

Kovalentna modifikacija jednoslojnih ugljeničnih nanotuba u vodenoj sredini delovanjem gama zračenja

Svetlana P. Jovanović¹, Zoran M. Marković¹, Duška N. Kleut¹, Dragana D. Tošić¹, Dejan P. Kepić¹, Milena T. Marinović Cincović¹, Ivanka D. Holclajtner Antunović², Biljana M. Todorović Marković¹

¹Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

²Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Jednoslojne ugljenične nanotube (eng. *single wall carbon nanotube* – SWCNT) bile su izložene delovanju gama zračenja dozama od 25, 50 i 100 kGy, u vodenoj sredini. Nakon tretmana zračenjem, strukturne promene SWCNT ispitane su Furijeovom infracrvenom i Ramanskom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i mikroskopijom atomskih sila. Furijeova infracrvena spektroskopija pokazala je da gama zračenjem SWCNT u vodenoj sredini dolazi do kovalentne funkcionalizacije SWCNT – vezivanja karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa. Termogravimetrijskom analizom procenjena je ukupna količina kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Na osnovu ramanske spektroskopije dokazano je da sa porastom doze gama zračenja, raste i stepen strukturne neuređenosti SWCNT. Analizom radialno dišućih traka (eng. *radial breathing mode* – RBM) ramanskih spektara ugljeničnih nanotuba, uočeno je da su i nakon zračenja u uzorcima nanotuba prisutne i poluprovodne nanotube i one sa metalnom provodnošću. Mikroskopijom atomskih sila utvrđeno je da se nanotube skraćuju delovanjem gama zračenja.

Ključne reči: ugljenične nanotube; kovalentna funkcionalizacija; gama zračenje; ramanska spektroskopija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 620.3:621:539.1

Hem. Ind. 65 (5) 479–487 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110531050J

Otkriće ugljeničnih nanotuba usledilo je neposredno nakon sinteze fulerena u makroskopskim količinama [1,2]. Ugljenične nanotube predstavljaju grafenske ravni uvijene u cilindrične cevi odnosno tube. Mogu se sastojati iz jednog grafenskog sloja i takve nanotube se nazivaju jednoslojne (eng. *single wall carbon nanotube* – SWCNT) ili iz nekoliko koncentričnih grafenskih slojeva – višeslojne ugljenične nanotube (eng. *multi-wall carbon nanotube* – MWCNT) [3]. Velika mehanička čvrstoća, visoka električna i toplotna provodljivost, velika slobodna površina i izuzetno mala težina osobine su koje čine ugljenične nanotube jedinstvenim materijalom [4,5]. Zahvaljujući svojim osobinama, ugljenične nanotube imaju mnoštvo potencijalnih primena u različitim granama medicine, biologije i elektronike [6,7].

Glavna prepreka u primeni ugljeničnih nanotuba je njihova mala rastvorljivost u svim organskim rastvaračima i vodi [8,9]. Zbog svog izuzetno hidrofobnog karaktera, između pojedinačnih nanotuba se uspostavljaju van der Waals-ove interakcije [10]. Rezultat ovih interakcija su snopovi (eng. *bundle*) nanotuba iz kojih je vrlo teško izdvojiti individualne tube. Sinteza homogenih, tečnih koloida nanotuba, u kojima su one poje-

dinačno dispergovane, neophodna je za ispitivanje mogućih primena ovog materijala u različitim oblastima.

Dispergovanje ugljeničnih nanotuba se može postići kovalentnom i nekovalentnom funkcionalizacijom [11]. Nekovalentna funkcionalizacija se zasniva na primeni surfaktanata – amfifilnih molekula sa hidrofilnim i hidrofobnim delom [9], s ciljem sniženja površinske energije nanotuba.

Kovalentna funkcionalizacija nanotuba je metoda kojom se rastvorljivost nanotuba povećava izmenom strukture, odnosno uvođenjem polarnih funkcionalnih grupa u njihovu strukturu. Oksidacija nanotuba spada u kovalentnu funkcionalizaciju, jer se u toku nje uvode kovalentno vezane karboksline grupe [12]. Zasniva se na dugotrajnom tretmanu nanotuba sa smešom koncentrovane sumporne i azotne kiseline [12]. Takvi korozivni reagensi dovode do odvajanja fulerenskih hemisfera nanotuba, formiranja defekata na bočnom zidu nanotuba i izdvajanja ugljen-dioksida (uglavnom iz karboksilnih grupa). Pri blažim oksidacionim uslovima, kao što je mešanje SWCNT sa azotnom kiselinom uz refluks, skraćivanje nanotuba može biti svedeno na minimum. U tom slučaju, hemijska modifikacija je ograničena na odvajanje fulerenskih krajeva na nanotubama i uvođenje funkcionalnih grupa na mestima defekata duž njihovog zida. Nanotube funkcionalizovane pri blagim oksidacionim uslovima zadržavaju elektronske i mehaničke osobine [13].

Prepiska: S. P. Jovanović, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Alasa 12–14, p. pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: svetlanajovanovic@vinca.rs

Rad primljen: 31. maj, 2011

Rad prihvaćen: 15. jul, 2011

Kovalentna modifikacija ugljeničnih nanotuba može se postići primenom snopa elektrona visokih energija [10,14,15,] i jonskim bombardovanjem [16,17]. Prime-nom snopa elektrona visokih energija na jednoslojne nanotube postignuto je njihovo skraćivanje [18], ali do-lazi i do građenja kovalentnih veza između pojedinačnih nanotuba unutar snopa nanotuba usled čega oni pos-taju ojačani [10]. Promene u strukturi višeslojnih uglje-ničnih nanotuba ispitane su pri dozama do 70 keV pro-tonskog snopa i uočeno je da pri nižim dozama zračenja dolazi do homogene pojave amorfnih struktura raspo-ređenih duž unutrašnjeg zida višeslojnih nanotuba, dok sa povećanjem doze zračenja raste sadržaj amorfnih, a opada udeo grafenskih struktura [14].

Efekte gama zračenja na strukturu jednoslojnih ug-ljeničnih nanotuba nisu detaljno ispitani i do danas je urađeno svega nekoliko istraživanja u ovoj oblasti.

Uočeno je da gama zračenjem višeslojnih nanotuba u prisustvu SOCl_2 raste rastvorljivost nanotuba u organ-skim rastvaračima [19]. Skakalova i saradnici su utvrdili da prilikom gama zračenja jednoslojnih nanotuba dolazi do stvaranja defekata i umrežavanja nanotuba [20]. Postupkom zračenja električna provodljivost nanotuba je povećana za faktor 4,5 [20]. Wu i saradnici su pri-menom gama zračenja sintetisali višeslojne nanotube stabilizovane polimerom i adsorbovanim nanočestica-ma srebra [21]. Celokupna sinteza ostvarena je u jed-nom stupnju. Delovanjem gama zračenja polimer se ko-valentno vezao za površinu višeslojnih nanotuba, dok se Ag^+ istovremeno redukuju.

U ovom radu, SWCNT su izložene delovanju gama zračenja, doza od 25, 50 i 100 kGy u vodenoj sredini, sa ciljem postizanja kovalentne funkcionalizacije SWCNT. Ugljenične nanotube su, nakon zračenja, ispitivane Furi-jeovom infracrvenom spektroskopijom kako bi se utvr-dile eventualne strukturne promene. Promene u ste-penu strukturne neuređenosti analizirane su ramaskom spektroskopijom. Termogravimetrijska analiza je dala uvid u maseni udeo kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Mikroskopijom atomskih sila su analizirane pro-mene u dimenzijama nanotuba, nakon gama zračenja različitih doza.

EKSPERIMENTALNI DEO

SWCNT (Bucky, USA, čistoće 95%) izložene su gama zračenju različitih doza u dejonizovanoj vodi. U tri po-sude pomešano je po 20 mg SWCNT sa po 30 ml dejo-nizovane vode. Pripremljeni uzorci su izloženi delovanju snopa gama zraka iz jezgra ^{60}Co radioaktivnog nuklida fotonske energije od 1,3 MeV. Zračenje je urađeno u Radijacionom centru, Instituta za nuklearne nauke Vin-ča. Uzorci nanotuba su bili izloženi izvoru gama zrače-nja tako da apsorbuju doze od 25, 50 i 100 kGy (u da-ljem tekstu $^{25}\gamma\text{SWCNT}$, $^{50}\gamma\text{SWCNT}$ i $^{100}\gamma\text{SWCNT}$, redom). Uzorci nanotuba: $^{25}\gamma\text{SWCNT}$, $^{50}\gamma\text{SWCNT}$ i $^{100}\gamma\text{SWCNT}$ su

bili izloženi delovanju gama zračenja u trajanju od 250, 500 i 1000 min, redom. Nakon gama zračenja, uzorci na-notuba su sušeni u vazduhu, na temperaturi od 60 °C.

Uzorci nanotuba za Furijeovu infracrvenu spektro-skopiju (FTIC) pripremljeni su mešanjem gama ozrače-nih nanotuba sa KBr prahom. Pripremljene su pastile. Spektri su snimljeni na instrumentu Nicolet 380 FT-IR, na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} . Osetljivost instrumenta je od 0,5 do 2 cm^{-1} .

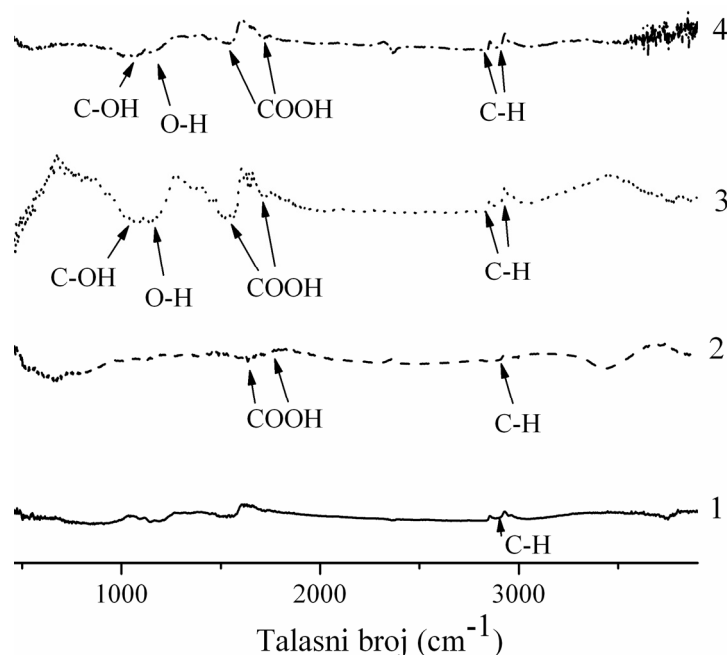
Termička stabilnost ugljeničnih nanotuba pre i na-kon gama zračenja ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA), na instrumentu Setaram Setsys Evo-lution-1750. Merenja su urađena pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u dinamičkoj atmosferi argona (brzina protoka Ar je bila 20 cm^3/min). Režim zagrevanja uzo-raka je bio sledeći: uravnotežavanje od sobne tempera-ture do 100 °C za 6 min, izotermalno zagrevanje na 100 °C 30 min, a zatim zagrevanje uzoraka od 100 do 1000 °C za 90 min.

U ovom istraživanju, Ramanski spektri su snimljeni na instrumentu Thermo Scientific DXR Raman, talasne dužine lasera 532 nm, snage 10 mW, spektralne rezolucije 2 cm^{-1} .

Mikroskoposka snimanja su urađena u vazduhu na sobnoj temperaturi, na Quesant mikroskopu atomskih sila (AFM). Mikroskop je radio u bezkontaktnom režimu rada. Gama ozračene ugljenične nanotube su dispergo-vane u 1,2-dihlorbenzenu, u koncentraciji od 50 mg/L. Disperzije nanotuba su deponovane na rotirajuću pod-logu od liskuna delovanjem centrifugalne sile (eng. *spin-coating*). Za snimanje su korišćene standardne sili-cijumske iglice (kompanije Nano and more, Wetzlar, Nemačka) konstantne sile 40 N/m. Dužine nanotuba određene su programom Quesant.

REZULTATI I DISKUSIJA

Furijeova infracrvena spektroskopija je izuzetno zna-čajna metoda za karakterizaciju ugljeničnih nanotuba i njihovih derivata, jer omogućava identifikaciju funkcio-nalnih grupa vezanih za bočni zid nanotuba [22–25]. FTIC spektroskopijom utvrđene su promene u strukturi nanotuba nakon gama zračenja pri dozama od 25, 50 i 100 kGy u vodenoj sredini. Na slici 1 dati su FTIC spektri nedomodifikovanih nanotuba (spektar 1) i nanotuba ozra-čenih u dejonizovanoj vodi pri dozama od 25 (spektar 2), 50 (spektar 3) i 100 kGy (spektar 4). Na svim spek-trima, datim na slici 1, uočavaju se pikovi u oblasti 2870–2900 cm^{-1} . Oni su karakteristični za ugljenične nanotube, odnosno ove trake su rezultat istežućih vib-racija C–H veza bočnog zida ugljeničnih nanotuba. Na FTIC spektru uzorka $^{25}\gamma\text{SWCNT}$ (spektar 2), pored traka koje potiču od CH veza nanotuba, uočavaju se vrlo sla-be trake na oko 1634 i 1744 cm^{-1} , koje potiče od sime-tričnih istežućih vibracija C=O veza karboksilnih funkcio-nalnih grupa [26]. Na spektru 3, uzorka $^{50}\gamma\text{SWCNT}$, po-



Slika 1. FTIC spektar nemodifikovanih nanotuba (1, –) i SWCNT ozračenih u vodenoj sredini dozama od 25 (2, – –), 50 (3, i 100 kGy (4, – · – ·).

Figure 1. FTIR spectra of pristine (1, –) and gamma irradiated SWCNTs in water at a dose of 25 (2, – –), 50 (3, and 100 kGy (4, – · – ·), respectively.

red traka na 1630 i 1740 cm^{-1} , naznačene su i trake na 1160 cm^{-1} , koja potiče od simetričnih, istežućih vibracija sekundarne hidroksilne grupe (O–H) i traka na 1565 cm^{-1} , od karboksilnih funkcionalnih grupa. Na ovom spektru uočeno je i nekoliko slabih traka u oblasti od 1030 do 1080 cm^{-1} , koje potiču od istežućih vibracija C–OH veza hidroksilne funkcionalne grupe. Na FTIC spektru uzorka $_{100}\gamma$ SWCNT (spektar 4) uočene su trake na 1152 cm^{-1} , poreklom od sekundarnih hidroksilnih grupa, na 1550 i 1714 cm^{-1} , koje potiču od vibracija veza karboksilnih funkcionalnih grupa kovalentno vezanih za zid ugljeničnih nanotuba.

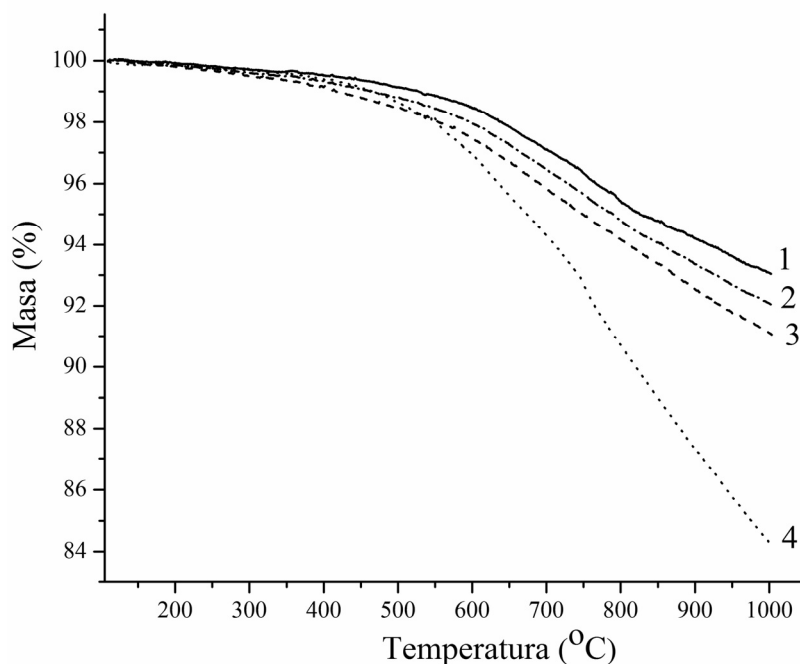
Gama ozračivanjem nanotuba u vodenoj sredini dolazi do stvaranja reaktivnih, slobodno-radikalnih vrsta [27–29]. Delovanjem gama zračenja na vodu nastaju oksidacioni agensi, hidroksi-radikal ($\cdot\text{OH}$) i vodonik-peroksid (H_2O_2), čiji su radijaciono-hemijski prinosi (G) oko 2,4 radikala/100 eV i 5,6 molekula/100 eV, redom [30]. Količine drugih oksidacionih agenasa, hidroperoksida ($\text{HO}_2\cdot$) i molekuskog kiseonika, su zanemarljive [30]. Nastali reaktivni radikalski, molekulski ili jonski proizvodi stupaju u reakciju sa ugljeničnim nanotubama. Hidroksi-radikal i vodonik-peroksid, verovatno, uzrokuju sličnu oksidaciju nanotuba kao i rastvor vodonik-peroksida [31]. Oksidansi ($\cdot\text{OH}$ i H_2O_2) reaguju sa C-atomima grafenske strukture nanotuba i stvaraju C–OH ili –C=O grupe [32]. Kao rezultat ovih reakcija, na bočnom zidu nanotuba nastaju kovalentno vezane hidroksilne i karboksilne funkcionalne grupe. Prisustvo ovih grupa na nanotubama je dokazano na svim dozama gama zračenja.

Termogravimetrijska analiza (TGA) daje niz korisnih informacija o kovalentno funkcionalizovanim ugljeničnim nanotubama. Kod kovalentno modifikovanih nanotuba, vezane funkcionalne grupe su najčešće termički manje stabilne, a posebno ako se merenja izvode u atmosferi inertnog gasa [33]. Većina ovih grupa će prilikom zagrevanja degradirati pre nego što započne razgradnja nanotuba.

Termogravimetrijskom analizom ispitivane su nanotube ozračene u vodenoj sredini primenom različitih doza gama zračenja. Ovim postupkom procenjena je ukupna količina kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Uzorci gama ozračenih nanotuba zagrevani su na temperaturi do 1000 $^{\circ}\text{C}$ u atmosferi argona, kako bi se obezbedila eliminacija funkcionalnih grupa, a da pri tome ne dođe do degradacije samih ugljeničnih nanotuba.

Dekarboksilacija i eliminacija hidroksilnih grupa sa zida nanotube dešava se na temperaturama ispod 1000 $^{\circ}\text{C}$ [33,34]. Nemodifikovane nanotube su uglavnom stabilne do ove temperature u atmosferi argona.

Rezultati termogravimetrijske analize nemodifikovanih i nanotuba ozračenih u vodi, dozama od 25, 50 i 100 kGy, dati su na slici 2. Svi uzorci su temperirani na 100 $^{\circ}\text{C}$, tako da se u ovoj fazi eliminiše fizički adsorbovana voda. Prve promene u masi javljaju se na oko 250 $^{\circ}\text{C}$. Masa uzoraka dalje nastavlja blago da opada, dok se brzina opadanja mase menja na oko 550 $^{\circ}\text{C}$ i postaje izraženija, i nastavlja se do 1000 $^{\circ}\text{C}$. Najveće promene mase su za uzorak nanotuba ozračene dozom od 100 kGy (slika 2, kriva 4).



Slika 2. TGA krive termičke razgradnje nemodifikovanih nanotuba (1, –), $_{25}\gamma$ SWCNT (2, - -), $_{50}\gamma$ SWCNT (3, - · -) i $_{100}\gamma$ SWCNT (4, ····).
Figure 2. TGA curves of thermal degradation of pristine (1, –), $_{25}\gamma$ SWCNT (2, - -), $_{50}\gamma$ SWCNT (3, - · -) and $_{100}\gamma$ SWCNT (4, ····).

Rezultati TGA analize nanotuba ozračenih u vodi dati su i u tabeli 1. Gubitak mase nemodifikovanih nanotuba od 6,92% može se pripisati eliminaciji amornog ugljenika, prisutnog kao nečistoća u uzorcima nanotuba. Da bi se dobio procenat kovalentno vezanih funkcionalnih grupa, ovaj procenat je oduzet od ukupnog gubitka mase gama ozračenih nanotuba.

Kao što se vidi iz tabele 1, sa porastom doze gama zračenja raste i broj kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Nanotube ozračene dozom od 100 kGy imaju najviše kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Iako su rezultati FTIC spektroskopije gama ozračenih nanotuba pokazali prisustvo različitih funkcionalnih grupa, TGA analizom nije bilo moguće utvrditi količine pojedinačnih grupa, već samo njihov ukupan sadržaj.

Ramanska spektroskopija je izuzetno korisna tehnika za ispitivanje vibracionih osobina SWCNT [4]. U ramanskom spektru SWCNT razlikuju se četiri trake: radialna dišuća traka (eng. *radial breathing mode* – RBM), D-traka (neuređenost, eng. *disorder* – D), G-traka (Grafit – G) i G'-traka (drugi harmonik G-trake) [4]. RBM trake potiču od rasejanja laserskog zračenja sa nanotube koja se izotropno radijalno širi, što je jedinstvena

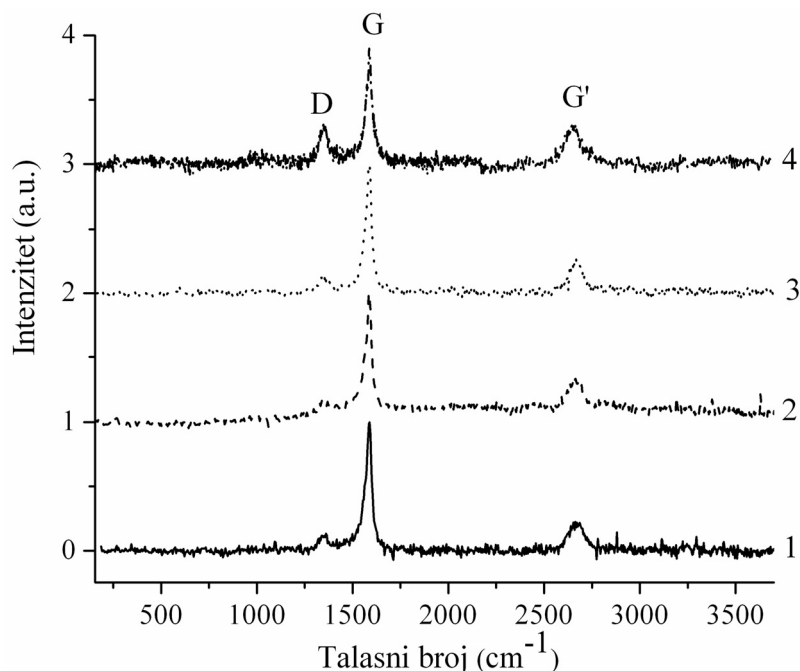
osobina ugljeničnih nanotuba, pa ova traka služi i za identifikaciju i razlikovanje nanotuba od grafita [35]. G traka potiče od tangencijalnih smicajućih vibracija ugljenikovih atoma nanotuba, dok D-traka potiče od neuređenosti u sp^2 strukturi ugljeničnih nanotuba. Intenzitet D-trake zavisi od broja defekata ili drugih faktora koji dovode do narušavanja simetrije SWCNT [35].

Na slici 3 dati su ramanski spektri nemodifikovanih i nanotuba ozračenih dozom od 25, 50 i 100 kGy u dejonizovanoj vodi. RBM trake (u oblasti od 100 do 300 cm^{-1}) vrlo su niskog intenziteta i ne mogu se jasno uočiti s obzirom na to da su dati spektri normalizovani i vertikalno pomereni, radi jasnoće. Nasuprot RBM traka, D, G i G' trake su visokog intenziteta i označene su na datim spektrima (slika 3).

Položaj D i G traka kao, i odnosi I_D/I_G , za nemodifikovane i nanotube ozračene dozama od 25, 50 i 100 kGy dati su u tabeli 2. Odnosi I_D/I_G izračunati su na osnovu površina ispod traka, primenom softvera Origin 7. Rezultati prikazani u tabeli 2 pokazuju da sa promenom doze zračenja dolazi do upadljivih promena u vrednostima odnosa I_D/I_G . Pri dozi zračenja od 25 kGy, promena odnosa I_D/I_G je zanemarljiva. Međutim, kada se poveća

Tabela 1. Poređenje sadržaja funkcionalnih grupa u uzorcima nanotuba ozračenih u vodi pri različitim dozama gama zračenja
Table 1. Comparison of functional group contents in samples of carbon nanotubes irradiated with different doses in aqueous media

Uzorak	Ukupan gubitak mase, %	Udeo funkcionalnih grupa, %
SWCNT	6,92	0
$_{25}\gamma$ SWCNT	7,95	1,03
$_{50}\gamma$ SWCNT	8,94	2,02
$_{100}\gamma$ SWCNT	14,16	7,24



Slika 3. Ramanski spektri nemodifikovanih nanotuba (1, –) i nanotuba ozračenih dozom od 25 kGy u vodi (2, – –), 50 (3,) i 100 kGy (4, – · –). Spektri su vertikalno pomereni radi jasnoće. $E_{\text{laser}} = 2,33$ eV.

Figure 3. Raman spectra of pristine (1, –) and nanotubes irradiated in water at the dose of 25 (2, – –), 50 (3,) and 100 kGy (4, – · –). The spectra have been vertically displaced with the purpose of clarity. $E_{\text{laser}} = 2.33$ eV.

Tabela 2. Pozicije D i G pikova, odnosi I_D/I_G za nemodifikovane i nanotube ozračene dozama od 25, 50 i 100 kGy u vodenoj sredini, $E_{\text{laser}} = 2,33$ eV

Table 2. Positions of D and G-bands, the I_D/I_G ratio of pristine and carbon nanotubes irradiated with the doses of 25, 50 and 100 kGy in aqueous media, $E_{\text{laser}} = 2.33$ eV

Uzorak	Pozicija D-pika	Pozicija G-pika	I_D/I_G
SWCNT	1349,73	1587,41	0,128
$_{25}\gamma$ SWCNT	1345,25	1586,05	0,129
$_{50}\gamma$ SWCNT	1346,26	1586,52	0,158
$_{100}\gamma$ SWCNT	1346,9	1584,26	0,410

doza gama zračenja (50 kGy), porast odnosa I_D/I_G je značajan (odnos I_D/I_G se povećava oko 1,2 puta u odnosu na SWCNT i $_{25}\gamma$ SWCNT). Pri dozi gama zračenja od 100 kGy, odnos I_D/I_G se višestruko povećava (3,2 puta u odnosu na nemodifikovane nanotube).

Analizom odnosa I_D/I_G za nemodifikovane i nanotube ozračene dozama od 25, 50 i 100 kGy u vodenoj sredini, dokazano je da gama zračenje dovodi do formiranja defekata u strukturi ugljeničnih nanotuba. Defekti nastaju usled izbijanja C atoma iz bočnog zida nanotuba, nastanka sp^3 hibridizovanih C atoma ili uvođenja kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Stepennost strukturne neuređenosti nanotuba prvenstveno zavisi od doze zračenja.

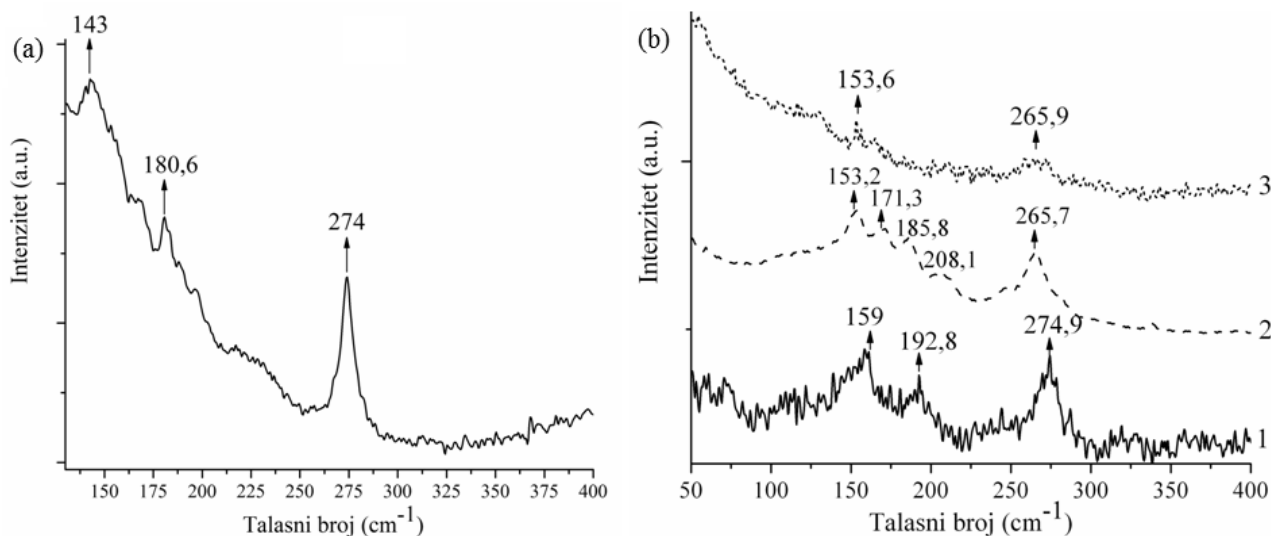
Oblasti ramanskih spektara, u kojima se javljaju RBM trake, za nemodifikovane SWCNT i sve uzorke gama ozračenih nanotuba, prikazani su na slici 4. Na slici 4 date su RBM oblasti ramanskih spektara nemodifikovane SWCNT (slika 4a) i nanotuba ozračenih sledećim doza-

ma (slika 4b): 25, 50 i 100 kGy (spektri 1,2 i 3, redom). Pozicije pojedinačnih traka su naznačene u svim spektrima.

Na osnovu vrednosti frekvencija RBM traka, primenom jednačine (1), izračunati su prečnici pojedinačnih ugljeničnih nanotuba:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d} + B \quad (1)$$

gde je d prečnik SWCNT, vrednost parametra A iznosi 10, dok parametar B opisuje prigušenje radijalnih vibracija usled delovanja okoline nanotube [35], prisustva nanotuba u snopu i iznosi 234. Indeksi (n,m) nanotuba, takođe su izračunati. Kod nemodifikovanih SWCNT identifikovane su: metalna (10,1) i dve poluprovodne nanotube (17,1) i (7,18). Rezultati analize RBM traka za uzorke gama ozračenih nanotuba dati u tabeli 3. Određen je i tip nanotuba (metalne – m ili poluprovodne – p) [35].



Slika 4. RBM trake ramanskih spektara: a) nemodifikovanih SWCNT; b) nanotuba ozračenim dozom od 25 (1, –), 50 (2, --) i 100 kGy (3,).

Figure 4. RBM band of Raman spectra: a) pristine SWCNT; b) nanotubes irradiated in water at the of 25 (1, –), 50 (2, --) and 100 kGy (3,).

Tabela 3. Frekvencije (ω_{RBM}), prečnici (d), indeksi (n,m) i tip nanotuba (metalne – m ili poluprovodne – p) identifikovani u ramanskim spektrima gama ozračenih nanotuba

Table 3. Frequencies (ω_{RBM}), diameters (d), the (n,m) as well as the type of nanotube (metallic – m or semiconducting – s) identified in Raman spectra of gamma irradiated SWCNT

Uzorak	$\omega_{\text{RBM}} / \text{cm}^{-1}$	d / nm	(n,m)	Tip
25γ SWCNT	158,98	1,57	9,14	p
	192,8	1,28	1,16	p
	274,96	0,88	10,1	m
50γ SWCNT	153,24	1,63	10,14	p
	171,33	1,36	8,12	p
	185,76	1,26	5,13	p
	208,1	1,18	2,14	m
	265,74	0,92	7,7	m
100γ SWCNT	153,6	1,63	10,14	p
	265,97	0,91	11,1	p

Iz rezultata prikazanih u tabeli 3, vidi se da su u uzorcima nanotuba ozračenim različitim dozama, uglavnom prisutne i poluprovodne i metalne nanotube, različitih prečnika. Ovi rezultati pokazuju da gama ozračivanjem u vodenoj sredini ne dolazi do selektivne oksidacije metalnih ili pouprovodnih SWCNT. Na osnovu ovih eksperimenata, zaključeno je da se gama zračenje ne može koristiti kao metoda za razdvajanje smeše nanotuba na p - i m -nanotube. Gama zračenje ispoljava neselektivno delovanje na nanotube različitih provodnih osobina.

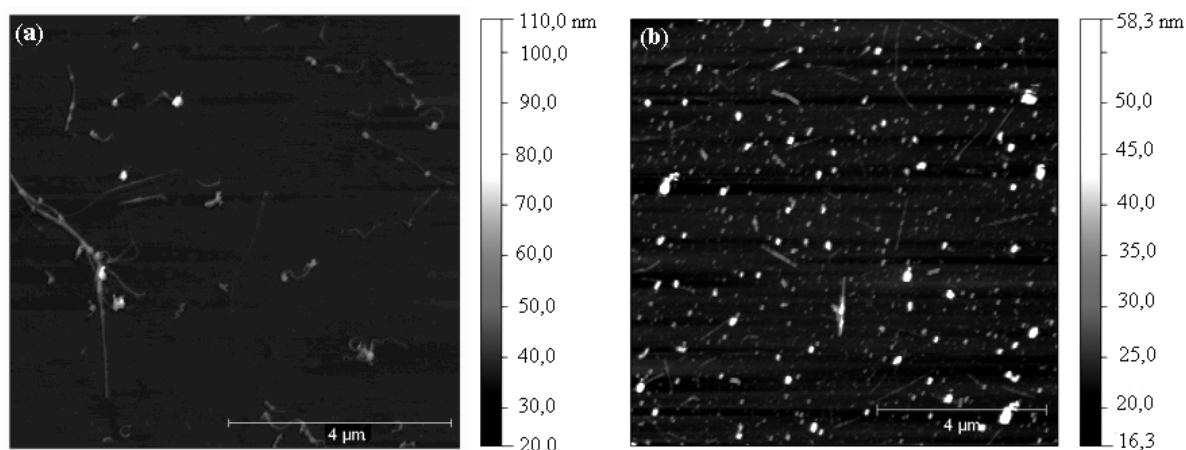
Na slici 5a data je AFM slika nemodifikovanih ugljeničnih nanotuba dispergovanih u 1,2-dihlorbenzenu, dok je na slici 5b data AFM slika nanotuba ozračenim dozom od 50 kGy i dispergovanih u istom rastvaraču. Dužine snopova ugljeničnih nanotuba su uglavnom oko 2 μm (slika 5a). Na slici 5b uočava se veliki broj rela-

tivno ravnih snopova ugljeničnih nanotuba, različitih prečnika. Između ovih snopova nanotuba, sporadično su prisutne sferne strukture. Ove loptaste strukture najverovatnije su nečistoće amorfno karaktera, nastale tokom procesa sinteze ugljeničnih nanotuba. Dužine snopova nanotuba se kreću od oko 0,60 do 2 μm .

S obzirom na to da se u uzorcima nemodifikovanih ugljeničnih nanotuba, njihove dužine između 2 i 3 μm [36], pojava snopova nanotuba dužine oko 0,6 μm ukazuje na njihovo skraćivanje pod dejstvom gama zračenja.

ZAKLJUČAK

Jednoslojne ugljenične nanotube bile su izložene delovanju gama zračenja doza od 25, 50 i 100 kGy u vodenoj sredini. Nakon tretmana zračenjem, strukturne promene na ugljeničnim nanotubama su ispitane Furi-



Slika 5. AFM slike a) nemodifikovanih i b) nanotuba ozračenih u vodi, dozom od 50 kGy i dispergovanih u 1,2-dihlorobenzenu.
Figure 5. AFM images of a) pristine and b) nanotubes irradiated in water at a dose of 50 kGy and then dispersed in 1,2-dichlorobenzene.

jeovom infracrvenom i ramanskom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i mikroskopijom atomskih sila. Furijeova infracrvena spektroskopija pokazala je da gama zračenjem nanotuba u vodenoj sredini dovodi do kovalentne funkcionalizacije SWCNT. Delovanjem gama zračenja na vodu, dolazi do njene radiolize i formiranja niza slobodno-radikalnih vrsta. Ove vrste stupaju u reakciju sa bočnim zidovima nanotuba i dolazi do kovalentnog vezivanja karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa za SWCNT. Ramanskom spektroskopijom dokazano je da sa porastom doze gama zračenja, raste i stepen strukturne neuređenosti SWCNT. Ispitivanjem odnosa I_D/I_G dokazano je da se strukturna neuređenost povećava 3 puta kod nanotuba ozračenih dozom od 100 kGy. Analizom RBM traka ramanskih spektara ugljeničnih nanotuba, uočeno je da su i nakon zračenja u uzorcima nanotuba prisutne i poluprovodne i metalne nanotube. Ovim merenjima je dokazano da gama zračenje ispoljava neselektivno delovanje na nanotube različitih provodnih osobina. Termo-gravimetrijskom analizom procenjena je ukupna količina kovalentno vezanih funkcionalnih grupa. Najveći udeo kovalentno vezanih funkcionalnih grupa dokazan je kod SWCNT zračenih dozom od 100 kGy. Mikroskopijom atomskih sila utvrđeno je skraćivanje SWCNT pod dejstvom gama zračenja.

Zahvalnica

Ovo istraživanje podržalo je Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije (projeka broj 172003).

LITERATURA

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354** (1991) 56–58
- [2] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature* **347** (1990) 354–358
- [3] E. Thostenson, Z. Ren, T. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, *Comp. Sci. Technol.* **61** (2001) 1899–1912
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Nanotubes*, Imperial College Press: London, 1998
- [5] S.J. Son, X. Bai, S.B. Lee, Inorganic hollow nanoparticles and nanotubes in nanomedicine. Part 2: Imaging, diagnostic, and therapeutic applications, *Drug. Discov. Today* **12** (2007) 657–663
- [6] H. Ago, K. Petritsch, M.S. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1281–1285
- [7] Z. Markovic, Lj. Harhaji-Trajkovic, B. Todorovic-Markovic, D. Kepic, K. Arsikin, S. Jovanovic, A. Pantovic, M. Dramicanin, V. Trajkovic, *In vitro* comparison of the photothermal anticancer activity of graphene nanoparticles and carbon nanotubes, *Biomaterials* **32** (2011) 1121–1129
- [8] K.D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R.S. Ruoff, M. Korobov, Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8911–8915
- [9] T. Kar, H.F. Bettinger, S. Scheiner, A.K. Roy, Noncovalent π - π stacking and CH- π interactions of aromatics on the surface of single-wall carbon nanotubes: An MP2 study, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 20070–20075
- [10] A. Kis, G. Csanyi, J. Salvétat, T. Lee, E. Couteau, A. Kulik, W. Benoit, J. Brugger, L. Forro, Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging, *Nat. Mater.* **3** (2004) 153–157
- [11] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chem.* **114** (2002) 1933–1939
- [12] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science* **282** (1998) 95–98
- [13] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2002) 103–107

- le-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 3712–3718
- [14] A. Ishaq, L. Yan, J. Gong, D. Zhu, Graphite-to-amorphous structural transformation of multiwalled carbon nanotubes under proton beam irradiation, *Mat. Lett.* **69** (2009) 1505–1507
- [15] M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.C. Charlier, H. Terrones, P. M. Ajayan, Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 075505/1-075505/5
- [16] A.V. Krashennnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, F. Banhart, Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 245–403
- [17] B.N. Khare, M. Meyyappan, J. Kralj, P. Wilhite, M. Sisay, H. Imanaka, J. Koehne, C.W. Jr. Baushchlicher, A glow-discharge approach for functionalization of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 5237–5239
- [18] U. Rauwald, J. Shaver, D.A. Klosterman, Z. Chena, C. Silvera-Batista, H.K. Schmidt, R.H. Hauge, R.E. Smalley, K.J. Ziegler, Electron-induced cutting of single-walled carbon nanotubes, *Carbon* **47** (2009) 178–185
- [19] J. Guo, Y. Li, S. Wu, W. Li, The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* **16** (2005) 2385–2388
- [20] V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, Gamma-irradiated and functionalized single wall nanotubes, *Diamond. Relat. Mater.* **13** (2004) 296–298
- [21] W.T. Wu, L. Shi, Y. Wang, W. Pang, Q. Zhu, One-step functionalization of multi-walled carbon nanotubes with Ag/polymer under γ -ray irradiation, *Nanotechnology* **19** (2008) 125607
- [22] A. Kukovec, C. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, A. Hirsch, On the stacking behavior of functionalized single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 6374–6380
- [23] P.E. Pehrsson, W. Zhao, J. W. Baldwin, C.H. Song, J. Liu, S. Kooi, B. Zheng, Thermal fluorination and annealing of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5690–5695
- [24] J.L. Stevens, A.Y. Huang, H.Q. Peng, L.W. Chiang, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines, *Nano Lett.* **3** (2003) 331–336
- [25] B.N. Khare, M. Meyyappan, A.M. Cassell, C.V. Nguyen, Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge *J. Nano Lett.* **2** (2002) 73–77
- [26] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2003–2004, pp. 9-86–9-90.
- [27] Y. Muroya, J. Meesungnoen, J.P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim, T. Goulet, Y. Katsumura, S. Mankhetkorn, Radiolysis of liquid water: An attempt to reconcile Monte-Carlo calculations with new experimental hydrated electron yield data at early times, *Can. J. Chem.* **80** (2002) 1367–1374
- [28] C. Ferradini, J.P. Jay-Gerin, Radiolysis of water and aqueous solutions: Past and present, *Can. J. Chem.* **77** (1999) 1542–1575
- [29] I.G. Draganić, Radiolysis of water: A look at its origin and occurrence in the nature, *Radiat. Phys. Chem.* **72** (2005) 181–186
- [30] J.A. Laverne, OH radicals and oxidizing products in the gamma radiolysis of Water, *Radiat. Res.* **153** (2000) 196–200
- [31] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, Effect of Oxidation on carbon nanotube structure, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 3713–3718
- [32] Y. Peng, H. Liu, Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 6483–6488
- [33] M.H. Tang, H.J. Dou, K. Sun, One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly, *Polymer* **47** (2006) 728–734
- [34] S. Grandi, A. Magistris, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, L. Meda, Synthesis and characterization of SiO₂-PEG hybrid materials, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 273–280
- [35] C. Thomsen, S. Reich, Raman scattering in carbon nanotubes, *Top. Appl. Phys.* **108** (2006) 115–234
- [36] S. Jovanovic, Z. Marković, D. Kleut, N. Romčević, M. Marinović Cincović, M. Dramićanin, B. Todorović Marković, Functionalization of single wall carbon nanotubes by hydroxyethyl cellulose, *Acta Chim. Slov.* **56** (2009) 892–899.

SUMMARY**COVALENT MODIFICATION OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES UPON GAMMA IRRADIATION IN AQUEOUS MEDIA**

Svetlana P. Jovanović¹, Zoran M. Marković¹, Duška N. Kleut¹, Dragana D. Tošić¹, Dejan P. Kepić¹,
Milena T. Marinović Cincović¹, Ivanka D. Holclajtner Antunović², Biljana M. Todorović Marković¹

¹*“Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Single wall carbon nanotubes (SWCNTs) were exposed to gamma radiation, absorbing the doses of 25, 50 and 100 kGy in aqueous environment. After the irradiation treatment, the changes in the structure were studied using Fourier transform Infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis and atomic force microscopy. Fourier Transform Infrared Spectroscopy has shown that the irradiation of SWCNTs in aqueous environment leads to covalent functionalization of SWCNTs. The irradiation of water leads to its radiolysis and the formation of free radical species of different types. These species react with nanotube sidewalls and in such way carboxylic and hydroxylic groups are covalently bonded to the sidewalls of SWCNTs. Thermogravimetric analysis was used to estimate the total amount of covalently bonded groups. The highest ratio of covalently bonded groups appears in nanotubes irradiated with the 100 kGy dose. Raman spectroscopy proved that the increase in irradiation doses leads to an increase of structural disorder of SWCNTs, presumably in the form of defects in carbon nanotube walls. Examination of I_D to I_G ratio shows a three times larger degree of structural disorder after the irradiation treatment with 100 kGy. The analysis of carbon nanotube Raman spectra RBM bands determined the presence of both semiconducting and metallic carbon nanotubes after gamma irradiation treatment. These measurements prove that gamma irradiation treatments have a nonselective effect regarding different chirality and therefore conductance of nanotubes. Atomic force microscopy shows a significant carbon nanotube shortening as the effect of gamma radiation treatment. Nanotubes with length between 500 nm and 1 μ m are predominant.

Keywords: Carbon nanotubes • Covalent functionalization • Gamma irradiation • Raman spectroscopy