



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

KONČAR
INSTITUT
za elektrotehniku

Ante Jukić i Stjepan Car

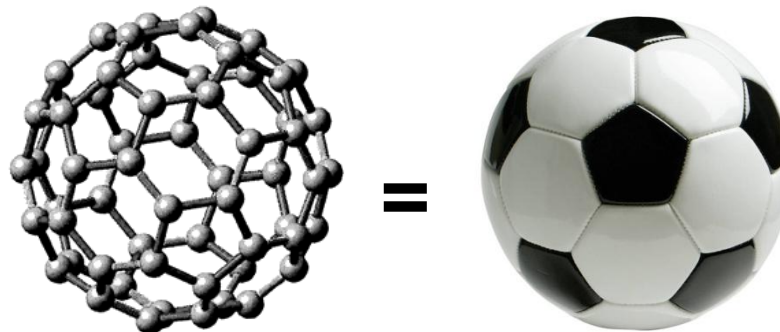
Nanotehnologija i primjena nanomaterijala

SADRŽAJ

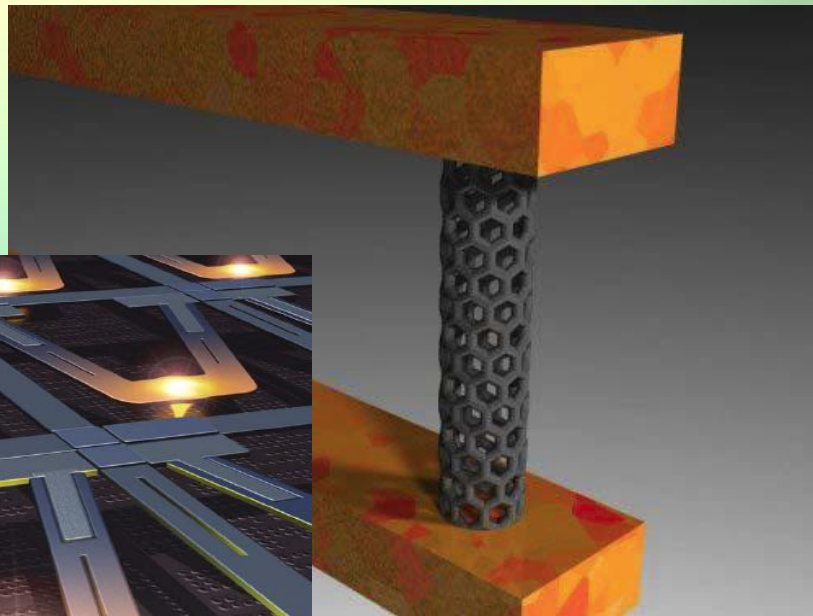
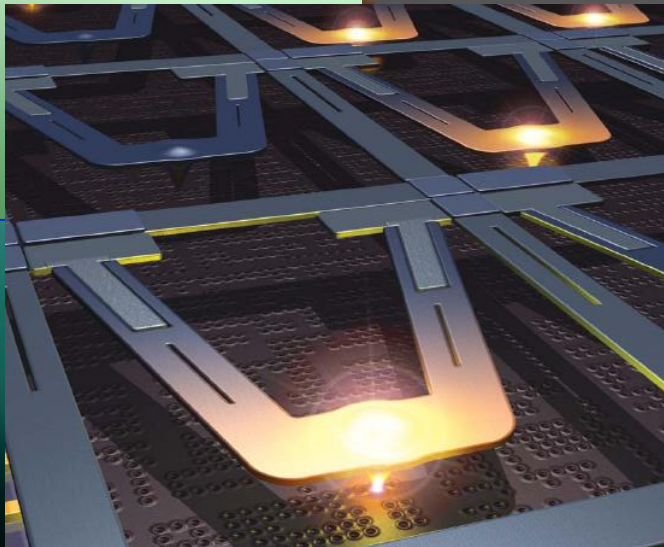
UVOD U NANOTEHNOLOGIJU

UGLJIKOVE NANOCIJEVI

POLIEPOKSIDI I POLIMERNI NANOKOMPOZITI



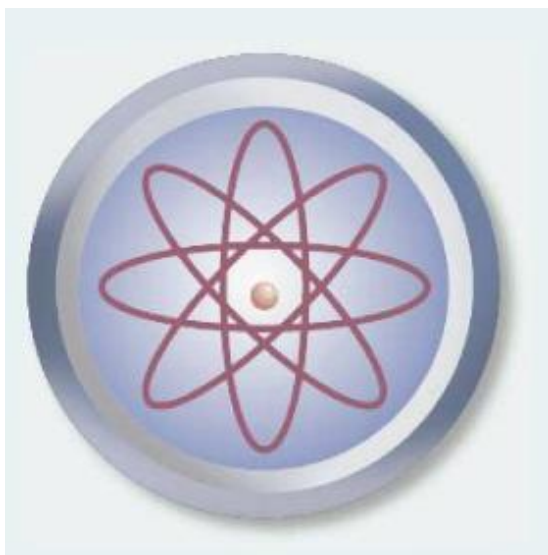
UVOD U NANOTEHNOLOGIJU



Nanotehnologija

Znanost i tehnologija na nanometarskoj skali –
nanometar = milijarditi dio metra

(1 nm = 10^{-9} m; 1 mm = 1 000 000 nm).



pojedinačni atomi =
do nekoliko desetina nm



deset H atoma = 1 nm;
širina molekule DNA = 2,5 nm



ljudske stanice - eritrociti =
više tisuća nm

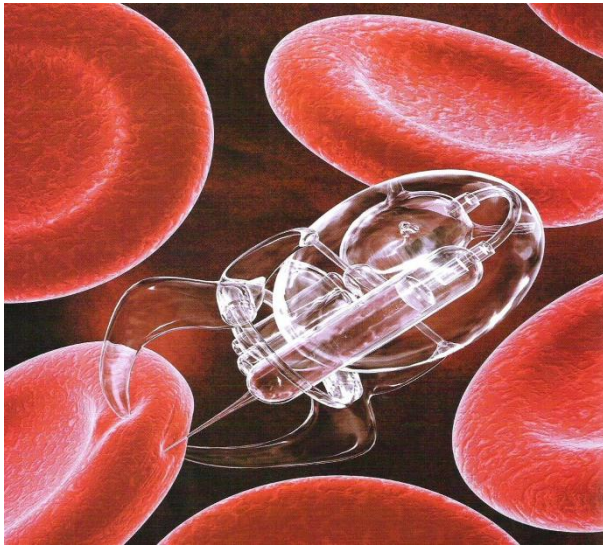
Ljudska kosa: promjer 50.000 – 80.000 nm, brzina rasta ~10 nm / s
(~600 nm svake minute)

Nanotehnologija

Rukovanje na razini pojedinačnih atoma i molekula, što omogućava izradu materijala, struktura i uređaja novih svojstava

veličine ljudske stanice, pristupom “od dna”
(e. from the bottom up).

- **cilj:** proizvesti materijal / uređaj željenih svojstava



Nanotehnologija

Svojstva materijala na nanometarskoj razini mogu biti znatno drugačija od svojstava materijala na većim razinama:

- nanomaterijali imaju znatno veću površinu u usporedbi s istom masom materijala veće razine
 - kemijska reaktivnost, utjecaj na fizikalna svojstva;
- u ponašanju materijala na nano razini prevladavaju kvantni efekti te utječu na elektromagnetska i optička svojstva.

Nanotehnologija

- **izrazito višedisciplinarna:**

matematika, fizika, kemija + područje primjene

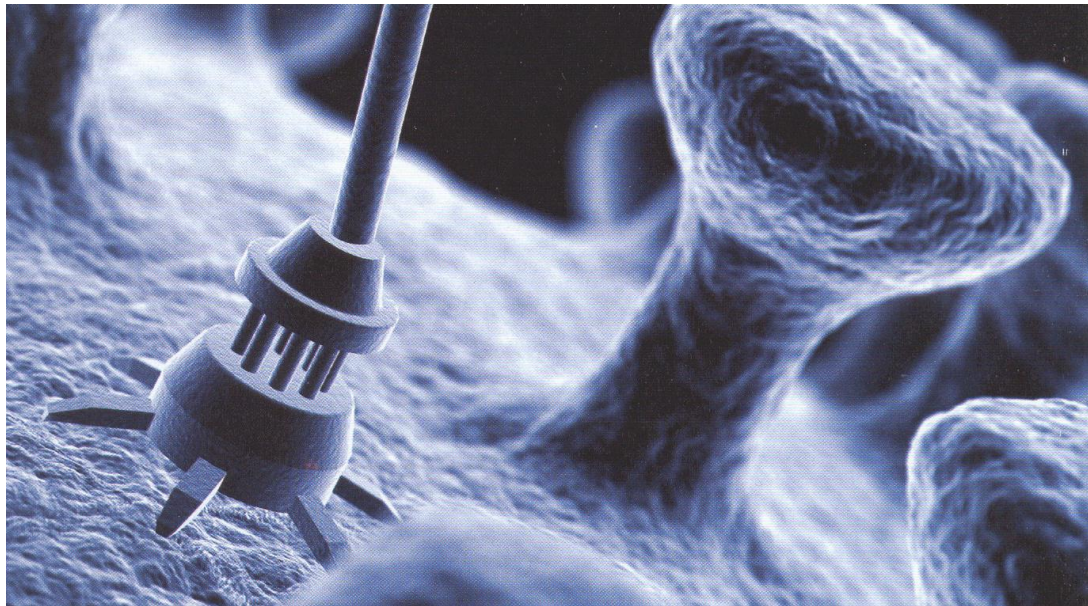
(elektronika, biologija, medicina, materijali...)

1 st year	Mathematics Calculus and algebra	Physics Classic mechanics and electromagnetism
	Chemistry Inorganic and organic	Nanoscience Methods and tools
2 nd year	Physics Quantum mechanics in nanosystems	Chemistry Thermodynamics and molecular statistics
	Biology Molecular biology and genetics	Philosophy of natural science
3 rd year	Specialization	
	Molecular electronics Nanoscale quantum physics Nanogeoscience Theoretical nanoscience Solid state science	Nanochemistry Protein science Bionanoscience Nanomedicine ... Bachelor project in area of specialization
4 th year	Further specialization Courses Projects Exchange programs Introduction to thesis	Unified concepts in nanoscience Course in advanced nanoscience research
	5 th year Master's thesis	

Obrazovni program /
Nano-Science Center,
University of Copenhagen

Nanotehnologija

Zbog jedinstvenih mogućnosti, nanotehnologija zadire u sva područja ljudske djelatnosti, od računala i elektronike, robotike, novih lijekova do tekstilne industrije.



Nanotehnologija – područja istraživanja

- **Funkcionalni nano-materijali**

Nano-prevlake, nano-kompoziti, keramike, polimeri, nano-vlakna, dizajn materijala na razini atoma

- **Nano-materijali u energetici**

Kataliza, skladištenje energije, solarne ćelije, termoelektrični materijali

- **Nano-medicina**

Isporuka i dizajn lijekova, dijagnostika, biokompatibilni materijali

- **Samo-složive molekulne nano-strukture**

DNA nanostrukture, 2D molekulne površinske strukture

- **Nano-hrana**

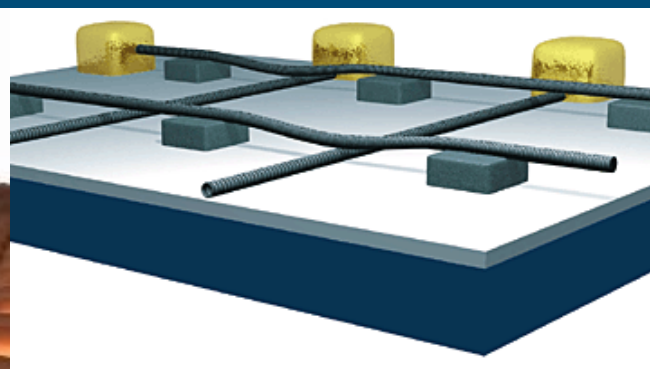
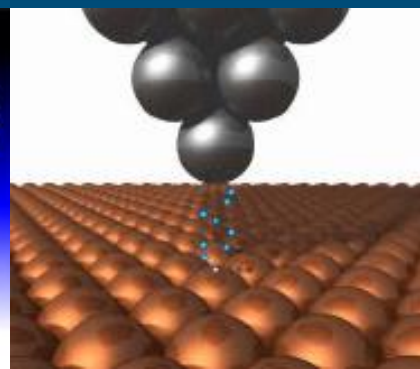
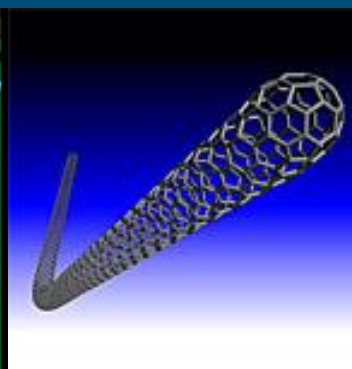
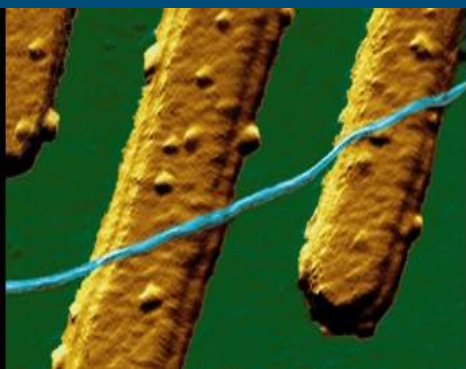
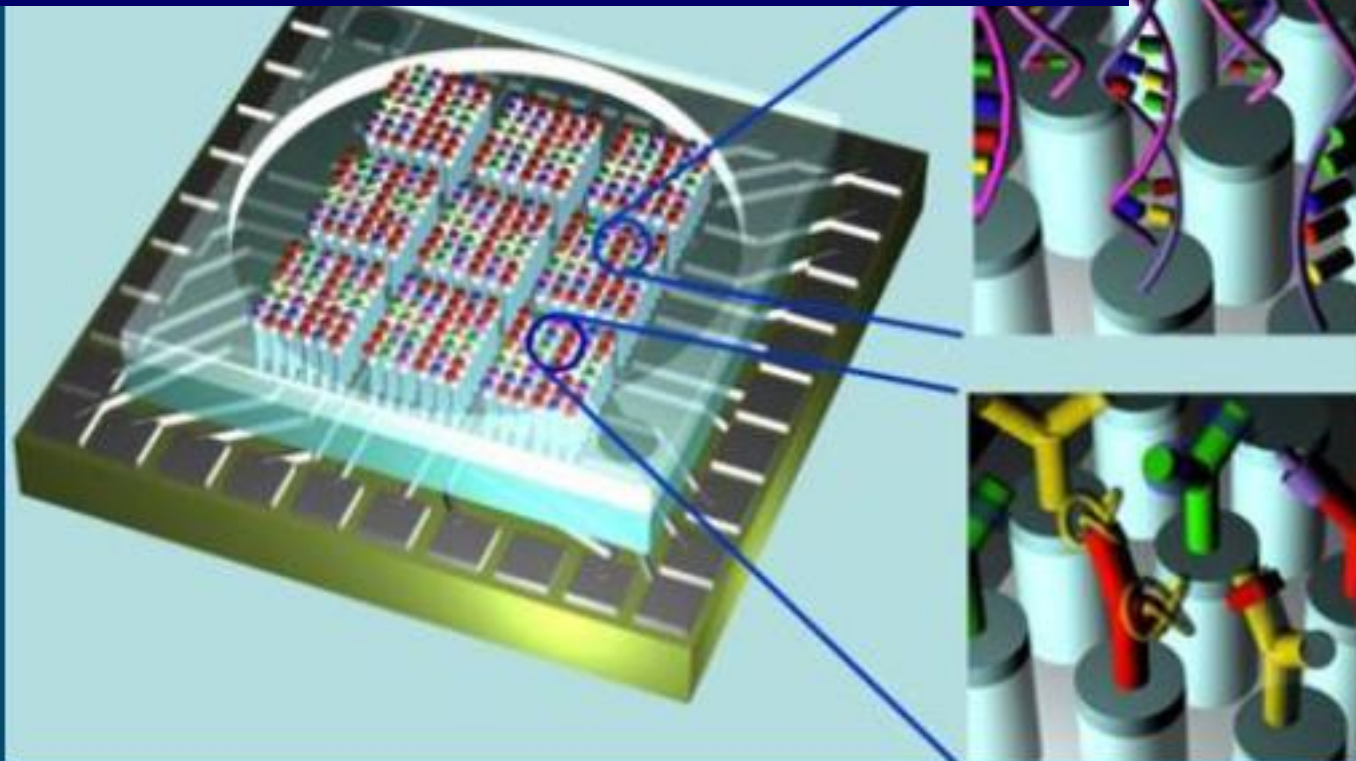
Biosenzori, bio-zaštitne površine, funkcionalna hrana

- **Nano-elektronika i nano-fotonika**

Poluvodički nanokristali i fotonički elementi

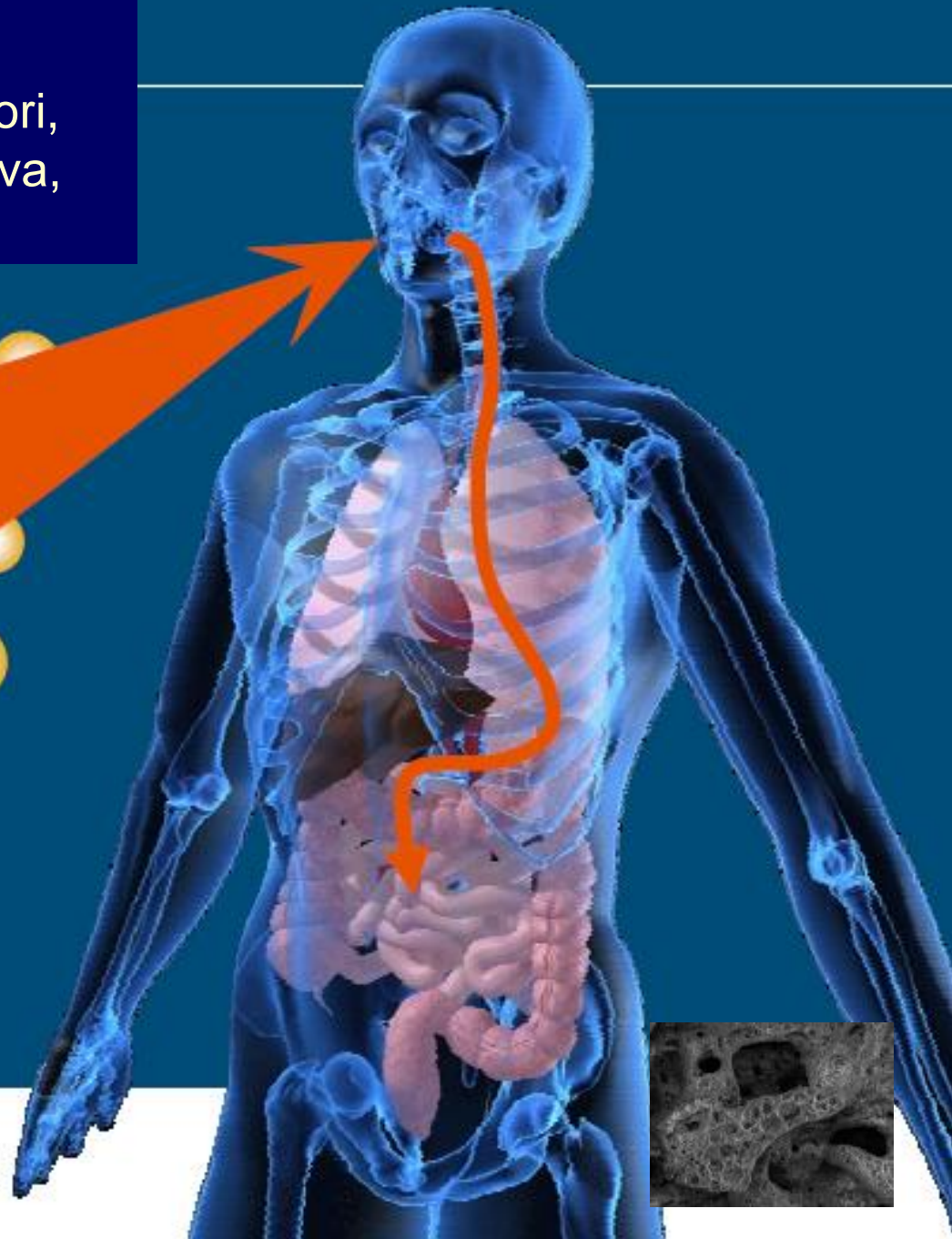
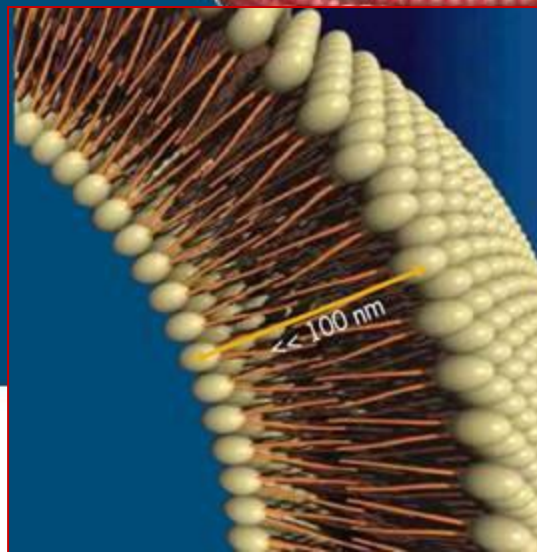
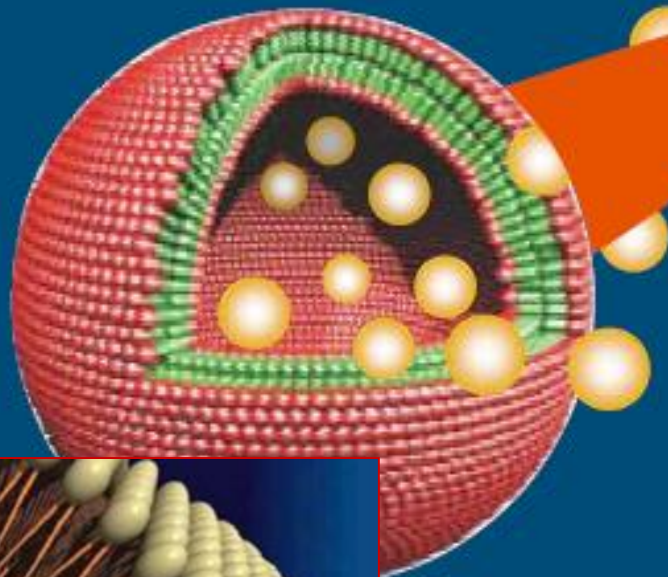
Primjena u elektronici:

nanoelektronika, čipovi, memorijske jedinice, senzori, kontakti (prevlake), vodiči...



Primjena u medicini:

nanostrukturirani lijekovi, biosenzori,
prevlake i implantati, nosači lijekova,
kapsule



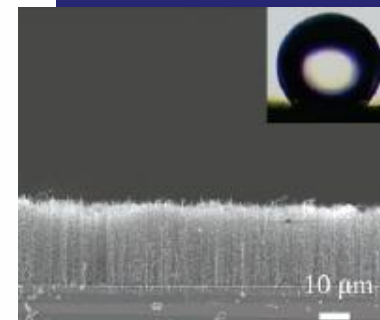
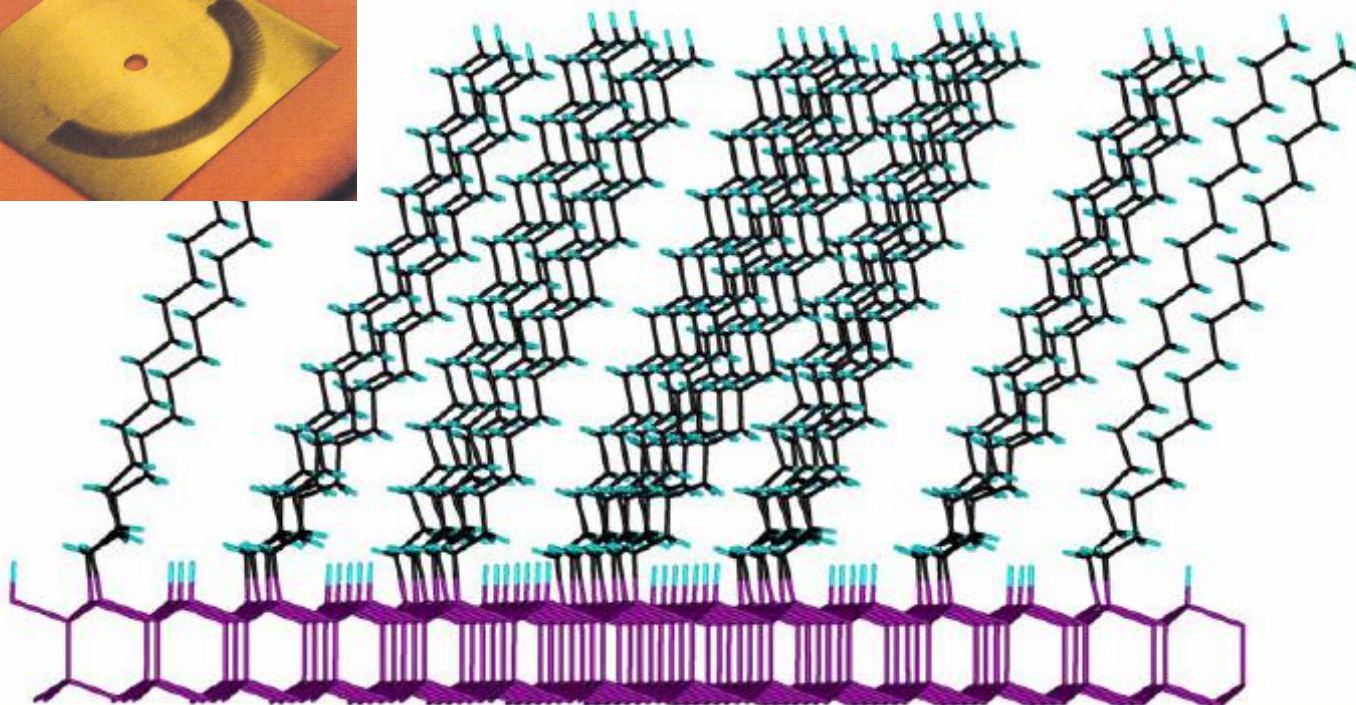
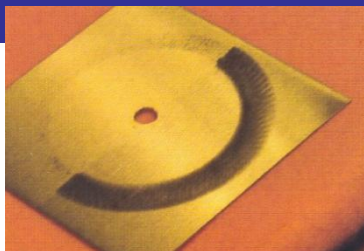
Primjena – funkcionalni nanomaterijali:

nanokompoziti, nanoprevlake i vlakna;

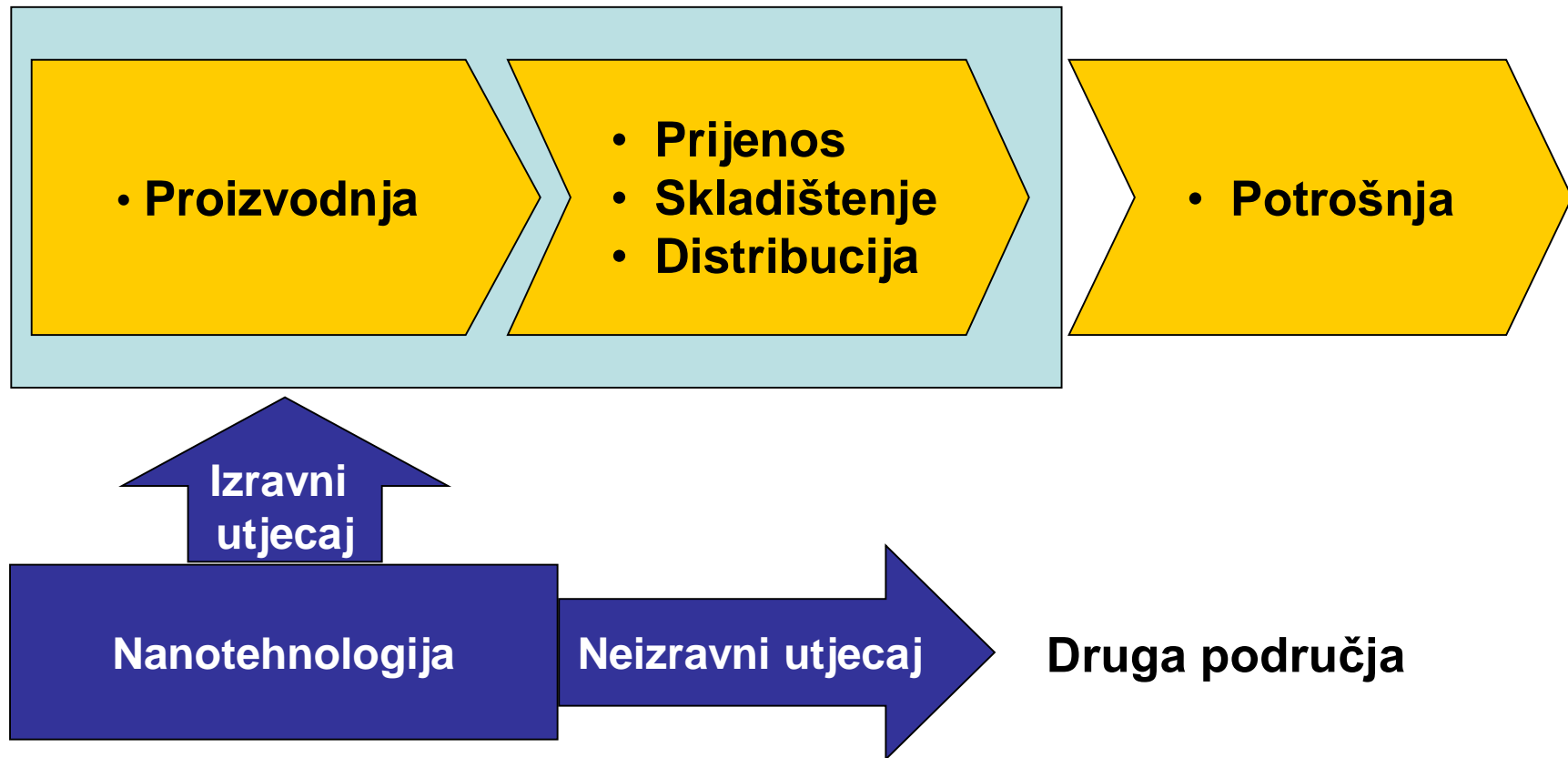
bolja mehanička, tribološka, korozijska svojstva, lakši, posebna svojstva

Organski monosloj na siliciju

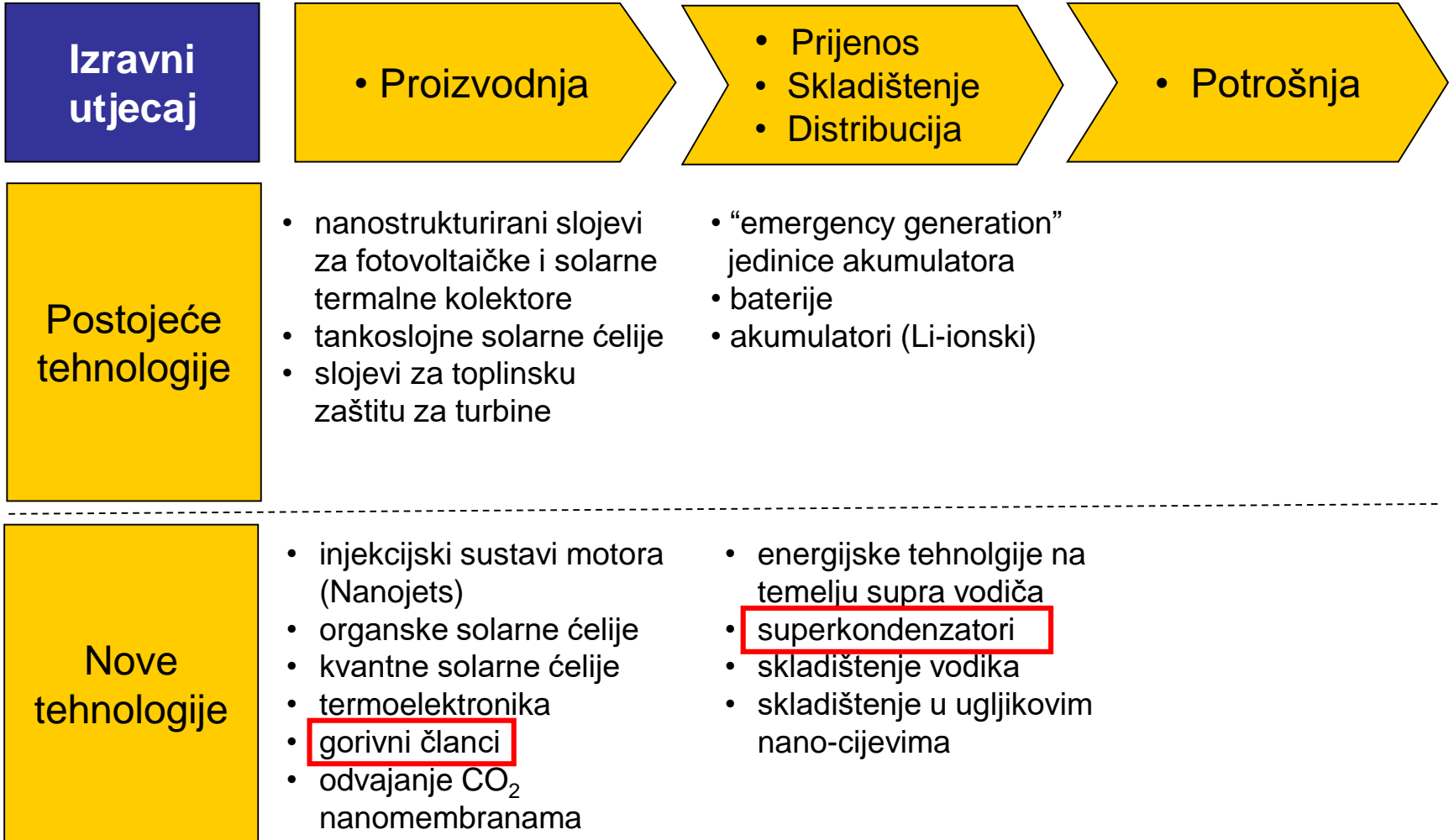
(otpornost prema habanju i koroziji, svojstvo “samo-čišćenja”)



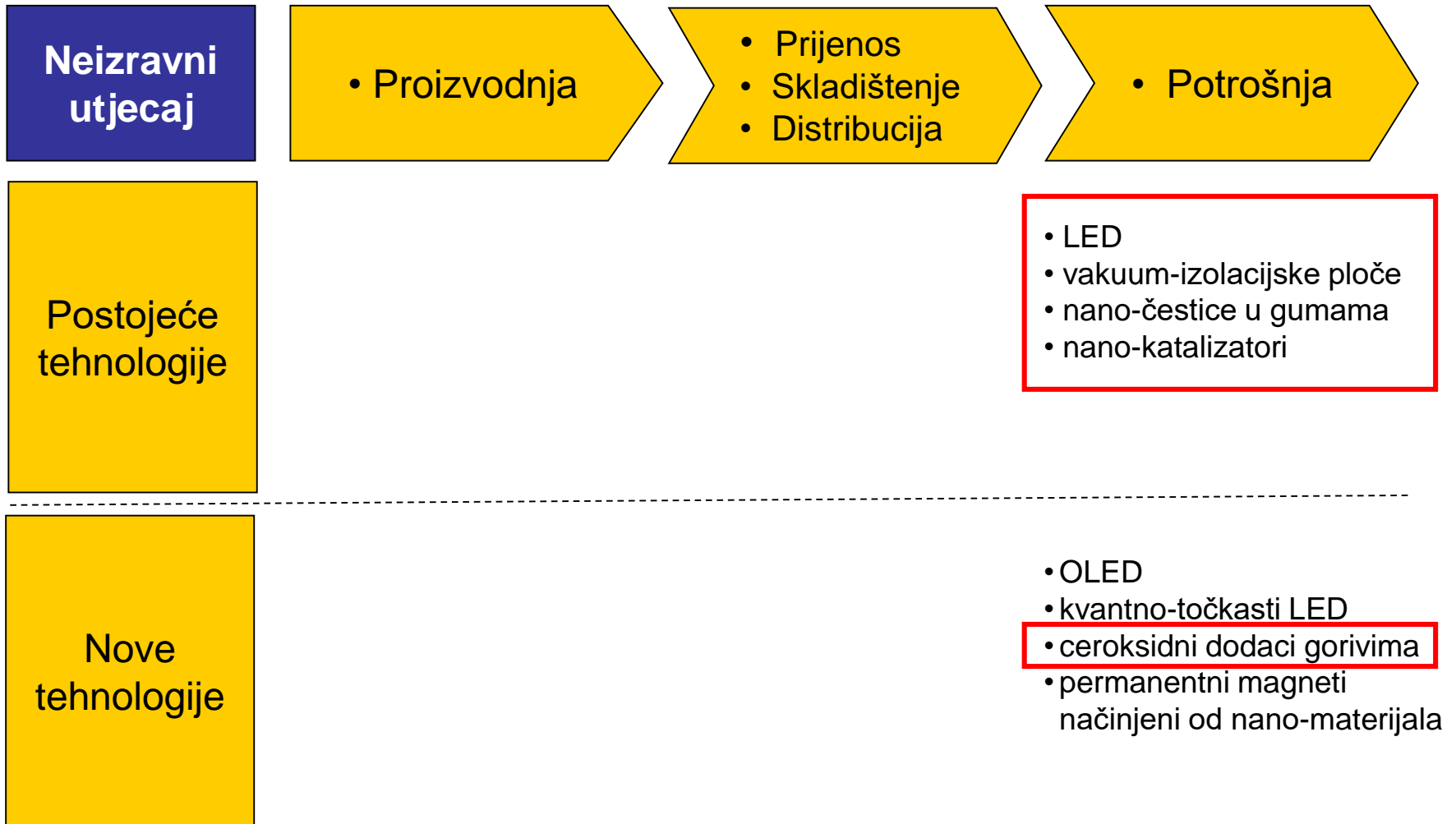
Nanotehnologija u energetici



Primjer izravnog utjecaja



Primjer neizravnog utjecaja



Moguća područja primjene nanotehnologije na vjetroagregatima

Izvor: Vestas

Ležajevi i reduktori

- brtvljenje
- podmazivanje

Krila

- odleđivanje
- samočišćenje
- povećanje čvrstoće
- gromobranska zaštita

Monitoring opreme i dijelova

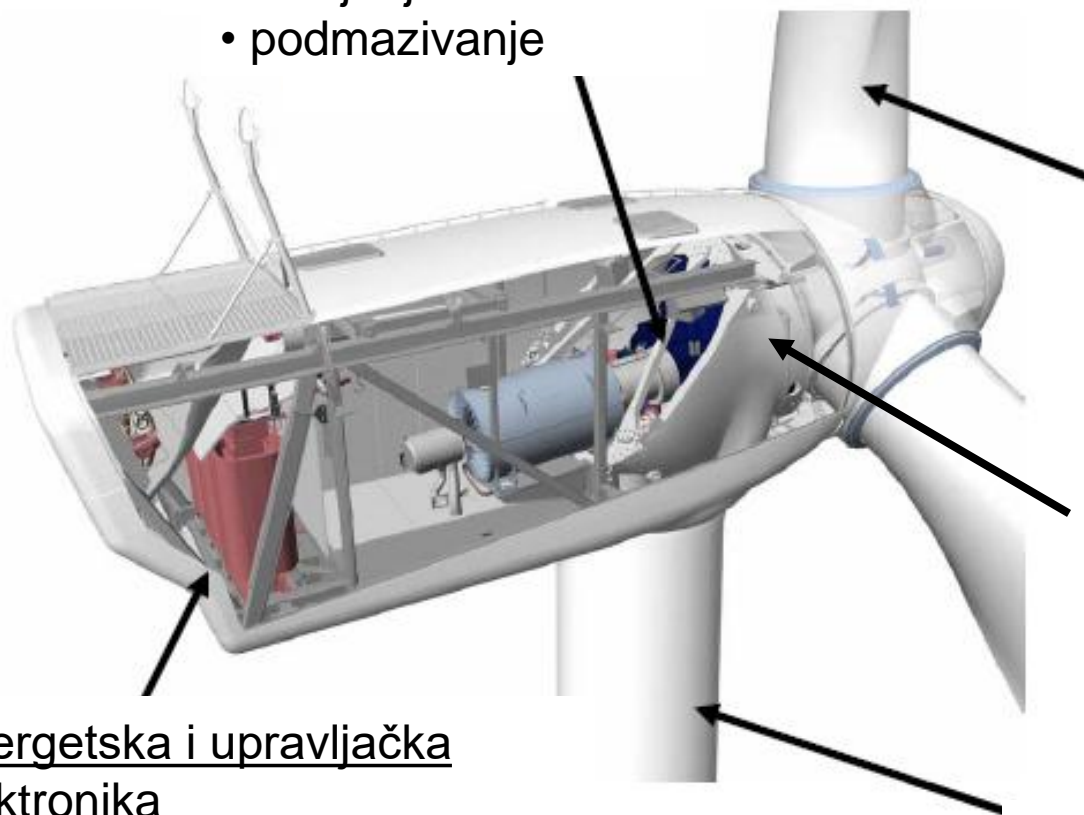
- senzori

Energetska i upravljačka elektronika

- kompaktiranje i EMI zaštita
- skladištenje energije / superkondenzatori

Toranj

- antikorozivna zaštita



Zašto nanotehnologija?

Nove tehnologije i proizvodi:

~ 1000 \$ mlrd / god (2015 g.)

Materijali: \$ 340 mlrd/god

Elektronika: > \$ 300 mlrd/god

Farmaceutika: \$ 180 mlrd/god

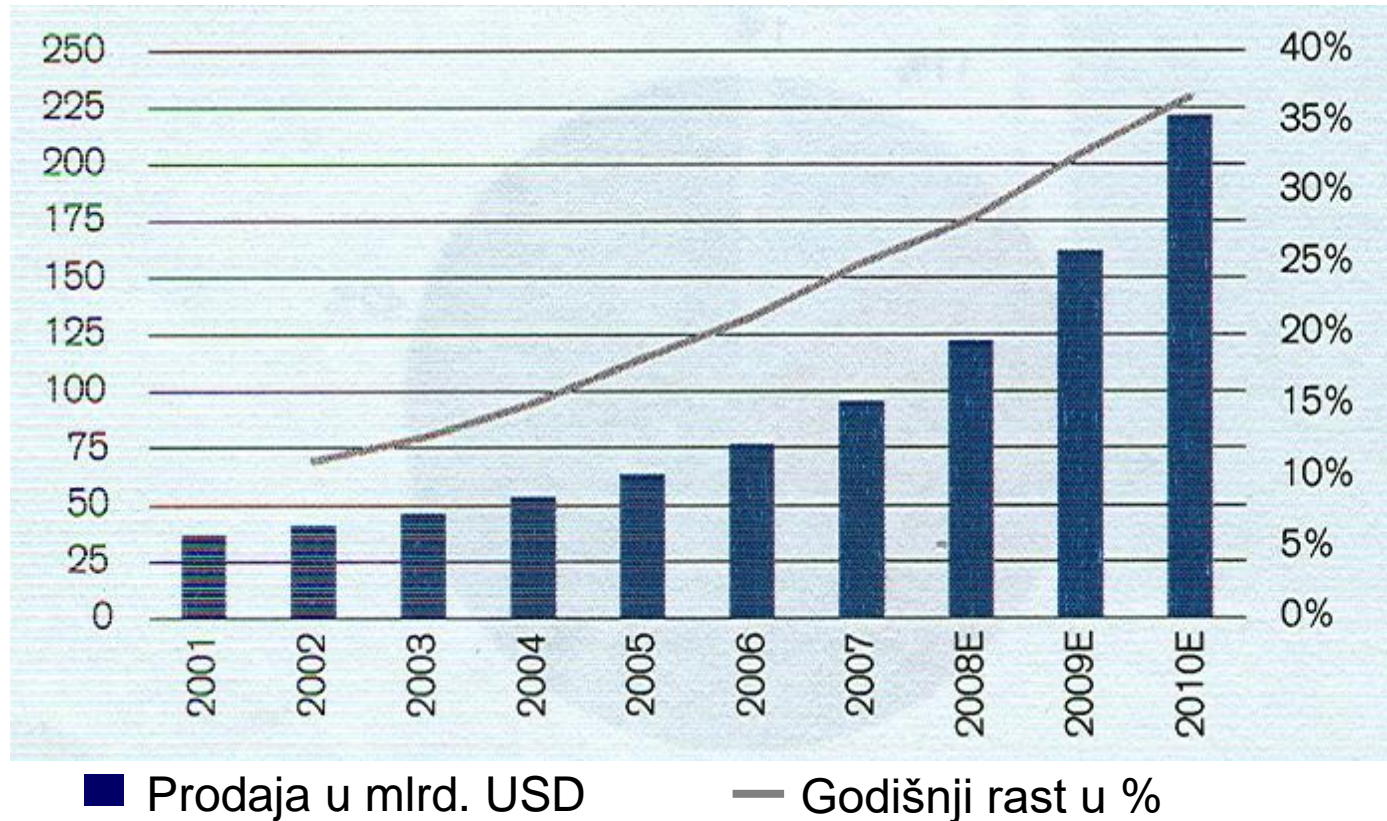
Kemikalije (katalizatori): \$100 mlrd/god

Aeroindustrija: ~\$ 70 mlrd/god

Alati (tehnike): ~\$ 22 mlrd/god

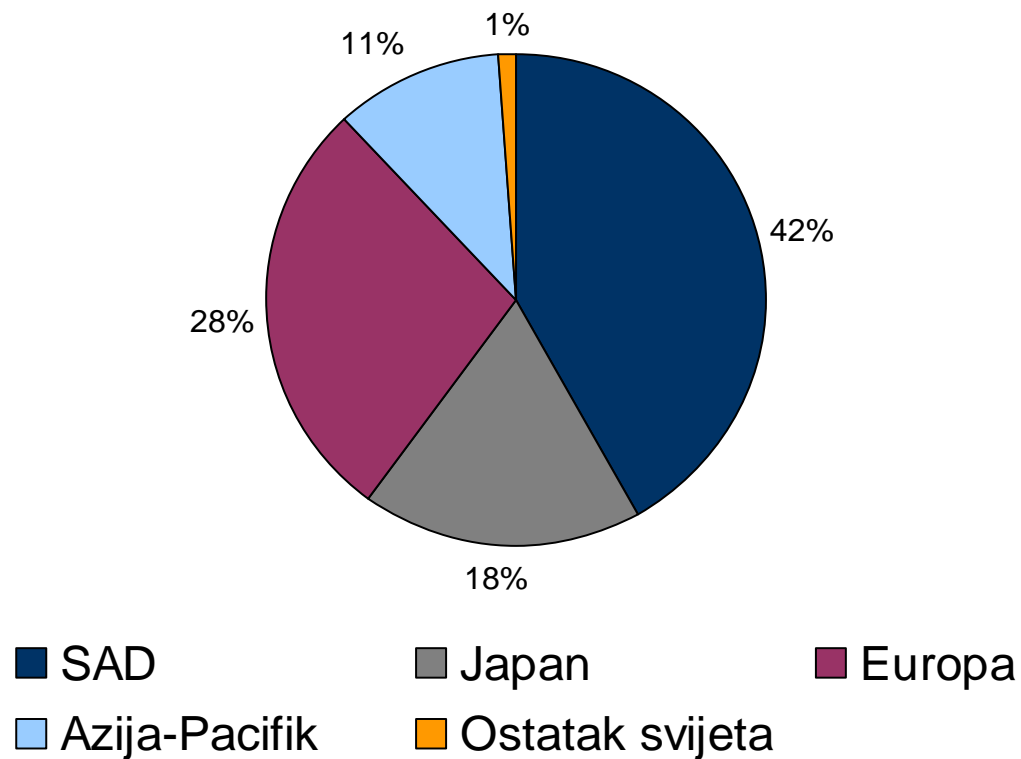
Nova radna mjesta: ~2 mil.

Predviđanja rasta tržišta za nanotehnologiju do 2010.



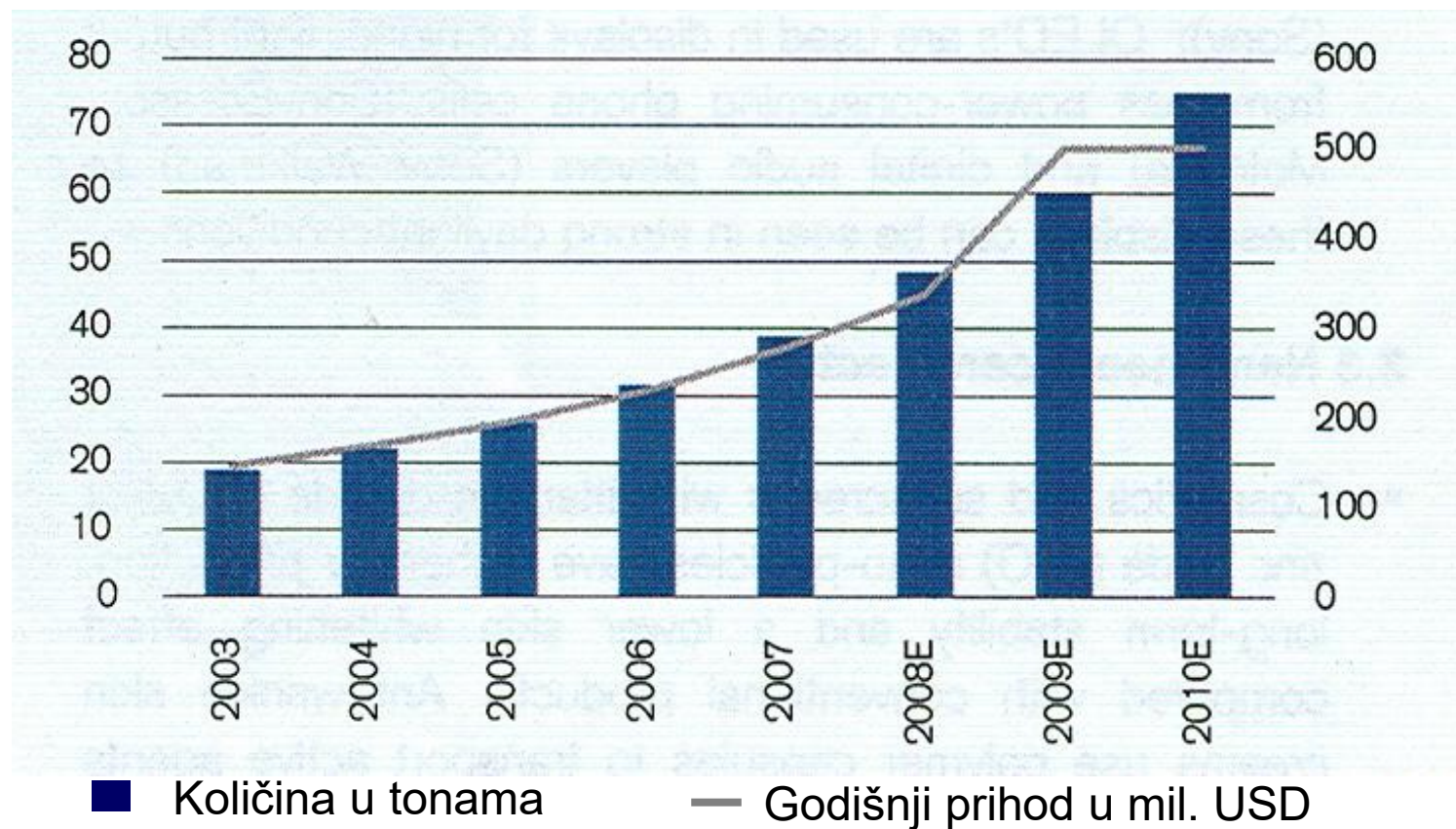
Izvor: Credit Suisse, GIA

Učešće pojedinih tržišta za nanotehnologiju u 2008. godini



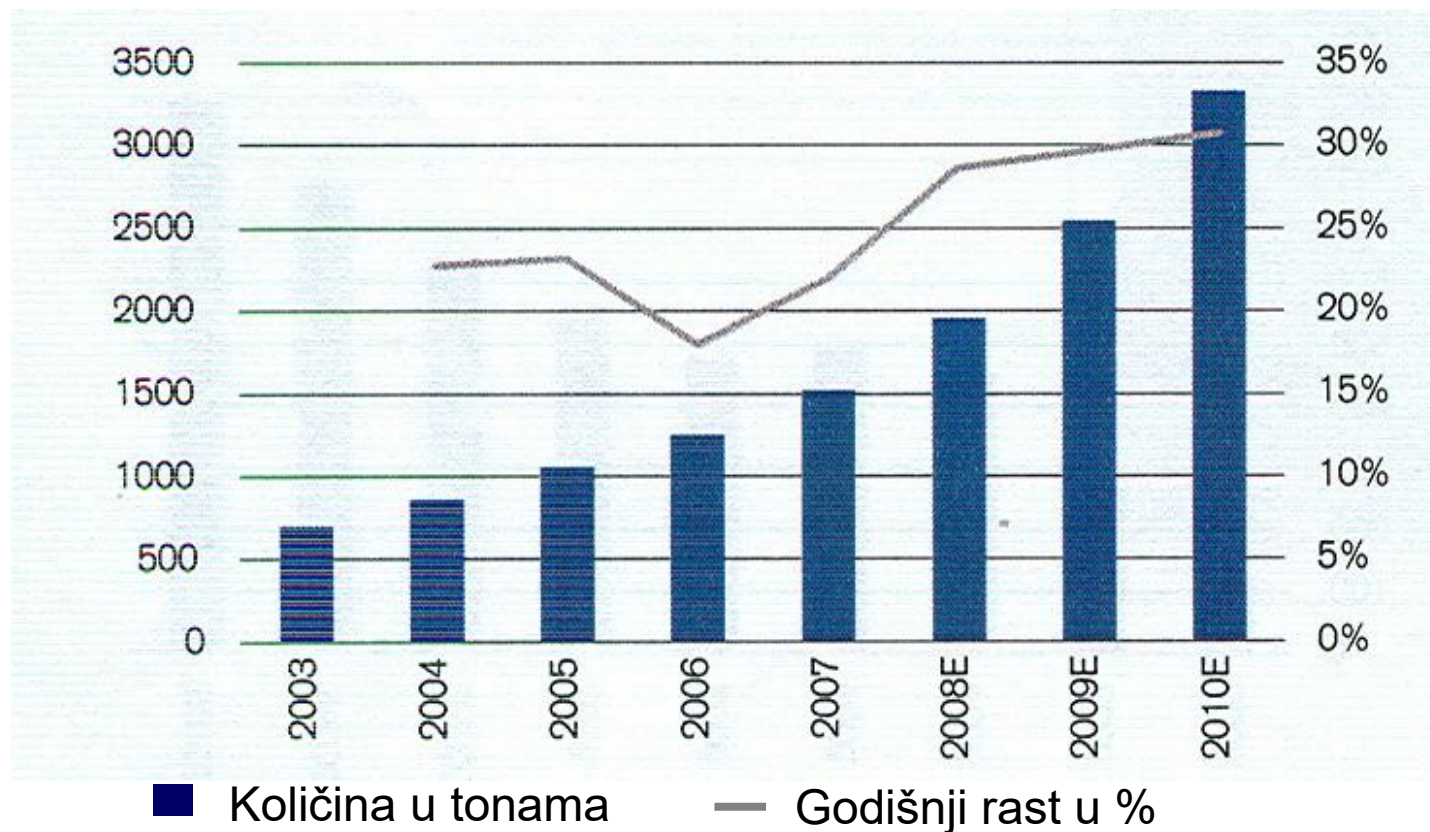
Izvor: Credit Suisse, GIA

Predviđanja rasta tržišta nanomaterijala do 2010.



Izvor: Frost & Sullivan, Credit Suisse

Predviđanje rasta tržišta za ugljikove nano-cijevi (CNT)



Izvor: Frost & Sullivan, Credit Suisse

Zapreke širenju nanotehnologija

1. Otpor prema novim i nedovoljno poznatim tehnologijama
2. Visoki troškovi rada i ulaganja u infrastrukturu
- opremu i radni prostor (e. “clean rooms”)

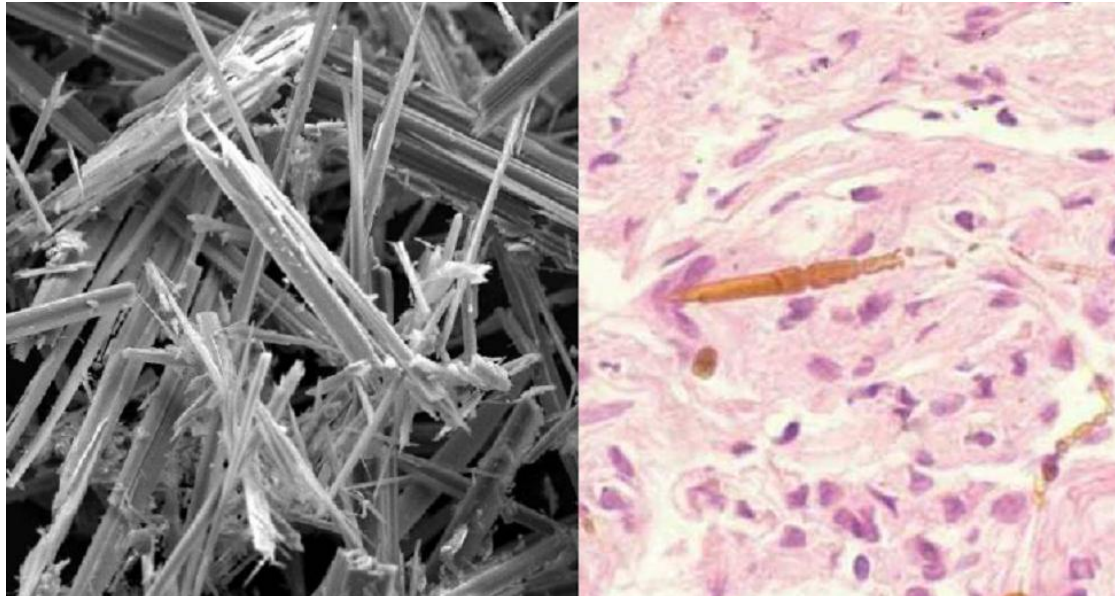


Zapreke širenju nanotehnologija

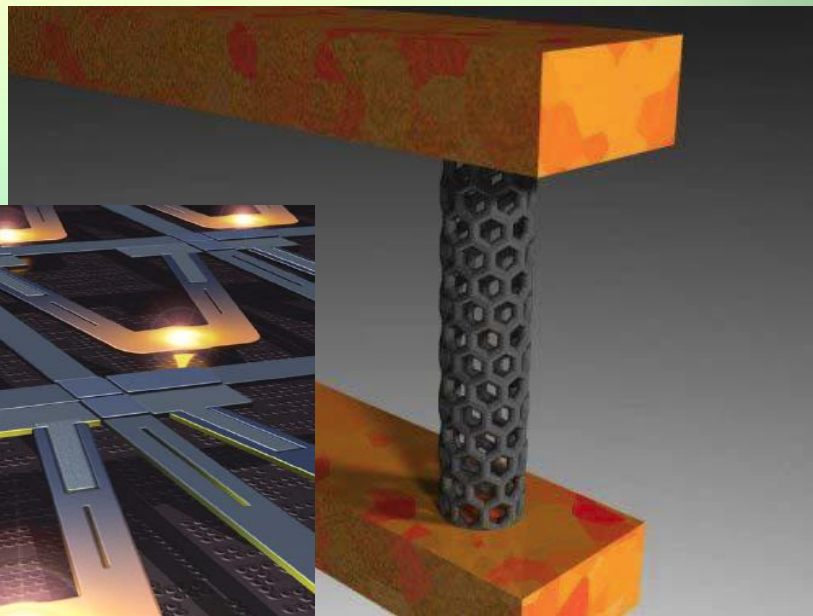
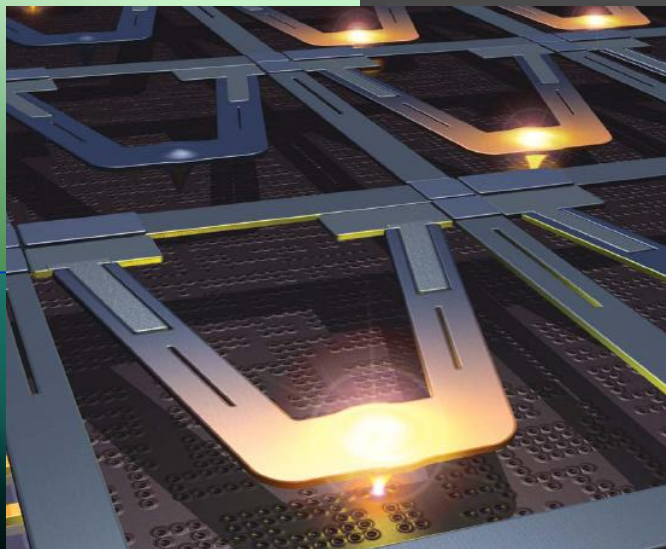
3. Neistraženi utjecaji na zdravlje i okoliš (i nepostojanje odgovarajućeg zakonodavstva)

- nanočestice u organizmu - plućne bolesti; oštećenja kože, mozga, DNA...
- nanočestice mogu dospjeti u okoliš i izgaranjem materijala koji ih sadrže kao punilo

Uvođenje novih materijala u primjenu zahtijeva procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja na (bio)okoliš i ljudsko zdravlje.

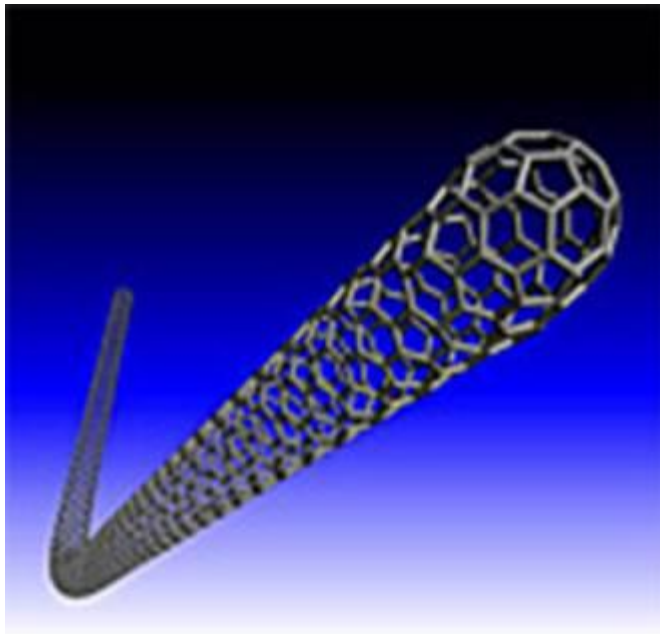


UGLJIKOVE NANOCIJEVI

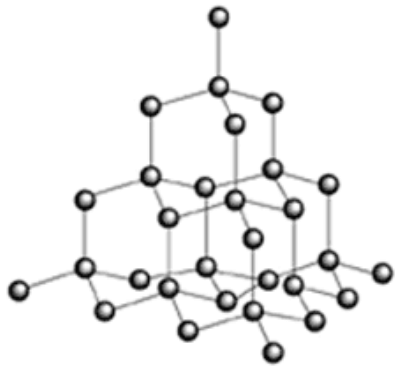


UGLJIKOVE NANOCIJEVI

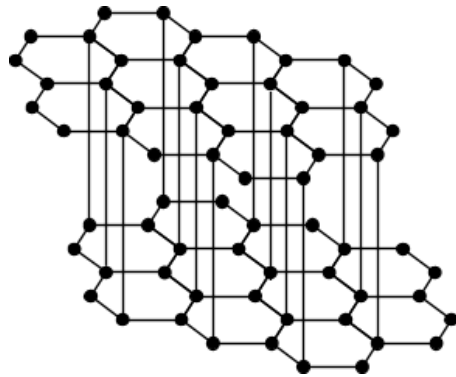
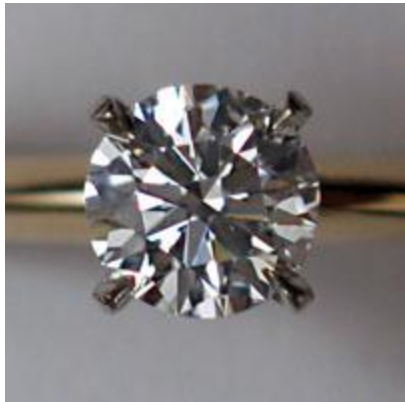
- 1991. g. Sumio Iijima, NEC
- sačinjene od ugljika (C)
- "list" grafita savinut u cilindar vrlo malog promjera
(planarna mreža heksagonalnih prstenova ugljikovih atoma)



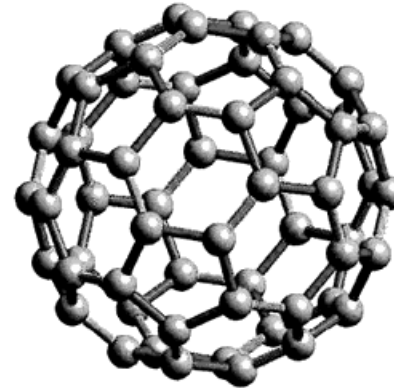
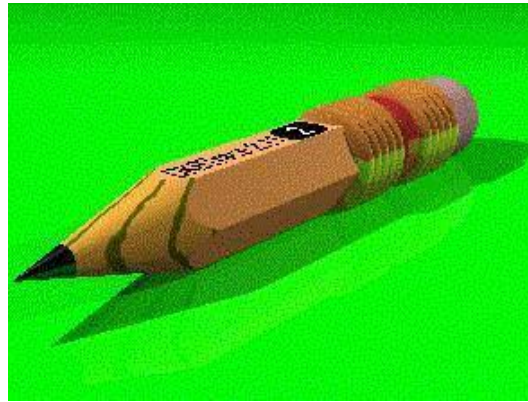
Ugljikove nano-strukture / materijali



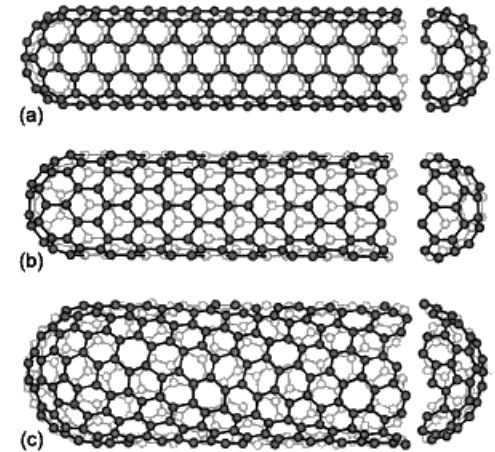
dijamant



grafit



fulereni



nanocijevi

Karakteristična svojstva ugljikovih nanocijevi:

Promjer: 0,6 do 1,8 nm

Duljina: 1 μm do 1 mm

Gustoća: 1,33 do 1,40 g / cm^3

Čvrstoća na istezanje: najmanje 10 puta veća od čvrstoće legiranog čelika

Čvrstoća na pritisak: dva reda veličine veća nego kod dosad najčvršćih vlakana Kevlar

Tvrdoća: prosječno oko 2000 GPa, što je skoro dva puta više nego kod dijamanta, dosad najtvrđeg materijala

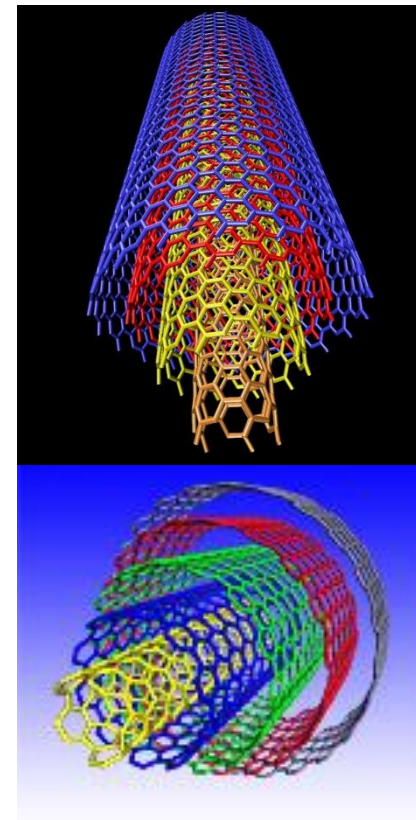
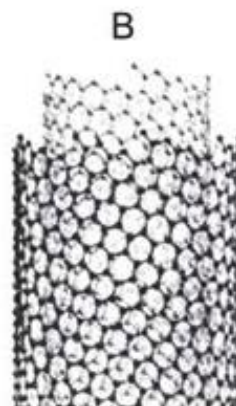
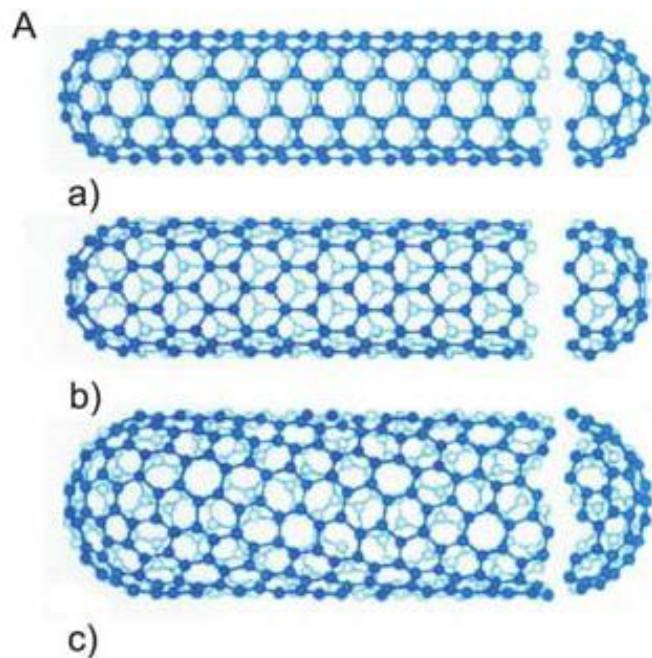
Elastičnost: mnogo veća nego kod metala ili ugljičnih vlakana

Toplinska vodljivost: veća od 6000 W / m K (čisti dijamant 3320 W / m K)

Temperaturna stabilnost: u vakuumu do 2800 °C, na zraku do 750 °C
(za usporedbu: metalni vodovi u čipovima tale se između 600 i 1000 °C)

Električna vodljivost: procjenjuje se na 1 mlrd A / cm^2
(bakrena žica "izgori" pri 1 mil A / cm^2)

Cijevi mogu imati jednu ili više stijenki, mogu biti usukane ili ravne = različita svojstva



A - shematski prikaz *zamotavanja* heksagonskih grafenskih listova u nanocjevi različitih morfologija:

a) *stolica*, b) cik-cak c) kiralna;

B - shematski prikaz višestijene nanocjevi

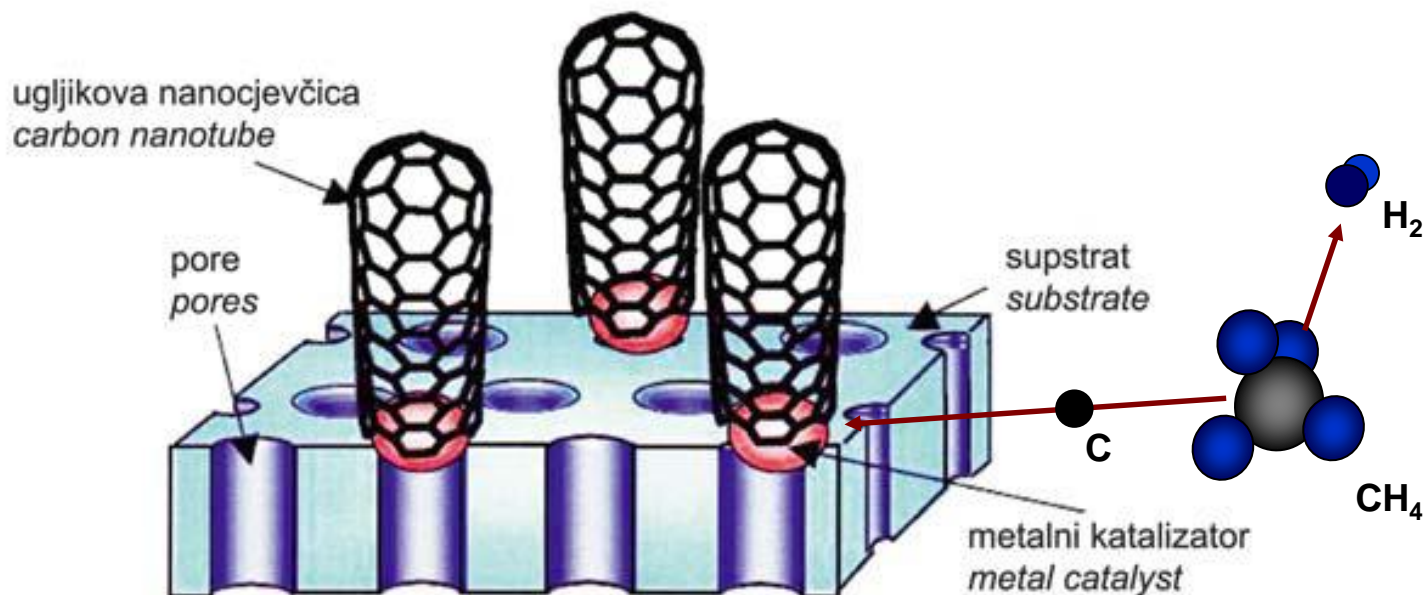
Proizvodnja ugljikovih nanocijevi:

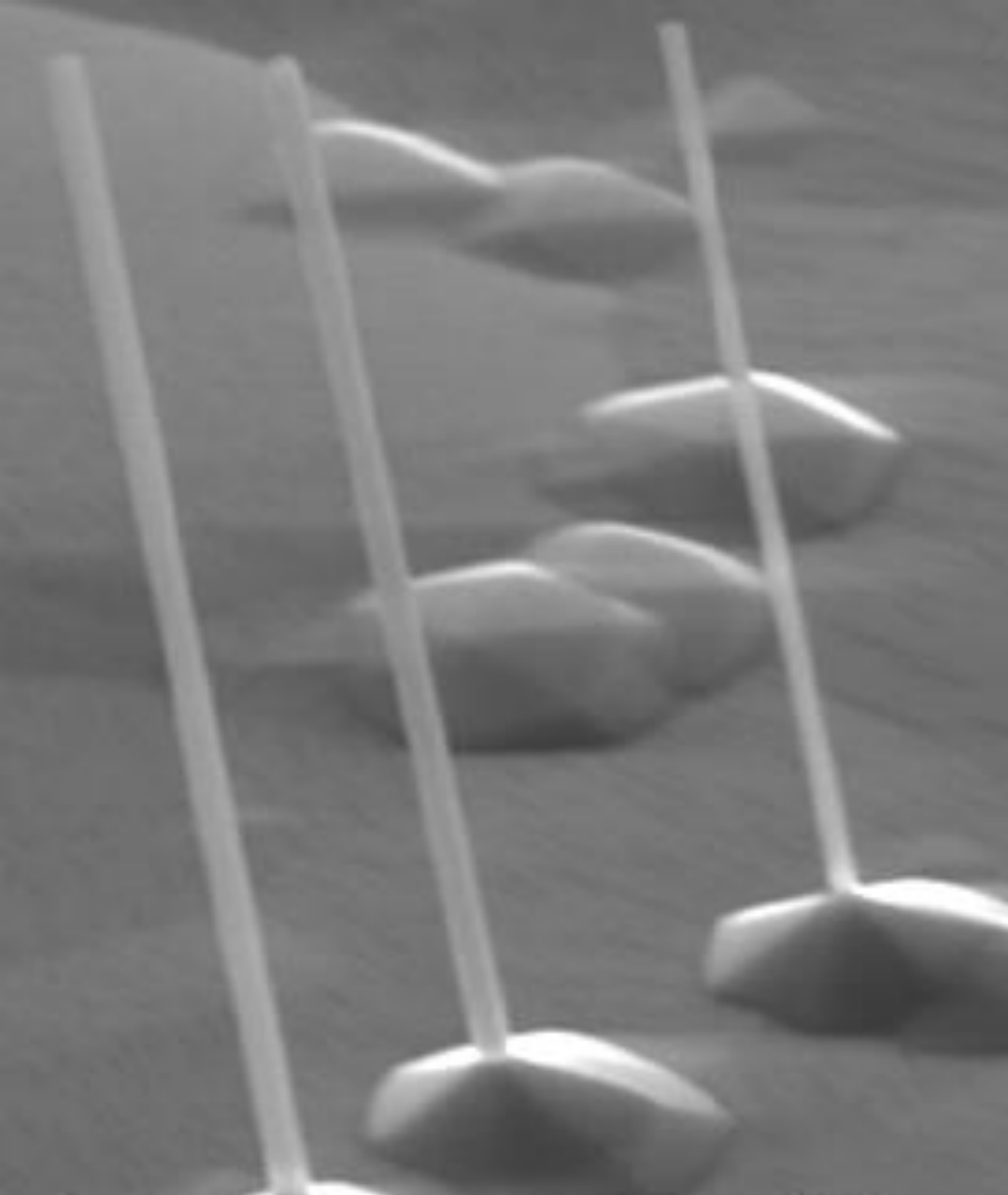
Tri su glavna postupka dobivanja ugljikovih nanocijevi:

(1) postupak s električnim lukom, (2) laserska ablacija i
(3) kemijska depozicija iz parne faze (slika)

(kemijsko napanje, e. *Chemical Vapor Deposition, CVD*).

Prvi i drugi postupak uključuju isparavanje ugljika (s grafitnih elektroda, odnosno štapova) i njegovu rekombinaciju u nanocijevčice.





10 000 nm



20 000 nm



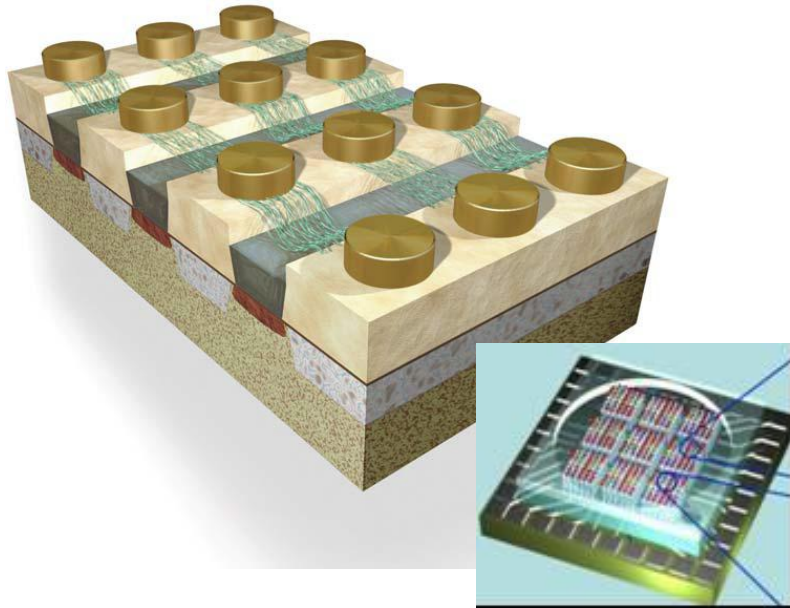
Primjena ugljikovih nanocijevi

Zbog mnogih atraktivnih svojstava nanocijevi vrlo je velik interes za njihovu primjenu u mnogim područjima industrije.

Od njihovog otkrića razmatrala se njihova upotreba u kočionim diskovima, gorivnim člancima, kabelima, vodljivim polimerima...

Neke od ovih primjena su već ostvarene, a predviđa se intenzivan razvoj na području nanoprevlaka i nanokompozita.

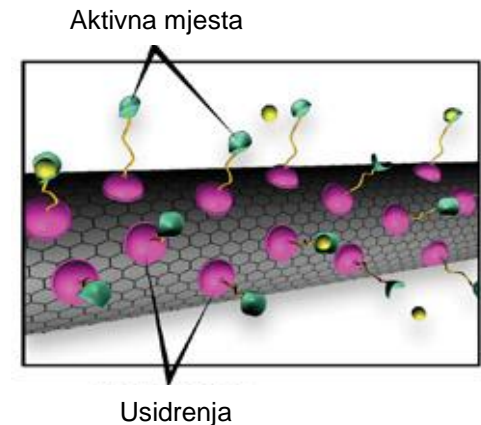
ELEKTRONIČKI ELEMENTI



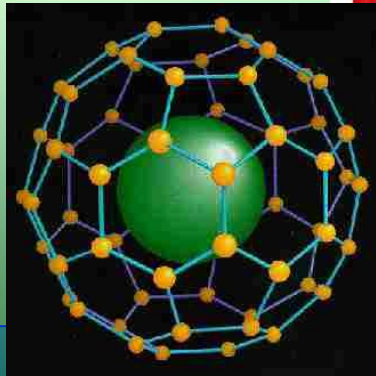
NANOKOMPOZITI I PREVLAKE



NANOSENZORI



POLIMERNI NANOKOMPOZITI



Nanokompoziti - materijali u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije, $< 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$.

- novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose ***istinski novim svojstvima*** koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente.

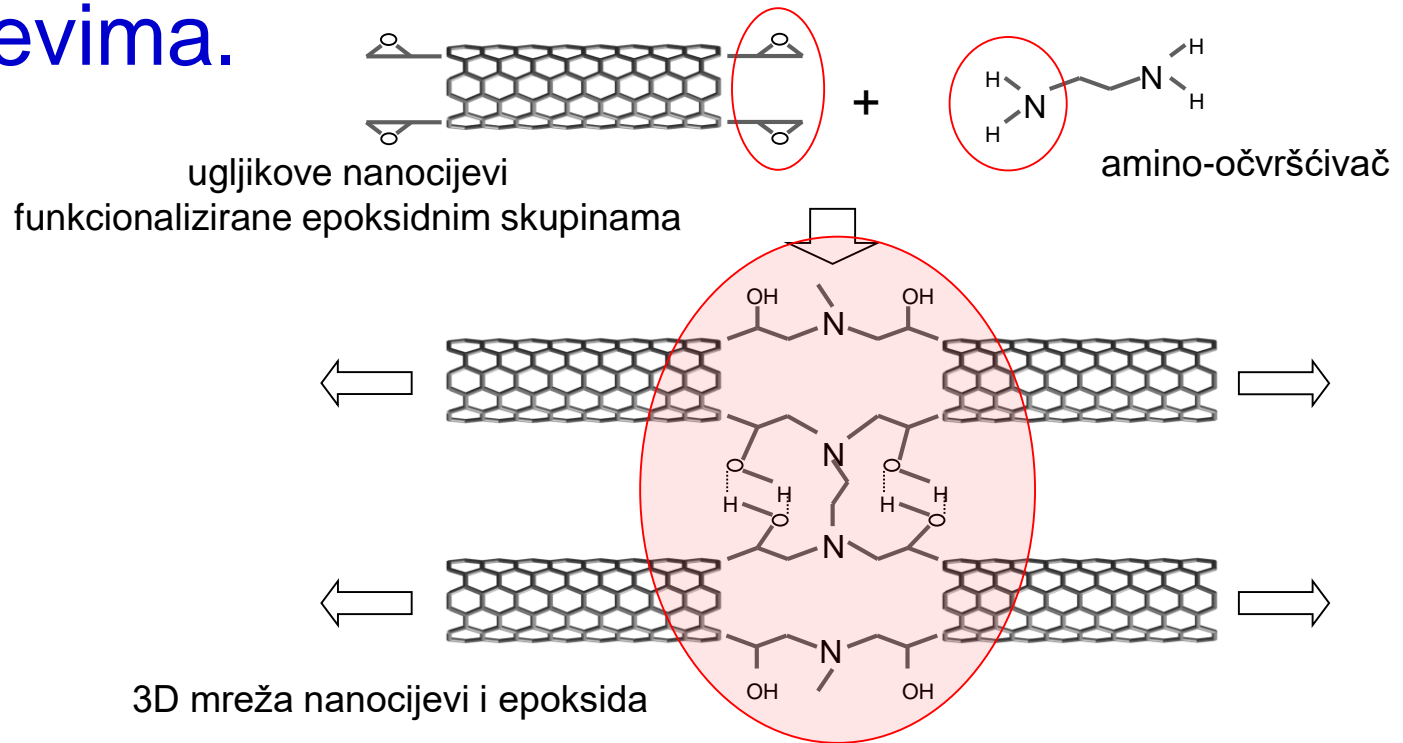
Polimerni nanokompoziti - tvorevine kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici.

Tipična nanopunila / ojačavala uključuju:

- (1) *slojevita punila* (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom kao što su npr. 2:1 alumino-silikati),
- (2) *vlaknasta ojačavala* (uglikove nanocijevi i nanovlakna) i
- (3) *nanočestice* (črna, SiO₂ čestice nanometarskih dimenzija, poliedrijski silseskvioksani i sl.).

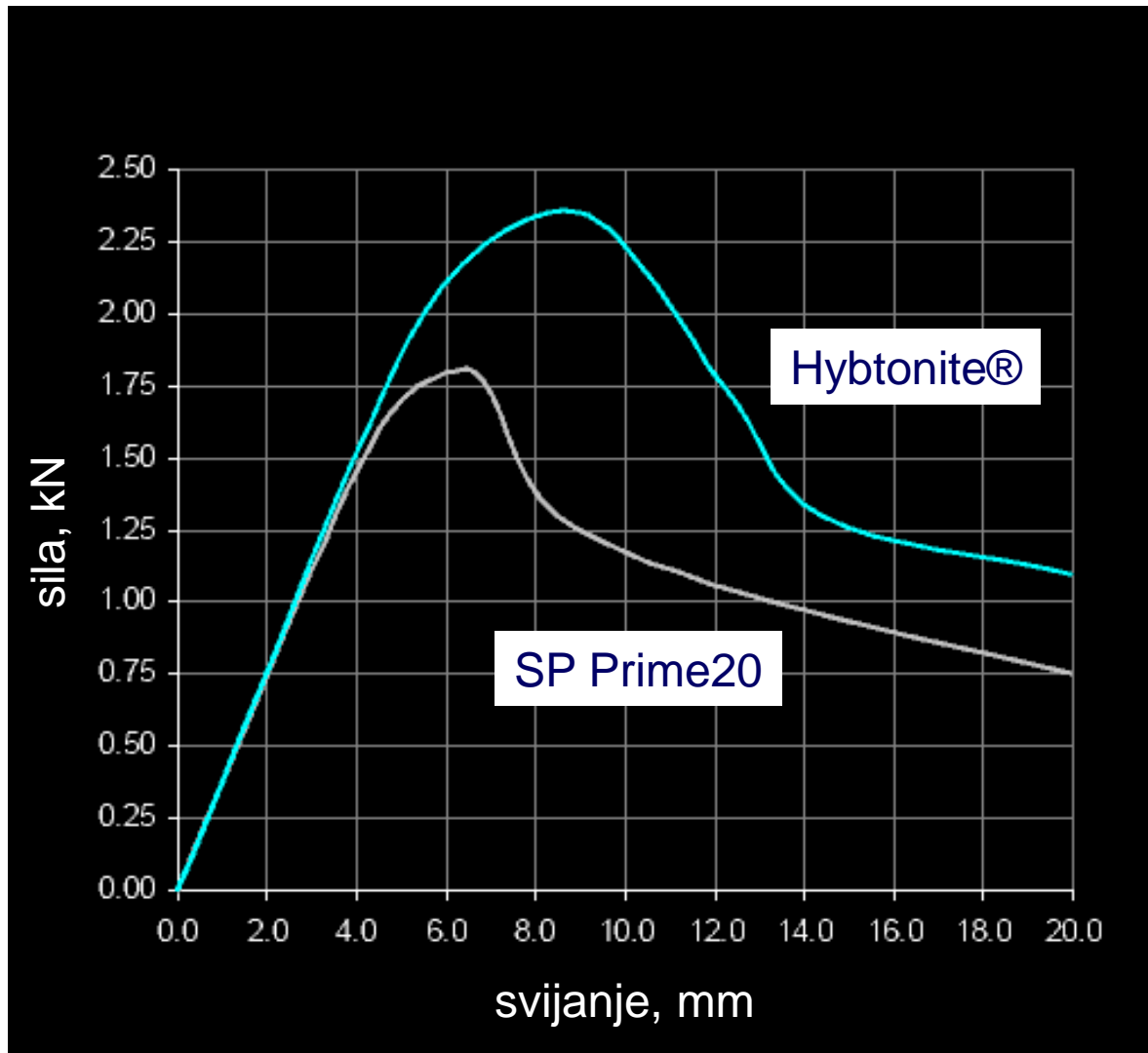
HYBTONITE® Amroy Europe Oy

Nanokompozitni materijal = poliepoksidna matrica ojačana višestjenim ugljikovim nanocijevima.



- termodinamička mješljivost i homogenost sustava postignuta kemijskom vezom između sastavnica preko funkcionalnih skupina nanocijevi i polimera

Prestižna mehanička svojstva = poboljšani tvrdoća, čvrstoća i žilavost



Komercijalni laminatni materijali – ugljikova vlakna u matrici poliepoksida

Primjena:

- vjetroelektrane
- sportska oprema
- brodogradnja
- smole...



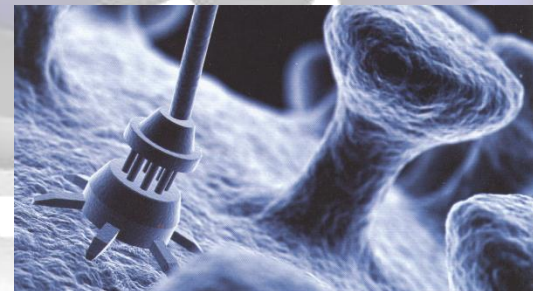
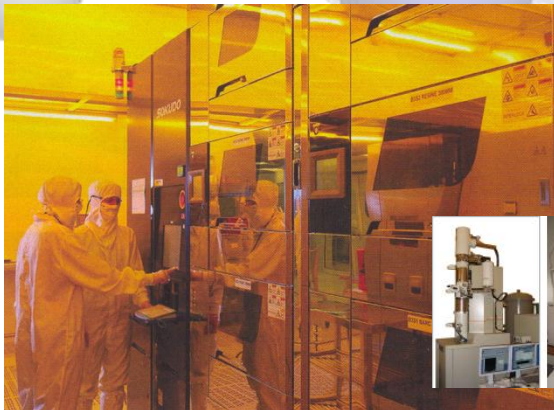
MATERIJALI

Istraživanje, razvoj i primjena materijala te pripadnih tehnologija spadaju u generičko područje znanosti i tehnike.

To znači da se znanja iz područja razvoja materijala pretvaraju u nove proizvode i postupke u brojnim i različitim područjima – elektronicu, građevinarstvu, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, medicini i drugima.

Današnji i budući razvoj suvremenih proizvoda i proizvodnje bitno je određen svojstvima tehničkih materijala: primjenom novih materijala i visokih tehnologija ostvaruju se znatne prednosti na tržištu.

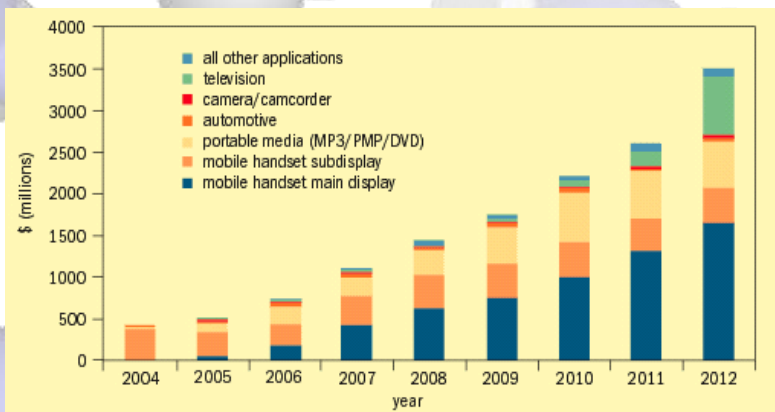
NANOTEHNOLOGIJA - krojenje svojstava i djelovanja na atomskoj i molekularnoj razini



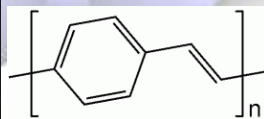
Kemijsko inženjerstvo – ELEKTRONIČKA INDUSTRIJA

OLED : svjetlo-emitirajuće organske diode / organic light emitting diode

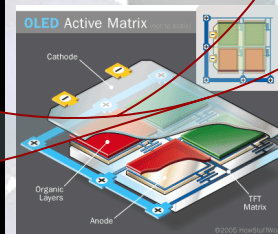
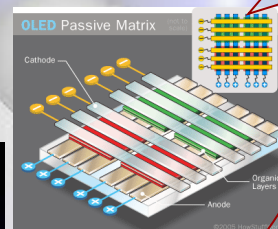
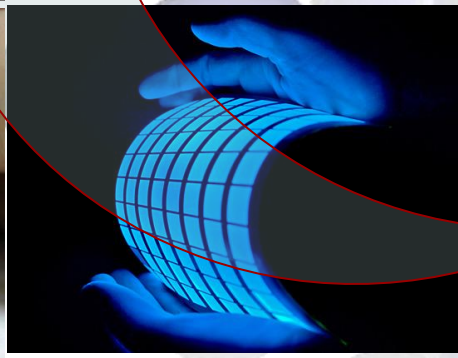
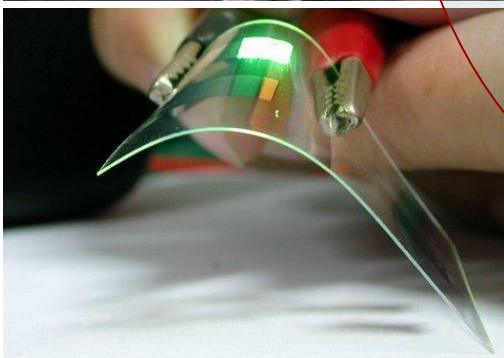
LEPS : svjetlo emitirajući polimeri / light-emitting polymers



OLED TV

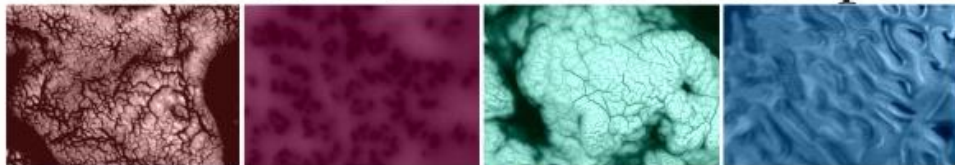


Poli(fenilen-ko-vinilen)



LEPS TV

Nanostrukturirani i funkcionalni polimerni materijali



NanFun



KONČAR
INSTITUT
za elektrotehniku

Ovi materijali temelje se na radu koji je financirala Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj RH



0 PROJEKTU

Opis istraživanja

Istraživači

Suvremenost

Nanotehnologija

Bibliografija

Kontakt

Projekt "NANOSTRUKTURIRANI I FUNKCIONALNI POLIMERNI MATERIJALI / NANFUN" potiče suradnju industrije i znanstvenih akademskih ustanova u području temeljne i primijenjene nanotehnologije. Suradne ustanove su [Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu](#), [KONČAR Institut za elektrotehniku d.d.](#) i [Nacionalna zaklade za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske](#).

Projekt financiraju KONČAR Institut za elektrotehniku d.d. u iznosu od 1/3 i Nacionalne zaklade za znanost u iznosu od 2/3; ukupna sredstva su 1,5 mil. kuna, na vrijeme provedbe od ukupno 3 godine.

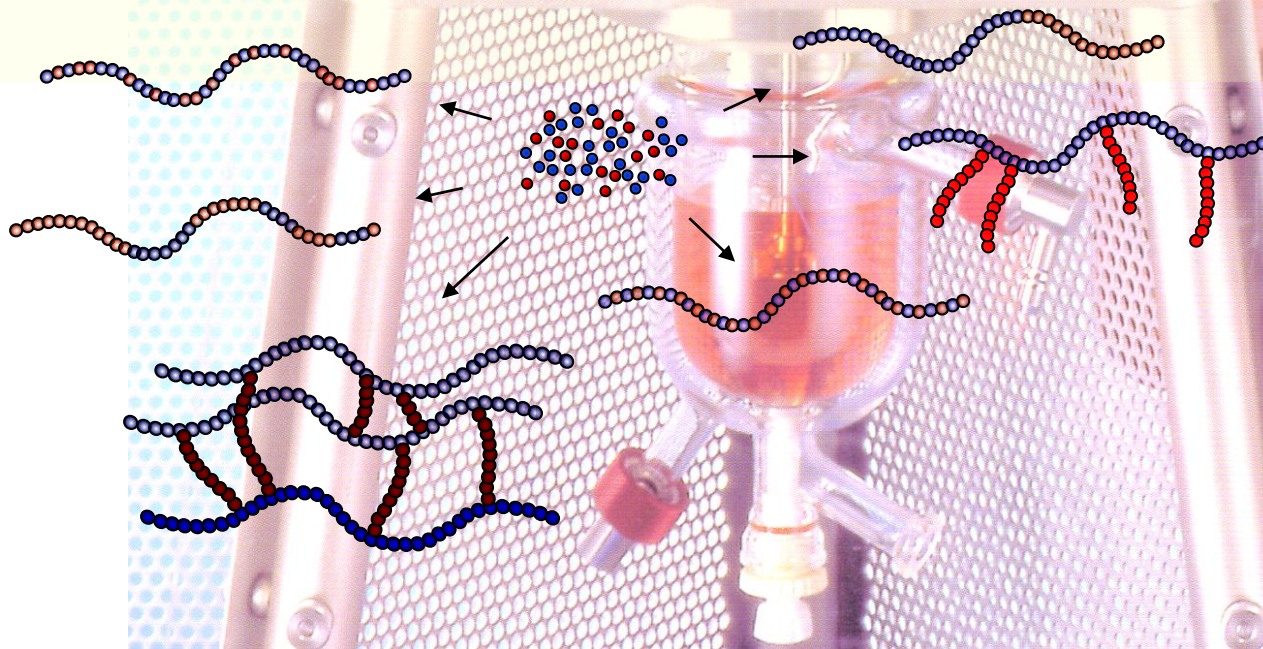
Projekt se ostvaruje u okviru programa NZZ "[Partnerstvo u temeljnim istraživanjima](#)" kojemu je cilj povećati ulaganja u temeljna istraživanja na hrvatskim fakultetima, javnim institutima i drugim znanstvenim ustanovama, na načelima javnog i privatnog partnerstva. Projekt sadržava više znanstveno-društvenih ciljeva: razvijanje područja nanotehnologije, kreiranje materijala specifičnih i originalnih svojstava te osposobljavanje visokoobrazovanih stručnjaka koji će raditi na razvoju gospodarstva i voditi suradnju znanstveno-istraživačkih ustanova i industrije.

Glavni znanstveni i primjenski cilj je priprava nanostrukturiranih polimernih materijala (uglikove nanocijevi / funkcionalni kopolimeri) sa svojstvima prigušenja buke i zvuka koji će imati moguću primjenu na tračnim vozilima [Končar Grupe](#).

Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

1. Reakcijsko-procesni dio

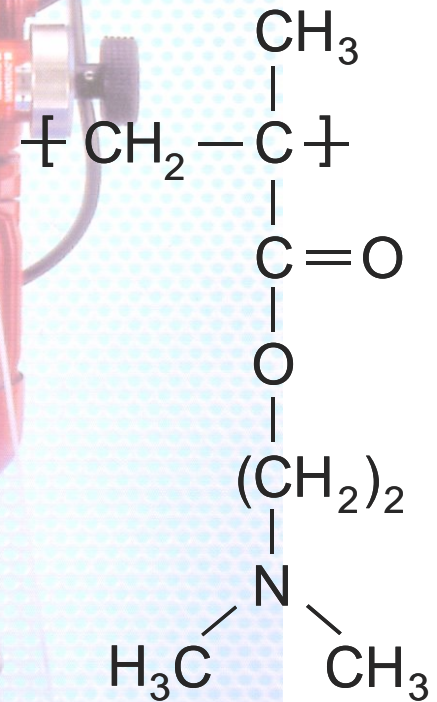
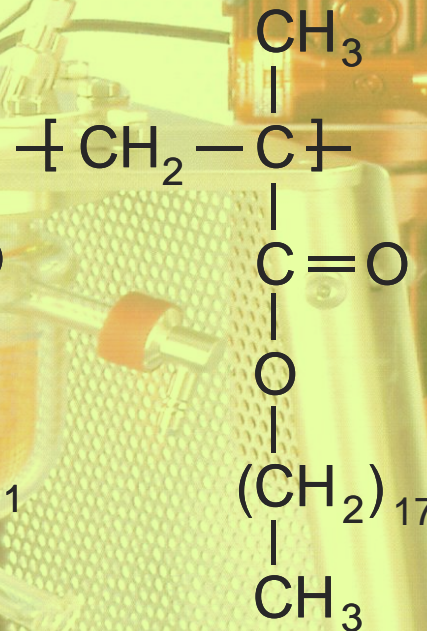
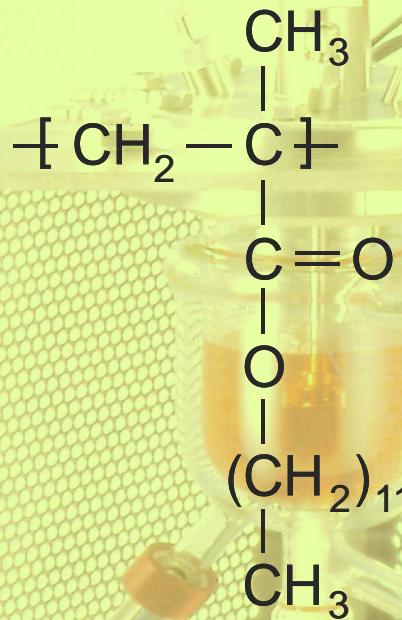
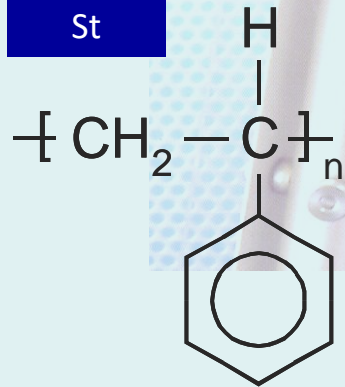
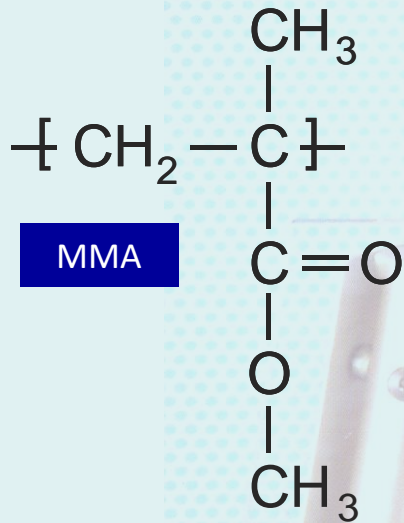
- plan pokusa i eksperimentalne provedbe reakcija kopolimerizacije i priprave polimernih nanokompozita; *ex situ* i *in situ*
- prema kinetičkim modelima i reakcijskim uvjetima ustanovljenim u okviru znanstvenog projekta (125-1251963-1980, MZOŠ RH):
«Optimiranje svojstava kopolimera u procesima radikalnih polimerizacija»



Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:



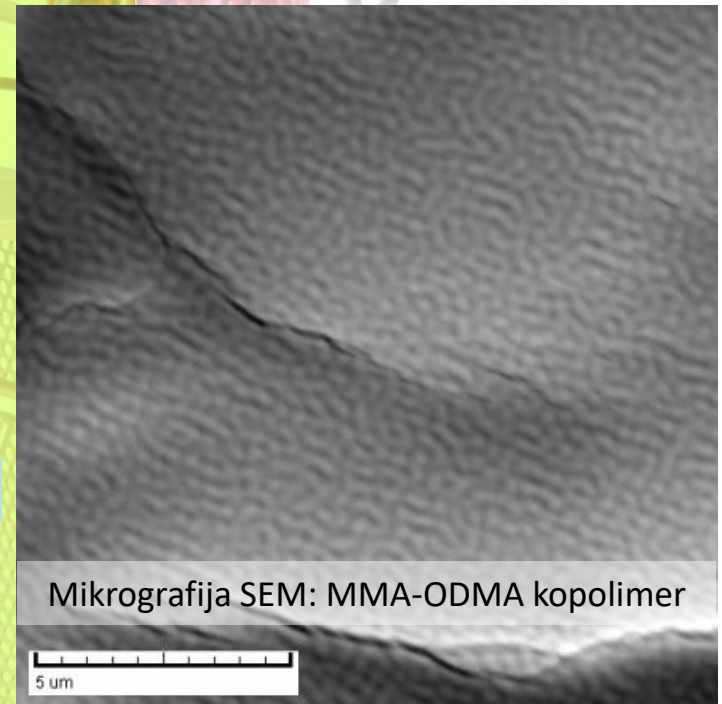
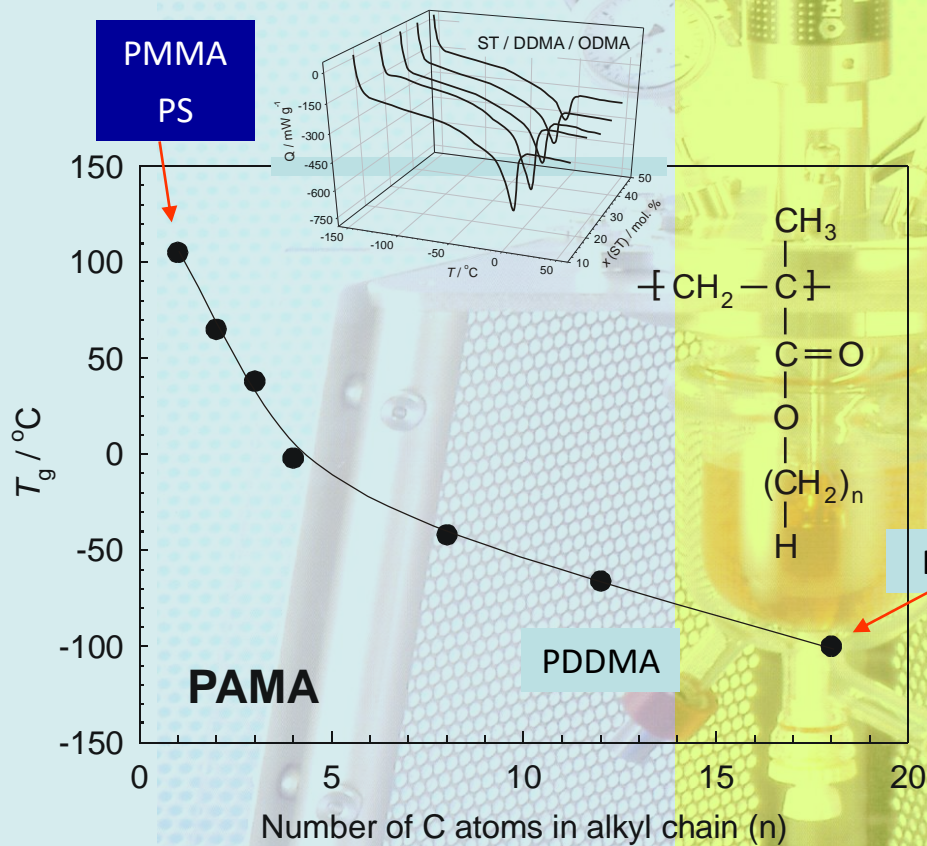
1. Reakcijsko-procesni dio



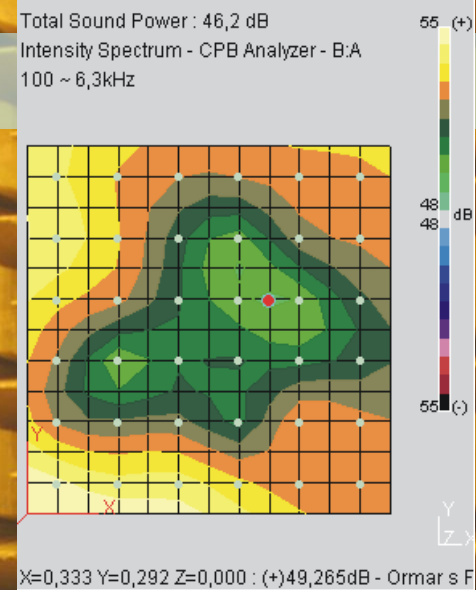
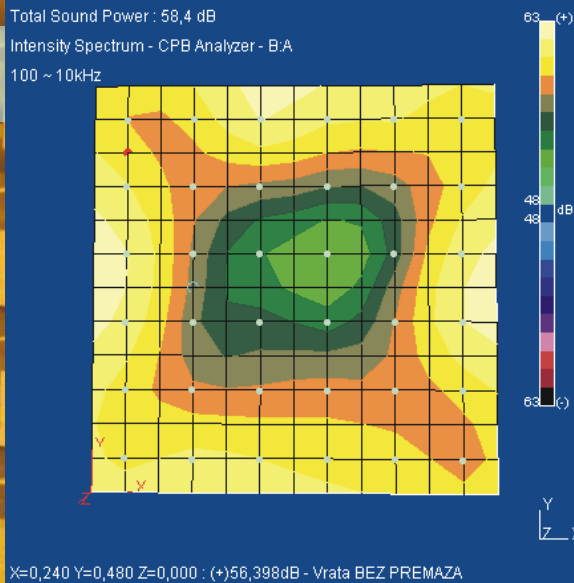
Radikalna kopolimerizacija u otopini; izotermni uvjeti; monodifunkcionalni peroksidni inicijator

Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

1. Reakcijsko-procesni dio



Očekivana primjena



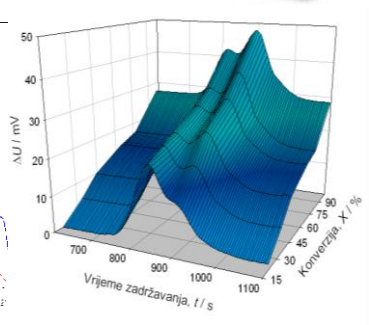
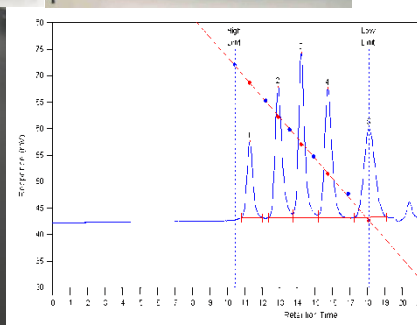
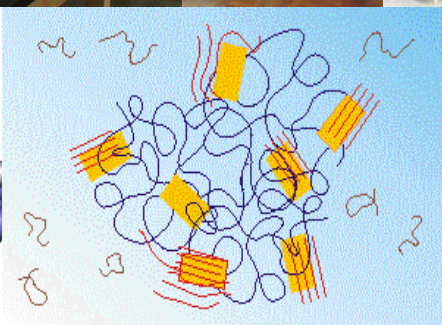
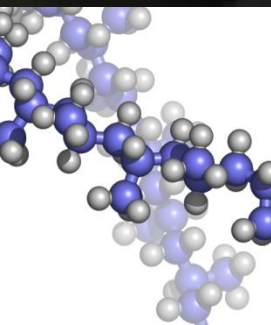
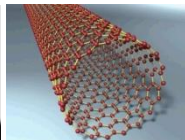
Karte intenziteta zvuka mjerene u gluhoj komori:
bez i s polimernom "NanFun" prevlakom



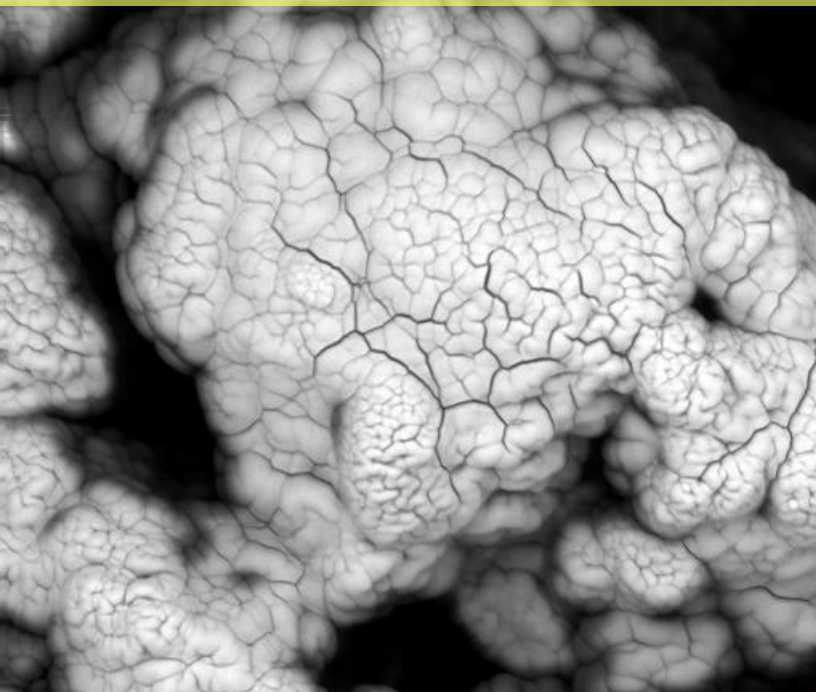
Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

2. Fizikalno kemijska karakterizacija sintetiziranih polimernih i kompozitnih produkata

- sastav (NMR, FTIR), raspodjela i prosjeci molnih masa (SEC-GPC), morfologija i disperzivnost nanocijevi (SEM-EDX), fazni prijelazi i dinamičko-mehanička svojstva (DSC, DMA), toplinska stabilnost (TGA), hidrofobnost površine (CAM)

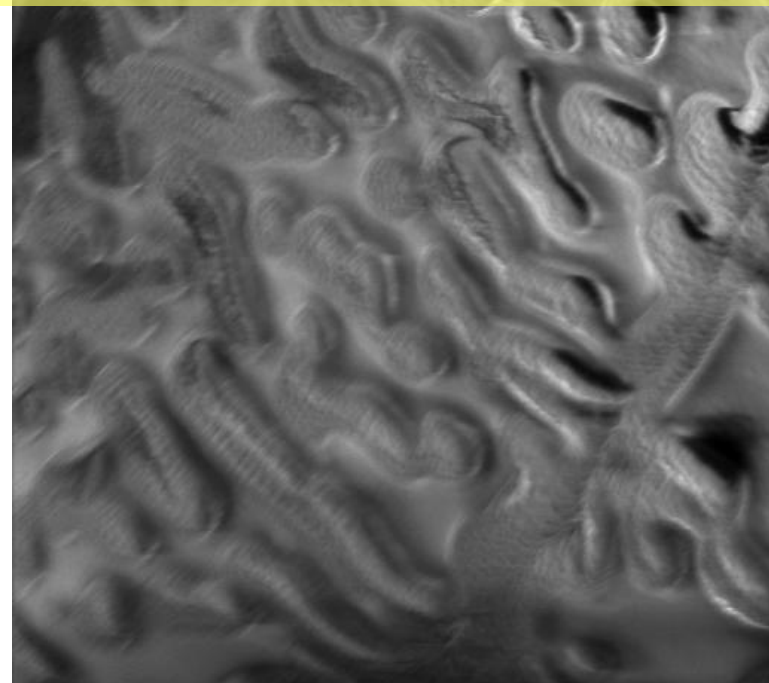


Mikrografije SEM nanostrukturiranih polimernih kompozita različitog udjela višestjenih ugljikovih nanocijevi



SEM MAG: 1.00 kx

50 μm



SEM MAG: 1.08 kx

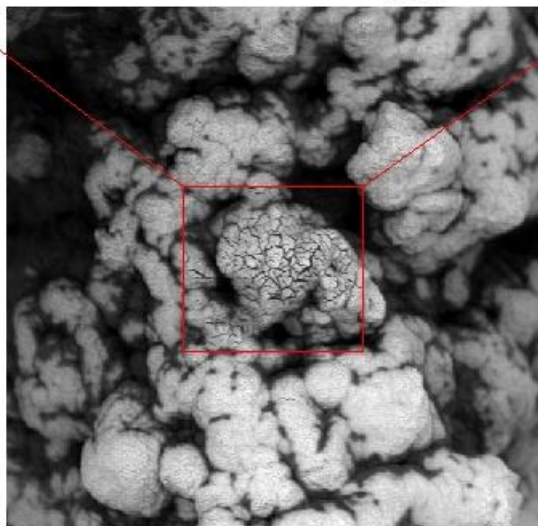
50 μm



Spectrum 1

Spectrum 2

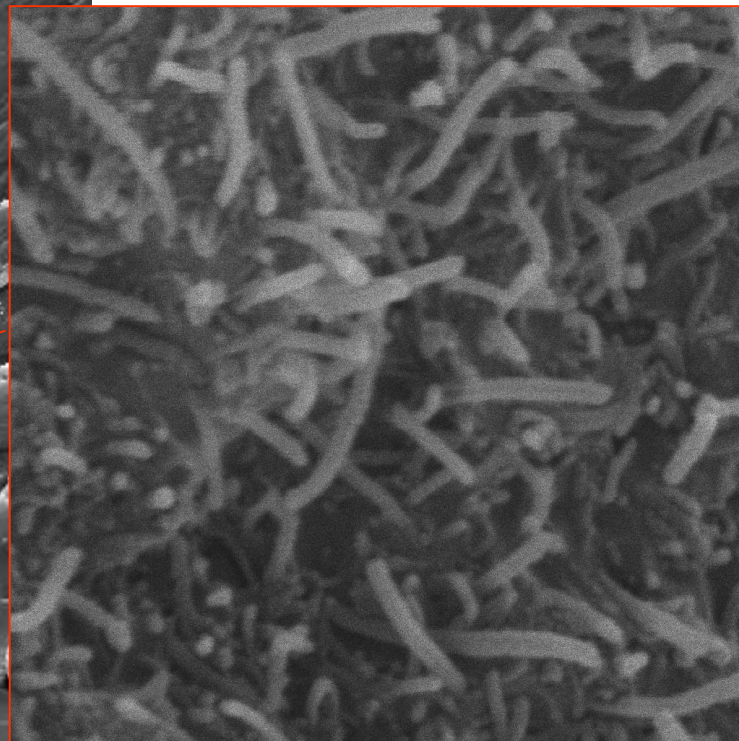
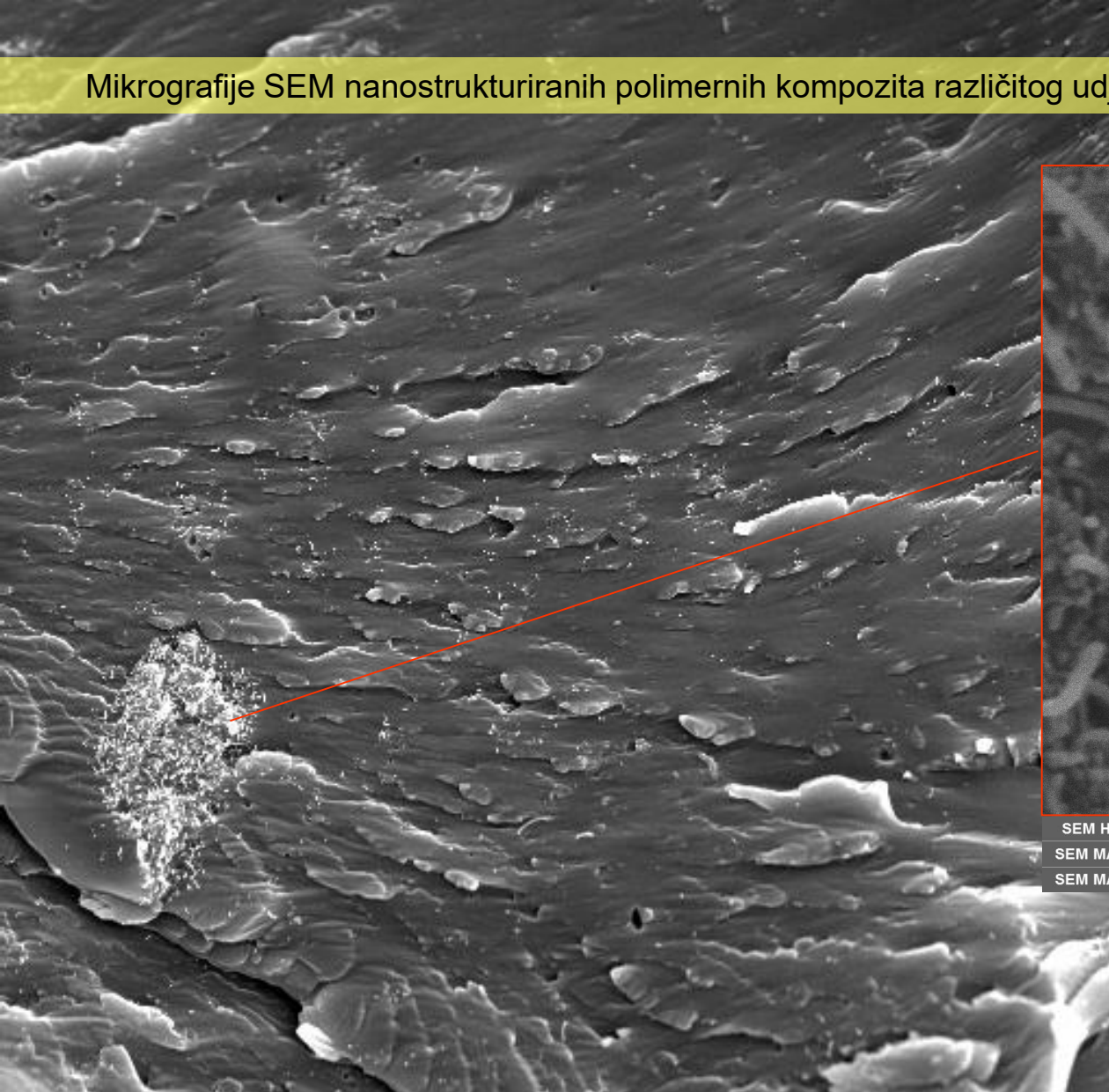
30 μm



SEM MAG: 300 x

200 μm

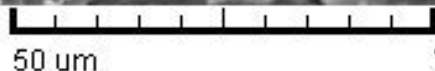
Mikrografije SEM nanostrukturiranih polimernih kompozita različitog udjela višestjenih ugljikovih nanocijevi



SEM HV: 20.0 kV	WD: 9.30 mm	VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 76.8 kx	Det: SE	1 μ m
SEM MAG: 76.8 kx	Date(m/d/y): 03/20/13	

SEM MAG: 1.00 kx
HV: 20.0 kV
Name: M 2 -1

DET: SE Detector
DATE: 07/13/11

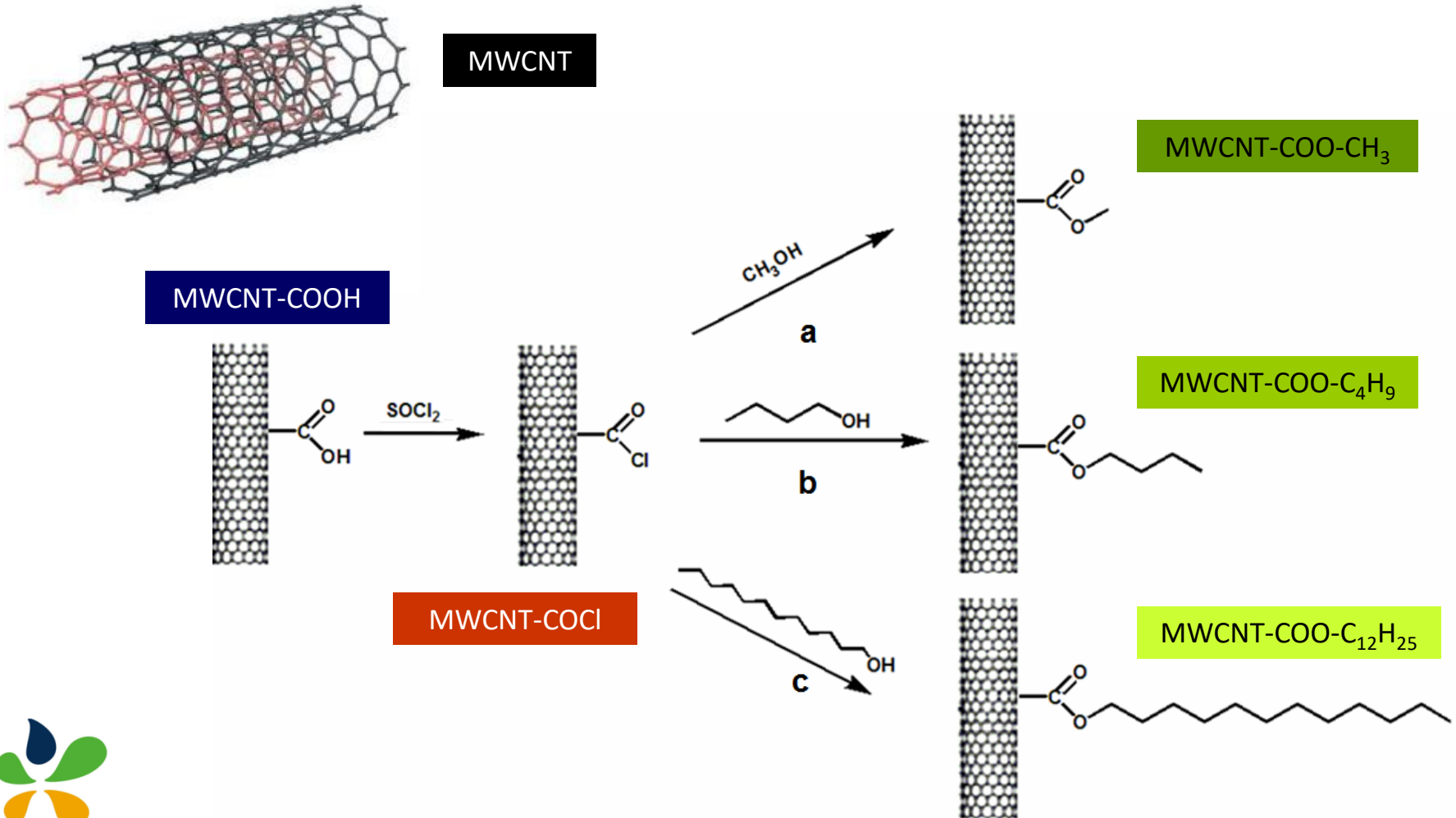


Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Faculty of Mechanical Engineering, Zagreb
M 2



Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

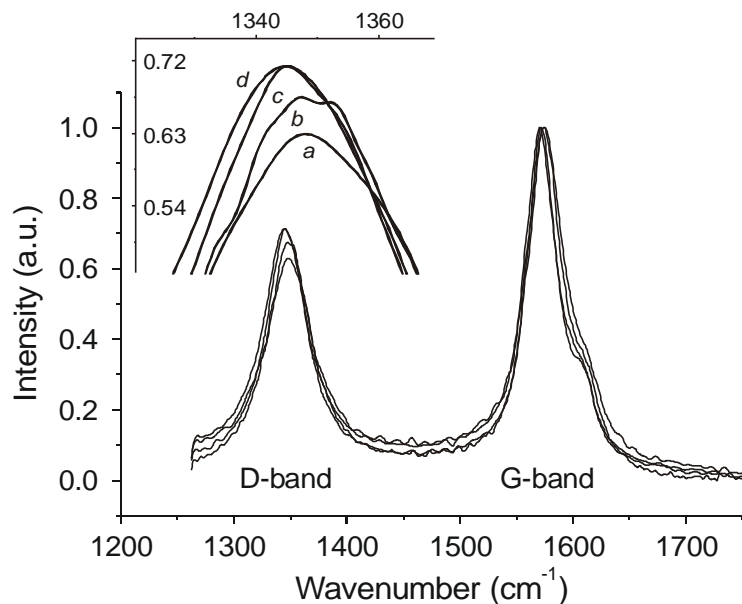
1. Reakcijsko-procesni dio



Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

2. Fizikalno kemijska karakterizacija sintetiziranih polimernih i kompozitnih produkata

- karakterizacija alkil-ester modificiranih ugljikovih nanocijevi



Type of MWCNT	I_D / I_G ratio
MWCNT-COOH	0.629
MWCNT-COCl	0.600
MWCNT-COOCH ₃	0.675
MWCNT-COOC ₄ H ₉	0.713
MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅	0.714

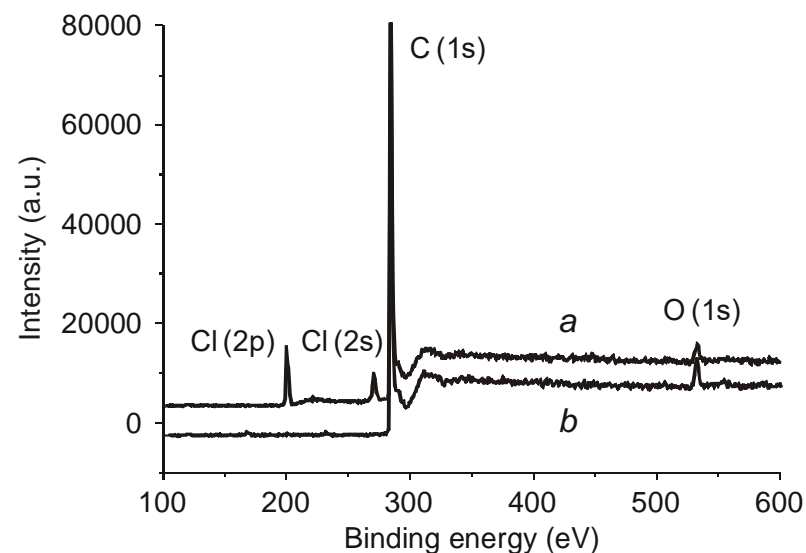
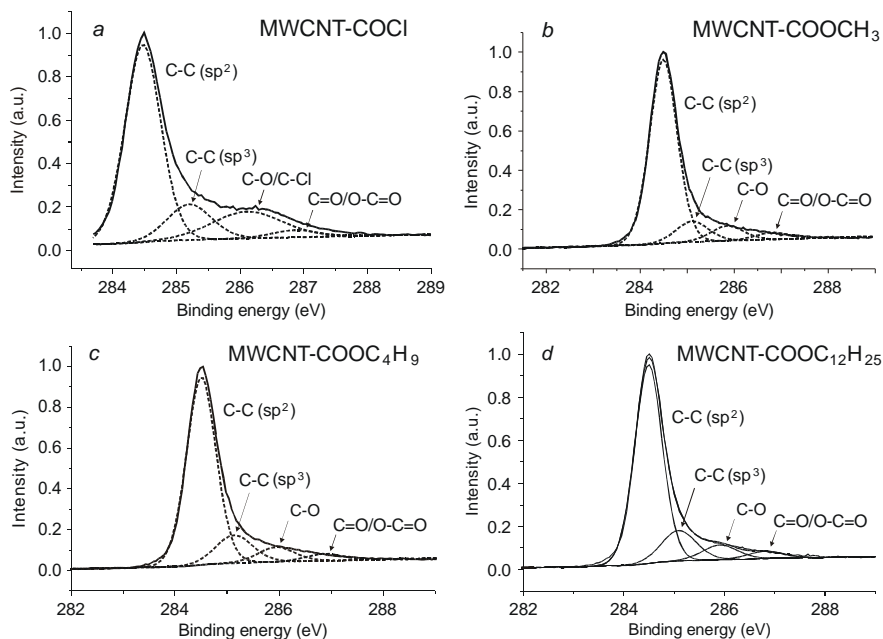
Part of normalized Raman spectra showing changes in D-band caused by different functional groups COOR attached to MWCNT;
R = H (a), CH₃ (b), C₄H₉ (c) and C₁₂H₂₅ (d)



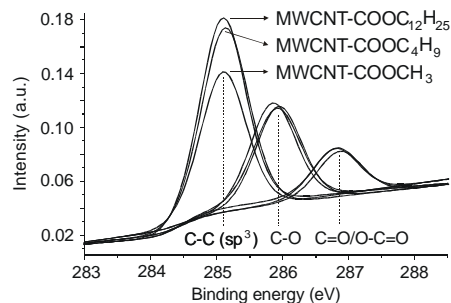
Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

2. Fizikalno kemijska karakterizacija sintetiziranih polimernih i kompozitnih produkata

- karakterizacija alkil-ester modificiranih ugljikovih nanocijevi



XPS spectra of (a) MWCNT-COCl and (b) MWCNT-COOC₁₂H₂₅



Deconvoluted XPS peak of C1s:

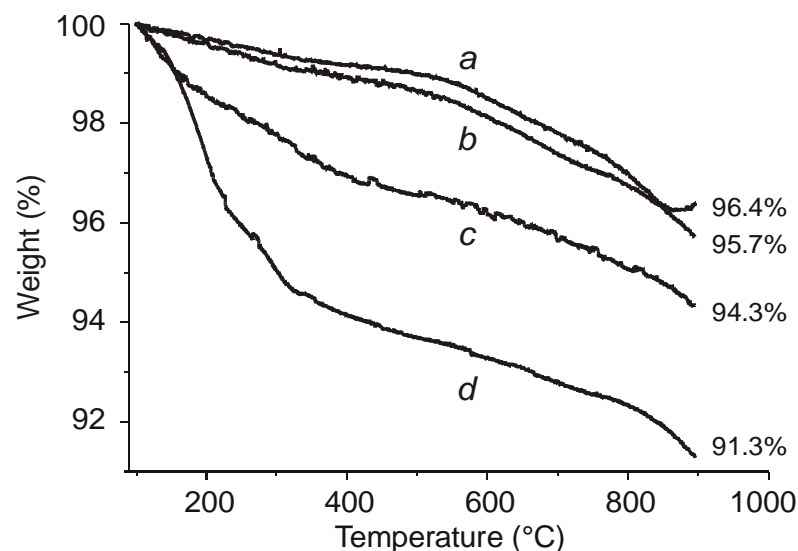
(a) MWCNT-COCl, (b) MWCNT-COOCH₃,
(c) MWCNT-COOC₄H₉, (d) MWCNT-COOC₁₂H₂₅
and (e) comparison of intensities



Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

2. Fizikalno kemijska karakterizacija sintetiziranih polimernih i kompozitnih produkata

- karakterizacija alkil-ester modificiranih ugljikovih nanocijevi



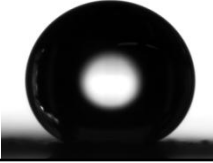



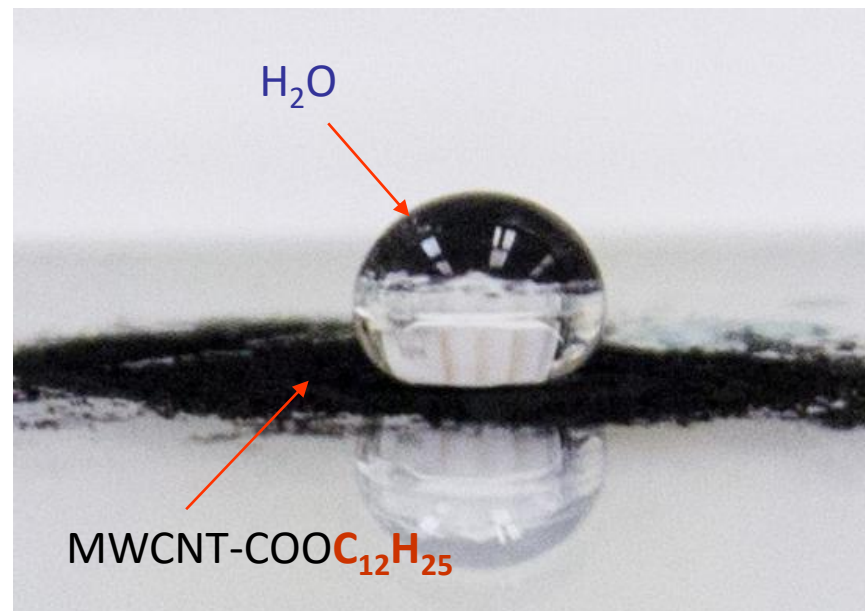
Thermograms of: (a) MWCNT-COOH, (b) MWCNT-COOCH₃, (c) MWCNT-COOC₄H₉ and (d) MWCNT-COOC₁₂H₂₅ in nitrogen atmosphere

Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

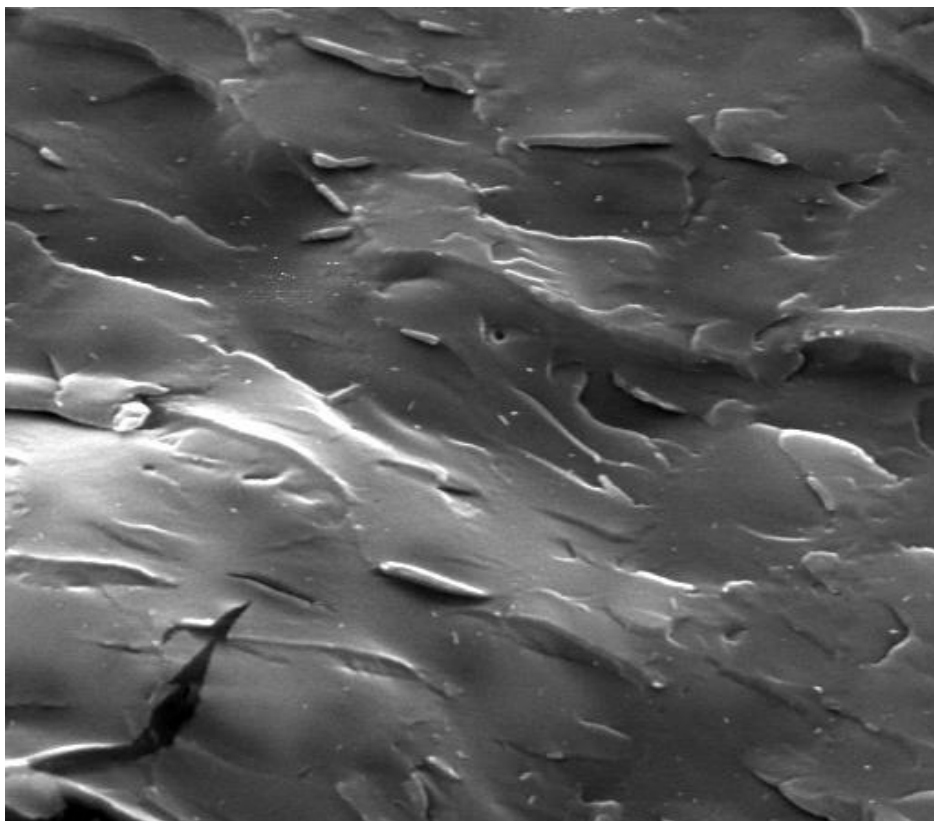
2. Fizikalno kemijska karakterizacija sintetiziranih polimernih i kompozitnih produkata

- karakterizacija alkil-ester modificiranih ugljikovih nanocijevi

Materijal	Fotografija kapljice	Kontaktni kut
MWCNT-COOH		0°
MWCNT-COOCH ₃		0°
MWCNT-COOC ₄ H ₉		142,7°
MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅		150,6°



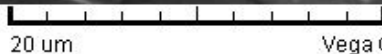
Mikrografije SEM nanostrukturiranih polimernih kompozita različitog udjela višestjenih ugljikovih nanocijevi



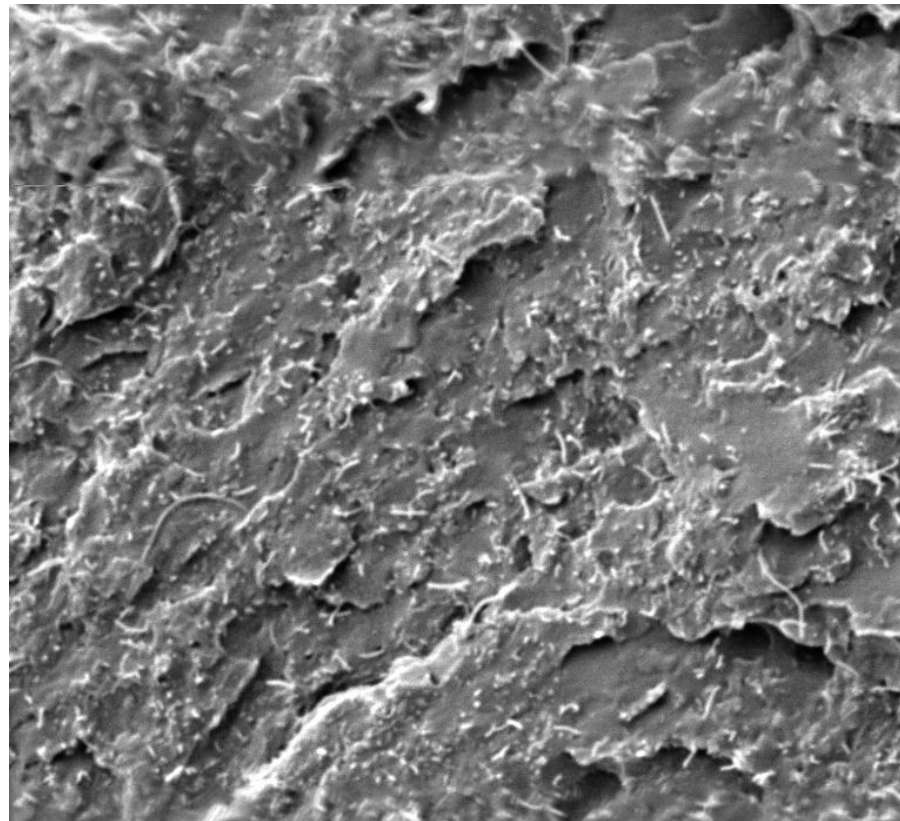
0,1 mas. % MWCNT

SEM MAG: 3.00 kx
HV: 20.0 kV

DET: SE Detector
DATE: 07/15/10



Vega ©Tescan



2 mas. % MWCNT

SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 6.36 kx

WD: 12.09 mm
Det: SE



VEGA3 TESCAN



FKITMCMXIX

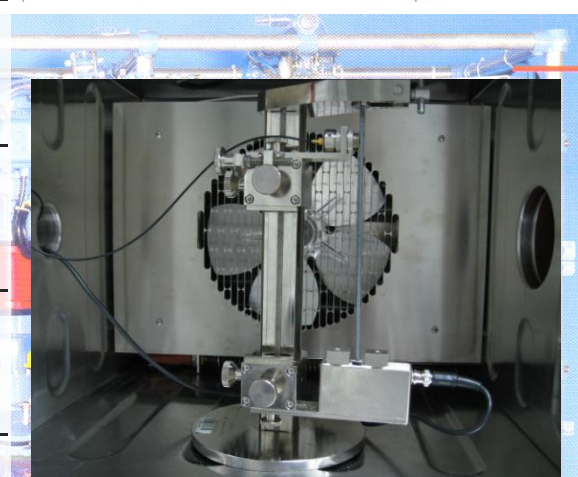
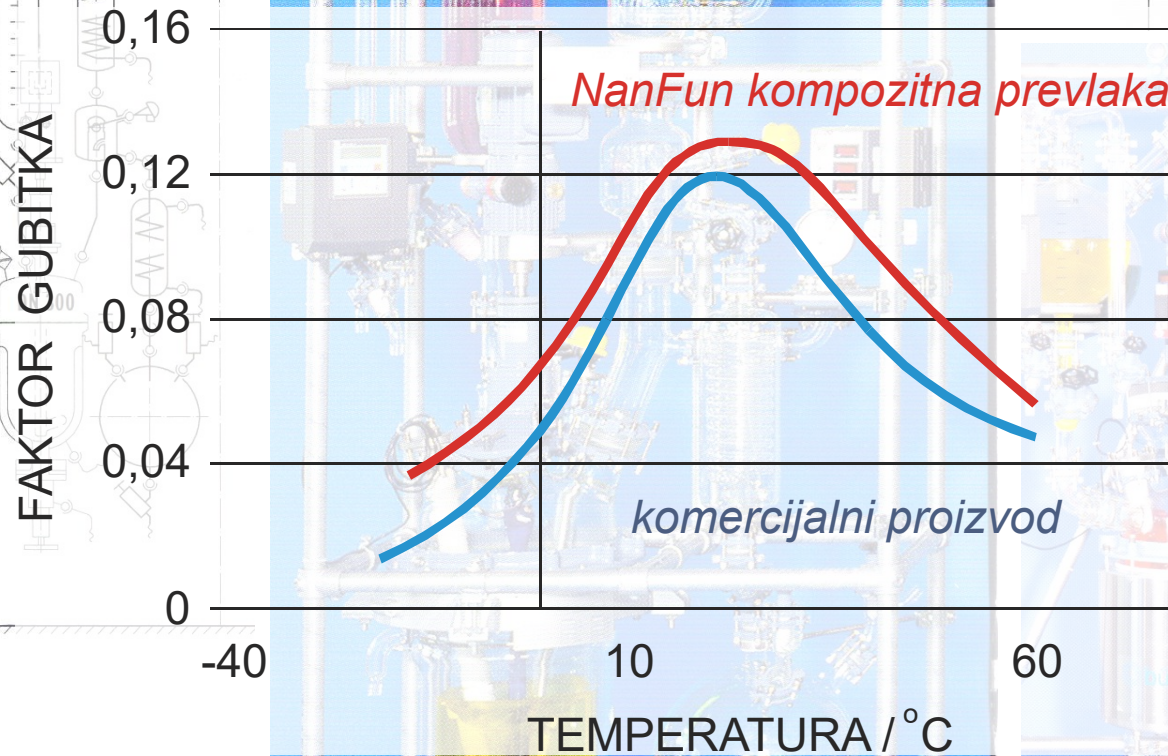
Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

3. Optimizacija procesa i svojstava

- matematički opis međuovisnosti:

reakcijsko-procesni uvjeti / sastav i strukturna svojstva / primjenska svojstva.

Sinteza kopolimera i polimernih nanokompozita željenih svojstava prema rezultatima poznatih i razvijenih kinetičkih modela i optimizacijskih postupaka, te provjera uspostavljenih matematičkih korelacija.

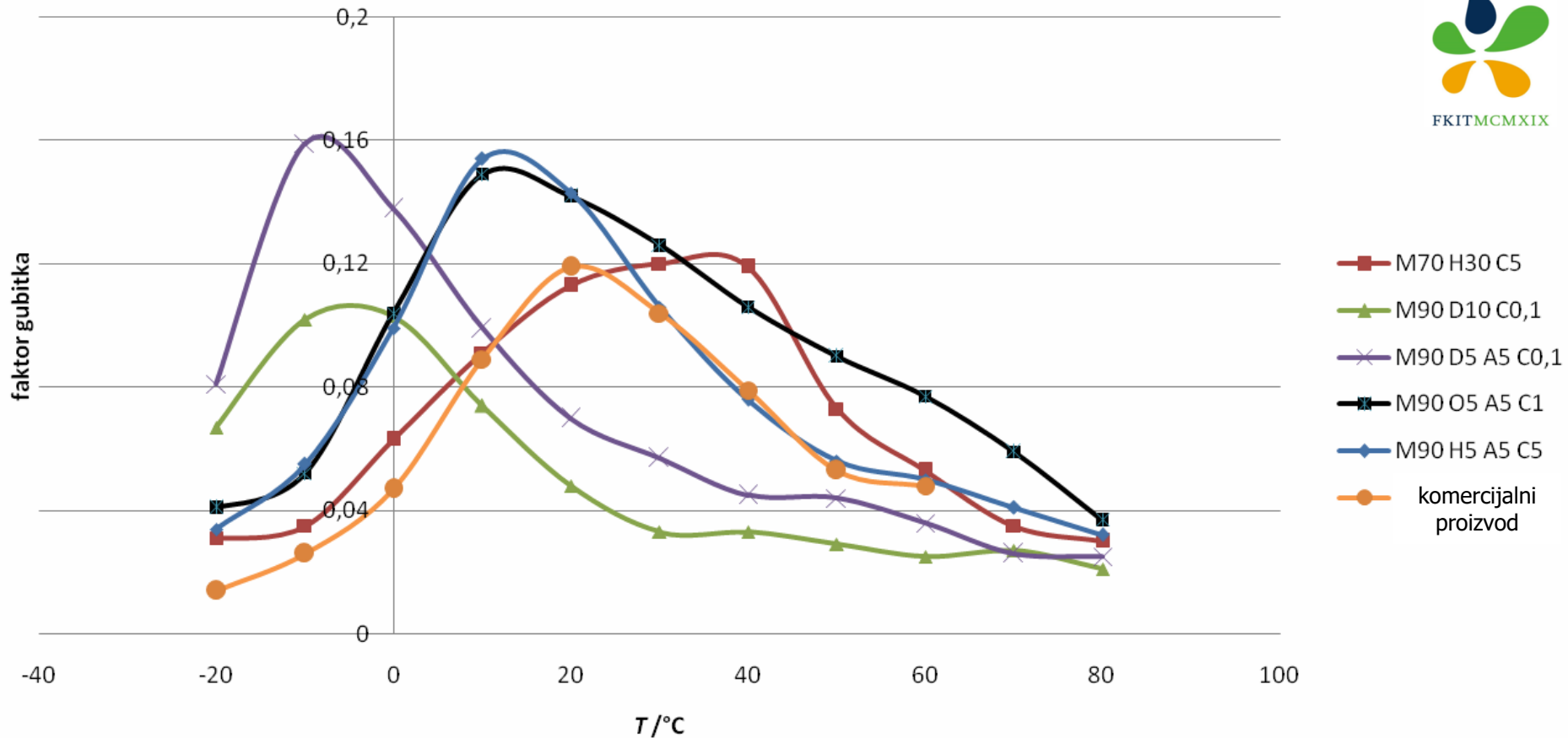


Oberstova metoda
DIN 6721

Test svojstava prigušivanja modificiranom dinamičkom mehaničkom analizom prema normi ISO 6721: ovisnost faktora gubitka o temperaturi; debljina prevlake na čeličnom limu, $d \sim 2$ mm.

Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

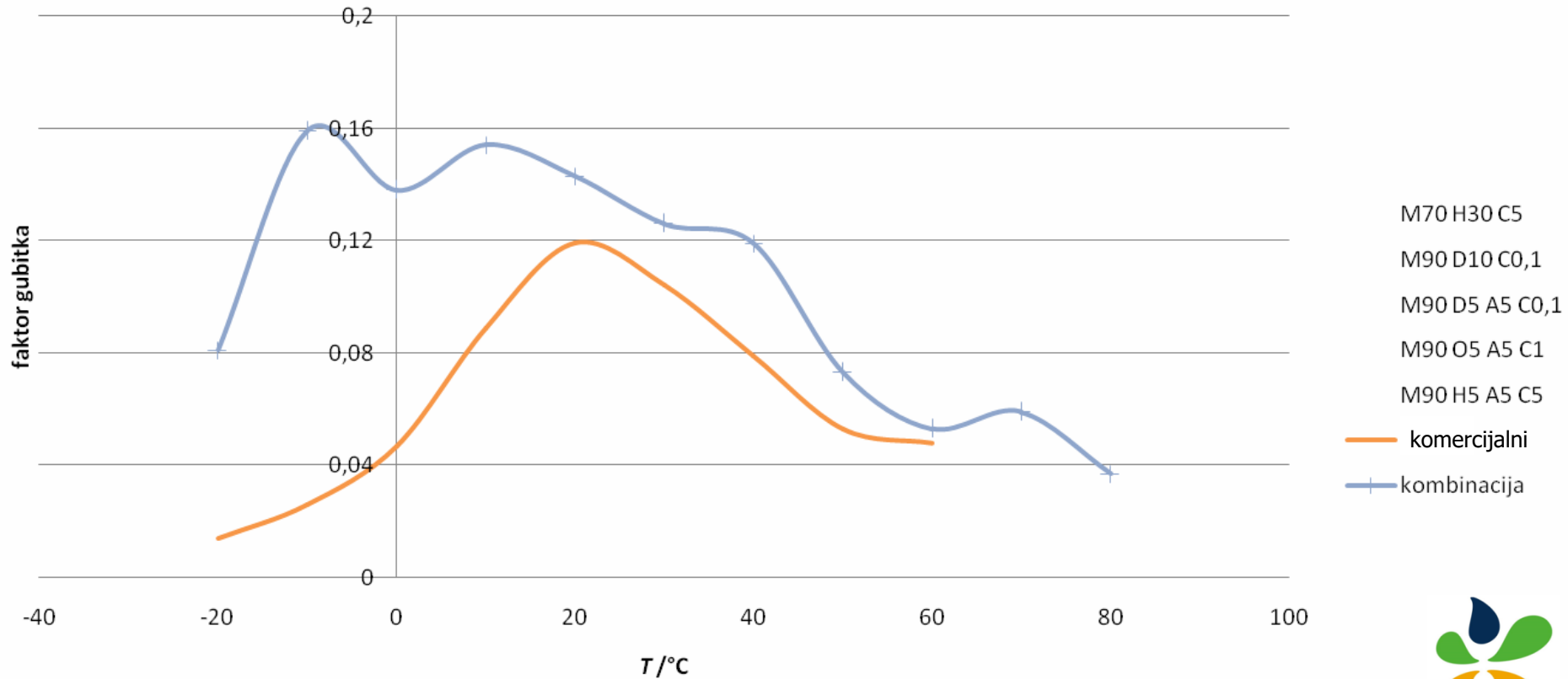
3. Optimizacija procesa i svojstava



Test svojstava prigušivanja modificiranom dinamičkom mehaničkom analizom prema normi ISO 6721
- ovisnost faktora gubitka o temperaturi za debljine prevlake na čeličnom limu od $d \sim 2$ mm

Znanstvene aktivnosti predloženih istraživanja:

3. Optimizacija procesa i svojstava



M70 H30 C5
M90 D10 C0,1
M90 D5 A5 C0,1
M90 O5 A5 C1
M90 H5 A5 C5

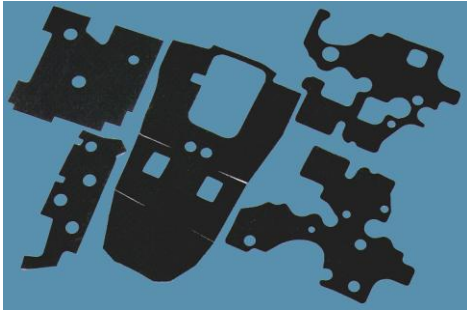
— komercijalni
— kombinacija



Test svojstava prigušivanja modificiranom dinamičkom mehaničkom analizom prema normi ISO 6721
- ovisnost faktora gubitka o temperaturi za debljine prevlake na čeličnom limu od $d \sim 2$ mm

Nastavak istraživanja

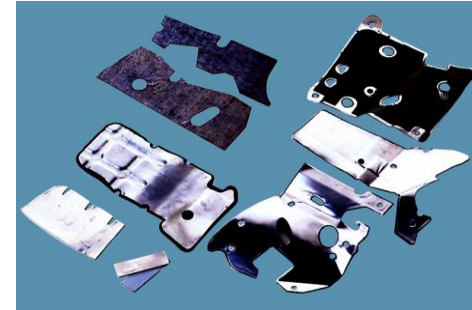
1. Formuliranje smjesa (polimer, anorgansko / organska punila)
2. Izrada i testiranje prigušujućih slojeva za izravnu i ciljanu primjenu
3. Ponašanje u primjeni



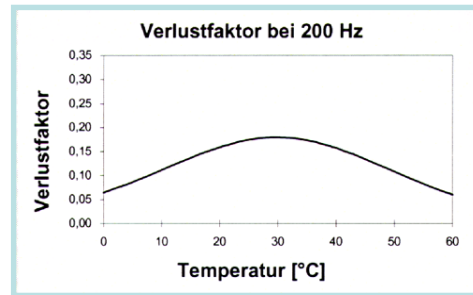
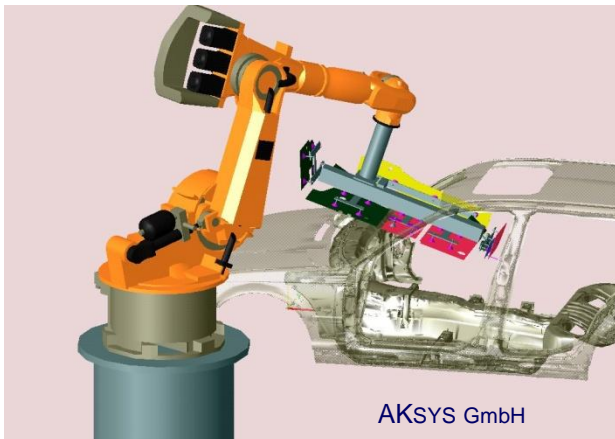
Bitumenfolien



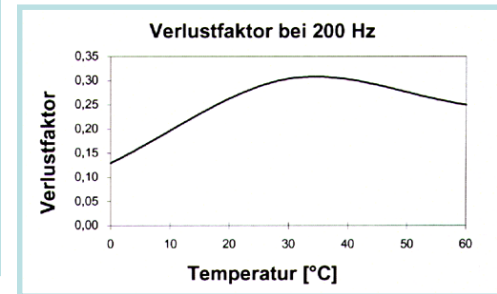
Versteifungsfolien



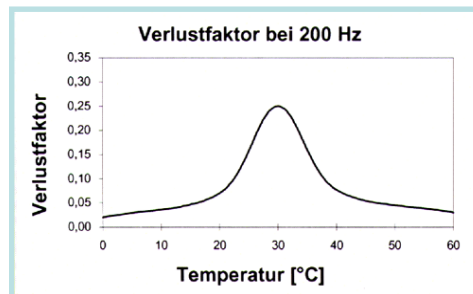
Sandwichteile



Leichtfolie



Alu-Sandwich



Kunststofffolie



Hvala na pažnji !