledeći načini *in situ* polimerizacije: reakcija transfera, polimerizacija preko slobodnih radikala, anjonska polimerizacija i polimerizacija cikličnih monomera. Karakteristični primeri za *in situ* polimerizaciju su: MWCNT/PMMA [219-221], SWCNT/poli(*p*-fenilen benzobisoksazol) [222], MWCNT/PA6 [223], SWCNT/poliimid [224], MWCNT/epoksidna smola [225].

Uopšteno govoreći, *in situ* polimerizacija se može koristiti za pripremu skoro svih polimernih kompozita koji sadrže nanocevi, koje mogu biti nekovalentno i kovalentno vezane za polimernu matricu. Nekovalentne veze između polimera i ugljeničnih nanocevi podrazumevaju fizičku adsorpciju i obavijanje polimernih molekula pod dejstvom Van der Valsovih sila i π - π interakcija. Dve glavne metode za kovalentno vezivanje polimera na nanocevi su: „kalemljenje od“ i „kalemljene na“ [193]. Metoda „kalemljenje od“ zasniva se

na početnoj imobilizaciji inicijatora na površini nanocevi, koju sledi *in situ* polimerizacija odgovarajućih monomera uz stvaranje polimernih molekula vezanih za nanocev. Prednost ove tehnike je mogućnost stvaranja kompozita polimer-nanocevi sa visokom gustinom vezivanja. Ova metoda zahteva strogo kontrolisanje količine inicijatora i supstrata, kao i kontrolisanje uslova reakcije polimerizacije. Metoda „kalemljenje na“ zasniva se na vezivanju već funkcionalizovanih krajeva polimernih molekula za funkcionalne grupe na površini nanocevi putem različitih hemijskih reakcija. Prednost ove metode je mogućnost korišćenja komercijalnih polimera kontrolisane mase i raspodele. Mana tehnike „kalemljenje na“ je u tome što početno vezivanje polimernih lanaca sterno sprečava difuziju novih makromolekula na površinu, što dovodi do slabe gustine vezivanja. Pored toga, za ovu metodu možemo koristiti samo polimere sa reaktivnim funkcionalnim grupama.

Nanokompoziti CNT/PMMA. Poli(metil metakrilat) (PMMA) je bitan termoplastični materijal, pogodnih mehaničkih i dielektričnih svojstava, dobre otpornosti ka rastvaračima i dobre otpornosti na spoljašnje uticaje. Jedan je od najpoznatijih i najbitnijih polimernih materijala. Uveliko se koristi u uređajima za emitovanje svetlosti, baterijama, optici, zaštitama od elektromagnetnog zračenja, prevlakama otpornim na koroziju itd. Uz to, PMMA se primenjuje i u oblastima građevinarstva, automobilskom, vazdušnom i vaznom transportu za tribološku primenu [226,227]. U daljem tekstu dat je pregled literature vezane za kompozite CNT/PMMA, a u poglavlju 5 su prikazani eksperimentalni deo, rezultati i diskusija za pomenuti sistem.

Jin i saradnici su 2001. godine [211] metodom mešanja u rastopu dobili kompozit MWCNT/PMMA. Uzorak sa 26 mas.% MWCNT je pripremljen u laboratorijskom uređaju za mešanje i livenje (LMM) na 200 °C. Otopljena smesa je zatim oblikovana kompresijom (pod pritiskom od 8-9 MPa na 210 °C) u hidrauličnoj presi za dobijanje uzoraka kompozita. Istraživanja pomoću TEM-a su pokazala da je disperzija bila dobra čak i pri visokim udelima MWCNT. Jia i saradnici [219] su koristili *in situ* polimerizaciju preko slobodnih radikala za sintezu kompozita PMMA/MWCNT. *In situ* polimerizacija je izvršena pomoću inicijatora, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN). Autori su smatrali da se π -veze na CNT aktiviraju pod uticajem AIBN-a, pa su samim tim nanocevi u stanju da učestvuju u polimerizaciji PMMA i stvaranju jakog međuspoja MWCNT i PMMA matrice. Velasco-Santos i saradnici [220] su takođe, koristili AIBN kao inicijator u *in situ* polimerizaciji preko slobodnih radikala za inkorporiranje nefunkcionalizovanih MWCNT i funkcionalizovanih karboksilnom grupom u PMMA matricu. Putz i saradnici [221] su objavili pripremu kompozita SWCNT/PMMA pomoću disperzije SWCNT u rastvoru monomera, praćenu *in situ* polimerizacijom preko slobodnih radikala iniciranom sa AIBN-om. Dobijanje makroskopskih uzoraka kompozita CNT/polimer je bitno jer stvara platformu za proizvodnju složenih fotonskih struktura, kao što su optička vlakna od CNT i polimera, a takve strukture omogućavaju efikasno iskorišćavanje nelinearne saturacione apsorpcije i nelinearnost trećeg reda kod CNT. Ugljenične nanocevi se mogu koristiti za sve optičke komutacije, zbog visoke nelinearnosti trećeg reda. Međutim, za postizanje optičke komutacije potrebne su duže i efikasnije interakcije CNT i svetlosti [83].

Moduo skladištenja energije PMMA kompozita, dobijenih mešanjem u rastopu, dupliran je dodatkom 26% netretiranih MWCNT na sobnoj temperaturi [211]. Druge studije su pokazale da korišćenje manjih udela funkcionalizovanih MWCNT dovodi do značajnog poboljšanja modula skladištenja energije PMMA. Velasco-Santos i saradnici [220] su dobili da je moduo skladištenja energije PMMA na 40 °C poboljšan za 50% nakon dodatka 1 mas.% netretiranih MWCNT i za 66% dodavanjem istog udela funkcionalizovanih MWCNT. Hwang i saradnici [228] dobili su da se moduo skladištenja energije PMMA povećava za 1100% nakon dodavanja 20 mas.% MWCNT funkcionalizovanih sa PMMA (efektivni sadržaj MWCNT je oko 9 mas.%). Wang i saradnici [229] su proučavali dinamo-mehaničko ponašanje kompozita, oksidovane MWCNT/PMMA, kompatibiliziranog sa aminovanim poli(etilen oksidom) (PEO-NH₂). Mešljivost PEO i PMMA poboljšava međupovršinsku adheziju polimerne matrice i MWCNT, što dovodi do povećanja modula skladištenja energije kompozita. Kompoziti poli(viniliden fluorid) (PVDF) i MWCNT modifikovane sa PMMA se dobijaju mešanjem u rastopu. Mešljivost PVDF-a i PMMA poboljšava disperziju MWCNT modifikovanih sa PMMA u matrici PVDF-a, kao i prenos opterećenja sa PVDF matrice na nanocevi. Moduo skladištenja energije PVDF-a na 20 °C povećava se za 150% nakon uvođenja MWCNT, modifikovanih sa PMMA, sa udelom funkcionalizovanih MWCNT od 1,93 mas.% [230]. Druga studija pokazala je da je moduo skladištenja energije PMMA na sobnoj temperaturi povećan sa 2,1 GPa na 3,9 GPa (uvećanje od 86%), dodavanjem 1 mas.% SWCNT funkcionalizovanih amidom, dok je moduo skladištenja energije povećan na 3,1 GPa (48% uvećanje), dodatkom 1 mas.% nefunkcionalizovanih SWCNT [231]. Dodatak manje od 0,1 mas.% SWCNT u PMMA doveo je do porasta modula elastičnosti od 10%, na niskim temperaturama, u poređenju sa čistim PMMA. Temperatura ostakljivanja i moduo elastičnosti kompozita na višim temperaturama su nepromenjeni u odnosu na čist PMMA [221]. Pande i saradnici [232] su dobili kompozit MWCNT/PMMA metodom *in situ* polimerizacije. Dodatkom samo 1,8 mas.% oksidovanih MWCNT, poboljšan je modul na savijanje za 43% i čvrstoća na savijanje za 60%. PMMA kompozit koji sadrži 2 mas.% nekovalentno funkcionalizovanih SWCNT pokazao je bolja zatezna svojstva od čistog PMMA, pri čemu je dobijeno poboljšanje modula na zatezanje od 56% i zatezne čvrstoće od 30% [227]. Mehanička svojstva PMMA kompozita, kao što su otpornost na savijanje i modul, koji su ojačani ugljeničnim vlaknima, povećana su za 166 i 171%, u poređenju sa čistim PMMA sa dodatkom od samo 2,0 mas.% ugljeničnih vlakana [233]. Ugradnja malog udela MWCNT ($\leq 0,25$ mas.%) u PMMA cement poboljšava mehanička svojstva dobijenog nanokompozita. Veći udeli ($\geq 0,5$ mas.%) nisu pružili zadovoljavajuća poboljšanja mehaničkih svojstva, a u nekim slučajevima je došlo i do njihovog značajnog slabljenja. Uspešnost pripreme kompozita zavisila je od funkcionalnih grupa na MWCNT, kao i od udela punioca [234].

Provodni polimerni kompoziti lakše se oblikuju, imaju manju gustinu, široki spektar električnih provodljivosti, kao i bolju otpornost na koroziju od metalnih provodnika [235]. Veliki broj primena električno provodnih polimernih kompozita zavisi od veličine električne otpornosti [235-237]. Za primene kao antistatik materijali raspon otpornosti obuhvata od 10^9 do 10^{14} Ωcm , dok je za primene u elektrostatičkoj disipaciji raspon od 10^5 do 10^9 Ωcm . Za

poluprovodne materijale, koji se koriste u kablovima radi sprečavanja parcijalnog električnog pražnjenja na međuspoju izolacije i provodnika, električna otpornost je oko $10^3 \Omega\text{cm}$ [238].

Haggenmueller i saradnici [239] su izveli jedno od prvih istraživanja u kojem su postigli provodljivost kompozita od 0,12 do 11,5 S/cm sa Φ_c manjim od 1,3%, koristeći SWCNT i metodu mešanja u rastopu za pripremu kompozita. Stephan i saradnici, kao i Du i saradnici su uspeli da reprodukuju Φ_c kompozita PMMA/CNT od 1%, mada je postignuta provodljivost bila samo 1×10^{-3} i 1×10^{-4} S/cm. Ipak, mora se imati u vidu da su korišćene drugačije metode dobijanja kompozita [240,241]. Električna provodljivost kompozita PMMA i MWCNT/SWCNT na kojima su naneta nanozrna bila je $7,0 \times 10^{-6}$ i $7,7 \times 10^{-5}$ S/cm [242]. Huang i saradnici [243] su proučavali električna i tribološka svojstva, kao i zaštitu od elektromagnetnih zračenja kompozita funkcionalizovanih MWCNT/PMMA. Električna površinska otpornost smanjila se za devet redova veličine kako se povećavao udeo funkcionalizovanih MWCNT sa 0,25 na 0,5 mas.%. Otpornost se promenila sa $2,01 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ na $1,33 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ u *in situ* sistemu polimerizacije i sa $2,56 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ na $7,26 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ u *ex situ* polimerizacionom sistemu u rastvoru, što ukazuje da je granični nivo za perkolaciju *in situ* i *ex situ* sistema oko 0,5 mas.%. Efektivnost u zaštiti od elektromagnetnih zračenja MWCNT/PMMA kompozita povećala se sa povećanjem uдела MWCNT, i blago sa povećanjem frekvencije. Tribološka svojstva su poboljšana kada je udeo MWCNT bio iznad graničnog nivoa za perkolaciju (1,0 mas.%) [243]. Električna provodljivost SWCNT/PMMA kompozita, dobijenih metodom koagulacije, se povećala za 13 redova veličine, od 10^{-15} do 10^{-2} S/cm, dodavanjem SWCNT sa granicom za perkolaciju oko 3 mas.% SWCNT. Proučavani su i efekti debljine uzoraka na efikasnost zaštite, i povezani sa električnom provodljivošću kompozita. Podaci pokazuju da su SWCNT/PMMA kompoziti koji imaju veće udele SWCNT (iznad 10 mas.%) korisni za zaštitu od elektromagnetnog zračenja, dok su oni sa manjim udelima SWCNT korisni za elektrostatičku disipaciju naelektrisanja [244]. Kompoziti PMMA/SWCNT dobijeni procesom *in situ* polimerizacije pokazuju naglašenu transparentnost, posebno u poređenju sa kompozitima dobijenim mešanjem u rastopu. Dielektrična konstanta je veća kod uzoraka kompozita, nego kod čistih PMMA uzoraka dobijenih istim metodama [245]. Zheng i saradnici [226] su dobili kompozite MWCNT/PMMA sa poboljšanim tribološkim i dielektričnim svojstvima, kada su povećali udeo modifikovanih MWCNT. Orijentisani i neorijentisani PMMA/SWCNT kompoziti pripremani su sa prečišćenim SWCNT pri različitim udelima (od 0,1 do 7 mas.%). Detaljna ispitivanja pokazala su da se dodavanjem SWCNT poboljšava modul elastičnosti, električna provodljivost i termička stabilnost. Električna provodljivost se kod kompozita sa 2 mas.% SWCNT značajno smanjila ($>10^5$), kada su SWCNT bile orijentisane, što je povezano sa perkolacijom [240]. Eksperimentalna istraživanja pokazala su za netretirane-SWCNT/PMMA preko deset i netretirane-MWCNT/PMMA kompozite blizu petnaest puta veću termičku provodljivost od PMMA. Međutim, kompoziti ojačani oksidovanim CNT su pokazali malu termičku provodljivost [246].

2.9 Pregled mogućih načina primene nanocevi

Izuzetna mehanička i jedinstvena električna svojstva, visoka hemijska i termička stabilnost i velika specifična površina, čine nanocevi interesantnim materijalima za korišćenje u raznim oblastima. Ugljenične nanocevi su privukle pažnju naučne i stručne javnosti kada su u pitanju: uređaji nanometarskih dimenzija, displeji ravnih ekrana (FED), tipovi (vrhovi) za mikroskopiju pomoću skenirajućih sonde, elektromehanički sistemi nanometarskih dimenzija (nanopincete), adsorpcije gasova, polimerni kompoziti, metalni (jonski) nanokompoziti i nosači katalizatora. Ugljenične nanocevi takođe, predstavljaju najnovije komponente kod konvencionalnih kola u molekularnoj elektronici, i u budućnosti će biti centralni elementi novih elektronskih uređaja nanometarskih dimenzija. Pored spomenutog, dobro je poznata i primena CNT kod uređaja za detekciju, kao što su: elektrohemijski detektori, senzori za gas, biosenzori sa imobilisanim biomolekulima i mnoge druge biološke primene. Koriste se za određivanje metalnih jona, kao i za prikupljanje solarne energije. Postoji najverovatnije još mnogo načina primene ovog materijala koji će, zahvaljujući naučnom i tehnološkom progresu, postati poznat u godinama koje dolaze, i koji će se, možda, pokazati kao važniji i korisniji od svih do sada [247]. Neke od primena su navedene u daljem tekstu.

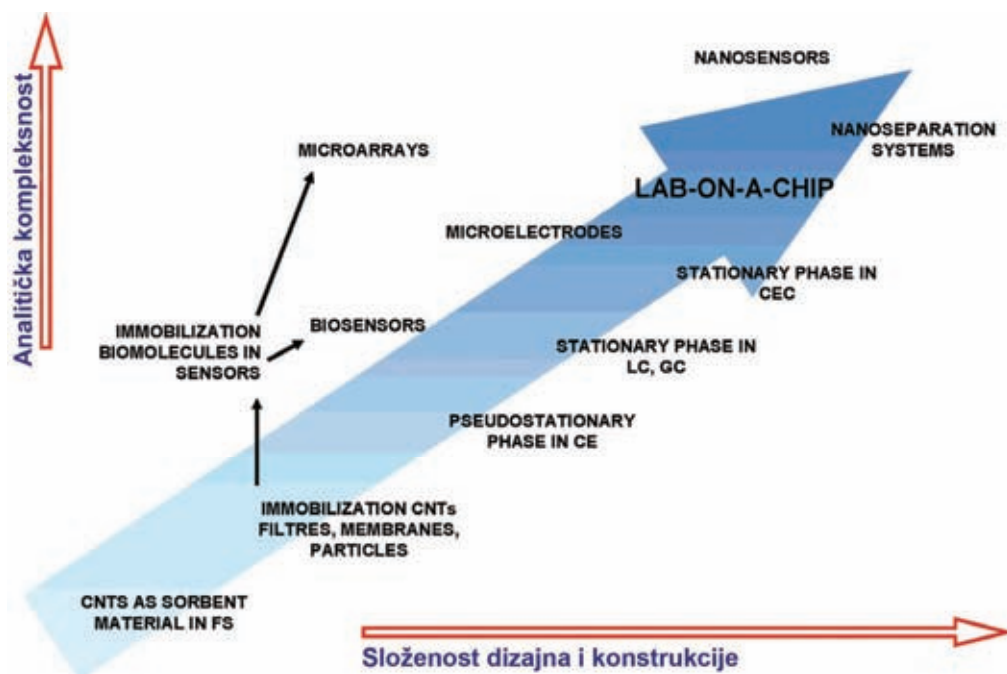
2.9.1 Ugljenične nanocevi u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine

Ugljenične nanocevi poseduju brojna svojstva koja im omogućavaju da poboljšaju različite procese u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine. Na Slici 2.30 je prikazana moguća uloga nanocevi u razvoju novih uređaja za analitičku hemiju, koji su poređani po složenosti dizajna i konstrukcije [248]. Postoji širok spektar mogućih primena u zaštiti životne sredine, kao što su: sorbenti, membrane visokog fluksa, dubinski filteri, prekoncentracione jedinice, antimikrobni agensi, senzori, različite tehnologije obnovljive energije i strategije za sprečavanje zagađenja [249].

Ugljenične nanocevi se koriste u analitičkoj hemiji zbog sorpcionih ili zbog elektronskih svojstava. Mogućnost ugljeničnih nanocevi da uspostave π - π elektrostatičke interakcije i velika specifična površina olakšavaju adsorpciju različitih analita na način koji je selektivan i lak za ponavljanje. Ova svojstva su u analitičkoj hemiji iskorišćena na tri načina, i to za: (i) pripremu uzoraka za mikro ekstrakciju na čvrstoj fazi, (ii) dobijanje stacionarnih i pseudostacionarnih faza za odvajanje analita i (iii) razvoj piezoelektričnog sistema za detekciju isparljivih analita [248,250].

Sorpciona svojstva uobičajenih sorbenta na bazi ugljenika ograničena su sadržajem aktivnih mesta na površini, energijom aktivacije sorpcionih veza, usporenom kinetikom i nepostojećom ravnotežom sorpcije u heterogenim sistemima, kao i brzinom prenosa mase do površine sorbenta. Velike dimenzije tradicionalnih sorbenata ograničavaju njihovu pokretljivost kroz sredine niskih poroznosti i otežavaju pripremu za ponovnu upotrebu unutrašnjih površina. Sorbenti nanometarskih dimenzija, na bazi ugljenika, prevazilaze mnoga od ovih bitnih ograničenja, jer poseduju: veliki odnos površine prema zapremini, kontrolisanu raspodelu veličina pora i mogućnost promene svojstava površine hemijskim putem. Rezultati

brojnih istraživanja iz oblasti sorpcija, uz upotrebu nanomaterijala na bazi ugljenika, pokazuju: da dolazi do brzog dostizanja ravnoteže, da sorbenti nanometarskih dimenzija pokazuju veliki kapacitet adsorpcije, efektivnost u širokom opsegu pH i konzistentnost sa BET, Langmuirovim ili Freundlichovim izotermama [249].



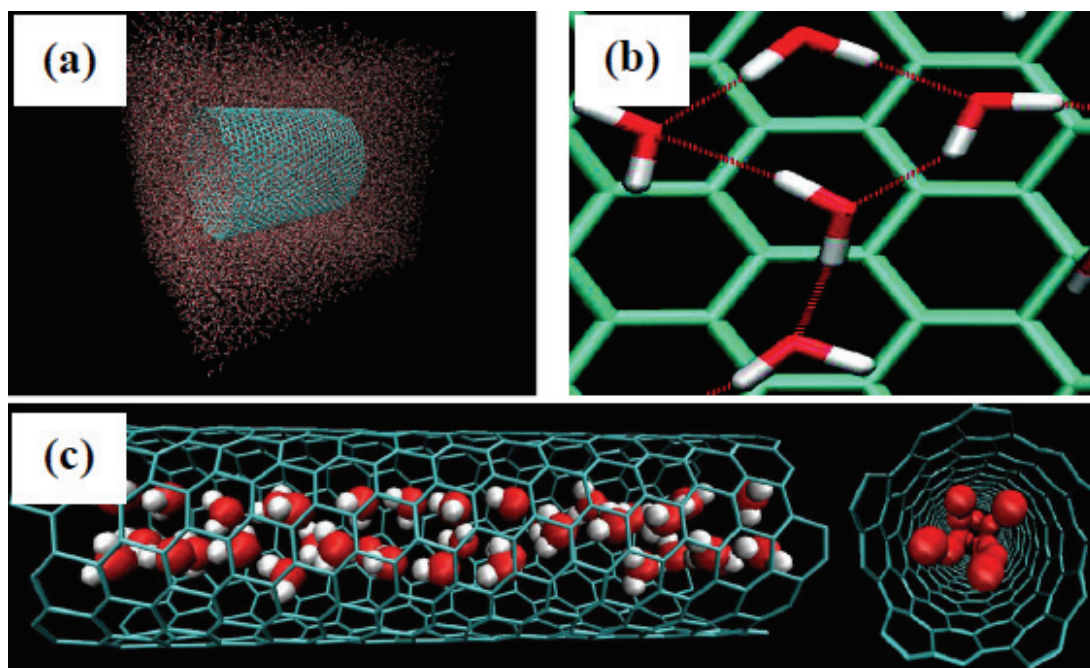
Slika 2.30. Razvoj procesa i uređaja u analitičkoj hemiji zasnovanih na ugljeničnim nanocevima [248].

MWCNT, po pravilu, imaju veći kapacitet sorpcije od SWCNT [248]. MWCNT su se pokazale kao najbolji sorbenti za uklanjanje raznih organskih (anilin, fenol i njegovi derivati, diazinon, dioksini, isparljiva organska jedinjenja iz vazduha, 1,2-dihlorobenzen, trihalometani) i neorganskih zagađujućih supstanci i raznih dvovalentnih metalnih jone iz vodenih rastvora [250-258].

Pravi potencijal nanosorbenata predstavlja mogućnost različitih hemijskih modifikacija površine nanocevi. Izmena dominantnih fizičkih i hemijskih sila adsorpcije putem sinteze „od osnove ka gore“ i selektivne funkcionalizacije omogućuje nanomaterijalima na bazi ugljenika da prošire postojeću grupu relativno nespecifičnih, uobičajenih sorbenta. Funkcionalizovani sorbenti nanometarskih dimenzija predstavljaju najbolji izbor za uklanjanje specifičnih mikropolutanata i veoma niskih koncentracija zagađujućih supstanci [259], a poseduju i dobru pokretljivost u poroznim sistemima [260]. Na primer, u poređenju sa aktivnim ugljem, CNT funkcionalizovane hidrofilnim –OH i –COOH grupama su pokazale bolju sorpciju molekula male molarne mase i polarnih jedinjenja [261].

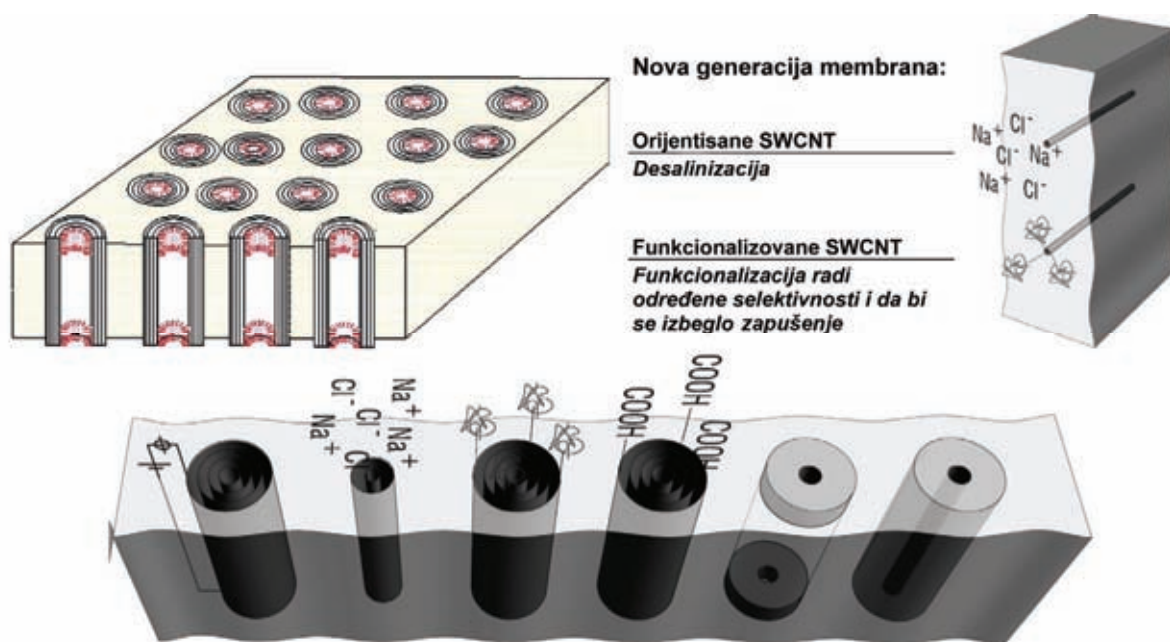
Mnoge primene CNT su povezane sa provođenjem ili skladištenjem vode ili vodenih rastvora. Iz tog razloga je istraživanje dinamike transporta molekula vode u CNT postalo tema najnovijih studija (Slika 2.31) [262]. Brz transport vode u CNT pripisuje se njihovoj glatkoj

površini [263]. Pored toga, struktura vode, orijentacija OH veza i vodoničnih veza u zoni osiromašenja, gde je koncentracija vode manja od 5% od koncentracije u rastvoru, ima direktan efekat na poboljšanje protoka. Jedinstvena kombinacija svojstava (šestougona struktura, razdaljina između atoma od 0,142 nm, i orijentacija vode sa „slobodnim“ OH vezama, koje su okrenute ka zidovima i smanjenje vodoničnih veza u zoni osiromašenja) doprinosi velikom protoku u ugljeničnim nanocevima u odnosu na druge materijale, kao što su polimerne membrane sa značajno hrapavijim zidovima [263].



Slika 2.31. (a) Ugljenična nanocev okružena molekulima vode, (b) molekuli kiseonika su uglavnom okrenuti ka centru šestouganih prstenova i vodoničnim vezama formiraju vodeni sloj na grafenskoj ravni, (c) molekuli vode unutar CNT; poprečni pogled (levo) i uzdužni pogled (desno, prikazani su samo atomi kiseonika).

Visok vodeni fluks kroz CNT se koristi u tipičnim sistemima voda-CNT, na primer, kod CNT-membrana (Slika 2.32) koje se mogu koristiti za prečišćavanje voda ili desalinizaciju. Ovo svojstvo nanocevi takođe, im omogućava upotrebu kao nosača lekova, gde je transport kroz ćelijske membrane izuzetno bitan [262]. Eksperimentalna istraživanja novijeg datuma ukazuju na mogućnost primene nanovevi u prečišćavanju voda pomoću membrana sa orijentisanim CNT koje poseduju visok fluks [249]. Tradicionalne membrane za reverznu osmozu i desalinizaciju vrše odvajanje komponenti u zavisnosti od brzine difuzije u rastvoru kroz gustu polimernu prepreku koja je u obliku filma. Ovaj način razdvajanja omogućuje ili visoku selektivnost ili visok fluks vode kroz membrane. Iako će polimerne membrane za reverznu osmozu verovatno ostati dominantne u procesu desalinizacije, smatra se da će dalja poboljšanja u radu membrana baziranih na difuziji postati sve bitnija. Nove membrane projektovane na bazi jedinstvenih svojstava CNT mogu značajno smanjiti potrebnu energiju i cenu procesa desalinizacije [264].



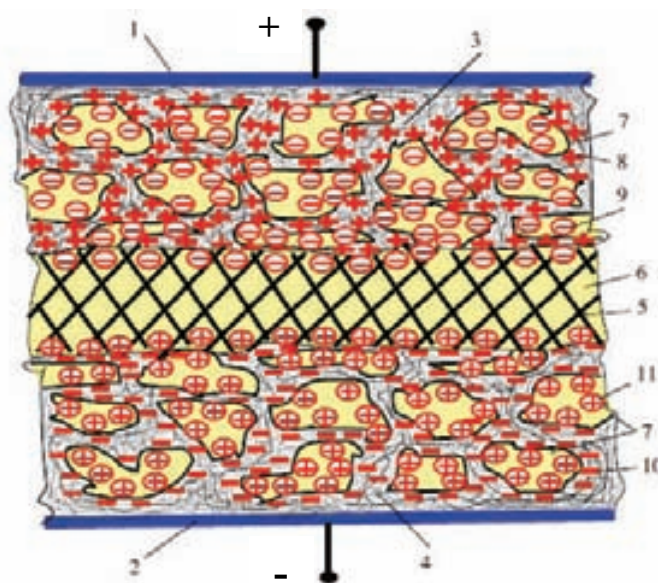
Slika 2.32. Orijentisane membrane sa nanocevima za hemijsko razdvajanje i primenu u preradi voda. Membrane ugljeničnih nanocevi su se razvijale od uređaja (sita) za odvajanje po veličinama, pa do podesivih membrana za nanofiltracije. Buduća istraživanja će biti usmerena na razvoj CNT membrana visokog fluksa za primenu u desalinizaciji.

Membrane za filtraciju zasnovane na nanocevima (Slika 2.32) otkrili su Jirage i saradnici [265]. Kod ovih membrana nanocevi služe kao pore u nepropustnoj polimernoj matrici. Uz to, proučava se i hibridni keramički filter sa CNT koji je otporan na visoke temperature i pogodan za ponovnu upotrebu u preradi voda [266]. Hemijska funkcionalizacija vrhova CNT (Slika 2.32) utiče na selektivnost sorbata koji se hemijski transportuje kroz membrane sa orijentisanom strukturom [267]. Dalji razvoj selektivnih membrana je baziran na mogućnosti podešavanja svojstava i raznih načina funkcionalizacije CNT, koje uvećavaju sternu selekciju sa hemijskom i/ili selektivnošću zasnovanom na naelektrisanju. Optimizacija membrane uključuje: podešavanje prečnika pora, hidrofobnost površine i funkcionalizaciju vrhova nanocevi, koja dovodi do otvaranja kanala nanocevi [249].

2.9.2 Superkondenzatori i skladištenje energije

Ugljenične nanocevi poseduju veliku specifičnu površinu ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), dobru električnu provodljivost i jedinstvena mehanička svojstva kombinovana sa linearnom geometrijom, što čini površinu CNT dostupnom za elektrolit. Istraživanja su pokazala da ugljenične nanocevi imaju najveći reverzibilni kapacitet od svih ugljeničnih materijala koji se koriste za proizvodnju litijum-jonskih baterija [268,269]. Pored toga, CNT su odlični materijali za pravljenje elektroda kod superkondenzatora (Slika 2.33) [268]. Ovakvi kondenzatori imaju veliku kapacitivnost, za razliku od običnih dielektričnih kondenzatora i elektrohemijskih aktuatora [270], što može biti iskorišćeno u proizvodnji robota.

Superkondenzatori, koji imaju kapacitivnost od 1000 F i više, predstavljaju alternativni način za skladištenje električne energije [271,272]. Kada se uporede superkondenzatori sa baterijama, kao uobičajenim uređajima za skladištenje električne energije, uviđaju se sve prednosti i mane. Jedna od glavnih mana superkondenzatora je skladištenje znatno manjih količina specifične energije. Većina dostupnih proizvoda ima specifičnu energiju ispod 10 Wh/kg, dok je najniža količina za skladištenje kod baterija od 35 do 40 Wh/kg (u slučaju olovnog akumulatora), pa čak do 150 Wh/kg za litijum-jonske baterije. Superkondenzatori imaju specifičnu snagu veću od baterija i zato se koriste često zajedno u kombinaciji. Ostale prednosti su duži vek trajanja, mogućnost rada na različitim temperaturama i brz ciklus punjenja i pražnjenja [271]. Dalja poboljšanja vezana za njihove performanse vrše se u oblasti specifične energije. U tom smislu se tehnologija proizvodnje komercijalnih superkondenzatora zasniva na elektrodama od ugljeničnih materijala [273], dok su superkondenzatori na bazi metalnih oksida ili provodnih polimera i dalje u fazi istraživanja.



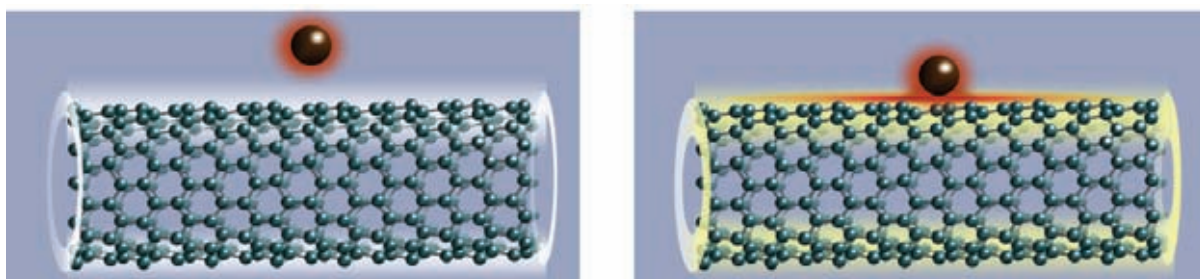
Slika 2.33. Šematski prikaz naelektrisanog superkondenzatora: 1 i 2 - strujni kolektori; 3 i 4 - elektrode; 5 - separator; 6 - elektrolit; 7 - pore u materijalu elektrode; 8 - pozitivno naelektrisanje; 9 - negativni jon; 10 - negativno naelektrisanje (elektroni); 11 - pozitivni jon [271].

Ugljenične nanocevi se koriste i kao nosači katalizatora u gorivnim ćelijama i u strujnim kolektorima [274,275]. Velika krutost i čvrstoća, u odnosu na gustinu su svojstva koja CNT čine važnim kompozitnim komponentama u gorivnim ćelijama koje se koriste pri transportu, tako da je izdržljivost veoma važna. U poslednje vreme je uloženi veliki napor u razvoj raznih vrsta gorivnih ćelija, kao što su: direktne metanolske gorivne ćelije i indirektno metanolske gorivne ćelije. One se mogu koristiti u transportu i prenosivim izvorima energije. Iako je na polju gorivnih ćelija došlo do mnogih značajnih otkrića, one tek treba da počnu da se proizvode u komercijalne svrhe. Od svih delova gorivnih ćelija elektrohemijaska aktivnost

katalizatora igra suštinski bitnu ulogu u određivanju performansi elektroda ovih elektrohemijskih uređaja. Ustanovljeno je da je platina jedan od najpodesnijih katalizatora za adsorpciju i desorpciju vodonika. Određene studije pokazale su da depozicija Pt i PtRu na CNT pokazuje bolju elektrohemijsku aktivnost od drugih katalizatora na bazi ugljenika [274]. Skladištenje vodonika je bitno za proizvodnju gorivnih ćelija, ali se mogućnosti CNT za skladištenje vodonika još uvek istražuju. CNT poseduju šupljine koje su pogodne za skladištenje vodonika. Molekuli vodonika se mogu fizički adsorbovati na površinu CNT ili u njihovim šupljinama [276]. Poslednjih godina je bilo raznih pokušaja deponovanja različitih metalnih čestica na površinu CNT za primenu u oblasti katalize. Pošto imaju sposobnost vezivanja skoro svih hemijskih vrsta za bočne zidove, CNT predstavljaju jedinstvene nosače katalizatora. Električna provodnost nanocevi se, takođe, može koristiti u razvoju novih katalizatora. Neki metali (Pt, Pd, Ag, Au, Ni, Fe, Pt–Ru, Pt–Au, Pt–Co, Pt–Ru–Sn) kao i Pt/metalni ftalocijanini su uspešno deponovani na ugljenične nanocevi [277,278]. CNT se smatraju mogućim nosačima za heterogene katalizatore. Međutim, postoje poteškoće u uniformnoj disperziji metalnih nanočestica, određenih veličina, na površini CNT [277]. Najboljim načinom za poboljšanje performansi CNT, kao nosača katalizatora, smatra se modifikacija CNT. Najčešće korišćene metode modifikacije su: oksidacija u kiselinama ili rastvorima anilina, reakcija sa visoko reaktivnim jedinjenjima, adsorpcija funkcionalnih molekula i polimera [277,278].

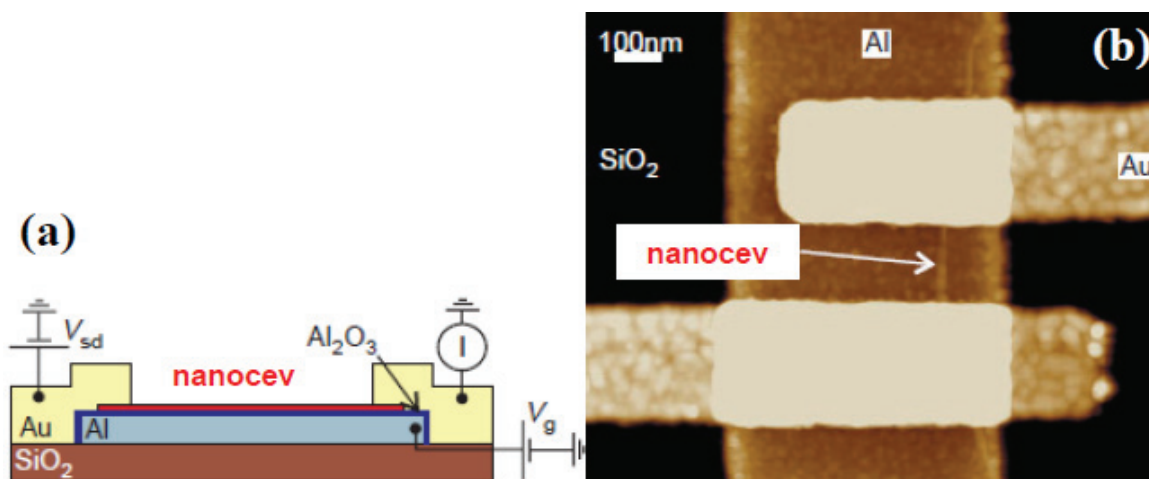
2.9.3 Senzorska i molekularna elektronika

Ugljenične nanocevi pokazuju dobre performanse za primene u elektronici [279], u proizvodnji prenosivih displeja [280], a posebno senzora [281]. U tom smislu, CNT poseduju potencijal za pravljenje jeftinih, fleksibilnih, minijaturnih, brzih i veoma osetljivih senzora i to u obliku hemijskih otpornika, kondenzatora, nanoelektromehaničkih sistema (NEMS) ili tranzistora sa efektom polja (FET) [282,283]. Svojstva CNT su kod elektronskih senzora iskorišćena kroz električne parametre koji su veoma osetljivi na okolne signale (Slika 2.34), posebno njihova kvazi-balistička provodljivost, koja se može modifikovati modulacijom naelektrisanja na površini, pri čemu može doći do promena senzorskih svojstava uređaja [283].



Slika 2.34. Šematski prikaz električne modifikacije CNT nakon interakcije sa analitom [283].

Ideja o izgradnji elektronskih kola od osnovnih delova materijala (molekula) je iznova oživela u poslednjih pet godina kao ključna postavka nanotehnologije. U mnogim elektronskim kolima konekcije prekidača i drugih aktivnih delova uređaja (strujnih kola) su postale veoma bitne, a posebno kada se radi o nanometarskim dimenzijama. Geometrija, električna provodnost i mogućnost dobijanja tačno definisanih dimenzija, čine CNT idealnim konektorima u molekularnoj elektronici, gde se koriste kao delovi prekidačkih komponenti. FET-ovi se dobijaju metodom litografije, gde su CNT nasumično raspoređene na silikonski supstrat ili nanošene na supstrat AFM-om [284,285]. Električna provodljivost i anizotropna termička provodljivost CNT, važne su u primeni CNT u elektronskim uređajima, a posebno u naprednim (zahtevnim) računarima, gde čipovi dostižu temperaturu od 100 °C i više. Tehnologija za proizvodnju orijentisanih struktura i provodnih traka CNT predstavlja korak napred ka stvaranju veoma efikasnih toplotnih provodnika [286]. Uz to, kompoziti sa CNT pokazuju povećanu termičku provodljivost pri malim udelima CNT. Na Slici 2.35 prikazan je primer nanoelektronskog uređaja napravljenog uz pomoć CNT [284].

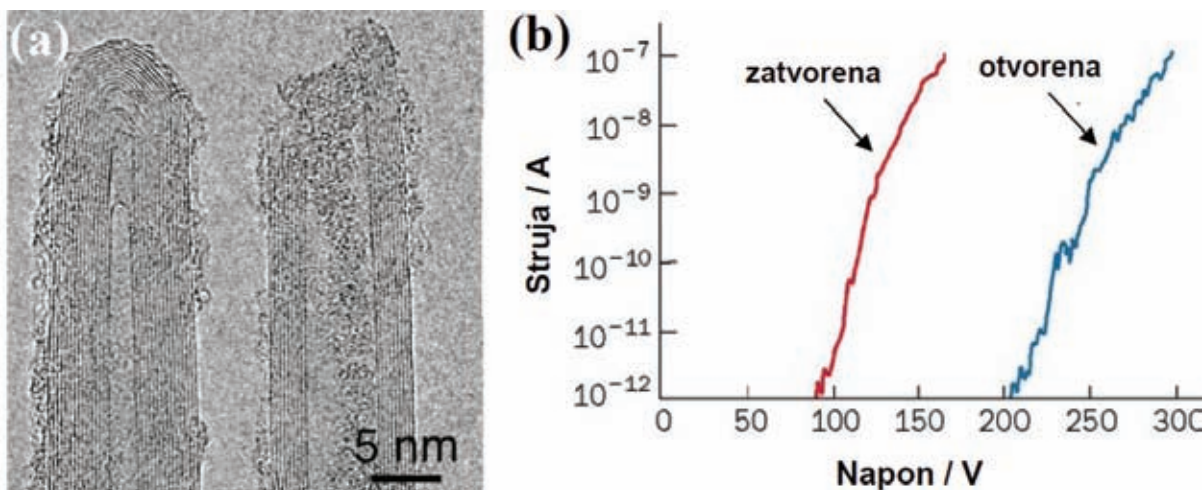


Slika 2.35. (a) Šematski prikaz CNT-FET-a. Poluprovodljiva nanoceva koja je na vrhu izolacionog sloja aluminijum-oksida spojena je na oba kraja za elektrode zlata. Struja se kroz nanocevu propušta primenom potencijala na aluminijumskom prekidačkom kolu, koje se nalazi ispod nanocevi i sloja aluminijum-oksida. V_{sd} je električni napon izvora, a V_g je napon prekidačkog kola. (b) STM slika SWCNT-FET-a prikazanog pod (a). Aluminijumski sloj je obložen aluminijum oksidom [284].

2.9.4 Emisija elektrona

Ugljenične nanocevi su zbog dobre električne provodljivosti odlični emiteri elektrona, i zbog toga se dosta koriste u elektronskim uređajima [37,287]. Oštrina vrha nanocevi (što je oštriji vrh, to će koncentrisanije biti električno polje, što dovodi do emisije elektrona) omogućava da se elektroni emituju pri niskom naponu, i da mogu ostvariti visoku gustinu struje, čak i do 1013 A/cm². Štaviše, dobijena struja je veoma stabilna [288]. Ova interesantna svojstva dovela su do primene CNT u proizvodnji: ravnih displeja [289], lampi [290], cevi za

pražnjenje gasova [291], i generatora za rendgen [292]. Visoka gustina struje, niski operativni napon i napon pri uključenju, kao i stabilno, dugoročno ponašanje dovelo je do mogućnosti primene nanocevi u ovim oblastima. Svojsstvo nanocevi da emituju elektrone je iskorišćeno i pri proizvodnji: izvora za elektronski mikroskop, izvora osvetljenja hladnom katodom i svetlosnih osigurača. Na Slici 2.36 prikazan je primer emisije elektrona pojedinačne MWCNT koja je nakačena na tip od zlata.



Slika 2.36. (a) TEM slike zatvorene (levo) i otvorene (desno) MWCNT, korišćene u eksperimentima za emisiju elektrona. (b) Zavisnosti struja-napon za emisiju elektrona iz otvorenih i zatvorenih nanocevi. Zatvorene nanocevi proizvode značajne emisije struje za mnogo manje napone od otvorenih nanocevi [293].

2.9.5 Provodna plastika, adhezivi i konektori

Poznato je da plastični materijali koji se danas koriste u mnoge svrhe predstavljaju dobre električne izolatore. Za prevazilaženje ovog problema plastični materijali se danas uglavnom pune provodljivim puniocima, kao što su različite vrste ugljeničnih materijala i grafitna vlakna. Udeli potrebni za postizanje neophodne provodljivosti su uglavnom visoki, što dovodi do stvaranja teških delova materijala, i što je bitnije, narušavanja drugih svojstava, kao što su mehanička svojstva i niski viskoziteti topljenja potrebni za dobijanje tankih filmova materijala. CNT se smatraju idealne u ovom slučaju, jer imaju najveći odnos dužine i prečnika u poređenju sa drugim ugljeničnim vlaknima, a tendencija da stvaraju snopove omogućuje veoma duge provodne puteve, čak i pri veoma malim udelima [294]. Ovakva svojstva CNT pokazala su se korisna kod kompozita i premaza od kojih se prave: materijali za zaštitu od elektromagnetnog zračenja i elektrostatičke disipacije, antistatički materijali, providni premazi i materijali za privlačenje radara. Ono što čini CNT interesantnim kao provodljive punioce, bitno je i za elektronske materijale, kao što su adhezivi i drugi konektori, npr. sredstva za lemljenje. Dodavanjem MWCNT od 1% poli(stirenu) uvećava se modul elastičnosti i napon kidanja za 42 i 25% [295].

2.9.6 Strukturalni kompoziti, vlakna i tkanine

Svojstva ugljeničnih nanocevi nisu ograničena samo na električnu i termičku provodljivost, već uključuju i mehanička svojstva: krutost, čvrstoću i jačinu. Ova svojstva dovela su do raznih načina primene, uključujući i primenu u „naprednim“ kompozitima koji zahtevaju visoke vrednosti za jedno ili više pomenutih svojstava. Vlakna nastala od čistih CNT su skoro otkrivena i brzo se razvijaju, kao i vlakna CNT kompozita [296]. Toliko jaka vlakna imaju svoju primenu u proizvodnji oklopa za ljude i vozila, transmisionih i optičkih kablova, tkanih vlakana i tkanina.

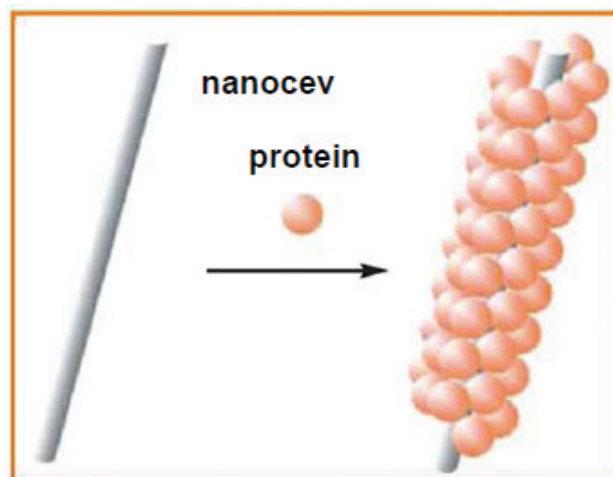
2.9.7 Biološke i biomedicinske primene ugljeničnih nanocevi

Primene ugljeničnih nanocevi u biološke i biomedicinske svrhe aktuelne su od nedavno. CNT se koriste kao komponente: DNK i proteinskih biosenzora, jonskih blokatora kanala, bioseparatora i biokatalizatora [109,110]. Nanocevi se koriste i u neurološkim istraživanjima i inženjeringu tkiva (vaskularni stentovi). Koriste se kao skafoldi za neuronsku i ligamentnu proliferaciju tkiva za regenerativne intervencije na centralnom nervnom sistemu (npr. mozak, kičmena moždina) i lokomotornim sistemima [297]. CNT se sa visokom stepenom pouzdanosti, takođe, koriste za otkrivanje antitela kod autoimunih bolesti ljudi [109]. Ovo otkriće dovelo je do pronalaska i razvoja dijagnostičkih uređaja na bazi nanocevi za identifikaciju različitih proteina iz seruma i proizvodnju mikročipova za proteinske analize. U vezi sa tim, CNT kovalentno modifikovane sa DNK i PNA (peptidna nukleinska kiselina) lancima dovele su do novih sistema hibridizacije komplementarnih lanaca DNK, što omogućava veoma osetljivu DNK detekciju [149].

Poslednjih godina nanomaterijali se uspešno koriste za dopremanje biološki aktivnih molekula do ćelija u živim organizmima u svrhu dijagnostikovanja bolesti i terapija [298]. Zbog svojih jedinstvenih fizičkih, hemijskih i fizioloških svojstava, ugljenične nanocevi su, od svih nanomaterijala, privukle najviše pažnje kao nosači biološki važnih molekula [86,109,110,247]. Funkcionalizacija se koristi kao rešenje problema nedisperzibilnosti CNT u vodenim rastvorima, a u mnogim slučajevima omogućava vezivanje biološki aktivnih peptida i lekova za zidove CNT [86]. Na primer, dokazano je da ugljenične nanocevi mogu služiti kao veoma efikasan prenosnik velikog broja bioloških molekula preko membrana u unutrašnjost ćelija [299]. Uz to, stabilnost i strukturna fleksibilnost CNT može produžiti dejstvo i biološku dostupnost vezanog leka [300].

Veliki broj metoda funkcionalizacije CNT sa biomolekulima pokazao se kao koristan za primenu kod dopremanja lekova [298,299]. SWCNT se mogu kovalentno funkcionalizovati vezivanjem malih molekula za karboksilne grupe koje se nalaze na krajevima i defektnim mestima na zidovima nanocevi. Na taj način se aminokiseline, ugljeni hidrati, nukleinske kiseline, proteini, oligopeptidi, geni i antibiotici prenose do ćelija putem odgovarajuće funkcionalizovanih SWCNT (Slika 2.37) [86,109,110,298,300]. Sistem prenosa lekova osmišljen je uglavnom radi poboljšanja njihovih farmakoloških i terapeutskih svojstava.

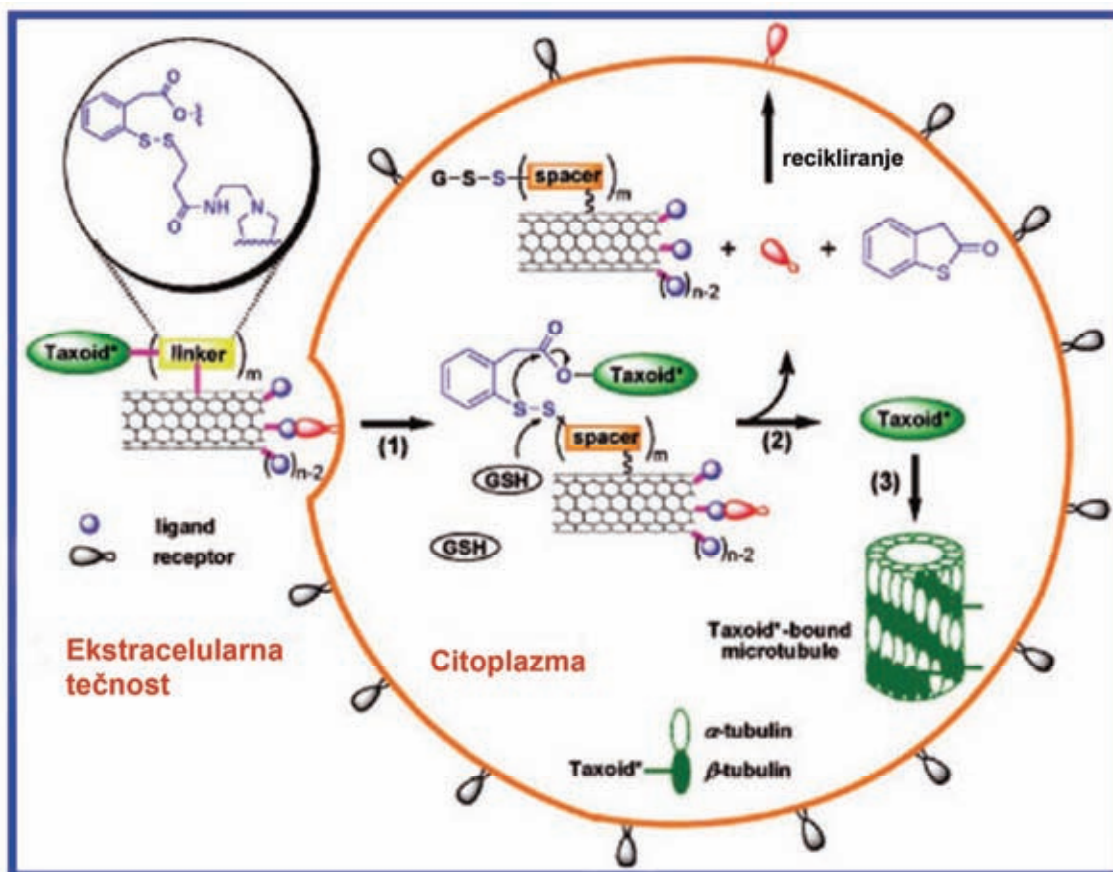
Problemi kod upotrebe lekova vezani za: ograničenu rastvorljivost, slabu biodistribuciju, nedostatak selektivnosti, nepogodnu farmakokinetiku, oštećenje zdravog tkiva, mogu se prevazići i/ili poboljšati korišćenjem sistema za njihovu dostavu. Međutim, nemoguće je osmisliti i stvoriti univerzalan sistem. U poslednje vreme se javljaju nove tendencije na polju prenosa lekova, najviše zbog napretka u nanotehnologijama. Buduće generacije sistema za prenos lekova verovatno će imati i rezervoare za ispuštanje leka koje kontroliše mikročip, zatim lipidne, silikonske ili peptidne nanocevi i ugljenične nanocevi [109].



Slika 2.37. Nekovalentno vezivanje proteina za ugljeničnu nanocev.

Poslednjih godina brojna složena jedinjenja citotoksične platine(IV) su vezivana za SWCNT radi prenosa antitumorskih lekova do tumorskih ćelija, putem procesa gde su fosfolipidi bili posrednici, a aktivna platina(II) (*cis*-platin) je otpuššana nakon redukcije u okolinu niske pH vrednosti, unutar ćelija kancera [301]. Uz to, grupe istraživača na čelu sa Pratom, Biancom i Kostarelosom [302], kao i sa Daiem [303] su nezavisno vezale CNT sa doksorubicinom putem π - π interakcija. Otpuštanje doksorubicina je olakšano niskom pH vrednošću u lizozomima. Ovi konjugati, CNT-doksorubicin, pokazali su visoku citotoksičnost za ćelije kancera.

Međutim, bilo bi korisnije da CNT-antitumorski lekovi poseduju ligandne jedinice za nalaženje tumora, koje bi mogle da prepoznaju membranske receptore, specifične za kancerogene ćelije, i preko njih pokrenu endocitozu. Ovakva strategija „nalaženja“ tumora umanjila bi toksičnost sistema (koristeći specifične biomarkere za kancer i efikasnu internalizaciju), a samim tim umanjila bi i neželjene efekte, koji se inače vezuju za hemoterapiju. Na Slici 2.38 prikazana su tri ključna efekta koje obuhvata sistem za dostavu lekova na bazi nanocevi. Ovaj sistem se sastoji iz: (i) citotoksičnog leka sa strateški osmišljenim modulom koji se lako može vezati i posebno aktivirati unutar ćelija tumora i (ii) modula za „nalaženje“ tumora na SWCNT koji poboljšava prihvatanje konjugata, posebno od strane ćelija tumora [298].



Slika 2.38. Šematska ilustracija tri ključna koraka u dostavi leka, biotin-linker-taksoid kompleksa, koji pronalazi tumorske ćelije [298].

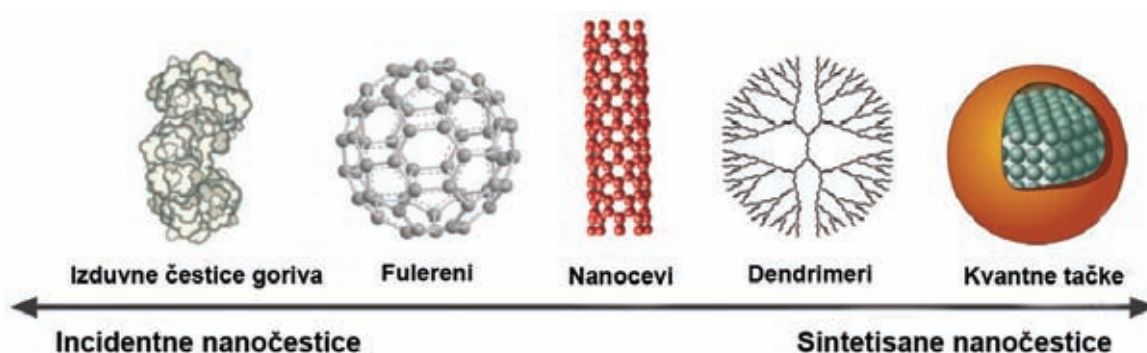
(1) Internalizacija celog konjugata endocitozom posredstvom receptora; (2) otpuštanje leka cepanjem veza disulfidnog linkera pomoću ćelijskog tiola, na pr. GSH (3) vezivanje slobodnih molekula taksoida za mikrotubule, i stvaranje stabilnih mikrotubula koje blokiraju mitozu ćelije i pokreću apoptozu. (Napomena: pošto je svaki molekul taksoida obeležen fluoresceinom, zbog toga su, internalizovani biotin-SWNT-linker-taksoid kompleks u citoplazmi i mikrotubule za koje je vezan taksoid, fluorescentni.)

Ugljenične nanocevi su među novijim nanomaterijalima koji se koriste u dopremanju lekova, vakcina i gena. Funkcionalizacija CNT, pored toga što poboljšava njihovu disperziju, omogućuje i vezivanje CNT sa aktivnim biomolekulima, što novonastale konjugate čini biokompatibilnim. Na osnovu ovih svojstava razvijene su brojne mogućnosti za biološku primenu nanocevi. Funkcionalizacija površine nanocevi omogućava adsorpciju ili vezivanje raznih molekula ili antigena, koji se kasnije mogu koristiti za stimulaciju imunog odgovora ili za terapijski efekat unutar željene ćelije. Iako se pitanje bezbedne upotrebe nanocevi još istražuje, postoji dosta potencijalno praktičnih prednosti i razloga za razvijanje novih načina primene u medicini. Sa druge strane, napredak u razvoju sinteze nanocevi dovodi do boljeg sagledavanja njihove strukture i svojstava. To omogućuje da se pronađu jedinjenja kompatibilnija sa nanocevima, što bi za posledicu imalo, između ostalog, njihovu efikasniju primenu kao sistema za dopremanje u terapijske, preventivne i dijagnostičke svrhe [109].

2.10 Da li su nanočestice i ugljenične nanocevi bezbedne?

Naonotehnologija podrazumeva manipulaciju materijom na nanometarskom i atomskom nivou. Još uvek se ne mogu sagledati u potpunosti rizici po zdravlje živog sveta i uticaji na životnu sredinu koje ona izaziva. Zbog toga je poslednjih godina broj studija koje se bave ovom problematikom u porastu [304]. Toksikologija čestica obuhvata studije koje proučavaju uticaj čestica koje dospevaju u organizam preko pluća, digestivnog trakta ili kože. Pojavom nanotehnologije i zagađenja nanočesticama naučnici su počeli da ispituju efekte ovih nanomaterijala na zdravlje živih bića. Trenutno je glavni, ali ne i jedini, način izlaganja nanočesticama putem zagađenog vazduha [86]. Nanočestice se dodaju i u epidermalne kreme (npr. u kreme za sunčanje), a razvijaju se i za terapijsku i dijagnostičku upotrebu (npr. dopremanje lekova), što dovodi do izlaganja njihovom dejstvu digestivnog trakta i krvotoka [86]. Sa očiglednom potrebom za toksikološkom ocenom nanočestica i vlakana, polje nanotoksikologije je trenutno definisano kao „nauka o nanosistemima i nanostrukturama koja se bavi njihovim uticajem na žive organizme“ [86]. Cilj nanotoksikologije je objektivno preispitivanje trenutnih znanja i stalno ažuriranje podataka vezanih za bezbedonosne rizike koje nose nanočestice, i stavljanje brige o bezbednosti nanotehnologije u prvi plan [304].

Nanočestice se po poreklu mogu podeliti na sintetisane i incidentne (Slika 2.39). Sintetisane nanočestice (kvantne tačke dendrimeri, nanocevi, fulareni) su čestice napravljene da bi se iskoristila svojstava karakteristična za nanometarske veličine (npr. provodljivost, spektralna svojstva, biodistribucija). Trenutno postoji veliki broj proizvoda na tržištu koji sadrže ove čestice. To mogu biti, na primer, lagani teniski reketi, odeća otporna na fleke i drugi (www.nanotechproject.org/consumerproducts). S druge strane, incidentne nanočestice, kao što su čestice nastale sagorevanjem goriva (Slika 2.39) se definišu kao čestice nastale kao nus proizvodi ljudskih aktivnosti (npr. nastale sagorevanjem) ili aktivnosti prirode (npr. čestice nastale u šumskim požarima). Određene čestice, kao što su fulereni i CNT, mogu biti i sintetisani materijali, a mogu nastati i i kao nus proizvodi i biti deo zagađenog vazduha [304].

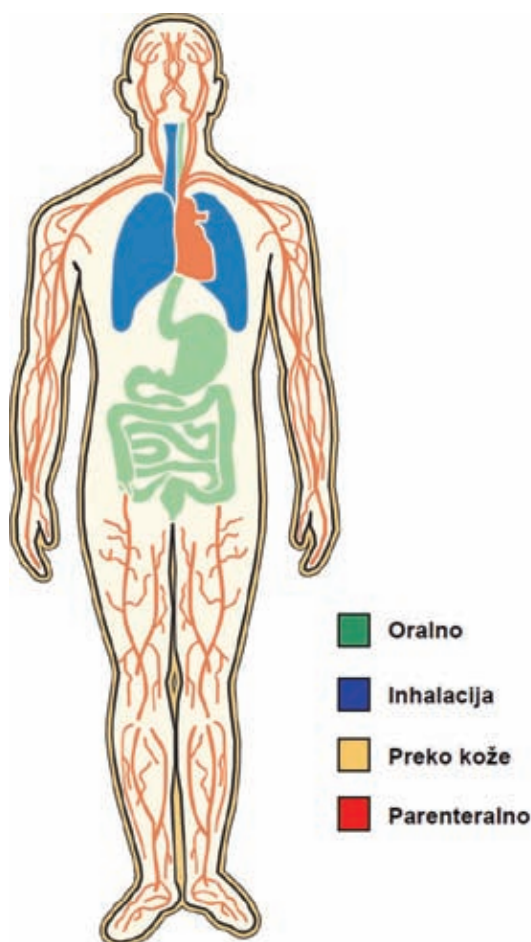


Slika 2.39. Primeri incidentnih i sintetisanih nanočestica.

Interakcija nanočestica, živog sveta i okoline je permanentan proces. Procene su da svaka osoba unese oko 10^{12} čestica manjih od mikrona, unošenjem hrane kao posledica aditiva

koji se u njoj nalaze, naročito titanijum dioksida (TiO_2) i aluminosilikata [305]. Incidentne nanočestice se mogu naći i u dimu nastalom sagorevanjem drveta, izduvnim gasovima automobila i peći [306]. Količina incidentnih nanočestica na otvorenom blizu mesta saobraćaja je od 5000 do 3000000 čestica/ cm^3 [307]. Zbog toga je, između ostalog, i započelo istraživanje efekata ovih čestica na živi svet i okolinu, putem epidemioloških i eksperimentalnih studija kao i proba na životinjama.

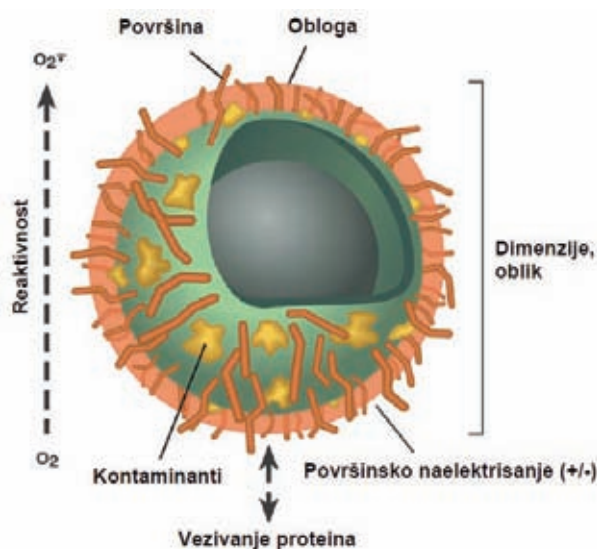
Studije procene rizika od nanočestica u suštini obuhvataju, pre svega, ocenu potencijalnih izvora izlaganja nanočesticama, puteve njihovog dospeća u žive organizme, deskripciju efekata dejstva, posledice i njihovo otklanjanje. Putevi unošenja nanočestica u organizam uključuju udisanje, preko kože i usta, a u slučajevima biomedicinske primene parenteralno (Slika 2.40). Toksični efekti koji nastaju kao posledica izlaganja nanočesticama najčešće se ispoljavaju na plućima i koži, a mogu i na drugim mestima u organizmu. Za predviđanje toksičnosti sistema nakon izlaganja nanočesticama kao parametar se mora uzeti i sistemska koncentracija. Koncentracija zavisi i od funkcije prepreke i mehanizama za prolaz na mestima ulaza nanočestica u organizam. Istraživanja koja se bave sistemskom translokacijom nanočestica do mesta njihove eliminacije iz organizma se fokusiraju i na dinamiku interakcije između nanočestica i organizma [308].



Slika 2.40. Potencijalni putevi dospeća nanočestica u ljudski organizam.

Izlaganje nanomaterijalima može se dogoditi za vreme razvoja, proizvodnje, upotrebe ili uklanjanja nanočestica. Trenutno ne postoji dovoljan broj studija o efektima dejstva nanočestica. Imajući u vidu da se na tržištu nalazi veliki broj proizvoda koji u sebi sadrže nanočestice, potreba za ovakvim studijama je sve veća [304]. Većina nanokomponenti je vezana za ostatak materijala od koga se neki predmet sastoji i retko je u slobodnom stanju. Međutim, ipak postoji mogućnost da se nanočestice oslobode iz materijala tokom upotrebe. Na osnovu ovoga može se zaključiti da su nove studije neophodne kako bi se na najbolji mogući način sagledali efekti nanomaterijala na živi svet, kao i odbrambeni mehanizmi organizma na uticaje nanočestica.

Svojstva koja čine nanočestice jedinstvenim i interesantnim za industriju i biomedicinu su ujedno i svojstva koja ih čine potencijalno opasnim. Nanočestice poseduju veliku specifičnu površinu, koja je vrlo reaktivna i doprinosi mnogim neželjenim efektima. Nanočestice poseduju biodistributivna svojstva koja su uslovljena njihovom veličinom (npr. dospeće u pluća) ili interakcijom sa proteinima (npr. opsonizacija). Svojstva nanočestica (Slika 2.41) koja se moraju uzeti u obzir prilikom procene opasnosti su: veličina, oblik, aglomerisanost, rastvorljivost i svojstva površine (npr. veličina površine i naelektrisanje površine) [304].



Slika 2.41. Fizičko-hemijska svojstva nanočestica koja mogu uticati na biokompatibilnost.

Suštinski je bitno da se ova fizičko-hemijska svojstva odrede, da bi se prepoznale varijable koje utiču na biokompatibilnost i da bi se rezultati uporedili sa drugim studijama. Vlaknasti materijali imaju drugačiju patologiju od finih čestica. Izlaganje nanočesticama je najviše patogeno ako se udišu. Azbest, najozloglašeniiji vlaknasti materijal odslkava patogenstva vlakana i glavna je tema istraživanja u toksikologiji vlakana [86]. Ipak, postoji određena heterogenost u patološkom potencijalu različitih vlakana (uobičajenih veličina) koja udišemo, i upravo je istraživanje sintetičkih staklenih vlakana otvorilo put ka otkrivanju patogenih svojstava vlakana i mehanizama patogenosti [86]. Postoje tri glavna svojstva respirabilnih vlakana (vlakana koja mogu da se udahnu) koja određuju njihovu patogenost [86], a to su: dimenzije vlakna (određuju njihovu respirabilnost, tj. mogućnost da prodru do centralnih acinusa pluća), biološka istrajnost u organizmu (bioperzistentnost) (ovo je glavni faktor koji određuje toksičnost veoma dugih vlakana

koje makrofage često ne mogu da fagocituju; visoka bioperzistentnost povećava toksičnost svih vlakana), reaktivnost ili prirodna toksičnost (toksičnost vlaknastog materijala u velikoj meri zavisi od toksičnosti komponenata tog materijala). Ova svojstva se mogu primeniti na konvencionalna vlakna, ali još nije poznato hoće li moći da se primene na nanovlakna. Ne zna se takođe, kako će hemijska stabilnost CNT uticati na bioperzistenciju [86].

Za ugljenične nanocevi se često kaže da pospešuju razvoj nanotehnologije, za koju se procenjuje da će biti vezano 2600 milijardi dolara proizvedene robe do 2014. godine [89]. Predviđa se, takođe, i rast globalnog tržišta za CNT na 1-2 milijarde dolara do 2014. godine, podstaknut novim i sve većim potraživanjima industrije. Za to vreme, mnogi se brinu da bi slabo poznavanje bezbednog načina razvoja i upotrebe proizvedenih nanomaterijala (uključujući i ugljenične nanocevi) moglo dovesti do slabljenja poslovnih interesa i do nepotrebnog ugrožavanja bezbednosti živog sveta i okoline [89].

Zasad postoji samo mali broj studija o toksičnosti CNT. Kao industrijski rizik, CNT prenošene vazduhom predstavljaju moguću pretnju plućnim funkcijama. Ovaj problem je bio predmet većine početnih istraživanja o toksičnosti CNT. S jedne strane, Muller i saradnici [309] i Lam i saradnici [310] tvrde da CNT izazivaju značajne štetne efekte na plućima pacova. S druge strane, Warheit i saradnici [311] tvrde da ovi efekti nemaju veze sa koncentracijom CNT, a i da su se smanjili vremenom, što dovodi do preispitivanja znanja o toksičnim efektima CNT. Huczko i saradnici nisu našli nikakve znake plućne disfunkcije niti zapaljenja kod morskih prasića nakon izlaganja CNT [312]. Opet, druga studija u časopisu „Science“ navodi da su CNT stvorile granulome u plućima miševa [313]. Ove studije pokazuju da treba voditi računa pri rukovanju CNT zbog mogućih opasnosti za respiratorni sistem.

Bottini i saradnici [314] su proučavali efekte čistih i oksidovanih MWCNT na ljudske T ćelije. Pronašli su da su oksidovane nanocevi mnogo toksičnije, i da izazivaju veliki gubitak sposobnosti rasta ćelija pri koncentraciji od 0,4 mg/ml. Shvedova i saradnici su, takođe, dobili da su CNT toksične za ljudske keratinocite, i da izazivaju toksičnost ćelija i oksidativni stres [315]. Ovo je rezultat stvaranja slobodnih radikala, akumulacije peroksidativnih proizvoda, gubitka antioksidansne funkcije, i smanjenja vijabilnosti ćelija. Međutim, u ovoj studiji su korišćene neprečišćene SWCNT sa visokim sadržajem gvožđa (do 30%). Toksičnost gvožđa se često vezuje za oštećenje tkiva izazvano slobodnim radikalima, što se i slaže sa gore pomenutim nalazima. Shodno tome, Shvedova i saradnici su pripisali citotoksične efekte SWCNT visokom sadržaju gvožđa, a ne direktno ugljeničnim nanocevima. S obzirom na to da su dobijeni rezultati kontradiktorni, jasno je da se mora uraditi još istraživanja radi definisanja toksičnih efekata CNT.

Uopšteno govoreći, sve studije o biokompatibilnosti CNT mogu se podeliti na:

- Studije o toksičnosti u plućima

Trenutne studije o toksičnosti CNT u plućima moraju se proširiti istraživanjima o raspodeli veličina čestica CNT dispergovanih u vazduhu i mogućnosti prodiranja CNT čestica u pluća. Imajući u vidu očiglednu toksičnost drugih ugljeničnih nanočestica [86], neophodno je što pre ispitati toksičnost CNT u plućima;

- Iritacija kože
Trenutno se malo zna o izlaganju kože nanocevima. Neophodne su precizne informacije o citotoksičnosti CNT u ćelijama kože i o tome koje su CNT pogodne za apsorbovanje preko kože;
- Odgovor makrofaga
Rezultati nekih studija su pokazali da makrofage reaguju na CNT inflamacijom [86]. Ova reakcija, kao i sposobnost makrofaga da fagocituju i svare CNT tokom produženog vremena izlaganja, pružiće potrebne informacije o inflamatornoj prirodi CNT;
- Efekat svojstava CNT na citotoksičnost
CNT se razlikuju po sastavu u zavisnosti od primenjene metode sinteze i prečišćavanja. Pored očigledne razlike između SWCNT i MWCNT, one takođe, sadrže i različite procenete katalizatora i drugih nečistoća. Uticaj ovih faktora na toksičnost CNT još nije pouzdano utvrđen, ali je važno da se on ispita na kontrolisan i odgovarajući način.
- *In vivo* apsorpcija, distribucija i izlučivanje
Ne postoje istraživanja o mogućnosti CNT da migriraju ili da se akumuliraju *in vivo*, uprkos njihovoj očiglednoj potencijalnoj primeni kao nosača za dopremanje lekova. Prethodne studije su pokazale efikasnost i brzinu kojom se fulereni mogu distribuirati i akumulirati *in vivo* [86]. Bitno je proceniti da li to važi i za CNT, ne samo zbog mogućnosti upotrebe CNT za dostavu lekova, već i zbog određivanja uticaja oslobađanja jona i habanja nanokompozitnih biomaterijala sa CNT;
- Efikasnost hemijske funkcionalizacije za poboljšanje biokompatibilnosti CNT materijala
Uprkos važnosti utvrđivanja moguće toksičnosti *in vivo*, malo studija se bavilo ovom temom. Štaviše, ova istraživanja su često nepotpuna i bez zaključaka. Podaci prikazani u studiji [86] ukazuju na to da neprečišćene CNT poseduju određen nivo toksičnosti (*in vivo* i *in vitro*), najviše zbog prisustva metalnih (prelazni metali) katalizatora. Pokazano je da netretirane CNT izazivaju citotoksičnost pri visokim koncentracijama (*in vivo* i *in vitro*), a hemijski funkcionalizovane CNT nisu pokazale toksičnost. Potrebno je još istraživanja da bi se pokazala potpuna istinitost ove tvrdnje, a i da bi se utvrdila dugoročna stabilnost ovih konjugata *in vivo*. Ako ta istraživanja daju pozitivne rezultate, onda se mora odediti i koje su najefikasnije metode funkcionalizacije za poboljšanje CNT biokompatibilnosti za specifične načine primene. Agregacija CNT ometa istraživanja u ovoj oblasti, i uticaj ovog efekta je i dalje nepoznat.

Ostalo je još mnogo toga da se uradi u cilju utvrđivanja toksičnosti i biokompatibilnosti CNT. Očito je da rezultati dosadašnjih istraživanja upozoravaju da je potrebno pažljivo rukovanje sa nanocevima, i zahtevaju uvođenje mera bezbednosti u prostorije za proizvodnju i laboratorije. Uspeh tehnologija vezanih za CNT zavisi od nastavka istraživanja u oblasti toksikologije ugljeničnih nanocevi i materijala na bazi CNT.

2.11 Literatura

- [1] H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *The Fullerenes, New Horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon*, Cambridge University Press, New York, 1997.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic, New York, 1996.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162–3.
- [4] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354–8.
- [5] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56–8.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603–5.
- [7] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605–7.
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483–7.
- [9] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, D. C. Meyer, *Nature* 444 (2006) 286.
- [10] O.L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* 28 (1952) 88–95.
- [11] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, *Carbon* 44 (2006) 1621–3.
- [12] J. A.E. Gibson, *Nature* 1992, 359, 369.
- [13] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Catal.* 30 (1973) 86–95.
- [14] R.T.K. Baker, P.S. Harris, S. Terry, *Nature* 253 (1975) 37–9.
- [15] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335–9.
- [16] G.G. Tibbetts, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 187 (1984) 79.
- [17] G.G. Tibbetts, *Carbon* 22 (1984) 22–234.
- [18] G.G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 632–8.
- [19] H.G. Tennent, "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", U.S. Patent 4663230 May 5, 1987.
- [20] T.C. Maganas, A.L. Harrington, "Intermittent film deposition method and system", U.S. Patent 5143745 September 1, 1992.
- [21] Y. Ando, S. Iijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L107-L109.
- [22] C.H. Kiang, W.A. Goddard, R. Beyers, D.S. Bethune, *Carbon* 33 (1995) 903–14.
- [23] D.S. Bethune, *Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube*, Tsukuba, Japan. October 3-5, *Physica B* 323 (1-4) (2001) 90–6.
- [24] W.L. Guo, Y.F. Guo, H.J. Gao, Q.S. Zheng, W.Y. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 91125501.
- [25] Z.G. Mao, A. Garg, S.B. Sinnott, *Nanotechnology* 10 (1999) 273–7.
- [26] E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.Y. Park, M. Brink, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 156401.
- [27] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, M.M. Kappes, *Science* 301 (2003) 344–7.

- [28] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber, M.M. Kappes, H. von Lohneysen, *Nano Lett.* 3 (2003) 1019–23.
- [29] Tests verify carbon nanotube enable ultra high performance transistor, NEC Press Release (September 19, 2003).
- [30] J.Q. Wei, H.W. Zhu, D.H. Wu, B.Q. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4869–71.
- [31] L.X. Zheng, M.J. O'Connell, S.K. Doorn, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, E.A. Akhadorov, M.A. Hoffbauer, B.J. Roop, Q.X. Jia, R.C. Dye, D.E. Peterson, S.M. Huang, J. Liu, Y.T. Zhu, *Nat. Mater.* 3 (2004) 673–6.
- [32] M. Freitag, J. Chen, J. Tersoff, J.C. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 076803.
- [33] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer Science+Business Media, Inc., 2007.
- [34] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer, *Science* 280 (1998) 1744–6.
- [35] S. Sanvito, Y.K. Kwon, D. Tomanek, C.J. Lambert, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1974–7.
- [36] J. Che, T. Cagin, W.A. Goddard, *Nanotechnology* 11 (2000) 65–9.
- [37] W.A. Deheer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270 (1995) 1179–80.
- [38] E. Bekyarova, M.E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A.P. Yu, J.B. Gao, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5990–5.
- [39] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* 396 (1998) 323–4.
- [40] X.L. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 187401.
- [41] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 165–70.
- [42] D. Ugarte, *Nature* 359 (1992) 707–9.
- [43] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, *Science* 259 (1993) 346–8.
- [44] E.M. Brunzman, R. Sutton, E. Bortz, S. Kirkpatrick, K. Midelfort, J. Williams, P. Smith, M.E. Mchenry, S.A. Majetich, J.O. Artman, M. Degraef, S.W. Staley, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5882–4.
- [45] X.W. Wei, G.X. Zhu, C.J. Xia, Y. Ye, *Nanotechnology* 17 (2006) 4307–11.
- [46] M. Schlatter, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1781–7.
- [47] M. Shimada, S. Takigami, Y. Nakamura, Y. Abe, T. Iizuka, N. Makiyama, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 1121–6.
- [48] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* 297 (2002) 787–92.
- [49] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley, *Science* 275 (1997) 1922–5.
- [50] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1853–9.
- [51] A. Merkoci, *Microchim. Acta* 152 (2006) 157–74.
- [52] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Nature* 391 (1998) 59–62.
- [53] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Nature* 391 (1998) 62–4.
- [54] J.J. Gooding, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3049–60.

- [55] P.J.F. Harris, Carbon nanotubes and related structures, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1999.
- [56] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science* 265 (1994) 1850–2.
- [57] A.W. Scott, *Understanding Microwaves*, Wiley, New York, 1993.
- [58] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* 361 (1993) 333–4.
- [59] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. Vantendeloo, J. Vanlanduyt, *Science* 267 (1995) 1334–8.
- [60] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, *Science* 263 (1994) 1744–7.
- [61] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent, *Chem. Commun.* 12 (2003) 1442–3.
- [62] T. Dumitrica, C.M. Landis, B.I. Yakobson, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 182–8.
- [63] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K.L. Tan, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2548–51.
- [64] A. Kleiner, S. Eggert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 64 (2001) 113402/1–4.
- [65] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002) 201–20.
- [66] P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, *IUBMB Life* 49 (1999) 105–8.
- [67] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, *Science* 287 (2000) 637–40.
- [68] N. Yao, V. Lordi, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 84 1939–43.
- [69] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14013–9.
- [70] H. Ajiki, T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 505–14.
- [71] H. Ajiki, T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) 1255–66.
- [72] C. Dekker, *Physics Today* 52 (1999) 22–8.
- [73] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4613–6.
- [74] P.G. Collins, P. Avouris, *Nanotubes for Electronics*, *Scientific American* December 2000, 69.
- [75] C.M. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480–2.
- [76] J.H. Kim, K.W. Nam, S.B. Ma, K.B. Kim, *Carbon* 44 (2006) 1963–8.
- [77] I.H. Kim, J.H. Kim, B.W. Cho, K.B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1451–A1458.
- [78] I.H. Kim, J.H. Kim, B.W. Cho, Y.H. Lee, K.B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A989–A996.
- [79] L. Su, F. Gao, L.Q. Mao, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2651–7.
- [80] S.Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, M. Jablonski, *J. Lightwave Technol.* 22 (2004) 51–6.
- [81] U. Keller, D. Miller, G. Boyd, T. Chiu, J. Ferguson, M. Asorn, *Opt. Lett.* 17 (1992) 505–7.
- [82] V.J. Matsas, T.P. Newson, D.J. Richardson, D.J. Payne, *Electron. Lett.* 28 (1992) 1391–3.
- [83] A. Martinez, S. Uchida, Y.W. Song, T. Ishigure, S. Yamashita, *Opt. Express* 16 (2008) 11337–43.
- [84] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* 283 (1999) 512–4.

- [85] X. Murata, S. Yoshimoto, M. Kishida, D. Maeda, T. Yasuda, T. Ikuno, S. Honda, H. Okado, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, K. Oura, M. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 5336–8.
- [86] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, *Carbon* 44 (2006) 1034–47.
- [87] D.B.J. Pantarotto, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.* 10 (2004) 16–7.
- [88] N.W.S.Kam, T.C. Jessop, P.A. Wender, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6850–1.
- [89] C.A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W.A.H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. MacNee, K. Donaldson, *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 423–8.
- [90] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* 358 (1992) 220–222.
- [91] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49–54.
- [92] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Science* 296 (2002) 884–6.
- [93] N. Chopra, P.D. Kichambare, R. Andrews, B.J. Hinds, *Nano Lett.* 2 (2002) 1177–81.
- [94] M.A. Hamon, M.E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11292–3.
- [95] D. Srivastava, D.W. Brenner, J.D. Schall, K.D. Ausman, M. Yu, R.S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4330–7.
- [96] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, *Adv. Mater.* 17 (2005) 17–29.
- [97] L. Dong, K.L. Joseph, C.M. Witkowski, M.M. Craig, *Nanotechnology* 19 (2008) 255702.
- [98] L. Meng, C. Fu, Q. Lu, *Progress in Natural Science* 19 (2009) 801–10.
- [99] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1105–13.
- [100] J.L. Bahr, J.M. Tour, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1952–8.
- [101] S.B. Sinnott, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2002) 113–23.
- [102] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chemistry* 9 (2003) 4000–8.
- [103] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105–36.
- [104] J. Wang, Y. Lin, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 619–26.
- [105] L. Dai, A.W.H. Mau, *Adv. Mater.* 13 (2001) 899–913.
- [106] K.S. Coleman, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 103 (2007) 392–406.
- [107] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* 1 (2005) 180–92.
- [108] S. Daniel, T.P. Rao, K.S. Rao, S.U. Rani, G.R.K. Naidu, H.Y. Lee, T. Kawai, *Sens. Actuators, B* 122 (2007) 672–82.
- [109] A. Bianco, K. Kostarelos, C.D. Partidos, M. Prato, *Chem. Commun.* (2005) 571–7.
- [110] Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K.A.S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y.P. Sun, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 527–41.
- [111] X. Wang, F. Liu, G.T.S. Andavan, X. Jing, K. Singh, V.R. Yazdanpanah, N. Bruque, R.R. Pandey, R. Lake, M. Ozkan, K.L. Wang, C.S. Ozkan, *Small* 2 (2006) 1356–65.
- [112] A. Erdem, *Talanta* 74 (2007) 318–25.
- [113] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top Curr. Chem.* 245 (2005) 193–237.

- [114] M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Adv. Mater.* 11 (1999) 834–40.
- [115] A. Kukovecz, C. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, A. Hirsch, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6374–80.
- [116] J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, P.C. Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2525–8.
- [117] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* 7 (1995) 275–6.
- [118] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253–6.
- [119] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science* 282 (1998) 95–8.
- [120] R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* (1995) 1355–6.
- [121] K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang, *Carbon* 34 (1996) 34 814–6.
- [122] M. Monthieux, B.W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, *Carbon* 39 (2001) 1251–72.
- [123] A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Nano Lett.* 1 (2001) 361–3.
- [124] Y. Qin, J. Shi, W. Wu, X. Li, Z. Guo, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12899–901.
- [125] Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, W.H. Lee, E.C. Dickey, E.A. Grulke, J.C. Pendergrass, A. Chavan, B.E. Haley, R.E. Smalley, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 13 2423–31.
- [126] B. Zhao, H. Hu, R.C. Haddon, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 71–6.
- [127] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.* 2 (2002) 369–73.
- [128] M.G.C. Kahn, S. Banerjee, S.S. Wong, *Nano Lett.* 2 (2002) 1215–8.
- [129] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3370–5.
- [130] Y. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5348–9.
- [131] Y. -P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L.A. Riddle, Y.J. Yu, D.L. Carroll, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2864–9.
- [132] K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L.A. Riddle, D.L. Carroll, Y.-P. Sun, *Nano Lett.* 1 (2001) 439–41.
- [133] S. Niyogy, H. Hu, M.A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S.M. Rozenhak, J. Chen, M.E. Itkis, M.S. Meier, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 733–4.
- [134] D. Chattopadhyay, S. Lastella, S. Kim, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 728–9.
- [135] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Nature* 394 (1998) 52–5.
- [136] B. Li, Z. Shi, Y. Lian, Z. Gu, *Chem. Lett.* (2001) 598–9.

- [137] M.A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H.M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing* 74 (2002) 333–8.
- [138] M. Alvaro, C. Aprile, P. Atienzar, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7692–7.
- [139] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1096–1104.
- [140] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 412–3.
- [141] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 170–6.
- [142] J.K. Lim, W.S. Yun, M. Yoon, S.K. Lee, C.H. Kim, K. Kim, S.K. Kim, *Synth. Met.* 139 (2003) 521–7.
- [143] Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi, Z. Gu, *Langmuir* 16 (2000) 3569–73.
- [144] A. Bianco, M. Prato, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1765–8.
- [145] W. Huang, S. Taylor, K. Fu, Y. Lin, D. Zhang, T.W. Hanks, A.M. Rao, Y.-P. Sun, *Nano Lett.* 2 (2002) 311–4.
- [146] T. Yim, J. Liu, Y. Lu, R.S. Kane, J.S. Dordick, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12200–1.
- [147] S.E. Baker, W. Cai, T.L. Lassetter, K.P. Weidkamp, R.J. Hamers, *Nano Lett.* 2 (2002) 1413–7.
- [148] M. Hazani, R. Naaman, F. Hennrich, M.M. Kappes, *Nano Lett.* 3 (2003) 153–5.
- [149] K.A. Williams, P.T.M. Veenhuizen, B.G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, *Nature* 420 (2002) 761–1.
- [150] J.J. Gooding, R. Wibowo, J. Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F.J. Mearns, J.G. Shapter, D.B. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9006–7.
- [151] B.R. Azamian, K.S. Coleman, J.J. Davis, N. Hanson, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* 4 (2002) 366–7.
- [152] S. Banerjee, S.S. Wong, *Nano Lett.* 2 (2002) 195–200.
- [153] S. Ravindran, S. Chaudhary, B. Colburn, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Nano Lett.* 3 (2003) 447–53.
- [154] J.M. Haremza, M.A. Hahn, T.D. Krauss, S. Chen, J. Calcines, *Nano Lett.* 2 (2002) 1253–8.
- [155] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 337–58.
- [156] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Science* 298 (2002) 2361–6.
- [157] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* (1998), 296 188–94.
- [158] E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4318–22.
- [159] V.N. Khabashesku, W.E. Billups, J.L. Margrave, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1087–95.
- [160] V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis, D. Petridis, *Chem. Mater.* 17 (2005), 1613–7.
- [161] V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.P. Briand, M. Prato, *Chem. Commun.* 24 (2002) 3050–1.
- [162] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 760–1.

- [163] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 4002–5.
- [164] S. Pekker, J.P. Salvetat, E. Jakab, J.M. Bonard, L. Forro, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7938–43.
- [165] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536–42.
- [166] S.E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1353–5.
- [167] C.A. Dyke, J.M. Tour, *Nano Lett.* 3 (2003) 1215–8.
- [168] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, *Science* 301 (2003) 1519–22.
- [169] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8566–80.
- [170] K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8722–3.
- [171] N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, H. Shinohara, *Chem. Commun.* 18 (2002) 2010–1.
- [172] S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8940–8.
- [173] A. Penicaud, P. Poulin, A. Derre, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8–9.
- [174] J. Zhang, J.K. Lee, Y. Wu, R.W. Murray, *Nano Lett.* 3 (2003) 403–7.
- [175] K.A.S. Fernando, Y. Lin, W. Wang, S. Kumar, B. Zhou, S.Y. Xie, L.T. Cureton, Y.P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10234–5.
- [176] L.S. Fifield, L.R. Dalton, R.S. Addleman, R.A. Galhotra, M.H. Engelhard, G.E. Fryxell, C.L. Aardahl, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8737–41.
- [177] H. Paloniemi, T. Aeaeritalo, T. Laiho, H. Like, N. Kocharova, K. Haapakka, F. Terzi, R. Seeber, J. Lukkari, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8634–42.
- [178] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.* 3 (2003) 269–73.
- [179] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899–912.
- [180] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1008–17.
- [181] H. Murakami, N. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 16–27.
- [182] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7935–6.
- [183] G.N. Ostojic, J.R. Ireland, M.C. Hersam, *Langmuir* 24 (2008) 9784–9.
- [184] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, H. Li, G. Sun, Q. Xin, *Carbon* 42 (2004) 436–9.
- [185] Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei, R.V. Hull, *Langmuir* 21 (2005) 4185–90.
- [186] Y. Wang, X. Xu, Z. Tian, Y. Zong, H. Cheng, C. Lin, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2542–9.
- [187] L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.X. Guo, L. Dai, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2002) 747–52.
- [188] D.Q. Yang, B. Hennequin, E. Sacher, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5033–8.
- [189] L. Han, W. Wu, F.L. Kirk, J. Luo, M.M. Maye, N.N. Kariuki, Y. Lin, C. Wang, C.J. Zhong, *Langmuir* 20 (2004) 6019–25.

- [190] B. Kim, W.M. Sigmund, *Langmuir* 20 (2004) 8239–42.
- [191] G.M.A. Rahman, D.M. Guldi, E. Zambon, L. Pasquato, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Small* 1 (2005) 527–30.
- [192] T. Nakamura, T. Ohana, M. Ishihara, A. Tanaka, Y. Koga, *Chem. Lett.* 35 (2006) 742–3.
- [193] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon* 44 (2006) 1624–52.
- [194] D.M. Bigg, D.E. Stutz, *Polym. Compos.* 4 (1983) 40–6.
- [195] D.M. Bigg, *Polym. Compos.* 7 (1986) 69–75.
- [196] M.L. Clingerman, J.A. King, K.H. Schulz, J.D. Meyers, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1341–56.
- [197] E.P. Mamunya, V.V. Davidenko, E.V. Lebedev, *Compos. Interfaces* 4 (1997) 169–76.
- [198] D.S. McLachlan, C. Chiteme, C. Park, K.E. Wise, S.E. Lowther, P.T. Lillehei, E.J. Siochi, J.S. Harrison, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 43 (2005) 3273–87.
- [199] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, *Macromolecules* 39 (2006) 5194–205.
- [200] S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules* 36 (2003) 9678–80.
- [201] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 161909/1–161909/3.
- [202] S. Badaire, P. Poulin, M. Maugey, C. Zakri, *Langmuir* 20 (2004) 10367–70.
- [203] M.L. De la Chapelle, C. Stephan, T.P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, E. Munoz, A. Benito, W.K. Maser, M.T. Martinez, G.F. De la Fuente, T. Guillard, G. Flamant, L. Alvarez, D. Laplaze, *Synth. Met.* 103 (1999) 2510–2.
- [204] J.M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W.J. Blau, P. Bernier, O. Chauvet, *Synth. Met.* 121 (2001) 1215–6.
- [205] A. Dufresne, M. Paillet, J.L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes, S. Cui, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3915–23.
- [206] O. Probst, E.M. Moore, D.E. Resasco, B.P. Grady, *Polymer* 45 (2004) 4437–43.
- [207] F. Dalmas, L. Chazeau, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, R. Dendievel, J.Y. Cavaille, L. Forro, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 43 (2005) 1186–97.
- [208] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 395–403.
- [209] O. Breuer, U. Sundararaj, *Polym. Compos.* 25 (2004) 630–45.
- [210] P. Poetschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, H. Goering, *Compos. Interfaces* 10 (2003) 389–404.
- [211] Z. Jin, K. Pramoda, G. Xu, S.H. Goh, *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001) 43–7.
- [212] A. De Heer Walt, *MRS Bull.* 29 (2004) 281–5.
- [213] T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.-D. Zhang, *Macromolecules* 37 (2004) 7214–22.
- [214] W.D. Zhang, L. Shen, I.Y. Phang, T. Liu, *Macromolecules* 37 (2004) 256–9.
- [215] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Polymer* 44 (2003) 2373–7.

- [216] E.J. Siochi, D.C. Working, C. Park, P.T. Lillehei, J.H. Rouse, C.C. Topping, A.R. Bhattacharyya, S. Kumar, *Composites Part B* 35B (2004) 439–46.
- [217] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 219–25.
- [218] Z. Jin, K.P. Pramoda, S.H. Goh, G. Xu, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 271–8.
- [219] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A* 271 (1999) 395–400.
- [220] C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, F.T. Fisher, R. Ruoff, V.M. Castano, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4470–5.
- [221] K.W. Putz, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti, P.F. Green, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 42 (2004) 2286–93.
- [222] S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, V.A. Richard; C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, W.A. Peter,, *Macromolecules* 35 (2002) 9039–43.
- [223] C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D.W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, H.C. Charles, *Polymer* 46 (2005) 5125–32.
- [224] C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, R.E. Crooks, S.J. Joseph, S.E. Lowther, J.W. Connell, E.J. Siochi, J.S. Harrison, T.L. St. Clair, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 303–8.
- [224] C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, R.E. Crooks, S.J. Joseph, S.E. Lowther, J.W. Connell, E.J. Siochi, J.S. Harrison, T.L. St. Clair, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 303–8.
- [225] F.H. Gojny, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 2303–8.
- [226] Y. Zheng, J. Zhang, Y. Xiaodong, W. Chen, R. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1755–61.
- [227] X. Liu, M.B. Chan-Park, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 3414–9.
- [228] G.L. Hwang, Y.T. Shieh, K.C. Hwang, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 487–91.
- [229] M. Wang, K.P. Pramoda, S.H. Goh, *Carbon* 44 (2006) 613–7.
- [230] M. Wang, J.H. Shi, K.P. Pramoda, S.H. Goh, *Nanotechnology* 18 (2007) 235701.
- [231] T. Ramanathan, H. Liu, L.C. Brinson, *J. Polym. Sci. B* 43 (2005) 2269–79.
- [232] S. Pande, R.B. Mathur, B.P. Singh, T.L. Dhami, *Polym. Compos.* 30 (2009) 1312–7.
- [233] M. Toyoda, R. Kohara, T. Tsumura, H. Mutoh, M. Sakai, *Mater. Sci. Eng., B* 161 (2009) 202–4.
- [234] R. Ormsby, T. McNally, C. Mitchell, N. Dunne, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, Article in Press, DOI: 10.1007/s10856-009-3960-5.
- [235] R.H. Norman, *Conductive rubbers and plastics*, Elsevier, Amsterdam, 1970.
- [236] J.C. Huang, *Adv. Polym. Tech.* 21 (2002) 299–313.
- [237] J.M. Margolis, *Conductive polymers and plastics*, Chapman and Hall, New York, 1989.
- [238] Y.F. Buys, T. Aoyama, S. Akasaka, S. Asai, M. Sumita, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 200–5.
- [239] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chem. Phys. Lett.* 330(2000) 219–25.

- [240] C. Stephan, T.P. Nguyen, B. Lahr, W. Blau, S. Lefrant, O. Chauvet, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 396–400.
- [241] F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41 (2003) 3333–8.
- [242] M. Li, X. Wang, R. Tian, F. Liu, H. Hu, R. Chen, H. Zheng, L. Wan, *Composites Part A* 40 (2009) 413–7.
- [243] Y.L. Huang, S.M. Yuen, C.C.M. Ma, C.Y. Chuang, K.C. Yu, C.C. Teng, H.W. Tien, Y.C. Chiu, S.Y. Wu, S.H. Liao, F.B. Weng, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1991–6.
- [244] N.Ch. Das, Y. Liu, K. Yang, W. Peng, S. Maiti, H. Wang, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1627–34.
- [245] L.M. Clayton, A.K. Sikder, A. Kumar, M. Cinke, M. Meyyappan, T.G. Gerasimov, J.P. Harmon, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 101–6.
- [246] W.T. Hong, N.H. Tai, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1577–81.
- [247] H. Dai, *Surf. Sci.* 500 (2002) 218–41.
- [248] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4788–97.
- [249] M.S. Mauter, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843–59.
- [250] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224–31.
- [251] K. Yang, W. Wu, Q. Jing, L. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7931–6.
- [252] H. Katsumata, T. Matsumoto, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Microchem. J.* 88 (2008) 82–6.
- [253] Y. Liu, Y. Li, X.P. Yan, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1536–43.
- [254] D. Xu, X. Tan, C. Chen, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 407–16.
- [255] C. Lu, C. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1932–40.
- [256] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 357–65.
- [257] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, C. Liang, J. Qiu, *Langmuir* 24 (2008) 11701–10.
- [258] C. Lu, H. Chiu, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 462–8.
- [259] H. Yan, A.J. Gong, H.S. He, J. Zhou, Y.X. Wei, L. Lv, *Chemosphere* 62 (2006) 142–8.
- [260] H.F. Lecoanet, J.Y. Bottero, M.R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5164–9.
- [261] C.S. Lu, Y.L. Chung, K.F. Chang, *Water Res.* 39 (2005) 1183–9.
- [262] A. Alexiadis, S. Kassinos, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2047–56.
- [263] S. Joseph, N. R. Aluru, *Nano Lett.* 8 (2008) 452–8.
- [264] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes, *Nature* 452 (2008) 301–10.
- [265] K.B. Jirage, J.C. Hulteen, C.R. Martin, *Science* 278 (1997) 655–8.
- [266] A.S. Brady-Estevez, S. Kang, M. Elimelech, *Small* 4 (2008) 481–4.
- [267] M. Majumder, N. Chopra, B.J. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9062–70.
- [268] B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 69–75.
- [269] S.B. Maa, K.W. Namb, W.S. Yoon, S.M. Bak, X.Q. Yang, B.W. Cho, K.B. Kim, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1575–8.

- [270] R.H. Baughman, C.X. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* 284 (1999) 1340–4.
- [271] V.V.N. Obreja, *Physica E* 40 (2008) 2596–2605.
- [272] C. Du, N. Pan, *J. Power Sources* 160 (2006) 1487–94.
- [273] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–85.
- [274] C.T. Hsieh, Y.W. Chou, W.Y. Chen, *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 233–40.
- [275] J.J. Niu, J.N. Wang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8058–63.
- [276] A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3998–4004.
- [277] Z.Z. Zhu, Z. Wang, H.L. Li, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2934–40.
- [278] L. Yang, J. Chen, X. Wei, B. Liu, Y. Kuang, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 777–84.
- [279] F. Kuemmeth, S. Ilani, D.C. Ralph, P.L. McEuen, *Nature* 452 (2008) 448–52.
- [280] A. Kongkanand, R.M. Dominguez, P.V. Kamat, *Nano Lett.* 7 (2007) 676–80.
- [281] S.N. Kim, J.F. Rusling, F. Papadimitrakopoulos, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3214–28.
- [282] F. Wang, H. Gu, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5392–3.
- [283] F. Le Floch, A. Thuaille, G. Bidan, J.P. Simonato, *Nanotechnology* 20 (2009) 145705.
- [284] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* 294 (2001) 1317–20.
- [285] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2447–9.
- [286] D.A. Walters, M.J. Casavant, X.C. Qin, C.B. Huffman, P.J. Boul, L.M. Ericson, E.H. Haroz, M.J. O'Connell, K. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 338 (2001) 14–20.
- [287] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 269 (1995) 1550–3.
- [288] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1172–4.
- [289] N.S. Lee, D.S. Chung, I.T. Han, J.H. Kang, Y.S. Choi, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, W.K. Yi, M.J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, J.H. You, S.H. Jo, C.G. Lee, J.M. Kim, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 265–70.
- [290] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* 38 (2000) 169–82.
- [291] R. Rosen, W. Simendinger, C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1668–70.
- [292] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2578–80.
- [293] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stockli, L. Forro, A. Chatelain, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 245–54.
- [294] M.J. Biercuk, M.C. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, J.E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2767–9.
- [295] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2868–70.
- [296] R.H. Baughman, *Science* 290 (2000) 1310–1.
- [297] H. Hu, Y. Ni, V. Montana, R.C. Haddon, V. Parpura, *Nano Lett.* 4 (2004) 507–11.

- [298] J. Chen, S. Chen, X. Zhao, L.V. Kuznetsova, S.S. Wong, I. Ojima, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16778–85.
- [299] M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 60–8.
- [300] Z. Liu, W. Cai, L. He, N. Nakayama, K. Chen, X. Sun, X. Chen, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 47–52.
- [301] R.P. Feazell, N. Nakayama-Ratchford, H. Dai, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8438–9.
- [302] H. Ali-Boucetta, K.T. Al-Jamal, D. McCarthy, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *Chem. Commun.* (2008) 459–61.
- [303] Z. Liu, X. Sun, N. Nakayama-Ratchford, H. Dai, *ACS Nano* 1 (2007) 50–6.
- [304] S.T. Stern, S.E. McNeil, *Toxicol. Sci.* 101 (2008) 4–21.
- [305] M.C. Lomer, R.P. Thompson, J.J. Powell, *Proc. Nutr. Soc.* 61 (2002) 123–30.
- [306] L. Barregard, G. Sallsten, P. Gustafson, L. Andersson, L. Johansson, S. Basu, L. Stigendal, *Inhal. Toxicol.* 18 (2006) 845–53.
- [307] M.J. Utell, M.W. Frampton, *J. Aerosol Med.* 13 (2000) 355–9.
- [308] A. Elder, G. Oberdorster, *Clin. Occup. Environ. Med.* 5 (2006) 785–96.
- [309] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Lison, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207 (2005) 221–31.
- [310] C.-W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R.L. Hunter, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 126–34.
- [311] D.B. Warheit, B.R. Laurence, K.L. Reed, D.H. Roach, G.A.M. Reynolds, T.R. Webb, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 117–25.
- [312] A. Huczko, H. Lange, E. Calko, H. Grubeck-Jaworska, P. Droszcz, *Fullerene Sci. Technol.* 9 (2001) 251–4.
- [313] R.F. Service, *Science* 300 (2003) 243.
- [314] M. Bottini, S. Bruckner, K. Nika, N. Bottini, S. Bellucci, A. Magrini, A. Bergamaschi, T. Mustelin, *Toxicol. Lett.* 160 (2006) 121–6.
- [315] A.A. Shvedova, V. Castranova, E.R. Kisin, D. Schwegler-Berry, A.R. Murray, V.Z. Gandelsman, A. Maynard, P. Baron, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* 66 (2003) 1909–26.

POGLAVLJE 3

Sinteza, karakterizacija i citotoksičnost amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi

U ovom poglavlju opisana je kovalentna funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT) pomoću amina. Funkcionalizacija je izvršena hemijskom modifikacijom karboksilnih grupa koje su uvedene na površinu nanocevi metodom oksidacije u smeši koncentrovanih kiselina. MWCNT su funkcionalizovane etilendiaminom (EDA), 1,6-heksandiaminom (HDA), dietilentriaminom (DETA), trietilentetraaminom (TETA) i 1,4-fenilendiaminom (PDA) pomoću O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronium heksafluorofosfata (N-HATU) i N,N-diizopropiletilamina (DIEA). Kuplujući agens N-HATU omogućuje veću brzinu reakcije funkcionalizacije u odnosu na postojeće metode sinteze amida. Dobijeni uzorci su karakterisani različitim tehnikama, kao što su: FTIR, XRD, elementarna analiza, TGA, SEM, TEM, STM, UV-vis spektroskopija i ciklična voltometrija. MWCNT funkcionalizovane sa PDA i EDA poseduju najbolja disperzibilna i elektrohemijska svojstva. Funkcionalizovane MWCNT, u koncentracijama od 1 do 50 µg/ml, nisu citotoksične za fibroblastnu, L929 ćelijsku liniju. Međutim, koncentracije MWCNT veće od 10 µg/ml smanjuju rast ćelija i u tom smislu ovaj nalaz je u pozitivnoj korelaciji sa stepenom njihove internalizacije od strane L929 ćelija.

3.1 Uvod

Od kada su otkrivene 1991. godine od strane Iijime [1], ugljenične nanocevi (CNT) su postale predmet interesovanja naučne i stručne javnosti u mnogim oblastima nauke, kao i inženjerstva, zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava koja im omogućavaju široku primenu [2-6]. Međutim, primena CNT u velikoj meri je onemogućena njihovom slabom disperzijom u rastvaračima i polimerima, usled jakih Van der Valsovih interakcija koje dovode do formiranja agregata nanocevi [7]. Uobičajeni postupak za poboljšanje disperzije nanocevi, koja uvećava mogućnosti njihove primene, je hemijska funkcionalizacija. Hemijska funkcionalizacija dovodi do uspostavljanja hemijskih, kovalentnih ili nekovalentnih veza, između nanocevi i materijala od interesa. Kovalentna modifikacija nanocevi je dobro opisana u nekoliko preglednih radova [7-9]. Načelno, glavni pristupi funkcionalizacije uključuju: (i) amidaciju ili esterifikaciju oksidovanih CNT, (ii) funkcionalizaciju različitim grupama direktno na netretirane CNT. Među različitim tipovima funkcionalizacije posebno je zanimljiva amino-funkcionalizacija CNT, jer je amino grupa vrlo reaktivna i omogućuje reakcije sa mnogim hemijskim vrstama, kao što su: polimeri [10-17], biološki sistemi [5,6,18-24], metalna [9] i mnoga druga jedinjenja.

Polazne CNT obično su tretirane koncentrovanim kiselinama ili drugim oksidacionim postupcima radi uvođenja kiseoničnih grupa, kao što su karboksilne grupe, na krajeve ili na bočne strane CNT. Ove funkcionalne grupe se potom vezuju za amine, bilo reakcijom sa tionil-hloridom (SOCl_2), pa tako nastali hloridi se tretiraju aminima ili alkoholima i grade amide ili estre [13-16,18-20,25-27], ili preko nastalih diimida koji u reakciji sa aminima formiraju amidnu vezu [17,21-23]. Ovakve metode funkcionalizacije zahtevaju nekoliko dana za izvođenje reakcije. Zbog široke primene amino grupa, postoji potreba za razvojem metode za brzu i efikasnu hemijsku funkcionalizaciju CNT.

Amino-funkcionalizacija nanocevi je ključni korak za uspostavljanje kovalentnih veza između CNT i biomolekula, jer amino grupe deluju kao hemijski mostovi između MWCNT i materijala od interesa. Ovakvi sistemi se najčešće upotrebljavaju kao prekursori za složenije strukture supramolekula i kao visoko selektivni, reverzibilni, biosenzori [15,17,18,24,28,29]. Od izuzetnog značaja su toksikološka ispitivanja i identifikacija jedinjenja koja mogu reagovati sa biološkim materijalima. Nekoliko studija biokompatibilnosti i citotoksičnosti CNT je objavljeno u poslednjih nekoliko godina [30-37]. Međutim, i dalje ostaje pitanje da li citotoksičnost potiče od samih CNT ili od nečistoća, kao što su čestice metala ili amorfne strukture ugljenika. Studije koje pokazuju dobru viabilnost ćelija, uglavnom se odnose na neku vrstu prečišćavanja ili funkcionalizacije CNT. Neki autori smatraju da je funkcionalizacija potrebna da bi se povećala viabilnost ćelija. Drugi, naprotiv, pokazuju da funkcionalizacija povećava citotoksičnost. Pitanje viabilnosti ćelija i citotoksičnosti CNT je prilično kontraverzno, tako da su neophodne nove studije, kako bi se objasnili pravi razlozi za razlike među najvećim delom rezultata objavljenih u literaturi [32].

U ovoj studiji opisana je vremenski efikasna amino-funkcionalizacija MWCNT koja je izvedena kroz dva različita protokola [38]. Oba protokola se zasnivaju na hemijskoj reakciji karboksilnih grupa koje su uvedene na površinu MWCNT hemijskom oksidacijom. Prvi protokol se odnosi na direktnu reakciju tečnih amina sa karboksilnim grupama, pomoću kuplujućeg agensa *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronium heksafluorofosfata (N-HATU). Ovaj postupak je sličan postupaku koji su razvili Ramanathan i saradnici [39]. Oni su funkcionalizovali SWCNT etilendiaminom (EDA) koristeći HATU. Drugi protokol se odnosi na čvrste amine i prvi put je prikazan u radu [38]. Formiranje amidne veze ovim protokolom ostvaruje se kroz dva koraka. Prvi korak predstavlja preaktivaciju karboksilnih grupa sa N-HATU i *N,N*-diizopropiletilaminom (DIEA), dok se u drugom koraku odigrava reakcija tako dobijenog estera sa aminom koji je rastvoren u *N,N*-dimetilformamidu (DMF). MWCNT su modifikovane sa pet različitih amina i urađena je detaljna karakterizacija u zavisnosti od strukture i količine kovalentno vezanih organskih molekula. Elektrohemijska kapacitivnost oksidovanih i aminima modifikovanih MWCNT ispitana je cikličnom voltametrijom u 1,0 M KCl. Redoks reakcija $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ je korišćena za poređenje svojstava prenosa naelektrisanja različito modifikovanih MWCNT. Efekti amina na citotoksičnost MWCNT komparativno su studirani na L929 fibroblastnoj ćelijskoj liniji miševa.

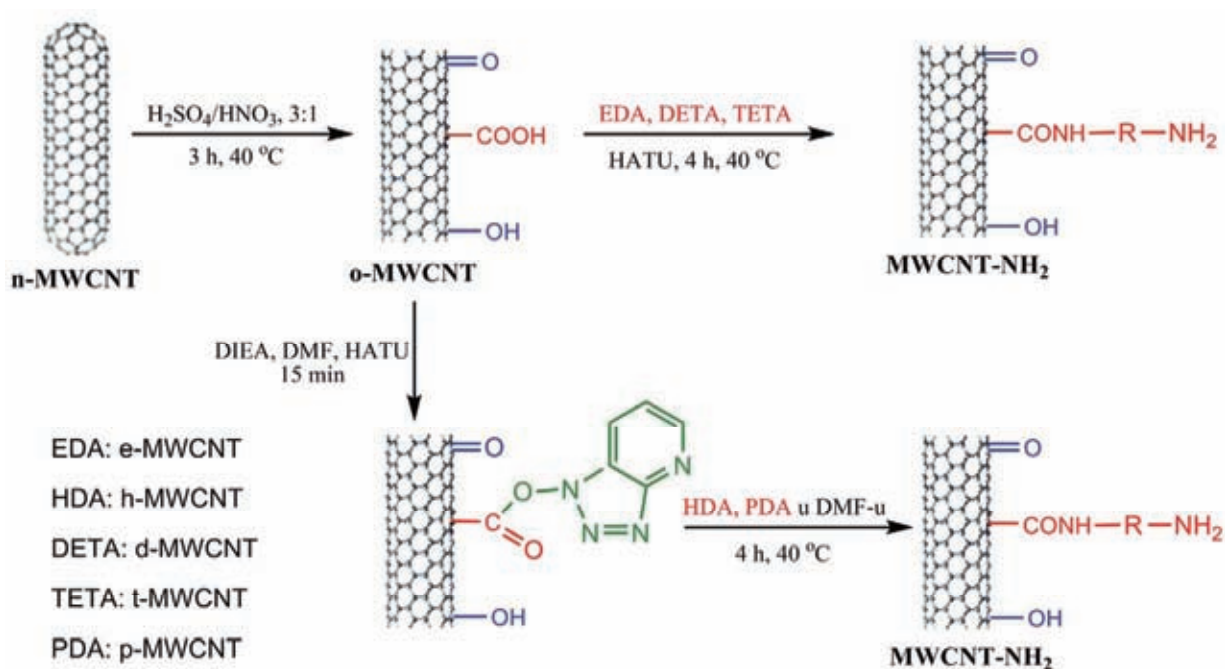
3.2 Eksperimentalni deo

3.2.1 Materijali

MWCNT su korišćene bez prethodnog prečišćavanja, a proizvedene su hemijskom depozicijom iz parne faze. Čistoća MWCNT je preko 95 mas.%, spoljašnji i unutrašnji prečnici su 20-30 nm i 5-10 nm, a dužina je 0,5-200 μm . DMF je prečišćen i osušen, kako bi se uklonili i tragovi vode [40]. Sve ostale hemikalije, kao što su: tečni amini (EDA, dietilentriamin (DETA), trietilentetraamin (TETA)), čvrsti amini (1,6-heksandiamin (HDA), 1,4-fenilendiamin (PDA)), DIEA, N-HATU, *N*-butilmorfolin (NBM), koncentrovana sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrovana azotna kiselina (HNO_3) i metanol, su korišćene kao što su dobijene od proizvođača. Dejonizovana voda (DI) (otpornosti od 18 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) korišćena je za ispiranje uzoraka i pripremu rastvora. Sve hemikalije, kao i MWCNT, su kupljene od Sigma-Aldrich-a.

3.2.2 Oksidacija MWCNT

Količina od 110 mg netretiranih MWCNT (n-MWCNT), najpre je tretirana smešom (120 ml) koncentrovanih kiselina ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ u odnosu, V/V-3:1) (Slika 3.1). Ova smeša je ultrazvučno tretirana 3 h pri 40 °C, da bi se uvele karboksilne grupe na površinu MWCNT [41]. Nakon hlađenja do sobne temperature, oksidovane MWCNT (o-MWCNT) su ukapane u 300 ml hladne DI vode, a zatim filtrirane pomoću vakuuma kroz 0,05 μm PTFE filter. Filtrant je ispiran DI vodom do neutralnog pH. Uzorak je osušen u vakuum sušnici na 80 °C, tokom 8 h.



Slika 3.1. Šematski prikaz funkcionalizacije MWCNT.

3.2.3 Funkcionalizacija MWCNT aminima

Količina od 100 mg oksidovanih nanocevi je dispergovana u 60 ml tečnog amina. Dodat je kuplujući agens N-HATU (8 mg) i disperzija je ultrazvučno tretirana 4 h, na 40 °C (Slika 3.1). U slučaju čvrstih amina, pripremljena je smeša od: 100 mg o-MWCNT, 8 mg N-HATU, 10 µl DIEA (molarni odnos N-HATU:DIEA je 1:3) i 3 ml osušenog DMF-a, kako bi se podstakla aktivacija karboksilnih grupa pomoću DIEA (Slika 3.1). Nakon 15 minuta aktivacije, dodati su u smešu čvrsti amini rastvoreni u osušenom DMF-u (20 g amina/100 ml DMF-a). Dobijena smeša je ultrazvučno tretirana 4 h, na 40 °C. U proizvod je dodato 300 ml metanola, a zatim je profiltriran pod vakuumom koristeći 0,05 µm PTFE filter, posle čega je filtrant ispran u višku metanola. Funkcionalizovane MWCNT su osušene u vakuum sušnici na 60 °C, tokom 8 h. U Tabeli 3.1 su date strukturne formule korišćenih amina, kao i skraćenice koje su uvedene za svaki od amina i dobijenih konjugata, MWCNT/amin. U Tabeli 3.2 dati su primenjeni reakcioni uslovi za svaki od amina.

Tabela 3.1. Strukturne formule upotrebljenih amina i njihove skraćenice.

Dobijeni uzorak	Amin	Oznaka amina	Strukturna formula amina
1. e-MWCNT	etilendiamin	EDA (L*)	
2. h-MWCNT	1,6 heksandiamin	HDA (S*)	
3. d-MWCNT	dietilentriamin	DETA (L*)	
4. t-MWCNT	trietilentetraamin	TETA (L*)	
5. p-MWCNT	1,4 fenilendiamin	PDA (S*)	

*L – tečan amin, S – čvrst amin

Tabela 3.2. Reakcioni uslovi za svaki od amina.

Polazne čestice	Amin	Kuplujući agens	Agens za preaktivaciju	Rastvarač	Reakciona temperatura [°C]
o-MWCNT	EDA	N-HATU	-	-	40
o-MWCNT	HDA	N-HATU	DIEA/DMF	DMF	40
o-MWCNT	DETA	N-HATU	-	-	40
o-MWCNT	TETA	N-HATU	-	-	40
o-MWCNT	PDA	N-HATU	DIEA/DMF	DMF	40

3.2.4 Karakterizacija MWCNT

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR), netretiranih MWCNT, oksidovanih MWCNT i amino-funkcionalizovanih MWCNT, snimani su u transmissionom modu, između 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću BOMEM spektrometra (Broun & Hartmann). Svi 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 pločicu pomoću hidraulične prese.

Elementarna analiza je urađena pomoću VARIO EL III elementarnog analizatora.

Rentgenska difrakcija (XRD) je urađena pomoću BRUKER D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ zračenja, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Podaci su prikupljeni u rasponu 2θ od 10° do 100° , sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom od 8s.

Morfologija uzoraka je ispitana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) JEOL-JSM 5800 na 20 kV. Slike su dobijene tako što su prahovi najpre dispergovani u etanolu i potom nakapani na provodnu traku, a rastvarač je ostavljen na vazduhu da otpari pre SEM analize.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je izvedena na TECNAI-FEG F20 elektronskom mikroskopu na 200 kV.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je urađena pomoću TA Instruments SDT Q600 na 20°C do 800°C , pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$ i protokom azota od 200 ml/min.

Disperzibilnost MWCNT ispitivana je pomoću UV-vis spektroskopije. Disperzije određenih koncentracija su pripremljene ultrazvučnim tretmanom, tokom 1 h. Nakon 4 h spektri disperzija snimljeni su na Shimadzu UV1700 spektrometru.

Skenirajuća tunelska mikroskopija (STM) uzoraka urađena je na instrumentu tipa Digital Instruments Nanoscope MultiMode IIIe (VEECO Instruments), pod ambijentalnim uslovima, pomoću elektrohemijski naoštrenog tipa od volframske žice. Kontrola tipa je vršena na sveže očišćenom, visoko orijentisanom pirolitičkom grafitu (HOPG). Netretirane i funkcionalizovane nanocevi su dispergovane u apsolutnom etanolu, pomoću vorteks šejkera, tokom 10 min. Nekoliko kapljica ovako pripremljene disperzije nanešeno je na površinu HOPG-a i rastvarač je ostavljen da ispari. Tipični uslovi snimanja bili su: tunelirajuća struja $I_T = 1,0 \pm 0,1 \text{ nA}$ i napon $U_{\text{SB}} = 7,5 \pm 0,5 \text{ mV}$. Sve slike topografija snimane su u konstantnom strujnom modu. STM slike su obrađene pomoću WSxM programa (Nanotec Electronica) [42].

3.2.5 Elektrohemijska karakterizacija tankih slojeva MWCNT

Netretirane i funkcionalizovane MWCNT su nanete na Au podlogu u tankom sloju. Disperzija MWCNT je pripremljena mešanjem 2,0 mg uzorka u 1 ml DI vode i 50 μl rastvora Nafiona[®] (5 mas.%, 1100 E.W., Sigma), koji je dodat kako bi se povećalo prijanjanje praha za podlogu. Nakon 1 h tretiranja u ultrazvučnom kupatilu, 10 μl disperzije je naneto na Au elektrodu (Tacussel rotirajuća disk elektroda, prečnika 5 mm) i ostavljeno da se suši preko noći na vazduhu. U merenjima je korišćena standardna elektrohemijska ćelija sa platinskom

žicom velike površine, kao pomoćnom elektrodom i zasićenom kalomelovom elektrodom (SCE) kao referentnom elektrodom. Elektrohemijska svojstva slojeva MWCNT su ispitivana cikličnom voltametrijom u 1,0 M KCl (Lach-ner), u odsustvu i prisustvu 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ (Merck). Nakon unošenja u elektrolit, elektroda sa tankim filmom MWCNT je ciklizirana u oblasti potencijala od 0,0 do 0,6 V u odnosu na SCE, tokom 10 ciklusa, pri brzini promene potencijala od 0,100 V/s, a zatim su snimljeni ciklični voltamogrami u istoj oblasti potencijala, pri brzini promene potencijala od 0,010 do 0,20 V/s. Sva merenja su urađena na temperaturi od $298 \pm 0,5$ K, u atmosferi N_2 , korišćenjem RDE4 potenciozata i Philips PM 8143 X-Y pisača.

3.2.6 Određivanje biokompatibilnosti MWCNT

Biokompatibilnost MWCNT je ispitana na L929 fibroblastnoj ćelijskoj liniji miševa. Ćelije su kultivisane u 24 ploče sa udubljenjima (2×10^4 ćelija/udubljenju) u RPMI medijumu (Sigma), uz dodatak 5% fetalnog telećeg seruma (Sigma), 2 mM L-glutamina i antibiotika tokom 5 dana, koristeći različite koncentracije netretiranih ili funkcionalizovanih MWCNT. Pre dodatka u medijum ćelijske kulture, MWCNT su dispergovane u vodi u ultrazvučnom kupatilu, tokom 1 h. Nakon 1, 3 ili 5 dana kultivacije, ćelije su tretirane enzimom tripsinom (0,2% tripsina/EDTA) i brojane koristeći 0,2% tripansko plavo. Relativne vrednosti (%) od ukupnog broja preživelih ćelija, za različito vreme, su izračunate na osnovu ukupnog broja L929 ćelija u kontrolnom udubljenju bez prisustva MWCNT koje imaju vrednost 100%.

Relativne vrednosti nekrotičnih ćelija određene su pomoću protočne citometrije (EPICS XL/MCL, Coulter), posle dodatka od 40 μ g/ml propidium jodida (PI, Sigma) ćelijama. Apoptoza je merena pomoću protočne citometrije, nakon bojenja ćelija sa hipotoničnim rastvorom PI, kao što je opisano u literaturi [31]. Pretpostavljeno je da su ćelije sa hipodiploidnim jedrom, apoptične ćelije.

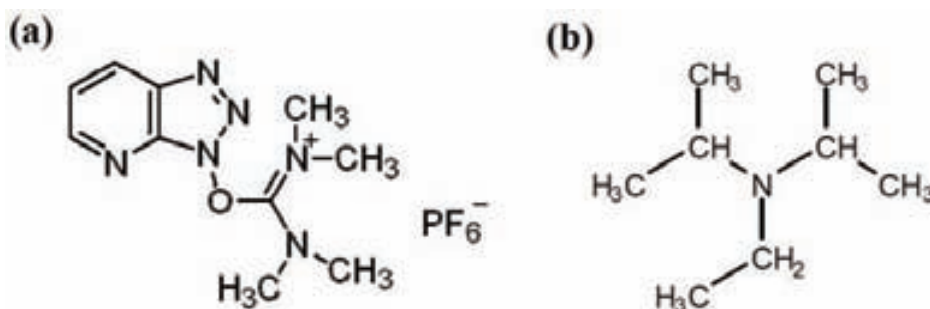
Uticaj MWCNT na proliferativnu aktivnost L929 ćelija određen je pomoću $^3[H]$ -timidin eseja koji se ugrađuje u ćelije. L929 ćelije su uzgajane u 96 ploča sa udubljenjima ($0,5 \times 10^4$ ćelija/udubljenju), pri različitim koncentracijama MWCNT, tokom 48 h. Tokom poslednjih 8 h uzgoja, ćelijama je dodato 1 μ Ci/udubljenju $^3[H]$ -timidina (6,7 mmol/Ci, Amersham). Nakon tretiranja ćelija tripsinom i njihovog skupljanja, radioaktivnost je računata pomoću scincilacionog brojača (Beckman). Rezultati su izraženi kao srednje brojne vrednosti po minuti (CPM), za triplikate.

Za morfološku analizu L929 ćelije su uzgajane tokom noći, na pločici sa više polja za testiranje (ICN, Costa Mesa) ($0,2 \times 10^4$ ćelija/polju) i potom inkubirane različitim koncentracijama MWCNT, narednih 24 h. Pločice su ispirane fiziološkim rastvorom sa fosfatnim puferom (PBS), osušene, obojene hematoksilin eozinom i analizirane svetlosnom mikroskopijom. Za bolju vizuelizaciju ingestiranih MWCNT, neke pločice su obojene smešom fluorescein izotiocianata (10 μ g/ml) i PI (20 μ g/ml) i analizirane su konfokalnom laserskom mikroskopijom (LSM 510/Axiovert 200 M, Zeiss).

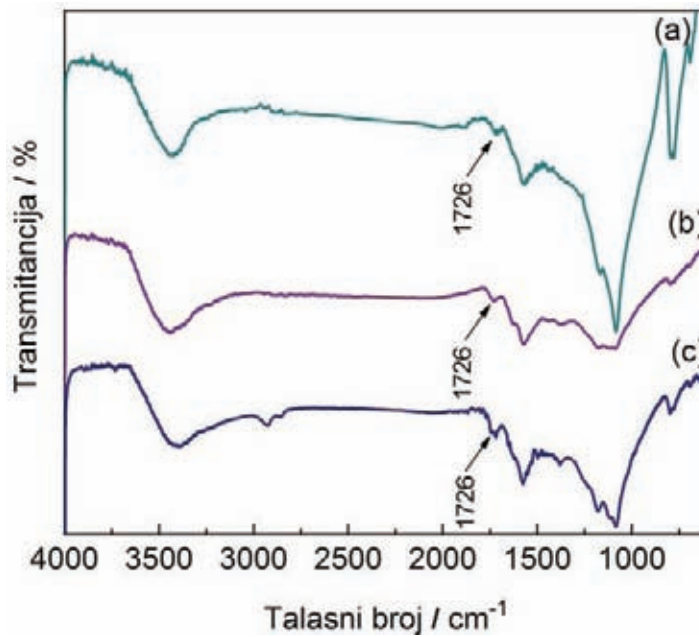
3.3 Rezultati i diskusija

Funkcionalizacija nanočestica često se izvodi u prisustvu ultrazvučnih talasa koji proizvode mikroskopske mehuriće u tečnosti. Ovi mehurići naizmenično nestaju i nastaju, stvarajući udarne talase, koji su vrlo efikasni u povećanju kvašljivosti nanocevi, što omogućuje lakše odigravanje reakcija oksidacije i amino-funkcionalizacije. Karboksilne grupe uvedene oksidacijom predstavljaju pogodna mesta za dalju hemijsku modifikaciju nanocevi aminima, preko amidnih veza, koje nastaju između karboksilnih i amino grupa (Slika 3.1).

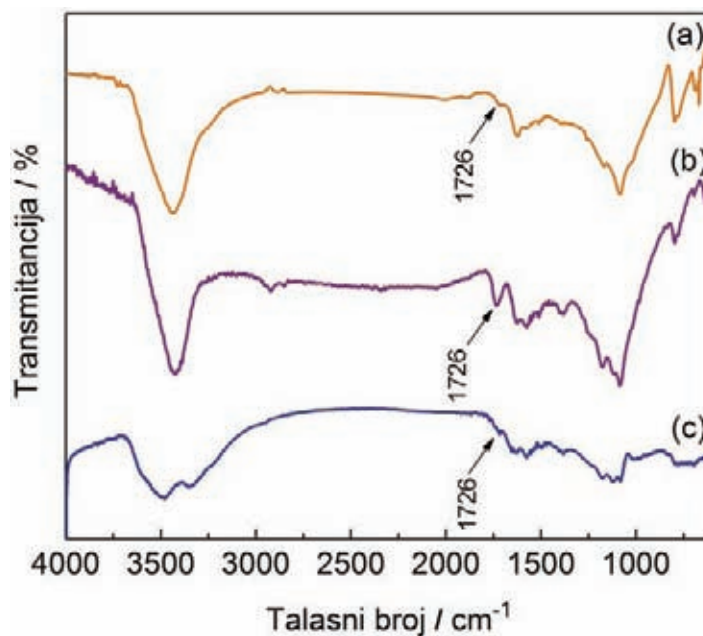
Važan korak prikazane reakcije (Slika 3.1) predstavlja aktivacija karboksilne grupe pomoću kuplujućeg agensa N-HATU (Slike 3.2a i A1) i formiranje -OAt-estera, koji predstavlja lako odlazeću grupu, u reakciji sa amino grupom. U cilju podsticanja aktivacije karboksilnih grupa, neophodna je upotreba neke baze za aktivaciju. Za N-HATU najbolja aktivirajuća baza je tercijerni amin DIEA (Slika 3.2b) koji obezbeđuje brzu aktivaciju. Veliki molarni višak tečnih amina je korišćen kako bi se sprečile međumolekulske veza između dve cevi preko amino grupa. U prisustvu tečnih amina nije potrebno dodavati aktivirajuću bazu, jer sami amini preuzimaju tu ulogu. Ukoliko su u reakcionom sistemu prisutni tragovi vode ili alkoholnih rastvarača, može doći do deaktiviranja N-HATU i formiranja proizvoda sa slabim ili siromašnim aktivirajućim svojstvima [43-45]. Tada reakcija nebi bila izvedena do kraja. Dokaz za ovu tvrdnju je prikazan na Slikama 3.3a i 3.4a, na kojima se može uočiti prisustvo traka na 1726 cm^{-1} koje potiču od neproreagovalih karboksilnih grupa, ukoliko se reakcija izvodi u metanolu kao rastvaraču. Pokušano je, takođe, da se reakcija sa čvrstim aminima (HDA i PDA) izvede u osušenom DMF-u kao rastvaraču (bez DIEA), međutim, ponovo su se javile trake karakteristične za karboksilnu grupu (Slike 3.3b i 3.4b), koje potvrđuju činjenicu da je za čvrste amine neophodno prisustvo aktivirajuće baze. Upotreba NBM-a, kao potencijalne aktivirajuće baze za oba čvrsta amina, takođe, nije dala očekivani rezultat (Slike 3.3c i 3.4c). Prikazani rezultati ukazuju da je za stvaranje amidne veze između oksidovanih MWCNT i amina neophodan pravilan izbor rastvarača kao i aktivirajuće baze. U ovoj disertaciji izvršena je optimizacija reakcije oksidovanih MWCNT sa čvrstim i tečnim aminima, pomoću kuplujućeg agensa N-HATU i aktivirajuće baze DIEA. Uslovi pod kojima je reakcija izvedena su prikazani u eksperimentalnom delu. Potvrdu o uspešnosti primenjene reakcije predstavljaju rezultati koji slede.



Slika 3.2. (a) strukturna formula N-HATU-a, (b) strukturna formula DIEA.



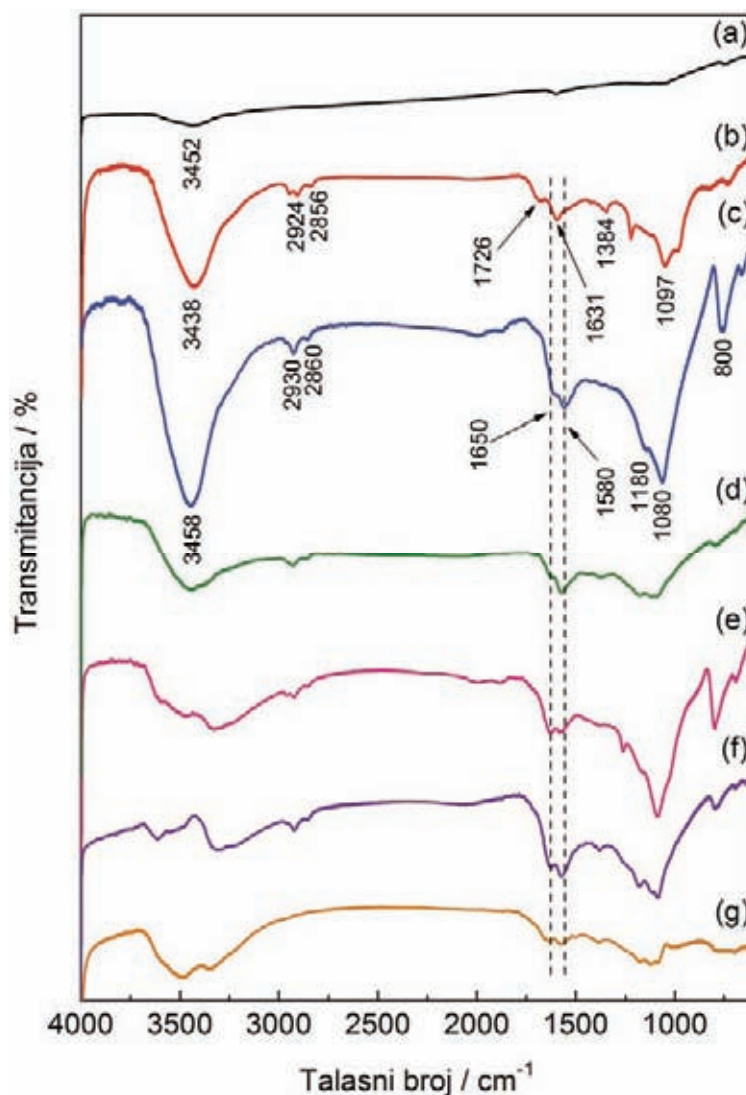
Slika 3.3. FTIR transmisioni spektri h-MWCNT (a) u metanolu kao rastvaraču (bez DIEA), (b) u DMF-u kao rastvaraču (bez DIEA) i (c) u DMF-u kao rastvaraču u prisustvu NBM-a kao aktivirajuće baze.



Slika 3.4. FTIR transmisioni spektri p-MWCNT (a) u metanolu kao rastvaraču (bez DIEA), (b) u DMF-u kao rastvaraču (bez DIEA) i (c) u DMF-u kao rastvaraču u prisustvu NBM-a kao aktivirajuće baze.

3.3.1 FTIR analiza MWCNT

Pojava slabe i široke trake na $\approx 3452 \text{ cm}^{-1}$ pokazuje prisustvo O-H grupa na površini netretiranih MWCNT (Slika 3.5a). Pik na $\approx 1630 \text{ cm}^{-1}$ upućuje na aromatične C=C vibracije istežanja koje su svojstvene strukturi ugljeničnih nanocevi [46].



Slika 3.5. FTIR transmisioni spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT.

FTIR transmisioni spektri oksidovanih MWCNT prikazani su na Slici 3.5b. Široka traka na $\approx 3438 \text{ cm}^{-1}$ odnosi se na vibracije hidroksilne grupe, $\nu(\text{OH})$. Asimetrične i simetrične vibracije istežanja, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ uočene su na ≈ 2924 i $\approx 2860 \text{ cm}^{-1}$, dok se $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibracije karboksilne grupe nalaze na $\approx 1726 \text{ cm}^{-1}$. Traka na $\approx 1384 \text{ cm}^{-1}$ se javlja usled prisustva sulfatnih grupa $\nu(\text{OSO}_3\text{H})$ i $\delta(\text{OH})$ vibracija savijanja COOH . Pik na $\approx 1097 \text{ cm}^{-1}$ potiče od vibracija istežanja $\nu(\text{C}-\text{O})$ [11,46-48]. Upoređivanje intenziteta pikova, pre i posle oksidacije (Slika 3.5a,b), jasno pokazuje očekivani porast OH vibracija i pojavu novih traka

koje se odnose na C-H, C=O, C-O i OSO₃H grupe nakon oksidacije MWCNT. Povećanje intenziteta O-H trake nakon oksidacije i pojava vibracija C-H, C=O, C-O i OSO₃H veza pokazuju da su oksidacijom uspešno uvedene karboksilne (COOH), hidroksilne (OH), karbonilne (C=O) i sulfatne (OSO₃H) grupe na površinu nanocevi. Pikovi C-H u IR spektrima dodatno potvrđuju da su atomi ugljenika, na kojima su uvedene funkcionalne grupe, oksidovanih ugljeničnih nanocevi, sp³ hibridizovani, u odnosu na sp² hibridizovane atome ugljenika kod netretiranih ugljeničnih nanocevi, što ukazuje na promenu elektronske strukture MWCNT [17,26,48,49].

FTIR transmisioni spektri amino modifikovanih MWCNT (Slika 3.5c-g) pokazuju nestanak trake na $\approx 1726\text{ cm}^{-1}$ i odgovarajuću pojavu trake na nižim frekvencijama ($\approx 1650\text{ cm}^{-1}$) koja odgovara valencionim (C=O) vibracijama istezanja (amidna traka I). Osim toga, prisustvo novih traka na ≈ 1580 i $\approx 1180\text{ cm}^{-1}$, odgovara N-H u ravni i C-N vibracijama istezanja. Trake na $\approx 3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ potiču od NH₂ vibracija istezanja amino grupa koje su preklapljene sa O-H vibracijama istezanja. Traka na $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ se odnosi na NH₂ deformacione vibracije van ravni. Trake na ≈ 2930 i 2860 cm^{-1} predstavljaju različite C-H vibracije istezanja metilen grupe, dok se C-N vibracije istezanja pojavljuju na $\approx 1080\text{ cm}^{-1}$. Slični rezultati za amino-funkcionalizovane MWCNT su prikazani u literaturi [10,11,19,20,38,46,50,51]. FTIR rezultati potvrđuju da su amini kovalentno vezani na MWCNT.

3.3.2 Elementarna analiza MWCNT

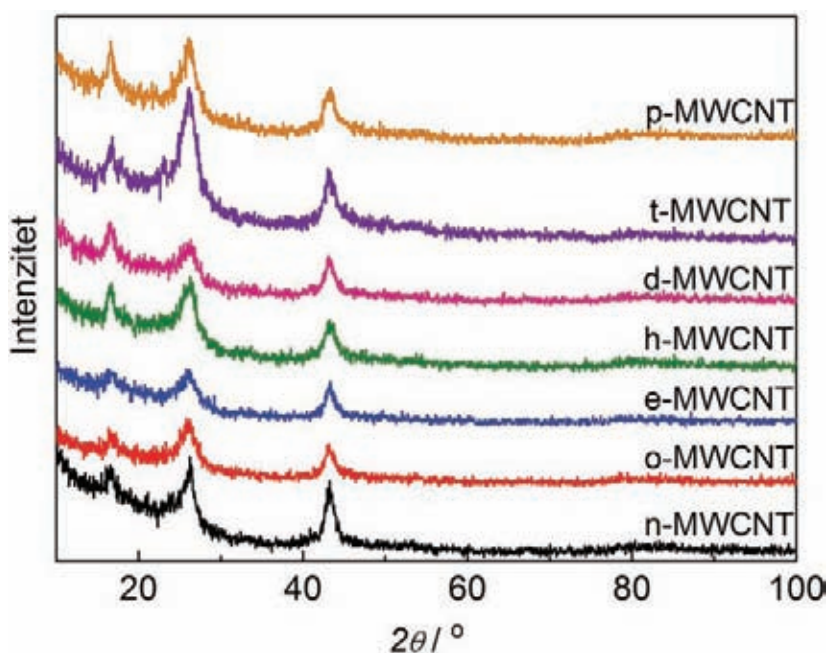
Elementarni sastav netretiranih i modifikovanih MWCNT dat je u Tabeli 3.3. Smanjeni sadržaj ugljenika i povećani sadržaj vodonika kod oksidovanih MWCNT, u odnosu na netretirane, dokazuje postojanje novih grupa na površini MWCNT, što je u skladu sa FTIR rezultatima. Elementarna analiza amino-funkcionalizovanih MWCNT, pokazuje da sadržaj atoma azota u uzorku zavisi od strukture upotrebljenog amina za funkcionalizaciju. Na osnovu sadržaja azota, kod amino-funkcionalizovanih MWCNT, može se proračunati količina vezanih amina i ona iznosi: 7; 10,62; 10,64; 11,5; 10,1 mas.% za e-MWCNT, h-MWCNT, d-MWCNT, t-MWCNT i p-MWCNT. U skladu sa FTIR rezultatima, i elementarna analiza potvrđuje da je izvršena funkcionalizacija MWCNT aminima.

Tabela 3.3. Elementarna analiza MWCNT.

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)
n-MWCNT	97,46	0,32	0
o-MWCNT	82,13	1,18	0,49
e-MWCNT	80,08	1,76	4,08
h-MWCNT	81,1	2,22	3,05
d-MWCNT	80,32	1,94	4,82
t-MWCNT	79,56	2,25	4,89
p-MWCNT	82,45	1,65	3,10

3.3.3 XRD analiza MWCNT

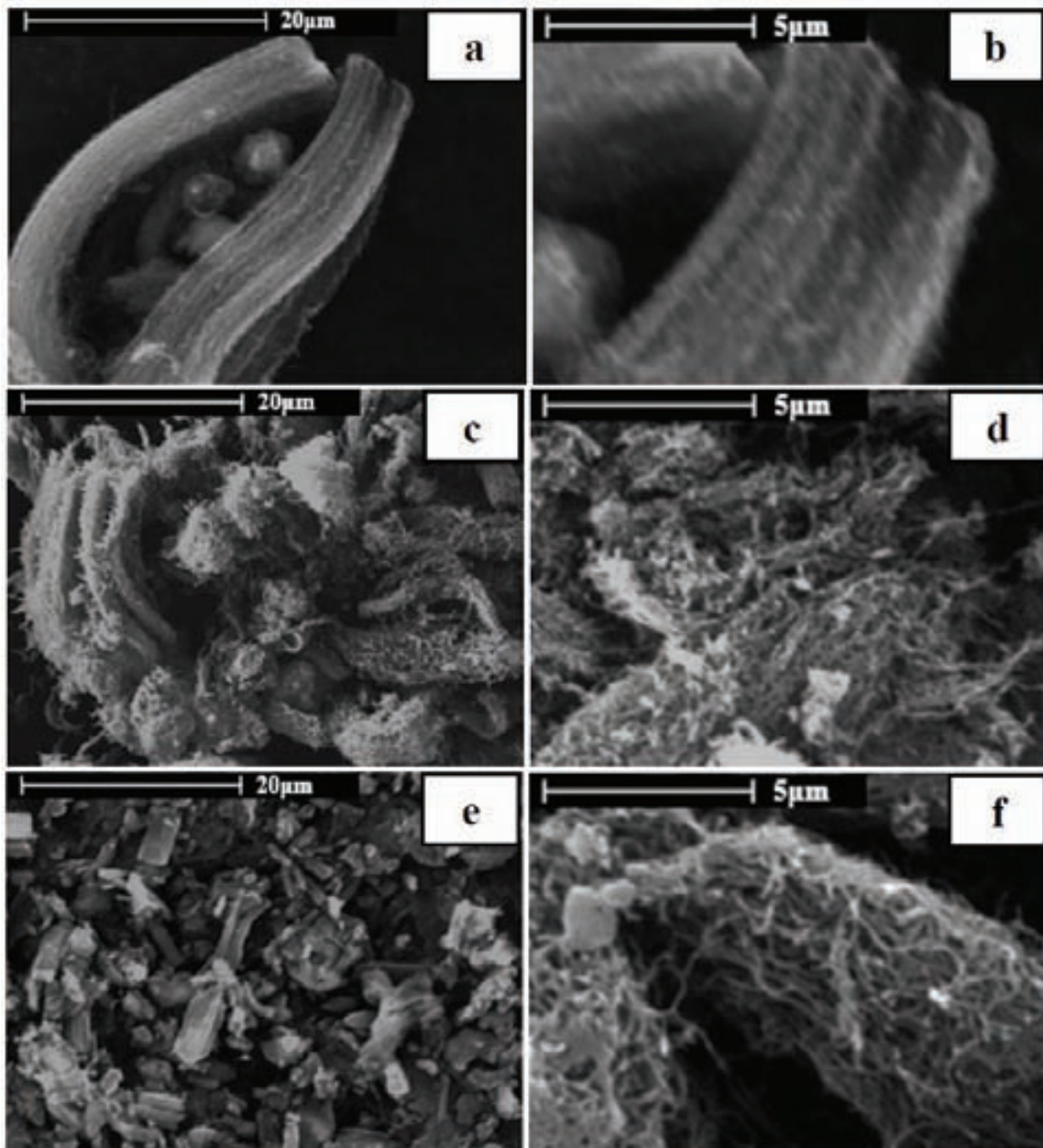
XRD snimci uzoraka prikazani su na Slici 3.6. Pik koji se može uočiti na $2\theta = 26,2^\circ$ (d -vrednost je 0,34 nm) odgovara udaljenosti između zidova MWCNT [14,52,53]. Difrakcioni maksimum na $2\theta = 43,4^\circ$ ($d = 0,208$ nm), takođe, se odnosi na rastojanje između zidova MWCNT [14]. Difrakcioni maksimum koji se javlja na nižim uglovima ($2\theta = 16,6^\circ$, $d = 0,539$ nm) predstavlja kristalnu ravan koja do sada nije definisana [52,53]. Modifikovane MWCNT zadržavaju istu cilindričnu strukturu zidova kao netretirane MWCNT i interplanarna rastojanja kod svih uzoraka ostaju ista. Može se zaključiti da proces modifikacije ne menja strukturu zidova MWCNT.



Slika 3.6. XRD dijagrami netretiranih i modifikovanih MWCNT.

3.3.4 SEM analiza MWCNT

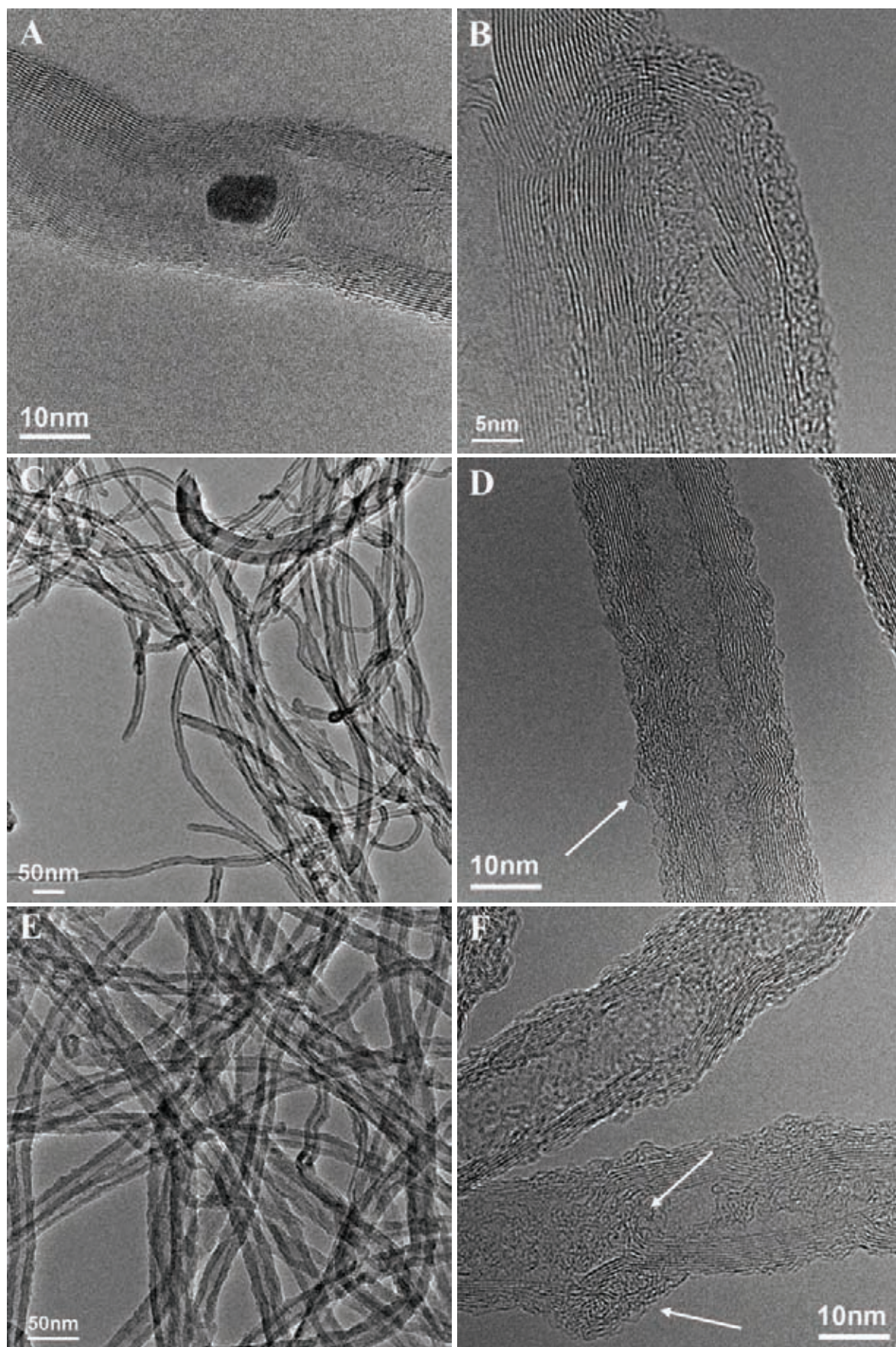
Netretirane MWCNT (Slike 3.7a,b i A2a) formiraju krupne agregate srednjeg prečnika oko 5 μm , usled Van der Valsovih sila među MWCNT i prisustva metalnih katalizatora koji zaostaju od procesa sinteze MWCNT. Nasuprot tome, oksidovane i amino-funkcionalizovane MWCNT (Slike 3.7c-f i A2b-h) su deaglomerisane, zbog prisustva funkcionalnih grupa koje se međusobno elektrostatički odbijaju [54]. Niži nivo agregacije kod funkcionalizovanih MWCNT, takođe, se može pripisati njihovim manjim dužinama u poređenju sa n-MWCNT kao i činjenici da su metalni katalizatori potpuno uklonjeni tokom procesa oksidacije koncentrovanim kiselinama (Tabela 7.1) [11,54]. Kao što se može videti sa SEM slika, modifikovane MWCNT poseduju umotanu (uvijenu) strukturu, dok netretirani MWCNT formiraju velike, prave agregate.

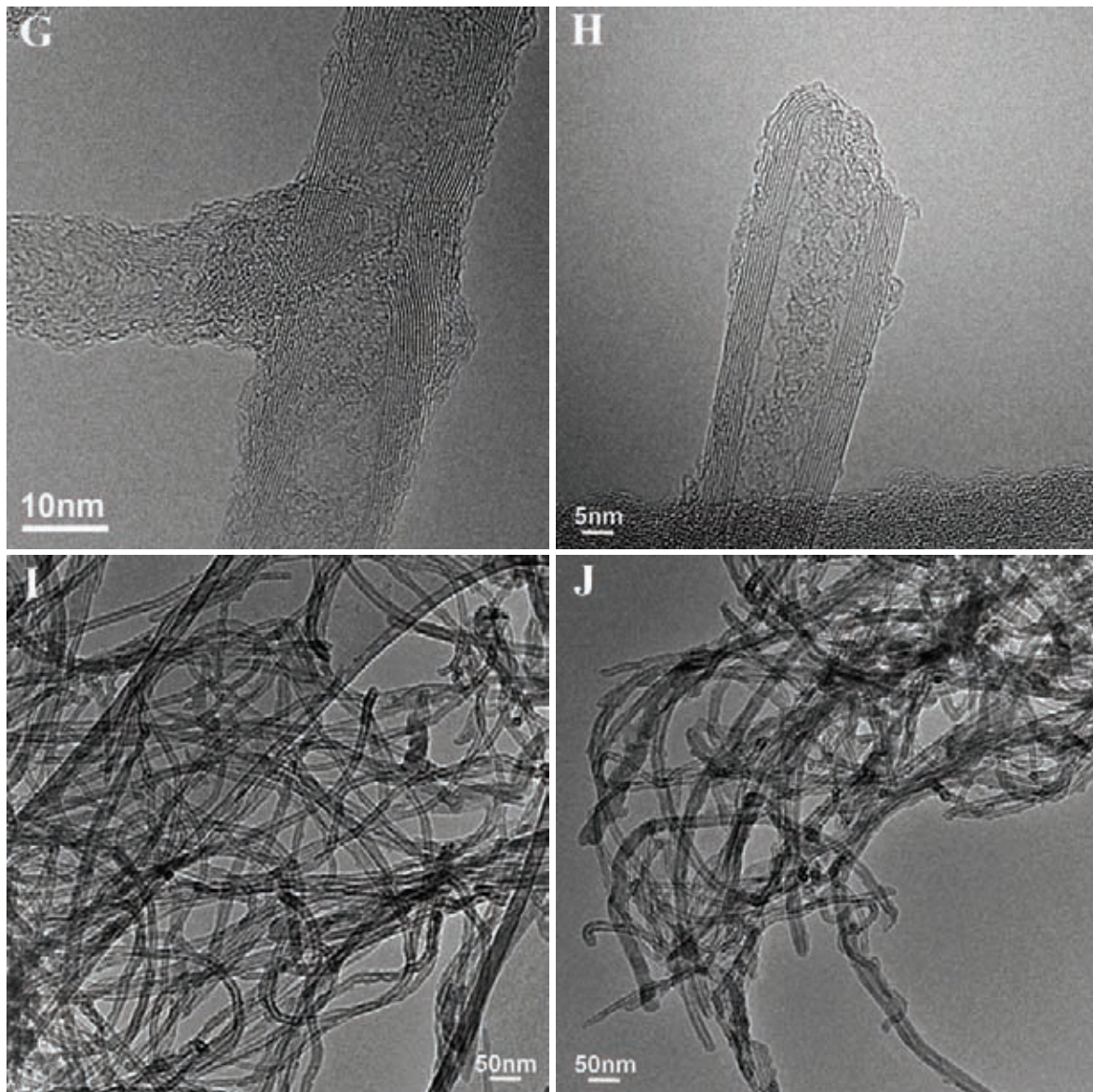


Slika 3.7. SEM slike na različitim uvećanjima (a), (b) n-MWCNT; (c), (d) o-MWCNT; (e), (f) p-MWCNT.

3.3.5 TEM analiza MWCNT

Morfologija n-MWCNT, o-MWCNT i amino-funkcionalizovanih MWCNT ispitivana je TEM-om i reprezentativne slike su prikazane na Slici 3.8. Bočne strane netretiranih MWCNT su integrisane i glatke, što se može uočiti na Slikama 3.8a,b,c i A3a-d, sa zatvorenim krajevima (Slike 3.8b i A3b,c). Izvesne količine nečistoća su prisutne kod n-MWCNT sa metalnim nanočesticama, različitih oblika i dimenzija, zarobljenih unutar nanocevi (Slika 3.8a i Tabela 7.1) [55].





Slika 3.8. Reprezentativne TEM slike (a)-(c) n-MWCNT, (d), (e) o-MWCNT, (f) p-MWCNT, (g) t-MWCNT, (h) e-MWCNT, (i) h-MWCNT i (j) d-MWCNT.

U poređenju sa n-MWCNT, zidovi o-MWCNT su naborani sa karboksilovanim ugljeničnim fragmentima prisutnim, kako sa spoljašnje, tako i sa unutrašnje strane nanocevi [56], kao što je prikazano na Slikama 3.8d i A3e-g. Nakon oksidacije, uzorak o-MWCNT sadrži nanocevi sa defektnim mestima i amorfnim slojevima prisutnim na površini i unutrašnjosti nanocevi (Slike 3.8d i A3e-g) [17]. Tretiranje CNT jakim oksidacionim sredstvima uzrokuje ozbiljno nagrizanje grafitne površine materijala i dovodi do skraćanja dužine cevi (Slika 7.3), sa povećanim brojem neuređenih mesta i sa redukovanim sadržajem metalnih nečistoća (Tabela 7.1). U poređenju sa oksidovanim MWCNT, zidovi amino-funkcionalizovanih MWCNT su naboraniji i pokazuju prisustvo amornog grafita i izbočina na spoljašnjim i unutrašnjim zidovima nanocevi, kao što je prikazano na Slikama 3.8f-h i A3i-k. Ovaj fenomen pokazuje da su hemijskom modifikacijom uvedene funkcionalne grupe na površinu amino-funkcionalizovanih MWCNT, koje rezultiraju u

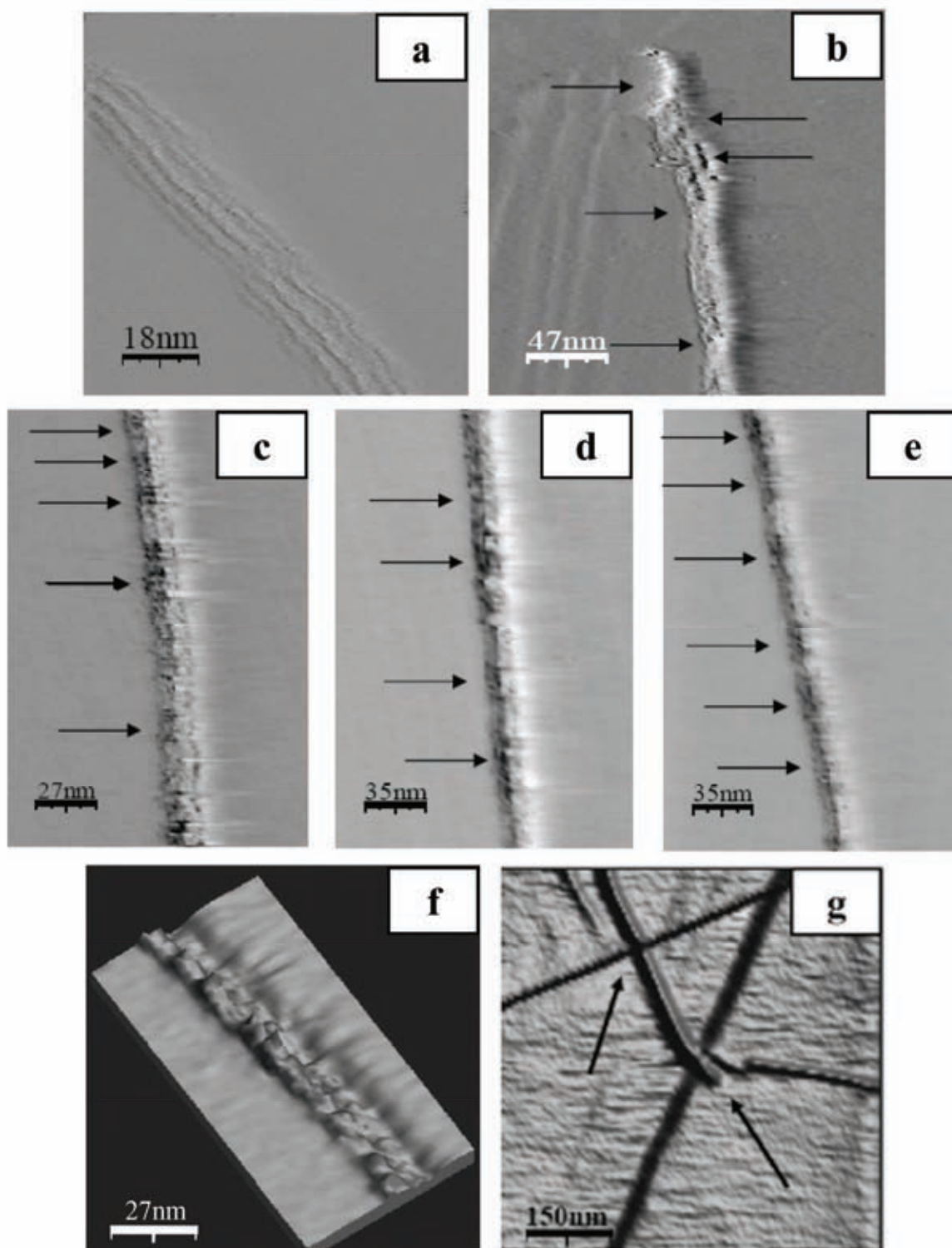
prepoznatljivim amorfnim neravninama na zidovima amino-funkcionalizovanih MWCNT i u osetnom povećanju prečnika amino-funkcionalizovanih MWCNT na mestima gde postoji više vezanih funkcionalnih grupa [15]. Posle oksidacije i amino-funkcionalizacije krajevi nanocevi postaju otvoreni (Slika 3.8h). Na Slikama 3.8g i A3i može se uočiti da se amino modifikovane MWCNT, usled prisustva funkcionalnih grupa na površini, povezuju međusobno i formiraju snopove nanocevi [25,27]. MWCNT posle modifikacije zadržavaju istu cilindričnu strukturu zidova kao i netretirane MWCNT i međuravansko rastojanje kod svih uzoraka ostaje nepromenjeno. Može se zaključiti da proces modifikacije nije promenio opštu strukturu MWCNT, kao što je potvrđeno i XRD analizom (Slika 3.6).

3.3.6 STM analiza MWCNT

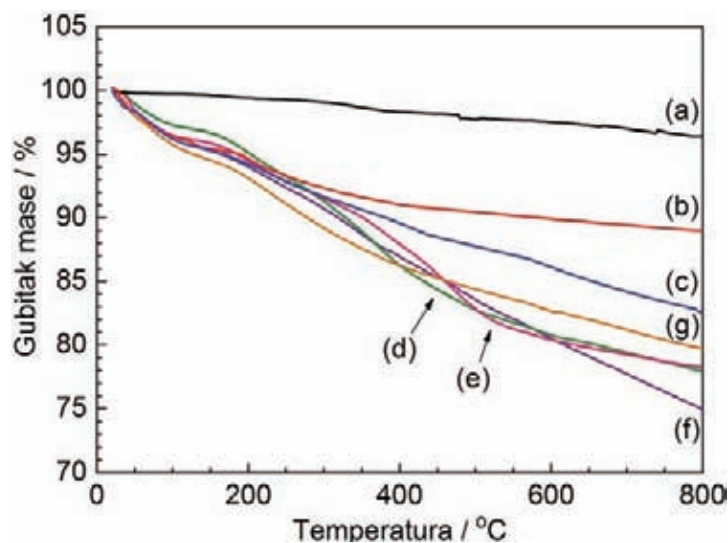
Skenirajuća tunelska mikroskopija je tehnika pomoću koje se mogu uočiti grupe koje su prisutne na površini nanocevi [26]. Prilikom snimanja uzoraka uočeno je dobro prijanjanje nanocevi za površinu HOPG-a, zbog prisustva π - π interakcija između pomenutih grafitnih ravni, pri primenjenim eksperimentalnim uslovima. Tipična STM slika pojedinačne netretirane MWCNT nanocevi, koja je prikazana na Slici 3.9a, pokazuje uniformnu i uređenu struktura spoljašnjeg zida sa srednjim prečnikom od 20-30 nm. U poređenju sa n-MWCNT, o-MWCNT su odlično disperzibilne u etanolu, tako da je za potrebe STM karakterizacije neophodno napraviti jako razblaženu disperziju. Pojedinačna oksidovana MWCNT je prikazana na Slici 3.9b. Uočava se značajna razlika u strukturi, u odnosu na n-MWCNT, koja je posledica pojave novih funkcionalnih grupa i defektnih mesta na površini nanocevi, usled oksidacije u koncentrovanim kiselinama. Na Slikama 3.9b-f, oksidovanih i funkcionalizovanih nanocevi, može se uočiti distribucija funkcionalnih grupa na površini MWCNT. Ove funkcionalne grupe se pojavljuju kao tamni delovi (mesta) duž spoljašnjih zidova nanocevi [26]. Na Slikama 3.9c-f uočava se da su amino grupe ravnomerno raspoređene na zidovima nanocevi. Na Slici 3.9g prikazana je 3D topografska slika međusobno povezanih t-MWCNT. Ova međusobna povezanost amino-funkcionalizovanih nanocevi je posledica prisustva funkcionalnih grupa na njihovim zidovima [25].

3.3.7 TGA analiza MWCNT

TGA daje korisne informacije o funkcionalizovanim MWCNT, jer većina organskih funkcionalnih grupa na površini MWCNT su termički nestabilne, tj. većina organskih funkcionalnih grupa se razgrade pre početka dekompozicije samih MWCNT (Slika 3.10). Netretirane MWCNT su termički stabilne ispod 800 °C, sa gubitkom mase od 3,4 mas.% (Slika 3.10a), dok o-MWCNT (Slika 3.10b) pokazuju gubitak mase od 12 mas.%. Termička dekompozicija modifikovanih MWCNT (Slika 3.10b-g) je višestepeni proces, usled prisustva različitih funkcionalnih grupa koje su uvedne na površinu nanocevi. Gubitak mase ispod 200 °C kod svih uzoraka uglavnom se odnosi na isparavanje adsorbovanih molekula vode [15,57]. Kao što se može videti na Slici 3.10c-g, gubici mase su: 7 mas.%, 10,6 mas.%, 10,7 mas.%, 11,3 mas.% i 10 mas.% za e-MWCNT, h-MWCNT, d-MWCNT, t-MWCNT i p-MWCNT, u odnosu na o-MWCNT. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim iz elementarne analize.



Slika 3.9. STM slike u konstantnom strujnom modu (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) h-MWCNT, (d) p-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) 3D slika h-MWCNT i (g) 3D slika t-MWCNT.



Slika 3.10. TGA krive (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT.

3.3.8 Ispitivanje disperzibilnosti MWCNT

Disperzibilnost MWCNT je značajno promenjena posle modifikacije (Slika 3.11 i Tabela A1). Za dobijanje kvantitativnih rezultata (Tabela 3.4 i Slika A4) izmerene su apsorpcije netretiranih i modifikovanih MWCNT pomoću UV-vis spektrometra. Spektri pokazuju povećanje apsorpcije sa opadanjem talasne dužine. Poznato je da su ovi spektri osetljivi na veličine aglomerata čestica prisutnih u rastvaraču [58]. Ukoliko su čestice manje aglomerisane u nekom rastvaraču, disperzija je stabilnija i više svetlosti je rasuto ili apsorbovano od strane čvrste faze, što je pokazatelj veće disperzibilnosti čestica. Netretirane MWCNT poseduju sklonost ka formiranju krupnih aglomerata, zbog nanodimenzija i visoke površinske energije. Stoga su dobijene loše disperzije ovih uzoraka u vodi i metanolu (Slika 3.11). Međutim, oksidacijom se uvode funkcionalne grupe koje čine površinu MWCNT negativno naelektrisanom. To dovodi do stvaranja elektrostatičke stabilnosti potrebne za nastajanje, na duže vreme, stabilnih disperzija u svim rastvaračima (Slika 3.11, Tabela A1) [57,59]. Apсорpcije amino-funkcionalizovanih MWCNT disperzija (Tabela 3.4 i Slika A4) su različite, zavisno od strukture i količine prisutnog amina na površini MWCNT, kao i od upotrebljenog rastvarača. Formiranje aglomerata amino-funkcionalizovanih MWCNT zavisi od mogućnosti stvaranja vodoničnih veza između slobodnih amino grupa funkcionalizovanih MWCNT i od međusobnog povezivanja funkcionalizovanih MWCNT preko nekih sporednih reakcija (Slike 3.8g, 3.9g i A3i) [25,50]. U poređenju sa metanolom voda doprinosi boljoj stabilnosti disperzaja, usled veće polarizabilnosti kao i mogućnosti građenja vodoničnih veza. Akceptorska svojstva i mogućnost aprotičnih rastvarača, acetona i DMF-a, da grade vodonične veze doprinose boljoj disperzibilnosti nanocevi u ovim rastvaračima [60]. Najstabilnije disperzije, svih uzoraka MWCNT, su dobijene u DMF-u (Slika 3.11 i Tabela A1). Fleksibilni segmenti dugih lanaca alifatičnih amina stvaraju međusobno jake vodonične veze. Sa druge strane, sterne smetnje i kruti segmenti kod PDA, koji su manje bazni, stvaraju slabije amino-amino vodonične veze. Međutim, oni stvaraju „prisnije“ vodonične veze sa

rastvaračima, što dovodi do bolje disperzije i većih apsorpcija za p-MWCNT u odnosu na MWCNT modifikovane alifatičnim aminima. Ovakav način modifikacije i funkcionalizacije omogućuje dispergovanje MWCNT u vodi, a samim tim i lakšu manipulaciju i upotrebu u fiziološkim sistemima, odnosno u biomedicinskim primenama [5].

Voda



Metanol



Aceton



DMF

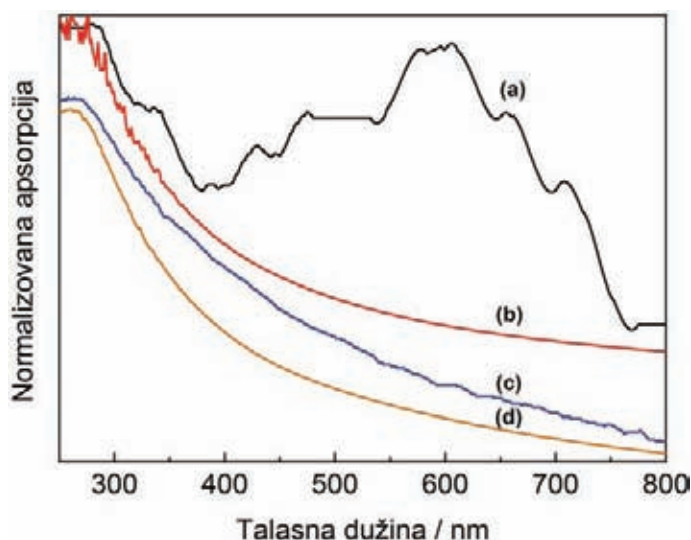


Slika 3.11. Disperzija (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) h-MWCNT, (e) d-MWCNT, (f) t-MWCNT i (g) p-MWCNT u vodi, metanolu, acetonu, i DMF-u, pri koncentraciji od 1 mg/ml. Disperzije su slikane 6 h nakon što su ultrazvučno dispergovane tokom 1 h.

Tabela 3.4. Apsorpcije uzoraka na 600 nm pri koncentraciji od 100 µg/ml.

Rastvarač	n-MWCNT	o-MWCNT	e-MWCNT	h-MWCNT	d-MWCNT	t-MWCNT	p-MWCNT
Voda	0,013	1,022	0,567	0,350	0,290	0,279	0,752
Metanol	0,028	0,936	0,299	0,201	0,194	0,185	0,638
Aceton	0,716	1,034	0,482	0,442	0,381	0,338	0,759
DMF	0,999	1,068	0,687	0,676	0,811	0,710	0,900

Za razliku od netretiranih, na normalizovanim UV spektrima modifikovanih MWCNT nema izraženih pikova (Slika 3.12). Ovo ukazuje na promene u jednodimenzionalnoj elektronskoj strukturi MWCNT, usled formiranja hemijskih veza, kao rezultat funkcionalizacije. Značajno smanjenje intenziteta pikova, koje je uočeno kod modifikovanih uzoraka MWCNT, pruža važan dokaz o izvršenoj hemijskoj modifikaciji [20,21]. Procesom funkcionalizacije nastaju značajne izmene u elektronskoj strukturi nanocevi, što čini moguće dobijanje nanocevi sa modifikovanim elektronskim svojstvima [25].



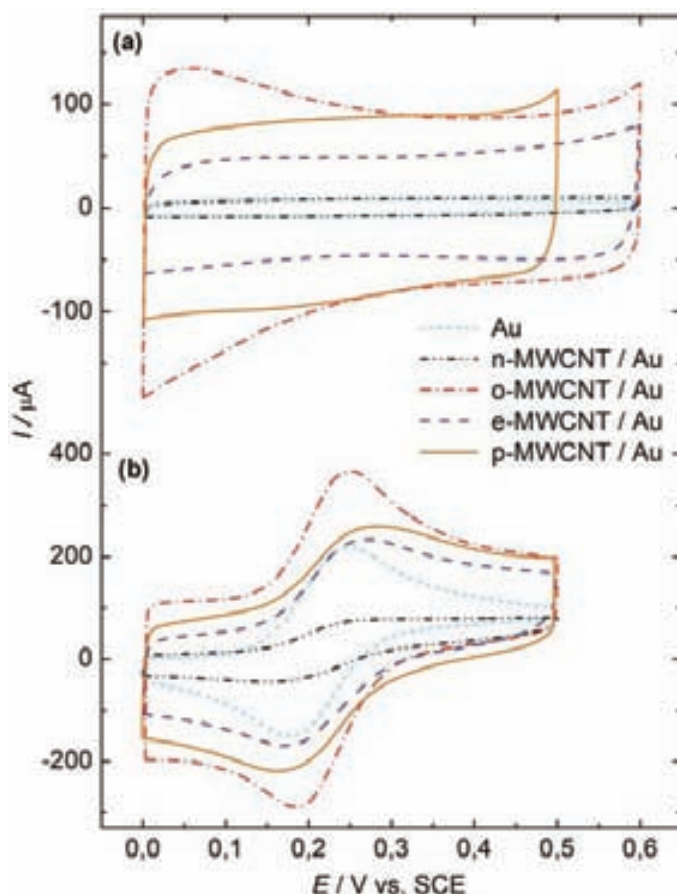
Slika 3.12. Normalizovani UV spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT i (d) p-MWCNT, dispergovanih u DMF-u pri koncentraciji od 1 µg/ml.

3.3.9 Elektrohemijska svojstva tankih slojeva MWCNT

Stacionarni ciklični voltamogrami (CV) Au elektrode, n-MWCNT, o-MWCNT, e-MWCNT, h-MWCNT, d-MWCNT, t-MWCNT i p-MWCNT su prikazani na Slikama 3.13 i 3.14. Da bi se izbegle visoke anodne struje, u sličaju p-MWCNT (Slika 3.13a) i t-MWCNT (Slika 3.14a), primenjen je manje pozitivan anodni potencijal nego u slučaju drugih MWCNT. Sa prikazanih CV se primećuje da je za oksidovane i aminima modifikovane MWCNT karakteristično povećanje struje u čitavom rasponu potencijala, što ukazuje na visoku kapacitivnost, karakterističnu za MWCNT [3,61]. Na CV o-MWCNT, primećuje se široki strujni pik na potencijalima negativnijim od 0,4 V u odnosu na SCE koji ukazuje na

površinske redoks reakcije funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik (karboksilne, hidroksilne, laktonske, hinonske itd.), što je u saglasnosti sa rezultatima Barisci-a i saradnika [62]. Iz zavisnosti minimuma struje, odnosno struje dvojnog sloja I_{dl} , od brzine promene potencijala v , izračunata je kapacitivnost sloja C_{dl} , prema jednačini [63]:

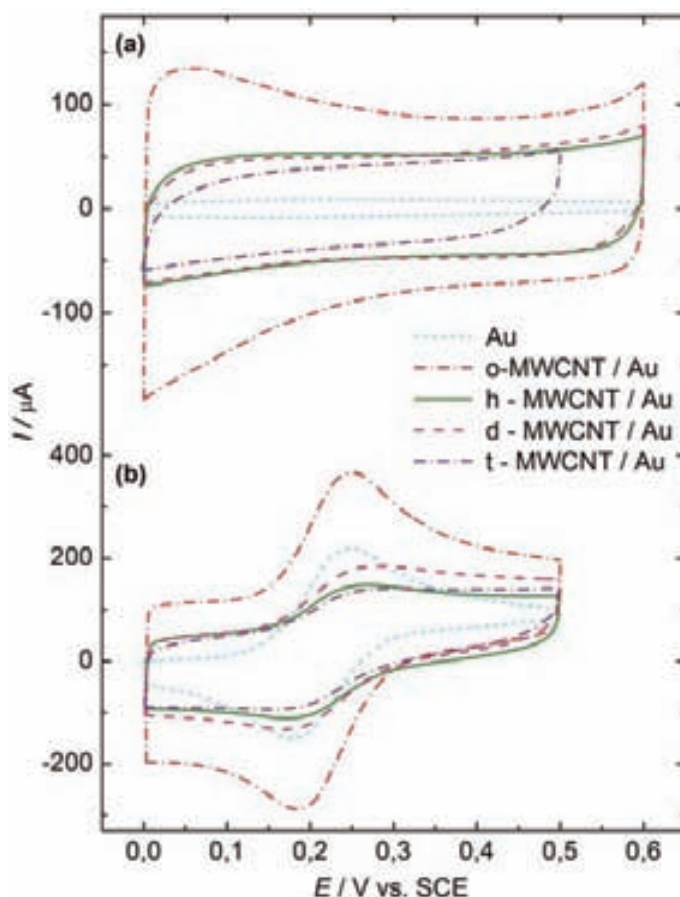
$$I_{dl} = C_{dl}v$$



Slika 3.13. Ciklični voltamogrami Au supstrata, n-MWCNT, o-MWCNT, e-MWCNT i p-MWCNT u atmosferi azota (a) 1,0 M KCl i (b) 1,0 M KCl + 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ pri 100 mV/s. Količina MWCNT na Au je 0,10 mg/cm².

Dobijena vrednost od 30 F/g je u rasponu od 18 do 40 F/g koji je karakterističan za ugljenične materijale u hloridnom rastvoru [62]. Uvođenje kiseoničnih funkcionalnih grupa na površinu MWCNT dovodi do povećavanja elektrohemijski aktivne površine i doprinosi izraženijim redoks reakcijama tih grupa. Slična vrednost kapaciteta je dobijena za p-MWCNT (31 F/g). Modifikacija o-MWCNT drugim aminima (Slike 3.13a i 3.14a), dovodi do smanjenja kapacitivnosti, za e-MWCNT (20 F/g), h-MWCNT (20 F/g), d-MWCNT (20 F/g) i t-MWCNT (14 F/g). Treba napomenuti da amino grupe modifikovanih MWCNT mogu učestvovati u reakcijama adsorpcije/desorpcije protona kao i u redoks procesima amino grupa, što je opisano u literaturi [64-66]. Osim toga, kapacitivnost zavisi i od disperzibilnosti amino modifikovanih MWCNT koja je ranije objašnjena (Tabela 3.4 i Slika 3.11). Kapacitivno

ponašanje MWCNT, modifikovanih različitim aminima, je složenije od o-MWCNT, pa su za razumevanje tih procesa potrebna detaljnija istraživanja.



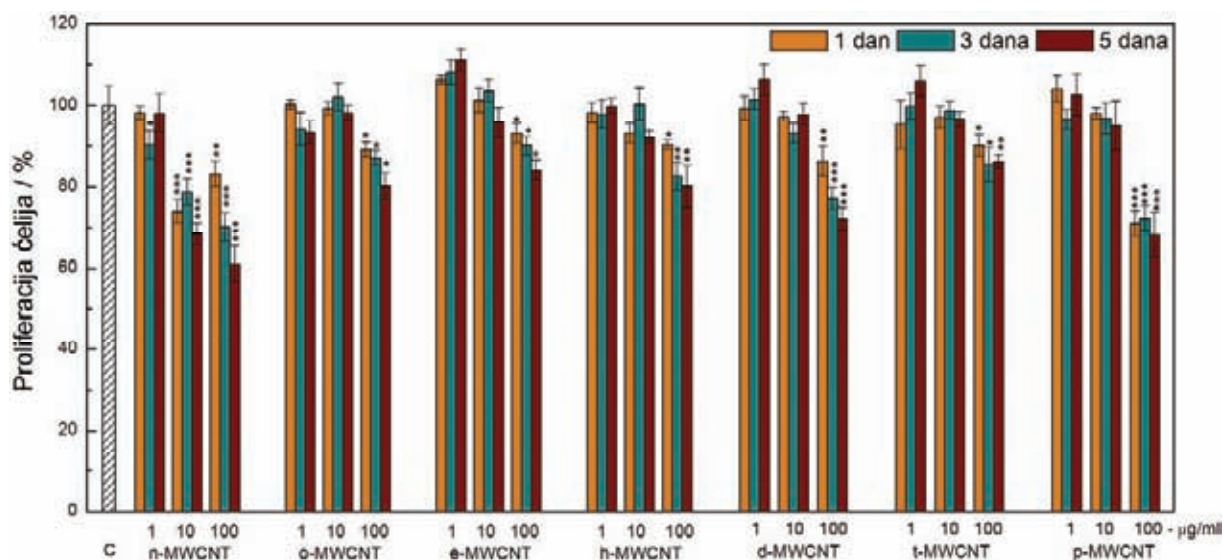
Slika 3.14. Ciklični voltamogrami Au supstrata, o-MWCNT, h-MWCNT, d-MWCNT i t-MWCNT u atmosferi azota (a) 1,0 M KCl i (b) 1,0 M KCl + 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ pri 100 mV/s. Količina MWCNT na Au je 0,10 mg/cm².

Za razumevanje svojstava prenosa naelektrisanja MWCNT slojeva korišćen je redoks par $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Kao test za određivanje čistoće sistema snimani su CV Au supstrata. Reverzibilno ponašanje $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ procesa potvrđeno je razlikom u potencijalima strujnih maksimuma od ~70 mV i linearnom zavisnošću strujnih maksimuma od kvadratnog korena brzine promene potencijala [63]. Prvi CV netretiranih i modifikovanih MWCNT, snimljeni pri 0,10 V/s prikazani su na Slikama 3.13b i 3.14b. U slučaju o-MWCNT, razlika u potencijalima strujnih maksimuma ima istu vrednost kao i za Au, a maksimum struje, nakon korekcije za osnovnu struju (Slika 3.13a), takođe, linearno zavisi od kvadratnog korena brzine promene potencijala. To ukazuje da je reverzibilni $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ proces preklopljen sa velikom kapacitivnom strujom koja je karakteristična za o-MWCNT. Dobijeni rezultati ukazuju da oksidovane MWCNT poseduju dobra elektrohemijaska svojstva koja su u skladu sa literaturnim podacima [3]. Modifikacija o-MWCNT aminima dovodi do smanjenja struje pika i do povećanje razlike u potencijalima pikova od 90 mV (e-MWCNT) do 120 mV (t-MWCNT). Upoređivanjem maksimuma struje

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ procesa i razlike u potencijalima maksimuma struje, ukazuje da se svojstva prenosa naelektrisanja smanjuju prema sledećem redosledu: o-MWCNT > p-MWCNT > e-MWCNT > d-MWCNT > t-MWCNT > h-MWCNT. Svojstva prenosa naelektrisanja bi se mogla povezati sa smanjenjem kiseoničnih grupa u amidnim funkcionalnim grupama i sa stepenom formiranja agregata, odnosno disperzijom. U odnosu na modifikovane nanocevi, netretirane MWCNT pokazuju niže struje i odsustvo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ strujnih maksimuma, što ukazuje na njihova slaba svojstva prenosa naelektrisanja (Slika 3.13) [24]. U svakom slučaju, tanki slojevi p-MWCNT i e-MWCNT pokazuju najbolja svojstva prenosa naelektrisanja u odnosu na sve ostale, aminima modifikovane MWCNT. Za primene u biosenzorima, interakcija između amino-funkcionalizovanih MWCNT i biomolekula trebalo bi da bude efikasna u povećanju svojstva prenosa naelektrisanja i bioelekrokatalitičke aktivnosti redoks reakcije [29]. Ovo omogućuje široku primenu amino-funkcionalizovanih MWCNT za vezivanje biomolekula i primenu u biosenzorima [3,24,28], tako da je neophodno izvršiti ispitivanja njihove biokompatibilnosti.

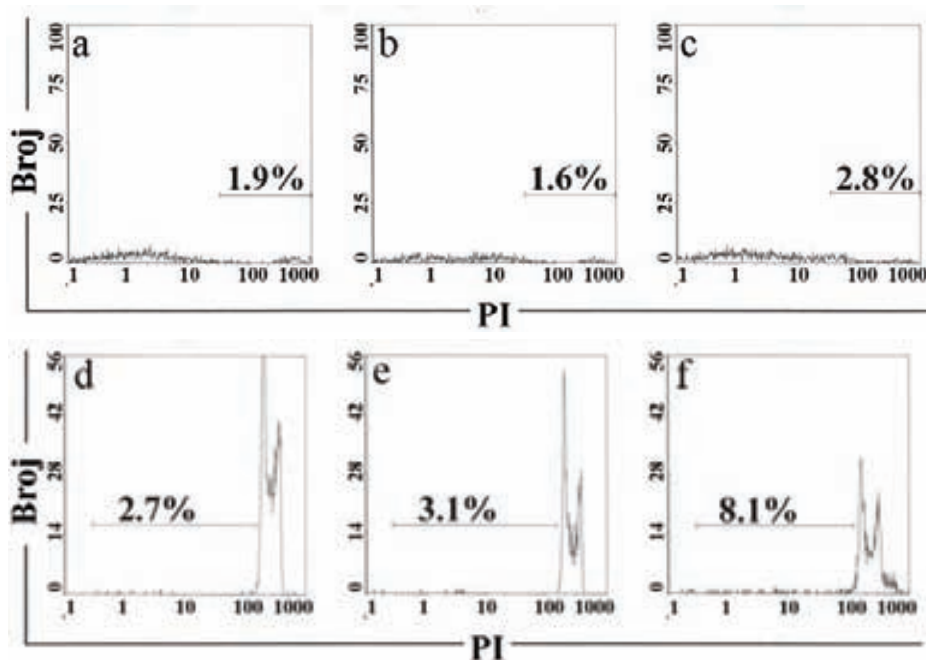
3.3.10 Studija biokompatibilnosti MWCNT

Citotoksičnost izazvana funkcionalizovanim i netretiranim MWCNT, ispitana je na L929 ćelijama. Rezultati prikazani na Slici 3.15 pokazuju da svi uzorci MWCNT, pri najvišim koncentracijama (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$), smanjuju broj L929 ćelija u kulturama u zavisnosti od vremena inkubacije. Međutim, samo n-MWCNT, ali ne i hemijski modifikovane MWCNT, pri koncentracijama od 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, smanjuju broj ćelija u kulturi. Najniže koncentracije (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) svih uzoraka MWCNT ne menjaju bitno broj L929 ćelija u kulturi.



Slika 3.15. Efekat netretiranih i hemijski modifikovanih MWCNT na proliferaciju L929 ćelija u kulturi. Vrednosti su date kao procenti, broj ćelija \pm SD ($n = 4$) u odnosu na kontrolu (uzorak kao 100%) jednog reprezentativnog eksperimenta; (* = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,005$ u odnosu na kontrolu (one way ANOVA)).

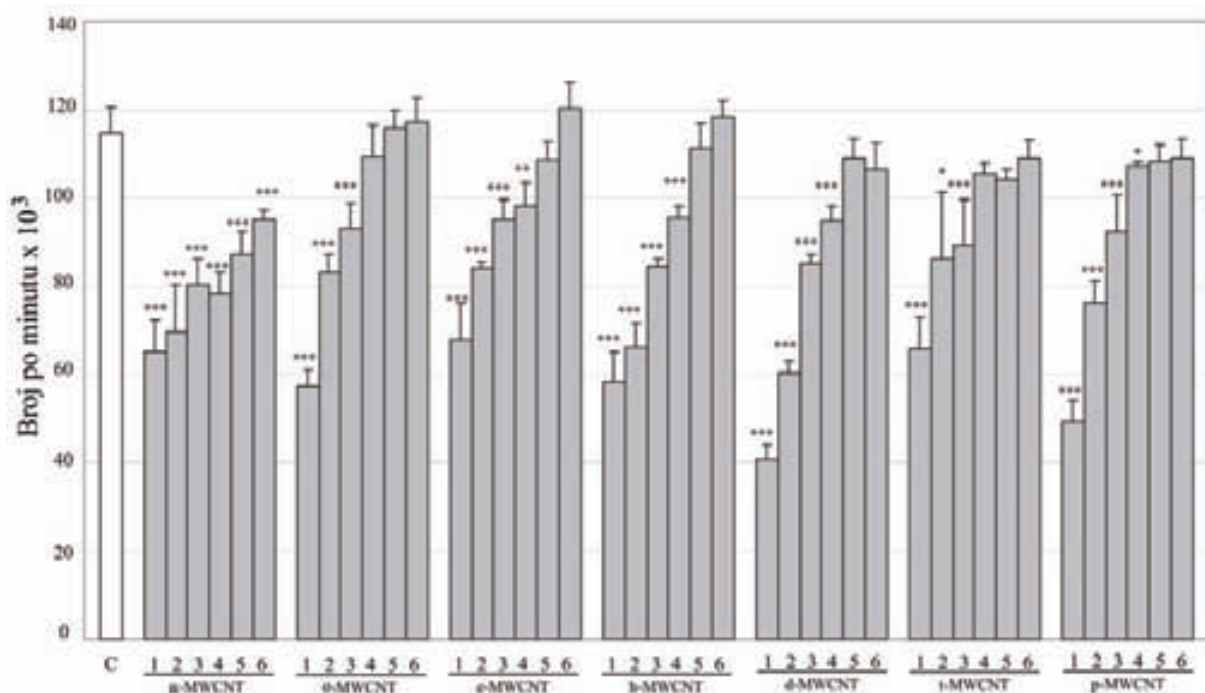
Smanjenje broja ćelija može biti posledica ćelijske smrti. Da bi ovo dokazali, ispitivani su procesi apoptoze i nekroze. Ni funkcionalizovane MWCNT, a ni netretirane MWCNT, nisu citotoksične do doze od 50 $\mu\text{g/ml}$. Međutim, o-MWCNT, d-MWCNT i p-MWCNT, pri najvišoj koncentraciji (100 $\mu\text{g/ml}$), izazivaju apoptozu. Efekat je relativno slab, jer procenat apoptičnih ćelija nije prelazio 10% (Slika 3.16).



Slika 3.16. Nekroza (a)-(c) i apoptoza (d)-(f) L929 ćelija kultivisanih (a), (d) bez MWCNT, (b), (e) n-MWCNT; 100 $\mu\text{g/ml}$ (c), (f) d-MWCNT; 100 $\mu\text{g/ml}$. Označeni su procenti nekrotičnih ili apoptičnih ćelija.

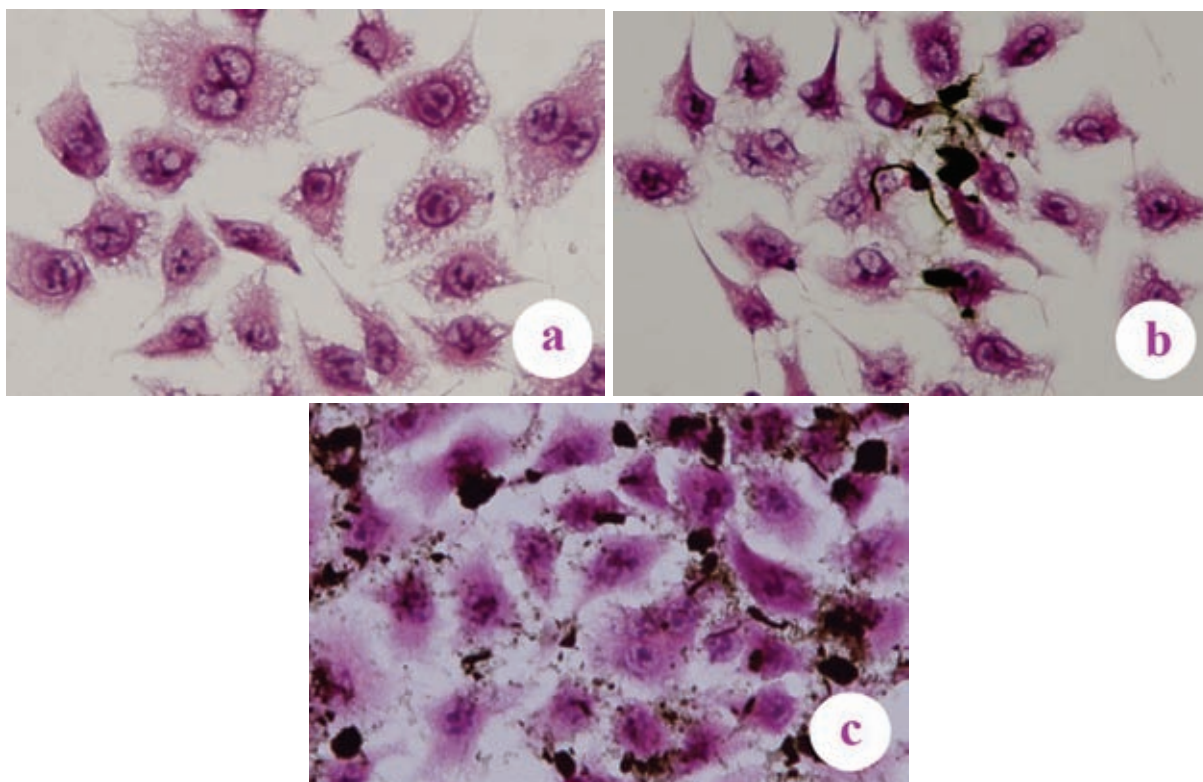
Drugi razlog za smanjenje broja ćelija u kulturi može biti inhibicija ćelijske proliferacije. Ova pretpostavka je potvrđena pomoću ^3H -timidin ugradnog eseja. Rezultati prikazani na Slici 3.17, pokazuju da svi uzorci MWCNT inhibiraju ćelijsku proliferaciju u zavisnosti od primenjene koncentracije. Najveći inhibitorski efekat je uočen za d-MWCNT. Niže koncentracije (3-25 $\mu\text{g/ml}$) funkcionalizovanih MWCNT poseduju manji inhibitorski efekat od iste koncentracije netretiranih MWCNT.

Do sada je nekoliko studija pokazalo da su netretirane CNT citotoksične i da taj efekat zavisi od vrste CNT, načina njihove sinteze i vrste ćelija upotrebljenih za ispitivanje biokompatibilnosti [32-34]. Efekat citotoksičnosti nastaje bilo zbog prisustva metalnih katalizatora koji se koriste za sintezu CNT, pretežno Fe i Ni, ili zbog fagocitoze nedisperzibilnih aglomerata CNT [32-34]. Nasuprot tome, funkcionalizacija značajno poboljšava disperzibilnost SWCNT u vodi i smanjuje njihovu citotoksičnost [35-37]. U ovom radu je pokazano slično ponašanje funkcionalizovanih MWCNT. Osim toga, oksidacija i amino funkcionalizacija smanjuju sadržaj metala u MWCNT kao što je prikazano na Slici 3.8 i u Tabeli 7.1. Ovaj fenomen može biti dodatni faktor odgovoran za slabiji anti-proliferativni efekat funkcionalizovanih MWCNT u odnosu na netretirane MWCNT.

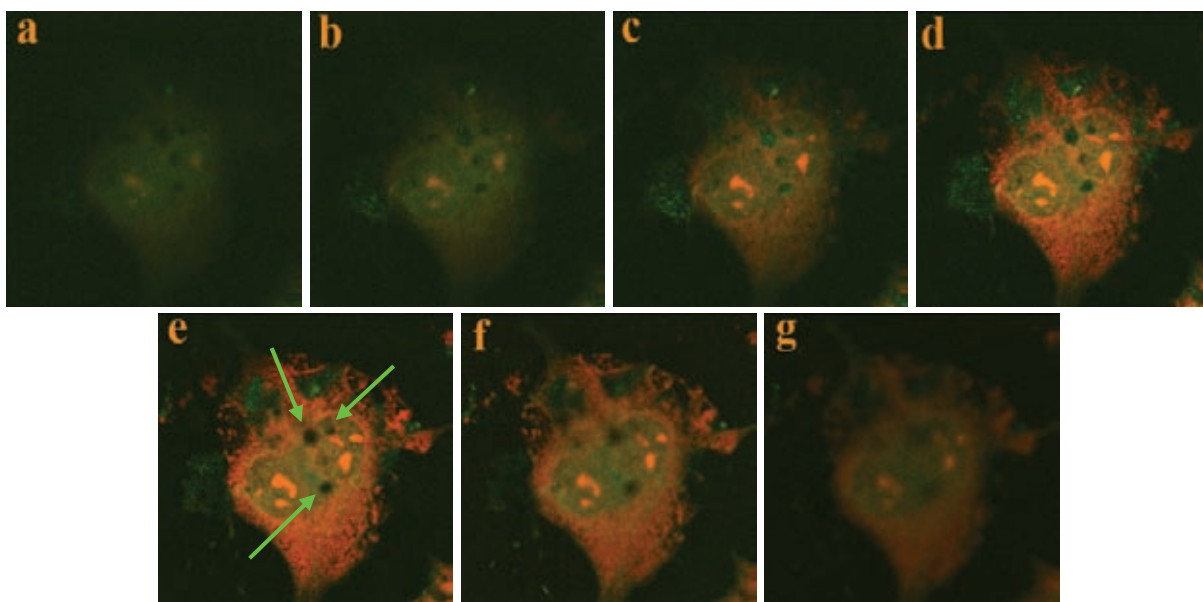


Slika 3.17. Proliferativna aktivnost L929 ćelija tretiranih različitim koncentracijama MWCNT. Vrednosti su date kao srednje CPM \pm SD (triplikati); (* = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,005$ u odnosu na kontrolu (C) (Studentov t-test), 1 = 100 $\mu\text{g/ml}$; 2 = 50 $\mu\text{g/ml}$; 3 = 25 $\mu\text{g/ml}$; 4 = 12,5 $\mu\text{g/ml}$; 5 = 6,0 $\mu\text{g/ml}$; 6 = 3,0 $\mu\text{g/ml}$).

L929 ćelije poseduju nisku sposobnost fagocitoze. Stoga je ispitivano da li su stepeni disperzibilnosti MWCNT, fagocitoze i inhibicije rasta ćelija međusobno povezani procesi. Kao što se može videti na Slici 3.18, fagocitoza netretiranih MWCNT je niska i većina velikih aglomerata i agregata je lokalizovana van ćelija. Uočavaju se, takođe, vanćelijski agregati u kulturama sa funkcionalizovanim MWCNT, ali u takvim kulturama većina L929 ćelija sadrže fagocitovane MWCNT čestice različitih veličina. Intracelularna lokalizacija MWCNT čestica je dodatno potvrđena konfokalnom mikroskopijom Slika 3.19. Stepem ingestije o-MWCNT i p-MWCNT od strane L929 ćelija je u vezi sa stepenom njihove disperzibilnosti. Međutim, disperzibilnost verovatno nije jedini faktor odgovoran za ovaj fenomen, jer d-MWCNT koje pokazuju veći inhibicioni efekat u odnosu na p-MWCNT su manje disperzibilne u vodi. Tako da ostaje da se ispita kako različite reaktivnosti amina vezanih za MWCNT, koji se nađu u ćelijama, utiču na ćelijske funkcije ili menjaju biološku aktivnost MWCNT. U tom kontekstu razlike između t-MWCNT, koji uzrokuje najnižu citotoksičnost i p-MWCNT i d-MWCNT koji pokazuju najvišu citotoksičnost, mogu biti polazna tačka budućih eksperimenata.



Slika 3.18. Monoslojevi L929 ćelija kultivisani (a) bez MWCNT, (b) sa n-MWCNT; 25 $\mu\text{g/ml}$ ili (c) d-MWCNT; 25 $\mu\text{g/ml}$. Zapaža se intenzivna fagocitoza d-MWCNT čestica i pretežno nefagocitovani agregati netretiranih MWCNT.



Slika 3.19. Konfokalna mikroskopija (sekvencijalno skeniranje ćelije (a)-(g)) L929 ćelije inkubirane sa p-MWCNT (25 $\mu\text{g/ml}$). Prisutne su tamne fagocitovane čestice lokalizovane intraćelijski.

3.4 Zaključak

U ovoj studiji opisana su dva protokola za amino-funkcionalizaciju MWCNT koristeći amine u tečnom i čvrstom stanju, gde je vreme reakcije smanjeno u odnosu na već postojeće metode. Kuplujući agens N-HATU, omogućuje izvođenje amino-funkcionalizacije na brži način i pri blažim reakcionim uslovima, u poređenju sa uobičajenim metodama za sintezu amida, koje obično traju nekoliko dana. Npr., u ovoj studiji je opisana funkcionalizacija MWCNT sa PDA koristeći N-HATU, koja je izvedena na 40 °C tokom, 4 h. Ista ova reakcija traje 96 h na 120 °C kada se koristi uobičajeni metod sinteze amida [15]. Rezultati FTIR, XRD, elementarne analize, SEM, TEM, STM, TGA, UV-Vis spektroskopije i ciklične voltametrije, u različitim fazama u procesu funkcionalizacije, potvrđuju odigravanje ovih reakcija. MWCNT funkcionalizovane pomoću EDA i PDA pokazuju najbolju disperzibilnost i svojstva prenosa naelektrisanja u poređenju sa drugim aminima. Funkcionalizovane MWCNT su prihvatljive biokompatibilnosti *in vitro*, jer nisu citotoksične čak i pri visokim koncentracijama (50 µg/ml). Svojstva biokompatibilnosti i prenosa naelektrisanja, zajedno sa mogućnošću povezivanja sa širokim spektrom molekula, omogućavaju ugljeničnim nanocevima različite primene, kao što su: (opto)elektronika, elektrohemijski uređaji, hemijski i biohemijski senzori, kompozitni materijali, nosači katalizatora, nosači lekova, kao i mnoge druge.

3.5 Literatura

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56–8.
- [2] R.H Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Science 297 (2002) 787–92.
- [3] J.J Gooding, Electrochim. Acta 50 (2005) 3049–60.
- [4] J.N. Coleman, U. Khan, W.J Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon 44 (2006) 1624–52.
- [5] Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K.A.S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y.P. Sun, J. Mater. Chem. 14 (2004) 527–41.
- [6] A. Bianco, K. Kostarelos, C.D. Partidos, M. Prato, Chem. Commun. 5 (2005) 571–7.
- [7] K. Balasubramanian, M. Burghard, Small 1 (2005) 180–92.
- [8] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, Adv. Mater. 17 (2005) 17–29.
- [9] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chem. Rev. 106 (2006) 1105–36.
- [10] M.L. Sham, J.K. Kim, Carbon 44 (2006) 768–77.
- [11] S.H. Jin, Y.B. Park, K.H. Yoon, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 3434–41.
- [12] T. Ramanathan, H. Liu, L.C. Brinson, J. Polym. Sci. B 43 (2005) 2269–79.
- [13] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 3041–50.
- [14] T.L. Wang, C.G. Tseng, J. Appl. Polym. Sci. 105 (2007) 1642–50.
- [15] J. Xu, P. Yao, X. Li, F. He, Mater. Sci. Eng. B 151 (2008) 210–9.
- [16] P. Santhosh, K.M. Manesh, A. Gopalan, K.P. Lee, Sens. and Actuators B 125 (2007) 92–9.
- [17] F. Du, K. Wu, Y. Yang, L. Liu, T. Gan, X. Xie, Nanotechnology 19 (2008) 085716.

- [18] S.E. Baker, W. Cai, T.L. Lasseter, K.P. Weidkamp, R.J. Hamers, *Nano Lett.* 2 (2002) 1413–7.
- [19] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.* 2 (2002) 369–73.
- [20] Y. Wang, Z. Iqbal, S.V. Malhotra, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 96–101.
- [21] W. Huang, S. Taylor, K. Fu, Y. Lin, D. Zhang, T.W. Hanks, A.M. Rao, Y.P. Sun, *Nano Lett.* 2 (2002) 311–4.
- [22] Y.B. Zhang, M. Kanungo, A.J. Ho, P. Freimuth, D. van der Lelie, M. Chen, S.M. Khamis S.S. Datta, A.T.C. Johnson, J.A. Misewich, S.S. Wong, *Nano Lett.* 7 (2007) 3086–91.
- [23] L. Yu, C.M. Li, Q. Zhou, Y. Gan, Q.L. Bao, *Nanotechnology* 18 (2007) 115614.
- [24] H. Tang, J. Chen, K. Cui, L. Nie, Y. Kuang, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 269–75.
- [25] A.A. Koós, Z.E. Horváth, Z. Osváth, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, L.P. Biró, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 1007–11.
- [26] D. Bonifazi, C. Nacci, R. Marega, S. Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Meneghetti, M. Prato, *Nano Lett.* 6 (2006) 1408–14.
- [27] G. Gabriel, G. Sauthier, J. Fraxedas, M. Moreno-Manñas, M.T. Martínez, C. Miravittles, J. Casabó, *Carbon* 44 (2006) 1891–7.
- [28] D. Paolucci, M. Marcaccio, C. Bruno, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4059–64.
- [29] W. Zheng, Y.Q. Chen, Y.F. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 571–3.
- [30] L. Dong, K.L. Joseph, C.M. Witkowski, M.M. Craig, *Nanotechnology* 19 (2008) 255702.
- [31] I. Nicoletti, G. Migliorati, M.C. Pagliacci, F. Grignani, C. Riccardi, *J. Immunol. Methods* 139 (1991) 271–9.
- [32] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, *Carbon* 44 (2006) 1034–47.
- [33] L. Zhu, D.W. Chang, L. Dai, Y. Hong, *Nano Lett.* 7 (2007) 359–7.
- [34] C. Grabinski, S. Hussain, K. Lafdi, L. Braydich-Stolle, J. Schlager, *Carbon* 45 (2007) 2828–35.
- [35] H. Dumortier, S. Lacotte, G. Pastorin, R. Marega, W. Wu, D. Bonifazi, J.P. Briand, M. Prato, S. Muller, A. Bianco, *Nano Lett.* 6 (2006) 1522–8.
- [36] C.M. Sayes, F. Liang, J.L. Hudson, J. Mendez, W. Guo, J.M. Beach, V.C. Moore, C.D. Doyle, J.L. West, W.E. Billups, *Toxicol. Lett.* 161 (2006) 135–42.
- [37] S. Lacotte, A. García, M. Dècossas, W.T. Al-Jamal, S. Li, K. Kostarelos, S. Muller, M. Prato, H. Dumortier, A. Bianco, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2421–6.
- [38] G. Vukovic, A. Marinkovic, M. Obradovic, V. Radmilovic, M. Colic, R. Aleksic, P.S. Uskokovic, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–75.
- [39] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1290–5.
- [40] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, Amsterdam, 2003.
- [41] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253–6.

- [42] WSxM free software downloadable at <http://www.nanotec.es>.
- [43] L.A. Carpino, D. Ionescu, A. El-Faham, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 2460–5.
- [44] L.A. Carpino, A. El-Faham, F. Albericio, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 2279–82.
- [45] F. Albericio, J.M. Bofill, A. El-Faham, S.A. Kates, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 9678–83.
- [46] C. Zhao, L. Ji, H. Liu, G. Hu, S. Zhang, M. Yang, Z. Yang, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4394–98.
- [47] K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, *Nano Lett.* 3 (2003) 275–7.
- [48] K.L. Salipira, B.B. Mamba, R.W. Krause, T.J. Malefetse, S.H. Durbach, *Water SA* 34 (2008) 113–8.
- [49] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, *Science* 301 (2003) 1519–22.
- [50] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, *Mater. Sci. Eng. A* 464 (2007) 151–6.
- [51] L. Valentini, J. Macan, I. Armentano, F. Mengoni, J.M. Kenny, *Carbon* 44 (2006) 2196–201.
- [52] J. Fayos, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 278–85.
- [53] P. Xu, D. Cui, B. Pan, F. Gao, R. He, Q. Li, T. Huang, C. Bao, H. Yang, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5236–40.
- [54] H.F. Wei, G.H. Hsiue, C.Y. Liu, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 1018–26.
- [55] A.R. Biris, D. Lupu, E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, S. Trigwell, I. Mişan, A.S. Biris, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 6416–9.
- [56] C.G. Salzmann, S.A. Llewellyn, G. Tobias, M.A.H. Ward, Y. Huh, M.L.H. Green, *Adv. Mater.* 19 (2007) 883–7.
- [57] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* 46 (2008) 833–40.
- [58] L. Wei, Y. Zhang, *Nanotechnology* 18 (2007) 495703.
- [59] A.G. Osorio, I.C.L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2485–9.
- [60] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in Organic Chemistry*, in: Chapter One - Solute-Solvent Interactions, Wiley-VCH verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [61] J. Li, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9299–305.
- [62] J.N. Barisci, G.G. Wallace, R.H. Baughman, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4580–3.
- [63] E. Gileadi, *Electrode kinetics*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [64] G. Herlem, K. Reybier, A. Trokourey, B. Fahys, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 597–601.
- [65] F. Béguin, K. Szostak, G. Lota, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2380–4.
- [66] W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, J. Huang, J. Yang, D. Zhao, Z. Jiang, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 569–73.

POGLAVLJE 4

Uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora pomoću oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi

*U ovoj studiji opisano je uklanjanje kadmijuma (Cd^{2+}) iz vodenih rastvora pomoću netretiranih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (*n-MWCNT*), oksidovanih (*o-MWCNT*) i etilendiaminom funkcionalizovanih (*e-MWCNT*). U šaržnim uslovima, ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora, kontaktnog vremena, početne koncentracije metala i temperature na sorpciju Cd^{2+} jona na *n-MWCNT*, *o-MWCNT* i *e-MWCNT*. Adsorpcija Cd^{2+} jona na *o-MWCNT* i *e-MWCNT* izrazito zavisi od pH vrednosti rastvora. Vremenski zavisna adsorpcija Cd^{2+} jona na *n-MWCNT*, *o-MWCNT* i *e-MWCNT* opisana je pomoću kinetičkog modela pseudo drugog reda. Model Langmuirove izoterme najbolje fituje dobijene eksperimentalne ravnotežne podatke. Maksimalni kapacitet od 25,7 mg/g, na 45 °C, dobijen je za *e-MWCNT*. Termodinamički parametri su takođe, izračunati za adsorpciju Cd^{2+} jona na *n-MWCNT*, *o-MWCNT* i *e-MWCNT* i rezultati pokazuju da je proces adsorpcije spontan i endoterman.*

4.1 Uvod

Ugljenične nanocevi (CNT) su relativno nov materijal sa sve većim brojem primena, zbog jedinstvenih električnih, mehaničkih, optičkih i hemijskih svojstava [1,2]. Ova svojstva ih čine pogodnim materijalima za brojne primene, kao što su: skladištenje energije [3], nosači katalizatora [4], hemijski senzori [5] i nanoelektronski uređaji [6]. Ugljenične nanocevi imaju široku primenu u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine, od kada je dokazano da poseduju značajan potencijal za uklanjanje velikog broja zagađujućih supstanci iz vode, zbog svoje sposobnosti da stvaraju π - π interakcije i velike specifične površine [7,8]. CNT su ispoljile dobra adsorpciona svojstva i veliku efikasnost adsorpcije za različite organske zagađujuće supstance kao što su: anilin, fenol i njihovi supstituenti [9] i diazinon [10]. Osim toga, CNT su najčešće korišćeni sorbenti za neke dvovalentne jone metala [8,11-16].

Primena CNT je ograničena, usled slabe disperzije u rastvaračima koja se najčešće prevazilazi hemijskom funkcionalizacijom nanocevi [17,18]. Površinska modifikacija igra važnu ulogu u povećanju sorpcionog kapaciteta CNT. Oksidacija CNT različitim oksidacionim sredstvima, kao što su: HNO_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 , $NaOCl$, H_2SO_4 , KOH , $NaOH$ i kombinacija nekih od njih, je dosta istraživana [8-16]. Tokom oksidacije dolazi do rastvaranja metalnih nanočestica katalizatora koji su zaostali od sinteze materijala, kao i drugih metalnih nečistoća, tako da se posle oksidacije dobijaju prečišćene nanocevi. I površinska svojstva nanocevi, takođe, su izmenjena uvođenjem kiseoničnih, funkcionalnih grupa (npr. $COOH$, OH , $C=O$, OSO_3H , laktonskih) [8-16]. Mnoge druge funkcionalne grupe mogu biti pogodne za sorpciju jona metala. Zahvaljujući visokoj reaktivnosti sa mnogim hemijskim vrstama,

pretpostavljeno je da amino grupe, zajedno sa kiseoničnim grupama, mogu da posluže kao mesta za koordinacione i elektrostatičke interakcije za sorpcije metala [19-23].

Praktična upotreba CNT, kao sorbenta, u tretmanu otpadnih i drugih voda limitirana je zbog toksičnosti CNT i njima sličnih materijala. Toksikološka istraživanja i identifikacija jedinjenja, koja mogu doći u kontakt sa živim svetom, od velikog su značaja. Nekoliko studija o biokompatibilnosti i citotoksičnosti CNT urađeno je poslednjih godina [24-28], ali i dalje je nejasno, da li je citotoksičnost posledica samih CNT, prisustva zaostalih metalnih katalizatora ili amorfne karbonske strukture. Očigledno je da je u studijama koje su dokazale dobru ćelijsku vijabilnost izvršeno prethodno prečišćavanje ili funkcionalizacija CNT [25,27]. Iako funkcionalizacija CNT dovodi do značajnog smanjenja citotoksičnosti i poboljšanja biokompatibilnost [25], malo je poznato, da li i kako funkcionalne grupe ili molekuli utiču na ćelijski odgovor na CNT.

U ovoj studiji, ispitana je mogućnost primene amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT), kao sorbenta, za uklanjanje Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora. Modifikacija materijala etilendiaminom opisana je i u poglavlju 3 i u radovima [29,30]. Kadmijum, koji nije esencijalni element za ljude, ima različite primene u mnogobrojnim industrijskim procesima i operacijama. On direktno dospeva u vodene tokove preko industrijskog otpada, uzrokujući značajno povećanje koncentracije Cd^{2+} jona. Kadmijum poseduje toksične efekte i uzrokuje razne tipove akutnih i hroničnih oboljenja. Izlaganje uticaju kadmijuma može prouzrokovati: mučninu, salivaciju, grčenje mišića i anemiju, dok duže izlaganje može dovesti do raka [11,31].

Cilj ovog istraživanja je da se ispita proces sorpcije Cd^{2+} jona na MWCNT i da se uporede performanse MWCNT kao adsorbenta, u odnosu na druge adsorbente. Za postizanje ovog cilja ispitana je uticaj eksperimentalnih uslova, kao što su: pH vrednost, koncentracija i temperatura, na proces sorpcije. Proučavani su, takođe, termodinamika i kinetika procesa sorpcije. Upoređena je sorpcija Cd^{2+} jona na netretiranim (n-MWCNT), oksidovanim (o-MWCNT) i etilendiaminom funkcionalizovanim MWCNT (e-MWCNT).

4.2 Eksperimentalni deo

4.2.1 Materijali

Materijali neophodni za oksidaciju i funkcionalizaciju MWCNT su pobrojani i detaljno objašnjeni u poglavlju 3.

Standard kadmijum nitrata, analitičke čistoće (Baker), upotrebljen je za pripremu koncentrovanog rastvora, koncentracije od 1000 $\mu\text{g/ml}$ Cd^{2+} jona, koji je dalje razblaživan DI vodom do željene koncentracije za eksperimente sorpcije.

4.2.2 Priprema materijala

Oksidacija MWCNT i funkcionalizacija etilendiaminom (EDA) su detaljno opisane u poglavlju 3.

4.2.3 Karakterizacija MWCNT

Elementarna analiza je urađena pomoću VARIO EL III elementarnog analizatora.

Specifična BET površina, specifična zapremina i prečnik pora, određeni su adsorpcijom/desorpcijom azota na 77,4 K, pomoću gasnog sorpcionog analizatora Micromeritics ASAP 2020MP.

Vrednost pH tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) uzoraka je određena pomoću pH „drift“ metode [14].

Zeta potencijali uzoraka su izmereni na uređaju zeta-sizer Nano-ZS koji poseduje 633 nm He-Ne laser (Malvern). Disperzije uzoraka koncentracije od 100 $\mu\text{g/ml}$ u DI vodi su ultrazvučno tretirane 5 min, a posle merenja zeta potencijala izmerene su pH vrednosti suspenzija.

Ukupne količine kiselih i baznih mesta, kao i količine pojedinačnih grupa na nanocevima određene su metodom Boehmove titracije [32].

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) urađena je na TECNAI-FEG F20 elektronskom mikroskopu, na 200 kV.

4.2.4 Adsorpcioni eksperimenti

Sorpcioni eksperimenti su izvedeni u šaržnim uslovima, koristeći bočice od 10 ml u koje je dodato 1 mg MWCNT i 10 ml rastvora Cd^{2+} sa početnim koncentracijama (C_0) 0,1; 0,5; 1; 3 i 5 mg/l. Bočice sa suspenzijama su ultrazvučno tretirane na određenoj temperaturi tokom određenog vremena. Sa ciljem da se ispituju efekti pH vrednosti na adsorpciju Cd^{2+} jona, početne pH vrednosti rastvora varirane su između 2,0 i 11,0; podešavanjem pomoću 0,01 mol/l i 0,1 mol/l NaOH i 0,01 mol/l i 0,1 mol/l HNO_3 , na 25 °C. Smeše MWCNT i rastvora Cd^{2+} ultrazvučno su tretirane 45 min, na 25 °C, i filtrirane kroz PTFE filter sa veličinom pora od 0,2 μm . Termodinamički adsorpcioni eksperimenti su izvedeni na 25, 35 i 45 °C. Uticaj vremena kontakta na sistem MWCNT- Cd^{2+} praćen je u vremenskom intervalu od 5-100 minuta. Količina adsorbovanih Cd^{2+} jona izračunata je iz razlike početne i ravnotežne koncentracije. Da bi se ispitao kapacitet regeneracije, MWCNT su posle dostizanja adsorpcione ravnoteže, pri početnoj koncentraciji od 5 mg/l, osušene na 60 °C, tokom 2 h, i onda dispergovane u DI vodi na različitim pH vrednostima (od 1,5 do 6), podešavanjem pomoću 0,1 mol/l HCl. Posle dostizanja ravnoteže, koncentracije Cd^{2+} su ponovo izmerene i dobijeni su rezultati desorpcije. Rezultati su analizirani pomoću normalizovane standardne devijacije, Δq (%), koja se izračunava pomoću sledeće jednačine:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\sum \frac{[(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})/q_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \times 100 \quad (1)$$

gde su q_{exp} i q_{cal} eksperimentalne i izračunate količine Cd^{2+} jona adsorbovanih na MWCNT, a N je broj podataka upotrebljenih u analizi. Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta, a date su

samo njihove srednje vrednosti. Maksimalna devijacija je < 3% (eksperimentalna greška). Sve izračunate standardne greške parametara izoterma, kinetičkih i termodinamičkih parametara određene su pomoću komercijalnog softvera (Microcal Origin 7.0) u linearnom regresionom programu. Rezultati sorpcije Cd²⁺ jona na polietilenskim cevima i filterima pokazuju da je adsorpcija na ovim materijalima zanemarljiva.

Koncentracije Cd²⁺ jona su merene na uređaju Agilent Technologies 7500ce ICP-MS system (Agilent Technologies, Inc.). Uređaj je opremljen sa oktopol CRC (collision/reaction cell), Agilent 7500 ICP-MS softverom, sa MicroMist raspršivačem i Scott-type double pass sprej komorom sa Peltier hlađenjem. Instrument je optimizovan svakodnevno da bi se postigla zadovoljavajuća osetljivost, količina oksida i broj dvostruko naelektrisanih jona, korišćenjem rastvora od 1 µg/l Li, Y, Tl, Ce, Co i Mg u 2% HNO₃ (w/v). Poštovane su standardne procedure optimizacije i kriterijumi koji su navedeni u upustu dobijenom od proizviđača. Granica detekcije ove metode je 4,0 x 10⁻⁵ mg/l Cd²⁺.

4.3 Rezultati i diskusija

4.3.1 Karakterizacija MWCNT

Rezultati FTIR analize n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT prikazani su, i detaljno analizirani, u poglavlju 3. Ovi rezultati pokazuju da je oksidacija MWCNT uspešno izvršena i da je EDA kovalentno vezan za MWCNT. Grupe uvedene na površinu MWCNT predstavljaju brojna pogodna mesta za sorpcije, i samim tim mogu povećati sorpcioni kapacitet o-MWCNT i e-MWCNT, u odnosu na n-MWCNT.

Prisustvo amina na e-MWCNT je, takođe, potvrđeno pomoću elementarne analize (Tabela 4.1). Azot i sumpor se ne mogu detektovati na netretiranim MWCNT, ali izvesne količine azota (0,49%) i sumpora (0,64%) su primećene za o-MWCNT, i nastale su kao posledica oksidacije. Zasnivano na rezultatima prikazanim u Tabeli 4.1, na osnovu prisustva azota (4,08%) na e-MWCNT, može se proceniti količina vezanih amina, i ona iznosi oko 7 mas.%. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa TGA analizom prikazanom u poglavlju 3. Smanjenje količine kiseonika na e-MWCNT (13,50%) u poređenju sa o-MWCNT (15,56%), takođe, predstavlja direktan dokaz za prisustvo amina.

Tabela 4.1. Elementarna analiza n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

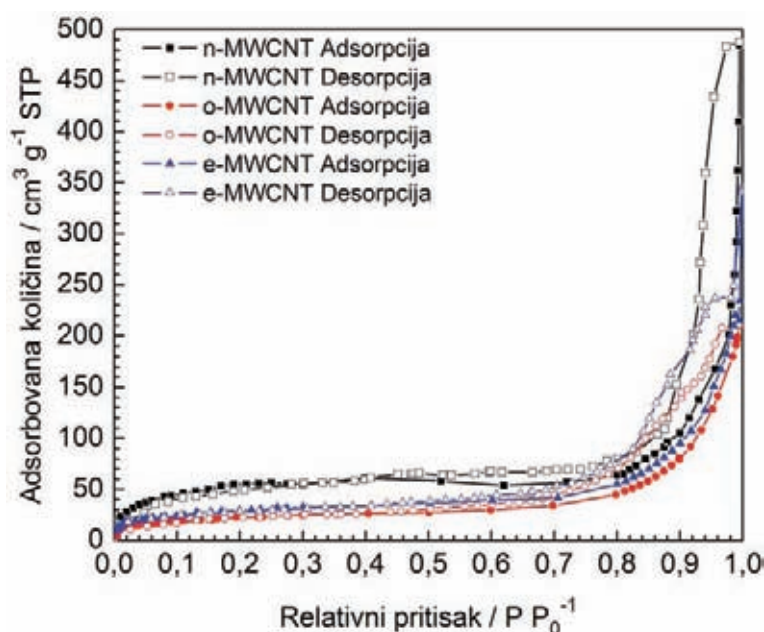
Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
n-MWCNT	97,46	0,32	0	0	2,22
o-MWCNT	82,13	1,18	0,49	0,64	15,56
e-MWCNT	80,08	1,76	4,08	0,58	13,50

Fizička svojstva n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT su data u Tabeli 4.2. Specifična površina, zapremina i srednji prečnik pora su određeni na osnovu adsorpcionih/desorpcionih izoterma azota koje su date na Slici 4.1. Ove adsorpciono/desorpcione krive predstavljaju

klasičan primer za mezoporozne uzorke. Kako opada specifična površina uzoraka i zapremina pora, tako se u očekivanom smeru menjaju i izgled i oblik krivih. Specifična površina i zapremina pora kod o-MWCNT su manje nego kod n-MWCNT, dok se srednji prečnik pora neznatno povećava posle oksidacije. Ova pojava se može objasniti time što je dužina o-MWCNT manja od n-MWCNT (Slika 7.3), tako da je slobodan prostor između skraćenih cevi manji, jer one bolje prijanjaju jedna na drugu. Pored toga, do smanjenja površine MWCNT mogu dovesti kiseonične funkcionalne grupe, koje nastaju kao direktni proizvodi oksidacije, a mogu i da začepu ulaze u pore nanocevi [13]. Srednji prečnik i zapremina pora kod o-MWCNT su povećani posle EDA modifikacije. To se može objasniti međučestičnim odbijanjem između e-MWCNT, što dovodi do nastajanja rastresitije strukture MWCNT, ili uvođenjem dodatne ultrazvučne energije u sistem, tokom amino-funkcionalizacije, koja dovodi do deaglomeracije.

Tabela 4.2. Fizička svojstva n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

Sorbent	Specifična površina (m ² /g)	Zapremina pora (cm ³ /g)	Srednji prečnik pora (nm)	pH _{PZC}	Zeta potencijal (mV)
n-MWCNT	187,58	0,755	16,09	4,98	-13,7 (pH 5,30)
o-MWCNT	78,49	0,328	16,72	2,43	-50,0 (pH 3,98)
e-MWCNT	101,24	0,538	21,25	5,91	-26,9 (pH 6,60)



Slika 4.1. Adsorpcione/desorpcione izoterme azota za n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 77,4 K.

Netretirani MWCNT imaju pH_{PZC} na 4,98; a o-MWCNT na 2,43 (Tabela 4.2). Smanjenje pH_{PZC} za o-MWCNT u poređenju sa n-MWCNT je rezultat prisustva kiseoničnih funkcionalnih grupa na zidovima nanocevi koje imaju kiselna svojstva [14]. Amino grupe na e-MWCNT pokazuju bazni karakter, pa je pH_{PZC} za e-MWCNT (5,91) veća nego kod n-

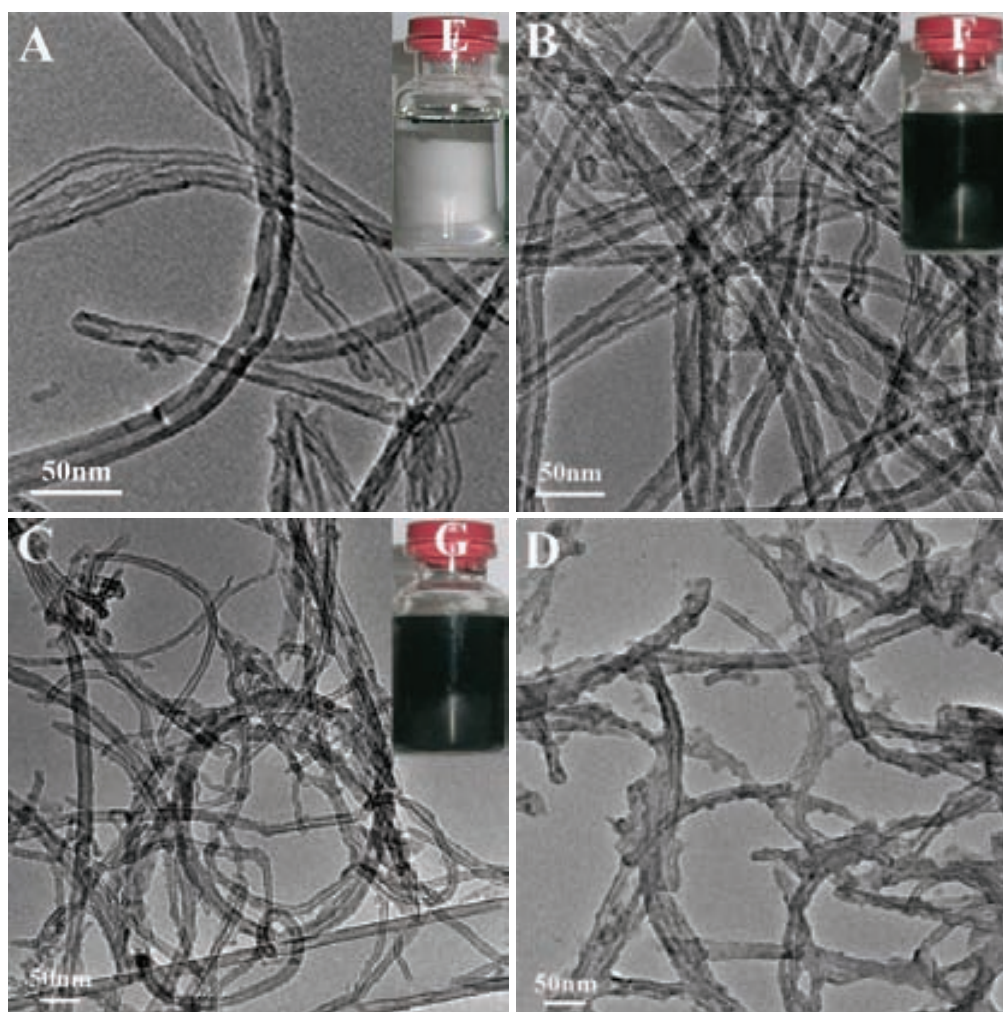
MWCNT i o-MWCNT. Sa stanovišta elektrostatičkih interakcija, sorpcija Cd^{2+} na MWCNT je favorizovana na većim pH vrednostima od pH_{PZC} , jer tada površina MWCNT postaje negativnije naelektrisana. To je potvrđeno merenjem zeta potencijala na pH vrednostima većim od pH_{PZC} , i svi uzorci su pokazali negativne vrednosti (Tabela 4.2).

Funkcionalne grupe na površini n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT, kvantitativno su određene pomoću Boehmove titracije (Tabela 4.3). Kod n-MWCNT i o-MWCNT dominiraju laktonske grupe, a zatim fenolne i karboksilne grupe. Slični rezultati su dobijeni i opisani u literaturi [13]. Koncentrovana sumporna kiselina je jako dehidrataciono sredstvo, i može da inicira stvaranje laktonskih grupa [33]. I n-MWCNT i o-MWCNT sadrže više ukupnih kiselih nego ukupnih baznih mesta, što podrazumeva kisela svojstva njihovih površina. Oksidovane MWCNT poseduju sedam puta više ukupnih kiselih mesta i oko dva puta više ukupnih baznih od n-MWCNT. Površinska modifikacija o-MWCNT pomoću EDA značajno povećava baznost površine e-MWCNT, kao rezultat reakcije karboksilnih grupa sa EDA. Pored toga, neke laktonske grupe mogu da reaguju sa amino grupama, i da formiraju amide i istovremeno fenolne grupe [30]. Na osnovu kvantitativnog Kaiserovog testa [34] dobijena je koncentracija terminalnih amino grupa prisutnih na e-MWCNT, i ona iznosi 0,65 mmol/g materijala.

Tabela 4.3. Rezultati Boehmove titracije.

	Karboksilne grupe (mmol/g)	Laktonske grupe (mmol/g)	Fenolne grupe (mmol/g)	Ukupna kiselina mesta (mmol/g)	Ukupna bazna mesta (mmol/g)
n-MWCNT	0,066	0,279	0,235	0,584	0,197
o-MWCNT	0,87	1,78	1,43	4,09	0,415
e-MWCNT	0,15	1,24	1,83	3,22	1,15

Morfologija i struktura MWCNT uzoraka ispitane su pomoću TEM mikroskopije, i reprezentativne slike su prikazane na Slikama 4.2a-c. Ove slike pokazuju da generalna struktura nanocevi nije narušena procesom modifikacije. Može se uočiti da je spoljašnji prečnik nanocevi od 20 to 30 nm, što je i navedeno u specifikaciji materijala od strane proizvođača. MWCNT su uglavnom zakrivljene strukture i međusobno isprepletane, naročito je to uočljivo za e-MWCNT, i povezane preko defektnih mesta za koja se pretpostavlja da mogu da predstavljaju aktivna mesta prilikom adsorpcije [15]. Detaljniji prikazi i objašnjenja TEM slika dati su u poglavlju 3. Da su procesom modifikacije, oksidacije i amino-funkcionalizacije, uvedene nove grupe na površinu nanocevi potvrđuju disperzije netretiranih i modifikovanih uzoraka u vodi (Slike 4.2e-g). Nakon modifikacije, disperzije modifikovanih MWCNT su znatno poboljšane uvođenjem novih (hidrofilnih) grupa koje se elektrostatički odbijaju i čine disperziju stabilnom na duži vremenski period [29,30]. Disperzibilnost je detaljnije objašnjena u poglavlju 3. Dobra disperzibilnost modifikovanih MWCNT u vodi otvara mogućnosti za njihovu primenu u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine. Prisustvo adsorbovanih agregata Cd^{2+} , na e-MWCNT, prikazano je na Slikama 4.2d i B1.

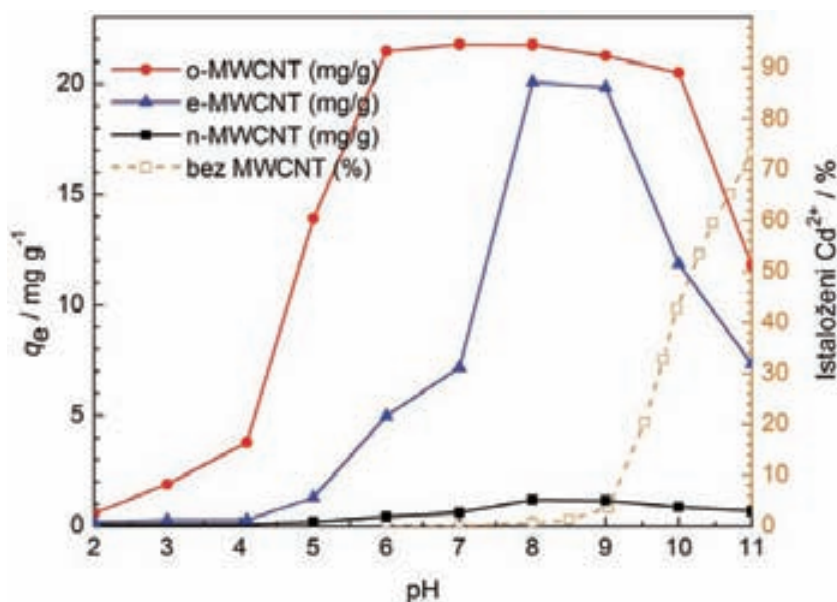


Slika 4.2. TEM slike (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT i (d) e-MWCNT nakon adsorpcije Cd^{2+} jona. Disperzije (e) n-MWCNT, (f) o-MWCNT i (g) e-MWCNT u vodi pri koncentraciji od 1 mg/ml.

Za praktičnu upotrebu MWCNT kao sorbenata za tretman otpadnih i drugih voda poželjno je da nisu citotoksične, zbog potencijalne mogućnosti da dođu u kontakt sa živim svetom. Citotoksičnost MWCNT uzoraka ispitana je na L929 fibroblastnoj ćelijskoj liniji miševa [29,30]. Rezultati su prikazani i komentarisani u poglavlju 3. Pokazano je da je procesom funkcionalizacije smanjena citotoksičnost nanocevi, koja je verovatno povezana sa poboljšanom disperzibilnošću materijala i sa uklanjanjem zaostalih metalnih katalizatora i drugih nečistoća. Naravno, neophodna su dalja ispitivanja da bi se pokazalo da li su e-MWCNT biokompatibilne *in vivo*, a dobijeni rezultati *in vivo* su obećavajući. Kao što je preporučeno ISO standardom (ISO 10993-5:2007) test citotoksičnosti na fibroblastnoj ćelijskoj liniji predstavlja prvi test pre početka *in vivo* ispitivanja.

4.3.2. Studija adsorpcije

Adsorpcija Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT ispitana je na pH vrednostima između 2 i 11 (Slika 4.3). Sorpcija Cd^{2+} jona, na o-MWCNT i e-MWCNT, izrazito je zavisna od pH vrednosti rastvora koji utiče na površinsko naelektrisanje funkcionalizovanih MWCNT, stepena jonizacije, sadržaja metalnih vrsta u vodenim rastvorima i površinskih svojstava MWCNT. Poznato je da kadmijumove vrste u DI vodi, mogu biti prisutne u obliku Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$, itd. [35]. Na pH vrednostima nižim od 9, dominantna vrsta kadmijuma je Cd^{2+} koja je prisutna u obliku kompleksa $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [36].



Slika 4.3. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT (u mg/g). $C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Uticaj pH vrednosti na taloženje Cd^{2+} (u (%) u odnosu na ukupnu količinu Cd^{2+}). $C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Može se uočiti da e-MWCNT pokazuju najbolji sorpcioni kapacitet na pH 8-9, a o-MWCNT u intervalu pH 6-10 (Slika 4.3). Međutim, sorpcija Cd^{2+} jona na netretiranim MWCNT je malo zavisna od pH vrednosti. Primetno je značajno povećanje sorpcije Cd^{2+} , u rasponu pH od 4-6, za o-MWCNT. Veća pH vrednost od 6 povoljna je za jonizaciju površinskih kiselih grupa, kao što su karboksilne grupe (pK_a 3-6) koje igraju značajnu ulogu pri sorpciji Cd^{2+} jona. Negativno naelektrisanje, koje je generisano na površini o-MWCNT pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (2,43), uzrokovalo je povećanje kapaciteta izmene katjona, a istovremeno je i elektrostatičko privlačenje postalo značajnije [13]. Uklanjanje, na pH vrednostima manjim od 4, je zanemarljivo zbog slabe disocijacije karboksilnih grupa i kompeticije između H^+ i Cd^{2+}

jona za isto mesto na sorbentu [12]. Amino grupe na e-MWCNT, koje imaju pKa vrednost veću od 7 [23] i pH_{pzc} 5,91; najviše doprinose sorpciji Cd²⁺. Smanjenje adsorpcionog kapaciteta za e-MWCNT, na pH vrednostima većim od 9, poklapa se sa smanjenjem koncentracije Cd²⁺ i povećanjem koncentracije jonskih vrsta koje imaju manji afinitet prema amino grupama. Rezultati pokazuju da je taloženje Cd(OH)₂, na pH > 9, dominantan proces (Slika 4.3). Istaloženi Cd(OH)₂, pri pH vrednostima većem od 9, zauzima sorpciona mesta na o-MWCNT i e-MWCNT, sprečavajući sorpciju Cd²⁺ sa porastom pH. Stoga, uklanjanje Cd²⁺ pri pH ≥ 9, predstavlja kombinaciju dva efekta, i to precipitaciju Cd(OH)₂ i adsorpciju na MWCNT. Adsorpcione krive prikazanih uzoraka, n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT, predstavljaju razliku između ukupne količine kadmijuma unetog u sistem i istaloženog Cd(OH)₂. Na osnovu ovih rezultata, pH vrednost od 8 je odabrana kao optimalna za uklanjanje Cd²⁺ jona.

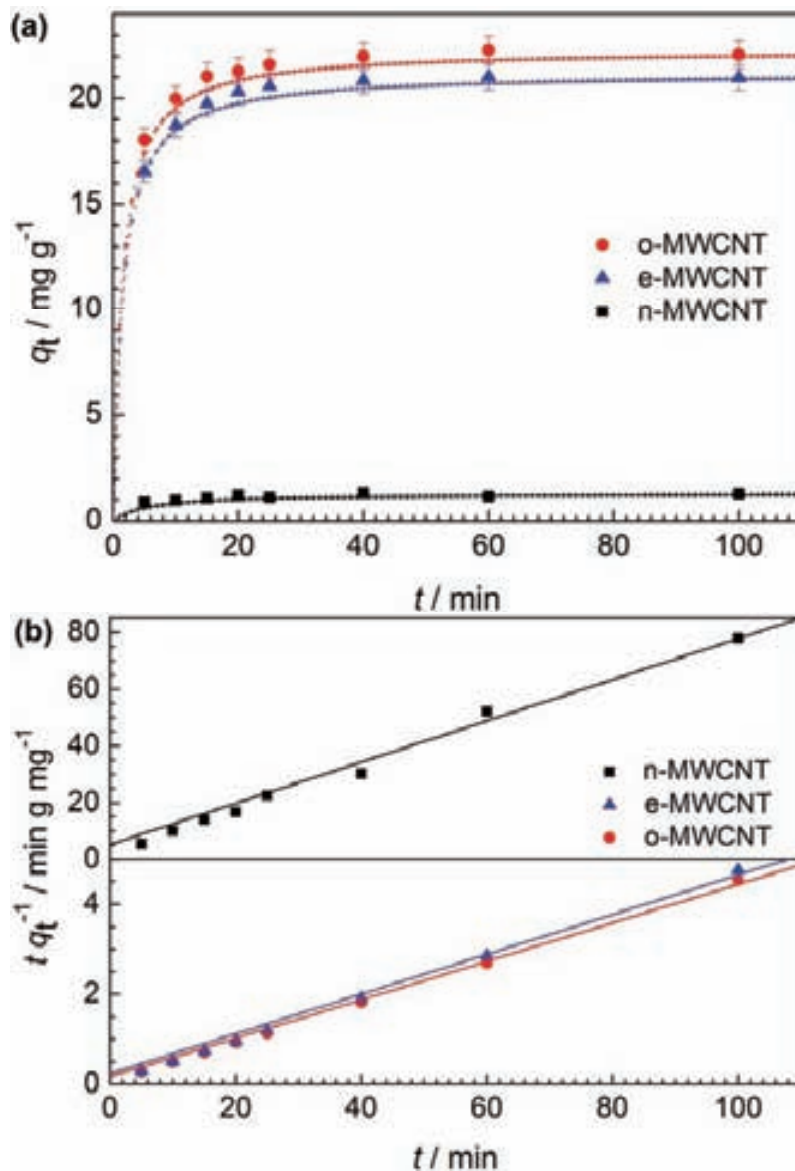
Uklanjanje Cd²⁺ jona iz vodenog rastvora, pomoću n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT, u funkciji od vremena kontakta prikazano je na Slici 4.4a. Adsorpcija na sva tri uzorka MWCNT, pokazuje vrlo brz rast sa porastom vremena kontakta, i 30 min je dovoljno da se postigne ravnoteža sorpcije. Pošto je za uspostavljanje ravnoteže adsorpcionih procesa potrebno samo 30 min, vreme adsorpcije je fiksirano na 45 min u narednim eksperimentima adsorpcije.

Kinetički modeli sorpcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su korišćeni u ovoj studiji [12]. Sudeći prema koeficijentima regresije (*r*), vrednostima Δ*q* i proračunatim standardnim greškama parametara za oba modela, eksperimentalno dobijeni kinetički podaci su dobro opisani pomoću jednačine pseudo-drugog reda (jednačina (2)). Postignuto je dobro slaganje vrednosti *q_e* (Tabela 4.4) sa rezultatima eksperimentalnog rada (Slika 4.3 i Slika 4.4). Razdvajanje promenljivih u diferencijalnoj jednačini pseudo-drugog reda i integracija daju:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K'q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2)$$

gde su *q_e* i *q_t* količine adsorbovanih jona metala (mg/g) u ravnoteži i nekom vremenu *t*. *K'* (g/(mg min)) je konstanta adsorpcije pseudo-drugog reda.

Linearne zavisnosti *t/q_t* i *t* prikazane su na Slici 4.4b, a vrednosti *q_e*, *K'*, *r* i Δ*q* su date u Tabeli 4.4. Razmatrajući vrednosti konstanti *K'*, može se zaključiti da je ravnoteža brže postignuta u slučaju adsorpcije Cd²⁺ na n-MWCNT. Sporije dostizanje ravnoteže na o-MWCNT i e-MWCNT pokazuje da se na njima odigravaju procesi sa većom energetsom barijerom [12], kao što su hemisorpcija i/ili površinska kompleksacija. Potvrda da se radi o kinetici pseudo-drugog reda, koja je uobičajena za uklanjanje metala pomoću karbonskih materijala [15], znači da su koncentracije i sorbata (Cd) i sorbenta (n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT) uključene u stupanj koji određuje brzinu adsorpcionih procesa [37].

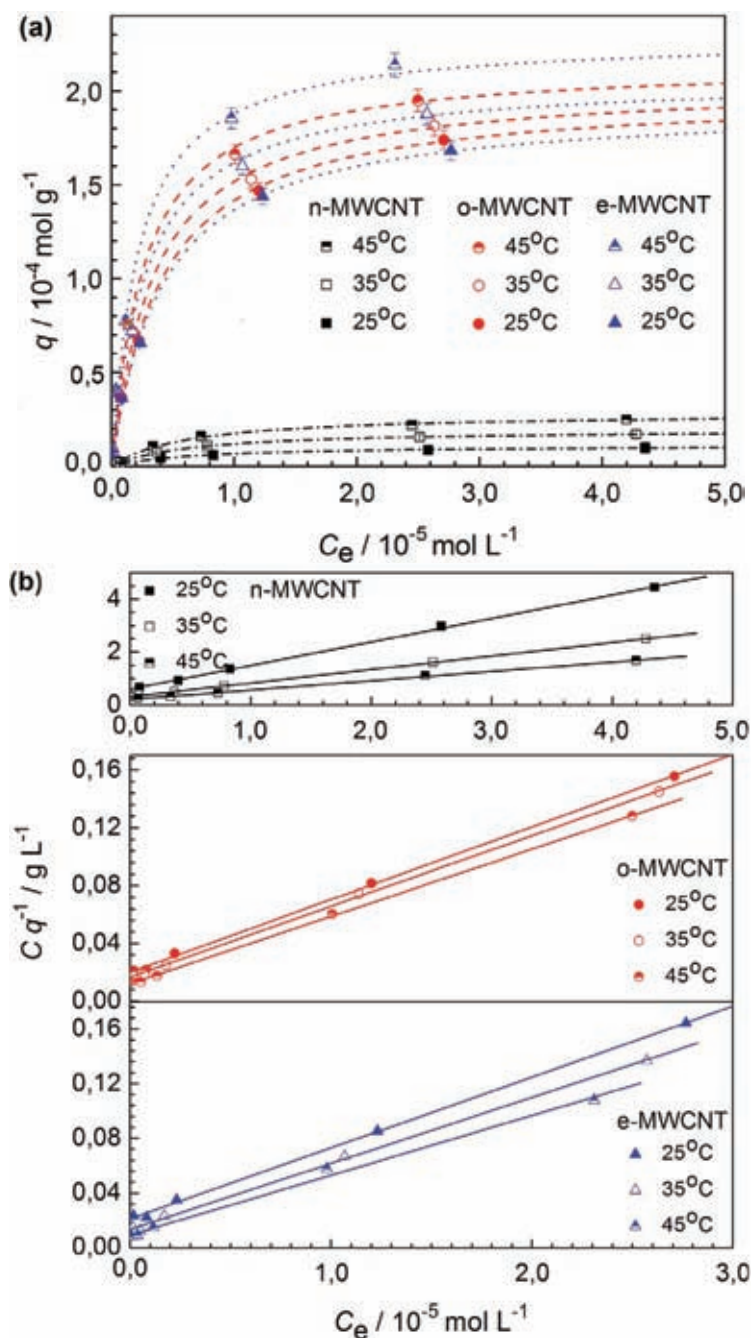


Slika 4.4. (a) Uticaj vremena na sorpcije Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT ($C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linije: Kinetički model pseudo-drugog reda. (b) Linearizovani kinetički model pseudo-drugog reda za sorpcije Cd^{2+} na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT. ($C[\text{Cd}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$, $m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 4.4. Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za sorpcije Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

	q_e (mg/g)	K' (g/(mg min))	Δq (%)	r
n-MWCNT	$1,29 \pm 0,04$	$0,135 \pm 0,007$	2,35	0,997
o-MWCNT	$22,32 \pm 0,21$	$0,0317 \pm 0,0013$	2,16	0,996
e-MWCNT	$21,23 \pm 0,18$	$0,0319 \pm 0,0011$	1,98	0,997

Langmuirove i Freundlichove izoterme upotrebljavaju se za modelovanje mnogih procesa adsorpcije. Langmuirova izoterma podrazumeva formiranje monosloja na homogenoj adsorpcionoj površini, i adsorpcija svakog molekula na površini poseduje jednaku adsorpcionu aktivacionu energiju. Freundlichova izoterma podrazumeva postojanje heterogene površine sa neravnomernom raspodelom toplote adsorpcije na površini i sa mogućnošću formiranja višeslojne adsorpcije [21]. Adsorpcione izoterme Cd^{2+} jona, na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT, na 25, 35 i 45 °C, prikazane su na Slici 4.5a.



Slika 4.5. (a) Adsorpcione izoterme Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 25, 35 i 45 °C. Linije: Langmuirov model. (b) Langmuirove izoterme za sorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 25, 35 i 45 °C. ($m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8).

Ravnotežni adsorpcijski podaci korelisani su modelom Langmuirove (jednačina (3)) ili Freundlichove (jednačina (4)) izoterme [12]:

$$q = \frac{bq_{\max}C}{1+bC} \text{ or } \frac{C}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$q = k_f C^n \text{ or } \log q = \log k_f + n \log C \quad (4)$$

gde je C ravnotežna koncentracija jona metala koji su zaostali u rastvoru (mol/l); q je količina jona metala adsorbovanih po jedinici mase materijala (mol/g); q_{\max} i b su Langmuirove konstante koje se odnose na adsorpcijski kapacitet i adsorpcijsku energiju. Maksimalni sorpcijski kapacitet, q_{\max} , predstavlja količinu sorbata, takvu da kompletna površina sorbenta bude prekrivena monoslojem sorbata (mol/g), a b (l/mol) je konstanta koja se odnosi na toplotu sorpcije. Konstanta k_f (mol¹⁻ⁿ Lⁿ/g) predstavlja kapacitet sorpcije kada je ravnotežna koncentracija jona metala jednaka 1, a n predstavlja stepen zavisnosti sorpcije od ravnotežne koncentracije.

Langmuirovi (Slika 4.5b) i Freundlichovi (Slika B2) parametri dobijene su fitovanjem adsorpcijskih ravnotežnih podataka pomoću modela izoterme, i predstavljene su u Tabeli 4.5. Može se zapaziti da su r vrednosti Langmuirovog modela veće, a da su Δq vrednosti i izračunate standardne greške parametara manje u odnosu na Freundlichov model, što ukazuje da Langmuirov model bolje opisuje adsorpciju Cd²⁺ na MWCNT. Za sva tri ispitivana uzorka MWCNT, vrednosti q_{\max} i b se povećavaju sa povećanjem temperature, tako da se može zaključiti da je adsorpcijski kapacitet Cd²⁺ veći na višim temperaturama, dok su standardne greške ovih parametara ostale gotovo identične. Ove vrednosti pokazuju da je najveći adsorpcijski kapacitet za Cd²⁺ postignut na e-MWCNT, i to na povišenim temperaturama. Dobijeni rezultati upućuju da se funkcionalizovane MWCNT mogu upotrebiti za uklanjanje Cd²⁺ jona iz industrijskih otpadnih i drugih voda.

Tabela 4.5. Langmuirovi i Freundlichovi parametri izoterme za adsorpciju Cd²⁺ jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

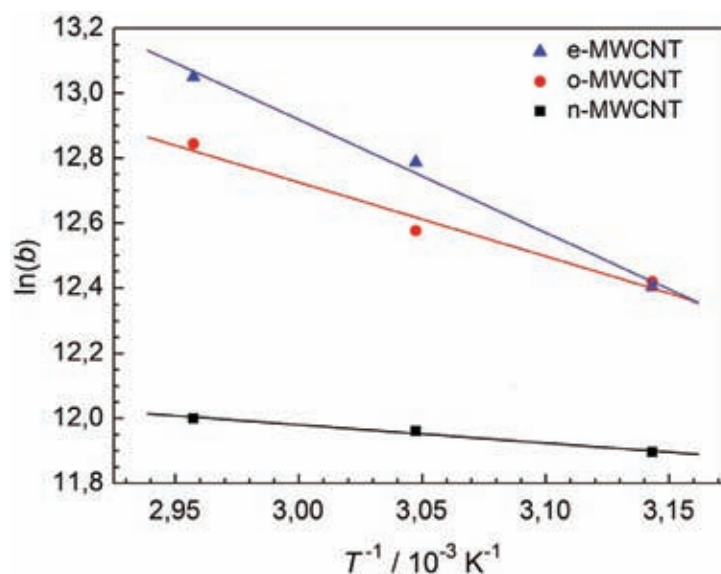
T (°C)	Langmuirovi parametri				Freundlichovi parametri			
	q_{\max} (mg/g)	b (l/mol)	Δq (%)	r	k_f (mol ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	n	Δq (%)	r
n-MWCNT								
25	1,26 ± 0,02	146719 ± 4667	2,99	0,996	0,00227 ± 0,00017	0,524 ± 0,031	12,06	0,967
35	2,20 ± 0,03	156550 ± 5177	3,76	0,997	0,00482 ± 0,00032	0,538 ± 0,034	15,58	0,960
45	3,19 ± 0,08	162862 ± 6545	3,95	0,991	0,00710 ± 0,00049	0,539 ± 0,035	17,18	0,957
o-MWCNT								
25	22,39 ± 0,36	247359 ± 9121	2,66	0,996	0,127 ± 0,009	0,601 ± 0,032	18,76	0,973
35	22,97 ± 0,31	289532 ± 9462	3,30	0,997	0,122 ± 0,009	0,590 ± 0,036	19,05	0,967
45	24,15 ± 0,33	378447 ± 14741	3,66	0,997	0,113 ± 0,008	0,571 ± 0,037	20,67	0,960
e-MWCNT								
25	21,67 ± 0,40	243516 ± 8440	2,34	0,995	0,123 ± 0,009	0,602 ± 0,033	18,57	0,969
35	23,28 ± 0,53	357622 ± 13946	3,26	0,992	0,096 ± 0,007	0,563 ± 0,038	20,07	0,963
45	25,70 ± 0,79	465265 ± 20143	4,14	0,996	0,078 ± 0,006	0,531 ± 0,034	19,87	0,968

Gibsova slobodna energija (ΔG^0), entalpija (ΔH^0) i entropija (ΔS^0) izračunate su pomoću van't Hoffeovih termodinamičkih jednačina [19]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(b) \quad (5)$$

$$\ln(b) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{(RT)} \quad (6)$$

gde je T apsolutna temperatura u K, a R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K). Langmuirova sorpciona konstanta b izračunata je iz izotermских eksperimenata (Tabela 4.5). ΔH^0 i ΔS^0 se dobijaju iz nagiba i odsečka sa dijagrama $\ln(b) - T^{-1}$ (Slika 4.6), uz pretpostavku da se kinetika sorpcije odigrava u stacionarnim uslovima. Kvalitet fitovanja podataka potvrđen je visokim vrednostima za r i niskim vrednostima standardnih grešaka koje su proračunate iz termodinamičkih parametara (Tabela 4.6). Izračunate termodinamičke vrednosti (Tabela 4.6) mogu dati neke informacije o mehanizmima adsorpcije na ugljeničnim nanocevima.



Slika 4.6. Dijagram zavisnosti $\ln(b)$ od T^{-1} za izračunavanje termodinamičkih parametara za adsorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

Dobijene negativne vrednosti za ΔG^0 (Tabela 4.6), ukazuju da je adsorpcija Cd^{2+} na MWCNT spontan proces. Uočava se da se vrednosti ΔG^0 smanjuju sa povećanjem temperature, ukazujući na to da je proces mnogo efikasniji na višim temperaturama. Najmanja vrednost ΔG^0 se dobija u slučaju Cd^{2+} adsorpcije na e-MWCNT, na 45 °C. Bez obzira na koordinaciona svojstva, na višim temperaturama, solvatisani Cd^{2+} joni se brzo desolvatišu pa je difuzija kroz granični sloj i unutar pora brz proces i zbog toga se adsorpcije lakše odvija.

Generalno, promena slobodne energije u slučaju fiziosorpcije je između -20 i 0 kJ/mol, fiziosorpcije zajedno sa hemisorpcijom od -20 do -80 kJ/mol i u slučaju hemisorpcije u rasponu od -80 do -400 kJ/mol [19]. Dobijene vrednosti za ΔG^0 ukazuju da su interakcije između Cd^{2+} i e-MWCNT, kao i interakcije između Cd^{2+} i n-MWCNTs i o-MWCNT, rezultat doprinosa i fiziosorpcionih i hemisorpcionih procesa.

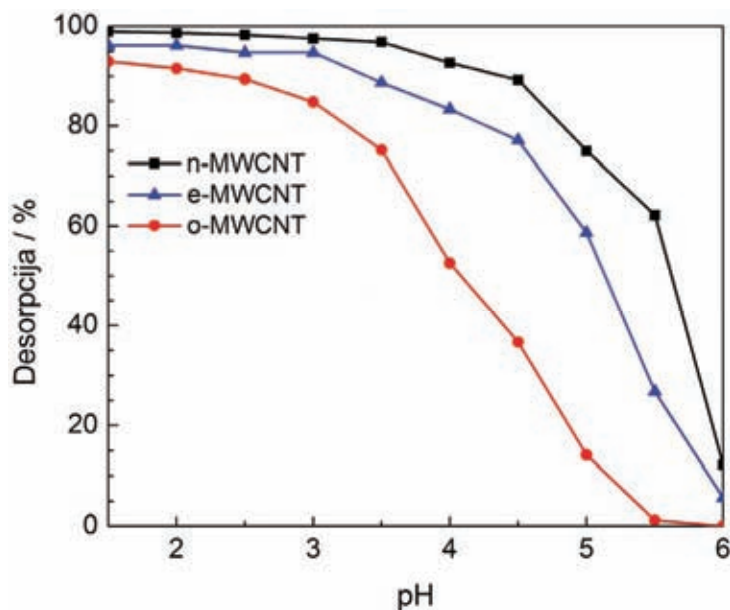
Tabela 4.6. Termodinamički parametri za sorpciju Cd^{2+} jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT.

T (°C)	Termodinamički parametri			
	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	r
n-MWCNT				
25	$-31,47 \pm 0,19$			
35	$-32,63 \pm 0,16$	$4,68 \pm 0,12$	$113,64 \pm 1,76$	0,992
45	$-33,74 \pm 0,32$			
o-MWCNT				
25	$-32,85 \pm 0,18$			
35	$-34,31 \pm 0,17$	$18,96 \pm 0,16$	$162,68 \pm 7,27$	0,987
45	$-36,11 \pm 0,21$			
e-MWCNT				
25	$-32,81 \pm 0,21$			
35	$-34,89 \pm 0,34$	$32,82 \pm 0,18$	$206,29 \pm 7,34$	0,997
45	$-36,69 \pm 0,48$			

Dobijene pozitivne vrednosti za ΔH^0 ukazuju na to da je adsorpcija Cd^{2+} na MWCNT endotermni proces. Moguće objašnjenje endoternosti procesa je da je jonu $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, solvatisanom u vodi, potrebna energija da se desolvatiše, kako bi bio dostupan za interakciju sa površinom nanocevi. Uklanjanje molekula vode iz $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jona je endotermni proces, i na osnovu ΔH^0 vrednosti ukupnog procesa adsorpcije, može se zaključiti da endoternost procesa desolvatacije značajno prevazilazi promenu entalpije adsorpcije. Načelno je prihvaćeno da fizička adsorpcija obuhvata promenu entalpije između 2 i 21 kJ/mol, dok se promena entalpije hemisorpcije nalazi u rasponu između 80 – 200 kJ/mol [38]. Sa ove tačke gledišta, adsorpcije Cd^{2+} na n-MWCNT i o-MWCNT su uglavnom fiziosorpcioni procesi, dok oba procesa, i fiziosorpcija i hemisorpcija, učestvuju u adsorpciji Cd^{2+} jona na e-MWCNT. Pozitivne vrednosti promene entropije (ΔS^0) ukazuju na povećanje neuređenosti na graničnoj površini čvrsto-tečno, tj. između MWCNT i Cd^{2+} rastvora, tokom procesa sorpcije. Vezivanje Cd^{2+} uzrokuje smanjenje stepena slobode celog sistema. U nekim procesima, kao što je jonska izmena, joni sa površine se otpuštaju u rastvor i na taj način povećavaju ukupnu entropiju sistema.

Važno svojstvo nekog sorbenta je mogućnost ponovne upotrebe posle postupka regeneracije. Takav adsorbent, ne samo što bi trebalo da poseduje visok kapacitet adsorpcije, već i dobra desorpciona svojstva, koja značajno smanjuju ukupnu cenu adsorbenta. Procenti desorpcije Cd^{2+} jona u rastvorima različitih pH vrednosti prikazani su na Slici 4.7. Desorpcija Cd^{2+} se povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Oko $1,5\%$ Cd^{2+} je desorbovano sa o-MWCNT

na pH 5,5. Do naglog uvećanja desorpcije dolazi pri pH < 5,5; a dostiže se vrednost od 93% na pH 1,5. Uzorci e-MWCNT i n-MWCNT pokazuju veću desorpciju Cd²⁺ na pH < 6 i dostižu 96% i 99% na pH 1,5. Dobijeni rezultati pokazuju da se adsorbovani Cd²⁺ joni na e-MWCNT mnogo lakše desorbujue nego Cd²⁺ adsorbovani na o-MWCNT, ukazujući na mnogo slabije veze između Cd²⁺ i e-MWCNT. To znači da se e-MWCNT mogu više puta uzastopno primeniti u uklanjanju teških metala iz otpadnih i drugih voda.

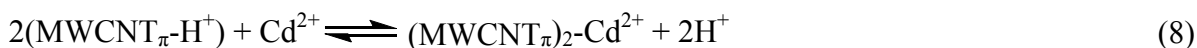


Slika 4.7. Desorpcija Cd²⁺ sa n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na različitim pH vrednostima rastvora.

Maksimalan adsorpcioni kapacitet MWCNT povećava se u intervalu temperatura od 25-45 °C, ukazujući na kompleksan mehanizam sorpcije i promene u doprinosima pojedinih sorpcionih mehanizama (kao što su: ko-egzistencija fizisorpcije, odnosno, razmena jona, elektrostatičko privlačenje i hemisorpcija, odnosno stvaranje kompleksa na površini) na ukupan proces sorpcije. Netretirani MWCNT se ponašaju kao slabi akceptori protona, oslobađajući hidroksilne jone, i blago povećavajući pH rastvora, što je predstavljeno sledećom reakcijom (7) [39]:

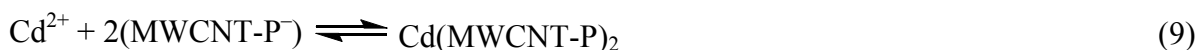


Adsorpcija Cd²⁺ na n-MWCNT može se ostvariti interakcijom između π elektrona na bočnoj grafenskoj ravni (π-elektronski oblak grafenske strukture) ugljeničnih nanocevi i Cd²⁺ jona, kao što je predstavljeno reakcijom (8) [39]:

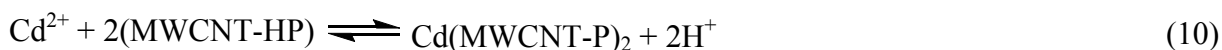


Vrednost pH rastvora, posle adsorpcije Cd^{2+} , pokazuje mali pad koji je potvrđen mehanizmom (8), i ukazuje na glavni doprinos reakcije (8) na ukupan proces adsorpcije. Brz ravnotežni proces adsorpcije na n-MWCNT, što je zaključeno na osnovu kinetičkih podataka, može se objasniti nižom energetsom barijerom slabih interakcija, jon- π elektronski oblak na bočnoj grafenskoj ravni.

U ovoj, kao i u prethodnoj studiji [8], pokazano je da kapacitet sorpcije metalnih jona na o-MWCNT nije u direktnoj vezi sa specifičnom površinom, specifičnom zapreminom i srednjim prečnikom pora, ali zavisi od ukupne kiselosti površine. Kapacitet sorpcije jona metala na MWCNT se povećava sa povećanjem ukupne kiselosti površine, koju čine kisele kiseonične grupe, kao što su karboksilne, laktonske i fenolne. Utvrđeno je da je sorpcija Cd^{2+} na o-MWCNT, pre hemisorpcioni nego fizisorpcioni proces [8]. Analogno, povećanje kapaciteta sorpcije na o-MWCNT, u poređenju sa n-MWCNT, ukazuje na značajan doprinos uvođenja kiseoničnih grupa, što znači da je hemisorpcioni proces verovatniji. Kisele kiseonične grupe se mogu ponašati kao jonoizmenjivačka mesta, na kojima se zadržavaju Cd^{2+} katjoni, prouzrokujući nastajanje metal ligand (katjon ligand) površinskih kompleksa [39]. Vezivanje Cd^{2+} na površini o-MWCNT, koje imaju polarne funkcionalne grupe (P) (COOH , $\text{C}=\text{O}$, OSO_3H i OH), može se opisati sledećim jednačinama [37]:



ili



ili formiranjem kompleksa kadmijuma i o-MWCNT, ili formiranjem vodoničnih veza između funkcionalnih grupa na površini o-MWCNT i hidratizanih kadmijumovih katjona [39-41]. Jia i Thomas [40] su predstavili moguće načine karboksilatne i fenolne koordinacije sa kadmijumovim katjonom, gde karboksilne grupe imaju ključnu ulogu u adsorpciji Cd^{2+} na o-MWCNT. Ne treba takođe, zanemariti ni priličan doprinos OSO_3H funkcionalnih grupa (slabe Lewisove baze), koje pokazuju visok kapacitet koordinacije sa teškim metalima, kao što su Cd^{2+} joni (slabe Lewisove kiseline) [42,37]. U skladu sa predloženim mehanizmom adsorpcije (10), uočava se veći pad početne pH kod o-MWCNT i e-MWCNT, u poređenju sa n-MWCNT. Sorpcioni procesi, predstavljeni mehanizmima (9) i (10), važe i za n-MWCNT, ali su manje značajni od onih koji su predstavljeni mehanizmima (7) i (8) [39].

Na površini e-MWCNT, postoje slobodne amino grupe kao i neproreagovale kiseonične funkcionalne grupe. Otuda, pored predstavljenih adsorpcionih mehanizama za o-MWCNT, moguće su dodatne koordinacione i elektrostatičke interakcije između Cd^{2+} i neprotonovanih amino grupa, na pH vrednostima većim od 7:



Pored toga, amino grupe na MWCNT mogu biti uključene u helatne interakcije za vreme procesa adsorpcije [19-22].

Vrednosti q_{\max} i b , za uzorak e-MWCNT, su upoređene sa adsorpcionim kapacitetima i afinitetima za druge adsorbente koji su prikazani u literaturi (Tabela 4.7 i B1). Direktno poređenje ispitivanih MWCNT sa onima iz literature je teško, zbog različitih eksperimentalnih uslova. Međutim, može se videti da se q_{\max} i b vrednosti dosta razlikuju za različite sorbente (Tabela 4.7 i B1). Načelno, kapacitet uklanjanja metala pomoću e-MWCNT veći je nego uklanjanja pomoću pepela, zeolita, silike i bakterija, većine ugljeničnih nanocevi i poljoprivrednog otpada, kao i nekih ugljeva, biomase i algi. Znatno veći kapaciteti su dobijeni za komercijalne smole, neke ugljenične materijale i biomasu. Poređenjem vrednosti q_{\max} , pokazano je da e-MWCNT poseduju zadovoljavajuće kapacitete za adsorpciju Cd^{2+} iz vodenih rastvora. Dobro je poznato da nije samo važan kapacitet sorpcije, već i sorpcioni afinitet. Ako je ekonomičnost glavni cilj sorpcione tehnologije u praksi, što je povezano sa količinom upotrebjenog adsorbenta, i ako su zahtevi vezani za čistoću vode umereni, adsorpcioni sistem će raditi u blizini zasićenja adsorbenta i zato je adsorpcioni kapacitet od krucijalnog značaja. Ako je cilj ekstremna čistoća vode, adsorpcioni sistem će raditi "na levoj strani adsorpcione izoterme", i tada je sorpcioni afinitet najvažniji kriterijum. Poređenjem vrednosti b , pokazano je da e-MWCNT poseduju odličan afinitet za adsorpciju Cd^{2+} iz vodenog rastvora (Tabela 4.7 i B1).

Cena adsorbenta je, takođe, važan parametar za eventualnu primenu u procesu adsorpcije. S obzirom na trenutnu cenu, (≈ 50 \$/g) [65], MWCNT verovatno neće uskoro zameniti aktivni ugalj ($\approx 0,08$ \$/g) [66] u velikim postrojenjima koja su projektovana za tretman otpadnih voda, u cilju uklanjanja teških metala iz vode adsorpcijom. Sintetičke smole se koriste jer su vrlo efikasne i poseduju selektivnost prema određenim metalima. Međutim, one su vrlo skupe, sa cenama u rasponu od 3 do 25 \$/kg [52]. Poljoprivredni otpad ima nekoliko prednosti u odnosu na komercijalne smole, jeftiniji je (100 \$/tona [55]), biorazgradiv je i dobijaja se iz obnovljivih izvora.

Većina proizvođača trenutno koristi katalizovani CVD proces u proizvodnji nanocevi. Unapređenje industrijske proizvodnje doprinelo je padu cene CNT, koje su proizvedene pomoću CVD tehnike, od oko 200 \$/g 1999 do 2-50 \$/g danas [46,65]. Iako postoje druge tehnike za proizvodnju CNT, kao što su električno pražnjenje i laserska ablacija, ne postoji mogućnost dobijanja CNT u tako velikim količinama kao postupkom CVD-a. Dakle, većina proizvođača se trenutno koncentriše na razvoj efikasnije verzije CVD-a za dobijanje nanocevi željenih svojstava. Tehnologija za proizvodnju jednoslojnih ugljeničnih nanocevi je dosta skuplja, pa stoga nije toliko rasprostranjena. Ukoliko se cena ugljeničnih nanocevi bude smanjivala, tokom narednih nekoliko godina, to će otvoriti nove perspektive nanocevima. Upotreba CVD metode predstavlja, verovtano, pravi način da se smanji cena CNT u budućnosti, što bi znatno povećalo upotrebu CNT u zaštiti životne sredine. Pored toga, praktično korišćenje CNT kao sorbenta za tretman otpadnih i drugih voda zavisi od nastavka istraživanja u oblasti toksičnosti CNT i njihovih derivata.

Tabela 4.7. Rezultati iz literature za adsorpcije Cd²⁺ jona različitim sorbentima.

Adsorbent	q_{\max} (mg/g)	b (l/mol)	Literatura
ugljenične nanocevi			
CNT (HNO ₃)	2,92	1180000	[14]
MWCNT (HNO ₃) dopirane azotom	31	-	[43]
MWCNT (HNO ₃)	20	-	
CNT sintetisane na Al ₂ O ₃ mikročesticama	8,89	14613	[44]
CNT (KMnO ₄)	11,0	-	[45]
MWCNT (HNO ₃)	10,86	32598,9	[46]
MWCNT (HNO ₃)	7,42	-	[47]
ugljenik			
nemodifikovani ugljenik	207,3	-	[31]
Triton X-100-modifikovani ugljenik	232,9	-	
oksidovani granulirani aktivni ugalj	5,74	31860	[48]
komercijalni aktivni ugalj	4,29	11061	[49]
pepeo			
pepeo od ljuske pirinča	3,03	21014	[50]
biomasa			
biomasa modifikovana cistinom	11,63	170863	[21]
biomasa modifikovana hidroksan kiselinom	95,2	1829727	[22]
poljoprivredni otpad			
ljuska od kikirikija	6	-	[51]
kukuruzni klip modifikovan fosfornom kiselinom	52,8	-	[52]
prirodni kukuruzni klip	5,38	105665,4	[53]
kukuruzni klip oksidovan limunskom kiselinom	55,7	219199,5	
kukuruzni klip oksidovan azotnom kiselinom	19,3	64073,7	
prirodni skrob	8,9	1,24	[54]
oksidovani skrob	14,6	4,72	
pulpa od šećerne repe	24,39	6920	[55]
alge			
<i>Pelvetia caniculata</i>	75	8430,7	[56]
<i>Caulerpa lentillifera</i>	4,70	8346,1	[57]
vodena mahovina			
<i>Fontinalis antipyretica</i>	28	14613,3	[58]
bakterije			
<i>Sphaerotilus natans</i>	45	1124,1	[59]
neorganski materijali			
nano B ₂ O ₃ /TiO ₂ kompozit	49,9	786,8	[60]
silika			
amino funkcionalizovana silika	18,25	28395	[61]
zeolit			
zeolit tipa HEU	12,2	-	[62]
smole			
helatna smola sa tio-funkcionalnim grupama	78,7	2800	[63]
helatna smola sa N,N donorskim grupama	16,64	-	[64]
komercijalne smole			
Duolite GT-73	105,7	-	[51]
Amberlite IRC-718	258,5	-	
Lewatit TP 207	50	-	[53]
e-MWCNT	25,7	465265	Ova studija

Izuzetno brz transport vode kroz CNT upotrebljen je za proizvodnju filtracionih membrana sa visokim fluksom, u kojima su nanocevi orijentisane u pravcu protoka i služe kao pore u nepropusnoj, pomoćnoj matrici. Membrane proizvedene od nekih drugih materijala, kao što su polimerne membrane, imaju znatno manji fluks [67]. Hemijska funkcionalizacija pora, na otvorima CNT, utiče na selektivnost hemijskog transporta kroz membrane sa orijentisanim nanocevima [68]. Nove membrane zasnovane na jedinstvenim svojstvima CNT mogu značajno smanjiti utrošak energije, a samim tim i cenu procesa desalinizacije [69].

4.4 Zaključak

MWCNT funkcionalizovane etilendiaminom su prihvatljive biokompatibilnosti u *in vitro* uslovima, jer nisu citotoksične čak ni pri visokim koncentracijama (50 µg/ml), tako da sa aspekta zaštite životne sredine ovaj materijal predstavlja prikladan adsorbent za uklanjanje Cd²⁺ jona iz vodenih rastvora.

Adsorpciona svojstva MWCNT su, umnogome, poboljšana oksidacijom, kao i amino-funkcionalizacijom. Nađeno je da se kapacitet adsorpcije menja sa porastom temperature, pri čemu amino-funkcionalizovane MWCNT imaju najbolji kapacitet adsorpcije za Cd²⁺ jone. Ovo daje mogućnost da se funkcionalizovane MWCNT mogu koristiti za proizvodnju filtracionih membrana za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda na povišenim temperaturama, kao i za prekoncentrisanje teških metala u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine.

Kinetički podaci sorpcije, na ispitivanim MWCNT, su dobro opisani kinetičkim modelom pseudo drugog reda, što ukazuje da je ograničavajući faktor u procesu adsorpcije hemisorpcija, a ne difuzija.

Sorpcija kadmijuma na ispitivanim MWCNT je dosta složen proces i može da sadrži i fizesorpcioni i hemisorpcioni mehanizam. Kapacitet sorpcije jona metala i afinitet MWCNT (netretiranih ili modifikovanih) više zavisi od površinskih grupa, pH i temperature, nego od specifične površine, zapremine i prečnika pora.

ICP-MS metoda, koja je korišćena u ovoj studiji, pogodna je zbog svoje osetljivosti i mogućnosti merenja uzoraka malih koncentracija, čime je eliminisana potreba za velikim zapreminama rastvora kadmijuma i velikim količinama MWCNT, tako da je minimiziran negativan uticaj na okolinu tokom eksperimentalnog rada.

4.5 Literatura

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56–8.
- [2] L.M. Dai, A.W.H. Mau, Adv. Mater. 13 (2001) 899–913.
- [3] S.M. Lee, Y.H. Lee, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2877–9.
- [4] G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, Nature 393 (1998) 346–9.
- [5] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Science 287 (2000) 1801–4.
- [6] P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R.E. Smalley, Science 278 (1997) 100–2.

- [7] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4788–97.
- [8] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224–31.
- [9] K. Yang, W. Wu, Q. Jing, L. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7931–6.
- [10] H. Katsumata, T. Matsumoto, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Microchem. J.* 88 (2008) 82–6.
- [11] Y. Liu, Y. Li, X.P. Yan, *Preparation, Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1536–43.
- [12] D. Xu, X. Tan, C. Chen, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 407–16.
- [13] C. Lu and C. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1932–40.
- [14] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 357–65.
- [15] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, C. Liang, J. Qiu, *Langmuir* 24 (2008) 11701–10.
- [16] C. Lu, H. Chiu, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 462–8.
- [17] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, *Adv. Mater.* 17 (2005) 17–29.
- [18] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105–36.
- [19] C.C. Liu, M. Kuang-Wang, Y.S. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1438–45.
- [20] S. Deng, Y.P. Ting, *Water Res.* 39 (2005) 2167–77.
- [21] J. Yu, M. Tong, X. Sun, B. Li, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 277–84.
- [22] J. Yu, M. Tong, X. Sun, B. Li, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 564–72.
- [23] H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Carbon* 46 (2008) 1544–55.
- [24] I. Nicoletti, G. Migliorati, M.C. Pagliacci, F. Grignani, C. Riccardi, *J. Immunol. Methods* 139 (1991) 271–9.
- [25] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, *Carbon* 44 (2006) 1034–47.
- [26] L. Zhu, D.W. Chang, L. Dai, Y. Hong, *Nano Lett.* 7 (2007) 3592–7.
- [27] H. Dumortier, S. Lacotte, G. Pastorin, R. Marega, W. Wu, D. Bonifazi, J.P. Briand, M. Prato, S. Muller, A. Bianco, *Nano Lett.* 6 (2006) 1522–8.
- [28] S. Lacotte, A. García, M. Décossas, W.T. Al-Jamal, S. Li, K. Kostarelos, S. Muller, M. Prato, H. Dumortier, A. Bianco, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2421–6.
- [29] G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–75.
- [30] G.D. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–48.
- [31] M. Nadeem, M. Shabbir, M.A. Abdullah, S.S. Shah, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 365–70.
- [32] H.P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759–69.
- [33] J.G. Coroneus, B.R. Goldsmith, J.A. Lamboy, A.A. Kane, P.G. Collins, G.A. Weiss, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008) 1053–6.
- [34] V.K. Sarin, S.B.H. Kent, J.P. Tam, R.B. Merrifield, *Anal. Biochem.* 117 (1981) 147–57.
- [35] R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-Coronado, *Wat. Sci. Tech.* 35 (1997) 205–11.
- [36] K. Ozutsumi, T. Takamuku, S. Ishiguro, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 1875–9.

- [37] M.M. Rao, G.P.C. Rao, K. Seshaiyah, N.V. Choudary, M.C. Wang, *Waste Manag.* 28 (2008) 849–58.
- [38] Y. Liu, Y.J. Liu, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 229–42.
- [39] J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 670–6.
- [40] Y.F. Jia, K.M. Thomas, *Langmuir* 16 (2000) 1114–22.
- [41] V. Strelko, D.J. Malik, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 213–20.
- [42] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, *Chem. Mater.* 10 (1998) 718–22.
- [43] G. Andrade-Espinosa, Emilio Muñoz-Sandoval, M. Terrones, M. Endo, H. Terrones, J. R. Rangel-Mendez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 519–24.
- [44] S.H. Hsieh, J.J. Horng, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* 14 (2007) 77–84.
- [45] Y.H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, *Carbon* 41 (2003) 1057–62.
- [46] Y.H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, *Carbon* 41 (2003) 2787–92.
- [47] P. Liang, Y. Liu, L. Guo, J. Zeng, H. Lu, *J. Anal. At. Spectrom* 19 (2004) 1489–92.
- [48] X. Huang, N. Gao, Q. Zhang, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1287–92.
- [49] N. Kannan, G. Rengasamy, *Water Air Soil Pollut.* 163 (2005) 185–201.
- [50] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, *Chem. Eng. Process.* 48 (2009) 370–9.
- [51] P. Brown, I.A. Jefcoat, D. Parrish, S. Gill, E. Graham, *Adv. Environ. Res.* 4 (2000) 19–29.
- [52] T. Vaughan, C.W. Seo, W.E. Marshall, *Bioresource Technol.* 78 (2001) 133–9.
- [53] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, I. Acosta-Rodriguez, *Sep. Purif. Technol.* 45 (2005) 41–9.
- [54] D.K. Kweon, J.K. Choi, E.K. Kim, S.T. Lim, *Carbohydr. Polym.* 46 (2001) 171–7.
- [55] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andresp, P. Le Ecoirec, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2067–73.
- [56] P. Lodeiro, B. Cordero, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, *Bioresource Technol.* 96 (2005) 1796–803.
- [57] P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, T.F. Marhaba, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 2321–9.
- [58] R.J.E. Martins, R. Pardo, R.A.R. Boaventura, *Water Res.* 38 (2004) 693–9.
- [59] A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Vegliò, *Hydrometallurgy* 60 (2001) 129–41.
- [60] O.M. Kalfa, Ö. Yalçinkaya, A.R. Türker, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 455–61.
- [61] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 70–9.
- [62] V. Arámbula-Villazana, M. Solache-Ríos, M. T. Olgún, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 55 (2006) 237–45.
- [63] A.A. Atia, A.M. Donia, A.M. Yousif, *React. Funct. Polym.* 56 (2003) 75–82.
- [64] S. Pramanik, S. Dhara, S.S. Bhattacharyya, P. Chattopadhyay, *Anal. Chim. Acta* 556 (2006) 430–7.
- [65] <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/November/ManufacturingCarbonNanotubeMarket.asp>

- [66] H.H. Cho, B.A. Smith, J.D. Wnuk, D.H. Fairbrother, W.P. Ball, *Sci. Technol.* 42 (2008) 2899–905.
- [67] S. Joseph, N.R. Aluru, *Nano Lett.* 8 (2008) 452–8.
- [68] M. Majumder, N. Chopra, B.J. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9062–70.
- [69] M.S. Mauter, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843–59.

POGLAVLJE 5

Poboljšanje disperzije, električnih i mehaničkih svojstava MWCNT/PMMA kompozita putem amino-funkcionalizacije nanocevi

U ovom poglavlju opisana je kovalentna amino-funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT), kao pogodan metod za poboljšanje mogućnosti za dalje procesiranje MWCNT. Upotrebom funkcionalizovanih nanocevi dobijeni su homogeni i transparentni kompoziti, na bazi MWCNT i poli(metil metakrilata) (PMMA). Kovalentna veza, koja se formira između amino-funkcionalizovanih MWCNT i PMMA, poboljšava disperziju MWCNT u polimeru kao i električna i mehanička svojstva kompozita.

5.1 Uvod

Ugljenične nanocevi (CNT) su predmet interesovanja u mnogim naučnim oblastima i inženjerstvu, zbog visoke hemijske i termičke stabilnosti, mehaničke čvrstoće, fleksibilnosti, električne i toplotne provodljivosti, kao i male gistine. Zbog toga se primenjuju u avio, tekstilnoj, elektronskoj i mnogim drugim industrijama [1-4]. Elektronska svojstva CNT, u homogenim i transparentnim kompozitnim tankim filmovima iskorišćena su za primene u elektronskim uređajima, kao što su: „pametni“ prozori, poluprovodničke diode i solarne ćelije [1-7]. Inkorporiranjem čak i male količine CNT u druge materijale, mogu se poboljšati njihova mehanička, termička i električna svojstva [8-13]. Usled slabe disperzije u polimerima neophodna je hemijska funkcionalizacija nanocevi.

Poli(metil metakrilat) (PMMA) se dosta istražuje zbog potencijalne primene u: uređajima koji emituju svetlost, baterijama, optici, zaštiti od elektromagnetnog zračenja, premazima otpornim na koroziju i mnogim drugim. Kompoziti na bazi CNT i PMMA dosta su istraživani poslednjih nekoliko godina. Ramanathan i saradnici [14] su pokazali da su mehanička i električna svojstva kompozita, na bazi PMMA/amino-funkcionalizovanih SWCNT, znatno poboljšana. Oksidovane MWCNT, takođe, poboljšavaju mehanička svojstva PMMA, i to srazmerno udelu u polimernoj matrici [15]. MWCNT su adsorbovane na mikrosferama PMMA i ispitvana su fizička svojstva pripremljenih kompozita, uključujući i elektreološka svojstva [16]. Pripremljen je, takođe, polutransparentni provodni tanki film na bazi oksidovane SWCNT/PMMA sa dobrom disperzijom nanocevi u polimernoj matrici, smanjenom kvašljivosti i poboljšanim mehaničkim svojstvima [17]. Električna i termička provodljivost kompozita, koji su pripremljeni od MWCNT modifikovanih silanom i PMMA, poboljšane su sa dodatkom MWCNT [18]. Eksperimentalni rezultati pokazali su povećanje toplotne provodljivosti za preko deset puta kod netretiranih SWCNT/PMMA kompozita, i za blizu petnaest puta kod netretiranih MWCNT/PMMA kompozita, u odnosu na čist PMMA [19]. Zhang i saradnici [20] su dobili povećanje modula skladištenja energije i modula gubitka

energije kod heksametilendiaminom modifikovanih MWCNT/PMMA kompozita, ali nisu ispitivali električnu provodljivost materijala. Većina procesa za pripremu CNT/PMMA kompozita uključuje toksične i isparljive organske rastvarače. Detaljniji pregled literature, vezan za CNT/PMMA nanokompozite, dat je u poglavlju 2.

Nanoindentacija se pokazala kao korisna metoda za ispitivanje nanomehaničkih svojstava mnogih materijala, kao što su: polimeri [21], keramike sitnozrnaste strukture [22], kompoziti sa metalima kao puniocima [23] i nanokompoziti u formi tankih filmova [24]. Lin i Horkay [25] su napravili značajan napredak kod primene nanoindentacije za ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih gelova i bioloških tkiva. Uskoković i saradnici [26] su koristili nanoindentaciju za ispitivanje mehaničkih svojstava čvrstih tkiva koja se koriste kao implantati. Nedavno je urađeno nekoliko studija nanoindentacije na polimerima ojačanim nanosilikom u kojima su punioci imali visoke vrednosti specifičnih površina [27-30]. Luo i saradnici [15] su metodom nanoindentacije ispitivali mehanička svojstva nanokompozita na bazi oksidovanih MWCNT i PMMA.

U ovoj studiji opisana je metoda topljenja u rastopu za pripremu nanokompozita. Prednosti ove metode su: da je ekološki prihvatljiva, jer nije potrebna upotreba organskih rastvarača, a takođe je i industrijski prihvatljiva, jer ovaj proces podseća na one koji se izvode u industriji prilikom pripreme kompozitnih materijala [1]. Prednosti ove metode su i brzina i jednostavnost pripreme uzoraka, a obično se koristi pri radu sa termoplastičnim polimerima [1]. Upotrebom metode topljenja u rastopu, dobijeni su homogeni i transparentni amino-funkcionalizovani MWCNT/PMMA nanokompoziti. MWCNT su upotrebljene za pripremu nanokompozita zbog niže cene u poređenju sa drugim tipovima nanocevi. Spoljašnji zid, takođe, kod funkcionalizovanih MWCNT poseduje aktivna mesta za uspostavljanje veze sa PMMA, dok se unutrašnji zidovi ponašaju kao 1D nanožice, što može dovesti do poboljšanih električnih svojstava kompozita. Ispitan je efekat oksidacije i funkcionalizacije MWCNT etilendiaminom (EDA), na električna i mehanička svojstva MWCNT/PMMA kompozita.

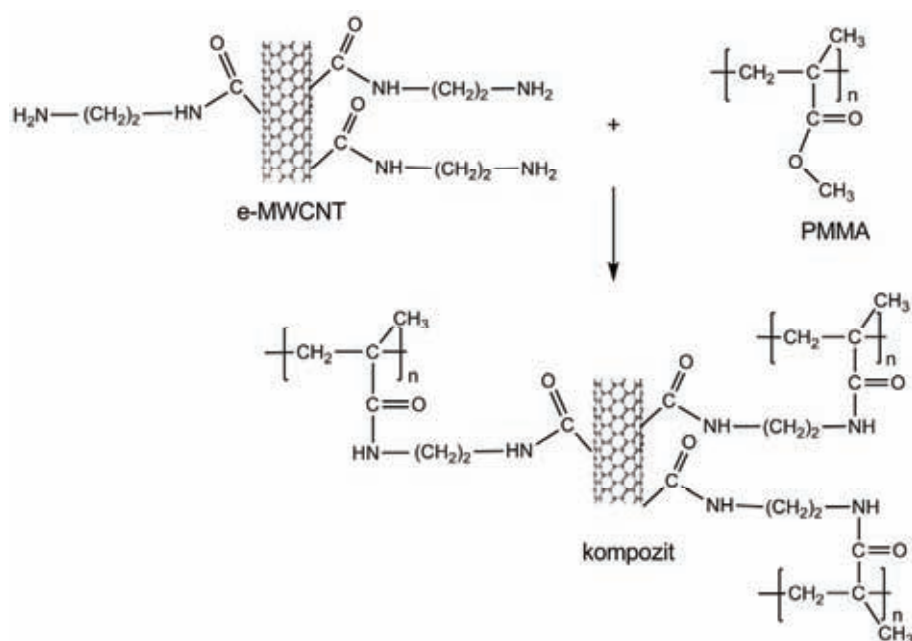
5.2 Eksperimentalni deo

5.2.1 Materijali i metode

Funkcionalizacija MWCNT etilendiaminom [31,32] detaljno je objašnjena u poglavlju 3. Za pripremu kompozita korišćen je PMMA, ACRYREX[®] CM 205, proizvođača Chi Mei Corporation (Taiwan), molekulske mase M_w -79400. Kompoziti su pripremljeni metodom topljenja u rastopu u laboratorijskom uređaju za mešanje i livenje pod pritiskom (LMM, Dynisco, USA) (Slika 5.1), na 230 °C i pri broju obrtaja rotora od 120 rpm, tokom 30 min. Nanokompoziti su dobijeni direktnim protapanjem i mešanjem n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT sa PMMA (Slika 5.2). Dobijeni rastopi su izliveni pod pritiskom u kalup i sušeni u vakuumu pre ispitivanja.



Slika 5.1. Laboratorijski uređaj za mešanje i livenje pod pritiskom.



Slika 5.2. Reakciona šema za e-MWCNT i PMMA.

5.2.2 Karakterizacija

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) kompozita snimljeni su u transmissionom modu, pomoću BOMEM spektrometra (Broun & Hartmann).

Skenirajuća tunelska mikroskopija (STM) uzoraka opisana je u poglavlju 3.

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) tipa LEO 1525 Gemini SEM (Omicron Nanotechnology, Taunusstein, Germany) je korišćen za ispitivanje disperzije MWCNT u polimeru.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je izvedena na TECNAI-FEG F20 elektronskom mikroskopu na 200 kV.

Otpornost uzoraka (R , [Ω]) merena je na uređaju Gamry EIS300 Impedance Analyzer, u intervalu frekvencija od 0,01 Hz do 10^4 Hz. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi, pri naponu od 100 mV. Uzorci su postavljeni između dve bakarne elektrode pravougaonog oblika, dimenzija 21 mm x 6 mm. Električna provodna pasta (koloidni grafit proizvođača Ted Pella, Inc, Reding, CA), je nanosena između elektroda i uzorka da bi se ostvario bolji kontakt i eliminisao uticaj hrapavosti površine uzorka na rezultate merenja. Dobijeni podaci za otpornost su normalizovani množenjem sa geometrijskim faktorom g [cm], tako da su dobijene vrednosti za specifičnu otpornost ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$], iz kojih su izračunate vrednosti za specifičnu provodljivost σ [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Geometrijski faktor je izračunat za svaki uzorak ponaosob na osnovu njegovih dimenzija (g je definisan kao A/d , gde A predstavlja površinu, a d debljinu uzorka).

Eksperimenti nanoindentacije PMMA i kompozita izvršeni su na uređaju Triboscope Nanomechanical Testing System (Hysitron, Minneapolis, MN) koji je opremljen sa indenterom tipa Berkovich. Metoda Oliver i Pharr [33], zasniva se na ekstrapolaciji tangenti na krivoj relaksacije za određivanje dubine utiskivanja (kombinacija elastične i plastične deformacije), pri kojoj je indenter u kontaktu sa uzorkom pri maksimalnom opterećenju. Na osnovu krive relaksacije dobija se i kontaktna krutost koja sa površinom kontakta određuje modul elastičnosti ispitivanog materijala. Ovako dobijeni modul označava se kao redukovani modul, E_r , koji je funkcija svojstva indentovanog materijala i samog indentera. Ukoliko je krutost indentera značajno veća od krutosti ispitivanog uzorka, kao što je to slučaj u ovoj studiji, ovaj odnos se izražava formulom: $E_r = E/(1-\nu^2)$, gde E predstavlja Jangov modul elastičnosti, a ν Poasonov koeficijent ispitivanog materijala. Ispitivanja nanoindentacijom, za sve uzorke, su izvršena pri opterećenju od 5 mN. Pet merenja je urađeno za svaki uzorak, a predstavljene su samo srednje vrednosti, kao i standardne devijacije.

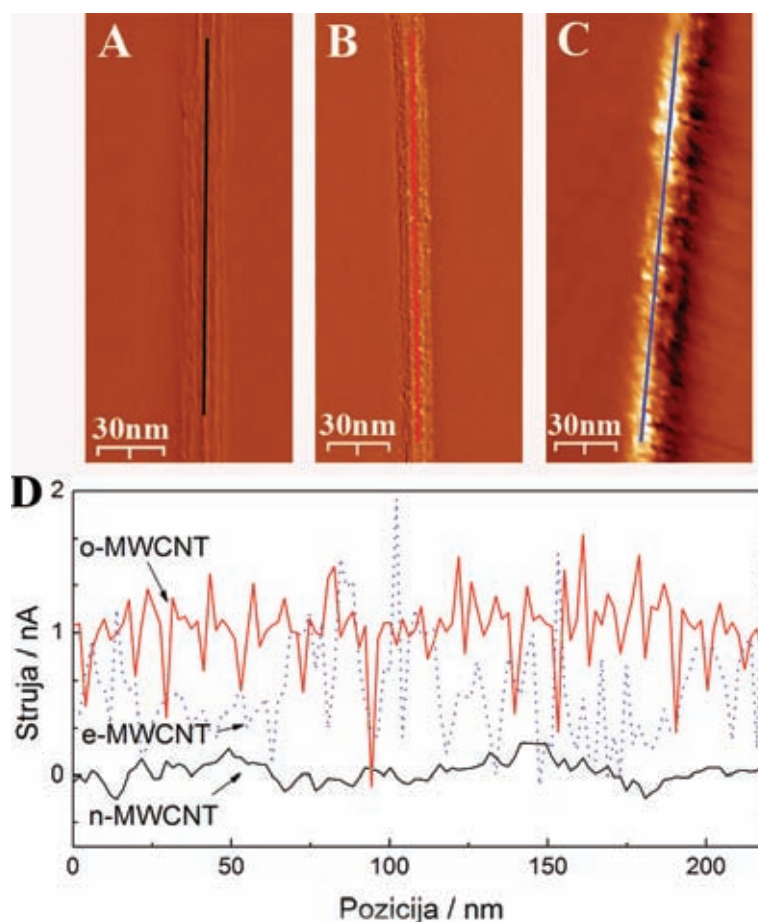
5.3 Rezultati i diskusija

Modifikacija MWCNT etilendiaminom opisana je detaljno u poglavlju 3. Detaljna karakterizacija funkcionalizovanih nanocevi, takođe, je prikazana u poglavljima 3 i 4. Dobra disperzibilnost modifikovanih MWCNT, kako EDA funkcionalizovanih, tako i oksidovanih u rastvaračima otvara mogućnosti olakšane manipulacije i procesiranja nanomaterijala. Pretpostavlja se da bi dobijena poboljšana disperzibilnost nanocevi u rastvaračima trebalo da uslovi i njihovu poboljšanu disperziju i deaglomeraciju u polimernoj matrici.

5.3.1 STM analiza MWCNT

Morfologija materijala predstavlja važan parametar koji umnogome definiše disperziju nanocevi u polimernoj matrici, kao i električna i mehanička svojstva kompozita. STM je pogodna tehnika za određivanje prisustva organskih grupa na nanocevima [34]. Na Slici 5.3a predstavljene su n-MWCNT sa uređenom strukturom, dok se na STM Slikama 5.3b,c funkcionalizovanih nanocevi može uočiti distribucija funkcionalnih grupa na površini MWCNT. Ove funkcionalne grupe se pojavljuju kao svetli delovi (mesta) duž funkcionalizovanih nanocevi [34]. Prisustvo uvedenih funkcionalnih grupa je dodatno

potvrđeno pomoću studije strujnih profila, i ova analiza je prikazana na Slici 5.3d. Strujni profili modifikovanih MWCNT značajno su izmenjeni u odnosu na n-MWCNT, zbog uvedenih funkcionalnih grupa i povećanja prisustva defekata i neuređenosti na površini nanocevi tokom funkcionalizacije, što ukazuje na promenu njihove elektronske strukture i prisustvo sp^3 - hibridizovanih C atoma [34,35-37]. Istraživanja iz oblasti senzora su pokazala da modifikacija nanocevi dovodi, kako do povećanja tako i do smanjenja njihovog električnog odgovora [14]. Funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik kod oksidovanih MWCNT, poseduju bolja svojstva za prenos naelektrisanja od amino-grupa, pokazujući više struje na Slici 5.3d. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa elektrohemijским merenjima modifikovanih nanocevi [31,38] opisanim u poglavljima 3 i 6.

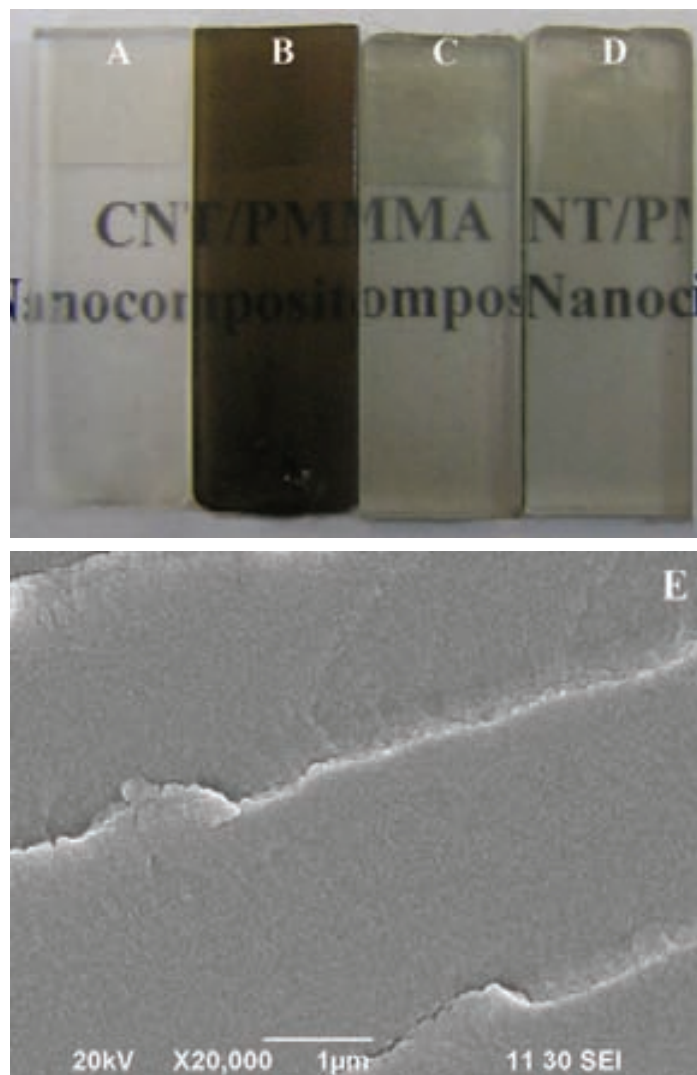


Slika 5.3. Reprezentativne STM slike u konstantnom strujnom modu (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) e-MWCNT sa strujnim profilima (d) snimljenim duž prikazanih linija.

5.3.2 Kompoziti MWCNT/PMMA

Istraživanja iz oblasti polimernih nanokompozita fokusirana su na poboljšanje svojstava polimera pomoću molekularnih ili nano punilaca. Polimeri se ojačavaju sintetičkim i prirodnim punilima, što dovodi do povećanja zatezne čvrstoće, modula, toplotne i električne provodljivosti. Razvoj kompozitnih materijala na bazi CNT i polimera je otežan, zbog loše disperzije netretiranih CNT u polimernoj matrici. Nekoliko načina za prevazilaženje ovog

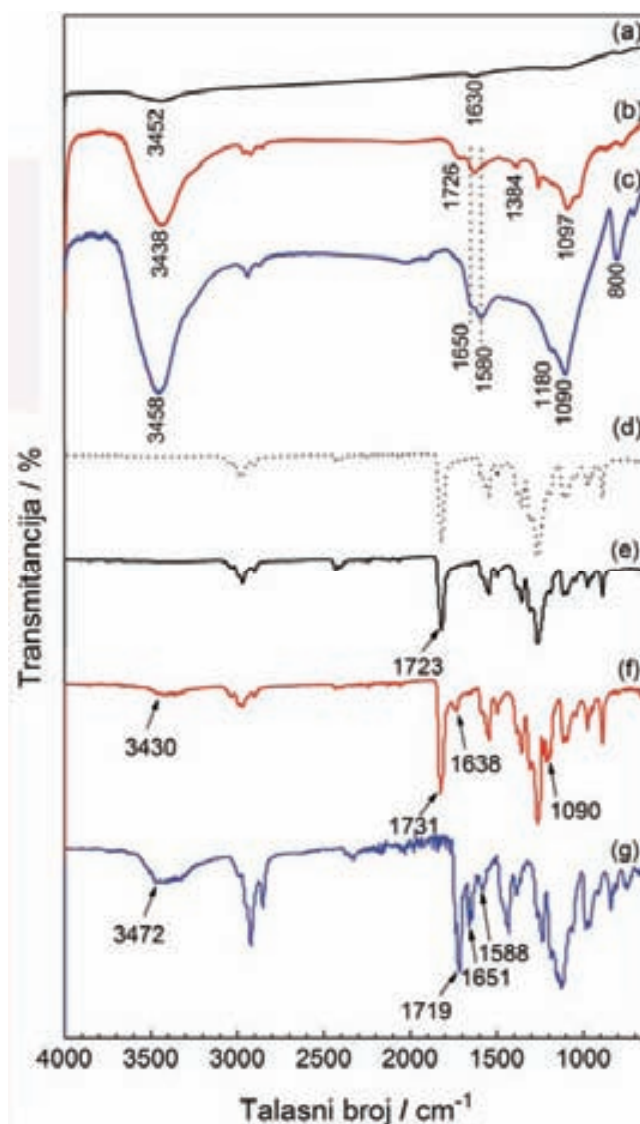
problema uspešno se primenjuje, dajući homogene kompozitne materijale, kao što su: (i) kovalentna funkcionalizacija CNT polimerima [39], (ii) *in situ* polimerizacija u prisustvu CNT [10]. U cilju procene uspešnosti izvršene funkcionalizacije MWCNT etilendiaminom, u ovoj studiji izvršeno je poređenje sa n-MWCNT i o-MWCNT, tako što su pripremljeni kompozitni materijali od pomenutih uzoraka i PMMA, koji je dosta korišćen polimer u komercijalne svrhe. Direktan dokaz za disperziju MWCNT u polimerima je transparentnost, odnosno zatamljenost kompozita [40]. Optički netransparentni uzorci dobijeni su kada su n-MWCNT pomešane sa PMMA (Slika 5.4b). Nasuprot tome, uzorci o-MWCNT i e-MWCNT su ravnomerno dispergovani u polimernoj matrici, dajući optički transparentni, pomalo sivkast kompozit, nalik čistom PMMA (Slika 5.4c,d). Ovaj fenomen odlikava različitu disperziju MWCNT u polimeru. Dobijeni uzorak čistog PMMA je bez pora i šupljina, što se vidi na Slikama 5.4e i C1a,b, potvrđujući validnost upotrebljene metode mešanja u rastopu, koristeći LMM za pripremu kompozita.



Slika 5.4. Fotografije (a) PMMA, (b) n-MWCNT/PMMA, (c) o-MWCNT/PMMA i (d) e-MWCNT/PMMA radi upoređivanja optičke transparentnosti. (e) SEM slika prelomne površine čistog PMMA.

5.3.3 FTIR analiza kompozita MWCNT/PMMA

FTIR spektri netretiranih, oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih MWCNT su detaljno objašnjeni u poglavlju 3, a ovdje su prikazani radi jednostavnijeg praćenja i upoređivanja sa spektrima dobijenih kompozitnih materijala. Poređenje FTIR spektara, e-MWCNT/PMMA, o-MWCNT/PMMA i n-MWCNT/PMMA kompozita, pokazuje poboljšanje kompatibilnosti između MWCNT i PMMA koja je dobijena upotrebom e-MWCNT i o-MWCNT (Slika 5.5).



Slika 5.5. FTIR spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) e-MWCNT, (d) PMMA, (e) n-MWCNT/PMMA, (f) o-MWCNT/PMMA i (g) e-MWCNT/PMMA.

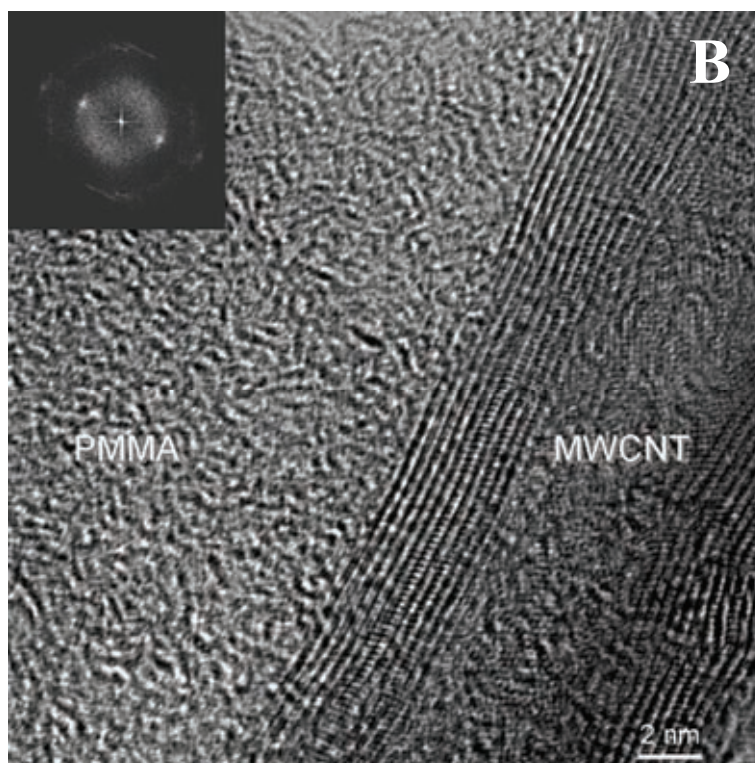
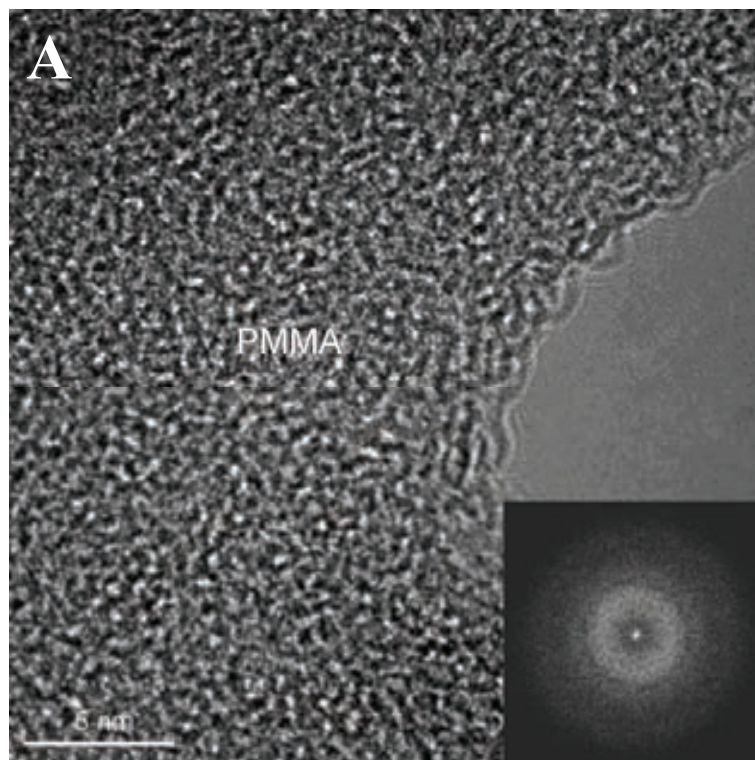
Na Slici 5.5, traka na 1723 cm⁻¹ predstavlja vibracije istežanja karbonilne estarske veze (-C=O) u PMMA, dok se vibracije istežanja CH₂ grupe pojavljuju na oko ~2900 cm⁻¹. Estarske grupe iz PMMA reaguju sa slobodnim amino grupama kod e-MWCNT. Kao rezultat ove reakcije, neke estarske veze u PMMA su prevedene u amidne veze (-NH-C=O) koje pokazuju

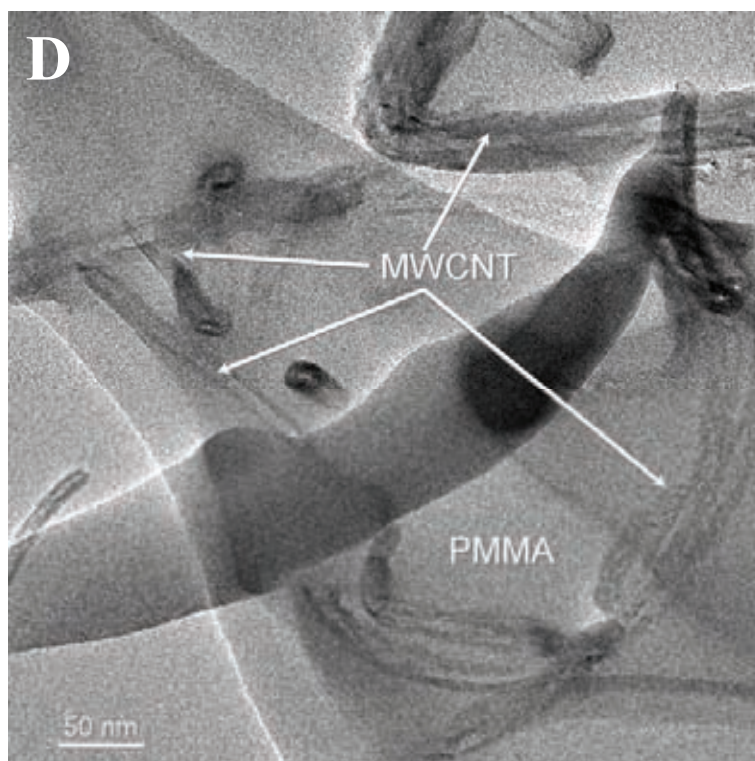
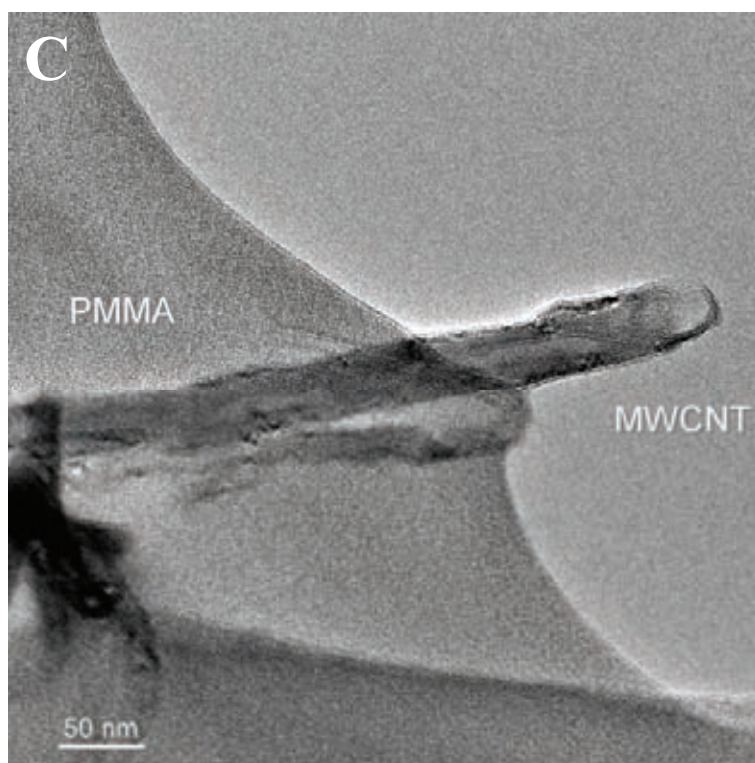
karakteristične trake na 1651 i 1588 cm^{-1} (Slika 5.5g). Prisustvo trake na 3472 cm^{-1} ukazuje na postojanje neproreagovanih NH_2 grupa. Nasuprot tome, trake koje su karakteristične za o-MWCNT su slabo uočljive u spektru o-MWCNT/PMMA kompozita, usled nemogućnosti oksidovanih MWCNT da grade kovalentnu vezu sa PMMA (Slika 5.5f). Interakcija između modifikovane površine MWCNT i polimerne matrice, u velikoj meri zavisi od njihovih međuatomskih interakcija. Najvažnije su vodonične veze, koje predstavljaju dipol-dipol interakcije između vodonika vezanog za elektronegativni azot i kiseonik prisutnih na površini nanocevi i proton akceptorskih atoma. Vodonične veze dovode do pomeranja karakterističnih traka ka višim vrednostima, kao što su trake na 1731 i 1638 cm^{-1} kod o-MWCNT/PMMA kompozita [15]. Ovaj efekat je manje značajan u slučaju e-MWCNT/PMMA kompozita, zbog manjeg prisustva slobodnih amino grupa i „intimnijeg“ kontakta putem kovalentne veze između dve faze. Ne postoji bitna razlika u FTIR spektrima između n-MWCNT posle mešanja sa PMMA i čistog PMMA (Slika 5.5d,e), što ukazuje na neaktivnu površinu n-MWCNT i lošu disperzibilnost u PMMA.

5.3.4 TEM i SEM analiza kompozita MWCNT/PMMA

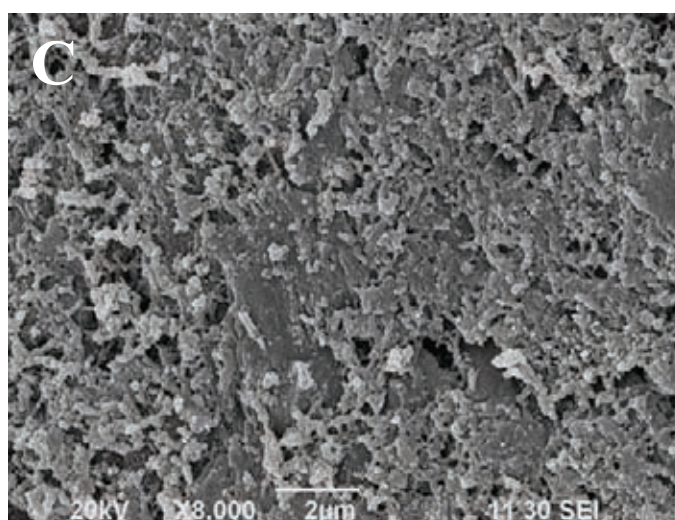
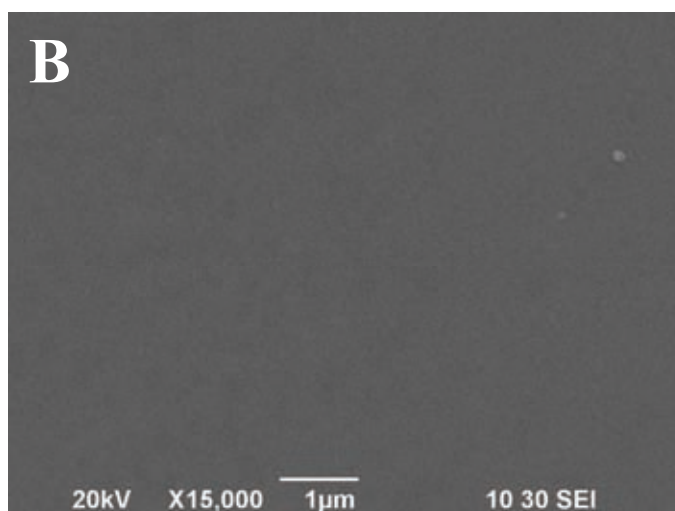
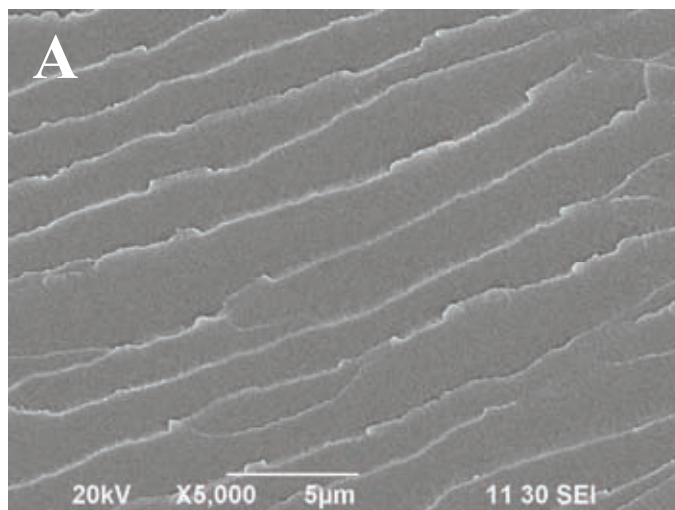
Mehanizam ojačavanja u kompozitima je efikasan ukoliko postoji jaka adhezija između punioca i polimera. Šansa da se razvije prslina je na taj način umanjena, što dovodi do povećanja čvrstoće materijala. Na osnovu TEM (Slika 5.6 i C2) i SEM (Slika 5.7 i C1) snimaka mogu se kvalitativno okarakterisati interakcije između polimerne matrice i MWCNT. Na osnovu TEM slika, koje su prikazane na Slikama 5.6a-d i C2a-c, može se uočiti kontaktna površina između MWCNT kao punioca i PMMA kao polimerne matrice. Disperzibilnost nanocevi u PMMA je procenjena na osnovu SEM slika prelomne površine, n-MWCNT/PMMA, o-MWCNT/PMMA i e-MWCNT/PMMA kompozita (Slike 5.7 i C1). Slaba disperzija i aglomeracija n-MWCNT u PMMA, može se uočiti na Slikama 5.7c,d i C1c-f. U uzorku se mogu primetiti netretirane MWCNT koje su „istrgnute“ iz polimerne matrice, kao i rupe na mestima gde su MWCNT bile utisnute u PMMA. Ovakvo ponašanje ukazuje na lošu kvašljivost i nedovoljnu međupovršinsku adheziju između n-MWCNT i polimerne matrice. Karbonilne grupe koje su prisutne kod PMMA makromolekula su jaki akseptori kiselog vodonika, što dovodi do formiranja vodonične veze sa oksidovanim MWCNT [15] (Slika 5.7e,f i C1g-j). Stoga, dobijeni kompoziti pokazuju bolju disperziju o-MWCNT, nego n-MWCNT u PMMA. Ali, interakcije između o-MWCNT i PMMA nisu tako jake, pa i kod ovih kompozita postoje mesta gde se pojavljuju aglomerati o-MWCNT, i gde je kvašljivost nanocevi smanjena. Funkcionalizacija o-MWCNT sa EDA znatno poboljšava disperziju, tako da dispergovane e-MWCNT formiraju mrežu punioca u polimeru (Slika 5.7g-i i C1k-m). Mogućnost e-MWCNT da formira kovalentnu vezu sa PMMA dovodi do bolje kvašljivosti i adhezije između e-MWCNT i polimerne matrice. Bolja disperzija e-MWCNT doprinosi povećanom broju nanocevi koje pojedinačno učestvuju u ojačavanju kompozita. Ova pojava bi trebalo da dovede do povećanja zapreminskog udela izmenjenog polimera u okolini nanocevi, odnosno, nastajanja treće faze materijala koja je odgovorna za poboljšani prenos

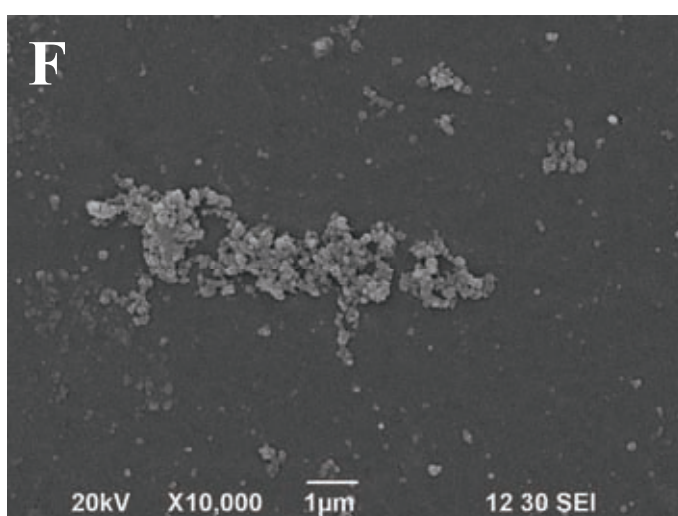
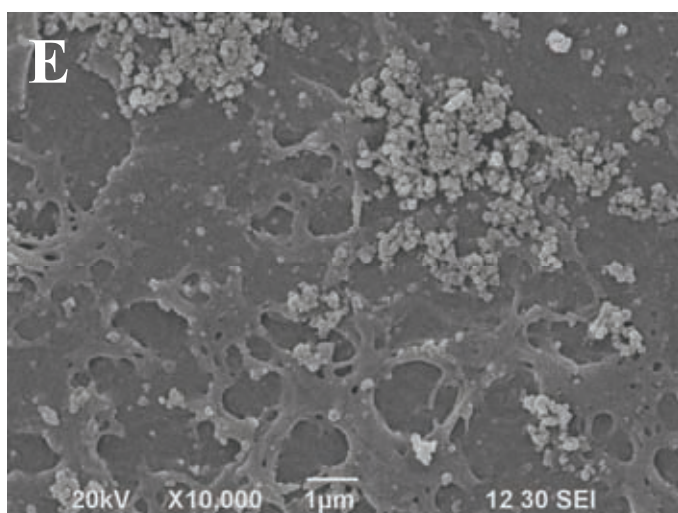
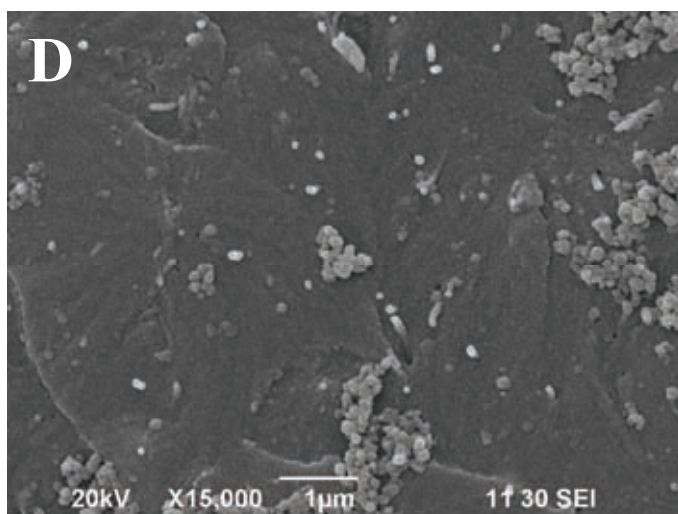
opterećenja na veći zapreminski udeo nanocevi (Slika 5.8). Na osnovu ovoga, očekuju se poboljšana električna i mehanička svojstva kompozita e-MWCNT/PMMA, u odnosu na kompozite o-MWCNT/PMMA i n-MWCNT/PMMA.

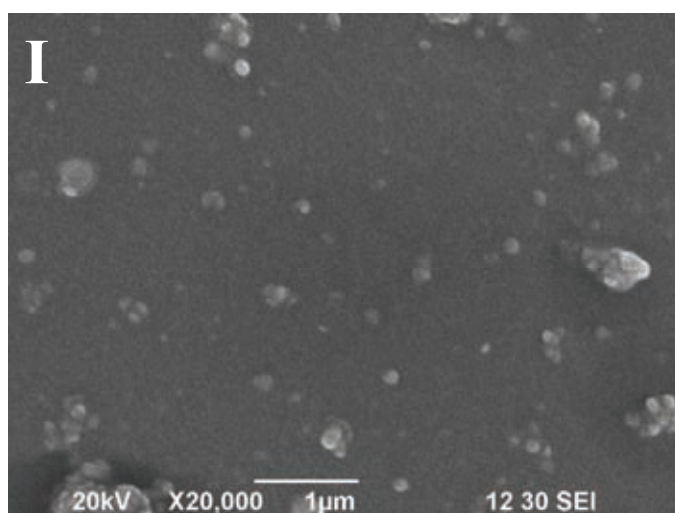
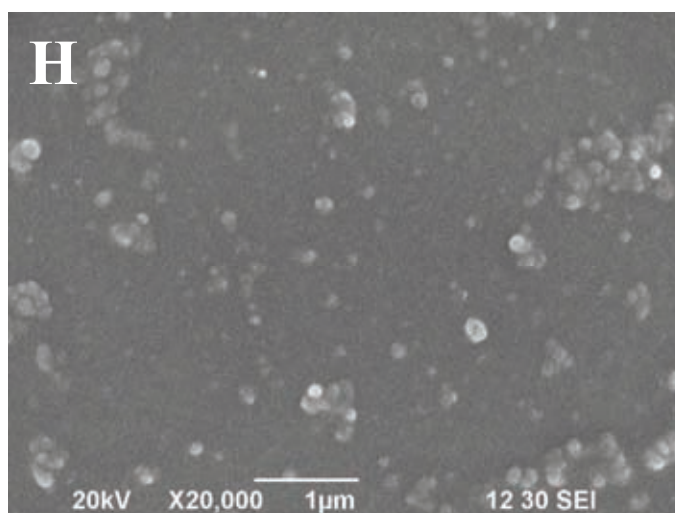
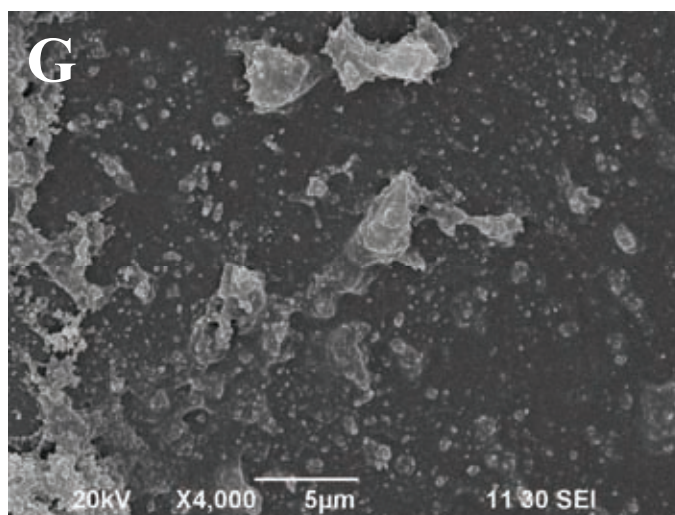




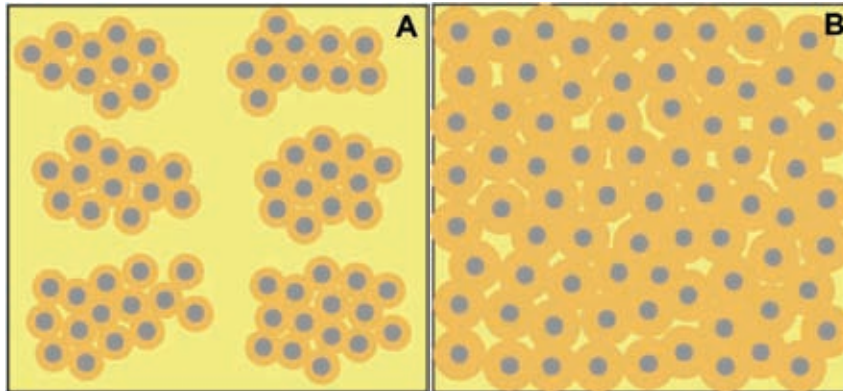
Slika 5.6. TEM slike (a) PMMA; (b)-(d) MWCNT/PMMA.







Slika 5.7. SEM slike prelomnih površina koje pokazuju disperziju nanocevi u PMMA: (a), (b) PMMA; (c), (d) n-MWCNT/PMMA; (e), (f) o-MWCNT/PMMA i (g)-(i) e-MWCNT/PMMA.

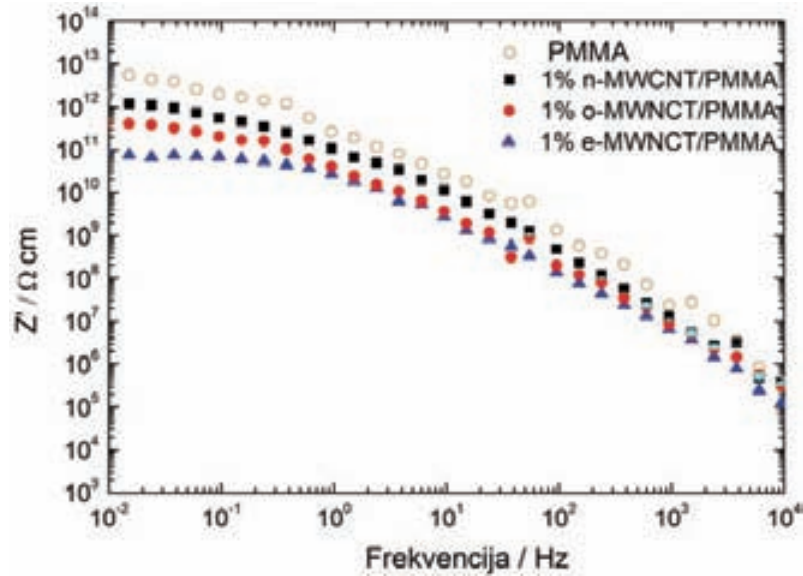


Slika 5.8. Šematski prikaz lokalne morfologije i povećane međufazne zone (treće faze) kod nanokompozita: (a) kompozit koji se sastoji od nefunkcionalizovanih nanocevi kod koga dolazi do stvaranja lokalnih klastera nanoveci, što dovodi do regiona u kojima ima nanocevi i onih u kojima ih nema, i na taj način se smanjuje uticaj nastale međufaze u polimeru i (b) kompozit koji se sastoji od funkcionalizovanih nanocevi sa poboljšanom disperzijom, što dovodi do povećanja zapreminskog udela međufazne zone koja zahvata gotovu čitavu polimernu matricu.

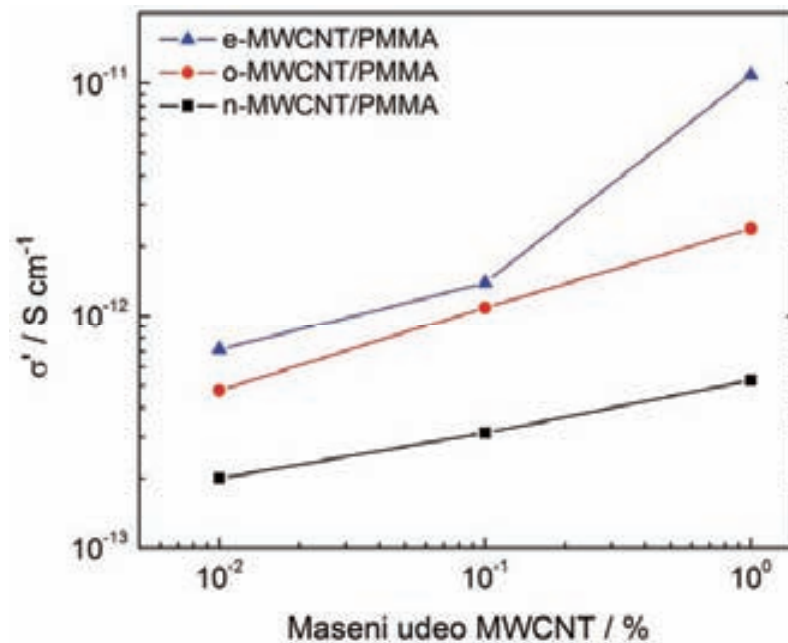
5.3.5 Električna svojstva kompozita MWCNT/PMMA

Promena električnih svojstava polimera, nastala uvođenjem MWCNT proučavana je impedansnom spektroskopijom. Na Slici 5.9 prikazan je log-log dijagram realne impedanse (Z'), koja predstavlja otpornost materijala, u odnosu na promenu frekvencije od 0,01 Hz do 10^4 Hz, za tri različita MWCNT/PMMA nanokompozita. Provodljivost nanokompozita, za različite masene udele MWCNT u polimeru, je izračunata na osnovu vrednosti otpornosti i prikazana je na Slici 5.10. Spektri impedansne spektroskopije pokazuju da otpornosti kompozita pri niskim frekvencijama opadaju sa dodatkom MWCNT u PMMA (Slika 5.9). Provodljivost e-MWCNT/PMMA nanokompozita je veća od provodljivosti o-MWCNT i n-MWCNT nanokompozita, pri udelima nanocevi od 1 mas.%, i za oko dva reda veličine je veća u odnosu na čist polimer. Sa povećanjem koncentracije punioca povećava se provodljivost materijala, naročito za e-MWCNT/PMMA nanokompozite. Razlog za veću vrednost električne provodljivosti za e-MWCNT/PMMA, nego za o-MWCNT/PMMA, može biti bolja disperzija i smanjene udaljenosti pojedinačnih nanocevi, što dovodi do formiranja bolje provodne mreže unutar polimerne matrice. Električna provodljivost kompozita e-MWCNT/PMMA je za oko dva reda veličine veća od električne provodljivosti čistog PMMA, u odnosu na rezultate koje su dobili Ramanathan i saradnici [14], gde amino-funkcionalizovane SWCNT/PMMA nanokompoziti, pokazuju povećanje električne provodljivosti za oko jedan red veličine u odnosu na čist PMMA, pri istom udelu nanocevi. Ovaj rezultat potvrđuje hipotezu da MWCNT mogu biti zanimljive u mnogim elektronskim primenama, jer spoljni zid može da obezbedi interakciju sa drugim sistemom, dok unutrašnji zidovi mogu da se ponašaju kao 1D nanožice [7,41]. Interakcije između amidnih grupa i MWCNT, takođe, mogu povećati provodljivost, jer su nanocevi dobri akceptorci elektrona, a

amidne grupe su dobri donori elektrona [14]. Na osnovu dobijenih rezultata električne otpornosti ovi kompoziti se mogu koristiti kao antistatik materijali [42].



Slika 5.9. Dijagram zavisnosti realne impedanse od frekvencije za čist PMMA i MWCNT/PMMA nanokompozite.



Slika 5.10. Dijagram zavisnosti provodljivosti od masenog udela nanocevi za MWCNT/PMMA nanokompozite.

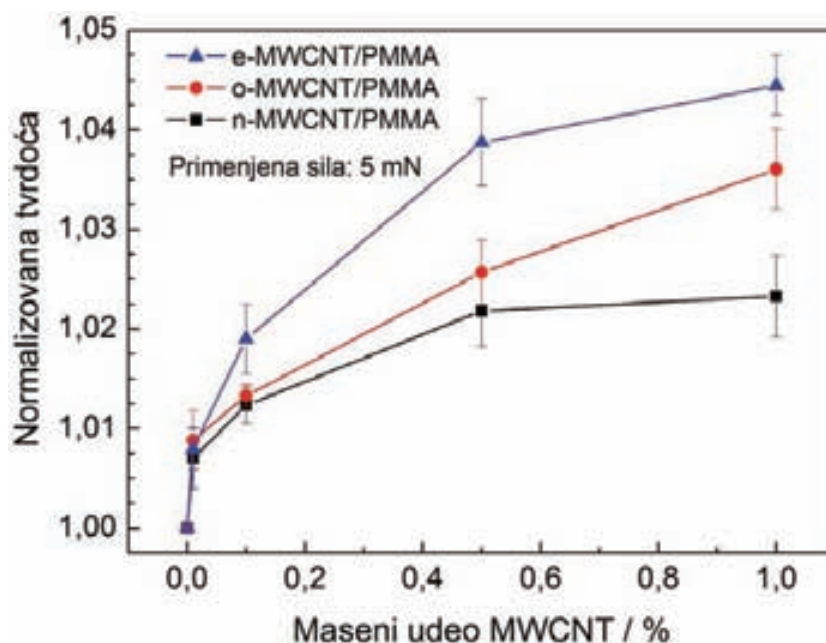
Netretirane MWCNT formiraju agregate i poseduju lošu disperzibilnost, kako u rastvaračima tako i u PMMA. Njihova neaktivna površina je pokazala slab električni odgovor tokom STM snimanja. Nasuprot tome, oksidovane MWCNT pokazuju bolju disperzibilnost u rastvaračima, kao i bolja svojstva prenosa naelektrisanja u odnosu na e-MWCNT. Prethodne studije modifikovanih MWCNT potvrđuju ove tvrdnje [31,38]. Iako e-MWCNT ispoljavaju slabiju disperzibilnost u rastvaračima, kao i lošija električna svojstva u odnosu na o-MWCNT, u polimerima je situacija obrnuta. Dobijeni su kompoziti u kojima e-MWCNT ispoljavaju najbolju disperziju sa poboljšanim električnim svojstvima. Glavni razlog za ovakvo ponašanje je nastajanje jačih, kovalentnih veza između e-MWCNT i PMMA, u odnosu na slabije vodonične veze, koje dominiraju kod o-MWCNT/PMMA kompozitnih sistema.

5.3.6 Mehanička svojstva kompozita MWCNT/PMMA

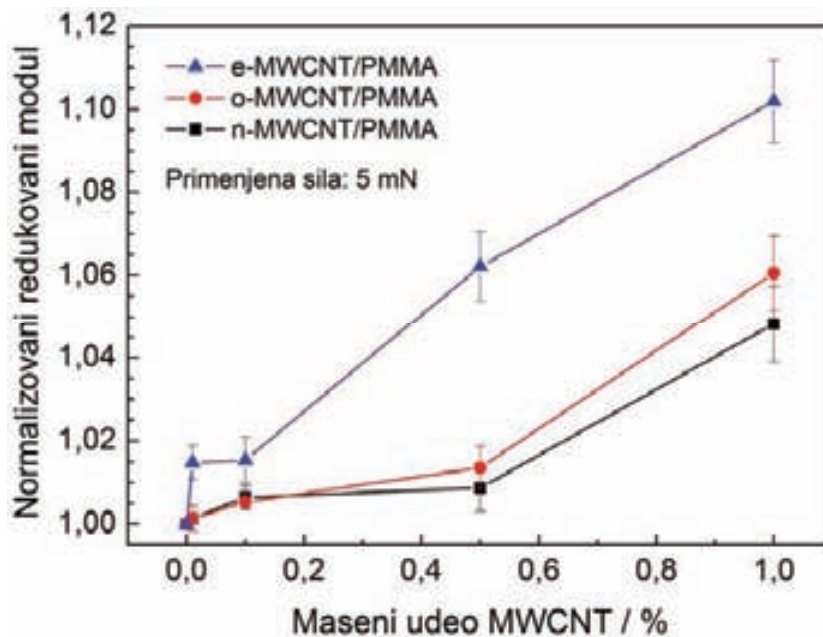
Tvrdoća (H) i redukovani modul (E_r), MWCNT/PMMA nanokompozita izračunati su pomoću metode koju su razvili Oliver i Pharr [33], i dati su u Tabeli 5.1. Normalizovane vrednosti ovih svojstava kompozita, preračunate prema čistom PMMA prikazana su na Slikama 5.11 i 5.12, u odnosu na maseni udeo nanocevi. Kod svih uzoraka evidentno je povećanje tvrdoće, kao i redukovano modula sa povećanjem udela nanocevi u polimernoj matrici. Maksimalna povećanja tvrdoće od 4,5% i redukovano modula od 10,5% su dobijena za e-MWCNT/PMMA nanokompozite. Povećanje vrednosti za H i E_r , u slučaju MWCNT/PMMA nanokompozita, u saglasnosti je sa rezultatima koje su dobili Luo i saradnici [15]. Oni su metodom nanoindentacije dobili nešto više vrednosti za H i E_r , u odnosu na rezultate dobijene u ovoj disertaciji, jer su kompozite pripremali metodom *in situ* polimerizacije. Poznato je da ova metoda daje više vrednosti za mehanička svojstva, od metode mešanja u rastopu koja je primenjena u ovoj studiji [1]. Tvrdoća je direktno zavisna od napona tečenja materijala, i zavisi od efikasnosti prenosa opterećenja između matrice i punioca u kompozitu. Jake međupovršinske sile, između polimerne matrice i MWCNT, ključne su za efikasan prenos opterećenja koji prouzrokuje dobijanje materijala velike čvrstoće. Ukoliko su veze između punioca i matrice slabe, neće doći do prenosa opterećenja sa matrice na punioca, što dovodi do slabljenja kompozita pri nižim opterećenjima. U slučaju e-MWCNT/PMMA postoji jaka, kovalentna veza između PMMA i e-MWCNT, koja rezultuje u stvaranju jake međufazne zone odgovorne za poboljšana mehanička svojstva dobijenog nanokompozita. U slučaju kompozita o-MWCNT/PMMA, kod kojih postoje slabe vodonične veze između nanocevi i polimera, dobijene vrednosti za H i E_r su niže. Plastična deformacija kod amorfni polimera se dešava sa nastankom i razvojem prsline. Kod polimera u kojima nisu prisutni punioci prsline se širi neometano, pošto ne postoji prepreka koja bi zaustavila njeno kretanje. Nasuprot tome, prisustvo MWCNT u kompozitima predstavlja prepreku širenju pukotine kroz polimernu matricu. Dobijeni rezultati ukazuju da je amino-funkcionalizacija ključni faktor za poboljšanje disperzije, zatim za uspostavljanje jake veze između punioca i matrice i prisustvo prepreka koje onemogućuju širenje pukotine, što dovodi do poboljšanja tvrdoće i redukovano modula u nanokompozitima e-MWCNT/PMMA.

Tabela 5.1. Pregled mehaničkih svojstava MWCNT/PMMA kompozita dobijenih nanoindentacijom, pri opterećenju od 5 mN.

		Tvrdoća (GPa)	Redukovani modul (GPa)
PMMA		$0,230 \pm 0,051$	$4,28 \pm 0,051$
n-MWCNT	(mas.%)		
	0,01	$0,231 \pm 0,061$	$4,29 \pm 0,163$
	0,1	$0,232 \pm 0,054$	$4,31 \pm 0,187$
	0,5	$0,235 \pm 0,021$	$4,32 \pm 0,133$
	1	$0,235 \pm 0,024$	$4,49 \pm 0,156$
o-MWCNT	(mas.%)		
	0,01	$0,232 \pm 0,021$	$4,29 \pm 0,112$
	0,1	$0,233 \pm 0,014$	$4,31 \pm 0,146$
	0,5	$0,236 \pm 0,016$	$4,34 \pm 0,163$
	1	$0,238 \pm 0,017$	$4,54 \pm 0,173$
e-MWCNT	(mas.%)		
	0,01	$0,231 \pm 0,012$	$4,35 \pm 0,123$
	0,1	$0,234 \pm 0,024$	$4,36 \pm 0,234$
	0,5	$0,238 \pm 0,021$	$4,55 \pm 0,268$
	1	$0,240 \pm 0,019$	$4,72 \pm 0,345$



Slika 5.11. Vrednosti normalizovanih tvrdoća kompozita u funkciji od udela MWCNT u PMMA.



Slika 5.12. Vrednosti normalizovanih redukovanih modula kompozita u funkciji od udela MWCNT u PMMA.

5.4 Zaključak

U ovoj studiji poboljšana je kompatibilnost između amino-funkcionalizacija MWCNT i PMMA, i na taj način dobijeni su kompoziti sa boljim električnim i mehaničkim svojstvima, u poređenju sa čistim polimerom. Kiseonične grupe na površini nanocevi kod o-MWCNT igraju ključnu ulogu za dobru disperziju u rastvaračima i za odlična svojstva prenosa naelektrisanja, što je pokazano STM analizom. U polimernoj matrici mnogo je važnija mogućnost amino grupa na površini e-MWCNT da grade kovalentne veze sa makromolekulima polimera, doprinoseći dobroj disperziji nanocevi u polimernoj matrici, kao i poboljšanju električnih i mehaničkih svojstava polimera. Električna provodljivost dobijenih kompozita je u korelaciji sa disperzijom nanocevi u polimernoj matrici, pri određenom udelu nanocevi u polimeru. Mogućnost stvaranja različitih veza između nanocevi i polimera igra ključnu ulogu za dobijanje kompozita sa dobrim električnim i mehaničkim svojstvima i sa dobrom optičkom transparentnošću.

5.5 Literatura

- [1] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon 44 (2006) 1624–52.
- [2] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. Heer, Science 297 (2002) 787–92.
- [3] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, Science 305 (2004) 1273–6.

- [4] E. Artukovic, M. Kaempgen, D.S. Hecht, S. Roth, G. Gruner, *Nano Lett.* 5 (2005) 757–60.
- [5] G. Gruner, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3533–9.
- [6] V. Sgobba, D.M. Guldi, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 153–7.
- [7] D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 871–8.
- [8] K. Saeed, S.Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3729–35.
- [9] Z. Yao, N. Braidy, G.A. Botton, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16015–24.
- [10] L.Q. Liu, D. Tasis, M. Prato, H.D. Wagner, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1228–33.
- [11] W.D. Zhang, I.Y. Phang, T.X. Liu, *Adv. Mater.* 18 (2006) 73–7.
- [12] K. Litina, A. Miriouni, D. Gournis, M.A. Karakassides, N. Georgiou, E. Klontzas, E. Ntoulkas, A. Avgeropoulos, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 2098–107.
- [13] L. Liu, J.C. Grunlan, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2343–8.
- [14] T. Ramanathan, H. Liu, L.C. Brinson, *J. Polym. Sci. B; Polym Phys.* 43 (2005) 2269–79.
- [15] J.T. Luo, H.C. Wen, W.F. Wu, C.P. Chou, *Polym. Compos.* 29 (2008) 1285–90.
- [16] K. Zhang, J.Y. Lim, H.J. Choi, Y. Seo, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1604–7.
- [17] L. Valentini, S.B. Bon, J.M. Kenny, *Carbon* 45 (2007) 2685–91.
- [18] S.M. Yuen, C.C.M. Ma, C.L. Chiang, J.A. Chang, S.W. Huang, S.C. Chen, C.Y. Chuang, C.C. Yang, M.H. Wei, *Composites Part A* 38 (2007) 2527–35.
- [19] W.T. Hong, N.H. Tai, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1577–81.
- [20] K. Zhang, J.Y. Lim, H.J. Choi, *Diamond Relat. Mater.* 18 (2009) 316–8.
- [21] C. Klapperich, K. Komvopoulos, L. Pruitt, *ASME J. Tribol.* 123 (2001) 624–31.
- [22] V. Nelea, C. Morosanu, M. Ilescu, I.N. Mihailescu, *Surf. Coat. Technol.* 173 (2003) 315–22.
- [23] K. Morsi, V.V. Patel, K.S. Moon, J.E. Garay, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4050–6.
- [24] M. Olek, K. Kempa, S. Jurga, M. Giersig, *Langmuir* 21 (2005) 3146–52.
- [25] D.C. Lin, F. Horkay, *Soft. Mater.* 4 (2008) 669–82.
- [26] P.S. Uskokovic, C.Y. Tang, C.P. Tsui, N. Ignjatovic, D.P. Uskokovic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1559–64.
- [27] L. Shen, I.Y. Phang, L. Chen, T. Liu, K. Zeng, *Polymer* 45 (2004) 3341–9.
- [28] C.K. Lam, K.T. Lau, *Compos. Struct.* 75 (2006) 553–8.
- [29] M.A. Treece, J.P. Oberhauser, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 884–92.
- [30] D. Stojanovic, A. Orlovic, S. Markovic, V. Radmilovic, P.S. Uskokovic, R. Aleksic, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6223–32.
- [31] G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–75.
- [32] G.D. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–48.
- [33] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–83.
- [34] D. Bonifazi, C. Nacci, R. Marega, S. Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Meneghetti, M. Prato, *Nano Lett.* 6 (2006) 1408–14.
- [35] F. Du, K. Wu, Y. Yang, L. Liu, T. Gan, X. Xie, *Nanotechnology* 19 (2008) 085716.

- [36] A.A. Koós, Z.E. Horváth, Z. Osváth, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobertb, M. Rühle, L.P. Biró, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 1007–11.
- [37] D. Paolucci, M. Marcaccio, C. Bruno, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4059–64.
- [38] M.D. Obradović, G.D. Vuković, S.I. Stevanović, V.V. Panić, P.S. Uskoković, A. Kowal, S.Lj. Gojković, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 22–30.
- [39] Z. Yao, N. Braidy, G.A. Botton, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16015–24.
- [40] J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2898–906.
- [41] M. Pumera, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 87–93.
- [42] Y.F. Buys, T. Aoyama, S. Akasaka, S. Asai, M. Sumita, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 200–5.

POGLAVLJE 6

Mogućnosti primene ugljeničnih nanocevi u elektrohemijskim sistemima

Komercijalne višeslojne ugljenične nanocevi (Sigma–Aldrich i Sun Nanotech) i ugljenik XC-72R (Vulcan[®], Cabot Corporation) ispitivani su netretirani i oksidovani. Rezultati elektrohemijske karakterizacije pokazuju da se posle oksidacije povećava elektrohemijski aktivna površina i kapacitivnost ugljeničnih uzoraka, kao i da se poboljšavaju svojstva prenosa naelektrisanja koja su ispitivana na osnovu reverzibilnosti $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ reakcije. Ugljenične nanocevi pokazuju bolja elektrohemijska svojstva u odnosu na ugljenik XC-72R. Morfologija ugljeničnih nanocevi ima veliki uticaj na elektrohemijska svojstva. Nanocevi sa naboranim zidovima pokazale su bolja svojstva prenosa naelektrisanja i veću pseudokapacitivnost od nanocevi sa glatkim zidovima, što je posledica većeg udela ivica grafena i defektnih mesta u ugljeničnom materijalu. Iz tog razloga su za dalju modifikaciju korišćene oksidovane nanocevi proizvođača Sigma–Aldrich.

Elektrohemijska svojstva višeslojnih ugljeničnih nanocevi modifikovanih etilendiaminom ispitivana su cikličnom voltametrijom i upoređena su sa oksidovanim ugljeničnim nanocevima. Pokazano je da modifikacija ugljeničnih nanocevi etilendiaminom dovodi do značajnog opadanja elektrohemijske aktivnosti grupa koje sadrže kiseonik, što je posledica reakcije sa etilendiaminom. Nakon modifikacije vidno je smanjenje prividne kapacitivnosti kao i blago smanjenje svojstava prenosa naelektrisanja koja su ispitivana na osnovu reverzibilnosti $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ reakcije. Ovo je prouzrokovano smanjenjem pristupačnosti elektrolita ukupnoj površini ugljeničnih nanocevi modifikovanih etilendiaminom.

Na oksidovane i etilendiaminom modifikovane ugljenične nanocevi nanasene su nanočestice Pt koje su sintetizovane poliolnom metodom uz pomoć mikrotalasa. Količina adsorbovanih Pt nanočestica na e-MWCNT značajno je veća nego na oksidovanim nanocevima. Raspodela Pt nanočestica na EDA-modifikovanim ugljeničnim nanocevima je homogena, a srednja veličina čestica iznosi $2,5 \pm 0,5$ nm. Elektrohemijska merenja pokazala su da Pt nanočestice na nosaču od e-MWCNT imaju visoku vrednost elektrohemijski aktivne površine.

6.1 Uvod

Ugljenični materijali koriste se intenzivno u mnogim elektrohemijskim sistemima [1]. U poslednjoj deceniji zainteresovanost za ugljenične materijale visokih specifičnih površina raste zbog toga što oni imaju ključnu ulogu u alternativnim izvorima energije. Ovi materijali se koriste kao nosači katalizatora u gorivnim ćelijama [2]. U tehnologiji elektrohemijskih superkondenzatora ugljenični materijali sa visokim specifičnim površinama koriste se za skladištenje naelektrisanja, sami ili kao nosači nanočestica metalnih oksida [3]. Za primenu u

gorivnim ćelijama kao i kod superkondenzatora, važno je imati ugljenik sa visokom specifičnom površinom, niskim vrednostima otpornosti, hidrofilnom površinom i mikrostukturom koja omogućava elektrolitu lak pristup unutrašnjoj površini elektrode [4].

Bez obzira na način proizvodnje CNT moraju biti oksidovane pre bilo koje primene, kako bi se uklonili zaostali katalizatori koji su korišćeni za njihovu sintezu [5]. Uobičajena procedura je hemijska oksidacija u koncentrovanoj HNO_3 [6,7] ili u smeši HNO_3 i H_2SO_4 [8-10], mada su korišćene, takođe, i druge metode kao što su: termička [11], fotokatalitička [12] i elektrohemijska oksidacija [13]. Oksidacijom se narušava struktura grafena i dolazi do formiranja na površini funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik [14], što čini CNT pogodnim za elektrohemijske reakcije [11]. U netretiranom stanju, CNT su obično u formi upletenih snopova, ali nakon oksidacije nanocevi postaju kraće, manje umršene sa otvorenim krajevima [5,9,15].

Površinske grupe koje sadrže kiseonik su dosta ispitivane pošto je kiseonik, posle ugljenika, sledeći element po zastupljenosti na površini ugljeničnih materijala [16-26]. Atomi kiseonika vezuju se za atome ugljenika formirajući široki spektar organskih funkcionalnih grupa. Ove funkcionalne grupe mogu se podeliti u dve klase u zavisnosti od njihovih kiselobaznih svojstava u vodenim rastvorima (Slika 6.1). Površinske funkcionalne grupe kao što su: karboksilne, laktonske, fenolne i laktol grupe doprinose kiselom svojstvu ugljeničnog materijala. Sa druge strane, karbonilne grupe, diketonske, hromenske i strukture slične pironu doprinose baznom svojstvu ugljenika [16,17]. Kiseonične funkcionalne grupe imaju izražen uticaj na svojstva ugljeničnih materijala. Neke od pomenutih grupa je teško eksperimentalno odrediti, usled mogućih interakcija sa susednim grupama [16,17]. Anhidridi karboksilnih grupa mogu nastati ukoliko se karboksilne grupe nađu blizu jedna drugoj. Takođe, karboksilne grupe daju čitav raspon konstanti disocijacije u zavisnosti od susednih grupa, veličine sloja grafena itd. Karbonilne grupe u blizini hidroksilnih ili karboksilnih grupa mogu se kondenzovati formirajući laktonske grupe ili laktole. Izdvojene hidroksilne grupe na krajevima grafenskih slojeva pokazuju svojstva fenolnih grupa. Kiseonik može jednostavno zameniti krajnji ugljenikov atom kao u hromenskim ili etarskim grupama koje je veoma teško detektovati. Parovi karbonilnih grupa koji se nalaze na krajevima grafenskih slojeva, a između njih formalno postoji sistem konjugovanih dvogubih veza tipa pirona, imaju svojstva slična hinonskim grupama [1,16-18]. Stoga, elektrohemijske reakcije karbonilnih grupa ili hinona, koji su vezani na ivicama grafenskih slojeva na različitim vrstama ugljeničnih materijala, mogu se predstaviti na primeru pironskih grupa [17]. Za grupe tipa hinona mogu se očekivati i druga uređenja. Prisustvo kiseoničnih grupa doprinosi pseudokapacitivnosti ugljeničnih materijala [17,23,27-29]. Primećeno je da elektrohemijska i kiselobazna svojstva ugljeničnih materijala umnogome zavise od njihove morfologije i strukture, površinskih grupa i opšte raspodele ivičnih prstenova [17].

Elektrohemijska svojstva ugljeničnih nanocevi su dosta ispitivana [7,11,14,20,30-34], kao i njihova primena u gorivnim ćelijama [10,35-38] i u superkondenzatorima [39-41]. Međutim, dobijeni rezultati nisu sasvim saglasni. Ispitivanjem reverzibilnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije na CNT modifikovanim elektrodama, neki autori su dobili odlična

svojstva prenosa naelektrisanja [33], dok su ostali dobili osrednja svojstva prenosa naelektrisanja [11]. Neki autori su pokazali da je elektrohemijska kapacitivnost CNT 335 F/g [42], što je malo više od najboljeg rezultata dobijenog za aktivni ugalj [39], dok druga istraživanja pokazuju samo 40 F/g [34]. Što se tiče primene u gorivnim ćelijama, CNT su pokazale veću elektrohemijsku stabilnost od ugljenika XC [43,44], ali postoje protivurečnosti oko njihove moguće uloge u elektrokatalitičkim reakcijama. Ranije studije su pokazale da su katalizatori od plemenitih metala, koji su kao nosače koristili CNT, aktivniji za oksidaciju metanola od onih koji su kao nosače imali neke druge ugljenične materijale visokih specifičnih površina [10,35,37]. Nasuprot tome, skorašnja studija je pokazala da ugljenični nosač katalizatora nema uticaj na elektrokatalitičku aktivnost pri oksidaciji metanola i redukciji kiseonika [38].

Dodatkom azota aktivnim ugljeničnim materijalima dobijaju se elektrodni materijali sa srednje kiselim svojstvima [45,46]. Elektron-donorska svojstva azotnih heteroatoma zavise od grupa koje su formirane između azota i primarne ugljenične strukture. Za modifikaciju CNT amino grupama koriste se različite metode sinteze [45,47,48-51]. Modifikacija oksidovanog ugljenika etilendiaminom (EDA) može se ostvariti vezivanjem za specifične grupe koje sadrže kiseonik [26,52-54]. CNT modifikovane aminima ispitivane su zbog visoke reaktivnosti amino grupa, koja može reagovati sa mnogim hemijskim vrstama [47-50]. EDA je elektron-donorski ligand koji može redukovati naelektrisanje metala sa kojim je u koordinacionoj vezi [55]. Ovo svojstvo može se koristiti ne samo za vezivanje metala i biomolekula [47,55,56] u adsorpcionim procesima, već i za poboljšanje katalitičke aktivnosti Pt za reakcije oksidacije metanola i redukcije kiseonika [45,51].

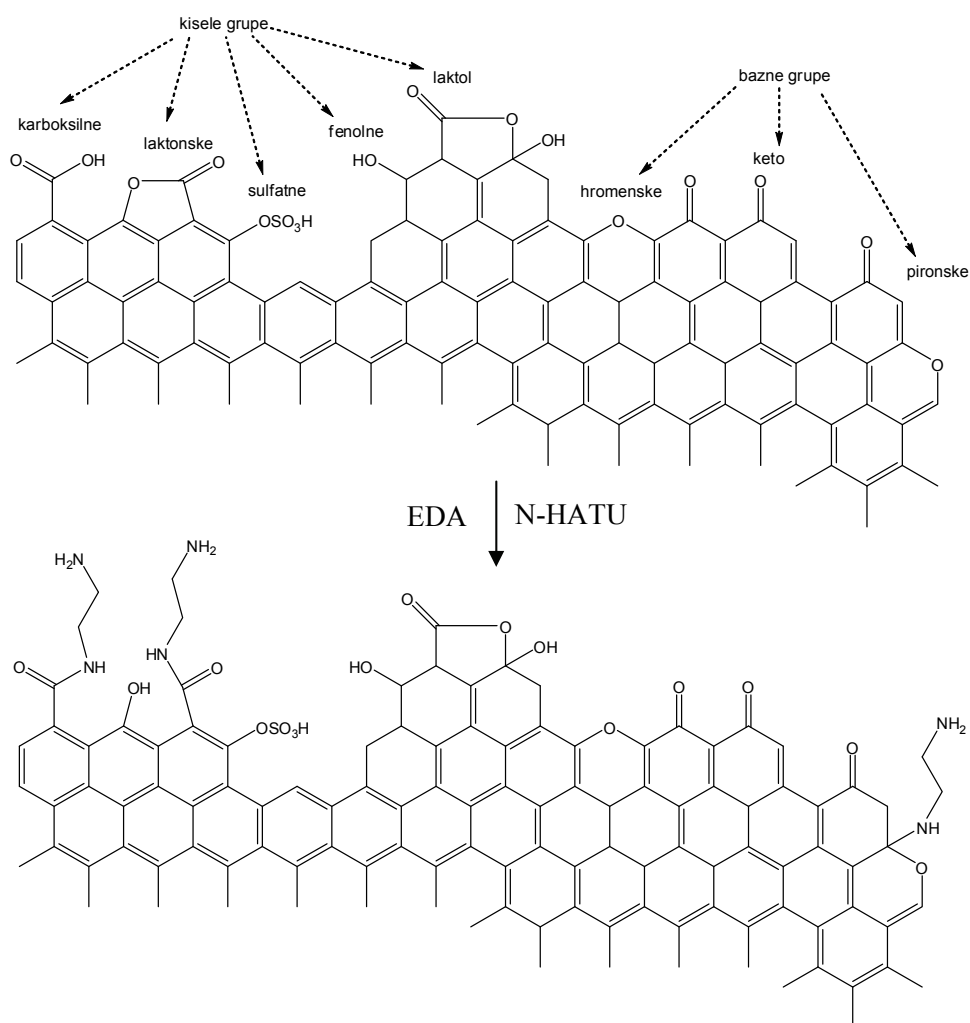
Elektrohemijska aktivnost nanočestica Pt veoma zavisi od oblika čestica, veličine i načina raspodele, kao i od ugljeničnog materijala koji se koristi kao nosač [57,58]. Grupe koje sadrže kiseonik i koje se nalaze na površini ugljeničnog materijala su protonovane i tako pozitivno naelektrisane, ispod, ili disisovane i negativno naelektrisane iznad karakteristične pH vrednosti pri kojoj je površina električno neutralna, a koja se naziva tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}). Način sinteze i oksidacije ugljenika imaju veliki uticaj na sadržaj i raspodelu kiseoničnih površinskih grupa, tj. na pH_{pzc} vrednost ugljenika. Pokazano je da promena pH_{pzc} vrednosti nakon oksidacije ugljenika utiče na adsorpciju i vezivanje nanočestica Pt prema elektrostatičkom adsorpcionom mehanizmu [59]. Amini se koriste kao agensi za sternu stabilizaciju metala nanometraskih dimenzija i zaštitu od njihove koagulacije [60]. Pokazano je takođe, da vezivanje EDA na CNT omogućava Pt-Ru nanočesticama veću elektrokatalitičku aktivnost i dugotrajnu stabilnost za oksidaciju metanola u poređenju sa CNT bez amina [51].

Cilj ovog istraživanja je da se ispituju svojstva ugljeničnih nanocevi i njihova eventualna prednost u odnosu na ugljenik XC u elektrohemijskim sistemima. Višeslojne ugljenične nanocevi i ugljenik XC izloženi su kiselinskom tretmanu i ispitan je uticaj ovog tretmana na njihova elektrohemijska svojstva. Cilj ove studije je takođe, i da se izvrši elektrohemijska karakterizacija ugljeničnih nanocevi modifikovanih kovalentno vezanim etilendiaminom i da se ispituju njihove mogućnosti primene u elektrohemijskim sistemima.

6.2 Eksperimentalni deo

6.2.1 Materijali i metode

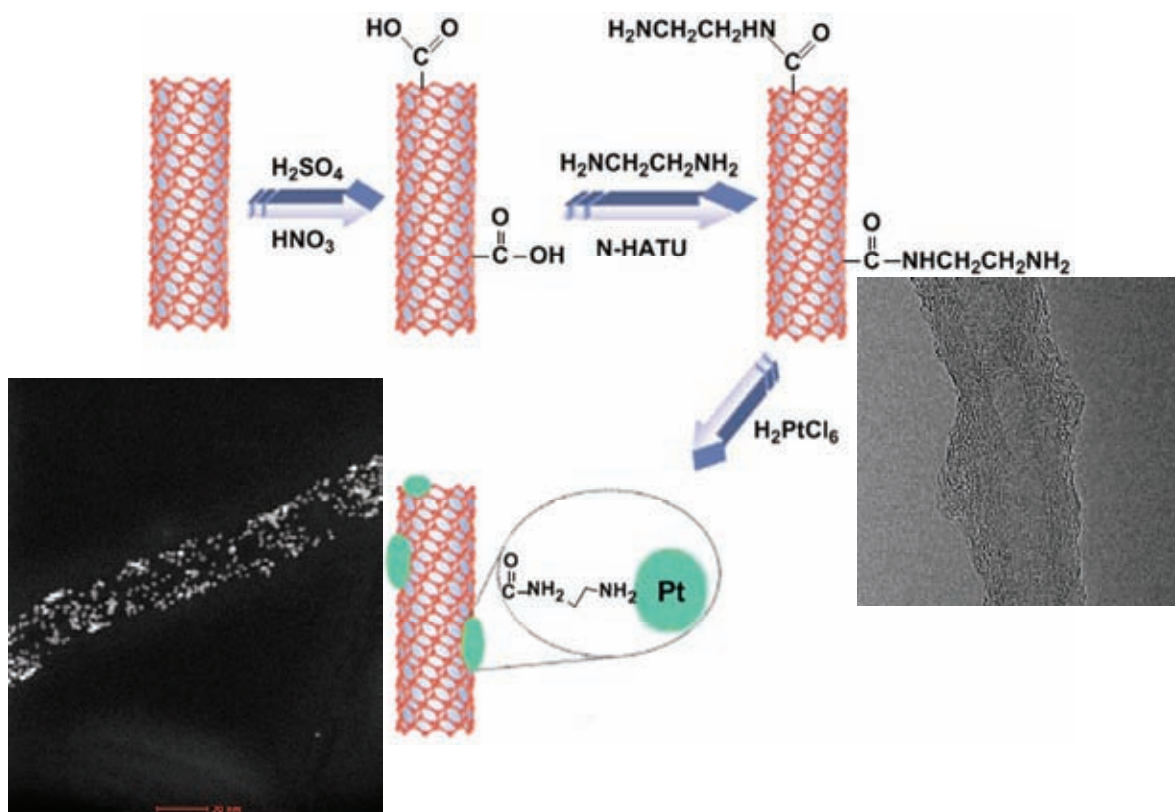
Višeslojne ugljenične nanocevi kupljene su od Sigma–Aldrich-a (BET specifična površina: 40-600 m²/g, s.d.×u.d.×dužina: 20-30 nm×5-10 nm×0.5-200 μm) i od Sun Nanotech-a (prečnik: 10-30 nm). Označene su kao MWCNT (SA) i MWCNT (SNT). Upotrebljeni ugljenik XC je Vulcan[®] XC-72R, proizveden od strane Cabot Corporation (BET specifične površine: 246 m²/g); označen je kao XC. Svi ugljenični prahovi ispitivani su netretirani i oksidovani. Oksidacija je izvedena tretiranjem uzoraka koncentrovanom HNO₃ ili smešom H₂SO₄ + HNO₃ (zapreminski udeo 1:1 i 3:1) u ultrazvučnom kupatilu, tokom 3 h, na temperaturi od 40 °C, kao što je opisano u poglavlju 3. Funkcionalizacija oksidovanih MWCNT (SA) etilendiaminom je, takođe, opisana u poglavlju 3, a prikazana je na Slici 6.1 i 6.2. Oksidovane MWCNT (SA) su označene kao o-MWCNT, a etilendiaminom modifikovane kao e-MWCNT.



Slika 6.1. Modifikacija o-MWCNT etilendiaminom.

6.2.2 Nanošenje Pt nanočestica na MWCNT

Pt nanočestice pripremljene su zagrevanjem rastvora H_2PtCl_6 (10% rastvor, Alfa Aesar) i etilenglikola (Alfa Aesar) u mikrotalasnoj pećnici (Samsung, 2450 MHz, 700W), tokom 60 s [57,58]. Elektromagnetni talasi omogućavaju homogeno zagrevanje rastvora, što dovodi do homogene nukleacije Pt i skraćivanja vremena agregacije. Uzorci o-MWCNT i e-MWCNT dispergovani su u dobijenoj suspenziji koloidnih Pt nanočestica (pH~8) u ultrazvučnom kupatilu tokom 1 h. Suspenzije su filtrirane pomoću vakuuma, a dobijeni prah je ispran vodom i osušen u vakuumskoj sušnici na 80 °C tokom 4 h. Na Slici 6.2 prikazana je funkcionalizacija MWCNT i potom nanošenje nanočestica Pt na e-MWCNT.



Slika 6.2. Šematski prikaz modifikacije MWCNT i nanošenja Pt nanočestica na e-MWCNT.

6.2.3 Karakterizacija MWCNT

Disperzibilnost ugljeničnih prahova ispitana je pomoću UV-vis spektroskopije. Disperzije koncentracija 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ pripremljene su ultrazvučnim tretmanom tokom 1 h. Nakon 4 h spektri disperzija snimljeni su na Shimadzu UV1700 spektrometru.

Funkcionalne grupe, pre i posle oksidacije, detektovane su pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) kao što je opisano u poglavlju 3.

Strukturna karakterizacija ugljeničnih nanocevi izvršena je tehnikom spektroskopije atomskih sila (AFM) u tapping modu, pri atmosferskim uslovima, pomoću mikroskopa NanoScope 3D (Veeco, USA). Uzorci su pripremljeni nanošenjem vodene disperzije nanocevi na površinu liskuna, prethodno tretiranu rastvorom NiSO_4 , kako bi se obezbedila dobra adhezija nanocevi. Ovo je postignuto nanošenjem $10 \mu\text{l}$ 1 mM NiSO_4 na površinu liskuna tokom 1 min, a zatim je blago isprano sa 1 ml vode.

Za elektrohemijsku karakterizaciju pripremljene su elektrode, na način koji je opisan u poglavlju 3, isto za sve uzorke nanocevi i XC, kao i za nanocevi na koje je deponovana Pt. Ciklična voltometrija je izvedena na isti način i pod istim uslovima koji su opisani u poglavlju 3, sa tim što je u prisustvu čestica Pt elektroda ciklizirana u oblasti potencijala između 0,03 i 1,22 V pri brzini promene potencijala od 0,1 V/s, do uspostavljanja stacionarnih uslova.

Naneta količina platine određena je termogravimetrijskom analizom [61] na uređaju tipa SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments). Nekoliko miligrama Pt–MWCNT uzoraka zagrevano je do $800 \text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini od $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Uzorci su zagrevani u atmosferi vazduha pri protoku od $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je urađena na mikroskopu TEAM0.5 pri naponu od 80 kV.

Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima (HAADF-STEM) je urađena na CM200 mikroskopu. Dobijene slike su korišćene za određivanje raspodele veličina čestica i to na, u proseku, 20 različitih mesta na katalizatoru. Svako mesto je sadržalo između 15 i 50 čestica.

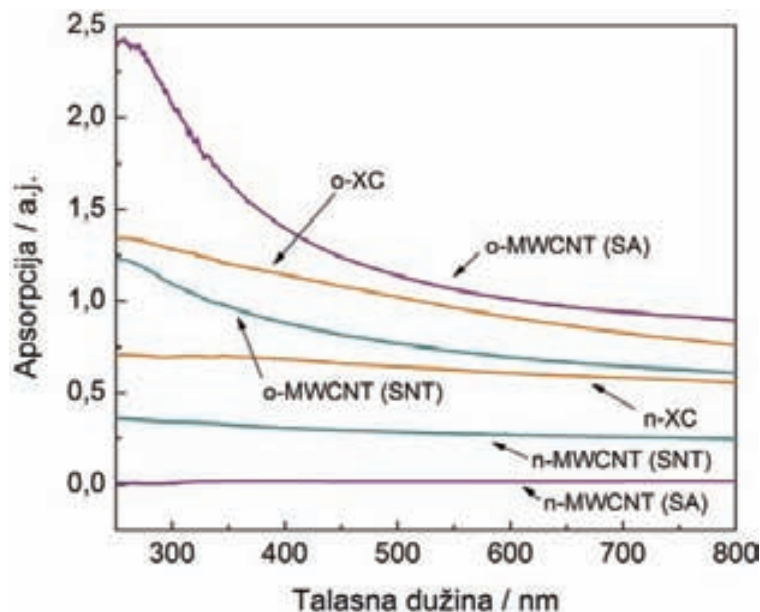
Analiza energetskim disperzivnim spektrometrom (EDS) je urađena na CM200 mikroskopu STEM metodom, nanodifrakcijom sa snopom prečnika oko 1,4 nm, koristeći radni napon od 200 kV i Oksford detektor.

6.3 Rezultati i diskusija

6.3.1 Poređenje elektrohemijskih svojstava ugljeničnih nanocevi i ugljenika XC-72R

6.3.1.1 Spektroskopska karakterizacija

UV–vis spektri netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova dispergovanih u vodi prikazani su na Slici 6.3. Apsorpcije na 600 nm koje su predstavljene u Tabeli 6.1, pokazuju da se apsorpcije svih uzoraka povećavaju nakon oksidacije, što je pokazatelj bolje disperzibilnosti čestica i veće stabilnosti sistema.

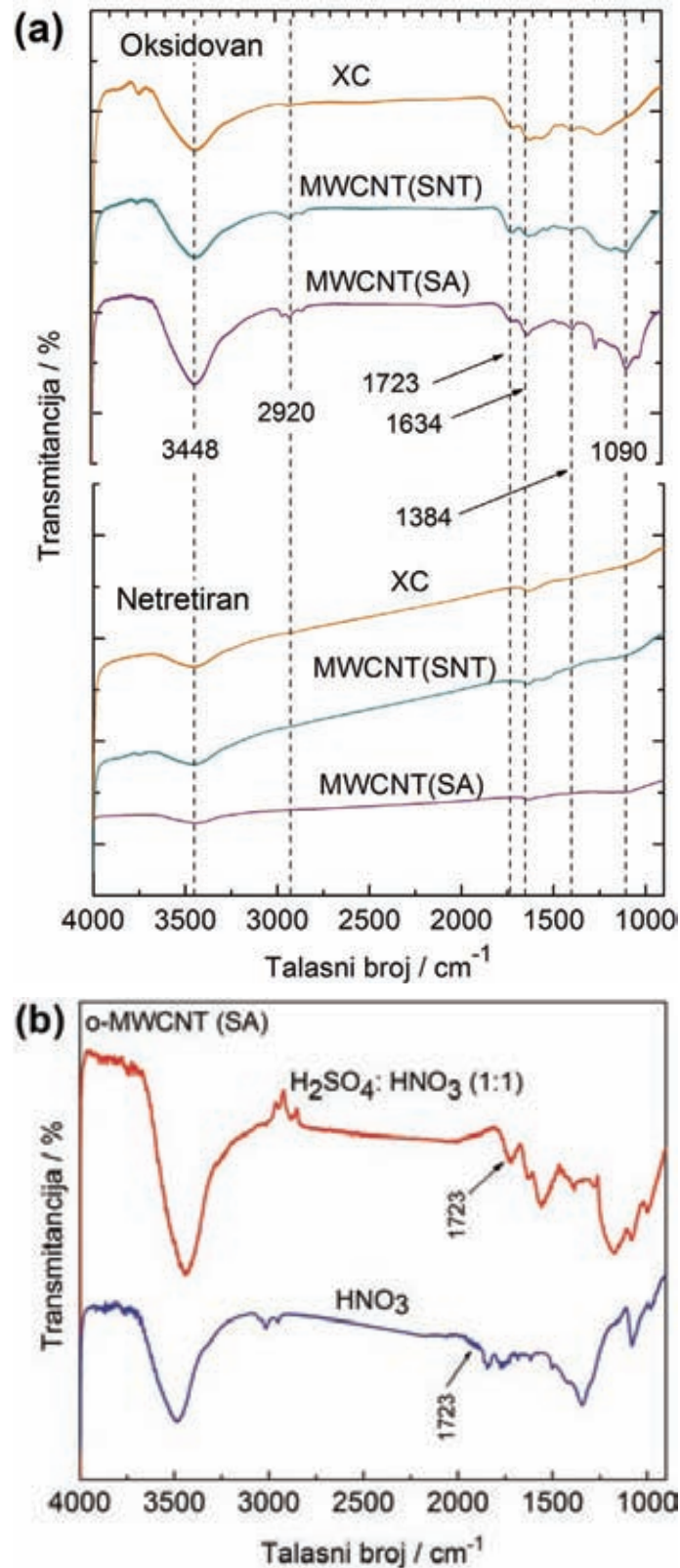


Slika 6.3. UV–vis spektri netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova u vodi.

Tabela 6.1. Apsorpcije na 600 nm netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova (koncentracija 100 $\mu\text{g/ml}$). Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (odnos 3:1).

Ugljenični materijal	Apsorpcija	
	Netretiran	Oksidovan
MWCNT (SA)	0,019	1,011
MWCNT (SNT)	0,270	0,694
XC	0,608	0,912

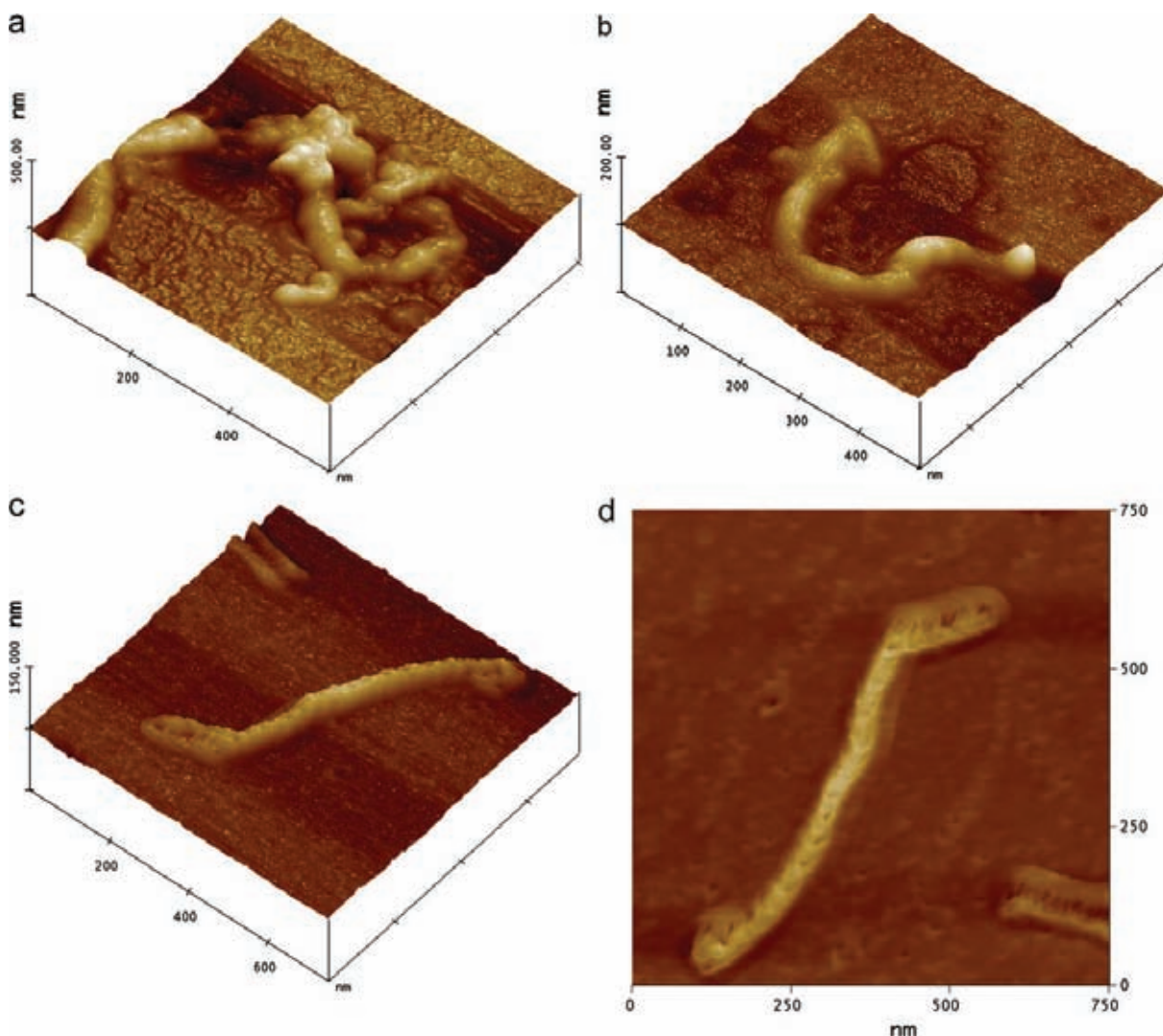
Promene u hemijskoj strukturi ugljeničnih materijala nakon tretmana kiselinama su ispitivane FTIR-om. Na Slici 6.4a predstavljeni su spektri netretiranih MWCNT i XC uzoraka i oksidovanih uzoraka u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1). Spektri netretiranih uzoraka pokazuju dve slabe trake: 1634 cm^{-1} , koja proizilazi od konjugovanih $-\text{C}=\text{C}-$ veza i 3448 cm^{-1} , od $-\text{OH}$ vibracija površinskih grupa i/ili vode adsorbovane na površini uzorka. Proces oksidacije dovodi do intenziviranja trake $-\text{OH}$ vibracija i do pojave više drugih traka, kao što su one oko 2920 cm^{-1} i na $1723, 1634, 1384$ i 1090 cm^{-1} , koje pripadaju vibracijama $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$ u $-\text{COO}$, $\text{C}=\text{O}$ u $-\text{CHO}$, $\text{C}=\text{O}$ u $-\text{COO}^-$ i $\text{C}-\text{O}$ u $-\text{COH}$ [13,51,62]. FTIR spektri netretiranih i oksidovanih MWCNT (SA) detaljnije su opisani u poglavlju 3. Treba naglasiti da se nakon oksidacije u HNO_3 traka na 1723 cm^{-1} nije pojavila, a ostale trake manjeg su intenziteta, što govori da je efektivnija funkcionalizacija ugljenične površine postignuta u smeši kiselina (Slika 6.4b). Stoga, mnoštvo funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, formiranih oksidacijom ugljeničnih uzoraka, čine njihovu površinu hidrofilnijom. Kao posledica toga, čestice se mogu lako dispergovati u vodi, što i potvrđuje UV–vis spektroskopija (Slika 6.3 i Tabela 6.1).



Slika 6.4. (a) FTIR spektri netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1). (b) FTIR spektri oksidovanih MWCNT (SA). Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (1:1) i u HNO_3 .

6.3.1.2 Mikroskopska karakterizacija

Dimenzije i geometrija MWCNT ispitane su pomoću AFM mikroskopije. Na Slici 6.5a prikazan je svežanj netretiranih MWCNT (SNT). Posle oksidacije nanocevi su razdvojene i tipična nanocev prikazana je na Slici 6.5b. Može se primetiti da je cev izvijena sa prečnikom oko 60 nm.



Slika 6.5. AFM slike (a) netretiranih MWCNT (SNT), (b) oksidovanih MWCNT (SNT), (c) oksidovanih MWCNT (SA), i (d) oksidovanih MWCNT (SA) – pogled odozgo. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1).

Netretirane MWCNTs (SA) su veoma slabo disperzibilne u vodi, kao što je i pokazano pomoću UV–vis spektroskopije (Slika 6.3 i Tabela 6.1). Zbog toga, nije bilo moguće dobiti uniformni sloj ovih cevi na površini liskuna, što je neophodno za AFM mikroskopiju. Kada je

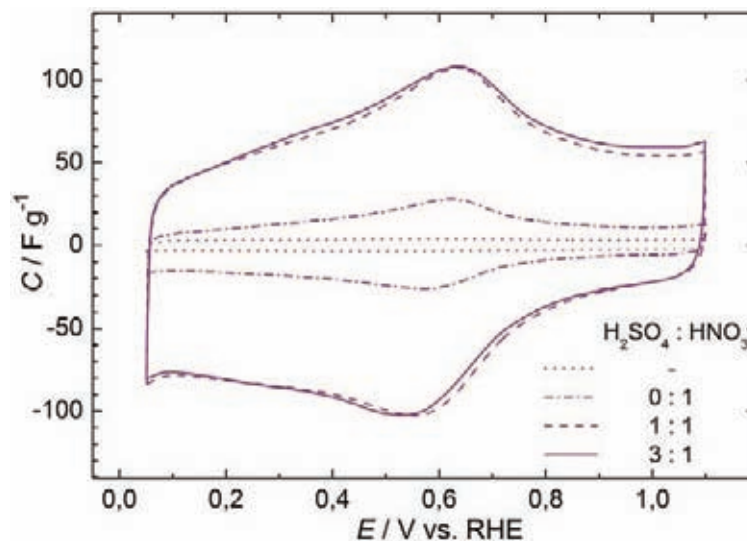
rastvor Nafion-a[®] dodat suspenziji film je postao uniformniji, ali je AFM slika bila nejasna i nije pogodna za prezentaciju. Nakon oksidacije u smeši kiselina, dobijena je stabilna vodena suspenzija koja omogućuje uspešno izvođenje AFM mikroskopije. Na Slici 6.5c prikazana je tipična oksidovana MWCNT (SA), koja je prava sa prečnikom oko 50 nm. Njena morfologija zaslužuje posebnu pažnju. Suprotno MWCNT (SNT) sa glatkim zidovima, površina nanocevi u MWCNT (SA) uzorku sastoji se od naboranih ivica koje se pojavljuju u jednakim intervalima. Ova periodična konfiguracija može se takođe, opaziti i na slici sa pogledom odozgo (Slika 6.5d) što veoma podseća na šematski prikaz MWCNT sa strukturom bambusa i riblje kosti koju su predložili Banks i Compton [63]. Kao što oni pretpostavljaju, strukture grafenskih ravni koje su postavljene pod određenim uglom u odnosu na osu cevi, kao u slučaju MWCNT (SA), poseduju veći udeo grafenskih ivica i defektnih mesta od struktura obrazovanih od grafenskih ravni paralelnih sa osom cevi. Ivice grafenskih ravni su pogodnije za funkcionalizaciju [14], tako da se očekuje da je površina MWCNT (SA) više hidrofилna. Ovo može biti jedan od razloga za njihovu bolju disperziju u vodi u poređenju sa MWCNT (SNT) (Slika 6.3 i Tabela 6.1). Očekuje se da specifična struktura MWCNT (SA) ima uticaj na elektrohemijko ponašanje tankih filmova pripremljenih od ovih nanocevi, što je kasnije i pokazano.

6.3.1.3 Ciklična voltometrija ugljeničnih prahova

Ciklična voltometrija netretiranih i oksidovanih ugljeničnih prahova je izvršena u rastvoru 0,1 M H₂SO₄. Deljenjem voltometrijske struje sa brzinom promene potencijala i masom ugljeničnog materijala na elektrodi, dobijene su kapacitivne potenciodinamičke krive. Ravnotežne kapacitivne potenciodinamičke krive MWCNT (SA), pre i posle oksidacije različitim smešama kiselina predstavljene su na Slici 6.6. Netretirane MWCNT se odlikuju pravougaonim profilom, dobro su centrirane oko strujne ose, ali sa nižim specifičnim kapacitetom (slično ponašanje primećeno je i kod ostalih ugljeničnih uzoraka). Ovo pokazuje da su ispitivani uzorci ugljenika, čak i netretirani, dobri električni provodnici. Nakon oksidacije u HNO₃, par širokih pikova pojavio se na oko 0,6 V i povećana je kapacitivnost uzoraka. Prisustvo H₂SO₄ u smeši za oksidaciju je značajno povećalo kapacitivnost. Značajniji uticaj sadržaja H₂SO₄ nije opažen, jer su gotovo isti voltamogrami dobijeni za MWCNT oksidovane u smešama 1:1 i 3:1 H₂SO₄:HNO₃ (Slika 6.6).

Saglasno rezultatima prethodnih radova [1,17,23,27-29], oksidaciono-redukциони procesi grupa koje sadrže kiseonik odgovorni su za mereni pseudokapacitet na ugljeničnim materijalima u kiseljoj sredini, što je vezano za pojavu širokih redoks pikova na oko 0,6 V.

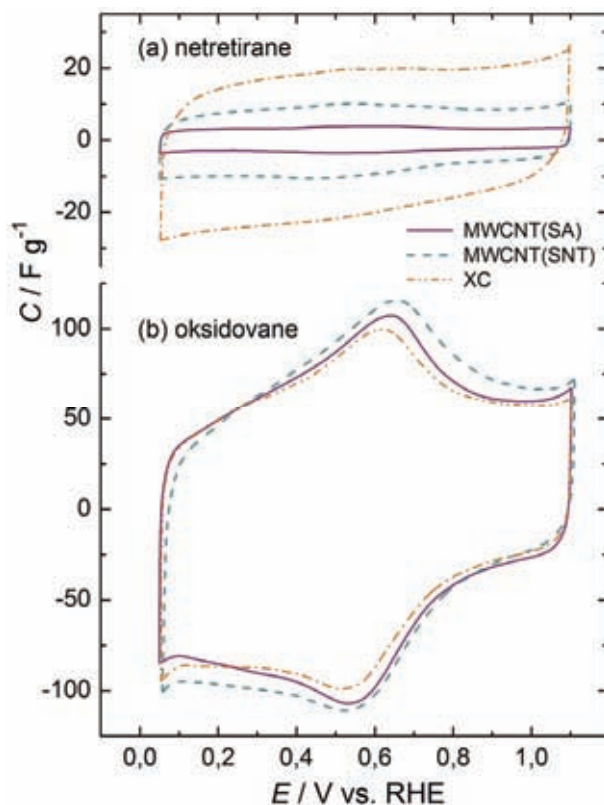
Kapacitivnost oksidovanih MWCNT (SA), prikazana na Slici 6.6 za brzinu promene potencijala od 100 mV/s, zavisi od brzine promene potencijala (oko 25% manja kapacitivnost registrovana je kada je brzina promene potencijala povećana sa 20 na 300 mV/s). Ovo je pokazatelj nekompletne dostupnosti elektrolita unutrašnjoj površini ugljeničnog sloja.



Slika 6.6. Kapacitivne potencio-dinamičke krive netretiranih i oksidovanih MWCNT (SA) snimljenih u 0,10 M H_2SO_4 pri 100 mV/s u atmosferi azota. Sadržaj smeša kiselina za oksidaciju dat je na dijagramu.

Kapacitivne potenciodinamičke krive za MWCNT i XC, oksidovanih u smeši $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1), upoređene su sa netretiranim uzorcima. Profili predstavljeni na Slici 6.7a pokazuju da je kapacitivnost netretiranih XC oko sedam puta veća od kapacitivnosti netretiranih MWCNT (SA). Kapacitivnost netretiranih MWCNT (SA), takođe, je manja od kapacitivnosti netretiranih MWCNT (SNT), što je u saglasnosti sa apsorpcijama njihovih disperzija (Slika 6.3 i Tabela 6.1). Krivudave cevi MWCNT (SNT) manje su aglomerisane od pravih cevi MWCNT (SA). Slaba izraženost redoks pikova na voltamogramima netretiranih uzoraka odgovara FTIR rezultatima (Slika 6.4) koji pokazuju da je prisustvo grupa koje sadrže kiseonik zanemarljivo na površini bilo kog ispitivanog netretiranog ugljeničnog materijala. Ipak, Slika 6.7b pokazuje da MWCNT uzorci i XC ugljenik imaju skoro isti kapacitivni potenciodinamički profil nakon oksidacije, sa značajnim povećanjem kapacitivnosti i intenziviranim redoks pikovima. Podaci predstavljeni na Slici 6.7 pokazuju da je vrednost faktora povećanja kapacitivnosti, koji je posledica oksidacije, jednaka 15 za MWCNT (SA), 7 za MWCNT (SNT) i samo 2,5 za XC.

Opšte je prihvaćeno da oksidacija ugljeničnih materijala dovodi do formiranja različitih polarnih funkcionalnih grupa. To čini njihovu površinu hidrofilnijom [1], što povećava elektrohemijski aktivnu površinu. Uticaj oksidacije je više izražen u slučaju MWCNT zbog njihove specifične strukture. Višeslojene ugljenične nanocevi, koje sadrže sp^2 -hibridizovane ugljenikove atome uređene u koncentrične grafenske ravni, su vrlo hidrofobne i teže aglomerisanju usled prisustva Van der Valsovih sila. Prilikom oksidacije dolazi do skraćivanja nanocevi, a njihovi krajevi postaju otvoreni i lako podležu oksidaciji. Zbog prisustva brazda na zidovima MWCNT (SA) koje se mogu smatrati analognim sa krajevima cevi, funkcionalizacija i povećanje elektrohemijski aktivne površine ovog MWCNT uzorka su više izraženi nego u slučaju MWCNT (SNT).



Slika 6.7. Kapacitivne potenciodinamičke krive (a) netretiranih i (b) oksidovanih MWCNT i XC snimljenih u 0,10 M H_2SO_4 pri 100 mV/s u atmosferi azota. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1).

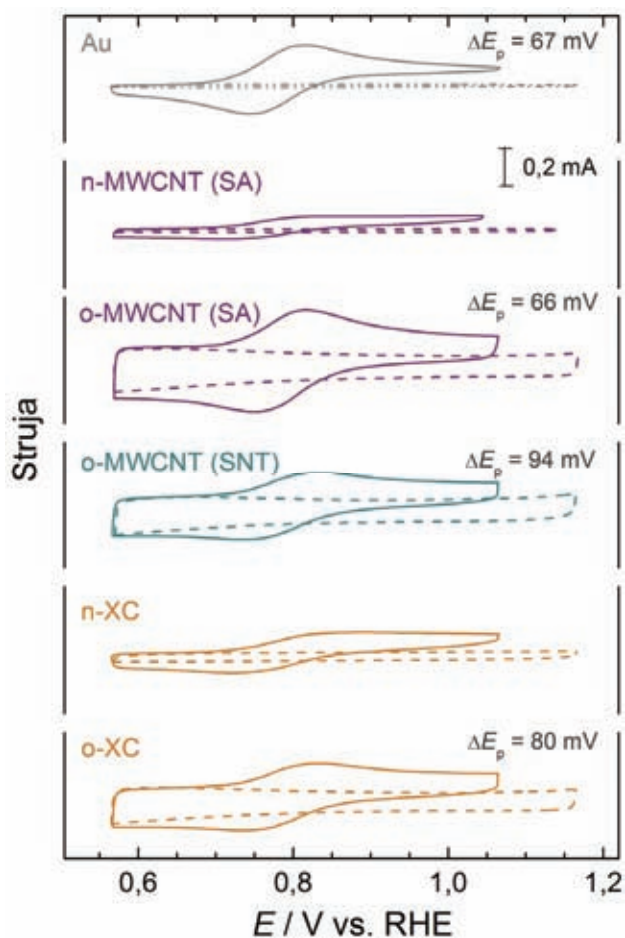
6.3.1.4 Ciklična voltometrija redoks reakcije $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$

Uticaj oksidacije ugljeničnih prahova na njihova svojstva za prenos naelektrisanja ispitivan je na osnovu reverzibilnosti $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ reakcije u 1 M KCl + 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$. Strujni maksimumi redoks reakcija grupa koje sadrže kiseonik nisu jasno izraženi u 1 M KCl (pH ~ 5,5) kao u 0,1 M H_2SO_4 , zbog toga što nije bilo „dovoljno“ protona raspoloživih za reakciju u skoro neutralnoj sredini [23]. U rastvoru 1 M KCl nije primećeno prisustvo drugih strujnih maksimuma.

Radi provere čistoće sistema snimljeni su voltamogrami Au elektrode u 1 M KCl bez i nakon dodatka 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$. Dobijeni voltamogrami dati su na Slici 6.8 i pokazuju odigravanje reverzibilnog $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ procesa na Au i gotovo idealno razdvajanje strujnih maksimuma (ΔE_p) od 67 mV. Voltamogrami $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ reakcije na tankim slojevima netretiranih MWCNT (SA) pokazuju malu struju sa ne tako dobro razdvojenim strujnim maksimumima. Slični voltamogrami dobijeni su za MWCNT (SA) oksidovane u HNO_3 . Ipak, nakon oksidacije MWCNT (SA) u smeši H_2SO_4 i HNO_3 dobijena je reverzibilna reakcija $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ($\Delta E_p = 66$ mV) preklapljena sa visokim kapacitivnim strujama.

Nakon oksidacije MWCNT (SNT) u smeši kiselina, na cikličnim voltamogramima $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ reakcije prisutni su reverzibilni strujni maksimumi, ali sa manjom strujom nego kod oksidovanih MWCNT (SA) i sa ΔE_p oko 94 mV (Slika 6.8). Kako bi se videlo da li

process oksidacije utiče na svojstva prenosa naelektrisanja ugljenika XC, ciklični voltamogrami $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije snimljeni su na tankim slojevima netretiranog i oksidovanog XC i prikazani na Slici 6.8. Iako netretirani XC karakteriše umereno hidrofilna površina, kapacitivnost dvojnog sloja je značajno veća nego kod netretiranih MWCNT, a voltamogram $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije pokazuje lošija svojstva prenosa naelektrisanja. Nakon oksidacije u smeši kiselina, vrednosti struja na voltamogramima su veće i strujni maksimumi su bolje razdvojeni sa ΔE_p blizu 80 mV. Poboljšana svojstva prenosa naelektrisanja mogu se postići na površini ugljeničnog materijala samo ukoliko je ona „bogata“ funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik. Reverzibilnost $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije (Slika 6.8) pokazuje da različiti tipovi oksidovanih ugljeničnih materijala imaju različita svojstva za prenos naelektrisanja, iako ciklična voltimetrija u H_2SO_4 pokazuje njihovo slično ponašanje. Struje za MWCNT (SA) su najveće i razdvajanje strujnih maksimuma je blisko vrednosti za reverzibilne reakcije. Na osnovu ovoga se može zaključiti da MWCNT (SA) karakteriše bolja aktivnost za prenos naelektrisanja od XC i MWCNT (SNT). Zbog toga su MWCNT (SA) modifikovane etilendiaminom i ispitivane sa stanovišta primene kao nosači Pt nanokatalizatora. U daljem tekstu MWCNT (SA) su označene kao MWCNT.



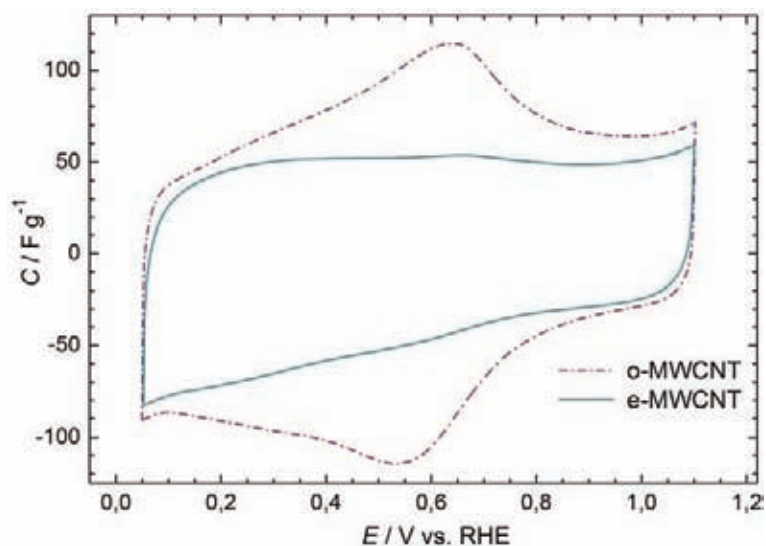
Sliak 6.8. Ciklični voltamogrami Au, netretiranih i oksidovanih MWCNT i XC. Isprekidane linije predstavljaju voltamograme u 1,0 M KCl, a pune linije voltamograme nakon dodatka 5,0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, u atmosferi azota. Oksidacija je izvršena u smeši H_2SO_4 i HNO_3 (3:1). Brzina promene potencijala je 100 mV/s.

6.3.2 Ugljenične nanocevi funkcionalizovane etilendiaminom kao nosači Pt nanokatalizatora

Modifikacija MWCNT etilendiaminom opisana je detaljno u poglavlju 3. Detaljna karakterizacija funkcionalizovanih nanocevi prikazana je u poglavljima 3, 4 i 5.

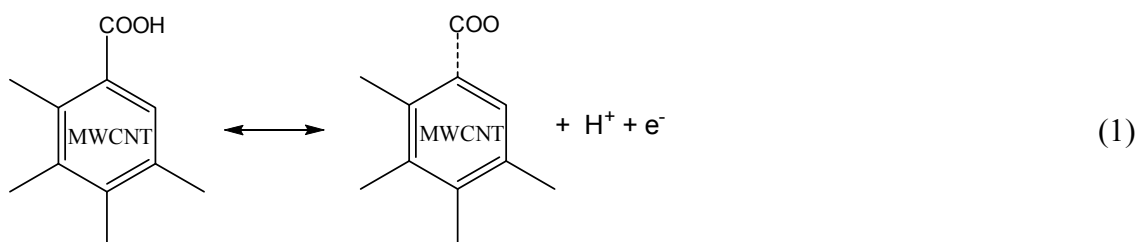
6.3.2.1 Elektrohemijska karakterizacija e-MWCNT

Stacionarne kapacitivne potenciodinamičke krive za o-MWCNT i e-MWCNT predstavljene su na Slici 6.9. Na krivoj za o-MWCNT prisutan je par maksimuma na oko 0,6 V koji odgovara kvazireverzibilnim reakcijama funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik i koje se nalaze na površini o-MWCNT. Nakon modifikacije o-MWCNT etilendiaminom, ovaj par maksimuma nestaje, kao što pokazuje kriva za e-MWCNT.

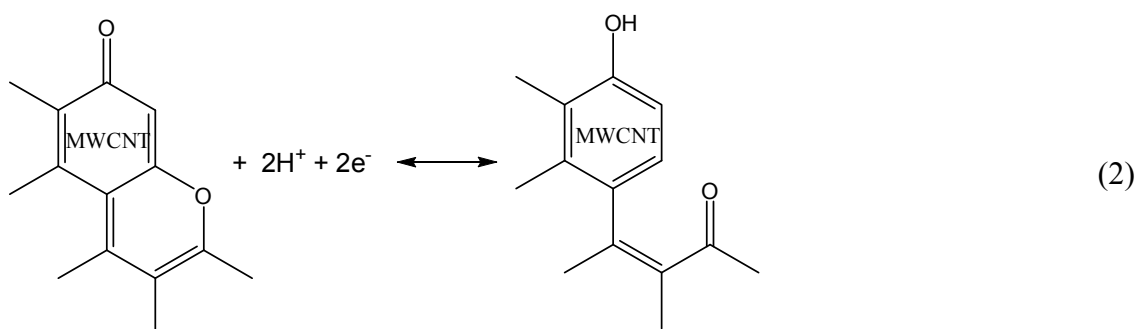


Slika 6.9. Kapacitivne potenciodinamičke krive o-MWCNT i e-MWCNT snimljene u 0,10 M H₂SO₄ pri 100 mV/s u atmosferi azota.

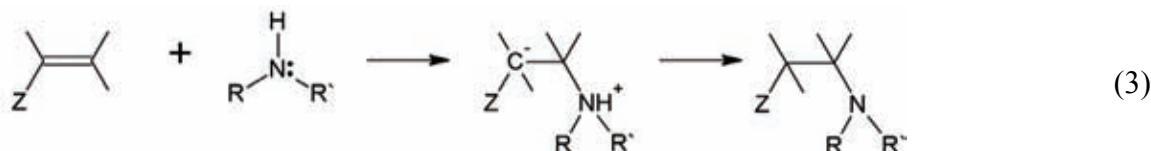
Nestanak strujnih maksimuma se može objasniti time da se EDA vezao za o-MWCNT preko funkcionalnih grupa čije su redoks reakcija dovele do maksimuma na ~0,6 V. Prema Slici 6.2, EDA se vezuje preko –COOH grupa, što bi značilo da je ova redoks reakcija [27-29]:



čiji je proizvod fizisorbovani CO₂. Iako je ova reakcija u smeru oksidacije moguća, pri čemu se fizisorbovani CO₂ smatra nepoželjnim u elektrokatalizatorima, teško je očekivati da je ona kvazireverzibilna, odnosno da se fizisorbovani CO₂ lako redukuje na ugljeničnom materijalu. Ovo bi značilo da je neka druga funkcionalna grupa koja sadrži kiseonik elektrohemijski aktivna i da se preko nje odigrava vezivanje amina. Takva grupa bi mogla biti pironska koja u kiseloj sredini podleže reakciji redukcije karbonilne grupe do hidroksilne [17,23]:



Iako se u literaturi često navodi da se EDA vezuje preko –COOH grupe, neki autori [52-54] smatraju da amin, kao nukleofilni agens, reaguje sa elektrofilnom C=C grupom, što rezultuje formiranjem C–N veze između površine MWCNT i amina. Ovakva reakcija nukleofilne adicije može se predstaviti jednačinom:



u kojoj Z predstavlja neku grupu na površini ugljenika koja privlači elektrone, kao što je karboksilna ili karbonilna grupa. Reakcija (3) se odigrava spontano i naziva se Michael-ova reakcija [53]. S obzirom da usled nukleofilne adicije karbonilna grupa na periferiji grafenskog sloja (Z u jednačini (3)) više nije konjugovana sa C=C vezom, njena elektrohemijska aktivnost je suzbijena, što se manifestuje odsustvom maksimuma na potenciodinamičkoj krivoj za e-MWCNT (Slika 6.9). Ovde treba napomenuti da rezultati Boehmove titracije i Kaiserovog testa koji su prikazani u poglavlju 4 ne ukazuju da se reakcija (3) odigrava u značajnoj meri, tako da se konačan zaključak o načinu vezivanja EDA za o-MWCNT ne može doneti bez egzaktno detekcije funkcionalnih grupa metodom XPS-a.

Izvesno smanjenje kapacitivnosti e-MWCNT u odnosu na o-MWCNT, koje se može uočiti poređenjem krivih sa Slike 6.9 na potencijalu 1 V, može biti posledica nekoliko faktora koji se mogu podeliti u dve grupe: elektrohemijska i fizička svojstva materijala. Elektrohemijska svojstva se odnose na elektrohemijsku aktivnost prisutnih grupa na površini materijala. U fizička svojstva ubrajaju se: disperzibilnost (kvašljivost, pokretljivost, hidrofilnost), specifična površina, zeta potencijal i provodljivost nanocevi.

Apsorpcije snimljene na 600 nm su 1,022 za o-MWCNT i 0,567 za e-MWCNT kao što je prikazano u poglavlju 3. Smanjena apsorpcija u slučaju e-MWCNT označava značajno formiranje aglomerata, smanjenu kvašljivost površine i pokretljivost (Tabela 6.2), što je prouzrokovano stvaranjem vodoničnih veza između amino grupa i/ili funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, ili kroz Lewis-ove kiselo-bazne interakcije između postojećih funkcionalnih grupa na MWCNT [26]. Moguće je, takođe, vezivanje EDA molekula za dve MWCNT. Ipak, zbog male veličine EDA molekula, kao i zbog velikog viška amina u postupku modifikacije, vezivanje EDA molekula za dve MWCNT odigrava se u maloj meri. Poznato je iz literature da uvođenje defektnih mesta, odnosno narušavanje uređene strukture nanocevi, dovodi do smanjenja provodljivosti [28], što je nepovoljno sa stanovišta primene kao elektrodnog materijala u elektrohemijским kondenzatorima sa dvojnim slojem. Opadanje provodljivosti kod e-MWCNT u odnosu na o-MWCNT (Tabela 6.2) posledica je dodatnog ultrazvučnog tretmana prilikom modifikacije, koji dovodi do stvaranja novih defektnih mesta na površini nanocevi. Negativnija vrednost zeta potencijala za o-MWCNT (Tabela 6.2) potvrđuje stabilniju disperziju u odnosu na e-MWCNT [64]. Jedino je specifična površina kod e-MWCNT veća u odnosu na o-MWCNT, što je diskutovano u poglavlju 4. Na osnovu dobijenih rezultata o-MWCNT pokazuju fizička svojstva koja idu u prilog boljoj elektrohemijškoj aktivnosti u odnosu na e-MWCNT.

Tabela 6.2. Fizička svojstva o-MWCNT i e-MWCNT.

Uzorak	pH _{PZC}	Zeta potencijal (mV)	Provodljivost (mS/cm)	Pokretljivost (μmcm/Vs)	pH
o-MWCNT	2,43	-50,0	0,0259	-3,86	3,98
e-MWCNT	5,91	-26,9	0,0170	-2,04	6,60

Na kapacitivnim potenciodinamičkim krivama za e-MWCNT ne uočavaju se maksimumi, što pokazuje da terminalne amino grupe ovog uzorka nisu elektrohemijški aktivne. U literaturi se navodi nekoliko mogućih redoks reakcija amino grupa [55,65,66]:

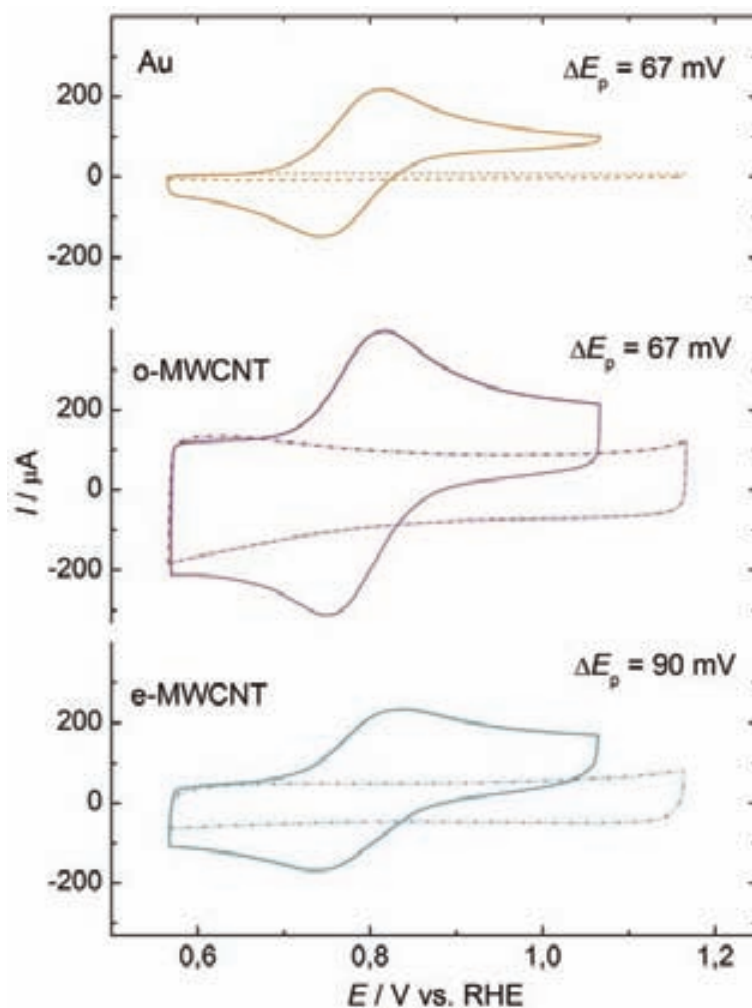


a njihovo odsusutvo (Slika 6.9) se može objasniti time što su u kiseljoj sredini (pH ~1 u 0,1 M H₂SO₄) te grupe protonovane:



i usled pozitivnog naelektrisanja koje nose nemaju sklonost ka otpuštanju elektrona, odnosno ka oksidaciji.

Uticaj EDA modifikacije MWCNT na svojstva prenosa naelektrisanja ispitan je na osnovu reverzibilnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reakcije u 1 M KCl + 5,0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Slika 6.10). U rastvoru 1 M KCl ($\text{pH} \sim 5,5 > \text{pH}_{\text{PZC}}$ o-MWCNT) prisutne kiseonične vrste na o-MWCNT disosuju u rastvoru doprinoseći negativnom naelektrisanju nanocevi. Amino-funkcionalizovane MWCNT (pH_{PZC} 5,91) i dalje su slabo protonovane. Modifikacija o-MWCNT sa EDA dovodi do opadanja kapacitivnosti kao i u 0,1 M H_2SO_4 (Slika 6.9).



Slika 6.10. Ciklični voltamogrami Au, o-MWCNT i e-MWCNT. Isprekidane linije predstavljaju voltamograme u 1,0 M KCl, a pune linije voltamograme nakon dodatka 5,0 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, u atmosferi azota.

Opadanje kapacitivnosti i smanjenje strujnih maksimuma uvođenjem amino grupa može se objasniti baznim svojstvom heteroatoma azota koji pokazuje određene interakcije sa jonima iz rastvora, formirajući na taj način dvojni sloj koji je lokalnog karaktera [46]. Iako prisustvo amino grupa povećava elektron-donorska svojstva elektrode, kapacitivna svojstva su smanjena. Za dobra kapacitivna svojstva elektrode važna je dobra izbalansiranost kiselih i baznih grupa na površini materijala [46]. Na osnovu ovoga može se zaključiti da o-MWCNT

imaju bolje izbalansiran odnos kiselih i baznih grupa, u odnosu na e-MWCNT kod kojih je uvođenjem amino grupa sadržaj baznih mesta povećan.

Modifikacija o-MWCNT etilendiaminom dovodi do smanjenja struje maksimuma i do povećanja razlike potencijala anodnog i katodnog maksimuma do 90 mV, što ukazuje na lošija svojstva prenosa naelektrisanja, odnosno na povećanje otpora prenosu naelektrisanja. Slične promene primećene su na ugljeničnoj površini na koju je nanet EDA elektrooksidacijom u anhidrovanom rastvoru [67]. Poredeći vrednosti maksimuma struje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ procesa i razlike potencijala anodnog i katodnog strujnog maksimuma MWCNT modifikovanih 1,6-heksandiaminom, dietilentriaminom i triethilentetraaminom primećeno je da e-MWCNT imaju najbolja svojstva prenosa naelektrisanja (poglavlje 3). Ovakvo ponašanje najverovatnije je povezano sa strukturom amina i njegovom reaktivnošću. Molekuli EDA su najmanji i imaju najmanji broj amino grupa, pa je stoga međusobna povezanost cevi manje izražena nego kod ostalih korišćenih amina. Najbolja svojstva prenosa naelektrisanja, kao i najbolja disperzibilnost, su najverovatnije prouzrokovane najvišom dostupnošću rastvora unutrašnjim porama filma [22].

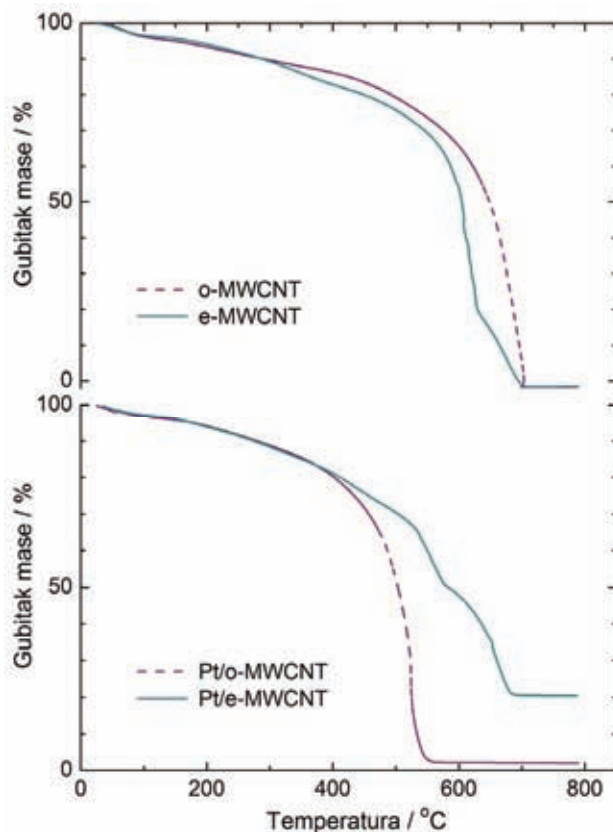
Nakon dispergovanja o-MWCNT i e-MWCNT, sa pH_{pzc} vrednostima od 2,43 i 5,91 (Tabela 6.2), u koloidnom rastvoru Pt nanočestica sa etilenglikolom ($\text{pH} \sim 8$), obe vrste MWCNT su u anjonskom obliku. Sa druge strane, Pt nanočestice pripremljene u hloridnom rastvoru etilenglikola su negativno naelektrisane zbog adsorpcije hlorida na njihovoj površini. Iz tog razloga kao nosač katalizatora bio bi pogodniji ugljenični materijal sa manje negativno naelektrisanim površinskim grupama, tj. većom pH_{pzc} vrednošću [59]. Modifikacija karboksilnih grupa sa EDA i prisustvo slobodnih amino grupa trebalo bi da omoguće veći sadržaj nanočestica Pt na MWCNT kao nosaču i stabilnost nosača tokom vremena kao što je pokazano u slučaju PtRu nanokatalizatora [51].

6.3.2.2 e-MWCNT kao nosač Pt nanočestica

Gubici mase dobijeni zagrevanjem o-MWCNT, e-MWCNT, Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT u vazduhu prikazani su na Slici 6.11. TGA daje korisne informacije o termičkoj stabilnosti funkcionalnih grupa prisutnih na površini CNT, jačini veze nanočestica metala i funkcionalnih grupa u odnosu na procese oksidacije koji se odigravaju u atmosferi vazduha, kao i o sadržaju Pt u Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT.

Gubici mase za o-MWCNT i e-MWCNT ispod 200 °C uglavnom nastaju usled desorpcije adsorbovane vode ili zaostalih reaktanata [26,68,69]. Dekarboksilacija karboksilnih grupa prisutnih na površini MWCNT odigrava se na višim temperaturama. Rezultati ranijih istraživanja pokazuju da su karboksilne grupe najosetljivije na toplotni tretman [26,69], dok laktonske i fenolne grupe ostaju skoro nepromenjene i mnogo su stabilnije na višim temperaturama. Amino-funkcionalizacijom se uvode grupe koje su manje termički stabilne [68], što je razlog za veći gubitak mase na temperaturama iznad 300 °C. Različiti temperaturni profili prikazani na Slici 6.11 ukazuju da se na MWCNT odigravaju različiti procesi. Za o-MWCNT karakterističan je jednostepeni proces razgradnje, dok se za e-

MWCNT mogu uočiti dva, ne baš jasno razdvojena, stepena razgradnje. Ugljeni materijali su sagoreli uglavnom na 698 °C (o-MWCNT), 607 i 683 °C (e-MWCNT). TGA krive pokazuju da pri temperaturama od oko 700 °C dolazi do kompletne razgradnje o-MWCNT i e-MWCNT.



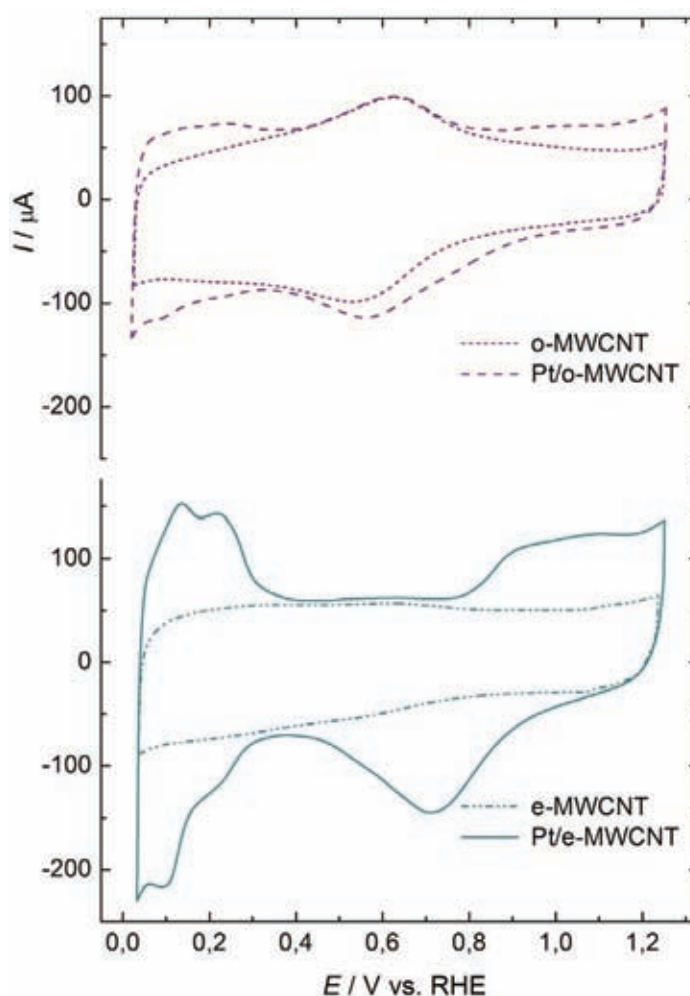
Slika 6.11. TGA krive za o-MWCNT, e-MWCNT, Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT određene u vazduhu.

Gubici mase Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT ispod 400 °C su gotovo identični i uglavnom potiču od procesa razgradnje termički nestabilnih organskih funkcionalnih grupa. Termički procesi degradacije Pt/o-MWCNT odigravaju se u jednom koraku, dok su termički procesi degradacije za Pt/e-MWCNT dvostepeni, što je prikazano i kod e-MWCNT (Slika 6.11). Za oba uzorka izraženi su oksidacioni procesi na nižim temperaturama, i to za Pt/o-MWCNT do 523 °C i 540 °C, a za Pt/e-MWCNT do 654 °C. To ukazuje na višu termičku stabilnost Pt/e-MWCNT u odnosu na Pt/o-MWCNT pod oksidacionim uslovima. Sadržaj platine na nanocevima je određen na osnovu mase Pt u zaostalom pepelu. Za Pt/o-MWCNT određeno je 2,0 mas.% na temperaturi od 563 °C, a za Pt/e-MWCNT 20,4 mas.% na temperaturi od 700 °C. Pošto je pri pravljenju oba uzorka odnos Pt i MWCNT u koloidnoj suspenziji bio isti (1:5), jasno je da je u slučaju e-MWCNT vezana celokupna količina Pt, dok je kod o-MWCNT efikasnost procesa vezivanja svega 10%.

Niža temperatura razgradnje uzoraka Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT, u odnosu na uzorke bez vezane Pt, pokazuje da nanočestice Pt deluju kao katalizator za razgradnju,

odnosno sagorevanje MWCNT. Interesantno je da je pomenuti efekat Pt mnogo izraženiji kod Pt/o-MWCNT nego kod Pt/e-MWCNT, iako je udeo Pt u prvom uzorku 10 puta veći nego u drugom. To se može objasniti time da se tokom zagrevanja razgrađuju amino grupe i da se azot ugrađuje u aromatičnu strukturu nanocevi [46]. Produkti razgradnje amino grupa mogu prekriti površinu Pt, čime se smanjuje njen katalitički uticaj na sagorevanje MWCNT.

Ciklični voltamogrami o-MWCNT i e-MWCNT, pre i posle nanošenja nanočestica Pt u H_2SO_4 u atmosferi azota, predstavljeni su na Slici 6.12. Na cikličnim voltamogramima Pt/e-MWCNT mogu se uočiti mnogo veće struje u oblasti potencijala adsorpcije/desorpcije vodonika, u odnosu na Pt/o-MWCNT. Slaba mogućnost vezivanja Pt nanočestica na o-MWCNT već je prikazana ranije [70].



Slika 6.12. Ciklični voltamogrami Pt/o-MWCNT i Pt/e-MWCNT u 0,10 M H_2SO_4 pri 100 mV/s, u atmosferi azota.

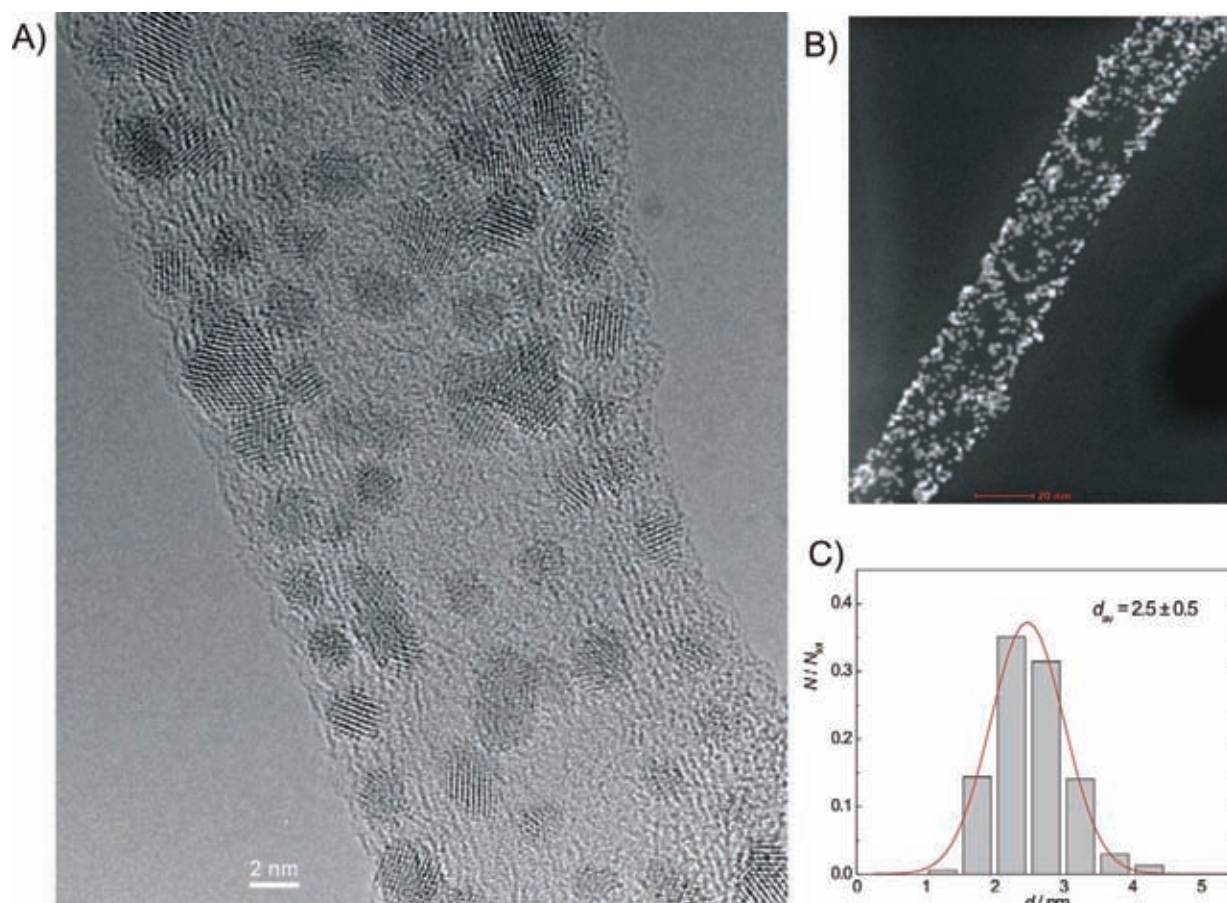
Elektrohemijski aktivna površina (ECSA) Pt/e-MWCNT katalizatora procenjena je iz količine naelektrisanja, desorpcije vodonika i mase Pt nanočestica na elektrodi koja je određena iz TGA krivih. Nakon korekcije količine naelektrisanja desorpcije vodonika za naelektrisanje dvojnog sloja, uzimajući da naelektrisanje od $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ odgovara adsorpciji

monosloja vodonika, dostupna površina Pt je procenjena, i *ECSA* je izračunata u skladu sa jednačinom:

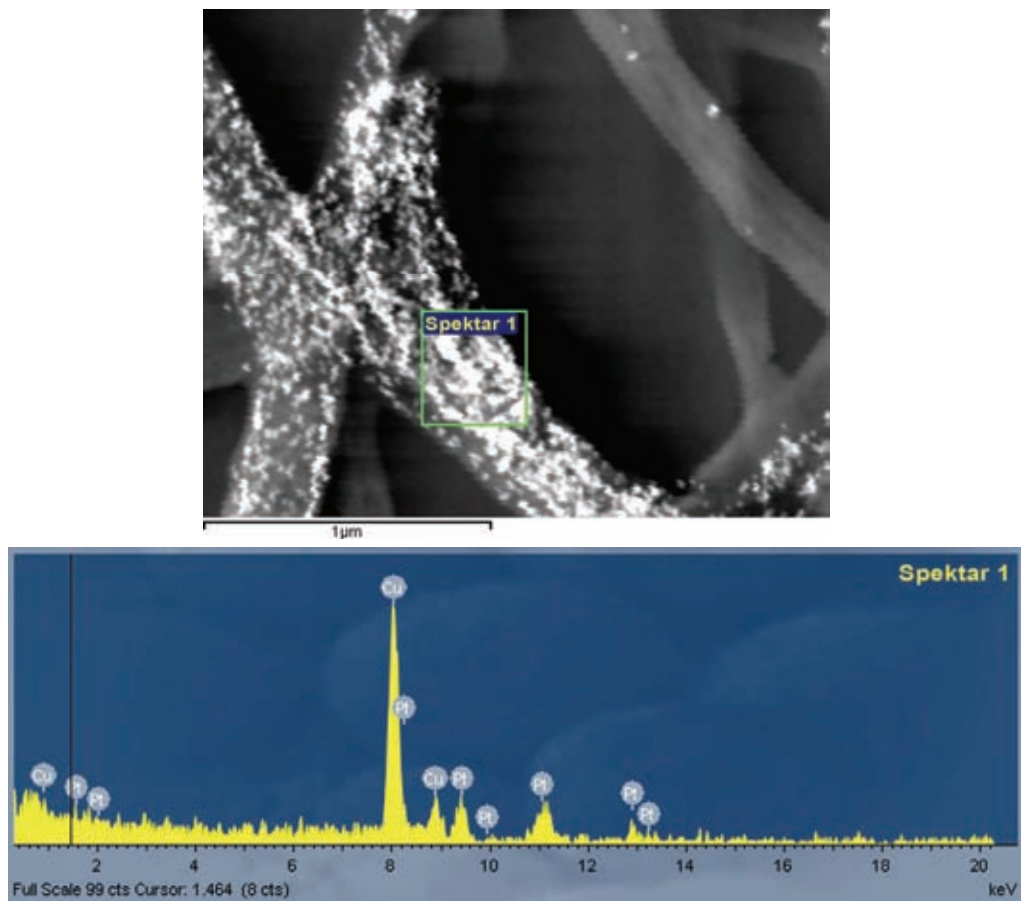
$$ECSA = \frac{Q(H_{UPD})}{210\mu C \text{ cm}^{-2} \cdot w(Pt) \cdot m_c} = \frac{A(Pt)}{w(Pt) \cdot m_c} \quad (8)$$

gde $w(Pt)$ predstavlja maseni udeo Pt u uzorku koji je dobijen iz TGA krive, a m_c je masa uzorka na elektrodi. Izračunata *ECSA* za Pt/e-MWCNT je $52 \text{ m}^2/\text{g Pt}$.

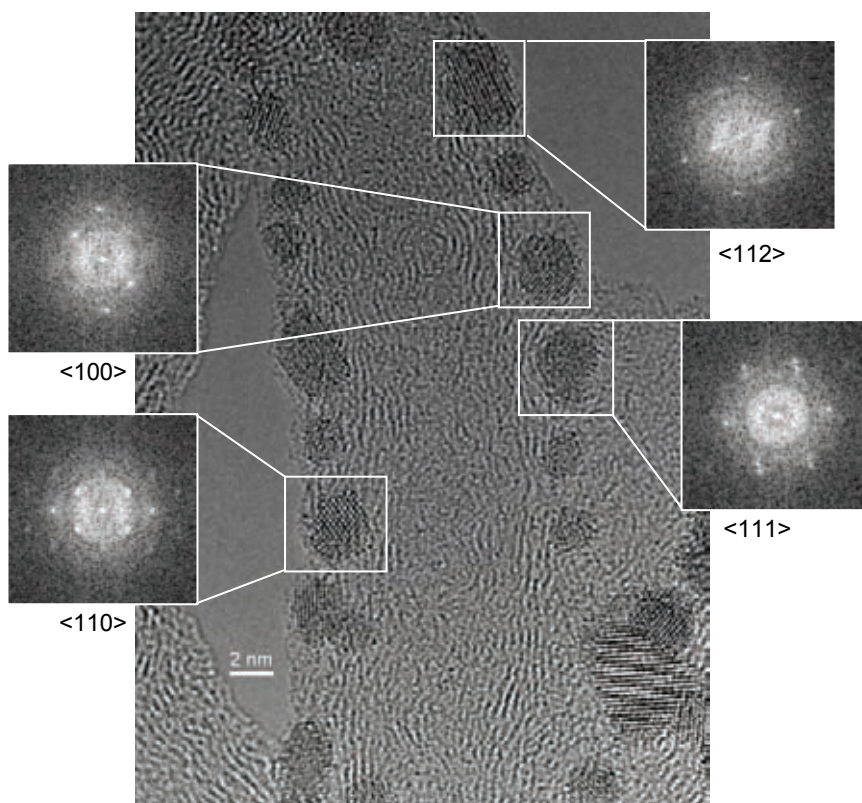
Reprezentativne TEM slike visoke rezolucije (HRTEM) i HAADF slike Pt nanočestica koje su adsorbovane na e-MWCNT, kao i odgovarajuća raspodela veličine čestica, predstavljene su na Slikama 6.13 i D1,2. Da se radi o česticama platine potvrđuje EDS spektar prikazan na Slikama 6.14 i D3. Kao što se može videti na Slikama 6.13a,b i D1,2 raspodela nanočestica na modifikovanoj ugljeničnoj podlozi je homogena i bez primetne aglomeracije čestica. Raspodela veličine čestica Pt ima jedan maksimum, a srednja veličina čestica iznosi $2,5 \pm 0,5 \text{ nm}$ (Slika 6.13c). Tipične Pt (111), Pt (110), Pt (100) i Pt (112) ravni sa kristalnim fazama mogu se uočiti na Slikama 6.15 i D1e-h.



Slika 6.13. (a) HRTEM slika Pt/e-MWCNT; (b) HAADF slika Pt/e-MWCNT; (c) histogram raspodele veličina čestica Pt na e-MWCNT.



Slika 6.14. EDS spektar Pt/e-MWCNT.



Slika 6.15. HRTEM slika Pt/e-MWCNT sa kristalnim fazama.

Vrednost *ECSA* komercijalnih Pt/C Vulcan XC-72, skoro istog srednjeg prečnika Pt čestica, iznosi 69 m²/g Pt [71]. Vrednosti *ECSA* za sintetizovane Pt nanočestice nanete na e-MWCNT su manje od vrednosti za komercijalni Pt katalizator, ali su više od *ECSA* vrednosti za Pt nanočestice nanete na CNT koje su funkcionalizovane polibenzimidazolom (44 m²/g Pt) [72]. Dobijene vrednosti za *ECSA* su slične vrednostima za Pt nanetim na CNT funkcionalizovane polibenzimidazolom koji sadrži piridin (51,6 m²/g Pt) [73].

Koeficijent iskorišćenja površine Pt (η_{Pt}) je važan parametar za opisivanje efikasnosti katalizatora i odgovara količniku *ECSA* i realne površine (*RSA*). Pretpostavljajući da su Pt nanočestice homogene, bez aglomeracije i sfernog oblika, *RSA* katalizatora je izračunata iz jednačine:

$$RSA = 6000 / \rho \cdot d \quad (9)$$

gde je ρ gustina Pt (21,45 g/cm³) i d (nm) srednji prečnik Pt nanočestica, izračunat iz HAADF slika za Pt/e-MWCNT. Izračunata *RSA* sintetizovanih Pt/e-MWCNT je 110 m²/g, a odgovarajuća η_{Pt} je 0,47. U slučaju komercijalnog katalizatora Pt/C (Vulkan) η_{Pt} je 0,64 [71].

Predstavljeni rezultati pokazuju da kovalentno vezani EDA značajno povećava količinu adsorbovanih nanočestica Pt u uzorku. Ipak, površina Pt na amino-modifikovanim MWCNT je na neki način maskirana, što dovodi do opadanja u *ECSA* i η_{Pt} . Na ovu pojavu su ukazale i TGA krive za Pt/e-MWCNT. Da bi se povećale vrednosti *ECSA* i η_{Pt} potrebno je modifikovati postupak deponovanja Pt na e-MWCNT. Jedna od mogućnosti je da se priprema koloidnih Pt nanočestica iz rastvora H₂PtCl₆ i etilenglikola vrši u prisustvu e-MWCNT.

6.4 Zaključak

Uparedna studija elektrohemijskog ponašanja višeslojnih ugljeničnih nanocevi i ugljenika XC je pokazala sledeće:

- Površina netretiranih ugljeničnih nanocevi je izuzetno hidrofobna, dok je kod netretiranog ugljenika XC umereno hidrofilna, i shodno tome njegova disperzija u vodi je stabilnija.
- Kapacitivnost dvojnog sloja netretiranog ugljenika XC je veća nego kod netretiranih nanocevi, dok su svojstva prenosa naelektrisanja svih ispitivanih ugljenika loša.
- Efikasna oksidacija površine ugljeničnih materijala može se postići u smeši HNO₃ i H₂SO₄, ali ne i u samoj HNO₃. Tretman u smeši kiselina dovodi do masivne funkcionalizacije ugljenične površine i razdvajanja snopova nanocevi. Kao rezultat dobija se povećana elektrohemijski aktivna površina, mogućnost skladištenja naelektrisanja i poboljšana svojstva prenosa naelektrisanja.

- Elektrohemijska svojstva ugljениčnih nanocevi zavise od njihove morfologije. Svojstva prenosa naelektrisanja su bolja na nanocevima sa naboranim zidovima, tj. na onima sa strukturom bambusa, u odnosu na nanocevi sa glatkim zidovima.
- Iako se elektrohemijska svojstva oksidovanog ugljenika XC približavaju svojstvima MWCNT, ugljениčne nanocevi su superiornije, posebno što se tiče svojstava prenosa naelektrisanja kod MWCNT sa strukturom koja je slična strukturi bambusa.
- Uporedno ispitivanje elektrohemijskih svojstava oksidovanih i etilendiaminom modifikovanih višeslojnih ugljениčnih nanocevi pokazuje da modifikacija MWCNT pomoću EDA dovodi do neznatnog opadanja provodljivosti sloja, slabljenja svojstava prenosa naelektrisanja i prividne kapacitivnosti.
- Zahvaljujući EDA modifikaciji pH_{pzc} vrednost MWCNT pomeřena je prema višim vrednostima, što rezultuje u značajnom porastu količine vezanih Pt nanočestica.
- Pt nanočestice sintetizovane poliolnom metodom, sa srednjim prečnikom od $2,5 \pm 0,5$ nm i bez vidljive aglomeracije, homogeno su raspodeljene na modifikovanoj podlozi ugljenika. Ovako dobijeni katalizator ima veliku elektrohemijski aktivnu površinu koja iznosi $52 \text{ m}^2/\text{g Pt}$.

6.5 Literatura

- [1] K. Kinoshita, Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [2] A.L. Dicks, J. Power Sources 156 (2006) 128–41.
- [3] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors, Kluwer Academic/Plenum Publishing, New York, 1999.
- [4] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, J. Power Sources 101 (2001) 109–16.
- [5] P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng, Carbon 46 (2008) 2003–25.
- [6] X.L. Chen, W.S. Li, C.L. Tan, Y.Z. Wu, J. Power Sources 184 (2008) 668–74.
- [7] P. Papakonstantinou, R. Kern, J. Irvine, E. McAdams, J. McLaughlin, T. McNally, Fuller. Nanotub. Carbon. Nanostruct. 13 (2005) 275–85.
- [8] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y.S. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Science 282 (1998) 95–8.
- [9] C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathopoulos, J. Power Sources 160 (2006) 187–93.
- [10] Z.-C. Wang, D.-D. Zhao, G.-Y. Zhao, H.-L. Li, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 371–6.
- [11] J. Li, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9299–305.
- [12] I.Y. Jang, S.H. Lee, K.C. Park, W. Wongwiriyan, C. Kim, K. Teshima, S. Oishi, Y.J. Kim, M. Endo, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1472–5.
- [13] C.-M. Liu, H.-B. Cao, Y.-P. Lui, H.-B. Xu, Y. Zhang, Carbon 44 (2006) 2919–24.

- [14] J.J. Gooding, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3049–60.
- [15] C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, R.G. Compton, *Angew. Chem.* 45 (2006) 2533–7.
- [16] H. P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759–69.
- [17] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, *Langmuir* 19 (2003) 3505–11.
- [18] Y.R. Nian, H. Teng, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1008–A14.
- [19] Y.R. Nian, H. Teng, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 119–27.
- [20] M. Pacios, M. del Valle, J. Bartroli, M.J. Esplandiu, *J. Electroanal. Chem.* 619–620 (2008) 117–24.
- [21] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, *Carbon* 46 (2008) 1475–88.
- [22] M.D. Obradović, G.D. Vuković, S.I. Stevanović, V.V. Panić, P.S. Uskoković, A. Kowal, S.Lj. Gojković, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 22–30.
- [23] H. A. Andreas, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6510–20.
- [24] J.P. Chen, S. Wu, *Langmuir* 20 (2004) 2233–42.
- [25] A.J. Plomp, D.S. Su, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9865–9.
- [26] H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Carbon* 46 (2008) 1544–55.
- [27] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937–50.
- [28] Y.T. Kim, T. Mitani, *J. Power Sources* 158 (2006) 1517–22.
- [29] M. Toupin, D. Bélanger, I.R. Hill, D. Quinn, *J. Power Sources* 140 (2005) 203–10.
- [30] R. Moor, C.E. Banks, R.G. Compton, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2677–82.
- [31] C.E. Banks, T.J. Davies, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Chem. Commun.* (2005) 829–41.
- [32] J.J. Gooding, A. Chou, J. Liu, D. Losic, J.G. Shapter, D.B. Hibbert, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1677–83.
- [33] J.M. Nugent, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, P.M. Ajayan, *Nano Lett.* 1 (2001) 87–91.
- [34] J.N. Barisci, G.G. Wallace, R.H. Baughman, *J. Electroanal. Chem.* 488 (2000) 92–8.
- [35] J.J. Niu, J.N. Wang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8058–63.
- [36] Z. Cui, C. Liu, J. Liao, W. Xing, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7807–11.
- [37] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, *J. Power Sources* 183 (2008) 84–91.
- [38] E.K. Tuseeva, N.A. Mayorova, V.E. Sosenkin, N.F. Nikol'skaya, Yu.M. Vol'fkovich, A.V. Krestinin, G.I. Zvereva, V.A. Grinberg, O.A. Khazova, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 884–93.
- [39] V.V.N. Obreja, *Physica E* 40 (2008) 2596–605.
- [40] C. Du, N. Pan, *J. Power Sources* 160 (2006) 1487–94.
- [41] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G.Z. Chen, *Prog. Nat. Sci.* 18 (2008) 777–88.
- [42] J.-S. Ye, X. Liu, H.F. Cui, W.-D. Zhang, F.-S. Sheu, T.M. Lim, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 249–55.
- [43] L. Li, Y. Xing, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1823–A1828.
- [44] L. Li, Y. Xing, *J. Power Sources* 178 (2008) 75–9.
- [45] S.C. Roy, A.W. Harding, A.E. Russell, K.M. Thomas, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2323–8.
- [46] K. Jurewicz, K. Babel, A. Żiółkowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1491–8.

- [47] H. Tang, J. Chen, K. Cui, L. Nie, Y. Kuang, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 269–75.
- [48] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, *Mat. Sci. Eng. A* 464 (2007) 151–6.
- [49] G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–75.
- [50] G.D. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–48.
- [51] L. Yang, J. Chen, X. Wei, B. Liu, Y. Kuang, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 777–84.
- [52] S. Antoniadou, A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, *J. App. Electrochem.* 22 (1992) 1060–4.
- [53] D.A. Buttry, J.C.M. Peng, J.B. Donnet, S. Rebouillat, *Carbon* 37 (1999) 1929–40.
- [54] I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19521–9.
- [55] G. Herlem, K. Reybier, A. Trokourey, B. Fahys, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 597–601.
- [56] R.S. Deinhammer, M. Ho, J.W. Andereg, M. D. Porter, *Langmuir* 10 (1994) 1306–13.
- [57] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, *Chem. Commun.* (2002) 2588–9.
- [58] X. Li, W.X. Chen, J. Zhao, W. Xing, Z.D. Xu, *Carbon* 43 (2005) 2168–74.
- [59] X. Hao, L. Quach, J. Korah, W.A. Spieker, John R. Regalbuto, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 219 (2004) 97–107.
- [60] H. Bönnemann, R. Richards, "Nanomaterials as Precursors for Electrocatalysts," in "Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces". Ed. A. Więckowski, E.R. Savinova, C. Vayenas, Ch. 10, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [61] C.K. Poh, S.H. Lim, H. Pan, J. Lin, J.Y. Lee, *J. Power Sources* 176 (2008) 70–5.
- [62] H. Luo, Z. Shi, N. Li, Z. Gu, Q. Zhuang, *Anal. Chem.* 73 (2001) 915–20.
- [63] C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst* 131 (2006) 15–21.
- [64] T.M. Riddick, *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, Livingston Publishing Company, Wynnewood, Pennsylvania, 1968.
- [65] F. Béguin, K. Szostak, G. Lota, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2380–4.
- [66] W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, J. Huang, J. Yang, D. Zhao, Z. Jiang, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 569–73.
- [67] A.C. Cruickshank, E.S.Q. Tan, P.A. Brooksby, A.J. Downard, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1456–62.
- [68] B.A. Kakade, V.K. Pillai, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4936–43.
- [69] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* 46 (2008) 833–40.
- [70] A. Kongkanand, K. Vinodgopal, S. Kuwabata, P. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16185–8.
- [71] I. Esparbé, E. Brillas, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, *J. Power Sources* 190 (2009) 201–9.
- [72] M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Small* 5 (2009) 735–40.
- [73] T. Fujigaya, M. Okamoto, N. Nakashima, *Carbon* 47 (2009) 3227–32.

POGLAVLJE 7

Odgovor makrofaga izolovanih iz peritoneuma na dapson koji je kovalentno vezan za površinu ugljeničnih nanocevi

Hemijska funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi dapsonom (dap-MWCNT), izvršena je modifikacijom karboksilnih grupa na površini nanocevi koristeći O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronium heksafluorofosfat (N-HATU) i N,N-diizopropiletilamin (DIEA). Ovako funkcionalizovane MWCNT disperzibilne su u vodi. Modifikacija je potvrđena različitim tehnikama, kao što su: FTIR, TEM, TGA i elementarna analiza. Dapson se u medicini koristi kao anti-mikrobski i anti-zapaljenski lek. Biološki efekat dap-MWCNT testiran je na makrofagama izolovanim iz peritoneuma (PMØ) pacova. Konfokalnom laserskom mikroskopijom i protočnom citometrijom pokazano je da su PMØ brzo fagocitovale dap-MWCNT kao i oksidovane (o)-MWCNT koje su upotrebljene kao kontrolni uzorak. Viabilnost PMØ nije promenjena ni sa dap-MWCNT pri malim koncentracijama (50 µg/ml i manje), kao ni sa o-MWCNT pri ekvivalentnim koncentracijama, dok veće koncentracije (50 µg/ml i više) izazivaju programiranu ćelijsku smrt, apoptozu. Apoptoza PMØ koja je izazvana pomoću kontrolnih uzoraka o-MWCNT je veća od apoptoze izazvane sa dap-MWCNT i povezana je sa pojavom oksidativnog stresa. Nasuprot tome, dap-MWCNT nisu aktivirale oksidativni stres, već su prouzrokovale apoptozu PMØ, i to najviše nakon produžene kultivacije od 3 dana. Ekvivalentne koncentracije rastvornog dapsona, iako su izazvale oksidativni stres, nisu indukovale apoptozu. Celokupni rezultat pokazuje kompleksnost dap-MWCNT/PMØ interakcija i sugeriše da se ovaj konjugat može ispitati za tretman unutar-ćelijskih mikroorganizama koji su osetljivi na dapson kao i za zapaljenske procese kod kojih se dapson koristi kao lek.

7.1 Uvod

Istraživanje novih i efektivnih sistemima koji se koriste kao nosači lekova okupira pažnju mnogih naučnika [1]. Sistemi nosača lekova dizajnirani su tako da poboljšaju farmakološki i terapijski profil lekovitog molekula [1,2]. Sposobnost prodiranja unutar ćelija nominuje ugljenične nanocevi (CNT) kao nosače za dopremanja malih lekovitih molekula do ciljanih ćelija [3]. Loša disperzija CNT u rastvaračima, koja je uzrokovana postojanjem jakih međumolekulskih Van der Valsovih interakcija između nanocevi, dovodi do formiranja citotoksičnih agregata koji predstavlja prepreku za njihovu biološku primenu. Upotreba funkcionalizovanih CNT kao nosača lekova protiv kancera, antibakterijskih ili antivirusnih agenasa još uvek nije u potpunosti istražena. Razvoj sistema nosača lekova sposobnih da

prenose jedan ili više terapijskih agenasa je od fundamentalnog značaja u tretmanu raka i različitih vrsta infektivnih bolesti [4].

Hematopoetske ćelije monocitno/makrofagne linije su profesionalni fagociti i specijalizovani su za uništavanje bakterijskih patogena i pokretanje imunog odgovora u domaćinu. Mnoge intracelularne bakterije su razvile sofisticirane mehanizme za narušavanje normalne funkcije makrofaga (MØ) [5]. Neke od bakterija iz redova *Salmonella*, *Mycobacterium* ili *Brucella* razvile su mehanizme za neutralizaciju oksidativne mikrobicidalne aktivnosti makrofaga [6]. Dokazano je da one mogu da inhibiraju transport azot oksid (NO) sintaze 2 do fagozoma, na taj način inhibirajući i oslobađanje NO [7]. Neke vrste bakterija takođe, inhibiraju ekspresiju/sekreciju citokina [8,9]. U literaturi su opisani brojni mehanizmi pomoću kojih *Mycobacterium tuberculosis* sprečavaju apoptozu MØ [10-12]. Na taj način, makrofage koje ne mogu da se izbore sa infekcijom doprinose razvoju granuloma. Stoga su razvijeni drugačiji prilazi tretmanu intracelularne bakterijske infekcije [13].

Dapson (4,4'-diaminodifenilsulfon) je efikasan lek protiv malarije i leproze koje prouzrokuje *Mycobacterium leprae*. Koristi se takođe, za tretman pacijenata obolelih od side sa *Pneumocystis jirovecii* i *Toxoplasma gondii*, kao i za tretman Kaprosijevog sarkoma [14-16]. Dapson sprečava rast *Mycobacterium avium* kompleksa i *Mycobacterium tuberculosis in vitro*, sugerišući da se lek može koristiti za tretman veoma različitih mikrobakterijskih infekcija [17]. Može se koristiti i za tretman različitih upala kao što su dermatitis herpetiformis i dermatoza koja je posredovana IgA antitelom [14]. Mehanizam delovanja dapsona prilikom sprečavanja sinteze folne kiseline je dobro poznat, međutim njegov mehanizam delovanja kod zapaljenskih infekcija nije dovoljno objašnjen [18]. Zbog svojstva da je rastvorljiv u mastima, a ne u vodi, dapson se metaboliše u jetri uz pomoć enzima iz klase P450, izoformi CYP2E1, CYP2C9 i CYP3A [19]. Glavni proizvodi kod ovih reakcija su *N*-acetil i *N*-hidroksil metaboliti od kojih je poslednji odgovoran za štetne hematološke reakcije kao što su metemoglobinemija i hemolitička anemija [20,21]. Sa druge strane, idiosinkratske reakcije, kao što su agranulocitoza i preosetljivost na dapson, manje su poznate [18]. Kako bi se suprotni efekat dapsona izbegao, razvijene su različite strategije kao što je npr. dodatak cimetidina u terapiju dapsonom, što je pokazalo privremeno sprečavanje formiranja metemoglobina [22,23].

Da bi se funkcionalizovane nanocevi koristile kao nosači lekova neophodno je da su visoke čistoće. Prečišćavanjem MWCNT kiselinskim tretmanom uvode se karboksilne i hidroksilne grupe, kako na krajevima, tako i na defektnim mestima na zidovima nanocevi [24-27]. Tako nastale karboksilne grupe mogu se dalje kuplovati različitim biološkim molekulima. U radu [28] predstavljena su dva načina za brzu hemijsku funkcionalizaciju CNT pomoću tečnih i čvrstih amina koje su zasnovane na hemijskoj manipulaciji karboksilnih grupa uvedenih hemijskom oksidacijom na površinu MWCNT. U ovom poglavlju disertacije, opisan je protokol za hemijsku funkcionalizaciju koji uključuje preaktivaciju karboksilnih grupa sa *N,N*-diizopropiletilaminom (DIEA) i *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronium heksafluorofosfatom (N-HATU), a zatim formiranje amidne veze između nastalog kompleksa

i dapsona rastvorenim u *N,N*-dimetilformamidu (DMF). Ova reakcija je brža u odnosu na uobičajene metode sinteze amida [29] i omogućava pripremanje hibridnog materijala (dapsonom funkcionalizovanih MWCNT) koji je disperzibilan u vodi, što je neophodno za biološka ispitivanja.

Iako funkcionalizacija CNT doprinosi značajnom smanjenju citotoksičnosti i poboljšanju biokompatibilnosti [30], malo je poznato, da li i na koji način funkcionalni molekuli modifikuju ćelijski odgovor na CNT. Stoga, cilj ovog dela rada je bio da se istraži preuzimanje dap-MWCNT od strane PMØ kao i citotoksični efekat dap-MWCNT, merenjem viabilnosti i apoptoze PMØ. Poznato je da su MØ ključne ćelije urođene imunosti koje proizvode proinflamatorne medijatore odgovorne za mnoge bolesti, uključujući one koje su osetljive na terapiju dapsonom. Apoptoza MØ je ključni mehanizam za uklanjanje nekih intracelularnih patogena [31].

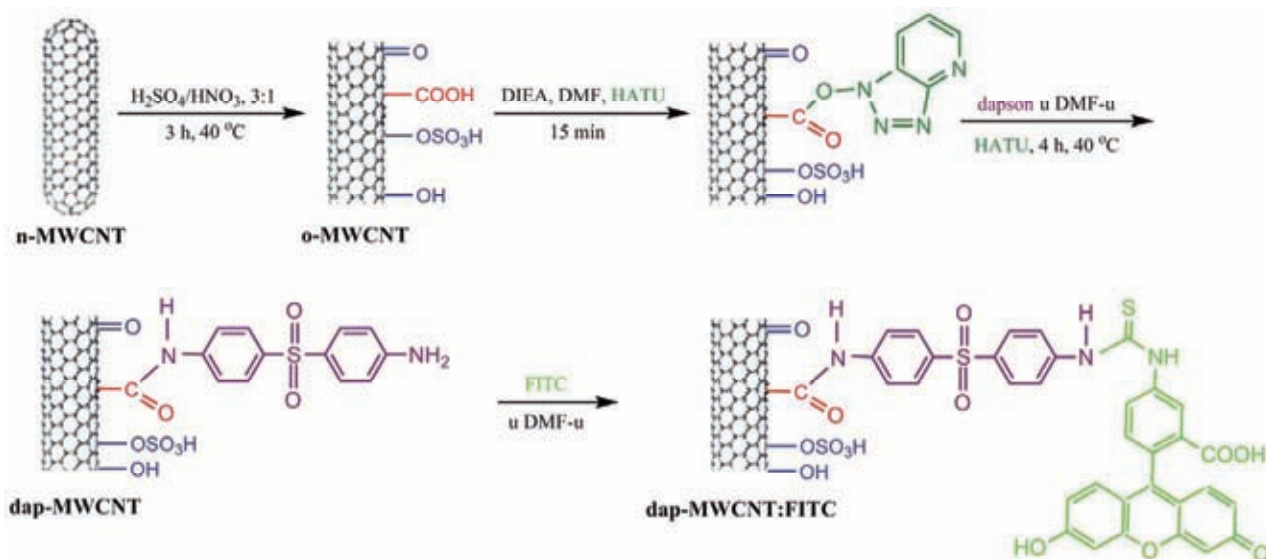
7.2 Eksperimentalni deo

7.2.1 Materijali

MWCNT su dobijene metodom hemijske depozicije iz parne faze i korišćene su direktno bez prečišćavanja. Čistoća MWCNT bila je veća od 95 mas.%. Spoljašnji prečnik MWCNT je od 20-30 nm, unutrašnji prečnik je od 5-10 nm, a dužina je između 0,5 µm i 200 µm. DMF je prečišćen i osušen kako bi se uklonili tragovi vode [28]. Svi ostali reagensi kao što je 4,4'-diaminodifenilsulfon (dapson) DIEA, N-HATU, koncentrovana sumporna kiselina, koncentrovana azotna kiselina, metanol i fluorescein izotiocijanat (FITC), korišćeni su direktno bez dodatnog prečišćavanja. Dejonizovana voda (DI) (otpornosti od 18 MΩ cm) korišćena je za ispiranje uzorka i pripremanje rastvora. Sve hemikalije i MWCNT proizvedene su od strane firme Sigma-Aldrich.

7.2.2 Funkcionalizacija MWCNT pomoću dapsona

Postupak oksidacije MWCNT opisan je u poglavlju 3. Smeša od: 100 mg oksidovanih MWCNT (o-MWCNT), 8 mg N-HATU, 10 µl DIEA (molarni odnos N-HATU:DIEA 1:3) i 3 ml osušenog DMF pripremljena je kako bi se pospešila aktivacija karboksilnih grupa pomoću DIEA (Slika 7.1). Nakon 15 min aktivacije, smeši je dodat dapson rastvoren u osušenom DMF (20 g dapsona/100 ml DMF). Dobijena smeša tretirana je ultrazvučno tokom 4 h na temperaturi od 40 °C. Proizvod je razblažen sa 300 ml DMF i filtriran pod vakuumom koristeći PTFE membranski filter sa dimenzijom pora od 0,05 µm. Filtrant je intenzivno ispiran sa viškom DMF i metanola. Dobijene dap-MWCNT sušene su u vakuumskoj sušnici na temperaturi od 60 °C tokom 8 h.



Slika 7.1. Šematski prikaz funkcionalizacije MWCNT.

7.2.3 Konjugacija dap-MWCNT pomoću FITC-a

Disperzija napravljena od 2 mg FITC-a i 2 mg dap-MWCNT u 1 ml DMF-a tretirana je ultrazvučno na sobnoj temperaturi tokom 5 h (Slika 7.1). Nakon uklanjanja DMF-a, nastali kompleks (dap-MWCNT:FITC) je ispran u višku DMF-a, a zatim je ispiran vodom tokom 3 dana pomoću membrane 12-14K MWCO. Nakon toga, dap-MWCNT:FITC su izolovane liofilizacijom.

7.2.4 Karakterizacija MWCNT

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) snimljeni su u transmisionom modu koristeći BOMEM (Hartmann & Braun) spektrometar.

Elementarna analiza urađena je na VARIO EL III elementarnom analizatoru.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) urađena je na TECNAI-FEG F20 elektronskom mikroskopu pri 200 kV. Distribucija dužina nanocevi određena je sa TEM slika. Analiza je urađena na 500 nanocevi po uzorku pomoću programa NIS-element D 2.30.

Da bi se odredio sadržaj katalizatora, uzorci MWCNT su ultrazvučno tretirani sa koncentrovanom HNO₃ (analitičkog stepena čistoće), tokom 3h, na temperature od 40 °C (5 mg MWCNT u 10 ml HNO₃). Posle hlađenja do sobne temperature, MWCNT su filtrirane pomoću vakuuma kroz PTFE membranski filter čija je veličina pora 0,05 μm. Merenje sadržaja katalizatora u filtratu izvršeno je na uređaju Agilent Technologies 7500ce ICP-MS system (Agilent Technologies, Inc.). Uređaj je opremljenim sa oktopol CRC (collision/reaction cell), Agilent 7500 ICP-MS softverom, MicroMist raspršivačem i Scott-type double pass sprej komorom sa Peltier hlađenjem. Instrument je optimizovan da bi se postigla zadovoljavajuća osetljivost, količina oksida i broj dvostruko naelektrisanih jona korišćenjem rastvora od 1 μg/l Li, Y, Tl, Ce, Co i Mg, u 2% HNO₃ (w/v). Poštovane su

standardne procedure optimizacije i kriterijumi koji su navedeni u uputstvu dobijenom od proizvođača.

Termogravimetrijska analiza (TGA) izvedena je na uređaju TA Instruments SDT Q600 na temperaturi od 20 °C do 800 °C, pri brzini grejanja od 20 °C/min i protoku azota od 200 ml/min.

UV-vis spektri snimljeni su na SHIMADZU UV1700 spektrometru.

Zeta potencijali uzoraka su izmereni na zeta-sizer Nano-ZS koji poseduje 633 nm He-Ne laser (Malvern). Disperzije uzoraka koncentracije od 100 mg/l u DI vodi su ultrazvučno tretirane 5 min, a posle merenja zeta potencijala izmerene su pH vrednosti suspenzija.

7.2.5 Priprema PMØ

Efekat MWCNT, dapsona i njihove kombinacije, na fagocitozu i citotoksičnost ispitivani su na izolovanim PMØ pacova. Mužjaci Albino Oxford pacova, dva i po meseca starosti, korišćeni su u svim eksperimentalnim procedurama, što je odobreno od strane Etičkog komiteta VMA (Vojno-medicinske akademije) koji striktno sledi „European Community Guidelines“ (EEC Directive 1986; 86/609 EEC). Kako bi se obezbedile peritonealne ćelije, pacovi su eutanizirani etrom, a potom je hladni RPMI (Sigma) ubrizgan u njihovu peritonealnu šupljinu. Nakon peritonealne lavaze, ćelije su isprane u 2% fetalnom telećem serumu (FCS, Sigma) u RPMI i prebrojane u 0,2% rastvoru tripanskog palvog rastvorenog u fiziološkom rastvoru. Viabilnost peritonealnih ćelija, od kojih su više od 80% bile makrofage, bila je veća od 95%.

7.2.6 Test fagocitoze

Fagocitoza MWCNT je procenjena na osnovu testova koji se baziraju na konfokalnoj i svetlosnoj mikroskopiji kao i na protočnoj citometriji. Koncentrovani rastvori o-MWCNT i dap-MWCNT (1 mg/ml u RPMI) ultrazvučno su tretirani 15 min pre upotrebe. Kako bi se uklonili veliki agregati MWCNT, koncentrovani rastvori su centrifugirani tokom 5 min/500 rpm pre pripremanja rastvora željenih koncentracija. Liofilizovani dapson rastvoren je u dimetil-sulfoksidu (DMSO, Sigma) (20 mg/ml) i razblažen sa RPMI do koncentracije od 1 mg/ml koja je kasnije korišćena u eksperimentima. U svim eksperimentima u kojima se koristio dapson, DMSO nije prešao više od 0,075%.

U esaju za protočnu citometriju, PMØ ($2,5 \times 10^5$ po bazenu na ploči koja ima 96 bazena sa ravnim dnom) su kultivisane tokom 24 h na temperaturi od 37 °C sa dap-MWCNT ili dap-MWCNT:FITC, u oba slučaja pri koncentracijama od 25 µg/ml. Osim toga, PMØ su kultivisane u Epedorf epruvetama na temperaturi od 4 °C, pošto je fagocitoza inhibirana u ovim uslovima. U svaki bazen/epruvetu dodato je 100 µl 10% FCS u RPMI (u koji je dato 0,02% natrijum etilendiamina tetrasirćetne kiseline (NaEDTA, Serva)) i inkubacija je nastavljena na temperaturi od 4 °C, tokom 15 min. Ćelije su prebačene u plastične epruvete,

prošpricane i analizirane na protočnom citometru. PMØ su identifikovane i uokvirene (gated) na osnovu specifičnog rasipanja svetlosti. Pomeranje u rasipanju svetlosti u stranu (side scatter) fluorescenci ukazuje na aktivno preuzimanje MWCNT od strane PMØ.

U analizi baziranoj na svetlosnoj mikroskopiji, PMØ (10^6 ćelija po bazenu od ukupno 24 ploče koje sadrže bazene u 1ml 10% FCS RMPI) su postavljene da adheriraju tokom 4 h na prethodno sterilizovanim prekrivenim ljspicama (coverslip). Nakon toga, o-MWCNT ili dap-MWCNT:FITC (25 µg/ml) su dodate i inkubirane tokom 24 h, na 37 °C. Prekrivene ljspice su isprane u fosfatnom puferskom rastvoru (PBS), odmah osušene u vakuumu i obojene pomoću May-Grünwald-Giemsma.

U eseju koji se bazira na konfokalnoj mikroskopiji, PMØ su kultivisane na plastičnim prekrivenim ljspicama ($2,5 \times 10^5$ ćelija po ljspici; zapremina medijuma 100 µl po ljspici) tokom 24 h, na 37 °C sa dap-MWCNT:FITC (25 µg/ml). Nakon toga, prekrivene ljspice su isprane sa PBS i obojene pomoću anti-CD11b monoklonskog antitela koja su konjugovana sa fikoeritriinom (PE, Serotec) tokom 45 min, na 4 °C. Ćelije su fiksirane sa 1% paraformaldehidom i analizirane pomoću laserskog konfokalnog mikroskopa (LSM 510/Axiovert 200 M, Zeiss).

Fagocitoza dap-MWCNT od strane PMØ je dodatno ispitana pomoću TEM-a. Posle 24-časovnog perioda kultivacije PMØ (4×10^6 ćelija po bazenu, ploče sa 6 bazena) sa ili bez dap-MWCNT, ćelije su prikupljene, isprane sa PBS-om, centrifugirane na 3000 o/min tokom 10 min, da bi se formirao pelet i fiksirane sa 2,5% glutaraldehida u Miloning puferu tokom 10 minuta, na sobnoj temperaturi. Formirani čvrsti peleti su naknadno fiksirani sa 1% osmijum-tetroksidom na 4 °C, tokom 3 h. Nakon dehidracije i kalupljenja, uzorci su isečeni pomoću ultramikrotoma na tanke delove koji su naneti na bakarnu mrežicu od 200 meša obloženu ugljenikom. Uzorci su obojeni uranil acetatom i analizirani pomoću TEM-a (JEM100 CX-JEOL), na 100 kV.

Da bi se prikazao efekat fagocitoze na apoptozu, PMØ su postavljene na multispot pločice (Flow Laboratories, Virginia, USA) ($1,5 \times 10^4$ ćelija/mestu; zapremina medijuma 40 µl) da adheriraju tokom 6 h, na 37 °C u vlažnoj komori da bi se sprečilo otparavanje. Dodat je dap-MWCNT:FITC (50 µg/ml) zajedno sa lipopolisaharidom (LPS, Sigma) (200 ng/ml), ili bez njega, i inkubacija je nastavljena tokom 24 h, na 4 °C ili na 37 °C. Smeša dap-MWCNT:FITC i LPS-a je pripremljena neposredno pre dodavanja ćelijskoj kulturi. Na isti način su kultivisane i kontrolne ćelije, ali bez dodavanja dap-MWCNT:FITC. Pločice su isprane sa PBS, fiksirane 4% formaldehidom i obojene sa 20 µg/ml propidium jodidida (PI, Sigma), tokom 10 min. Obojene ćelije su posmatrane konfokalnom mikroskopijom.

7.2.7 Test viabilnosti

PMØ, MWCNT i dapson, pripremljeni su kao što je opisano u testu za fagocitozu. PMØ ($2,5 \times 10^5$ ćelija po bazenu od ukupno 96 ploča sa bazenima sa ravnim dnom) su postavljene na ploču da adheriraju nakon čega su dodate dap-MWCNT, sa koncentracijama

od 100 µg/ml, 50 µg/ml, 25 µg/ml i 10 µg/ml. Kako bi se ispitaio specifičan efekat čistog dapsona, korišćene su četiri koncentracije dapsona (15,0 µg/ml; 7,5 µg/ml; 3,7 µg/ml i 1,5 µg/ml), što odgovara koncentracijama dapsona koji je vezan za MWCNT, pri odgovarajućoj koncentraciji dap-MWCNT. Ekvivalentne koncentracije o-MWCNT (85 µg/ml; 42,5 µg/ml; 21,3 µg/ml; 8,5 µg/ml), koje odgovaraju koncentracijama dap-MWCNT, su korišćene kao kontrolni uzorci. Kulture PMØ koje su tretirane smešom dapsona i odgovarajućih koncentracija o-MWCNT, korišćene su kao dodatna, specifična kontrola. PMØ su kultivisane tokom 24 h u RPMI mediumu i nakon toga ćelije su uklonjene sa plastične površine tretiranjem hladnim 0,02% NaEDTA u RPMI. Prikupljene ćelije inkubirane su 5 min sa PI (40 µg/ml) i analizirane pomoću protočnog citometra (Coulter, Krefeld, Germany). Obojene ćelije su smatrane kao neviabilne ćelije. Procenat viabilnih ćelija preračunat je na taj način da se 100% odnosi na % neviabilnih ćelija. Kulture su postavljene u četvorplikatima.

7.2.8 Test apoptoze

Apoptoza PMØ indukovana sa MWCNT ispitana je detektovanjem DNK fragmentacije kao ireverzibilnog stupnja u kaskadi apoptoze. PMØ su kultivisane tokom 24 h ili 3 dana u prisustvu dap-MWCNT (50 µg/ml i 10 µg/ml), ekvivalentnih koncentracija kontrolnog uzorka o-MWCNT, dapsona (7,5 µg/ml i 1,5 µg/ml) i smeše o-MWCNT i dapsona u odgovarajućim odnosima. Da bi se ispitalo da li aktivacioni status PMØ utiče na njihovu podložnost za apoptozu, koja je izazvana prisustvom MWCNT, u ćelijsku kulturu je dodat LPS (250 µg/ml), zajedno sa MWCNT ili dapsonom kao što je prethodno navedeno. PMØ koje su služile kao kontrolne ćelije, kultivisane su na isti način, samo bez prisustva MWCNT. Da bi se ispitalo da li aktivacioni status PMØ utiče na podložnost ovih ćelija da im se indukuje apoptoza sa MWCNT, PMØ su stimulisane sa LPS-om (250 µg/ml) i kultivisane sa MWCNT ili dapsonom kao što je prethodno opisano. Po uklanjanju supernatanta, 100 µl of PI (40 µg/ml) koji je rastvoren u hipotonom citrusnom/Triton-X puferu dodato je u svaki bazen i ploče su stavljene u frižider na 4 °C tokom noći. Ćelije su prikupljene kao što je opisano u testu viabilnosti, prebačene u plastične epruvete i analizirane pomoću protočne citometrije. Ćelije sa hipodiploidnim jedrom (sub-G0 pick) su smatrane kao apoptične ćelije [32], a rezultati su predstavljeni u procentima. Sve kulture su postavljene u triplikatima.

7.2.9 Merenje oksidativnog stresa

PMØ su kultivisane 24 h i pripremljene kao što je opisano testu viabilnosti. Da bi se ispitaio oksidativni stres, ćelije su prikupljene iz kultura i obojene dihidrorodaminom 123 (DHR, Sigma), pri koncentraciji od 20 µM, u ukupnoj zapremini od 300 µl PBS-a tokom 15 min, kao što je opisano u protokolu datom u [33]. Povećanje u intenzitetu DHR fluorescencije je indikator da dolazi do formiranja unutarćelijskih reaktivnih oksidnih vrsta (ROS) u PMØ.

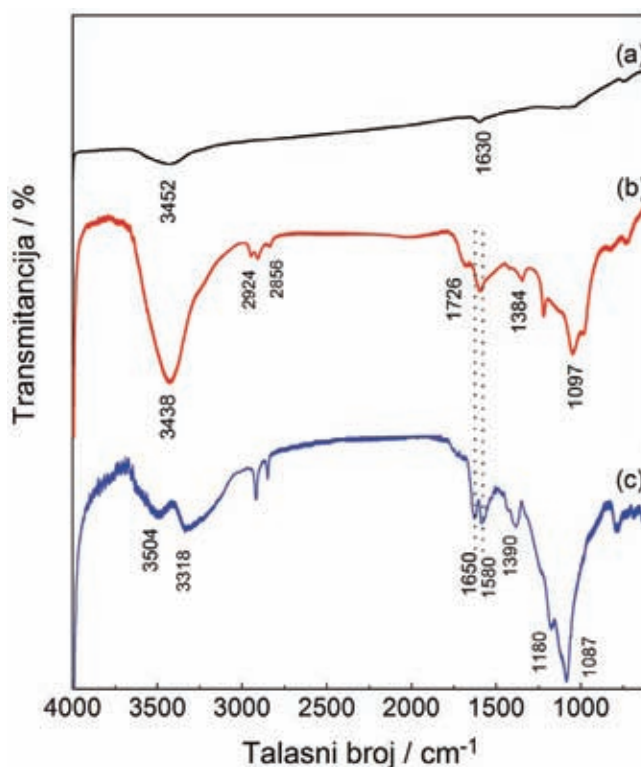
7.2.10 Statistička analiza

Sve vrednosti prikazane su kao srednje \pm SD (standardna devijacija). Broj uzoraka koji su ispitivani je od 3 do 6. Dvostrani nespareni „t test“ i ANOVA su korišćeni za procenu razlika između eksperimentalnih i odgovarajućih kontrolnih uzoraka. Vrednost $p < 0,05$ ili manja, uzeta je za statistički značajnu. Grafički prikaz rezultata pripremljen je u programu OriginPro 7.5, a podaci iz protočnog citometra su analizirani u programu FlowJo 7.5. Slike su obrađene u programima NIS-element D 2.30 ili Photoshop 6.0.

7.3 Rezultati i diskusija

7.3.1 Karakterizacija dap-MWCNT

FTIR transmisioni spektri uzoraka, n-MWCNT, o-MWCNT i dap-MWCNT, prikazani su na Slici 7.2. Oksidacijom MWCNT, pomoću $H_2SO_4-HNO_3$, uvedene su karboksilne grupe, što je potvrđeno prisustvom karakterističnih traka na ≈ 3438 i ≈ 1726 cm^{-1} koje su pripisane vibracijama istezanja, $\nu(OH)$ i $\nu(C=O)$, karboksilnih grupa (Slika 7.2b) [28,34-36]. Traka na ≈ 1097 cm^{-1} pripisana je, takođe, $\nu(C-O)$ vibracijama istezanja karboksilnih grupa. Traka na ≈ 1384 cm^{-1} odgovara $\nu(OSO_3H)$ vibracijama istezanja kisele sulfatne grupe koja je preklopljena sa $\delta(OH)$ deformacionim vibracijama karboksilne grupe [37]. Asimetrične i simetrične vibracije istezanja, $\nu_{as}(CH_2)$ i $\nu_s(CH_2)$, sp^3 hibridizovanih ugljenika nalaze se na ≈ 2924 i ≈ 2856 cm^{-1} .



Slika 7.2. FTIR transmisioni spektri (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) dap-MWCNT.

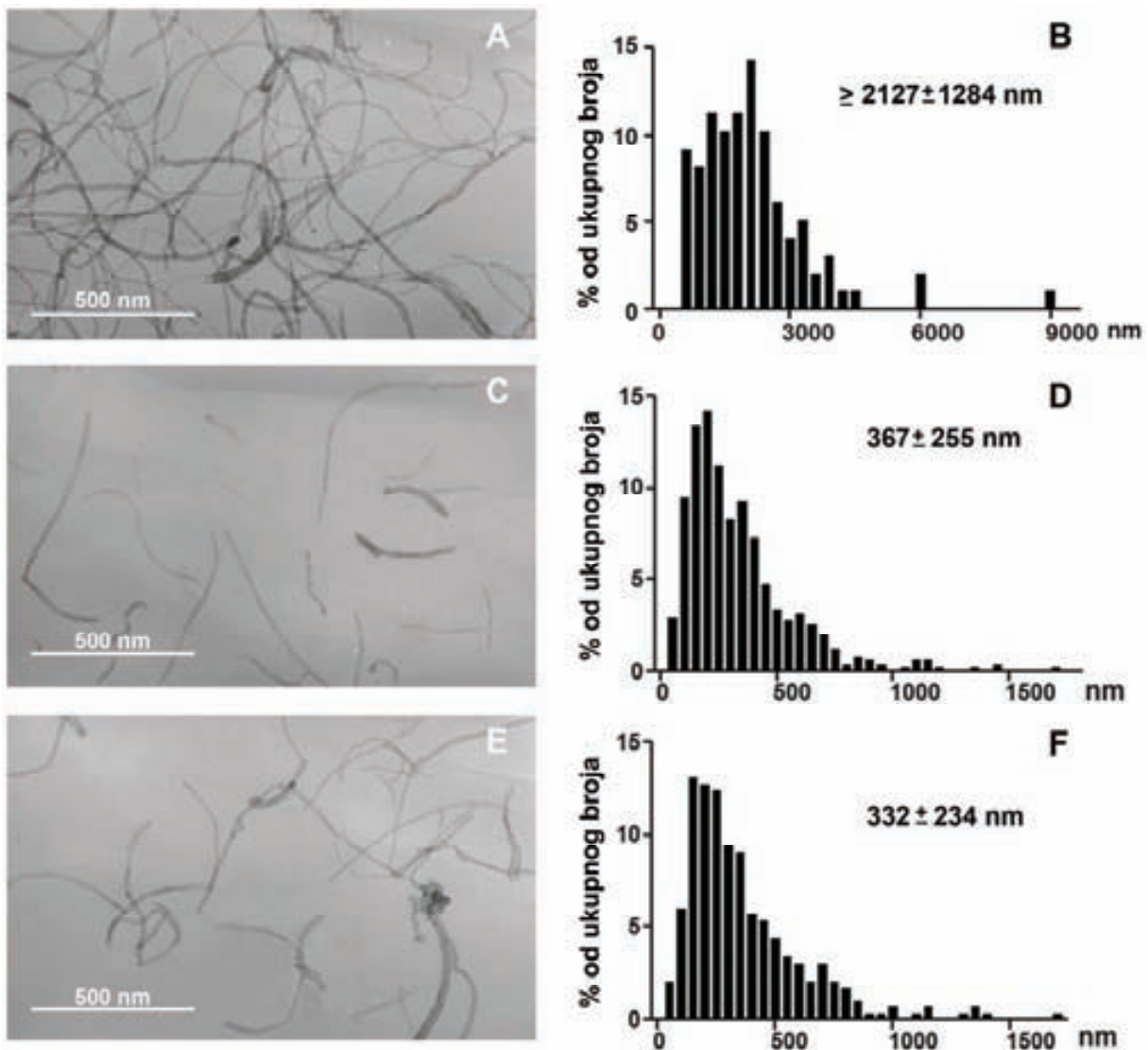
Spektar dap-MWCNT (Slika 7.2c) jasno pokazuje prisustvo amidne veze karboksilne grupe na nižim frekvencama ($\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ i $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$). Ove trake označene su kao vibracije istežanje amidne karbonilne veze i deformacione vibracije N-H veze koje su preklapljene sa $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibracijama istežanja aromatičnog prstena. Trake u oblasti $\approx 3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ označavaju simetrične i asimetrične $\nu(\text{NH}_2)$ vibracije istežanja amidne grupe, preklapljene sa $\nu(\text{O-H})$ vibracijama istežanja. Trake na ≈ 1390 i $\approx 1180 \text{ cm}^{-1}$ pripisane su simetričnim i asimetričnim vibracijama sulfonske grupe, preklapljene sa trakom odgovarajuće sulfatne grupe. Analiza FTIR spektara pokazuje da je između dapsona i MWCNT uspostavljena kovalentna veza, kao što je opisano u literaturi za nanocevi funkcionalizovane drugim aminima [28,34,38,39].

Tretman MWCNT jakim oksidacionim sredstvima uzrokuje značajno nagrizanje ugljenične površine materijala, što dovodi do formiranja nanocevi sa defektnim mestima [40] i sa redukovanim sadržajem metalnih nanočestica (Tabela 7.1). Ovo je naročito značajno kod biomedicinske primene, zbog toga što je pokazano da su metalne čestice odgovorne za određeni stepen toksičnosti nanocevi [41]. Morfologija oksidovanih i netretiranih MWCNT opisana je u poglavlju 3, a tipične TEM slike ovih uzoraka su prikazane na Slikama 3.8a-e i A3a-h. U ranijim studijama [42] je pokazano da ugradnja MWCNT u ćelije zavisi, umnogome, od dužine MWCNT. Posle oksidacije, MWCNT postaju značajno skraćene (Slika 7.3). Na osnovu TEM slika određene su distribucije dužina MWCNT i srednje vrednosti dužina i one iznose: $2127 \pm 1284 \text{ nm}$ za n-MWCNT, $367 \pm 255 \text{ nm}$ za o-MWCNT i $332 \pm 234 \text{ nm}$ za dap-MWCNT. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da modifikacija dapsonom ne menja značajno dužinu o-MWCNT. Rezultati elementarne analize dap-MWCNT pokazuju da su uvedeni atomi azota i sumpora na površinu nanocevi (Tabela 7.2) koja je naborana, što je prikazano na Slikama 7.4a,b i E1b-d. Na osnovu sadržaja azota i sumpora na dap-MWCNT procenjeno je da je oko 15 mas.% dapsona vezano za nanocevi. Smanjenje sadržaja kiseonika kod dap-MWCNT (12,84%) u poređenju sa sadržajem kiseonika kod o-MWCNT (15,56%), takođe, potvrđuje da su nove funkcionalne grupe prisutne na površini nanocevi. Saglasno sa FTIR rezultatom, TEM i elementarna analiza potvrđuju prisustvo dapsona na površini MWCNT.

Tabela 7.1. Sadržaj metala u uzorcima.

Uzorak	Sadržaj metala ($\mu\text{g/g}_{\text{mat.}}$)							
	Fe	Ni	Co	Cr	V	Pb	Cd	As
n-MWCNT	2240	980	2,84	13,20	0,068	50	0,68	/ ¹
o-MWCNT	21,66	47,30	0,28	3,60	0,062	9,17	0,084	/ ¹
dap-MWCNT	14,57	14,11	0,27	3,65	0,028	10,22	0,092	/ ¹

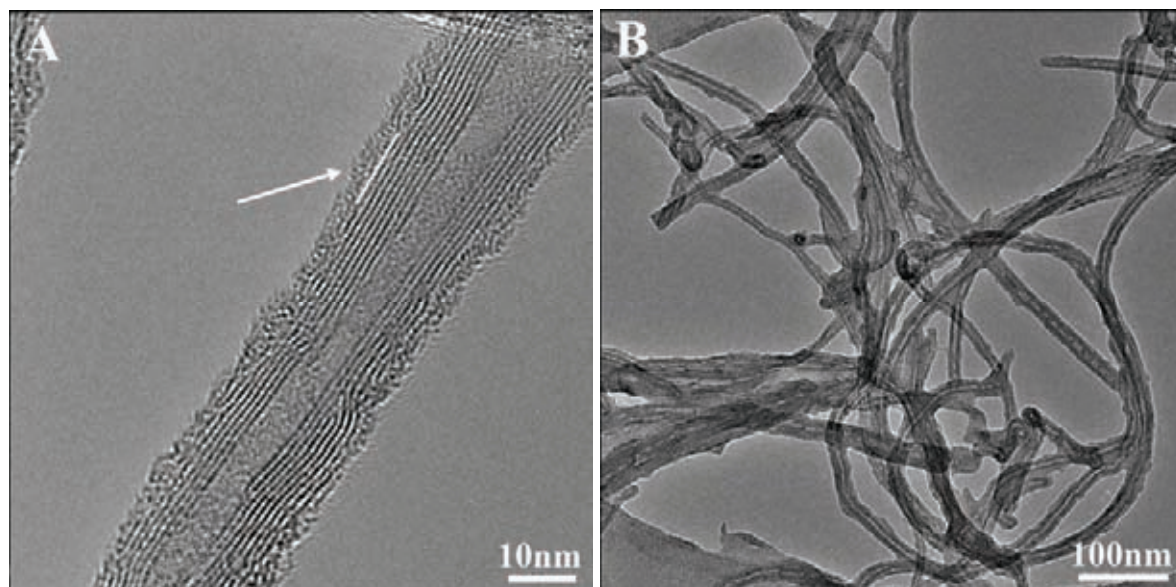
¹ „/“ označava da je vrednost ispod granice detekcije.



Slika 7.3. Reprezentativne TEM slike i raspodele dužina za (a), (b) n-MWCNT; (c), (d) o-MWCNT i (e), (f) dap-MWCNT. Na histogramima su prikazane srednje vrednosti dužina i standardne devijacije koje su dobijene merenjem 500 nanocevi po uzorku. Srednja vrednost dižine za n-MWCNT predstavlja minimalnu vrednost koja se mogla izmeriti na istim uvećanjima kao za ostala dva uzorka.

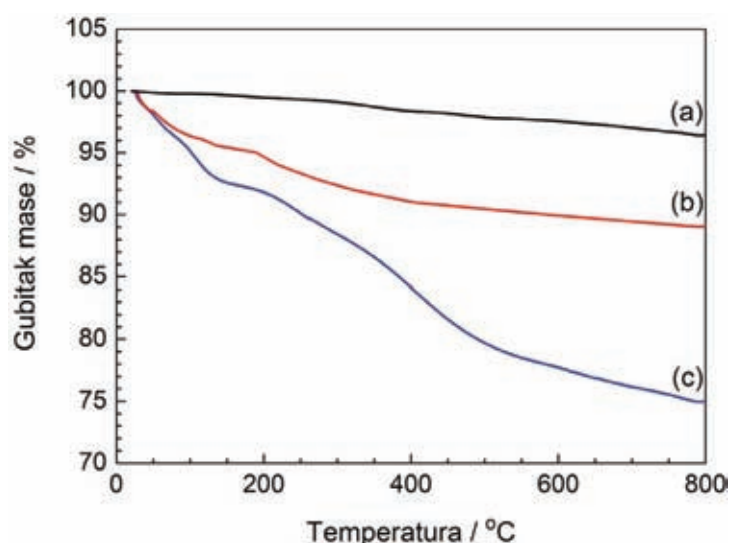
Tabela 7.2. Elementarna analiza n-MWCNT, o-MWCNT i dap-MWCNT.

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	O/C
n-MWCNT	97,46	0,32	0	0	2,22	0,023
o-MWCNT	82,13	1,18	0,49	0,64	15,56	0,189
dap-MWCNT	80,71	1,73	2,21	2,51	12,84	0,159



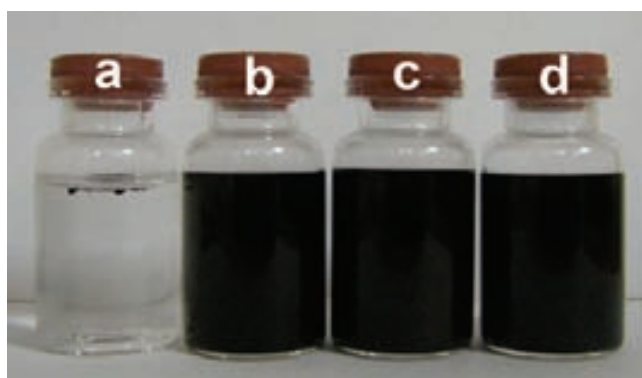
Slika 7.4. Reprezentativne TEM slike dap-MWCNT.

Termogravimetrijska analiza, TGA, daje korisne informacije o funkcionalizovanim MWCNT, zbog toga što je većina organskih funkcionalnih grupa na MWCNT termički nestabilna, tj. većina organskih funkcionalnih grupa se termički razlaže pre početka razgradnje samih MWCNT (Slika 7.5). Netretirane MWCNT su termički stabilne i pokazuju mali gubitak mase ispod 800 °C, dok o-MWCNT pokazuju gubitak mase od 12 mas.% (Slika 7.5). Termička razgradnja o-MWCNT i dap-MWCNT je višestepeni proces, usled prisustva različitih funkcionalnih grupa uvedenih na površinu nanocevi. Interval gubitaka mase ispod 200 °C kod svih uzoraka vezan je uglavnom za isparavanje adsorbovanih molekula vode ili nekog rastvarača [28,29]. Na višim temperaturama gubitak mase je povezan sa termičkim razlaganjem funkcionalnih grupa. Na osnovu TG analize, sadržaj dapsona kovalentno vezanog za MWCNT procenjen je na oko 15 mas.% u odnosu na o-MWCNT. Ovi rezultati uporedivi su sa rezultatima elementarne analize.



Slika 7.5. TGA krive (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT i (c) dap-MWCNT.

Netretirane MWCNT pokazuju lošu disperzibilnost u mnogim rastvaračima, ali nakon oksidacije i modifikacije dapsonom postaju homogeno disperzibilne u vodi. Netretirane nanocevi agregiraju brzo nakon ultrazvučnog tretmana i kompletno se talože, što je posledica nano dimenzija i visoke površinske energije (Slika 7.6a). Sa druge strane, oksidacijom se uvode polarne (hidrofilne) grupe na površinu MWCNT (Slika 7.6b), koje doprinose stabilnosti disperzije nanocevi u vodi tokom vremena [28]. Disperzije dap-MWCNT i dap-MWCNT:FITC, pri koncentracijama od 1 mg/ml, su stabilne i posle 18 meseci računato od trenutka kada su pripremljene (Slika 7.6c,d). Sterne smetnje i kruti segmenti slabo baznih grupa prisutnih na dap-MWCNT stvaraju slabe, ali „intimne“, vodonične veze sa rastvaračem dovodeći do odlične disperzije dap-MWCNT u vodi [28]. Zeta potencijali svih uzoraka su dati u Tabeli 7.3. Brojne negativno naelektrisane kisele grupe, koje su prisutne na površini o-MWCNT, doprinose hidrofilnosti i stabilnosti njihove disperzije u vodi. Modifikacija o-MWCNT dapsonom, a potom ovog kompleksa FITC-om, ne utiče znatno na vrednosti zeta potencijala, što znači da svi uzorci imaju slična površinska naelektrisanja (Tabela 7.3). Kovalentna modifikacija nanocevi lekom koji je slabo rastvoran u vodi može dovesti do promene fizičkih svojstava leka, tj. novonastali kompleks može postati disperzibilan u vodi. Na ovaj način kompleksu (MWCNT-lek) je omogućena distribucija kroz živa tkiva koja je neophodna za različita klinička ispitivanja [41,43,44].

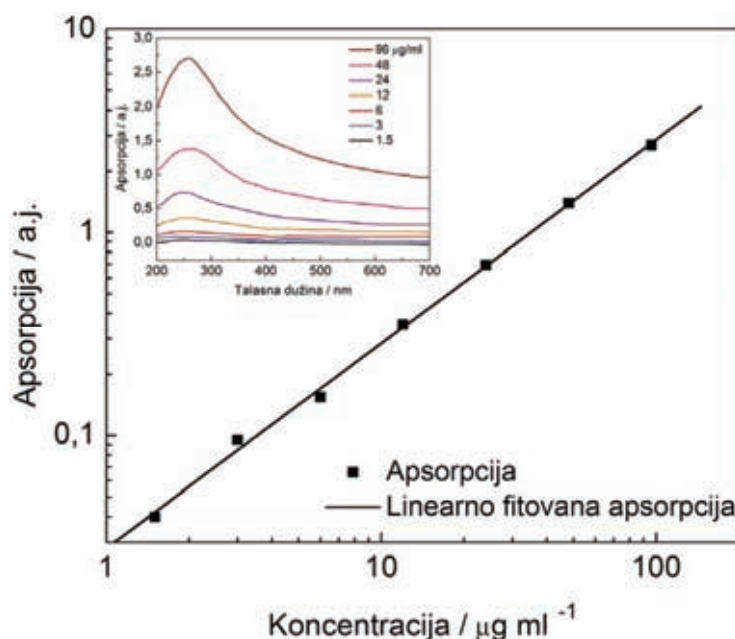


Slika 7.6. Disperzija u vodi (a) n-MWCNT, (b) o-MWCNT, (c) dap-MWCNT i (d) dap-MWCNT:FITC pri koncentraciji od 1 mg/ml. Disperzije su slikane 18 meseci nakon što su ultrazvučno dispergovane.

Tabela 7.3. Zeta potencijali n-MWCNT, o-MWCNT, dap-MWCNT i dap-MWCNT:FITC.

Uzorak	Zeta potencijal (mV)
n-MWCNT	$-13,7 \pm 0,45$ (pH 5,30)
o-MWCNT	$-50,0 \pm 2,22$ (pH 3,98)
dap-MWCNT	$-47,2 \pm 1,96$ (pH 7,33)
dap-MWCNT:FITC	$-50,1 \pm 2,24$ (pH 8,31)

Homogena disperzija dap-MWCNT u vodi olakšava određivanje njihovih svojstava u rastvoru. Na Slici 7.7 predstavljena je veza između apsorpcije i koncentracije dap-MWCNT koje su dispergovane u vodi, a umetak na slici pokazuje apsorpcione spektre pri koncentracijama dap-MWCNT od 1,5–96 $\mu\text{g/ml}$. Maksimalna apsorpcija je postignuta na 260 nm i posledica je aromatične strukture MWCNT. Apsorpcija dap-MWCNT dispergovanih u vodi direktno je proporcionalna koncentraciji, što potvrđuje Lambert-Beerov zakon. Saglasnost sa Lambert-Beerovim zakonom potvrđuje homogenu disperziju dap-MWCNT u vodi.



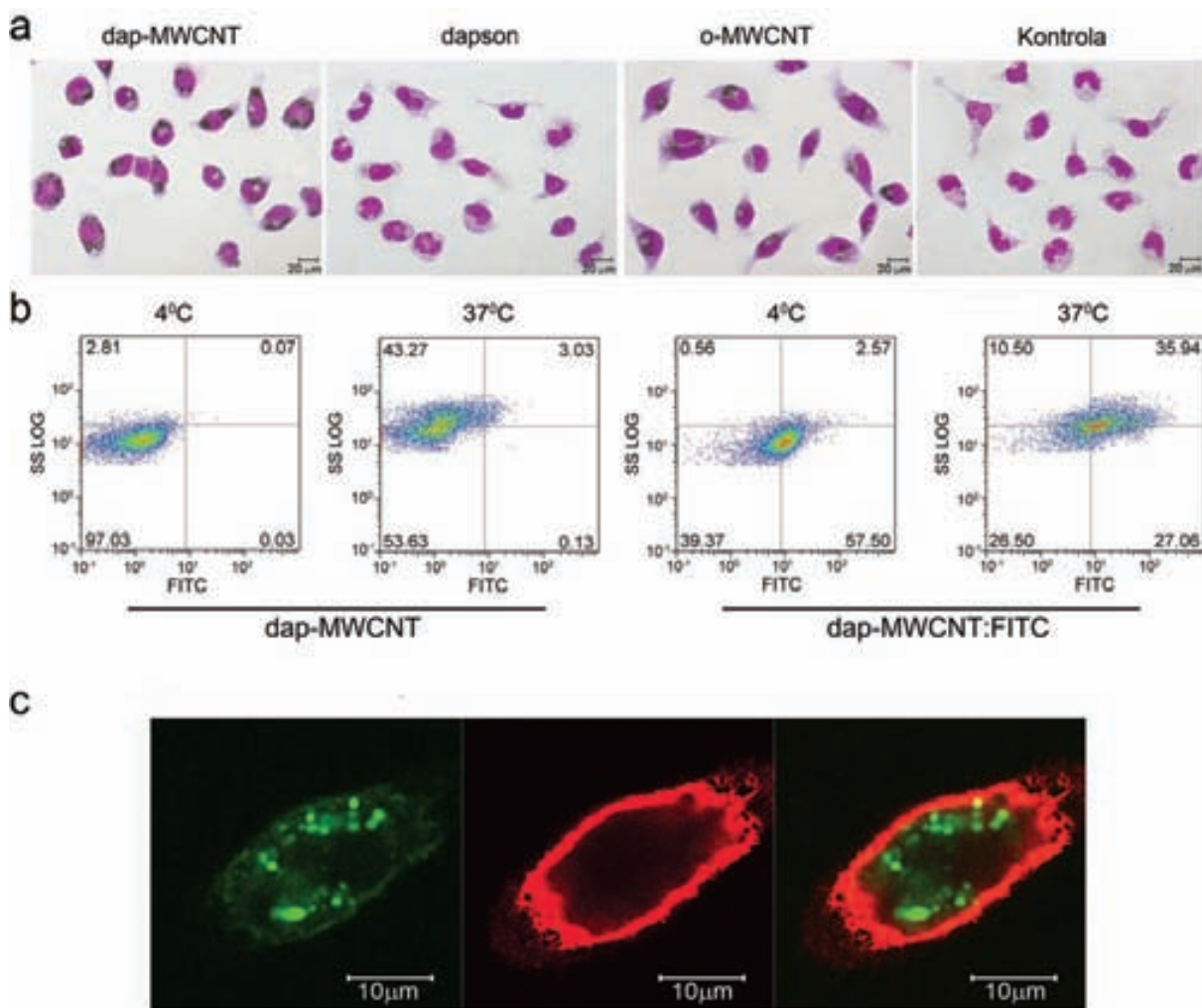
Slika 7.7. Apsorpcioni spektri dap-MWCNT dispergovanih u vodi sa koncentracijama od 1,5–96 $\mu\text{g/ml}$.

7.3.2 Fagocitoza dap-MWCNT od strane PMØ

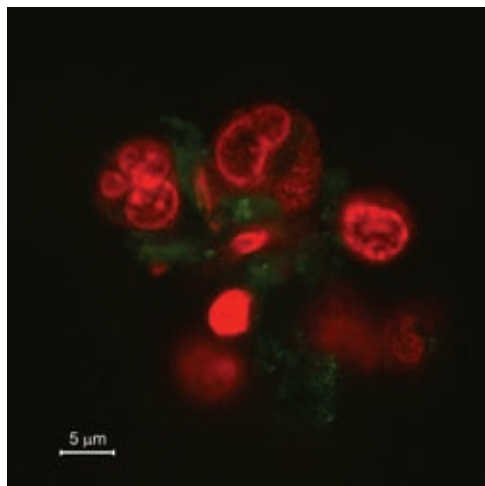
Dap-MWCNT koncentracije od 25 $\mu\text{g/ml}$, ili kontrolni uzorak o-MWCNT ekvivalentne koncentracije, kultivisani su sa adhedriranim PMØ na prekrivenim ljupticama tokom 24 h, a potom su ćelije obojene sa May-Grunewald-Giemsa i analizirane pomoću svetlosnog mikroskopa. PMØ su ispoljile jaku aktivnost fagocitoze i ingestiju za dap-MWCNT, slično kao i za kontrolni uzorak o-MWCNT (Slika 7.8a i E2a-e). Rastvoreni dapson (3,75 $\mu\text{g/ml}$) pri koncentraciji koja je jednaka koncentraciji dapsona vezanog na 25 $\mu\text{g/ml}$ MWCNT nije značajno promenio morfologiju PMØ, u poređenju sa kontrolnim uzorkom koju predstavljaju netretirane PMØ.

Kako bi se bolje ispitala interakcija dap-MWCNT sa PMØ, korišćen je metod protočne citometrije i dap-MWCNT koje su konjugovane sa FITC-om. Kao kontrolni uzorci, upotrebljene su PMØ koje su tretirane sa dap-MWCNT na 4 °C i 37 °C. Kao što je prikazano

na Slici 7.8b, porast intenziteta fluorescencije kod PMØ inkubiranih sa dap-MWCNT:FITC zapaža se na 4 °C, što pokazuje da su se dap-MWCNT vezale za membranu PMØ. Ovo je potvrđeno konfokalnom mikroskopijom (Slika 7.9). Kada su PMØ kultivisane sa dap-MWCNT:FITC na 37 °C, primećen je dodatni porast u granuliranosti ćelija koji je manifestovan kao pomeraj parametara bočnog rasipanja svetlosti, pokazujući promenu morfologije PMØ usled fagocitoze [45]. Porast granuliranosti ćelija, opažen u kulturi PMØ na 37 °C sa dap-MWCNT na koje nije vezan FITC, u saglasnosti je sa ovom hipotezom.

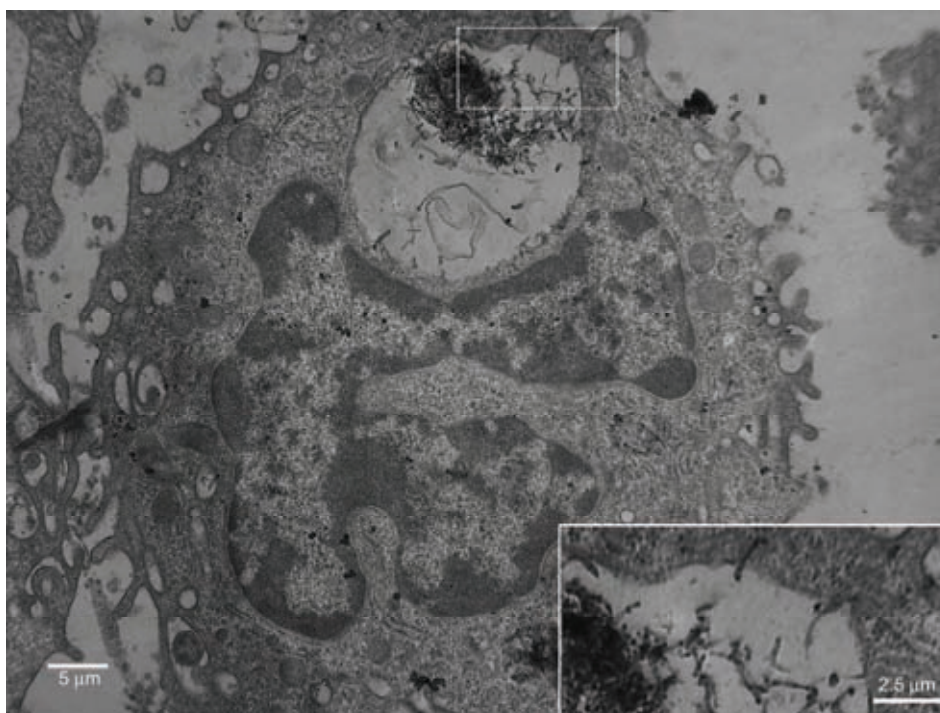


Slika 7.8. Fagocitoza MWCNT. PMØ su kultivisane tokom 24 h sa: (a) dap-MWCNT (25 µg/ml), kontrolnim uzorkom o-MWCNT (21,3 µg/ml), dapsonom (3,75 µg/ml) i sa kontrolnim medijumom, a potom su obojene sa May-Grünwald-Giemsa. (b) dap-MWCNT i dap-MWCNT:FITC (oba na koncentraciji od 25 µg/ml) na temperaturi od 4 °C i 37 °C i analizirane pomoću protočne citometrije. Rezultati su prikazani kao FITC/Side Scatter tačkasti dijagram pri čemu su markeri postavljeni prema prvom dijagramu. (c) dap-MWCNT:FITC (25 µg/ml), a potom su obojene sa CD11b-PE antitelom i analizirane pomoću konfokalne mikroskopije.



Slika 7.9. Vezivanje dap-MWCNT:FITC za PMØ. PMØ su kultivisane na multispot pločicama na 4 °C tokom 24 h. Čelije su isprane PBS-om, fiksirane 4% formaldehidom i obojene sa PI. Fluorescentne čestice koje su obojene FITC-om uglavnom se nalaze između PMØ ili su vezane za PMØ membranu.

Dokaz da su PMØ fagocitovale dap-MWCNT dobijen je pomoću konfokalne mikroskopije. Čelijska membrana PMØ je obojena sa CD11b-PE antitelom [46], što je i prikazano na Slikama 7.8c i E3. Unutar ćelija mogu se uočiti fluorescentne nanočestice koje predstavljaju FITC-om konjugovane dap-MWCNT, što još jednom potvrđuje da su PMØ fagocitovale dap-MWCNT (Slika 7.8c i E3). Ispitivanje fagocitoze TEM-om pokazuje da su dap-MWCNT najčešće prisutne u endozomima (Slika 7.10).



Slika 7.10. TEM slike PMØ koje su fagocitovale dap-MWCNT. Na donjem desnom uglu slike je, pod većim uvećanjem, prikazana endocitotska vakuola u kojoj se nalaze fagocitovane dap-MWCNT čestice.

7.3.3 Efekat dap-MWCNT na apoptozu PMØ

Jedan od ciljeva ove studije bio je da se ispita da li MWCNT utiču na viabilnost PMØ posle ingestije nanočestica. Korišćene su četiri različite koncentracije dap-MWCNT (100 µg/ml, 50 µg/ml, 25 µg/ml i 10 µg/ml) i ekvivalentne koncentracije kontrolnog uzorka o-MWCNT. Rezultati (Tabela 7.4) ukazuju da je viabilnost PMØ, kultivisanih sa najvišom koncentracijom dap-MWCNT i o-MWCNT, smanjena značajno u poređenju sa kontrolnim uzorkom. Nasuprot tome, ostale koncentracije o-MWCNT i dap-MWCNT nisu značajno promenile viabilnost ćelija. Koncentracija dapsona koja odgovara koncentraciji dapsona vezanog za MWCNT, takođe, nije uticala na viabilnost PMØ. Kada je dapson dodat zajedno sa o-MWCNT pri koncentracijama ekvivalentnim onima kod dap-MWCNT, opaženo je dodatno smanjenje ćelijske viabilnosti koristeći veće koncentracije o-MWCNT (85 µg/ml i 42,5 µg/ml) u kombinaciji sa većim koncentracijama dapsona (15 µg/ml i 7,5 µg/ml). Ovi rezultati su načelno u saglasnosti sa našim prethodnim rezultatima, koji su pokazali da oksidovane i amino-funkcionalizovane MWCNT, pri koncentracijama između 1 i 50 µg/ml, nisu citotoksične za L929 ćelije koje imaju nisku sposobnost fagocitoze, dok pri višim koncentracijama MWCNT (100 µg/ml) indukuju apoptozu L929 ćelija od oko 10% [28].

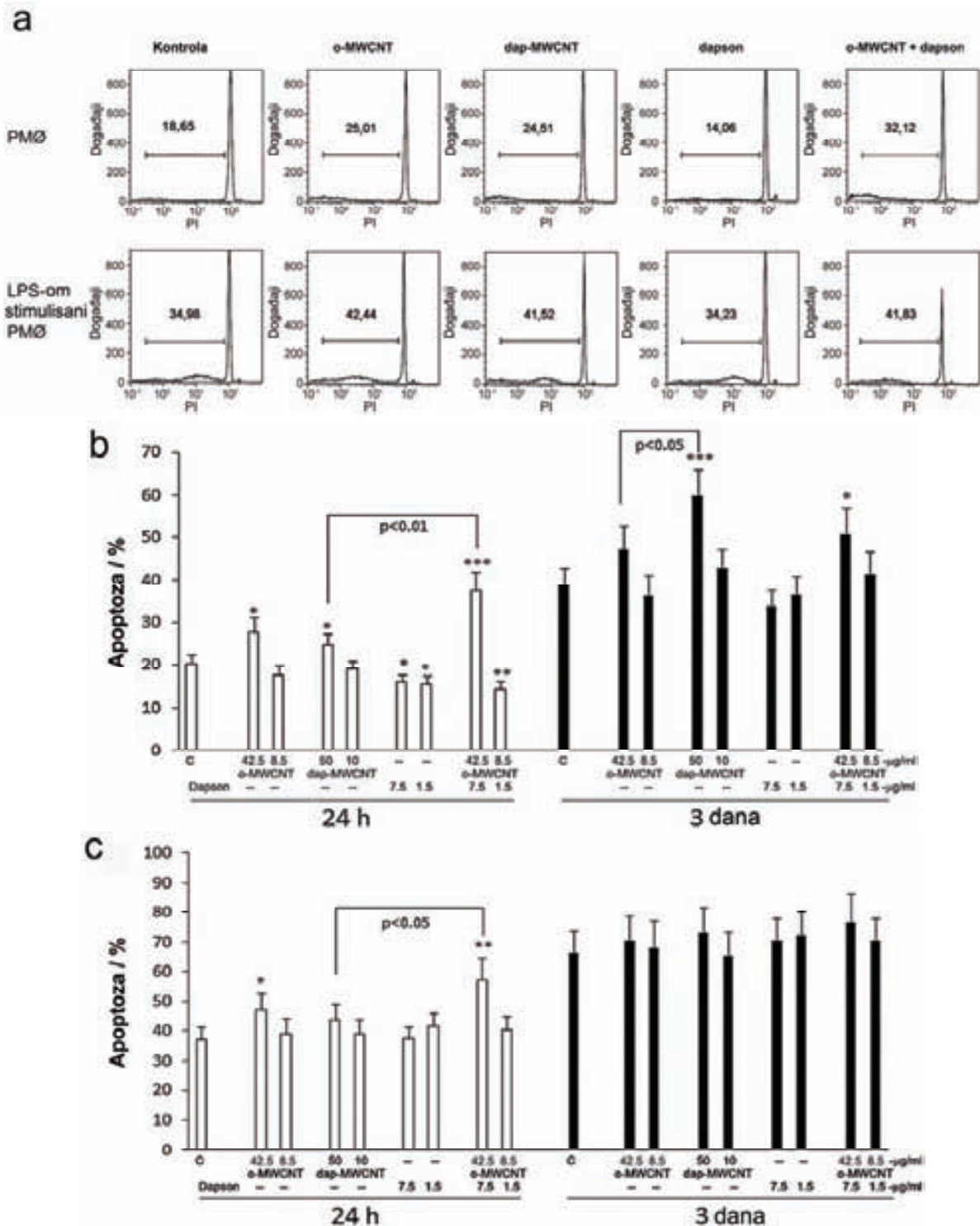
Tabela 7.4. Viabilnost PMØ kultivisanih sa MWCNT, dapsonom ili njihovom kombinacijom.

Ekperimentalni uslovi	Viabilnost (%) ¹
Kontrolni uzorak	87,2 ± 6,2
o-MWCNT	
85 µg/ml	64,3 ± 5,9 ***
42,5 µg/ml	80,3 ± 7,1
21,3 µg/ml	88,2 ± 6,3
8,5 µg/ml	84,3 ± 2,9
dap-MWCNT	
100 µg/ml	71,2 ± 3,9 ***
50 µg/ml	84,2 ± 5,0
25 µg/ml	85,2 ± 1,7
10 µg/ml	88,6 ± 4,8
dapson	
15,0 µg/ml	84,6 ± 5,1
7,5 µg/ml	90,1 ± 3,0
3,7 µg/ml	88,4 ± 2,6
1,5 µg/ml	89,2 ± 4,2
o-MWCNT + dapson	
85 µg/ml 15,0 µg/ml	61,3 ± 3,7 ***
42,5 µg/ml 7,5 µg/ml	58,8 ± 6,2 ***
21,3 µg/ml 3,7 µg/ml	83,4 ± 2,9
8,5 µg/ml 1,5 µg/ml	84,2 ± 3,4

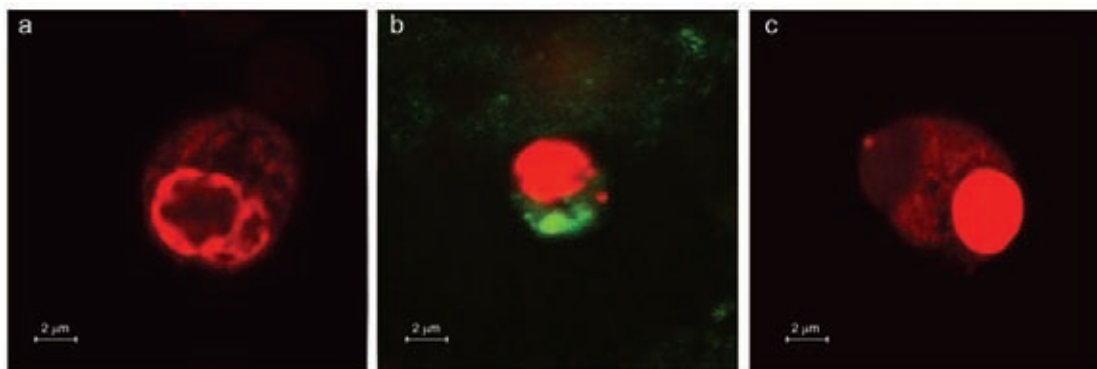
¹ Procenat viabilnih ćelija je računat na sledeći način: 100% - % neviabilnih (odnosno PI pozitivnih) ćelija. Kulture su postavljene u četvoroplikatima. Rezultati su prikazani u obliku srednja vrednost ± SD (n=4). ***-p < 0,005 u poređenju sa kontrolnim uzorkom.

Zbog svega navedenog ispitana je apoptoza PMØ. PMØ su kultivisane sa MWCNT tokom 24 h (Slika 7.11a,b,c) ili 3 dana (Slika 7.11b,c), sa ili bez dodatne stimulacije sa LPS-om. Kao što je prikazano na Slici 7.11b, oko 20% kontrolnih PMØ posle 24 h umire u kulturi procesom apoptoze, a procenat apoptotičnih ćelija skoro se udvostručio nakon 3 dana. Apoptoza je, takođe, potvrđena konfokalnom mikroskopijom (Slika 7.12). Uzorak o-MWCNT pri koncentraciji koja je ekvivalentna koncentraciji dap-MWCNT od 50 µg/ml, pojačava apoptozu PMØ (Slika 7.11a,b), pri čemu manje koncentracije o-MWCNT nisu značajno promenile proces apoptoze (Slika 7.11b,c). Suprotno od o-MWCNT, veće koncentracije dap-MWCNT (50 µg/ml) indukuju apoptozu posle produžene kultivacije PMØ od 3 dana. Obe koncentracije dapsona smanjuju apoptozu PMØ posle 24 h, a efekat nije uočen posle 3 dana. Slično kao kod testova viabilnosti, više koncentracije rastvornog dapsona (7,5 µg/ml) pojačavaju proapoptotski efekat o-MWCNT nakon 24 h (Slika 7.11a,b). Nasuprot tome, manje koncentracije dapsona (1,5 µg/ml) u kombinaciji sa 8,5 µg/ml o-MWCNT nisu indukovale apoptozu. Sam LPS indukuje apoptozu PMØ tako da je dve trećine ćelija apoptično posle 3 dana (Slika 7.11c). Veće koncentracije o-MWCNT pojačavaju apoptozu PMØ izazvanu LPS-om nakon 24 h, a efekat je pojačan prisustvom rastvornog dapsona i posle 24 h kao i posle 3 dana. Mada, sam dapson ne menja apoptozu PMØ indukovanu LPS-om.

Do sada je nekoliko studija pokazalo da su netretirane CNT, uključujući MWCNT, citotoksične i da efekat zavisi od vrste CNT, načina njihove sinteze i vrsta ćelija korišćenih u ispitivanju biokompatibilnosti [30,47,48]. Citotoksični efekat je posledica ili prisustva kontaminirajućih metalnih katalizatora korišćenih za pripremu CNT, najvećim delom Fe i Ni, ili je posledica fagocitoze CNT [30,47,48]. Sličan citotoksični efekat netretiranih MWCNT (pri koncentraciji od 20 µg/ml) je nedavno potvrđen na humanim MØ [49]. Autori smatraju da MWCNT mogu da uzrokuju oksidativni stres i smrt ćelije (MØ), zbog nekompletne fagocitoze ili mehaničkog prodiranja kroz membranu, a da pritom kontaminirajući joni gvožđa nisu odgovorni za ćelijsku smrt. Fiorito i saradnici [50] nisu dokazali porast apoptoze ćelijske linije mišjih i humanih MØ u kulturi sa jednoslojnim CNT, pri koncentracijama do 60 µg/ml, a efekat bi mogao biti objašnjen malim preuzimanjem nanocevi od strane MØ. U prethodnoj studiji, Vuković i saradnici [28] su koristili modifikovane (oksidovane i amino-funkcionalizovane) MWCNT i zapazili su njihov citotoksični efekat pri koncentracijama od 100 µg/ml. Ovi rezultati su u saglasnosti sa prethodnim i pokazuju da funkcionalizacija značajno smanjuje citotoksičnost CNT [28,41,51,52]. Manji proapoptotski efekat dap-MWCNT, u poređenju sa kontrolnim uzorkom o-MWCNT je u saglasnosti sa prethodnim rezultatima na L929 ćelijama [28], što pokazuje da citotoksični efekat takođe, zavisi od strukture amina vezanih za MWCNT. U ovoj studiji, manji proapoptotski efekat dap-MWCNT može biti posledica antiapoptotskog efekta dapsona koji se otpušta intraćelijski. Antioksidativni i antiapoptotski efekat dapsona *in vivo* pokazan je u ishemija/reperfuzija (I/R) modelu na pacovima [53].



Slika 7.11. Efekat MWCNT, dapsona i njihove kombinacije na apoptozu PMØ. (a) Procenat apoptičnih PMØ (gornji red) ili PMØ stimuliranih sa 250 ng/ml LPS (donji red) kultiviranih 24 h sa o-MWCNT (42,5 µg/ml), dap-MWCNT (50 µg/ml), dapsonom (7,5 µg/ml) i smešom o-MWCNT (42,5 µg/ml) i dapsona (7,5 µg/ml), kao što je opisano u eksperimentalnom delu. Prikazan je rezultat jednog reprezentativnog eksperimenta od četiri koliko je urađeno. Rezultati sva četiri eksperimenta su dati kao procenti srednjih vrednosti ± SD apoptičnih PMØ (b), ili apoptičnih PMØ stimuliranih LPS-om (c), posle kultivacije sa MWCNT, kao što je navedeno.

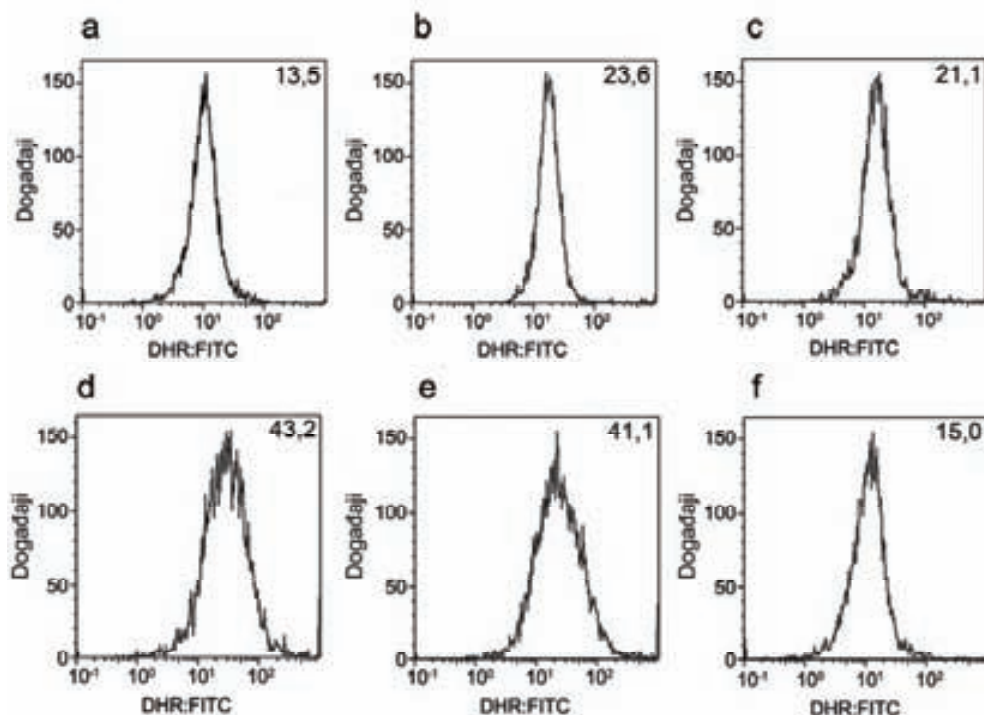


Slika 7.12. Morfološka slika apoptoze PMØ. (a) Kontrolne PMØ, (b) apoptoza koja je indukovana od strane dap-MWCNT:FITC, (c) apoptoza koja je indukovana LPS-om. PMØ su kultivisane na multispot pločicama na 37 °C kao što je opisano u eksperimentalnom delu. Čelije su isprane sa PBS-om, fiksirane i obojene sa PI. Prikazana je očuvana struktura hromatina u jedru kontrolnih, neapoptičnih ćelija (a), i kondenzovan hromatin kod apoptičnih ćelija (b) i (c).

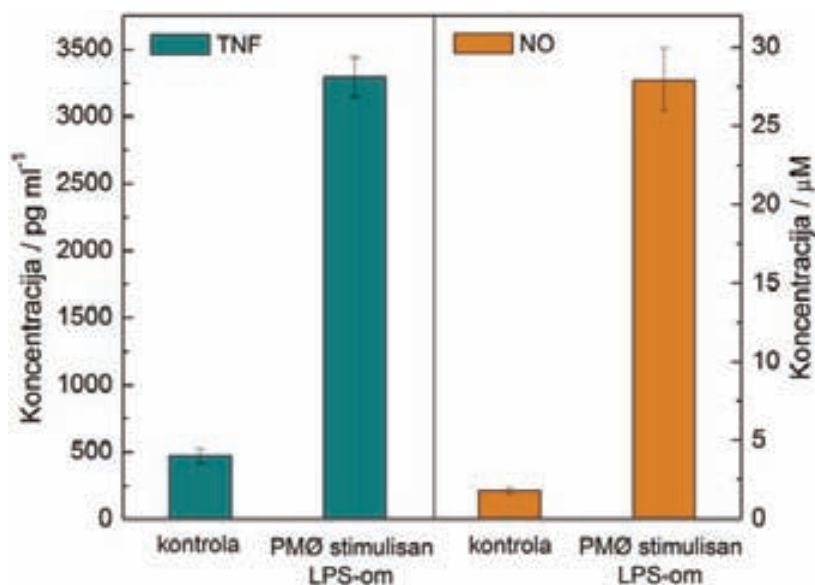
Korišćenjem neutrofila iz periferne krvi izolovanih od zdravih donora, Suda i saradnici su objavili, da dapson može inhibirati proizvodnju superoksidnih anjona kroz kalcijum-zavisni mehanizam [54]. Suprotno ovim dvema studijama, pokazano je da dapson i njegovi metaboliti poseduju prooksidativne i proapoptotske efekte na pacovskim hepatocitima, *in vitro* i *in vivo* [55]. Ovo pokazuje da dapson može izmeniti redoks status ćelije i indukovati različite efekte, zavisno od koncentracije koja se primenjuje u eksperimentalnom sistemu. Dobijeni rezultati u ovoj disertaciji pokazuju da obe koncentracije dapsona (7,5 µg/ml i 1,5 µg/ml) uzrokuju oksidativni stres u PMØ (Slike 7.13a,b,c), koji verovatno nije dovoljan da aktivira apoptozu, tačnije ne indukuje je. Međutim, interesantno je da korišćene koncentracije dapsona koje ne izazivaju apoptozu, pojačavaju je zajedno sa o-MWCNT. To znači da se krajnji efekat dapsona na apoptozu PMØ može razlikovati kada se redoks status ćelije menja. Dokazano je da MWCNT indukuju formiranje ROS u A549 ćelijama, a potom aktiviraju NF-κB i proizvodnju IL-8, koja je inhibirana dodatkom antioksidanasa [56], potvrđujući hipotezu da je ROS važan sekundarni glasnik. Slični rezultati su dobijeni u ovoj disertaciji i pokazuju da su o-MWCNT sposobne da indukuju značajan oksidativni stres pri najvišoj koncentraciji koja je ekvivalentna koncentraciji dap-MWCNT od 50 µg/ml (Slika 7.13d). Značajno manji oksidativni stres koji indukuje dap-MWCNT, koncentracije od 50 µg/ml, (Slika 7.13f) može biti objašnjen zaštitom reaktivnih COOH grupa dapsonom na površini o-MWCNT. S obzirom da redukovani glutation (GSH) ima centralnu ulogu u homeostazi redoks potencijala ćelija, može se postaviti hipoteza da su o-MWCNT smanjile odnos GSH/GSSG u PMØ, tako da su se ove ćelije našle u oksidovanijem stanju i podložnijem oštećenjima koje indukuje ROS. Iako je pokazano da dapson ne menja značajno oksidativni stres kod PMØ tretiranih sa o-MWCNT (Slika 7.13e), moguće je da se pod izmenjenim intraćelijskim uslovima dapson ponaša više toksično usled prisustva svojih metabolita, kao što je dapson-hidroksil amin. U skladu sa ovim, Khan i saradnici su pretpostavili da dapson može biti konvertovan u dapson-hidroksil amin u hemijskoj interakciji sa H₂O₂ koji je stvoren u drugim procesima koji se indukuju

aktivacijom, kao što je citokinima indukovana oksidacija arahidonske kiseline COX 2 enzimom kod humanih keratinocita [57]. Slični mehanizmi mogu biti uključeni u indukciju apoptoze PMØ pomoću dap-MWCNT posle produžene kultivacije od 3 dana. Pod takvim uslovima, dapson se može postepeno oslobađati od nanocevi, tako da je njegova koncentracija u ćeliji različita od koncentracije rastvornog dapsona koji je pomešan sa kontrolnim uzorkom o-MWCNT. Ova hipoteza bi mogla biti proverena u nekim narednim studijama.

Poznato je da LPS indukuje apoptozu MØ, što je potvrđeno, takođe, u ovoj studiji (Slika 7.12). LPS-om indukovana apoptoza MØ se ostvaruje kroz dva mehanizma, putem autokrine sekrecije TNF-a i putem NO indukovane ekspresije p-53 i Bax kod MØ [58]. Koncentracije oba ova medijatora značajno su povećane nakon 24 h kultivacije PMØ sa LPS-om (Slika 7.14). LPS je korišćen kao PMØ aktivator u ovoj studiji, zajedno sa MWCNT ili dapsonom. Moguće interakcije LPS-a sa tim materijalima, koje mogu da smanje biološki efekat LPS-a, najverovatnije nisu relevantne za ovaj eksperiment. Takođe, i pro-apoptotski efekat LPS-a nije bio inhibiran kada se kombinuje sa MWCNT ili dapsonom. Ovi rezultati su potvrđeni i u literaturi, što jasno pokazuje da čak i tragovi LPS-a koji su kombinovani sa hemikalijama, nanočesticama i CNT [59], mogu da očuvaju svoje biološke efekte. Rezultat da dap-MWCNT, u suprotnosti sa o-MWCNT, nije značajno promenio LPS-om indukovanu apoptozu, može imati funkcionalni značaj za aktivaciju MØ i za dopremanje dapsona uz pomoć MWCNT nosača.



Slika 7.13. Oksidativni stres PMØ kultivisanih sa MWCNT, dapsonom ili njihovom kombinacijom. Kontrolne PMØ (a) su kultivisane samo u medijumu ili u prisustvu (b) dapsona (1,5 µg/ml), (c) dapsona (7,5 µg/ml), (d) o-MWCNT (42,5 µg/ml), (e) o-MWCNT (42,5 µg/ml) i dapsona (7,5 µg/ml) zajedno i (f) dap-MWCNT (50 µg/ml), kao što je opisano u eksperimentalnom delu, nakon čega je DHR fluorescencija analizirana pomoću protočne citometrije. Broj u gornjem desnom uglu svakog histograma predstavlja srednji DHR fluorescentni intenzitet. Prikazani su rezultati jednog od tri reprezentativna eksperimenta.



Slika 7.14. Koncentracije TNF i NO medijatora nakon 24 h kultivacije PMØ sa LPS-om. Kao kontrolni uzorak korišćene su nestimulisane ćelije, tj. ćelije gajene samo u medijumu.

7.4 Zaključak

Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi dapsonom omogućila je da dobijeni materijal bude rastvoran u fiziološkim uslovima i da se koristi za biološka ispitivanja. Pokazano je da je dap-MWCNT kompleks brzo vezan i fagocitovan od strane PMØ, slično kao i kontrolni uzorak o-MWCNT, ali je njegov biološki efekat drugačiji. Naime, kontrolni uzorak o-MWCNT indukuje apoptozu PMØ odmah posle ingestije nanocevi, usled oksidativnog stresa, a i apoptoza je pojačana prisustvom rastvornog dapsona. Nasuprot tome, apoptoza PMØ koja prati ingestiju dap-MWCNT je odložena. Ovi rezultati mogu imati uticaja na potencijalnu terapijsku primenu dapsonom modifikovanih nanočestica u tretmanu lepre i ostalih intracelularnih infekcija osetljivih na dapson. U tom kontekstu, selektivna akumulacija dapsona u MØ, koje su rezervoar za intraćelijsku *Mycobacteria*, može povećati lokalnu koncentraciju leka i stoga ga učiniti efikasnijim. Ovakav prilaz može redukovati sistemsku toksičnost dapsona. Apoptoza inficiranih ćelija koju indukuje dap-MWCNT kompleks može doprineti eradikaciji infekcije.

7.5 Literatura

- [1] T.M. Allen, P.R. Cullis, *Science* 303 (2004) 1818–22.
- [2] K. Kostarelos, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 106 (2003) 147–68.
- [3] D.B.J. Pantarotto, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.* 10 (2004) 16–7.
- [4] M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer.* 5 (2005) 161–71.
- [5] M. Benoit, B. Desnues, J.L. Mege, *J. Immunol.* 181 (2008) 3733–9.

- [6] A. Vazquez-Torres, Y. Xu, J. Jones-Carson, D.W. Holden, S.M. Lucia, M.C. Dinauer, P. Mastroeni, F.C. Fang, *Science* 287 (2000) 1655–8.
- [7] B.H. Miller, R.A. Fratti, J.F. Poschet, G.S. Timmins, S.S. Master, M. Burgos, M.A. Marletta, V. Deretic, *Infect. Immun.* 72 (2004) 2872–8.
- [8] K.L. Bost, J.D. Clements, *Infect. Immun.* 65 (1997) 3186–92.
- [9] J. Dornand, A. Gross, V. Lafont, J. Liautard, J. Oliaro, J.P. Liautard, *Vet. Microbiol.* 90 (2002) 383–94.
- [10] C. Fratazzi, R.D. Arbeit, C. Carini, M.K. Balcewicz-Sablinska, J. Keane, H. Kornfeld, H.G. Remold, *J. Leukoc. Biol.* 66 (1999) 763–4.
- [11] L.M. Sly, S.M. Hingley-Wilson, N.E. Reiner, W.R. McMaster, *J. Immunol.* 170 (2003) 430–7.
- [12] D. Maiti, A. Bhattacharyya, J. Basu, *J. Biol. Chem.* 276 (2001) 329–33.
- [13] H.G. Bouwer, C. Alberti-Segui, M.J. Montfort, N.D. Berkowitz, D.E. Higgins, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 5102–7.
- [14] Y.I. Zhu, M.J. Stiller, *J. Am. Acad. Dermatol.* 45 (2001) 420–34.
- [15] P.M. Girard, R. Landman, C. Gaudebout, R. Olivares, A.G. Saimot, P. Jelazko, C. Gaudebout, A. Certain, F. Boué, E. Bouvet, T. Lecompte, P. Jean-Coulaud, *N. Engl. J. Med.* 328 (1993) 1514–20.
- [16] A. Poulsen, B. Hultberg, K. Thomsen, G. Lange Wantzin, *Acta Derm. Venereol.* 64 (1984) 561–3.
- [17] N. Rastogi, K.S. Goh, V. Labrousse, *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 12 (1993) 954–8.
- [18] B. Mancey-Jones, *The mode of action of dapsone in leprosy and other disorders*, Alden Press, Oxford, 1988.
- [19] H.J. Gill, M.D. Tingle, B.K. Park, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 40 (1995) 531–8.
- [20] D.J. Jollow, T.P. Bradshaw, D.C. McMillan, *Drug. Metab. Rev.* 27 (1995) 107–24.
- [21] S.A. Cucinell, Z.H. Israili, P.G. Dayton, *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 21 (1972) 322–31.
- [22] M.D. Coleman, A.K. Scott, A.M. Breckenridge, B.K. Park, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 30 (1990) 761–7.
- [23] M.D. Coleman, L.E. Rhodes, A.K. Scott, J.L. Verbov, P.S. Friedmann, A.M. Breckenridge, B.K. Park, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 34 (1992) 244–9.
- [24] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253–6.
- [25] U. Dettlaff-Weglikowska, J.-M. Benoit, P.-W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, S. Roth, *Curr. Appl. Phys.* 2 (2002) 497–501.
- [26] L.Y. Xue, S.M. Chiu, N.L. Oleinick, *Exp. Cell. Res.* 283 (2003) 135–45.
- [27] J. Wang, R.H. Sun, N. Zhang, H. Nie, J.H. Liu, J.N. Wang, H. Wang, Y. Liu, *Carbon* 47 (2009) 1752–60.
- [28] G. Vukovic, A. Marinkovic, M. Obradovic, V. Radmilovic, M. Colic, R. Aleksic, P.S. Uskokovic, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067–75.
- [29] J. Xu, P. Yao, X. Li, F. He, *Mater. Sci. Eng. B* 151 (2008) 210–9.

- [30] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, *Carbon* 44 (2006) 1034–47.
- [31] I.P. Fairbairn, *Biochem. Soc. Trans.* 32 (2004) 496–8.
- [32] C. Riccardi, I. Nicoletti, *Nat. Protoc.* 1 (2006) 1458–61.
- [33] G. Rothe, A. Oser, G. Valet, *Naturwissenschaften* 75 (1988) 354–5.
- [34] G.D. Vuković, A.D. Marinkovića, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskokovic, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238–48.
- [35] F. Du, K. Wu, Y. Yang, L. Liu, T. Gan, X. Xie, *Nanotechnology* 19 (2008) 085716.
- [36] D. Bonifazi, C. Nacci, R. Marega, S. Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Meneghetti, M. Prato, *Nano Lett.* 6 (2006) 1408–14.
- [37] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 95–9.
- [38] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.* 2 (2002) 369–73.
- [39] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, *Mater. Sci. Eng. A* 464 (2007) 151–6.
- [40] C.G. Salzmann, S.A. Llewellyn, G. Tobias, M.A.H. Ward, Y. Huh, M.L.H. Green, *Adv. Mater.* 19 (2007) 883–7.
- [41] S. Lacotte, A. García, M. Décossas, W.T. Al-Jamal, S. Li, K. Kostarelos, S. Muller, M. Prato, A. Dumortier H, Bianco, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2421–6.
- [42] V. Raffa, G. Ciofani, S. Nitodas, T. Karachalios, D. D'Alessandro, M. Masini, A. Cuschiori, *Carbon* 46 (2008) 1600–10.
- [43] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10876–7.
- [44] X. Yang, X. Zhang, Z. Liu, Y. Ma, Y. Huang, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17554–8.
- [45] H.P.A. Jersmann, K.A. Ross, S. Vivers, S.B. Brown, C. Haslett, I. Dransfield, *Cytometry Part A* 51A (2002) 7–15.
- [46] C.D. Dijkstra, E.A. Dopp, P. Joling, G. Kraal, *Immunology* 54 (1985) 589–99.
- [47] L. Zhu, D.W. Chang, L. Dai, Y. Hong, *Nano Lett* 7 (2007) 3592–97.
- [48] C. Grabinski, S. Hussain, K. Lafdi, L. Braydich-Stolle, J. Schlager, *Carbon* 45 (2007) 2828–35.
- [49] C. Cheng, K.H. Muller, K.K. Koziol, J.N. Skepper, P.A. Midgley, M.E. Welland, A.E. Porter, *Biomaterials* 30 (2009) 4152–60.
- [50] S. Fiorito, A. Serafino, F. Andreola, P. Bernier, *Carbon* 44 (2006) 1100–5.
- [51] H. Dumortier, S. Lacotte, G. Pastorin, R. Marega, W. Wu, D. Bonifazi, J.-P. Briand, M. Prato, S. Muller, A. Bianco, *Nano Lett.* 6 (2006) 1522–8.
- [52] C.M. Sayes, F. Liang, J.L. Hudson, J. Mendez, W. Guo, J.M. Beach, V.C. Moore, C.D. Doyle, J.L. West, W.E. Billups, K.D. Ausman, V.L. Colvin, *Toxicol. Lett.* 161 (2006) 135–42.
- [53] A. Diaz-Ruiz, C. Zavala, S. Montes, A. Ortiz-Plata, H. Salgado-Ceballos, S. Orozco-Suarez, C. Nava-Ruiz, I. Perez-Neri, F. Perez-Severiano, C. Rios, *J. Neurosci. Res.* 86 (2008) 3410–9.
- [54] T. Suda, Y. Suzuki, T. Matsui, T. Inoue, O. Niide, T. Yoshimaru, H. Suzuki, C. Ra, T. Ochiai, *Br. J. Dermatol.* 152 (2005) 887–95.

- [55] L.M. Veggi, L. Pretto, E.J. Ochoa, V.A. Catania, M.G. Luquita, D.R. Taborda, P.E.J. Sanchez, S. Ikushiro, M.D. Coleman, M.G. Roma, A.D. Mottino, *Life Sci.* 83 (2008) 155–63.
- [56] S.F. Ye, Y.H. Wu, Z.Q. Hou, Q.Q. Zhang, *BBRC* 379 (2009) 643–8.
- [57] F.D. Khan, S. Roychowdhury, R. Nemes, P.M. Vyas, P.M. Woster, C.K. Svensson, *Toxicology* 218 (2006) 90–9.
- [58] J. Xaus, M. Comalada, A.F. Valledor, J. Lloberas, F. Lopez-Soriano, J.M. Argiles, C. Bogdan, A. Celada, *Blood* 95 (2000) 3823–31.
- [59] R.K. Esch, L. Han, K.K. Foarde, D.S. Ensor, *Nanotoxicology* 4 (2010) 73–83.

POGLAVLJE 8

Zaključci i pravci daljeg istraživanja

8.1 Zaključci

Osnovni cilj istraživanja opisanih u okviru ove disertacije je funkcionalizacija MWCNT i njihova primena u različitim oblastima nauke i tehnologije. MWCNT privlače veliko interesovanje naučne i stručne javnosti u mnogim oblastima nauke i inženjerstva, zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava koja im omogućavaju široku primenu. Međutim, primena ugljeničnih nanocevi u velikoj meri je onemogućena njihovom slabom disperzijom u rastvaračima i polimerima, usled jakih Van der Valsovih interakcija koje dovode do formiranja agregata nanocevi. Funkcionalizacija nanocevi se smatra najboljim načinom za poboljšanje disperzije i ostvarenje njihovih širokih mogućnosti primene. Kovalentno funkcionalizovane ugljenične nanocevi ispitane su u cilju sagledavanja njihovih svojstava i primene u zaštiti životne sredine, kompozitnim materijalima, elektrohemijskim sistemima, kao nosača katalizatora i u biomedicini kao nosača lekova.

Kao polazna tačka u ovoj studiji prikazna su dva protokola za amino-funkcionalizaciju MWCNT, koristeći amine u tečnom i čvrstom stanju. Funkcionalizacija je izvedena etilendiaminom, 1,6-heksandiaminom, dietilentriaminom, triilentetraaminom i 1,4-fenilendiaminom. Kuplujući agens, N-HATU, omogućuje izvođenje amino-funkcionalizacije na brži način i pri blažim reakcionim uslovima, u poređenju sa uobičajenim metodama za sintezu amida koje obično traju nekoliko dana. Rezultati FTIR, XRD, elementarne analize, SEM, TEM, STM, TGA, UV-vis spektroskopije i ciklične voltometrije, u različitim fazama procesa funkcionalizacije potvrđuju odigravanje ovih reakcija. MWCNT funkcionalizovane pomoću etilendiamina i 1,4-fenilendiamina pokazuju najbolju disperzibilnost i svojstva prenosa naelektrisanja u poređenju sa drugim aminima. Funkcionalizovane MWCNT su prihvatljive biokompatibilnosti *in vitro* jer nisu citotoksične, čak i pri visokim koncentracijama (50 µg/ml). Svojstva biokompatibilnosti i prenosa naelektrisanja, zajedno sa mogućnošću povezivanja sa širokim spektrom molekula, omogućavaju ugljeničnim nanocevima različite primene, kao što su: (opto)elektronika, elektrohemijski uređaji, hemijski i biohemijski senzori, kompozitni materijali, nosači katalizatora, nosači lekova, kao i mnoge druge.

Pošto su etilendiaminom funkcionalizovane MWCNT prihvatljive biokompatibilnosti u *in vitro* uslovima, sa aspekta zaštite životne sredine ovaj materijal predstavlja prikladan adsorbens za uklanjanje Cd²⁺ jona iz vodenih rastvora. Adsorpciona svojstva netretiranih MWCNT su umnogome poboljšana oksidacijom, kao i amino-funkcionalizacijom. Kapacitet adsorpcije se menja sa porastom temperature, pri čemu amino-funkcionalizovane MWCNT imaju najbolji kapacitet adsorpcije za Cd²⁺. To daje mogućnost da se funkcionalizovane

MWCNT mogu koristiti za proizvodnju filtracionih membrana za uklanjanje teških metala iz otpadnih i drugih voda na povišenim temperaturama, kao i za prekoncentrisanje teških metala u analitičkoj hemiji i zaštiti životne sredine. Kinetički podaci sorpcije na ispitivanim MWCNT su dobro opisani kinetičkim modelom pseudo drugog reda, što ukazuje da je ograničavajući faktor u procesu hemisorpcija, a ne difuzija. Sorpcija kadmijuma na ispitivanim MWCNT je dosta složen proces i može da sadrži i fizisorpcioni i hemisorpcioni mehanizam. Kapacitet sorpcije jona metala i afinitet MWCNT (netretiranih ili modifikovanih) više zavisi od površinskih grupa, pH i temperature, nego od specifične površine, zapremine i prečnika pora. ICP-MS metoda korišćena u ovoj studiji je pogodna zbog svoje osetljivosti i mogućnosti merenja uzoraka malih koncentracija, čime je eliminisana potreba za velikim zapreminama rastvora kadmijuma i velikim količinama MWCNT, tako da je minimiziran negativan uticaj na okolinu tokom eksperimentalnog rada.

Funkcionalizacija MWCNT etilendiaminom poboljšava kompatibilnost između MWCNT i PMMA, tako da su dobijeni kompoziti sa unapređenim električnim i mehaničkim svojstvima u poređenju sa čistim polimerom. Kiseonične grupe na površini nanocevi kod oksidovanih MWCNT igraju ključnu ulogu za dobru disperziju u rastvaračima i za odlična svojstva prenosa naelektrisanja. U polimernoj matrici mnogo je važnija mogućnost amino grupa na površini nanocevi da grade kovalentne veze sa makromolekulima polimera, doprinoseći dobroj disperziji nanocevi u polimernoj matrici, kao i poboljšanju električnih i mehaničkih svojstava polimera. Električna provodljivost dobijenih kompozita je dobro korelisana sa disperzijom nanocevi u polimernoj matrici, pri određenom udelu nanocevi u polimeru. Mogućnost stvaranja različitih veza između nanocevi i polimera igra ključnu ulogu za dobijanje kompozita sa dobrim električnim i mehaničkim svojstvima, kao i sa dobrom optičkom transparentnošću.

U ovoj disertaciji prikazana je i uporedna studija elektrohemijskog ponašanja višeslojnih ugljeničnih nanocevi i ugljenika XC. Površina netretiranih ugljeničnih nanocevi je izuzetno hidrofobna, dok je kod netretiranog ugljenika XC umereno hidrofilna, i shodno tome njegova disperzija u vodi je stabilnija. Kapacitivnost dvojnog sloja netretiranog ugljenika XC je veća nego kod netretiranih nanocevi, dok su svojstva prenosa naelektrisanja svih ispitivanih ugljenika loša. Efikasna oksidacija površine ugljeničnih materijala može se postići u smeši HNO_3 i H_2SO_4 , ali ne u samoj HNO_3 . Tretman u smeši kiselina dovodi do masivne funkcionalizacije ugljenične površine i razdvajanja snopova nanocevi. Kao rezultat, dobija se povećana elektrohemijski aktivna površina, mogućnost skladištenja naelektrisanja, i poboljšana svojstva prenosa naelektrisanja. Elektrohemijska svojstva ugljeničnih nanocevi zavise od njihove morfologije. Svojstva prenosa naelektrisanja su bolja na nanocevima sa naboranim zidovima, tj. na onima sa strukturom bambusa, u odnosu na nanocevi sa glatkim zidovima. Iako se elektrohemijska svojstva oksidovanog ugljenika XC približavaju svojstvima MWCNT, ugljenične nanocevi su superiornije, posebno što se tiče svojstava prenosa naelektrisanja kod MWCNT sa strukturom koja je slična strukturi bambusa.

Uporedno ispitivanje elektrohemijskih svojstava oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi pokazuje da modifikacija MWCNT

pomoću etilendiamina dovodi do neznatnog opadanja provodljivosti sloja, slabljenja svojstava prenosa naelektrisanja i prividne kapacitivnosti. Zahvaljujući modifikaciji MWCNT etilendiaminom, pH_{pzc} vrednost je pomešana ka višim vrednostima, što rezultuje u značajnom porastu količine vezanih Pt nanočestica. Pt nanočestice sintetizovane poliolnom metodom, sa srednjom veličinom od $2,5 \pm 0,5$ nm i bez vidljive aglomeracije, homogeno su raspodeljene na modifikovanoj podlozi ugljenika. Ovako dobijeni katalizator ima veliku elektrohemijski aktivnu površinu, koja iznosi $52 \text{ m}^2/\text{g Pt}$.

Funkcionalizacija MWCNT pomoću dapsona omogućila je da dobijeni materijal bude rastvoran u fiziološkim uslovima i da se koristi za biološka ispitivanja. Pokazano je da je dap-MWCNT kompleks brzo vezan i fagocitovan od strane PMØ, slično kao i kontrolni uzorak o-MWCNT, ali je njegov biološki efekat drugačiji. Naime, kontrolni uzorak o-MWCNT indukuje apoptozu PMØ odmah posle ingestije nanocevi, usled oksidativnog stresa, a apoptoza je pojačana prisustvom rastvornog dapsona. Nasuprot tome, apoptoza PMØ koja prati ingestiju dap-MWCNT je odložena. Ovi rezultati mogu imati uticaja na potencijalnu terapijsku primenu dapsonom modifikovanih nanočestica u tretmanu lepre i ostalih intracelularnih infekcija osetljivih na dapson. U tom kontekstu, selektivna akumulacija dapsona u MØ, koje su rezervoar za intraćelijsku *Mycobacteria*, može povećati lokalnu koncentraciju leka i stoga ga učiniti efikasnijim. Ovakav prilaz može redukovati sistemsku toksičnost dapsona. Apoptoza inficiranih ćelija koju indukuje dap-MWCNT kompleks može doprineti eradikaciji infekcije.

Na osnovu izloženog izvedeni su sledeći opšti zaključci:

- razvijena je metoda funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi različitim aminima pri kojoj je vreme reakcije smanjeno u odnosu na već postojeće metode;
- amino-funkcionalizacija nanocevi poboljšava njihovu disperzibilnost u organskim rastvaračima i polimerima i smanjuje njihovu citotoksičnost;
- uvedene amino-grupe na površinu nanocevi poboljšavaju sorpciona svojstva materijala i otvaraju mogućnost upotrebe kao nosača katalizatora;
- oksidovane ugljenične nanocevi su superiornije od oksidovanog ugljenika XC i amino-funkcionalizovanih MWCNT, u pogledu elektrohemijskih svojstava posebno svojstava prenosa naelektrisanja;
- dobijeni su kompozitni materijali na bazi funkcionalizovane nanocevi/PMMA sa poboljšanim mehaničkim i električnim svojstvima, kao i poboljšanom disperzijom nanocevi u polimernoj matrici;
- konjugacija ugljeničnih nanocevi dapsonom je omogućila ispitivanje selektivnog dopremanja leka do ciljnih ćelija, kao što su ćelije fagocitnog sistema (makrofage). Selektivna akumulacija dapsona u makrofagama, koji su rezervoar za intraćelijsku *Mycobacteria*, može povećati lokalnu koncentraciju leka i stoga ga učiniti efikasnijim u tretmanu lepre i ostalih intracelularnih infekcija osetljivih na ovaj lek.

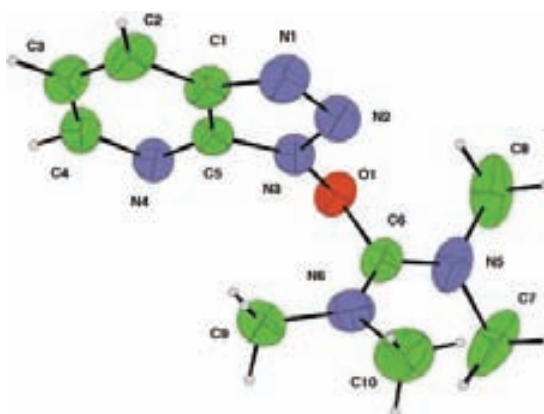
8.2 Pravci daljeg istraživanja

Teorijski i eksperimentalni rad u okviru ove disertacije, pored postignutih rezultata, ukazao je i na nove pravce istraživanja na koje bi trebalo potražiti odgovore u budućem radu, a to su:

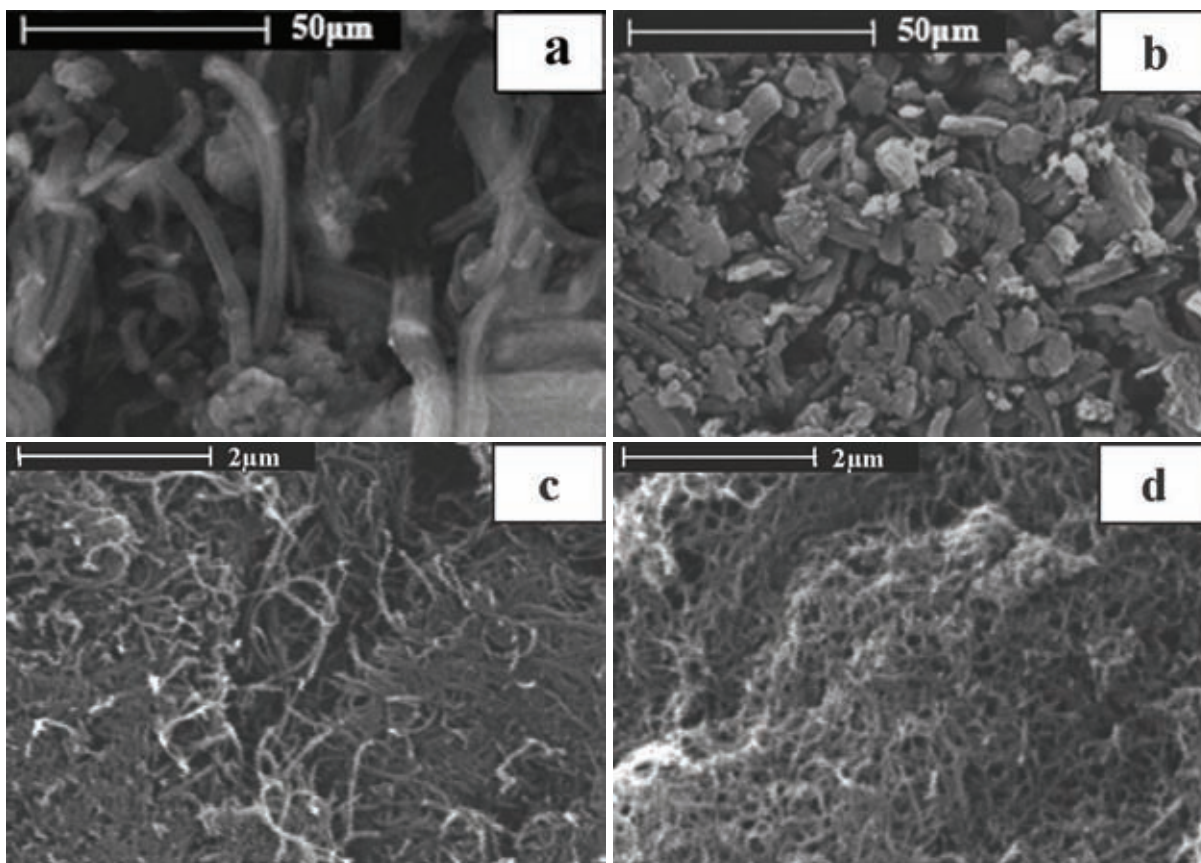
- genotoksičnost amino-funkcionalizovanih uzoraka;
- sorpcija nekog drugog teškog metala iz vode ili iz multikomponentne smeše metalnih katjona na oksidovanim i amino-funkcionalizovanim nanocevima;
- optička svojstva nanokompozita MWCNT/PMMA pri manjim udelima netretiranih i modifikovanih nanocevi u cilju primene u optičkim vlaknima;
- aktivnost dobijenog katalizatora amino-funkcionalizovane MWCNT/Pt za reakcije redukcije kiseonika, oksidacije metanola i mravlje kiseline;
- efekat nanocevi funkcionalizovanih dapsonom na produkciju azot(II)-oksida i proinflamatornih citokina, kao što su interleukin 1 i interleukin 6.

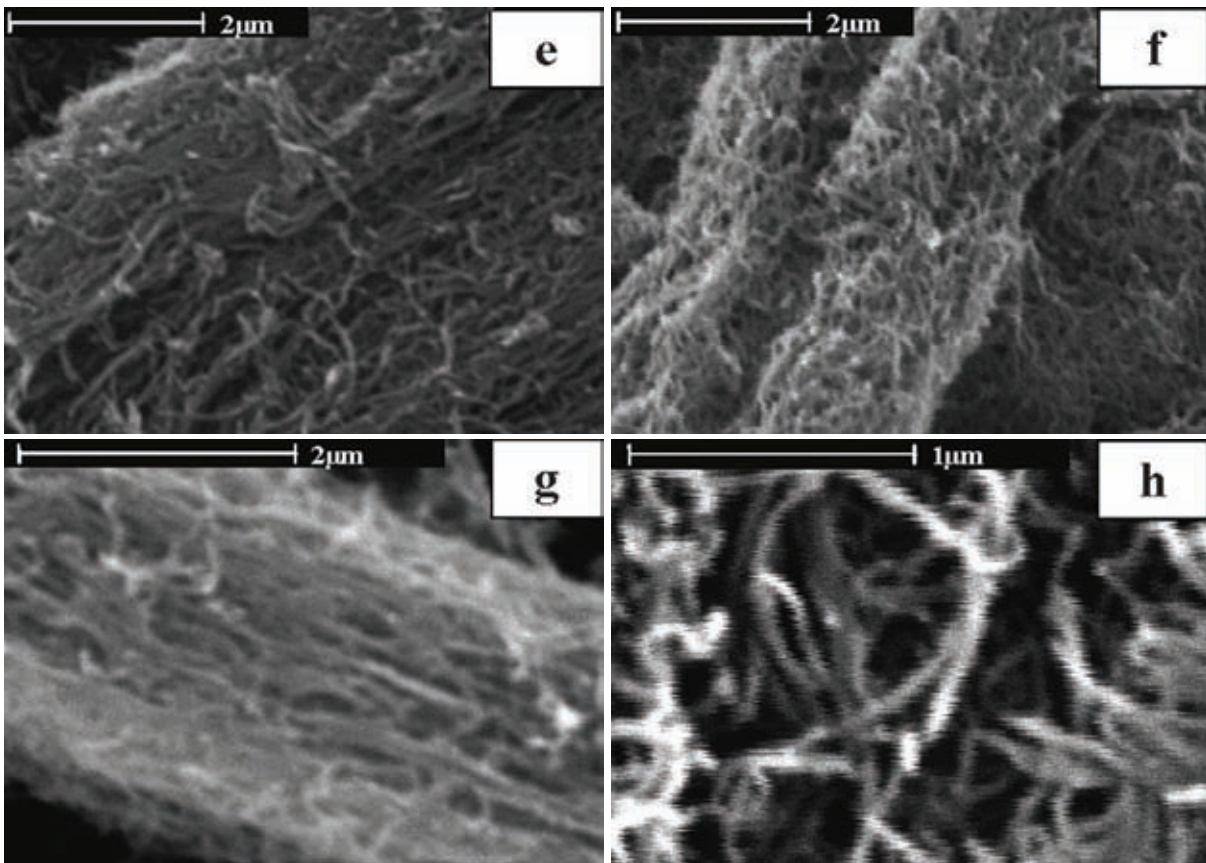
DODATAK A

Sinteza, karakterizacija i citotoksičnost amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi

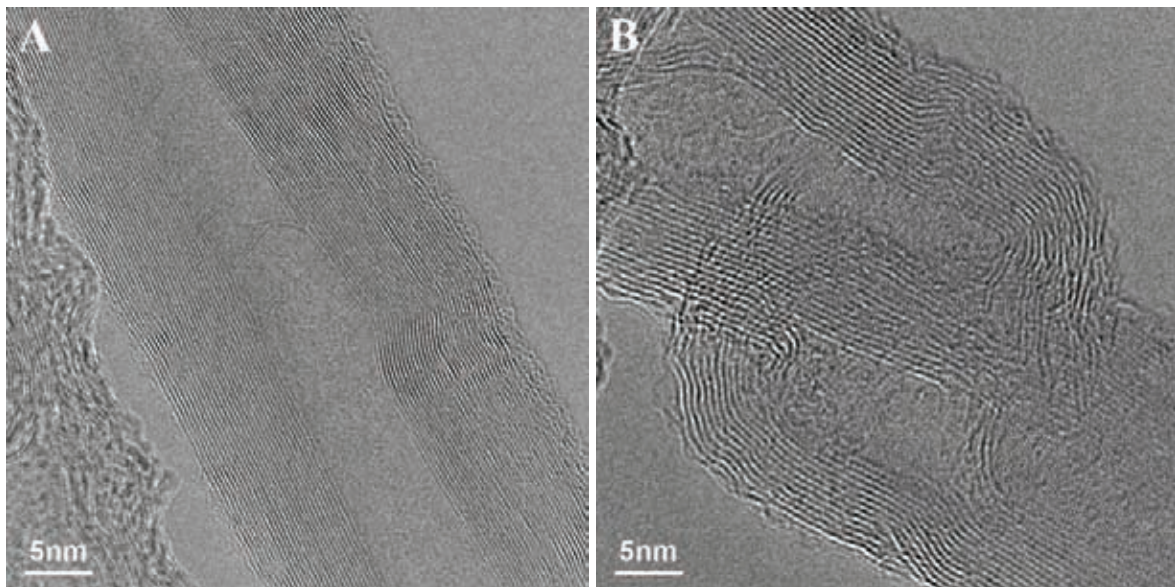


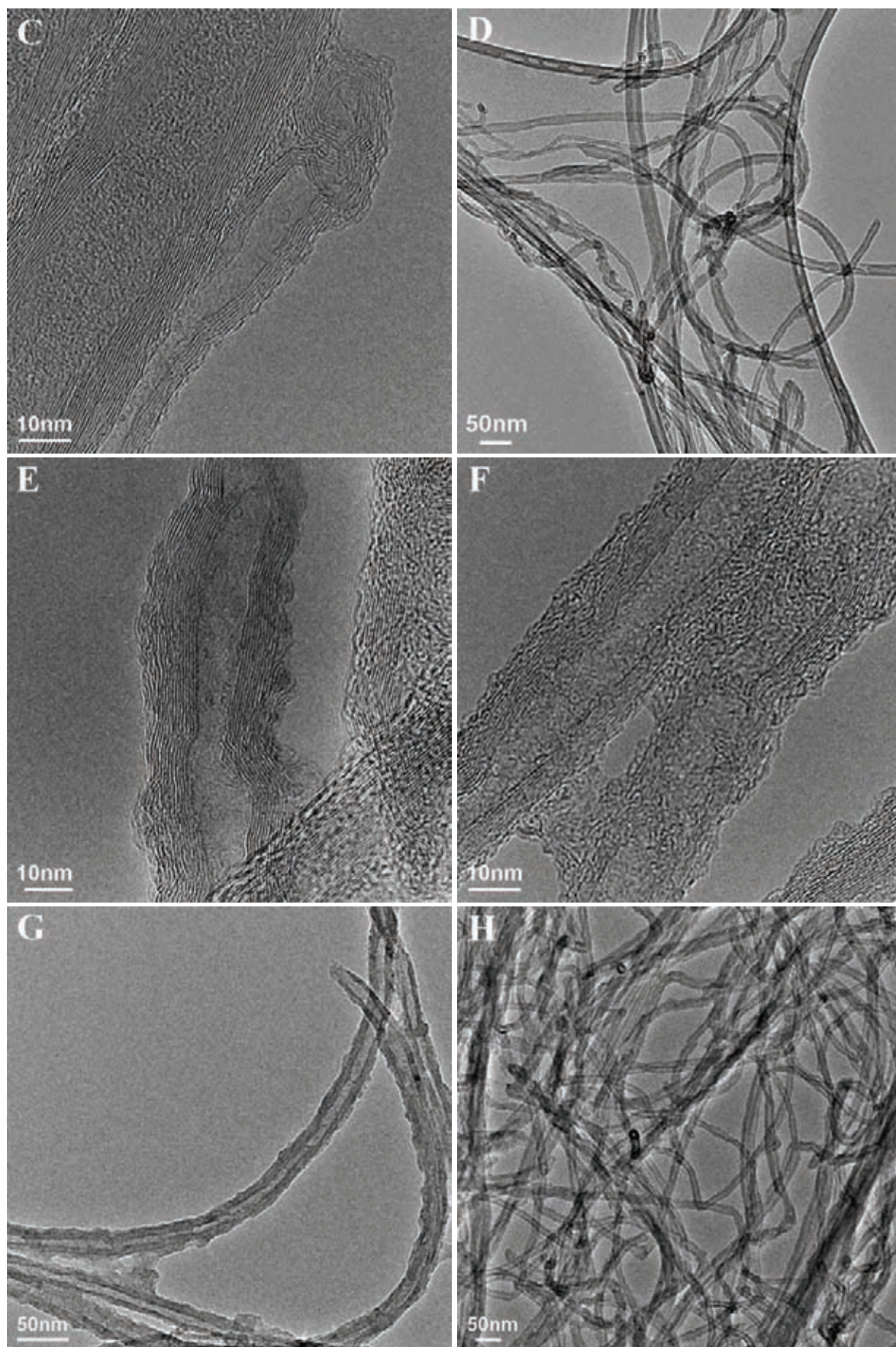
Slika A1. Strukturna formula N-HATU-a.

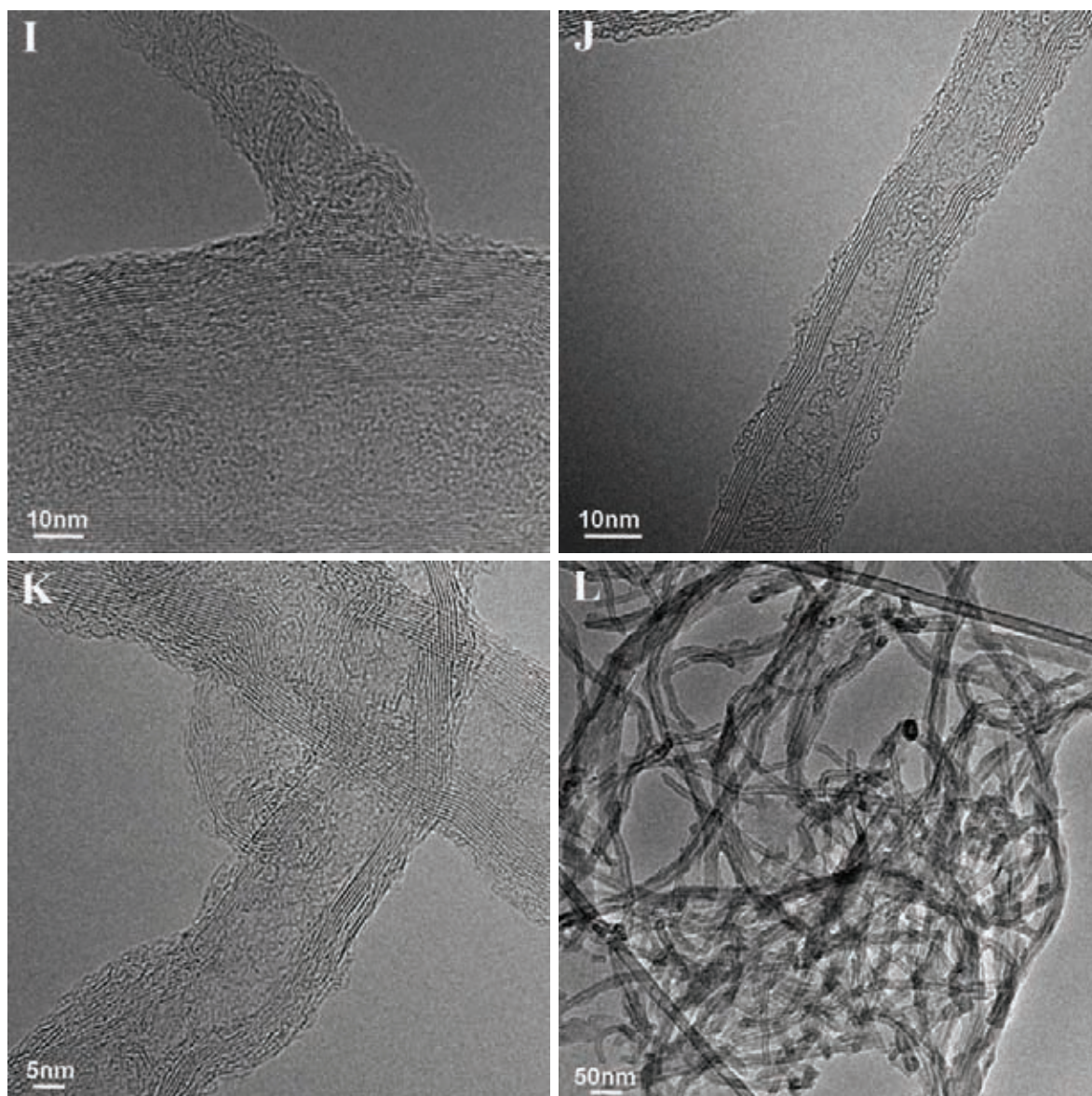




Slika A2. Reprezentativne SEM slike (a) n-MWCNT; (b), (h) p-MWCNT; (c) o-MWCNT; (d) e-MWCNT; (e) h-MWCNT; (f) d-MWCNT; (g) t-MWCNT.





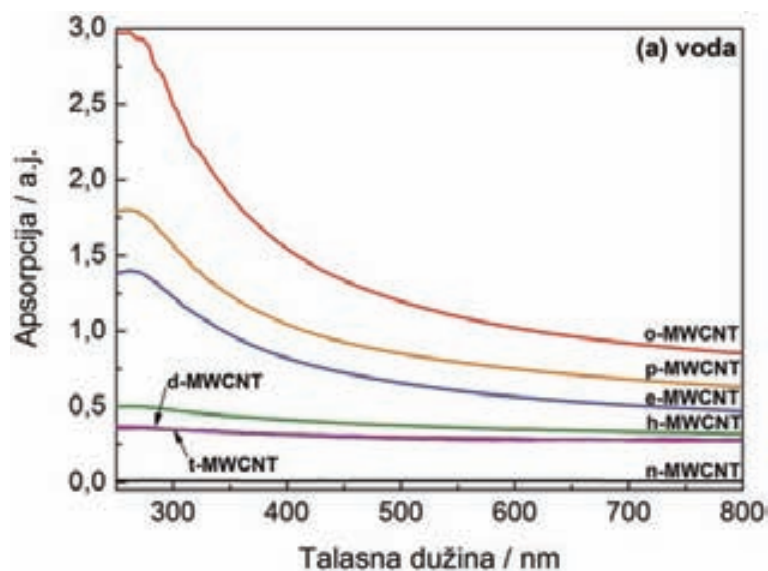


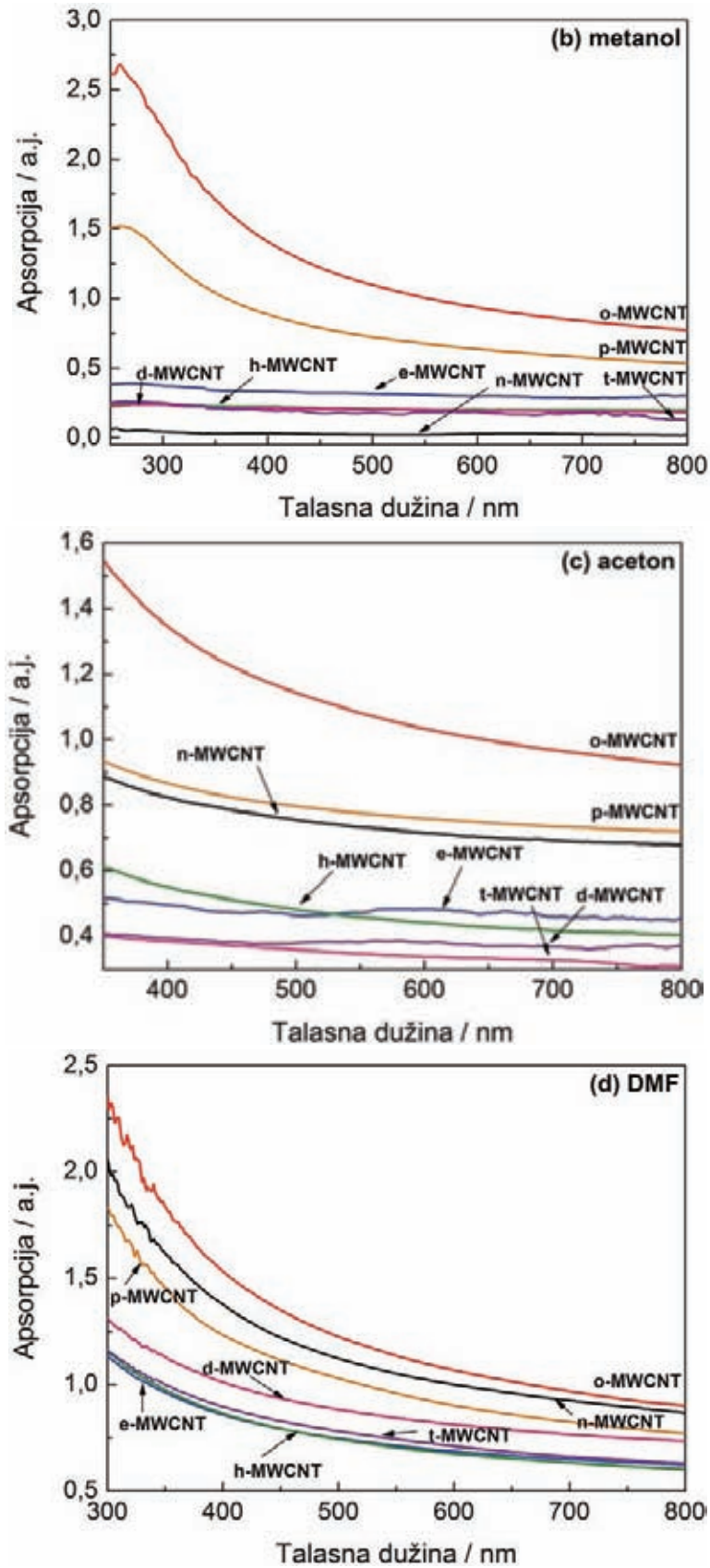
Slika A3. Reprezentativne TEM slike (a)-(d) n-MWCNT, (e)-(h) o-MWCNT, (i)-(l) amino-funkcionalizovane MWCNT.

Tabela A1. Disperzibilnost MWCNT u različitim rastvaračima posle različitih vremena.

Rastvarač	Vreme	n-MWCNT	o-MWCNT	e-MWCNT	h-MWCNT	d-MWCNT	t-MWCNT	p-MWCNT
Voda	6 h	-	+++	+++	++	++	++	+++
Metanol	6 h	-	+++	++	+	+	+	+++
Aceton	6 h	+++	+++	++	++	++	++	+++
DMF	6 h	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Voda	24 h	-	+++	++	+	+	+	+++
Metanol	24 h	-	+++	+	-	-	-	+++
Aceton	24 h	+	+++	+	+	+	+	+++
DMF	24 h	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Voda	1 nedelja	-	+++	+	-	-	-	++
Metanol	1 nedelja	-	+++	-	-	-	-	++
Aceton	1 nedelja	-	+++	-	-	-	-	++
DMF	1 nedelja	+++	+++	++	++	++	++	+++
Voda	4 nedelje	-	+++	-	-	-	-	++
Metanol	4 nedelje	-	+++	-	-	-	-	++
Aceton	4 nedelje	-	+++	-	-	-	-	+
DMF	4 nedelje	+++	+++	++	++	++	++	+++

(+++) kompletno dispergovane; (++) parcijalno dispergovane; (+) većinom istaložene; (-) kompletno istaložene

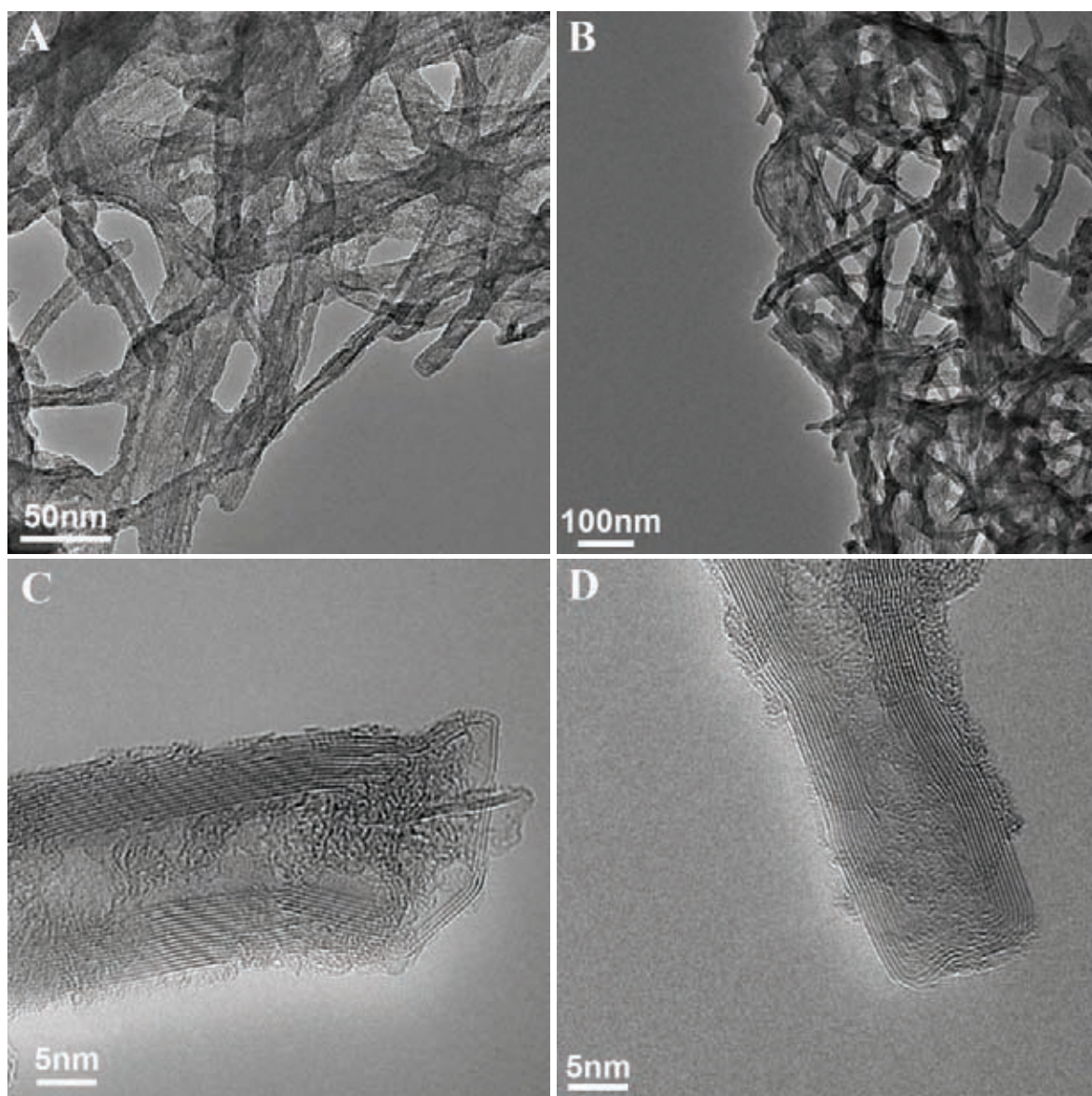




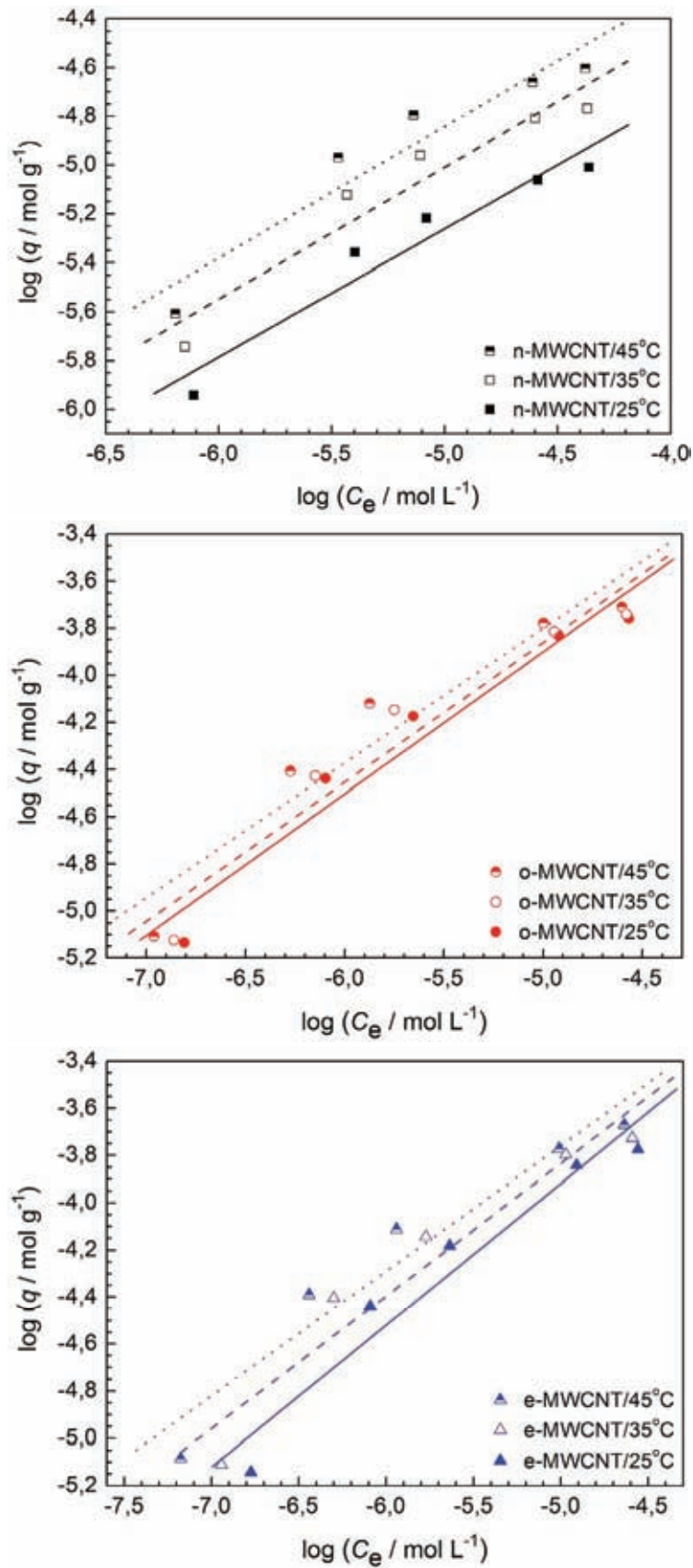
Slika A4. UV spektri uzoraka u: (a) vodi, (b) metanolu, (c) acetonu i (d) DMF-u, pri koncentraciji od 100 $\mu\text{g/ml}$.

DODATAK B

Uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora pomoću oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi



Slika B1. TEM slike e-MWCNT nakon adsorpcije Cd^{2+} jona.



Slika B2. Freundlichove izoterme za sorpciju Cd²⁺ jona na n-MWCNT, o-MWCNT i e-MWCNT na 25, 35 i 45 °C. ($m/V = 100 \text{ mg/l}$, pH 8).

Tabela B1. Rezultati iz literature za adsorpcije Cd²⁺ jona različitim sorbentima.

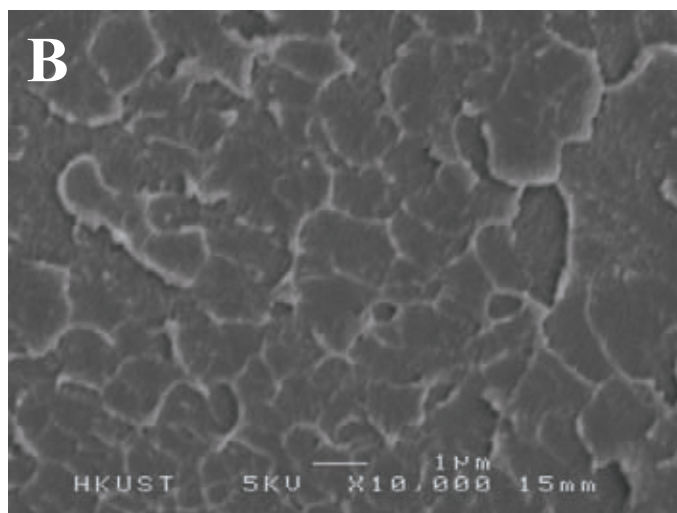
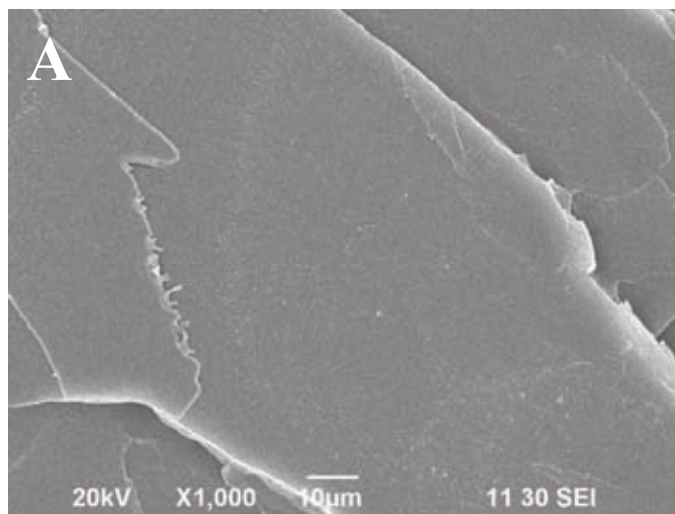
Adsorbent	q_{\max} (mg/g)	b (l/mol)	Literatura
ugljenične nanocevi			
CNT (HNO ₃)	3,616	2960665	[1]
CNT (KMnO ₄)	11,0	-	[2]
ugljenik			
SDS-modifikovani ugljenik	263,2	-	[3]
CTAB-modifikovani ugljenik	279,5	-	
kompozit aktivni ugalj/zeolit	161,9	12000	[4]
aktivni ugalj	7,68	110735	[5]
nanougalj	12,2	696942	[6]
nanoporozni ugalj	80,2	2068344	
pepeo			
leteći pepeo	8,00	-	[7]
leteći pepeo tipa Afsin-Elbistan	0,2949	20166354	[8]
biomasa			
zrnasta biomasa	60,0	1,5	[9]
biomasa od pivskog kvasca tretinara etanolom	31,75	10341,72	[10]
suva biomasa modifikovana gljivama <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	27,79	-	[11]
poljoprivredni otpad			
skrob modifikovan ćilibarnom kiselinom	12,4	12,7	[12]
aktivirani mulj	18	-	[13]
<i>Nocardia amarae</i> na aktiviranom mulju	34,7	-	
kora od ananasa	14,2	5490	[14]
ugalj životinjskog porekla	67,78	-	[15]
crveni mulj	108,6	904	[16]
oklop raka	198,97	-	[17]
alge			
<i>Sargassum muticum</i>	99	17985	[18]
bakterije			
procedena <i>Citrobacter</i> MCM B-181	43,48	4496,4	[19]
neorganski materijali			
Nanokristali tipa akaganéite	66,72	20919,5	[20]
silika			
silika gel funkcionalizovan tris(2-aminoetil) aminom	36,42	-	[21]
mikroporozni titanosilikat ETS-10	97,8	8220	[22]
polimeri			
poli(GMA-co-EGDMA)	75,31	-	[23]
modifikovani hitozan	38,5	3035,07	[24]
komercijalne smole			
Amberlite 200	224,8	-	[25]
Amberlite IR-120 smola	101,1	1012,2	[26]
e-MWCNT	25,7	465265	Ova studija

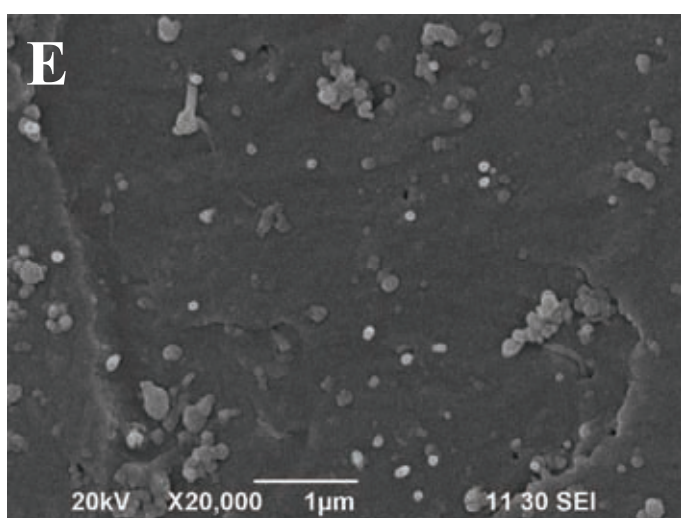
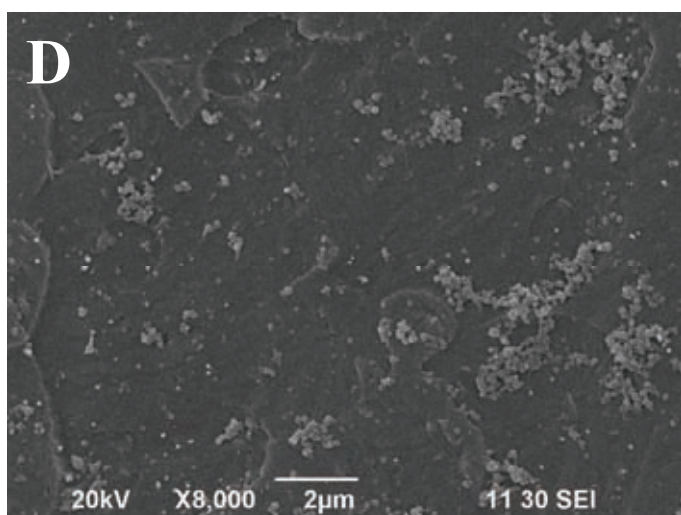
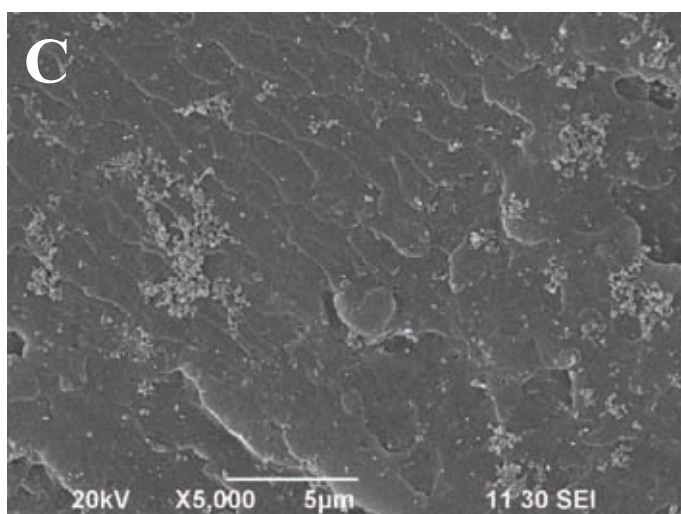
Literatura

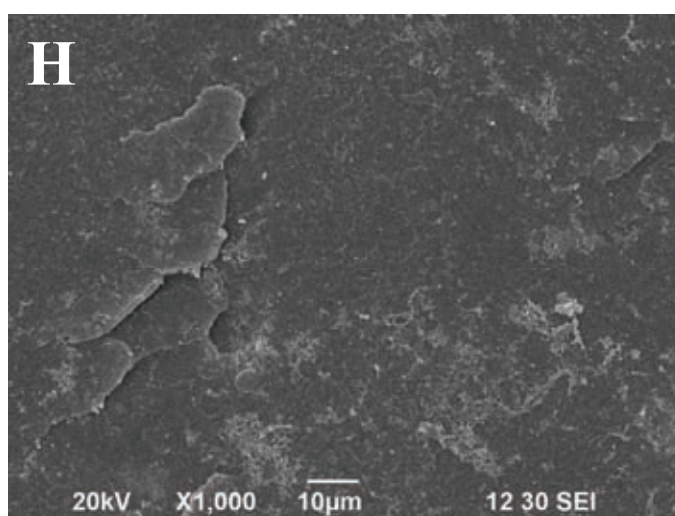
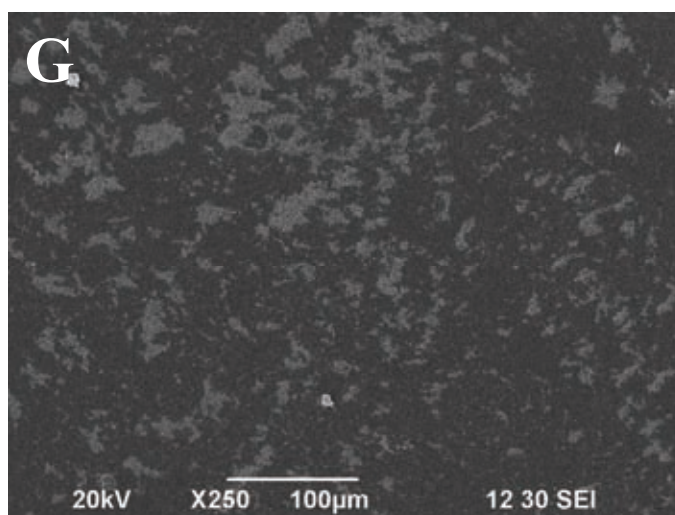
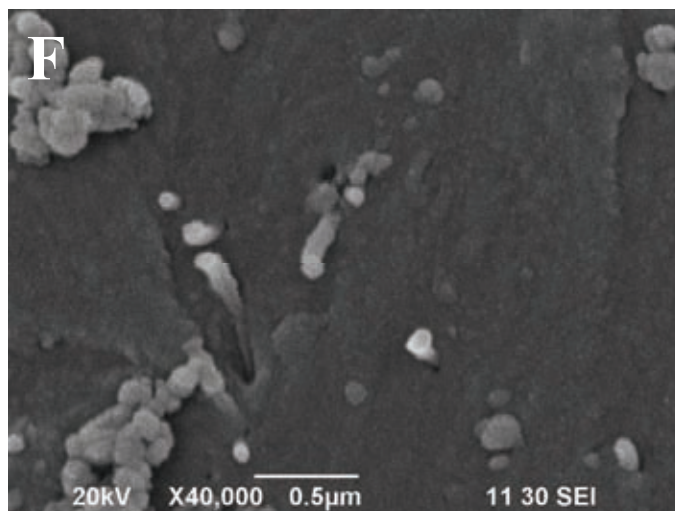
- [1] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, C. Liang, J. Qiu, *Langmuir* 24 (2008) 11701–10.
- [2] Y.H. Li, S. Wang, Z Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, *Carbon* 41 (2003) 1057–62.
- [3] M. Nadeem, M. Shabbira, M.A. Abdullah, S.S. Shah, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 365–70.
- [4] V.K. Jha, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 148–53.
- [5] R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero Coronado, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 205–11.
- [6] J.P. Ruparelia, S.P. Duttagupta, A.K. Chatterjee, S. Mukherji, *Desalination* 232 (2008) 145–56.
- [7] J. Ayala, F. Blanco, P. García, P. Rodríguez, J. Sancho, *Fuel* 77 (1998) 1147–54.
- [8] B. Bayat, *J. Hazard. Mater. B* 95 (2002) 275–90.
- [9] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 692–700.
- [10] Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenç, *Bioresource Technol.* 96 (2005) 103–9.
- [11] R. Say, A. Denizli, M.Y. Arica, *Bioresource Technol.* 76 (2001) 67–70.
- [12] D.K. Kweon, J.K. Choi, E.K. Kim, S.T. Lim, *Carbohydr. Polym.* 46 (2001) 171–7.
- [13] D.W. Kim, D.K. Cha, J. Wang, C.P. Huang, *Chemosphere* 46 (2002) 137–42.
- [14] S. Al-Asheh, F. Banat, R. Al-Omari, Z. Duvnjak, *Chemosphere* 41 (2000) 659–65.
- [15] D.C.K. Ko, J.F. Porter, G. McKay, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5819–29.
- [16] R. Apak, K. Güçlü, M.H. Turgut, *J. Colloid Interface Sci.* 203 (1998) 122–30.
- [17] H.K. An, B.Y. Park, D.S. Kim, *Water Res.* 35 (2001) 3551–6.
- [18] P. Lodeiro, B. Cordero, Z. Grille, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, *Biotechnol. Bioeng.* 88 (2004) 237–47.
- [19] P.R. Puranik, K. M. Paknikar, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 228–37.
- [20] E.A. Deliyanni, K.A. Matis, *Sep. Purif. Technol.* 45 (2005) 96–102.
- [21] X. Huang, X. Chang, Q. He, Y. Cui, Y. Zhai, N. Jiang, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 154–60.
- [22] L. Lv, M. P. Hor, F. Su, X.S. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 178–84.
- [23] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, *React. Funct. Polym.* 58 (2004) 139–47.
- [24] K.C. Justi, V.T. Fávere, M.C.M. Laranjeira, A. Neves, R.A. Peralta, *J. Colloid Interf. Sci.* 291 (2005) 369–74.
- [25] P. Brown, I.A. Jefcoat, D. Parrish, S. Gill, E. Graham, *Adv. Environ. Res.* 4 (2000) 19–29.
- [26] A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G. Arslan, *J. Colloid Interf. Sci.* 282 (2005) 20–5.

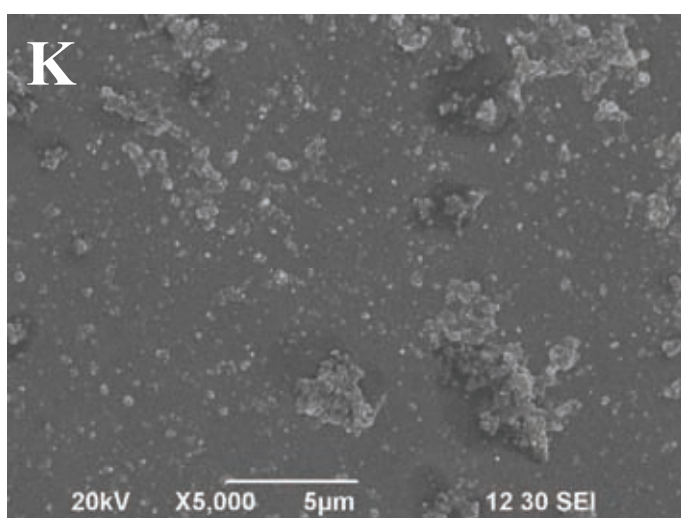
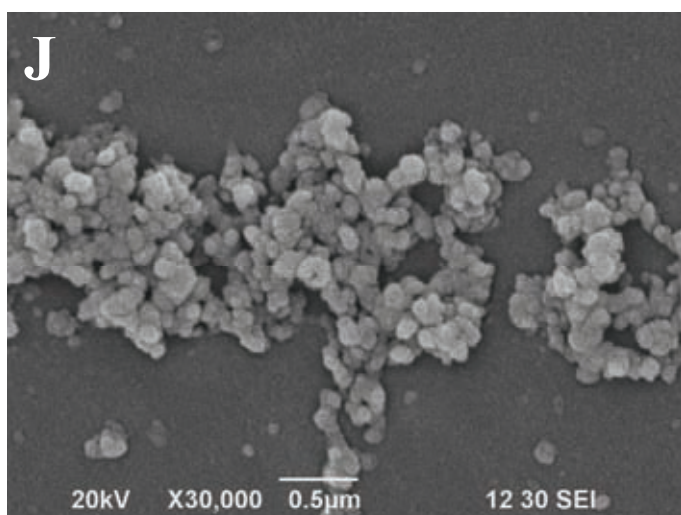
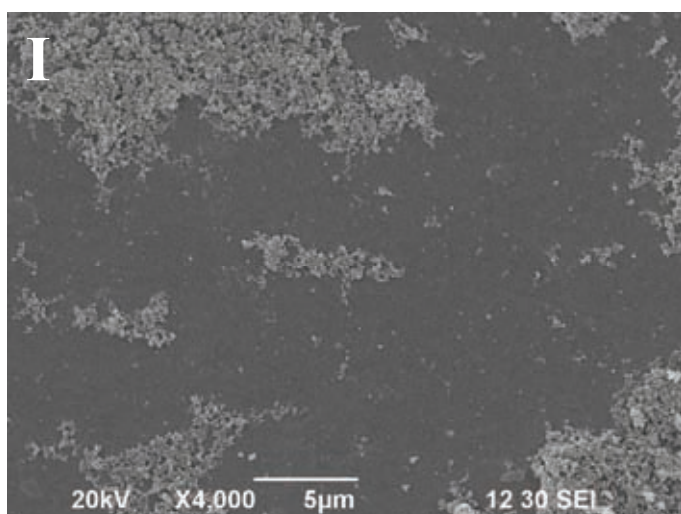
DODATAK C

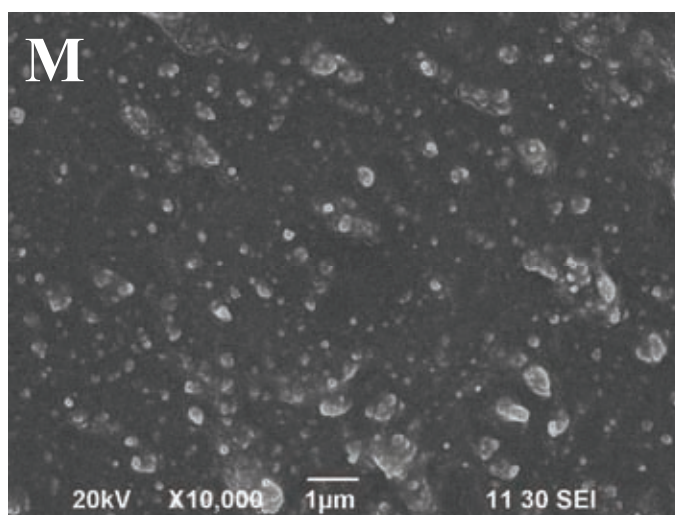
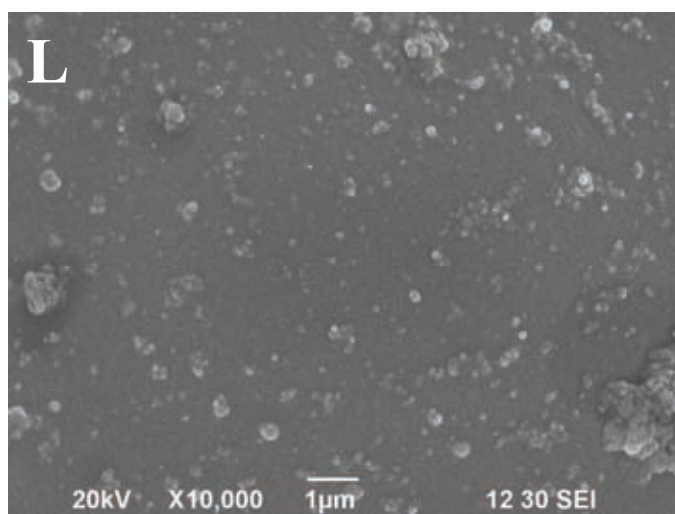
Poboljšanje disperzije, električnih i mehaničkih svojstava MWCNT/PMMA kompozita putem amino-funkcionalizacije nanocevi



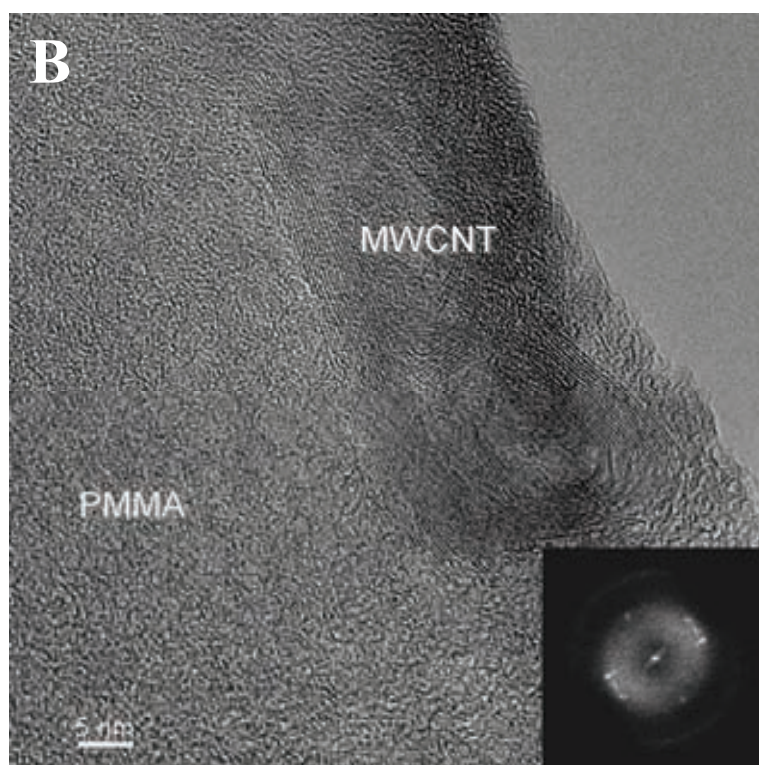
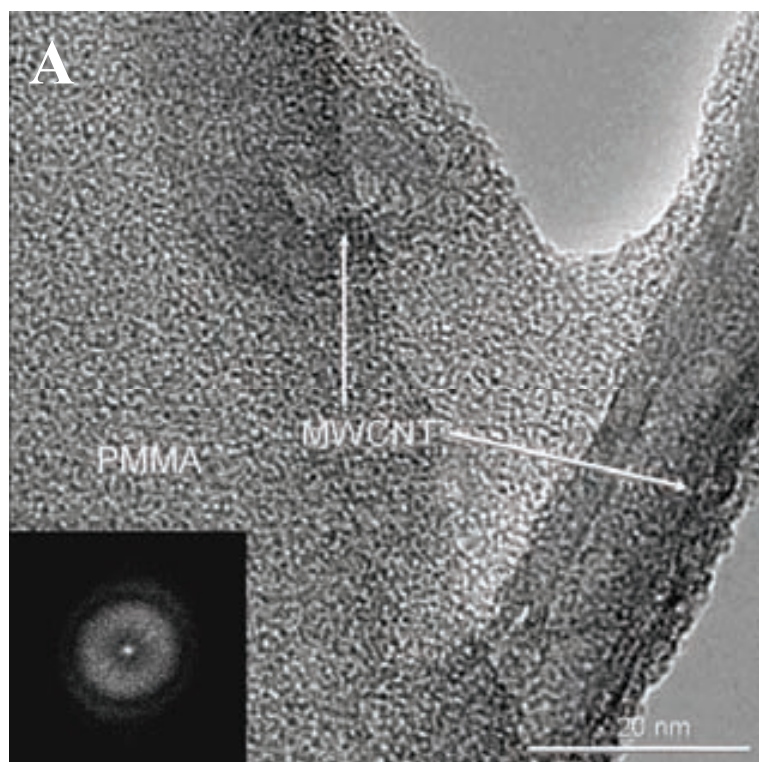


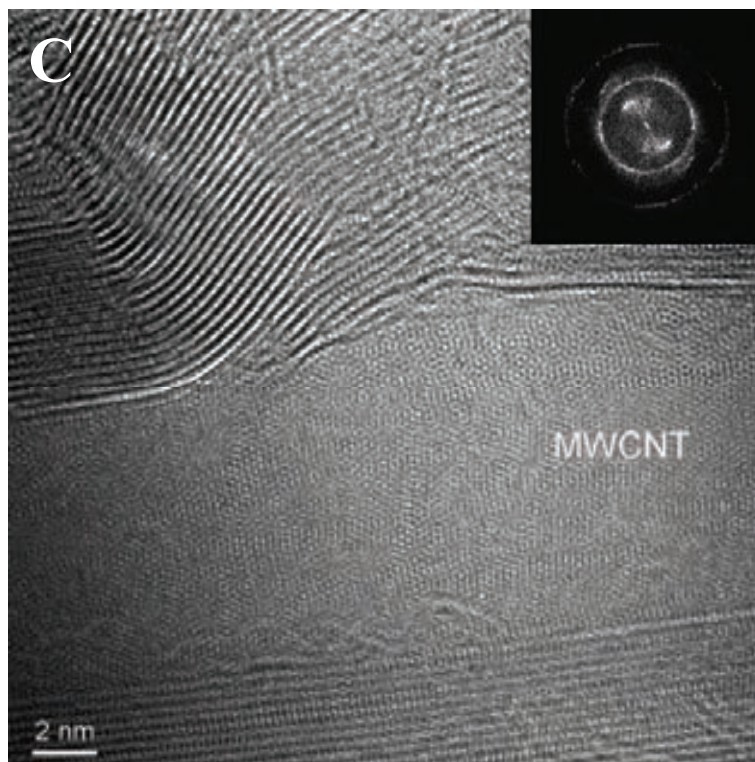






Slika C1. SEM slike prelomnih površina koje pokazuju disperziju nanocevi u PMMA: (a), (b) PMMA; (c)-(f) n-MWCNT/PMMA; (g)-(j) o-MWCNT/PMMA i (k)-(m) e-MWCNT/PMMA.

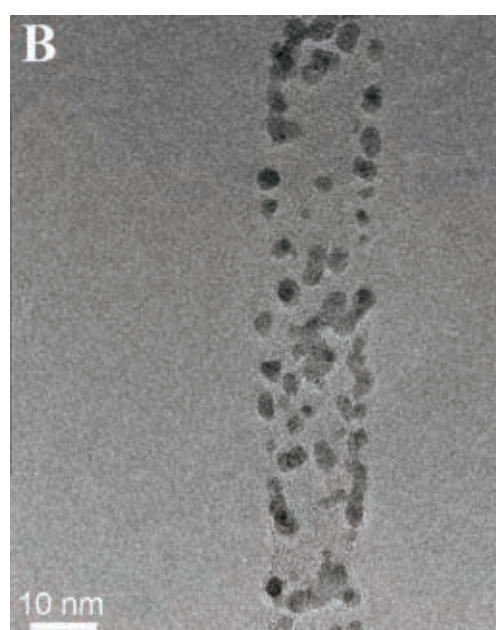
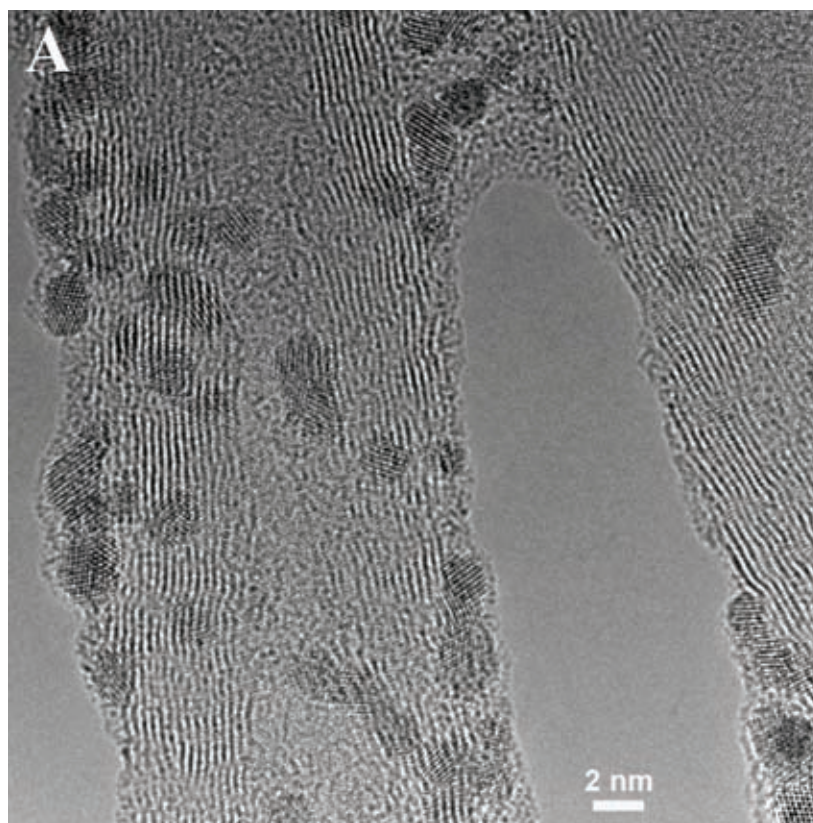


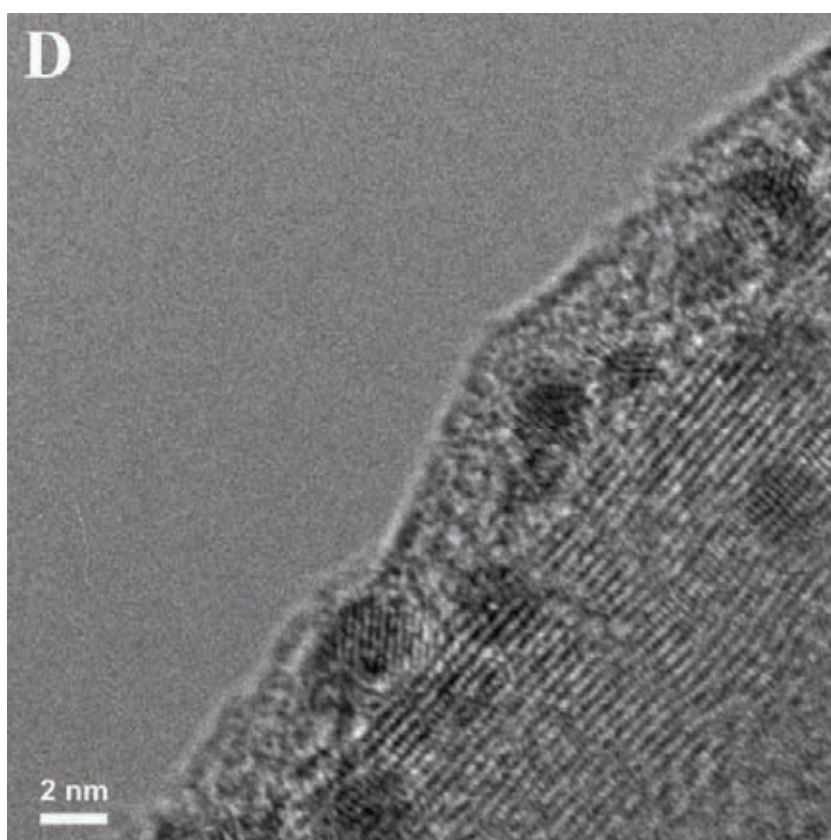
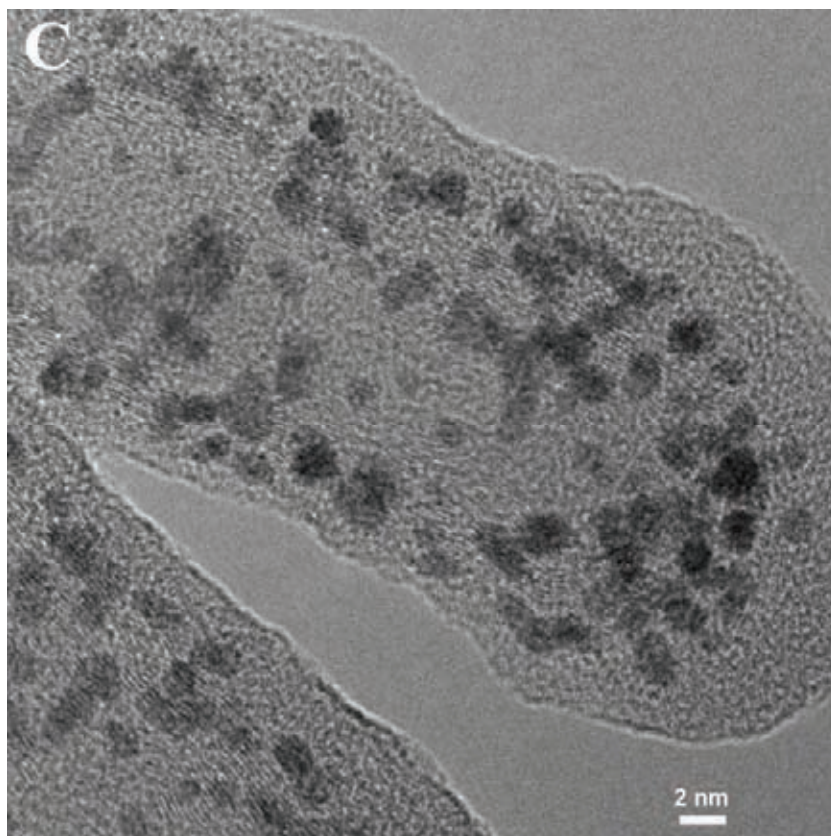


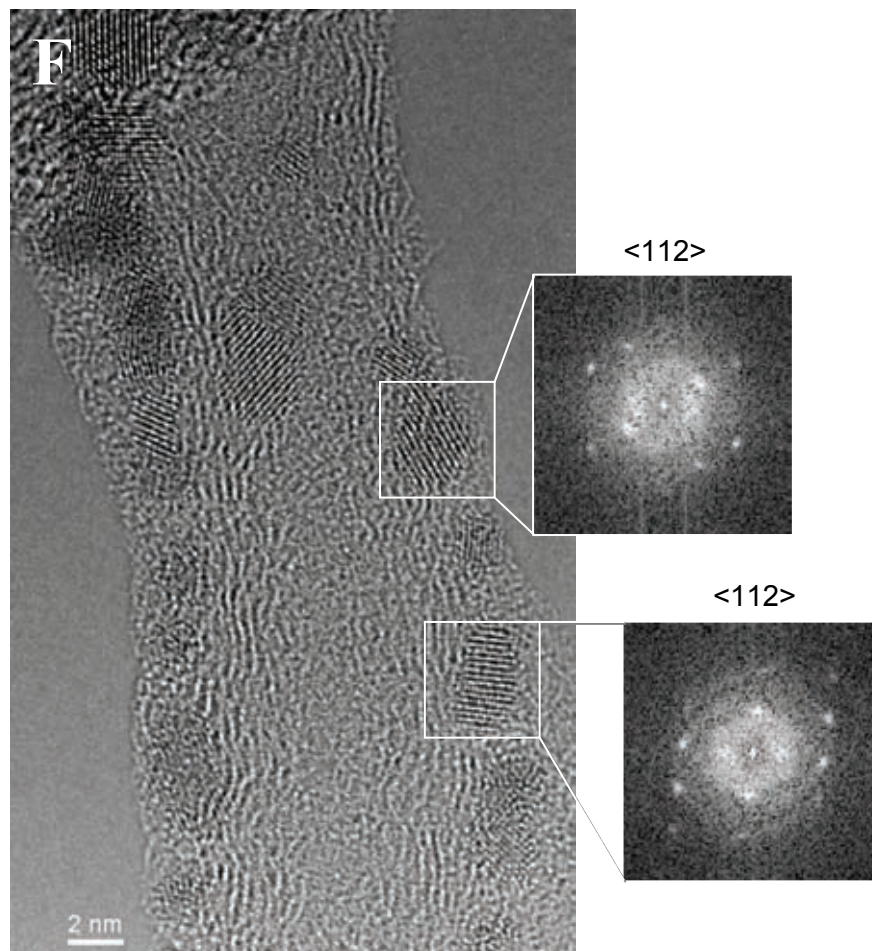
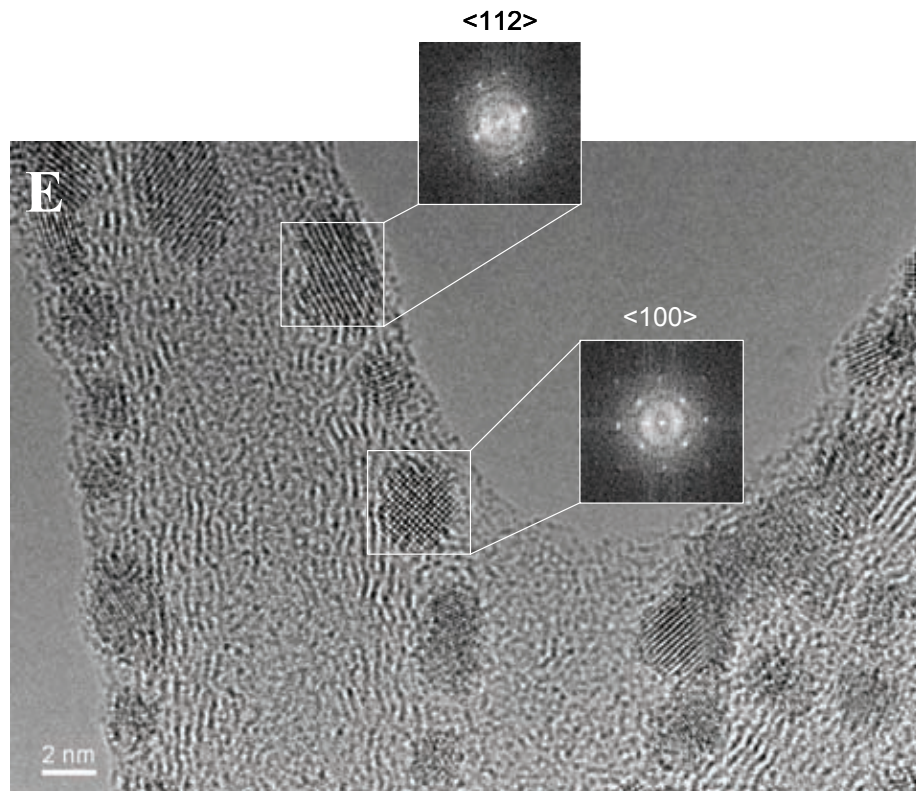
Slika C2. TEM slike (a)-(c) nanokompozita MWCNT/PMMA.

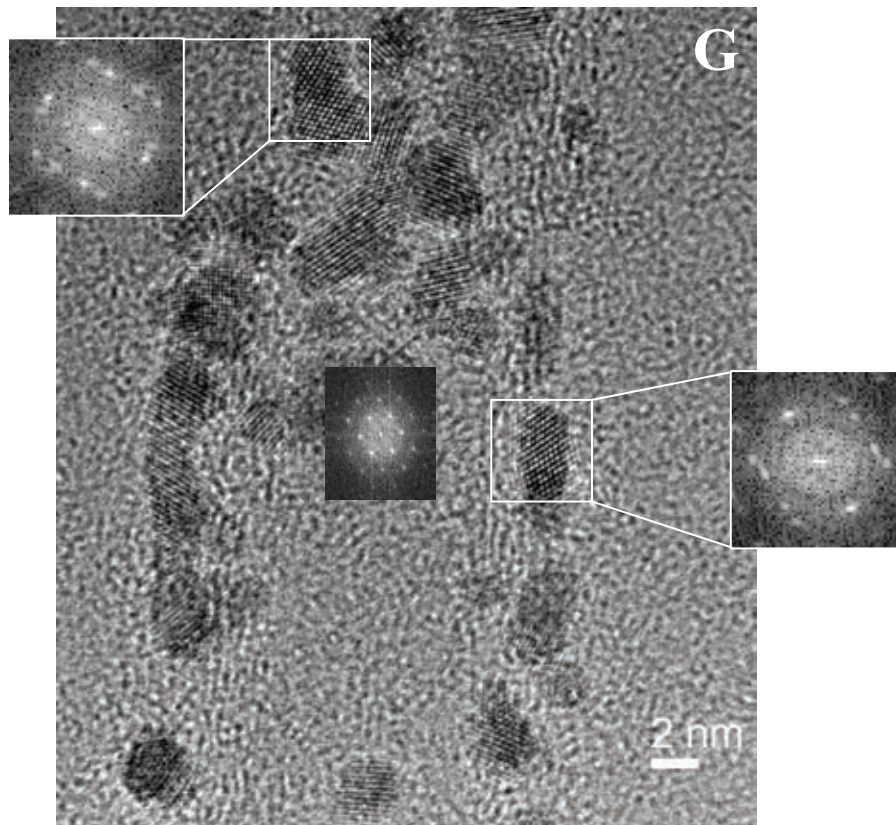
DODATAK D

Mogućnosti primene ugljeničnih nanocevi u elektrohemijским sistemima

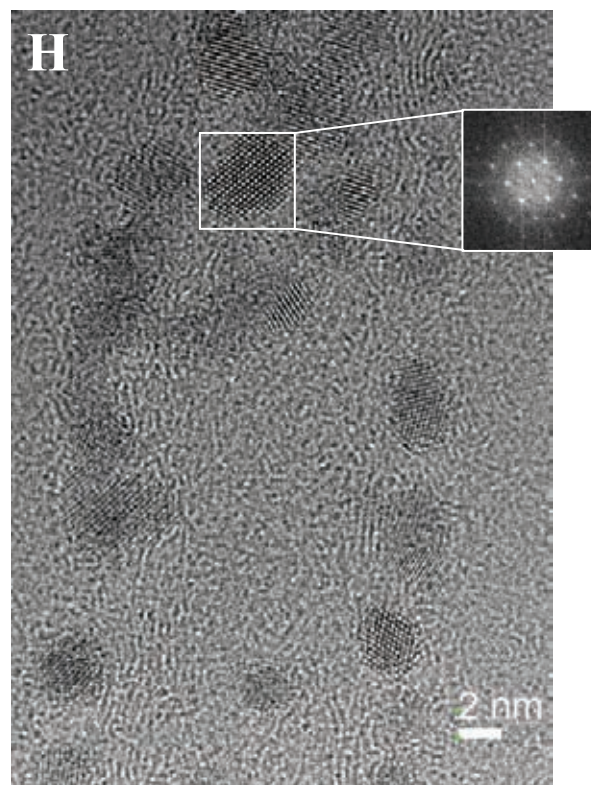






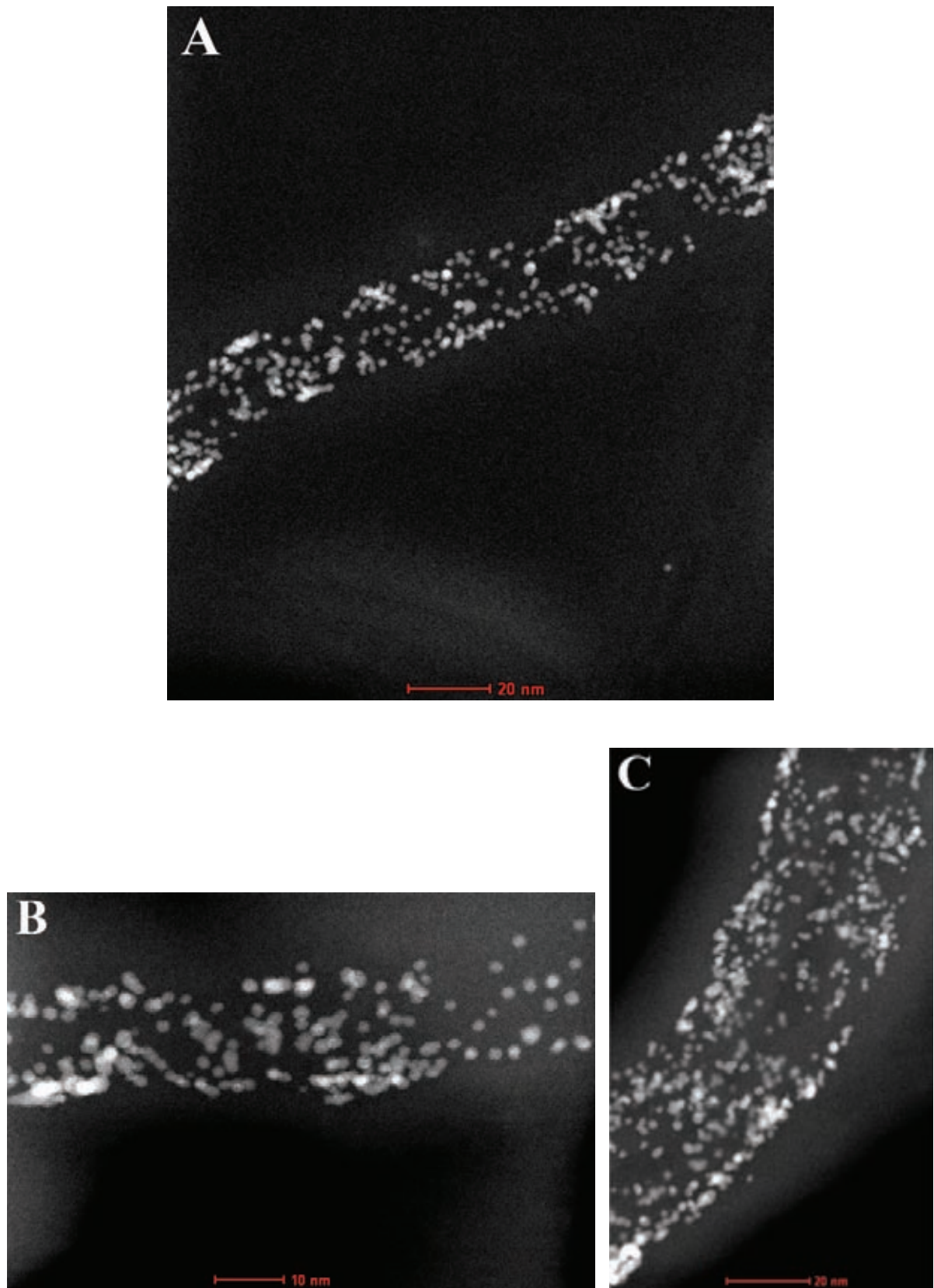


Digitalni difraktogrami pokazuju preklopljene nanočestice.



Digitalni difraktogram pokazuje nepreklopljene nanočestice.

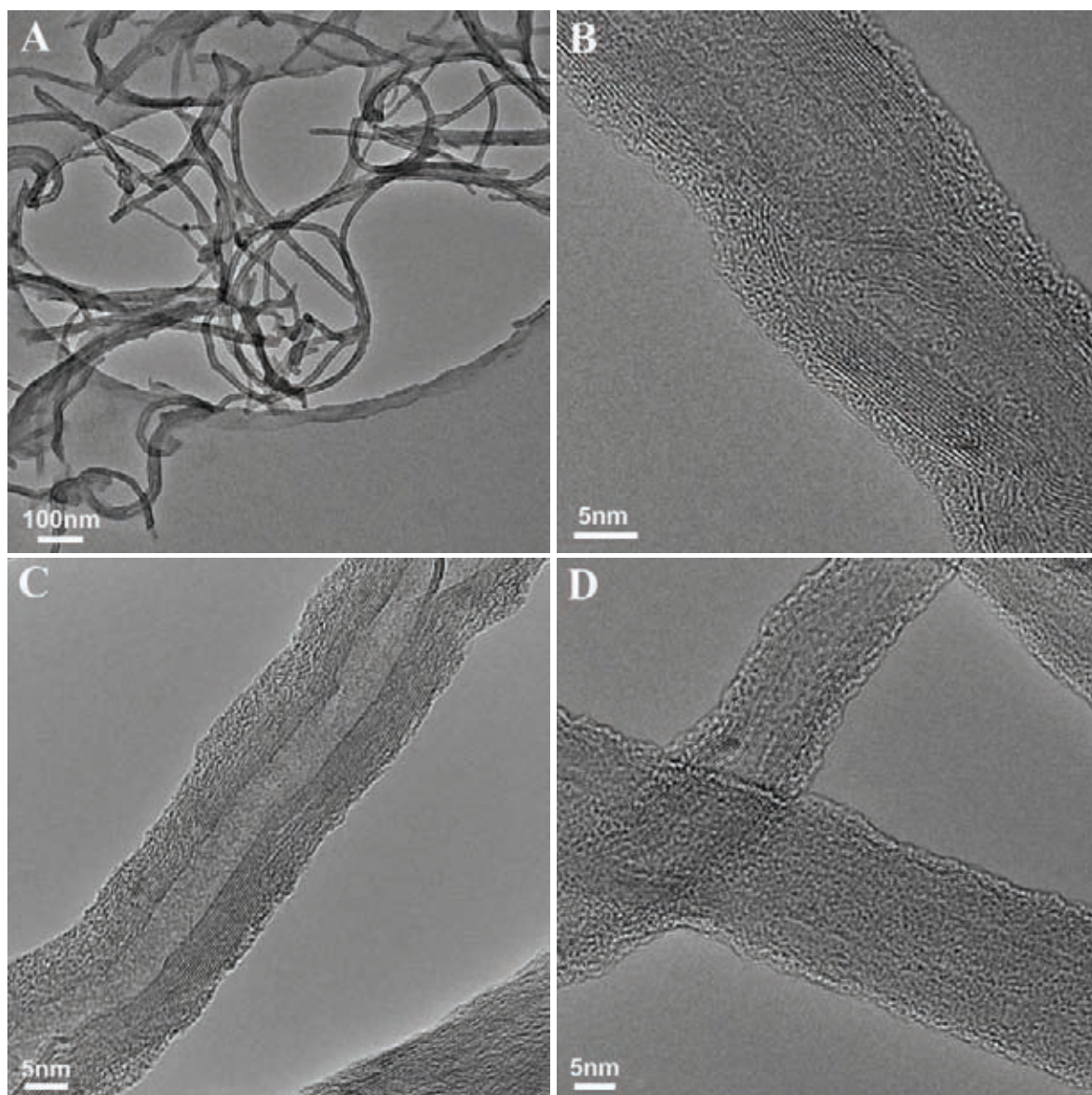
Slika D1. HRTEM slike Pt/e-MWCNT sa kristalnim fazama.



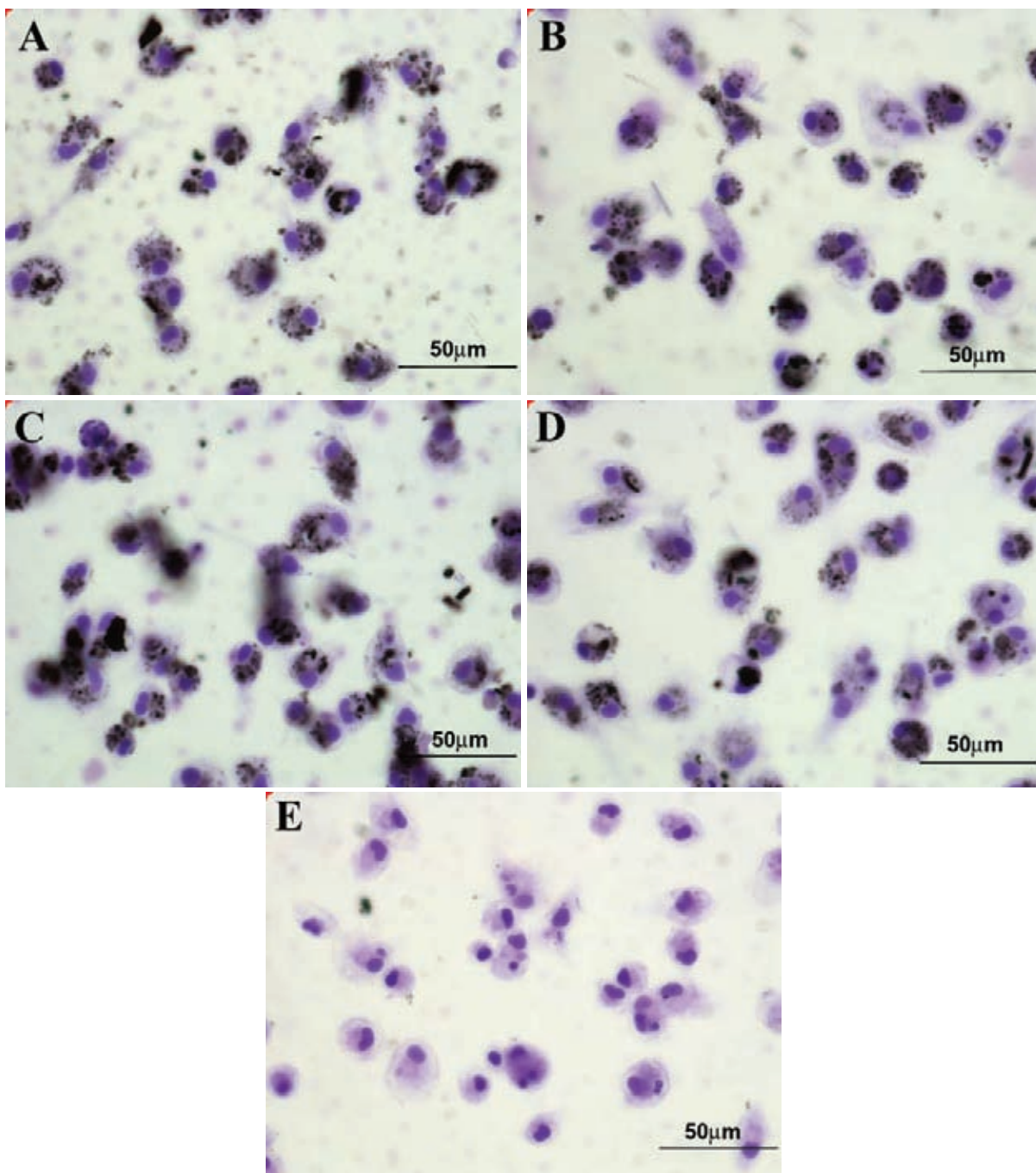
Slika D2. HAADF slike Pt/e-MWCNT.

DODATAK E

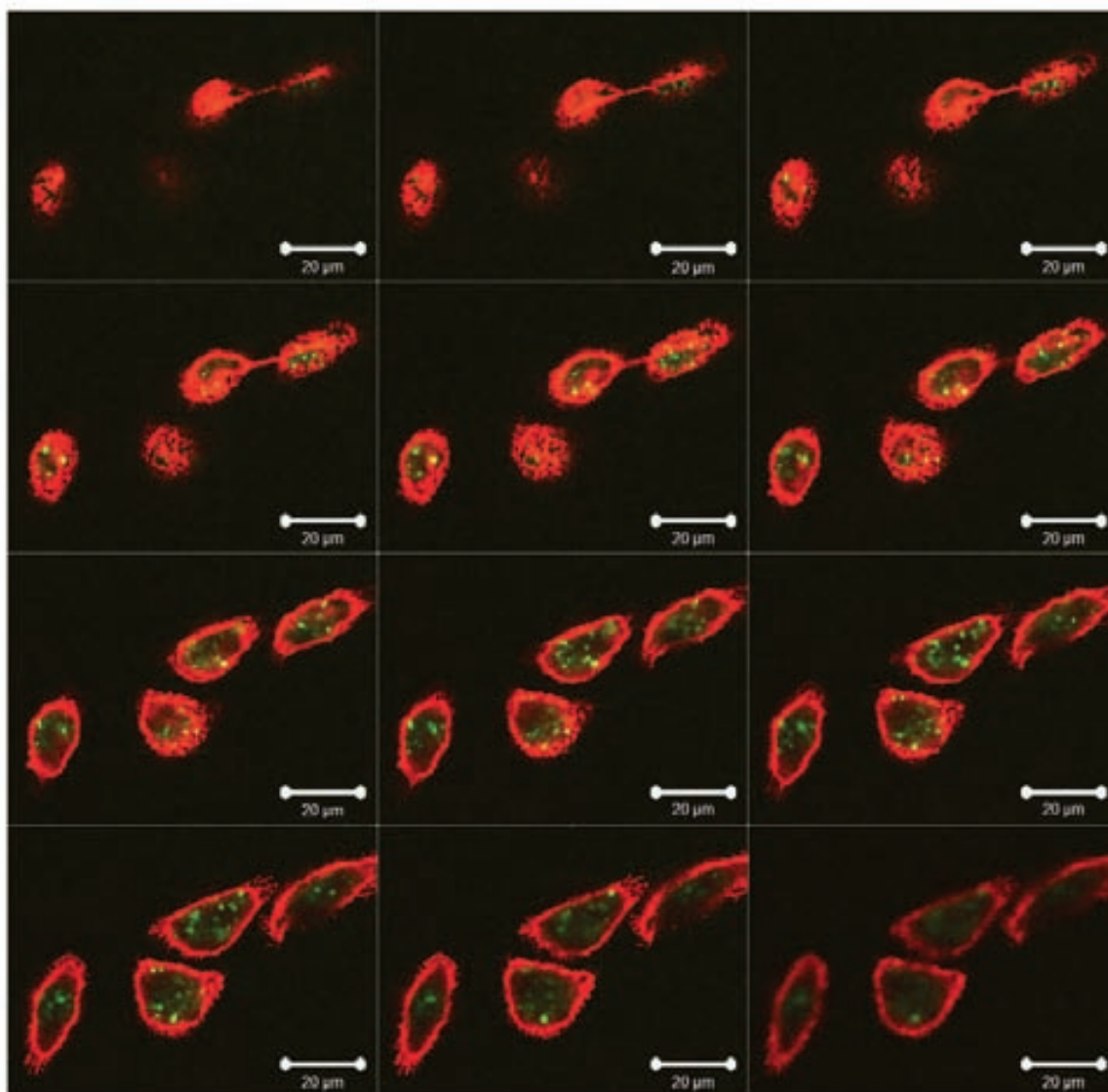
Odgovor makrofaga izolovanih iz peritoneuma na dapson koji je kovalentno vezan za površinu ugljeničnih nanocevi



Slika E1. Reprezentativne TEM slike dap-MWCNT.



Slika E2. Fagocitoza MWCNT. PMØ su kultivisane tokom 24 h sa: (a) dap-MWCNT (50 µg/ml), (b) dap-MWCNT (25 µg/ml), (c) o-MWCNT (42,5 µg/ml), (d) o-MWCNT (21,3 µg/ml) i dapsonom (3,75 µg/ml), a potom su obojene sa May-Grünwald-Giemsa.



Slika E3. Fagocitoza MWCNT. PMØ su kultivisane tokom 24 h sa dap-MWCNT:FITC na 37 °C, a potom su obojene sa CD11b-PE antitelom i analizirane pomoću konfokalne mikroskopije. Pomerajući fokus za po 1 μm sukcesivno, može se uočiti da se dap-MWCNT nalaze unutar ćelije.

Curriculum vitae - Goran Vuković

Adresa: Ul. Stanimira Ralovića 7, 32 300 Gornji Milanovac,
Republika Srbija
E-mail: goxyvk@yahoo.com
goran.vukovic@tmf.bg.ac.rs
Telefon: + 381 65 6646 222



Datum i mesto rođenja

- ◆ 14.08.1980.godine, Gornji Milanovac, Republika Srbija

Obrazovanje i radno iskustvo

- ◆ 2009 Licenca za projektovanje (Broj licence 371 H481 09)
- ◆ 2006 Stručni ispit
- ◆ 2006 do – Istraživač-doktorant na Tehnološko-metalurškom fakultetu
- ◆ 2005 do – Doktorske studije, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd
- ◆ Mart-Oktobar 2005 Asistent na projektu na Institutu za Hemijsko inženjerstvo, Tehnički univerzitet u Beču
- ◆ 1999-2004 Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, smer: Hemijsko inženjerstvo
- ◆ 2004 Diplomski rad: Ispitivanje procesa granulacije kvasca u fluidizovanim slojevima
- ◆ 1995-1999 Gimnazija „Takovski ustanak“ u Gornjem Milanovcu
- ◆ 1987-1995 Osnovna škola „Sveti Sava“ u Gornjem Milanovcu

Nagrade i priznanja

- ◆ 2009 Nagrada za najbolje usmeno izlaganje na osmoj Konferenciji mladih istraživača „Nauka, i inženjerstvo novih materijala“, Beograd, Srbija
- ◆ 2006 do – Stipendija za doktorske studije Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije
- ◆ 2004 Nagrada Pante S. Tutundžića koja se dodeljuje najboljim studentima Tehnološko-metalurškog fakulteta
- ◆ 1995 „Vukova diploma“ za najbolje učenike osnovnih škola
- ◆ 1995 Treće mesto na opštinskom takmičenju iz matematike

Druge aktivnosti

- ◆ 2003 do 2009 Član skupštine „Planinarsko-skijaškog društva studenata tehnike“ - Rtanj
- ◆ 2003 do 2005 Član nadzornog odbora „Planinarsko-skijaškog društva studenata tehnike“ - Rtanj
- ◆ 2003 do 2004 Student prodekan na Tehnološko-metalurškom fakultetu
- ◆ 2002 do 2007 Učešće u studentskoj organizaciji za „Dobrovoljno davanje krvi“
- ◆ 2002 do 2007 Aktivni član Saveza studenata Tehnološko-metalurškog fakulteta

Strani jezici

- ◆ engleski (govorni, pisani) - vrlo dobro
- ◆ nemački (govorni, pisani) - dobro

Objavljeni naučni radovi i saopštenja

- 1. Naučni radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (M₂₀)**
 - 1.1 U vrhunskim međunarodnim časopisima (M₂₁)**
 - 1.1.1 G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes, Applied Surface Science 255 (2009) 8067-8075.
 - 1.1.2 G. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal 157 (2010) 238-248.
 - 1.1.3 M.D. Obradović, G.D. Vuković, S.I. Stevanović, V.V. Panić, P.S. Uskoković, A. Kowal, S.Lj. Gojković, A comparative study of electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black, Journal of Electroanalytical Chemistry 634 (2009) 22-30.
 - 1.1.4 G.D. Vuković, S. Tomić, A. Marinković, V. Radmilović, P.S. Uskoković, M. Čolić, The response of peritoneal macrophages to dapsone covalently attached on the surface of carbon nanotubes, Carbon (2010), doi:10.1016/j.carbon.2010.04.043.
 - 1.2 Naučni radovi podneti u međunarodne časopise (M₂₁)**
 - 1.2.1 G.D. Vuković, M.D. Obradović, A.D. Marinković, J.R. Rogan, V.R. Radmilović, P.S. Uskoković, S.Lj. Gojković, Ethylenediamine modified carbon nanotubes as support for Pt nanocatalyst, Carbon, podnet.
- 2. Zbornici međunarodnih naučnih skupova (M₃₀)**
 - 2.1 Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u celini (M₃₃)**
 - 2.1.1 S. Glisić, D. Stojanović, G. Vuković, P.S. Uskoković, A. Orlović, R. Aleksić, M. Dramićanin, The Impact Of Process Parameter On Silane Modification Of Fumed Silica By Using Supercritical CO₂, Supercriticalfluids 11th European Meeting on Supercritical Fluids, New Perspectives in Supercritical Fluids: Nanoscience, Materials and Processing, session Materials, full text on CD, Barcelona 2008.
 - 2.2 Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu (M₃₄)**
 - 2.2.1 M.D. Obradović, G.D. Vuković, A.D. Marinković, P.S. Uskoković, S.Lj. Gojković, Electrochemical Characterization of Thin Layer of Carbons Nanotubs, EAST Forum, Abstract Book, p 14, Trento, Italy, October 23-24, 2008.
 - 2.2.2 M. Rančić, G. Vuković, A. Marinković, P.S. Uskoković, Sidewall Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes via Diamines to Maleimide Group, 6th International Congress of Young Chemists, YoungChem, Abstract Book, p 142 Cracow, Poland 2008.
 - 2.2.3 M. Čolić, T. Džopalić, A. Dragičević, I. Majstorović, G. Vuković, D. Vučević, P. Uskoković, S. Vasilijić, Carbon nanotubes functionalized with a TLR-7 agonist stimulate TH-17 polarization capability of human monocyte-derived dendritic cells, DC-THERA Annual Meeting, Abstract Book, p 35, Marseilles, France, 2009.
 - 2.2.4 T. Džopalić, A. Dragičević, S. Vasilijić, I. Majstorović, G. Vuković, D. Vučević, P. Uskoković, M. Čolić, Signaling through TLR-7 stimulates TH-17 polarization capability of human monocyte-derived dendritic cells, 2nd European Congress of Immunology, European Journal of Immunology-Supplement 39 (2009) Poster Sessions S 362.
 - 2.2.5 Dj. Veljović, G. Vuković, E. Palcevskis, P.S. Uskoković, R. Petrović, Dj. Janačković, Processing of nanostructured HAP/CNT composite by spark plasma sintering, 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers & Nanocomposites, Madrid, Spain, 2010.
- 3. Naučni radovi objavljeni u časopisima nacionalnog značaja (M₅₀)**
 - 3.1 U vodećem časopisu nacionalnog značaja (M₅₁)**
 - 3.1.1 D.B. Stojanović, G.D. Vuković, A.M. Orlović, P.S. Uskoković, R.R. Aleksić, N.M. Bibić, M.D. Dramićanin, Dispersion and deagglomeration of nano-SiO₂ particles with silane modification reagent in supercritical CO₂, Hemijska industrija 61 (2007) 109-116.

3. 2 U međunarodnim časopisima koji nisu na impakt listi (M₅₃)
- 3.2.1 D. Stojanović, **G.D. Vuković**, A.M. Orlović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, N. Bibić, M.D. Dramićanin, Modification of nano-SiO₂ particles with silane agent in supercritical carbon dioxide, Industrial Engineering Research 4 (2007) 93-102.
4. Zbornici nacionalnih naučnih skupova (M₆₀)
- 4.1 Saopštenja na nacionalnim skupovima štampana u celini (M₆₃)
- 4.1.1 M. Obradović, J. Rogan, **G. Vuković**, A. Marinković, S. Gojković, Sinteza nanočestica platine na ugljениčnom materijalu poliolnom metodom i njihova elektrohemijaska aktivnost u reakciji redukcije kiseonika, XLVII savetovanje Srpskog hemijskog društva, strana 63-66, Zbornik radova, Beograd, Srbija, 2009.
- 4.1.2 P. S. Uskoković, D. Stojanović, **G. Vuković**, R. Aleksić, Nanotehnologije i savremeni materijali, Naučni skup Kreativnost i inovativnost u prevalizazhenju ekonomske krize, Zbornik radova na CD-u, Novembar 2009. god., Beograd, Srbija
- 4.2 Saopštenja na nacionalnim skupovima štampana u izvodu (M₆₄)
- 4.2.1 D. Stojanović, **G.D. Vuković**, A.M. Orlović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, N. Bibić, M.D. Dramićanin, Disperzija i deaglomeracija nano-SiO₂ čestica sa silanskim promotorima pod superkričnim CO₂, 5-ta Konferencija mladih istraživača „Nauka i inženjerstvo novih materijala“, Zbornik abstrakata, strana 4, Beograd, Srbija 2006.
- 4.2.2 **G. Vuković**, A. Marinković, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Amino-funkcionalizacija MWCNT za vezu sa polimerima i biološkim sistemima, 6-ta Konferencija mladih istraživača „Nauka i inženjerstvo novih materijala“, Zbornik abstrakata, strana 12, Beograd, Srbija 2007.
- 4.2.3 **G. Vuković**, A. Marinković, M. Obradović, Z. Rakočević, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P. S. Uskoković, Studija amino-funkcionalizovanih MWCNT za vezu sa biološkim sistemima, 7-ma Konferencija mladih istraživača „Nauka i inženjerstvo novih materijala“, Zbornik abstrakata, strana 22, Beograd, Srbija 2008.
- 4.2.4 **G.D. Vuković**, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, Priprema, karakterizacija i primena oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih ugljениčnih nanocevi za uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora, 8-ma Konferencija mladih istraživača „Nauka i inženjerstvo novih materijala“, Zbornik abstrakata, strana 5, Beograd, Srbija 2009.
- 4.2.5 Džopalić T., Dragičević A., Tomić S., **Vuković G.**, Rajković I., Vasiljić S., Vučević D., Majstorović I., Savić V., Milosavljević P., Božić B., Uskoković P., Čolić M., Modulacija funkcije dendritičnih ćelija selektivnim agonistima „toll-sličnog receptora“7, Svetski dan imunologije - 2010, naučni skup „U fokusu imunologa Srbije“, Beograd, Srbija 2010.