

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia instituut
Füüsika Instituut

KERTRIIN PAABO

**SÜSINIKNANOTORUDE FUNKTSIONALISEERIMINE
FENÜÜLHÜDRASIINIGA JA GAASITUNDLIKU
KOMPOSIITMATERJALI VALMISTAMINE**

Magistritöö orgaanilise keemia erialal

Juhendajad: Dr. Tea Avarmaa
Dr. Uno Mäeorg
Dr. Raivo Jaaniso

Tartu, 2009

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	5
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
2.1 Süsiniknanotorud	7
2.1.1 Süsiniknanotorude struktuurid	8
2.1.2 Nanotorude füüsikalised omadused	11
2.1.2.1 SWCNT mehaanilised omadused.....	11
2.1.2.2 SWCNT elektrilised omadused	12
2.1.2.3 Gaaside adsorptsioon ja desorptsioon nanotorudel.....	13
2.1.3 Nanotorude lahustuvus.....	14
2.1.4 Nanotorude funktsionaliseerimine	16
2.1.4.1 Funktsionaliseerimiseks kasutatavad meetodid ja seotavad rühmad	19
2.1.5 Funktsionaliseeritud nanotorude karakteriseerimine.....	26
2.1.5.1 Raman spektroskoopia	27
2.1.5.2 XPS spektroskoopia	32
2.1.5.3 IR spektroskoopia	33
2.1.6 Funktsionaliseeritud SWCNT rakendusi.....	33
2.1.6.1 Nanobiotehnoloogia	33
2.1.6.2 SWCNT-l põhinevad sensorid	34
2.2 Polü(1-trimetüülsilüül-1-propüün) ehk PTMSP kui maatriks- polümeer.....	35
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	37
3.1 Kasutatud aparatuur	37
3.2 Kasutatud ainete füüsikalised konstandid	39
3.3 Kasutatud ainete puhastamine ja kuivatamine	40
3.4 SWCNT funktsionaliseerimine	41
3.5 Funktsionaliseeritud nanaotorude karakteriseerimine.....	43
3.6 Nanotorude viimine polümeeri PTMSP ja sellest kilede valmistamine.....	45
3.7 Kilede gaasitundlikkuse mõõtmine	47

4. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS	48
4.1 SWCNT funktsionaliseerimine	48
4.2 Funktsionaliseeritud SWCNT karakteriseerimine.....	52
4.2.1 Lahustuvuskatsed	52
4.2.2 XPS spektroskoopia	53
4.2.3 Raman spektroskoopia	58
4.2.4 IR spektroskoopia	62
4.3 Komposiitmaterjali valmistamine	64
4.4 Kilede gaasitundlikkuse mõõtmised.....	65
5. KOKKUVÕTE.....	68
6. SUMMARY	69
7. KASUTATUD KIRJANDUS	70
8. LISAD	78

TÖÖS KASUTATUD LÜHENDID:

CNT	süsiniknanotoru
SWCNT	üheseinaline süsiniknanotoru
MWCNT	mitmeseinaline süsiniknanotoru
f-SWCNT	funktsionaliseeritud üheseinalised nanotorud
PTMSP	polü(1-trimetüülsilüül-1-propüün)
SDS	naatriumdodetsüülsulfaat
XPS	röntgenfotoelektron spektroskoopia
IR	infrapunane spektroskoopia
AFM	aatomjõumikroskoopia
UV-VIS	ultraviolet-nähtav
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia
TEM	transmissioon elektronmikroskoopia
HRTEM	kõrglahutusega transmissioon elektronmikroskoopia
TGA	termogravimeetiline analüsaator
RBM	hingamismoodid
D	korrapäratuse piik
G	graifiidi piik
G'	graifiidi piigi oobertoon

1.SISSEJUHATUS

Süsiniknanotorud (CNT) avastati 1991 aastal NEC laboris Jaapanis [1]. Koos sellega avanesid uued võimalused ja teostused, kuna nanotorudel on väga unikaalsed omadused. CNT-d on ääretult tugevad, kerged, elastsed ning head soojusjuhid. Nende läbimõõt on umbes poolest nanomeetrist mõnekümne nanomeetrini ja pikkus võib ulatuda sadadest nanomeetritest millimeetriteni [2]. Sõltuvalt torude keemilistest omadustest võivad nad olla elektrijuhid, pooljuhid või isolaatorid.

Tänu nendele omadustele on CNT-del palju rakendusi. Näiteks biosensorid, transistorid, ühemõõtmelised juhtmed, ökonoomsed valgusallikad ning gaasisensorid [2-4]. Need on kõigest mõned kasutusvõimalused.

Samas on CNT-ga manipuleerimine raske, sest tänu suurele molekulmassile ja torudevahelistele jõududele on nanotorud tugevalt agregeerunud, mis omakorda muudab oluliselt nende omadusi [5]. Nanotorude agregeerumise probleemist aitab üle saada funktsionaliseerimine ehk nanotoru külge seotakse erinevate meetoditega mitmesuguseid orgaanilisi ühendeid. Tänu funktsionaalrühmadele väheneb nanotorude agregatsioon, suureneb nende lahustuvus ja lihtsustub CNT-de rakendamine edasise töö käigus erinevateks eesmärkideks [6]. Tuleb mainida, et klassikalised sünteesimeetodid annavad tulemuseks väikese saagise. Reeglina suudetakse funktsionaalrühmi sisse viia alla 1% [7]. Olles suutnud modifitseerida nanotoru pinna, seisab ees uus probleem - karakteriseerimine. Artiklites lähtudes selgub, et karakteriseerimisel kasutatakse paljusid erinevaid meetodeid ja puudub ühtne süsteem funktsionalisatsiooni saagise esitamisel. Enamasti kasutatakse selleks Raman, XPS, UV-VIS ja TEM spektroskoopiat ning elemendianalüüsi [8-9]. Viimane on hea saagise leidmise meetod kuid väga ainemahukas ja destruktiivne. Ühesõnaga - ei ole ühtset süsteemi käsitlemaks funktsionaliseeritud nanotorude karakteriseerimist.

Võib öelda, et modifitseeritud nanotorude maailm on alles avastamisjärgus. Tänu funktsionaalrühmadele ja suurenenud lahustuvusele avanevad üha uued kasutamisevõimalused. Kuid ei tohiks unustada, et viies nanotorudele külge orgaanilisi ühendeid muudame nende füüsikalisi ja keemilisi omadusi [6]. See omakorda võib olla nii negatiivne kui positiivne.

Valides sobiva funktsionaalrühma ning sünteesimeetodi on võimalik tõsta nanotorude lahustuvust paljudes orgaanilistes solventides. See võimaldab nanotorusid viia näiteks polümeermaatrksisse. CNT-polümeer-komposiitmaterjalid leiavad kasutust materjaliteaduses ja tehnoloogias. Palju sellealaseid uuringuid on suunatud gaasisensorite valmistamisele, sest tänu suurele eripinnale ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) ja õõnsustele on nanotorudel märkimisväärsed adsorptsiooni omadused [10]. CNT baasil valmistatud sensoriga saaks määrata NO_2 , O_3 , CO , NO , NH_3 molekule [11]. Vastav sensor oleks kiirem, tundlikum, madalama töötemperatuuriga ja suudaks määrata erinevamaid gaase kui praegused sensorid [12].

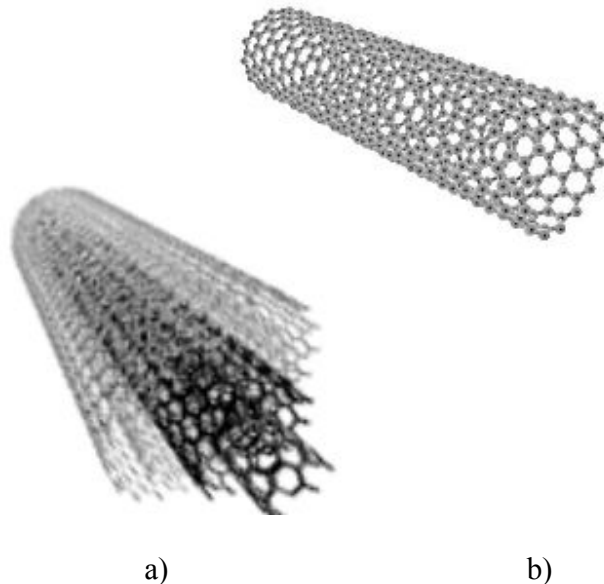
Käesoleva töö eesmärgiks oli

- SWCNT lahustuvuse suurendamine orgaanilistes solventides, kasutades funktsionaliseerimist fenüülhüdrasiiniga
- funktsionaliseerimise saagise suurendamine ja optimaalsete tingimuste väljatöötamine
- gaasitundliku komposiitmaterjali valmistamine funktsionaliseeritud CNT baasil

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Süsiniknanotorud

1991. aastal avastas Iijima mitmeseinalised süsiniknanotorud (MultiWall Carbon NanoTubes e MWCNT).



Joonis 1. Süsiniknanotorud: a) mitmeseinaline, b) üheseinaline [14].

Peagi, 1993 aastal, avastati paralleelselt kahe töögrupi, Iijima ja Bethune poolt, ka üheseinalised süsiniknanotorud (Single Wall Carbon NanoTubes e SWCNT).

Kuid juba enne 1990ndail algust oli täheldatud mitmesuguste nanofilamentide ja süsiniknanokristallide olemasolu. Hoolimata eelnevate artiklite olemasolust, juhtis Iijima esmakordselt üldsuse tähelepanu nanotorude unikaalsetele ja rakenduslikele omadustele ning omandas sellega nanotorude avastaja tiitli [13].

2.1.1 Süsiniknanotorude struktuurid

Nanotoru koosneb üksteisega seotud süsiniku aatomitest ja seetõttu tuleb mõista esmalt seotud süsiniku omadusi. Süsiniku aatomil on kuus elektroni, millest kaks täidavad 1s orbitaali. Ülejäänud neli täidavad teemandis, grafiidis ning nanotorus ja fullereenis vastavalt sp^3 , sp^2 või sp hübriidorbitaali. Kui grafiidileht rullida nanotoruks, deformeeritakse sp^2 hübriidorbitaalid. Selline sp^2 hübriidorbitalide deformeerumine ja π -orbitaalide delokaliseerumine toru pinnal annavadki nanotorudele unikaalse mehaanilise tugevuse, elektri- ja soojusjuhtivuse ning keemilise aktiivsuse [7].

SWCNT on vaadeldav kui seest õõnes, silindriliseks rullitud grafiidi tasapind. Nanotorus on süsiniku aatomi sidemetüüp valdavalt sp^2 , kuid toru kumerus põhjustab σ -sidemete tasapinnast nihkumise. Selle tasakaalustamiseks on π -side rohkem delokaliseerunud mööda nanotoru välispinda. Sõltuvalt “rullimises nurgast” on nanotorud metallilised või pooljuhid [7].

Grafiidi heksagonaalvõrgu ja nanotoru pikitelje vastastikune orientatsioon määrab struktuurse karakteristiku – kiraalsuse. Kiraalsus C (joonis 2) seob endas kahte täisarvu (n,m) ja kahte grafiidi tasapinna vektorit a_1 ja a_2 ,

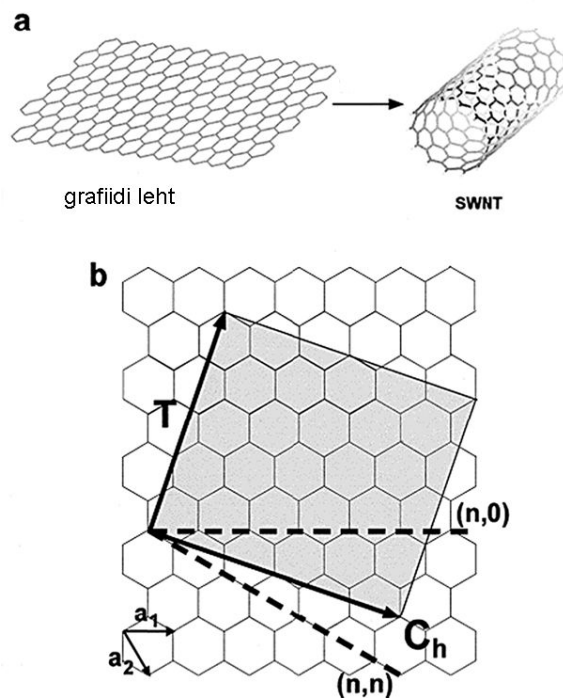
$$C = na_1 + ma_2 \quad (\text{valem 1}) [2]$$

Kokkurullimisel vektori C mõlemad otspunktid kattuvad.

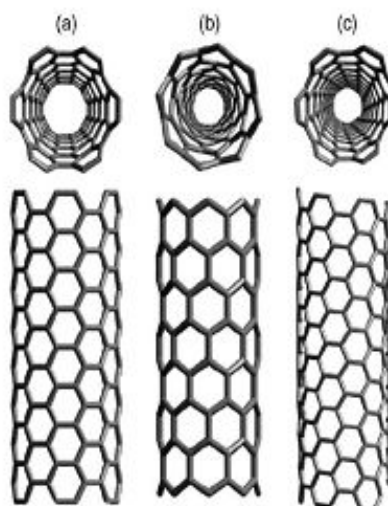
Toru tähistatakse (n,m) ja selle diameeter avaldub

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \cdot \frac{\sqrt{3d_0}}{\pi} \quad (\text{valem 2}) [2]$$

$d_0 = 0.142$ nm (grafiidi tasapinna C-C sideme pikkus)

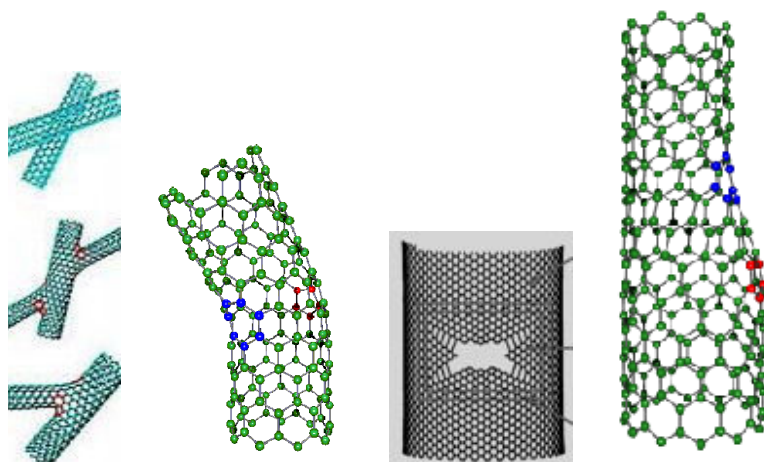


Joonis 2. Kui $m=n$, siis on tegemist “tugitool” torudega ja $m=0$ korral “sikk-sakk” torudega. Ülejäänud struktuuriga nanotorusid nimetatakse kiraalseteks. Kiraalsetel nanotorudel on kiraalne nurk Θ , mis on defineeritud vektori C_h ja sikk sakk suuna a_1 vahelise nurgana. Kiraalsuse nurk varieerub 0 ja 30° vahel [2].



Joonis 3. SWCNT struktuurid: a) tugitool, b) sikk-sakk, c) kiraalne [7].

Reaalsed nanotorud ei ole ideaalsed vaid sisaldavad defekte. SWCNT defektide uurimine on alles noor teadus nagu nanotorud isegi. Joonisel 4 on toodud põhilised SWCNT esinevad defektid.



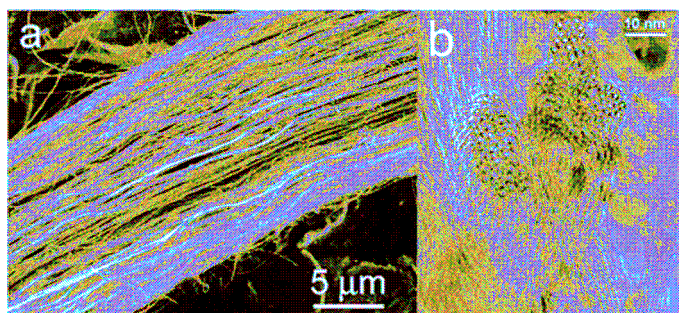
Joonis 4. SWCNT-s esinevad defektid [15-17].

Nanotorus võivad häiritusena esineda heptagoonid ja pentagoonid. Deformeerudes loovad pentagonaalsed ringid positiivse kõveruse ja heptagonaalsed negatiivse. Selle tulemusena nanotoru diameeter/kiraalsus muutub deformatsiooni kohal. Tekib nanotoru, mis koosneb kahest erineva kiraalsusega torust [2].

Nagu eelpool kirjeldatud, koosnevad nanotorud stabiilsetest sp^2 hübridisatsiooniga süsinikest, seega on nendega keemilises mõttes raske opereerida. Deformeerunud nanotorud on aga pingestatud ja seetõttu reaktsioonivõimelisemad. Kui nüüd kasutada funktsionaliseerimist, siis omavad defektid toru pinnal olulist rolli. Tänu defektide olemasolule toimub funktsionaliseerimine suuremal määral. Nimelt tekitavad nanotoru pinnal olevad defektid häirituse ja stabiilne sp^2 konfiguratsioon asendub ebastabiilsemaga ning seetõttu reaktsiooni tõenäosus kasvab.

2.1.2 Nanotorude füüsikalised omadused

SWCNT füüsikaliste omaduste uurimine on väga populaarne. Uuritakse magnetilisi, elektrilisi, optilisi omadusi ning adsorptsioonivõimet. Paljudes artiklites on tegeldud teoreetiliste arvutustega, mille aluseks on üksik nanotoru, kuid eksperimentaalsed tulemused erinevad arvutustest märgatavalt [18]. Üheks põhjuseks võib olla nanotorude assotseerumine teineteisega, kuna SWCNT-del on suur molekulmass ja suured torudevahelised van der Waalsi jõud.



Joonis 5. a) SEM pilt tuhandetest nanotorudest, mis on seotud puntrasse b) HRTEM pilt, mis näitab nimetatud kõie kahe-dimensionaalsust [2].

Seega tuleb kalkulatsioone tehes antud fenomeniga arvestada.

Samuti sõltuvad SWCNT füüsikalised omadused struktuurist (“tugitool”, ”sikk-sakk”, kiraalne), metallilisest ja pooljuhtiseloomust [2]. Märkima peab siiski, et eksperimentides on tegemist metalliliste ja mittemetalliliste torude seguga. Küll aga on võimalik teatud tingimustes neid eraldada.

2.1.2.1 SWCNT mehaanilised omadused

Nanotoru koosneb süsinik-süsinik sidemetest. Antud side on üks tugevamaid sidemeid universumis. Seega on nanotorud piki oma telge väga tugevad. Katsed ja arvutused on näidanud, et CNT on tugevamad isegi teemandist. Küll aga sõltub CNT tugevus diameetrist: mida suurem diameeter, seda nõrgem on nanotoru. Samuti sõltub tugevus

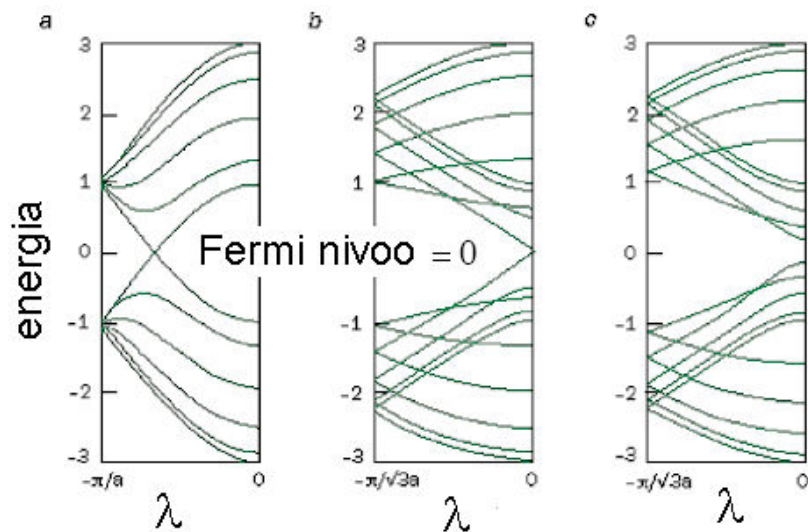
defektide arvust nanotorus. Kuid tuleb märkida, et isegi defektne toru on tugevam kui teemant [10].

Tugevad materjalid ei ole reeglina elastsed (sisaldavad defekte, dislokatsioone). Erandiks on jälle CNT, mis talub ennem purunemist kuni 15%-st venitust. Kõik nanotorudega aset leidvad elastsed deformatsioonid (venitus, kokkusurumine, vääne, paine) on mittelineaarsed. Selline unikaalne omadus tuleneb sp^2 hübridisatsioonist [2].

2.1.2.2 SWCNT elektrilised omadused

SWCNT omaduste uurimisel pakuvad kõige suuremat huvi elektrilised omadused ja eriti elektronide liikuvus. SWCNT juhtivusomadused sõltuvad oluliselt diameetrist ja struktuuri tüübist. Grafiidi jaoks koostatud elektritakistuse valemeid rakendatakse ka nanotorudele. Probleeme tekib nanotorudest kõitega, mille korral eksisteerivad kõrvalekalded valemitest. Üldiselt võib öelda, et grafiidi takistus on toatemperatuuril suurem kui SWCNT või MWCNT kõite takistus. Põhjuseks on asjaolu, et nanotorudes on π -elektronid võrreldes grafiidiga tunduvalt rohkem delokaliseeritud ja sellest tulenevalt on nanotorudel suurem elektrijuhtivus [18].

Joonisel 6 on toodud elektronenergia dispersioonikõverad.



Joonis 6. Elektronenergia dispersioonikõverad a) “tugitool” (5,5) b) “sikk-sakk” (9,0) c) “sikk-sakk” (10,0) [19].

Jooniselt 6 on näha, et tugitool-(5,5)-tüüpi toru on metalliline, kuna puudub keelutsoon. Sikk-sakk (9,0) tüüpi torudel on olemas lõplik olekute tihedus kuni 0-energiani, aga pooljuhtiva (10,0) jaoks mitte [19].

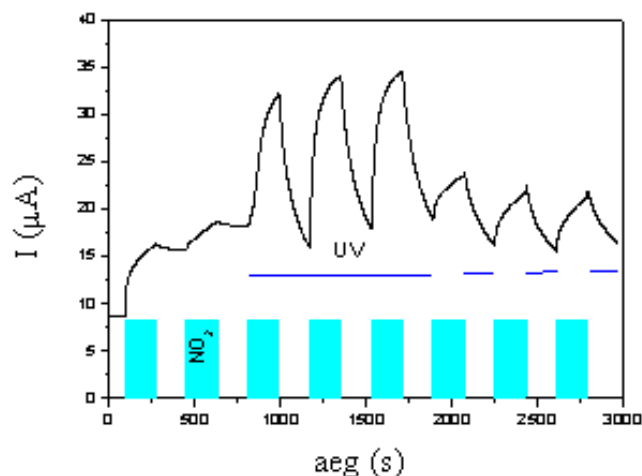
Üldine analüüs näitab, et kõik (m,m) tugitool-tüüpi nanotorud on metallilised. Samuti on metallilised kõik sikk-sakk torud, mille indeks m jagub kolmega [18]. Kokkuvõttes on 1/3 kõikvõimalike kiraalsustega nanotorudest metallilised, ülejäänud aga pooljuhtivad.

2.1.2.3 Gaaside adsorptsioon ja desorptsioon nanotorudel

Üheks atraktiivseks nanotorude rakendusala on osutunud gaasisensorite valdkond. Gaasi adsorbeerumisel CNT pinnale muutub toru elektrijuhtivus. Vastav muutus iseloomustab adsorbeerunud gaasi hulka CNT-l [54]. Seoses sellega on oluline mõista gaaside adsorptsiooni mehhanisme nanotorudel ja samuti elektrilisi omadusi. Nimetatud protsesse on palju uuritud ja modelleeritud.

Uuritud on järgmisi gaase: NO₂, H₂O, NH₃, CH₄, CO₂, N₂, H₂, Ar, O₂, O₃, C₆H₆, HCl, Cl₂ [2].

Suhteliselt palju eksperimente on teostatud NO₂-ga.



Joonis 7. NO₂ sensori tundlikkuskõver [55].

Joonisel 7 on toodud SWCNT-l põhineva NO₂ sensori tundlikkuskõver. NO₂ mõjul voolutugevus kasvab. Positiivselt mõjub UV kiirguse kasutamine - desorptsioon kiireneb, tundlikkus kasvab.

Nanotorud sisaldavad gaaside adsorptsiooni seisukohast erinevaid tsentreid: küljed, otsad (lahtised, kinnised), defektid. Selle tõttu võivad ühesugused gaasi molekulid adsorbeeruda erinevalt sõltuvalt kohast. Kasutades nanotorudest koosnevat komposiitmaterjali tuleb arvestada ka torude vaheliste kanalite olemasoluga. Eristatakse nelja erinevat sorptsiooni kohta võimalust: pind, poor, vagu ja õõs. Suurim sidemeenergia on neil molekulidel, mis on adsorbeerunud torude vahele, väiksem aga nendel, mis on torude pinnal. Sidemeenergia sõltub ka nanotorude diameetrist [55].

2.1.3 Nanotorude lahustuvus

Süsiniknanotorud on raskesti lahustuvad, hüdrofoobsed, siledaseinalised ained. Tuntud orgaanilised lahustid ei sobi nanotorude lahustamiseks. Nimetatud fakt on aeglustanud

CNT kasutamist erinevatel eesmärkidel, eriti näiteks CNT-polümeer-komposiitmaterjalide valmistamisel [21].

Kahe nanotoru vahel eksisteerivad van der Waalsi jõud 0,5 eV nanomeetri kohta. Tänu sellele on CNT keerdunud nn kõide (joonis 5). Torude lahtiharutamiseks tuleb ületada vastavad füüsikalised jõud. Selleks on kasutatud erinevaid meetodeid: töödeldakse pindaktiivse ainega (SDS), funktsionaliseeritakse, kokkupõimumise vältimiseks.

Peale selle sõltub lahustuvus ka CNT pikkusest ja diameetrist. Mida väiksemad torud, seda lihtsam on nendega manipuleerida [20].

Tabel 1. SWCNT (diameeter 0,7 nm) lahustuvus erinevates lahustites pärast 1 tunnilist ultrahelitöötlust 35 °C juures [21].

Solvent	mgL⁻¹
1,2-diklorobenseen	95
kloroform	31
1-metüülnaftaleen	25
1-bromo-2-metüülnaftaleen	23
N-metüülpürolidoon	10
dimetüülformamiid	7,2
tetrahydrofuraan	4,9
1,2-dimetüülbenseen	4,7
püridiin	4,3
süsinikdisulfiid	2,6
1,3,5-trimetüülbenseen	2,3

Tabelis 1 on toodud väga väikese diameetriga (diameeter 0,7 nm) SWCNT lahustuvus erinevates solventides.

Lahustuvus sõltub samuti CNT sünteesi meetodist. Nimelt sünteesi käiku kontrollides saab toota kas lahtiste või kinniste otstega torusid. Eksperimendid on tõestanud, et lahtiste otstega SWCNT lahustuvad paremini [21].

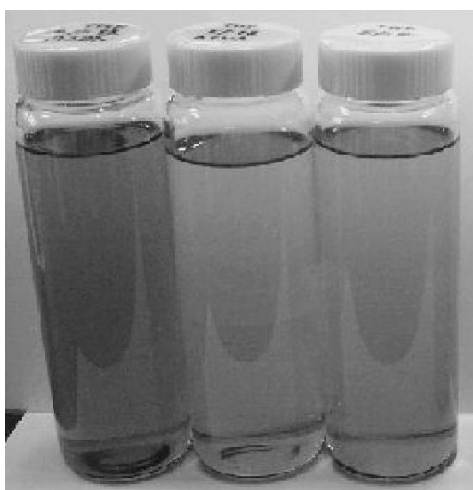
Viies torud lahusesse on oletatud, et nn köied harutatakse lahti. Kuid AFM pildid näitavad endiselt eksisteerivaid puntraid. Mida kontsentreeritum lahus, seda suuremad on köied. Seega tuleb edasistel käsitlustel endiselt lähtuda nn puntras olevatest torudest, mitte käsitleda süsteeme kui üksikutest SWCNT koosnevat maatrikseid [20].

2.1.4 Nanotorude funktsionaliseerimine

Nagu eelpool mainitud, on funktsionaliseerimine võimalus, millega suurendada CNT lahustuvust sobivates solventides ja nõnda lihtsustada edasisi operatsioone [20]. Kuid see pole ainus põhjus, miks funktsionaliseerimist on hakatud kasutama.

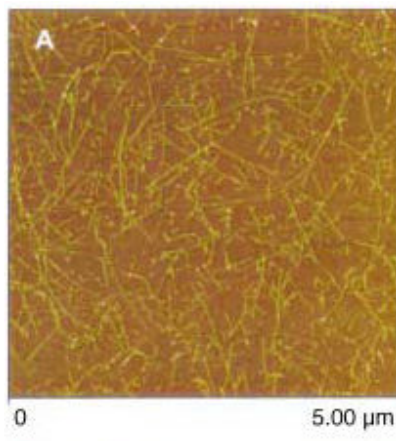
On mitmeid probleeme, mida saab lahendada funktsionaliseerimise teel [2, 6, 20-21, 22, 23]:

- *Lahustuvuse suurendamine*



Joonis 8. Nanotorude lahustuvus: o-diklorobenseeniga funktsionaliseeritud SWCNT lahustatud THF-s [56].

- Paljude rakenduste jaoks on vaja CNT nn *puntrast lahti harutada*.



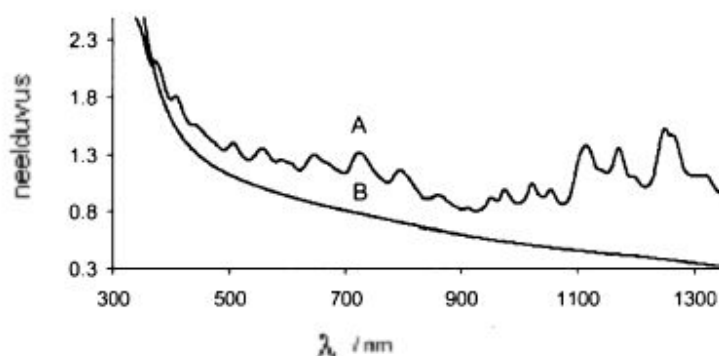
Joonis 9. AFM spektroskoopia pilt: 4-klorofenüüliga funktsionaliseeritud SWCNT-d [20].

- Soovides kasutada *CNT-st koosnevat matti ilma siduva matriksita*. CNT seostuvad teineteise külge tänu spetsiifilistele funktsionaalrühmadele.
- CNT dispergeerimine polümeeri. Funktsionaalrühmad *parandavad komposiidi mehaanilisi omadusi* tugevdades CNT-polümeeri vahelisi interaktsioone.
- *CNT-polümeer komposiidi hea nakkumine alusele*. Funktsionaalrühmad seostuvad alusega.
- *Metalliliste ja pooljuhtivate SWCNT eraldamine* – on võimalik, sest metallilised torud reageerivad funktsionaalrühmadega kiiremini kui pooljuht-torud.

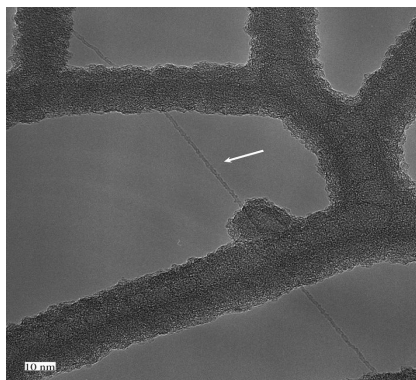
SWCNT sünteesimisel ja sellele järgneval puhastamisel jäävad toru otsad lahtiseks ning nende külge on kinnitunud -COOH rühmad, mille asendamine erinevate aatomite ja molekulidega on väga atraktiivne. On kindlaks tehtud, et heteroaatomite N, O, S sidumine toru otsadesse muudab selle omadusi, kuid ei muuda SWCNT elektrilisi omadusi ega kiraalsust [25]. Külgeina funktsionaliseerimisel aga omadused muutuvad garanteeritult, sest häirub tugevalt elektronide tsoonistruktuur ning liikuvus nanotorus.

Eksperimentaalselt on püütud selektiivselt funktsionaliseerida toru otsi, kuid enamus töid on suunatud külgede modifitseerimisele [25]. Seega on külgede funktsionaliseerimine võrreldes otsade funktsionaliseerimisega rohkem uuritud ja paremini seletatav.

Funktsionaliseerimise produkti karakteriseerimiseks on kasutatud erinevaid meetodeid: XPS, IR, Raman (joonis 22), AFM (joonis 9), UV-VIS (joonis 10), TEM (joonis 11), SEM, TGA [6, 20, 21, 25].



Joonis 10. UV-VIS spekter. A – SWCNT SDS lahuses, B – 4-klorofenüüliga funktsionaliseeritud SWCNT SDS vabas lahuses[20].



Joonis 11. TEM pilt 4-tert-butüülbenseeniga funktsionaliseeritud SWCNT [6].

Huvitav on asjaolu, et funktsionaliseerimine on pööratav protsess, kasutades kuumutamist kõrgetel temperatuuridel (400-800 °C) [9].

Funktsionaliseerimise käigus on nanotorude külge seotud mitmesuguseid funktsionaalrühmi ja elemente. Nendest tuntumad on H ja F, mille puhul on saagised enamasti kuni 50%. Teistel juhtudel küündivad saagised kuni 1%-ni [7, 9].

Olgu öeldud, et saagis sõltub CNT diameetrist ja pikkusest. Mida väiksemate mõõtmetega CNT, seda pingestatum ja seega reaktsioonivõimelisem see on [7].

Paljud jõupingutused on suunatud funktsionaliseerimise saagise suurendamiseks.

Ei tohi aga unustada, et peale lahustuvuse suurendamise muudab funktsionaliseerimine CNT struktuuri ja elektroonseid omadusi, kuna sp^2 süsinik muutub funktsionaliseerimisel sp^3 süsinikuks. Seega on tulemuseks omanäolised torud, mille omadusi saame vastavalt liidetavale rühmale muuta [6].

Modifitseerimisel on enim kasutust leidnud SWCNT. Kuid leidub tööühmi, kes on lähtetorudena kasutanud MWCNT [23, 26]. Viimaste miinuseks on defektide paljususe ning keerukamad funktsionaliseerimise mehhanismid [10]. Samuti on probleeme saaduse karakteriseerimisega, sest MWCNT spektrid on raskemini interpreteeritavad.

2.1.4.1 Funktsionaliseerimiseks kasutatavad meetodid ja seotavad rühmad

CNT funktsionaliseerimine on arenenud iseseisvaks teadusharuks. Funktsionaliseerimiseks on erinevad võimalused:

1. Mittekovalentne sidumine [27]:

- CNT “mässimine” polümeeri
- amiinide adsorptsioon
- adsorbeerunud suured π -süsteemidega molekulid
- adsorbeerunud metallorgaanilised ühendid

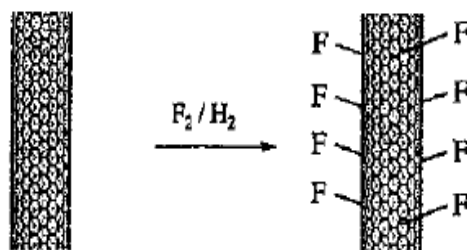
Molekulid adsorbeeruvad CNT pinnale füüsikaliste jõududega ja ei muuda nanotoru süsinike hübridisatsiooni. Selle tõttu ei ole CNT elektrilised ja struktuursed omadused nii tugevalt mõjutatud, kui kovalentsel sidumisel.

2. Kovalentne sidumine [28]:

Molekulid reageerivad CNT pinnaga ja tekib kovalentne side: C-funktsionaalrühm. Olgu öeldud, et liitumismehhanismid on alles uurimisjärgus. Fullereenidega võrreldes on CNT keemia veel “vaene” ehk vastav teadusharu alles noor.

Nimetatud modifitseerimine jaguneb omakorda:

- Otsene funktsionaliseerimine
 - Fluorimine:



Joonis 12. SWCNT otsene fluorimine. Kõrge rõhk, 250 °C, CO keskkond [28].

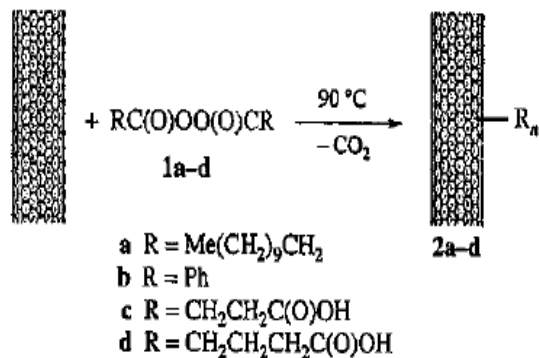
C-F side on kovalentne. Sideme pikkus 1,41-1,45 Å.

F aatomi sidumine SWCNT pinnale on hästi kontrollitav. Sünteesi tingimusi muutes saab korrigeerida F hulka CNT pinnal, seega on saagis range kontrolli all. Antud meetod on võimas ja F-CNT näol on tegemist unikaalse CNT süsteemiga, mida kasutatakse edasiste funktsionaliseerimiste lähtetorudena, kuna reaktsioonivõime on oluliselt suurenenud.

Kovalentselt seotud fluori saab nanotorudes asendada tugevate nukleofiilidega:

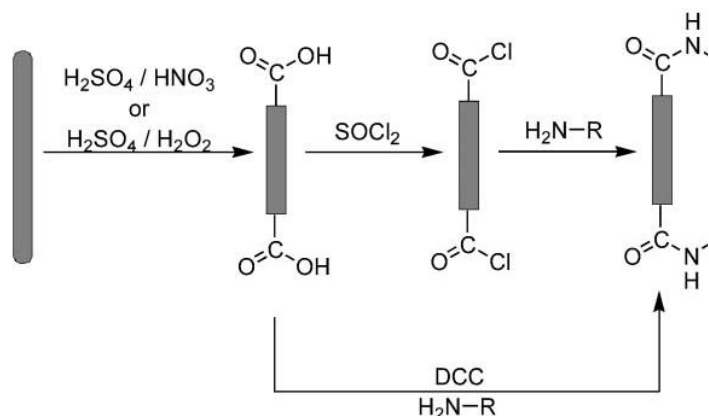
- Grignardi reaktiivid
- Alküüllitium-reagendid
- Metall-alkoksiidid
- Hüdrasiinid

➤ Radikaalreaktsioonid orgaaniliste peroksiididega



Joonis 13. SWCNT funktsionaliseerimine peroksiididega [28].

➤ Oksüdeerimine tugevalt happelises keskkonnas [24]



Joonis 14. SWCNT oksüdeerimine happelises keskkonnas [24].

Joonisel 14 on kujutatud SWCNT oksüdeerimise lihtsustatud skeem. Tegelik protsess kulgeb erinevate kõrvalproduktide ja saadustega. Antud töötamise käigus toimub SWCNT “lühemaks lõikamine”, mille tõttu jäävad toru otsad lahti. Stabiliseerimiseks kinnituvad otste külge $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ rühmad. Edasiste protsesside käigus on võimalik vastavaid rühmi kas asendada või siduda neile sobivaid molekule. Karakteriseerimistulemuste

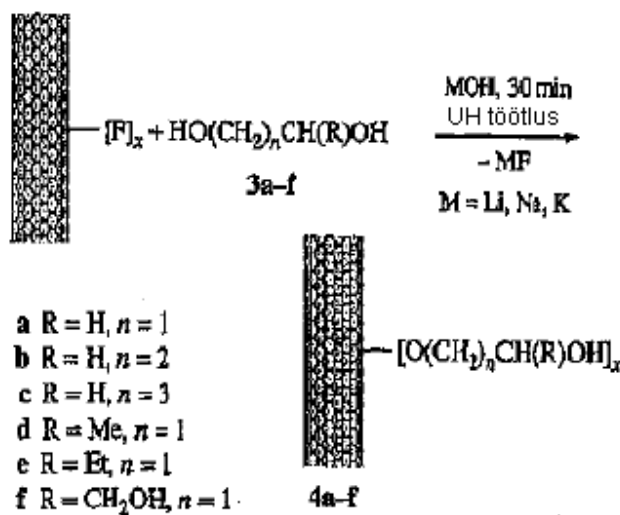
interpreteerimisel ei tohi unustada, et mingil määral on toimunud siiski ka defektide ja külgselina modifitseerimine.

- Kaudne funktsionaliseerimine [28]

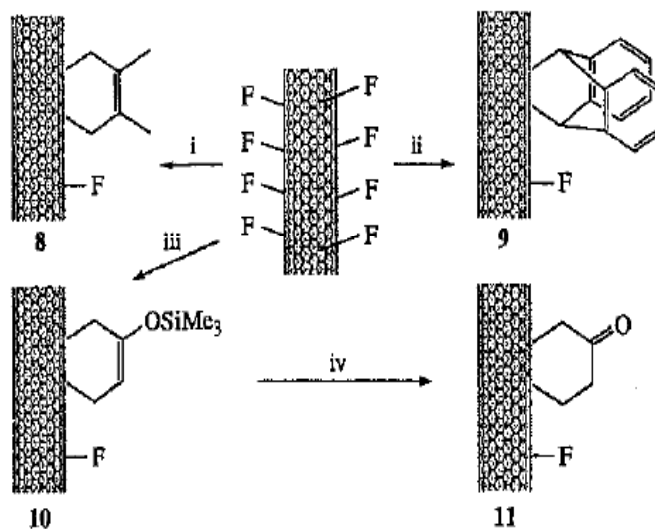
Kaudsel funktsionaliseerimisel kasutatakse lähtetorudena reeglina fluoreeritud SWCNT. Nimetatud torud on hinna poolest kallimad kui fluoreerimata torud. Samas on nad palju reaktsioonivõimelisemad ning nende modifitseerimisel on sünteesi tingimustega lihtne kontrollida mitu fluori välja asendatakse.

Saadud funktsionaliseeritud CNT-sid tuleb ka keemilises mõttes iseloomustada, eelkõige aga määrata millises ulatuses teostatud protsess toimus. Praeguste meetodite üheks miinuseks on standarti puudumine. Ei ole ühtset süsteemi, et erinevaid meetodeid omavahel võrrelda. Fluoritud CNT kasutamine funktsionaliseerimisel loob võimaluse modifitseerimise ulatuse kontrolliks. Funktsionaliseerimise saagis on antud torude kasutamisel kõrge.

➤ Üheastmeline



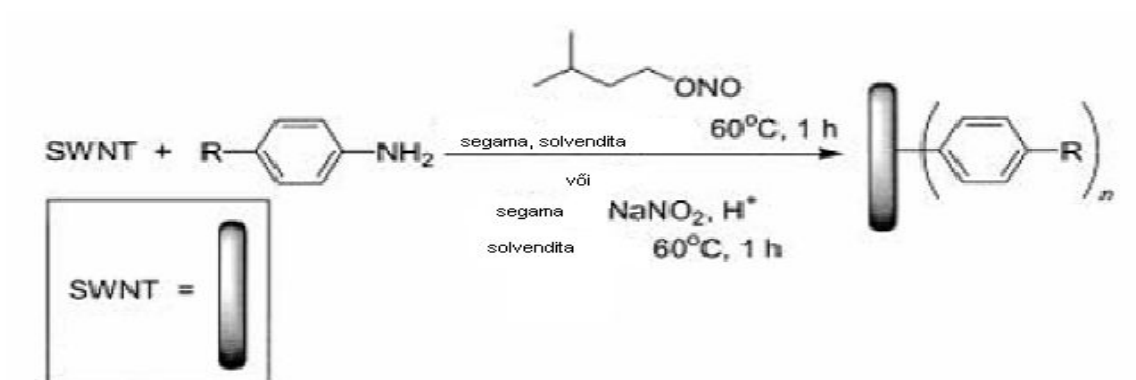
Joonis 15. Williamsoni reaktsioon a) etüleenglükool, b) 1,3-propaandiool, c) 1,4-butaandiool, d) 1,2-propaandiool, e) 1,2-butaandiool, f) glütserool [28].



Joonis 16. Diels-Alderi reaktsioon: 2,3-dimetüül-1,3-butadieeniga, antratseeniga, 2-trimetüülsilüüloksü-1,3-butadieeniga, õhu keskkonnas[28].

Olulise rühma moodustavad diasooniumühendite reaktsioonid (joonis 17) [20]. Diasooniumühendite kasutamine on oluline just mitmeastmeliste funktsionaliseerimiste korral, sest sõltuvalt asendusrühmast R on võimalik teostada edasisi reaktsioone.

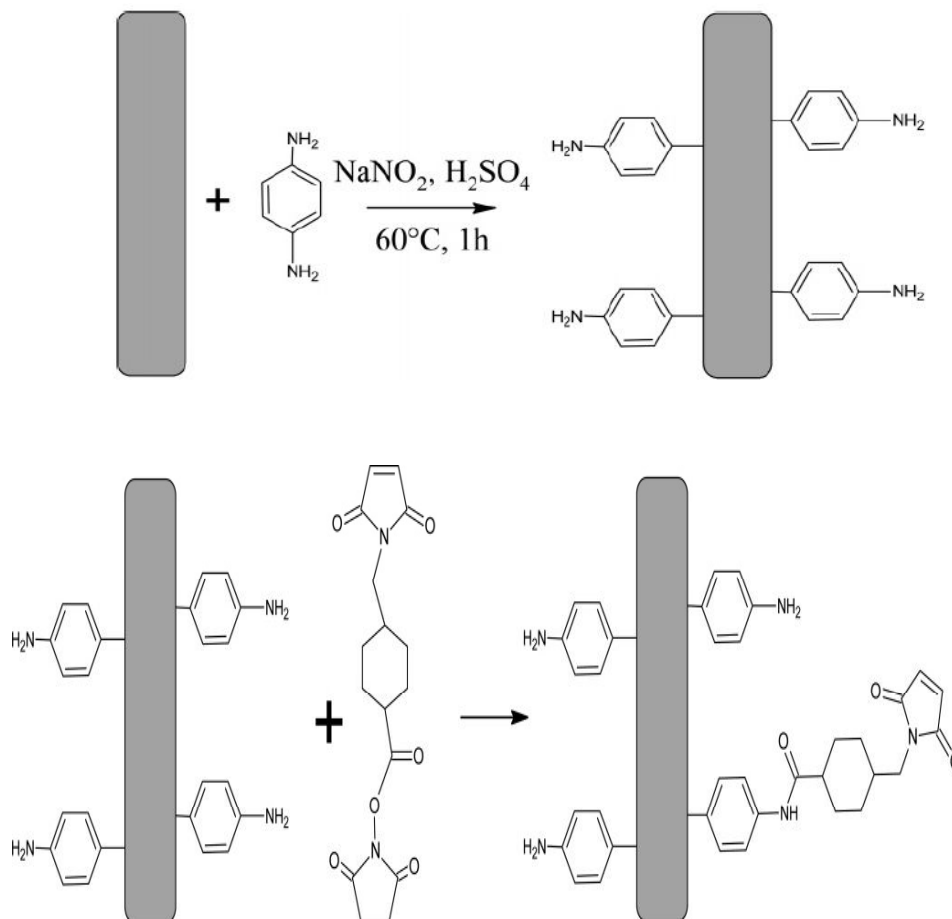
Tänu aminorühmadele on suudetud SWCNT ja isegi MWCNT teha vees lahustuvateks.



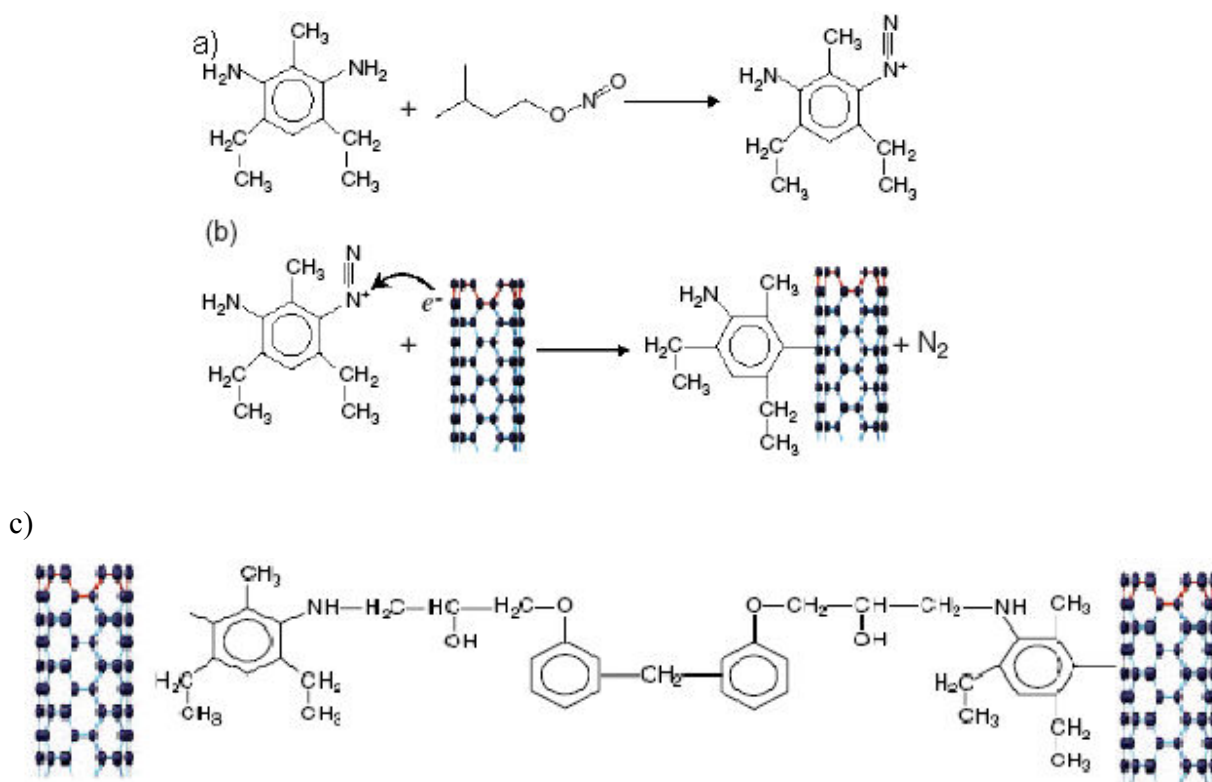
Joonis 17. Diasooniumühendite liitumine SWCNT-le. R võib olla: Cl, Br, NO₂, CO₂CH₃, alküül, OH, F, CO₂H, NH₂ rühm [20].

➤ Mitmeastmeline [29]

Mitmeastmeline modifitseerimine loob uusi rakenduslikke võimalusi, kuna saame liita just meile sobivaid rühmi.



Joonis 18. SWCNT mitmeastmeline modifitseerimine [29].



Joonis 19. SWCNT mitmeastmeline funktsionaliseerimine [27].

Joonisel 19 on toodud üks võimalustest kuidas siduda kahte ja rohkemat nanotoru teineteise külge. Sellega kaotatakse ära vajadus kasutada sensorites maatriks-polümeeri. Tulemuseks on tugevalt seotud SWCNT-st koosnev “matt”.

2.1.5 Funktsionaliseeritud nanotorude karakteriseerimine

Funktsionaliseeritud SWCNT karakteriseerimiseks kasutatakse paljusid erinevaid meetodeid: IR, Raman, XPS, AFM, UV-VIS, SEM, TEM ja TGA [9, 6, 20, 21, 25, 34]. Probleemiks on eelkõige ühtse võrdlussüsteemi puudumine, mis raskendab erinevatest artiklitest saadavate andmete kõrvutamist. Tulemused sõltuvad sünteesi tingimustest, SWCNT mõõtmetest ja nanotoru sünteesi viisist (toru otsad kinni – lahti, ebapuhtused), objektide valmistamismeetodist [7]. Samuti on saagise protsendi mõiste erinevates artiklites sageli erineva tähendusega.

Kirjanduses on pakutud XPS meetodi alusel saadud tulemusi standardina, et ühtsustada saagise mõistet [7, 8].

Kasutatakse ka optilisi analüüsimeetodeid proovi koostise kindlakstegemiseks, kuna mõõdetud piikide asukohad ja intensiivsused on korrelatsioonis nanotorude kiraalsuse ja elektronstruktuuriga [7].

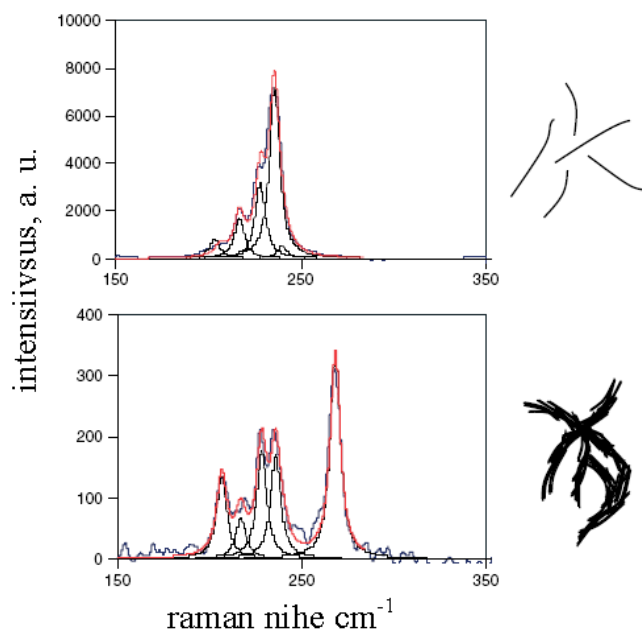
2.1.5.1 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopiat kasutatakse laialdaselt, sest [50]:

- eksperiment on lihtne
- teostatav toatemperatuuril ja normaalarõhul
- kiire
- ei hävita proovi
- proovi saab analüüsida ehedalt, töötlemata
- aparatuur on reeglina hästi kättesaadav
- proovi ettevalmistamine on kerge
- saab analüüsida ka “musti” torusid – laseri intensiivsuse tõstmisel mustus põletatakse

SWCNT mõõtmiste korral kasutatakse reeglina Raman mikro-spektroskoopiat, tänu millele saab laserkiire fokuseerida väga kitsasse punkti.

Raman spekter annab palju infot. Selleks, et paremini aru saada spektrist, on enamus uuringuid suunatud üksikule SWCNT-le [33]. Samu arusaamu on püütud hiljem rakendada SWCNT kogumikele, kuid siis on spekter veel keerulisem ja infot palju rohkem (joonis 20).

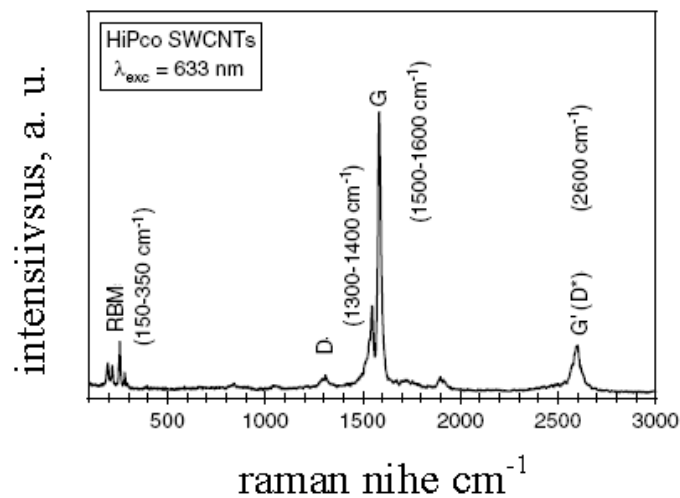


Joonis 20. Nanotorude Raman spektrid: üksikud SWCNT (ülemine), “kõites” olevad SWCNT (alumine) [32].

Raman spektroskoopias kogutakse mitteelastselt hajunud valguse kvante (hajunud kvandi energia on erinev pealelangeva kvandi energiast). Energia erinevus salvestub (või vabaneb) reeglina võnkeenergiana (st). SWCNT on oma normaalvõnkumised, millest osa on Raman-spektris aktiivsed [50].

Ergastamiseks kasutatakse nähtavat valgust või lähiinfrapunast kiirgust. Ideaalne ergastuse kiirgusallikas on laser. Uuritav proov võib olla tahke, pulbriline või vedel [50].

Raman spektroskoopiat on kasutatud funktsionaliseeritud nanotorude karakteriseerimisel. Raman spektrist saab infot eelkõige SWCNT võnkumiste, kuid ka elektron struktuuri ja defektide kohta. Seega saab Raman spektrite põhjal otsustada torude füüsikaliste omaduste üle. Samuti saab infot selle kohta, kui palju metallilisi ja pooljuhtivaid torusid meil segus esineb [7, 30,31,32].



Joonis 21. SWCNT tüüpiline Raman spekter [32].

SWCNT Raman spekter (joonis 21) koosneb:

- RBM (radial breathing mode) – hingamismoodid sagedustel 100-500 cm⁻¹

Kõik aatomid torus võnguvad sisse ja välja samasuguse amplituudiga ehk toru “hingab”.

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{C}{d_t} \quad (\text{cm}^{-1})$$

(valem 3) [33]

$C=248 \text{ cm}^{-1}$ isoleeritud SWCNT jaoks SiO₂ alusel

d_t – SWCNT diameeter

Valemist 3 järeldub, et RBM sagedused sõltuvad torude diameetrist. Antud info põhjal saame arvutada spektri alusel SWCNT diameetri.

- D (disorder induced mode) – korrapäratuse piik 1350 cm⁻¹

Kasutades karakteriseerimisel Raman spektrit on D piik olulise tähtsusega. Grafiidi korral

D piiki spektris pole, sest vastav valguse hajumise protsess on keelatud.

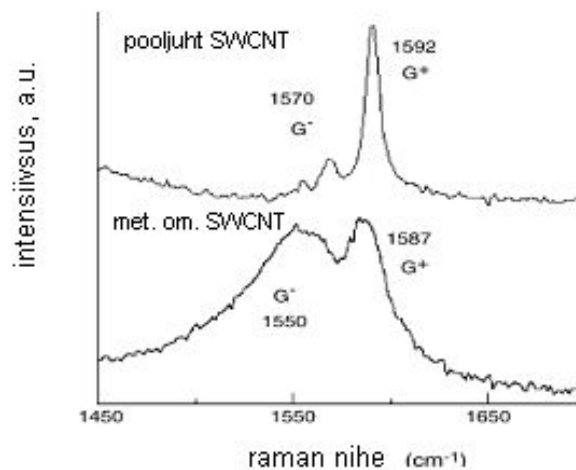
Funktsionaalrühma liitumine nanotorule tekitab tugeva häirituse ehk defekti, mis keelureegli tühistavad. Seega defektid nanotoru struktuuris suurendavad D piigi intensiivsust ning selle järgi saab iseloomustada funktsionaliseerimise ulatust [31].

Oluline on peale intensiivsuse ka piigi asukoht. Laseri intensiivsuse kasvades nihkub D piik suuremate sageduste poole [32]. Samuti sõltub piigi asukoht torude diameetrist ja kiraalsusest. Kahel erineva kiraalsusega torul on erineva sagedusega D piik.

- G (in-plane bond-stretch) – tasapinnaline sidemete võnkumine sagedusel 1500-1600 cm^{-1}

G (grafiidi) piiki kasutades saab teha järeldusi SWCNT diameetri kohta ning samuti eristada metallilisi ja pooljuhtivaid torusid, kuna vastavatest omadustest sõltub G piigi kuju.

G piik koosneb kahest komponendist: G^+ kohal 1590 cm^{-1} ja G^- kohal 1570 cm^{-1} . G^- joone kuju sõltub toru metallilistest omadustest (joonis 22). Pooljuhtide korral on tegemist terava piigiga, metalliliste torude eksisteerimisel piik laieneb. Samuti on oluline teada, et SWCNT diameetri suurenedes G^+ ja G^- jooned lähenevad ja spektris on näha ainult üks riba [7, 30].



Joonis 22. G^- kuju sõltuvus toru metallilistest omadustest [7].

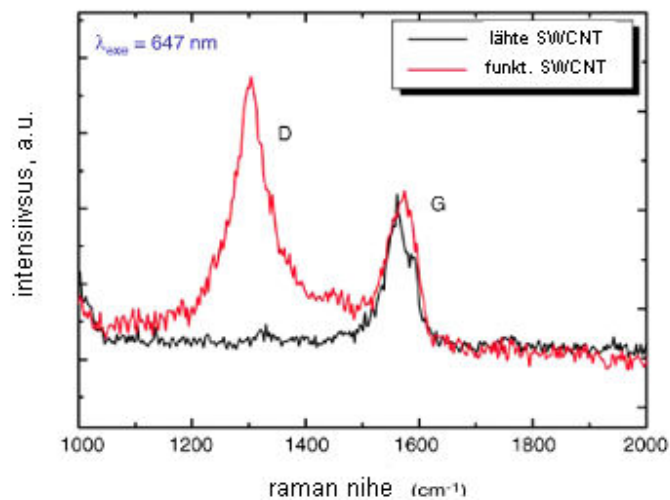
- G'- oobertoovid 2700 cm^{-1}

G' intensiivsus ja sagedus ei sõltu defektidest. Piigi kuju sõltub torude diameetrist ja kiraalsusest [7].

Jälgides D/G piikide intensiivsuste suhet ja G, G' piikide kuju võib Raman spektroskoopiat kasutada funktsionaliseeritud SWCNT kaudseks karakteriseerimiseks ning koostise hindamiseks.

Põhilised muutused funktsionaliseeritud CNT spektris on järgnevad [7]:

- D piigi intensiivsus kasvab võrreldes RBM ja G piigi intensiivsusega, kuna sp^2 süsinikud liitumisel muudavad oma hübridisatsiooni sp^3 -ks. Viimased käituvad kui defektid.
- Kui funktsionaliseerimine on õnnestunud üle 10%, siis D piigi intensiivsus võib olla suurem G piigi intensiivsusest.



Joonis 23. Kõrge saagisega funktsionaliseeritud SWCNT spekter [7].

- RBM ja G piikide intensiivsused vähenevad
- RBM võib kaduda spektrist ja G piik laieneb, kui funktsionaliseerimine on toimunud rohkem kui 10%
- Liitunud rühmad võivad mõjutada piikide sagedusi

2.1.5.2 XPS spektroskoopia [8,35, 44]

XPS spektroskoopia on kõige levinum pinna uurimise meetod, mis analüüsib 2-10 aatomkihti. Võimalik on määrata kõiki elemente välja arvatud H₂ ja He.

Määratavad on tahked ained. Proov peab olema puhas ja taluma kõrget vaakumit. Tuleb arvestada ka asjaoluga, et signaali registreerimine on aega nõudev protsess.

XPS spektroskoopias ergastatakse ainet röntgenkiirtega ja registreeritakse eralduvad fotoelektronid ning Auger' elektronid, mis annab infot aine kohta.

XPS spektroskoopias kasutatakse sideme energia arvutamiseks järgmist valemit (valem 4):

$$KE=h\nu-BE-\Phi_s \quad (\text{valem 4}) [35]$$

KE – registreeritud elektroni kineetiline energia

$h\nu$ – röntgenfootoni energia

BE – sideme energia

Φ_s – töö, mis on vajalik elektroni eemaldamiseks pinnalt vaakumisse

Spektris on toodud sideme energia. Sideme energia on karakteristik suurus sõltudes orbitaalidest ja keemilisest ümbrusest.

Seade koosneb:

- röntgenkiirguse allikas
- energia analüsaator
- elektronide detektor
- signaali registreerimise seade
- fokusseerivad läätsed

On uuritud MWCNT ja SWCNT XPS spektreid. XPS on hetkel antud valdkonnas kõige peamine karakteriseerimismeetod.

2.1.5.3 IR spektroskoopia [7]

Võrreldes Raman spektroskoopiaga saab IR spektritest vähem informatsiooni, kuid samas on see informatsioon täiendava iseloomuga, sest Raman spektrites keelatud kvantsiirded on IR spektrites lubatud.

Spektris eksisteerivad reeglina:

- 868 cm^{-1} nõrk joon
- 1575 cm^{-1} lai asümeetriline piik

Signaali saamiseks on vaja kõrge tundlikkusega detektorit, kogenud spektrite mõõtjat ja spetsiifilist aparatuuri.

2.1.6 Funktsionaliseeritud SWCNT rakendusi

Olles muutnud CNT kergemini manipuleeritavaks avanevad võimalused luua ülikergeid, õhukesi ja tugevaid komposiitmaterjale ning fiibermatte, mida on võimalik kasutada nanoelektronikas, sensorites, meditsiinilises aparatuuris ja bioloogilistel uuringutel [46]. Rakendusi on palju.

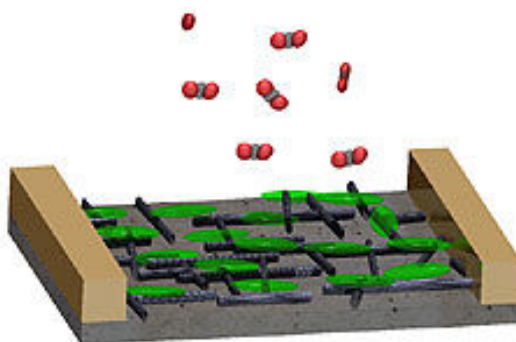
2.1.6.1 Nanobiotehnoloogia [36]

Antud valdkonna rakendustest on siin ära tood ainult vähesed.

- On uuritud f-SWCNT omadusi nn *nanonõelana*. F-SWCNT läbib rakumembraani ilma, et rakus hakkaksid toimuma muudatused. Tänu sellele on loodud uus dimensioon koeproovide võtmisele.
- Torude modifitseerimine bioaktiivsete peptiididega – *vaktsiini kandjad*
- *Geeni kandjad*
- SWCNT funktsionaliseerimine ravimi molekulidega – *medikamendi kandja*

2.1.6.2 SWCNT-l põhinevad sensorid [37]

Nanotorudel on unikaalsed elektroonsed ja adsorptsioonilised omadused, mille mõistmisele on pööratud palju tähelepanu. Uuringud on näidanud, et torusid saab kasutada nn nanojuhtmetena, mis ühendavad metallelektroode (joonis 24) ning nii saab mõõta torude juhtivuse muutust, mis toimub vastavalt keemiliste ja mehaaniliste tegurite muutmisele.



Joonis 24. SWCNT baseeruv keemiline sensor. Juhtivus muutub, kui ümbrusest tulevad gaasi molekulid adsorbeeruvad toru pinnale [38].

Nanotoru elektroonsed omadused sõltuvad tugevalt defektidest, mehaanilistest deformatsioonidest ja keemilistest lisanditest. Selle tõttu on SWCNT väga tundlikud ümbruse keemilistele ja mehaanilistele teguritele [10, 11]. Muutused juhtivuses on kergesti detekteeritavad, tänu millele on SWCNT püütud kasutada keemilistes ja mehaanilistes sensorites.

Keemiliste sensoritega on võimalik detekteerida väga väikesi gaasi kontsentratsioone. Põhilised uuringud on tehtud NO₂ ja NH₃ molekulide detekteerimisel [12]. Esmased sensorid valmistati ühe SWCNT baasil. Tulemuseks olid kiired, tundlikud ja toatemperatuuril töötavad sensorid. Eksperimendid on näidanud, et CO molekulidele vastavate sensoritega määrata ei saa, sest nad ei seostu CNT pinnaga. O₂ molekuli korral

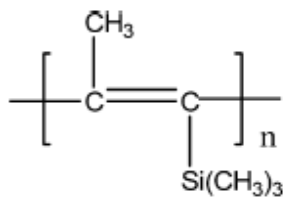
on täheldatud nõrka sidemeenergiat ning seega on võimalik seda detekteerida. Huvitav on aga asjaolu, et H₂O korral puuduvad juhtivuse muutused. See omakorda võimaldab vastavaid sensoreid kasutada biokeemilistes uuringutes.

Keemilisi sensoreid on püütud valmistada ka MWCNT-st [39].

2.2 Polü(1-trimetüülsilüül-1-propüün) ehk PTMSP kui maatriks-polümeer [40-43]

Gaasisensori valmistamisel on oluline SWCNT fikseerimine jäigalt, et torusid nn minema ei puhutaks. Antud probleemi lahendusena on kasutusele võetud komposiitmaterjalid: SWCNT+polümeer.

Komposiitmaterjalina on PTMSP huvipakkuv tänu oma struktuurist tulenevatele omadustele.



Joonis 25. PTMSP struktuur [48].

Gaasisensorites kasutatavate polümeeride puhul on oluline nende läbilaskvus gaaside suhtes, mis PTMSP puhul on kõrgeim võrreldes teiste polümeeridega [41].

Tabel 2. PTMSP, Teflon AF gaasiläbilaskvused [57, 10].

Polümeer	Gaasi läbilaskvus koefitsent (Barrer)	
	O ₂	N ₂
PTMSP	9000	6600
Teflon AF	340	130

1 Barrer=10⁻¹⁰cm³ (STP)cm/(cm²scmHg)

Peale selle saab PTMSP kasutada ka kõrgetel temperatuuridel ($\sim 200^{\circ}\text{C}$). Uuringud on näidanud, et polümeer on amorfne. Mehaaniliste omaduste alusel liigitatakse PTMSP elastomeeride ja klaasistuvate polümeeride vahele [40].

PTMSP on hästi lahustuv paljudes tuntud solventides:

- benseen
- toluen
- kloroform
- tetrahüdrofuraan
- tsükloheksaan

Lahustes on PTMSP keerdunud ja jäik. Võrreldes teiste konjugeeritud polümeeridega on PTMSP sideme paindlikus palju väiksem [41].

Veel kasutatakse antud polümeeri gaaside eraldamisel membraani materjalina. Kuid sensormaterjalide koostisosana ei ole PTMSP-d uuritud. Palju on uuritud PTMSP stabiilsust ajas ning selle temperatuuritundlikkust. PTMSP stabiilsus kasvab oluliselt kui kasutada ristsidumist.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

Antud töö eesmärgiks oli

- SWCNT lahustuvuse suurendamine orgaanilistes solventides. Probleemi lahendamiseks kasutati funktsionaliseerimist fenüülhüdrasiiniga
- Funktsionaliseerimise saagise suurendamine ja optimaalsete tingimuste väljatöötamine. Modifitseerimise käigus varieeriti temperatuure (24 – 50 °C), surfaktante (SDS, Aliquat®336) ja fenüülhüdrasiini kogust.
- Gaasitundliku komposiitmaterjali valmistamine. Maatriks-polümeerina kasutati PTMSP-d.

3.1 Kasutatud aparatuur

Mikro-Raman seade Renishaw in Via Raman, milles kasutati ergastuseks Argoon ioon laserit lainepikkusega 514 nm.

Perkin-Elmer DXII IR spektromeeter, varustatud MCT detektoriga ja Pike kompanii VeeMAX peegeldus seadmega.

Elektirlist takistust mõõdeti Keithley SourceMeter 2400-ga.

Gaasivoo kontrollid Brooks Smart Mass Flow Meter.

Gaasitundlikkuse mõjutamiseks kasutati laserit Coherent 405 nm/50 mW.

UH vann Elma Sonic 30H.

Kaal WA 33 Poland A13.

XPS spektromeeter Scienta SES 100.

Ultraheliprotsessor UHP 200S Nielscher.

Vurrkattur SCS G3P-8 spincoat.

Kuivatuskapp Shelb 1425 Lab Vacuum Oven 1425.

Objekti alusena kasutati ABTECH Scientific elektroodaluseid 25 elektroodi paariga, vahe kahe elektroodi vahel 20 μm .

Tsentrifuug Janetzki T32A.

3.2 Kasutatud ainete füüsikalised konstandid

Tabel 3. Kasutatud ainete füüsikalised konstandid [48].

Aine nimetus	Aine bruttovalem	Molaarmass g/mol	Tihedus g/ml	st, °C	kt, °C
vesi	H ₂ O	18,016	1,0	0	100
etanool	C ₂ H ₆ O	46,0688	0,789	-114,1	78,3
kloroform	CHCl ₃	119,3779	1,4984	-63,7	61,7
Fenüülhüdrasiin	C ₆ H ₈ N ₂	108,14	1,0978	19,5	243,5
atsetoon	CH ₃ COCH ₃	58,03	0,79	-94,9	56,53
SDS	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288,38	1,01	206	-
Trikaprüülmetüül- amooniumkloriid	C ₂₅ H ₅₄ ClN	404,16	0,884	-20	225
Dimetüülformamiid	C ₃ H ₇ NO	73,09	0,944	-61	153
Benseen	C ₆ H ₆	78,1121	0,8786	5,5	80,1
Tetrahüdrofuraan	C ₄ H ₈ O	72,11	0,8892	-108,4	66

3.3 Kasutatud ainete puhastamine ja kuivatamine

SWCNT: ostetud firmast Aldrich Chemicals. Puhtuse aste üle 90%, diameeter 1-2 nm, pikkus 1-2 μm .

Atsetoon: ostetud firmast Bio Top, analüütilise puhtusega.

Benseen: ostetud firmast Sigma-Aldrich, 99,9%.

Tetrahüdrofuraan: ostetud firmast Sigma-Aldrich, 99,9%.

Kloroform: ostetud firmast Sigma-Aldrich, puhtus 99,9%.

Dimetüülformamiid: ostetud firmast Sigma-Aldrich, analüütilise puhtusega.

Etanool: ostetud MOE Piiritustehasest, 96%.

Aliquat®336: ostetud firmast Sigma-Aldrich, analüütilise puhtusega.

SDS: ostetud firmast Fluka BioChemica, puhtusaste 99%.

Fenüülhüdrasiin: ostetud firmast Sigma-Aldrich, analüütilise puhtusega.

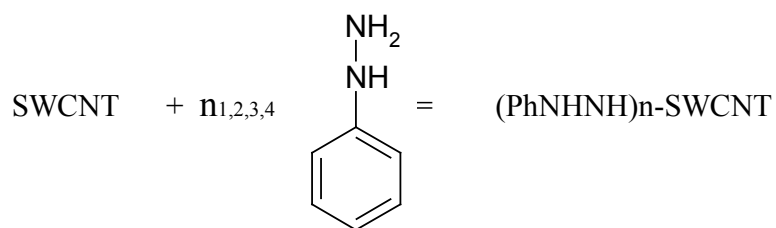
Loetletud aineid täiendavalt ei puhastatud ega kuivatatud vaid kasutati vahetult firmadest saadud kujul.

3.4 SWCNT funktsionaliseerimine

Eksperimendid viidi läbi argooni keskkonnas, et vältida fenüülhüdразиini oksüdeerumist hapniku toimet. Sünteesi kestvus oli 55 h. Süntees teostati kasutades järgmist seadet (joonis 26) ja seda kirjeldab reaktsiooni võrrand (joonis 27).



Joonis 26. Sünteesi läbiviimine.



Joonis 27. SWCNT funktsionaliseerimise reaktsioon.

$$n_1=2.03 \cdot 10^{-4}, n_2=4.06 \cdot 10^{-4}, n_3=16.24 \cdot 10^{-4}, n_4=10.15 \cdot 10^{-4}$$

n- molekulide arv.

SWCNT funktsionaliseerimise eeskiri:

Kaalutud (2 mg; 4,2 mg; 3,5 mg; 5,2 mg; 5,3 mg; 3,9 mg) SWCNT-le lisati 4 ml detergendi (SDS, Aliquat®336) 10 mM vesilahust ja segati sejärel 1 h UH vannil. Lisati fenüülhüdrasiin ja lahust segati 48 h kasutades kahte erinevat temperatuuri (toatemperatuur; 50°C). Seejärel pesti nanotorusid 10 ml lahustiga (DMF, etanool) ja filtriti, kasutades 10 ml süstalt. Pesemist korrati kuni lahus ei olnud enam kollane. Lisati 5 ml lahustit (DMF, etanool) ja segati 1 min UH vannil. Lahus jäeti seisma. Nanotorud sadenesid. Tahkelt materjalilt eemaldati lahus süstlaga ning pesti 2 ml etanooliga kolm korda, aeg-ajalt segades ja lastes iga pesemise vahel segul 0,5 h seista .

Tabel 4. Teostatud sünteeside kokkuvõte.

Sünteesi nr	SWCNT kogus (mg)	Detergent	Fenüül-hüdrasiini kogus (ml)	Temperatuur (°C)	Teostatud analüüsid
1	2	SDS	0,02	24	Raman
2	2	SDS	0,02	50	Raman, XPS
3	2	SDS	0,04	24	Raman, XPS
4	2	Aliquat®336	0,02	24	Raman, XPS
5*	2	Aliquat®336	0,02	24	Raman, XPS
6	2	Aliquat®336	-	24	Raman, XPS
7**	4,2	SDS	0,16	24	Raman, XPS
8	3,5	Aliquat®336	0,03	50	Raman, XPS
9	5,2	-	0,16	24	Raman, XPS, IR
10	5,3	Aliquat®336	0,09	24	Raman, XPS
11	3,9	-	0,16	50	Raman, XPS

* - kaks korda vähem pestud võrreldes katsega nr 4

** - SWCNT töödeldud 1 h SDS vesilahuses, pestud etanooliga

3.5 Funktsionaliseeritud nanotorude karakteriseerimine

Antud töös kasutati karakteriseerimiseks:

- XPS spektroskoopiat – kasutati saagise arvutamiseks ja lämmastiku olemasolu tõestmiseks

Nanotorud segati atsetooniga ning tilgutati 1 cm diameetrise laiguna mõõtealusele (joonis 28). Mõõtmiseks ühtlasema proovi saamiseks korraldati pealekandmise protseduuri veel.



Joonis 28. XPS alus kaetud f-SWCNT.

XPS analüüsil kasutati analüüdi pinna aatomite elektronide ergastamiseks magneesiumi K- α kiirgust. Footonite kiire nurk pinna normaali suhtes oli 45°. Fotoelektronid detekteeriti pinna normaali sihis.

Mõõtmised teostati Füüsika Instituudi pinnalaboris.

- Raman spektroskoopiat – kasutati funktsionaliseerimise tuvastamiseks ja ka materjali homogeensuse ja pesemise efektiivsuse hindamiseks.

Raman spektrite mõõtmiseks viidi objektid kvartsalusele. Selleks segati nanotorud atsetoonis ja tilgutati alusele. Objektid kuivatati kuumutuskapis 50 °C juures 1 h.

- IR spektroskoopiat – kasutati nanotorude fenüülhüdrasiiniga funktsionaliseerimise tuvastamiseks. Mõõtmistel kasutati kuivatatud f-SWCNT ja SWCNT.
- Lahustuvuse katseid

1 mg SWCNT ja 1 mg f-SWCNT lahustati 20 ml THF-s töödeldes 1 h UH vannil. Lahustuvus tuvastati visuaalsel vaatlusel.

3.6 Nanotorude viimine PTMSP polümeeri ja sellest kilede valmistamine

Antud töös kasutati maatrikspolümeerina PTMSP-d, sest sellel on väga head gaasi läbilaskvusomadused.

Kiled valmistati SWCNT-st ja f-SWCNT-st, kasutades kolme erinevat lahustit:

- THF
- kloroform
- benseen

Nimelt võivad kilede omadused (paksus, homogeensus) sõltuda valitud solvendist ja selle tõttu prooviti kolme lahustit.

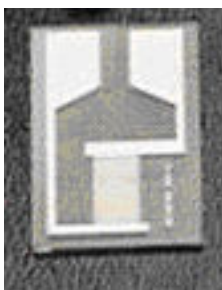
PTMSP lahustamisel benseenis ja kloroformis kasutati UH vanni (4 h).

SWCNT lahustamisel THF-s (1mg/8ml) kasutati UHP (8 h). Saadud segu tsentrifuugiti kiirusel 5000 p/min.

F-SWCNT lahustati kloroformis, tsentrifuugiti 5000 p/min. Lahustamiseks kasutati sõltuvalt katsest UHP või UH vanni. UHP korral nanotorud jahutati protsessi käigus. Lahustamiseks kulus 0,5 h.

Tsentrifuugimise järel lisati nanotorudele 0,5 ml PTMSP lahust ja saadud segu töödeldi UH vannil 1 min. Kilede valmistamisel kasutati vurrkatturit. Lahus kanti seisvale alusele ning vurritati kiirusega 2000 p/min 20 sekundi jooksul.

Nanotoru-PTMSP kilede elektrilisteks mõõtmisteks valmistati need spetsiaalsele alusele (joonis 29).



Joonis 29. Elektrilisteks mõõtmisteks kasutatud alus.

Kilede tegemisel varieeriti katmiste arvu. Kilesid hoiti 1 h vältel 50 °C juures. Objektid 2 ja 3 valmistati sünteesi nr 9 produktist. Objekt 4 valmistati sünteesi nr 11 funktsionaliseeritud nanotorudest.

Tabel 5. Kilede valmistamise ja töötlemise tingimused.

Objekti nr	Aktivaator	Maatriks	Valmistamise meetod	Tsentrifuug	Katmiste arv	Termiline töötlus	Märkus
1	1 mg SWCNT, 8 ml THF	5 mg PTMSP 1,4 ml benseenis	UHP, 8 h	4000 p/min 0,5 h	3 kihti	1 h 50°C	-
2	f-SWCNT 1,5 ml CHCl ₃	5 mg PTMSP 2 ml CHCl ₃	UHP, jahutatud, 0,5 h	4000 p/min 0,5 h	2 kihti	1 h 50°C	f-SWCNT seisnud 7 päeva
3	f-SWCNT 1,5 ml CHCl ₃	5 mg PTMSP 2 ml CHCl ₃	UHP, jahutatud, 0,5 h	4000 p/min 0,5 h	5 kihti	1 h 50°C	f-SWCNT seisnud 7 päeva
4	f-SWCNT 2 ml CHCl ₃	10 mg PTMSP 2 ml CHCl ₃	UH vannil 0,5 h	-	1 kiht	1 h 50°C	Kiled valmistatud kohe f-SWCNT sünteesi järgselt

3.7 Kilede gaasitundlikkuse mõõtmine

Kilede elektriliste mõõtmiste korral kasutati kandegaasina sünteetilist õhku. Gaasivoolu kiirus läbi kambri oli 200 ml/min. Gaasitundlikkuse mõõtmisel lisati kandegaasile 100 ppm NO₂. Fotoindutseeritud efektide uurimisel kasutati laserit lainepikkusega 405 nm. Uuritavate kilede elektrijuhtivust mõõdeti nanovoltmeetriga (Keithley SourceMeter 2400).

Antud töö raames mõõdeti SWCNT+PTMSP ja f-SWCNT+PTMSP kilede:

- volt-amper karakteristikuid
- stabiilsust, kasutades kuumutamist 80 °C-ni
- tundlikkust NO₂ suhtes kahel erineval temperatuuril (toatemperatuur, 80 °C)
- taastumist peale uuritava gaasi eemaldamist
- tundlikkuse muutust kasutades laserkiirgust

4. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS

SWCNT on praktiliselt lahustumatud orgaanilistes solventides ja seetõttu on nende kasutamine komposiitmaterjalides raskendatud. Selles töös kasutati probleemi lahendusena SWCNT funktsionaliseerimist fenüülhüdrasiiniga. Töö raames valmistati f-SWCNT + PTMSP, SWCNT+PTMSP komposiit-kiled vurrkatmise meetodil ja uuriti nende kilede gaasitundlikkust.

4.1 SWCNT funktsionaliseerimine

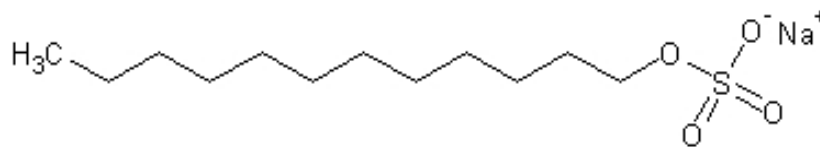
SWCNT funktsionaliseeriti fenüülhüdrasiiniga. Fenüülhüdrasiin on sobiliku kujuga molekul, mis pääseb lihtsalt SWCNT-de vahele ja ka torude sisse, ning võimaldab maksimaalset kontakti SWCNT reaktsioonitsentritega. Lisaks on Tartu Ülikooli orgaanilise sünteesi töörühmal, mille juures sünteesikatsed läbi viidi, laialdasi teadmisi hüdrasiinide omaduste, modifitseerimisvõimaluste ja käitumise kohta. Olles edukalt liitnud fenüülhüdrasiini SWCNT pinnale, on võimalik edasisi hüdrasiini derivaadi muundamisi kasutades anda nanotorule meie poolt soovitud omadusi. Samuti oleks võimalik fenüülhüdrasiiniga modifitseerides laiendada SWCNT lahustamiseks sobivate solventide hulka.

Eeldatavasti toimub liitumine nanotoru pinnale $-NH_2$ rühma kaudu. Tekib C-N side. Kuid siinkohal tuleb mainida, et täpne mehhanism on alles uurimisel. Teiseks võimaluseks on hüdrasiini molekuli füüsikaline sorptsioon nanotoru pinnale tänu π -sidemete vahelisele vastasmõjule. Modifitseerides hüdrasiini molekuli, saab kindlaks teha liitumise tegelikku mehhanismi.

Funktsionaliseerimised viidi läbi vesikeskkonnas ning varieeriti surfaktante ja temperatuure. Oksüdatsiooni vältimiseks kasutati argooni atmosfääri. Saagise suurendamiseks prooviti ka sünteesi puhtas fenüülhüdrasiinis. Eesmärgiks oli viia nanotoru külge võimalikult palju fenüülhüdrasiini molekule.

Sünteesil lisati SWCNT-le 4 ml detergendi 10 mM vesilahust, mis on kirjanduse andmetel optimaalne kontsentratsioon [9].

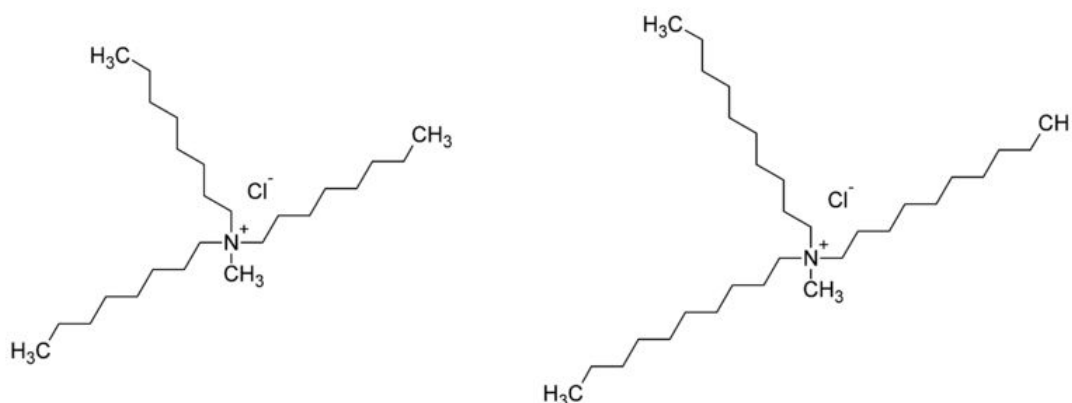
Modifitseerimise protsessides on enim kasutatud surfaktant SDS (joonis 30).



Joonis 30. SDS molekul [48].

Ometi on artikleid, mille andmetel SDS adsorbeerub tugevalt CNT pinnale ja pesemine on seega raskendatud ning aega nõudev [49]. Pesu kordade arv ei tohiks siiski olla liialt suur, kuna SWCNT on kallis materjal ning kadusid tuleb vältida ja vähendada. Peale selle muudab surfaktandi adsorptsioon ka CNT gaasitundlikkust ning elektrilisi omadusi.

Võrdluseks valiti katioonne surfaktant Aliquat®336 (joonis 31). Seoses nanotorudega pole Aliquat®336 uuritud. Seni on Aliquat®336 enamasti kasutatud oksüdeerimise protsessides katalüsaatorina. F-SWCNT karakteriseerimisel XPS spektroskoopiaga uuritakse lämmastiku olemasolu toru pinnal. Siit tekib detergendi kasutatava Aliquat®336 puhul probleem, kuna nimetatud aine võib olla täiendavaks lämmastiku allikaks. Selle võimaluse vältimiseks tuleb erilist rõhku panna pesemise protseduuridele. Selle tõttu uuriti antud töö raames Aliquat®336 kasutamise võimalikkust ja mahapestavust.



Joonis 31. Aliquat®336 koostises olevad molekulid [48].

Sünteesid teostati kahel erineval temperatuuril: toatemperatuuril (~24°C) ja 50°C juures. Kirjanduse andmetel 80 °C juures saagis väheneb ehk hakkab toimuma defunktsionaliseerimine [9]. See omakorda viitab asjaolule, et funktsionaliseerimine toimub kirjeldatud juhtudel füüsikalise sorptsiooni tõttu.

Esimeste sünteeside käigus teostati pesemisi DMF-ga, mille puhul aga tekkisid probleemid, kuna f-SWCNT lahustuvad DMF-s (funktsionaliseerimata SWCNT 3,1 mg/30ml), seetõttu vahetati nimetatud lahusti välja etanooli (2,8 mg/30ml) vastu [9].

Viie sünteesi raames kasutati detergendi Aliquat®336, mis võib olla täiendavaks lämmastiku allikaks XPS analüüsi korral. Seega tuleb rõhku panna pesemise efektiivsusele antud detergendi korral. Iga pesemine tähendab aga nanotorude kadu. Seega on oluline antud protsetuuri kordade vähendamine. Katse nr 5 korral (vt. tabel 4) teostatigi poole vähem pesemisi (4) võrreldes sünteesiga nr 4, et jälgida kas pesemiste arvu oleks võimalik vähendada.

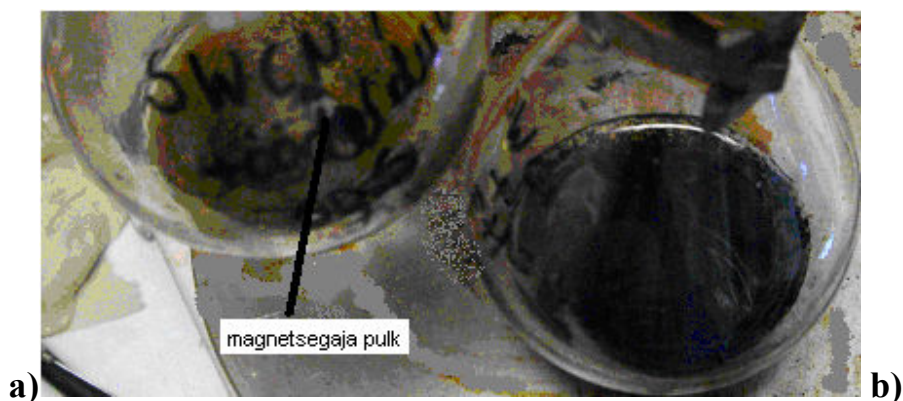
Katse nr 6 viidi läbi ilma fenüülhüdrasiini lisamata kasutades detergendi Aliquat®336. See võimaldas jälgida detergendi mahapestavust ja uurida, kuidas mõjutavad pesemised ning detergent nanotorude omadusi.

Eksperiment nr 7 korral töödeldi SWCNT detergendi vesilahuses 1 h UH vannil. Seejärel pesti etanooliga ja filtriti. Lisati fenüülhüdrasiin.

Katsete nr 9 ja 11 (vt. tabel 4) korral ei lisatud detergendi vesilahust, vaid terve süntees viidi läbi fenüülhüdrasiinis. Pesemine teostati etanooliga.

Sünteeside nr 1-7,8,10 (vt. tabel 4) pesemisprotsetuurid olid lühemad võrreldes sünteeside 9, 11-ga.

Pesemise aeg pikenes, kui sünteesid viidi läbi puhtas fenüülhüdrasiinis, sest SWCNT magnetilised omadused olid reaktsiooni lõpuks muutunud. Nimelt kogunesid katsetes, milles kasutati detergente, f-SWCNT ümber magnetsegaja pulga (joonis 32-a). Puhta hüdrasiini korral aga olid f-SWCNT ühtlaselt disperseerunud lahusesse (joonis 32-b). Vähendades lahusti (fenüülhüdrasiin + alkohol) kogust hakkasid torud koaguleeruma ja see lihtsustas filtrimist.

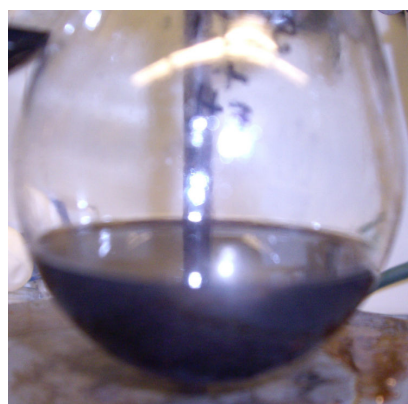


Joonis 32. f-SWCNT kogunenud magnetsegaja pulgale etanooli lahuses (vasakul), ühtlaselt jaotunud f-SWCNT etanooli lahuses (paremal).

Miks töötlus puhta fenüülhüdrasiiniga muutis SWCNT magnetilisi omadusi pole praegu teada ning on alles uurimisel.

Sünteeside nr 11 ja 9 korral tõdeti, et SWCNT lahustuvad fenüülhüdrasiinis peale 5 minutist UH vannil töötlust (joonis 33). Eksperimentaalselt leiti SWCNT lahustuvus fenüülhüdrasiinis, milleks saadi 0,34 mg/ml.

Samuti avastati, et lisades 20 µl fenüülhüdrasiini 2 ml orgaanilistesse solventidesse (atsetoon, THF, kloroform) on võimalik 2 mg SWCNT lahustada kiirelt ja probleemideta. Fenüülhüdrasiini fenomenaalne võime lahustada SWCNT ärgitas proovima ka MWCNT-ga. Antud katse oli edukas. UH vannil 5 minutiline töötlus ja MWCNT viimine lahusesse õnnestus. Lahustuvus tuvastati visuaalselt.



Joonis 33. Lahustunud SWCNT fenüülhüdrasiinis.

4.2 Funktsionaliseeritud SWCNT karakteriseerimine

F-SWCNT karakteriseerimine on komplitseeritud ülesanne, sest antud teadusharu on veel väga noor. Puuduvad ühtsed arusaamad ja standardid. Väga raske on kindlaks teha mitu funktsionaalrühma nanotorule liitub. On teostatud eksperimente üksiku toruga, mille korral osatakse anda selge karakteriseering [33]. Enamuses ja ka antud töös on tegemist SWCNT kogumikega, mis muudab spektrid ja interpreteerimise keerulisemaks.

F-SWCNT karakteriseerimiseks kasutati antud töös nelja erinevat meetodit:

1. Lahustuvuskatsed
2. XPS spektroskoopia
3. Raman spektroskoopia
4. IR spektroskoopia

4.2.1 Lahustuvuse katsed

Esmase kiire hinnangu funktsionaliseerimise õnnestumisele saab anda lahustuvuskatsega. SWCNT ei lahustu oluliselt orgaanilistes solventides, küll aga f-SWCNT lahustuvad peale lühikest (0,5 h) UH vannil töötlust näiteks DMF-s, atsetoonis, THF-s, kloroformis, benseenis. Antud töös viidi esmase hinnangu andmiseks katse läbi THF-s, sest solvent on sobilik ka polümeeri lahustamiseks.



Joonis 34. Lahustuvuse katsed THF-s a) SWCNT b) f-SWCNT.

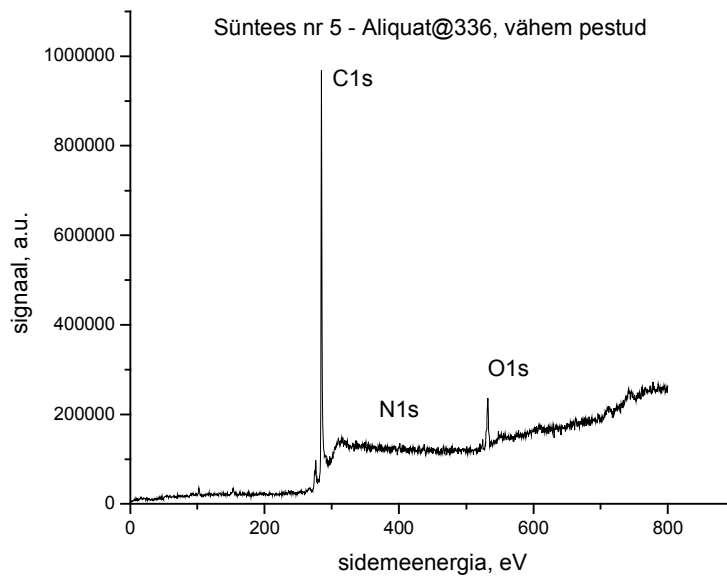
Jooniselt 34 on näha, et funktsionaliseerimine (katse nr 11) suurendas oluliselt lahustuvust THF-s. Lahustuvus detekteeriti visuaalselt.

4.2.2 XPS spektroskoopia

Karakteriseerimise põhimeetodiks on kirjanduses pakutud XPS. Ka antud töös on XPS peamine karakteriseerimise meetod, kuna saab leida nanotorule kinnitunud lämmastiku hulka süsiniku suhtes. XPS spektrite alusel saab kinnitust, kas lämmastikku sisaldavaid ühendeid on toru pinnal.

Mõõtealusele kantud proovi kogus peab olema piisavalt suur, et alus ei mõjutaks mõõdetavat spektrit.

Esimene mõõtmine teostati lähte SWCNT-ga. Spektris ei leitud lämmastiku piike.



Joonis 35. f-SWCNT XPS spekter.

Joonisel 35 on toodud funktsionaliseeritud torude üldspekter. N1s piigi spektrit koguti 15-20 korda ning signaalid liideti. Tulemused N1s piikide jaoks on toodud joonistel 36 ja 37. Kasutades antud spektritest saadud süsiniku C1s ja lämmastiku N1s piikide pindalade suhet, on võimalik välja arvutada lämmastiku aatomite arvu süsiniku aatomite suhtes, kasutades arvutatud suhtelisi tundlikkuse faktoreid [52]:

$$L = \frac{\left(\frac{S_N}{\delta_N \cdot m_N} \right)}{\left(\frac{S_C}{\delta_C \cdot m_C} \right)}$$

(valem 5)

L – lämmastiku aatomite arv süsiniku aatomite suhtes

S_N – lämmastiku 1s piigi pindala

S_C – süsiniku 1s piigi pindala

δ_N – lämmastiku suhteline tundlikkuse faktor

δ_C – süsiniku suhteline tundlikkuse faktor

m_N – lämmastiku spektri kogumiste arv

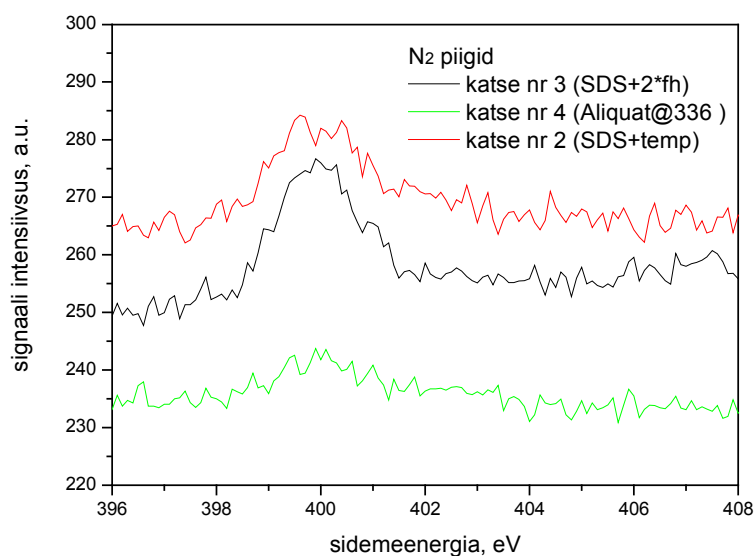
m_C – süsiniku spektri kogumiste arv

$\delta_N = 0,4 \cdot 10^{-3}$

$\delta_C = 0,25 \cdot 10^{-3}$

Arvutamise tulemused on usaldusväärsed, kuna funktsionaliseerimata nanotorude mõõtmistest oli näha, et õhust lämmastikku nanotoru pinnale ei adsorbeeru.

Joonisel 36 on toodud sünteeside nr 2-4 XPS spektrid lämmastiku 1s joone ümbruses. Süntees nr 1 (2 mg SWCNT + 4 ml 10 mM SDS vesilahust + 0,02 ml fenüülhüdriini) soovitud tulemust ei andnud. Lahustuvuse katsete tulemused olid negatiivsed ning puudusid muutused Raman spektris. Seejärel hakati muutma temperatuuri (temperatuur tõsteti 50°C), hüdrasiini lisati topelt ja vahetati detergenti.

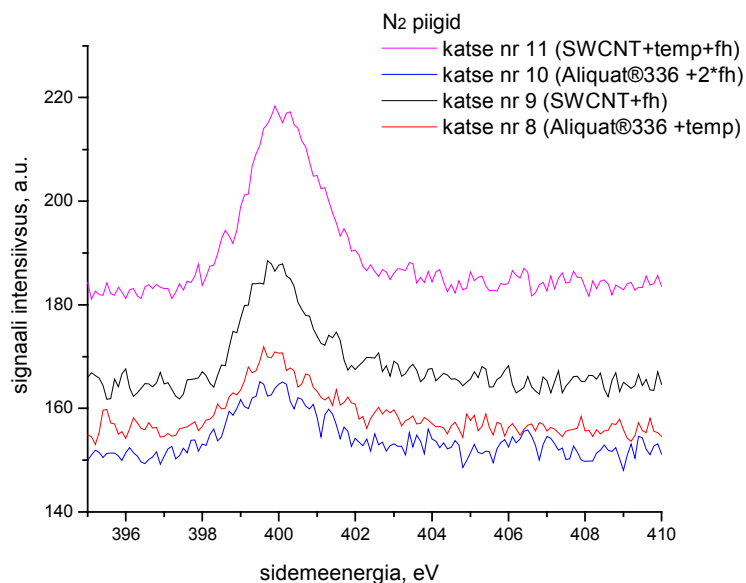


Joonis 36. Sünteeside nr 2-4 produktide XPS spektrid.

Jooniselt 36 on näha, et lämmastikku on sisse viidud katses nr 4 ehk, kasutades detergendi Aliquat®336. Identsetes sünteesi tingimustes kasutades detergendi SDS XPS spektris lämmastiku piik puudus. Sünteesi nr 6 korral (Aliquat®336, ilma

fenüülhüdrasiinita) puudus spektrist lämmastiku piik. Seega võib järeldada, et Aliquat®336 töötab antud olukorras SDS-ist paremini, seondumata ise toru pinnale.

Küll aga kasutades SDS ja hoides 24 h temperatuuri 50°C on funktsionaliseerimine õnnestunud. Samuti mõjus SDS korral positiivselt fenüülhüdrasiini koguse suurendamine.



Joonis 37. Sünteeside nr 8-11 XPS spektrid.

Katses 10 kasutati topelt kogust fenüülhüdrasiini. Peale topelt koguse fenüülhüdrasiini lisamise mõjub Aliquat®336 korral hästi ka temperatuuri tõus. Võrreldes katseid 9 ja 11 on selge, et temperatuuri tõstmine 50 °C-ni 24 h jooksul suurendab funktsionaliseerimise saagist.

Kasutades süsiniku ja lämmastiku pindalade suhet leiti suhteline funktsionaliseerimise määr. Tulemused on toodud tabelis 6.

Tabel 6. XPS spektrist arvatud suhtelised funktsionaliseerimise ulatused.

Sünteesi nr	Funktsionaliseerimise ulatus %
2 (SDS+temp)	1,0
3 (SDS+2*fh)	1,1
4 (Aliq)	0,9
5 (Aliq)	0,9
8 (Aliq+temp)	1,1
9 (SWCNT+fh)	1,4
10 (Aliq+2*fh)	1,5
11 (SWCNT+temp+fh)	3,1

Tabelist 6 järeldub, et Aliquat®336 töötab SDS-ist paremini. Küll aga võib tekkida kahtlus, et Aliquat®336 on ise lämmastiku allikaks. Selle kontrollimiseks uuriti Aliquat®336 mahapestavust katsetega nr 4 ja 5. XPS andmetel oli lämmastikku mõlema katse korral torudel võrdselt, kuigi katse nr 5 korral teostati topelt vähem pesemisi. Seega saab järeldada, et Aliquat®336 korral võib produkti vähem pesta. Peale selle teostati nn pimekatse nr 6, mis viidi läbi ilma fenüülhüdrasiini lisamata Aliquat®336 vesilahuses. XPS spektrites selle sünteesi produktis lämmastikku ei leitud. Kirjanduses on viidatud SDS adsorbeerumisele torude pinnale ja seega tuleb pesemisel pikendada aega [53]. Antud töö raames sai aga selgeks fakt, et Aliquat®336 on kergemini maha pestav ja ilmselt vaid nõrgalt adsorbeerunud SWCNT pinnale.

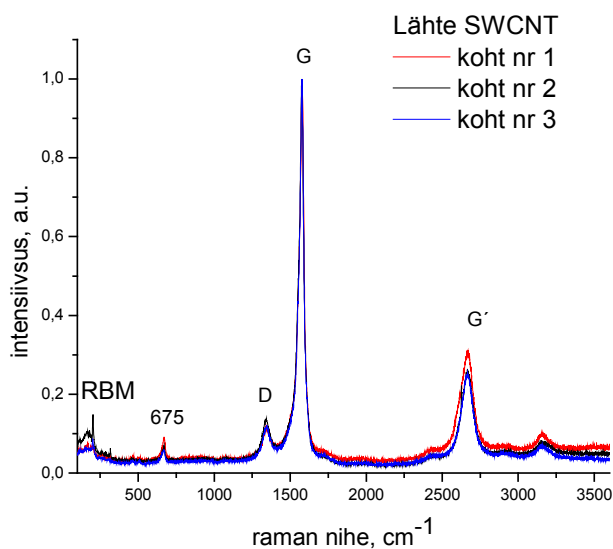
Temperatuuri tõstmine ja fenüülhüdrasiini koguse suurendamine mõjusid positiivselt funktsionaliseerimise ulatuse suurendamisele. Kõige kõrgema funktsionaliseerimise määra andis süntees, mis viidi läbi puhtas fenüülhüdrasiinis kõrgemal temperatuuril.

4.2.3 Raman spektroskoopia

Raman mõõtmised on SWCNT karakteriseerimisel populaarsed, kuna spektrist saab väga palju informatsiooni. Üksiku SWCNT spekter on tänapäeva teaduses selge ja interpreteeritav [33]. On uuritud ka muutusi spektrites, mis leiavad aset tänu erinevate funktsionaalrühmade lisamisele [31-32]. Hetkel ei osata neid teadmisi otse SWCNT kogumikele rakendada, sest viimaste spekter on komplitseeritum ja raskemini interpreteeritav.

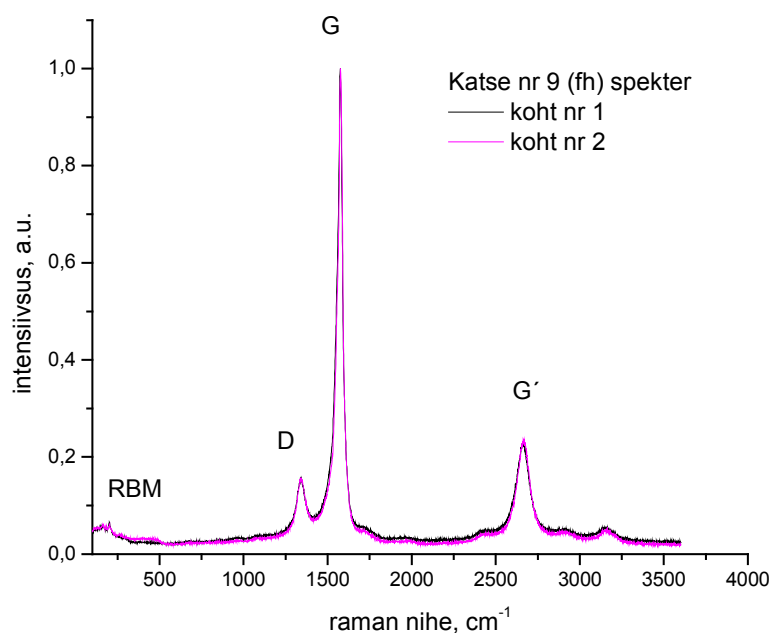
Mikro-Raman-spektroskoopiat kasutati antud töös ka objektide homogeensuse hindamiseks. Homogeensuse mõõduks võeti piikide D, G intensiivsuste suhe. Analüüdi ühtlase ruumjaotuse korral on see suhe konstantne suurus. Uuriti kuidas homogeensus sõltub detergendi kasutamisest.

Idee kohaselt peaks detergent eelistatult adsorbeeruma nanotoru reaktsioonitsentritele (toru otsad, defektid), mis sobivad ka fenüülhüdrasiini liitumiseks. Seega ei ole detergendi juuresolekul fenüülhüdrasiini molekulidel võrdseid võimalusi reaktsiooniks kogu toru ulatuses. Samuti uuriti kas spektris leidub lisandite piike, mis võivad olla tingitud detergentide jääkidest või fenüülhüdrasiinist.



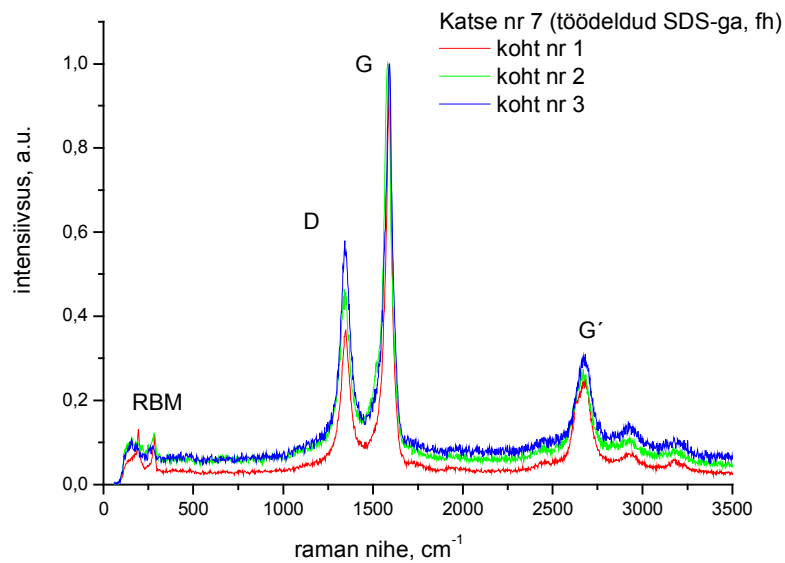
Joonis 38. Funktsionaliseerimata SWCNT Raman spekterid mõõdetuna objekti erinevatest punktidest.

Joonisel 38 on toodud lähtetorude spekter. Spektris on näha RBM, D, G ja G' piigid. Spekter mõõdeti ühe proovi kolmelt erinevalt kohalt sama laseri võimsusega (50% maksimaalsest) ja sama kogumisajaga (15 s). Spektritest lähtudes võib öelda, et objekt on homogeenne.



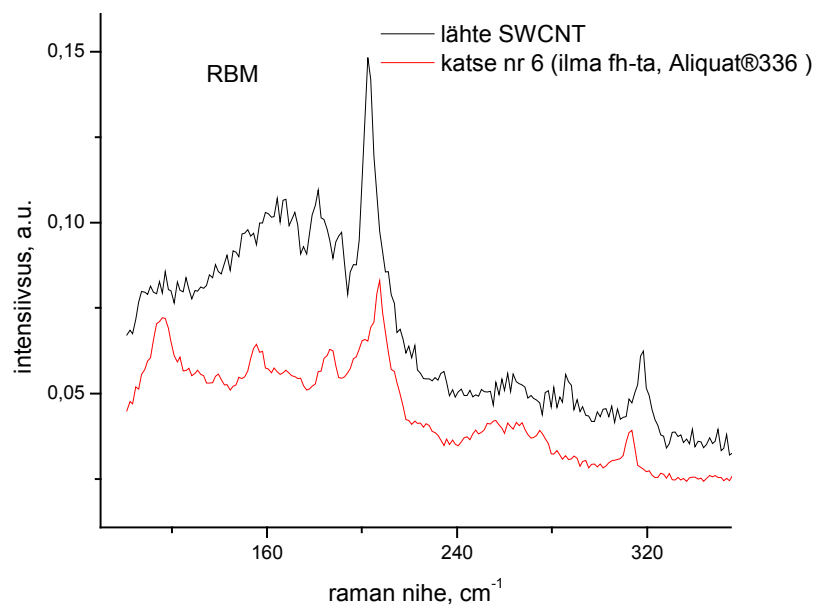
Joonis 39. Süntees nr 9 produkti Raman spekterid.

Joonisel 39 on toodud sünteesi nr 9 produkti spektrid, mis mõõdetud kahel erineval kohal. Piikide intensiivsused jäid mõõtmise asukoha muutudes konstantseks. Puuduvad fenüülhüdrasiini piigid, mis on oodatavad $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ juures [48]. Kuid kuna funktsionaliseerimine õnnestus ainult 1,4% ulatuses võib eeldada, et fenüülhüdrasiini oli vastavate joonte detekteerimiseks liialt vähe.



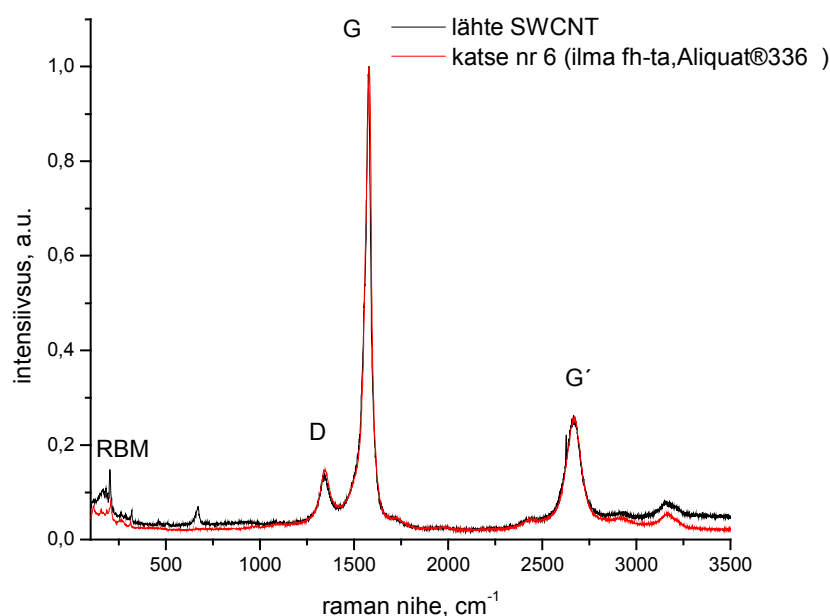
Joonis 40. Katse nr 7 produkti Raman spekterid.

Jooniselt 40 on näha D piigi intensiivsuse sõltuvust valitud kohast. Seega on SDS kasutamisel saadud produktid mittehomoogeensemad.



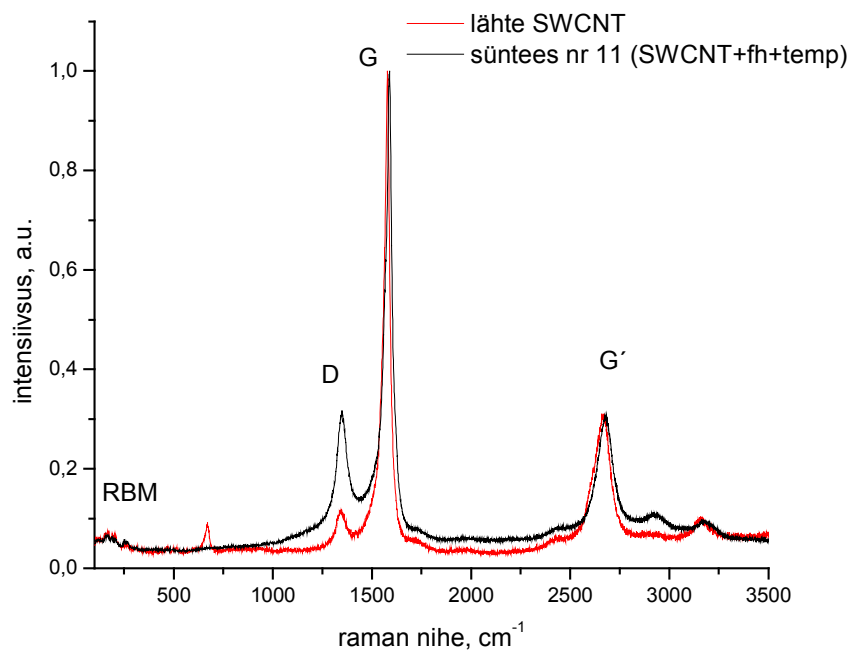
Joonis 41. Lähte SWCNT ja katse nr 6 produkti Raman spektrid (hingamismoodi ala).

Kirjanduses on öeldud, et funktsionaliseerimisel RBM piigid vähenevad ning võivad kaduda spektrist [7, 9]. Samas on võimalik, et seda ei saa siiski funktsionaliseerimise ainsa kinnituseks võtta. Antud töö raames viidi läbi katse (nr 6), mille jooksul fenüülhüdraasiini ei lisatud, lisati ainult surfaktanti (mis järgnevalt ka välja pesti). Ometigi võib joonise 41 põhjal öelda, et RBM intensiivsus antud katse tulemusena vähenes. Samas XPS andmetel katse nr 6 spektris lämmastiku piik puudus, mis näitab, et surfaktandi Aliquat®336 jääke katseproduktis ei olnud. Kokkuvõttes on antud juhul ainuke võimalus seletada muutusi hingamismoodide spektris nanotorude agregatsiooni muutumisega.



Joonis 42. Funktsionaliseerimata SWCNT spektri võrdlus katse nr 6 produkti spektriga.

Kui võrrelda eksperimendi nr 6 produkti ja lähte-SWCNT-de spektreid tervikuna (joonis 42), siis on näha piigi kadumist 675 cm^{-1} juures. Seega võib eeldada, et nimetatud piik on lähte-SWCNT sünteesijärgsel puhastamisel kasutatud happe jääk, mille me pesemisega eemaldasime.



Joonis 43. Funktsionaliseerimata SWCNT spektri võrdlus eksperimendi nr 11 produkti spektriga

Joonisel 43 on võrreldud lähte-SWCNT spektrit parima saagisega sünteesi nr 11 tulemi spektriga. Seejuures on näha selge muutus viimase spektris: D piigi intensiivsus kasvab funktsionaliseerimisel. RBM siiski vähenenud ei ole. Erinevates objekti kohtades mõõdetud spektrid olid ühesugused, mis näitab produkti homogeensust.

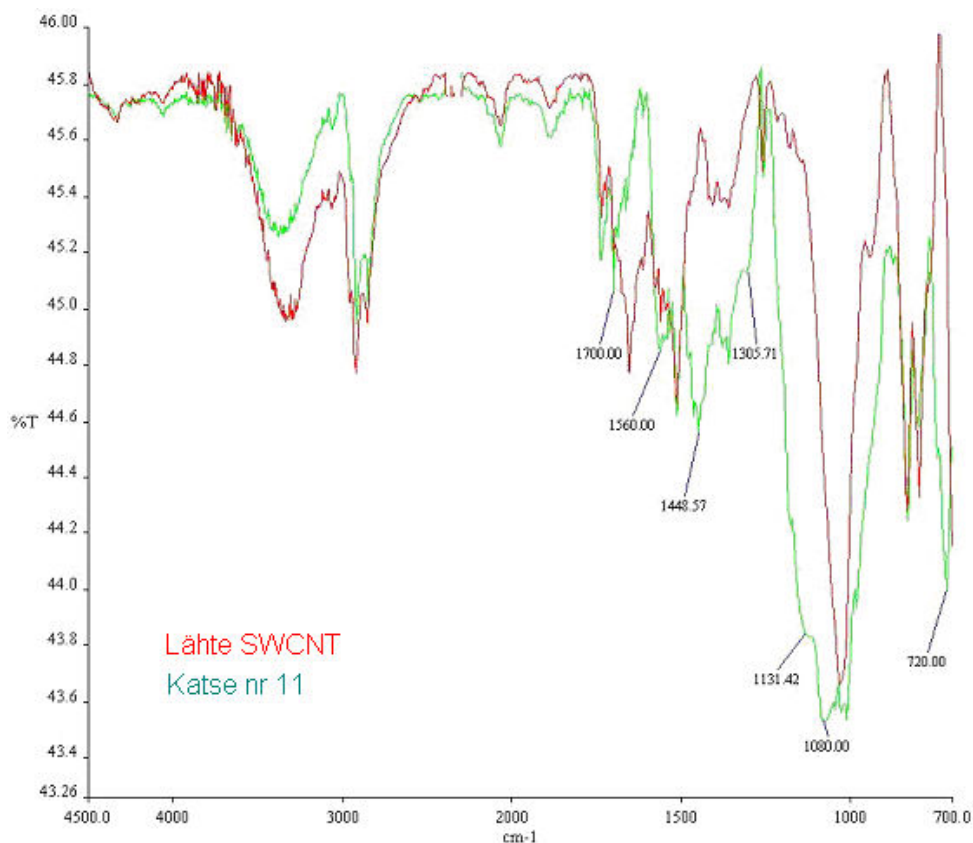
Kokkuvõttes oli Raman spektrit kasutades võimalik hinnata objektide homogeensust. Detergente (SDS, Aliquat®336) kasutades homogeensus kaob.

4.2.4 IR spektroskoopia

IR spektroskoopiat kasutati ühe karakteriseerimise meetodina.

Spektri interpreteerimise teeb raskeks asjaolu, et nanotorude küljes leidub mõningal määral vett, mis omab antud spektri piirkonnas neeldumismaksimume $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$

ning 1640 cm^{-1} juures [51].



Joonis 44 Funktsionaliseerimata SWCNT ja f-SWCNT (katse nr 11) IR spektrid

Joonisel 44 on toodud lähte SWCNT ja f-SWCNT IR spekterid. Spektris on näha muudatusi, mille alusel võib eeldada, et funktsionaliseerimine fenüülhüdrasiiniga on toimunud.

1449 cm^{-1} olev piik viitab alifaatse C-H võnkumistele. Samuti peaksid nanotorude reageerimisel fenüülhüdrasiiniga ilmnema spektris C-N võnkumised. Spektris võib näha piike $1200 - 900\text{ cm}^{-1}$, mis omistatakse reeglina N-C_{Ar} , N-C_{alif} sidemete võnkumistele. Funktsionaliseerimise tagajärjel on spektrisse tekkinud uus piik 720 cm^{-1} , mis võiks vastata fenüülhüdrasiini aromaatses ringi deformatsioonvõnkumisele.

4.3 Komposiitmaterjali valmistamine

Komposiidi valmistamisel valisime maatriks-polümeeriks PTMSP (joonis 25), sest antud polümeeril on väga suur gaasi läbilaskvuskoeffitsient ning gaasisensorite seisukohalt on tegemist uudse polümeeriga. Samuti on nimetatud polümeeri lahustamiseks sobilikud paljud tuntud orgaanilised lahendid, ei vajata midagi spetsiifilist.

Kuna soovitakse nanotorusid fikseerida jäigalt ja siduda alusega, siis kasutatakse polümeerkomposiit-kilet. Kile aktiivtakistus võib olla suur, kuid ta peaks olema gaaside suhtes läbilaskev.

Erineva paksuse ja kontsentratsiooniga kiled valmistati vurrkatmismeetodil spetsiaalsetele alustele (joonis 29).

Esiteks vurritati kiled lähte SWCNT-st. Antud kilede valmistamine oli komplitseeritud, sest SWCNT THF-i viimine oli pikaajaline protsess (8 h), mille vältel lahustus vähe materjali ja pidi kasutama tsentrifuugimist. Peale selle tuli lahustamiseks kasutada UH protsessorit, mis kirjanduse andmetel võib põhjustada defekte nanotorudel ja lüüa lahti funktsionaalrühmi f-SWCNT-del [47]. Lahustamisel pidi jälgima ka lahendi hulka, kuna lahusti hulga vähenedes aurumise tõttu hakkasid torud taas välja sadenema.

F-SWCNT viimine THF-i oli kiire protsess (0,5-1 h), mistõttu oli võimalik lahustamisel kasutada (oluliselt väiksema võimsusega) UH vanni.

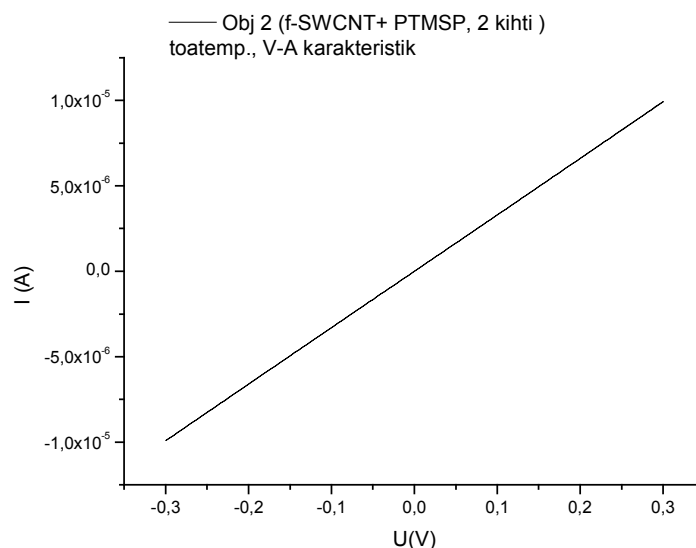
Nagu eelnevalt mainitud (p.4.1), leiti lahustamiskatsetes fenüülhüdrasiini võime efektiivselt lahustada SWCNT. Püüdes ära kasutada vastavat teadmist, prooviti kilesid valmistada just fenüülhüdrasiini lahusest. Tagasilöögiks osutus PTMSP lahustumatus fenüülhüdrasiinis. Seejärel avastati, et kui lisada PTMSP + THF + f-SWCNT segule 20 µl fenüülhüdrasiini, siis lahustuvad torud poole tunni asemel minutiga antud lahendis. Küll aga tekkisid aluse märgamise probleemid ja kilet valmistada ei saanud.

Tabelis 5 (lk. 46) on toodud kilede valmistamise kokkuvõte.

Meile sobivamaks ühiseks lahustiks osutus kloroform.

4.4 Kilede gaasitundlikkuse mõõtmised

Kilede gaasitundlikkuse uuringud eeldavad erinevate keskkondade (vaakum, erinevad gaasid ja nende segud) kasutamist ja kiiret vahetamist. Gaasisüsteem koosneb gaasivoo regulaatoritest ja juhtblokidest. Erinevate regulaatorite kasutamine lubab muuta lisandgaasi kontsentratsiooni kandegaasis. Antud töös kasutati kandegaasina kuiva sünteetilist õhku. Mõõdeti mikroelektroodadele kantud komposiitmaterjali kilede elektrijuhtivust. Antud töös valmistatud kilede volt-amper karakteristikud olid lineaarsed (joonis 45).

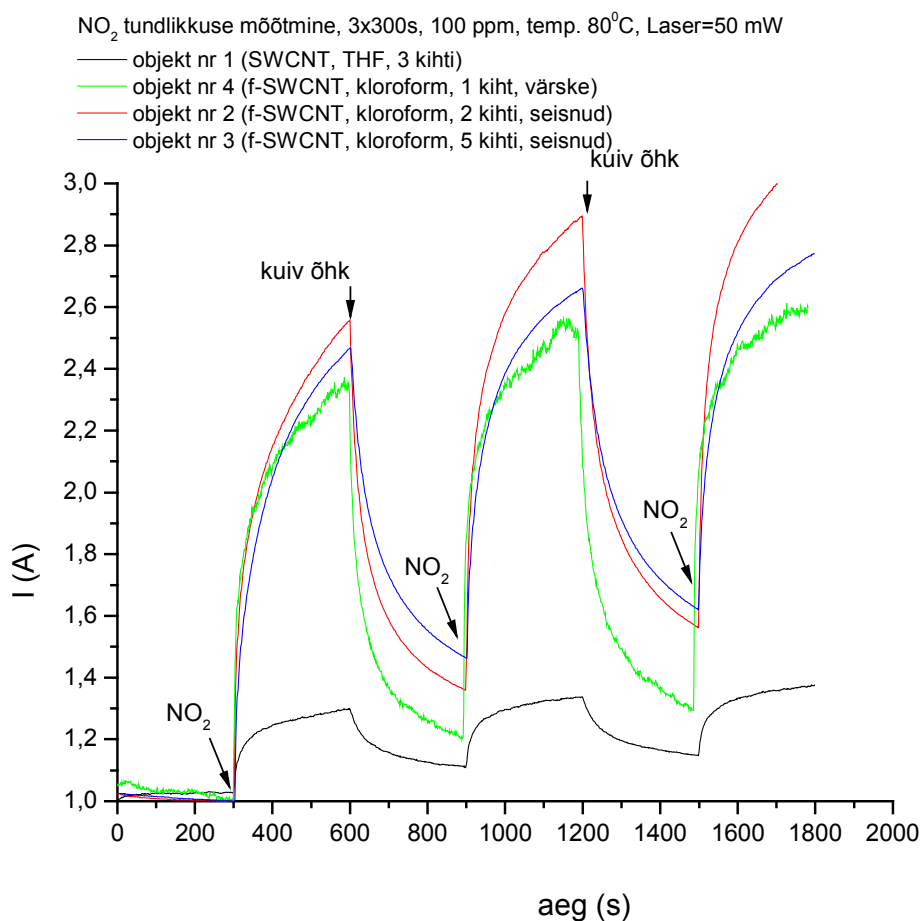


Joonis 45 Objekt nr 2 volt-amper karakteristik

Joonisel 45 toodud objekti takistuse väärtus on 30 k Ω . Nanotorude võrgustiku elektrijuhtivuse kirjeldamiseks on kasutusel erinevaid mudeleid [18]. Samuti tuleb arvestada, et üheseinaliste torude korral on 1/3 juhid ja 2/3 pooljuhid.

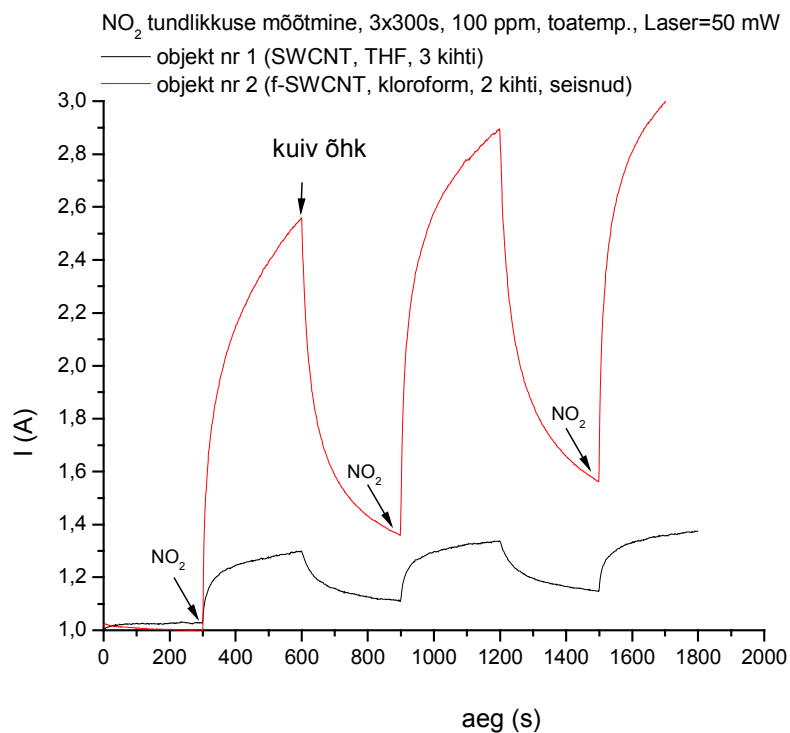
Käesolevas töös vaadeldi NO₂ mõju f-SWCNT ja SWCNT elektrijuhtivusele. Elektrijuhtivust mõõdeti kahel erineval temperatuuril (toatemperatuur ja 80°C). Samuti kasutati juhtivuse mõõtmisel kiiritamist valgusega lainepikkusel 405 nm. Nimelt toimuvad fotoindutseeritud muutused torude elektrijuhtivuses erinevates

gaasikeskkondades, mille tagajärjel kilede tundlikkus ja gaaside desorptsioonikiirus kasvavad [55].



Joonis 46. Gaasitundlikkuse mõõtmised 80°C juures.

Joonisel 46 on toodud kõikide objektide NO₂ juhtivuse mõõtmised 80°C juures. Siit saab järeldada, et funktsionaliseerides SWCNT fenüülhüdraasiini molekulidega on suudetud tõsta kilede gaasitundlikkust.



Joonis 47. NO₂ tundlikkuse mõõtmised toatemperatuuril.

Joonisel 47 on näha, et isegi toatemperatuuril on funktsionaliseeritud SWCNT kiled NO₂ suhtes tundlikumad kui SWCNT kiled. Samuti on desorptsioon kiirem.

Olgu öeldud, et põhjalikumad uuringud antud valdkonnas veel käivad, kuid esialgsed tulemused on paljulubavad. Samuti on edaspidi plaanis uurida kile paksuste, erinevate kontsentratsioonide mõju ning reaktsiooni mehhanismide käiku.

5. KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli

- üheseinaliste süsiniknanotorude (SWCNT) lahustuvuse suurendamine orgaanilistes solventides kasutades funktsionaliseerimist fenüülhüdriidiga
- funktsionaliseerimise saagise suurendamine ja optimaalsete tingimuste välja töötamine
- gaasitundliku komposiitmaterjali valmistamine.

Selleks teostati rida sünteese ning valmistati erinevate parameetritega kilesid. Viidi läbi ka valmistatud kilede esimesed gaasitundlikkuse mõõtmised.

Katsetulemuste alusel näidati, et

- funktsionaliseerimine õnnestus kuni 3.1% ulatuses
- funktsionaliseerimisega suudeti oluliselt suurendada SWCNT lahustuvust orgaanilistes solventides
- avastati SWCNT lahustamiseks sobiv solvent (fenüülhüdriid)
- täheldati fenüülhüdriidi sobivust ka mitmeseinaliste süsiniknanotorude lahustamiseks
- tõestati, et detergentide võrdluses töötas Aliquat®336 paremini kui naatriumdodetsüülsulfaat
- tõestati, et Aliquat®336 ei jää pärast ise nanotorudele
- detergenti kasutades muutus proov mittehomogeenseks
- näidati, et funktsionaliseeritud SWCNT kiled tunnevad NO₂ paremini kui funktsionaliseerimata SWCNT kiled

Tulemuste põhjal kirjutati artikkel: K. Paabo, T. Avarmaa, R. Jaaniso, U. Mäeorg, A. Saar, Functionalisation of single wall carbon nanotubes with phenylhydrazine, *Carbon*, 2009.

Tulemused on ette kantud rahvusvahelisel konverentsil Hybridmaterials 2009, 15-19 March, Tours, France.

6. SUMMARY

The aim of this work was:

- to increase solubility of single-wall carbon nanotubes (SWCNT) by functionalisation with phenylhydrazine
- to maximise functionalisation degree
- to make gas sensing composite layers using poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) as a matrix-polymer

In this work:

- several syntheses for functionalisation were carried out
- in syntheses the following conditions were varied: temperature, phenylhydrazine concentration, surfactant
- functionalised SWCNTs were characterised by Raman, XPS, and IR spectroscopy
- composite layers of PTMSP with functionalised SWCNTs (f-SWCNT) and SWCNTs were made
- NO₂ sensitivity of the layers electrical conductance was measured

Conclusions can be made from obtained results:

- it is possible to functionalise SWCNT with phenylhydrazine up to 3.1% according to nitrogen carbon ratio in XPS spectra
- f-SWCNT are soluble in organic solvents like tetrahydrofuran, benzene, chloroform
- Aliquat®336 is a better detergent than sodium dodecyl sulfate
- Aliquat®336 is not remaining on CNT-s
- phenylhydrazine dissolves SWCNT and multiwall carbon nanotubes
- detergents caused sample inhomogeneity
- f-SWCNT + PTMSP composite layers have better NO₂ sensing properties then SWCNT + PTMSP layers

Based on the results of this work a research paper is written: K. Paabo, T. Avarmaa, R. Jaaniso, U. Mäeorg, A. Saar, Functionalisation of single wall carbon nanotubes with phenylhydrazine, *Carbon*, 2009.

This work was reported at the International Conference *Hybridmaterials*, 2009, 15-19 March, Tours, France.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **1991**, 354, 56-58.
2. Komarov, F. F.; Mironov, A. M. Carbon nanotubes: Present and Future. *Physics and chemistry of solid state*. **2004**, 5, 411-429.
3. The Kaxiras research group. *Multiscale methods, biomolecules, nanostructures, and mechanochemistry*;
<http://www.seas.harvard.edu/ekaxiras/research/research.html>
viimati uuendatud 16.09.2007
4. Krustok, J. Nanotorud. *Horisont*. **1998**, 5, 9-11.
5. Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105-1113.
6. Dyke, C. A.; Tour, J. M. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. *J. of Physical chemistry*. 2004, **108**, 11151-11159.
7. Burghard, M. Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes. *Surface Science Repots*. **2005**, 58, 1-109.
8. Okpalugo, T. I. T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N. M. D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon*. **2005**, 43, 153-161.
9. Yokoi, T.; Iwamatsu, S.; Komai, S.; Hattori, T.; Murata, S. Chemical modification of carbon nanotubes with organic hydrazines. *Carbon*. **2005**, 43,

2869-2874.

10. Kärkkäinen, A., *Fotoindutseeritud muutused süsiniku nanotorudest valmistatud kilede elektrijuhtivuses erinevates gaasikeskkondades*, Tartu Ülikool: magistritöö, 2005.
11. Li, J. *Nanostructure engineered sensors for gas detection in space and terrestrial applications*;
<http://nanohub.org/resources/465/download/2005.07.28-li-mcw.pdf>
viimati uuendatud 28.07.2005.
12. Suehiro, J.; Zhou, G.; Hara, M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *J. Phys.* **2003**, 36, 109.
13. John, P.; Harris, F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. *Am. J. Phys.* **2004**, 72, 415.
14. http://mavimo.org/files/image/17/SWCNT_MWCNT.png
15. Charlier, J.-C.; Ebbesen, T. W.; Lambin, Ph. Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes. *Phys. Rev.* **1996**, 53, 11108–11113.
16. Troy, N.Y. Nano-Welding Creates Tiny Junction. *ScienceDaily*. **2002**.
17. Bochev, P.; Lehoucq, R. *Atomistic-to-Continuum (AtC) Multiscale Analysis*;
<http://www.cs.sandia.gov/newsnotes/2006newsnotes.html#AtC>
viimati uuendatud 6.05.2008.
18. Grove-Rasmussen, K.; Jørgensen, T. *Electrical properties of carbon nanotubes*. Bachelor thesis, Niels Bohr Institute. 2000.
19. Skúlason, E. Metallic and semiconducting properties of carbon nanotubes.

Modern Physics. **2005**.

20. Dyke, C. A.; Tour, J. M. Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812.
21. Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E. ; Tour, J. M. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents. *Chemical Communications*. **2001**, 193-194.
22. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. Organic functionalization of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760-761.
23. Georgakilas, V.; Tagmatarchis, N.; Pantarotto, D.; Bianco, A.; Briand, J-P.; Prato, M. Amino acid functionalisation of water soluble carbon nanotubes. *Chem Comm.* **2002**, 3050-3051.
24. Bahr, J.L.; Tour, J. M. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952–1958.
25. Gromov, A.; Dittmer, S.; Svensson, J.; Nerushev, O.; Perez-Garci´ ,S.A.; Licea- Jime´nez, L.; Rychwalski, R.; Campbell, E. B. Covalent amino- functionalisation of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3334- 3339.
26. Suehiro, J.; Zhou, G.; Hara, M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 109–114.
27. Wang, S.; Liang, Z.; Liu, T.; Wang, B.; Zhang, C. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. *Nanotechnology* . **2006**, *17*, 1551–1557.

28. Khabashesku, V. N.; Pulikkathara, M. Chemical modification of carbon nanotubes. *MendeleevCommun.* **2006**, *16*, 61–66.
29. Ellison, M. D.; Gasda, P. J. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with 1,4-Benzenediamine using a diazonium reaction. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 738.
30. Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports.* **2005**, *409*, 47–99.
31. Müller, M.; Maultzsch, J.; Wunderlich, D.; Hirsch, A.; Thomsen, C. Raman spectroscopy on chemically functionalized carbon nanotubes. *phys. stat. sol.* **2007**, *244*, 4056–4059.
32. Graupner, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. *Journal of Raman spectroscopy.* **2007**, *38*, 673–683.
33. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon.* **2002**, *40*, 2043–2061.
34. Arepalli, S.; Nikolaev, P.; Gorelik, O.; Hadjiev, V. G.; Holmes, W.; Files, B.; Yowell, L. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon.* **2004**, *42*, 1783–1791.
35. http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm
36. Bianco, A. *Nanobiotechnological applications of functionalised carbon nanotubes*; <http://nanotube.msu.edu/nt06/presentations/NT06-Bianco.pdf>
37. Peng, S.; O’Keefe, J.; Wei, C.; Cho, K.; Kong, J.; Chen, R.; Franklin, N.; Dai, H. *Carbon nanotube chemical and mechanical sensors*. Ettekanne konverentsil

- “International Workshop on Structural Health Monitoring”, 2001.
38. Star, A.; Bickler, P. E. Monitoring life, one breath at the time. *Arlington*. 2004.
 39. Shakir, M.I.; Mohammad, N. M. Electrical properties of aligned carbon nanotubes for gas sensing applications under ambient conditions. *NSTI Nanotech*. 2006.
 40. Jia, J.; Baker, G. L. Cross-linking of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes using bis (aryl azides). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. **1998**, 36, 959–968.
 41. Volkov V. V.; Fadeev, A. G.; Khotimsky, V. S.; Litvinova E. G.; Selinskaya, Y. A.; McMillan, J. D.; Kelley, S. S. Effects of synthesis conditions on the pervaporation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] useful for membrane bioreactors. *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, 91, 2271–2277.
 42. Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas and liquid separations using membranes: an overview. *Advanced materials for membrane separations*. **2004**, 1-21.
 43. Kelman, S. D.; Rowe, B. W.; Bielawski, C. W.; Pas, S. J.; Hill, A. J.; Paul, D.R.; Freeman, B.D. Crosslinking poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on physical stability. *Journal of Membrane Science*. **2008**, 320, 123.
 44. Kallavus, U. Elektron ja röntgenspektroskoopia; <http://staff.ttu.ee/~urka/mauk/>
 45. Cusano, A.; Consales, M.; Cutolo, A.; Penza, M.; Aversa, P.; Giordano, M. Optical probes based on optical fibers and single-walled carbon nanotubes for hydrogen detection at cryogenic temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 201106.
 46. Center for Nanotechnology; <http://www.ipt.arc.nasa.gov/>
viimati uuendatud 13.04.2007

47. Lee, Y. H.; An, K. H.; Lee, J. Y.; Jeong, H. J. *Raman spectroscopy and TGA of sonicated SWCNTs with artificial defects*;
<http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Presentations/%231-6%20Young%20Hee%20Lee.pdf>
48. http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Europe_Home/UK.html
49. Zhang, Z-B.; Cardenas, J.; Campbell, E. E. B.; Zhang, S-L. Reversible surface functionalization of carbon nanotubes for fabrication of field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
50. Leito, I. Spektroskoopia loeng; <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/IR/Raman.pdf>
51. Ellison, M. D.; Good, A. P.; Kinnaman, C. S.; Padgett, N. E.
Interaction of water with single-walled carbon nanotubes : reaction and adsorption. *J. of Phys. Chem.* **2005**, *109*, 10640-10646.
52. Seah, M.P.; Gilmore, I.S.; Spencer, S.J. *J. Electron Spectroscopy and Rel. Phenomena*, **2001**, *120*, 93.
53. Zhang, Z-B.; Cardenas, J.; Campbell, E. E. B. Reversible surface functionalization of carbon nanotubes for fabrication of field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
54. Kong, J.; Franklin, R. N.; Zhou, C.; Chapline, G. M.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*. **2000**, *287*, 622-625.
55. Kärkkänen, A.; Avarmaa, T.; Jaaniso, R. Gas sensing properties of SWCNT and Teflon AF composites. In: *Proceedings of the 6th IEEE Conference on Sensors, 2007 IEEE Sensors: 6th IEEE Sensors Conference; Atlanta; 28-31 October 2007* . IEEE, 2008, 547 – 549.

56. Gunji, T.; Akazawa, M.; Arimitsu, K.; Abe, Y. Chemical modification of SWCNT and VGCF by radical addition reaction. *Chemistry Letters*, **2006**, 35, 630-631.
57. Wang, X-Y.; Hill, A. J.; Freeman, B. D.; Sanchez, J. C. Structural, sorption and transport characteristics of an ultrapermeable polymer. *Journal of Membrane Science*, **2008**, 314, 15–23.

TÄNUAVALDUSED

Autor tahab tänada oma juhendajaid T. Avarmaad, U. Mäeorgu ja R. Jaanisod, kes aitasid nõu ja jõuga ning olid äärmiselt mõistvad.

Tänan ka kõiki inimesi, kes aitasid mõõta XPS, Raman ja IR spektreid.

Samuti aitäh perekonnale.

TÄNAN.

