

ELEKTRIČNI TRANSPORT U MXENE-CITIZAN NANOMEMBRANAMA**ELECTRIC TRANSPORT IN MXENE-CHITOSAN NANOMEMBRANES**Jelena Đerić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*; Marko Radović, *Biosens Institut, Novi Sad***Oblast – BIOMEDICINSKO INŽENJERSTVO**

Kratak sadržaj – Ovaj rad istražuje primenu MXena, dvodimenzionalnih (2D) nanomaterijala, na polikaprolakton (PCL) membranama u svrhu prehrambene i medicinske tehnologije. MXeni su novi 2D materijali koji se sastoje od slojeva prelaznih metalnih karbida, nitrida ili karbonitrida. PCL je biokompatibilan, biorazgradiv polijester, pogodan za medicinsku primenu. Ispitivana su električna svojstva PCL-MXene membrana pre i posle tretmana kiseonikovom plazmom. Rezultati pokazuju povećanje provodnosti nakon nanošenja MXena, što nije slučaj prilikom tretmana plazmom. Ali je primećen uticaj tretmana na električna i mehanička svojstva nanokompozita.

Cljučne reči: MXene, Poliprolakton (PCL), Električna provodnost, Dvodimenzionalni nanomaterijali

Abstract – This paper investigates the application of MXenes, two-dimensional (2D) nanomaterials, on polycaprolactone (PCL) membranes for food and medical technology purposes. MXenes are novel 2D materials consisting of layers of transition metal carbides, nitrides, or carbonitrides. PCL is a biocompatible, biodegradable polyester, suitable for medical applications. The electrical properties of PCL-MXene membranes were examined before and after oxygen plasma treatment. The results show an increase in conductivity after MXene deposition, which is not the case with plasma treatment. However, the treatment's influence on the electrical and mechanical properties of the nanocomposites was observed.

Keywords: MXene, Polycaprolactone (PCL), Electrical conductivity, Two-dimensional nanomaterials

1. UVOD

U poslednjim decenijama, poluprovodnički materijali su postali ključni u naučno-istraživačkim krugovima i industriji zbog svojih specifičnih elektronskih svojstava koja omogućavaju kontrolu, prenos i manipulaciju električnom strujom i informacijama. Nedavno, istraživanja su se fokusirala na dvodimenzionalne (2D) nanomaterijale, koji se sastoje od slojeva nekoliko atoma ili molekula, što im daje jedinstvene fizičke, hemijske i elektronske karakteristike. Zbog svojih prednosti, kao što su veliki odnos površine prema zapremini, mogućnost podešavanja energetskog procepa, odlična električna provodljivost i mehanička fleksibilnost, 2D nanomaterijali su našli

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Sanja Kojić, doc.

različite primene u elektronici, optoelektronici, skladištenju energije, senzorima i biomedicini.

Posebno se ističu MXene, novi 2D materijali koji su privukli pažnju istraživača zbog svoje strukture koja se sastoji od slojeva prelaznih metalnih karbida, nitrida ili karbonitrida. U ovom radu, istraživana je primena karbidnog MXena deponovanog na polikaprolakton (PCL) membrane, analizirajući mehanizme električnog transporta u PCL-MXene membranama u cilju pronalaska potencijalnih primena u prehrambenoj i medicinskoj tehnologiji.

1.1. Polikaprolakton

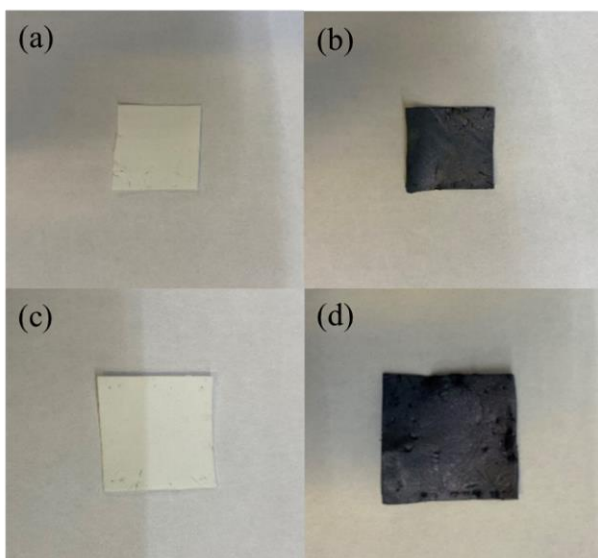
Polikaprolakton (*Polycaprolactone* - PCL) je veštački polijester poznat po svojoj biokompatibilnosti, biorazgradivosti i niskoj toksičnosti [1], što ga čini idealnim materijalom za primenu u medicini. Ima izvrsna mehanička svojstva, nisku tačku topljenja, i ostaje fleksibilan i rastegljiv na sobnoj temperaturi. Zbog svojih karakteristika, PCL se uspešno koristi u inženjeringu tkiva [2-5] i u konstrukciji uređaja za dostavu lekova [5-7].

1.2. MXene

MXene predstavlja revolucionarno otkriće u oblasti naprednih materijala. Oni su porodica dvodimenzionalnih (2D) karbida, nitrida i karbonitrida prelaznih metala. Ova priča je počela 2011. godine kada je istraživački tim sa Univerziteta Drexel uspešno sintetisao i karakterisao prvi MXene materijal, titanijum karbid (Ti₃C₂) [8]. Ti materijali se dobijaju selektivnim uklanjanjem aluminijumskih slojeva iz MAX faza, slojevitih karbida i nitrida. Postupkom eksfolijacije dobijaju se MXene strukture koje imaju dvodimenzionalnu heksagonalnu rešetku. MXene ima formulu M_{n+1}X_nT_x, gde je M rani prelazni metal (Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ili W), X može biti ugljenik ili azot, a T predstavlja grupe površinske terminacije koje su najčešće =O, -F i -OH [9]. Karakterišu ih izuzetna električna i toplotna provodljivost, što ih čini pogodnim za primenu u skladištenju energije [10] i senzorima [11-13]. Takođe, MXene je ekološki materijal sa velikim potencijalom u rešavanju problema elektronskog otpada.

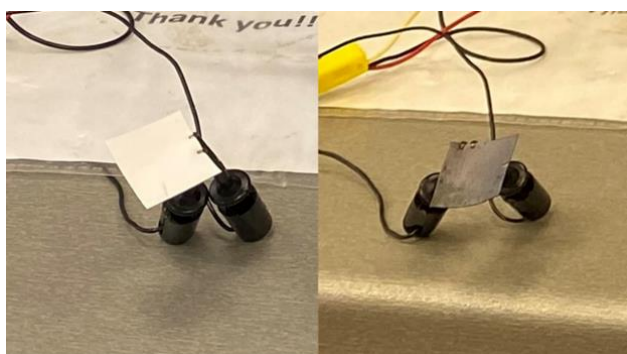
2. MATERIJALI I METODE

Nakon postavljanja teorijskog okvira, neophodno je prikazati izabrane materijale kao i uređaje koji su korišćeni u istraživanju. Na slici 1 su prikazani uzorci, električni transport je ispitivan na 4 tipa uzoraka – PCL membrane bez MXena tretirane i netretirane kiseonikovom plazmom, kao i ta dva tipa PCL membrana sa deponovanim MXenom na površini.



Slika 1. Uzorci (a) bez MXena pre tretmana plazmom (b) sa MXenom pre tretmana plazmom (c) bez MXena nakon tretmana plazmom i (d) sa MXenom nakon tretmana plazmom

Kontakti između uzoraka i mernih uređaja, predstavljenih u daljem tekstu, su ostvareni pomoću štipaljki uređaja 4145A Semiconductor parameter analyzer na način prikazan na slici 2



Slika 2. Povezivanje uzoraka

2.1. Karakterizacija PCL membrana

Za karakterizaciju čistih PCL membrana korišćen je Keysight-ov uređaj 4145A Semiconductor parameter analyzer. Visoko performansni, potpuno automatski i programabilni test uređaj, namenjen merenju, analizi i grafičkom prikazu DC (Direct Current) karakteristika širokog spektra poluprovodničkih uređaja. Ima četiri programabilne jedinice za stimulus/merenje (SMU) sa tri režima rada: izvor napona/merenje struje, izvor struje/merenje napona i zajednički režim. Uređaj poseduje opseg merenog napona od 0 do ± 100 V i opseg merene struje od ± 1 pA do ± 100 mA u devet merenih opsega. Uz uređaj dolazi jedinica za povezivanje uzorka koja smanjuje uticaj elektromagnetnog zračenja i ambijentalnih šumova.

2.2 Karakterizacija komponenti sa MXenom

Za AC (Alternating Current) i DC karakterizaciju komponenti sa MXenom je korišćen uređaj PalmSens4. Ovaj uređaj je potencometrički, galvanostatski i analizator frekvencijskog odziva za spektroskopiju elektrohemijske

impedanse (EIS). Omogućava bežičnu ili USB-C komunikaciju sa računarom i poseduje sofisticirani softver PStRace za analizu podataka, kontrolu eksperimenta i upravljanje uređajem. PalmSens4 je jednokanalni uređaj sa četiri elektrode, koristi se u dvoelektrodnom sistemu, a njegove specifikacije obuhvataju izlazni strujni opseg do ± 30 mA, naponski opseg do ± 10 V i frekvencijski raspon za EIS od 10 μ Hz do 1 MHz. Velika prednost ovog uređaja je što poseduje bateriju i izuzetno je lagan, što ga čini kompaktnim i prenosivim, pogodnim za rad kako u laboratoriji tako i van nje.

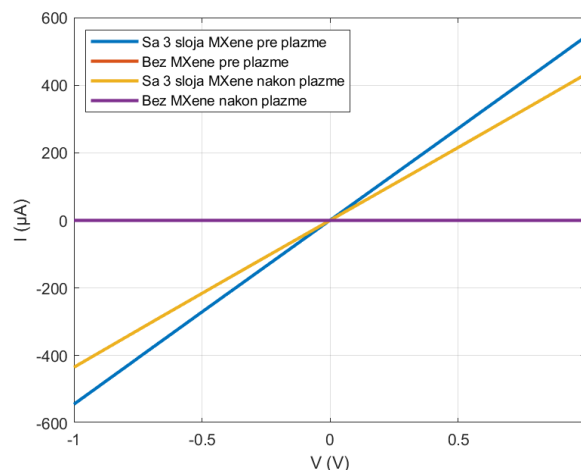
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Cilj rada je istraživanje elektronskog transporta u MXene-citozan nanokompozitima, specifično ispitivanje PCL membrana sa MXene nanomaterijalima pre i posle plazma tretmana, kako bi se analizirao uticaj plazme na fizikalna, hemijska i električna svojstva ovih membrana.

Merenja zavisnosti struje od napona su izvršena u naponskom opsegu od -1 V do 1 V, sa korakom od $0,01$ V, dok je opseg struje automatski određivan od strane uređaja. Strujno naponske krive sva četiri uzorka su prikazane na slici 3.

Pre nanošenja MXena, tačnije na čistim PCL membranama, izmerena struja je reda veličine pikoampera, što ukazuje na dielektričnost ovog materijala [1]. S obzirom na Omski odgovor uzorka kako pre tako i nakon tretmana plazmom, može se zaključiti da se komponente u ovom opsegu napona ponašaju kao otpornici, što olakšava analizu i predvidljivost sistema.

Grafici na slici 3 jasno prikazuju značajne promene u merenoj struji pre (crvena i ljubičasta linija) i nakon (plava i žuta linija) nanošenja MXena. Ovo ukazuje na značajno povećanje provodnosti nakon depozicije MXena, što je očekivano s obzirom da je MXene poluprovodnički materijal.



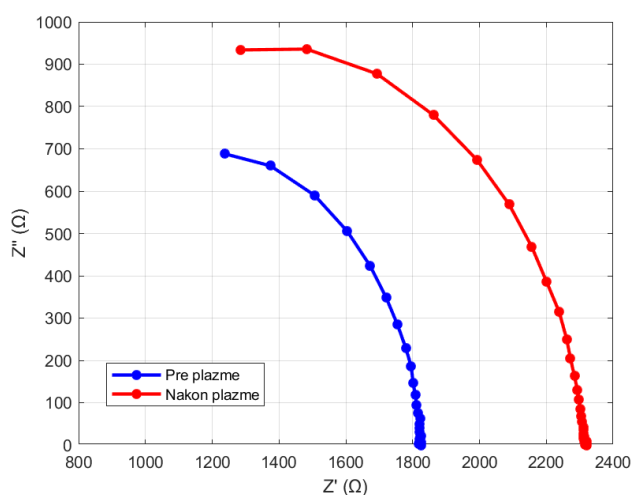
Slika 3. Strujno naponske krive uzoraka

Nakon tretmana plazmom, primećuje se manji koeficijent nagiba krive, što znači da je otpornost uzorka nakon tretmana plazmom veća u poređenju sa uzorkom pre tretmana. Ova pojava se takođe potvrđuje kroz izmerenu struju pri maksimalnom naponu od 1 V, gde struja za uzorak pre tretmana plazmom iznosi $543,67 \mu$ A, dok je za uzorak nakon plazma tretmana vrednost $432,39 \mu$ A. Ovo

neobično ponašanje može biti posledica slepljivanja MXene listića. Plazma tretman može izazvati promene na površini PCL membrane, uključujući formiranje funkcionalnih grupa i povećanje hrapavosti površine. Pomenuti procesi doprinose boljem vezivanju MXene za membranu. Kao rezultat toga, velika količina vezanog MXene-a može dovesti do slepljivanja slojeva, što ometa put elektrona i smanjuje provodnost.

Frekvencijski opseg merenja impedansne spektroskopije uzoraka sa MXenom pre i nakon plazma tretmana, iznosi od 1 Hz do 1 MHz. Broj tačaka merenja je 61, sa primenjenim naponom amplitude 0,01 V. Rezultati merenja sa ovim parametrima su prikazani na slici 4.

Krive oba tipa u (pre tretmana plazmom - plava, nakon tretmana plazmom - crvena) pokazuju isti trend, ali sa različitim vrednostima. Opseg vrednosti realnog dela impedanse se kreće od 1200 Ω do 1850 Ω za uzorak pre plazme, a za uzorak nakon tretmana od 1250 Ω do 2350 Ω . Dok se vrednosti za negativni imaginarni deo impedanse kreću od 0 za oba uzorka pa do 700 Ω i nešto iznad 900 Ω , za uzorke pre i nakon plazme, respektivno.



Slika 4. Nikvistovi dijagrami uzoraka pre i nakon tretmana plazmom sa MXenom

Vrednosti ovih grafika potvrđuju smanjenje provodnosti nakon tretmana plazmom. Dok ovakav oblik krive ukazuje na prisustvo kako rezistivnog otpora, tako i kapacitivnih efekata.

Zaključak koji se može izvući iz grafika je da oba tipa uzoraka pokazuju veću otporničku reakciju na nižim frekvencijama, dok se kapacitivne osobine ističu na višim frekvencijama.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja potvrđuju da MXene-citozan nanokompoziti imaju potencijal za primenu u različitim tehnologijama, uključujući prehrambenu i medicinsku industriju. Plazma tretman ima značajan uticaj na električna svojstva ovih materijala, što može biti ključno za dalji razvoj njihovih primena.

Dotatna istraživanja su neophodna kako bi se bolje razumeli mehanizmi električnog transporta u ovim nanokompozitima i kako bi se njihova performansa dalje optimizovala u cilju postizanja boljih rezultata u specifičnim aplikacijama.

5. LITERATURA

- [1] Deshmukh, K., Basheer Ahamed, M., Deshmukh, R. R., Khadheer Pasha, S. K., Bhagat, P. R., & Chidambaram, K., „Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering“, *Biopolymer Composites in Electronic*, pp. 27-128, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>
- [2] Hutmacher D. W., Schantz T., Zein I., Ng K. W., Teoh S. H. & Tan K. C., „Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling“, *Journal of Biomedical Materials Research*, p. 203–216, 2001. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(200105\)55:2<203::aid-jbm1007>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-4636(200105)55:2<203::aid-jbm1007>3.0.co;2-7)
- [3] Lam C. X., Teoh S. H. & Hutmacher D. W., „Comparison of the degradation of polycaprolactone and polycaprolactone-(β -tricalcium phosphate) scaffolds in alkaline medium“, *Polymer International*, pp. 718-728, 2007. <https://doi.org/10.1002/pi.2195>
- [4] Jenkins, M. J., & Harrison, K. L., „The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone“ *Polymers for Advanced Technologies*, p. 474–478. <https://doi.org/doi:10.1002/pat.733>
- [5] Mondal, D., Griffith, M., & Venkatraman, S. S., „Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges“. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, pp. 255-265, 2016. <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1103241>
- [6] Sinha, V. R., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R., & Trehan, A., „Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview“ *International Journal of Pharmaceutics*, p. 1–23, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.01.044>
- [7] Ikada, Y., & Tsuji, H., „Biodegradable polyesters for medical and ecological applications“ *Macromolecular Rapid Communications*, pp. 117-132, 2000. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3927\(20000201\)21:3<117::aid-marc117>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3927(20000201)21:3<117::aid-marc117>3.0.co;2-x)
- [8] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; L., Hultman; Y, Gogotsi; Barsoum, M. W. „Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂“, *Advanced Materials*, pp. 4248-4253, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- [9] B. & G. Y., Anasori, 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes), 2019.
- [10] R. Garg, A. Agarwal i a. M. Agarwal1, „A review on MXene for energy storage application: effect of interlayer distance“ *IOP Publishing*, 2020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab750d>
- [11] Eunji Lee, Armin VahidMohammadi, Barton C. Prorok, Young Soo Yoon, Majid Beidaghi, and Dong-Joo Kim, „Room Temperature Gas-Sensing of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene)“, *Applied materials & interfaces*, 2017 <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11055>
- [12] T. He, W. Liu, T. Lv, M. Ma, Z. Liu, A. Vasiliev i X. Li, „MXene/SnO₂ heterojunction based chemical gas sensors“, *Sens. Actuators B Chem*, 2021 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129275>
- [13] Q. Li, Y. Li i a. W. Z. 1, „Preparation and Application of 2D MXene-Based Gas Sensors: A Review“

Chemosensors, pp. 1-40, 2021.

<https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>

Kratka biografija:



Jelena Đerić rođena je u Užicu 1999. god.

Diplomski rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Biomedicinskog inženjerstva – Medicinska elektronika, odbranila je 2022.god.

kontakt: jelenadjeric99@uns.ac.rs



Dr Marko Radović je diplomirao, magistrirao i doktorirao na Fizičkom Fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od aprila 2006. Do februara 2015. bio je je zaposlen na Institutu za Fiziku u Beogradu. Od februara 2015. je zaposlen kao naučni saradnik na Biosens Institutu.

Naučno istraživačka delatnost Dr Radovića je fokusirana na tzv. “bottom-up approach” gde su povezane sinteza, karakterizacija i funkcionalizacija nanomaterijala u dizajnu senzorskih uređaja. Tokom dosadašnje karijere publikovao je više od 25 naučnih radova u međunarodnim i domaćim časopisima.