



Универзитет “Св. Кирил и Методиј”  
Технолошко – Металуршки Факултет Скопје



-Докторска дисертација-

Примена на нанокмпозити од полианилин  
(PANI) со графен и повеќеслојни јаглородни  
наноцевки (MWCNT) во сензори за  
детектирање на рН вредност на течна средина

М-р. инж. Александар Петровски

Скопје, 2017

## Членови на комисијата за одбрана:

---

1. Д-р. Анита Грозданов, редовен професор, претседател

---

2. Д-р. Александар Димитров, редовен професор, Ментор

---

3. Д-р. Перица Пауновиќ, редовен професор, член

---

4. Д-р. Петре Макрески, вонреден професор, член

---

5. Д-р. Орце Поповски, редовен професор, член

## **Благодарност**

Изработката на оваа докторска дисертација не би била возможна без големата и силна поддршка на мојот ментор, проф. Д-р. Александар Димитров. Големата помош и сугестиите кои ги добивав од негова страна во текот на истражувањата и изработката на експериментите, во голема мера придонесоја за постигнување на целта. За тоа што ме прими да работам во неговиот тим и ми овозможи да соработувам со едни од најдобрите научници на нашите простори, ќе му бидам благодарен целиот мој живот.

Посебна благодарност сакам да му искажам и на проф. Д-р. Перица Пауновиќ, кој во текот на изработката на овој труд ми даваше многу корисни сугестии поврзани со електрохемиските испитувања, анализирање на добиените резултати како и формирањето на теоретскиот и експерименталниот дел од трудот.

Професорката, Д-р. Анита Грозданов беше главен предводник во дефинирање на целта и утврдување на експерименталниот дел. Најголемиот дел од анализите како што се: SEM, FTIR, TGA/DTA, UV-vis, Raman, како и испитувањата на електричната спроводливост со Four probe методата на добиените нанокompозити, беа овозможени од неа. За сето тоа би сакал да ѝ искажам многу голема благодарност.

За техничката изработка на докторската дисертација, помошта околу средувањето на сликите и табелите, како и целосната поддршка во текот на работата, би сакал посебно да се заблагодарам и на проф. Д-р. Горан Начевски.

Многу голема помош и техничка поддршка за изработката на експерименталниот дел имав од г-дин Страхил Перчуклиевски, лаборант на Технолошко-металуршки факултет, на кого сакам искрено да му се заблагодарам.

За укажаните сугестии и забелешки би сакал да му се заблагодарам и на професорот Д-р. Орце Поповски од Воената академија "Генерал Михаило Апостолски" - Скопје при универзитетот "Гоце Делчев" во Штип и професорот Д-р. Петре Макрески од Институтот за Хемија на Природно-математичкиот факултет во Скопје при универзитетот "Св. Кирил и Методиј" во Скопје, кои се членови во комисијата за одбрана на оваа докторска дисертација.

Оваа докторска дисертација беше поддржана од програмата на Европската Унија FP7 (OCEAN 2013.2) и изработена во склоп на проектот: "Cost-effective sensors, interoperable with international existing ocean observing systems, to meet EU policies requirements" (Project reference 614155), каде што координатор за Р. Македонија беше професорката Д-р. Анита Грозданов.

На крај би сакал да им се заблагодарам на мојата Фамилија за целокупната поддршка, разбирање и трпение во текот на изработката на трудот, без кои не би имал мотивација да ја достигнам оваа цел.

**М-р. Александар Петровски**

## Апстракт

Предметот на истражување на оваа докторска дисертација е развивање на електрохемиска постапка за добивање на нанокompозити од PANI со GR и MWCNT. Целта за која што се изработуваат овие нанокompозити е нивна примена во изработка на наносензори кои ќе се користат за детектирање на промена на pH вредност на течна средина.

Со цел да се одредат условите при кои настанува електрополимеризацијата на анилинот до PANI, системот кој што се состои од 0.1 M Анилин и 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> е испитуван со потенциодинамички и потенциостатски методи како што се циклична волтаметрија и потенциостатска поларизација. Со овие испитувања утврдено е дека спроводливата емералдинска форма на PANI се добива на потенцијал од 0.75 V во однос на SCE. Како работна и спротивна електрода се користени Pt плочки со површина од 10 cm<sup>2</sup>, а експериментите се работени во стандардна електрохемиска ќелија со волумен од 250 ml.

Во текот на експериментите изработени се повеќе типови на нанокompозити со GR и со MWCNT. Концентрацијата на CNS варира од 1, 2, 3 и 10 % во однос на масата на анилинот во електролитот. Освен типот и концентрацијата, варира и начинот на внесување на CNS во полимерната матрица. Првите нанокompозити се изработени со внесување на CNS врз електродата а потоа се врши електрополимеризацијата на PANI. Вторите нанокompозити се изработени со внесување на CNS во електролитот. Исто така испитувани се и влијанието на прочистувањето и функционализацијата на CNS. Добиените нанокompозити се испитувани со SEM, Раман спектроскопија, ATR-FTIR, UV-Vis а извршена е и Термогравиметриска анализа. За испитување на електричната спроводливост на нанокompозитите користена е методата со четири проби.

Во последната фаза од експериментите опфатени се изработката на наносензорите и испитување на нивната сензорска активност. За таа цел добиените нанокompозити се нанесени врз комерцијални златни електроди. Поради промената на носачот на нанокompозитите (злато), повторно се извршени испитувања на овој систем преку потенциостатска поларизација, а исто така добиените нанокompозити се испитувани со SEM и ATR-FTIR. Испитувањето на сензорската активност на нанокompозитите е извршено во синтетска и реална морска вода преку следење на промената на електричната отпорност во зависност од промената на pH вредноста на водата. За оваа цел користена е методата со две проби.

**Клучни зборови:** Полианилин, Графен, Повеќеслојни јаглеродни  
наноцевки, Електрополимеризација, Нанокompозити,  
Наносензори.

## **Abstract**

The subject of this doctoral thesis is to develop an electrochemical process for obtaining nanocomposites of PANI with GR and MWCNT. Purpose for which these nanocomposites are made, is their application in the fabrication of nanosensors that will be used for detection of the pH changes in liquid medium.

In order to determine the conditions under which electropolymerization of aniline to PANI occurs, the system consisting of 0.1 M aniline and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was examined by potentiodynamic and potentiostatic methods such as cyclic voltammetry and steady state polarization. These tests showed that the conductive emeraldine form of PANI can be obtained at the potential of 0.75 V vs. SCE. As a working and counter electrodes Pt tiles with surface of 10 cm<sup>2</sup> were used. Experiments are conducted in standard electrochemical cell with a volume of 250 ml.

During the experiments several types of nanocomposites with GR and MWCNT were prepared. CNS concentration varies from 1, 2, 3 and 10% vs. the weight of the aniline in electrolyte. Besides that the type and the concentration of CNS varies, also varies the input method of CNS in the polymer matrix. First nanocomposites are made by applying the CNS on the electrode surface and then carried out the electropolymerization of PANI. The second nanocomposites are made by input the CNS in the electrolyte. Also, the impact of purification and functionalization of CNS is examined. The resulting nanocomposites were analyzed by SEM, Raman spectroscopy, ATR-FTIR, UV-Vis and Thermogravimetric analysis. For testing the electrical conductivity of nanocomposites, four probe method was used.

In the last phase of the experiments the preparation of nanosensors was conducted and also sensor activity was tested. For this purpose the nanocomposites were inflicted on commercial gold electrodes. Due to the change of nanocomposites carrier (gold), new analyses of this system were conducted using steady state polarization. Also the nanocomposites were examined by SEM and ATR-FTIR. Analysis of sensor activity was conducted in synthetic and real seawater by monitoring the changes in electrical resistance vs. the changes in pH of the water. For this purpose two probe method was used.

**Keywords:** Polyaniline, Graphene, Multiwalled carbon nanotubes, Electropolymerization, Nanocomposites, Nanosensors.

# СОДРЖИНА

Вовед	1
<b>ГЛАВА 1</b>	<b>3</b>
<b>1. Полианилин</b>	<b>3</b>
1.1 Добивање на полианилин	5
1.1.1 Хемиска оксидативна полимеризација	5
1.1.2 Електрохемиска полимеризација	7
1.2 Структура на полианилинот	8
1.3 Својства на полианилинот	10
1.3.1 Електрична спроводливост на полианилинот и влијание на протонирачките киселини врз неговите својства	10
1.3.2 Електроактивност на полианилинот	12
1.3.3 Термичка стабилност на полианилинот	12
1.4 Примена на полианилинот	13
<b>ГЛАВА 2</b>	<b>14</b>
<b>2. Јаглеродни наноструктури</b>	<b>14</b>
2.1 Графен	14
2.1.1 Структура на графенот	16
2.1.2 Својства на графенот	19
2.1.2.1 Електрични својства на графенот	19
2.1.2.2 Структура на електронските зони кај графенот	20
2.1.2.3 Подвижност и густина на носителите на полнежи кај графенот	21
2.1.2.4 Клајн тунелирање (пробивање)	22
2.1.2.5 Термички својства на графенот	23
2.1.2.6 Оптички својства на графенот	23
2.1.2.7 Хемиски својства на графенот	23
2.1.3 Површинска модификација на графен	24
2.1.3.1 Хемиска модификација на графенот	24
2.1.3.1.1 Ковалентна функционализација на графенот	25
2.1.3.1.2 Нековалентна функционализација на графенот	25
2.1.4 Примена на графен	26
2.2 Јаглеродни наноцевки	26
2.2.1 Структура на јаглеродните наноцевки	27
2.2.2 Својства на јаглеродните наноцевки	30
2.2.2.1 Транспортни својства кај јаглеродните наноцевки	30
2.2.2.4 Термички својства на јаглеродните наноцевки	32
2.2.2.6 Хемиски својства на јаглеродните наноцевки	32
2.2.3 Примена на јаглеродните наноцевки	33

<b>ГЛАВА 3</b>	34
<b>3. Наноконпозити на полианилин со графен и јаглеродни наноконцвкн</b>	34
3.1 Литературен преглед	35
3.1.1 <i>Наноконпозити на PANI со Графен</i>	39
3.1.2 <i>Наноконпозити на PANI со CNT</i>	41
3.1.3 <i>Хибридни наноконпозити на PANI со CNT и Графен</i>	43
<b>ГЛАВА 4</b>	44
<b>4. Теории за транспорт низ тенки филмови</b>	44
4.1 Електрична спроводливост низ тенки филмови	44
4.1.1 <i>Површинско расејување</i>	44
4.1.2 <i>Промена на електричната структура</i>	48
4.1.3 <i>Квантен транспорт</i>	49
4.1.4 <i>Влијанието на микроструктурата</i>	51
4.2 Теорија за прагот на активирање на спроводливоста кај наноконпозити (Percolation threshold theory)	51
<b>ГЛАВА 5</b>	54
<b>5. Наносензори</b>	54
5.1 Хемисорпциски модел	56
5.2 Langmuir - адсорпциона изотерма	57
5.3 Дифузиски модел	57
5.4 Сорпција	58
5.5 Примена на хемисорпцискиот и дифузискиот модел во анализа на PANI композитите за сензори	59
<b>ГЛАВА 6</b>	61
<b>6. Опис на експериментот</b>	61
6.1 Истражувачки проблем	61
6.2 Предмет на истражување	61
6.3 Цели и задачи на истражувањето	62
6.4 Значење на истражувањето	62
6.5 Шема на истражувањето	63
6.5.1 Фаза 1 - Електрохемиски испитувања	64
6.5.2 Фаза 2 - Методи на истражување	68
6.5.2.1 <i>Скенирачка електронска микроскопија (SEM)</i>	69
6.5.2.2 <i>Раман спектроскопија</i>	69
6.5.2.3 <i>Инфрацрвена спектроскопија (FTIR)</i>	70
6.5.2.4 <i>Ултравиолетова-видлива спектроскопија (UV-vis)</i>	70
6.5.2.5 <i>Термогравиметриска анализа (TGA/DTA)</i>	70
6.5.3 Фаза III - Подготовка на наносензорот и испитување на сензорската активност	71
6.5.3.1 <i>Four probe метода за определување на електрична спроводливост</i>	72
6.5.3.2 <i>Two probe метода за определување на електрична спроводливост</i>	73

6.5.3.3	<i>Мерење на сензорската активност на PANI/GR-COOH и PANI/MWCNT-COOH наноконпозитите</i>	75
---------	------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>ГЛАВА 7</b>		77
<b>7. Резултати и дискусија</b>		77
7.1	<i>ФАЗА I - Електрохемиски анализи за подготовка на наноконпозити врз база на PANI и CNS</i>	77
7.1.1	Потенциодинамички поларизациски испитувања	77
7.1.2	Стационарни поларизациски испитувања	82
7.1.3	Добивање на наноконпозити од PANI со Графен и MWCNT	91
7.2	<i>ФАЗА II - Карактеризација на PANI/GR и PANI/MWCNT наноконпозити</i>	93
7.2.1	Микроскопска анализа	93
7.2.2	Спектроскопска анализа на добиените наноконпозити	95
7.2.2.1	<i>Интеракциите помеѓу PANI и јаглеродните наноструктурите</i>	95
7.2.2.2	<i>Инфрацрвена спектроскопија со Фуриеви трансформации (ATR-FTIR)</i>	97
7.2.2.3	<i>Ултравиолетова - видлива спектроскопија (UV-vis)</i>	105
7.2.2.4	<i>Раман спектроскопија</i>	111
7.3	Термална анализа	116
7.3.1	Термогравиметриска анализа	116
7.3.2	Диференцијална термогравиметриска анализа (DTA)	120
7.4	<i>ФАЗА III - Изработка на сензорите и испитување на сензорската активност</i>	123
7.4.1	Анализа на електричната спроводливост на добиените наноконпозити од PANI со графен и MWCNT	123
7.4.1.1	<i>Подготовка на таблетките</i>	124
7.4.2	Four probe метод	125
7.5	Изработка на наносензорот	128
7.5.1	Електрохемиска анализа на таложење врз комерцијалните златни електроди - Стационарни поларизациски испитувања	129
7.5.2	Електрополимеризација врз комерцијални електроди	130
7.6	Анализа на сензорскиот дел на наносензорот	130
7.6.1	Скенирачка електронска микроскопија (SEM) на сензорскиот дел на наносензорите	131
7.6.2	Инфрацрвена спектроскопија (ATR-FTIR) на сензорскиот дел на наносензорите	133
7.6.3	Мерење на промената на електричната отпорност во зависност од промената на pH вредноста на течна средина	135
<b>8. Заклучок</b>		140
<b>9. Листа на објавени научни трудови и учество на научни конференции</b>		147
<b>10. Користена литература</b>		151



## Листа на Акроними

PANI	Полианилин
GR	Графен
GO	Графен оксид
GR-COOH	Графен модифициран со карбоксилни групи
CNS	Јаглеродни наноструктури
CNT	Јаглеродни наноцевки
SWCNT	Еднослојни Јаглеродни наноцевки
MWCNT	Повеќеслојни Јаглеродни наноцевки
MWCNT-COOH	Јаглеродни наноцевки модифицирани со карбоксилни групи
PANI/GR	Нанокompозити на полианилин со Графен
PANI/CNT	Нанокompозити на полианилин со Јаглеродни наноцевки
PANI/GR/CNT	Хибридни нанокompозити на полианилин со Графен и Јаглеродни наноцевки
TGA	Термогравиметриска анализа
DTA	Диференцијална термогравиметриска анализа
DSC	Диференцијална скенирачка калориметрија
(NH) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Амониум персулфат
KIO <sub>3</sub>	Калиум јодат
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Калиум дихромат
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	Нитрениумски катјон
PBQ	N-phenyl-1,4-benzequinonediimine
EAS	Електронска Абсорпциона Спектроскопија
HCl	Хлороводородна киселина
HClO <sub>4</sub>	Перхлорна киселина
HBF <sub>4</sub>	Тетрафлуороборна киселина
HF	Флуороводородна киселина
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Фосфорна киселина
HNO <sub>3</sub>	Азотна киселина
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сулфурна киселина
ES-PANI	Емералдинска сол на полианилин
EB-PANI	Емералдинска база на полианилин
NaOH	Натриум хидроксид
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Трифлуороацетатен анјон
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Тетрафлуороборатен анјон
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлоратен анјон
Cl <sup>-</sup>	Хлорен анјон
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитратен анјон
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сулфатен анјон
PANI-HCl	Допингуван полианилин со хлороводородна киселина
PANI-CSA	Допингуван полианилин со кампор- сулфонска киселина
SO <sub>2</sub>	Сулфурен диоксид
N <sub>2</sub>	Азот
MSA	Метан сулфонска киселина
3-D	Тродимензиониран
2-D	Дводимензионален
1-D	Еднодимензионален

0-D	Нултадимензионален
KOH	Калиум хидроксид
FLG	Неколкуслоен графен
DMF	Dimethylformamide
NMP	N-methylpyrrolidone
DMSO	Dimethyl sulfoxide
HMPA	Hexamethylphosphoramide
Pt	Платина
SCE	Стандардна каломелова електрода
DCC	Дициклохексилкарбодимид
EDA	Етилендиамин
UV - vis	Ултравиолетова видлива спектроскопија
FTIR	Инфрацрвена спектроскопија со Фуријеви трансформации
XRD	Рендгентска дифракциона анализа
Ag/AgCl	Сребро/Среброхлорид стандардна електрода
S-PANI	Сулфуриран пилианилин
PTFE	Polytetrafluoroethylene
percolation threshold	Праг на активација на спроводливоста
HPCD	хидроксипропил- $\beta$ -цикло-декстрин
PVP	Поливинил пиролитон
PEI	Полиетиленимин
GCE	Гласикарбон електрода
GOD	Глукозаоксидаза
TMS	Тромбомодулински серум
GC/MS	Гасната хроматографија со масена спектрометрија
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Водороден пероксид
s:l	Сооднос цврста:течна
CV	Циклична волтаметрија
SEM	Скенирачка електронска микроскопија
SEM-EDS	Скенирачка електронска микроскопија со енергетска дисперзивна спектроскопија
AgCl	Сребрен хлорид

# Хипотези

## Главна хипотеза

Со користење на нанокompозит добиен од електроспроводлив полимер и јаглеродни наноструктури со помош на електрохемиска постапка, се добива сензор со многу голема осетливост кој што може да детектира промена на рН вредноста на водена средина ако во неа има присуство на само неколку атоми од било кој штетен елемент.

## *Прва посебна хипотеза*

Со додавање на јаглеродни наноструктури во полимерната матрица од полианилин (PANI) се добива нанокompозит со значително подобрени електрични својства од оние на чистиот полимер.

## *Втора посебна хипотеза*

Со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и вршење на електрополимеризацијата на полимерот, се добива поквалитетен нанокompозит одколку ако јаглеродната наноструктура е нанесена врз електрода пред процесот на полимеризација.

## *Трета посебна хипотеза*

Со користење на дополнителен киселински допинг, спроводливоста на нанокompозитот значително му се зголемува во однос на првично добиениот.

## *Четврта посебна хипотеза*

Нанокompозитите добиени со јаглеродни нанотевки покажуваат поголема електрохемиска активност од оние добиени со графен.

## **ВОВЕД**

Со откривањето на фулерените во 1985 година, започнува нова ера во науката за материјалите, а тоа е ерата на наноматеријалите. Од тогаш наваму, оваа наука започнува значително да се развива. Многу голем број на научници почнуваат да истражуваат на ова поле, по што како резултат на тоа во 1991 година се откриени и јаглеродните наноцевки. Откривањето на овие материјали, во целост ги менува правците на истражување во науката за материјалите и многу голем дел од истражувачите се ориентираат кон истражување на наноматеријалите. Од 1991 година па до денес се откриени огромен број на материјали кои може да егзистираат во нанодимензии, а притоа се испитани и нивните својства. Докажано е дека наноматеријалите поседуваат подобри својства од крупните материјали и тоа за неколку реда на големина. Освен својствата на наноматеријалите, развиени се и голем број на постапки за нивно добивање. Сето ова резултира со голем број на објавени научни трудови, а најголемо внимание од сите привлекува научниот труд објавен во 2005 година од страна на Andre Geim и Kosta Novoselov, каде што е прикажан нов материјал во нанодимензии – Графенот. Со откривањето на графенот, се отвараат нови можности за истражување и настануваат големи промени на класичните концепти на физиката и хемијата на материјалите.

Кога станува збор за наноматеријалите, веќе е споменато дека тие поседуваат многу подобри својства од класичните материјали, меѓутоа истите се во нанодимензии. Главен предизвик во истражувањата на научниците ширум светот е да најдат начини за нивна практична примена. Бидејќи овие материјали се во нанодимензии, како чисти не можат да се користат и најчесто мораат да бидат нанесени на некоја подлога или пак да бидат внесени во некоја матрица која ќе служи како нивен носач. Целта на голем дел од истражувањата во полето на нано науката е да се пронајдат алтернативни носачи за наноматеријалите, кои многу малку ќе влијаат врз промена на нивните својства. Постојат најразлични начини за искористување на својствата на наноматеријалите како што се: нанесување врз спроводливи и неспроводливи подлоги, изработка на нанокompозити со оксиди, метали, полимери и други органски и неоргански соединенија и т.н.

Наноматеријалите наоѓаат широка примена во полето на електрониката, во уреди за енергетска ефикасност, во сензорите, во биотехнологијата, фармацијата и медицината, а во поново време и во градежништвото. Од нив се изработуваат делови во ави-

онската индустрија, автомобилската индустрија, а наоѓаат примена и во текстилната и прехранбената индустрија. Наноматеријалите всушност може да најдат примена во секоја индустрија која што е доволно развиена и цели кон подобрување на стандардите на живеење на луѓето.

Бидејќи целта на истражувањата во оваа докторска дисертација е добивање на осетлив дел за сензор кој што ќе се користи за детектирање на промена на рН вредност на течна средина, литературниот преглед во овој труд е посветен на наноматеријалите од кои што се изработуваат сензорите, нанокмпозитите во улога на сензори, механизмите на работа на сензорите за течна средина и постапките за изработка на сензори од нанокмпозити. Покрај тоа даден е осврт на досегашните достигнувања на ова поле и извлечени се заклучоци за понатамошни истражувања. Поради уникатните својства кои што ги поседуваат графенот и јаглеродните наноцевки, главна цел во овој труд е изработка на нанокмпозит со овие две наноструктури. Како носач на наноматеријалите е искористен спроводлив полимер – Полианилин, кој што поседува многу уникатни својства кога станува збор за изработка на нанокмпозити. Освен тоа, овој полимер се смета за еден од полимерите кои што поседуваат најголема електрична спроводливост, па поради тоа тој е идеален за изработка на сензори.

Во експерименталниот дел се прикажани постапката, условите и материјалите од кои што се изработени нанокмпозитите и прикажани се техниките за испитување на овие нанокмпозити. Од резултатите добиени од испитувањата, извлечени се заклучоци за тоа дали овие нанокмпозити се погодни за изработка на сензори за детектирање на промена на рН вредност на течна средина.

# ГЛАВА 1

## 1. Полианилин

Терминот “спроводливи полимери” за прв пат е споменат од американските научници Alan Mac Diarmid и Allan Heeger, кои го откриле т.н. doping<sup>1</sup>. Со хемиски третман на полиацетиленски филм во пареи на јод, тие воочиле дека полимерот имал подобри метални својства, т.е. спроводливоста му се зголемила за 10 пати. Ова претставува појдовна точка за понатамошни истражувања на ова поле. Овој успех ги поттикнал научниците да ги прошират истражувањата и на други полимери.

Полианилинот за прв пат е пронајден пред околу 150 години, но се до 1980-тите години не бил цел на научните истражувања. Како што тврди Alan Mac Diarmid [1] првиот извештај во кој е споменат полианилиот се појавува во 1862 година од страна на Letheby [2], каде се споменува електрохемиски метод за детектирање на мали количини на анилин.

A. Green и соработниците [3], за прв пат ја предложиле структурата на полианилинот. Тие ја предложиле октамерната структура, како основна структурна единица на полимерната верига и ја нарекуваат леукоемалдин. Овие научници тврделе дека по пат на оксидо-редукциски реакции, од оваа единица може да се добијат уште 4 други оксидни форми кои што ги нарекле: протоемалдин, емералдин, нигранилин и пернигранилин. Оваа номенклатура е прифатена и од страна на другите научници.

Во трудот објавен во 1986 година [4], Mac Diarmid ги претставува спроводливите форми на полианилинот кои произлегуваат врз основа на протонското допингување (протонирање) на неговата емералдинската форма.

Чистиот полианилин кога се наоѓа во вид на емералдинска сол има електрична спроводливост од околу 1-2 S/cm [5], а со негово допингување оваа вредност може да се менува со менување на оксидираната состојба на полианилинот. Од страна на тимот на MacDiarmid [6], докажано е дека спроводливоста на полианилинот е најголема кога тој се наоѓа во форма на емералдин сол, или поточно кажано – допингувана емералдин-

---

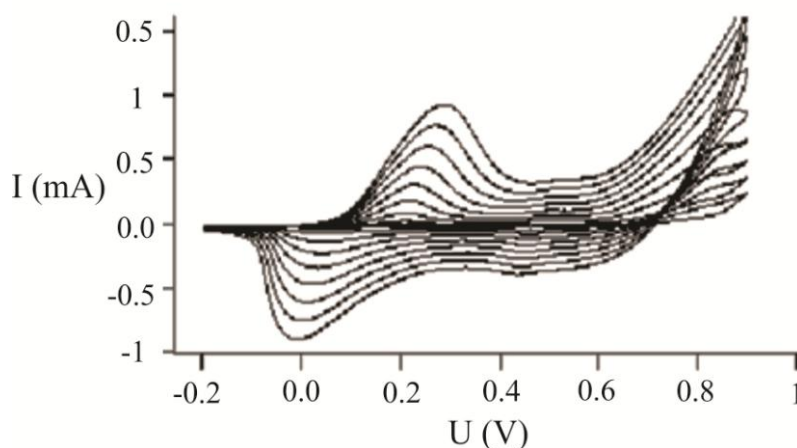
<sup>1</sup> doping–намерно додавање на елементи во структурата, со цел да се променат нејзините својства.

ска база. Оваа форма се состои од 50 % оксидирана форма и 50% редуцирана форма на присутните amino групи.

Постојат две главни постапки за добивање на полианилиноот. Тоа се хемиската оксидативна полимеризација и електрохемиска полимеризација на анилин.

Истражувањата на ова поле покажале дека квалитетот на синтетизируваниот полианилин зависи од условите на добивање (електролит, електрода, температура, рН вредност, потенцијално подрачје, чистота на хемикалиите, типот на оксидантот, типот на допирачките јони и т.н.)

Во поновата литература [7, 8], научниците тврдат дека по пат на хемиска синтеза, е многу тешко да се добие бараната форма на полианилин. Секогаш во материјалот има остатоци и од другите форми како што е на пример: при добивање на емералдинска база, во материјалот може да се јави присуство на протоемералдин или пак присуство на нигранилин. Ова настанува поради условите кои ги бара синтезата, а е многу тешко да се контролираат. Во случај на електрохемиска синтеза, квалитетот на полианилиноот зависи најмногу од применетиот електричен потенцијал на електродите. Со примена на електричен потенцијал со точно определена вредност, може да се добие посакуваната форма на полианилин [9].



Слика 1-1 Цикличен волтаметограм за процес на електрополимеризација на полианилин

Од сликата 1-1 може јасно да се види дека потенцијалот при кој се добива емералдинска база се движи во вредности од 0.75 до 0.8 V. Под вредност на потенцијалот од 0.72 V, нивото на оксидација е многу мало, додека при поголеми потенцијали од 0.85 V настанува целосна оксидација на материјалот и доаѓа до деградација на полимерниот филм. Оваа деградација се должи на хидролиза на имините при формирање на бензоквинони [9]. Ова е причина поради што електрохемиското добивање на полианилиноот има предност во однос на хемиското добивање. Единствена предност на хемиската полимеризација е тоа што со оваа постапка можат да се добијат многу поголеми количини на полианилин во однос на електрохемиската.

Поради големата стабилност на полианилиноот, како и неговата висока електрична спроводливост [10], научниците гледаат во него огромен потенцијал за примена. Тие сметаат дека со точно одредени услови на негово добивање и со одредени постапки на допингување, може да се добие полианилин кој ќе ги замени конвенционалните и скапи материјали кои се применуваат во електрониката [11, 12].

## 1.1 Добивање на полианилин

Како што е споменато и предходно, полианилиноот може да биде добиен по пат на хемиска оксидативна и електрохемиска полимеризација на анилин. Процесот на полимеризација на полианилиноот всушност претставува оксидо-редукциски процес без разлика дали се работи за едниот или другиот тип на полимеризација. Во понатамошниот текст се објаснети механизмите на двата типа на полимеризација.

### 1.1.1 Хемиска оксидативна полимеризација

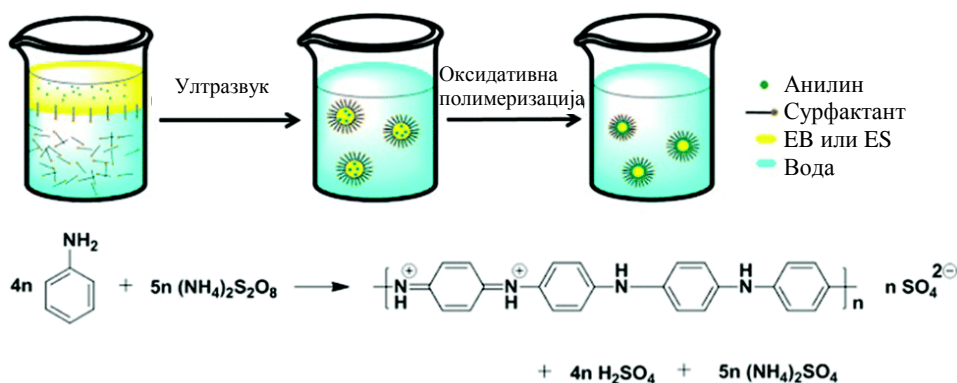
Оваа полимеризација се изведува во кисели водени раствори во присуство на различни оксидативни реагенси како што се  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . За поголемо производство, оваа полимеризација е многу погодна бидејќи може да се добијат многу големи количини на полианилин за разлика од електрохемиската полимеризација, каде што количината на полимерот зависи од големината на електродите [13, 14]. Полимерот добиен со хемиска оксидативна полимеризација егзистира во форма на прашок, а неговите својства многу зависат од параметрите на синтезата. Најважни параметри кај хемиската оксидативна полимеризација се: рН вредноста на водениот раствор, температурата на полимеризација, времето на полимеризација, видот и концентрацијата на оксидантот и протонирачката киселина, а најважен параметар од кој што зависи електричната спроводливост е односот на анилинот со оксидансот [15].

Потребно е да се напомене дека со намалување на температурата на синтезата на полианилиноот, молекуларната тежина му се зголемува [16]. Исто така со намалување на температурата се зголемува и спроводливоста на полианилиноот, меѓутоа ова влијание многу зависи и од рН вредноста на растворот. Во подрачје на рН вредност од 1.5 до 4, влијанието на температурата е многу мало и речиси не игра никаква улога во спроводливоста на полианилиноот. Ова влијание се изразува најмногу во раствори со рН вредност над 4, а помалку во раствори со рН вредност под 1.5 [17].

Во прегледот што го имаат направено Gospodinova и Terlemezyan [17], механизмот на полимеризација на анилинот е објаснет преку редокс процесите т.е. процесите каде што насоката и воспоставувањето на рамнотежата зависи од оксидациските потенцијали и концентрацијата на реактантите. Дефинирајќи го процесот на оксидативна полимеризација како редокс процес, тој е ограничен на почетната фаза на полимеризацијата, а во понатамошните фази е ограничен од кинетичките параметри кои пак се карактеристични за полимеризациските истражувања [18-20]. Најдобро дефиниран механизам околу полимеризацијата на анилинот имаат претставено Wei и соработниците



[18, 20, 21], кој пак се базира на кинетичките испитувања кај електрохемиска полимеризација на анилин. Тие покажуваат дека најбавен степен кај процесот на полимеризација е оксидацијата на анилинот при формирање на диметрички форми како што се *p*-aminodiphenylamine (PADPA), *N*-*N*'-diphenylhydrazin и benzidine. Појдовен процес за создавање на овие димери е формирањето на нитрениумски катјон ( $C_6H_5NH^+$ ) [22]. Бидејќи оксидациониот потенцијал на анилинот е повисок од оној на димерите, последователно се формираат олигомери и полимери. По создавање на димерите, тие моментално се оксидираат и реагираат со анилинскиот мономер преку електрофилно ароматично навлегување, при што се создаваат тримери. Овој процес е повторувачки и на крај резултира со создавање на полианилин [21]. На овој механизам, Gospodinova и Terlemezyan [17] преку експериментални испитувања, даваат одговор дека формирањето на димери не е најбавниот процес во процесот на полимеризација, туку претставува процес кој што поседува највисок електрохемиски потенцијал во системот. Тие тврдат дека формирањето на *p*-aminodiphenylamine претставува иницијален чекор при создавање на полианилин. Поради понискиот електрохемиски потенцијал на оксидација на PADPA во однос на анилинот, настанува моменталната оксидација на PADPA во неговата оксидирана форма *N*-phenyl-1,4-benzoquinonediimine (PBQ). Ова е утврдено како иницијална фаза во процесот на оксидативна полимеризација на анилинот, преку Електронска Абсорпциона Спектроскопија (EAS) [23-25]. Најповолни услови за иницирање на оксидативната полимеризација се ствараат во неутрална или пак во базна средина. Ова е поради тоа што во базна средина покрај PADPA настанува и benzidine кој пак служи како инхибитор на полимеризацијата [26]. Меѓутоа, со зголемување на рН вредноста на растворот над 6, настанува прекинување на процесот на полимеризација, поради постигнување на рамнотежа помеѓу растечкиот полианилински синџир и анилинот кој што треба да се сврзе. Во овие редокс процеси создадениот полианилински синџир има улога на оксидант а анилинот има улога на редуцент [23]. Процесот на полимеризација ќе се одвива се додека не се постигне рамнотежа помеѓу оксидациските потенцијали на субституентите кои што учествуваат во редокс процесот. На овој начин настанува формирање на емералдинската форма на полианилинот [17].



Слика 1-2 Хемиска оксидативна полимеризација на полианилин

Како што може да се види, механизмот на оксидативната полимеризација е сложен процес и зависи од многу параметри на системот, па поради тоа овој тип на полимеризација поретко се користи за научни цели. Овој тип на полимеризација се користи кога е потребно да се добијат големи количини на полианилин, но не секогаш добиениот материјал ги поседува посакуваните својства потребни за неговата примена.

На сликата 1-2 шематски е прикажана постапката за оксидативна полимеризација на анилин.

### 1.1.2 Електрохемиска полимеризација

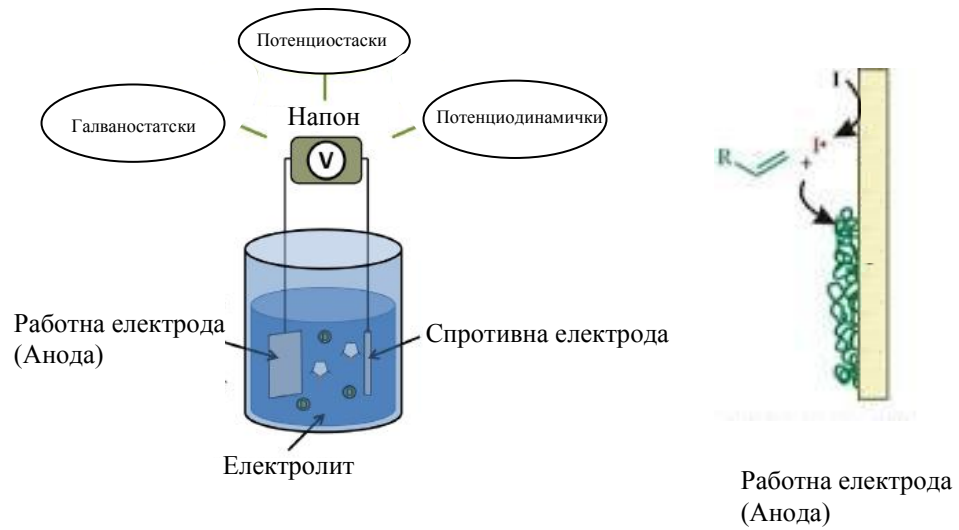
Електрохемиската полимеризација може да биде извршена со оксидирање на анилинот во протонирачки киселини, каде што може да бидат искористени потенциостатски, потенциодинамички или галваностатски методи [27, 28].

Бидејќи е многу тешко да се добие спроводливата форма на полианилинот, за време на електрохемиската полимеризација мора да се внимава на сите параметри од кои што зависи квалитетот на депозитот. Докажано е дека со користење на цикличен режим се добива депозит со подобра морфологија, структура и електрична спроводливост за разлика од потенциостатскиот метод [15]. Меѓутоа, при користење на цикличен режим настанува преоксидација на големи количини од материјалот, кои што паѓаат во растворот и претставуваат загуба. Користејќи го потенциостатскиот метод, каде што се користи точно определена вредност на напонот, се добива посакуваната форма на полианилин, а нивото на преоксидација на материјалот е многу мало и речиси е занемарливо [15, 17].

Кај електрохемиското добивање на полианилин, полимеризацијата настанува на позитивно наелектризираната електрода – анодата. Механизмот на полимеризација е сличен како кај хемиската оксидативна полимеризација. И кај овој процес најпрво настанува создавање на димери, кои имаат понизок електрохемиски потенцијал на оксидација и се јавуваат при напон од 0.4-0.5 V, во зависност од рН вредноста на растворот. Со зголемување на рН вредноста на растворот, електрохемискиот потенцијал на оксидација на анилинот се намалува за 50–60 mV/pH [29]. Во ова подрачје поради брзото оксидирање на димерите настануваат тримери кои го поместуваат електрохемискиот напон на оксидација кон малку повисоки вредности од 0.78 V, а по нивна оксидација настанува и создавање на целосно оксидираната форма на полианилинот – пернигранилин [21]. Овие димери, а посебно создадениот PADPA служат како зародиши за понатамошно оксидирање на анилинот и создавање на полианилин [20, 30, 31]. Поради создавање на овие оксидирани форми, напонот на оксидација на анилинот се поместува од 0.4 на 0.9 V. Од цикличните волтамограми извлечени се заклучоци дека идеален напон за создавање на емералдинска база е 0.75 V [10].

Приносот на полианилинот, или попречно степенот на полимеризација во поголема мера зависи од типот на киселината во која што се врши полимеризацијата. Зголемувањето на степенот на полимеризација е прикажан со следниот редослед: HCl < HClO<sub>4</sub> < HBF<sub>4</sub> < HF < H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [32, 33].

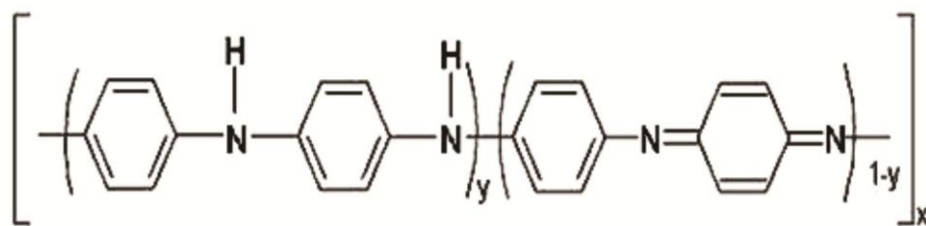
На сликата 1-3 шематски е претставен процесот на електрохемиска полимеризација на полианилиноот.



Слика 1-3 Електрохемиска оксидативна полимеризација на полианилин

## 1.2 Структура на полианилиноот

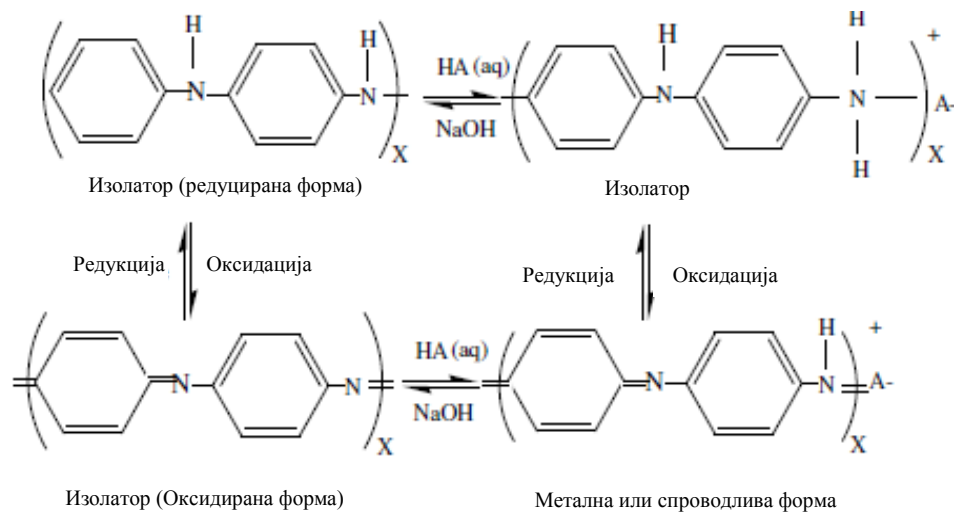
Како што е споменато и предходно [34], полианилиноот може да егзистира во пет различни форми: леукоемалдин, протоемалдин (редуцирани форми), емералдин (50 % оксидирана, 50 % редуцирана форма), нигранилин и пернигранилин (оксидирани форми). На сликата 1-4 е претставена структурата на спроводливата форма на полианилиноот.



Слика 1-4 Структура на спроводлив полианилин (ES-PANI)

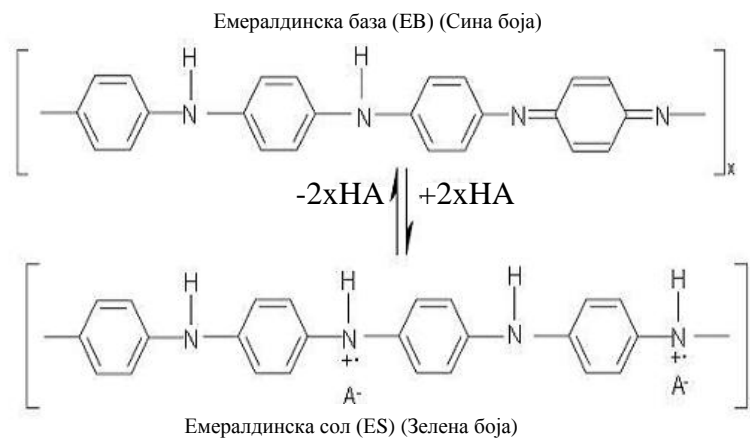
Структурата содржи  $\gamma$  редуцирани (бензеноид диамин) и  $1-\gamma$  редуцирани (квиноид диамин) единици. Оксидираната состојба на полимерот може да се дефинира преку вредноста на  $1-\gamma$  единиците.  $\gamma$  во принцип може да варира од 1 (потполно редуцирана форма) до 0 (потполно оксидирана форма). Кога  $\gamma = 1$  станува збор за леукоемалдин, а кога  $\gamma = 0$  тогаш се работи за пернигранилин. Интермедијарните оксидирани

состојби на полианилиноот се: нигранилин ( $\gamma = 0.25$ ) и протоемералдин ( $\gamma = 0.75$ ) [35]. Кога  $\gamma = 0.5$ , станува збор за емералдинската форма на полианилиноот, каде што 50 % од азотните атоми се протонирани (содржат ист број на оксидирани и редуцирани повторувачки единици). Кај целосно редуцираната форма на полианилиноот, азотните атоми се во форма на амини, додека кај целосно оксидираната форма, азотните атоми се во форма на имини [36]. За разлика од другите четири форми на полианилиноот кои што се изолатори, емералдинската форма е спроводлива [1, 37, 38]. Секоја оксидирана форма може да егзистира во форма на база, но со протонирање може да биде доведена во вид на сол. Тоа може да биде извршено преку хемиска или електрохемиска оксидација или редукција на различните форми на полианилиноот, како што е прикажано на сликата 1-5 [37].



Слика 1-5 Редокс форми на полианилиноот

На сликата 1-6 е претставен преминот на емералдинската база (неспроводлива форма) во емералдинска сол (спроводлива форма) [36]. Протонирачкиот анјон на шемата е претставен како  $\text{A}^-$ .



Слика 1-6 Премин на емералдинската база (неспроводлива форма) во емералдинска сол (спроводлива форма)

Преминот на емералдинската база во емералдинска сол зависи од два фактори. Тоа се степенот на оксидација кој што зависи од количеството на оксиданс во системот кај хемиската полимеризација, или пак од применетиот потенцијал кај електрохемиската полимеризација. Ако при добивањето на полианилинот се користи константен напон и полимеризацијата се одвива се додека не се оксидираат 50 % од аминските групи и тогаш се прекине, добиениот полимер ќе биде во форма на емералдинска база. Понатаму третирајќи ја оваа форма со одредени киселини, настанува премин на емералдинската база во емералдинска сол. Овој премин пак зависи од третирањето на емералдинската база во раствори со различна рН вредност и различен хемиски состав. Колку што е поголемо нивото на протонирање на емералдинската форма, толку е и поголема електричната спроводливост на полианилинот. MacDiarmid [39] тврди дека при рН на растворот од 0 до 1, се добива најголемото ниво на протонирање на полианилинот и при овие вредности настанува преминот на емералдинската база во емералдинска сол. Овој премин уште се нарекува и неоксидациски процес (протонирачко допирање) [4].

### 1.3 Својства на полианилинот

За разлика од останатите спроводливи полимери, полианилинот поседува уникатни својства кои му овозможуваат негова широка примена во електрониката. За примена на полианилинот во сензорите тој треба да поседува одредени својства како висока електрична спроводливост, голема електроактивност, голема специфична површина, висока термичка стабилност и голема стабилност во различни хемиски соединенија. Сите овие својства се карактеристични токму за овој полимер и тој претставува идеален кандидат за изработка на сензори.

#### 1.3.1 Електрична спроводливост на полианилинот и влијание на протонирачките киселини врз неговите својства

Електричната спроводливост на полианилинот најмногу зависи од параметрите на синтезата и неговиот третман после синтезата. За разлика од другите спроводливи полимери, веќе споменавме дека спроводливоста на полианилинот зависи од степенот на оксидација (електрохемиски допинг) и степенот на протонирање (киселински допинг) [4, 40]. Спроводливоста на електрохемиски добиениот полианилин, се зголемува со намалување на рН вредноста на растворот и температурата на полимеризација [41].

Во поголема мера, електричната спроводливост исто така зависи и од видот на присутниот анјон [42]. Познато е дека големината и формата на овој анјон, значително влијаат врз ова својство на полианилинот. Докажано е дека колку што е поголемо навлегувањето на протонирачкиот анјон во формируваниот полианилински филм, толку е и поголема електричната спроводливост. Но од друга страна, анјоните што полесно навлегуваат, имаат и помал јонски радиус и помала молекулска тежина, а со тоа и полесно се отстрануваат од филмот. Поради тоа, типот на протонирачкиот анјон се избира во зависност од примената на полианилинот. Ако од полианилинот се бара да биде термички постабилен, тогаш како извор на протонирачки анјони треба да се користат ки-

селини со голема молекуларна тежина, додека ако од полианилиноот се бара да има поголема електрична спроводливост, тогаш треба да се користат протонирачки киселини со помала молекуларна тежина [43].

Stafstrom и соработниците [44] докажале дека големината на протонирачкиот анјон влијае врз промените во растојанието помеѓу внатрешните молекули во полимерот, а со тоа настануваат промени во внатрешномолекуларните интеракции и може да настане нарушување на полимерниот систем.

Природата на протонирачкиот анјон влијае и врз степенот на полимеризација. Во табелата 1-1 се прикажани влијанијата на протонирачките јони врз нивото на допингување и врз вредноста на електричната спроводливост на полианилиноот. Од тука може да се забележи дека при исто ниво на допингување, природата на протонирачкиот анјон влијае различно врз електричната спроводливост на полианилиноот и степенот на полимеризација [32, 33].

**Табела 1** Влијание на протонирачкиот анјон врз спроводливоста на PANI

Анјон	Ниво на допингување	Електрична спроводливост, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{CF}_3\text{COO}^-$	0.33	0.7
$\text{BF}_4^-$	0.34	0.8
$\text{ClO}_4^-$	0.31	2.0
$\text{Cl}^-$	0.36	1.4
$\text{NO}_3^-$	0.33	1.9
$\text{SO}_4^{2-}$	0.23	0.5

Истражувањата покажале дека најдобри киселини за допингување на полианилиноот се сулфурната ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и хлороводородната ( $\text{HCl}$ ) [13, 43-46].

Kiattitubt и соработниците [47] при изработка на сензор за детектирање на смеси од  $\text{SO}_2\text{-N}_2$  откриле дека при исто ниво на допингување, специфичната спроводливост на PANI-HCl е поголема од онаа на PANI-CSA поради две причини: подобра и поблиску пакувана кристаличност и поголема можност за абсорбција на молекули на вода кои пак ја зголемуваат јонската спроводливост [48].

Angelopoulos [35] увидел дека влагата влијае како пластификатор на полианилиноот, а во исто време ја зголемува и неговата спроводливост. Neoh и соработниците [48], исто така увиделе дека при сушење на полимерот во вакуум со цел е да се отстрани влагата, спроводливоста на полимерот значително се намалува. При изложување на полимерот на водена пареа, неговата електрична спроводливост се зголемува.

Спроводливоста на PANI кој што не е допингуван ( $\text{pH} = 6.3$ ) е само  $10 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  на собна температура. Со намалување на pH вредноста спроводливоста се зголемува, а на pH од 3-4 се забележува значителен пораст [49].

Третираниот полианилин со фосфорна киселина добива својства на растворливост. Ansari и Keivani [9] укажале дека полианилинот не може да биде растопен поради тоа што настанува негова деградација уште пред да ја достигне точката на топење. Оваа состојба се менува кога тој е третиран со фосфорна киселина и добива својства поволни за преработка во растопена состојба.

Многу научници покажале дека при допирање со мешавини од киселини, се постигнува повисока електрична спроводливост [46, 47, 50-52], затоа што со нив се постигнува високо ниво на протонирање.

### 1.3.2 Електроактивност на полианилинот

Голем број од апликациите како што се: батериите, сензорите, (хемиски модифицираните електродни сензори, рН-сензори), мембраните за сепарација, електрохромни уреди и др., се базираат на електроактивните својства на полианилинот. Сите овие апликации бараат материјалот да има висок степен на реверзибилност и промена, а во исто време да ја одржува својата хемиска стабилност [53-57]. На рН вредност 6, полианилинот е електрохемиски неактивен, но ја враќа својата електроактивност кога ќе се стави во покисел електролит [58]. Сето ова зависи од количеството на протони во полианилинскиот филм и количеството на достапни протони во медиумот. Кај хемиски подготвениот материјал, типот и концентрацијата на оксидантот имаат многу мал ефект врз електроактивноста на полианилинот.

### 1.3.3 Термичка стабилност на полианилинот

Термичката стабилност на полианилинот е истражувана од страна на повеќе научници, користејќи Термогравиметриска анализа (TGA) и Диференцијална скенирачка калориметрија (DSC) [59-62]. Термограмите на полианилинот прикажуваат загуби на маса во три различни подрачја:

1. во првото подрачје, загубите на маса се должат на испарување на водата или некои молекули од растворите во полимерот, на температури од 65 до 125 °C [59];
2. на температури од 125 до 350 °C, настанува загуба на нискомолекуларниот полимер и несврзаните допирачки јони во полимерниот синџир [60].
3. на температури од 350 до 520 °C, настанува разлагање на полианилинот [61].

Термичката стабилност најмногу зависи од допирачкиот јон во полианилинот [62]. Morales и соработниците [43] докажале дека полианилинот допингуван со метансулфонска киселина (MSA) е термички стабилен на температури над 250 °C.

Ansari и Keivani [9] изработиле студија за термичката стабилност на полианилинот. Овде се обработени зависностите на влијанието на термичкиот третман врз спроводливоста на полианилинот и испитувана е термичката стабилност на материја-

лот. Полианилинот е добиен со хемиска оксидативна полимеризација, со електрохемиски потенциостатски метод и со циклична волтаметрија. Во заклучоците е дадено дека полианилинот добиен по пат на циклична волтаметрија е термички постабилен од полианилинот добиен по друг метод.

Од термичкиот третман зависи и електроактивноста на полианилинот. Оваа вредност опаѓа при температури помали од 70 °C и над 150 °C. Електроактивноста на полианилинот сушен во атмосфера на воздух, ја снемува на температури над 150 °C, додека на полианилинот сушен во атмосфера на азот, електроактивноста се задржува на температури и до 300 °C.

## 1.4 Примена на полианилинот

Сите овие својства на полианилинот, му овозможуваат негова широка примена [38, 63-69]. Полианилинот се применува за изработка на гасни, хемиски и биосензори. Исто така овој полимер во зависност од неговите оксидирачки форми наоѓа примена и во електрониката за изработка на активатори, суперкондензатори, електрохромни уреди како и електроспроводливи волни. Од него се изработуваат антистатични превлеки, антикорозивни превлеки, штитници од електромагнетни зрачења и најразлични електроди. Овие електроди наоѓаат широка примена во изработка на литиумски батерии. Од полианилинот со голема електроактивност може да се изработат најразлични катализатори и горивни ќелии. Поради својата голема стабилност, ниската цена, големата електрична спроводливост и големата електроактивност, полианилинот претставува идеален кандидат за изработка на модерни сензори. Кога станува збор за модерни сензори, најважно е тие да имаат многу голема осетливост а истовремено да имаат многу мали димензии и многу мала потрошувачка на енергија. Исто така, моментално најголемата примена на полианилинот е во изработка на штампани електронски кола. Со изработка на електронско коло од полианилин со повеќе различни електроди, може да се изработи повеќе наменски сензор за детектирање на најразлични промени во еден систем. Ова е едно од најмодерните полиња во сензорската технологија.

Со развојот на технологијата и пронаоѓањето на наноматеријалите, денешната технологија постепено се преименува во нанотехнологија. Со почетокот на 21 век, науката се развива во насока на примена на наноматеријалите и изработка на најразлични композити со наноматеријали со цел да се искористат нивните својства.

Полианилинот поради неговите супериорни својства во однос на другите спроводливи полимери, претставува идеален кандидат за изработка на нанокompозити.



## ГЛАВА 2

### 2. Јаглеродни наноструктури

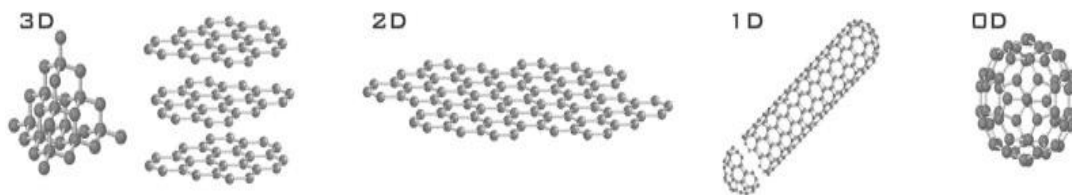
За изработка на сензори потребно е материјалот да поседува уникатни својства како голема електрична спроводливост, голема електроактивност, голема специфична површина, висока термичка стабилност и голема стабилност во различни хемиски соединенија. Полианилинот е идеален кандидат кој што ги поседува овие својства. Со изработка на најразлични нанокompозити од полианилин, неговите својства може да се подобрат на многу високо ниво. Кога станува збор за нанокompозити кои треба да ги поседуваат предходно споменатите карактеристики, графенот и јаглеродните наноцевки претставуваат идеални кандидати. Воедно тоа се едни од најново откриените материјали во нанотехнологијата кои што поседуваат идеални својства, кои ниту еден познат материјал на денешницата не ги поседува. Меѓутоа тие се во форма на прашок со нанодимензии, па за да може да се искористат нивните својства, тие треба да се нанесат на одреден носач (злато, сребро, платина, силициум, бакар) или пак да се внесат во одредена матрица како што се полимерите. Со изработка на нанокompозити од спроводлив полимер и графен или јаглеродни наноцевки, својствата на овие полимери може значително да се зголемат, а поради интеракциите кои што настануваат помеѓу наноструктурата и полимерот, се добиваат композити со подобри својства и од оние на чистите материјали. Поради тоа во понатамошниот текст ќе бидат претставени основните на графенот и јаглеродните наноцевки како и нанокompозитите изработени со нив.

#### 2.1 Графен

*Графенот претставува единствена атомска рамнина на графитот, која е доволно изолирана од својата средина за да се смета како независна.*

Бидејќи графенот претставува основна градбена единица на графитот, а тој пак претставува алотропска модификација на јаглеродот, најпрво треба да се кажат неколку зборови за овој хемиски елемент.

Елементарниот јаглерод формира повеќе алотропски модификации. Најпознати алотропски модификации на јаглеродот се дијамантот и графитот. Во последните триесетина години се откриени и останатите алотропски модификации како што се фулерените [70] и јаглеродните наноцевки [71]. Помеѓу 3-D дијамант и графит и 1-D јаглеродни наноцевки, недостасувала 2-D форма на јаглеродот. Оваа форма Mouras ја нарекол графен уште пред да биде откриена [72]. Peierls [73], Landau [74] и Mermin [75] тврделе дека 2-D кристалите се термодинамички нестабилни и како такви тие не може да егзистираат во амбиентални услови. Нивната теорија се базира на фактот што различните придонеси на термичките флукуации во кристални решетки со мали димензии, ќе доведе до такви поместувања споредливи дури и со меѓуатомските растојанија и тие ќе станат нестабилни. Ова го потврдиле и Katsnelson и Zinke-Allmang со експерименти кои ги вршеле на тенки филмови [76, 77]. Тие увиделе дека со намалување на нивната дебелина, доаѓа до намалување на температурата на топење. При дебелина од 10 –15 атомски слоеви, овие филмови се веќе нестабилни и се распаѓаат на мали островчиња. Графенот е еден од материјалите кој најмногу се проучувани теоретски, а исто така правени се и многу големи обиди за негово добивање, ама тоа било неуспешно. Поради сите овие факти научниците сметале дека 2-D кристалите не може да постојат самостојни, туку само како основна градбена единица на 1-D и 3-D материјалите [78]. На сликата 2-1 се претставени алотропските модификации на јаглеродот.



**Слика 2-1**      *Структура на јаглеродот: 3-D (дијамант и графит), 2-D (графен), 1-D (наноцевче), 0-D (фулерен)*

Во 2004 година на универзитетот во Манчестер – Велика Британија, група од физичари предводени од Geim и Novoselov, дошле до големо откритие во областа на материјалите. Имено, користејќи едноставен метод со микромеханичко лепење на графит, тие успеале да го добијат графенот [79]. Со ова откритие настанала вистинска револуција во областа на материјалите и со себе повлекло голем број на научни истражувања.

Со откривањето на графенот, тврдењата на Peierls, Landau и Mermin биле побиедени, а концептите на класичната физика биле променети. Ова исто така довело и до голем развој во областа на технологијата и нанотехнологијата, со што сведочат и енормниот број на научни трудови објавени од тогаш до денес. Во табела 2-1 се наведени некои карактеристики на јаглеродните наноструктури.

Табела 2-1 Некои карактеристики на јаглеродните наноструктури

Димензија	0-D	1-D	2-D	3-D
Изомер	C <sub>60</sub> – фулерен	Наноцевка (карбин)	Графит (влакно)	Дијамант (аморфен)
Хибридизација	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp)	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Густина (g/cm <sup>3</sup> )	1.72	1.2–2.0 2.68–3.13	2.26 ~ 2	3.515 2–3
Должина на врските (Å)	1.4 (C=C) 1.46 (C–C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C) 1.44 (C–C)	1.54 (C–C)
Електронски својства	Полупроводник E <sub>g</sub> = 1.9 eV	Метал или полупроводник	Полуметал	Изолятор E <sub>g</sub> = 5,47 eV

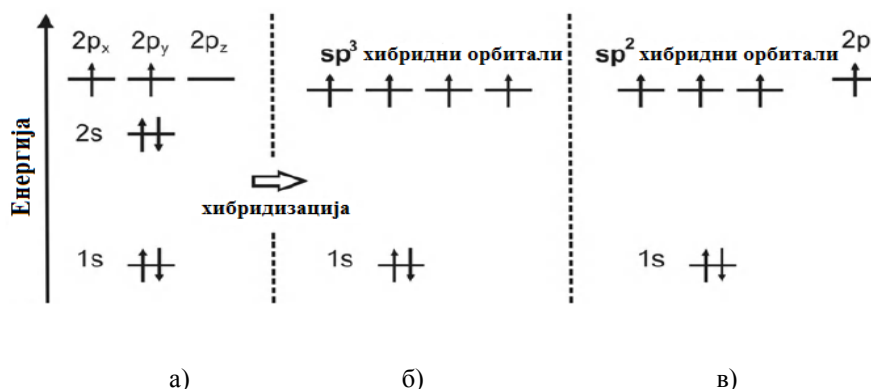
### 2.1.1 Структура на графенот

Структурата на графенот може наједноставно да се објасни преку теоријата на хибридизација, која настанува при формирање на врски помеѓу јаглеродните атоми. Електронската структурна конфигурација на јаглеродот е  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Во p-орбиталата електроните се распоредени во две од трите различни енергетски нивоа. Еден електрон е распределен во  $p_x$ - енергетското ниво, додека вториот електрон е распределен во  $p_y$ - енергетското ниво, а третото енергетско ниво  $p_z$  е празно и има можност да прими 2 слободни електрони. Кога јаглеродот се наоѓа во возбудена состојба, тој има можност да ги испушти електроните од  $2s$  орбиталата, при што во зависност од соединението кое што се добива може да се формираат различни хемиски врски ( $\sigma$  или  $\pi$  врски). При создавање на хемиски врски помеѓу јаглеродните атоми, најчесто настанува  $sp^2$  или  $sp^3$  хибридизација [80].

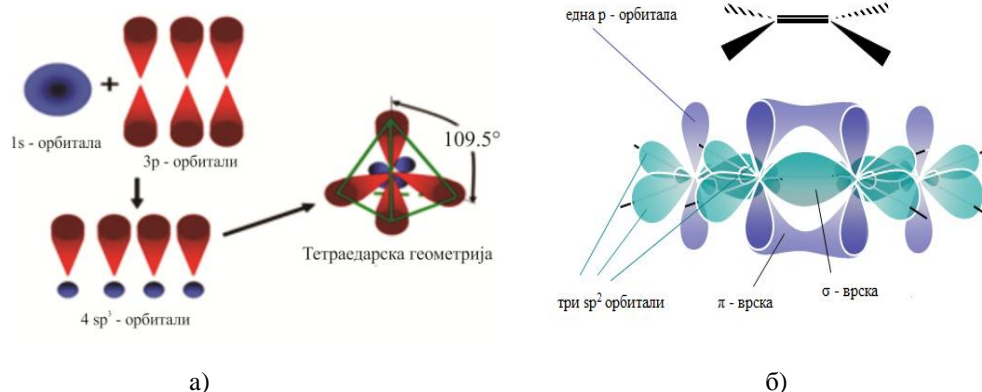
При формирање на врски помеѓу два јаглеродни атоми, еден од  $2s$  електроните преминува во празната  $p_z$  орбитала при што доаѓа до хибридизација на електронските орбитали. При одредени услови, во случај кога доаѓа до формирање на дијамантска структура,  $2s$  енергетското ниво хибридизира со трите  $2p$  орбитали и се формираат четири  $sp^3$  орбитали (слика 2-2а). Овие четири  $sp^3$  орбитали меѓусебно се одбиваат, а енергијата на одбивање помеѓу секоја е еднаква. Аголот помеѓу секоја од орбиталите изнесува  $109.5^\circ$  поради што тоа тие се распоредуваат во замислена тетраедарска структура (слика 2-3а). При преклопување на  $sp^3$  орбиталите од два јаглеродни атоми, доаѓа до формирање на четири  $\sigma$  врски [81]. Поради големата енергија на соединување на C–C врските, дијамантската структура има многу голема тврдина.

При формирање на графит, исто така настанува преминување на еден од двата јаглеродни атоми во  $2p$  орбиталата, меѓутоа само две од трите  $2p$  орбитали земаат учество во хибридизацијата. На овој начин се формираат три  $sp^2$  орбитали (слика 2-2б) кои што лежат на иста рамнина и формираат планарна структура (слика 2-3б). Овие  $sp^2$  орбитали помеѓу себе зафаќаат агол од  $120^\circ$  во рамнината поради што се добива хексагонална структура. Останатата  $2p$  орбитала е поставена нормално во однос на трите хибридизирани  $sp^2$  орбитали под и над рамнината. Со странично преклопување на  $2p$  орбиталите од другите јаглеродни атоми, со образуваат  $\pi$  врски. Поради ова при настанува-

ње на  $sp^2$  хибридикација, се формираат една двојна врска помеѓу  $\pi$  и  $\sigma$  орбиталите, а останатите две  $\sigma$  орбитали образуваат единечни врски [81].



**Слика 2-2** Дијаграм на атомските орбитали на јаглеродниот атом. а) нормална состојба; б)  $sp^3$  – хибридувана состојба како во дијамантот; в)  $sp^2$ – хибридувани како во графитот и графенот



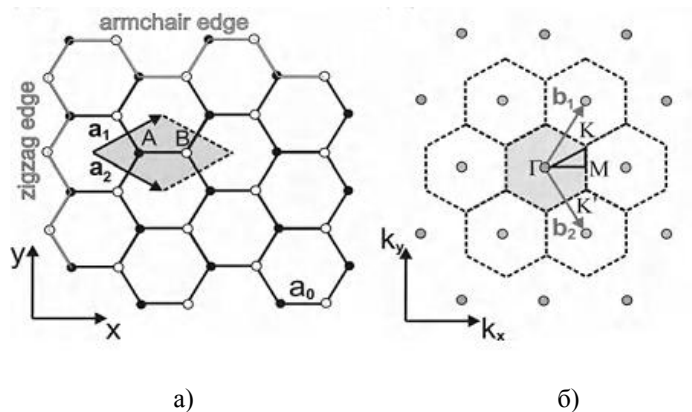
**Слика 2-3** Видови на хибридикација кај јаглеродниот атом. а)  $sp^3$  хибридикација; б)  $sp^2$  хибридикација

Двојната врска создадена кај графитната структура е многу појака од единечната врска кај дијамантската структура. Енергијата потребна за раскинување на двојната врска изнесува 615 kJ/mol за разлика од онаа потребна за раскинување на единечната врска која изнесува 345 kJ/mol. Меѓутоа создадените  $\pi$ -врски помеѓу  $p$  орбиталите имаат многу помала енергија на раскинување на врските, со што може лесно да дојде до одделување на графенските слоеви токму по самите рамнини [80]. Поради фактот што двојната врска е присутна во графенот, може да се каже дека графенот поседува подобри механички својства и од дијамантот, кој до 2005 година беше познат како најтврд материјал.

Параметарот на кристалната решетка кај графенот изнесува:

$$a = \sqrt{3} \cdot a_0 \quad (2.1)$$

каде што  $a_0$  е меѓуатомското растојание помеѓу два јаглеродни атоми и изнесува 0,142 nm. Кај повеќеслоен графен, меѓурамнинското растојание помеѓу две графенски рамнини изнесува 0,335 nm [82]. На слика 2-4а е претставена структурата на графенот во реален простор а со сива боја е претставена неговата единечна ќелија.



Слика 2-4 Кристална структура на графен

Единечната ќелија на графенот е ромбоидна со два јаглеродни атоми (А и В) на основата и може да се прикаже во реални декартови координати со вектори  $a_1$  и  $a_2$  [82], кои може да се претстават како:

$$a_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ a/2 \end{pmatrix} \text{ и } a_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ -a/2 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

На слика 2-4б е претставена реципрочната кристална решетка на графенот (испрекинати линии), а со сива боја е означена првата Брилуенова зона. Реципрочните вектори на основата може да се претстават како:

$$b_1 = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \text{ и } b_2 = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ -2\pi/a \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

а од тука следи дека константата на реципрочната решетка е  $\frac{4\pi}{\sqrt{3}\cdot a}$ .

Реципрочната решетка е многу корисна при опишување на дифракционите податоци. Таа претставува збир од точки, каде што секоја точка одговара на точно определени рамнини во кристалите. Оваа решетка исто така е многу корисна за опишување на електронската структура на материјалите [83].

К и  $K'$  се многу важни точки кои уште се наречени и Диракови (Dirac) точки. Тие можат да се претстават како:

$$K = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/3a \end{pmatrix} \text{ и } K' = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ -2\pi/3a \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Бидејќи графенот е полупроводник со нула празнини, спроводливите и валентните врски се спојуваат во Дираковите точки, од што настанува линеарна дисперзија. Густината на електроните во Дираковите точки е нула [84]. Оваа поставеност на точките дава уникатни својства за транспортот на носителите на електрицитет во графенот и доведува до екстремно висока внатрешна подвижност на електроните [84, 85].

## 2.1.2 Својства на графенот

Графенот е материјал кој што поседува својства кои што досега не ги поседувал ниту еден познат материјал. Тој се класифицира како материјал со најголема тврдина и цврстина, а воедно е многу флексибилен. Тој е материјал со најголема електрична спроводливост, материјал со најголема внатрешна подвижност на електроните, материјал со многу голема топлинска спроводливост, материјал кој е речиси транспарентен. Својствата на графенот се уникати кога станува збор за еднослоен графен без дефекти. Меѓутоа во структурата може да се јават тополошки дефекти (присуство на пентагони, хептагони и нивни комбинации), појава на вакансии, присуство на вклучоци од други атоми и т.н. кои може да влијаат негативно врз својствата на графенот [86].

### 2.1.2.1 Електрични својства на графенот

Графенот е материјал со најголема електрична спроводливост од сите досега познати материјали. Неговата голема спроводливост се должи на самата природа на јаглеродниот атом и на кристалната структура на графенот. Јаглеродниот атом има четири валентни електрони. Секој јаглероден атом во графенот е поврзан со три други јаглеродни атоми, кои заедно лежат во иста рамнина. Тоа значи дека три од овие валентни електрони учествуваат во градење на хемиските врски во графенската структура, додека четвртиот електрон останува слободен. Овој слободен електрон уште се нарекува и  $\pi$  електрон, бидејќи се наоѓа во  $\pi$  орбиталата. Тој се локализира нормално над и под графенската рамнина и претставува носител на електрицитет во графенот. Во основа, електричните својства се диктирани од спроводната и валентната состојба на овие  $\pi$  орбитали [85].

Внатрешната подвижност на електроните во графенот е многу висока, со теоретски потенцијал од  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Adam и Akturk [87, 88] укажале дека во однос на нивната подвижност, електроните на графенот може да бидат разгледувани како електрони без маса, или како неутрина кои имаат електричен полнеж. Овие носители на полнежи може да поминат субмикрометарски растојанија без да дојде до нивно расејување или уште познато како феномен на балистички транспорт [85, 87, 88].

Графенот има електрична отпорност од  $1 \cdot 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ , што го прави материјал со најголема електрична спроводливост од сите досега познати конвенционални материјали<sup>2</sup>.

Со цел подобро да се објасни електронскиот транспорт кај графенот, најпрво треба да се објаснат структурата на електронските зони, Друде моделот преку квантниот Холов ефект и Клајн тунелирањето.

<sup>2</sup> - сè до 2005 година, среброто беше познато како материјал со најмала електрична отпорност од  $1,59 \cdot 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ .

### 2.1.2.2 Структура на електронските зони кај графенот

Секој јаглероден атом во графенската решетка е поврзан со останати три јаглеродни атоми со силни ковалентни врски. Тие се познати како  $\sigma$  врски и се формирани од електроните во  $2s$ ,  $2p_x$  и  $2p_y$  валентните орбитали. Четвртиот валентен електрон ја зафаќа  $2p_z$  орбиталата нормално на рамнината на која лежи графенскиот слој, и како последица на тоа, тој не е во интеракција со  $\sigma$  електроните.  $2p_z$  орбиталите од соседните атоми се преклопуваат при што се добиваат делокализирани  $\pi$  (окупирани и валентни) и  $\pi^*$  (неокупирани и спроводни) зони. Најголем дел од електронските својства на графенот може да бидат разбрани во однос на овие  $\pi$  зони.

Структурата на електронските зони на монослојниот графен може да се објасни со користење на едноставниот пристап на силно врзување на најблиските соседи, земајќи во обзир по еден  $\pi$  електрон од атом. Резултантната релација на дисперзија може да биде напишана како:

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.5)$$

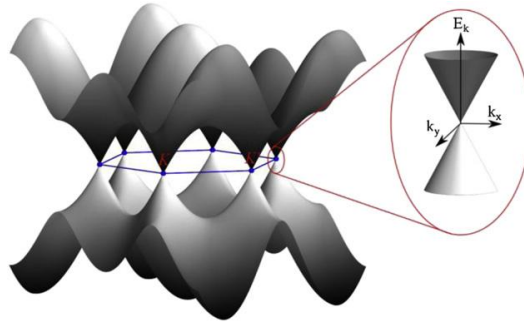
каде  $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ , додека  $\gamma_0$  претставува најблискиот соседен интеграл на преклопување кој има вредности помеѓу 2.5 и 3 eV [83, 89].

Структурата на електронските зони на графенот пресметана со користење на равенката 2.5 е прикажана на слика 2-5. Валентната и спроводливата зона се сретнуваат на симетричните  $K$  и  $K'$  точки. Во чистиот (недопингуван) графен секој јаглероден атом дава еден електрон со што комплетно се исполнува валентната зона, оставајќи ја празна спроводливата зона. На такво Фермиево ниво, енергијата  $E_F$  е прецизно насочена кон место каде спроводливата и валентната зона се сретнуваат. Оваа појава е позната како Диракови точки или точки на неутрални полнежи. Овие две Диракови точки во реципрочниот простор може директно да бидат поврзани со двете реално просторни графенски субрешетки. Постојењето на  $K$  кое се должи на електроните на субрешетката  $A$ , а постоењето на  $K'$  поради електроните на субрешетката  $B$ . Проширувајќи ја равенката 2.5 близу до Дираковите точки ( $K$  или  $K'$ ) се добива познатата релација на дисперзија која покажува линеарна зависност помеѓу енергијата  $E(k)$  и импулсот  $k$ :

$$E^{\pm}(k) = \hbar v_F |k - K| \quad (2.6)$$

каде  $k = (k_x, k_y)$  и  $v_F = (\sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar) \approx 1 \times 10^6$  m/s. Областа од релацијата на дисперзија близу до  $K$  или  $K'$  е поврзана и покажува линеарна природа на Дираковите конуси.

Со примена на едноставниот опис на силно врзување на најблиските соседи, може да биде пресметана структурата на електронските зони. Ова во голем дел ја дефинира природата на електронскиот транспорт низ графенот [89].



Слика 2-5 Структурата на енергетките зони на графенот покажува дека спроводливите и валентните зони се сретнуваат при Дираковите точки

### 2.1.2.3 Подвижност и густина на носителите на полнежи кај графенот

Друде модел ја дефинира спроводливоста  $\sigma$  која е обратнопропорционална на електричната отпорност  $\rho$  со помош на две важни својства на материјалот, густината на носителите на полнежи  $n$  и нивната подвижност  $\mu$ :

$$\rho^{-1} = \sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (2.7)$$

Во експериментите кои се извршени врз графенот  $n$  и  $\mu$  се добиени или од мерењата на ефектот на електричното поле или од Холовиот ефект.

Користејќи ги мерењата за ефектот на електричното поле, густината на носителите на полнежи во графенскиот примерок може да биде одредена од густината на носителите на полнежи кои се наоѓаат на површината која е индуцирана со примена на напон на портата (англ. *gate voltage*) [90]:

$$n = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot V_g}{t \cdot e} \quad (2.8)$$

$\epsilon_0$  ја претставува пропустливоста во вакуум,  $\epsilon_r$  е релативната пропустливост на диелектриот  $t$  е дебелината на диелектриот, а  $e$  е електричниот полнеж на електронот. Бидејќи  $n = 0$  во Дираковата точка, било какво онечистување на примерокот ќе биде компензирано заменувајќи го  $V_g$  од равенката 2.8 со  $(V_g - V_{gD})$ , каде што  $V_{gD}$  го означува напонот на портата во Дираковата точка.

Подвижноста на носителите на полнежи врз кои дејствува електричното поле,  $\mu_{FE}$  може едноставно да се добие од зависноста на напонот на портата од спроводливоста:

$$\mu_{FE} = \frac{d\sigma}{dV_g} \cdot \frac{1}{C_g} \quad (2.9)$$

каде што  $\sigma$  ја означува спроводливоста на примерокот и  $C_g$  е капацитетот на портата кој може да биде одреден со равенството  $C_g = ne/(V_g - V_{gD})$  [91]. Треба да се напомене дека се добиени вредности за  $\mu_{FE}$  кои се поголеми од  $100000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  за графен нанесен на бор нитрид [92].



Преку мерење на Холовиот ефект (Холовиот напон) исто така може да се одреди густината на носителите на полнежи и нивната подвижност. Попречната електрична отпорност  $\rho_{xy} = (W/L) \cdot (V_{26}/I_{26})$  на примерокот е мерена во присуство на магнетно поле кое се наоѓа надвор од рамнината. Густината на носителите на полнежи е дадена со:

$$n = \frac{B}{e\rho_{xy}} \quad (2.10)$$

а Холовиот коефициент е дефиниран како:

$$R_H = \frac{1}{n \cdot e} \quad (2.11)$$

Штом е позната густината на носителите на полнежи, може да се одреди и Холовата подвижност на носителите на полнежи (добиеана со помош на мерењата на Холовиот ефект)

$$\mu_H = \frac{1}{n \cdot e \cdot \rho_{xx}} \quad (2.12)$$

Измерени се вредности за Холовата подвижност во уреди во кои содржат суспендиран графен кои се поголеми од  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  со густини на носителите на полнежи од  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  [91, 93].

#### 2.1.2.4 Клајн тунелирање (пробивање)

Кога еден електрон ќе најде на потенцијална бариера, квантната механика (Шредингеровата равенка) докажува дека тука постои одредена можност електронот да се пробие (тунелира) низ бариерата и со можност да ја помине. Оваа можност експоненцијално опаѓа со висината и ширината на бариерата. Во случај на Дираковите честички, ситуацијата е сосема поинаква.

Кога Дираковиот електрон ќе најде на потенцијална бариера тој ќе ја пропатува потенцијалната бариера како да е електронска празнина, појавувајќи се на другата страна од бариерата повторно како електрон. Оваа појава е позната како **Клајн тунелирање** (пробивање). Поради потребата за усогласување на електронските нивоа надвор од бариерата со нивоата на празнините кои се наоѓаат во бариерата, можноста за пренос се зголемува со зголемување на висината на бариерата достигнувајќи вредност од единица, за бесконечно голема бариера [94].

Откриено е дека можноста за трансмисија на електроните при нормално наидување на потенцијална бариера во графенот секогаш изнесува единица (поради однесувањето на носителите на полнежи како да се без маса и заради постоењето на псевдоспин). При агли различни од нормалното наидување, трансмисијата варира како  $\cos^2\theta$  за совршено остри бариери [95].

Клајн тунелирањето во графенот и според тоа потешкотите во ограничувањето на електроните претставуваат вистинска препрека за развојот на електроника на база на графен. Сепак, ова отвара интересни правци за истражување на колимацијата на електроните во графенот [95, 96].

При вршења на експерименти со мерењата за спроводливост на  $p-n-p$  или  $n-p-n$  графенски уреди со порта на горниот дел (англ. *top gated*) забележани се знаци од Клајн тунелирање. Овие знаци покажале добро усогласување со теоретските претпоставки базирани на Клајн тунелирањето [97].

### 2.1.2.5 Термички својства на графенот

Графенот претставува идеален термички проводник. Кај цврстите материјали, термичката спроводливост е функција од распределбата на фононите<sup>3</sup> и на електроните. Кај металите, термичката спроводливост се препишува на големата концентрација на слободните електрони, додека кај јаглеродните материјали, оваа вредност зависи од фононите. Иако графитот поседува метални својства и кај него термичката спроводливост зависи од количеството на фононите (еластични бранови кои се шират во решетката). Интересно е да се каже дека термичката спроводливост кај графенот е изотропна, т.е. подеднакво распределена во сите правци [11]. Измерена е неговата термичка спроводливост на собна температура од 5000 W/m·K. Оваа вредност е многу повисока од вредностите на останатите јаглеродни структури (наоцевчиња, графит и дијамант). За споредба, термичката спроводливост на аморфниот јаглерод изнесува приближно 0.1 W/m·K, а на дијамантот приближно 2000 W/m·K [80, 86, 88].

### 2.1.2.6 Оптички својства на графенот

Графенот има способност да апсорбира 2.3% од видливата светлината т.е. има оптичка пропустливост од 97.7 %. Апсорпцијата на видливата светлина кај графенот е строго пропорционална со бројот на слоевите, што значи дека со зголемување на бројот на слоевите од графен, се зголемува апсорпцијата на светлината [80].

### 2.1.2.7 Хемиски својства на графенот

Хемиските својства на графитот се познати уште пред повеќе од 150 години. Меѓутоа, кога станува збор за графенот, произлегуваат нови правила во хемијата. Атомите на краевите од слојот на графенот се однесуваат различно во однос на оние кои се наоѓаат во внатрешноста на рамнината, поради фактот што на крајните атоми им недостигаат соседи на атоми. Секој атом кој се наоѓа на работ од графенскиот слој има една непополнета  $sp^2$  орбитала и има можност да врзи друг елемент. Ова е најголемиот проблем кој што се јавува при добивање на графенот бидејќи е многу тешко да се добие 100 % чист графен. Поради овој факт, најчесто се врши прочистување на графенот после неговото добивање [98-100]. Графенот е релативно хемиски инертен и може да се користи за обезбедување на отпорност од оксидација на металната површина дури и

<sup>3</sup>Зедничките вибрации во кристалите се нарекуваат фонони и може да бидат акустични и оптички фонони. Во случај на акустични фонони, движењето на атомите во кристалната решетка во однос на нивните рамнотежни позиции се кохерентни, така што постои многу голема сличност со звучните бранови. Поради ова тие се нарекуваат акустични фонони. Акустичните фонони може да бидат лонгитудинални (надолжни) и и трансверзални (попречни) и за нив најчесто се користат кратенките LA и LT. Кај оптичките фонони, движењето на атомите во кристалната решетка е надвор од фазата на движење. Тие најчесто се предизвикуваат со инфрацрвено зрачење па поради тоа се нарекуваат оптички. Кратенките за овој вид на фонони се LO и TO.

по загревање до 200 °C [101]. Со таложење на атоми или молекули на површината на графенот се создава допингувана (онечистена) површина и со тоа доаѓа до промена на електронските својства во однос на почетниот графен.

### 2.1.3 Површинска модификација на графен

Чистиот графен како таков е непогоден за користење на изработка на наноконструкцији, поради тоа што има тенденција да се агломерира. Причина за тоа е неговата многу голема површинска енергија која што е резултат на големината и правилноста на честичките [102, 103]. Процесот на агломерација може да се спречи со хемиска [104] и електрохемиска [105] модификација на површината на графенот. Хемиската функционализација (површинска модификација) на главниот графенски слој (не на рабовите) се постигнува со ковалентни или нековалентни методи. Ковалентната функционализација бара кинење на  $sp^2$  врските кое може да се постигне со користење на широк спектар на реакции. Нековалентната функционализација се базира на Ван дер Валсовите сили поради  $\pi$ - $\pi$  преклопувањето помеѓу ароматичните молекули и графенската решетка, на ист начин како што се поврзани заедно графенските слоеви во графитот. Оваа постапка исто така ја подобрува дисперзивноста на графенот, а се подобруваат и интеракциите со полимерните матрици [106].

#### 2.1.3.1 Хемиска модификација на графенот

Хемиската модификација на графенот се базира на Хумеровиот метод каде што по пат на оксидација на природниот графит се добива графит оксид (GO). Овој графит оксид е неспроводлив па понатаму мора да се третира со одредени постапки како што е негова редукција во одредени медиуми [107], ковалентна модификација по пат на амидизација на карбоксилните групи [106], нековалентна функционализација на редуцираниот графит [108], нуклеофилна замена со епоксидни групи [109] како и создавање на диазониумови соли на површината [110].

Park и соработниците [107] развиле едноставен метод за редукција на графен оксид кој што има многу голема електрична спроводливост. Кај оваа постапка под дејство на КОН во растворот, графенот може силно да се наелектризира со негативни полнежи поради реакциите кои што настануваат помеѓу КОН и реактивните хидроксилни, епоксилни и карбоксилни групи кои што се наоѓаат на површината на графенската честичка. Ваквите суспензии остануваат стабилни и до 4 месеци. Li и соработниците [111] развиле постапка каде што по пат на електростатска стабилизација на графенот, може да се добијат големи количини на водени графенски суспензии, а притоа да не се користат некои полимерски или површински активни стабилизатори.

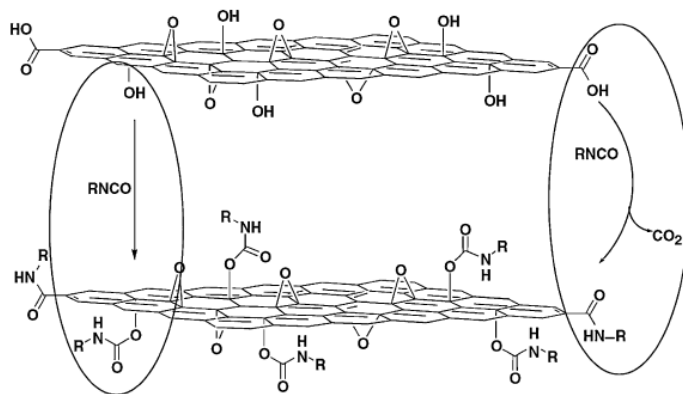
## 2.1.3.1.1 Ковалентна функционализација на графенот

За ковалентна модификација на графенот се користат најразлични органски амини, алкилни реагенти, изоцијанати и диизоцијанати [106, 112]. Овие модифицирачки реагенти го намалуваат хидрофилниот карактер на графенот на тој начин што формираат амидни и карбамидни групи со хидроксилните и карбоксилните групи на неговата површина, преку нарушување на  $sp^2$  врските и нивно преминување во  $sp^3$  врски. Јаглеродните центри се трансформирани од  $sp^2$  во  $sp^3$  што резултира во создавање на пречки на проток на електроните и создавање на енергетски процеп. На овој начин ковалентната функционализација на неколкуслоен графен (FLG) ќе ги промени електронските својства од близу метални во полупроводнички [113].

Ковалентната модификација најчесто се прави со соединенија како што се: DMF, NMP, DMSO и HMPA. На слика 2-6 шематски е претставен процесот на формирање на карбаматни и амидни групи врз графенската површина.

Диазониумовите реагенси се едни од најефикасните хемиски системи за функционализација на базисната рамнина на графитот и со тоа и главната решетка на графенот. Тие се составени од функционалната група  $R-N_2^+X^-$ , каде што  $R$  претставува органски остаток како што е арилната група, а  $X$  е неорганско соединение или органски анјон [113].

Boukhvalov и Katsnelson покажале дека хемиската функционализација на графенот зависи од набирањето на графенот како и од дефектите во него [114, 115]. Ова пак зависи од начинот и постапката по која што е добиен графенот.



Слика 2-6 Создавање на карбаматни и амидни групи врз графенската површина

## 2.1.3.1.2 Нековалентна функционализација на графенот

Во графитот, индивидуалните слоеви од графен се меѓусебно поврзани со Ван дер Валсовите сили кои произлегуваат од  $\pi$ - $\pi$  подредувањето на ароматичните прстени. За малите молекули кои содржат ароматични прстени, може да постојат силни Ван дер Валсови сили кои ги поврзуваат со монослојниот графен и да обезбедат начини за функционализација на графенот без притоа да е потребно ковалентно поврзување. Оваа

функционализација има предност во однос на ковалентната со тоа што не ја нарушува мрежата од  $sp^2$  поврзувањата, но недостаток и е тоа што овие поврзувања воглавно имаат помала цврстина во однос на ковалентното поврзување [80].

Таложето на атоми или молекули на површината на графенот честопати создава онечистување (допингување). Најчесто кај графенот изложен на воздух, влага или некои јаглеродороди, доаѓа до поместување на Дираковите точки од својата рамнотежна положба од 0 V. Затоа најчесто кај овој графен се врши жарење во инертна атмосфера или вакуум за да се изврши отстранување на овие примеси.

Кај графенот изложен на влијание на позитивни јони, доаѓа до онечистување од  $n$ -тип поради оддавањето на валентни електрони од атомите и создавање на диполи, додека при изложување на графенот на атоми или молекули кои имаат улога на акцептори, доаѓа до онечистување од  $p$ -тип [116, 117].

Нековалентна функционализација исто така може да се изврши со нанесување на полимер врз неговата површина. На овој начин се создаваат силни  $\pi$ - $\pi$  интеракции помеѓу графенот и полимерот и се создава т.н. нанокмозит. Овој графен функционализиран со полимер т.е. нанокмозитот поседува својства како висока електрична спроводливост и голема електроактивност [118].

#### 2.1.4 Примена на графен

Поради неверојатните својства на графенот (најлесниот и најцврстиот материјал кој е способен да спроведува топлина и електрицитет подобро во однос на било кој друг материјал, а воедно е еластичен и транспарентен), тој може да најде примена во голем број на апликации. Тој може да се користи во производството за подобрување на перформансите на разни видови на сензори, спроводници, соларни ќелии, транспарентни електроди, горивни ќелии, суперкондензатори, транзистори, прочистувачи на вода, антикорозивни превлеку за металите итн. [78, 80, 86, 92, 98].

## 2.2 Јаглеродни наноцевки

Јаглеродните наноцевки се едни од најпроучуваните материјали. Овој факт се потврдува и со енормниот број на научни публикации што се објавени од 1991 година па се до денес. Се смета дека само графенот може да го побие овој факт.

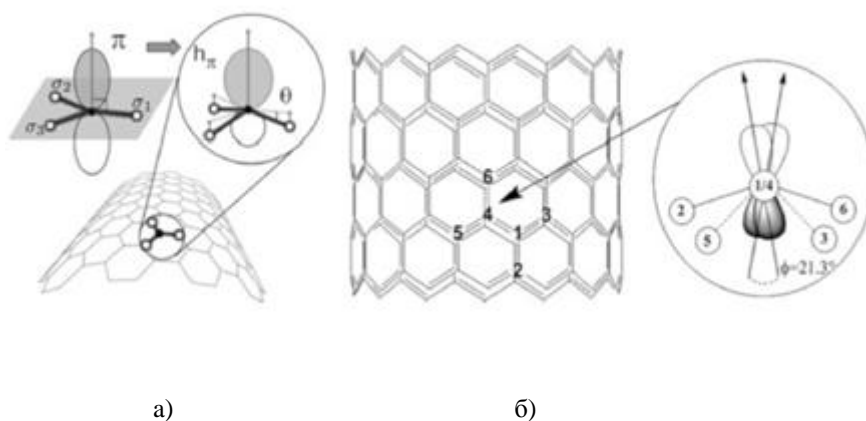
Тие за првпат се идентификувани од S. Iijima во 1991 година [71], со помош на Трансмисиона Електронска Микроскопија. Тој проучувал јаглеродни саѓи добиени од графитни електроди со помош на електричен лак и забележал коаксијални цевчиња од графенски слоеви. Овие цевчиња се карактеризирале со мал и униформен дијаметар со ред на големина од 1 nm и со должина од неколку nm. Ваквата пропорција на димен-

зиите на овој 1D систем многу брзо побудил интерес за теоретско како и за експериментално проучување [119-121].

### 2.2.1 Структура на јаглеродните наноцевки

Исто како и графенот и јаглеродните наноцевки се составени од  $sp^2$  хибриднизирани јаглеродни атоми меѓу себе поврзани со кратки  $\sigma$  – врски кои градат т.н. хексагонални ароматични прстени [80, 81].

Кај графитот, четирите јаглеродни атоми формираат три  $sp^2$  хибриднизирани  $\sigma$ –врски и една  $\pi$ –врска кои пак формираат шест Фермиеви точки на спроводливост кои имаат линеарна дисперзија околу нив. Кај јаглеродната наноцевка орбиталната структура е променета поради тоа што графенскиот лист е завиткан, а на тој начин должината помеѓу јаглеродните атоми се намалува и аголот помеѓу врските се менува. Поради ова  $\sigma$  и  $\pi$ –врските не се нормални помеѓу себе, па настанува преклопување на  $\pi$ –орбиталите. На овој начин настанува преуредување на  $\pi$ –орбиталите во внатрешноста и надворешноста на јаглеродната наноцевка, а распределбата е поголема на надворешната страна. Ова е прикажано на слика 2-7а.



**Слика 2-7** а)  $\pi$  – орбиталата прикажана во графенската рамнина и нејзината промена во  $h_\pi$  под взаемно дејство на свиткувањето со аголот на пирамидализација  $\theta$ . б) Аголот на изместување на  $\pi$  – орбиталата околу атомите  $C_1$ – $C_4$ .

Искривувањето на графенската рамнина предизвикува мешање на  $\sigma$  и  $\pi$  – орбиталите, а овој процес се нарекува рехибридизација [122, 123]. Следствено на ова,  $\pi$  – орбиталите се секогаш насочени кон аголот на хибридизација. Овие  $\pi$  – орбитали не се директно насочени кон централната оска на јаглеродната наноцевка и соседните  $\pi$ –орбитали имаат нерамномерно порамнување со агол  $\phi$  помеѓу себе, како што е прикажано на слика 2-7б.

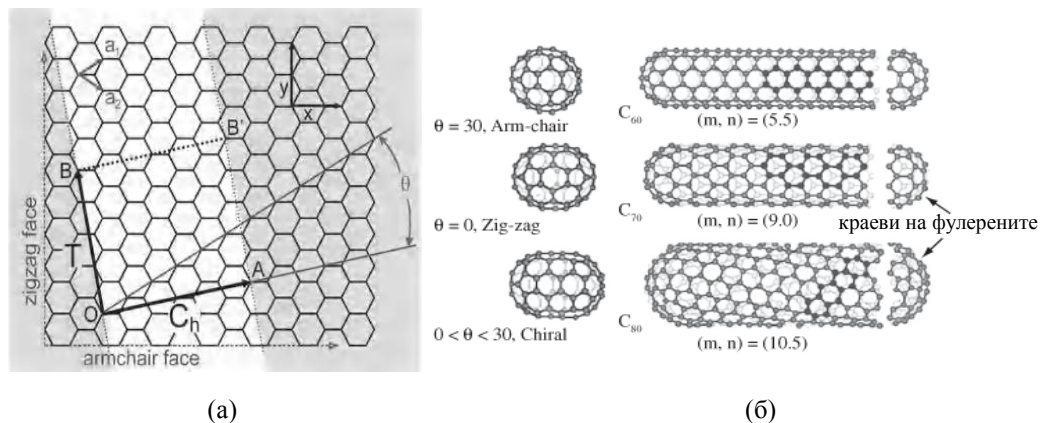
Еднослојните јаглеродни наноцевки може да се опишат како еднослоен графен завиткан во форма на цилиндар кој од двете страни е затворен со полуфулерени. Ако се земе во предвид дека графенската рамнина содржи само хексагони, а во фулеренската топка има 12 пентагони, на краевите на јаглеродните цевки се јавуваат по 6 пентагони

поради сврзување на слободните јаглеродни атоми кои се на краевите на графенската рамнина. Кај MWCNT сврзувањето на графенските слоеви е преку слободните  $\pi$ -електрони, па создадените врски се многу слаби со енергија на сврзување блиска на Ван дер Валсовите сили (7 KJ/mol). Структурата на јаглеродните наноцевки е претставена на слика 2-8.

Графенската рамнина може да биде завиткана во различни правци во зависност од симетријата (насоченоста) на графенската кристална решетка. Јаглеродните наноцевки може да бидат специфицирани со нивниот дијаметар  $d$  и хиралениот агол  $\theta$ . Лентата од графенот (обележана со бело на слика 2-8а) е завиткана на таков начин што точките на решетката O и A, и B и B', се преклопуваат [121]. Векторот OA е таканаречениот хирален или Хамада вектор  $C_h$ . Тој ја означува јасната нотација на SWCNT структура и може да биде изразен како линеарна комбинација од базисните вектори  $a_1$  и  $a_2$  во реалениот простор (равенка 2-1) на графенската решетка:

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \equiv (n, m) \quad (2.13)$$

каде  $n$  и  $m$  се цели броеви и  $0 \leq |m| \leq |n|$ . Хиралниот вектор воглавно се користи за SWCNT класификација [121].



Слика 2-8. Атомска структура на CNT:

- а) хексагонална графенска решетка. Лентата од графенот е замотана низ хиралниот вектор  $C = 4 \cdot a_1 + 2 \cdot a_2$  во хирално SWCNT со правци (4, 2). Векторот на translација  $T = 4 \cdot a_1 - 5 \cdot a_2$  се протега низ оската на SWCNT.
- б) SWCNT може да биде класифицираат во три типа: (1) arm-chair (n,n), (2) zig-zag (n,0) и (3) Chiral (n,m) наноцевчиња. Карактеристичните хирални вектори за SWCNT се 1) (5,5), 2) (9,0) и 3) (10,5),

Освен хиралните вектори прикажани на слика 2-б, еден од најкарактеристичните хирални вектори е (4, 2) претставен на слика 2-а. [82]. Во зависност од кристалните правци на графенската кристална решетка, може да се јават и други најразлични типови на јаглеродни наноцевки.

Дијаметарот  $d$  на јаглеродните наноцевки директно е поврзан со хиралниот вектор ( $C_h$ ) и е дефиниран како:

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (2.14)$$

Хиралниот агол  $\theta$  е дефиниран како аголот помеѓу zig-zag правецот  $\mathbf{a}_1$  и хиралниот вектор  $\mathbf{C}_h$  како што е обележано на слика 2-8а. Според тоа тој е еднаков на нагибниот агол на шестоаголниците во однос на SWCNT оската и може директно да биде изведен од хиралниот агол како:

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| \cdot |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n+m}{2 \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}} \quad (2.15)$$

Вредноста на  $\theta$  е во опсег  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$  поради хексагоналната симетрија на графенската решетка. Несиметричните zig-zag и arm-chair наноцевчиња поседуваат хирални агли од  $\theta = 0^\circ$  за првите и  $\theta = 30^\circ$  за вторите. Сите останати наноцевчиња со хирални агли од  $-30^\circ < \theta < 30^\circ$  се хирални (Chiral), со деснострани хеликси за  $\theta > 0$  и левострани хеликси за  $\theta < 0$  [124].

Додека векторите  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  ја дефинираат областа на единечната ќелија на графенската решетка, единечната ќелија на SWCNT е дадена со правоаголното ограничување со хиралниот вектор  $\mathbf{C}_h$  и векторот  $\mathbf{T}$ , кој е еднодимензионален трансляциски вектор на наноцевчето. Транслацискиот вектор ( $\mathbf{T}$ ) е ориентиран нормално на  $\mathbf{C}_h$  и е дефиниран до првата точка на решетката која е достигната од вектор кој се движи во правец кој е паралелен со оската на цевчето и започнува во точката  $\mathbf{O}$ . Транслацискиот вектор може да биде претставен како:

$$\mathbf{T} = t_1 \cdot \mathbf{a}_1 + t_2 \cdot \mathbf{a}_2 \quad \text{со} \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2m+n}{d_R} \quad (2.16)$$

каде  $d_R$  е најголемиот заеднички делител за  $(2m+n)$  и  $(2n+m)$ . Транслацискиот вектор на наноцевчето е прикажан во примерот на слика 2-8а е  $\mathbf{T} = 4 \cdot \mathbf{a}_1 - 5 \cdot \mathbf{a}_2 \equiv (4; -5)$ .

Како и кај графенот, причинители кои може да влијаат врз структурата на јаглеродните наноцевки се ваканциите, вклучоците како и тополошките дефекти кои може да се јават во вид на пентагони, хептагони и октагони. Овие дефекти во голема мера влијаат и кон намалување на својствата на јаглеродните наноцевки.

За разлика од монослојните јаглеродни наноцевки (SWCNT), повеќеслојните јаглеродни наноцевки се многу посложени за објаснување. Овие јаглеродни наноцевки се изложени на најразлични морфолошки, структурни како и варијации во текстурата.

Поради Ван дер Валсовите врски кои што постојат кај јаглеродните наноцевки, тие најчесто тежнеат да се агломерираат. На овој начин тие формираат кластери кои уште се наречени и нанотубулити [125]. Графенските слоеви во наноцевката се подредени со случајна ориентација и градат т.н. турбостратична структура<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> турбостратична структура (turbostratic structure) - претставува структура кај која базичните рамнини се поместени од централната оска на подредување.



## 2.2.2 Својства на јаглеродните наноцевки

Најкарактеристични својства кои што ги поседуваат јаглеродните наноцевки и по кои што се карактеристични се нивните транспортни својства, термичките својства, како и нивните специфични хемиски својства. Исто како и кај графенот, влијание врз својствата на јаглеродните наноцевчиња може да имаат појавата на дефекти во структурата, присуството на вакансии како и вклучоци останати од процесот на добивање. За разлика од графенот, присуството на пентагони, хептагони и октагони на краевите на јаглеродните наноцевки има многу мало влијание врз својствата кое дури и може да се занемари поради многу големиот сооднос на димензиите (дијаметар и должина) кој се движи во ред на големина од  $10^4$  до  $10^7$  [123, 126]. Овие дефекти сепак играат важна улога во нивото на нуклеација при растот на јаглеродните наноцевки [127].

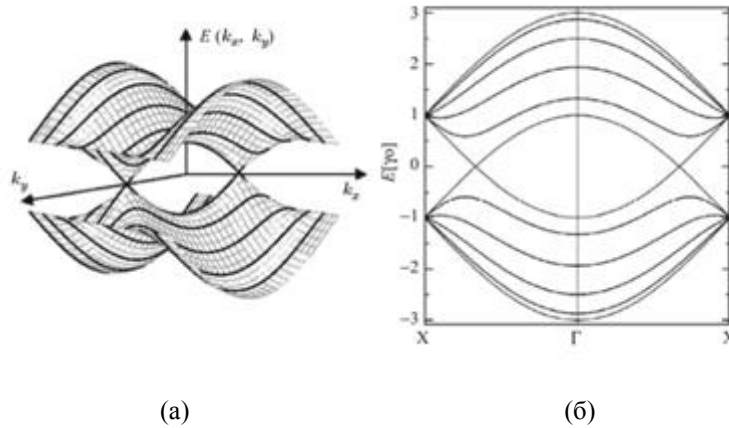
### 2.2.2.1 Транспортни својства кај јаглеродните наноцевки

Електронскиот транспорт како и магнетниот транспорт кај јаглеродните наноцевки најмногу зависат од физичките параметри како што се: електрохемискиот потенцијал, бројот на слоевите, дијаметарот, должината, како и од количината на дефекти. Сите овие параметри значително влијаат врз електронската структура која претставува основа за разјаснување на транспортните својства на јаглеродните наноцевки.

Како што е кажано и предходно, SWCNT се претставени преку индексите  $n$  и  $m$  кои се поврзани со хиралниот (Хамада) вектор и ја претставуваат нивната ориентација. Оваа ориентација ги утврдува главните карактеристики на електронската структура на јаглеродните наноцевки која се состои од 1D подточки кои се добиени со сечење на 2D графенската точкеста структура. Хиралниот вектор ја дефинира ориентацијата на сечењето на графенската рамнина, па може да постојат толку 1D подточки колку што има можни  $m/n$  односи [89].

Теоретските истражувања покажуваат дека електричните својства на CNT во голема мера зависат од нивната геометриска структура. Додека графенот е полупроводник без енергетски процеп, CNT може да имаат електрични својства како металите или да бидат полупроводници во зависност од нивниот дијаметар и хиралност, односно нивните хирални индекси  $(n, m)$  [89, 121, 122].

Наноцевчето може да се разгледува како метален спроводник на собна температура кога  $n - m = 3r$  (кадешто  $r$  е цел број). Arm-chair наноцевчињата  $(n, n)$ , понекогаш се нарекуваат тип-I метални наноцевчиња и се единствените наноцевчиња без енергетски процеп. Останатите  $(n, m)$  наноцевчиња кои ги исполнуваат условите за метални наноцевчиња во суштина се полупроводници со многу мал енергетски процеп и се наречени тип-II метални наноцевчиња [89]. Полупроводливите наноцевчиња се добиваат кога  $n - m = 3r \pm 1$ . Од ова следува дека две третини од сите SWCNTs се полупроводници и една третина се како метални спроводници (или полуметали).



**Слика 2-9.** а) Точката електронска структура на (5, 5) јаглеродна наноцевка. Затемнетите линии ја претставуваат шемата на сечење на графенската точката електронска структура.  
 б) Дисперзија на енергијата на точките кај (5, 5) јаглеродната наноцевка.

На сликата 2-9 се забележува дека валентните и спроводливите точки се допираат во нулто енергетско ниво. Кај овие arm-chair наноцевки  $n = m$  и тие се секогаш метални.

Енергијата на енергетскиот процеп е обратнопропорционална со дијаметарот на наноцевчето. Наноцевчињата со многу голем дијаметар се полупроводници без енергетски процеп поради тоа што се повратени електричните својства на графенските листови.

Електронскиот транспорт кај јаглеродните наноцевки може да се предвиди користејќи ја Ландауеровата (Landauer) формула која важи за квази-еднодимензионални системи и со која може да се измери преносот на електрони низ уред со спроводливост  $G$  [129, 130].

$$G = \frac{g \cdot e^2}{h} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \int \frac{df(E-E_F)}{dE} \cdot T_i(E) \cdot dE \quad (2.17)$$

каде што индексот  $i$  претставува  $i$ -тата 1D подточката со Фермиева енергија, изводот од Фермиевата функција извлечена од Фермиевата енергија е  $df(E-E_F)/dE$ .  $T_i(E)$  претставува количество кое го дефинира коефициентот на пренос  $i$ -тата подточка [128, 129].

Спроводливоста на единечна SWCNT е иста со онаа на идеален балистички тунел и се движи во вредности од  $4e^2/h \approx 155 \text{ S}$  [130].

Контролата на електричните својства останува главен проблем во CNT истражувањето се до денес. Меѓутоа, обидите да се дисперзираат SWCNT снопови и да се одделат полупроводните од металните видови бележат напредок [131, 132].

#### 2.2.2.4 Термички својства на јаглеродните наноцевки

Термичката спроводливост кај јаглеродните наноцевки е многу висока во споредба со онаа на графитот. Спроводливоста е многу голема во правец на оската на наноцевката, меѓутоа е многу помала по нормалната оска, а тоа е посебно изразено кај повеќеслојните јаглеродни наноцевки [133]. Се смета дека транспортот на термалната енергија настанува преку механизмот на пренос на фонони. Овој транспорт има големо влијание од различни параметри како што се: бројот на активни фононски модови, граничната површина на расејување како и должината на патеката на слободно движење на фононот [134].

Теоретските пресметки и добиените експериментални податоци за термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки покажуваат големи разлики. Објавените вредности за термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки се движи од 400 до 6000 W·m/K за SWCNT и од 300 до 3000 W·m/K за MWCNT, а вредноста најмногу зависи од дефектите, чистотата, како и прецизноста на мерењето и методот на пресметката [135-138].

Функционализацијата на јаглеродните наноцевки може значително да влијае врз нивната термичка спроводливост. Според истражувањата, ковалентната функционализација влијае кон зголемување на термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки поради создавање на голем број на расеани електрони. Нековалентната функционализација иако не влијае на оштетување на структурата на јаглеродната наноцевка, таа сепак влијае кон намалување на термичката спроводливост поради појава на внатрешна отпорност помеѓу наноцевката и нанесената супстанца [139, 140].

#### 2.2.2.6 Хемиски својства на јаглеродните наноцевки

Како и кај повеќето материјали и кај јаглеродните наноцевки, адсорпцијата е поврзана со нивните површински физички и хемиски својства. Површината и порозноста се многу важни физички својства кои што можат значително да влијаат врз квалитетот на CNT и може значително да ги променат адсорпционите својства. Површинската хемија кај јаглеродните наноцевки е контролирана од базичните и крајните јаглеродни атоми, како и од присуството на дефекти. Овие несовершености како и дефектите по рабовите на графенската рамнина се најактивните делови поради големата густина на неспарени електрони.

Ако се земе во предвид единечна SWCNT без дефекти, може да се каже дека електронската структура во голема мера зависи од дијаметарот и хиралноста. Хиралноста значително влијае врз адсорпцијата на наноцевчињата и во зависност од неа адсорпцијата може да биде на конвексните или пак на конкавните површини [122].

Природата и силата на адсорпцијата е директно поврзана и со хибридизацијата на јаглеродните атоми [122, 123]. Ова е едно од најважните својства на јаглеродните наноцевки кое се должи токму на закривеноста на наноцевката, а и можноста да реагира со околните елементи се менува токму од аголот на закривување. Ако ова се поврзе

со структурата на јаглеродните наноцевки (поглавје 2.2.1), може да се каже дека конвексната површина на јаглеродната наноцевка е хемиски реактивна поради пирамидалното распоредување на  $sp^2$  јаглеродните атоми на површината. Спротивно на ова, конкавната површина би била хемиски неактивна и може да биде отпорна и на најреактивните елементи и на тој начин да служи како нивен носач.

Адсорбираните атоми врз површината на јаглеродната наноцевка, значително влијаат врз промена на нејзините физички и хемиски својства [141].

Адсорпцијата претставува еден вид на функционализација на јаглеродните наноцевки и е многу важно својство кога се работи за примена на наноцевките во технологијата. Со контролирање на процесот на адсорпција и десорпција кај јаглеродните наноцевки, може да се контролираат нивните својства и да се насочуваат во зависност од нивната примена.

Процесот на функционализација на јаглеродните наноцевки нема да биде коментарирано во ова поглавје поради тоа што функционализацијата е коментарирана во поглавје 2.1. Бидејќи јаглеродните наноцевки претставуваат завиткана графенска рамнина, процесот на функционализација е речиси ист со оној на графенот.

### 2.2.3 Примена на јаглеродните наноцевки

Поради својствата што ги поседуваат, јаглеродните наноцевки наоѓаат широка примена како во електрониката, така и во уредите за складирање на енергија, биолошки апликации, сензорски апликации и т.н [142-149].

Малите димензии на јаглеродните наноцевки овозможуваат изградба на транзистори со нанодимензии. Па така во процесор со денешната големина може да се сместат илјадници транзистори. Јаглеродните наноцевки се применуваат и во изградбата на телевизори. Тие се одлични проводници на електричество и емитери на електромагнетно поле. Со нивна примена во изработката на телевизори се намалуваат димензиите на истите, се зголемува резолуцијата, помалку се загреваат и имаат својство да се виткаат.

При користењето на јаглеродни наноцевки во изработката на кондензатори се подобрува електричната и механичка стабилност на истите во однос на кондензаторите изработени од други материјали. Нивната ефективна површина претставува површината на целата јаглеродна наноцевка а не само краевите на материјалот. Ваквите кондензатори во иднина можат да ги заменат акумулаторите кои за складирање на електрична енергија користат хемиски реакции.

Јаглеродните наноцевки можат да детектираат хемиски супстанции и на тој начин да претставуваат сензори. Начинот на работа е преку менување на електричниот отпор во присуство на разни хемиски супстанции. Мерењето на овој отпор може да даде резултати за хемиската супстанца.

Голема е и примената на јаглеродните наноцевки во медицината. Пред сè, наноцевките во медицината можат да се користат за детектирање на некои заболувања.

## ГЛАВА 3

### 3. Наноконтрозити на полианилин со графен и јаглеродни нанотруевки

Со откривањето на наноматеријалите и развојот на нанотехнологијата, се отвара едно широко поле на истражување за научниците ширум светот. Имено, познато е дека наноматеријалите можат значително да ги подобрат својствата на контрозитите [150, 151]. Со додавање на наноматеријали во некои полимери, нивните својства значително се подобруваат. Поради интеракциите кои настануваат помеѓу полимерот и наноматеријалите, настанува т.н. синергетски ефект [152, 153] и овие контрозити имаат подобри својства, а кај некои контрозити се добиваат својства подобри и од оние на чистите наноматеријали.

Синергетскиот ефект може да се објасни на следниот начин: полианилинот има голем афинитет кон графенските листови поради интеракциите на  $\pi$ -електроните од двете компоненти. Ова води кон создавање на нанотрибриларна структура врз графенските листови и на тој начин се создава наноконтрозит. Нанотрибриларниот PANI овозможува полесна подвижност на полароните во графенот, а графенот пак може да служи како мост за пренос на електроните низ полианилинот. Ова резултира со зголемена електрична спроводливост на наноконтрозитот. Овој феномен е подетално објаснет во глава 4.

Откривањето на јаглеродните нанотруевки доведе до голема експанзија на истражувањата во полето на нанотехнологијата. Со откривањето на графенот настанува вистинска револуција во светот на нанотехнологијата и истражувањата во оваа наука земаат голем замав. Овие материјали како чисти не може да се користат бидејќи се во нанодимензии (1 – 100 nm), па поради тоа мора да бидат нанесени на некаква подлога која ќе им служи како носач. Изборот на оваа подлога мора да биде таков за да многу малку влијае врз промена на својствата на наноматеријалите. Поради овие причини, истражувањата се насочени кон пронаоѓање на нови комбинации од постоечки материјали со наноматеријали, со цел да се искористат нивните својства [150, 151]. Поради многу пониската цена на спроводливите полимери во однос на конвенционалните материјали

како што се платината, златото, среброто и силициумот, во овие полимери се гледа висок потенцијал за добивање на наноконпозити, кои би имале многу подобрени својства и би имале широка примена.

Транзицијата на честиците од *макро* кон *нано* големина, го менува односот на површината со волуменот, а со ова настануваат значителни промени во физичките својства на овие материјали [154]. Малата големина на честиците обезбедува голема контактна површина помеѓу јаглеродниот материјал и полимерната матрица. Воглавно, големината и формата на наночестиците имаат најголемо влијание врз својствата на наноконпозитите. Освен големината и формата, врз својствата на наноконпозитите влијаат и соодносот на површината со волуменот, нивната дисперзија во полимерната матрица, како и физичките или хемиските интеракции со полимерната матрица.

Освен наноконпозитите кои се составени од полимерна матрица и едно полнило (пр. PANI/GR, или PANI/CNT), постојат и т.н. хибридни наноконпозити кои се составени од минимум три компоненти од кои барем едната е со димензии во нанометри. Овие конпозити може да содржат една компонента која е со макро димензии (најчесто матрицата), една компонента која е во микро димензии (најчесто јаглеродни влакна) и една компонента која е во нанодимензии (најчесто CNT или графен). Конвенционалните хибридни наноконпозити најчесто поседуваат високи рамнински својства, додека својствата во однос на дебелината се слаби поради доминација на матрицата. Со зголемување на уделот на наночестиците, може да се контролираат и да се подобрат својствата во однос на дебелината, а истовремено се добиваат и мултифункционални наноконпозити [155-158].

### 3.1 Литературен преглед

Во Р. Македонија, првиот научник кој што се занимава со проучување на електрохемиската полимеризација на полианилино е Љубомир Арсов, професор во пензија при Технолошко – Металуршки факултет во Скопје. Во текот на истражувањата тој има објавено голем број на трудови поврзани со полианилино [159-161]. Во текот на неговите истражувања, вклучени се и неколку научници од светот, како и неколку научници од Р. Македонија. Во 1991 година Арсов [159], има објавено труд каде што е претставена електродепозиција на анилин врз Pt електроди. Како референтна електрода е користена заситена каломелова електрода. Полимеризацијата на анилино е извршена во воден раствор на 1 М  $H_2SO_4$  и 0.05 М анилин ( $C_6H_5NH_2$ ), со помош на потенциодинамичка метода. Подрачјето на потенцијалот се движи од  $-0.2$  до  $0.9$  V. Во ова подрачје на електродата се депозира филм од полианилин. Прикажано е дека со бројот на циклуси расте дебелината на полимерниот филм, а со тоа се одвива и процес на постепена промена на хемискиот состав на филмот. Врз база на добиените резултати од *in situ* електрохемиски и Раман спектроскопски испитувања, заклучено е дека за потенцијали поголеми од  $0.71$  V, на електродата се депозира филм во форма на полианилин. За потенцијали поголеми од  $0.9$  V на електродата се депозира растресит филм од пернигранилин. Во трудот објавен 1992 година Арсов врши *in situ* испитувања на електро-

полимеризацијата на полианилиноот [160]. Постапката е работена во раствор од 0.5 M  $H_2SO_4$  и 0.1 M анилин. При обработка на резултатите дојдено е до заклучок дека при напон поголем од 0.31 V, почнува да се појавува оксидираната состојба на полианилиноот, при што почнува симултано разградување на филмот. Овде е прикажано дека реверзибилните процеси настануваат при потенцијал од  $-0.64$  до 0.31 V. При поголем потенцијал од 0.31 V, се појавува оксидирана состојба на полианилиноот и овој процес е неповратен. Во трудот објавен 1994 година [161], прикажана е полимеризација во раствор ист како и во предходниот труд, со примена на циклична волтаметрија. Полимеризацијата е континуирано следена со *in situ* Раман спектроскопија. Од пиковите кои што се јавуваат на Раман спектрите, заклучено е дека полимеризацијата на анилиноот во форма на емералдинска база, започнува на потенцијал од 0.72 V.

Малку подоцна од Арсов, тимот на Димитров од Технолошко – Металуршкиот факултет во Скопје, работат на истражување и развивање на технологиите за производство на јаглеродни наноцевки и графен [162-166]. Димитров, со неговиот тим, имаат развиено технологија за добивање на јаглеродни наноцевки и графен и истата е патентирана. Поради тоа што самите научници ги имаат на располагање графенот и јаглеродните наноцевки, тие ја увиделе можноста за нивна примена.

Според литературниот преглед кој го имаат направено Gajendran и Saraswathi [167], а се базира на литература од 1999 до 2008, главно постојат 3 начини на подготовка на нанокмпозити. Првиот метод се нарекува директно мешање. Директното мешање може да биде мешање во цврста фаза и мешање во раствор. Класичната хемиска полимеризација се состои од мешање на анилин со наноматеријал во кисел раствор при што се добива дисперзија. На дисперзијата се додава оксидант и полимеризацијата се врши на ниски температури (околу 0 °C). За добивање на нанокмпозит по пат на електрохемиска полимеризација, се применуваат два начина. Првиот начин е нанесување на наноматеријалот врз електродата, а потоа полимеризација на анилиноот врз таа електрода. За нанесување на наноматеријалот врз електродата, тој најчесто се суспендира во некое површински активно средство и на тој начин во вид на спреј или пак во вид на капка се става на електродата [168]. Суспендирањето на наноматеријалот во површински активно средство се врши заради спречување на агломерација на честичите. Меѓутоа, заради дејството на овие површински активни средства, доаѓа до зголемување на отпорноста на електродата. Поради ова, Gajendran и Saraswathi [169] предлагаат нанесувањето на наноматеријалот врз електродата да биде во вид на капка од водена суспензија. Полимеризацијата се врши најчесто во кисел раствор на  $H_2SO_4$ , во кој има определено количество на анилин. Потенцијалот кој што се користи при електрополимеризацијата има вредност од 0.7 до 0.8 V во однос на SCE. При овој потенцијал се добива бараната емералдинска база на полианилиноот. Вториот начин за добивање на нанокмпозит по пат на електрохемиска полимеризација е ист како и првиот, само што наноматеријалот наместо да е нанесен на електродата, тој е суспендиран во растворот. На овој начин при настанување на полимеризација на анилиноот и негово наталожување на електродата, тој го заробува наноматеријалот. На овој начин се добива покомпактен нанокмпозит, а наноматеријалот е многу подобро распореден низ полимерната матри-

ца. На слика 3-1. шематски се прикажани постапките за добивање на наноконпозити од полианилин со јаглеродни наноструктури.

Ако се разгледа литаратурниот преглед на Li Wang [170] во делот за електрохемиско добивање на наноконпозити од PANI со графен, може да се каже дека оваа постапка се состои од повеќе различни методи. Електрохемиската полимеризација може да биде изведена со користење на константна струја (галваностатски метод), со константен напон (потенциостатски метод), метод со динамичи потенцијал (циклична волтаметрија) и метод со пулсирачка струја.

Потребно е да се истакне дека за добивање на квалитетен конпозит од полианилин со јаглеродни наноцевки или графен, потребно е површината на овие наноматеријали да биде многу активна. Тоа е важно заради воспоставување на добри врски помеѓу полимерот и наноматеријалот, при што се добива компактна матрица со многу подобрени својства. За подобра интеракција на јаглеродните наноцевки и графенот со полимерната матрица, најчесто се врши функционализација на наноматеријалите.

Wu и Lin [171] имаат претставено функционализација на јаглеродните наноцевки со ацил хлоридни групи, за подобрување на внатрешните сврзувања кои настануваат помеѓу CNT и PANI. На сличен начин, В. Philip [172] и соработниците имаат функционализирано CNT со *p*-phenylenediamine. Сулфурирани MWCNT (најчесто во H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) може да служат како основа за формирање на наноконпозит на полианилин и на тој начин да се добие конпозит слој по слој [173]. Од страна на Zheng [174] претставена е постапка каде што добиениот конпозит се изложува на дејство на раствор од хлоросулфонска киселина и 1.2 – дихлороетан, при што се добива конпозит кој што е растворлив во вода. Sumanta Sahoo и соработниците [175, 176] во повеќе статии имаат објавено модификација на графен со мешан раствор на концентрирани H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Постапката е следна: Мешање на графенот за време од 24 h во раствор од H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> со масен однос од 3:1. На овој начин настанува аминска модификација на површината на графенот преку ковалентно сврзување на аминокиселините со јаглеродните атоми. Графенот е промиен со дестилирана вода и сушен на 60 °C. Понатаму за аминска модификација на графенот, тој е ставен во раствор од дициклохексилкарбодимид и етилендиамин. На крај графенот повторно е промиен со дестилирана вода и користен за подготовка на наноконпозит од полианилин. Спроводливоста на наноконпозитот значително се зголемува со додавање на модифицираниот графен, споредбено со наноконпозитот во кој што има додадено немодифициран графен.

Постојат уште многу други соединенија со кои се врши модификација и активација на наноматеријалите, меѓутоа воглавно тоа се врши или со силни киселини или со силни бази. Функционализацијата е прикажана во поглавје 2.1.

Еден од начините за да се добие полимерен наноконпозит е мешање на главниот полимер (пр. PANI) со друг полимер. На овој начин се комбинираат корисните својства на двата полимери и се добива квалитетен наноконпозит [177]. Меѓутоа, за разлика од јаглеродните наноматеријали, полимерите поседуваат многу послаби својства. Поради тоа, со мешање на два полимери се добива наноконпозит со својства чии граници се помеѓу својствата на двете полимерни компоненти. Со комбинирање на



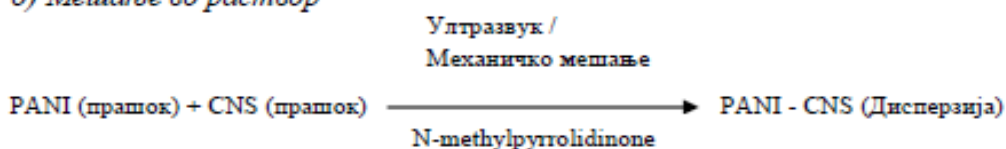
полимерна компонента и некој јаглероден наноматеријал, како резултат на големата разлика во нивните својства, настанува т.н. синергетски ефект и се добива нано-композит со значително поразлични и подобри својства од оние на чистите материјали [152, 153].

### 1. Директно мешање

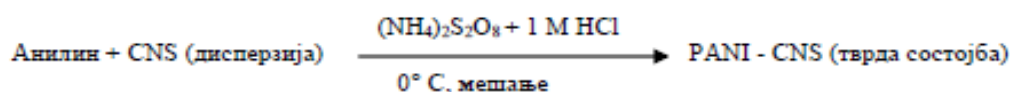
#### а) Мешање во тврда состојба



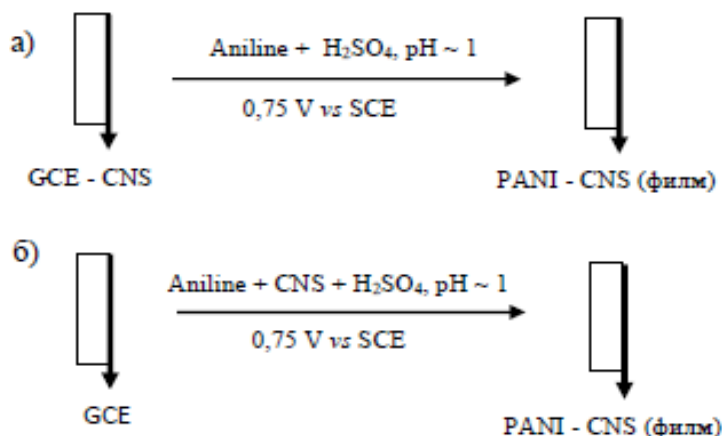
#### б) Мешање во раствор



### 2. In situ Хемиска полимеризација



### 3. Електрохемиска Полимеризација



Слика 3-1 Постапки за добивање на нанокомпозити

Vivekanandan [7] со своите соработници, има објавено студија во која е направена споредба помеѓу полианилин добиен со хемиска полимеризација и полианилин добиен со електрохемиска полимеризација. Бидејќи целта на овој труд е да се развие енергетски ефикасен материјал, тие прават споредба на електричната спроводливост на

полианилинот добиен по двете постапки. Електрохемиската полимеризација е изведена во 500 ml воден раствор од 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 M анилин. Како електроди се користени плочи од нерѓосувачки челик. Полимеризацијата е изведена со различен напон. На крај примероците се промиени со разреден раствор од H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и се сушени во вакум на 60 °C за време од 12 h. Примероците се испитувани со UV – vis, FTIR и XRD. Мерењата на електричната спроводливост се извршени со методот на четири проби (Four probe method). Од резултатите е заклучено дека полианилинот добиен со електрохемиска полимеризација има електрична спроводливост од 0.58 S/cm при 1.5 V и оваа вредност е двојно поголема од вредноста на електричната спроводливост од оној добиен со хемиска полимеризација, 0.27 S/cm. Бидејќи спроводливоста е мерена при различни напони, заклучено е дека со зголемување на напонот, се зголемува и спроводливоста на полимерот. Исто така извршено е испитување на растворливоста на полианилинот во повеќе растворовачи и утврдено е дека добиениот полианилин е растворлив во DMSO.

### 3.1.1 Наноконтрозити на PANI со Графен

Wei и соработниците [178] имаат добиено наноконтрозити од полианилин врз електрода од индиум/калај оксид обвиткана со GO. Наноконтрозитот е добиен во стандардна ќелија со три електроди каде што како стандардна електрода е користена Ag/AgCl, а како спротивна електрода е користена Pt. Користениот раствор содржи 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 M анилин, а користена е методата со динамичка промена на потенцијалот (циклична волтаметрија). Добиеениот филм е со дебелина од 125 nm. Споредбено со филм добиен од чист PANI, кој што е добиен при истите услови и има дебелина од 80 nm, графенот влијае кон зголемување на дебелината на филмот. Исто така забележано е создавање на врски помеѓу PANI и GO преку хидрогенски сврзувања,  $\pi$ - $\pi$  интеракции и електростатски сврзувања. Докажано е дека оксидираните графенски краеве и создадените дефекти во GO, служат како многу активни точки за нуклеација на PANI.

Wang и соработниците [179] имаат добиено PANI/GR листови по пат на електрохемиска полимеризација на полианилинот врз графенски листови. Графенскиот лист е директно користен како работна електрода, а како спротивна електрода е користена платина. Користениот потенцијал е 0.75 V во однос на SCE, а користениот раствор содржи 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.05 M анилин.

Song и соработниците [180] во раствор од 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 M анилин добиле нанопрачки од полианилин врз графенски листови. Во растворот е додаден етанол во однос на водата 1:1. Користен е потенцијал од 0.8 V во однос на стандардна Ag/AgCl електрода.

Бидејќи повеќето наноконтрозити од полианилин со графен се во вид на прашок, за да најдат некоја примена, тие мора да бидат третирани со одредени сврзивни средства или пак со одредени постапки за нивно окрупнување. Ова влијае кон намалување на нивните својства па поради тоа последните два наноконтрозити [179, 180] поради својата форма се идеални и можат да најдат многу широка примена. Овие нано-

композици имаат зголемена електрична спроводливост во однос на прашкастите нанокосозици и можат директно да се користат како работни електроди за одредена примена.

Kumar со соработниците [181] имаат добиено нанокосозит од PANI со редуциран GO. Редуцираниот GO всушност претставува модифициран графен. Добиените нанокосозици се со зголемена електрична спроводливост во однос на чистиот PANI. Овие нанокосозици имаат електрична спроводливост од 8.66 S/cm. Зголемувањето на спроводливоста се должи на зголемените ковалентни интеракции помеѓу полимерната матрица и графенот и зголемената специфична површина со што се создава спроводлива мрежа низ полимерот.

Нанокосозитот на Coşkun и соработниците [182] има спроводливост од 25.6 S/cm и е за околу 20 пати поголема од онаа на чистиот полианилин (1.42 S/cm). Нанокосозитот е добиен со електрохемиска полимеризација на S-PANI во присуство на графен. Зголемената спроводливост се должи на сулфонските врски кои реагираат во PANI и служат како мостови за премин на електроните во полимерната матрица.

Уште еден нанокосозит добиен со графен и сулфониран PANI е прикажан од страна на Bai и соработниците [118]. Нивниот нанокосозит покажува зголемена електрокаталитичка активност и зголемена електрохемиска стабилност. Овие својства се должат на силните интеракции помеѓу синџирите во S-PANI и графенските рамнини, кои се агрегираат и формираат испреплетена 3-D мрежа.

Објавен е труд од страна на Yan и соработниците [183] каде што е прикажана зголемена капацитивност на нанокосозит од PANI со графен. Измерена е капацитивност од 1046 F/g за нанокосозитот и таа е за околу 9 пати поголема од онаа на чистиот PANI чија вредност изнесува 115 F/g. Зголемената капацитивност ја препишуваат на синергетскиот ефект кој што настанува помеѓу графенот и PANI, каде што графенот има улога на создавање на спроводлива мрежа низ полимерната матрица, а исто така и поради својата голема специфична површина служи како основа за депозиција на нанодимензиониран PANI. Овој нанодимензиониран PANI поседува зголемена активна површина и во делот помеѓу електродата и електролитот овозможува создавање на зголемени електроактивни региони и намалени дифузиони подрачја.

Нанокосозитите од PANI/GR поседуваат и зголемени термички својства. Споредено со температурите на разградување на чистиот PANI кои започнуваат некаде околу 150 °C, температурите на разградување на нанокосозитите од PANI/GR се движат во подрачје од над 250 °C [181]. Кај нанокосозитот од PANI со poly(sodium 4-styrenesulfonate) модифициран графен, температурата на стабилност е зголемена од 360 на 460 °C [184]. Зголемената термичка стабилност кај овие нанокосозици укажува дека  $\pi$ - $\pi$  интеракциите, електростатските интеракции како и хидрогенските интеракции помеѓу PANI и графенот се доволно силни за да ја спречат деградацијата на PANI.

Овие нанокосозици исто така поседуваат и зголемени термоелектрични својства. Овие својства се должат на силниот синергетски ефект помеѓу графенот и PANI и се со два реда на големина повисоки од оние на чистите компоненти [185].

Освен овие, наноконтрозитите на PANI со графен покажуваат и зголемени електрохромни [186, 188], електромагнетни [187], магнетоотпорни [188], диелектрични [188, 189], емисиони [190] и уште многу други својства, кои се значително подобри во однос на чистиот полианилин.

Сите овие зголемени својства на PANI/GR наноконтрозитите им овозможуваат широка примена во полето на суперкапацитаторите, сензорите, горивните ќелии, соларните ќелии и литиум јонските батерии.

### 3.1.2 Наноконтрозити на PANI со CNT

Downs и соработниците [191] имаат прикажано електрохемиска постапка со која имаат добиено наноконтрозити од полианилин со јаглеродни наноцевки. Полианилинот е формиран врз електрода од MWCNT по пат на ковалентно сврзување.

Saini и соработниците исто така имаат добиено наноконтрозити од полианилин со CNT кои може да се користат како абсорбери на микробранови зрачења и како штитници од електромагнетни зрачења [192].

Пробано е директно да се нанесе полианилин врз јаглеродни наноцевки по пат на електрохемиска полимеризација [191]. Исто така добиени се наноконтрозити од PANI/CNT од водена суспензија на анилин и CNT [193]. Наноконтрозити од PANI/CNT може да се добијат по пат на електрохемиска полимеризација на тој начин што врз електродата се нанесува слој од CNT со помош на спреј па се врши полимеризација на анилинот. Со повторување на оваа постапка се добиваат т.н. сендвич наноконтрозити [194]. Со оваа постапка не се добиваат квалитетни наноконтрозити бидејќи слојот од PANI го прекрива слојот од CNT и на тој начин нивните својства не може да дојдат до израз. Исто така поради површински активните средства кои што се користат во суспензијата за спрејот, може значително да се намали нивната електрична спроводливост.

Konyushenko и соработниците [195] тврдат дека густината на наноконтрозитите од PANI/CNT се зголемува од 1.33 до 1.9 g/cm<sup>3</sup> со зголемување на уделот на CNT од 0 до 100 %. Меѓутоа, кај наноконтрозити подготвени со механичко мешање, густината покажува намалување со зголемување на количината на CNT поради формирање на макропори во примерокот.

Feng со соработниците [196] имаат работено на испитувања на електричната спроводливост на наноконтрозити од PANI/CNT, во зависност од температурата. На собна температура, спроводливоста на наноконтрозитот е за еден ред на големина поголема од онаа на чистиот PANI. Електричната спроводливост на наноконтрозитите се намалува со намалување на температурата. Ова е типично однесување на полупроводник. Оваа зависност е помала од онаа кај чистиот PANI, што пак наведува дека делокализацијата на носителите на електрицитет е поголема кај наноконтрозитите. Од друга страна пак, негативната магнетоотпорност претставува силен доказ дека во електронскиот транспорт доминантни се CNT [197].

Векуарова и Haddon [198] пак тврдат дека хемиската модификација на CNT игра голема улога во промена на електронските својства на PANI/CNT нанокompозитите. Со модифицирање на CNT се зголемува површинското расејување на  $\pi$ -електроните, а со тоа се намалува и нивната спроводливост. Меѓутоа поради создавање на дефекти и слободни  $\pi$ -врски на површината на CNT, настанува создавање на хемиски врски со слободните  $\pi$ -врски на PANI и создавање на синергетски ефект. На овој начин настанува значително зголемување на електричната спроводливост на нанокompозитите споредувачки со онаа на чистиот PANI.

Додавање на CNT во PANI матрицата и создавање на нанокompозит исто така влијае и кон подобрување на термичката стабилност на нанокompозитите. Врз ова својство најмногу влијаат методот на добивање на CNT и степенот на графитизација [199]. Со додавање на 1 % CNT во PANI, температурата на разградување се зголемува од 280 на 400 °C.

Mottaghitalab и соработниците [200] тврдат дека најголемата мотивација за изработка на нанокompозити од PANI/CNT е значителното подобрување на механичките својства на PANI со додавање на CNT во неговата структура. Со додавање на само 2 % CNT во полимерната матрица, затегнувачката цврстина се зголемува од 100 на 260 MPa. При истата оваа концентрација, Јунговиот модул на PANI се зголемува од 3 на 17 GPa. Исто така и силата на истегнување се зголемува за 30 %. За жал овие вредности се намалуваат со зголемување на концентрацијата на CNT од над 3 %, поради тоа што нанокompозитот постанува крт.

Во однос на електрохемиските својства, за разлика од другите полимер/CNT нанокompозити, PANI/CNT нанокompозитите поседуваат уникатни својства. Тие покажуваат зголемена електрохемиска активност во однос на чистиот PANI. Овие нанокompозити покажуваат зголемена електрохемиска струја во зависност од присутниот анјон во полимерниот синџир [201].

Објавени се голем број на нанокompозити од PANI/CNT кои се искористени за изработка на батерии. Овие нанокompозити се користат за изработка на катоди во батериските склопови. Капацитетот на празнење кај овие нанокompозити е околу 3 пати поголем од оној на чистиот PANI и се движи во вредности околу 11.2 mAh/g [202].

Во последните неколку години правени се обиди за подобрување на капацитансата на PANI/CNT нанокompозитите. Најголемата вредност што е добиена е од страна на Khomenko и соработниците [203] и е со вредност од 650 F/g. Стабилноста на овие нанокompозити изнесува 1000 циклуси.

Нанокompозитите на PANI/CNT можат да се користат и за изработка на горивни ќелии. CNT овозможуваат поголема активна површина и подобра електронска спроводливост, додека PANI го обезбедува електронскиот транспорт низ матрицата. Нанокompозит од PANI/CNT покажал 20 пати поголем почетен потенцијал со вредност од 610 mV во однос на електроди изработени од чист PANI [204].

Во интерес на оваа докторска дисертација е искористувањето на овие нанокompозити во сензорските склопови. Воглавно, објавени се голем број на трудови каде

што се прикажани сензори изработени од PANI и CNT. Главна мотивација за овие истражувања е појавата на синергетскиот ефект кај овие наноконтрозити и големата електрична спроводливост. Објавени се трудови каде што се добиени наносензори од PANI/CNT наноконтрозити за детекција на рН вредност [205], гасни сензори за детекција на отровни пареи [206] и јаглероден моноксид [207], за детекција на одредени јони во растворите [208], за изработка на биосензори [209, 210] и т.н. Овие сензори ќе бидат подетално дискутирани во Глава 5.

Освен овие апликации, наноконтрозитите од PANI/CNT се користат и за изработка на активатори [211], транзистори, во најразличните електронски принтери [212], најразлични електрохромни уреди [213] и уште многу други електронски уреди.

### 3.1.3 Хибридни наноконтрозити на PANI со CNT и Графен

Добиени се хибридни наноконтрозитит од PANI/CNT/nickel hexacyanoferrate. Овие наноконтрозити се користат во сензорските апликации [214, 215].

Zhao и соработниците [216] објавуваат студија каде што е добиен хибриден наноконтрозит од PANI/GR/CNT. Добиениот наноконтрозит е измешан со PTFE и е дисперзиран во етанол. Суспензијата е нанесена врз подлога од никел и е сушена 12 h на 100 °C во вакуум. Мерените својства на добиениот наноконтрозит се значително поголеми од оние на чистиот PANI и на наноконтрозитот од PANI/CNT. Овие подобрувања во својствата се препишуваат на двојниот синергетски ефект помеѓу PANI и CNT и PANI и графенот.

## ГЛАВА 4

### 4. Теории за транспорт низ тенки филмови

#### 4.1 Електрична спроводливост низ тенки филмови

Влијанието на големината на електричната спроводливост на наноструктурите и наноматеријалите е сложено, бидејќи тие се базираат на посебни механизми. Овие механизми генерално може да бидат групирани во четири категории: површинско расејување, вклучувајќи го и расејувањето од границите на зрна, квантна спроводливост која вклучува балистичка спроводливост, Кулоново полнење и тунелирање, проширување и дискретност на енергетскиот процеп и промена на микроструктурата. Притоа, зголемената среденост како што се намалените примеси, структурни дефекти и дислокации, влијаат на електричната спроводливост на наноструктурите и наноматеријалите [217].

##### 4.1.1 Површинско расејување

Електричната спроводливост во металите или Омската спроводливост може да биде објаснета со разните електронски расејувања, а вкупната електрична отпорност,  $\rho_T$ , на металот е комбинација на придонесот на индивидуалното и независното расејување, кое е познато како Матјенсеново правило:

$$\rho_T = \rho_{Th} + \rho_D \quad (4.1)$$

каде што  $\rho_{Th}$  е термичката електрична отпорност а  $\rho_D$  е електричната отпорност од дефектите. Електронската колизија (судирање) со вибрационите атоми (фонони) кои се поместени од нивните рамнотежни положби во решетката се извор на топлотен или фононски придонес, кој се зголемува линеарно со температурата. Примесните атоми, дефектите како што се ваканциите, како и границите на зрната локално го нарушуваат периодниот електричен потенцијал на решетката и ефективно предизвикуваат расејување на електроните, што пак е зависно од температурата. Очигледно, електричната отпорност предизвикана од дефектите може да биде понатаму поделена на електрична отпорност од примесите, електрична отпорност од дефектите во решетката и електрична отпорност од границите на зрна. Земајќи ги во предвид индивидуалните електрични

отпорности директно пропорционални со соодветниот просечен слободен пат ( $\lambda$ ) помеѓу сударите, Матјенсеновото правило може да биде напишано како:

$$\frac{1}{\lambda_T} = \frac{1}{\lambda_{Th}} + \frac{1}{\lambda_D} \quad (4.2)$$

Теоријата предлага дека  $\lambda_T$  се протега од неколку десетици до стотици нанометри. Намалувањето на димензиите на материјалот ќе има два различни ефекти врз електричната отпорност. Еден е зголемување на кристалната среденост или намалувањето на дефектите, кое ќе резултира во редукција на расејувањето предизвикано од дефектите, а поради тоа и намалување на електричната отпорност. Меѓутоа, расејувањето предизвикано од дефектите дава мал придонес во вкупната електрична отпорност на металите на собна температура, па поради тоа намалувањето на дефектите има мало влијание на електричната отпорност и најчесто е експериментално незабележливо. Другиот ефект е создавањето на дополнителен придонес на вкупната електрична отпорност поради површинското расејување, кој игра многу важна улога во одредувањето на вкупната електрична отпорност на материјалите со нанодимензии. Доколку просечниот слободен електронски пат  $\lambda_S$ , поради површинското расејување е најмал, тогаш тоа ќе има најголемо влијание на вкупната електрична отпорност:

$$\frac{1}{\lambda_T} = \frac{1}{\lambda_{Th}} + \frac{1}{\lambda_D} + \frac{1}{\lambda_S} \quad (4.3)$$

Во наножиците и тенките филмови, површинското расејување на електроните доведува до намалување на електричната спроводливост. Кога критичната димензија на тенките филмови и наножици е помала од просечниот слободен пат на електронот, движењето на електроните ќе биде попречено со колизијата на електронот со површината. Електроните се подложни на еластично или нееластично расејување. Во еластичното, уште познато и како рефлектирачко (specular), расејување, електронот се рефлектира во иста насока како што фотонот се рефлектира од огледалото. Во овој случај, електронот не ја губи својата енергија и својот импулс (количество движење) или брзината вдолж паралелната насока до површината е задржана. Како резултат, електричната спроводливост останува иста како и во крупните материјали и не постои страничен ефект на спроводливоста. Кога расејувањето е целосно нееластично, нерелектирачко или дифундирачко, електронскиот просечен слободен пат е прекинат од удирањето со површината. По колизијата, електронската траекторија е независна од правецот на судирање и аголот на понатамошното расејување е случаен. Според тоа, расеаниот електрон ќе ја изгуби својата брзина вдолж паралелната насока до површината или спроводливата насока, па електричната спроводливост се намалува. Притоа, ќе постои страничен ефект на електричната спроводливост.

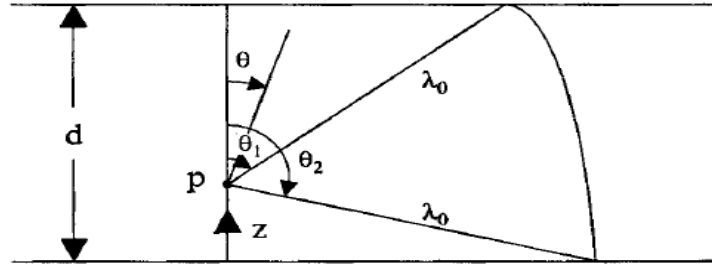
Слика 4-1 го опишува Томпсоновиот модел [218] за нееластично расејување на електроните од површината на филмот со дебелина на филмот  $d$ , помала од електронскиот слободен пат кај крупните материјали  $\lambda_0$ . Главната вредност на  $\lambda_f$  е дадена со:

$$\lambda = \frac{1}{2} d \int_0^d dz \int_0^\pi \lambda \sin\theta \cdot d\theta \quad (4.4)$$



По интегрирањето, имаме:

$$\lambda_f = \frac{d}{2} \left( \ln \left( \frac{\lambda_0}{d} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (4.5)$$



**Слика 4-1** Шематско илустрирање на Томпсонов модел за нееластично расејување на електроните од површината на филмот со дебелина на филмот,  $d$ , помала од просечниот среден пат кај крупните материјали,  $\lambda_0$ .

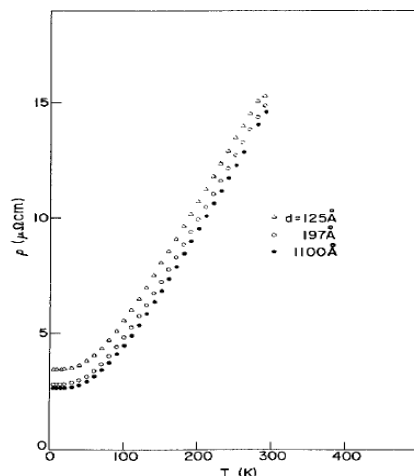
Конечниот облик на електроотпорноста на филмот,  $\rho_f$ , во однос на крупните вредности е дадена со равенството:

$$\frac{\rho_0}{\rho_f} = \frac{d}{2\lambda_0} \left( \ln \left( \frac{\lambda_0}{d} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (4.6)$$

Од равенките 4.5 и 4.6, е јасно дека како  $d$  се скратува,  $\lambda_f$  се намалува и  $\rho_f$  се зголемува, па има очигледна зависност од димензиите или од ефектот на големината. Треба да се напомене дека горниот модел е базиран на претпоставката дека сите површински расејувања се нееластични и се во услови на класичната физика. Развиена е прецизна квантна теорија позната како Фукс – Сондхеимер теорија [219, 220]. Кога моделот е дополнително подобрен со мешањето на двата, еластичните и нееластичните придонеси, со  $P$  кое ја означува фракцијата на еластичното површинско расејување, се добива апроксимативна формула за тенките филмови, каде што  $\lambda_0 \gg d$ :

$$\frac{\rho_0}{\rho_f} = \frac{3d}{4\lambda_0} (1 + 2P) \left( \ln \left( \frac{\lambda_0}{d} \right) + 0,423 \right) \quad (4.7)$$

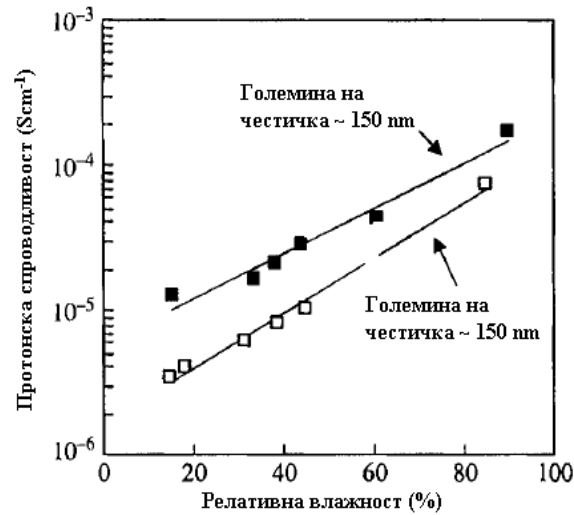
Карактерот на Томпсоновото равенство [равенка (4.6)] е запазен. Фракцијата на еластичното расејување на површината е многу тешко да се одреди експериментално меѓутоа, познато е дека површинската несовершеност и рапавост го фаворизираат нееластичното расејување. Треба да се напомене дека иако површинското расејување кое беше дискутирано предходно е фокусирано на металите, генералните заклучоци се подеднакво применливи и за полупроводниците. Зголеменото површинско расејување ќе предизвика намалена подвижност на електроните, а поради тоа и зголемена електрична отпорност. Постојат голем број на извештаи за зголемената електрична отпорност на металните наножици со намалени дијаметри поради површинското расејување [221].



**Слика 4-2** Зависноста на електричната отпорност на тенките филмови од дебелината како функција од температурата

Сликата 4-2 ја покажува зависноста на електричната отпорност на тенките филмови од дебелината како функција од температурата [222]. Во овој експеримент, епитаксијални филмови се приготвени првин со таложење на кобалт на атомски исчистени силициумови подлоги под ултрависоки вакумски услови придружено со вакумско жарење, со цел да се потпомогне формирањето на кобалт силицид. Стехиометријата е добро контролирана, поврзаноста на филмот со супстратот е потврдена дека е скоро атомски совршена и надворешната површина е екстремно мазна. Откриена е мала зависност на дебелината на филмовите до 6 nm. Понатаму, откриено е дека средната  $\lambda_0$  е 97 nm со независни нискотемпературни магнетоотпорни мерења и предложени се средни степени на одраз од околу 90 °C од слободната површина и  $\text{CoSi}_2 - \text{Si}$  меѓуслојот. Во поликристалните материјали, како што големината на кристалитите станува помала од електронскиот просечен слободен пат, се појвува влијание на расејувањето од границите на зрна врз електричната отпорност. Откриено е дека протонската спроводливост на поликристалните хидрирани антимион-оксидни филмови се намалува при помали димензии на зрната како што е прикажано на слика 4-3, што се препишува на расејувањето од границите на зрна [223].

Исто така треба да се истакне дека површинското нееластично расејување на електроните и фононите ќе резултира во намалена термичка спроводливост на наноструктурите и наноматеријалите. Ова е слично со влијанието на површинското нееластично расејување врз електричната спроводливост, иако многу малку истражувања се објавени досега. Теоретските проучувања предлагаат дека термичката спроводливост на силициумовите наножици со дијаметар помал од 20 nm ќе биде значително помала во однос на вредностите на крупните материјали од силициум [224-226].



**Слика 4-3** Протонска спроводливост на поликристални хидрирани антимонов оксид дискови на 19.5 °C како функција од релативната влажност. Во текот на целиот мерен регион на влажност, дискот кој се состои од поголеми зрна има поголема протонска спроводливост отколку примероците со помали зрна, што се препишува на расејувањето од границите на зрна.

#### 4.1.2 Промена на електричната структура

Намалувањето на критичните димензии под критичната големина, т.е. *де Бројевата* бранова должина на електронот, ќе резултира во промена на електронската структура, со што ќе дојде до проширување и одвојување на енергетски процепи. Ваква промена исто така ќе резултира во намалување на електричната спроводливост. Некои метални наножици може да подлежат на промена да станат полупроводници како што нивните дијаметри ќе се намалат под одредени вредности, а полупроводните наножици може да станат изолатори. Ваквата промена може да биде делумно препишана на влијанието на квантната големина, т.е. зголемени енергетски нивоа на електроните кога димензиите на материјалите се под одредени големини. На пример, монокристални бизмутови наножици подлежат на метал-до-полупроводник трансформација при дијаметар од ~ 52 nm [227] и забележано е дека електричната отпорност на бизмутовите наножици од ~ 40 nm се намалува со намалување на температурата [228]. Откриено е дека GaN наножици од 17.6 nm во дијаметар се уште се полупроводници [229], а силициумовите наножиците со дијаметар од ~ 15 nm преминуваат во изолатори [230].

#### 4.1.3 Квантен транспорт

Квантниот транспорт во малите уреди и материјали е опширно проучуван [231, 232]. Овде е прикажан само краток преглед, вклучувајќи дискусии на балистичката спроводливост, Кулоновото полнење и тунелирачка спроводливост.

**Балистичка спроводливост** се појавува кога должината на спроводникот е помала од електронскиот просечен слободен пат [233-235]. Во овој случај, секој трансверзален брановоден режим или спроводен канал придонесува  $G_0 = 2e^2/h = 12.9 \mu S$  врз вкупната спроводливост. Друг важен аспект на балистичкиот транспорт е тоа што нема загуби на енергијата при спроводувањето и тука постои нееластично расејување. За ова е потребно отсуство на примеси, нечистотии и дефекти. Кога се појавува еластично расејување, коефициентите на пренос ќе бидат намалени, а поради тоа и електричната спроводливост ќе биде намалена [233, 236], при што веќе нема да биде прецизно квантизирана [237]. Балистичката спроводливост на јаглеродните наноцевчиња најпрво била демонстрирана од Frank и неговите соработници [238]. Спроводливоста на MWCNT произведени со помош на електричен лак е мерка за спроводливост на квантумот  $G_0$ , при што не е забележана загуба на топлината. Достигнати се екстремно високи стабилни густини на струја,  $J > 10^7 A/cm^2$ .

**Кулонова блокада** или Кулоново полнење се појавува кога контактниот електричен отпор е поголем од електричниот отпор на наноструктурите кои се разгледуваат и кога вкупниот капацитет на предметот е толку мал што додавањето на еден електрон бара значителна промена на енергијата [239]. Металните или полупроводничките нанокристали од неколку нанометри во дијаметар покажуваат квантни ефекти кои ги зголемуваат дискретните полнења на металните честички. Таква дискретна електронска конфигурација овозможува да се подигне електрон со електричен полнеж за одредено време на определени вредности на напон. Оваа Кулонова блокада, уште позната и како "Кулонови скалила", е мотив за предлогот дека наночестичките со дијаметри под 2–3 nm може да станат основни компоненти на единичените електронски транзистори (SETs) [240]. За да се додаде единичен полнеж на полупроводникот или металната наночестичка потребна е енергија, бидејќи електроните не можат да бидат растворени во еден ефективно бесконечен групен материјал. За наночестички кои се опкружени со диелектрици со диелектрична константа  $\epsilon_r$ , капацитетот на наночестичката е зависен од нејзината големина:

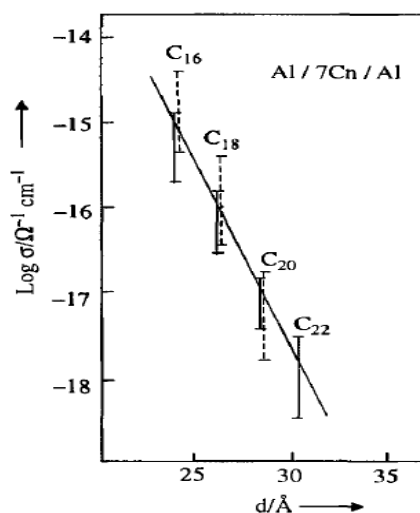
$$C(r) = 4\pi r \epsilon_0 \epsilon_r \quad (4.8)$$

каде што  $r$  е радиусот на наночестичката и  $\epsilon_r$  е диелектрична константа во вакуум. Потребната енергија за да се додаде единичен полнеж на честичката е даден со енергијата на полнење [239, 241]:

$$E = \frac{e^2}{2C(r)} \quad (4.9)$$

Тунелирањето на единичен полнеж во метални или полупроводливи наночестички може да се види на температури од  $k_B T < E_C$ , во  $I - V$  карактеристиките од уредите кои содржат единични наночестички или од STM мерења на наночестички на спроводливи површини [242]. Барриерата на стужниот проток е познато како Кулонова блокада. Кога една електрода на портата (gate electrode) е додадена на структурата, хемискиот потенцијал на наночестичката како и напонот на струјниот проток може да биде модулиран. Ваков тротерминален уред познат како единичен електронски транзистор има добиено големо внимание како уред за истражување на структурата.

**Тунелирачка спроводливост** е уште еден механизам за транспорт на полнежите кој е важен во нанометарскиот опсег. Тунелирањето вклучува транспорт на полнежите низ медиум кој е изолатор и кој ги одделува двата спроводници кои се мошне блиску оддалечени. Тоа е бидејќи функциите на електронскиот бран од двата спроводници се преклопуваат во внатрешноста на изолаторот кога дебелината е многу мала.



**Слика 4-4** Тунелирачка спроводливост на монослој како функција од молекуларната должина или дебелината на филмовите, при менување од C<sub>14</sub> до C<sub>23</sub> на монослоеве од масни киселини, демонстрирајќи дека електричната спроводливост се намалува експоненцијално со зголемувањето на дебелината на изолациониот слој

На слика 4-4 е прикажана тунелирачката спроводливост како функција од C<sub>14</sub> до C<sub>23</sub> монослоеве од масна киселина и е прикажано дека електричната спроводливост опаѓа експоненцијално со зголемување на дебелината на изолаторскиот слој [243]. Под такви услови, електроните се способни да се тунелираат преку диелектричниот материјал кога е применето електрично поле. Треба да се напомене дека Кулоновото полнење и тунелирачката спроводливост, прецизно кажано, не се својства на материјалот. Тие се својства на системот. Попрецизно, тие се својства на системот кои зависат од карактеристичните димензии.

#### 4.1.4 Влијанието на микроструктурата

Електричната спроводливост може да се промени поради распореденоста на микроструктура, кога големината е намалена до нанометарска скала. На пример, полимерните влакна покажуваат зголемена електрична спроводливост [244]. Зголемувањето е објаснето со подреденото распоредување на полимерните синџири. Во рамките на нанометарските влакна, полимерите се распоредени паралелно на оската на влакната, што резултира со зголемено учество на интрамолекуларната спроводливост и намалено учество на интермолекуларната спроводливост. Бидејќи интермолекуларната спроводливост е далеку помала од интрамолекуларната спроводливост, подредениот распоред на полимерите со полимерните синџири кои се наредени паралелно со правецот на

спроводување ќе придонесе за зголемена електрична спроводливост [245]. Дрasticно то зголемување на електричната спроводливост со зголемувањето на дијаметарот е откриено при дијаметри помали од 500 nm. Колку е помал дијаметарот, се очекува подобро распоредување на полимерот. Помалата температура на добивање исто така придонесува за подобро распоредување и поради тоа и повисока електрична спроводливост.

## 4.2 Теорија за прагот на активирање на спроводливоста кај нанокмозити (Percolation threshold theory)

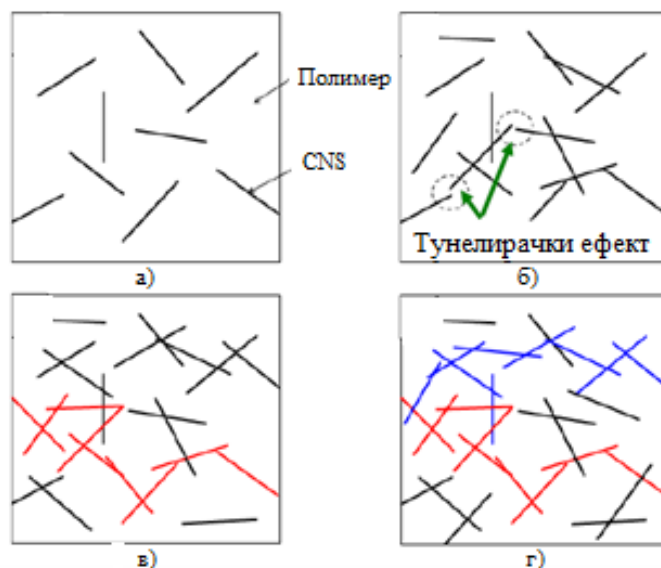
Прагот на активирање на спроводливоста низ тенки филмови од нанокмозити може да се објасни на многу едноставен начин, земајќи ги во предвид општите правила од физиката и електротехника. За да се разбере физичкиот феномен на активирање на спроводливоста на нанокмозитите, најпрво треба да се разберат феноменот на електричната активација на спроводливоста и формирањето на спроводливите мрежи во полимерната матрица. Овој феномен може да се објасни преку повеќе теоретски и експериментални методи кои меѓусебе во голема мера се совпаѓаат.

За да се објасни создавањето на прагот при кој значително се зголемува спроводливоста на нанокмозитите, како пример ќе биде разгледан моделот на создавање на спроводливи мрежи од јаглеродни наноцевки низ полимерна матрица.

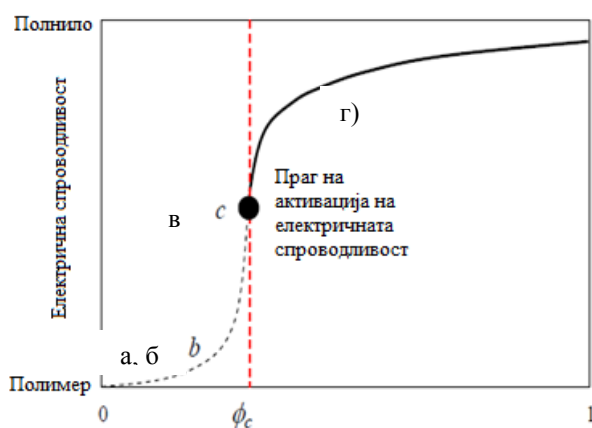
Варијациите на електричната спроводливост на нанокмозитите може да се претстават во три фази како што е прикажано на сликата 4-5 и 4-6. Во првата фаза, електричната спроводливост е многу мала поради многу малиот број на јаглеродни наноцевки низ полимерната матрица (слика 4-5 и 4-6 - а и б). Кај сликата 4-5б се забележува дека веќе почнуваат да се формираат мали кластери од јаглеродни наноцевчиња, кај кои поради нивната блискост настануваат интеракции и се јавува ефект на тунелирање. Ефектот на тунелирање значително влијае кон зголемување на електричната спроводливост и во оваа фаза низ материјалот почнуваат да се создаваат спроводливи мрежи.

Во втората фаза, со зголемување на количеството на CNT, настанува формирање на првиот спроводлив пат во полимерната матрица. Ова е прикажано на слика 4-5в и 4-6в. Во оваа фаза настанува значителен пораст на електричната спроводливост која го следи законот за моќта на активација на спроводливоста. Количината на полнителот (CNT) е наречена праг на активација на спроводливоста  $\phi_c$  (*percolation threshold*).

Во третата фаза, со зголемување на количеството на CNT, се формираат голем број на спроводливи патишта и настанува спроводлива мрежа во полимерната матрица. Во оваа фаза, по достигнување на максималната заситеност на CNT, електричната спроводливост продолжува постепено да расте сè до момент кога ќе ја достигне спроводливоста на самите CNT [246]. Во зависност од видот на полимерната матрица, начинот на добивање на нанокмозитот и од видот на CNT, прагот на активација на спроводливоста се движи во граници од 1–10 % [247].



Слика 4-5 Процес на активација на електричната спроводливост во спроводливи КОМПОЗИТИ



Слика 4-6 Графички приказ на прагот на активација на електричната спроводливост

Голем број научници работеле на развивање на теоретски модели за предвидување на прагот на активација на електричната спроводливост [248-250]. Исто така покрај теоретските предвидувања, работено е и на експериментални утврдувања на вредноста на прагот на активација на електричната спроводливост. Од сите резултати, најмногу се издвојува трудот на Ни и соработниците [251], каде што се направени значителни напредоци за разбирање на моделот на активација на електричната спроводливост кај наноконтролите. Овде е прикажано дека големо влијание врз овој феномен има закривеноста на јаглеродните нанотевки и количината на создадени агрегати. Со зголемување на аголот на закривеност на јаглеродните нанотевки, расте и вредноста на прагот на активација. Создавањето на агрегати има спротивставено влијание врз вредноста на прагот на активација и до одредена големина на агрегатите таа влијае позитивно кон намалување на прагот на активација. Прагот на активација се намалува се до вредности од 0.084 која претставува нумеричка вредност определена од микроскопски снимања на агрегирани CNT. Со зголемување на оваа вредност повторно настанува

зголемување на вредноста на прагот на активација [252]. Исто така освен овие параметри, големо влијание врз вредноста на прагот на активација има и соодносот на должината со дијаметарот на јаглеродните наноцевки ( $L/D$ ). Колку што е поголем овој однос, толку е помала вредноста на прагот на активација. Од овој фактор исто така влијае и вредноста на електричната спроводливост на нанокompозитите. При поголем однос  $L/D$ , се намалува бројот на контакти помеѓу CNT и со тоа се намалува ефектот на тунелирање и почнуваат да се создаваат спроводливи мрежи низ полимерната матрица. Ова води кон интензивно зголемување на електрична спроводливост на нанокompозитите. На крај може да се сумира дека прагот на активација на електричната спроводливост може да се определи како [251]:

$$\phi_c = (L/D)^{-1,1 \pm 0,03} \quad (4.10)$$

Исто така  $N_i$  и соработниците [251] претставуваат и предвидување на вредноста на електричната спроводливост на создадениот нанокompозит која може да се изрази како:

$$\sigma_{\text{comp}} = \sigma_{\text{CNT}} \cdot 10^{0,85 [\log(L/D) - 1]} \cdot (\phi - \phi_c)^t \quad (4.11)$$

каде што  $\phi$  претставува волуменската фракција на CNT,  $\phi_c$  е прагот на активација на електричната спроводливост,  $t$  претставува критичен експонент кој што може да се определи експериментално,  $\sigma_{\text{CNT}}$  претставува електричната спроводливост на јаглеродните наноцевки,  $L/D$  е односот на должината со дијаметарот на јаглеродните наноцевки.



## ГЛАВА 5

### 5. Наносензори

Како резултат на промената на електричната спроводливост во функција од степенот на површинската адсорпција, големата специфична површина и нискиот Џонсонов шум, графенот и јаглеродните наноцевки претставуваат идеални материјали за детектирање на различни молекули како што се гасови [253-255] и биомолекули [256, 257]. Освен за детекција на молекули, јаглеродните наноматеријали може да се искористат за изработка на сензори за детектирање на промена на температурата [258], притисокот [259], промената на рН вредноста [257, 260] и т.н.

Спроводливите полимери вообичаено поседуваат позитивен температурен коефициент, меѓутоа поновите истражувања покажуваат дека нанокompозитите на поливинилиден флуорид со графен поседуваат негативен температурен коефициент, што ги прави идеални за температурен сензор [258]. Хи и соработниците [261] имаат изработено сензор за детектирање на хемоглобин со висока осетливост од  $5 \cdot 10^{-9}$  M. Сензорот се базира на нанокompозит од тетрафенил-порфирин и модифициран графен со HPCD. Првиот глукозен биосензор базиран на графен е претставен од Shan и соработниците [262] базиран на електрода изработена од нанокompозит на PVP прекриен со функционализиран слој од графен и PEI. Подобрување на осетливоста на овие сензори е направена од страна на Lin и соработниците [263], користејќи GCE покриена со филм составен од графен со цитосан и GOD. Осетливоста на овие сензори се наоѓа во опсег од 0.08 до 12 mM. Wuа со соработниците [264] изработуваат нанокompозит од глукозаоксидаза со платина, графен и цитосан (GOD/Pt/Gr/Chitosan) кој се користи за квантитативно определување на глукоза. Yin и соработниците [265] изработуваат GCE електрода прекриена со суспензија од графен и нафион која што има многу добра репродуктивност и стабилност и без никакви пречки може да детектира гуанин и аденин. Lian со соработниците [266] изработуваат селективен електрохемиски сензор од графен и цитосан за детекција на уринарна киселина. Yang и соработниците [267] развиваат електрохемиски сензор за мерење на TMS преку развивање и метастазирање на тумори. Сензорот е изработен од матрица (носач) на сребро-сребро оксид во која е внесен графен дисперзиран во нафион. Xue и соработниците [268] изработуваат сензор од моди-

фицирана GCE со графен/нафион. Овој сензор се користи за детекција на органски фосфорни пестициди.

Постојат најразлични сензори кои може да се изработат со додавање на овие два јаглеродни наноматеријали. Нивното додавање во овие матриците е со цел да се зголеми осетливоста на сензорскиот склоп. Од предходниот текст може да се заклучи дека сите овие сензори се многу сложени, а и постапките за нивна изработка се исто така многу сложени. Може да се види дека се работи за сложени хемиски сензори каде што за испитување и утврдување на интеракциите на нивните градивни компоненти потребни се многу работа и опрема. За разлика од нив, кога станува збор за сензорите изработени од полимерна матрица и јаглеродна наноструктура, овие процедури се поедноставени, а добиениот ефект и речиси ист. Овие наносензори поседуваат голема сензорска осетливост која се должи пред сè на големата специфична површина на јаглеродните наноматеријали, големата електрична спроводливост на самите нанокompозити кои што служат како осетлив дел за сензорот, која пак се должи на појавата на синергетскиот ефект помеѓу полимерните матрици и јаглеродната наноструктура. Во интерес на оваа докторска дисертација, а и поврзувајќи се на предходните поглавја, во ова поглавје ќе бидат коментирани само сензорите изработени од PANI како и од нанокompозити на PANI. Останатите сензори изработени со други нанокompозити не се од интерес на овој труд.

Земајќи во предвид дека за детектирање на одредени супстанции со денешните познати техники како што е GC/MS потребни се многу време, средства и обучен персонал, води до идеја за пронаоѓање на нови помали и поедноставни техники за оваа цел. Поради овој факт, научниците целат кон создавање на многу поедноставни и поевтини техники и уреди. Полимерните нанокompозити се покажале како материјали кои ги задоволуваат овие услови и можат да се користат за *in situ* мерења, без никаква предходна подготовка на примероците. Поради неговата голема специфична површина и неговите одлични физичко-хемиски и електрични својства, PANI претставува одличен кандидат за изработка на нанокompозити кои ќе се користат во сензорските склопови. За да се користи PANI во изработката на сензорите, најпрво треба да се разбере неговиот сензорски механизам, т.е. начинот на кој што PANI работи при детекција на одредени супстанции.

Механизмот и кинетиката на детекција воглавно се контролирани од два фактори. Првиот е транспортот на молекулите или атомите врз или пак во PANI филмот. Другиот фактор е интеракцијата на филмот со молекулите или атомите. Кога станува збор за интеракции, тие може да бидат физички или хемиски интеракции [269]. За да се објасни механизмот на детекција кај PANI нанокompозитите, најважни фактори кои што треба да се разберат се хемисорпцијата и дифузијата. Хемисорпцијата се објаснува преку моделот на дедопирање на PANI композитот кога неговата површина доаѓа во контакт со некои молекули. Лимитирачкиот фактор кај хемисорпцијата е адсорпцијата на контактната површина. Дифузиониот фактор пак е базиран на пенетрацијата на молекулите или атомите во полимерната матрица. Кај дифузијата, лимитирачкиот фактор е брзината на пенетрација на молекулите низ полимерот. Докажано е дека хемисорпци-

скиот модел се фитува со Лангмировата (Langmuir) изотерма, додека дифузискиот модел се совпаѓа со двојниот сорпциски механизам [269, 270].

## 5.1 Хемисорпциски модел

Овој модел е развиен врз основа на класичниот метод на хемисорпција и се базира на фактот дека адсорпцијата е зависна од процесите на испарување и кондензација [269, 270]. За објаснување на овој модел земани се во предвид две претпоставки:

1. Спроводливоста на PANI е пропорционална на бројот на спроводливи делови (допирани делови)  $N$ , кои што се претпоставува дека се униформно распределени низ полимерната матрица. Овие спроводливи делови можат да адсорбираат атоми или молекули кои што влијаат врз промена на спроводливоста.
2. Сите допирани делови се еквивалентни и можноста за адсорпција во било кој дел е еднаква. Секој дел може да адсорбира само еден атом или молекул.

Процесот на адсорпција се претставува со следната равенка:



каде што  $A$  е адсорбатот,  $(A)$  е адсорбатот во окупираните делови,  $k_1$  е константата на брзина на адсорпцијата и  $k_{-1}$  е константата на брзина на десорпцијата. Резултантната брзина се опишува како разлика помеѓу константите на брзина на адсорпцијата и десорпцијата и се претставува со следната равенка:

$$R = \frac{d\theta}{dt} = k_1 \cdot c \cdot f(\theta) - k_{-1} \cdot \theta \quad (5.2)$$

каде што  $\theta$  е фракциониот износ на покриеност на површината,  $C$  е концентрацијата на медиумот и  $f(\theta)$  е функција која што зависи од покриеноста на површината.

$f(\theta)$  може да се претстави како  $M_0 - \theta$ , каде што  $M_0$  е покриеноста на површината при максимална адсорпција на монослојот. Ако се земе во предвид дека  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , и  $C$  се независни од  $\theta$ , со интегрирање на равенката 5.2 со услов дека  $\theta=0$  при време  $t=0$  се добива:

$$\theta_{abs}(t) = \frac{M_0 \cdot k_1 \cdot c}{k_1 \cdot c + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 \cdot c + k_{-1}) \cdot t}) \quad (5.3)$$

Оваа равенка ја опишува рамнотежната абсорпција, почнувајќи од моментот кога во системот нема присутно на честици за анализа и износот на абсорпција е претставен како  $\theta_{abs}$ . Процесот се комплетира со равенката на десорпција која што е претставена со равенката:

$$\theta_{des}(t) = M_0 (1 - e^{-k_{-1} \cdot t}) \quad (5.4)$$

и важи од моментот кога материјалот почнува да се заситува со супстанцата за анализа.

## 5.2 Langmuir - адсорпциона изотерма

Langmuir претставил дека процесот на адсорпција е контролиран од брзините на испарување и кондензација. Во моментот на создавање на рамнотежа, брзините на испарување и кондензација се еднакви [271]:

$$k_1 \cdot c \cdot f(\theta) = k_{-1} \cdot \theta \quad (5.5)$$

Ако се земе во предвид делумно покривање на површината, функцијата на покриеност на површината е дадена како  $f(\theta) = \theta/M_0$ , па равенката 5.5 може да се претстави како:

$$\theta = \frac{M_0 \cdot k_1 \cdot c}{k_1 \cdot c + k_{-1}} = \frac{M_0 \cdot b \cdot c}{b \cdot c + 1} \quad (5.6)$$

каде што  $k_1/k_{-1} = b$  е Langmuir -овата константа на адсорпција.

## 5.3 Дифузионски модел

Ако се разгледаат подобро Фиковите закони [272], брзината на дифузија на одредена супстанца низ единица површина во одредено подрачје на материјалот, таа е пропорционална со градиентот на концентрацијата во тоа подрачје и може да се претстави како:

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} + \frac{dc}{dy} + \frac{dc}{dz} \right) \quad (5.7)$$

каде што  $J$  е флуksот (протокот) на честицата која дифундира,  $D$  е коефициентот на дифузијата,  $c$  е концентрацијата на честицата која дифундира, а  $x$ ,  $y$  и  $z$  се просторните координати. Од нето флуksот на честицата кој е еднаков на промената на концентрацијата, произлегува вториот Фиков закон:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left( D \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left( D \frac{dc}{dz} \right) \quad (5.8)$$

Во долг цилиндар дифузијата е радијална, па со замена на  $x = r \cdot \cos\theta$  и  $y = r \cdot \sin\theta$  се добива [273]:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot D \cdot \frac{dc}{dr} \right) \quad (5.9)$$

Во цилиндар со радиус,  $a$ , граничните услови се:

$$\begin{aligned} c &= c_0, & r &= a, & t &\geq 0, \\ c &= 0, & 0 < r < a, & & t &= 0, \end{aligned}$$

Ако равенката 5.9 се реши за услови кога во системот не е присутна супстанца за анализа, за цилиндар може да се добијат серија на решенија [273]:

$$C(r, t) = c_0 \cdot \left( 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r \cdot \alpha_n)}{\alpha_n \cdot J_1(a \cdot \alpha_n)} \exp(-D \alpha_n^2 \cdot t) \right) \quad (5.10)$$

Со интегрирање на равенката 5.10 како функција од  $r$ , во граници од 0 до  $a$  се добива:

$$M_t = \int_0^a c(r, t) dr = M_{\infty} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-D \cdot \alpha_n^2 \cdot t) \right) \quad (5.11)$$

каде што  $M_t$  е износот на супстанцата која што дифундира во цилиндерот во било кое време  $t$ , а  $M_{\infty}$  е износот после бесконечно време. Ова всушност претставува износот на рамнотежната сорпција [273].

## 5.4 Сорпција

Варрег и соработниците [274] во 1958 година го предложиле моделот на двојна сорпција за да се опишат сорпционите изотерми на молекулите во полимерните матрици. Во "стаклестите" полимери постои дистрибуција на празнини "замрзнати" во структурата. Овие празнини можат да имобилизираат некои од молекулите кои што навлегуваат во полимерната матрица преку сврзување со своите активни страни или со механичко заробување. Поради ова, овој модел се состои од два спротивставени механизми на сорпција: вообичаено растварање и пополнување на празнините. Рамнотежната сорпција може да се изрази како [275-277]:

$$c = c_D + c_H = k_D \cdot C + \frac{c'_H \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (5.12)$$

каде што  $k_D$  е Хенриевата константа,  $C$  е концентрацијата на супстанцата која дифундира,  $c'_H$  е максималното навлегување во празнините,  $b$  е константата на афинитет на празнините,  $c_D$  претставува сорпцијата на честици кои што дифундираат нормално, а  $c_H$  претставува сорпцијата во празнините.

## 5.5 Примена на хемисорпцискиот и дифузискиот модел во анализа на PANI нанокompозитите за сензори

За да се анализира сензорската активност на PANI нанокompозитите, можат да се искористат моделот на хемисорпција и дифузија. Имајќи во предвид дека при контакт на нанокompозитот со одредени молекули или атоми, доаѓа до промена на електричната спроводливост, тогаш за да се анализира сензорската активност на овие нанокompозити, треба да се анализираат зависностите на електричните својства на овие нанокompозити со моделите на хемисорпција и дифузија.

Ако се земе во предвид дека спроводливоста е пропорционална на бројот на спроводливите делови од нанокompозитот, нормализираните струи ќе бидат пропорционални на деловите со неokuпираните делови и поврзано со равенката 5.3:

$$I_{norm}(t) = 1 - \theta(t) = 1 - \frac{M_0 \cdot k_1 \cdot c}{k_1 \cdot c + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 \cdot c + k_{-1}) \cdot t}) \quad (5.13)$$

каде што  $M_0$  е бројот на окупираните делови а  $b=k_1/k_{-1}$ .

Сензорската активност на PANI нанокompозитите може да се претстави како функција на времето  $t$ , во зависност од концентрацијата  $C$  во вид на криви -  $t=f(C)$ , па со фитовање на овие криви може да се добие:

$$I_{norm}(t) = 1 - I_{\infty} \cdot (1 - e^{-t/\tau_a}) \quad (5.14)$$

каде што  $1-I_{\infty}$  е крајната нормализирана струја во присуство на честиците за анализа. Во равенката (5.14)  $\tau_a$  може да се изрази како:

$$\tau_a = \frac{1}{k_1 \cdot c + k_{-1}} \quad (5.15)$$

Во зависност од видот и природата на честицата за анализа, струите можат да се намалуваат или пак да растат со зголемување на концентрацијата, па ако се споредат равенките 5.13 и 5.14, се добива:

$$I_{\infty} = \frac{M_0 \cdot b \cdot c}{b \cdot c + 1} \quad \text{и} \quad (5.16)$$

$$I_{norm}(t) = 1 - I_{\infty} \cdot e^{-t/\tau_a} \quad (5.17)$$

каде што  $I_{\infty}$  е вредност која што варира во зависност од примерокот и претставува фитувана константа од кривите  $t=f(C)$ . Вредностите  $\tau_a$  и  $\tau_d$  се временските константи за адсорпцијата и десорпцијата и ги претставуваат фитуваните вредности на  $I_{\infty}$  и се смета дека не се зависни од концентрацијата [269, 278].

Ако се разгледа моделот на дифузија во PANI нанокompозитите, адсорбцијата настанува на површината на композитот. Поради својата фибриларна структура, PANI поседува поврзана мрежеста структура од нановлакна. За да се опише транспортниот процес кај овие влакна, може да се искористи предходно прикажаниот модел за дифузија во цилиндар. Како што е објаснето во предходните поглавја, постои пренос на полнежи помеѓу PANI и наноструктурите во PANI матрицата [279]. Одговорот на сензорите се базира на дедопирање на нанокompозитот и намалување или зголемување на преносот на електрицитет. Спроводливоста низ овие филмови би требало да биде линеарна и пропорционална на концентрацијата на допантот (честицата за анализа) DP, која пак е еднаква на почетната концентрација на допантот  $DP_0$  минус изреагираниот допант [4]. Се смета дека сензорскиот механизам е базиран на реакција помеѓу честицата за анализа и киселинскиот допант во PANI матрицата. Се смета дека секоја молекула или пак атом кој што ќе дифундира во PANI матрицата, ќе изреагира со киселинскиот допант во матрицата. Спроводливоста на PANI нанокompозитот може да се претстави како:

$$\sigma \propto [DP] = [DP]_0 - [\text{честица за анализа}] \quad (5.18)$$

Потпирајќи се на овој израз и на равенката 5.11, нормализираната струја може да се изрази како:

$$I_{norm}(t) = 1 - \frac{[\text{честица за анализа}]}{[DP]_0} = 1 - \frac{M_\infty}{[DP]_0} \cdot \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-D \cdot \alpha_n^2 \cdot t)\right) \quad (5.19)$$

каде што  $D$  и  $\alpha$  се константи од фитируваните податоци од кривите.

Поради вметнување на честичките за анализа во полимерниот синџир, може да се зголеми растојанието помеѓу полимерните синџири, а како резултат на ова доаѓа до намалување на електричната спроводливост на полимерната матрица. Оваа спроводливост на полимерната матрица може да биде изразена преку експоненцијална форма [280, 281]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\beta \cdot \delta) \quad (5.20)$$

каде што  $\sigma_0$  е експоненцијален коефициент,  $\beta$  е тунелирачкиот коефициентот на електроните, а  $\delta$  е растојанието за премин на електроните.

Времето за релаксација на нанокмпозитот може да биде многу помало од дифузијата и може да трае и до неколку часа [282]. Поради ова нормализираната струја кај PANI нанокмпозитите може да се изрази како:

$$I_{norm}(t) = \exp\left[-\Delta\delta_\infty \beta M_\infty \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-D \cdot \alpha_n^2 \cdot t)\right)\right] \quad (5.21)$$

каде што  $\Delta\delta_\infty$  претставува максималното растојание помеѓу полимерните синџири.

Споредбено со Langmuir-овиот модел, стандардната девијација кај дифузискиот модел е околу 5 % и е помала од онаа на Langmuir-овата изотерма. Меѓутоа, грешката на фитирување кај дифузискиот модел е за 76 % помала од онаа кај Langmuir-овиот модел, па овој модел се покажува како подобар модел за анализирање на сензорската активност на PANI нанокмпозитите [283].

# ГЛАВА 6

## 6. Опис на експериментот

### 6.1 Истражувачки проблем

Грижата за околината т.е. екологијата добиваат сè поголемо значење во модерниот свет и претставуваат еден од начините за обезбедување на одржлив развој на општеството. Еден од најголемите проблеми за човештвото претставува загадувањето на водите на планетата. Со правилно следење на загадувањето на водите за пиење, загадувањето на езерата и морињата, може да се спречи изумирање на голем дел од животинскиот и растителниот свет. Поради овој проблем, дел од научните истражувања се насочени кон пронаоѓање на нови начини за следење на загадувањето. Во истражувачкиот проблем на оваа докторска дисертација опфатена е можноста за добивање на електроспроводлив нанокмпозит кој би се применувал во изработката на сензори. Овие сензори би имале толку голема осетливост што би забележале промена на рН вредноста на течната средина, ако во неа има присуство на многу мали количини на штетни елементи.

### 6.2 Предмет на истражување

Првата фаза од предметот на истражување на оваа докторска дисертација е развивање на електрохемиска постапка за добивање на нанокмпозити од полианили кои под дејство на наночестици од графен и јаглеродни наноцевки би имале значително подобрени својства во однос на чистиот полимер. Во истражувањето ќе бидат опфатени и изработката на различни типови на нанокмпозити, ќе бидат утврдени условите при кои се добива најквалитетен нанокмпозит и ќе биде селектиран најдобриот нанокмпозит за изработка на сензорот. Во втората фаза опфатена е постапката за нанесување на овие нанокмпозити директно врз комерцијални електроди кои би имале улога на сензори за детектирање на промена на рН вредност на течна средина. Дел од истражувањето ќе бидат и експериментите за проверка на функцијата на нанокмпозитот во улога на сензор и ќе бидат утврдени зависностите на промената на одредени параметри на сензорот, во зависност од промената на рН вредноста на течната средина.



### 6.3 Цели и задачи на истражувањето

*Примарната цел* на ова научно истражување е збогатување на теоријата со нови сознанија од областа на наноматеријалите, а особено од областа на нанокомпозитите. Целта е добивање на сензор со многу голема осетливост за да може да изврши детекција на штетните елементи во водените средини, а со промена на неговиот стандарден потенцијал, преку електронски уред да ја прикажува промената на рН вредноста на средината.

За исполнување на примарната цел, потребно е да бидат определени својствата на нанокompозитите и неговата интеракција со електронскиот уред при обработка на податоците.

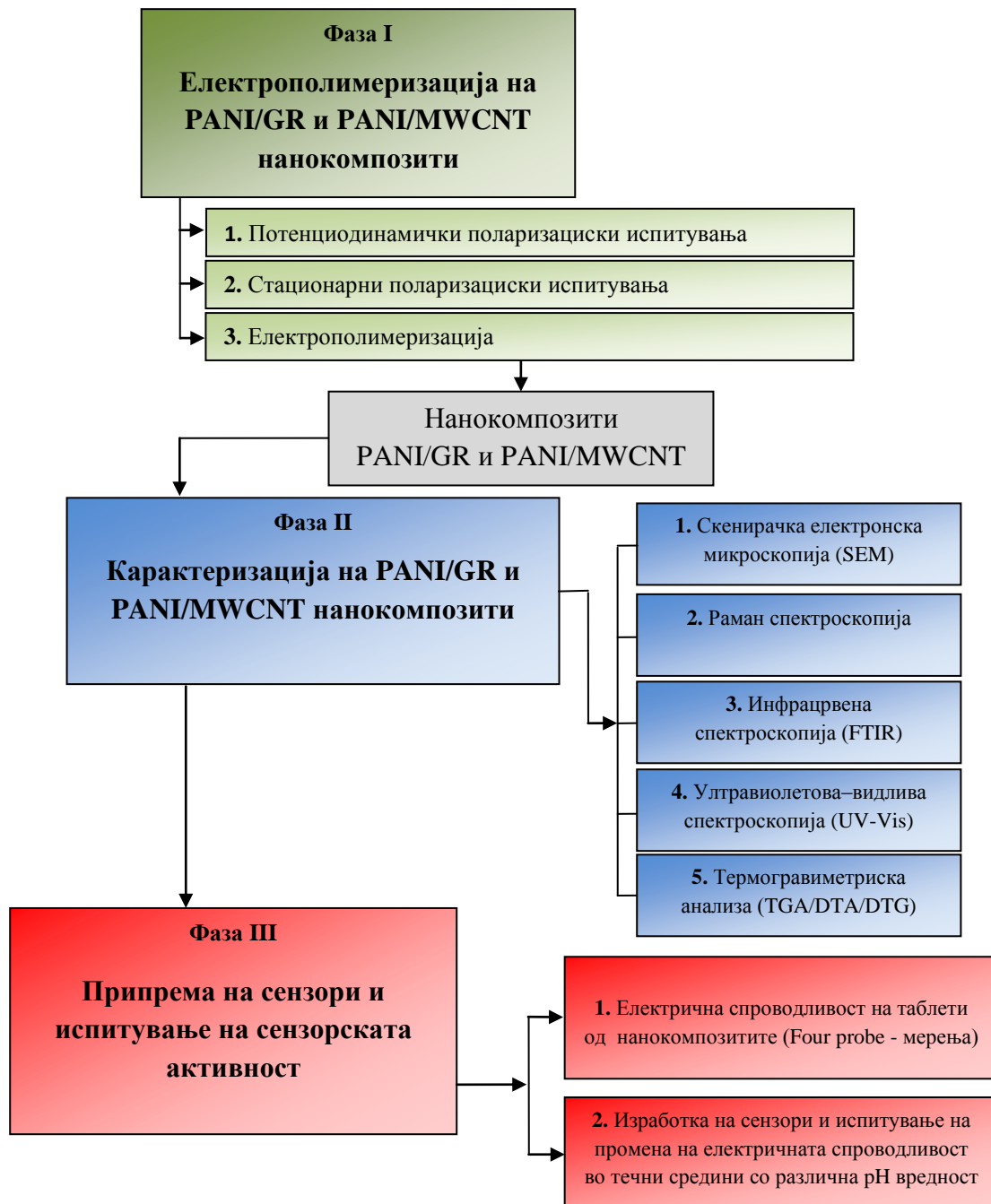
*Задачите* на ова истражување се добивање на електроспроводлив нанокompозит и изработка на сензор од него. За таа цел, потребно е да се утврдат условите при кои ќе се добие тој нанокompозит. Овие услови опфаќаат процесни параметри како што се температурата на електрохемиската постапка, концентрацијата и составот на електролитот, квалитетот и структурата на јаглеродните наноматеријали и вредноста на потенцијалот. Ќе биде утврдено кои вредности на овие процесни параметри се најдобри за добивање на квалитетен нанокompозит со задоволителен принос и својствата кои би му овозможиле примена во изработка на сензори.

### 6.4 Значење на истражувањето

Ако се земе во предвид големината на основниот материјал од кој треба да се изработи сензорот – графен и јаглеродни наноцевки и добивањето на нанокompозитот од нанодимензиониран електроспроводлив полимер кој треба да поседува инзворедни својства за да може да се изработи сензор, проблемот на ова истражување е многу комплексен. Имплементирање на добиениот сензор во пракса би довело до голем бенефит за човештвото, а посебно за нашата држава во која има голем број фабрики кои вршат постепено загадување на водите, а тоа не може да се утврди со опремата која денес стои на располагање. Бенефитот би бил тоа што со навремено откривање на загадувањето на водите, може да се спречи проширувањето на овој процес и да се намалат трошоците за пречистување на овие води за кои ако не се превземе нешто предвреме, потоа би било касно да се интервенира. Ваквиот пристап би овозможил намалување на загадувањето на водените средини, со што би ги заштитиле животинскиот и растителниот свет во езерата и реките, а со тоа би се подобрил и животот на луѓето и тие не би морале да се грижат за нивниот опстанок во иднината.

## 6.5 Шема на истражувањето

На сликата 6-1 е прикажана шемата според која е извршено истражувањето во рамките на оваа докторска дисертација. Според шемата, истражувањата се состојат од три основни фази: I) електрополимеризација на PANI во присуство на CNS II) карактеризација на структурата и својствата на добиените нанокompозити базирани на PANI/CNT и PANI/GR, III) завршни испитувања за сензорската активност на овие нанокompозити. Во понатамошниот текст ќе бидат разгледани сите три фази на истражувањето посебно.



Слика 6-1 Шема на истражувањето

### 6.5.1 Фаза 1 - Електрохемиски испитувања

Првата фаза од истражувањето се состои од електрохемиски постапки кои опфаќаат стационарни и потенциодинамички поларизациски мерења. Со помош на овие мерења се утврдени параметрите (струја и потенцијал) кои што се резултат на оксидоредукциски процеси при полимеризација на полианилинот. По утврдување на работните параметри од податоците добиени од поларизациските мерења, извршена е електрохемиска полимеризација (синтеза) на нанокompозити базирани на PANI/GR и PANI/MWCNT, кои се предмет на истражување во оваа докторска дисертација.

Стационарните електрохемиски мерења и електрополимеризацијата на нанокompозитите се изведени со помош на високоструен потенциостат/галваностат WENKING HC 500 кој што е прикажан на слика 6-2 а. Келијата претставува три-електроден систем (слика 6-2 б) која што се состои од работен електролит, платински плочки како работна и спротивна електрода кои што имаат површина од  $10 \text{ cm}^2$  и референтна SCE. Електрополимеризацијата на полианилинот во сите експерименти е извршена во стандардна електрохемиска келија со капацитет од 250 ml.

Потенциодинамичките мерења се извршени со помош на потенциостат/галваностат AMEL 2053, генератор на функции AMEL 568 и компјутерскиот софтвер Softassist 2.0. И кај овој систем, мерењата се извршени во келија со три електроди, која се состои од платинска плочка како работка електрода, платинска мрежа како спротивна електрода и стандардна каломелова електрода како референтна.

Стационарните поларизациски мерења се изведени во работен електролит кој содржи 0.1 M Анилин и 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Целта на овие мерења е да се добие поларизациска крива, т.е. зависност на промена на струјата од потенцијалот. Со следење на оваа промена се определува при кои услови ќе биде извршена електрополимеризацијата на PANI. Мерењата се изведувани во подрачје на потенцијалот од 0 до 2 V со чекор од 0.1 V, а како референтна електрода е користена SCE. За секоја промена на потенцијалот е регистрирана струјата по нејзино урамнотежување во системот за време од една минута.

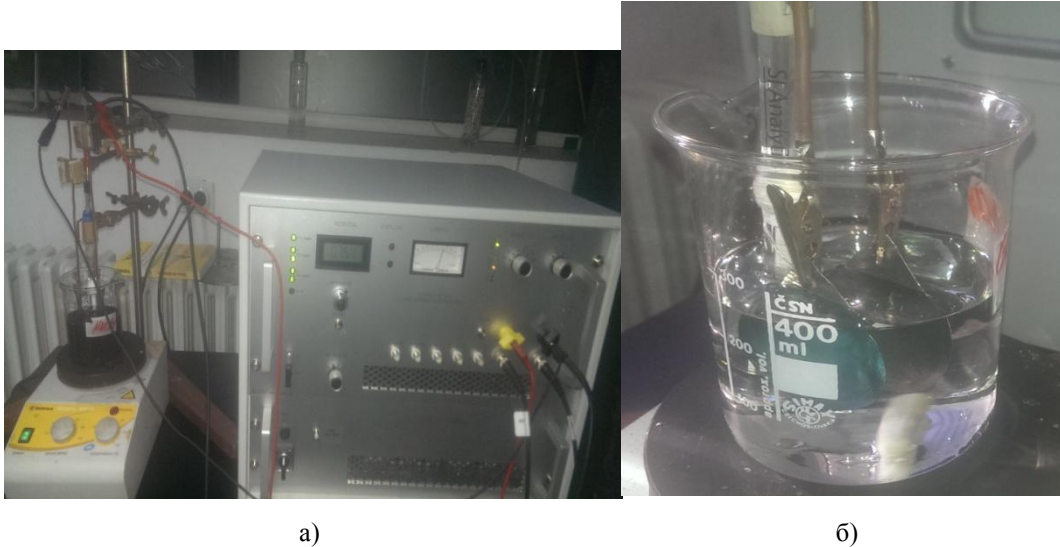
Потенциодинамичките мерења се извршени во електролит кој што содржи 0.1 M Анилин и 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  како и во електролити кои што содржат 0.1 M Анилин + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + јаглеродна наноструктура.

За електрополимеризација на нанокompозитите користен е еден тип на електролит кој се состои од воден раствор на 0.1 M Анилин + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + CNS.

Во текот на експериментите како јаглеродни наноструктури користени се хемиски модифициран графен (GR-COOH) и хемиски модифицирани повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT-COOH). Првичните испитувања на системите се извршени со концентрација на овие јаглеродни наноструктури од 1 и 10 %, меѓутоа по изведените испитувања на системите, концентрацијата од 10 % е елиминирана, што е во согласност и со литературата [246, 247, 251, 252]. Во останатиот дел од експериментите, концентрацијата на овие јаглеродни наноструктури е варирана од 1, 2 и 3 % во однос на масата на анилинот во електролитот, при што се направени 7 електролити од кои се из-

работени нанокompозитите. Едниот електролит не содржи јаглеродна наноструктура, па добиен е чист полианилин кој што служи за споредба на добиените нанокompозити.

Освен типот и концентрацијата на јаглеродните наноструктури, во текот на експериментите менувано е и времето на таложење од 40 и 60 минути.



Слика 6-2 а и б. а) Линија за електрохемиски испитувања и б) Келија за електрохемиски испитувања

Анализирајќи го литературниот преглед [167-169], јаглеродната наноструктура може да биде внесена во полимерната матрица на два начина: (1) со наносување на електрода па потоа полимеризација на полианилинот врз електродата и (2) со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и полимеризација на полианилинот врз електродата директно од суспензијата. Овие два начина се искористени и во изработка на експериментите од овој труд.

Правејќи комбинации од времето, типот и концентрацијата на јаглеродните наноструктури, начинот на внесување на јаглеродната наноструктура во полимерната матрица, изработени се голем број на експерименти. Од сите овие експерименти, за целта на оваа докторска дисертација се селектирани најдобрите примероци и се прикажани во табелите 6-1 и 6-2.

Постапката на електрохемиска полимеризација се изведува при константен напон (потенциостатски,  $U = \text{const.}$ ), со цел да се добие потребната емералдинска база која што може да биде спроводлива [15, 17]. Јачината на напонот изнесува  $U = 0.75 \text{ V}$ . Овој напон е определен од потенциодинамичките и потенциостатските испитувања на системот.

Целта на оваа постапка е по електрохемиски пат да се оствари оксидација на мономерот (анилин) и формирање на полимер (полианилин), кој што по пат на нековалентно сврзување со модифицираните MWCNT-COOH и GR-COOH, ќе формираат нанокompозит врз работната електрода (анода).

Табела 6-1

Експ.	Концентрација на CNS (%)	Начин на нанесување на CNS	Време
PANI	0	филм	40
KG1	1	филм	40
KG2	1	електрода	40
KG3	2	филм	40
KG4	2	електрода	40
KG5	3	филм	40
KG6	3	електрода	40
KG7	1	филм	60
KG8	1	електрода	60
KG9	2	филм	60
KG10	2	електрода	60
G11	3	филм	60
KG12	3	електрода	60

Табела 6-2

Експ.	Концентрација на CNS (%)	Начин на нанесување на CNS	Време
KC1	1	филм	40
KC2	1	електрода	40
KC3	2	филм	40
KC4	2	електрода	40
KC5	3	филм	40
KC6	3	електрода	40
KC7	1	филм	60
KC8	1	електрода	60
KC9	2	филм	60
KC10	2	електрода	60
KC11	3	филм	60
KC12	3	електрода	60

Јаглеродните наноструктури се модифицирани по стандардна постапка за оксидација на недовршените јаглеродни врски во графенските слоеви и на местата каде што има дефекти во структурата [113]. За таа цел јаглеродните наноструктури се третирали во концентриран раствор на  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  во сооднос 3:1. Јаглеродните наноструктури се внесени во растворот за време од 6 h, а за подобра дисперзираност и контакт со киселината, растворот е мешан со магнетна мешалка со 600 врт./мин. Бидејќи овие јаглеродни наноструктури имаат многу голема инертност спрема киселините, за катализација на реакциите, растворот е загреан на 70 °C. По завршување на процесот на модификација, суспензијата е третирана со центрифугирање на 5000 врт./мин. и одделена е цврстата од течната фаза. На крај цврстата фаза е промиена со врела (сооднос s:l = 1:10), а потоа е промиена со ладна вода (сооднос s:l = 1:20). На овој начин добиени се модифицирани јаглеродни наноструктури со сврзани COOH врски.

Со цел да се види влијанието на прочистување на јаглеродните наноструктури, првично е прочистена одредена количина на графен со  $H_2O_2$  и HF.

Постапката се состои од следните чекори:

1. Третирање на графенот со 10 % -ен  $H_2O_2$  (сооднос s:l = 1:30)
2. Промивање на графенот со дестилирана вода
3. Промивање на графенот со врела вода
4. Третирање на графенот со концентрирана HF (сооднос s:l = 1:15)
5. Промивање на графенот со дестилирана вода

По испитување на влијанието на прочистувањето врз процесот на електрополимеризација, решено е во понатамошните експерименти да не се прави оваа постапка, па не е извршено прочистување и на јаглородните наноцевки. Овие резултати се прикажани во следното поглавје (Глава 7).

Анилилот – 99.5 % пред да се користи за изработка на електролитот, се прочистува со процес на дестилација.

Подготовката на електролитот се одвива по следниот редослед:

1. Создавање на воден раствор од 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. Додавање на анилилот во растворот капка по капка за да се добие раствор кој ќе содржи 0.1 М анилин и негово мешање (600 грм) за време од 30 минути со магнетна мешалка.
3. Додавање на MWCNT-COOH и GR-COOH во гореспоменатиот сооднос (во зависност од типот на експериментот). Исто така овие раствори кои што содржат GR-COOH и MWCNT-COOH се подложени на ултразвук за време од 30 минути, со цел да се добие добра дисперзираност на наноструктурите низ електролитот, пред да се почне со електролизата. Кај експериментите кај кои наноструктурата е нанесена директно врз електрода, пред нанесувањето направена е водена суспензија од дестилирана вода и јаглородната наноструктура и истата е подложена на ултразвук од 30 минути. Потоа оваа суспензија со помош на пипета е нанесена врз електродата во вид на капка и рамномерно е распределена врз целата нејзина површина.

За време на електролизата, електролитот се меша со помош на магнетна мешалка за да се создаде подобар дотур на јоните од електролитот до електродната површина, да се спречат негативните дифузиони влијанија врз самата електрода и на тој начин да се постигне поголема ефикасност на процесот. Во текот на експериментите брзината на вртење на магнетната мешалка е 200 врт/мин.

Материјалот кој се добива се таложи на работната електрода (анодата), бидејќи полимеризацијата на PANI претставува процес на оксидација. По завршување на процесот, нанокомполитниот депозит (филм) се отстранува механички од електродата, се промива со дестилирана вода со цел да се отстранат несаканите нечистотии од електролитот и заостанатиот анилин на површината на композитот и се суши на воздух.

Добиените нанокомполити се со светла зелена боја што на прв поглед укажува дека е добиена спроводливата емералдинска сол директно врз електродата без дополнителен процес на киселински допинг. Ова се јавува поради фактот што при самата полимеризација на полианилилот, тој е под влијание на допинг од сулфурните јони во електролитот што потекнуваат од сулфурната киселина. За зголемување на спроводливоста на добиените нанокомполити, согласно литературата од Глава 1, добиените нанокомполити се третирали со 0.1 М воден раствор на HCl за време од 24 h, со цел да се изврши дополнително допингување на полианилинската фаза од нанокомполитот.

## 6.5.2 Фаза 2 - Методи на истражување

За примена на нанокompозитите во добивањето на сензор за детектирање на рН вредноста на водени средини, неопходно е да се изврши нивна карактеризација со цел да се оцени дали овие материјали ги поседуваат потребните својства за да се направи сензорот. Во зависност од методите кои се користат за карактеризација на примероците, тие можат да се поделат на **квантитативни** и **квалитативни**. За определување на физичко-хемиските својства на нанокompозитите, ќе бидат искористени најразлични квалитативни методи како што се:

1. Стационарни поларизациски мерења
2. Потенциодинамички поларизациски мерења (CV)
3. Скенирачка електронска микроскопија (SEM)
4. ATR-FTIR спектроскопија
5. Раман спектроскопија
6. Ултравioletова видлива спектроскопија (UV-Vis)

За оценување на термичката стабилност на графенот и полимерот ќе биде применета квантитативната Термогравиметриска анализа (TGA/DTA).

За да се оцени квалитетот на добиените нанокompозити од графен, јаглеродни наноцевки и полимер, ќе биде испитана нивната електрична спроводливост.

Добиените резултати од предходно споменатите специфични техники на испитување, понатаму ќе бидат обработени со општите научни методи. Резултати ќе бидат анализирани со помош на методите на анализа и синтеза, а ќе биде извршена и дескрипција на појавите кои се случуваат во текот на експериментите. Потоа ќе биде извршена генерализација на добиените резултати, а со помош на компаративниот метод ќе бидат споредени со други резултати кои се добиени и презентирани во научната литература од ова поле. Понатаму, за појасна презентација на генерализираните резултатите и донесување на правилни заклучоци, ќе бидат искористени дедуктивните и индуктивните научноистражувачки методи.

### 6.5.2.1 Скенирачка електронска микроскопија (SEM)

Скенирачката електронска микроскопија се користи за испитување на површината на примерокот, со помош на високоенергетски сноп од електрони. При взаемна интеракција помеѓу атомите во примерокот и електроните од електронскиот сноп, настанува повратен зрак, кој се детектира и се трансформира во слика со помош на електронски уреди [284]. Со SEM може да се утврдат површинските детали, хомогеноста и структурата на испитуваниот примерок, може да се добие тродимензионална претстава за структурата и да се определат некои електрични својства на примерокот.

SEM анализата е извршена со цел да се утврди морфологијата и микроструктурата на испитуваните нанокompозити. Исто така, од SEM снимките може да се процени за поврзаноста помеѓу полимерната матрица – PANI и јаглеродните наноструктури и може да се претпостави за степенот на нивна интеракција. Со методата на

SEM-EDS може да се определи и елементарниот состав на површината на испитуваниот примерок [285]. Сепак, за поексплицитно утврдување на степенот на интеракција помеѓу компонентите на нанокompозитите користени се предходно наведените спектроскопски методи.

За испитување на добиените нанокompозити користен е скенирачки електронски микроскоп (SEM) - FEI Quanta 2000 со секундарен електронски детектор и забрзувачки напон од 30 kV.

### 6.5.2.2 *Раман спектроскопија*

Раман спектроскопијата претставува молекуларна спектроскопија со која преку следење на нееластично расеаната светлина, може да се идентификуваат вибрационите (фононски) состојби на молекулите во примерокот. Со овие податоци може да се добијат информации поврзани со молекулите, односно може да се следат промените во структурата на молекуларните врски [286-288].

Во овој труд, со Раман спектроскопијата определено е присуството на различните модификации кои што се настанати во испитуваните примероци. Во зависност од регистрираните Раман пикови, може да се воочат модификациите на структурата на конститuentите на нанокompозитот, а со тоа и да се утврди степенот на интеракција помеѓу нив. За споредба и полесно утврдување на структурните модификации, освен на нанокompозитите, направено е снимање на Раман спектарот и на чистите материјали (PANI, MWCNT-COOH и GR-COOH).

Раман спектрите се снимани со конфокален Raman спектрометар (Lab Ram ARAMIS, Horiba JobinYvon) кој работи со ласер на 532 nm.

### 6.5.2.3 *Инфрацрвена спектроскопија (FTIR)*

Оваа метода овозможува анализа на смеси со повеќе компоненти, при што може да се определи квантитативниот сооднос на компонентите, степенот на интеракција помеѓу нив, карактерот на врските итн. [289]. Во поново време се користат инструменти кои што работат на принцип на интерферометар. Наместо излезен спектар, овие инструменти даваат интерферограм. Овој интерферограм со помош на компјутерска обработка со математички Фуриеови трансформации може да се преведе во спектрален облик. Поради тоа оваа метода се нарекува *Инфрацрвена спектроскопија со Фуриеова трансформација (FTIR)* [290].

Оваа инструментална метода е користена за да се испитаат карактеристичните врски во самите конститuentи на нанокompозитите, како и врските кои што настапуваат помеѓу нив. За споредба на добиените резултати, покрај испитуваните нанокompозити, испитани се и примероците од чистите компоненти (PANI, MWCNT-COOH и GR-COOH).



FTIR спектроскопијата е изведена со помош на инструментот Perkin Elmer spectrum 100 system, во подрачје од 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  со 124 скенирања.

#### 6.5.2.4 Ултравioletова-видлива спектроскопија (UV-vis)

UV-Vis е техника која се заснова на екситација на електроните од атомите или молекулите од дејство на ултравioletова светлина или светлината во подрачјето на видливиот спектар и блиската инфрацрвена светлина. Со оваа техника може да се мери апсорпцијата или пак рефлексијата која што настанува од страна на атомите и молекулите, под дејство на ултравioletовата и видливата светлина [291].

UV-Vis заедно со FTIR се едни од најкористените техники за карактеризација на наноматеријалите, а особено се користат за карактеризација на нанокomпозитите и детекција на создадените врски помеѓу компонентите на нанокomпозитите.

Испитувањата се изведени со помош на JASCO V-570 UV-VIS-NIR спектрометар, во подрачје од 200 до 900 nm со брзина од 200 nm/мин.

#### 6.5.2.5 Термогравиметриска анализа (TGA/DTA)

Термалната анализа се користи за определување на голем број термички својства на материјалите како што се: енталпија, специфичниот топлински капацитет на материјалот, коефициентот на топлинско ширење, реакции во цврста фаза, реакции на термичко разложување, фазни промени и уште многу други својства. Едни од најкористените термални анализи се TGA и DTA. Ако се споредат TGA со DTA, со првата се регистрира промена во материјалот со промена на масата, додека кај втората може да се регистрира промена во материјалот и без промена на масата, како на пример промена на кристалната структура, топење и т.н [292].

Во интерес на определување на термалната стабилност на добиените нанокomпозити, TGA/DTA е извршена со Perkin Elmer PYRIS Diamond Thermogravimetric /Differential Thermal систем. Примероците се загревани во атмосфера на инертен гас (азот), во температурен интервал од 30 до 800  $^{\circ}\text{C}$  со брзина на загревање 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 6.5.3 Фаза III - Подготовка на наносензорот и испитување на сензорската активност

Во третата фаза од истражувањето извршени се испитувања на електричната спроводливост на добиените нанокomпозити. За таа цел првично се направени пресувани таблети од нанокomпозитит. Овие таблети се испитувани со помош на Four probe методата за определување на електричната спроводливост. Таблетките се прикажани на слика 6-3.



**Слика 6-3** *Таблетки изработени од нанокompозити на PANI/GR-COOH и PANI/MWCNT-COOH*

За изработка на таблетките користен е полиран челичен калап со кружен дијаметар. Дијаметарот на таблетките е 5 mm. За пресување на таблетките користен е притисок од 10 KN и температура на печење од 110 °C. Температурата на печење е определена од термогравиметриските анализи, додека притисокот на пресување е земен од литературни сознанија [293].

Од како е испитана електричната спроводливост на нанокompозитите, вториот дел од третата фаза кој воедно претставува и завршен експеримент на оваа докторска дисертација е определување на промената на електричната спроводливост на нанокompозитите во зависност од pH вредноста на течната средина. За оваа цел нанокompозитите се нанесени на комерцијални златни електроди со точно определена површина. Бидејќи во првичните испитувања нанокompозитите се добиени врз платински електроди, за нанесување врз златните електроди, повторно се направени стационарни поларизациски испитувања за да се одреди потенцијалот на полимеризација врз овие електроди. Овие електроди се прикажани на слика 6-4.



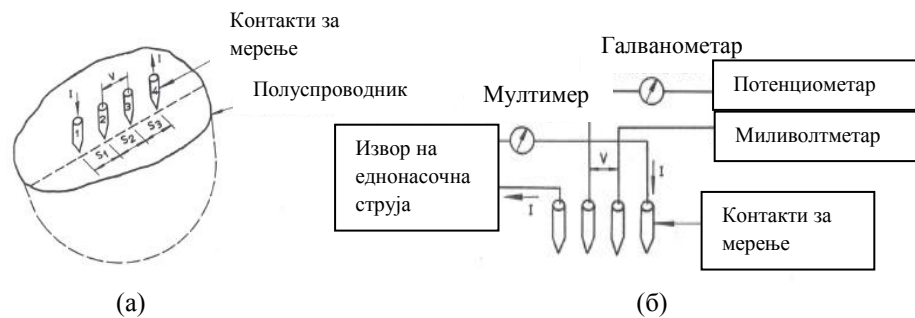
**Слика 6-4** *Комерцијални златни електроди за определување на промената на електричната спроводливост на нанокompозитите во зависност од pH вредноста на течната средина*

### 6.5.3.1 Four probe метода за определување на електрична спроводливост

Многу од денешните техники за испитување на спроводливоста на полупроводниците, не ги задоволуваат потребните стандарди. Овој факт се заснова на тоа што помеѓу металната површина на контактот за мерење и површината на полупроводникот настануваат корегирања во електрицитетот. Исто така на површината на еден од контактите за мерење може да се генерира поголемо количество на електрицитет и со тоа да направи разлика во мерење на вкупната спроводливост на примерокот. Four probe методата ги надминува овие недостатоци и нуди неколку предности во од-

нос на мерење на електричната спроводливост на материјалите. Оваа метода може да се користи за мерење на материјали со најразлична големина и форма, било тие да се полупроводници или спроводници. Единствен недостаток кај оваа метода е тоа што не може да се измерат високи отпорности. Моделот за мерење на Four probe е прикажан на слика 6-5 а, а електричното коло за оваа метода е прикажана на слика 6-5 б.

Начинот на мерење кај оваа метода е многу едноставен. Врз површината на примерокот се поставуваат 4 електроди кои се наоѓаат на еднакво растојание една од друга. Помеѓу надворешните две електроди се пропушта да тече струја, а се мери разлика во падот на потенцијалот помеѓу внатрешните две електроди [294].



Слика 6-5 а) Модел на Four probe методата и б) Електрично коло за мерење на отпорноста

Електричната отпорност на материјалот може да се определи со користење на следната равенка:

$$\rho_0 = \frac{V}{I} \cdot 2\pi S \quad (6.1)$$

каде што  $\rho_0$  е електричната отпорност на примерокот,  $V$  е измерениот напон помеѓу електродите 2 и 3,  $I$  е измерената струја помеѓу електродите 1 и 4, а  $S$  е растојанието помеѓу две соседни електроди (слика 6-5а). Оваа равенка важи само кога растојанието помеѓу сите електроди е еднакво  $S_1=S_2=S_3=S$  и кога станува збор за тенки филмови со дебелина до 1 mm и ширина до 3 mm. За мерење на електричната спроводливост на материјали со дебелина од над 1 mm и ширина од над 3 mm мора да се земе во предвид и дебелината на примерокот ( $t$ ) и ширината на примерокот ( $w$ ), па равенката 6.1 ја добива формата [181]:

$$\sigma = \left[ \frac{I}{V} \cdot \frac{S}{w \cdot t} \right] \quad (6.2)$$

Електричната спроводливост на добиените нанокмпозитни таблети е анализирана со 4 Probe Method, користејќи Келвин метод со четири точки и LakeShore 7507 систем и Hall Measurement System version 2.3.0 software.

### 6.5.3.2 Two probe метода за определување на електрична спроводливост

Друга техника која што се користи за определување на електричната спроводливост на материјалите е Two probe методата. За разлика од Four probe методата, оваа метода има широк опсег на мерење и може да се користи за определување на отпорноста на изолатори, полупроводници и спроводници. Во табела 6-3 се прикажани подрачјата кои може да се измерат со оваа техника [295].

Начинот на мерење е многу поедноставен за разлика од Four probe методата и се состои од пропуштање на еднонасочна струја низ примерокот преку два краеви. При преминување на струјата низ примерокот кој што има одредена специфична отпорност, настанува промена на струјата и напонот.

Табела 6-3 Опсег на мерење на отпорноста и спроводливоста кај Two probe методата

Материјал	Отпорност [ $\Omega \cdot m$ ]	Спроводливост [S/m]
Изолатори	$10^6$ до $10^{17}$	$10^{-18}$ до $10^{-7}$
Полупроводници	$10^{-3}$ до $10^5$	$10^{-6}$ до $10^3$
Спроводници	$10^{-9}$ до $10^{-2}$	$10^2$ до $10^8$

Оваа промена може да се регистрира со било кој мултиметр и при тоа да се определи отпорноста на примерокот  $R$  која што е претставена како:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{w} \cdot t = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (6.3)$$

Каде што  $\rho$  е специфичната отпорност на материјалот ( $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ ),  $L$  е должината на материјалот,  $w$  е ширината на материјалот а  $t$  е дебелината.  $A=w \cdot t$  и претставува пресекот на површината на примерокот.

Со мерење на отпорноста на примерокот  $R$ , при познати должина, ширина и дебелина, може да се определи специфичната отпорност на материјалот  $\rho$ :

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (6.4)$$

а од таму може да се определи и специфичната спроводливост на материјалот  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6.5)$$

На сликата 6-6 е прикажан моделот за мерење со Two probe методата.



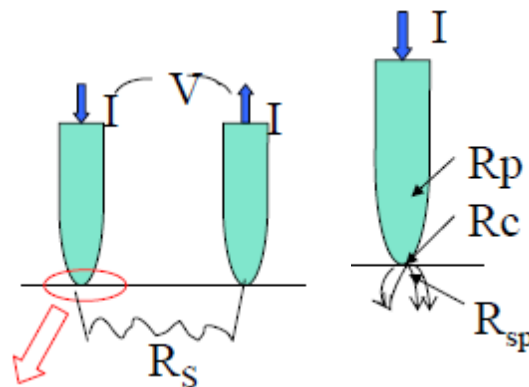
Слика 6-6 а) Модел на Two probe методата

Ова е одлична техника за мерење на електричната спроводливост на полупроводници како што се полимерните матрици или нанокomпозити изработени од нив, меѓутоа има и недостатоци.

Еден од главните недостатоци кај оваа техника е тоа што мерената отпорност е составена од повеќе компоненти како што се отпорноста на примерокот ( $R_s$ ), контактната отпорност која што се јавува помеѓу контактите за мерење и примерокот ( $R_c$ ), расејувачката отпорност т.е. струјата што се губи со расејување низ примерокот ( $R_{sp}$ ) и отпорноста на контактот од инструментот  $R_p$ . Од овде вкупната отпорност може да се претстави како  $R_T$ :

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (6.6)$$

На сликата 6-7 се претставени составните компоненти на вкупната отпорност.



Слика 6-7 Составни компоненти на вкупната отпорност кај Two probe методата

$R_c$  и  $R_{sp}$  неможат да се одредат што значи дека специфичната отпорност ( $\rho$ ) не може да се пресмета преку промената на напонот ( $V$ ) па од тука и не може да се определи нејзината точна вредност. За оваа цел се користи методата Four probe. Предност кај оваа техника е што при мерењето, факторот на корекција е речиси ист кај сите мерења а параметрите  $R_c$  и  $R_{sp}$  се многу мали и речиси занемарливи. Поради тоа оваа техника е идеална за мерење на промената на електричната отпорност која што промена е апсолутна вредност и може многу едноставно да се определи [296].

### 6.5.3.3 Мерење на сензорската активност на PANI/GR-COOH и PANI/MWCNT-COOH наноконпозитите

Во последната фаза од испитувањата, мерена е сензорската активност на добиените наноконпозити. За оваа цел, користени се комерцијални златни електроди врз кои се нанесени наноконпозитите. Електродите се од компанијата DropSens и се од типот IDEAU200. Површината на овие електроди изнесува  $25 \text{ mm}^2$ .

При овие мерења единствена разлика од предходните експерименти е само видот на електродите кои се користени при електрополимеризацијата, додека сите останати параметри се исти. По извршените стационарни поларизациски испитувања, забележано е дека настанува поместување на потенцијалот кон попозитивни вредности. Овие резултати се прикажани во Глава 7. По нанесување на филмот од наноконпозит врз златните електроди, извршен е дополнителен допинг со 0.1 М раствор на HCl, и електродите се оставени да се сушат 24 h на собна температура. После сушењето, електродите се пресуваат на температура од 110 °C и притисок од 5 kN. Притисокот во оваа фаза е намален поради помалата дебелина на филмот од наноконпозитиот и со цел да не настане оштетување на носачот на електродите.

Откако електродите се пресувани, по стабилизација од 24 h, мерена е промената на електричната спроводливост во раствори со различна pH вредност од 4, 7 и 10. Бидејќи овие електроди претставуваат двоелектроден систем, за мерење на промената на електричната спроводливост во зависност од pH вредноста на растворот користен е методот на две проби (two probe method).

Главната цел на оваа докторска дисертација е да се изработат сензори кои би се применувале во реални услови за мерење на промената на pH вредноста на морињата и океаните. Бидејќи pH вредноста на морињата и океаните се движи во вредности од 8 до 8.3, направени се испитувања на сензорската активност на овие наноконпозити во тесно подрачје од 7.8 до 8.5, со цел да се види како тие ќе се однесуваат во реални услови.

Мерењата во оваа завршна фаза на експериментите се извршени со помош на инструментот YH187 Digital Meter Electrical Auto Multimeter High Accuracy DMM True RMS AC/DC OHM Tester, а електродите се поврзани за инструментот со специјален кабел за електрични мерења на овие комерцијални електроди, кој е доставен од фирмата од каде што се изработени електродите.

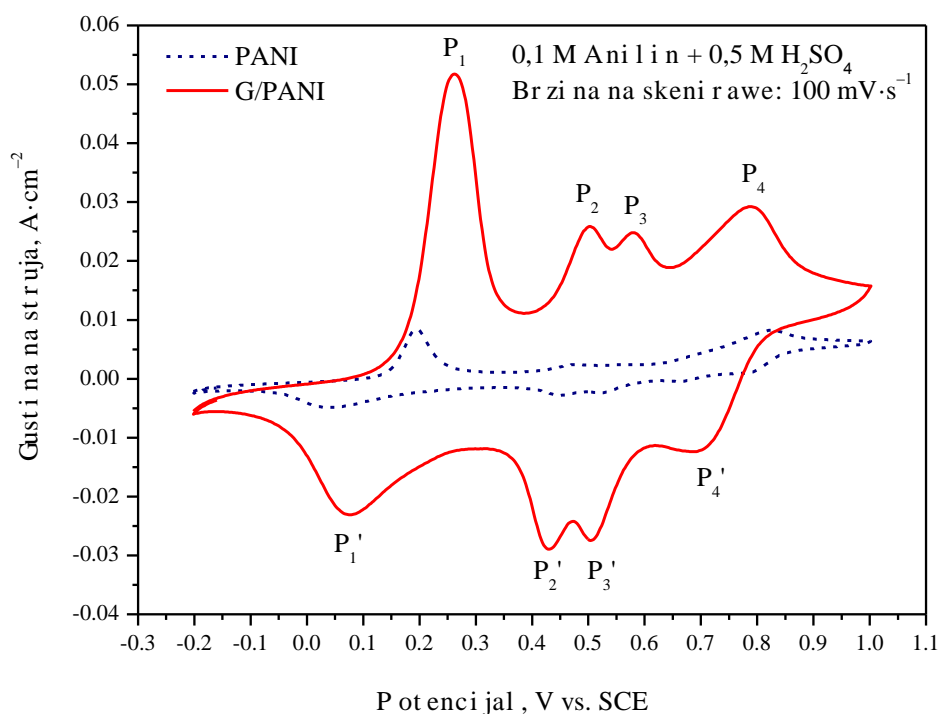
# ГЛАВА 7

## 7. Резултати и дискусија

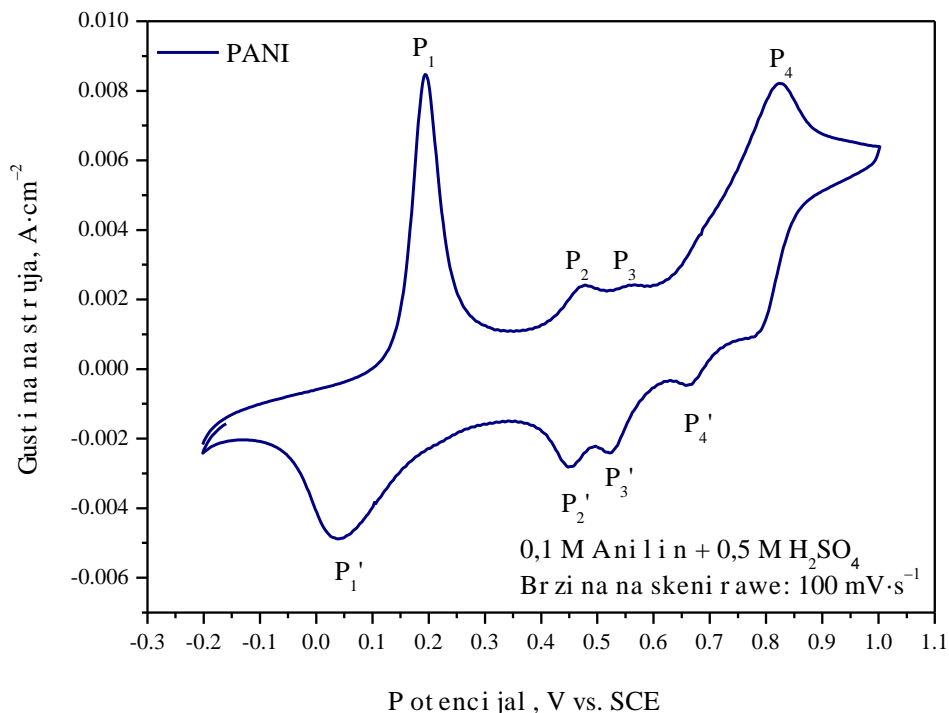
### 7.1 ФАЗА I – Електрохемиски анализи за подготовка на нанокomпозити врз база на PANI и CNS

#### 7.1.1 Потенциодинамички поларизациски испитувања

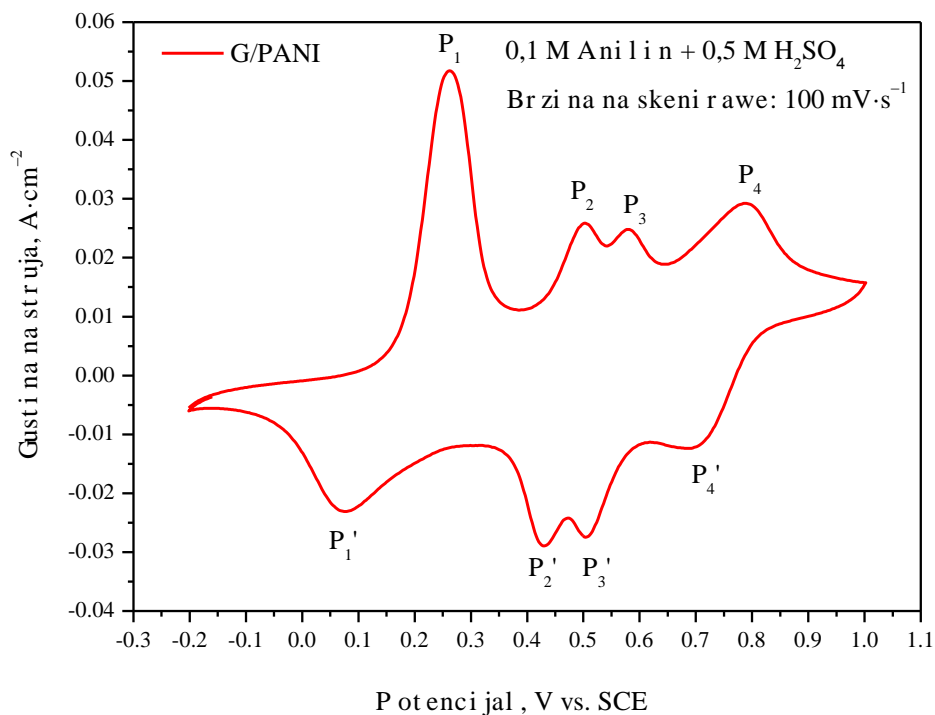
На сликата 7-1 се прикажани цикличните волтамограми на електрополимеризација на анилинот до полианилин, со и без додаток на јаглеродна наноструктура во електролитот. Волтамограмите се снимени во подрачје од  $-0.2$  до  $1$  V.



**Слика 7-1** Циклични волтамограми на електрохемиско добивање на чист полианилин (состав на електролитот: 0,1 M анилин + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и нанокomпозит со графен – PANI/GR (состав на електролитот: 0,1 M анилин + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + графен, 2% масени во однос на масата на анилинот).



Слика 7-2 Цикличен волтамограм на електрохемиско добивање на чист PANI

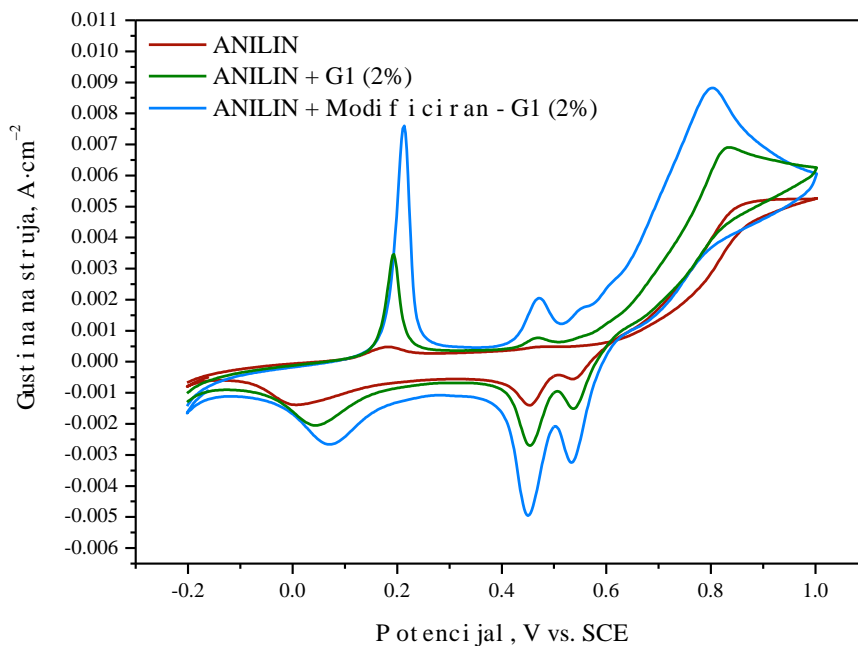


Слика 7-3 Цикличен волтамограм на електрохемиско добивање на нанокмозит PANI/GR

Волтамограмот на електрополимеризација на чистиот анилин е со развлечени пикови кои што имаат помал интензитет, во споредба со оној на електрополимеризацијата на анилин во присуство на јаглеродна наноструктура. Поради повисоките густии



ни на струи регистрирани кај системот јаглеродна наноструктура/полианилин (2 масени % графен во однос на масата на анилинот, PANI/GR), карактеристичните пикови кај системот на чист PANI на сликата 7-1 многу слабо се изразени и невоочливи. Од тие причини, на сликите 7-2 и 7-3 се прикажани двата волтамограми поодделно, за да се воочат пиковите и соодветните струи на PANI системот. Исто така во првичните испитувања на системот, при снимање на цикличните волтамограми, извршено е и снимање со немодифицирана јаглеродна наноструктура. Овие волтамограми се претставени на сликата 7-4.



**Слика 7-4** Цикличен волтамограм на електрохемиско добивање на нанокomпозит PANI/GR со модифициран и немодифициран графен

Како резултат на поголемата електропроводливост на графенот, растот на нанокomпозитот врз електродата се одвива многу поинтензивно во однос на чистиот полимер, поради побрзата размена на електрони помеѓу јоните и електродата. Ако се погледне сликата 7-4 ќе се забележи дека густината на струјата во системот со модифициран графен е значително поголема во однос на онаа кај немодифицираниот графен. Ова е во согласност и со литературата [297]. На волтамограмите се регистрирани четири карактеристични пика за различните чекори на трансформацијата на анилин до полианилин (од  $P_1$  до  $P_4$ ) во позитивниот дел, како и четири соодветни пика (од  $P_1'$  до  $P_4'$ ) во негативниот дел кои ги претставуваат обратните процеси од првите четири [298-301]. Позициите на карактеристичните пикови се наведени во табелата 7-1.

**Табела 7-1** Позиција на карактеристичните пикови (V) за чист полимер PANI и нанокомпозит PANI/GR и PANI/GR-COOH, регистрирани со помош на циклична волтаметрија

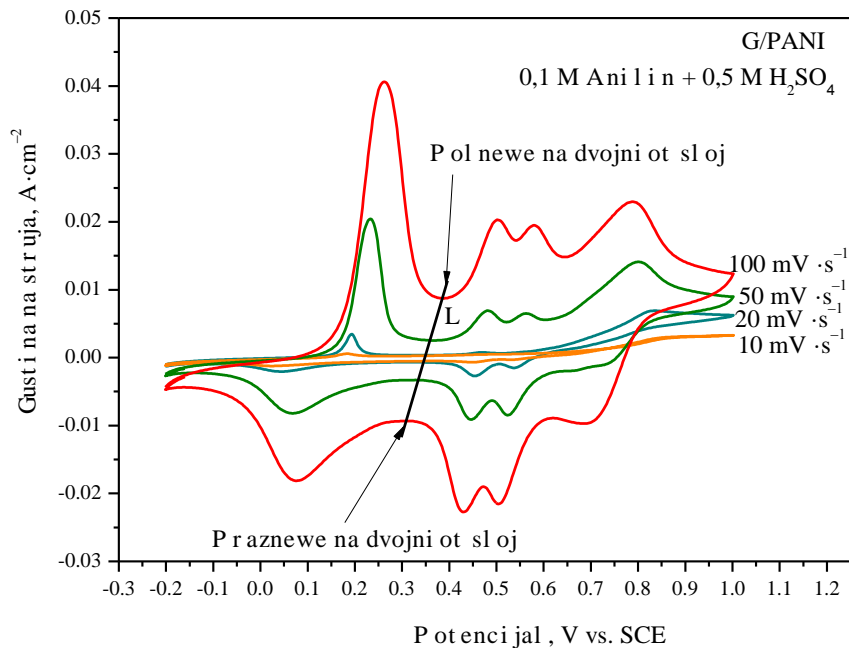
	P <sub>1A</sub> (mV)	P <sub>1C</sub> (mV)	P <sub>2A</sub> (mV)	P <sub>2C</sub> (mV)	P <sub>3A</sub> (mV)	P <sub>3C</sub> (mV)	P <sub>4A</sub> (mV)	P <sub>4C</sub> (mV)
PANI	0.183	0.01	0.473	0.452	0.553	0.536	0.889	0.852
G/PANI	0.193	0.043	0.471	0.455	0.559	0.538	0.836	0.821
Mod. G/PANI	0.213	0.071	0.470	0.450	0.555	0.534	0.802	0.800

Позициите на пиковите на чистиот полимер PANI покажуваат незначителни отклонувања од оние на композитот PANI/GR. Првиот оксидациски пик означен со P<sub>1</sub> одговара на првиот чекор на оксидација на PANI, т.е. трансформација на леукоемералдинот – основната оксидациска состојба (0) на PANI која е комплетно редуцирана, до емералдин база – оксидациска состојба (+1) на PANI која е полуредуцирана [300, 301]. Соодветниот редокс пик P<sub>1</sub>' одговара на обратната трансформација. Редокс парот P<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>' одговара на формирање секундарен продукт како бензоквинон/хидроквинон [300, 301] или преоксидација и разлагање на PANI [302]. Следниот редокс пар P<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>' може да се припише на трансформацијата на *p*-аминофенол во бензоквинонемин [302, 303]. Редокс паровите P<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>' и P<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>' се појавуваат кога цикличната волтаметрија се изведува до повисоки анодни потенцијали од оној што одговара на редокс парот P<sub>4</sub>/P<sub>4</sub>'. На потенцијали повисоки од оној на пикот P<sub>4</sub>, започнува да се одвива разлагање на PANI, поради што редокс паровите P<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>' и P<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>' може да се препишат на оксидација или редукција на разложените продукти [298, 304]. Кога волтаметриските мерења се изведуваат во пократок опсег на потенцијали, под вредноста на анодниот пик P<sub>4</sub>, редокс паровите P<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>' и P<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>' не може да се регистрираат и единствен регистриран редокс пар кој се појавува е P<sub>1</sub>/P<sub>1</sub>' [300]. Последниот оксидациски пик P<sub>4</sub>, одговара на трансформација на емералдин базата – оксидациска состојба (+1) на PANI полуредуцирана, до пернигранилин – комплетно оксидирана состојба (+2) [300, 301].

На сликата 7-5 се прикажани циклични волтамограми на електрополимеризација на композит PANI/GR, добиени при скенирање со различна брзина на промена на потенцијалот: 10, 20, 50 и 100 mV/s. Во пресекот на волтамограмите со правата L (во подрачјето на полнење и празнење на електричниот двоен слој), се отчитуваат соодветните струи во анодното и катодното подрачје.

Густината на струјата на полнење на електрохемискиот двоен слој  $i_{cap}$  при дадена брзина на скенирање е определена како средна вредност на апсолутните вредности на анодната и катодната струја при потенцијал на пресекот на кривите со линијата L. Зависноста на промената на  $i_{cap}$  од брзината на скенирање е права линија, чиј наклон претставува вредност на капацитетот на двојниот слој,  $C_{dl}$  [305]:

$$C_{dl} = \frac{di_{cap}}{d(\partial E / \partial t)} \quad (7.1)$$

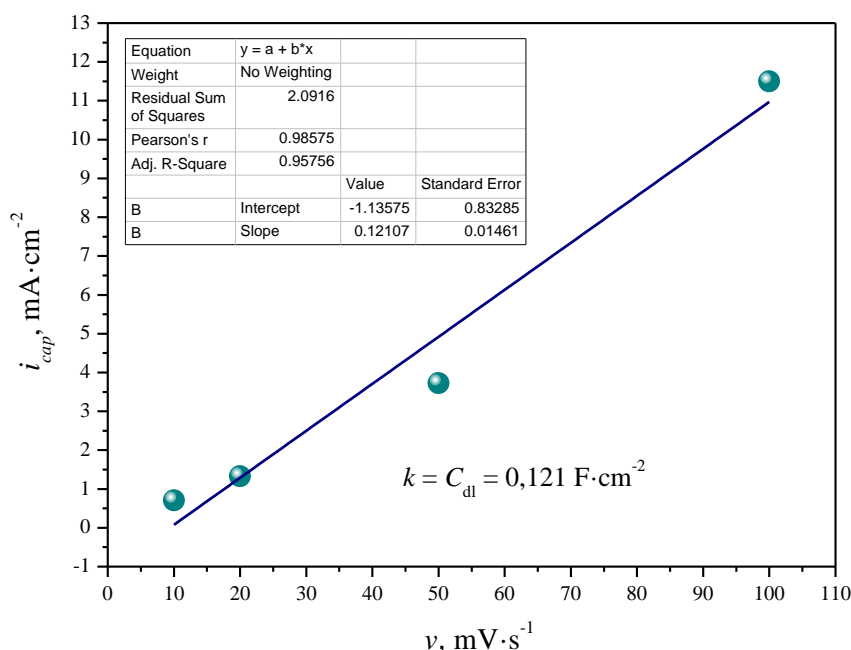


**Слика 7-5** Циклични волтамограми на електрохемиско добивање на нанокomпозит PANI/GR (состав на електролитот: 0,1 М анилин + 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + графен, 2% масени во однос на масата на анилиноот) при различни брзини на скенирање.

Во табелата на слика 7-6 се наведени пресметаните вредности на  $i_{cap}$  при различни брзини на скенирање. Од овие вредности, конструиран е дијаграмот на сликата 7-6 од кој графички може да се определи капацитетот на двојниот слој на основниот катализатор.

Наклонот на правата на сликата 7-6 ја претставува вредноста на капацитетот на двојниот слој на електродата. Тој изнесува  $121 \text{ mF/cm}^2$ , со точност на регресионата анализа од 0.957. Оваа вредност за композит базиран на полимер има доста висока вредност. На пример, капацитетот на двојниот слој на нанодимензиониран јаглерод од типот Vulcan XC-72 е  $180 \text{ mF/cm}^2$  [306], а на повеќесидни јаглеродни наноцевчиња е  $330 \text{ mF/cm}^2$  [306]. Во полимерот има само 2 % јаглеродна фаза – графен, што значи таа е добро диспергирана во композитот и придонесува кон значително подобрување на електрохемиските карактеристики, пред сè на капацитетот на двојниот слој.

По овие првични испитувања на системот, може да се извлечат заклучоци врз кои ќе се базираат следните експерименти. Од овие резултати утврдено е дека со користење на модифицирана јаглеродна наноструктура, процесот на електрополимеризација е поефикасен и се добива нанокomпозит со поголем специфичен капацитет а со тоа и поголема можност за размена на носителите на електрицитет со било кој медиум. Поради поголемата размена на носителите на електрицитет, овој материјал би имал и поголема сензорска осетливост, што е и цел на овој труд. Поради овој факт, во понатамошните експерименти за добивање на нанокomпозити на PANI, користени се модифицирани јаглеродни наноструктури.



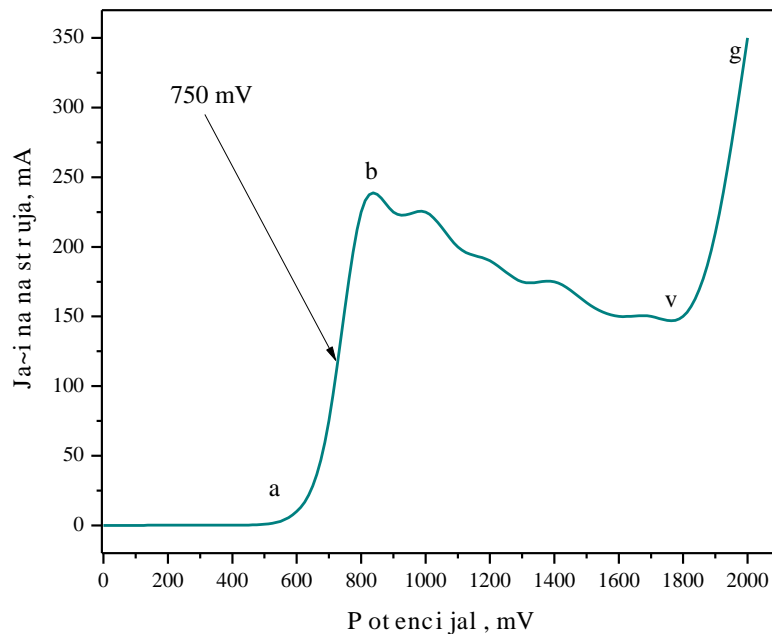
**Слика 7-6** Зависност на струјата на полнење на електрохемискиот двоен слој од брзината на промена на потенцијалот за нанокмозит PANI/GR

Со цел да се добие посакуваната емералдинска форма на PANI која што е електроспроводлива, од цикличните волтамограми може да се утврди дека треба да се работи при константен напон чија вредност ќе обезбеди оксидација на 50 % од аминските групи. Формирањето на електроспроводлив полимер PANI или композит PANI/GR наменет за различни примени, се одвива во подрачје на потенцијали од 0.64 до 0.8 V. Работниот потенцијал за електрохемиско добивање на PANI треба да биде на средината на споменатото потенцијално подрачје. За попрецизно определување на работниот потенцијал, направени се стационарни поларизациски мерења кои ќе бидат дискутирани во следното поглавје.

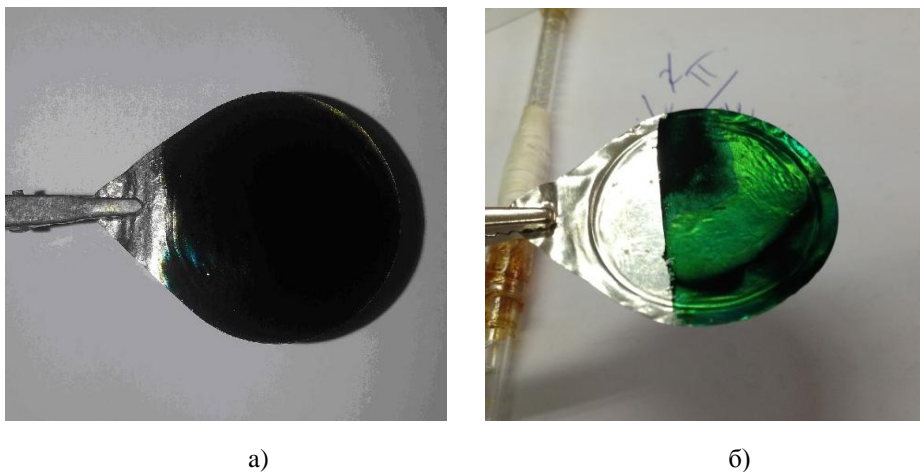
## 7.1.2 Стационарни поларизациски испитувања

Со цел поточно да се определи работниот потенцијал на електрополимеризација на PANI, направени се стационарни поларизациски мерења, каде што е следена струјата при различни потенцијали. Добиената поларизациска крива е прикажана на дијаграмот на сликата 7-7. Согласно сликата 7-7, оксидацијата на емералдинот започнува на 0.6 V (а), додека комплетна оксидација до темно син пернигранилин се одвива на 0.9 V (б). Во електрохемиското подрачје на оксидација на емералдинот (0.9 V), се добива темно син филм, како на сликата 7-8а. Оваа форма претставува оксидираната форма на полианилинот – пернигранилин [307]. Во подрачје од б до в настанува оксидација на емералдинската форма до нигранилин а со зголемување на потенцијалот над точката в настанува целосна оксидација до пернигранилин. На 0.75 V се добива зелен филм, кој

укажува на формирање на електроспроводлива форма на PANI и е прикажан на слика 7-8б. Иако според литературата, на оваа вредност на потенцијалот треба да се добие светло син филм [9], поради присуството на сулфурните јони ( $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) во електролитот, настанува допинг на полианилинот уште при самата електрополимеризација. Ова е т.н. "двојна добивка" бидејќи нема потреба од дополнително третирање на филмот со киселини за да се изврши допинг и емералдинската база (светло плав филм) да се преведе во емералдинска сол (светло зелен филм) која што е електроспроводлива. Според тоа, работниот потенцијал на електрополимеризација на полимерот (PANI) и композитот (PANI/CNS) треба да изнесува 0.75 V, наспроти заситена каломелова референтна електрода (SCE).



**Слика 7-7** Стационарна поларизациска крива на електрополимеризација на PANI врз платински електрода



**Слика 7-8** PANI филмови добиени врз платинска електрода: а) на 0.9 V; б) на 0.75 V

Електрополимеризацијата на полианилиноот е извршена во стандардна електрохемиска ќелија со капацитет од 250 ml. За да нема разлики во добиените нанокompозити, сите останати експерименти се изработени во оваа ќелија при константна количина на анилин. Од поларизациската крива исто така може да се забележи дека при електрополимеризација на полианилиноот во оваа ќелија, максималната вредност на струјата која што може да се достигне е со вредност од 225 mA. Над оваа вредност настанува целосна оксидација на PANI и поради растварање на преоксидираните компоненти од филмот во растворот, струјата забележува мал пад а при повисоки потенцијали повторно расте. Овој дел од дијаграмот треба да се избегне бидејќи овде е присутна пернигранилинската форма. Целта е да се добие електроспроводлива форма на PANI со 50 % оксидирани и 50% редуцирани амински групи, па од поларизациската крива може да се определи јачината на струјата до која треба да се водат експериментите. Таа вредност на струјата изнесува 110 mA. При оваа вредност на струјата се постигнува оксидација на аминските групи од 50 % и понатамошна оксидација не е потребна бидејќи почнува да се намалува електроспроводливоста на полимерот [5].

Со цел да се види влијанието на прочистувањето на јаглеродната наноструктура, извршено е прочистување на графенот со помош на водороден пероксид и флуороводородна киселина ( $H_2O_2$  и HF). Овие резултати се прикажани на сликата 7-9.

Од сликата 7-9 се забележува дека процесот на прочистување на јаглеродните наноструктури има многу мало влијание врз зголемување на ефикасноста на процесот за добивање на нанокompозитите. Од кривите на дијаграмот на сликата 7-9 се забележува и дека процесот на електрополимеризација со киселински прочистените јаглеродни наноструктури станува нестабилен и покажува промена во струјата со текот на времето, што пак укажува на можно оштетување на нивната структура.

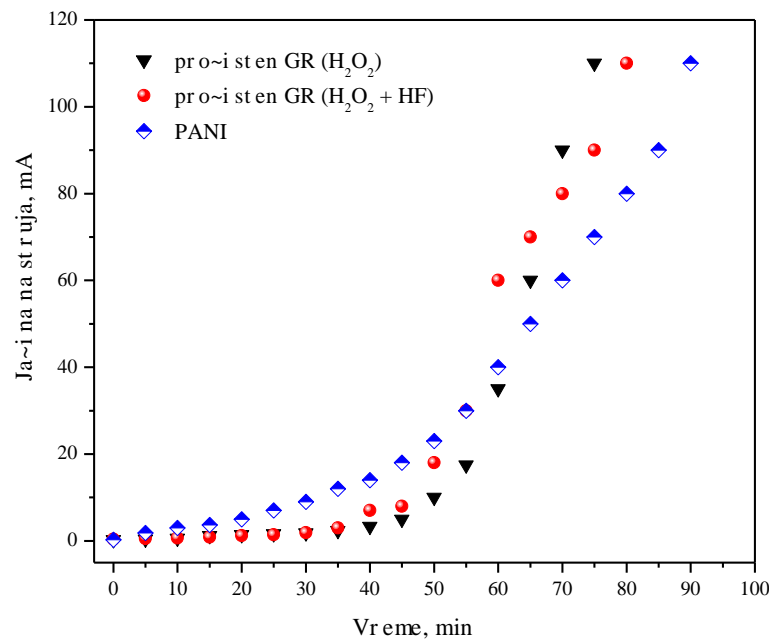
Во текот на стационарните поларизациски испитувања, следени се и промената на струјата во зависност од промената на времето при константен напон од 0.75 V.

Промената на густината на струјата за време на електрополимеризацијата на чист полимер PANI и на нанокompозитот со графен (PANI/GR) и со јаглеродни нанокompозити (PANI/ MWCNT), е прикажана на дијаграмот на сликата 7-10.

Како што може да се забележи, за време на електрополимеризацијата густината на струјата расте, што укажува на автокаталитичкиот карактер на процесот [308]. При тоа, најголем пораст покажува добивањето на композитот со јаглеродни нанокompозити, потоа композитот со графенот, а најмал чистиот полимер.

Порастот на струјата е резултат на континуираниот пораст на полимерниот и композитниот филм врз електродата со тек на времето, со што се зголемува рапавоста на електродната површина, т.е. се зголемува реалната површина на електродата [300]. На почетокот порастот на струјата не е толку изразен. Тоа е т.н. индукционен период на формирање на полимерот, односно композитот каде што настанува создавање на зародиши врз кои се гради полимерниот синцир. Според литературните сознанија [308-310], во овој период се одвиваат неколку процеси како што е оксидација на анилинот до радикални катјони, кои пак се оксидираат (полимеризираат) до олигомери на анилинот

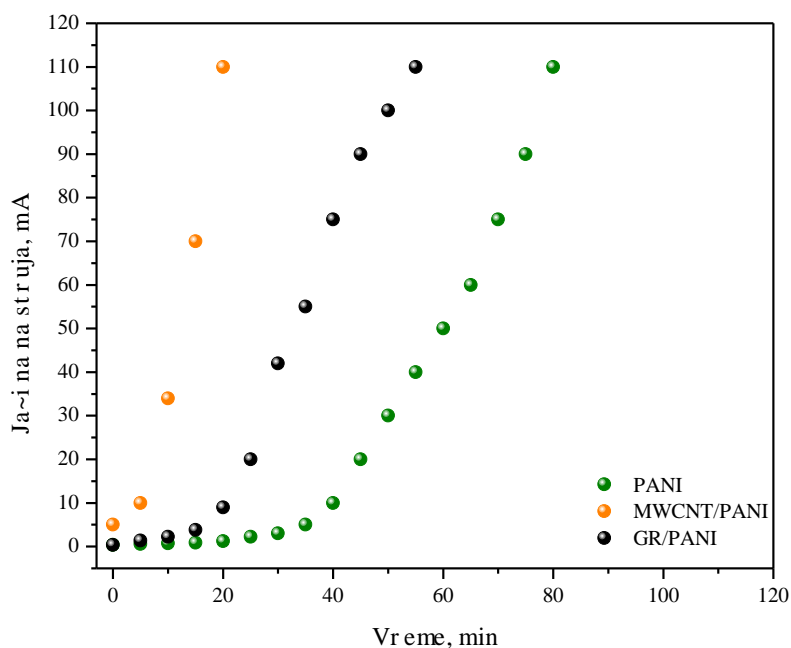
и на крај се формира полианилин со автокаталитичка реакција [17]. По формирањето на почетниот PANI филм, неговиот раст се одвива многу поинтензивно, што се забележува со поголем пораст на густината на струјата на дијаграмот на слика 7-10. Поради поголемата електрична спроводливост на вградените јаглеродни наноструктури (графен и јаглеродни наноцевчиња) во полимерниот филм, се интензивира размената на полнежи помеѓу електродата и јоните во електролитот. Ова се манифестира со голем пораст на густината на струјата со времето. Најинтензивна електрополимеризација покажува композитот PANI/MWCNT. Ова се должи на зголемената активна површина на MWCNT во однос на графенот [122, 123, 195, 311].



**Слика 7-9** Влијание на прочистувањето на јаглеродната наноструктура врз процесот на добивање на нанокompозит PANI/GR

При потенциостатските испитувања, следено е и влијанието на концентрацијата на јаглеродната наноструктура врз брзината на електрополимеризацијата на нанокompозитите. Од овие резултати може да се оценува и за влијанието на јаглеродната наноструктура врз електроспроводливоста на композитите [246]. На дијаграмот на сликата 7-11 е прикажано влијанието на различните концентрации од 1 и 10 % на графен и јаглеродни наноцевки врз процесот на електрополимеризација.

Од дијаграмот на сликата 7-11 може да се забележи дека големата разлика во концентрацијата на јаглеродната наноструктура од 1 до 10 % не влијае значително врз подобрување на процесот на електрополимеризација. Од тука може да се каже дека прагот на активација на електричната спроводливост на нанокompозитот од PANI со јаглеродна наноструктура се постигнува при пониски концентрации од 10 %. Согледувајќи ја литературата, вредностите на овој праг се движат од 2 до 5 % во зависност од условите на самиот процес [246].



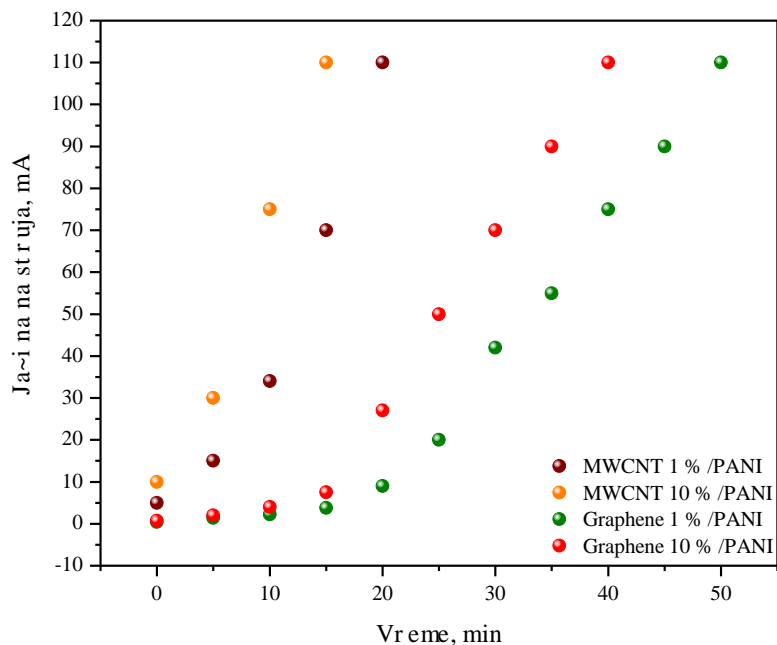
**Слика 7-10** Пораст на густината на струјата за време на електрополимеризација на PANI, PANI/GR и PANI/MWCNT. (концентрацијата на CNS е 3 % масени во однос на анилинот)

Поради ова извршени се анализи на процесот на електрополимеризација при пониски концентрации на јаглеродната наноструктура. Овие резултати се прикажани на сликата 7-12.

Од дијаграмот се забележува дека најбавна е реакцијата на таложее на чистиот PANI. Времето на оваа реакција изнесува 105 минути при условите дефинирани предходно. Со додавање на 1 % од графен, брзината на реакцијата се зголемува за само 5 минути што претставува многу мала промена во однос на целиот процес. Со додавање на 1 % од MWCNT може да се забележи значително подобрување на процесот на електрополимеризација и брзината на реакцијата значително се зголемува, при што процесот на електрополимеризација на овој процес се намалува на 50 минути. Ако се зголеми уделот на графен на 2 %, од дијаграмот се забележува исто така многу мала промена на брзината на реакцијата во пониските времиња на полимеризација, додека крајниот ефект е ист како и кај оној систем со 1 % графен и времето на реакцијата е намалено за само 5 минути. Ако пак од дијаграмот се реализира кривата која се должи на електрополимеризација на полианилин во присуство на 2 % MWCNT, може да се види дека оваа концентрација значително влијае кон подобрување на брзината на реакцијата и времето на електрополимеризација се намалува од 105 на 40 минути. Со зголемување на концентрацијата на графенот на 3 %, од кривата на дијаграмот веќе се забележува значителна промена на брзината на електрополимеризација на PANI и времето на реакцијата се намалува за 15 минути што е значителна промена во однос на предходните две концентрации. Оваа вредност на концентрацијата на графенот воедно претставува



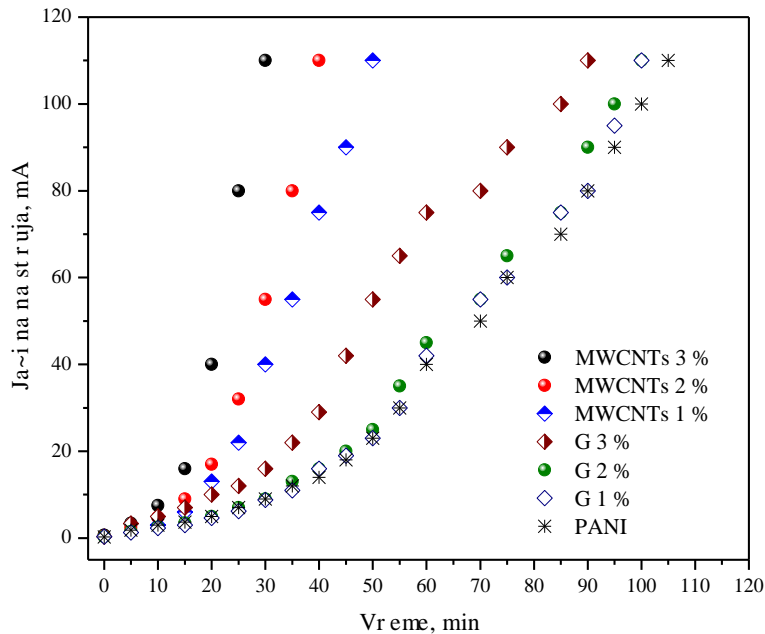
и долна граница при која се јавува т.н. "percolation threshold" или праг на активирање на спроводливоста на нанокомпозитот. Ова е во согласност со голем дел од литературата која го има проучувано овој феномен [195, 246]. На крај останува уште да се разгледа кривата со 3 % MWCNT. Оваа концентрација на јаглеродни наноцевки значително ја зголемува брзината на реакцијата на електрополимеризација на PANI за цели 75 минути и воедно претставува најбрз процес од избраните системи во овој труд. Овој феномен се должи првично на зголемената електроактивност на јаглеродните наноцевчиња во однос на онаа на графенот како и на самиот процес на нивна активација. При процесот на активација, врз графенската површина се формираат многу помал број на активни COOH врски за разлика од површината на јаглеродните наноцевки. Ова се должи на самата закривеност на јаглеродните наноцевки, присуството на пентациони и октагони како и поголемото присуство на насочени  $\pi$ -врски кон надворешната страна на цевката [122, 123, 127].



**Слика 7-11** Пораст на вредноста на струјата за време на електрополимеризација при концентрации на јаглеродната наноструктура од 1 и 10 %

Со зголемување на процентот на графен над 3 %, се очекува да настане уште поголемо подобрување на брзината на реакцијата, меѓутоа ако се земаат во предвид податоците од литературата, максималната граница на оваа вредност е 4 % [246]. Целта на овој труд е да се постигне ефектот на достигнување на прагот на активација на електроспроводливоста со што е можно помал процент на полнило (во случајот графен), а при тоа да се постигне максималната вредност на електрична спроводливост. Овој феномен ќе биде проверен во делот каде што ќе се испитува промената на електричната спроводливост во однос на промената на pH вредноста. Количината на MWCNT од 3% е задоволителна во однос на брзината на реакцијата, а во понатамошните испитувања

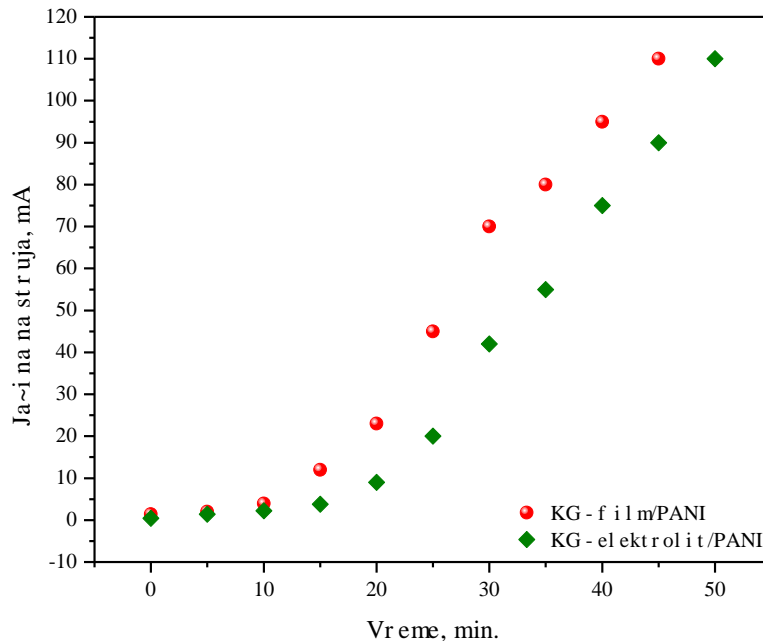
воедно ќе бидат разгледувани и концентрациите со 2 % со цел да се види како тие се однесуваат во однос на создавањето на наноконпозити и во однос на сензорската активност.



**Слика 7-12** Пораст на густината на струјата за време на електрополимеризација при различни концентрации на јаглеродната наноструктура во однос на PANI. (Концентрацијата на CNS е 1, 2 и 3 wt. % во однос на анилинот)

Исто така од овие резултати може да се каже дека првично зададените времиња од 40 и 60 минути не се релевантни за добивање на емералдинска форма на PANI. Дебелината на филмот зависи од вредноста на густината на струјата и времето. Бидејќи во текот на електрополимеризацијата се работи со константна вредност на напонот, единствен параметар кој што се менува е јачината на струјата. Со зголемување на дебелината на филмот се зголемува и јачината на струјата, меѓутоа нејзината густина останува константна. Поради ова, времето останува единствениот факторот кој што има влијание врз дебелината на добиениот наноконпозитен филм. Бидејќи на 0.75 V се добива потребната емералдинска форма на PANI, со менување на времето се менува само дебелината на филмот и ова е во склад со Кулоновиот закон [312]. Овој фактор е важен кога јаглеродната наноструктура е нанесена врз електродата пред процесот на електрополимеризација и процесот мора да се води се до достигнување на јачина на струјата од 110 mA. Кога станува збор за експериментите кај кои јаглеродната наноструктура е внесена во електролит, наноконпозитот се таложи директно врз електродата и времето не игра никаква улога. Единствено поради што се исклучува времето како важен фактор е максимално искористување на компонентите (анилин и CNS) од електролитот, па поради тоа процесот се води се до достигнување на вредноста на струјата од 110 mA.

Веќе е споменато дека нанокomпозитите се добиени преку два различни начини на внесување на јаглеродната наноструктура во полимерната матрица. Поради тоа, во текот на експериментите следена е и брзината на таложее во зависност од начинот на внесување на наноструктурата (на електрода или во електролит). Резултатите се прикажани на дијаграмот на сликата 7-13.



**Слика 7-13** Пораст на густината на струјата за време на електрополимеризација во зависност од начинот на нанесување на јаглеродната наноструктура (KG5 – филм; KG6 – електролит)

Од дијаграмот се забележува дека брзината на таложее на PANI е поголема кога јаглеродната наноструктура е нанесена врз електродата. Ова може да се препише на поголемата активна површина која што е создадена врз платинската електрода од страна на јаглеродните наноструктури [195, 311]. Спротивно на ова реакцијата на таложее е побавна кога наноструктурата е внесена во електролитот, бидејќи потребно е најпрво врз електродата да се создаде рапава површина која би имала улога на зародиши и врз неа да отпочне процесот на полимеризација. Ако се погледне брзината на реакцијата, се забележува дека нема многу голема разлика во времето. Поради ова може да се каже дека нанесувањето на јаглеродната наноструктура не е од голема корист за процесот. Од друга страна пак, од морфолошки аспект, при нанесување на јаглеродната наноструктура врз електродата се создава т.н. "слој по слој" структура и бенефитите од јаглеродните наноструктури не доаѓаат до израз. При взаемно нанесување на полимерот и јаглеродната наноструктура директно од електролитот, се создава компактен нанокomпозит со рамномерна распореденост на наноструктурата низ полимерната матрица и се добива повквалитетен материјал [9].

Од презентираниите резултати од електрохемиските испитувања може да се донесат неколку заклучоци кои би дале насока за понатамошните истражувања.

1. Идеален напон за добивање на нанокompозити од PANI со графен и јаглеродни наноцевки е 0.75 V во однос на SCE, а процесот за овие системи да се води до вредност на струјата од 110 mA за да се добие електроспроводно форма на полианилиноот.
2. Од испитувањата поврзани со прочистувањето на јаглеродните наноструктури, заклучено е за понатамошните експерименти да не се применува оваа постапка бидејќи нејзиниот позитивен ефект е речиси занемарлив во однос на подобрување на електрополимеризацијата.
3. Во однос на влијанието на јаглеродната наноструктура врз подобрување на брзината на реакцијата на електрополимеризација на полианилиноот, јаглеродните наноцевки имаат подобар ефект од графенот.
4. Од сликата 7-11 може да се забележи дека концентрацијата на јаглеродна наноструктура од 10 % во однос на онаа од 1 % не покажува значително зголемување на брзината на реакцијата, што пак укажува дека прагот на активација на електричната спроводливост е постигнат при пониски концентрации од околу 3 % и концентрацијата од 10 % јаглеродна наноструктура во понатамошните експерименти ќе биде исклучена и ќе се работи со концентрации од 2 и 3 %.
5. Ако се разгледа влијанието на концентрацијата на јаглеродните наноструктури врз процесот на електрополимеризација, јаглеродните наноцевки повторно имаат предност во однос на графенот. Од дијаграмите на сликата 7-12 може да се забележи дека прагот на активација на спроводливоста на нанокompозитот за графенската наноструктура е околу 3 % додека за јаглеродните наноцевки е околу 2 %.
6. Од предходните анализи заклучено е дека поради константниот напон и константноста на густината на струјата во текот на електрополимеризацијата, времето не претставува важен параметар и влијае само врз дебелината на филмот. Поради тоа, а и сумирајќи ги сите предходни параметри, наместо да биде следена густината на струјата, во текот на експериментите следена е јачината на струјата, за да се постигне максимална искористеност на системите.
7. Во однос на начинот на нанесување на јаглеродната наноструктура, од резултатите на сликата 7-13 и од литературата може да се каже дека подобар начин за добивање на нанокompозитите е со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и директно нанесување заедно со полимерната матрица. Сепак во понатамошните експерименти работено е и со двата начина на нанесување на јаглеродната наноструктура со цел да се види создавањето на нанокompозитите преку спектроскопските анализи.

### 7.1.3 Добивање на нанокompозити од PANI со Графен и MWCNT

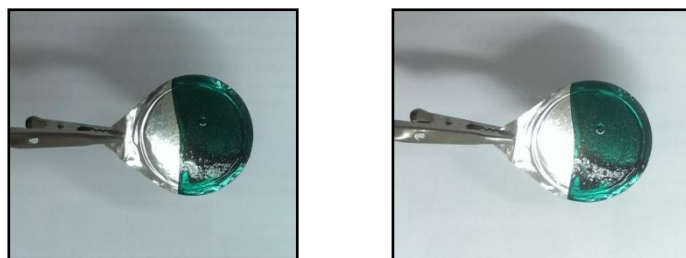
По извлечените заклучоци од предходните две поглавја (7.1. и 7.2.), нанокompозитите од кои што ќе биде изработуван осетливиот дел за сензорот се добиени потенциостатски при константен напон од 0.75 V се до достигнување на вредноста на јачината на струјата од 110 mA. За добивање на нанокompозитите се користи електрохемика ќелија од 250 ml од отворен тип во која што се вронуваат две платински електроди со површина од 10 cm<sup>2</sup> и SCE како референтна електрода. Останатите параметри се дефинирани со предходните електрохемиски испитувања. Во процесот на добивање на нанокompозитите се користи магнетна мешалка за мешање на суспензијата од електролит и јаглородна наноструктура, со цел да се постигне подобар дотур на јаглородната наноструктура врз електродата и константен дотур на аналнските јоните врз електродната површина. Брзината на мешање изнесува 200 врт/мин. Оваа брзина е утврдена од визуелни анализи при процесот на електрополимеризација. Овие анализи се прикажани на слика 7-14 а, б и в.

Од сликата 7-14 а, б и в каде што се анализирани морфологиите на добиените филмови при различни брзини на мешање од 200, 400 и 600 врт/мин, заклучено е дека со зголемување на брзината на мешање се намалува брзината на таложее, меѓутоа при 200 врт/мин се добива најдобра морфологија на нанокompозитите а со тоа и најдобра распределба на јаглородните наноструктури низ полимерната матрица. Ова секако треба да се потврди со SEM.

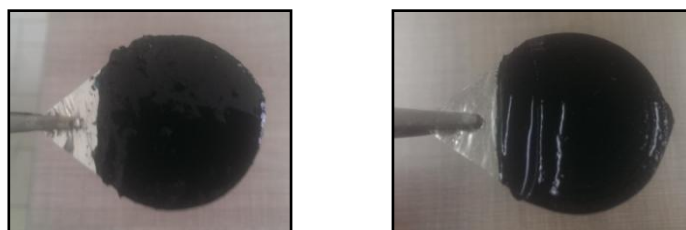
Пред започнување на процесот на електрополимеризација суспензијата од електролитот и јаглородната наноструктура е подложена на ултразвук за време од 30 минути. Потоа во ќелијата се внесени електродите, со што започнува процесот на мешање и се вклучува потенциостатот на константен напон од 0.75 V.

Откако струјата ќе достигне вредност од 110 mA се прекинува процесот на електрополимеризација, а добиениот нанокompозит механички се отстранува од електродата. Одстранетиот нанокompозит се внесува во раствор на 0.1 M HCl со цел да се постигне дополнителен допинг на материјалот и зголемување на неговата електропроводливост и електроактивност [13, 43, 44, 58]. Оваа суспензија од HCl и нанокompозитот се меша на магнетна мешалка со 200 врт/мин за време од 24 h со цел да се постигне максимално ниво на допинг на нанокompозитот, а потоа се чува во фрижидер на 4 °C.

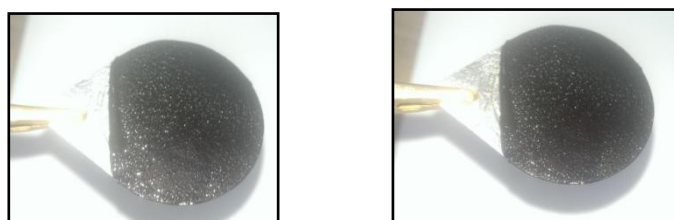
Пред да се премине на микроскопските и спектроскопските испитувања, од суспензијата се одстранува тврдата фаза (нанокompозитот) преку процес на филтрирање и се прочистува со дестилирана вода. Добиеениот нанокompозит на филтер хартијата се суши на собна температура за време од 48 h при што преминува во форма на прашок и многу лесно може да се одстрани од хартијата. Овие постапки се прикажани на слика 7-15 а и б, а исушениот нанокompозит е прикажан на слика 7-16.



а) 600 врт./мин.



б) 400 врт./мин.



в) 200 врт./мин.

Слика 7-14 Морфологија на филм добиен при а) 600, б) 400 и в) 200 врт./мин.

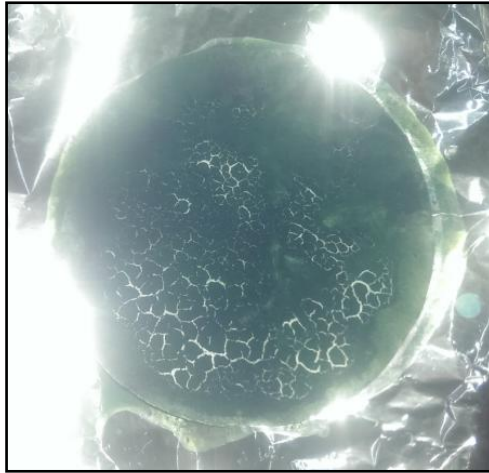


а) допинг на нанокмозитот во 0,1 М НСl за време од 24 h



б) сушење на собна температура за време од 48 h

Слика 7-15 процес на третирање на нанокмозитите после добивањето



Слика 7-16 Исушен наноккомпозит по 48 h на собна температура

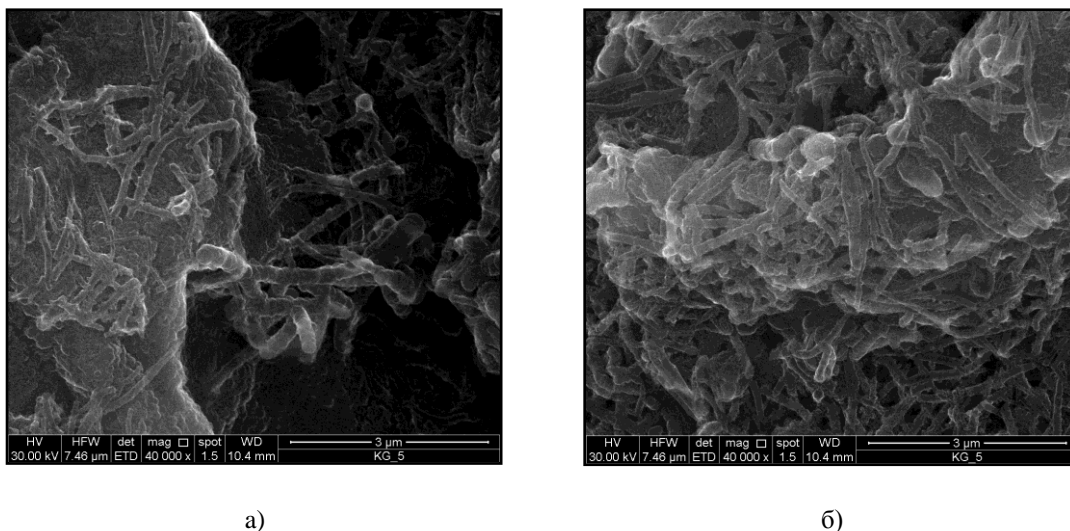
Со цел да се потврди дали станува збор за создавање на наноккомпозити при процесот на електрополимеризација на полианилин во присуство на јаглеродни наноструктури, како и да се анализира морфологијата на добиените примероци, една од посигурните методи е визуелна анализа со помош на SEM. Поради тоа во следното поглавје ќе бидат прикажани некои слики од добиените наноккомпозити.

## 7.2 ФАЗА II – Карактеризација на PANI/GR и PANI/MWCNT наноккомпозити

### 7.2.1 Микроскопска анализа

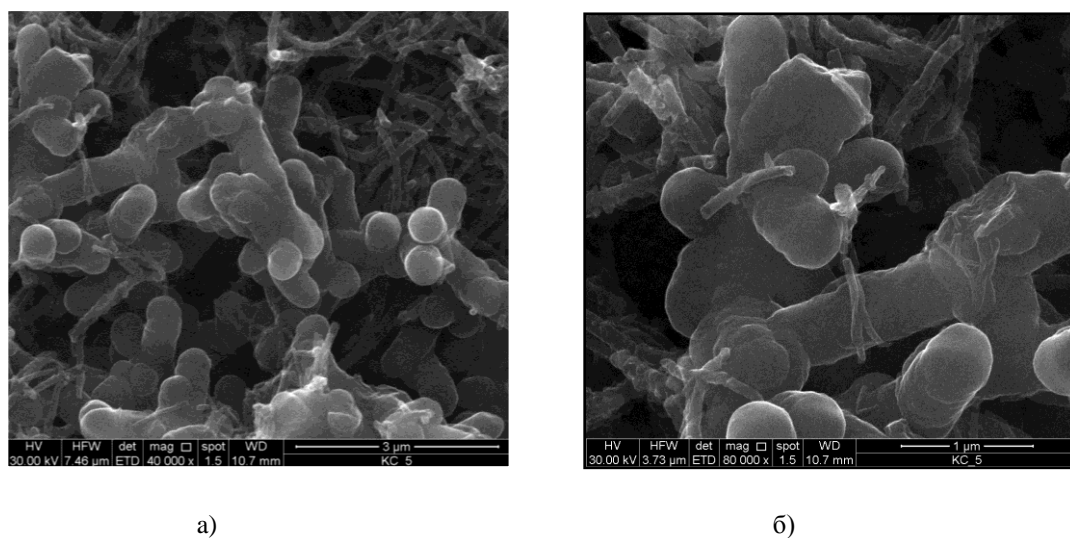
Морфологијата на добиените композити е следена со Скенирачка електронска микроскопија. Добиените SEM снимки се прикажани на сликите 7-17 и 7-18. Кај двата типа композити може да се забележи влакнеста и порозна структура. Во литературните податоци може да се види дека при електрополимеризација за време од 20 минути, се формира влакнеста структура на PANI, наспроти грануларна (зрнеста) [313]. Времето на таложеење на композитите во истражувањата е над 20 минути, поради што е очекувано да се добие влакнеста структура.

Во наноккомпозитот со графен PANI/GR (слика 7-17), графенските листови се униформно превлечени со полимерни PANI влакна. Дијаметарот на PANI влакната варира од 70 до 150 nm. Морфологијата на филмот е влакнеста и порозна со намалена порозност на местата каде што се појавуваат графенските листови. Непревлечени графенски листови не се забележани, што укажува на добра вграденост на графенските листови во полимерната матрица. Тоа пак укажува на силна интеракција помеѓу PANI полимерната матрица со графенот. Ова секако мора да се потврди и со спектроскопски испитувања кои што се поверодостојни од визуелната SEM анализа.



Слика 7-17 SEM снимки на наноккомпозит PANI/GR

Морфологијата на MWCNTs/PANI композитот прикажана на сликата 7-18, е слична како во претходниот случај, само што овде има препокривање на јаглеродни наноцевчиња со полимерни PANI влакна. Кај овие наноккомпозити, влакната имаат поголем дијаметар, кој варира од 200 до 450 nm. Постигнато е многу добро вмрежување на полимерните влакна со поголем дијаметар и јаглеродните наноцевчиња со помал дијаметар. Ова придонесува кон поуниформна порозност на композитот и силна интеракција помеѓу полимерната матрица и јаглеродните наноцевчиња.



Слика 7-18 SEM снимки на наноккомпозит PANI/MWCNT

Ако се споредат овие резултати со резултатите презентирани во литературата, може да се каже дека при поголеми времиња на електрополимеризација, PANI ги обвиткува наноструктурите и по обвиткувањето веќе почнува сам да се создава без помош на јаглеродните наноструктури [314]. Ова исто така укажува на автокаталитичката природа на системот што е потврдено и со потенциостатските испитувања.



Од страна на неколку научници, потврдено е дека со зголемување на процентот на PANI над 80 % (во бинарниот систем PANI/CNS), настанува целосно препокривање на јаглеродните наноструктури со PANI и се намалува нивното влијание во системот [315, 316]. Освен ова, се намалува и порозноста на нанокomпозитната мрежа што исто така влијае негативно врз електроспроводливоста и електроактивноста.

Од сликите 7-17 и 7-18 се гледа дека јаглеродната наноструктура е доволно покриена со PANI колку да се создаде спроводлива мрежа, а притоа да не се намали порозноста на нанокomпозитот. Со ова уште еднаш се потврдува теоријата за активација на електроспроводливоста на нанокomпозитите [246] и се докажува дека процентот на јаглеродната наноструктура од 1 до 3 % е доволен за да се создаде порозна структура која би ја поседувала потребната електроспроводливост и електроактивност.

## 7.2.2 Спектроскопска анализа на добиените нанокomпозити

Во предходните резултати веќе е споменато дека за подетално анализирање на нанокomпозитите, потребно е да се извршат спектроскопски анализи. Овие анализи всушност обезбедуваат информации за создадените физичко-хемиски интеракции помеѓу полимерната матрица и јаглеродните наноструктури. Таквите анализи може да се извршат најчесто со помош на Инфрацрвена спектроскопија, Ултравioletова спектроскопија и Раман спектроскопија. Со помош на овие техники се потврдува дали се настанати одредени физичко-хемиски сврзувања во нанокomпозитите и колкав е нивниот удел. Врз база на овие резултати се оценува квалитетот на добиените нанокomпозити.

Пред да се започне со анализа на резултатите од спектроскопските анализи на добиените нанокomпозити, од голема важност е да се објаснат интеракциите кои што настануваат помеѓу полимерната (PANI) матрица и јаглеродната наноструктура.

### 7.2.2.1 Интеракциите помеѓу PANI и јаглеродните наноструктури

За објаснување на интеракциите кои што настануваат на границата на јаглеродните наноструктури, ќе биде искористен примерот на сврзување на полианилинот врз површината на јаглеродната наноцевка. Бидејќи јаглеродната наноцевка претставува завиткан слој од графен, истите овие интеракции се случуваат и на графенската површина. Поради тоа интеракциите на PANI со графен нема да бидат посебно дискутираани.

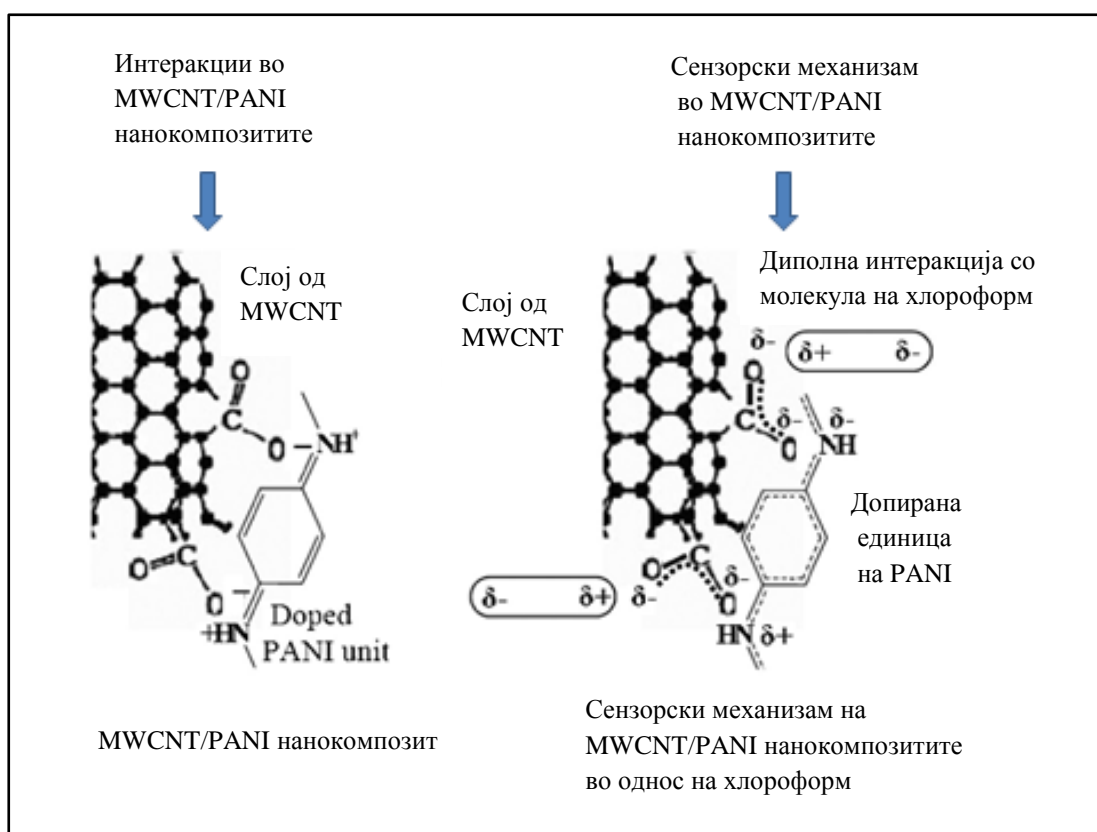
Како што може да се види од сликата 7-19, при контакт на површината на јаглеродните наноцевки со полианилинот, настанува ковалентно сврзување преку активните COOH врски и C=N врските од квиноидите и C-N врските од бензоидите во PANI. Ако се разгледа површината на која што настанува сврзувањето, може да се забележи дека тоа е на местата каде што се присутни COOH врските. На овој начин настануваат електростатски интеракции помеѓу COO<sup>-</sup> и CN<sup>+</sup> врските од PANI и се создаваат ковалентни врски. При ова сврзување може да настане создавање на C-C, C=C, C-N, C=N,

C–H останати мешани врски, кои што со помош на спектроскопските техники може да се забележат и да се оценува за нивната присутност, јачина и количина [317].

На местата каде што не се присутни COOH врските може да настане само нековалентно сврзување со слободните  $\pi$  – врски од јаглеродните наноцевки, а ова сврзување е многу послабо од ковалентното и под многу мали физичко-хемиски влијанија може да се прекине. На тој начин настанува разрушување на наноконструктивната мрежа и наноконструктивот е уништен [317, 318].

Поради овие факти, потребно е предходно функционализирање на јаглеродните наноструктури, за да може да се создадат ковалентни сврзувања помеѓу полимерната матрица и површината на јаглеродната наноструктура.

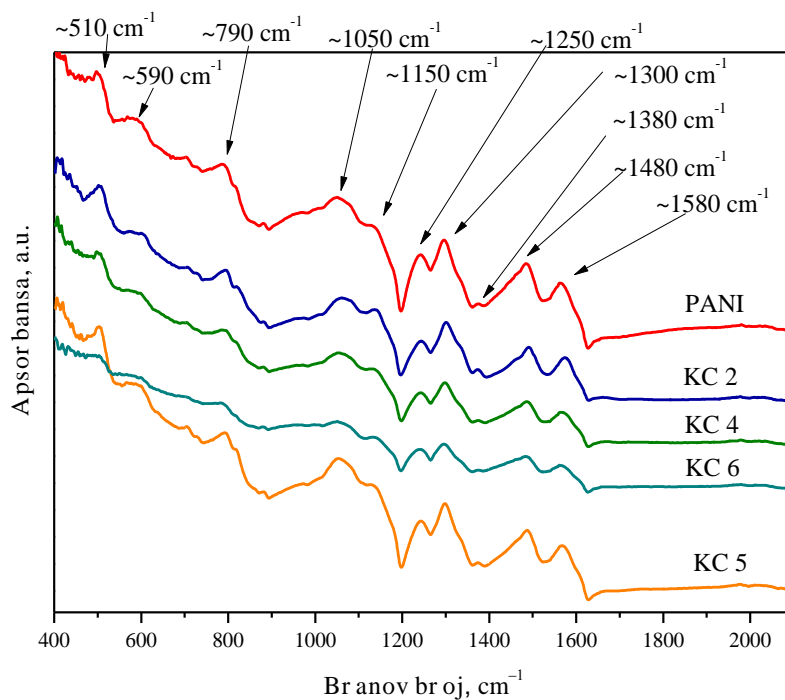
Оваа функционализација исто така позитивно влијае и врз сензорската активност на создадениот наноконструктив. Тоа се должи на создавање на единична слободна врска кај полианилинскиот синџир која пак има можност за нековалентно сврзување со елементите присутни во медиумот кој што ќе се испитува [318].



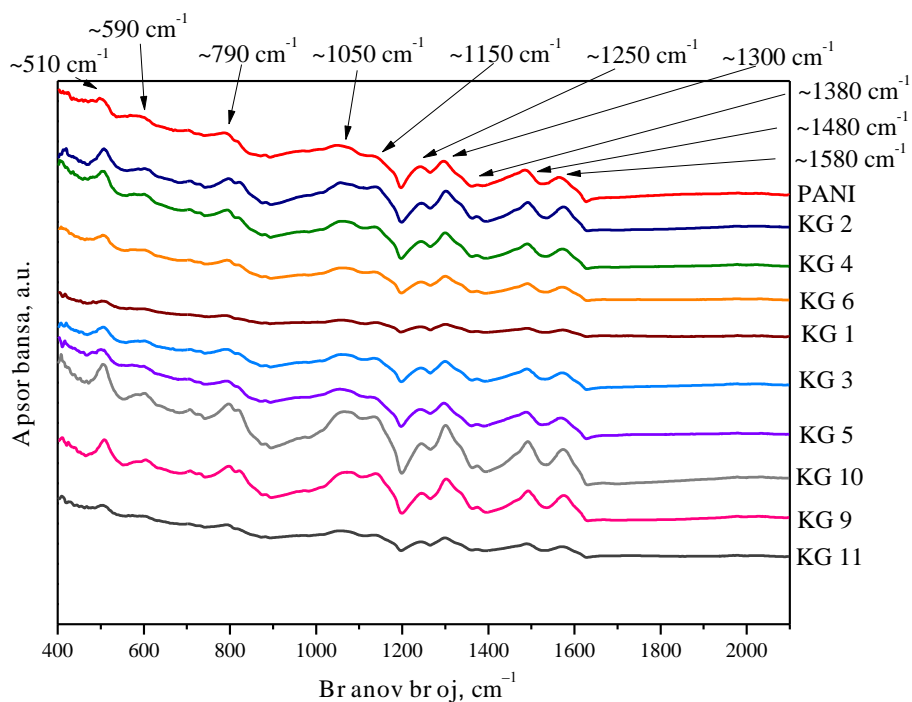
Слика 7-19 Интеракции помеѓу PANI и функционализирани MWCNT при создавање на наноконструктив и сензорски механизам на PANI/MWCNT наноконструктивите

### 7.2.2.2 Инфрацрвена спектроскопија со Фуриеви трансформации (ATR-FTIR)

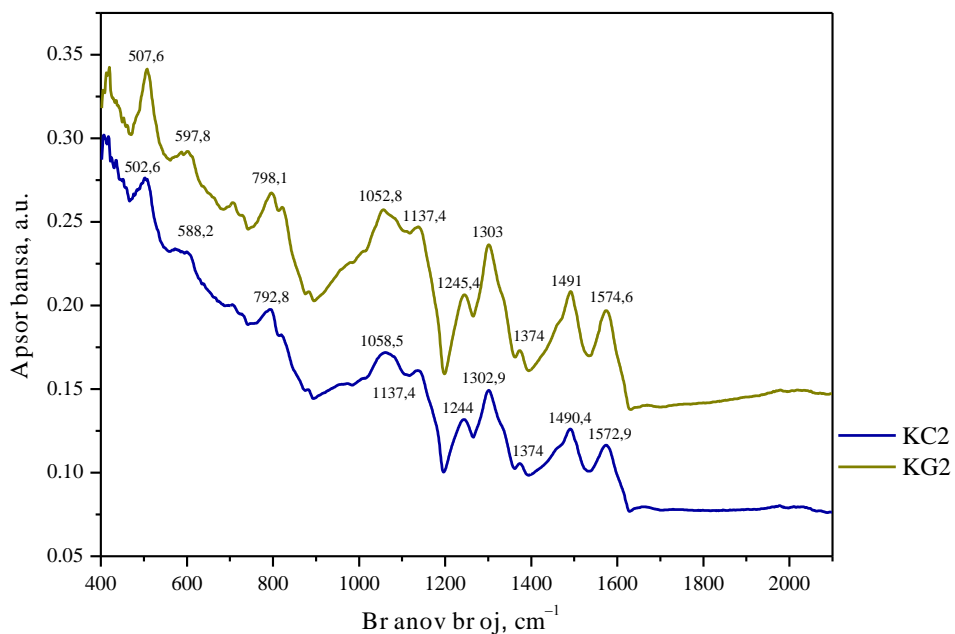
Карактеристичните спектри од инфрацрвената спектроскопија се прикажани на сликите 7-20 до 7-25. На сликата 7-20 се прикажани карактеристичните FTIR спектри од PANI/GR нанокomпозитите, додека на сликата 7-21 се прикажани карактеристичните FTIR спектри од PANI/MWCNT нанокomпозитите. Како резултат на вметнувањето на јаглеродните наноструктури во полимерната матрица (PANI), регистрирана е појава на неколку пикови. Исто така забележано е и поместување на некои пикови од нивните стандардни бранови должини [319, 320]. Брановите должини на кои се регистрирани пиковите се  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1380$  и  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1150$  и  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 590$  и  $\sim 510\text{ cm}^{-1}$ . Ако се погледнат дијаграмите на повисоки бранови должини, ќе се забележат два пика на  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ . Сите овие пикови се должат на одредени вибрации на двојните и единечните врски во нанокomпозитите кои настапуваат под дејство на инфрацрвената светлина.



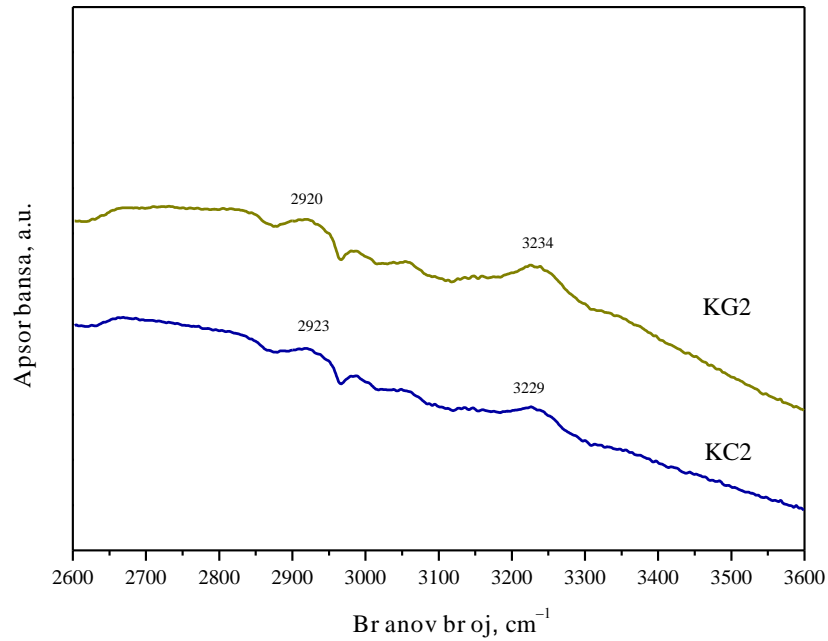
Слика 7-20 FTIR спектри на PANI и нанокomпозити на PANI/MWCNT.



Слика 7-21 FTIR спектри на PANI и нанокompозити на PANI/GR.



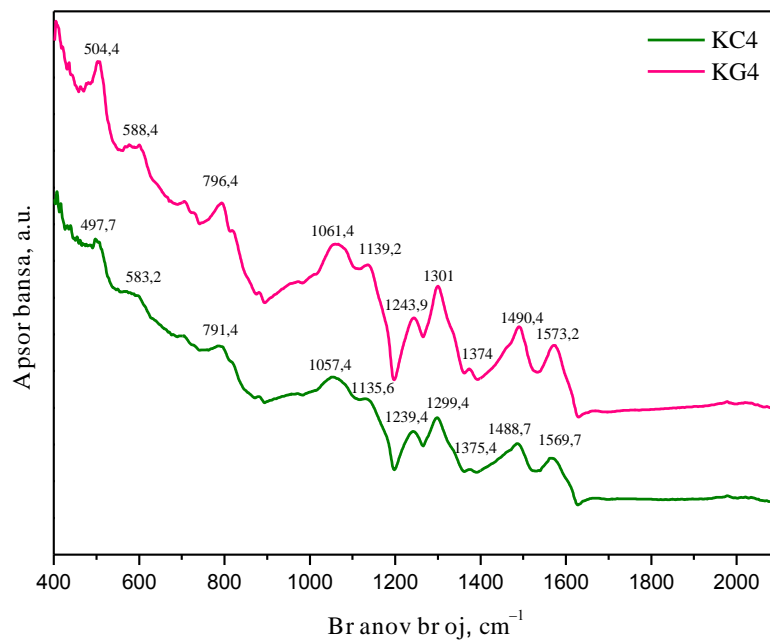
a)



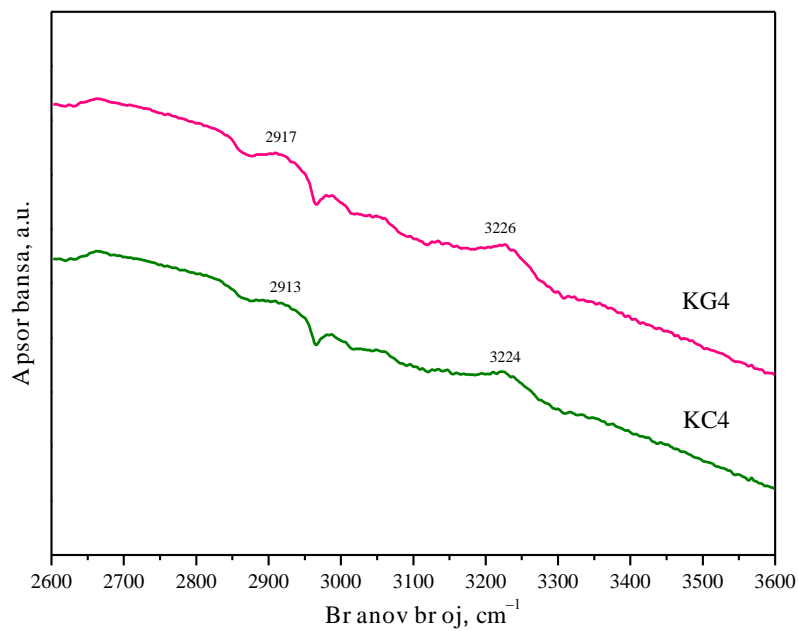
б)

Слика 7-22

FTIR спектри на нанокomпозити на PANI/GR (KG2) и PANI/MWCNT (KC2); а) од 400 до 2100  $\text{cm}^{-1}$  и б) од 2600 до 3600  $\text{cm}^{-1}$ . (Нанокomпозитите се добиени со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 1 % во однос на анилинот во електролитот)



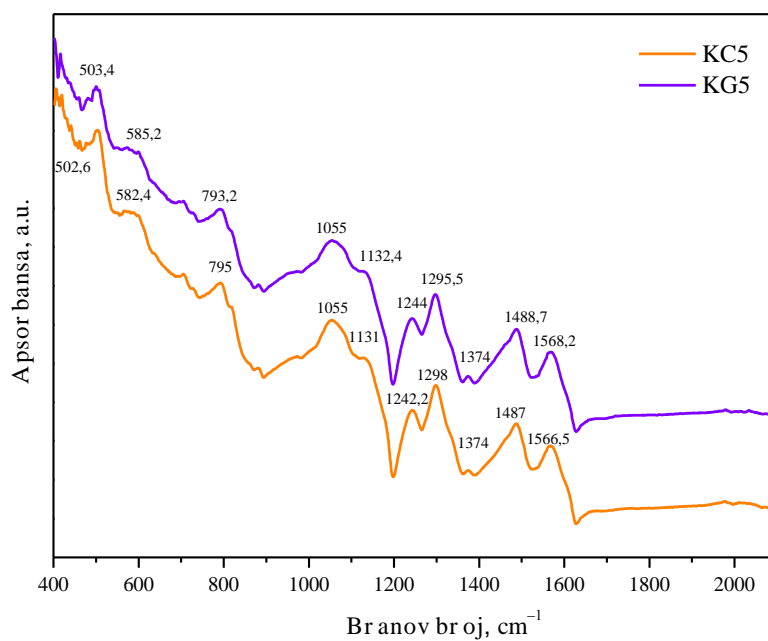
а)



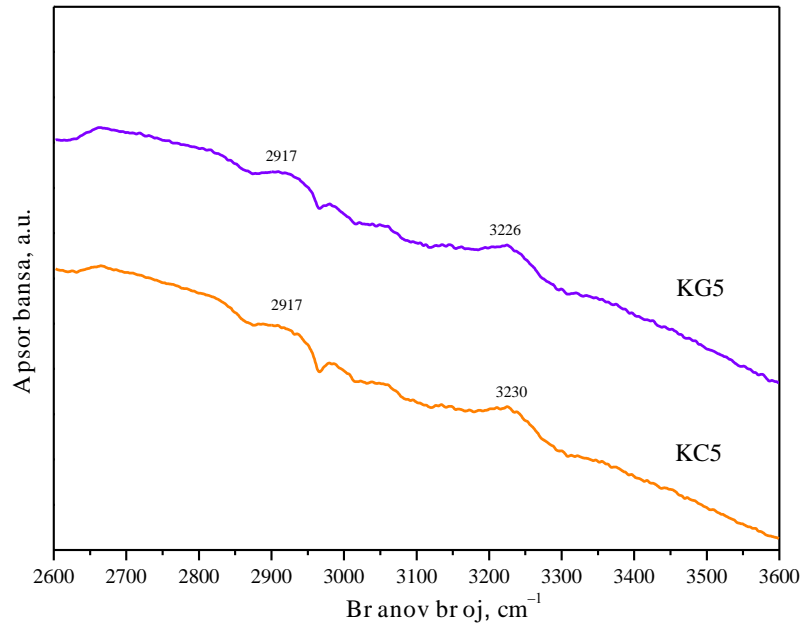
б)

Слика 7-23

FTIR спектри на нанокomпозити на PANI/GR (KG4) и PANI/MWCNT (KC4); а) од 400 до 2100 cm<sup>-1</sup> и б) од 2600 до 3600 cm<sup>-1</sup>. (Нанокomпозитите се добиени со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 2 % во однос на анилинот во електролитот)



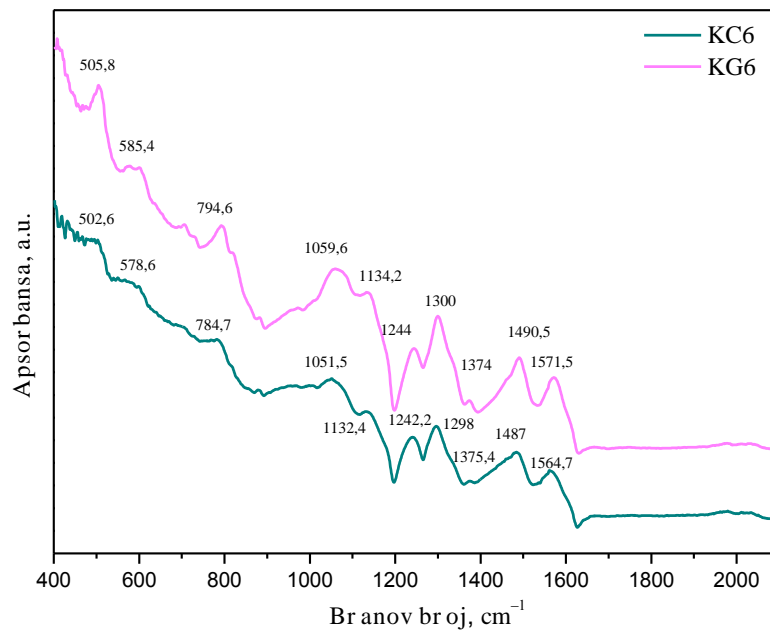
а)



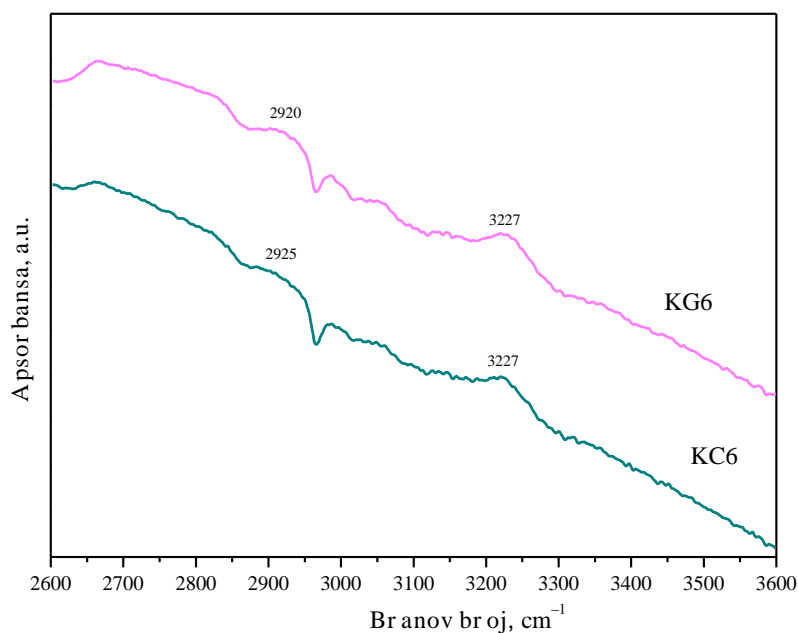
б)

Слика 7-24

FTIR спектри на нанокompозити на PANI/GR (KG5) и PANI/MWCNT (KC5); а) од 400 до 2100 cm<sup>-1</sup> и б) од 2600 до 3600 cm<sup>-1</sup>. (Нанокompозитите се добиени со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 3 % во однос на анилинот во електролитот)



а)



б)

**Слика 7-25** FTIR спектри на нанокompозити на PANI/GR (KG6) и PANI/MWCNT (KC6); а) од 400 до 2100  $\text{cm}^{-1}$  и б) од 2600 до 3600  $\text{cm}^{-1}$ . (Нанокompозитите се добиени со наносување на јаглеродната наноструктура врз електрода, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 3 % во однос на анилинот во електролитот)

Пикот на околу 1580  $\text{cm}^{-1}$  се должи на создавање на квиноидните врски, а пикот што се јавува на околу 1480  $\text{cm}^{-1}$  се должи на создавање на бензоидните врски во PANI матрицата. Нивната појава индицира на создавање на емералдинска сол на PANI [321]. Првиот пик покажува на создавање на N–H врски а вториот пик укажува на создавање на C=C врски. Пикот кој што се јавува на околу 1380  $\text{cm}^{-1}$  се должи на C–N растегнувањата, а пикот кој што се јавува на околу 1300  $\text{cm}^{-1}$  се должи на C=N растегнувањата во полимерниот синџир [179, 322]. Пикот кој се јавува на околу 1250  $\text{cm}^{-1}$  се должи на извртување на C–C врските и постоење на C–N врски [323], а пикот на околу 1150 се должи на растегнување на C–C врските и присуство на C–H врски во PANI рамнината [324, 325]. Пикот на околу 1050  $\text{cm}^{-1}$  укажува на постоење на алкоксилни групи<sup>5</sup> [325]. Овој пик укажува на постоење на функционални групи во нанокompозитот, а неговото поместување кон пониски бранови должини укажува на присуство на C–C врски кои се јавуваат од присуството на јаглеродната наноструктура [326]. Пиковите кои се јавуваат на околу 800  $\text{cm}^{-1}$  се должат на вибрациите кои се создаваат од N–H и C–H врските кои се сврзуваат надвор од рамнината [321]. Овие групи се многу корисни за создавање на нанокompозитите бидејќи придонесуваат за ковалентно сврзување со функционалните групи на површината на јаглеродните наноструктури. На пониските бранови дол-

<sup>5</sup> алкоксилни групи - тоа се групи кои што содржат C, H и O. Пример за овие групи се COOH функционалните групи кај модифицираните јаглеродни наноструктури.



жини се јавуваат два пика кои се карактеристични за допингувана PANI структура со хлорни и сулфурни јони и за заменетите монобензени [7, 32, 323]. На повисоките бранови должини се јавуваат два пика. Едниот се јавува на бранова должина на околу  $2920 \text{ cm}^{-1}$ , а другиот на околу  $3230 \text{ cm}^{-1}$ . Појавата на пикот на  $2920 \text{ cm}^{-1}$  укажува на постоење на абсорбирана влага од атмосферата [327]. Ако се земе во предвид позитивното дејство на влагата врз зголемување на електричната спроводливост на PANI [35, 48], поместувањето на овој пик од  $3100 \text{ cm}^{-1}$  на околу  $2920 \text{ cm}^{-1}$  покажува целосно заситување на матрицата со влага. Исто така овој пик укажува и на постоење на  $\text{NH}_2^+$  делови во матрицата кои се поволни за сврзување со модифицираните јаглеродни наноструктури [322], како и постоење на асиметрични и симетрични C–H истегнувања [7]. Вториот пик се должи на растегнувањето и вибрациите на секундарните amino групи во PANI матрицата. Овој пик треба да се појави на околу  $3400 \text{ cm}^{-1}$  меѓутоа, поради присуството и вибрациите на O–H групите од функционалните COOH групи и отсуството на пикот на околу  $1730 \text{ cm}^{-1}$  кој треба да укажува на COOH врски, овој пик се поместува кон пониски бранови должини и покажува постоење на мешани терциерни C–OH врски [327]. Со поместувањето на овој пик и појавата на пикот на  $1050 \text{ cm}^{-1}$  се потврдува дека функционализацијата на јаглеродните наноструктури е од голема корист за создавање на нанокompозитите и позитивно придонесуваат за создавање на ковалентните врски во самата матрица. Оdsуството на овој пик на бранови должини од околу  $3400 \text{ cm}^{-1}$  и негова појава на пониски бранови должини укажува на создавање на комплексни  $\text{NH}^+ - \text{COO}$  врски [322]. Овие врски се главната причина за создавање на компактен PANI / CNS нанокompозит, што е прикажано и на сликата 7-19.

На дијаграмите на сликите 7-22 до 7-25 се дадени FTIR спектрите на добиените нанокompозити на PANI со графен и јаглеродни наноцевки. На секоја од сликите е прикажана споредба на нанокompозити добиени со графен и со јаглеродни наноцевки. Ако се погледнат брановите должини на кои што се јавуваат овие пикови, може да се каже дека тие се поместени во однос на стандардната бранова должина на чистиот PANI. Во најголема мера ова се должи на присуството на јаглеродните наноструктури во PANI матрицата. Исто така ова поместување се должи и на создавање на ковалентни врски помеѓу функционализираните јаглеродни наноструктури и полимерната матрица [320].

Освен тоа, ако се споредат дијаграмите 7-22 до 7-25 помеѓу себе, може да се извлечат податоци поврзани со влијанието на начинот на нанесување на јаглеродната наноструктура, концентрацијата на јаглеродната наноструктура и комбинација од двата фактори.

Влијанието на различниот тип на јаглеродна наноструктура (GR или MWCNT) влијае различно врз поместувањето на пиковите на FTIR спектрите. Од дијаграмите може да се забележи дека пиковите кај спектрите на нанокompозитите со графен се поместуваат кон повисоки бранови должини во однос на пиковите на нанокompозитите со јаглеродни наноцевки. Ова се должи на поголемата површина (поголеми честици) на графенот во однос на јаглеродните наноцевки, а со тоа и предизвикување на поголеми деформации и истегнувања во полимерниот синџир [321]. Освен деформациите кои што се јавуваат во полимерната матрица, овие поместувања се должат и на создавање

на предходно споменатите врски со функционалните групи на површината на јаглеродните наноструктури [327].

Исто така ако се погледне интензитетот на пиковите кај нанокompозитите и се спореди во однос на интензитетите на пиковите на чистиот PANI (слики 7-20 и 7-21), може да се каже дека интензитетот на пиковите кај FTIR спектрите на нанокompозитите се помали во однос на чистиот PANI. Ова се должи на намалување на односот на бензоиди кон квиноиди и индицира на стабилизирана форма на нанокompозити, а со тоа и придонесува за поголема спроводливост на нанокompозитите [321].

Споредувајќи ги дијаграмите на сликите 7-22, 7-23 и 7-25 може да се оценува за влијанието на концентрацијата на јаглеродната наноструктура врз создавањето на нанокompозитите. Со зголемување на концентрацијата на јаглеродната наноструктура, пиковите се поместуваат кон пониски бранови должини. Ако ова се спореди со предходните констатации за влијанието на јаглеродната наноструктура врз создавање на деформации во полимерната матрица и поместување на пиковите кон повисоки бранови должини, оваа констатација не се согласува. Оваа контрадикторност може да се објасни со влијанието на јаглеродната наноструктура врз создавање на стабилен нанокompозит и намалување на односот на бензоиди кон квиноиди [321], како и стабилизација на матрицата. Оваа стабилизација има повлијателна улога во однос на деформациите на полимерниот синџир и доаѓа до создавање на компактен нанокompозит и намалување на брановата должина на пиковите. Истото се потврдува и со намалување на интензитетот на овие пикови. Со стабилизација на нанокompозитите исто така се потврдува дека јаглеродните наноструктури влијаат како зародиши при нивното создавање и формирање на нанокompозитната матрица како една целина.

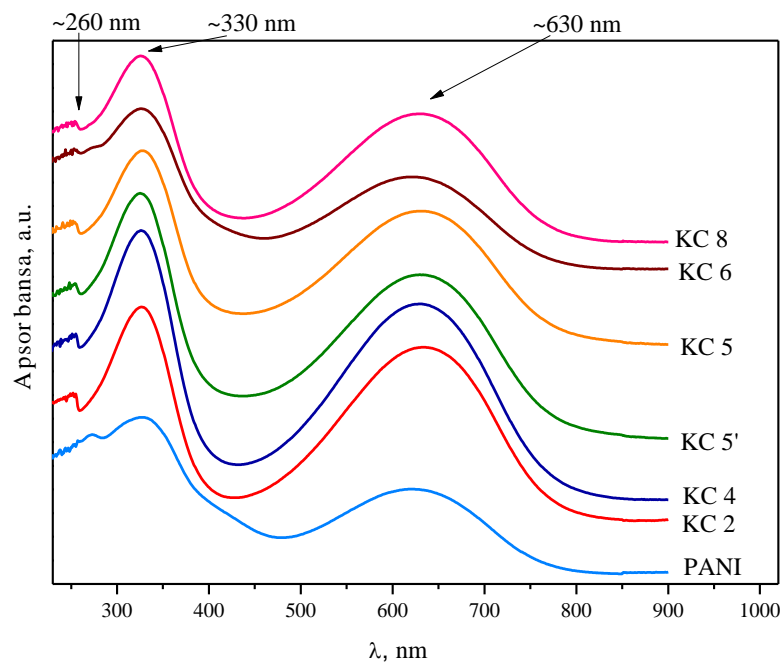
Во врска со влијанието на начинот на нанесување на јаглеродната наноструктура врз создавањето на нанокompозитот, треба да се споредат дијаграмите кои се на сликите 7-24 и 7-25. Од брановите должини на кои што се јавуваат овие пикови може да се забележи дека со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и взаемно таложеење врз електродата се добиваат покомпактни нанокompозити. Ова може да се оцени преку помалата бранова должина на пиковите. Бидејќи оваа разлика не е многу голема и се разликува кај различни пикови, за оценка на компактоста и стабилизацијата на пиковите треба да се земе во предвид и анализата на интензитетот на пиковите. Ако се анализираат пиковите во однос на нивниот интензитет и ако се земе во предвид поместувањето на пиковите, тогаш со сигурност може да се каже дека со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот се добиваат подобри нанокompозити. За понатамошна структурална анализа на добиените нанокompозити и потврда на досегашните констатации, примероците се анализирани со UV-vis.

### 7.2.2.3 Ултравioletова - видлива спектроскопија (UV-vis)

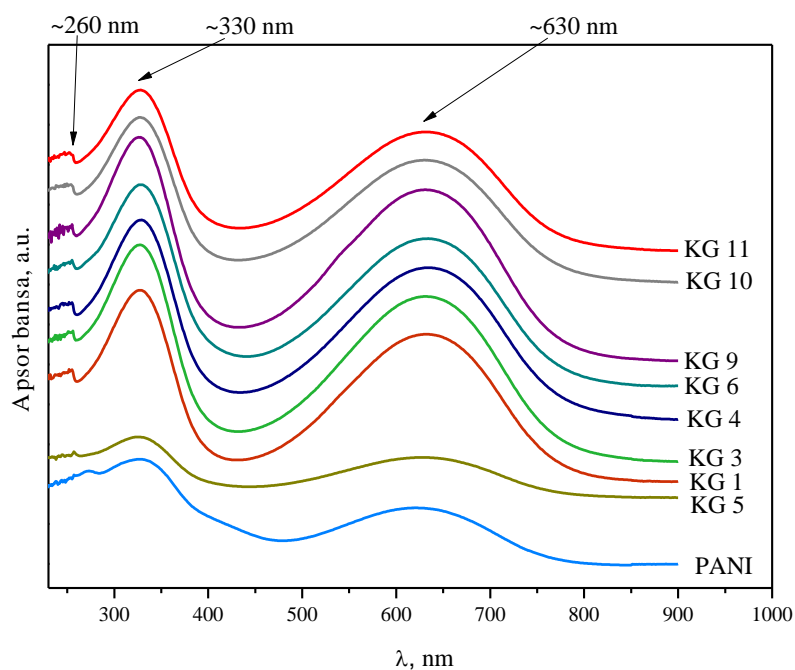
Ултравioletовата - видлива спектроскопија е уште една спектроскопска анализа со која што може да се потврдат создадените врски помеѓу полимерната матрица и јаглеродните наноструктури во нанокомпозитите. Освен тоа со оваа анализа може да се анализираат и настанатите електронски транзиции помеѓу бензоидните и квиноидните врски во полимерната матрица.

На дијаграмите што се прикажани на сликите од 7-26 до 7-31 се дадени ултравioletовите спектри на добиените нанокомпозити. На сликата 7-26 се прикажани спектрите на нанокомпозитите на PANI со јаглеродни наноцевки а на сликата 7-27 се прикажани спектрите на нанокомпозитите на PANI со графен.

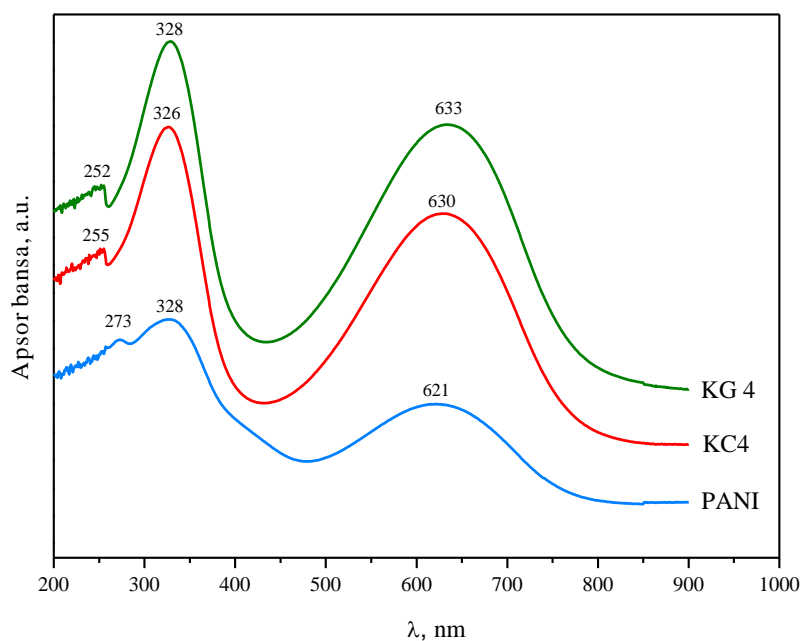
На дијаграмот што е прикажан на сликата 7-28, 7-29 и 7-30 дадена е споредба на UV спектрите на нанокомпозити добиени со графен и со јаглеродни наноцевки, а даден е и UV спектарот на чист PANI. Во табелите 7-1, 7-2 и 7-3 се прикажани вредностите на брановата должина и вредноста на абсорбансата на пиковите кои што се појавуваат. На сликата 7-31 е дадена споредба на UV спектрите на нанокомпозити добиени со јаглеродни наноцевки при различни времиња на таложеење, а во табела 7-4 се прикажани вредностите на брановата должина и вредноста на абсорбансата на пиковите кои што се појавуваат.



Слика 7-26 UV-Vis спектри на нанокомпозити на PANI/MWCNT



Слика 7-27 UV-Vis спектри на нанокompозити на PANI/GR



Слика 7-28 UV-vis спектри на нанокompозити на PANI/GR (KG4), PANI/MWCNT (KC4) и чист PANI (Нанокompозитите се добиени со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 2 % во однос на анилинот во електролитот)

Анализирајќи ги сликите 7-26 и 7-27, може да се забележат три карактеристични пикови на UV спектрите. Првиот пик се јавува на бранова должина на околу 260 nm и се должи на појавата на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите на ароматичните C-C врски [327-329]. Другите два пика се јавуваат на бранови должини од околу 330 nm и 630 nm. Првиот пик кој што се јавува на бранова должина од околу 330 nm се должи на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите поврзани со бензоидните единици и укажува на емералдинска форма на PANI, а вториот пик кој што се јавува на бранова должина од околу 630 nm се должи на квиноидните ексцилтациски врски и  $n$ - $\pi^*$  транзициите кои што настануваат кај квиноин-амин групите [301, 319, 329].

**Табела 7-1** Вредности на брановата должина и абсорбансата на пиковите од слика 7-28

Примерок	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса
KC4	326	1.1965	630	0.8854
KG4	328	1.0003	633	1.0046
PANI	328	0.7056	621	0.4014

Од дијаграмите на сликата 7-28 може да се споредат UV-vis спектрите на примерците добиени со различна наноструктура. Според брановата должина на која што се јавуваат пиковите, може да се забележи мало поместување на пиковите кај нанокмпозитите во однос на чистиот PANI. Кај нанокмпозитите се забележува значително поместување на пикот кој што се јавува на ниските бранови должини и во однос на чистиот PANI е поместен за 18 до 21 nm. Ова укажува дека јаглеродните наноструктури се добро инкорпорирани во PANI матрицата и имаат извршено значително влијание врз промената на транзициите во C-C врските. Кај нанокмпозитот добиен со јаглеродни наноцевки пикот што се должи на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите поврзани со бензоидните единици, е поместен кон пониски вредности во однос на чистиот PANI. Ова може да се препише на намалување на енергијата на прескокнување на електроните во PANI матрицата поради присуството на јаглеродните наноцевки [322] и создавање на подобрена емералдинска структура [330]. Разгледувајќи ги дијаграмите на сликите 7-28, 7-29 и 7-30 се забележува истата тенденција во однос на брановата должина на овој пик. Оваа тенденција на намалување на брановата должина кон пониски бранови должини укажува дека јаглеродните наноцевки поради нивните мали димензии имаат влијание врз поместување на врските во бензоидните прстени и растегнување на полимерниот синџир. Истото ова не може да се забележи кај нанокмпозитите изработени со графен. Според брановата должина овие пикови се јавуваат на иста бранова должина со пикот кај чистиот PANI, што укажува дека графенските честици немаат никакво влијание врз бензоидните врски во полимерната матрица. Ова може да се препише на многу поголемата површина на графенските честици во однос на јаглеродните наноцеви [321]. Поради тоа графенските честици не може да навлезат во PANI матрицата и да извршат растегнување на бензоидните прстени што би се одразило со поместување на пиковите кон помала бранова должина, што е случај кај нанокмпозитите со јаглеродни наноцевки. Ако на ова се додадат резултатите од Скенирачката електронска микроскопија,

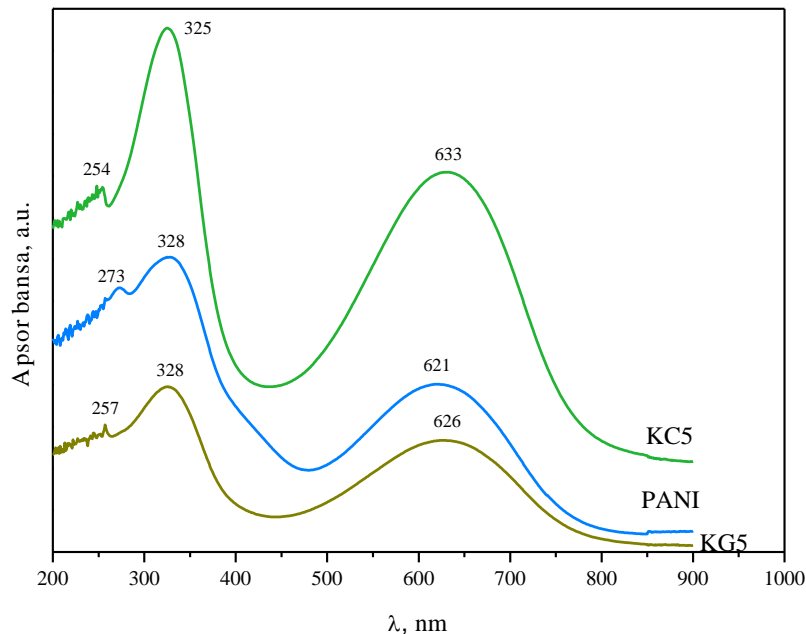
од сликата 7-17 може да се види дека графенските честици се обвиткани со полианилински влакна, додека ако се погледне сликата 7-18 може да се забележи дека јаглеродните наноцевки освен што се обвиткани со полианилински влакна, мал дел од нив се навлезени и во внатрешноста на полимерните влакна. Според ова графенот може да гради само ковалентни врски со полимерната матрица на неговата активна површина, но не и во подолните слоеви кои што се во внатрешноста, што е докажано и преку резултатите од инфрацрвената спектроскопија.

Меѓутоа ако се земе во предвид вредноста на интензитетот на абсорбансата на овој пик во однос на чистиот PANI и поместувањето на пикот од 273 nm на околу 255 nm, сепак настанува подобрување на емералдинската форма на нанокomпозитот во однос на чистиот PANI и може со сигурност да се потврди дека се работи за нанокomпозит на PANI и графен [330].

Ако се анализира пикот кој се јавува на повисоките бранови должини како резултат на  $n-\pi^*$  транзициите кои што настануваат кај квиноидните врски, може да се забележи дека влијанието на јаглеродните наноструктури е поголемо врз овие врски. Овде настанува значително поместување на пиковите од својата бранова должина и значително зголемување на интензитетот на абсорбансата. Ова се должи на истегнување на квинонските врски под дејство на јаглеродните наноструктури, со цел да не стане растурање на компактната полимерната матрица. Ова истегнување е поизразено кај нанокomпозитите со графен кои што се добиени со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода. Ова се должи на нерамномерното распоредување на графенските честици низ наталожената полимерна матрица, како и на агрегацијата на графенските честици која што настанува при нивното нанесување врз електродата [321, 330]. Ако се погледнат дијаграмите на сликата 7-29, кај нанокomпозитите кај кои што јаглеродната наноструктура е внесена во електролитот и е таложена заедно со полимерната матрица врз платинската електрода, може да се забележи дека графенот не покажува значително влијание и создавање на стрес кај квинонските врски. Ова се должи на порамномерното распоредување на графенските честици низ полимерната матрица кое пак е резултат на подоброто диспергирање на јаглеродната наночестица во електролитот во однос на електродата.

**Табела 7-2** Вредности на брановата должина и абсорбансата на пиковите од слика 7-29

Примерок	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса
KC5	325	1.0539	633	0.7091
KG5	328	0.3957	626	0.2673
PANI	328	0.7056	621	0.4014

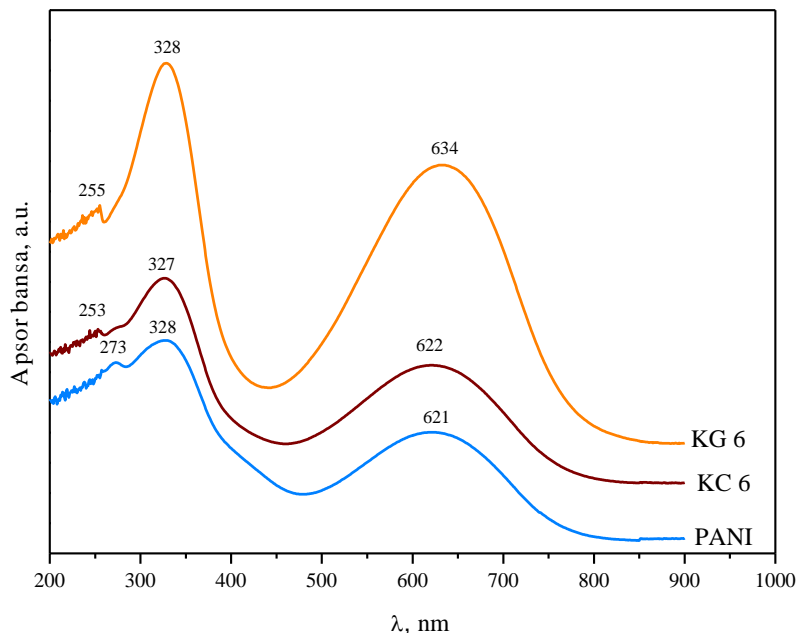


**Слика 7-29** UV-Vis спектри на нанокompозити на PANI/GR (KG5), PANI/MWCNT (KC5) и чист PANI (Нанокompозитите се добиени со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот, а концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 3 % во однос на анилинот во електролитот)

Врз промените во однос на брановата должина и апсорбансата исто влијание имаат и јаглеродните наночевки со тоа што поради нивните помали димензии во однос на графенските честици, тие подобро се инкорпорираат во полимерната матрица и предизвикуваат помали деформации на квинонските врски.

Ако се анализираат UV дијаграмите прикажани на слика 7-31, може да се види разликата кај еден ист нанокompозит таложен при различни времиња. Според резултатите, може да се забележи дека времето не претставува влијателен фактор при добивање на овие нанокompозити. Всушност според прикажаните резултати на оваа слика, нанокompозитот добиен за време од 40 минути покажува подобар квалитет во однос на нанокompозитот добиен за време од 60 мин. Иако според предходно изнесените резултати, со зголемување на времето на таложење треба да се зголеми уделот на јаглеродната наноструктура во полимерната матрица, UV резултатите покажуваат спротивност. Всушност ова е реално и настанува како резултат на заситување на површината на јаглеродните наночестици со PANI влакна. Во моментот кога површината на јаглеродните наночестици кои што служат како иницијатори за раст на PANI, ќе се засити со PANI влакна и повеќе нема да има слободни активни врски за сврзување со полимерот, растот на полимерот продолжува да се шири слободно низ матрицата. На овој начин настанува намалување на процентот на јаглеродната наноструктура во нанокompозитот, а со тоа и намалување на нивните влијанија во насока на подобрување на својствата. Со резултатите од сликата 7-31 уште еднаш се потврдуваат предходно извлечените заклучоци од стационарните испитувања (поглавје 7.1.2) и се покажува дека времето на

таложее не игра значителна улога во добивањето на квалитетен нанокмползит туку напротив, со зголемување на времето на таложее може да се намали квалитетот на добиениот материјал.



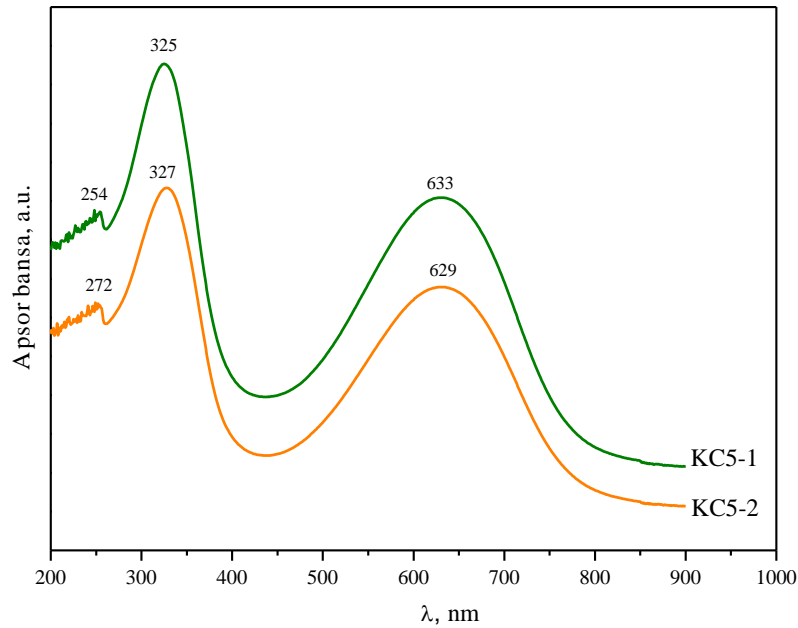
**Слика 7-30** UV-Vis спектри на нанокмползити на PANI/GR (KG6), PANI/MWCNT (KC6) и чист PANI (Нанокмползитите се добиени со нанесување на јаглородната наноструктура врз електрода, а концентрацијата на јаглородната наноструктура е 3 % во однос на анилинот во електролитот)

Зголемувањето на абсорбансата на пиковите кое што настанува поради влијанието на јаглородните наноструктури, укажува на намалување на енергијата на прескокнување на електроните кај предходно споменатите врски и укажува на подобрување на спроводливоста на нанокмползитите во однос на чистиот PANI [322].

**Табела 7-3** Вредности на брановата должина и абсорбансата на пиковите од слика 7-30

Примерок	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса	$\lambda$ (nm)	Абсорбанса
KC6	327	0.7119	622	0.4233
KG6	328	1.3242	634	0.9868
PANI	328	0.7056	621	0.4014





**Слика 7-31** UV-Vis спектри на нанокompозити на PANI/MWCNT (KC5-1) добиен за време од 40 минути и PANI/MWCNT (KC5-2) добиен за време од 60 минути

**Табела 7-4** Вредности на брановата должина и апсорбансата на пиковите од слика 7-31

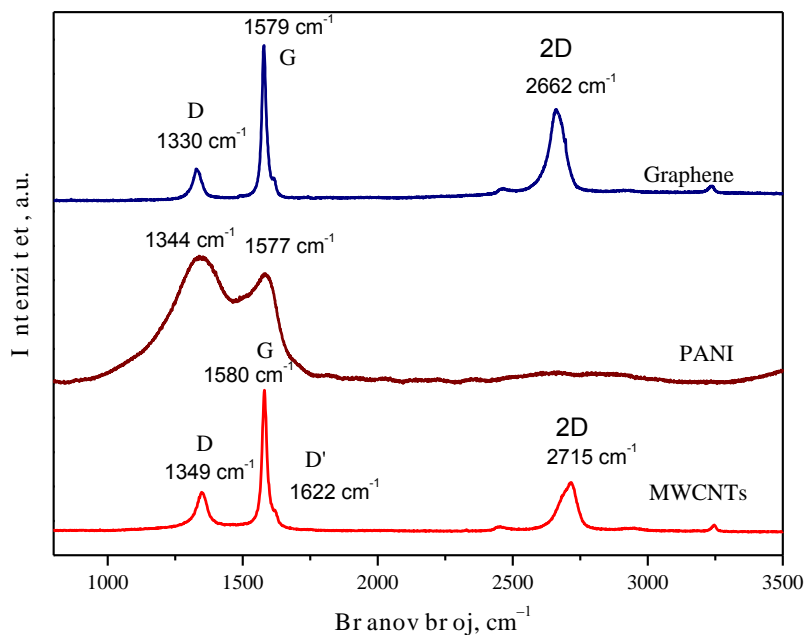
Примерок	$\lambda$ (nm)	Апсорбанса	$\lambda$ (nm)	Апсорбанса
KC5-1 (40 min)	325	1.0539	633	0.7091
KC5-2 (60 min)	327	0.8341	629	0.5785

#### 7.2.2.4 Раман спектроскопија

Раман спектроскопијата претставува уште една неструктивна спектроскопска анализа, со чија помош може да се определат одредени интеракции кои што се настанати помеѓу јаглеродните наноструктури и PANI матрицата. Резултатите од Раман спектроскопијата се прикажани на сликите од 7-32 до 7-35. На сликата 7-32 се прикажани раман спектрите на јаглеродните наноструктури кои што се користени за изработка на нанокompозитите.

На Раман спектрите за јаглеродните наноструктури, прикажани на сликата 7-32 се забележуваат 3 карактеристични пикови. Првиот пик се јавува при вредности на брановиот број од околу  $1340 \text{ cm}^{-1}$  и уште се нарекува D пик. Овој пик е карактеристичен за среденоста на структурата кај јаглеродните наноструктури и се јавува како резултат на нарушување на  $sp^2$  врските и создавање на  $sp^3$  врски кои пак се резултат на нарушување на структурата или создавање на други врски (пример: со процесот на

функционализација може да се создадат оксидни, карбоксилни, амински или некој друг вид на групи врз површината). Колку што е поголем интензитетот на овој пик толку е поголем бројот на дефекти. Пикот кој што се јавува при вредности на брановиот број од околу  $1580\text{ cm}^{-1}$  се нарекува G пик и тој претставува одзив на вибрациите на  $sp^2$  врските во јаглеродните наноструктури. Колку што е поголем интензитетот на овој пик, толку е поголема ориентираноста и кристалноста кај јаглеродните наноструктури. Од односот на интензитетите на овие два пика може да се оценува за среденоста на структурата на јаглеродните наноматеријали. Колку што е помал однос  $I_D/I_G$ , толку е поголема среденоста на структурата и помало присуството на дефекти. Кај јаглеродните наноцевки се јавува колено на пикот G при вредности на брановиот број од околу  $1620\text{ cm}^{-1}$  и ова колено уште се нарекува и D' пик. Тој е карактеристичен само кога станува збор за повеќеслојни јаглеродни наноцевки, додека кај еднослојните тој одсуствува [331-333]. Пикот 2D се јавува при вредности на брановиот број од околу  $2680\text{ cm}^{-1}$  и претставува втор ред на пикот D. Овој пик се јавува како резултат на вибрациите на кристалната решетка. 2D пикот не е поврзан со среденоста на структурата туку преку неговиот интензитет може да се оценува за бројот на графенските слоеви во јаглеродните наноструктури [334]. Колку што е поголем интензитетот на овој пик, толку е помал бројот на слоеви во графенот. При достигнување на односот на интензитетите  $I_{2D}/I_G=2$ , тогаш станува збор за еднослоен графен. Со анализирање на пиковите на сликата 7-32, може да се каже дека станува збор за многу квалитетни повеќеслојни јаглеродни наноструктури (со 2-4 слоеви) кои што имаат многу мал број на дефекти и високоориентирана структура. Од квалитетот на овие јаглеродни наноструктури зависи и квалитетот на добиените наноконпозити.



Слика 7-32 Раман спектри на Графенот, јаглеродните наноцевки и PANI, користени за добивање на наноконпозитите

На спектарот за чистиот PANI, прикажан на сликата 7-32 можат да се забележат два карактеристични пика. Првиот пик кој што се јавува на вредности на брановиот број од  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  се должи на истегнување на  $\text{C}-\text{N}^{*+}$  делокализираната поларонска структура, која пак од друга страна е карактеристична за протонираните имини во PANI. Вториот пик се јавува на вредности на брановиот број од околу  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  и се должи на растегнување на  $\text{C}-\text{C}$  врските во бензоидната структура [335].

На сликата 7-33 се прикажани Раман спектрите на нанокompозити добиени со јаглеродни наноцевки, а на сликата 7-34 се прикажани Раман спектрите на нанокompозити добиени со Графен. На спектрите се забележуваат неколку карактеристични пикови, особено кај нанокompозитите добиени со графен. Овие пикови како и причините за нивно појавување се прикажани во табелата 7-5 [179, 320, 322, 326, 336].

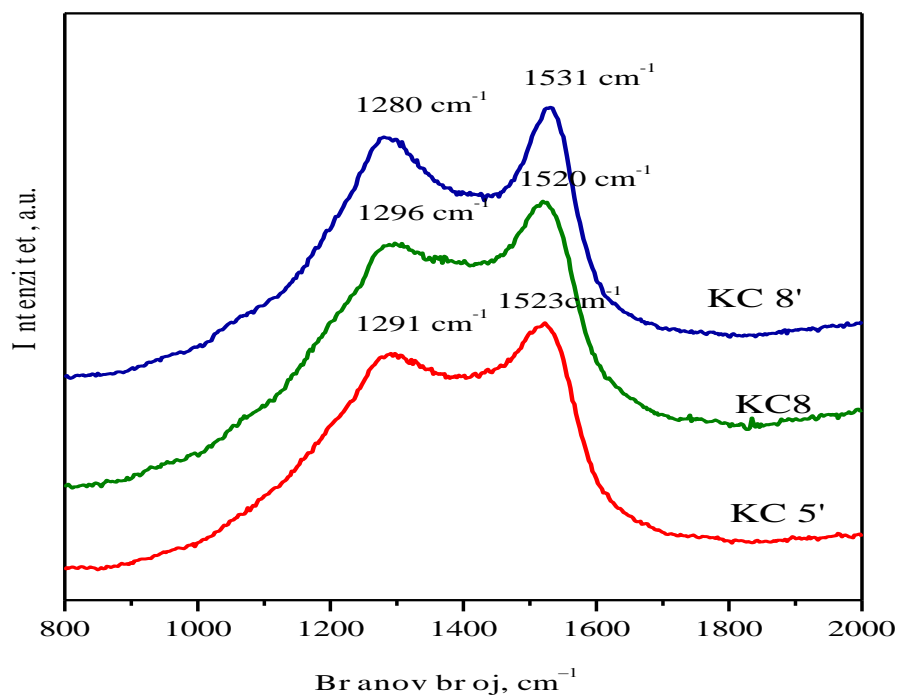
**Табела 7-5** Раман вредности на брановиот број на создадените врски во нанокompозитите

Создани врски во нанокompозитите	Бранов број на Раман спектарот
$\text{C}=\text{C}$ растегнување на бензоидите	$\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{N}$ растегнување во квиноидите	$\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$
Протонирана структура и $\text{C}-\text{C}$ сврзувања во бензоидите	$\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}-\text{H}$ вибрации во бензоидите и $\text{C}-\text{C}$ вибрации во CNS	$\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}-\text{H}$ вибрации во квиноидите	$\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}-\text{H}$ сврзувања во бензоидите	$\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$

На дијаграмите се забележуваат неколку пикови кои што се должат на најразлични промени во структурата, меѓутоа најважни за анализа на нанокompозитите се пиковите кои што се јавуваат при бранови броеви од  $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$  [336]. Овие два пика се забележуваат кај сите примероци и укажуваат на создавање на компактни нанокompозити. Првиот пик кој што се јавува на бранов број од  $1280 \text{ cm}^{-1}$  до  $1297 \text{ cm}^{-1}$  (кај двата вида на нанокompозити) се должи на  $\text{C}-\text{H}$  вибрациите во бензоидите на PANI и  $\text{C}-\text{C}$  вибрации во јаглеродните наноструктури. Овој пик всушност претставува D-пикот на јаглеродните наноструктури, со тоа што кај нанокompозитите е значително поместен од својата почетна положба. Ова поместување се должи на создадените  $\pi-\pi$  интеракции помеѓу PANI матрицата и јаглеродните наноструктури [337]. Пикот кој што се јавува на бранови должини на околу  $1512 \text{ cm}^{-1}$  до  $1531 \text{ cm}^{-1}$  се должи на  $\text{C}=\text{C}$  растегнување на бензоидите. Овој пик се очекува да се јави при бранови должини на околу  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , меѓутоа настанува негово значително поместување кон пониски бранови должини. Ова поместување се должи на растегнување на бензоидниот прстен во полимерната матрица поради присуството на јаглеродните наноструктури.

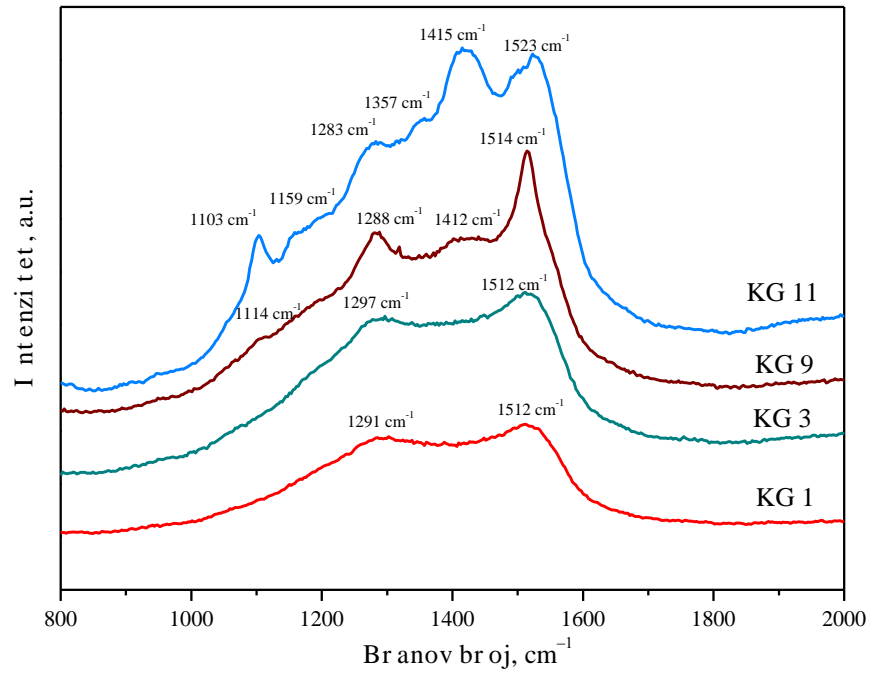
Зголемувањето на интензитетот на пиковите во однос на чистиот PANI укажува на допирање на PANI матрицата со јаглеродни наноструктури и сврзување на  $C-N^{*+}$  поларонската структура со COO врските од модифицираните јаглеродни наноматеријали. Ова пак укажува на појава на спроводлива форма на PANI богата со поларонска структура и силни интеракции со јаглеродните наноструктури, која од друга страна ја олеснува делокализацијата на електроните [322, 335, 338, 339].

Појавата на останатите пикови кои што се јавуваат кај наноконпозитите со Графен, се должат на целосно препокривање на графенските честичи со PANI и на тој начин до израз доаѓаат влијанијата на вибрациите на врските од полимерната матрица [320, 326].

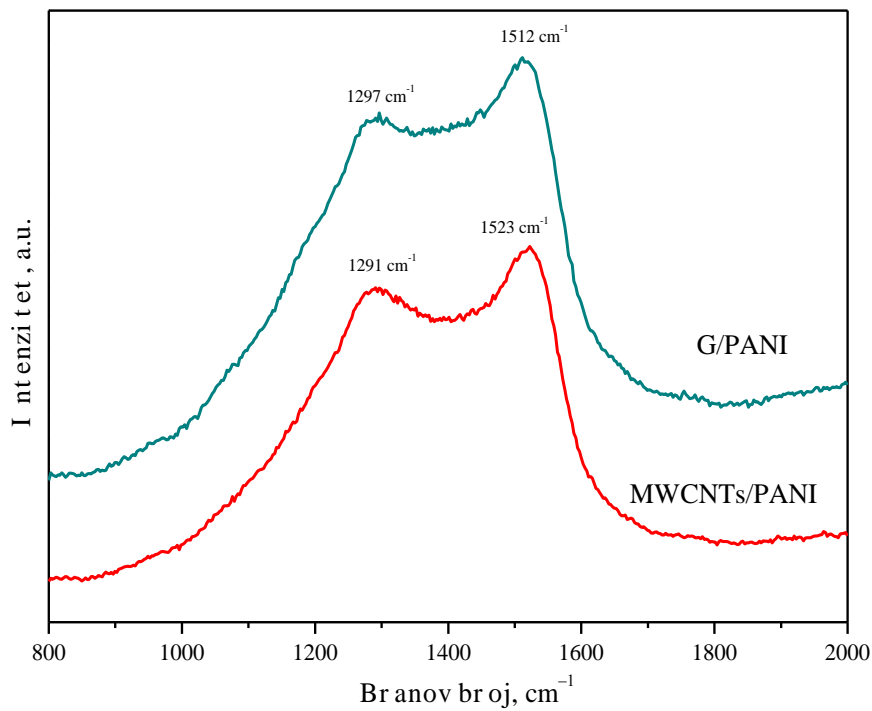


Слика 7-33 Раман спектри на добиените наноконпозити со јаглеродни наноцевки

Од овие резултати како и предходните од UV-vis и FTIR, може со сигурност да се каже дека е настанато создавање на наноконпозит од полианилин и јаглеродните наноструктури преку  $\pi$ - $\pi$  сврзување, кое што создава силни врски помеѓу компонентите на наноконпозитот. Освен овие врски,  $\pi$ - $\pi$  сврзувањето овозможува и полесен проток на носителите на електрицитет низ наноконпозитот, а со тоа квалитетен наноконпозит за изработка на наносензори.



Слика 7-34 Раман спектри на добиените нанокompозити со Графен



Слика 7-35 Споредба на Раман спектрите на добиените нанокompозити со Графен и јаглеродни наноцевки

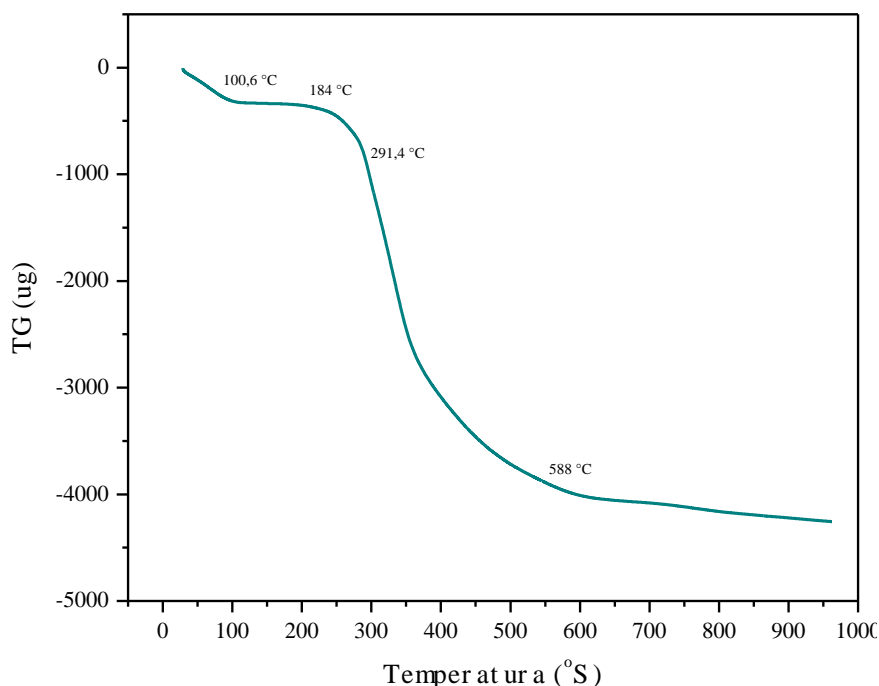
## 7.3 Термална анализа

Бидејќи нанокompозитите треба да се третираат при повишени температури (над 110 °C) со цел да се отстрани сврзаната влага и да се стабилизираат нивните врски, се применува т.н. вештачко стареење на материјалот при што се добива стабилен нанокompозит. Најпрво треба да се анализираат промените кои што се случуваат при овие повишени температури и да се дојде до заклучок која е најидеална температура за третирање на нанокompозитите без да настане промена на нивните својства. За оваа цел се користат термогравиметриска и диференцијална термогравиметриска анализа. Со резултатите од овие две техники може да се оцени за термичката стабилност на материјалот.

### 7.3.1 Термогравиметриска анализа

Со Термогравиметриската анализа, се мери промена на масата на примерокот со покачување или намалување на температурата или пак промена на масата на примерокот при константна температура [292, 340].

На сликите 7-36 до 7-40 се прикажани дијаграмите од добиените резултати од термогравиметриската анализа.

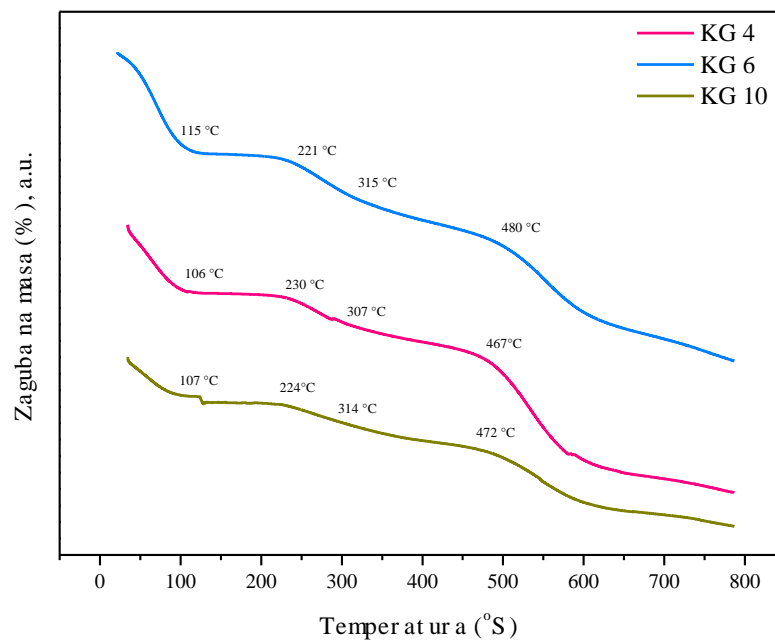


Слика 7-36 Термогравиметриска анализа на чист PANI

На сликата 7-36 е прикажан дијаграмот од термогравиметриска анализа на чистиот полианилин. На дијаграмот се забележуваат три промени на масата во зависност од температурата. Првата промена се случува на температури од околу 100 °C и се должи на отстранување на физичката влага од материјалот. Втората поголема промена во

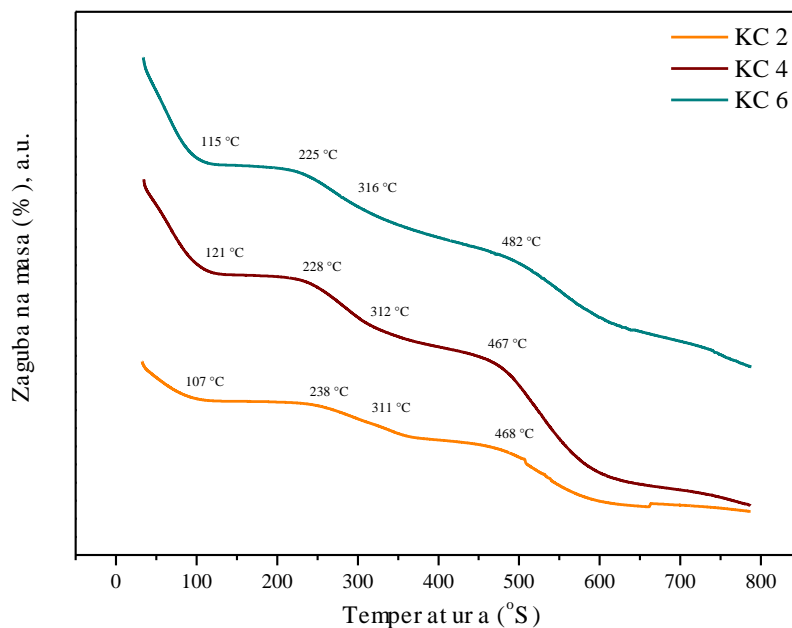
материјалот почнува на температури од околу 180 °C и завршува на температури од околу 290 °C. Оваа промена се должи на елиминирање на нискомолекуларните олигомери од полимерната матрица и отстранување на допирачките јони од материјалот (процесот на дедопинг). Последната голема промена почнува на температури од над 290 °C и се до температури од околу 590 °C се одвива интензивно. Оваа промена се должи на деградација на материјалот [167].

На следните дијаграми на сликите 7-37 и 7-38 се прикажани резултатите добиени од термогравиметриската анализа на нанокompозитите со графен и нанокompозити со јаглеродни наноцевки.

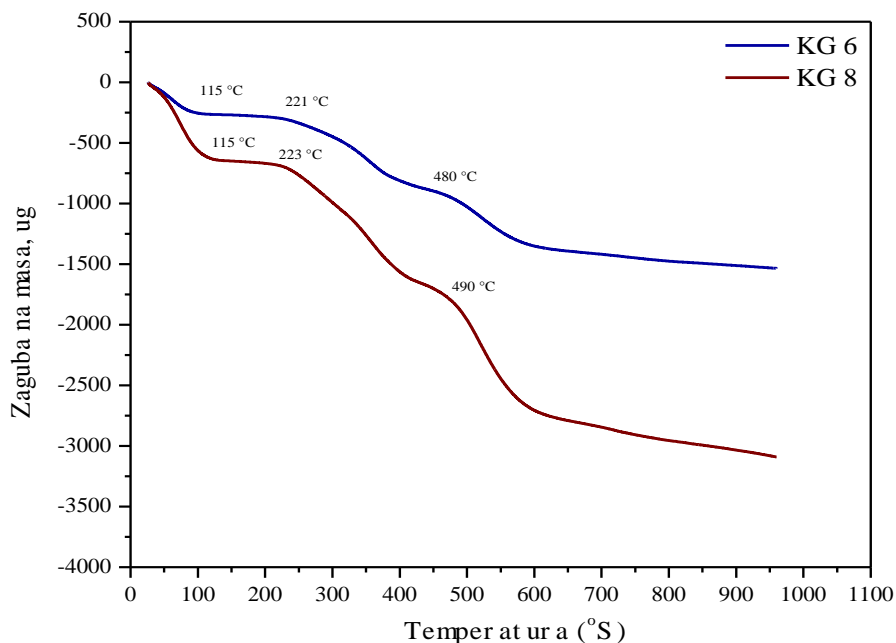


Слика 7-37 Термогравиметриска анализа на нанокompозити од PANI/GR

Анализирајќи ги промените кои што настануваат кај нанокompозитите со графен и со јаглеродни наноцевки, може да се забележат истите предходно споменати три промени кои што се забележуваат и кај чистиот PANI. Првата промена се јавува на температури од околу 110 °C и се должи на отстранување на влагата од материјалот. Втората промена почнува интензивно да се одвива при температури од над од 220 °C. Ако се споредат овие вредности, со вредностите на чистиот PANI кои што се прикажани на дијаграмот на сликата 7-36, може да се забележи дека нанокompозитите се термички постабилни од чистиот полимер. Исто така ако се споредат вредностите на температурата на која што започнува декомпозиција на полимерната матрица, може да се забележи дека оваа температура е поместена од 184 °C за чистиот PANI на температури од над 310 °C за нанокompозитите. Според ова може да се каже дека присуството на јаглеродните наноструктури влијаат позитивно врз подобрување на термичката стабилност на полимерната матрица. Зголемената стабилност на нанокompозитите во однос на чистиот PANI е потврдена и во голем дел од литературата [167, 336, 341, 342].



Слика 7-38 Термогравиметриска анализа на нанокompозити од PANI/MWCNT



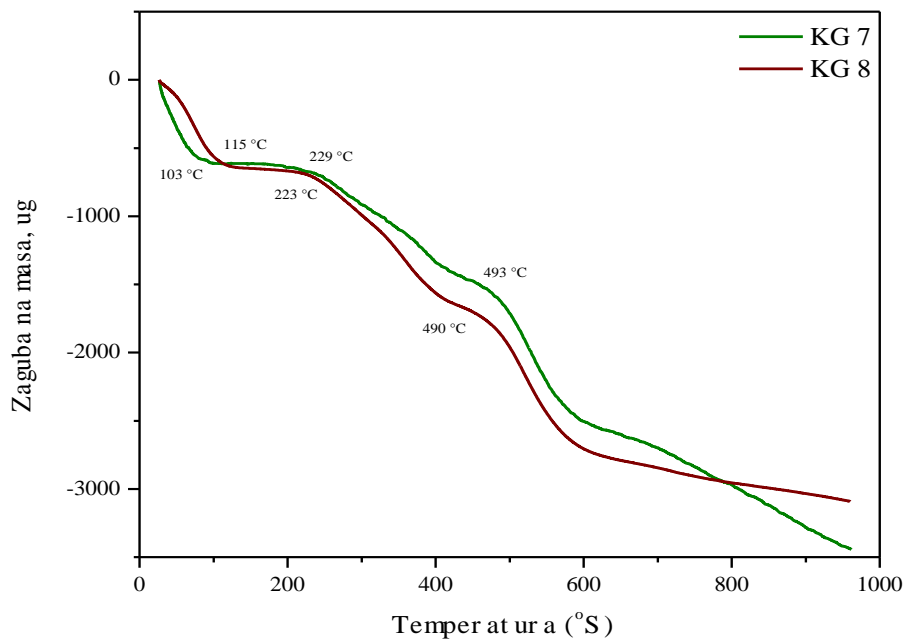
Слика 7-39 Споредбени термограми на нанокompозити од PANI/GR (Нанокompозитите се добиени со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода. Концентрацијата на јаглеродната наноструктура кај примерокот KG 6 е 3 % во однос на анилинот во електролитот, а кај примерокот KG 8 е 1 % во однос на анилинот во електролитот )



На сликата 7-39 се прикажани дијаграмите на нанокompозити добиени со различна концентрација на јаглеродна наноструктура. Нанокompозитот KG 6 има 3 % графен во однос на PANI, додека нанокompозитот KG 8 има 1 % графен во однос на PANI.

Од вредностите на температурата на која што започнуваат промените во системот, може да се забележи дека со зголемување на концентрацијата на јаглеродната структура не се зголемува значително термичката стабилност на нанокompозитите поради тоа што температурите се разликуваат со многу мали вредности. Меѓутоа, ако се погледне наклонот на кривите кои што ја претставуваат процентуалната загуба на маса од материјалот, зголемувањето на концентрацијата значително влијае врз зголемување на термичката стабилност на нанокompозитите.

Ако се погледне дијаграмот прикажан на сликата 7-40, може да се оценува за влијанието на начинот на внесување на јаглеродната наноструктура во полимерната матрица. Примерокот KG 7 е добиен со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и директно таложена со полимерот врз електродата, додека примерокот KG 8 е добиен со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електродата и таложене на полимерот врз нејзината површина.



**Слика 7-40** Споредбени термограми на нанокompозити од PANI/GR (Концентрацијата на јаглеродната наноструктура е 1 % во однос на анилинот во електролитот. Примерокот KG 7 е добиен со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот, а примерокот KG 8 е добиен со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електрода)

Од резултатите прикажани на сликата 7-40 може да се види дека вредностите на температурата не се разликуваат во голема мера, меѓутоа ако се земе во предвид и процентуалната загуба на маса тогаш може да се каже дека со внесување на јаглеродната

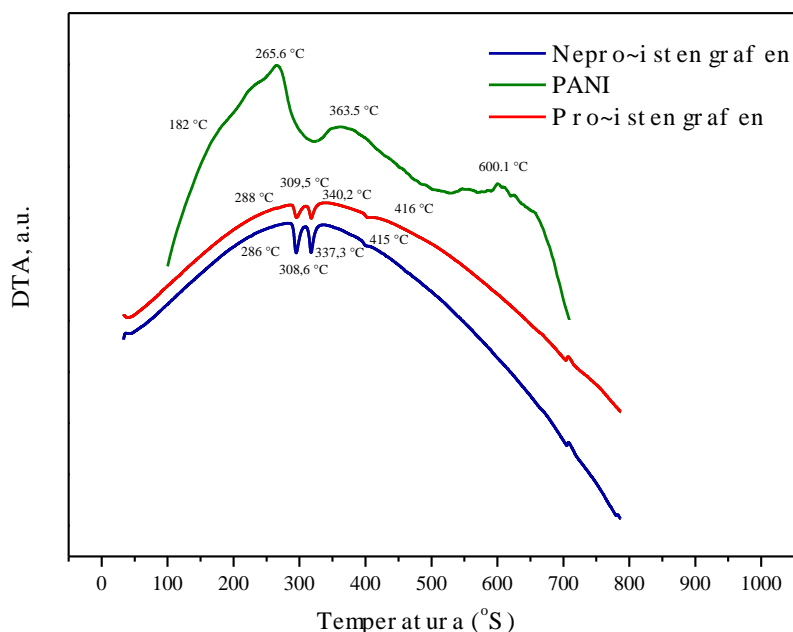
наноструктура во електролитот се добива постабилен нанокомпозит во однос на нанокомпозитот добиен со нанесување на јаглеродната наноструктура врз електродата.

За подетално проучување на овие загуби на маса, нанокомпозитите се испитувани со Диференцијална термогравиметриска анализа.

### 7.3.2 Диференцијална термогравиметриска анализа (DTA)

Со Диференцијалната термогравиметриска анализа се мери разлика во температурите помеѓу инертен референтен примерок (најчесто платина) и примерокот за испитување, а оваа температура се нарекува диференцијална температура [343]. Оваа разлика се прикажува најчесто како функција од времето или како функција од температурата.

На дијаграмите на сликите 7-41 до 7-43 се прикажани резултатите од диференцијалната термогравиметриска анализа.



Слика 7-41 Диференцијална термогравиметриска анализа на графен и прочистен графен

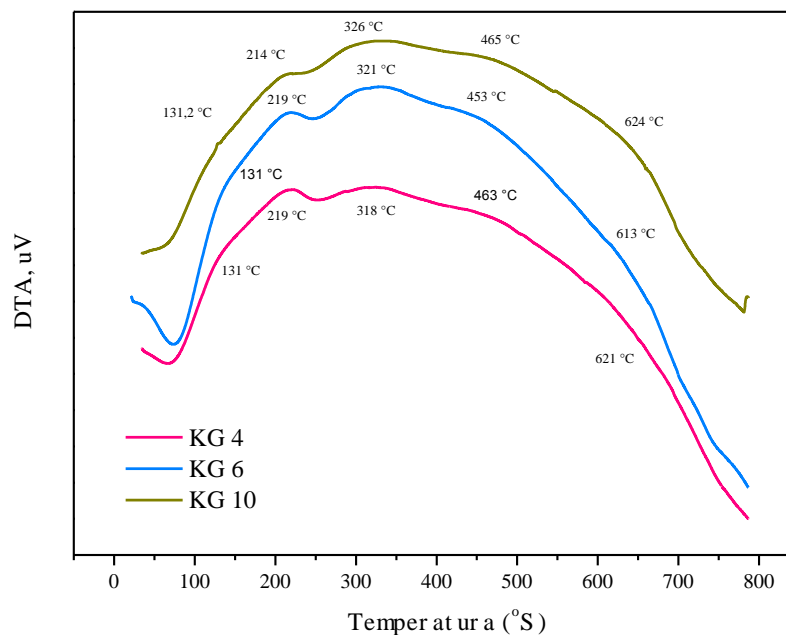
На сликата 7-41 се прикажани резултатите од диференцијалната термогравиметриска анализа на графен. На дијаграмите се забележуваат три изразени промени. Првата промена претставува појава на егзотермен пик и се должи на постепено отстранување на влагата од материјалот и отстранување на вклучоците од површината кои што заостанале од процесот на добивање и од процесот на функционализација на графенот [344]. Овој пик е поизразен кај непрочистениот графен. На температури од 290 °C до 340 °C се забележува појава на два ендотермни и еден егзотермен пик. Ендотермните

пикови се јавуваат како резултат на мала оксидација на површината на графенот од презаситеност на неговата површина со нечистотии и влага кои предходно се отстранети. Егзотермниот пик кој што се јавува на температури од околу 310 °C претставува масовно отстранување на оксидните групи од површината на графенот и оксидација на  $sp^3$  врските. Овој пик всушност го претставува процесот на редукција на оксидираниот графен кој што се јавува како резултат на процесот на функционализација [345]. Понатамошната појава на третиот егзотермен пик претставува почеток на процесот на пиролиза на графенот и негово согорување кое што е поинтензивно при температури од над 400 °C.

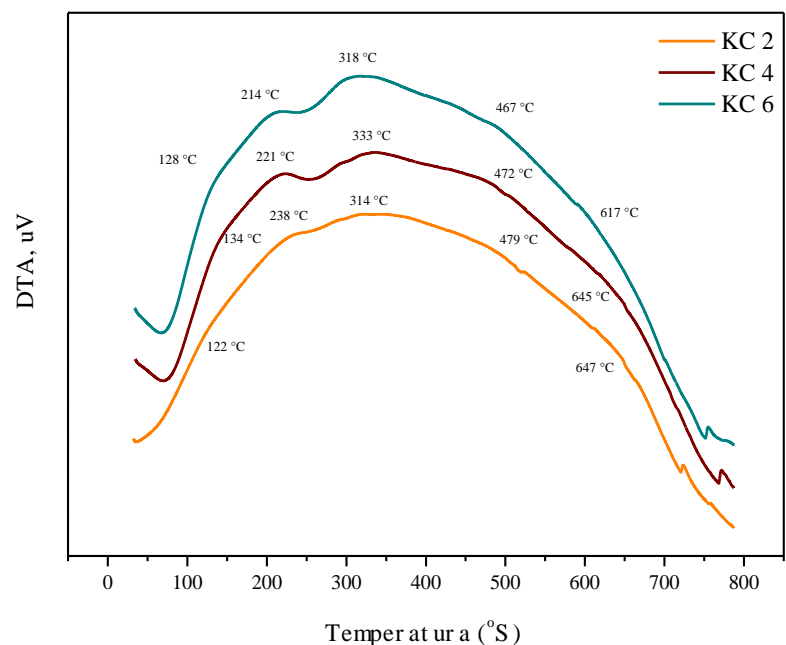
На дијаграмот за чистиот PANI се забележуваат три изразени промени од кои првата се јавува на температура од 265.6 °C и се должи на почеток на разградување на полианилинскиот синцир преку настанување на промени во структурата на бензоидните и квиноидните прстени. Оваа температура претставува почеток на разградување на полимерниот синцир. Малите промени кои што се јавуваат од почетокот на загревањето се до 182 °C се должат на отстранување на допирачките јони од PANI. На 363.5 °C настанува интензивно разрушување на полимерниот синцир, а на температури од над 600 °C настанува целосно уништување на полимерот.

На сликите 7-42 и 7-43 се прикажани резултатите од диференцијалната термограмметричка анализа на добиените наноконпозити со графен и јаглеродни наночевки.

Кај наноконпозитите се забележуваат неколку промени кои што се јавуваат на температури од околу 125 °C, 220 °C, 320 °C и 460 °C. До температури од 125 °C настанува отстранување на влагата од материјалот и овде не се забележува некоја значајна промена. Промената која што се јавува при температури над 125 °C и завршува на температури од околу 220 °C е најважната промена за оценка на стабилноста на наноконпозитите. Овие две температури се препишуваат на почеток и крај на отстранување на допирачките јони од полимерната матрица. Со отстранување на допирачките јони од полимерната матрица, наноконпозитот ја губи својата електроактивност и што е уште поважно преминува во неспроводлива форма на емералдинска база [9, 330, 336]. Поради ова, материјалот треба да се третира на температури пониски од 120 °C за да не дојде до отстранување на допирачките јони и намалување на неговата електрична спроводливост. Следната промена која што се јавува на температури од околу 320 °C се должи на почеток на декомпозиција на полимерната матрица а при температури повисоки од 450 °C овој процес се интензивира. На температури од над 615 °C веќе настанува целосно разрушување на полимерниот синцир.



Слика 7-42 Диференцијална термогравиметриска анализа на нанокompозити со графен



Слика 7-43 Диференцијална термогравиметриска анализа на нанокompозити со јаглеродни нанопевки

Ако се споредат дијаграмите на сликите 7-42 и 7-43 со дијаграмот 7-41, може да се извлечат некои заклучоци:

1. Температурите на разградување на нанокompозитите кои се  $\sim 320$  °C (почеток) и  $\sim 460$  °C (интензивно), се повисоки од оние на чистиот PANI кои се  $\sim 265$  °C (почеток) и  $\sim 360$  °C (интензивно).
2. Исто така ако се споредат нанокompозитите со графенот, почетокот на разградување на нанокompозитите е за околу  $20$  °C понизок од оној на графенот ( $\sim 320$  °C), меѓутоа интензивирањето на разградувањето кај нанокompозитите е  $\sim 460$  °C а кај графенот  $\sim 420$  °C. Ова асоцира на постоење на т.н. "Синергетски ефект" кој е создаден помеѓу PANI и CNS.
3. Ако се споредат DTA дијаграмите на нанокompозитите со Графен и нанокompозитите со јаглеродни наноцевки, може да се забележи дека нанокompозитите со јаглеродни наноцевки покажуваат малку повисока термичка стабилност што укажува на подобро сврзување со PANI матрицата.
4. За понатамошно користење на овие нанокompозити, како и за нивно третирање во текот на изработката на наносензорите, тие не смеат да се загреваат на температури повисоки од  $125$  °C, за да не настане загуба на допирачките јони од полимерната матрица.

Со оваа анализа се завршуваат сите електрохемиски, морфолошки, структурни и термални карактеризации на нанокompозитите и со сумирање на резултатите може да се каже дека се добиени квалитетни нанокompозити на PANI со јаглеродни наноструктури. Од добиените резултати со голема сигурност може да се каже дека овие нанокompозити се одлични кандидати за изработка на најразлични електронски уреди.

Со цел да се потврдат поставените хипотези и да се постигнат целите на ова истражување, добиените нанокompозити треба понатаму да бидат испитувани со други техники со цел да се одреди дали тие ги задоволуваат условите за изработка на сензори.

## **7.4. ФАЗА III – Изработка на сензорите и испитување на сензорската активност**

### **7.4.1 Анализа на електричната спроводливост на добиените нанокompозити од PANI со графен и MWCNT**

Едни од неопходните испитувања кои што треба да се извршат при анализа на нанокompозитите е утврдување на нивната електрична спроводливост. За да можат овие нанокompозити да се користат како материјал за изработка на сензори, освен што треба да поседуваат одредена електрична спроводливост, тие треба да покажуваат и промена на електричната спроводливост во средини со различна рН вредност.

Бидејќи добиените нанокompозити се во форма на прашок, тие како такви не можат да се користат и мора да бидат третирани со цел да се добие една целина која што ќе поседува барем приближни својствата на прашокот. Во литературата постојат најразлични начини за постигнување на оваа цел, меѓутоа сите тие ги имаат недостатоци

кои што влијаат кон ослабнување на својствата на нанокompозитите. Еден од начините кои што имаат најмало влијание врз својствата на нанокompозитите е синтерување на прашокот под дејство на повишени температури и притисок. Поради тоа, со цел да се извршат испитувањата на електричната спроводливост и електрохемиската активност на нанокompозитите, тие ќе бидат окрупнети во форма на таблети. Понатаму со користење на методот на четири проби (four probe method) ќе биде анализирана електричната спроводливост на добиените таблети. Со цел да се одреди нивната електрохемиска активност, добиените таблети ќе бидат третираани со стандардни раствори со различна рН вредност, а после третирањето повторно ќе бидат испитувани со методот на четири проби.

#### 7.4.1.1 Подготовка на таблетките

Според литературните податоци, синтерувањето на прашокот од нанокompозитите се одвива на собна температура при повисен притисок, а од прашокот може да се изработат таблети кои понатаму ќе служат за испитување на електричните својства на материјалот [293].

Во текот на експериментите анализирани се повеќе својства на добиениот нанокompозитен прашок. Прашокот има висока хидрофилност и многу брзо ја абсорбира влагата од воздухот. Од TGA/DTA анализите, одредено е дека добиените нанокompозити се стабилни до температури од околу 120 °C што ги прави идеални кандидати за работа и во топли средини. При пресување на прашокот на собна температура доаѓа до физичко слепување на честичите, меѓутоа абсорбираната влага во материјалот која што е изолатор, создава проблеми при создавање на тунелирачкиот ефект а исто така влијае и на намалување на дифузијата на наночестичите низ полимерната матрица. Третирањето на материјалот на повишени температури може да доведе до т.н. процес лечење и спроводливите мрежи може да се формираат многу полесно. При третирање на материјалот при температури од околу 100 °C доаѓа до испарување на абсорбираната влага при што се избегнува ефектот на спречување на тунелирањето помеѓу честичите во нанокompозитот. Исто така при испарување на влагата се создава и многу порозна структура која пак има поголема специфична површина а со тоа и поголема електроактивност [246].

Поради овие факти, а и анализирајќи ги можностите на добиените нанокompозити во текот на експериментите, одредени се условите при кои што се изработени таблетките за анализа на електричните својства на добиените материјали.

Таблетките се изработени со постапката на топло пресување во кружен калап со дијаметар од 5 mm, а изработени се и неколку таблети во калап со дијаметар од 10 mm. Двете страни на калапот се полирани со цел да не дојде до слепување на материјалот и да се добијат идеално мазни површини. Кружната форма на таблетките е избрана поради избегнување на појава на аголни форми низ таблетките кај кои може да дојде до концентрирање на електричните полнежи при мерењата. Анализирајќи ги термичките својства на материјалот, одбрана е температура на загревање од 110 °C со цел да се

отстриани абсорбираната влага и со цел да се зголеми дифузијата на честиците низ полимерната матрица за да се создадат подобри врски и подобар тунелирачки ефект. Притисокот на пресување е 5 kN а во однос на површината од 19.625 mm<sup>2</sup> и тој изнесува 254 MPa и е поголем од оној во литературните податоци. Зголемувањето на притисокот е извршено со цел да се зголеми ефектот на слепување на честиците, а при тоа да не влијае на порозноста на добиените таблети. Намалувањето на порозноста од зголемениот притисок се компензира со испарување на влагата која што создава рамномерна порозна мрежа низ материјалот. Добиените таблети од нанокompозитите се претставени на сликата 7-44.



Слика 7-44 Таблети добиени со топло пресување на нанокompозити на GR/PANI

Понатаму овие таблети се анализирани со Four probe методот со цел да се определи нивната електрична спроводливост и да се определи нивната електроактивност т.е. дали тие реагираат при промена на pH вредноста на течната средина.

#### 7.4.2 Four probe метод

Four probe методата за анализирање на електричната спроводливост на добиените нанокompозити е извршена на собна температура на предходно изработените таблети. Параметрите на таблетките се прикажани во табела 7-6.

Табела 7-6. Параметри на таблетките изработени од добиените нанокompозити

Параметар	PANI/2% GP	PANI/2% Mod.GR	PANI/3% Mod.GR
Маса на композитот (mg)	0,1	0,1	0,1
Дебелина на таблетка (mm)	0,46	1,21	1,17
Дијаметар на таблетка (mm)	11,05	5,26	5,22
Температура на пресување (°C)	110	110	110
Притисок на пресување (MPa)	105	230	230

Со оваа техника се измерени почетната специфична отпорност на таблетките и пресметана е специфичната отпорност на материјалите при третирање со раствори кои имаат рН вредност од 4, 7 и 10. Исто така измерена е и отпорноста на таблетките после третирање со растворот со рН=10 за време од 60 минути. Резултатите се прикажани во табела 7-7.

**Табела 7-7.** Специфична отпорност и спроводливост на добиените нанокomпозити и промена на отпорноста и спроводливоста при третирање на нанокomпозитите со раствори со рН вредност од 4, 7 и 10

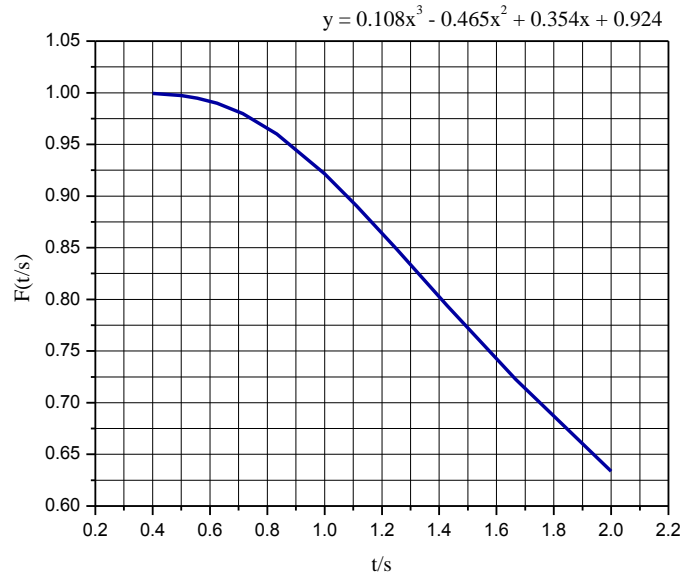
$R_{h0}$ (ohm·cm)					
Примерок	Почетна отпорност	рН = 4	рН=7	рН=10	рН=10 (60 min)
2% Gr/PANI	8.128478	7.695483	10.53463	8.086004	5.374538
2% Mod.Gr/PANI	140.1337	708.7464	48.47228	10.13164	174.1611
3% Mod.Gr/PANI	889.0628	722.1418	14.94574	1.566125	9.39868
$\sigma_{h0}$ (S/cm)					
Примерок	Почетна спроводливост	рН = 4	рН=7	рН=10	рН=10 (60 min)
2% Gr/PANI	0,12302	0.12994	0.09492	0.12367	0.18606
2% Mod.Gr/PANI	0,00713	0.00141	0.02063	0.09871	0.00574
3% Mod.Gr/PANI	0,00112	0.00138	0.06691	0.63851	0.10639

Отпорноста е мерена по целиот волумен на примероците, а специфичната отпорност е пресметана со примена на равенката:

$$R_{h0} = \frac{V}{I} \cdot t \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot F\left(\frac{t}{s}\right) \quad (7.1)$$

каде што  $R_{h0}$  е специфичната отпроност на нанокomпозитите,  $V$  е измерениот напон,  $I$  е измерената струја,  $\pi=3.141$ , а  $F(t/s)$  претставува фактор на корекција кој што мора да се земе во предвид. Овде  $t$  претставува дебелината на примерокот на кој што се мери отпорноста а  $s$  претставува растојанието помеѓу контактите за мерење од инструментот за Four probe. Овој фактор на корекција се зема од табеларни вредности од кои што се црта крива и од која во зависност од односот на дебелината на примерокот и во зависност од растојанието помеѓу контактите, се одредува  $F(t/s)$ . Определувањето на факторот на корекција за измерените примероци е претставен на дијаграмот на сликата 7-45, а добиените вредности за таблетките се претставени во табелата 7-8.





**Слика 7-45** Дијаграм за пресметување на факторот на корекција при мерење на отпорноста со Four probe методата

**Табела 7-8** Фактор на корекција за измерената отпорност на таблетките од добиените нанокompозити

Примерок	t/s	F(t/s)
2% Gr/PANI	0.46	0.999244742
2% Mod.Gr/PANI	1.21	0.862389
3% Mod.Gr/PANI	1.17	0.874198

Ако се споредат добиените резултати за отпорноста и спроводливоста од табела 7-7, со вредностите од табела 6-3 (Глава 6) и со литературните податоци [320, 322, 329, 330], може да се каже дека добиените нанокompозитни материјали претставуваат полупроводници. Споредувајќи ги резултатите со литературните податоци [170, 346], полупроводниците се подобри кандидати за размена на полнежи и имаат поголема можност за рекомбинација на полнежите (празнини и електрони) во однос на спроводниците [347]. Ако се земе во предвид дека спроводливоста на полупроводниците почнува да се зголемува со зголемување на температурата над  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  [348], може да се каже дека добиените нанокompозити во овој труд претставуваат идеални кандидати за изработка на сензори и може да работат на различни температурни интервали.

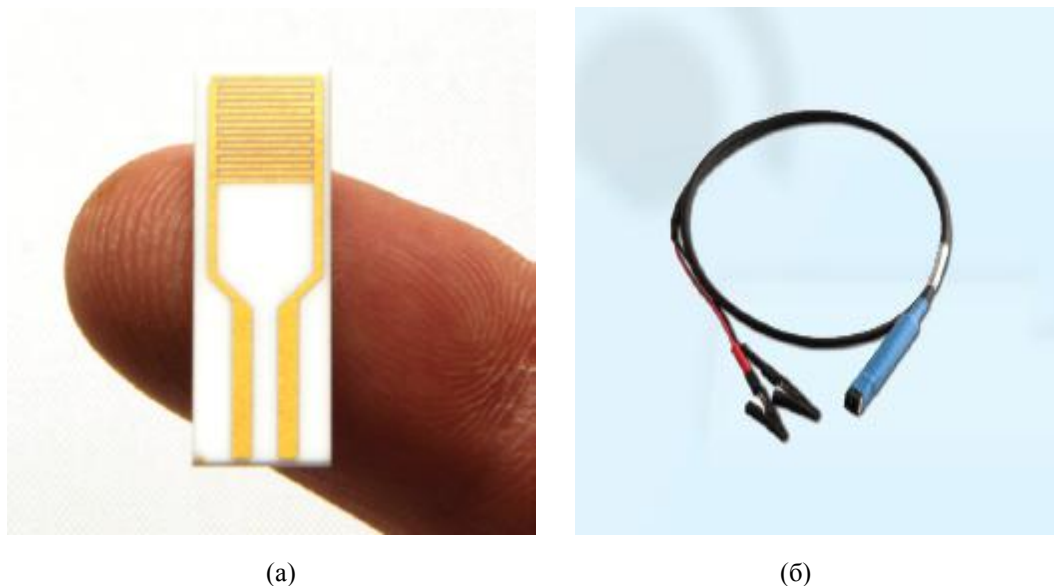
Со испитување на својствата на добиените нанокompозити, дојдено е до заклучок дека тие претставуваат одлични материјали за изработка на наносензори за детектирање на промената на рН вредноста на течна средина. Поради тоа, во резултатите што следуваат ќе бидат претставени начинот на изработка на наносензорот како и ис-

питувањата на неговата сензорска активност во раствори со различна рН вредност, како и во синтетска и реална морска вода.

## 7.5 Изработка на наносензорот

Бидејќи нанокompозитите се во форма на прашок, за да можат да се применат за изработка на сензори, тие мора да се нанесат на некој носач. Во прегледот на литературата веќе е претставено дека платината, златото и среброто се најидеални материјали за оваа цел бидејќи се материјали кои имаат најголема електрична спроводливост и најмала отпорност во делот каде што доаѓа до контакт со металот и нанокompозитот. Бидејќи платината е многу редок и скап метал, таа не е земена во предвид како носач на нанокompозитите. Нанокompозитите се добирани со HCl па хлорните јони може да реагираат со среброто и може да се создаде AgCl при што може да дојде до нарушување на спроводливата матрица и до уништување на сензорот. Поради тоа, како носач за изработка на сензорите е избрано златото.

За изработка на сензорите се користени специјални златни носачи кои претставуваат двоелектроден систем. Овие носачи се изработени од компанија DropSens и се со површина од  $25 \text{ mm}^2$ . Носачите се претставени на слика 7-46.



**Слика 7-46** (а) Двоелектроден златен носач за изработка на сензорите за детектирање на промена на рН вредноста на течни средини, (б) специјален кабел изработен за конектирање на носачите.

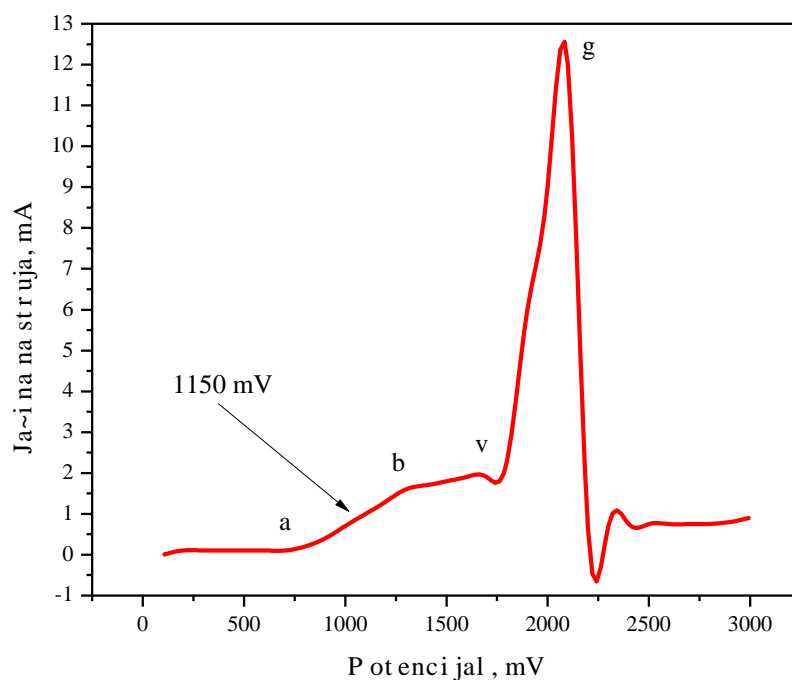
Сумирајќи ги резултатите од електрохемиските испитувања, може да се каже дека квалитетот на добиениот нанокompозит зависи од применетиот електричен потенцијал, типот на електродите, концентрацијата на растворот, користената јаглеродна наноструктура и нејзината концентрација и бројот на вртежи во процесот на мешање на електролитот. Бидејќи сите овие параметри се утврдени со анализа на резултатите и

се користени како константни вредности, може да се контролира квалитетот на добиените наноконпозити.

За разлика од предходните експерименти каде што се користени платински електроди за добивање на наноконпозитите, за изработка на сензорите се користат златни електроди. Различниот тип на електроди влијае во насока на промена на параметрите на добивање, па пред да се почне со изработка на сензорите потребно е да се извршат анализи на новите системи. За таа цел повторно се извршени потенциостатски испитувања на системот со новите електроди. Останатите параметри на електрополимеризацијата се исти како и во предходните експерименти.

### 7.5.1 Електрохемиска анализа на таложее врз комерцијалните златни електроди – Стационарни поларизациски испитувања

Во овој дел на експериментите извршени се само стационарни поларизациски испитувања на системот со цел да се определи работниот потенцијал при кој што се добива емералдинска форма на полианилинот врз златните електроди. За таа цел е снимена поларизациска крива во подрачје на потенцијалот од 0 до 3000 mV. Поларизациската крива е прикажана на слика 7-47.



Слика 7-47 Стационарна поларизациска крива на електрополимеризација на PANI врз златни електроди

На дијаграмот можат да се забележат четири изразени промени на струјата. Првата промена на струјата почнува на потенцијал од 680 mV. Оваа промена означува

почеток на оксидацијата на емералдинската форма на полианилиноот. Емералдинската форма се оксидира се до потенцијал од 1360 mV каде што настанува целосна оксидација на емералдиноот во перниграницин (точка б). Понатаму со пораст на потенцијалот настанува растварање на оксидираната перниграницинска форма во растворот каде што на потенцијал од 1700 mV (точка в) настанува интензивна оксидација и брзо разрушување на перниграницинскиот филм од електродата и негово преминување во растворот. Тоа резултира со интензивно зголемување на струјата се до вредност на потенцијалот од 2080 mV (точка г) каде што настанува целосно разрушување на филмот и струјата опаѓа до негативни вредности. Оваа промена на струјата резултира со појава на жолта (редуцирана–леукоемералдинска) форма на полианилиноот.

Со анализа на кривата на дијаграмот 7-47 определена е средната вредност на струјата при која што настанува 50 % емералдинска форма и таа вредност изнесува 1150 mV. Оваа вредност на потенцијалот понатаму е користена за електрополимеризација на нанокompозитите врз златните носачи.

## **7.5.2 Електрополимеризација врз комерцијални електроди**

Во текот на експериментите користени се истите параметри како во експериментите од првата фаза на истражувања (електролит, број на вртежи, типот и концентрацијата на јаглеродните наноструктури). При изработка на сензорите намалена е само количината на електролитот (250 ml врз платинските електроди) на 50 ml, поради многу помалата површина на златните електроди.

Добиените наносензори се третирали на истиот начин како и предходните нанокompозити. Извршен е допинг на наносензорите во раствор на 0.1 M HCl за време од 3 часа. Потоа електродите се оставени да се исушат на собна температура за време од 24 часа. После сушењето електродите се подложени на процесот на топло пресување со цел да се изврши стабилизација на нанесениот нанокompозит. Пресувањето е изведено на топла преса каде што 4 електродите се поставени помеѓу две идеално полирани челични плочки. Притисокот на пресување изнесува 5 kN/mm<sup>2</sup> (50 MPa во однос на површината). Притисокот за пресување кај електродите е значително намален поради многу помалата дебелина на нанокompозитниот филм што се пресува врз електродите. По завршување на овој процес, електродите се стабилизирани и можат да се користат како наносензори за анализа на промена на pH вредноста на течни средини.

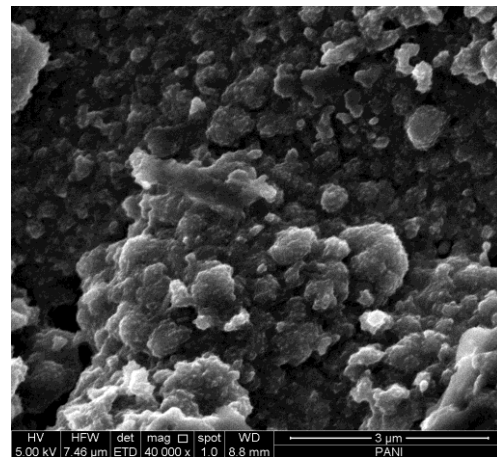
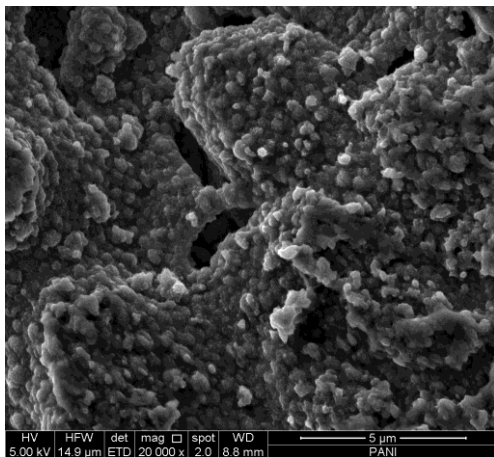
## **7.6 Анализа на сензорскиот дел на наносензорот**

Пред да се донесе конечен заклучок дали наносензорите се добри за користење, извршени се дополнителни анализи на нанесените нанокompозити (сензорскиот дел) со помош на SEM и ATR-FTIR. По анализа на овие резултати извршени се испитувања за стабилноста на сензорите, промената на електричната отпорност во зависност од промената на pH вредноста на течната средина, а исто така испитувана е и промената на електричната отпорност во зависност од присуството на CO<sub>2</sub> во течната средина.

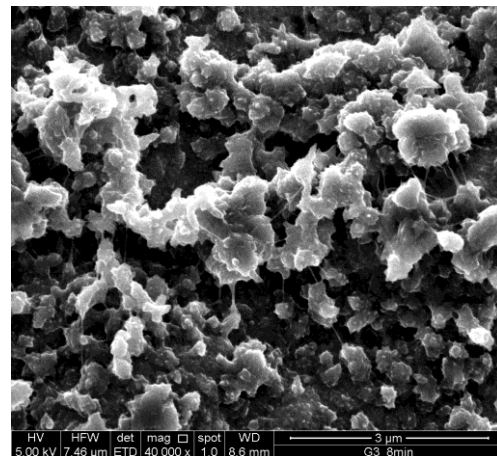
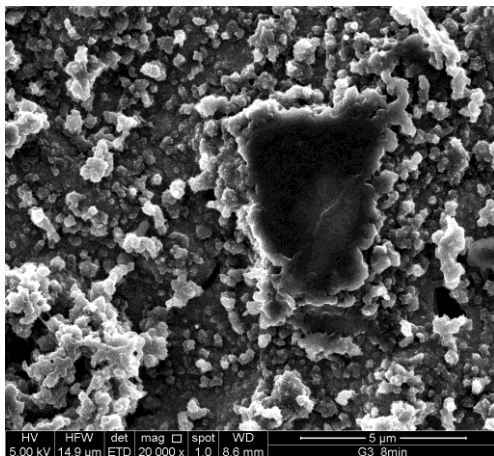
### 7.6.1 Скенирачка електронска микроскопија (SEM) на сензорскиот дел на наносензорите

Бидејќи сензорскиот дел е нанесен на друг материјал (злато) во однос на предходните испитувања (платина), а исто така и условите на електрополимеризација се променети во однос на предходните, пред да се продолжи со понатамошните испитувања потребно е повторно да се изврши испитување на добиените наноконпозити со цел да се утврди нивниот квалитет.

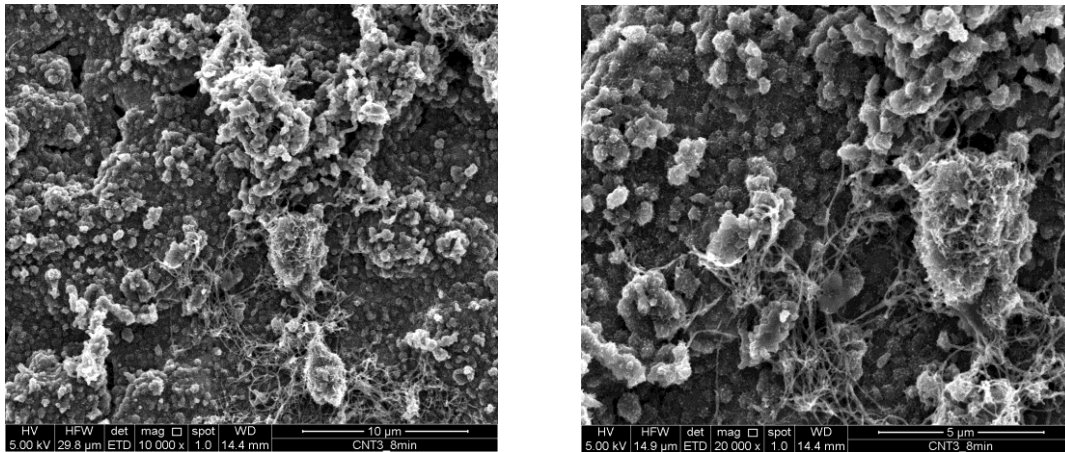
На сликите 7-48 до 7-50 се претставени резултатите од Скенирачката електронска микроскопија на добиениот наноконпозит кој ќе претставува осетлив дел на сензорот.



Слика 7-48 Скенирачка електронска микроскопија на сензори од чист PANI



Слика 7-49 Скенирачка електронска микроскопија на сензори од PANI/GR



Слика 7-50 Скенирачка електронска микроскопија на сензори од PANI/MWCNT

За разлика од предходните резултати каде што е добиена влакнеста и порозна структура (Слики 7-17 и 7-18), добиените нанокompозити врз златните комерцијални електроди имаат грануларна (зрнеста) структура. Дијаметарот на PANI гранулите е неуниформиран и варира од околу 10 па се до 300 nm. Споредувајќи ги резултатите од другите истражувања кои што се среќаваат во литературните податоци, ова е очекувана појава [314]. Појавата на грануларна структура настанува поради фактот што времето на таложее на нанокompозитот врз златните комерцијални електроди е многу мало и варира од 3 до 8 минути во зависност од концентрацијата и видот на наноструктурата. Според литературните податоци, за да се создаде влакнеста порозна структура, потребно е процесот на полимеризација да биде над 20 минути за да се изградат големи полимерни синцири [348].

Без разлика што е добиена грануларна структура, поради големата неуниформност на големината на гранулите, сепак е добиена порозна структура на PANI. Јаглеродните наноструктури (GR и MWCNT) се униформно распоредени низ полимерната матрица, меѓутоа не се во целост препокриени.

На сликата 7-49 се забележува дека графенските листови се сврзани (вградени) со полимерната матрица, а на активните места каде што постојат дефекти и активни врски од процесот на функционализација, почнало создавање на влакнеста структура на PANI иако времето на таложее е многу мало. Истото може да се забележи и кај нанокompозитите со MWCNT каде што за разлика од графенот, јаглеродните наноцевки формираат спроводлива мрежа низ полимерната матрица. На краевите каде што има поголема количина почнува создавање на влакнеста PANI структура со нанодимензии приближно исти како оние на јаглеродните наноцевки. Со ова уште еднаш се потврдува фактот дека јаглеродните нанокompозити имаат улога на зародиши во процесот на создавање на полимерната матрица. Ако се спореди времето на почеток на создавање на влакнеста структура, со сигурност може да се каже дека тие имаат и улога на катализатори во процесот на електрополимеризација.

Ако се споредат двата нанокompозити, може да се каже дека нанокompозитот со јаглеродни наноцевки има подобра морфологија од оној со графен. Поголемата пороз-

ност, создавањето на спроводливи мрежи низ полимерната матрица и поголемата униформност на PANI честичките го прават овој нанокomпозит подобар за изработка на осетлив дел на сензорот, а нанокomпозитите со графен може да се користат за изработка на сензори со поголема површина кај кои е потребно подолго време на добивање.

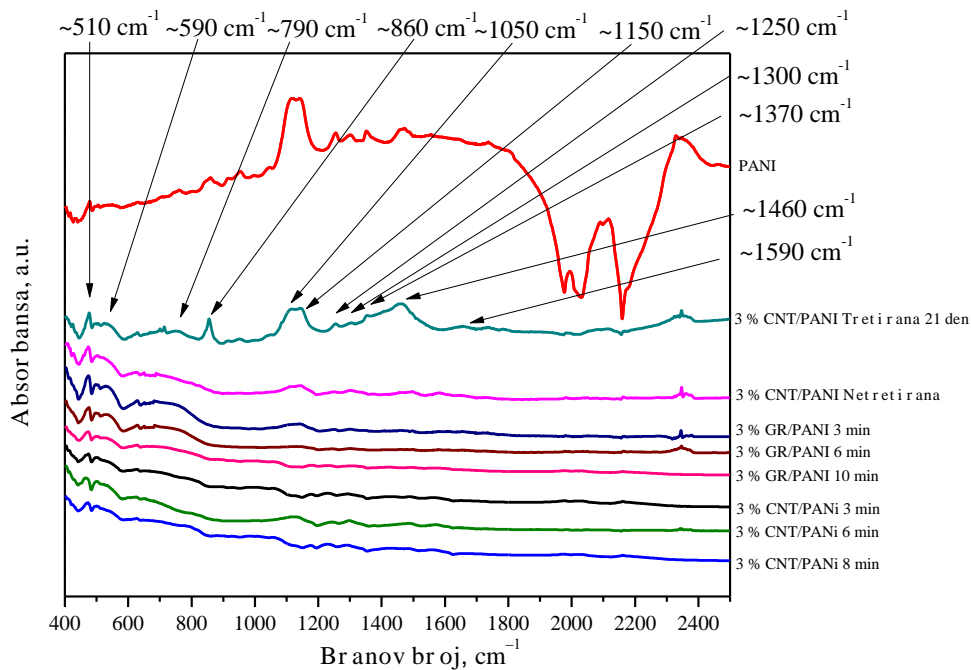
### 7.6.2 Инфрацрвена спектроскопија (ATR-FTIR) на сензорскиот дел на наносензорите

Со цел да се утврди дали јаглеродните наноструктури имаат создадено нанокomпозити со полианилинската матрица, тие се испитувани со Инфрацрвена спектроскопија. Добиените резултати се прикажани на сликата 7-51 а и б.

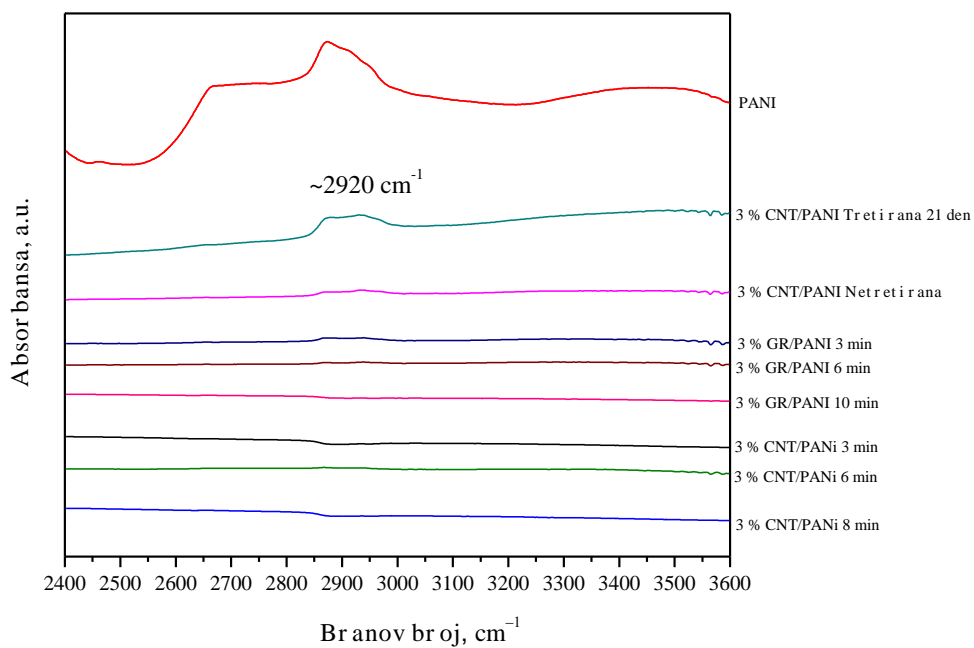
На спектрите прикажани на сликата 7-51 а и б, може да се забележи појава на сите карактеристични пикови за PANI/CNS нанокomпозитите. Истите овие пикови се добиени и во предходните испитувања (слики 7-20 и 7-21).

На сликата 7-51 а, пикот на околу  $1590\text{ cm}^{-1}$  се должи на создавање на квиноидните врски, а пикот што се јавува на околу  $1470\text{ cm}^{-1}$  се должи на создавање на бензоидните врски. Овие пикови исто така индицираат на создавање на емералдинска сол на PANI [321]. Пикот што се јавува на околу  $1370\text{ cm}^{-1}$  укажува постоење на растегнување на C–N врските, а пикот што се јавува на околу  $1300\text{ cm}^{-1}$  се должи на растегнување на C=N врските [179, 322]. Пикот на околу  $1250\text{ cm}^{-1}$  се должи на извртување на C–C врските и постоење на C–N врски [323]. На околу  $1500\text{ cm}^{-1}$  се јавува пик кој што се должи на растегнување на C–C врските и постоење на C–H врски [322, 324]. Пикот на околу  $1050\text{ cm}^{-1}$  укажува на постоење на функционални групи во нанокomпозитот, а со неговото поместување кон пониски бранови должини укажува на присуство на C–C врски на јаглеродните наноструктури. Пиковите на околу  $850$  и  $800\text{ cm}^{-1}$  се должат на вибрациите на N–H и C–H врските кои што се сврзуваат надвор од рамнината [321]. На пониските бранови должини околу  $590$  и  $510\text{ cm}^{-1}$  се јавуваат пикови кои што укажуваат на допингувана PANI структура со хлорни и сулфурни јони [7, 323]. FTIR спектарот на добиените нанокomпозити во подрачје на повисоки бранови должини е прикажан на сликата 7-51б. Овде се јавува еден пик на околу  $2920\text{ cm}^{-1}$  кој што укажува на присуство на влага во материјалот и создавање на асиметрични и симетрични C–H истегнувања. Многу важно е што овој пик укажува и на постоење на  $\text{NH}_2^+$  делови кои што се погодни за создавање на нанокomпозити со јаглеродните наноструктури [7, 322].

Кај нанокomпозитите добиени на златниот носач може да се забележат мали поместувања на пиковите кон пониски бранови должини. Ова се должи на предизвиканите деформации во полимерниот синџир од страна на јаглеродните наноструктури [321], како и на создавање на врски помеѓу функционалните групи на јаглеродните наноструктури и полимерот [328].



a)



б)

**Слика 7-51** а) FTIR спектри на PANI и нанокompозити на PANI/GR и PANI/MWCNT во подрачје на бранов број од 400 до 2500 cm⁻¹ и б) FTIR спектри на PANI и нанокompозити на PANI/GR и PANI/MWCNT во подрачје на бранов број од 2400 до 3600 cm⁻¹.



Со оваа анализа се потврдува дека врз златните носачи се добиени наноконпозити како и во предходните експерименти.

### 7.6.3 Мерење на промената на електричната отпорност во зависност од промената на рН вредноста на течна средина

За да се потврди дали сензорскиот склоп од златен носач и наноконпозит базиран на PANI со јаглеродни наноструктури функционира како сензор, потребно е да се извршат анализи за промените на електричната отпорност во однос на промената на рН на течна средина. Мерењата се извршени со сензор кој што како осетлив дел има наноконпозит од PANI со 3 % MWCNT. Овој сензор е избран како најдобар преку анализа на предходно добиените резултати. За анализа на осетливоста на сензорот користена е т.н. Two probe метода.

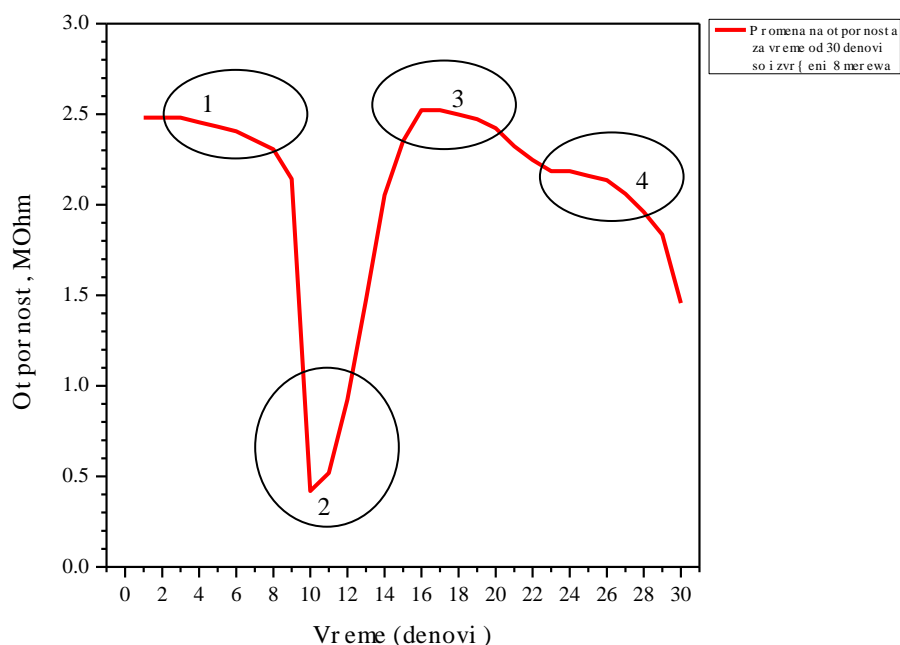
Во табела 7-9 се претставени резултатите од мерење на промената на отпорноста во зависност од времето на изложување на сензорот во синтетска морска вода со рН=8.4. Сензорот е изложен во синтетска морска вода за време од 30 денови при што се извршени 8 мерења на отпорноста. Овие мерења се извршени со цел да се провери стабилноста на сензорот во течна средина а исто така и да се изврши негова валидација т.е. да се оценат промените кои што настануваат со текот на времето. Овие податоци понатаму можат да се користат за анализа на мерењата извршени со сензорот со што би се намалила можноста за грешки во резултатите.

**Табела 7-9** Мерење на стабилизацијата на отпорноста на сензорот од PANI/MWCNT во синтетска морска вода со рН=8.4

Мерење Бр.	Темп. (°C)	R (MΩ)							Стабилизација (Време/Отпор)
		R <sub>поч.</sub>	R <sub>1 min.</sub>	R <sub>2 min.</sub>	R <sub>3 min.</sub>	R <sub>5 min.</sub>	R <sub>10 min.</sub>	R <sub>12 min.</sub>	
1.	23.8	1,2	1.26	1.4	1.5	1.813	2.315	2.481	12 min. R=2.481
2.	24.2	1.5	1.67	1.76	1.804	1.882	2.02	2.068	12 min. R=2.068
3.	22.2	0.2	0.227	0.245	0.253	0.267	0.401	0.414	12.5 min. R=0.419
4.	22.3	0.9	0.66	0.693	0.710	0.770	0.854	0.951	14.5 min. R=0.925
5.	23.4	2.3	1.707	1.750	1.830	1.910	1.991	2.043	12.5 min. R=2.053
6.	23.8	2.3	2.318	2.383	2.413	2.456	2.520	2.523	12 min. R=2.523
7.	23.6	2.3	1.810	1.956	2.011	2.073	2.155	2.185	12 min. R=2.185
8.	24.5	1.7	1.313	1.340	1.370	1.330	1.391	1.405	12.5 min. R=1.457

Од резултатите може да се забележи дека настанува промена на отпорноста со текот на времето. Промените можат да се поделат на 4 главни периоди кои што се прикажани на слика 7-52.

Првиот период се однесува на времето на изложување од првиот до деветиот ден. Во овој период сензорот покажува мал линеарен пад на отпорноста во зависност од времето на изложување. Вториот период ги опфаќа мерењата на отпорноста од десетиот до шеснаесетиот ден. Во овој период може да се забележи дека за време од 24 часа од деветиот до десетиот ден настанува интензивно опаѓање на отпорноста. Ова се должи на целосно заситување на нанокomпозитот со допирачки јони од течната средина. При одвивање на овој процес настанува нарушување на рамнотежата во системот нанокomпозит–течна средина, при што течната средина тежнее да се врати во својата рамнотежна состојба. Поради тоа на границата нанокomпозит–течна средина настанува премин на допирачките јони од нанокomпозитот назад кон растворот и отпорноста повторно расте. Овој процес настанува од единаесетиот до шеснаесетиот ден. На шеснаесетиот ден системот се враќа во рамнотежа при што нанокomпозитот повторно почнува да се допира и неговата отпорност повторно опаѓа. Од овие резултати може да се заклучи дека сензорот е стабилен за време од една недела и во овој период можат да се вршат мерења за промената на рН вредноста. По овој период мора да се изврши калибрање на сензорот (ресетирање) и тој да се врати во својата првобитна (рамнотежна) состојба.

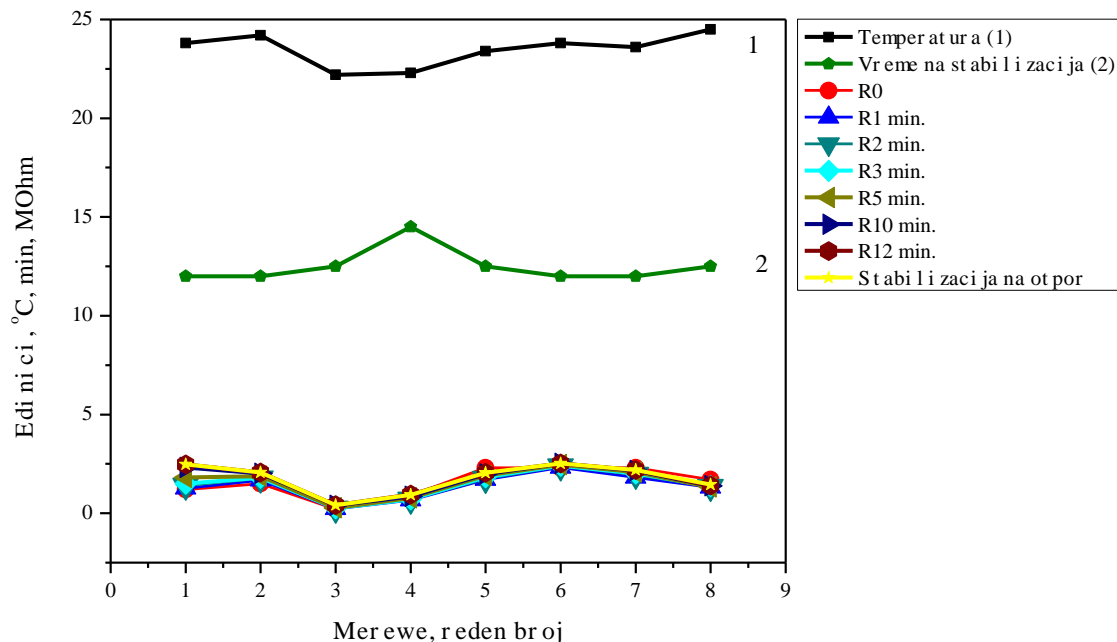


Слика 7-52 Промена на отпорноста на нанокomпозит од PANI/MWCNT во период од 30 денови во кој што се извршени 8 мерења.

На сликата 7-53 е прикажан дијаграм на кој што се претставени зависностите на промената на отпорноста во периодот на стабилизација од 12 минути. Добиените криви

претставуваат промена на отпорноста за секое мерење посебно во периодот на стабилизација од 12 минути, а отпорноста е претставена во зависност од извршените мерења за период од 30 денови. Исто така на дијаграмот се претставени и промените на температурата и времето на стабилизација во периодот од 30 дена.

Од кривите може да се забележи дека процесот на стабилизација на сензорот ја следи истата промена на отпорноста со текот на времето кај сите 8 мерења. Од дијаграмот исто така може да се извлечат и зависности на промената на отпорноста и времето на стабилизација во зависност од температурата. Следејќи ја промената на температурата (Крива-1) може да се забележи дека со мал пад на температурата во третото и четвртото мерење настанува и пад на отпорноста на нанокomпозитот. Ова укажува на намалена дифузија во процесот на допирање и дедопирање и побавен премин на допирачките јони назад кон растворот. Намалената дифузија на допирачките јони од друга страна се одразува на зголемено време на стабилизација на сензорот (Крива-2)



**Слика 7-53** График со зависност на отпорноста на нанокomпозит од PANI/MWCNT од промена на Температурата и Времето на стабилизација. Зависност на отпорноста со текот на времето од 30 дена во кое се извршени 8 мерења (Табела 7-9)

Во табелата 7-10 се претставени резултатите од мерењата на отпорноста на сензорот во зависност од промената на рН на течната средина. Мерењата се извршени во синтетска морска вода со рН=8.49 во која е додавано стандардизиран раствор (буфер) со рН=4. Мерењата се извршени во тесен регион на промената на рН од 8.49 до 7.96 и претставува симулација на промените во реална морска вода.

**Табела 7-10** Мерење на промената на отпорноста на нанокмозит од PANI/MWCNT во зависност од промената на рН на Синтетска морска вода со додавање на БУФЕР рН=4, Мерење во тесен регион на морска вода, Површината на електродите е  $0.25 \text{ cm}^2$

Мерење бр.	Темп. (°C)	Време (min.)	R (MΩ)				Стабилизација	R (MΩ·cm <sup>2</sup> ) (R <sub>3</sub> )	σ (μSi/cm <sup>2</sup> )
			pH	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>			
Почетна	23.2	10 min. Стабилизација	8,49	26	6	10,386	10 min. R=10.380	2.59725	0.385
1.	23.2	10,5	8,36	8,28	10,495	10,492	11 min. R=10.490	2.623	0.381
2.	23.2	15	8,27	10,420	10,675	10,675	15.5 min. R=10.670	2.66875	0.375
3.	23.2	18,5	8,19	10,590	10,800	10,793	19 min. R=10.790	2.69825	0.370
4.	23.2	21,5	8,09	10,650	10,875	10,880	22 min. R=10.880	2.72	0.367
5.	23.2	23,5	7,96	10,671	10,977	10,976	24 min. R=10.970	2.744	0.364

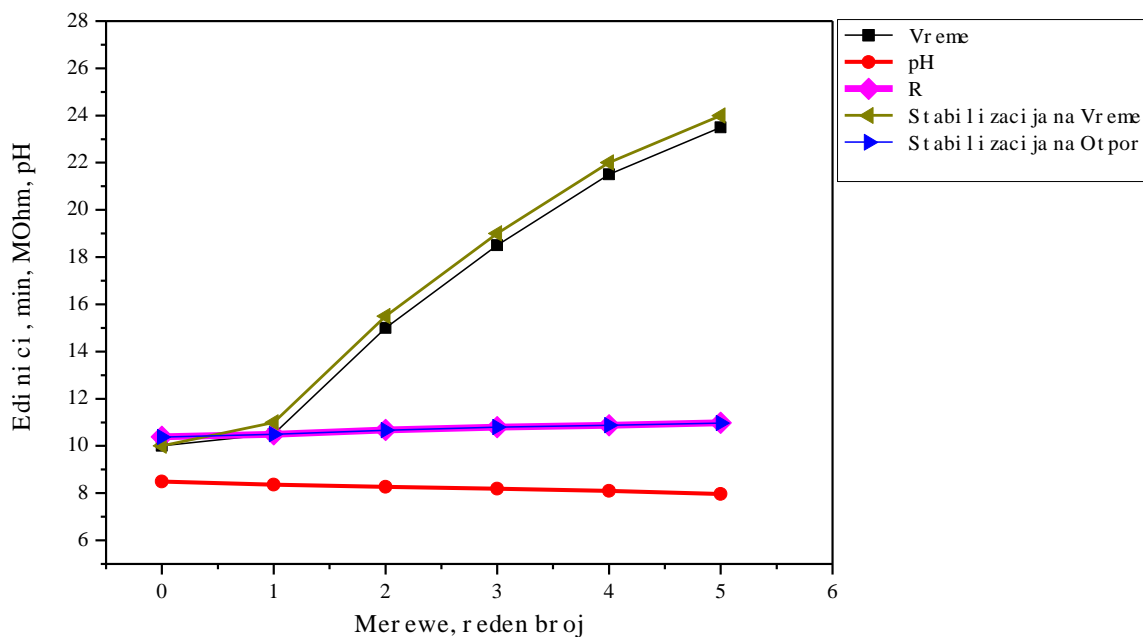
За мерење на промената на отпорноста во зависност од промената на рН вредноста на течната средина е искористен нов сензор. Споредувајќи ги измерените вредности на отпорноста, веднаш може да се забележи дека сензорот со кој е мерена стабилноста има отпорност околу 2.2 MΩm додека новиот сензор има отпорност од околу 10 MΩm. И двата сензори се изработени од ист нанокмозит (PANI/3 % MWCNT) меѓутоа се јавуваат големи разлики во вредностите на отпорноста. Овие разлики укажуваат дека контактната површина помеѓу осетливиот дел на сензорот (нанокмозитот) и златниот носач има многу големо влијание врз добиените резултати. Предходните мерења со Four probe методата укажуваат дека секој нанокмозит си има своја специфична отпорност ( $R_{ho}$ ) во зависност од типот и концентрацијата на јаглеродната наноструктура. Меѓутоа, оваа отпорност претставува специфична отпорност на материјалот, а отпорноста која што ја покажуваат сензорските склопови во голема мера зависи од контактната површина помеѓу осетливиот дел и златниот носач и од контактот помеѓу електродата и кабелот. За прикажување на точни резултати на рН вредноста, секој сензорски склоп треба да се земе како посебна единица со своја вредност на отпорноста и секој сензор треба посебно да се калибрира.

На дијаграмот претставен на сликата 7-54 се претставени вредностите за промена на отпорноста во зависност од промената на рН на синтетска морска вода. На дијаграмот исто така е претставено и времето на стабилизација.

Ако се споредат кривата за времето со кривата за стабилизација на времето на дијаграмот 7-54, може да се види дека времето на стабилизација има линеарна зависност и за сите вредности на рН покажува иста разлика од околу 1 минута. Ова укажува дека при промена на рН вредноста на растворот потребно е време од 1 минута за реално отчитување на резултатите.

Од дијаграмот исто така може да се забележи дека отпорноста на сензорот покажува линеарна зависност и со намалување на вредноста на рН отпорноста расте. Ако се

зemat во предвид литературните податоци, со опаѓање на рН вредноста отпорноста треба да расте поради допинг на нанокomпозитната матрица со  $H^+$  јони. Од овие резултати може да се заклучи дека сензорот функционира и дава идеална линеарна зависност на промената на отпорноста со промена на рН вредноста. Ова истото е забележано и кај резултатите од Four probe анализата. Со изложување на нанокomпозитот во раствори со рН=4 отпорноста расте а со изложување на нанокomпозитот во раствори со рН=7 и рН=10 отпорноста опаѓа. Ова укажува дека и по стабилизација на сензорот со процесот на печење и пресување, во нанокomпозитната матрица и понатаму се одвиваат процесите на допинг и дедопинг. Овие процеси всушност го претставуваат главниот механизам на осетливост на сензорот.



**Слика 7-54** График со промена на отпорноста на нанокomпозит од PANI/MWCNT во зависност од промената на рН и во зависност од времето на стабилизација

Од кривите исто така можат да се извлечат математички зависности за промената на отпорноста во зависност од промената на рН вредноста на растворот и врз база на тие математички зависности да се изработи електронски склоп кој ќе ги отчитува вредностите. Бидејќи главната цел на оваа дисертација е добивање на сензор од нанокomпозит, математичките анализи не се предмет на истражување и тие ќе бидат оставени за понатамошни истражувања.

## 8. ЗАКЛУЧОК

Од презентираниите резултати за примена на јаглеродните наноструктури во изработка на нанокompозити за детектирање на промена на рН вредност на течна средина, можат да се извлечат следните заклучоци:

- За разлика од останатите полимерни матрици, полианилинот претставува идеален материјал за изработка на нанокompозити со јаглеродни наноструктури.
- Графенот и јаглеродните наноцевки поседуваат уникатни електрохемиски својства за изработка на наносензори за детектирање на промена на рН вредност на течна средина.
- Поради интеракциите кои што настануваат помеѓу полианилинската матрица и јаглеродните наноструктури настанува т.н. синергетски ефект, поради кој добиениот нанокompозит поседува одлични електрохемиски својства.
- За анализирање на електрохемискиот систем за добивање на нанокompозити од полианилин со графен и јаглеродни наноцевки, користени се електрохемиски анализи како што се: Потенциодинамичките поларизациски испитувања и стационарните поларизациски испитувања.
- Од Потенциодинамичките поларизациски испитувања може да се утврди дека полимеризацијата на анилинот до полианилин (емералдинска форма) се одвива при потенцијали од 0.64 до 0.8 V. Присуството на јаглеродна наноструктура во системот значително ја зголемува струјата при растот на нанокompозитот врз електродата и таложето се одвива многу поинтензивно во однос на чистиот полимер, поради побрзата размена на електрони помеѓу јоните и електродата. Густината на струјата во системот со модифициран графен е значително поголема во однос на онаа во системот со немодифицираниот графен што укажува дека модификацијата на јаглеродните наноструктури позитивно влијае кон создавање на нанокompозитите. При анализирање на цикличните волтамограми, пресметан е капацитетот на двојниот слој на добиениот нанокompозит и од добиените вредности утврдено е дека јаглеродните наноструктури значително влијаат кон подобрување на електрохемиските својства на материјалот.
- За попрецизно определување на работниот потенцијал за добивање на нанокompозитите направени се потенциостатски поларизациски испитувања, од

каде што е утврдено дека идеалниот потенцијал за добивање на спроводлива форма на PANI е 0.75 V. Исто така од овие испитувања утврдено е дека прочистувањето на јаглеродната наноструктура не влијае значително врз електрохемиските својства на материјалот. Направени се анализи за влијанието на концентрацијата на јаглеродните наноструктури врз процесот на електрополимеризацијата на PANI и утврдено е дека јаглеродните наноцевки влијаат многу попозитивно во однос на графенот. Од резултатите може да се заклучи дека при концентрации од над 2 % на јаглеродна наноструктура настанува значително зголемување на брзината на електрополимеризација на PANI, што укажува на појава на синергетски ефект во системот. Разликата во брзината на таложење на за нанокompозити со 1 % и 10 % јаглеродна наноструктура во системот е многу мала што укажува дека при концентрации од 3 % на јаглеродна наноструктура во системот веќе се постигнува синергетскиот ефект. Во однос на начинот на нанесување на јаглеродната наноструктура, од резултатите може да се каже дека подобар начин за добивање на нанокompозитите е со внесување на јаглеродната наноструктура во електролитот и директно нанесување заедно со полимерната матрица.

- Морфолошката анализа на добиените нанокompозити е изработена со SEM. Од резултатите може да се заклучи дека и двата типа нанокompозити поседуваат влакнеста и порозна структура. Во нанокompозитот со графен графенските листови се униформно превлечени со полимерни PANI влакна. Дијаметарот на PANI влакната варира од 70 до 150 nm. Морфологијата на филмот е влакнеста и порозна со намалена порозност на местата каде се појавуваат графенските листови. Непревлечени графенски листови не се забележани, што укажува на добра вграденост на графенските листови во полимерната матрица. Кај MWCNTs/ PANI нанокompозитите има препокривање на јаглеродни наноцевчиња со полимерни PANI влакна. Кај овие нанокompозити влакната имаат поголем дијаметар, кој варира од 200 до 450 nm. Постигнато е многу добро вмрежување на полимерните влакна со поголем дијаметар и јаглеродните наноцевчиња со помал дијаметар.
- Врските создадени помеѓу полимерната матрица и јаглеродните наноструктури се анализирани со спектроскопски анализи како што се: ATR-FTIR, UV-Vis и Раман спектроскопија.
- Од ATR-FTIR резултатите може да се заклучи дека се добиени многу добри нанокompозити. Ова се потврдува преку постоењето на пиковите кои што се регистрирани при бранови должини од:  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1380$  и  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1150$  и  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 590$  и  $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ . Сите овие пикови се должат на одредени вибрации на двојните и единечните врски во нанокompозитите кои настануваат под дејство на инфрацрвената светлина. Поместувањето на пиковите во однос на стандардните бранови должини за чистиот PANI укажува на постоење на ковалентни врски помеѓу CNS и PANI. Влијанието на различниот тип на CNS (GR или MWCNT) влијае различно врз поместувањето на пиковите на FTIR спектрите.

Пиковите кај спектрите на нанокompозитите со графен се поместуваат кон повисоки бранови должини во однос на пиковите на нанокompозитите со јаглеродни наноцевки. Ова се должи на поголемата површина (поголеми честии) на графенот во однос на CNT а со тоа и предизвикување на поголеми деформации и истегнувања во полимерниот синџир. Ако се погледне интензитетот на пиковите кај нанокompозитите и се спореди во однос на интензитетите на пиковите на чистиот PANI, може да се каже дека интензитетот на пиковите кај FTIR спектрите на нанокompозитите се помали во однос на чистиот PANI. Ова се должи на намалување на односот на бензоиди кон квиноиди и индицира на стабилизирана форма на нанокompозити, а со тоа и придонесува за поголема спроводливост на нанокompозитите. Со зголемување на концентрацијата на CNS, пиковите се поместуваат кон пониски бранови должини. Ова се должи на влијанието на CNS врз создавање на стабилен нанокompозит и намалување на односот на бензоиди кон квиноиди, како и стабилизација на матрицата. Од брановите должини на кои што се јавуваат овие пикови може да се забележи дека со внесување на CNS во електролитот и взаемно таложење врз електродата се добиваат покомпактни нанокompозити. Ова може да се оцени преку помалата бранова должина на пиковите.

- Анализирајќи ги UV спектрите може да се забележат три карактеристични пикови. Првиот пик се јавува на бранова должина на околу 260 nm и се должи на појавата на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите на ароматичните C-C врски. Другите два пика се јавуваат на бранови должини од околу 330 nm и 630 nm. Првиот пик кој што се јавува на бранова должина од околу 330 nm се должи на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите поврзани со бензоидните единици и укажува на емералдинска форма на PANI, а вториот пик кој што се јавува на бранова должина од околу 630 nm се должи на квиноидните ексцилтациски врски и  $n$ - $\pi^*$  транзициите кои што настануваат кај квинин-амин групите. Кај нанокompозитите се забележува значително поместување на пикот кој што се јавува на ниските бранови должини и во однос на чистиот PANI е поместен за 18 до 21 nm. Ова укажува дека CNS се добро инкорпорирани во PANI матрицата и имаат извршено значително влијание врз промената на транзициите во C-C врските. Кај нанокompозитот добиен со CNT пикот што се должи на  $\pi$ - $\pi^*$  транзициите поврзани со бензоидните единици е поместен кон пониски вредности во однос на чистиот PANI. Ова може да се препише на намалување на енергијата на прескокнување на електроните во PANI матрицата поради присуството на CNT и создавање на подобрена емералдинска структура. Зголемувањето на абсорбансата на пиковите кое што настанува поради влијанието на CNS, укажува на намалување на енергијата на прескокнување на електроните кај предходно споменатите врски и укажува на подобрување на спроводливоста на нанокompозитите во однос на чистиот PANI.
- На Раман спектрите за јаглеродните наноструктури, се забележуваат 3 карактеристични пикови. Првиот пик се јавува при вредности на брановиот број од околу  $1340\text{ cm}^{-1}$  и уште се нарекува D пик. Овој пик е карактеристичен за средноста на структурата кај CNS и се јавува како резултат на нарушување на



$sp^2$  врските и создавање на  $sp^3$  врски кои пак се резултат на нарушување на структурата или создавање на други врски. Колку што е поголем интензитет на овој пик толку е поголем бројот на дефекти. Пикот кој што се јавува при вредности на брановиот број од околу  $1580\text{ cm}^{-1}$  се нарекува G пик и тој претставува одзив на вибрациите на  $sp^2$  врските во CNS. Колку што е поголем интензитетот на овој пик, толку е поголема ориентираноста и кристалноста кај јаглеродните наноструктури. Пикот 2D се јавува при вредности на брановиот број од околу  $2680\text{ cm}^{-1}$  и претставува втор ред на пикот D. Овој пик се јавува како резултат на вибрациите на кристалната решетка. 2D пикот не е поврзан со среденоста на структурата туку преку неговиот интензитет може да се оценува за бројот на графенските слоеви во CNS. Со анализирање на пиковите на раман спектрите на CNS, може да се каже дека станува збор за многу квалитетни повеќеслојни CNS (со 2-4 слоеви) кои што имаат многу мал број на дефекти и високоориентирана структура. На спектарот за чистиот PANI, можат да се забележат два карактеристични пика. Првиот пик кој што се јавува на вредности на брановиот број од  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  се должи на истегнување на  $C-N^{*+}$  делокализираната поларонска структура, која пак од друга страна е карактеристична за протонираните имини во PANI. Вториот пик се јавува на вредности на брановиот број од околу  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  и се должи на растегнување на C-C врските во бензоидната структура. На раман спектрите на нанокмпозитите можат да се забележуваат неколку пикови кои што се должат на најразлични промени во структурата. Најважни за анализа на нанокмпозитите се пиковите кои што се јавуваат при бранови броеви од  $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ . Првиот пик кој што се јавува на бранов број од  $1280\text{ cm}^{-1}$  до  $1297\text{ cm}^{-1}$  (кај двата вида на нанокмпозити) се должи на C-H вибрациите во бензоидите на PANI и C-C вибрации во CNS. Овој пик всушност претставува D-пикот на CNS, со тоа што кај нанокмпозитите е значително поместен од својата почетна положба. Ова поместување се должи на создадените  $\pi$ - $\pi$  интеракции помеѓу PANI матрицата и јаглеродните наноструктури. Пикот кој што се јавува на бранови должини на околу  $1512\text{ cm}^{-1}$  до  $1531\text{ cm}^{-1}$  се должи на C=C растегнување на бензоидите. Овој пик се очекува да се јави при бранови должини на околу  $1580\text{ cm}^{-1}$ , меѓутоа настанува негово значително поместување кон пониски бранови должини. Ова поместување се должи на растегнување на бензоидниот прстен во полимерната матрица поради присуството на CNS. Зголемувањето на интензитетот на пиковите во однос на чистиот PANI укажува на допирање на PANI матрицата со CNS и сврзување на  $C-N^{*+}$  поларонската структура со COO врските од модифицираните CNS. Ова пак укажува на појава на спроводлива форма на PANI богата со поларонска структура и силни интеракции со CNS, која од друга страна ја олеснува делокализацијата на електроните. Појавата на останатите пикови кои што се јавуваат кај нанокмпозитите со графен, се должат на целосно препокривање на графенските честици со PANI и на тој начин до израз доаѓаат влијанијата на вибрациите на врските од полимерната матрица.

- На дијаграмот од термогравиметриска анализа на чистиот полианилин се забележуваат три промени на масата во зависност од температурата. Првата промена се случува на температури од околу 100 °C и се должи на отстранување на физичката влага од материјалот. Втората поголема промена во материјалот почнува на температури од околу 180 °C и завршува на температури од околу 290 °C. Оваа промена се должи на елиминирање на нискомолекуларните олигомери од полимерната матрица и отстранување на допирачките јони од материјалот (процесот на дедопинг). Последната голема промена почнува на температури од над 290 °C и се до температури од околу 590 °C се одвива интензивно. Оваа промена се должи на деградација на материјалот. Кај термограмите на нанокмпозитите, првата промена се јавува на температури од околу 110 °C и се должи на отстранување на влагата од материјалот. Втората промена почнува интензивно да се одвива при температури од над од 220 °C. Од ова може да се забележи дека нанокмпозитите се термички по-стабилни од чистиот полимер. Споредувајќи ги вредностите на температурата на која што започнува декомпозиција на полимерната матрица, може да се забележи дека оваа температура е поместена од 184 °C за чистиот PANI на температури од над 310 °C за нанокмпозитите. Според ова може да се каже дека присуството на CNS влијаат позитивно врз подобрување на термичката стабилност на полимерната матрица. Ако се погледне наклонот на кривите кои што ја претставуваат процентуалната загуба на маса од материјалот, зголемувањето на концентрацијата значително влијае врз зголемување на термичката стабилност на нанокмпозитите.
- На Диференцијалната термогравиметриска анализа може да се забележат неколку промени од кои најважна е промената која се јавува на околу 125 °C и се должи на почеток на отстранување на допирачките јони од нанокмпозитот. Оваа температура претставува граница до која нанокмпозитот може да се користи а при тоа да не ја загуби својата електроспроводливост и електроактивност. Ако се споредат нанокмпозитите со графенот, почетокот на разградување на нанокмпозитите е за околу 20 °C понизок од оној на графенот (~320 °C), меѓутоа интензивирањето на разградувањето кај нанокмпозитите е ~460 °C а кај графенот ~420 °C. Ова асоцира на постоење на т.н. "Синергетски ефект" кој е создаден помеѓу PANI и CNS.
- За анализирање на електричната спроводливост на добиените нанокмпозити употребена е т.н. Four probe техника. За таа цел од нанокмпозитите изработени се топло пресувани таблети на 110 °C, при притисок од околу 250 МПа. Four probe методата за анализирање на електричната спроводливост на добиените нанокмпозити е извршена на собна температура на предходно изработените таблети. Со оваа техника се измерени почетната специфична отпорност на таблетиците и пресметана е специфичната отпорност на материјалите при третирање со раствори кои имаат рН вредност од 4, 7 и 10. Исто така измерена е и отпорноста на таблетиците после третирање со растворот со рН=10 за време од 60 минути. Со анализа на добиените резултати за отпор-

носта и споредба со литературните податоци, може да се каже дека добиените нанокмпозитни материјали претставуваат полупроводници. Ако се земе во предвид дека спроводливоста на полупроводниците почнува да се зголемува со зголемување на температурата над  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ , може да се каже дека добиените нанокмпозити во овој труд претставуваат идеални кандидати за изработка на сензори и може да работат на различни температурни интервали. Со испитување на својствата на добиените нанокмпозити, дојдено е до заклучок дека тие претставуваат одлични материјали за изработка на наносензори за детектирање на промената на рН вредноста на течна средина.

- За изработка на сензорите се користени специјални златни носачи кои претставуваат двоелектроден систем. Овие носачи се изработени од компанија DropSens и се со површина од  $25\text{ mm}^2$ . За разлика од предходните експерименти каде што се користени платински електроди за добивање на нанокмпозитите, за изработка на сензорите се користат златни електроди. Различниот тип на електроди влијае во насока на промена на параметрите на добивање, па пред да се почне со изработка на сензорите извршени се анализи со потенциостатски испитувања на системот со новите електроди. Од овие анализи утврдено е дека идеален потенцијал при кој што се добиваат нанокмпозитите изнесува  $1150\text{ mV}$ . По добивање на наносензорот тој е третиран на истиот начин како и предходно добиените нанокмпозити (допирање со HCl, сушење на собнатемпература и топло пресување)
- Добиените наносензори се анализирани со SEM и ATR-FTIR.
- За разлика од предходните резултати каде што е добиена влакнеста и порозна структура, добиените нанокмпозити врз златните комерцијални електроди имаат грануларна (зрнеста) структура. Дијаметарот на PANI гранулите е не-униформиран и варира од околу  $10\text{ nm}$  па се до  $300\text{ nm}$ . Појавата на грануларна структура настанува поради фактот што времето на таложење на нанокмпозитот врз златните комерцијални електроди е многу мало и варира од 3 до 8 минути во зависност од концентрацијата и видот на наноструктурата.
- Со ATR-FTIR анализата забележани се истите пикови како и во предходно презентираниите резултати и утврдено е дека врз златните комерцијални електроди се добиени квалитетни нанокмпозити.
- За анализа на осетливоста на сензорот користена е т.н. Two probe метода. Тестирањата се извршени на сензор кој што како осетлив дел има нанокмпозит од PANI со 3 % MWCNT. Сензорот најпрво е испитуван во однос на неговата стабилност за време од 30 денови во синтетска морска вода. Во текот на 30 денови извршени се 8 мерења на отпорноста при што резултатите се анализирани. Утврдено е дека сензорот е стабилен за време од една недела и во овој период можат да се вршат мерења за промената на рН вредноста. По овој период мора да се изврши калибрирање на сензорот (ресетирање) и тој да се врати во својата првобитна (рамнотежна) состојба. Од мерењата на промената на отпорноста на сензорот во синтетска морска вода, утврдено е дека за да се започне со мерење, потребно е време од 12 минути за сензорот да се

стабилизира во течноста. За мерење на промена на отпорноста на сензорот во зависност од промена на рН вредноста на течната средина, извршени се анализи во синтетска морска вода при промена на рН вредноста од 8.49 до 7.96. Од добиените резултати може да се заклучи дека сензорот покажува линеарна промена на отпорноста со промена на рН вредноста на растворот. Со изложување на нанокomпозитот во раствори со рН=4 отпорноста расте а со изложување на нанокomпозитот во раствори со рН=7 и рН=10 отпорноста опаѓа. Ова укажува дека и по стабилизација на сензорот со процесот на печење и пресување, во нанокomпозитната матрица и понатаму се одвиваат процесите на допинг и дедопинг. Овие процеси всушност го претставуваат главниот механизам на осетливост на сензорот.

- Од извлечените заклучоци може да се каже дека поставените Хипотези се потврдени и добиен е нанокomпозит кој поседува уникатни својства за примена во сензори за детектирање на рН вредност на течна средина. Употребените CNS значително ги подобруваат својствата на полимерната матрица. Примениот допинг значително ја зголемува електричната спроводливост на нанокomпозитите, а истите поседуваат и голема електроактивност што е потврдена со електрохемиските испитувања.

## 9. Листа на објавени научни трудови и учество на научни конференции

### 1) НАУЧНИ ТРУДОВИ ОБЈАВЕНИ ВО МЕЃУНАРОДНИ СПИСАНИЈА СО ИМПАКТ ФАКТОР

- 1) **Aleksandar Petrovski**, Perica Paunovi, Roberto Avolio, Maria E. Errico, Mariacristina Cocca, Gennaro Gentile, Anita Grozdanov, Maurizio Avella, John Barton, Aleksandar Dimitrov, *Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization*. Materials Chemistry and Physics 185, 83-90, (2017). (IF=2.101)

### 2) НАУЧНИ ТРУДОВИ ОБЈАВЕНИ ВО МЕЃУНАРОДНИ СПИСАНИЈА СО МЕЃУНАРОДЕН УРЕДУВАЧКИ ОДБОР

- 1) Beti Andonovic, Misela Temkov, Abdulakim Ademi, **Aleksandar Petrovski**, Anita Grozdanov, Perica Paunovic, Aleksandar Dimitrov. "Laue Functions Model vs Scherrer Equation in Determination of Graphene Layers Number on The Ground of XRD Data", Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 6, 545-550, 2014.

### 3) НАУЧНИ ТРУДОВИ ВО ЗБОРНИЦИ НА МЕЃУНАРОДНИ СОБИРИ

- 1) Beti Andonovic, Abdulakim Ademi, **Aleksandar Petrovski**, Anita Grozdanov, Perica Paunovic, Aleksandar Dimitrov. "За некои XRD методи за определување број на слоеви кај графен: Предности, Споредба и Зајакнување. Зборник на трудови: Технологија на подземна и површинска експлоатација на минерални, 258 – 265. 7-мо стручно советување со меѓународно учество Подекс – Повекс '14, Радовиш, 14 - 15. 11. 2014.
- 2) Beti Andonovic, Anita Grozdanov, **Aleksandar Petrovski**, Perica Paunovic, Aleksandar Dimitrov. "Determining Graphene Layers Number and N-Layer Region Coverage by XRD Data Distribution Model", Material and Environment Protection, 4, 1, 19-25, 2015.,

### 4) ПОГЛАВЈА ОД МОНОГРАФИЈА

- 1) Chapter 11: **A. Petrovski**, A. Dimitrov, A. Grozdanov, B. Andonović, and P. Paunović, "Characterization of Graphene Produced by Electrolysis in Aqueous Electrolytes", in P. Petkov et al. (eds.), Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, DOI 10.1007/978-94-017-9697-2\_24, 2015, 103-110

#### 4) СООПШТЕНИЈА НА МЕЃУНАРОДНИ НАУЧНИ СОБИРИ

- 1) 52 – ра Технологијада – Излагање на научно-стручен труд со наслов: “Карактеризација на графен, добиен по пат на електролиза во водени раствори, со примена на реверзен потенцијал”, Чањ - Црна Гора, Мај, 2013.
- 2) Beti. Andonovic, Aleksandar Dimitrov, Anita Grozdanov, **Aleksandar Petrovski**, Perica Paunovic. “Determining The Number Of Graphene Layers Using Spectroscopic Data”, 6-th International Metallurgical Congress, Metallurgy, Materials, Enviromental (MME), Book of abstracts, NN-6, 118, Ohrid, Macedonia, 29.05. – 01.06. 2014, (**with international participation**)
- 3) **Aleksandar Petrovski**, Aleksandar Dimitrov, Anita Grozdanov, Beti Andonovic and Perica Paunovic. “Characterization Of Graphene Produced By Electrolysis In Aqueous Solutions”, NATO Advanced Study Institute (CBP.EAP.ASI 984723) on Nanoscience Advanced in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Sozopol, Bulgaria, Book of abstracts, 93, 5.4. – 5. Contribution. + ORAL PRESENTATION – Освоено трето место за постер и усна презентација), 29.05 – 06.06. 2014. (**with international participation**)
- 4) **Aleksandar Petrovski**, Anita Grozdanov, Perica Paunovic, Roberto Avolio, Maria E. Errico, Beti Andonovic, Maria Cristina Coca, Gennaro Gentile, Francesca De Falco, Maurizio Avella and Aleksandar Dimitrov.”Characterization of Polyaniline/Graphene Nanocomposites by Electrochemical, Spectroscopic, Thermal and Conductivity Analysis” 6th Virtual Nanotechnology Poster Conference, P16-14, 11-17 April, 2016.
- 5) Ana Tomova, Anita Grozdanov, Perica Paunović, **Aleksandar Petrovski**, Aleksandar T. Dimitrov. “Production and Characterization of Multi Nanosensors Based on MWCNTS and Poly (Metyl Metacrylate) - PMMA Matrix”, 6th Virtual Nanotechnology Poster Conference, P16-15, 11-17 April, 2016.
- 6) **Aleksandar Petrovski**, Perica Paunovic, Anita Grozdanov, Aleksandar Dimitrov. “Characterization Of Graphene Obtained Through Electrolysis In Aqueous Solution, By Applying Reverse Potential”, 10 – th Congress Of Pure And Applied Chemistry Of Students From Macedonia (with international participation), Tehnolosko – metalurski fakultet, Skopje. Book of abstracts, 7, I 55, + Oral presentation, 17 – 19 Octobar, 2013,
- 7) A. Ademi, A. Tomova, A. Grozdanov, **A. Petrovski**, A. Paunovic and A.T. Dimitrov. “Characterization of MWCNTs produced by electrolysis in molten LiCl using reverse potential”, Sofia Electrochemical Days , Sofia – Bulgaria, Book of abstracts, 10, Decembar 10-13, 2012.
- 8) A.t. Dimitrov, **A. Petrovski**, A. Grozdanov, A. Tomova, P. Paunovic. “Study Of Graphene Production By Electrolysis In Molten Salt Using Non-Stationary Current Regimes”, 2-nd International Conference On Oxide And Non-Oxide Materials For Optoelectronics, Borovetz - Bulgaria, Book of abstracts, 9, 19 - 22 Decembar 2013.
- 9) **Aleksandar Petrovski**, Aleksandar T. Dimitrov, Anita Grozdanov, Beti Andonovic and Perica Paunovic. “Characterization of graphene synthesized by electrolysis in aqueous electrolytes”, Graphene, International Conference And Exhibition, Toulouse – France, Poster Book Vol. 2, p. 101, May 06-09, 2014.

- 17) A. Grozdanov, **A. Petrovski**, R. Avolio, P. Paunovic, M. E. Errico, B. Andonovic, M. C. Coca, G. Gentile, F. De Falco, A. Dimitrov, M. Avella, "Synthesis of polyaniline/graphene nanocomposite and its thermal, optical and electrochemical properties", Graphene 2015 - ImagineNano 2015, Bilbao-Spain, 10-13 March, 2015
- 18) A. Grozdanov, A. Petrovski, R. Avolio, B. Andonovic, M. E. Errico, P. Paunovic, G. Gentile, A. Dimitrov, M. Avella, "pH sensor based on Graphene/PMMA nanocomposites", World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science, Dubai, UAE, April 13-15, 2015
- 19) A. Tomova, **A. Petrovski**, A. Grozdanov, B. Andonovic, P. Paunovic, and A. T. Dimitrov, "Chemical functionalization of CNTs for gas sensor application", Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, MME SEE2015, Belgrade, Serbia, Abstract Book, p.336, June 3-5, 2015
- 20) A. Grozdanov, P. Paunovic, A.T. Dimitrov, M. Avella, G. Dentile, B. Andonovic, M.E. Errico, **A. Petrovski**, "PANI/MWCNT Nanocomposites for pH Sensing Applications", Minerals and Metals Production from Mine to Market (in honour of Professor Derek Fray), 15-16 Dec 2015, Trinity Hall, Cambridge, Abstract Book, p. 26

## 10. Користена литература

- [1] MacDiarmid Alan G. *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition*: 40 (14), 2581, (2001).
- [2] Letheby H., *On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline*. *J.Chem.Soc*: 15, 161, (1862).
- [3] Green A., A. E. Woodhead, *Aniline-black and allied compounds. Part I*. *J.Chem.Soc.*: 97, 2388. (1910).
- [4] Chiang J.C., A. G. MacDiarmid, *Polyaniline: Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime*. *Synthetic Metals*: 1 (13): 193-205, (1986).
- [5] Stejskal J., R.G. Gilbert. *POLYANILINE. PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER*(UPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*: Vol. 74, No. 5: pp. 857-867, (2002).
- [6] Mac Diarmid A.G., J.C. Chiang, A.F. Richter, *Polyaniline: a new concept in conducting polymers*. *Synth.Met*: 18, 285-290, (1987).
- [7] Vivekanandan J. et al. *Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods*. *Archives of Applied Science Research*: 3 (6), 147- 153, (2011).
- [8] Dyachkova T.P. et al. *Effects Of The Nature Of Oxidant And Synthesis Conditions On Properties Of Nanocomposites Polyaniline/Carbon Nanotubes* . *Вестник ТГТУ: Том 18. № 3. Transactions TSTU*, (2012).
- [9] Reza Ansari, M. B. Keivani, *Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies*. *E-Journal of Chemistry*: Vol. 3, No.4, pp 202-217, (2006).
- [10] A. Malinauskas, *Self-doped polyanilines*. *J. Power Sources*: 126, 214 (2004).
- [11] Skotheim T. A., R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed., Marcel Dekker: New York, (1998).
- [12] Chandrasekhar P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*. Springer: ISBN 978-0792385646, (1999).
- [13] Wei Y, Guang-Way Jang, Kesyin F. Hsueh, *Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline*. *Polymer*: 33, 314-319, (1992).
- [14] Neoh K. G. et al. *Effects of Protonic Acids on Polyaniline Structure and Characteristics*. *J. Macromol. Sci-Chem*: A27 (3), 347-360, (1990).
- [15] Cui C. Q. et al. *Measurement of the extent of impurity incorporation during potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline*. *Synthetic Metals*: 58, 147-160, (1993).
- [16] Stejskal J. et al. *The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline*. *Synthetic Metals*: 96, P. 55 – 61, (1998).
- [17] Gospodinova N., L. Terlemezyan. *Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline*. *Prog. Polym. Sci.*: Vol. 23, 1443–1484, (1998).
- [18] Wei Y. et al. *Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives*. *Phys. Chem.*: 94, 7716–7721, (1990).
- [19] Mattoso L. H. C. et al. *Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives*. *J. Polym. Sci.*: 33, 1227–1234, (1995).
- [20] Wei Y. et al. *A study of the mechanism of aniline polymerization*. *J. Polym. Sci.*: 27, 2385–2396, (1989).



- [21] Wei Y., K. F. Hsueh, G. Jang, W. *Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements*. *Polymer*: 35, 3572–3575, (1994).
- [22] Genies, E. M., M. Lapkowski, *Electrochemical in situ epr evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline*. *J. Electroanal. Chem.*: 236, 199–208, (1987).
- [23] Gospodinova N. et al. *On the mechanism of oxidative polymerization of aniline*. *Polymer*: 34, 2434–2437, (1993).
- [24] Gospodinova N., P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added acids*. *Polymer*: 34, 2438–2439, (1993).
- [25] Gospodinova N., P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization*. *Polymer*: 36, 3585–3587, (1995).
- [26] Wawzonek S., T. W. McIntyre, *Electrolytic Oxidation of Aromatic Amines*. *J. Electrochem. Soc.*: 114, 1025–1029, (1967).
- [27] Patil S. F., A. G. Bedekar, C. Agashe, *Effect of electrode conductivity on electrochemically deposited polyaniline films*. *Mat. Lett.*: 14, 307-312, (1992).
- [28] Gholamian M., A. Q. Contractor, *Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline*. *J. Electroanal. Chem.*: 252, 291-301, (1988).
- [29] Duic L., Z. J. Mandic, *Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline*. *J. Electroanal. Chem.*: 335, 207–221, (1992).
- [30] Bacon J., R. N. Adams, *Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media*. *J. Am. Chem. Soc.*: 90, 6596–6599, (1968).
- [31] Hand R., R. F. Nelson, *Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines*. *J. Am. Chem. Soc.*: 96, 850–860, (1974).
- [32] Hussain A. M. P., A. Kumar, *Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline*. *Bull. Mater.Sci.*: Vol. 26, № 3. – P. 329 – 334, (2003).
- [33] Norris I. D., L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Electrochemical synthesis and chiroptical properties of optically active poly(o-methoxyaniline)*. *Macromolecules*: Vol. 33. - P. 3237 – 3243, (2000).
- [34] Chan H. S. O. et al. *Thermal Analysis of Electroactive Polymers based on Aniline and its Derivatives: A comparative study*. *J. Thermal Analysis*: 39, 177-185, (1993).
- [35] Angelopoulos M. et al. *Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity*. *J. Synthetic Metals*: 21, 21-30, (1987).
- [36] Rajeev Arora, Anupam Srivastav, Utam Kumar Mandal, *Polyaniline Based Polymeric Nano composite Containing TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> for Environmental and Energy Applications*. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*: Vol.2, Issue.4, pp-2384-2395, (2012).
- [37] MacDiarmid A. G. et al. *Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173-180, (1985).
- [38] MacDiarmid A. G. et al. *Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries*. *Synthetic Metals*, 18, 393-398, (1987).
- [39] MacDiarmid A. G. et al. *Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis*. *Conducting polymers*, 105-120, (1987).

- [40] Cao Y. et al. *Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline*. Polymer: 30, 2305-2311, (1989).
- [41] Bhadani S. N., M. K. Gupta, S. K. S. Gupta, *Cyclic voltammetry and conductivity investigations of polyaniline*. J. Applied Polymer Sci.: 49, 397-403, (1993).
- [42] Focke W. W., G. E. Wnek, Y. Wei, *Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline*. J. Physical Chemistry: 91, 5813- 5818, (1987).
- [43] Morales G.M., Miras M.C., Barbero C. *Anion effects on aniline polymerisation*. Synthetic Metals. 101, P. 686, (1996).
- [44] Stafstrom S. et al. *Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies*. Phys. Rev. Lett.: 59, P. 1464 - 1467, (1987).
- [45] Borole D. D. et al. *Effect of inorganic dopants (in presence of electrolyte) on the conductivity of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films*. Materials Letters.: 57, P. 844 – 852, (2002).
- [46] Kim S. H., J. H. Seong, K. W. Oh, *Effect of dopant mixture on the conductivity and thermal stability of polyaniline/Nomex conductive fabric*. J. Appl. Pol. Sci.: Vol. 83, – P. 2245 – 2254, (2002).
- [47] Kiattibutr P. et al. *Electrical conductivity responses of polyaniline films to SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures: effect of dopant type and doping level*. Reactive and functional polymers: 53, P. 29 – 37, (2002).
- [48] Neoh K. G. et al. *Stability studies of polyaniline*. Polymer Degradation and Stability, 27, 107-117, (1990).
- [49] Pingsheng H., Q. Xiaohua, L. Chune, *Electric and dielectric properties of polyaniline*. Synthetic Metals, 57, № 2-3, 5008-5013, (1993).
- [50] Angelopoulos M., N. Patel, R. Saraf, *Amic acid doping of polyaniline: Characterization and resulting blends*. Synthetic Metals: Vol. 55, № 2-3, P. 1552 – 1557, (1993).
- [51] Pron A. et al. *Processable conducting polyaniline*. Synthetic Metals: Vol. 57, № 1. P. 3520 – 3525, (1993).
- [52] Gazotti W. A. Jr. et al. *Influence of dopant, pH and potential on the spectral changes of poly(o-methoxylaniline): relationship with the redox processes*. J. Electroanal. Chem: 440, P. 193 - 199, (1997).
- [53] Wang E., A. Liu, *Polyaniline chemically modified electrode for detection of anions in flow-injection analysis and ion chromatography*. J. Analytica Chimica Acta: 252, 53 - 57, (1991).
- [54] Ge H., G. G. Wallace, *Properties of thermally treated polypyrroles*. Polymer: 33, 2348-2352, (1992).
- [55] Granstrom M., O. Inganas, *A kinetic study of thermal undoping in the poly(3-alkylthiophenes)*. Synthetic Metals: 48, 21-31, (1992).
- [56] Mirmohseni A. et al. *Adaptive Membrane Systems Based on Conductive Electroactive Polymers*. J. Intelligent Material Systems and Structures: 4, 43-49, (1993).
- [57] Morita M. *Effects of matrix charges on the electrochromic behavior and degradation of polyaniline in its composite film with polyion complexes*. J. Makromol. Chem. 194, 1513-1526, (1993).
- [58] Huang W. S., B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes*. Chem. Soc. Faraday Trans.: 82, 2385-2400, (1986).
- [59] Chandrakanthi N., M. A. Careem, *Thermal stability of polyaniline*. Polymer Bulletin: Vol. 44, № 1. P. 101 – 108, (2000).

- [60] Chan H. S. O. et al. *Preparation of polyaniline doped in mixed protonic acids: their characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry*. Synthetic Metals: 31, P. 95 – 108, (1989).
- [61] Ding L., X. Wang, R. V. Gregory, *Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder*. Synthetic Metals: 104, P. 73 - 78, (1999).
- [62] Lu X. et al. *Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants*. Synthetic Metals. 138, P. 429 – 440, (2003).
- [63] Roth S., W. Graupner, *Conductive polymers: evaluation of industrial applications*. Synth. Met.: 57, 3623–31, (1993).
- [64] Bowman D., B. R. Mattes, *Conductive fibre prepared from ultra-high molecularweight polyaniline for smart fabric and interactive textile applications*. Synth. Met.: 154, 29–32, (2005).
- [65] Irimia-Vladu M., J. W. Fergus, *Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing*. Synth. Met. 156, 1401–7, (2006).
- [66] Yan X. B. et al. *NO<sub>2</sub> gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous organic interfacial polymerisation*. Sensor Actuator B: 123, 107–13, (2007).
- [67] Talaie A. et al. *Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices*. Thin Solid Films: 363, 163–6, (2000).
- [68] Gupta V., N. Miura, *Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors*. Electrochim. Acta: 52, 1721–6, (2006).
- [69] Desilvestro J., W. Scheifele, O. Haas, *In situ determination of gravimetric and volumetric charge densities of battery electrodes: polyaniline in aqueous and nonaqueous electrolytes*. J. Electrochem. Soc. 139, 2727–36, (1992).
- [70] Kroto H. W. et al. *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*. Nature 318, 162-163, (1985).
- [71] Iijima S. *Helical microtubules of graphite carbon*. Nature: 354, 56–58, (1991).
- [72] Mouras S. et al. *Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides*. Revue de Chimie Minerale: 24, 572, (1987).
- [73] Peierls R. E. *Quelques proprietes typiques des corps solides*. Ann. I. H. Poincare 5, 177-222, 1935.
- [74] L. D. Landau, *Zur Theorie der phasenumwandlungen II*. Phys. Z. Sowjetunion: 11, 26-35, (1937).
- [75] Mermin N. D. *Crystalline order in two dimensions*. Phys. Rev.: 176, 250-254, (1968).
- [76] Venables J. A., G. D. T. Spiller, M. Hanbucken. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys.: 47, 399– 459, (1984).
- [77] Zinke-Allmang M., L. C. Feldman, M. H. Grabow, *Clustering on surfaces*. Surf.Sci.Rep: 16, 377– 463, (1992).
- [78] Mikhail I. Katsnelson, *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials today: Volume 10, Issues 1 2, 20–27, (2007).
- [79] Novoselov K. S. et al. *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl Acad. Sci.: USA 102, 10451-10453, (2005).
- [80] Jamie H. Warner et al. *Graphene: Fundamentals and emergent application.*, Elsevier: ISBN: 978- 0-12-394593-8, (2012).
- [81] Васа Бошевска, Општа и неорганска хемија 1 и 2, Скопје: Унив. “Св. Кирил и Методиј”, (2007).

- [82] Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*. Carbon 33: 883–891, (1995).
- [83] A. H. Castro Neto et al. *The electronic properties of graphene*. Rev.Mod.Phys.: 81,109–162, (2009).
- [84] Novoselov K. S. et al. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature 438: 197–200, (2005).
- [85] Morozov S. V. et al. *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Phys.Rev.Lett.: 100, 016602, (2008).
- [86] Yanwu Zhu et al. *Graphene and Graphene Oxide: Syntesis, Properties, and Aplications*. Advanced Materials: 22, 35, 3906–3924, (2010).
- [87] Adamet S. al. *A self-consistent theory for graphene transport*. PNAS 104, 18392, (2007).
- [88] Akturk A., N. Goldsman, *Electron transport and full-band electron–phonon interactions in graphene*. Journal of Applied Physics: 103, 5, 53702 – 53708, (2008).
- [89] Charlier, J. C., X. Blase, S. Roche, *Electronic and transport properties of carbon nanotubes*. Rev. Mod. Phys.: 79, 677–732, (2007).
- [90] Novoselov K. S. et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 306: 666–669, (2004).
- [91] Bolotin K. I. et al. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Commun.: 146, 351–355, (2008).
- [92] Dean C.R. et al. *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. Nat. Nano 5: 10, 722–726, (2010).
- [93] Du X. et al. *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. Nat. Nano. 3: 8, 491, (2008).
- [94] Klein O. *Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac*. Z. Phys. 53, 157–165, (1929).
- [95] Katsnelson M. I., K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*. Nature Phys.: 2, 620, (2006).
- [96] Allain P. E., J. N. Fuchs, *Klein-tunneling in graphene: optics with massless electrons*. Eur. Phys. J. B 83: 301–337. (2011).
- [97] Rossi E. et al. *Signatures of Klein tunnelling in disordered graphene p-n-p junctions*. Phys. Rev. B 81: 121408, (2010).
- [98] Wu J., W. Pisula, K. Mullen, *Graphene as potential material for electronics*. Chem.Rev.: 107, 718 – 747, (2007).
- [99] Lotya M. et al. *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*. J. Am. Chem. Soc. 131, 3611–3620, (2009).
- [100] Green A. A., M. C. Hersam, *Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation*. Nano Lett. 9: 4031–4036, (2009).
- [101] Chen S. et al. *Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni Alloy*. ACSNano5: 1321–1327, (2011).
- [102] Stankovich S. et al. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon: 45, 1558–65, (2007).
- [103] Geng Y., S. J. Wang, J. K. Kim, *Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets*. J. Colloid. Interface Sci.: 336, 592–8, (2009).
- [104] Wei T. et al. *Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reductionextractive dispersion*. Carbon: 47, 2290–9, (2009).

- [105] Liu N. et al. *One step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphene*. *Adv. Funct Mater.*: 18, 1518–25, (2008).
- [106] Niyogi S. et al. *Solution properties of graphite and graphene*. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7720–1, (2006).
- [107] Park S. et al. *Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets*. *Chem. Mater.*: 20, 6592–4, (2008).
- [108] Lewandowska M. et al. *Structure and properties of nano-sized Eurofer 97 steel obtained by hydrostatic extrusion*. *J. Nucl. Mater.*: 386-8, 499–502, (2009).
- [109] Bourlinos A. B., et al. *Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*. *Chem. Mater.*: 19, 6050–5, (2003).
- [110] Lomeda J. R. et al. *Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets*. *J. Am. Chem. Soc.*: 130, 16201–6, (2008).
- [111] Li D. et al. *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. *Nat. Nanotechnol.* 3, 101–5, (2007).
- [112] Zhang D. D., S. Z. Zua, B. H. Hana, *Inorganic–organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets*. *Carbon*: 47, 2993–3000, (2009).
- [113] Bekyarova E. et al. *Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups*. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1336–1337, (2009).
- [114] Boukhvalov D. W., M. I. Katsnelson, *Chemical functionalization of graphene with defects*. *Nano Lett.*: 8, 4373–4379, (2008).
- [115] Boukhvalov D. W., M. I. Katsnelson, *Enhancement of chemical activity in corrugated graphene*. *J. Phys. Chem.*: C 113, 14176–14178, (2009).
- [116] Ohta T. et al. *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. *Science* 313: 951–954, (2006).
- [117] Chen W. et al. *Surface p-type doping of epitaxial graphene*. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10418–10422, (2007).
- [118] Bai H. et al. *Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline*. *Chem. Commun.*: 1667–1669, (2009).
- [119] Odom, T.W. et al. *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*. *Nature* 391: 62–64, (1998).
- [120] Wildöer J. W. G. et al. *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*. *Nature* 391: 59–62, (1998).
- [121] Hamada N., S. Sawada, A. Oshiyama, *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules*. *Phys. Rev. Lett.*: 68, 1579–1581, (1992).
- [122] Kleiner A, S. Eggert, *Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes*. *Phys Rev. B*: 64, 113402, (2001).
- [123] Yu O. et al. *The rehybridization of electronic orbitals in carbon nanotubes*. *Chin Phys B*: 17, 3123–3127, (2008).
- [124] Saito R., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, (1998).
- [125] Thess A. et al. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. *Science*: 273, 483–487, (1996).
- [126] Hata K. *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*. *Science* 306: 1362–1364, (2004).

- [127] Rümmeli M. H. et al. *Oxide-driven carbon nanotube growth in supported catalyst CVD*. J. Am. Chem. Soc.: 129, 15772–15773, (2007).
- [128] Tans S. J., A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature: 393, 49–52, (1998).
- [129] Appenzeller J. et al. *Multimode transport in schottkybarrier carbon-nanotube field-effect transistors*. Phys. Rev. Lett.: 92, 226802, (2004).
- [130] Kreupl F. et al. *Carbon nanotubes in interconnect applications*. Microelectron Eng. 64, 399–408, (2002).
- [131] Hersam M. C. *Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes*. Nature Nanotechnol.: 3, 387–394, (2008).
- [132] Lemasson F. et al. *Debundling, selection and release of SWNTs using fluorene-based photocleavable polymers*. Chem. Commun.: 47, 7428–7430, (2011).
- [133] Osman M. A., A. W. Cummings, D. Srivastava, *Thermal properties of carbon nanotubes*. Topics Appl. Phys.: 109, 154–187, (2007).
- [134] Maultzsch J. et al. *Phonon dispersion of carbon nanotubes*. Solid State Commun.: 121, 471–474, (2002).
- [135] Berber S., Y. Kwon, D. Tomanek, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 84, 4613–4616, (2000).
- [136] Lindsay L., D. A. Broido, N. Mingo, *Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules*. Phys. Rev.: B 80, 125407/1–125407/7, (2009).
- [137] Gu Y., Y. Chen, *Thermal conductivities of single-walled carbon nanotubes calculated from the complete phonon dispersion relations*. Phys. Rev.: B 76, 134110/1–134110/9, (2007).
- [138] Osman M. A., D. Srivastava, *Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology: 12, 21–24, (2001).
- [139] Shenogin S. et al. *Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites*. Appl. Phys. Lett.: 85, 2229–2231, (2004).
- [140] Liu C. H., S. S. Fan, *Effects of chemical modifications on the thermal conductivity of carbon nanotube composites*. Appl. Phys. Lett.: 86, 123106/1–123106/3, (2005).
- [141] Durgun E. et al. *Energetics and electronic structures of individual atoms adsorbed on carbon nanotubes*. J. Phys. Chem.: B 108, 575–582, (2004).
- [142] Anantram M. P., F. Leonard, *Physics of carbon nanotube electronic devices*. Rep. Prog. Phys.: 69, 507–561, (2006).
- [143] Bradley K. et al. *Short-channel effects in contact-passivated nanotube chemical sensors*. Appl. Phys. Lett.: 83, 3821, (2003).
- [144] Cao Q., J. A. Rogers, *Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects*. Adv. Mater.: 21, 29, (2009).
- [145] Saito Y., S. Uemura, *Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources*. Carbon: 38, 169–182, (2000).
- [146] Modi A. et al. *Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes*. Nature: 424, 171, (2003).
- [147] Dai L. et al. *Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage*. Small: 8, 1130, (2012).
- [148] Evanoff K. et al. *Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture*. Adv. Mater.: 24, 533, (2012).

- [149] Roy S. et al. *Direct electrical measurements on single-molecule genomic DNA using single-walled carbon nanotubes*. Nano Lett: 8, 26–30, (2008).
- [150] Kickelbick G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Darmstadt: Wiley-VCH, (2007).
- [151] Pud A. et al. *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers*. Prog.Polym.Sci.: 28, 1701-1753, (2003).
- [152] M. Baibarac, P. G. Romero. *Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications*. J. Nanosci. Nanotechnol.6, 289-302, (2006).
- [153] Dai. L., *Electrochemical Sensors Based on Architectural Diversity of the  $\pi$ -Conjugated Structure: Recent Advancements from Conducting Polymers and Carbon Nanotubes*. Aust. J. Chem.: 60, 472-483, (2007).
- [154] Luo J. J., I. M. Daniel, *Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites*. Compos. Sci. Technol. 63: 11, 1607–1616, (2003).
- [155] Boger L. et al. *Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix*. Compos. Sci. Technol.: Vol. 68, pp. 1886–1894, (2008).
- [156] Gao S. L. et al. *Glass fibers with carbon nanotube networks as multifunctional sensors*. Adv. Funct. Mater.: Vol. 20, pp. 1885–1893, ISSN 1616-301X, (2010).
- [157] Kim K. J. et al. *Damage characterization of 3D braided composites using carbon nanotube-based in situ sensing*, Compos. Pt. A.: Vol. 41, pp. 1531–1537, ISSN 1359-835X, (2010).
- [158] Thostenson E. T., T. W. Chou, *Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing*. Adv. Mater.: Vol. 18, pp. 2837–2841, ISSN 0935-9648, (2006).
- [159] Ефремова Т. Ангелинка и Љубомир Д. Арсов, *Електродепозиција на анилин при иреверзибилни редокс процеси*. Гласник на хемичарите и технолозите на Македонија: год. 10, бр. 1-2, стр. 27-32, (1991).
- [160] Efremova T. Angelinka, Ljubomir D. Arsov. *Vibrational spectroscopical study of the electropolymerization of aniline*. J. Srb. Chem. Soc.: 57 (2)127 – 136, (1992).
- [161] Efremova A., A. Regist, Lj. Arsov, *Electrochemical formation and deposition of polyaniline on electrode surface: in situ Ramanspectroscopical study*. ElectrochemicaActa: Vol. 39, No. 6 pp.839- 845, (1994).
- [162] Dimitrov A.T., et al. *Production and Characterization of MWCNTs Produced by Non Stationary Current Regimes in Molten LiCl*. Applied Mechanics and Materials: 328, 772-777, (2013).
- [163] Dimitrov A. T. et al. *Electrochemical production, characterization, and application of MWCNTs*. J. Solid State Electrochem.: 17, 399–407, (2013).
- [164] Schwandt Carsten, Aleksandar T. Dimitrov, Derek J. Fray, *High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes from graphite by molten salt electrolysis*. Carbon: 50, 1311–1315, (2012).
- [165] Dimitrov A. T. *Study of Carbon Nanotubes Production by Electrolysis in Molten  $Li_2CO_3$* . Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 28, No. 1, pp. 111–118, (2009).
- [166] Paunović Perica, *Effect of Activation/Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on Activity of Non-platinum Based Hypo-Hyper d-Electrocatalysts for Hydrogen Evolution*. Material Research Bulletin: 44, 1816-1821, (2009).
- [167] Gajendran Pandi, Ramiah Saraswathi, *Polyaniline–carbon nanotube composites*, Pure Appl. Chem.: Vol. 80, No. 11, pp. 2377–2395, (2008).

- [168] Anglada N. F. et al. *Carbon nanotube based composites for electronic applications: CNT–conducting polymers, CNT–Cu*. Phys. Status Solidi (a): 203, 1082-1087, (2006).
- [169] Gajendran P., R. Saraswathi, *Enhanced Electrochemical Growth and Redox Characteristics of Poly(o-phenylenediamine) on a Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application in the Electrocatalytic Reduction of Oxygen*. J. Phys. Chem. C: 111, 11320-11328, (2007).
- [170] Wang Li et al. *Graphene-based polyaniline nanocomposites: preparation, properties and applications*. J. Mater. Chem.: A 2, 4491, (2014).
- [171] Wu T. M., Y. W. Lin, *Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties*. Polymer: 47, 3576-3582, (2006).
- [172] Philip B. et al. *Polyaniline / carbon nanotube composites: starting with phenylamino functionalized carbon nanotubes*. Polym. Bull.: 53, 127-138, (2005).
- [173] Wei Z., et al. *Polyaniline Nanotubes Doped with Sulfonated Carbon Nanotubes Made Via a Self-Assembly Process*. Adv. Mater.: 15, 136-139, (2003).
- [174] Zang H., H. X. Li, H. M. Cheng. *Water-Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Sulfonated Polyaniline*. J. Phys. Chem.: B 110, 9095-9099, (2006).
- [175] Sahoo Sumanta, et al. *Modified Graphene/Polyaniline Nanocomposites for Supercapacitor Application*. Macromolecular Research, Vol. 20, No. 4, pp 415-421, (2012).
- [176] Sahoo Sumanta, et al. *Sonochemical Synthesis and Characterization of Amine-Modified Graphene / Conducting Polymer Nanocomposites*. J.APPL.POLYM.SCI.: DOI:10.1002/APP., 38285, (2013).
- [177] Brahim S, A. Guiseppi-Elie, *Electroconductive hydrogels: electrical and electrochemical properties of polypyrrole–poly(HEMA) composites*. Electroanalysis: 17, 556–570, (2005).
- [178] Wei H. et al. *Electrochromic polyaniline/graphite oxide nanocomposites with endured electrochemical energy storage*. Polymer: 54, 1820–1831, (2013).
- [179] Wang D. W. et al. *Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode*. ACS Nano: 3, 1745–1752, (2009).
- [180] Cong H. P. et al. *Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor*. Energy Environ. Sci.: 6, 1185–1191, (2013).
- [181] Kumar N. A. et al. *Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors*. ACS Nano: 6, 1715–1723, (2012).
- [182] Coşkun E., E. A. Zaragoza-Contreras, H. J. Salavagione, *Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity*. Carbon, 50, 2235–2243, (2012).
- [183] Yan J. et al. *Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance*. Carbon: 48, 487–493, (2010).
- [184] Tung N. T. et al. *Preparation and characterization of nanocomposite based on polyaniline and graphene nanosheets*. Macromol. Res.: 19, 203–208, (2011).
- [185] Xiang J., L. T. Drzal, *Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties*. Polymer: 53, 4202–4210, (2012).
- [186] Lu J. et al. *Layer-by-layer assembled sulfonated-graphene/polyaniline nanocomposite films: enhanced electrical and ionic conductivities, and electrochromic properties*. RSC Adv.: 2, 10537–10543, (2012).
- [187] Singh K. et al. *Nanostructured graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution*. Nanoscale, 5, 2411–2420, (2013).



- [188] Zhu J. et al. *Carbon Nanostructure-Derived Polyaniline Metacomposites: Electrical, Dielectric, and Giant Magnetoresistive Properties*. Langmuir, 28, 10246–10255, (2012).
- [189] Shang J. et al. *Fabrication and enhanced dielectric properties of graphene–polyvinylidene fluoride functional hybrid films with a polyaniline interlayer*. J. Mater. Chem. A: 1, 884–890, (2013).
- [190] Goswami S. et al. *Preparation of graphene–polyaniline composites by simple chemical procedure and its improved field emission properties*. Carbon, 49, 2245–2252, (2011).
- [191] Downs C. et al. *Efficient polymerization of aniline at carbon nanotube electrodes*. Adv. Mater.: 11, 1028 - 1031, (1999).
- [192] Saini P. et al. *Polyaniline- MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding*. Mater. Chem. Phys. 113, 919-926, (2009).
- [193] Wu M. et al. *Electrochemical fabrication and capacitance of composite films of carbon nanotubes and polyaniline*. J. Mater. Chem.: 15, 2297-2303, (2005).
- [194] Qu F. et al. *Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film*. Anal. Biochem.: 344, 108-114, (2005).
- [195] Konyushenko E. N. et al. *Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline*. Polymer: 47, 5715-5723, (2006).
- [196] Feng W. et al. *Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization*. Carbon: 41, 1551-1557, (2003).
- [197] Long Y., Z. Chen, *Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites*. Appl. Phys. Lett.: 85, 1796, (2004).
- [198] Bekyarova E. et al. *Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks*. J. Am. Chem. Soc. 127, 5990-5995, (2005).
- [199] Markoic M. G. et al. *Synthesis of New Polyaniline/Nanotube Composites Using Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization*. Chem. Mater. 18, 6258-6265, (2006).
- [200] Mottaghitlab V. et al. *Polyaniline fibres containing single walled carbon nanotubes: Enhanced performance artificial muscles*. Synth. Met. 156, 796-803, (2006).
- [201] Saraswathi R. *17th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XVII) & IUPAC 3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMSIII)*. Shanghai, China: J. Fudan University (Natural Science), 46, 691, (2007).
- [202] Wang C. Y. et al. *Polyaniline and polyaniline–carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte*. J. Power Sources: 163, 1105, (2007).
- [203] Khomenko V., E. Frackowiak, F. Beguin, *Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations*. Electrochimica Acta: 50, 2499-2506, (2005).
- [204] Manesh K. M. et al. *Electrocatalytic Dioxygen Reduction at Glassy Carbon Electrode Modified with Polyaniline Grafted Multiwall Carbon Nanotube Film*. Electroanalysis: 18, 1564-1571 (2006).
- [205] Kaempgen M., S. Roth, *Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors*. J. Electroanal.: Chem. 586, 72, (2006).
- [206] Valentini L. et al. *Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(o-anisidine) nanocomposite material*. Chem. Phys. Lett.: 383, 617-622, (2004).
- [207] Wanna Y. et al. *The effect of carbon nanotube dispersion on CO gas sensing characteristics of polyaniline gas sensor*. J. Nanosci. Nanotechnol.: 6, 3893-3896, (2006).

- [208] Lin Y., X. Cui, *Novel hybrid materials with high stability for electrically switched ion exchange: carbon nanotube–polyaniline–nickel hexacyanoferrate nanocomposites*. Chem. Commun.: 2226-2228, (2005).
- [209] Granot E. et al. *Enhanced Bioelectrocatalysis Using Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)/Polyaniline Hybrid Systems in Thin-Film and Microrod Structures Associated with Electrodes*. Electroanalysis: 18, 26-34, (2006).
- [210] Pan D. et al. *An Amperometric Glucose Biosensor Based on Glucose Oxidase Immobilized in Electropolymerized Poly(o-aminophenol) and Carbon Nanotubes Composite Film on a Gold Electrode*. Anal. Sci.: 21, 367, (2005).
- [211] Baughman R. H. et al. *Carbon Nanotube Actuators*. Science: 284, 1340-1344, (1999).
- [212] Small W. R. et al. *Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction*. J. Mater. Chem.: 17, 4359-4361, (2007).
- [213] Hu L. et al. *Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices*. J. Appl. Phys.: 101, 1, 016102, (2007).
- [214] Lin Y., X. Cui, *Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube–polyaniline–nickel hexacyanoferrate nanocomposites*. J. Mater. Chem.: 16, 585-592, (2006).
- [215] Kulesza P. J. et al. *Fabrication of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures*. Electrochim. Acta: 51, 2373-2379, (2006).
- [216] Zhao L. et al. *Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes*. Electrochim. Acta: 55, 491-497, (2009).
- [217] Gouzhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, (2004).
- [218] Thompson J. J. *On the theory of electric conduction through thin films*. Proc. Cambridge Phil. Soc: 11, 120, (1901).
- [219] Fuchs K. *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*. Proc. Cambridge Phil. Soc.: 34, 100-108, (1938).
- [220] Sondheimer E. H. *The mean free path of electrons in metals*. Adv. Phys.: 1, 1, (1951).
- [221] Skove M. J., E. P. Stillwell, *SIZE EFFECTS IN RESIDUAL RESISTANCE RATIOS FOR ZINC "WHISKERS"*. Appl. Phys. Lett.: 7, 241, (1965).
- [222] Hensel J. C. et al. *Specular Boundary Scattering and Electrical Transport in Single-Crystal Thin Films of CoSi<sub>2</sub>*. Phys. Rev. Lett.: 54, 1840, (1985).
- [223] Ozawa K., Y. Sakka, M. Amano, *Preparation of Polycrystalline Antimonic Acid Films by Electrophoretic Deposition*. J. Sol-Gel Sci. Technol.: 19, 595-598, (2000).
- [224] Schwab K. et al. *Measurement of the quantum of thermal conductance*. Nature: 404, 974-977, (2000).
- [225] Buldum A., S. Ciraci, C. Y. Fong, *Quantum heat transfer through an atomic wire*. J. Phys. Condens. Matter.: 12, 3349, (2000).
- [226] Volz S. G., G. Chen, *Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires*. Appl. Phys. Lett.: 75, 2056, (1999).
- [227] Zhang Z. et al. *Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays*. Phys. Rev.: B61, 4850, (2000).

- [228] Choi S. H. et al. *Fabrication of bismuth nanowires with a silver nanocrystal shadowmask*. J. Vac. Sci. Technol.: A18, 1326, (2000).
- [229] Cui Y., C. M. Lieber, *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*. Science: 291, 851-853, (2001).
- [230] Chung S. W., J. Y. Yu, J. R. Heath, *Silicon nanowire devices*. Appl. Phys. Lett.: 76, 2068, (2000).
- [231] Datta S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, (1995).
- [232] Ferry D. K. et al. *Quantum Transport in Ultrasmall Devices*. New York: Plenum Press, (1994).
- [233] van Wees B. J. et al. *Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas*. Phys. Rev. Lett.: 60, 848, (1988).
- [234] Smith D. P. E. *Quantum point contact switches*. Science: 269, 371, (1995).
- [235] van Houten H., C. Beenakker, *Quantum Point Contacts*. Phys. Today: p22, (1996).
- [236] Landauer R. *Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*. Philos. Mag.: 21, 863-867, (1970).
- [237] de Heer W. A., S. Frank, D. Ugarte, *Fractional Quantum Conductance in Gold Nanowires*. Z. Phys.: B104, 469-473, (1997).
- [238] Frank S. et al. *Carbon Nanotube Quantum Resistors*. Science: 280, 1744-1746, (1998).
- [239] Grabert H., M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling*. New York: Plenum, (1992).
- [240] Feldheim D. L., C. D. Keating, *Self-assembly of single electron transistors and related devices*. Chem. Soc. Rev.: 27, 1-12, (1998).
- [241] Kastner M. A. *Artificial Atoms*. Phys. Today: 46, 24, (1993).
- [242] Ingram R. S. et al. *28 kDa Alkanethiolate-Protected Au Clusters Give Analogous Solution Electrochemistry and STM Coulomb Staircases*. J. Am. Chem. Soc.: 119, 9279-9280, (1997).
- [243] Kuhn H. *Synthetic molecular organizes*. J. Photochem.: 10, 111-132, (1979).
- [244] Cai Z. et al. *Molecular and supermolecular origins of enhanced electric conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils. I. Supermolecular effects*. Chem. Mater.: 3, 960-967, (1991).
- [245] Scott J. F., C. A. de Araujo, *Ferroelectric memories*. Science: 246, 1400-1405, (1989).
- [246] Ning Hu Alamusi et al. *Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites*. Sensors: 11, 10691-10723, (2011).
- [247] Sandler J. K. W. et al. *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. Polymer: 44, 5893-5899, (2003).
- [248] Celzard A. et al. *Critical concentration on percolating systems containing a high-aspect-ratio filler*. Phys. Rev. B: 53, 6209-6214, (1996).
- [249] Balberg I. et al. *Excluded and its relation to the onset of percolation*. Phys. Rev. B: 30, 3933-3943, (1984).
- [250] Balberg I., N. Binenbaum, *Cluster structure and conductivity of three-dimensional continuum systems*. Phys. Rev. A: 31, 1222-1225, (1985).
- [251] Hu N. et al. *Electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers*. Nanotechnology: 19, 215701, (2008).
- [252] Hu N. et al. *Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites*. Compos. Part A: 39, 893-903, (2008).

- [253] Schedin F. et al. *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nat. Mater.: 6, 652–655, (2007).
- [254] Robinson J. T. et al. *Reduced graphene oxide molecular sensors*. Nano Lett.: 8, 3137–3140, (2008).
- [255] Dan, Y. et al. *Intrinsic response of graphene vapor sensors*. Nano Lett.: 9, 1472–1475, (2009).
- [256] Mohanty N., V. Berry, *Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and dna transistor, interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents*. Nano Lett.: 8, 4469–4476, (2008).
- [257] Ohno Y. et al. *Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH and protein adsorption*. Nano Lett.: 9, 3318–3322, (2009).
- [258] Ansari S., E. P. Giannelis, *Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites*. J. Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys.: 47, 888–897, (2009).
- [259] Chen L.; G. Chen, L. Lu, *Piezoresistive behavior study on fingersensing silicone rubber/graphite nanosheet nanocomposites*. Adv. Funct. Mater.: 17, 898–904, (2007).
- [260] Liu J. Q. et al. *Synthesis, characterization, and multilayer assembly of pH sensitive graphene-polymer nanocomposites*. Langmuir: 26, 10068–10075, (2010).
- [261] Xu C. et al. *Synthesis and photoelectrical properties of  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized graphene materials with high bio-recognition capability*. Chem. Phys. Lett.: 498, 162–167, (2010).
- [262] Shan C. et al. *Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene*. Anal. Chem.: 81 (6), 2378–2382, (2009).
- [263] Lina Y. et al. *Glucose oxidase–graphene–chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing*. Biosen. Bioelectron.: 25, 901–905, (2009).
- [264] Wua H. et al. *Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitosan nanocomposite film*. Talanta: 80, 403–406, (2009).
- [265] Yin H.S. et al. *Electrochemical oxidation behavior of guanine and adenine on graphene–Nafion composite film modified glassy carbon electrode and the simultaneous determination*. Proc. Biochem.: 45, 1707–1712, (2010).
- [266] Lian H. et al. *Graphene doped molecularly imprinted electrochemical sensor for uric acid*. Anal. Lett.: (2012).
- [267] Yang Y.C. et al. *Label-free amperometric immunoassay for thrombomodulin using graphene/silver-silver oxide nanoparticles as a immobilization matrix*. Anal. Lett.: 45 (7), 724–734, (2012).
- [268] Xue R. et al. *Electrochemical sensor based on the graphene-nafion matrix for sensitive determination of organophosphorus pesticides*. Anal. Lett.: DOI, 10.1080/00032719.2012.706852, (2012).
- [269] Hu H. et al. *Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films*. Sensors and Actuators B: 82, 14–23, (2002).
- [270] Bartlett P.N., S.K. Ling-Chung, *Conducting polymer gas sensors part II: response of polypyrrole to methanol vapour*. Sensors and Actuators: 19, 141–150, (1989).
- [271] Langmuir I. *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society: 40, 1361–1403, (1918).
- [272] Fick A. *Über diffusion*. Annalen der Physik 170 (1855) 59–86.
- [273] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed., New York: Oxford University Press, (1975).
- [274] Barrer R. M., J. A. Barrie, J. Slater, *Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber*. Journal of Polymer Science: 27, 177–197, (1958).

- [275] Vieth W. R., P. M. Tam, A. S. Michaels, *Dual sorption mechanisms in glassy polystyrene*. Journal of Colloid and Interface Science: 22, 360–370, (1966).
- [276] Vieth W. R. *Diffusion in and Through Polymers*. New York: Hanser, (1979).
- [277] Neogi P. *Diffusion in Polymers*. New York: Marcel Dekker, (1996).
- [278] Elizalde-Torres J., H. Hu, A. Garcia-Valenzuela, *NO<sub>2</sub>-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films*. Sensors and Actuators B: 98, 218–226, (2004).
- [279] Li Z. F. et al. *Amplified response and enhanced selectivity of metal-pani fiber composite based vapor sensors*, Sensors and Actuators B: 161, 390–395, (2012).
- [280] Conwell E. M., J. Perlstein, S. Shaik, *Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives*. Physical Review B: 54, R2308, (1996).
- [281] Wuelfing W. P., R. W. Murray, *Electron hopping through films of arenethiolate monolayer-protected gold clusters*. Journal of Physical Chemistry B: 106, 3139–3145, (2002).
- [282] Wind J. D. et al. *Relaxation dynamics of CO<sub>2</sub> diffusion, sorption, and polymer swelling for plasticized polyimide membranes*. Macromolecules: 36, 6442–6448, (2003).
- [283] Li Zhe-Fei et al. *Understanding the response of nanostructured polyaniline gas sensors*, Sensors and Actuators B: 183, 419– 427, (2013).
- [284] Bagshaw Heath, *Centre for microscopy and analysis*, (2012).
- [285] Goldstein J. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Third edition, Springer US, (2003).
- [286] Praver S., R. J. Nemanich, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 362, 2537-2565, (2004).
- [287] Graf D. et al. *Spatially resolved Raman spectroscopy of single and few-layer graphene*. Nano Lett.: 7, 238-242, (2007).
- [288] Günzler H., H. U. Gremlich. *IR Spectroscopy: An Introduction*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (2002).
- [289] Steele D. *Infrared Spectroscopy: Theory*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester, UK: Vol. 1, Chalmers, J. M. and Griffiths, P. R. (Eds), Wiley, 44–70, (2002).
- [290] Skoog D. A., F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis (6th ed.)*. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole., 169–173, (2007).
- [291] Akul M. *Principle. PharmaXChange.info.*, (2011).
- [292] Froberg Linda, *Thermal Analysis (TGA/DTA)*, Process Chemistry Centre, Abo Academy University, (2009).
- [293] Tokarský Jonáš et al. *Measurement and evaluation of the electrical conductivity of pani and pani/kaolinite/titanium dioxide pressed tablets – study of load sensor*. Brno, Czech Republic: NANOCON 2014, Nov 5th – 7th, (2014).
- [294] Scientific Equipment & Services, *resistivity of semiconductors by four probe method at different temperatures*, *Users Manual*, 358/1, New Adarsh Nagar, Roorkee - 247 667, UA, INDIA
- [295] Caballo T. Aldrich, Loremay A. Acebron, *Implementation of the Two Probe Method: A Technique in Measuring Electrical Properties*. Ozamiz City: Lasallian Research Forum LA SALLE UNIVERSITY, pg. 45 - 59, Vol. 14 No. 3, August, (2009).

- [296] MASTechnology, *Introduction of 4 probe method*. 26. 12. 2008  
<https://www.google.com/#q=introduction+of+4+probe+method+MASTechnology>
- [297] Dong J. Q., Q. Shen, *Enhancement in solubility and conductivity of polyaniline with lignosulfonate modified carbon nanotube*. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.: 47, 2036–46, (2009).
- [298] Arsov D. Lj., W. Plieth, G. Koumehl, *Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline*, J. Solid State Electrochem.: 2, 355-361, (1998).
- [299] Pruneanu S. et al. *Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy*, J. Mater. Sci.: 34, 2733-2739, (1999).
- [300] Mickova I. et al. *Electrochemical polymerization of aniline in presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Macedonia: Bull. Chem. Technol. 25, 45-50, (2006).
- [301] Taranu O. B. et al. *Adsorbed functionalized porphyrins on polyaniline modified platinum electrodes. comparative electrochemical properties*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures: 9(2), 667-679, (2014).
- [302] Hassan K. H., N. F. Atta, A. Galal, *Electropolymerization of aniline over chemically converted graphene-systematic study and effect of dopant*. Int. J. Electrochem. Sci.: 7. 11161-11181, (2012).
- [303] Gu J. et al. *Effect of sulfanilic acid and anthranic acid on electrochemical stability of polyaniline*. Int. J. Electrochem. Sci.: 9, 6858-6869, (2014).
- [304] Genies E., M. Lapkowski, J. Penneau, *Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak*, J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.: 249, 97-107, (1988).
- [305] Da Silva L. M., L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, *Determination of the morphology factor of oxide layers*. Electrochimica Acta: 47, 395-403, (2001).
- [306] Пауновиќ П. Електрокатализа на водородната електродна реакција: системи базирани на Ni/TiO<sub>2</sub>/C. Докторска дисертација, Технолошко-металушки факултет, Скопје, (2005).
- [307] Gvozdenović M. M. et al. *Electrochemical polymerization of aniline*. Electropolymerization: INTECH, Chap. 4. (ISBN 978-953-307- 693-5), 77-96, (2011).
- [308] Malinauskas A., J. Malinauskienė, *Revising the kinetics of aniline electropolymerization under controlled potential conditions*, CHEMIJA: 16(1), 1–7, (2005).
- [309] Mu S. et al. *Interconversion of polarons and bipolarons of polyaniline during the electrochemical polymerization of aniline*. J. Electroanal. Chem.: 446, 107-112, (1998).
- [310] Yang H., A. Bard, *The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions*. J. Electroanal. Chem., 339, 423-449, (1992).
- [311] Zhou Y. K. et al. *Preparation and electrochemistry of SWNT/PANI composite films for electrochemical capacitors*. J. Electrochem Soc.: 151, A1052–7, (2004).
- [312] Young Hugh D., Roger A. Freedman, *With Modern Physics (13th ed.)*. Addison-Wesley (Pearson). Sears and Zemansky's University Physics: ISBN 978-0-321-69686-1, (2010).
- [313] Wang H. J. et al. *Electrodeposition and characterization of polyaniline film*. Chem. Res. Chinese Universities, 28, 133-136, (2012).
- [314] Oueiny Cynthia, Sophie Berlioz, Francois-Xavier Perrin, *Carbon nanotube–polyaniline composites*. Prog Polym Sci, 39, 4, 707-748, (2014).
- [315] Yang J, Z. M. Shen, T. Xong, *The preparation and properties of carbonnanotubes in-situ encapsulated by polyaniline*. New Carbon Mater: 18, 95–100, (2003).
- [316] Li W, D. Kim, *Polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposite for detecting aromatic hydrocarbon vapors*. J. Mater. Sci.: 46, 1857–61, (2011).

- [317] Kar Pradip, Arup Choudhury, *Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors*. Sensors and Actuators B 183, 25–33, (2013).
- [318] Salvatierra R.V., M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, *One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films*. Chemistry of Materials 22, 5222–5234, (2010).
- [319] Crowley K. et al. *Fabrication of Polyaniline-Based Gas Sensors Using Piezoelectric Inkjet and Screen Printing for the Detection of Hydrogen Sulfide*. IEEE Sensors J.: 10, 9, 1419-1426, (2010).
- [320] Kumar M. et al. *Synthesis and characterization of covalently-grafted graphene–polyaniline nanocomposites and its use in a supercapacitor*. Chem. Eng. J.: 231, 397 – 405, (2013).
- [321] Kondawar S. B., M. D. Deshpande, S. P. Agrawal, *Transport Properties of Conductive Polyaniline Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes*. International Journal of Composite Materials: 2(3), 32-36, (2012).
- [322] Harish C. et al. *Synthesis of Polyaniline/Graphene Nanocomposites and Its Optical, Electrical and Electrochemical Properties*. Advanced Science, Engineering and Medicine: Vol. 4, pp. 1–9, (2012).
- [323] Hassan M. Salma, Amara Ghareeb Baker, Harith I. Jafaar, *A.C Electrical Conductivity for Polyaniline Prepared in Different Acidic Medium*. International Journal of Basic and Applied Science: Vol 01, No. 02, pp. 352-362, (2012).
- [324] Quillard S. et al. *Vibrational analysis of polyaniline: a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*. Phys. Rev. B: 50, 12498–12508, (1994).
- [325] Jahan M. et al. *Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framework nanowire*, J. Am. Chem. Soc.: 132, 14487–14495, (2010).
- [326] Gómez H. et al. *Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors*. Journal of Power Sources. 196, 4102–4108, (2011).
- [327] Mahla K. D. et al. *Morphology and cyclic voltammetry analysis of in situ polymerized polyaniline/graphene composites*. J. Electrochem. Sci. Eng.: 3(4), 157-166, (2013).
- [328] Gao Z. et al. *Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor*. Electrochimica Acta: 133, 325–334, (2014).
- [329] Li Y. et al. *Synthesis and electrochemical performance of sandwich-like polyaniline/graphene composite nanosheets*. European Polymer Journal: 48, 1406–1412, (2012).
- [330] Babu Jagadeesh Veluru, Sesha Vempati, Seeram Ramakrishna, *Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation*. Materials Sciences and Applications: 4, 1-10, (2013).
- [331] Ferrari A. C. et al. *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, Phys. Rev. Lett.: 97, 187401-1 – 187401-4, (2006).
- [332] Morales M. G. et al. *High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite*. Carbon: 49, 2808-2816, (2011).
- [333] Lehman H. J. et al. *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*. Carbon: 49, 2581-2602, (2011).
- [334] Ferrari A. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications: 143, 47-57, (2007).
- [335] Bachhav G. S., D. R. Patil, *Synthesis and Characterization of Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites and Its Electrical Percolation Behavior*, American Journal of Materials Science: 5(4), 90-95, (2015).
- [336] Zhu J. et al. *Interfacial polymerized polyaniline/graphite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage*. Polymer: 53, 5953-5964, (2012).
- [337] Varsanyi G. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, New York: Academic Press, (1969).

- [338] Yu H. et al. *Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties*. J. Mater. Chem.: 22, 21679-21685, (2012).
- [339] Tong Z. et al. *Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors*, J. Mater. Chem. A: 2, 4642-4651, (2014).
- [340] Coats A. W., J. P. Redfern, *Thermogravimetric analysis: A Review*. Analyst: 88, 906-924, (1963).
- [341] Ramamurthy C. P. et al. *Mechanical Properties Of Polyaniline / Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 791, Q 10.3.1 - Q10.3.6. (2004).
- [342] Zhang Kai et al. *Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes*. Chem. Mater.: 22, 1392-1401, (2010).
- [343] Bhadesia H. K. D. H. *Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis*. University of Cambridge: Material Science and Metallurgy, (2002).
- [344] Zhao Wenwen et al. *Characterization of neutralized graphite oxide and its use in electric double layer capacitors*. Journal of Electroanalytical Chemistry: 712, 185-193, (2014).
- [345] Sun L., H. Yu, B. Fugetsu, *Graphene oxide adsorption enhanced by insitu reduction*. J. Hazard. Mater.: 203/204, 101-110, (2012).
- [346] Parmar Mitesh, Chandran Balamurugan, Dong-Weon Lee, *PANI and Graphene/PANI Nanocomposite Films — Comparative Toluene Gas Sensing Behavior*. Sensors: 13, 16611-16624, (2013).
- [347] Wolpert D., P. Ampadu, *Managing Temperature Effects in Nanoscale Adaptive Systems*. ISBN 978-1-4614-0747-8, XXII, pg. 15-33, (2012).
- [348] Cabezas A. L. et al. *Morphological development of nanofibrillar composites of polyaniline and carbonnanotubes*. Synth. Met.: 160, 664-668, (2010).