

# Razvoj i primjena nanostrukturiranih materijala

---

**Došen, Ivan Martin**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:200:275611>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-18**

*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I  
INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA**

**Sveučilišni Studij**

**RAZVOJ I PRIMJENA NANOSTRUKTURIRANIH  
MATERIJALA**

**Završni rad**

**Ivan Martin Došen**

**Osijek, 2020.**

**FERIT**FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA  
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK

Obrazac Z1P - Obrazac za ocjenu završnog rada na preddiplomskom sveučilišnom studiju

Osijek, 28.09.2020.

Odboru za završne i diplomske ispite

**Prijedlog ocjene završnog rada na  
preddiplomskom sveučilišnom studiju**

<b>Ime i prezime studenta:</b>	Ivan Martin Došen
<b>Studij, smjer:</b>	Preddiplomski sveučilišni studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija
<b>Mat. br. studenta, godina upisa:</b>	3895, 25.09.2019.
<b>OIB studenta:</b>	62311808556
<b>Mentor:</b>	Doc.dr.sc. Tomislav Rudec
<b>Sumentor:</b>	Doc. dr. sc. Goran Rozing
<b>Sumentor iz tvrtke:</b>	
<b>Naslov završnog rada:</b>	Razvoj i primjena nanostrukturiranih materijala
<b>Znanstvena grana rada:</b>	<b>Elektrostrojarstvo (zn. polje elektrotehnika)</b>
<b>Predložena ocjena završnog rada:</b>	Vrlo dobar (4)
<b>Kratko obrazloženje ocjene prema Kriterijima za ocjenjivanje završnih i diplomskih radova:</b>	Primjena znanja stečenih na fakultetu: 2 bod/boda Postignuti rezultati u odnosu na složenost zadatka: 2 bod/boda Jasnoća pismenog izražavanja: 2 bod/boda Razina samostalnosti: 2 razina
<b>Datum prijedloga ocjene mentora:</b>	28.09.2020.
<b>Datum potvrde ocjene Odbora:</b>	30.09.2020.
Potpis mentora za predaju konačne verzije rada u Studentsku službu pri završetku studija:	Potpis:
	Datum:

**FERIT**FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA  
I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK**IZJAVA O ORIGINALNOSTI RADA**

Osijek, 30.09.2020.

**Ime i prezime studenta:**

Ivan Martin Došen

**Studij:**

Preddiplomski sveučilišni studij Elektrotehnika i informacijska tehnologija

**Mat. br. studenta, godina upisa:**

3895, 25.09.2019.

**Turnitin podudaranje [%]:**

12

Ovom izjavom izjavljujem da je rad pod nazivom: **Razvoj i primjena nanostrukturiranih materijala**

izrađen pod vodstvom mentora Doc.dr.sc. Tomislav Rudec

i sumentora Doc. dr. sc. Goran Rozing

moj vlastiti rad i prema mom najboljem znanju ne sadrži prethodno objavljene ili neobjavljene pisane materijale drugih osoba, osim onih koji su izričito priznati navođenjem literature i drugih izvora informacija. Izjavljujem da je intelektualni sadržaj navedenog rada proizvod mog vlastitog rada, osim u onom dijelu za koji mi je bila potrebna pomoć mentora, sumentora i drugih osoba, a što je izričito navedeno u radu.

Potpis studenta:

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1. Zadatak završnog rada .....	2
<b>2. POVIJESNI RAZVOJ PRIMJENE NANOTEHNOLOGIJE.....</b>	<b>3</b>
2.1. Problemi u razvoju nanostrukturiranih materijala.....	12
<b>3. PODJELA I SVOJSTVA NANOSTRUKTURIRANIH MATERIJALA .</b>	<b>13</b>
<b>4. PRIMJERI PRIMJENE NANOSTRUKTURIRANI MATERIJALA U TEHNICI.....</b>	<b>17</b>
4.1. Grafen.....	17
4.1.1. Primjena grafena u baterijama .....	21
4.2. Fuleren.....	23
4.2.1. Primjena fulerena u nanotranzistorima.....	25
4.3. Ugljikove nanocijevi .....	29
4.3.1. Primjena ugljikovih nanocijevi u kompozitima .....	34
4.4. Dendrimeri.....	37
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>43</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>44</b>
<b>SAŽETAK .....</b>	<b>47</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>47</b>
<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>48</b>

# 1. UVOD

Napretkom tehnologije čovjek je uspio ostvariti nekad nemoguće ideje koje ni na teorijskoj, a kamoli na praktičnoj razini nije bilo moguće ostvariti. Velika potražnja za kvalitetnijim materijalima i njihovim izvedenicama dovela je do toga da je čovjek uspio tehnološki, ne samo na milirazini i mikrorazini, već i na nanorazini proizvesti materijale poboljšanih i/ili novih izuzetnih svojstava za širu primjenu. Posebno se ovo odnosi na nedovoljno istraženu granu tehnike kao što je nanotehnologija, koja je relativno nova čovjeku. U prošlosti poznata fraza "materijali kao resurs" više nije tako jednoznačna jer razvojem mnogih sofisticiranih konvencionalnih materijala i nanomaterijala postalo je jasno da materijali nikako više ne mogu biti samo resurs, već i prednost nad konkurencijom koja može donijeti izrazitu korist, stoga se danas sve više koristi fraza "materijali kao vrijednost". Svi statistički podaci pokazuju da industrijski najrazvijenije zemlje posvećuju izuzetno veliku pažnju prema istraživanju, razvoju i primjeni materijala i njihovih izvedenica. Analize pokazuju da u Hrvatskoj oko 80 - 90% znanstvenika u području znanosti o materijalima i inženjerstvu materijala radi na sveučilištima i znanstvenim institutima. Iako po pitanju znanja Hrvatska i mnoge zemlje Europe i svijeta ne stoje tako loše u odnosu na razvijene zemlje, jasno se vidi razdor između teorije i prakse, tj. između teorijskog znanja u istraživanjima o novim materijalima na obrazovnim institucijama i praktičnog znanja u razvoju i primjeni materijala u poduzećima. Prema tome, potrebno je osnažiti vezu između obrazovnih institucija i poduzeća kako bi se lanac učenik-student-zaposlenik pravodobno i pravilno razvio kako bi poduzeća osim pasivne uloge primatelja inovacija i znanja postala aktivna poduzeća u kojima nastaju znanja i inovacije. Za ovo su jako važna mala i srednja "start-up" poduzeća koja su brojem zaposlenika skromna, ali temeljena na odlikama kao što su efikasna organizacija, fleksibilnost na promjene i opširno znanje. Poticanjem malih i srednjih poduzeća u području nanotehnologije postiglo bi se pravovremeno prepoznavanje rezultata istraživanja, razvoja i primjene nanomaterijala, te bi se time moglo brže prenijeti znanje iz obrazovnih institucija u poduzeća koja bi mogla biti generatori gospodarskog rasta i napretka i u drugim granama tehnike. Prema svemu spomenutom, razvijene države svijeta su uložile veliki trud u pronalazak, oplemenjivanje i generiranje sirovina, materijala, energije i na kraju informacija. Ovo su temeljni resursi za svaku državu u 21. stoljeću.

U radu je opisana primjena nanotehnologije i nanostrukturiranih materijala kroz povijest. Navedene su podjele i svojstva nanostrukturiranih materijala koja ih čine prihvatljivom i poželjnom zamjenom za konvencionalne materijale. Navedena su i objašnjena četiri primjera primjene nanostrukturiranih materijala.

## **1.1. Zadatak završnog rada**

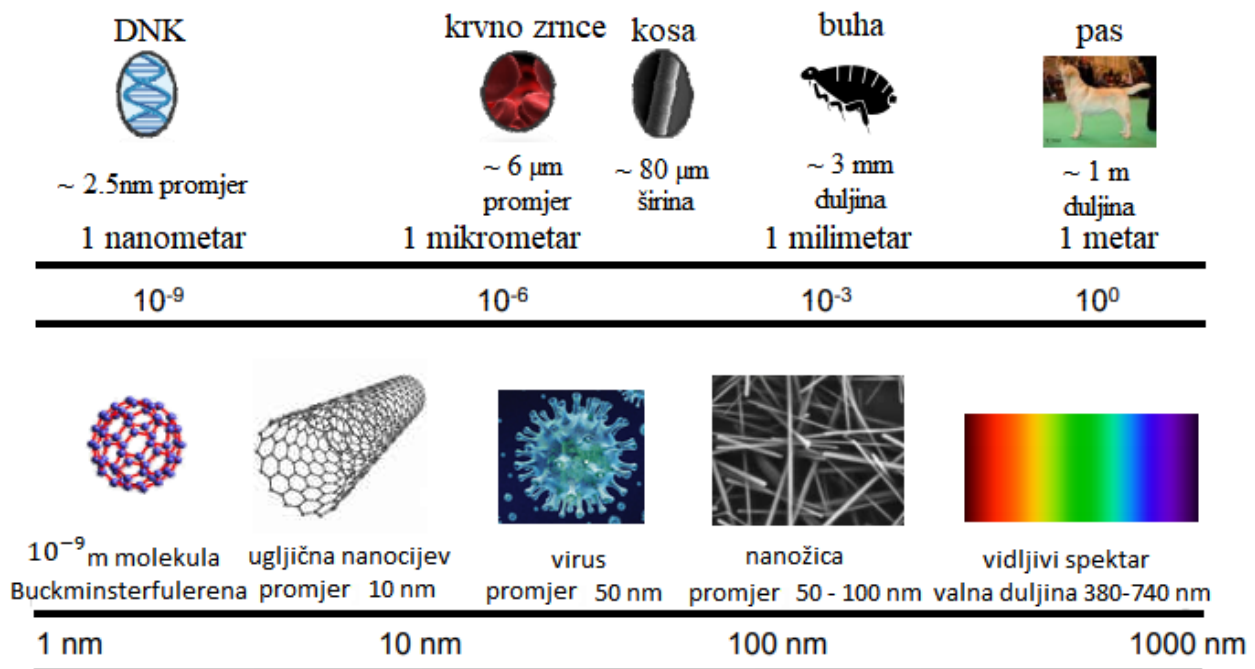
U radu je potrebno opisati strukturu, svojstva i postupke dobivanja nanomaterijala. Na četiri primjera detaljnije opisati primjenu istih.

## 2. POVIJESNI RAZVOJ PRIMJENE NANOTEHNOLOGIJE

Nanotehnologija ima porijeklo od grčke riječi nanos (grč. νανός ili νάννος; patuljak + τεχνικός; uvježban, vješt).

Interes za nanotehnologiju ubrzano raste. Uz pojam nanotehnologiju su usko vezani pojmovi kao što su nanostruktura, nanostrukturirani materijali, nanomaterijali. Pojam nanostruktura odnosi se na strukturu čija baza (zrno, sloj, čestica) je reda veličine od nekoliko do stotina nanometara.

Strogo govoreći, nanostruktura je bilo koja struktura s jednom ili više dimenzija mjerenim u nanometarskom rasponu ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) kao što je prikazano na slici 2.1. Obzirom na dimenzionalnost, nanostruktura se nalazi u rasponu između molekule i bakterije.



Slika 2.1. Živa i neživa priroda na prostornoj skali [1]

Još prije nove ere stari Rimljani su otkrili da se dodavanjem vrlo male količine zlata staklu, bilo u obliku metalnih soli ili u čvrstom metalnom obliku, uz uvjet da se staklo pravilno toplinski obradi, postiže tamno crvena boja. Nakon što se staklo ohladi do sobne temperature, zlato isprva daje blijedo žutu boju staklu, a zatim boja postaje tamno crvena [2].



Prolaskom vremena i hlađenjem dolazi do stvaranja čestica metalnih kristala reda veličine nanomenatara u staklu, a te čestice uzrokuju efekt da staklo postaje tamno crvene boje. Pomoću selena i bakra mogu se postići slični efekti [2].

Do ovog efekta dolazi zbog stvaranja čestica metalnih kristala reda nanoveličine u staklu tijekom hlađenja. Ove su čestice toliko sitne da ne mogu raspršiti svjetlost te tako staklo ostaje prozirno. Iste čestice imaju sposobnost da snažno apsorbiraju svjetlost malih valnih duljina, te tako stvaraju efekt boje. Ovo je tek jedan od mnogih primjera kako nanofaznim strukturiranjem poznatih materijala mogu nastati nova i/ili poboljšana svojstva materijala. Nanočestice i nanoprahovi mogu se proizvesti u obliku aerogelova, sol-gelova i koloida te omogućuju razvitak velikog niza novih proizvoda. Aerogel je krutina izvedena iz gela u kojem je tekućina zamijenjena plinom. Rezultat ovog procesa je krutina koja je odličan toplinski izolator s najmanjom gustoćom, nego ijedna poznata porozna (šupljikava) krutina. Koloidi su disperzni sustavi koji se sastoje od najmanje dviju faza, te faze su homogeni medij i koloidne čestice koje su u rasponu veličine od  $10^{-6}$  do  $10^{-9}$  m, koje su nevidljive ljudskom oku, ali i mikroskopu. Zbog svojstva što spomenute čestice imaju mnogo veću površinu u odnosu na njihovu masu i/ili volumen, to im povećava topivost u određenoj tekućini i povećava kemijsku aktivnost, stoga su pogodne za istraživanje, razvoj i primjenu [2]. U nastavku je navedeno nekoliko primjera iz svakodnevnog života čovjeka koji pripadaju redu nanoveličine.

Rijetko je poznat pojam da nokat čovjeka raste brzinom 1 nm/s, dok je list novina debljine oko 100 000 nm, što je debljina od 0,1 mm. Isto tako zanimljiva je spoznaja da su približno točni odnosi veličina (1 nm)/(lopta promjera oko 20 cm) i (lopta promjera oko 20 cm)/(duljina ekvatora Zemlje koji iznosi ~ 40 000 km).

Pored već spomenutog porijekla riječi nanotehnologija koje je nastalo još u Antici, koncepti i ideje o nanoznanosti su počele mnogo prije nego što je se počela koristiti riječ nanotehnologija. Takve koncepte i ideje su postale relevantne najranijom raspravom o nanotehnologiji, točnije govorom američkog fizičara Richarda Feynmana (1918.-1988.) 1959. godine na sastanku društva fizičara pod naslovom "*Na dnu ima dovoljno prostora*".

U ovom govoru Feynman je raspravljao o važnosti manipuliranja i kontroliranja tvari u malom mjerilu, misleći tako na atome i molekule i kako bi nam atomi i molekule mogli mnogo reći o neobičnim pojavama koje se mogu dogoditi u raznim situacijama.

Prvi spomen riječi nanotehnologija u modernom dobu izjavio je japanski znanstvenik Norio Taniguchi (1912-1999) 1974. godine. Inspiriran Feynmanovim idejama i konceptima, američki inženjer Kim Eric Drexler bavio se nanotehnologijom u knjizi Motori stvaranja: uspon nanotehnološkog doba (Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology) iz 1986. godine koja je postala važan izvor proučavanja. U toj knjizi se bavi idejom o sklopu na nanorazini koji bi mogao stvoriti svoju kopiju te kopiju mnogih složenih predmeta upravljanjem atomima. Pored spomenutog, Drexler je zaslužan i za razvoj molekularne nanotehnologije koja je dovela do proizvodnje strojeva za nanosustave.

Nanotehnologija je multidisciplinarno područje zasnovano na izučavanju procesa koji se odvijaju na razini nanometara, kao i na dizajnu, sintezi i uporabi materijala nanometarskih dimenzija.

Ovo je tehnologija koja se bavi upravljanjem pojedinačnim atomima i molekulama. Razvoj nanotehnologije je počeo kada je utvrđeno da smanjenje dimenzija u cilju ograničenja fizikalnih pojava i procesa unutar materijala ima za posljedicu potpuno izmijenjena fizikalna svojstva promatranog materijala u usporedbi s makroskopskim uzorkom materijala.

Pod pojmom kristalne nanostrukture podrazumijevaju se niskodimenzionalni kristalni sustavi čije su dimenzije u jednom, dva ili sva tri kristalografska pravca manje od srednje duljine slobodnog puta nosilaca fizikalnih svojstava u njima (dimenzije reda veličine Louis de Brogliejeve valne duljine).

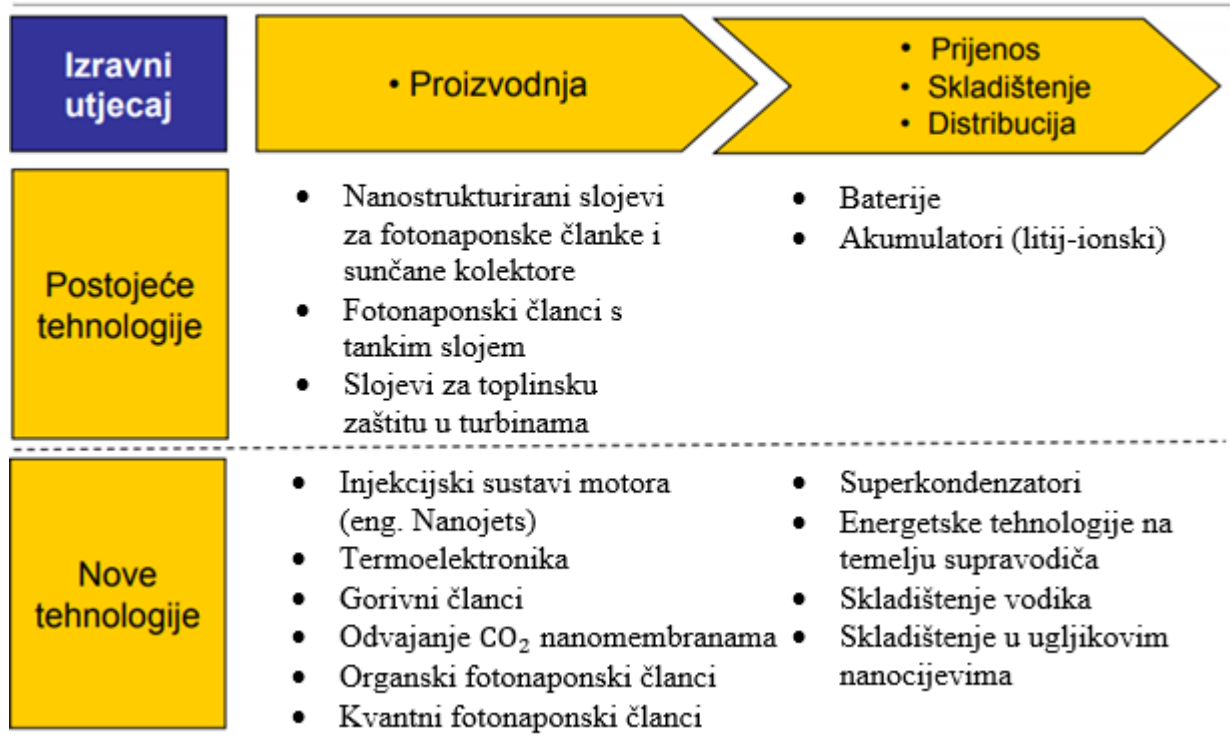
U takvim sustavima izraženi su kvantni efekti, uslijed čega je primjena kvantnomehaničkog opisa kretanja nosilaca neophodna na nivou cijele strukture, a ne samo u okviru elementarne ćelije. Ovo smanjenje veličine navedenih struktura do razine veličine atoma dovodi do pojave bitno različitih fizikalnih svojstava materijala.

Smanjenje veličine može se kontinuirano mijenjati na prilično jednostavan način (npr. promjenom debljine slojeva, duljine kristalne nanostrukture, promjenom sastava materijala) u dosta širokom rasponu [3].

Nanotehnologija ima primjenu na mnogim poljima tehnike, a u budućnosti se očekuje da će se primjenjivati u mnogostruko većem obujmu, a primjena se odvija na razini atoma i molekule.

Što se tiče polja elektrotehnike, a naročito energetike, nanostrukturirani materijali se detaljnije primjenjuju u proizvodnji, prijenosu, skladištenju i distribuciji električne energije, kao što je prikazano na slici 2.2.

## Nanotehnologija u energetici



Slika 2.2. Primjena nanostrukturiranih materijala u energetici [4]

Pri proizvodnji nanomaterijala događa se promjena strukture i svojstava materijala. Događa se promjena električnih, magnetskih, kemijskih i optičkih svojstava. Postoji dva pristupa sinteze nanomaterijala, a to su bottom-up i top-down pristupi. Spomenuti pristupi se razlikuju u načinu pristupa izgradnji materijala iz većeg prema manjem ili iz manjeg prema većem.

Top-down (odozgo prema dolje) pristup sastoji se od lomljenja mikrostrukture u pripadnoj nanostrukтури u koju se ubrajaju postupci:

- mehaničko mljevenje
- jako plastično deformiranje uzoraka
- litografija

Bottom-up (odozdo prema gore) pristup sastoji se od postupaka proizvodnje nanomaterijala na način da se atom po atom ili sloj po sloj spajaju, a tu se ubrajaju postupci:

- sol-gel postupak (pretvorba iz tekuće u krutu fazu)
- ulaganje pomoću pare (proces isparavanja čvrste faze i njezino taloženje na čvrstu podlogu)
- kondenzacija u inertnom plinu
- toplinsko isparavanje
- neparavanje pomoću elektrona
- raspršivanje
- ablacija laserom
- kemijska depozicija para

Bottom-up (odozdo prema gore) pristup se temelji na izgradnji strukture reda veličine nanoskale od atoma i molekula, tj. koriste kemijska svojstva pojedinačnih molekula kako bi se atomi jedne molekule samoorganizirale ili same sastavile u neku korisnu konformaciju (prostorni razmještaj atoma u molekuli). Ovaj pristup koristi koncept molekularnog samoskupljanja i/ili molekularnog prepoznavanja.

Idealni postupak u teoriji bi bio neposredno pomicanje atoma i molekula, no to nije jednostavno u realnim sustavima zbog toga što je trenutno nemoguće primijeniti tako veliku silu na tako malu površinu. Iako je ovo samo predmet rasprava i proučavanja, smatra se da će se u budućnosti prevladati ovaj problem. Ovim pristupom bi se moglo proizvoditi uređaje mnogo jeftinije, nego top-down pristupom, ali povećanjem veličine i složenosti uređaja mogli bi biti zamijenjeni upravo uređajima proizvedenima top-down pristupom.

Kod top-down (odozgo prema dolje) pristupa često se koriste tradicionalne metode pri izradi sklopova, kao što su rezanje, mljevenje i oblikovanje materijala i slično, tj. veliki dijelovi se raznim postupcima pretvaraju u manje dijelove. Primjer ovog pristupa je uporaba litografije u proizvodnji elektroničkih elemenata za računalnim procesorom. Ovim pristupom, uporabom postupka litografije se proizvode elektronički elementi u računalnom procesoru.

Obzirom da su mnoga pitanja neodgovorena po pitanju nanotehnologije, otvara se bezbroj mogućnosti za primjenu nanostrukturiranih materijala. U tablici 2.1. su prikazana sadašnja i potencijalna rješenja primjene nanotehnologije, koja bi mogla biti od ključne uloge za razvoj svijeta, obzirom na stupanj tehnološkog napretka i ovisnost čovjeka na neki način o njoj.

**Tablica 2.1.** Sadašnja i potencijalna rješenja nanotehnologije [5]

Tehnologije/materijali/proizvodi	Potencijalna rješenja	Sadašnja rješenja
Disperzije i slojevi	- nosači i predajnici lijekova/genska terapija - multifunkcionalni nanoslojevi	- toplinske barijere - optičke (UV i vidljive) barijere - pojačivači slike - Ink-jet materijali - slojevi otporni na abraziju - slojevi za zapisivanje (pohranu) informacija
Materijali i proizvodi velike specifične površine	- molekularni senzori - veliki ugljikovodici ili bakterijski filteri - spremnici energije - Graetzel solarne ćelije	- molekularna sita - nosači lijekova - katalizatori - apsorpcijski /desorpcijski materijali
Materijali punog volumena (konsolidirani materijali)	- superplastično oblikovljive keramike - ultračvrsti i žilavi materijali - magnetna hladila - polimerni kompoziti s nanopunilima - duktilni cementi	- meki magnetni materijali - visokotvrđi i žilavi WC/Co alatni materijali - nanokompozitni cementi
Nanouređaji	glava za čitanje tvrdih diskova računala (eng. GMR, Giant Magnetoresistance)	- terabit memorija i mikroprocesori - oblikovanje i sekvencioniranje (sizing&sequencing) jedne DNA molekule - biomedicinski senzori - novi laseri - nanocjevčice za visokosvjetle ekrane
Ostale biološke primjene	biokatalizatori	- bioelektronika - biopotaknute proteze - jednomolekularni osjetljivi biosenzori - dizajn molekula

U tablici su navedene rješenja nanotehnologije koje se ne bi mogle proizvesti bez nanokemije, koja se na nano razini bavi kemijskim procesima, istraživanjima i razvojem nanostrukturiranih materijala. Uz nanokemiju postoje i ostale grane nanotehnologije, a to su: nanofizika, nanobiologija i ostale nano znanosti koje nisu još toliko istražene i razvijene.

Počeci nanokemije potječu iz 1959. godine kada je već ranije spomenuti Richard Feynman rekao rečenicu koja je kasnije postala poznata, a glasila je *"Načela fizike... ne protive se mogućnosti pomicanja tvari atom po atom. To nije pokušaj kršenja zakona; to je nešto, u principu izvedivo; ali u praksi nije još izvedivo jer smo preveliki."*

Od prvih početaka industrije i potrebe za novim materijalima dolazi do istraživanja i razvoja nanotehnologije. Kemija je postajala tijekom povijesti sve važnija u ljudskom svijetu, osobito u ratovima. Ozbiljniju ulogu počela je imati od početka 19. stoljeća pa sve do danas.

Početkom 19. stoljeća postavljena su prva načela nanokemije i od tada se razvijaju bez prestanka do danas. Naravno, u usporedbi s današnjom nanokemijom, nanokemija 19. stoljeća izgleda primitivno. Cilj nanokemije je istraživanje i razvoj novih čestica i materijala s unaprijeđenim ili novim svojstvima. Izumom novog nanostrukturiranog materijala dobivamo materijal koji se razlikuje od ostalih materijala po strukturnim, električnim, magnetskim i optičkim svojstvima.

Nanostrukture koje se najviše istražuju su nanočestice i nanostrukturirani materijali čija se svojstva i mogućnosti tek otkrivaju. Te nanočestice i nanostrukturirani materijali su: grafeni, dendrimeri, fulereni, nanocijevi i razne nanočestice metala. Kroz posljednjih nekoliko desetljeća može se pratiti porast broja radova s pojmovima i istraživanjima u području nanokemije. Sve više znanstvenih radova objavljuje se na temu grafena, fulerena i nanocijevčica, pošto se pokazuju korisnim za komercijalnu i industrijsku primjenu.

Razvoj terminologije nanotehnologije dogodio se tijekom duljeg vremena. Pojava nanotehnologije 1980-ih godina uzrokovana je eksperimentalnih dostignuća kao što je izum tunelskog mikroskopa 1981. i otkrićem fulerena 1985. godine. U ranim 2000-ih nanotehnologija je bila podložna sve većoj javnoj svijesti i kontroverzama, s istaknutim raspravama o potencijalnim negativnim posljedicama. Pitanje rasprava je bila i izvedivost primjena koje su zamislili zagovornici molekularne nanotehnologije, te su bile vođene mnoge rasprave s vladama koje su se bavile promicanjem i financiranjem istraživanja u nanotehnologiji. Početkom 2000-ih također su počela znatno veća ulaganja najrazvijenih zemalja u istraživanje i razvoj na polju nanotehnologije.

Primjerice Njemačka kao jedna od najjačih država Europe i svijeta ima jednu od vodećih uloga u istraživanju, razvoju i primjenu nanostrukturiranih materijala u Europi, a jedna je i od vodećih država na razini svijeta.

Prema prognozama Frankfurtske banke DG, prihodi kemijskih koncerna u Njemačkoj trebali bi se s 54 milijarde eura povećati na 220 milijardi eura u sljedećih 8 godina. Njemačka kemijska industrija je prepoznata u svijetu kao jedna od brzorastućih industrija [5].

Broj objava na temu nanotehnologije kolokvijalno nazivani nanočlanci, ubrzano raste. Prema navodima web stranice Statnano.com koja djeluje kao baza podataka koja prikuplja i objavljuje podatke vezane za nanotehnologiju Sjedinjene Američke Države, Kina i Indija bile su tri vodeće zemlje u objavljivanju članaka na temu nanotehnologije isto kao 2017. godine. U tablici 2.2. je prikazano kretanje broja objavljivanja i dijeljenja članaka na temu nanotehnologije vodećih 20 zemalja 2018. godine. Trend kretanja će biti takav da će Kina, SAD, i Indija povećati broj objavljenih članaka u odnosu na ostale zemlje obzirom na broj znanstvenika, profesora i istraživača koji se bave nanotehnologijom.

**Tablica 2.2.** Vodećih 20 zemalja u broju objavljivanja i dijeljenja članaka na temu nanotehnologije u 2018. godini [6]

RANG	DRŽAVA	BROJ ČLANAKA NA TEMU NANOTEHNOLOGIJE	UDIO(%)
1.	Kina	65,594	39.47
2.	SAD	24,514	14.75
3.	Indija	14,036	8.45
4.	Iran	9,662	5.81
5.	Južna Koreja	9,372	5.64
6.	Njemačka	8,448	5.08
7.	Japan	7,381	4.44
8.	UK	5,667	3.41
9.	Francuska	5,412	3.26
10.	Rusija	5,309	3.19
11.	Španjolska	4,518	2.72
12.	Italija	4,227	2.54
13.	Australija	4,122	2.48
14.	Kanada	3,603	2.17
15.	Saudijska Arabija	3,109	1.87
16.	Brazil	3,075	1.85
17.	Tajvan	2,885	1.74
18.	Turska	2,491	1.50
19.	Poljska	2,438	1.47
20.	Egipt	2,235	1.34

Tablica 2.2. pokazuje analitički da su mnogi znanstvenici, profesori i istraživači postali svjesni da je nanotehnologija na neki način tehnologija budućnosti, grana tehnike kojoj je budućnost osigurana. Trend je takav da će se interes za nanotehnologijom ubrzano povećavati u budućnosti.

Obzirom da su objašnjena kretanja broja objavljenih članaka na temu nanotehnologije vodećih 20 zemalja, u tablici 2.3. je prikazano kretanje broja publikacija(objava) od 2000. do 2010. godine po raznim područjima vezanim za nano-teme te njihovo rangiranje u spomenutim godinama. Među različitim granama znanosti: kemija, materijali i fizika imali su najveće udjele među indeksiranim člancima o temi nanotehnologije.

**Tablica 2.3.** Broj objava(publikacija) o nanotehnologiji tijekom vremena i kategorijama te rangiranje učestalosti pojedinih kategorija [7]

KATEGORIJA	BROJ PUBLIKACIJA O NANOTEHNOLOGIJI			RANG PO GODINAMA		
	2000.	2005.	2010.	2000.	2005.	2010.
Znanost o materijalima, multidisciplinarna	4 775	11 072	27 385	3	1	1
Primijenjena fizika	5 648	10 274	19 134	1	2	2
Fizikalna kemija	3 467	7 726	18 655	4	3	3
Multidisciplinarna kemija	2 030	6 613	14 888	5	5	4
Nanoznanost i nanotehnologija	118	546	14 685	27	25	5
Fizika, kondenzirana tvar	4 992	7 312	13 245	2	4	6
Znanost o polimerima	995	3 979	5 674	9	6	7
Elektrokemija	577	1 454	4 086	14	14	8
Analitička kemija	623	1 519	3 542	13	12	9
Optika	803	1 594	3 542	11	11	10
Multidisciplinarna fizika	1 241	2 216	3 192	7	8	11
Znanost o materijalima, premazi i filmovi(tanki slojevi)	1 056	1 619	3 033	8	10	12
Elektrotehnika i elektronika	1 294	2 260	2 972	6	7	13
Kemijsko inženjerstvo	414	1 218	2 913	17	15	14
Metalurgija i metalurško inženjerstvo	506	1 495	2 883	16	13	15
Atomska, molekularna i kemijska fizika	943	1 852	2 822	10	9	16
Biokemija i molekularna biologija	401	1 139	1 954	18	16	17
Znanost o materijalima, biomaterijali	94	403	1 753	30	27	18
Kemija, anorganska i nuklearna	341	928	1 705	20	19	19
Farmakologija i farmacija	202	554	1 682	23	24	20



## 2.1. Problemi u razvoju nanostrukturiranih materijala

Iako mnogi stručnjaci predviđaju veliki uspjeh u primjeni nanostrukturiranih materijala, postoje znatne prepreke. Nanotehnologija je nova tehnologija, tehnički jako prihvatljiva, omogućava poboljšana i nova svojstva koja su revolucionarna po pitanju čvrstoće, žilavosti te električne i toplinske vodljivosti. Iako se ovo u stručnim rasprava nameće kao glavni kriterij, to nije slučaj, jer još su jako skupi razvoj i primjena novih nanomaterijala.

Vrijeme između razvoja i primjene (masovne proizvodnje) nanostrukturiranih materijala procjenjuje se na tri do deset godina. Ulagачi smatraju da je ulaganje profitabilno ako je rok isplate uloženog kapitala do pet godina, ali i sedam godina, ali rjeđe, stoga ulaganje u projekt vezan za nanotehnologiju predstavlja rizik jer je lako moguće da iskrsne kakva komplikacija i da rok vraćanja uloženog kapitala poveća se na preko sedam godina. Zbog toga su ulagači jako oprezni kada ulaze u ovakva ulaganja. Postoji veliki jaz u omjeru cijena kapitala kada je u pitanju razvoj i kada je u pitanju sama početna proizvodnja, a zatim i šira primjena (masovna proizvodnja). Neki stručnjaci znaju reći da za svaki dolar uložen u istraživanje, potrebno je gotovo stotinu dolara kako bi se proizveo konkurentan proizvod, što i nije tako daleko od istine.

Nedostatak odgovarajuće infrastrukture (prostori, laboratoriji, oprema, mjerni instrumenti) usporava razvoj mikro, malih i srednjih poduzeća na području primjene nanotehnologije. Potrebna infrastruktura je vrlo skupa, oprema postaje vrlo brzo zastarjela zbog ubrzanog napretka tehnologije. Mikro i mala poduzeća ne mogu si priuštiti skuplja istraživanja, razvoj i proizvodnju, te nemaju kapacitet za proizvodnju velikih razmjera, uz to je i prisutan nedostatak kadra kao što su znanstvenici, inženjeri, tehničari i istraživači.

Trenutna porezna politika Europske unije ne pomaže značajno istraživanju i razvoju. U Europskoj uniji ne postoji dovoljno povoljnih kredita za financiranje razvoja i proizvodnje na području nanotehnologije, osim država kao što su Njemačka, Francuska i Italija. Ekonomska kriza još više potkopava ove napore i predviđaju se još manja ulaganja u razvoj, a naročito u primjenu. Razvoj nanoalata mora se povećati i biti dostupniji sveučilištima i startup tvrtkama. Tu još postoji i nedostatak međunarodno propisanog standarda i metoda mjerenja.

U rijetkim slučajevima se događa da je javna percepcija negativna za neke primjene nanotehnologije (npr. nanočestice u krvotoku koje su nosioci lijeka oboljelim stanicama, ili ideja o nanorobotima koji bi mijenjali strukturu DNK te time mijenjali osobine čovjeka).

### 3. PODJELA I SVOJSTVA NANOSTRUKTURIRANIH MATERIJALA

Standardizacija nanostrukturiranih materijala nije još izglasana ni po pitanju osnovnih, poznatih nanomaterijala. Predviđa se u skoroj budućnosti, cirka desetak godina da će ovlaštena tijela poput ISO, CEN, CENELEC i ETSI provesti jedinstvenu i jednoznačnu standardizaciju. U nastavku bit će objašnjeni glavna podjela te sporedne podjele nanostrukturiranih materijala. Iako je uvriježeno govoriti da su nanomaterijali i nanostrukturirani materijali ista stvar, postoji mala razlika. Razlika je u tome da su nanomaterijali svi materijali, bez obzira na porijeklo i podjelu, materijali koji su bazirani na razini nanoskale, dok nanostrukturirani materijali su prema nekim literaturnim izvorima od 100 nm do 1000 nm, ali nije donesen standard koji bi jednoznačno odredio razliku, stoga u nastavku će se ta dva pojma smatrati sinonimima.

Nanostrukturirani materijali su podijeljeni u dvije glavne skupine nanomaterijala prema svojom obliku i strukturi, a to su čvrsti (ili spojeni) materijali i nanodisperzije. Razumijevanje podjele nanomaterijala omogućuje razumijevanje disperzivnih sustava. Nedavne studije o tehnologiji nanomaterijala kao disperzivnih sustava generirale su velik broj pojmova i definicija.. Svaku vrstu alotropske modifikacije karakterizira odgovarajuća struktura vezivanja, dimenzionalnost i oblik [8].

Glavna podjela nanomaterijala je na:

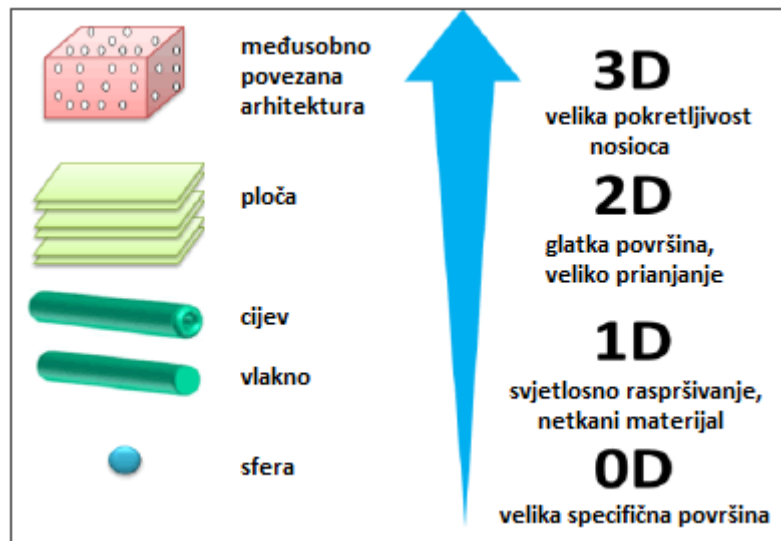
- Prirodne nanomaterijale, to su materijali s biološkim sustavima, npr. virusi, tvari u našoj koštanoj matrici, itd.
- Umjetne nanomaterijale, to su nanomaterijali koji su proizvedeni raznim tehnološkim procesima

Pored glavne podjele postoje dodatne četiri podjele nanomaterijala, a to su prema dimenzionalnosti, porijeklu, sastavu te podjela prema jedinstvenosti i raspršenosti/skupljenosti. Ove četire primjene su značajne za primjenu nanomaterijala u tehnici, naročito podjela prema dimenzionalnosti.

Podjela prema dimenzionalnosti:

- 0D nanomaterijale: nanočestice, kvantne točke, nanokristali i klasteri(nakupine nanočestica).
- 1D nanomaterijale: nanocijevi, nanožice, nanovlakna, polimerni lanci.
- 2D nanomaterijale: su nanofilmovi, nanoslojevi i nanopremazi.
- 3D nanomaterijale koji se još zovu nanostrukturirani materijali, ali teorija tu još nije jasna do kraja, a oni sadržavaju nanožice, nanočestice, nanocijevi, fullerene ili nanoslojeve.

Podjela prema redu dimenzionalnosti i svojstvima pojedinih nanomaterijala je prikazana na slici 3.1.



**Slika 3.1.** Shematski prikaz strukturne dimenzionalnosti nanomaterijala s očekivanim svojstvima

[9]

0D i 1D nanomaterijale karakterizira [10]:

- građeni(bazirani) od jednog kemijskog elementa ili od više kemijskih elemenata
- monokristalični i polikristalični
- raznih oblika poput sfera i kugli
- pojedinačne čestice ili kao čestice koje su dio matrice
- metalni, polimerni ili keramički

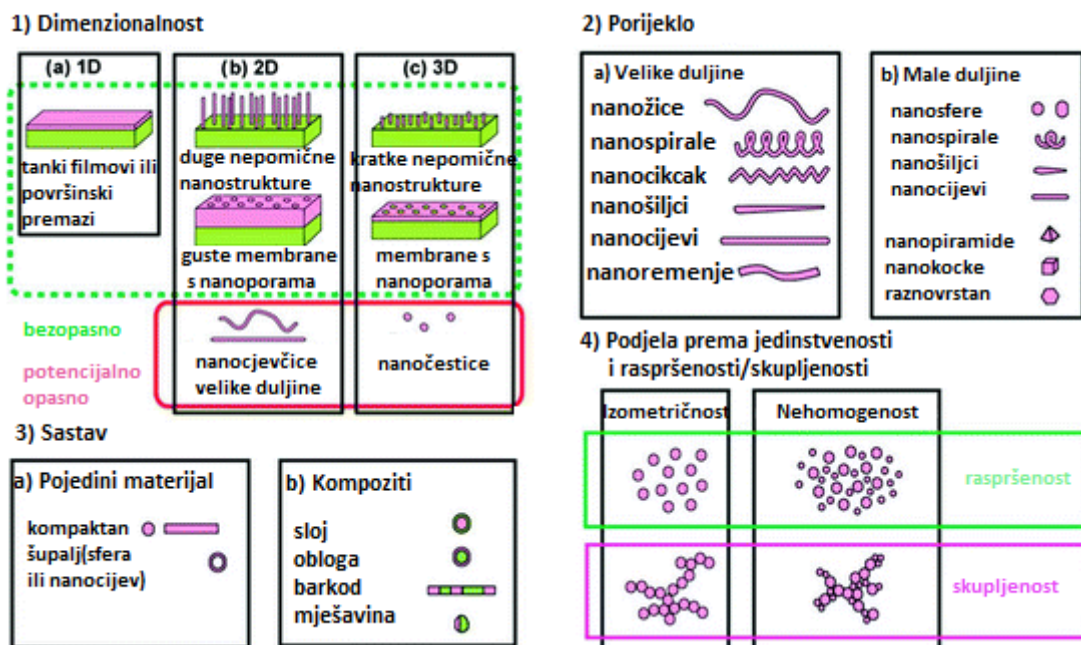
2D nanomaterijale karakterizira [10]:

- građene(bazirane) od jednog kemijskog elementa ili od više kemijskih elemenata
- kristalični ili amorfni
- jednoslojni ili višeslojni
- metalni, polimerni ili keramički

Prema sastavu 3D nanomaterijali se dijele na:

- Građene od ugljika. To su nanomaterijali koji su sastavljeni uglavnom od ugljika, najčešće u obliku šupljih sfera, elipsoida ili cijevi. Kuglasti i elipsoidni ugljični nanomaterijali nazivaju se fulereni, dok se cilindrični nazivaju nanocijevi (ugljikove nanocijevi (eng. CNT)) nanodijamanti, nanokonusi, grafeni,
- Građene od metala. To su kvantne točke, nanozlata, nanosrebra i metalna oksida, kao što je titanov dioksid, te strukture u kojima su kristali (zrnca) nanodimenzija
- Dendrimere. Ovi nanomaterijali su nanoizolirani polimeri građeni od razgranatih jedinica. Površina dendrimera ima brojne krajeve lanaca, koji se mogu prilagoditi specifičnim kemijskim funkcijama. Ovo svojstvo također može biti korisno za katalizu. Također, budući da trodimenzionalni dendrimeri sadrže unutarnje šupljine u koje se mogu smjestiti druge molekule, one mogu biti korisne za isporuku lijeka oboljeloj stanici.
- Kompozite. Oni kombiniraju nanočestice s drugim nanočesticama ili s većim materijalima skupnog tipa. Kompoziti mogu bit metalni, keramički i polimernite njihova kombinacija.

Na slici 3.2. prikazana je detaljnija podjela po dimenzionalnosti te su prikazane i ostale podjele nanomaterijala, koje su važne u primjeni.



**Slika 3.2.** Podjela nanostrukturiranih materijala prema dimenzionalnosti, porijeklu, sastavu te jedinstvenosti i raspršenosti/skupljenosti [11]

Npr. podjela prema sastavu je važna, jer ako se želi dobra električna svojstva, koristit će se vrlo vjerojatno kompozit u odnosu na kompaktni materijal, ali ako će se htjeti mehanička čvrstoća, vrlo vjerojatno da će kompaktni materijal imati prednost u toj primjeni.

## **4. PRIMJERI PRIMJENE NANOSTRUKTURIRANI MATERIJALA U TEHNICI**

Nanotehnologija pruža velike mogućnosti razvoja materijala boljih ili novih svojstava te primjenom istih u elektrotehnici, elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu i biomedicinskim područjima. Nanostrukturirani materijali imaju znatno različita ponašanja od mikrostrukture. Tako se na primjer dobije višestruko veća čvrstoća, žilavost, tvrdoća nanostrukturiranog materija u odnosu na materijal koji je baziran na mikrostrukтури. A isto tako je moguće dobiti kombinacije raznih svojstava koje u prošlosti nisu mogle biti ni teorijski razmatrane. Na primjer moguće je raznim tehnološkim procesima u svrhu dobivanja nanostrukturiranog materijala postići da metal postane poluvodič, teorijski primijenjiv u proizvodnji elektroničkih komponenti. Primjerrice moguće je i mijenjati prozirnost neke tvari te mijenjati i boju prodorom u nanostrukturu materijala. Brojne su primjene nanostrukturiranih materijala, ali u ovom završnom radu navest će se četiri primjene.

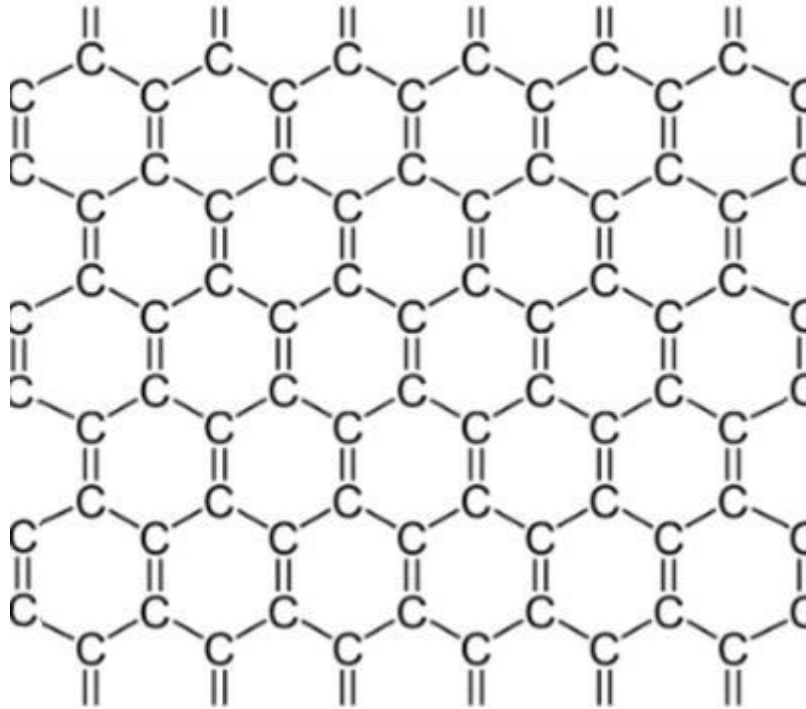
### **4.1. Grafen**

Desetljećima se raspravljalo o grafenu, teoretsko istraživanje grafena započeo je 1947. fizičar Philip Russell Wallace kao prvi korak ka razumijevanju elektronske strukture grafita. Pojam grafen kemičari Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton i Eberhard Stumpp uveli su 1986. godine kao kombinaciju riječi grafit koja se odnosi na ugljik u uređenom kristalnom obliku i sufiksa -en koji se odnosi na policikličke aromatske ugljikovodike u kojima atomi ugljika tvore šesterokutne (heksagonalne) ili šesterostrane prstenaste strukture.

Tek 2004. godine su ga otkrili, proučili i okarakterizirali fizičari Andre Geim i Konstantin Novoselov na Sveučilištu Manchester. Istraživanje se pokazalo iznimno popularnim i korisno za svijet tehnologije, pa su Andre Geim i Konstantin Novoselov dobili Nobelovu nagradu za fiziku 2010. godine. Grafen je dvodimenzionalna alotropska modifikacija grafita, već spomenute heksagonalne rešetke u kojoj jedan atom tvori i oblikuje svaki vrh. Grafen je osnovni strukturni element drugih alotropskih modifikacija, uključujući grafita, ugljena, fullerena i ugljikove nanocijevi. Izvanredni je nanomaterijal koji je najtanji, a ujedno i najčvršći. Kao vodič struje, jednako je dobar kao i bakar. Po pitanju topline, bolje vodi toplinu nego ijedan poznati materijal. Čak se smatra ekološki prihvatljivim i održivim jer se ugljik nalazi širom prirode, a dijelom se nalazi i u ljudskom tijelu.

Iako nije jednoznačno određeno, tj. standardizirano, u praksi jedan ili više slojeva ugljikovih atoma raspoređenih u strukturu "saće" smatra se grafenom, sve dok broj slojeva nije veći od 30, inače to više nije grafen, već grafit.

Na slici 4.1. prikazana je struktura grafena koja podsjeća na spomenutu strukturu kao "saće meda".

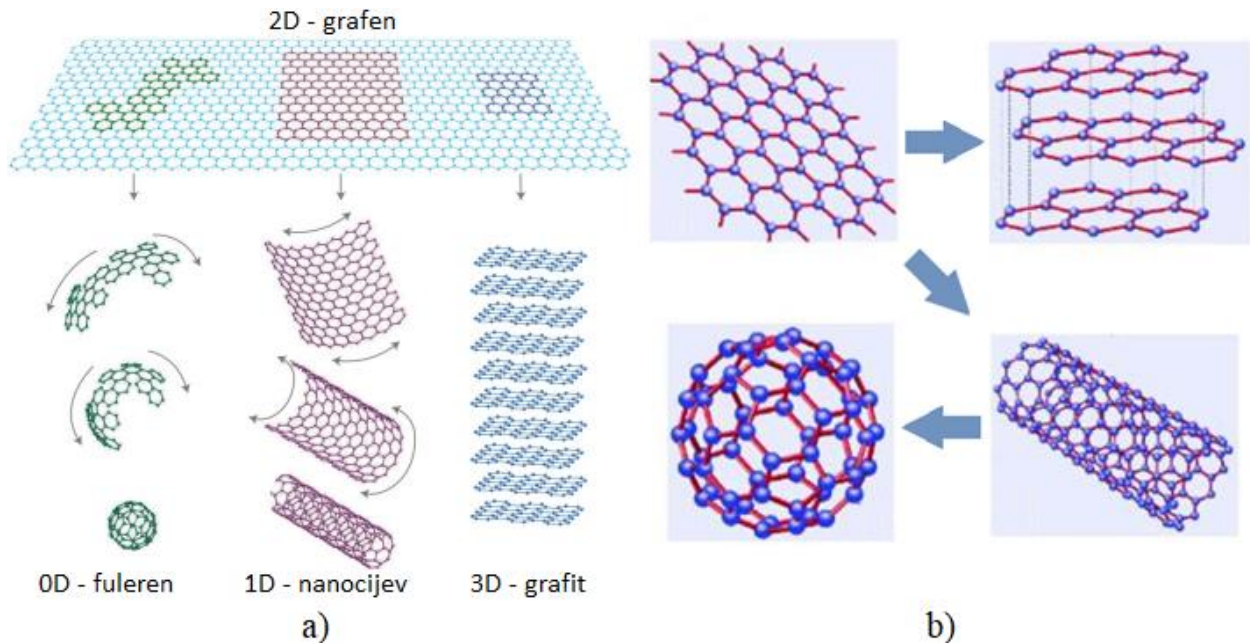


**Slika 4.1.** Struktura grafena [15]

Na slici se vidi da je svaki atom ugljika kovalentno vezan za ostala tri atoma ugljika. Zbog kovalentnih veza grafen ima veliku vlačnu čvrstoću i stabilnost. Grafena također ima svojstvo velike pokretljivosti elektrona što ga čini izuzetno zanimljivim za istraživače i znanstvenike na polju elektrotehnike.

Znanstvenici predviđaju da se u skoroj budućnosti tj. u sljedećih desetak godina, da će grafen koristiti u izradi tranzistora i drugih elektroničkih elemenata koji će biti mnogo tanji od sadašnjih uređaja izrađenih od tradicionalnih materijala.

Grafen može biti temelj mnogim strukturama od ugljika, poput već spomenutog grafita, sfera i nanocijevi. Na slici 4.2. se vide primjeri ugljikovih struktura kojima je temelj grafen.



**Slika 4.2.** a) Grafen i njegove izvedenice: obavijen grafen=fuleren, uvaljani(cilindrični) grafen=nanocijev, naslagani grafen=grafit

b) Primjeri ugljikovih struktura kojima je temelj grafen

[15]

Budući da je praktično proziran i dobar vodič, pogodan je za proizvodnju prozirnih dodirnih zaslona, svjetlosnih ploča, a u skoroj budućnosti čak i solarnih ćelija. Kada se kombinira s polimerom, grafen dobiveni materijal može pretvoriti u vodič električne energije, a istovremeno ga čini otpornijim na više temperature i otpornijim na naprezanje, savijanje i uvijanje. Ta se otpornost može iskoristiti u novim izrazito snažnim materijalima, koji su također tanki, elastični i lagani. U budućnosti bi se mogli mnogi uređaji proizvoditi od kompozitnih materijala, u kojima bi grafen imao ključnu ulogu [12].

Geim i Novoselov dosjetili su se ideje da izvuku atome grafena iz komada grafita koji se nalazi u običnim olovkama. Uspjeli su to time što su koristili običnu ljepljivu traku, te su dobili pahuljicu ugljika debljine samo jednog atoma što je revolucionarni događaj.

Slojeve grafena su izvukli iz grafita i prenijeli ih na silikonsku podlogu u procesu koji se od tada zove mikromehaničko cijepanje ili tehnika škotske trake.



I to su uspjeli napraviti u vrijeme kada su mnogi znanstvenici i stručnjaci smatrali da je nemoguće da tako tanki kristalni materijali budu stabilni. Grafen kada se kombinira s nekim materijalima, može postići da novi materijal može postati vodič struje, a istovremeno čini materijal otpornijim na veće temperature i mehanički čvršćim. Ta se otpornost može iskoristiti u novim super snažnim materijalima, koji su također tanki, elastični i lagani. U budućnosti, automobili, zrakoplovi, brodovi te čak sateliti mogli bi se proizvoditi iz novih kompozitnih materijala koje je trenutno teško zamisliti jer bi mogli imati čak višestruko poboljšana svojstva.

Pored spomenutih svojstava mnogi znanstvenici su uspjeli prepoznati potencijal grafena, ekstremno tanki komadi grafena pokazali su se jačim od željeza. Danas, nakon desetljeća znanstvenih istraživanja, otkrivene su mnoga druga svojstva ovog uistinu čudesnog materijal. Očekuje se kako će upravo grafen biti materijal koji će unaprijediti mnoge proizvode [13].

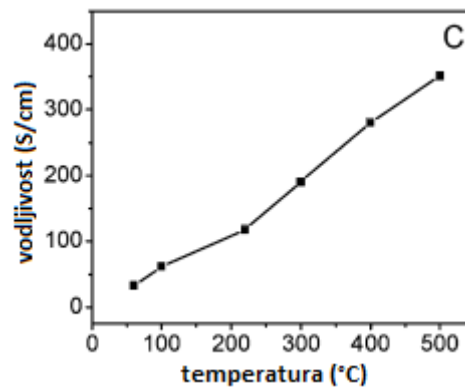
Svojstva grafena koje ga čine izuzetnim za primjenu u tehnici:

- Neprobojnost – ima jako veliku gustoću da niti jedan atom ne može proći kroz njega
- Čvrstoća – jedan sloj grafena je 100 do 200 puta čvršći od željeza
- Izrazito mala debljina – grafen je najtanji materijal (debljina jednog atoma, što je revolucionarno otkriće)
- Električna vodljivost – grafen vodi struju čak i bolje od bakra
- Toplinska vodljivost – grafen ima najbolju toplinsku vodljivost
- Rastezljivost – grafen se može rastegnuti i do 20%
- Prozirnost – struktura grafena omogućuje 97.7% protok svjetlosti
- Nereaktivnost – veoma otporan na mnoge kiseline jer mu PH vrijednost nije alkalna

Grafen već duže vrijeme nazivamo "herojem" među materijalima, no čini se kako je svijet sve njegove kvalitete tek nedavno počeo razumijevati. Uz to, atomska struktura grafena je toliko fleksibilna da će grafen naći primjenu s fleksibilnim materijalima kao što su guma i lateks [13].

Iako trenutno grafen nije toliko ekonomičan kako bi zamjenio neke konvencionalne vodiče struje, pretpostavlja se da će u budućnosti postati cjenovno prihvatljiv.

Na slici 4.3. je prikazana ovisnost vodljivosti uzoraka grafena o temperaturi, gotovo da je linearna ovisnost vodljivosti o temperaturi, što ga čini jako poželjnim u elektrotehnici.



**Slika 4.3.** Ovisnost vodljivosti uzoraka grafena o temperaturi [14]

Mnogi znanstvenici su bili šokirani kad su otkrili da grafen postoji u slobodnoj formi. Bilo je uobičajeno mišljenje tridesetih godina 20-tog stoljeća da grafen, kao tanak materijal mora biti jako nestabilan te da bi ga velike temperaturne razlike sigurno uništile.

Što se tiče Hrvatske, najveći broj istraživača djeluje u prirodnim znanostima i to na Institutu Ruđer Bošković, na Institutu za fiziku i na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, sve u Zagrebu, dok su projekti tehničkih znanosti po raznovrsnosti tema, broju istraživača i ostvarenoj suradnji s inozemnim skupinama znatno skromniji. Za pozdraviti je i organizirano povezivanje znanstvenika unutar tzv. hrvatske nano-mreže [2].

Grafen je izuzetno raznolik materijal i može se kombinirati s drugim elementima (uključujući metale i plinove) kako bi se dobili materijali sa superiornim svojstvima. Globalno tržište grafena dostiglo je 9 milijuna dolara do 2012. godine, najveći dio potražnje istraživanja i razvoja su u područjima elektronike, spremnika energije, poluvodiča i kompozitnih materijala.

#### **4.1.1. Primjena grafena u baterijama**

Baterije su prešle veliki put što se tiče tehnološkog napretka, od prve inačice baterije, tj. Voltinog stupa, preko prvih komercijalnih baterija upitne čvrstoće (podložne pucanju i curenju elektrolita) i energetske neučinkovite, pa sve do današnjih baterija koje su čvrste i prihvatljivo energetske učinkovite.

Primjerice današnje baterije su mnogostruko manje i energetski učinkovitije, brže se pune, sadrže više energije i imaju veći vijek trajanja nego baterije prije 30 godina.

Tehnologija grafenskih baterija ima sličnu strukturu kao i tradicionalne (konvencionalne) baterije jer imaju dvije elektrode i otopinu elektrolita za olakšavanje prijenosa iona. Glavna razlika između tradicionalne baterije i grafenske baterije je u sastavu jedne ili obje elektrode. Promjena prvenstveno je na katodi, ali ugljikovi alotropi se mogu iskoristiti i na anodi. Katoda u tradicionalnoj(konvencionalnoj) bateriji je potpuno sastavljena od čvrstih materijala, dok kod grafenske baterije katoda je sastavljena od kompozitnog hibridnog materijala koji se sastoji od čvrstog metala i grafena.

Ovisno o primjeni baterije, količina grafena može varirati u smjesi baterije. Količina ugrađenog grafena u elektrodu općenito ovisi o zahtjevima izvedbe i temelji se na postojećoj učinkovitosti i/ili slabostima prethodno ugrađenog čvrstog materijala.

Pravi proboj grafenske baterije su ugrađene hibridne grafen-litij-ionske kemikalije u katode litij-umpornih stanica. Ne postoje čiste grafenske elektrode u grafenskoj bateriji, već se mnoge elektrode izrađuju na bazi grafena i rade na sličan način kao tradicionalne baterije. Njihove performanse poboljšavaju se dodavanjem grafena na elektrodu.

Općenito, anorganski bazirane elektrode imaju ograničenja koja su tipična: površina, gustoća, kapacitet, vrijeme ciklusa, vodljivost ili kapacitet. Kako je grafen svestrana molekula s mnogim jedinstvenim i poželjnim svojstvima, može se koristiti za mnoge primjene jer za njega ne vrijedi "jedan ključ za sve brave" ili "jedna veličina za sve".

Grafen se koristi za poboljšanje mnogih dragocjenosti, koje su već prisutne kod tradicionalnih materijala, ali također pomaže u prevladavanju ograničenja baterije, što dovodi do povećanih performansi ili vijeka trajanja baterije.

Znanstvenici predviđaju da će litijeve baterije izgrađene od grafene imati čak 10 puta veći kapacitet te da će punjenje tih baterija biti rjeđe i kraće i vijek trajanja će biti znatno dulji u usporedbi s današnjim baterijama.

Iako postoje neke vrste baterija koje mogu pohraniti veliku količinu energije, one su jako velike, teške i gube polako energiju. Nasuprot baterijama su kondenzatori, koji se mogu brzo puniti i prazniti, ali zadržavaju mnogo manje energije od baterije.

Uporabom grafena u ovom području postiže se mogućnost većeg skladištenja energije, vremenski bržeg ciklusa punjenja baterije, po dosta pristupačnoj cijeni. Kapacitet kondenzatora i baterije ovisi o permeabilnosti vakuma  $\epsilon_0$ , relativnoj permeabilnosti  $\epsilon_r$ , površini  $S$ , udaljenosti između ploča  $d$  kao što je prikazano u formuli (2-1).

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (2-1)$$

Veća površina znači bolje pohranjivanje elektrostatičkog naboja. Ovo se postiže tako da se kondenzatorske ploče umjesto premazivanjem aktivnim ugljenom, premazuje grafenom jer ima veću aktivnu površinu. Uz to superkondenzatori na bazi grafena koristeće njegovu malu masu, elastičnost i čvrstoću.

Na slici 4.4. je prikazana grafenska baterija, ona bi imala prednosti baterije (veliki kapacitet) i superkondenzatora (brzo punjenje), ali ne bi imala mane koje pojedinačno imaju klasična litij-ionska baterija (sporo punjenje) i superkondenzator (mali kapacitet).



**Slika 4.4.** Prednosti grafenske baterije nad konvencionalnom baterijom i superkondenzatorom [16]

## 4.2. Fuleren

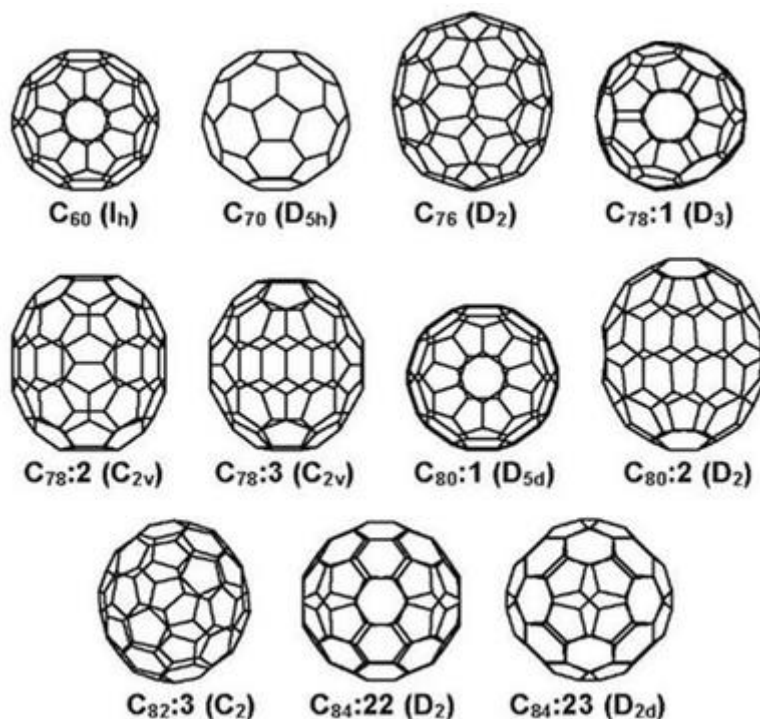
Fuleren (eng. Buckminsterfulleren, fullerene) je niz šupljih molekula grafita koji sačinjavaju kavez ili cilindar (ugljikove nanocijevi). 1985. britanski kemičar Harold W. Kroto, američki kemičar i fizičar Richard E. Smalley i američki kemičar Robert F. Curl su otkrili prvi fuleren.

Fuleren je dobio ime po američkom arhitektu Richardu Buckminsteru Fulleru zbog velike sličnosti s njegovim projektom geodezijske kupole kao što je prikazano na slici 4.5.



**Slika 4.5.** Struktura fulerena

Fuleren je pronađen u pokusu u kojemu se koristio laser za isparavanje grafitnih štapova u atmosferi od helijevog plina. Ta prva molekula fulerena sastojala se od 60 ugljikovih atoma, u 12 peterokuta i 20 šesterokuta. 1996. godine pronalazači fulerena Harold W. Kroto, Richard E. Smalley i Robert F. Curl su dobili Nobelovu nagradu za svoje izuzetno postignuće [17]. Pošto je prva molekula fulerena imala 60 ugljikovih atoma, označena je kao  $C_{60}$ , pored te molekule, široko se koristi i  $C_{70}$  koja ima 70 ugljikovih atoma. Postoje i druge molekule fulerena koje imaju različit broj ugljikovih atoma kao što je prikazano na slici 4.6., ali one se jako rijetko koriste.



**Slika 4.6.** Primjeri izomera fulerena [18]

Zbog svoje jedinstvene građe i svojstava stabilnosti i čvrstoće, u budućnosti se očekuje višestruko veća primjena fulerena, nego što je to sada, a primjenjivat će se kao maziva, katalizatori, supravodiči, otopine, te u medicini.

#### **4.2.1. Primjena fulerena u nanotranzistorima**

Izumom istosmjernje struje i radija, svijet je počeo upoznavati nove načine prijenosa informacije i energije. Još od tada, svijet je tragao na mnogo načina za tehnologijama koje će omogućiti učinkovitiji prijenos informacija i energije.

Izumom vakuumske cijevi (triode) 1904. godine od strane britanskog znanstvenika John Ambrose Fleminga omogućen je prijenos informacija na velikim udaljenostima te je time nagovještena nova era u telefoniji i radiotehnici. Prva vakuumska cijeva sadržila je zagrijanu katodu koja je emitirala elektrone te je imala anodu. Iako je značila mnogo tadašnjim znanstvenicima, vakuumska cijev je bila krhka naprava podložna kvarovima i trošila je znatnu količinu energije.

Austro-ugarski, a kasnije američki fizičar Julius Edgar Lilienfeld 1925. godine je podnio zahtjev za patentiranjem prvog tranzistora, koji je trebao biti čvrsta zamjena za triodu. Pošto nije objavio nijedan istraživački članak o tome i pošto nije imao radne prototipe koji bi dokazali praktičnu primjenu njegovih ideja i obzirom da tehnologija još nije bila dovoljna uznapredovala za širu primjenu, nisu se dogodila dalja istraživanja i razvoj tranzistora.

Tek otkrićem prvog germanijevog bipolarnog tranzistora s efektom polja 1947. godine od strane američkih znanstvenika Johna Bardeena, Williama Bradforda Shockleya i Waltera Housera postalo je jasno mnogim znanstvenicima da ovo otkriće je revolucionarno te će donijeti prekretnicu u svijetu elektronike.

Otkrićem prvog silicijskog tranzistora s efektom polja 1954. godine i otkrićem prvog MOSFET-a (metal-oksid-poluvodič tranzistor s efektom polja) 1959. godine postalo je i na mnogo većoj razini moguće iskoristiti svojstva tranzistora. Nakon ovih otkrića uslijedio je ubrzani razvoj poluvodičke tehnologije te su nastale nove vrste tranzistora.

Tehnološkim napretkom na polju nanotehnologije mnogi znanstvenici su pokušavali primijeniti elemente nanotehnologije i na polju elektrotehnike, napose elektronike.

Konvencionalni MOSFET sastoji se od dva p-n spoja koji su smješteni neposredno uz područje poluvodiča kontroliranog upravljačkom elektrodom (eng. Gate). Nosioći naboja (elektroni) ulaze u strukturu kroz uvod (S), a izlaze kroz odvod (D).

Razina napona na upravljačkoj elektrodi (G) regulira koliko će nosioca proći, tj. naponom na upravljačkoj elektrodi (G) regulira se struja tranzistora.

Za rad tranzistora važni parametri su:

- napon uvoda  $V_S$ , napon odvoda  $V_D$ , napon upravljačke elektrode  $V_G$ , napon odvod/uvod (napon između odvoda i uvoda)  $V_{DS}$ , napon praga  $V_T$ .
- struja uvoda  $I_S$ , struja odvoda  $I_D$ , struja upravljačke elektrode  $I_G$ , struja odvod/uvod  $I_{DS}$

Napon praga  $V_T$  je napon pri kojemu tranzistor provede struju, ali uvjet je da napon upravljačke elektrode  $V_G$ , a u nekim izvorima navodi se napon upravljačka elektroda/uvod  $V_{GS}$  bude jednak ili veći od napona praga  $V_T$ . Tada tranzistor provede struju između uvoda i odvoda.

Obično kod germanijevih tranzistora napon praga  $V_T$  iznosi 0,3 V, dok kod silicijevih tranzistora iznosi 0,7 V. Tranzistor se može koristiti kao sklopka ili kao pojačalo.

Konstantnim naponom upravljačke elektrode  $V_G$  i promjenjivim naponom odvoda  $V_D$  strujno-naponska karakteristika  $I_D$ - $V_D$  tranzistora može se odrediti za različite napone upravljačke elektrode  $V_G$ .

Iako su istraženi brojni uređaji temeljeni na netaknutim filmovima s fulerenom  $C_{60}$ , do danas predložene primjene u elektronici koriste fuleren  $C_{60}$  u kombinaciji s odabranim polimernim kompozitima koji imaju dovoljno dobru vodljivost.

Ovakav  $C_{60}$  polimer pokazao je da dolazi do vrlo brzog fotoinduciranog prijenosa elektrona s polimera na obližnju molekulu  $C_{60}$ , stvarajući na taj način pokretnu šupljinu (prazninu) na polimernoj okosnici te tako stvarajući  $C_{60}$  anion [19].

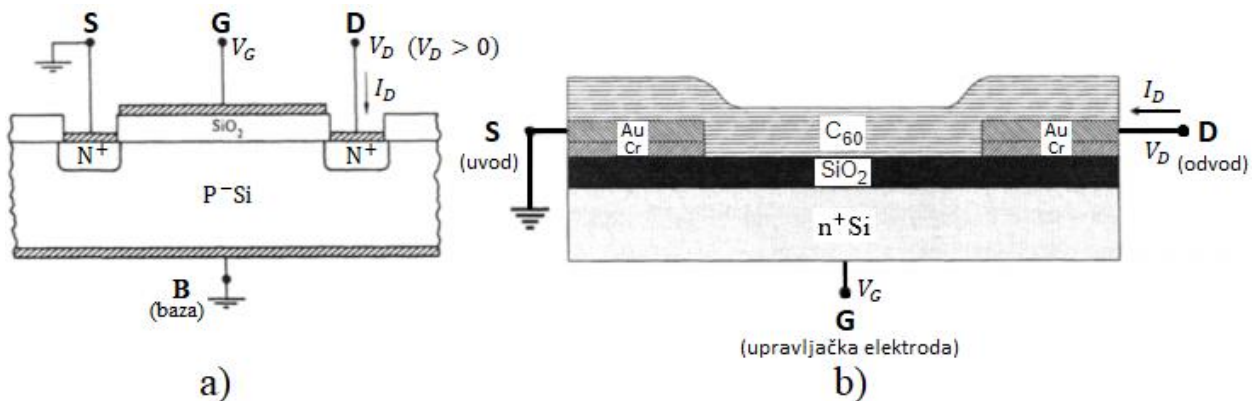
Većina uređaja baziranih na fulerenu  $C_{60}$  nestabilna je u zraku zbog difuzije (širenja, rasprostiranja) i fotodifuzije dioksida u velika intersticijska (pukotine, praznine) mjesta krutine fulerena.

Kada uređaji od polimera  $C_{60}$  budu potpuno spremni biti korišteni u široj primjeni, morat će biti premazani premazima koji su otporni na kisik, u suprotnom dolazi do korozije (trošenja) materijala.

Ali ovo je standardno već u industriji, pa ne postoji tehničkih problema u uporabi ovakvih materijala i uređaja [19].

Fulereni su danas primjenjuju u ispravljačkim diodama sa strukturom metal/ $C_{60}$ /metal i u mnogim vrstama tranzistora, kao što su tranzistori s efektom polja (eng. FET), MOSFET-ima (eng. Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) kao i u fotorefraktivnim i fotonaponskim uređajima. Na slici 4.7. prikazan je presjek strukture konvencionalnog n-kanalnog MOSFET-a i MOSFET-a koji je baziran na  $C_{60}$  fulerenu.

Na slici MOSFET-a na bazi fulerena  $C_{60}$  prikazano je da visoko dopiran silicij n-tipa zauzima mjesto upravljačke elektrode, a sloj  $SiO_2$  debljine  $\sim 30\text{-}300\text{ nm}$  ima ulogu oksida, dok film fulerena ima ulogu poluvodiča.



**Slika 4.7.** Presjek strukture tranzistora s efektom polja (eng. FET, field-effect transistor):

- a) Konvencionalni MOSFET (eng. Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) na bazi silicija [1]
- b) MOSFET na bazi Fulerena  $C_{60}$  [20]

Kada se narine određeni pozitivni napon na upravljačku elektrodu, struja odvoda se povećava, što ukazuje na to da se u blizini spoja fuleren-izolator formira vodljivi kanal.



Ovime je dokazano da su MOSFET-i na bazi fullerena n-kanalni uređaji, što je u skladu sa stvaranjem aniona u kemijskim reakcijama.

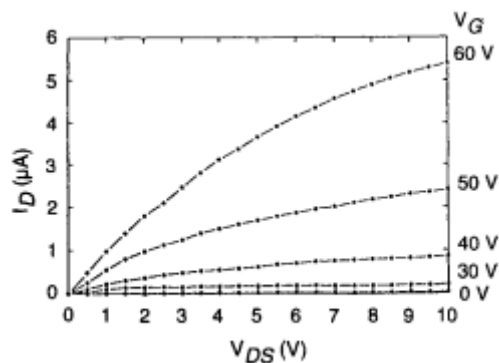
N-kanalni MOSFET na bazi fullerena su izloženi problemima s kojima većina danas istraženih organskih materijala ne suočava se jer su oni obično p-tipa.

Pokretljivost nosioca naboja izlaganjem kisiku se ubrzano pogoršava, zbog toga što se prijenos naboja u MOSFET-ima na bazi fullerena omogućuju elektroni, a ne praznine, što je uobičajeno u većini MOSFET-a na bazi organskih materijala. Nasuprot izlaganju kisiku, kad se izloži dušičnim plinovima MOSFET na bazi fullerena, svojstva se ne pogoršavaju.

Prema tome može se reći da molekule kisika djeluju kao zamke elektrona u čvrstoj rešetki molekule.

Utvrđeno je da obrada površine sa smjesom TDAE (tetrakis-dimetilamino-etilen) prije taloženja filma smanjuje napon prag spomenutog tranzistora, povećava pokretljivost nosioca naboja uređaja u vodljivom kanalu te sužava širinu barijere.

Na slici 4.8. je prikazana strujno-naponska karakteristika MOSFET-a na bazi fullerena  $C_{60}$ .



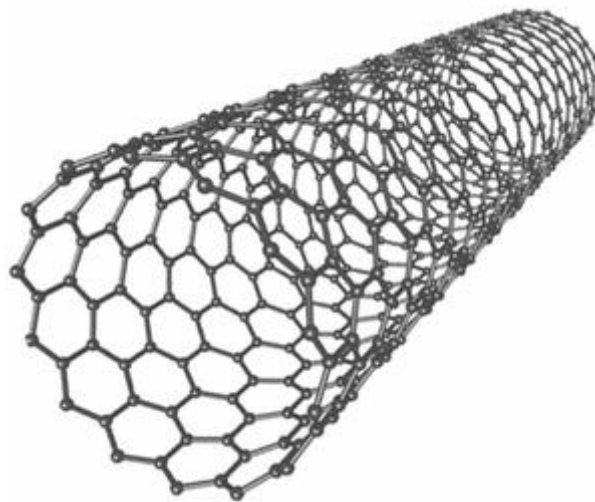
**Slika 4.8.** Strujno-naponska karakteristika n-tipa MOSFET-a na bazi fullerena, za različite napone upravljačke diode [20]

Prema slici je prikazano da odnosi veličina napona odvod-uvod i struje odvoda su neproporcionalne, jer promjenom napona za npr. 20 V, s 40 na 60 V, struja se poveća s 1 na 5,5  $\mu A$ , što je neznatna promjena za rad MOSFET-a na bazi fullerena  $C_{60}$  u elektronici.

Sve u svemu, elektronička svojstva MOSFET-a na bazi fulerena  $C_{60}$  pokazuju snažnu sličnost s amorfnim poluvodičima. Ova tehnologija ima potencijala, ali zahtjeva opsežna istraživanja, kako bi se došlo do stvarnog napretka.

### 4.3. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi još nazivane buckycijevi (eng. CNT, carbon nanotubes, buckytubes) su šuplje cijevi sastavljene od atoma ugljika. Ugljikove nanocijevi su alotropske modifikacije ugljika s cilindričnom nanostrukturom kao što je prikazano na slici 4.9.



**Slika 4.9.** Struktura ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi imaju izvanredna električna, mehanička i kemijska svojstva. Ovisno o svom rasporedu veza atoma ugljika i specifičnom promjeru, nanocijevi mogu biti metali ili poluvodiči. Ugljikove nanocijevi imaju visoke omjere stranica (vrijednosti duljine i promjera) obično iznad  $10^3$ , duljine do 1 milimetara ( $10^6$  nm) s promjerom od oko 1 nanometra do desetaka nanometara. Ova jedinstvena jednodimenzionalna struktura i svojstva daju ugljikovim nanocijevima ogroman potencijalom u primjeni.

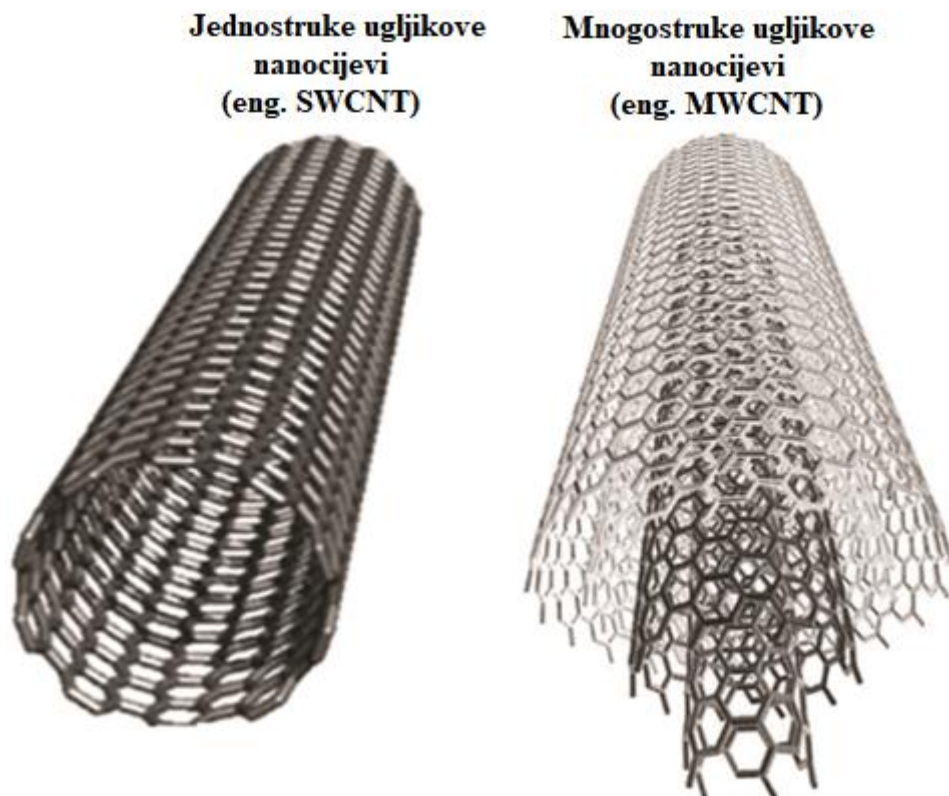
Iako su prve molekule fulerena otkrivene 1985. godine, tek 1991. godine je japanski znanstvenik Sumio Iijima otkrio tvari koje je opisao "iglaste ugljikove cijevi u prirodi" te je time svijet upoznao s ugljikovim nanocijevima.

Spomenute ugljikove nanocijevi su bile mnogostruke ugljikove nanocijevi (eng. MWCNT, multi-wall carbon nanotubes), te su bile sintetizirane metodama lučnog pražnjenja.

1993. godine, dva tima istraživača, tim Iijime i Toshinarija Ichihashija, te tim Donalda Stimsona Bethunea i njegovim kolegama iz IBM-a, radili su zajedno te sintetizirali su jednostruku ugljikovu nanocijev (eng. SWCNT) koristeći lučno pražnjenje katalizirano prijelaznim metalom. Iste godine Sumio Iijima i Toshinari Ichihashi su objavili članak "Ugljikove nanocijevi s jednom ljuskom promjera 1 nm" ("Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter").

Prema broju slojeva ugljikove nanocijevi mogu biti:

- Jednostruke(jednoslojne, eng. SWCNT, single-wall carbon nanotubes)
- Mnogostruke(mnogoslojne, eng. MWCNT, multi-wall carbon nanotubes)



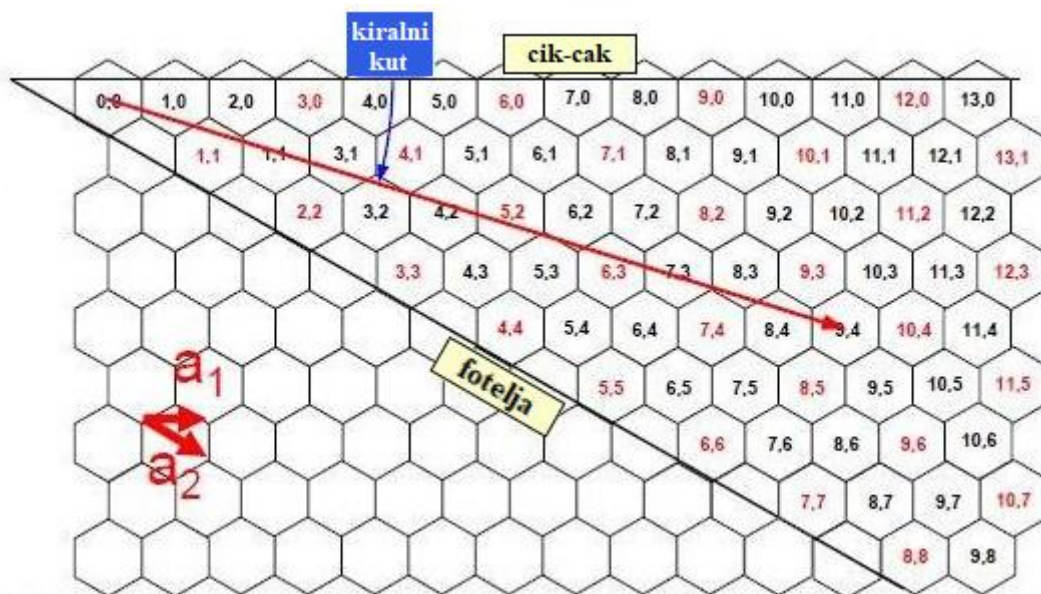
**Slika 4.10.** Podjela nanocijevi prema broju slojeva [21]

Ovisno o cilindričnoj strukturi nanocijevi, postoje tri različita oblika jednoslojne ugljikove nanocijevi:

- u obliku fotelje (eng. Armchair)
- kiralne (eng. Chiral, asimetrična na takav način da se struktura i njena zrcalna slika ne mogu preslikati)
- u obliku cik-cak (eng. Zigzag)

Strukturu jednoslojne ugljikove nanocijevi karakterizira par indeksa  $(n, m)$  koji opisuju kiralni vektor i izravno utječu na električna svojstva nanocijevi. Broj jediničnih vektora u kristalnoj rešetki saća grafena u dva smjera određen je cijelim brojevima  $n$  i  $m$ .

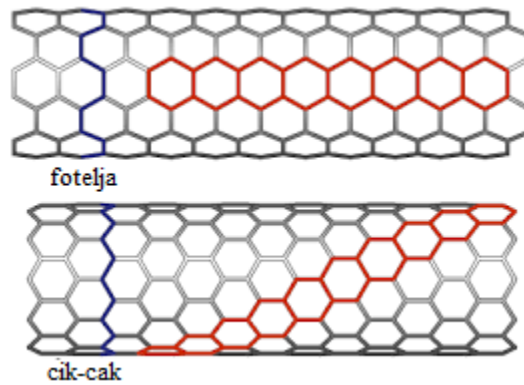
Indeksi pojedinih oblika nanocijevi iznosi: za nanocijev oblika fotelja iznosi  $(n, n)$ , za nanocijev oblika cik-cak iznosi  $(n, 0)$ , za nanocijev kiralnog oblika iznosi  $(n, m)$  kao što je prikazano na slici 4.11.



**Slika 4.11.** Ovisnost oblika ugljikove nanocijevi o kiralnom kutu [22]

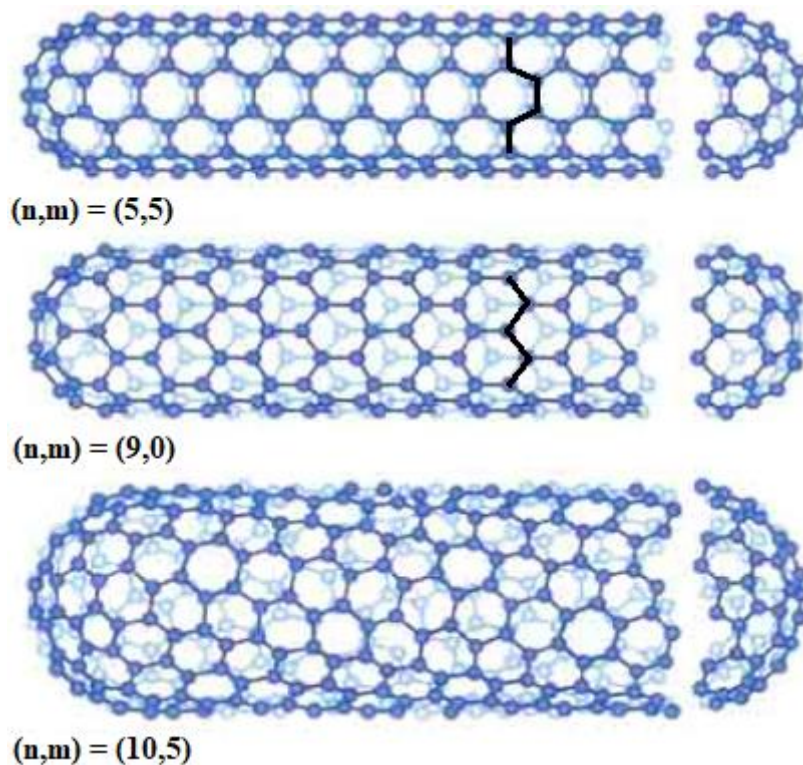
Veza u ugljikovim nanocijevima je  $sp^2$ , pri čemu je svaki atom povezan s tri susjeda, kao u grafitu. Cijevi se stoga mogu smatrati smotanim grafenskim pločama (grafen je pojedinačni sloj grafita). Postoje tri različita načina na koja se list grafena može smotati u cijev, kao što je prikazano na slici 4.11. Struktura nanocijevi može se odrediti vektorom  $(n, m)$ .

Primjerice, kako bi se proizvela nanocijev s indeksima (6,3), list se smota tako da se atom s oznakom (0,0) naloži na onaj s oznakom (6,3). Po redosljedu šesterokuta u strukturi, tj. rasporedu šesterokuta oko opsega nanocijevi može se odrediti u kakvom obliku je nanocijev kao što je prikazano na slici 4.12.



**Slika 4. 12.** Redosljed šesterokuta kao pokazatelj oblika nanocijevi

U primjeni nanocijevi razni su faktori  $n$  i  $m$  nanocijevi, ali najčešće su nanocijevi u kiralnom obliku. Na slici 4.13. su prikazane tri nanocijevi, gornja je u obliku fotelje, srednja je u obliku cik-cak, dok je donja u kiralnom obliku. Nanocijevi sa slike koje su u obliku fotelje i u obliku cik-cak imaju visok stupanj simetrije.



**Slika 4.13.** Primjeri oblika nanocijevi s različitim faktorima  $n$  i  $m$  [23]

Ugljikove nanocijevi (eng. CNT) imaju svojstva:

- izuzetnu električnu vodljivost kao metal, ali isto tako mogu biti i poluvodiči
- izuzetnu vlačnu čvrstoću
- dobru toplinsku vodljivost, zbog svoje nanostrukture i čvrstoće kemijskih veza između atoma ugljika
- mogu se kemijski modificirati

Očekuje se da će ova svojstva biti dragocjena u mnogim područjima tehnike, poput elektronike, optike, primjeni kompozitnih materijala, nanotehnologije i drugih primjena.

Ugljikove nanocijevi imaju već spomenutu izuzetnu električnu vodljivost, tj. unutar savršene nanocijevi protjecanje struje skoro je balističko, tj. savršene nanocijevi imaju jako male toplinske gubitke usred protjecanja struje. Rezultat toga je da žica izrađena od nanocijevi može nositi puno više struje od ekvivalentne konvencionalne metalne žice.

S promjerom npr 1,4 nanometra, koji se koristi, nanocijevi su stotinu puta manje od širine vrata silicijskih poluvodičkih uređaja. Kombiniranjem metalnih i poluvodičkih ugljikovih nanocijevi s konvencionalnim materijalima mogu se proizvesti tranzistori, diode i jednostavni logički krugovi.

Slično tome, kombinacijom silicijevih nanožica i ugljikovih nanocijevi s konvencionalnim materijalima mogu se proizvesti eksperimentalni uređaji, poput tranzistora s efektom polja, bipolarnih tranzistora, pretvarača, svjetlećih dioda (eng. LED), senzora, pa čak i jednostavnih memorija.

Glavni izazov za sklopove nanocijevi s nanožicama, kao i za molekularnu elektroniku, jest povezivanje i integriranje ovih uređaja u izvedivu arhitekturu visoke gustoće.

Zbog svojstva ugljikovih nanocijevi da mogu biti poluvodiči i zbog toga što električna vodljivost ugljikovih nanocijevi može učinkovito biti upravljana vanjskim električnim poljem, pogodne su za uporabu kod tranzistora s efektom polja (eng. FET, field-effect transistor). Komplementarni metal-oksid-poluvodič (eng. CMOS) logički sklopovi koji koriste MOS tehnologiju su n i p-tipa te koriste FET-ove.

Uz iznimna mehanička svojstva ugljikove nanocijevi (eng. CNT), također posjeduju spomenutu vrlo visoku električnu vodljivost.

Električna vodljivost pojedinih ugljikovih nanocijevi može se kretati u rasponu između  $10^7$  i  $10^8$  S/m, što je usporedivo s metalima. Vrlo visoka električna vodljivost ugljikovih nanocijevi učinila je da u spoju s visoko izolacijskim materijalima poput polimera, nastanu polimerni nanokompoziti koji mogu voditi struju.

Poboljšanje električne vodljivosti izolacijskog polimera za nekoliko redova veličine postignuto je s vrlo malim opterećenjem (0,021% mase) nanocijevi u polimernim matricama, što je pomoglo u očuvanju ostalih karakteristika izvedbe polimera, kao što su optička prozirnost, niska viskoznost, mehanička svojstva i sl.

Rezultat ovoga je da potražnja ovakvih materijala raste mnogim područjima primjene, kao što su prozirne vodljive prevlake, elektrostatsko bojanje, elektrostatsko rasipanje, te primjena zaštite od elektromagnetskih smetnji [21].

#### **4.3.1. Primjena ugljikovih nanocijevi u kompozitima**

Nanokompozitni materijali ili nanokompoziti su višefazni kruti materijal u kojem jedna od faza ima bar jednu, dvije ili tri dimenzije manje od 100 nm. Ideja nanokompozita je korištenje građevnih blokova dimenzija u nanometarskom rasponu za stvaranje novih materijala s poboljšanim i/ili novim svojstvima.

Pod pojmom nanokompozit pripadaju :

- porozni mediji
- koloidi (sustav dviju ili više faza u kojemu najmanje jedna faza ima čestice dimenzija od 1 nanometra do 1 mikrometra i te čestice se ne mogu odijeliti nijednom metodom filtriranja)
- gelovi (koloid s čvrstom kontinuiranom fazom i raspršenom tekućom fazom)
- kopolimeri (polimer dobiven od više vrsta monomera)

Pored spomenutih, pod pojmom nanokompozit, obično se podrazumijeva čvrsta kombinacija rasute matrice i faze dimenzije nanoskale, razlikuju se u svojstvima zbog različitosti u kemijskom sastavu i strukturi.

Svojstva nanokompozita kao što su mehanička, električna, elektrokemijska, toplinska, katalitička (kemijska), optička značajno će se razlikovati od svojstava materijala (komponentnih materijala) od kojih su sačinjeni nanokompoziti.

Predložena su ograničenja veličine za ove učinke:

- <5 nm za katalitičku (kemijsku) aktivnost
- <20 nm za omekšavanje tvrdog magnetskog materijala
- <50 nm za promjene indeksa loma
- <100 nm za postizanje superparamagnetizma, jačanje mehaničkih svojstava ili ograničavanje kretanja dislokacije (poremećaj koji nastaje na granici između skliznutih i neskliznutih dijelova kristalne rešetke, jednodimenzionalni defekt čvrstog stanja) matrice

Nanokompoziti se dijele na:

- Nanokompozite s metalnom matricom
- Nanokompozite s polimernom matricom
- Nanokompozite s keramičkom matricom
- Magnetske nanokompozite

U nastavku će se opisati svojstva polimernih nanokompozita.

Električna vodljivost polimernih nanokompozita ojačanih ugljikovim nanocijevima ovisi o ovim faktorima:

- vrsti ugljikovih nanocijevi
- omjeru duljine spram promjera
- površinsku funkcionalizaciju
- sadržaj ugljikovih nanocijevi



Za nanokompozit je vrlo važno dobro raspršenje (disperzija) punila unutar matrice. Istodobno je važno stabilizirati raspršenje (disperziju) kako bi se spriječilo ponovno agregiranje punila. Ovi su zadaci posebno vrlo izazovni u slučaju nanopunila jer izuzetno velika površina dovodi do jake sklonost stvaranja aglomerata (kompaktne strukture).

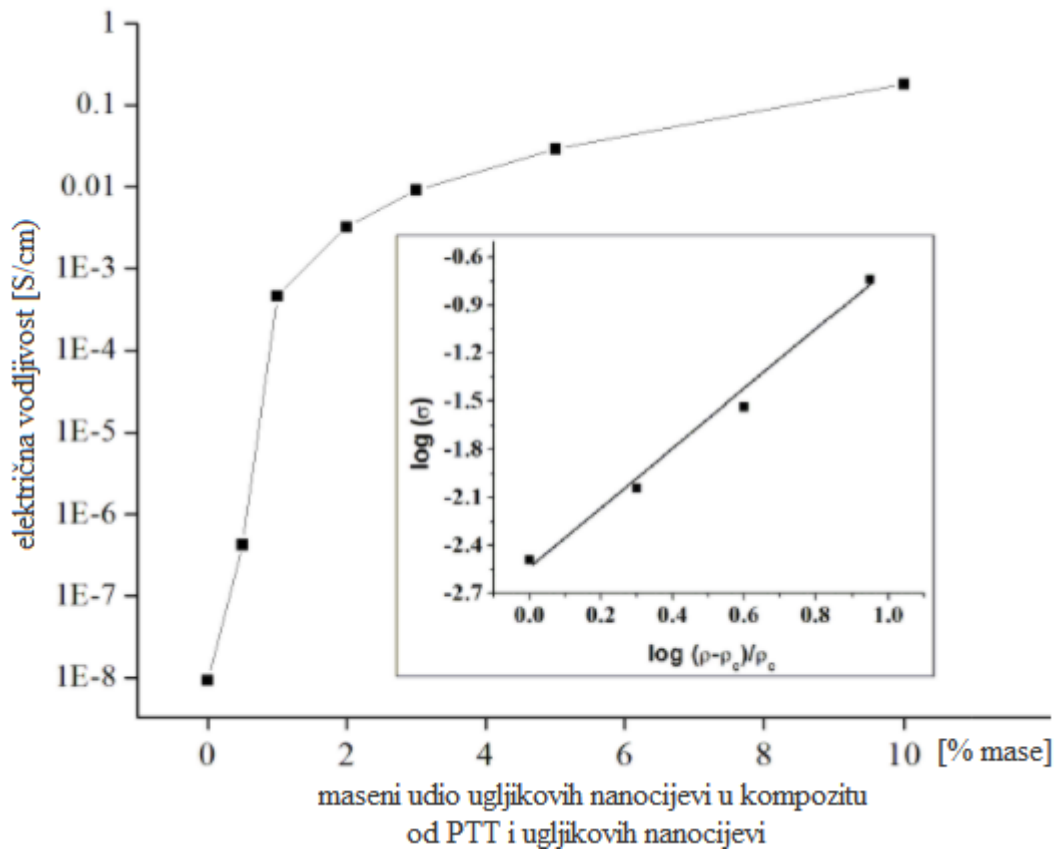
Ugljikove nanocijevi imaju sklonost zbijenju (agregiranju) smjese, što je kod nanokompozita nepoželjna pojava. Za prevladavanje ovog problema korištene su razne tehnike poput uporabe mehaničkog miješanja tijekom proizvodnje nanokompozita ili ultrazvučne obrade. Ovi postupci pridonose raspršivanju ugljikovih nanocijevi, ali najučinkovitiji način rješavanja ovog problema je površinska funkcionalizacija ugljikovih nanocijevi.

Funkcionalizacija površine pomaže u stabilizaciji disperzije jer može spriječiti ponovno zbijenje (agregiranje) nanocijevi, a također dovodi do spajanja ugljikovih nanocijevi s polimernom matricom. Spajanje ugljikovih nanocijevi i polimerne matrice također je vrlo važno za učinkovit prijenos vanjskog naprežanja na nanocijev. Razvijene su razne metode površinske funkcionalizacije ugljikovih nanocijevi koje uključuju funkcionalizaciju skupina defekata, kovalentnu funkcionalizaciju bočnih stijenki, nekovalentnu funkcionalizaciju [21].

Električna vodljivost nanokompozita raste s povećanjem opterećenja na ugljikovoj nanocijevi do kritične koncentracije punila gdje se opaža dramatično povećanje vodljivosti. Ova kritična koncentracija punila naziva se električna koncentracija praga prodiranja.

Pri koncentraciji praga prodiranja, punilo tvori trodimenzionalnu vodljivu mrežu unutar matrice, pa elektron može tunelirati od jednog punila do drugog, te time prevladava visoki otpor izolacijske polimerne matrice.

Prag prodiranja obično se određuje kao karakteristikom vodljivosti kao funkcije masenog udjela mnogostrukih ugljikove nanocijevi u nanokompozitu od politrimetilen tereftalat (eng. PTT, Polytrimethylene terephthalate) i mnogostrukih ugljikovih nanocijevi kao što je prikazano na slici 4.14. [21].



**Slika 4.14.** Karakteristika električne vodljivosti o masenom udjelu ugljikovih nanocijevi u kompozitu od politrimetilen teraftalata(eng. PTT) i ugljikovih nanocijevi [21]

#### 4.4. Dendrimeri

Dendrimeri su radijalno simetrične molekule nanoveličine s dobro definiranom, homogenom i monodisperznom strukturom koja ima tipično simetričnu jezgru, unutarnju i vanjsku ljusku.

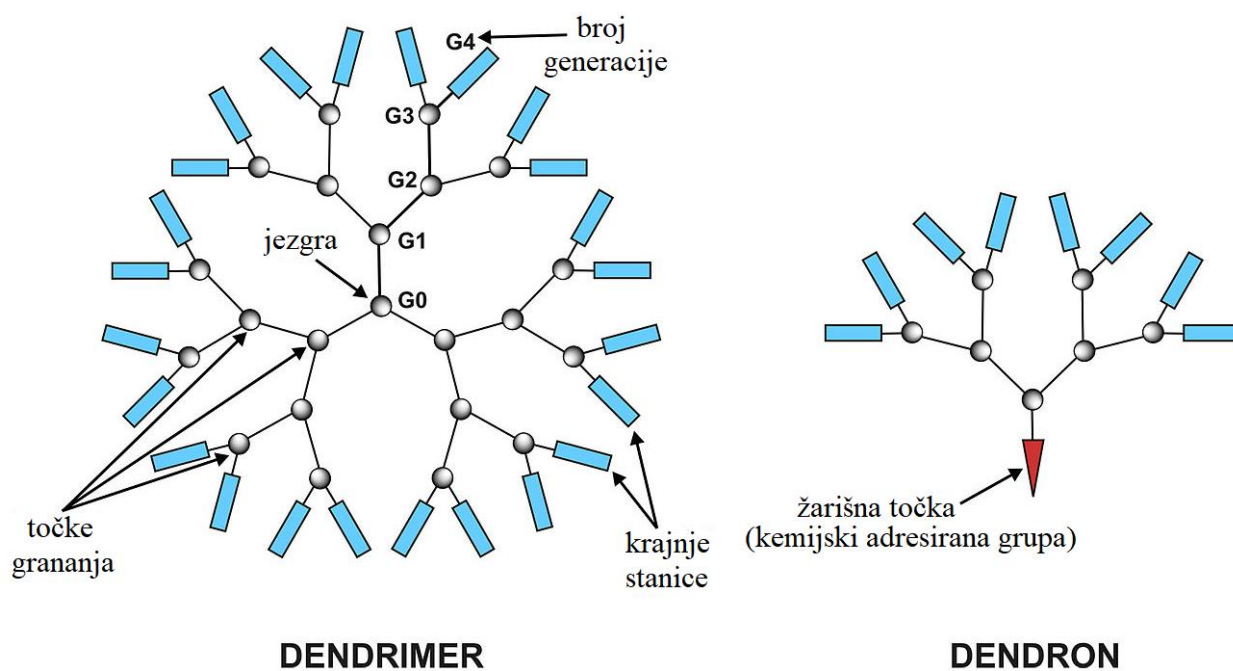
Dendrimeri su razgranate molekule koje imaju strukturu koja se ponavlja. Ime im dolazi od grčke riječi δένδρον (dendron), što u prijevodu znači drvo.

Uz međunarodno prihvaćen pojam dendrimer neki izvori koriste se sinonimima kao što su arborola ili kaskadna molekula.

Dendrimer je tipično simetričan oko jezgre i često ima sferni ili elipsoidni trodimenzionalni oblik. Riječ dendron također se često susreće u literaturi.

Dendron obično sadrži jednu kemijski adresiranu grupu koja se naziva žarišna točka ili jezgra. Kod dendrimera postoji više kemijski adresiranih grupa, uz spomenute dijelove postoje: jezgra, točke grananja, broj generacije (označava nastanak novog izgranka) i krajnje stanice kao što je prikazano na slici 4.15.

Prema slici se može reći da je dendron jedna funkcionalna cjelina dendrimera.



Slika 4.15. Struktura dendrimera i dendrona

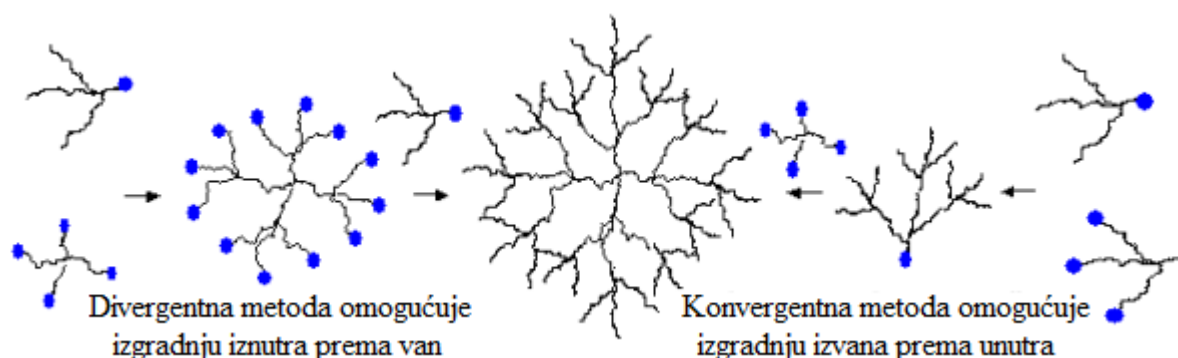
Molekule dendrimera imaju svojstvo da su strukturno savršene. Dendrimeri i dendroni su monodisperzni i obično su vrlo simetrični, sferni spojevi. Polje dendritičnih molekula možemo grubo podijeliti na vrste s niskomolekularnom i visokomolekularnom masom. Vrsta s niskomolekularnom masom uključuje dendrimere i dendrone, a vrsta s visokomolekularnom masom uključuje dendronizirane polimere, hiperrazgranate polimere i polimernu četku (eng. Polymer brush).

Svojstvima dendrimera dominiraju funkcionalne skupine na molekularnoj površini, međutim, postoje primjeri dendrimera s unutarnjom funkcionalnošću.

Dendritička kapsulacija funkcionalnih molekula omogućuje izolaciju aktivnog mjesta, strukture koja oponaša strukturu aktivnih mjesta u biomaterijalima. Također je moguće napraviti dendrimere topivima u vodi, za razliku od većine polimera, funkcionalizacijom njihove vanjske ljuske nabijenim vrstama ili drugim hidrofilnim skupinama. Ostala svojstva dendrimera koja se mogu kontrolirati uključuju toksičnost, kristalnost, stvaranje tekto-dendrimera i kiralnost [2].

Dendrimeri su također klasificirani prema proizvodnji, što se odnosi na broj ponovljenih ciklusa grananja koji se izvode tijekom njegove sinteze. Na primjer, ako se dendrimer napravi konvergentnom sintezom (vidi dolje), a reakcije razgranavanja izvrše se na molekuli jezgre tri puta, rezultirajući dendrimer smatra se dendrimerom treće generacije. Svaka uzastopna generacija rezultira dendrimerom otprilike dvostruko molekularnom težinom prethodne generacije. Dendrimeri veće generacije također imaju izloženije funkcionalne skupine na površini, koje se kasnije mogu koristiti za prilagodbu dendrimera za određenu primjenu [19].

U procesu razvoja dendrimera važne su metode sinteze. Postoje divergentna i konvergentna metoda sinteze dendrimera kao što je prikazano na slici 4.16.



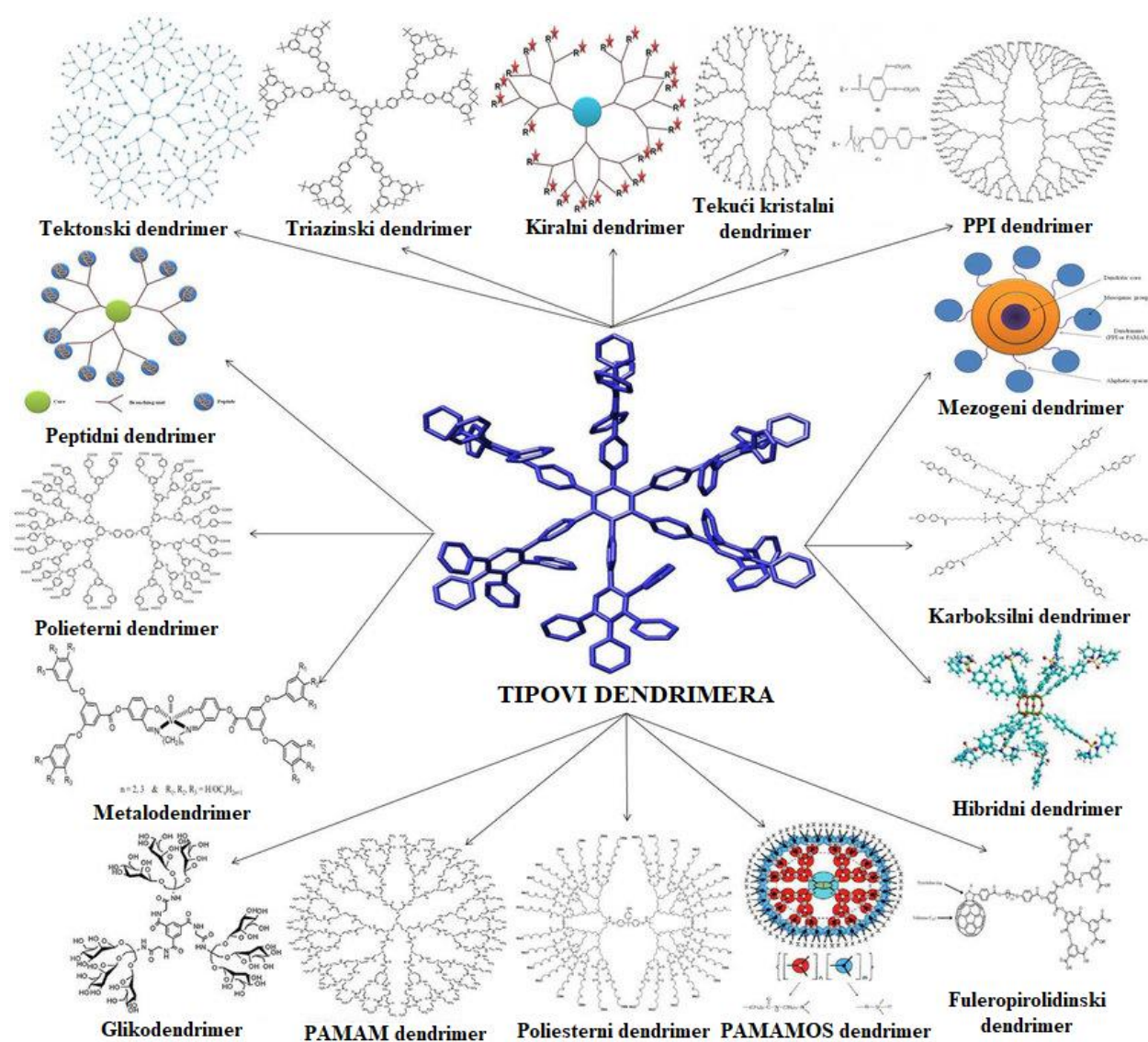
**Slika 4.16.** Divergentna i konvergentna metoda izgradnje dendrimera [24]

Metode sinteze se temelje na dodavanju raznih podjedinica na jezgru, što rezultira savršenom trodimenzionalnom strukturom.

Kod divergentne metode dendrimeri su sastavljeni od multifunkcionalne jezgre koja je produžena prema van nizom reakcija, obično Michaelovom reakcijom. Svaki korak reakcije mora biti dovršen do kraja kako bi se spriječile pogreške u dendrimeru, koje mogu uzrokovati prateće generacije (neke grane su kraće od ostalih).

Takve nečistoće mogu utjecati na funkcionalnost i simetriju dendrimera, ali ih je izuzetno teško pročistiti jer je relativna razlika u veličini između savršenih i nesavršenih dendrimera vrlo mala.

Kod konvergentne metode dendrimeri su građeni od malih molekula koje završavaju na površini kugle, a reakcije se nastavljaju prema unutrašnjosti gradeći se prema unutra i na kraju su pričvršćene na jezgru. Ovom metodom je mnogo lakše ukloniti nečistoće i kraće grane na putu, tako da je konačni dendrimer monodisperzan. Međutim, ovako izrađeni dendrimeri nisu toliko veliki kao oni napravljeni divergentnim metodama, jer se događa zakrčenje zbog steričkih učinaka duž jezgre. Postoje mnogi tipovi dendrimera, na slici 4.17. je prikazano šesnaest tipova dendrimera koji se koriste na područjima nanokemije i nanomedicine.



Slika 4.17. Tipovi dendrimera [24]

Jedan od prvih dendrimera, Newkomeov dendrimer, sintetiziran je 1985. Ova makromolekula je također poznata pod nazivom arborol.

PAMAM (poliamidoaminski) dendrimer je najpoznatiji dendrimer. Jezgra PAMAM-a je diamin (obično etilendiamin), koji reagira s metil akrilatom, a zatim s drugim etilendiaminom, dajući PAMAM generacije 0 (G0).

Uzastopne reakcije stvaraju više generacije koje imaju različita svojstva. Niže generacije mogu se smatrati fleksibilnim molekulama bez značajnijih unutarnjih područja, dok srednje velike (G3 ili G4) imaju unutarnji prostor koji je u osnovi odvojen od vanjske ljuske dendrimera. Vrlo veliki (G7 i veća generacija) dendrimeri mogu se više smatrati čvrstim česticama s vrlo gustim površinama zbog strukture njihove vanjske ljuske. Funkcionalna skupina na površini PAMAM dendrimera idealna je za klik-kemiju (eng. Click chemistry).

Dendrimeri su podijeljeni po generacijama nastanka. Na temelju procesa rasta dendrimera, oni se mogu podijeliti prema njihovom generacijskom broju, kao što su G0, G1, G2, G3, G4 i G5.

U idealnom slučaju, svaki dio dendrimera (jezgra, vanjska i unutarnja ljuska) se može sintetizirati kako bi imao različitu funkcionalnost za upravljanje svojstavima poput topljivosti, vezivanja spojeva za određene primjene i toplinske stabilnosti. Sintetičkim procesima također se može precizno kontrolirati veličinu i broj grana na dendrimeru.

Iako postoje spomenute divergentna i konvergentna metoda sinteze dendrimera, stvarne reakcije sastoje se od mnogih koraka potrebnih za zaštitu aktivnog mjesta, teško je sintetizirati dendrimere bilo kojom metodom. Zbog toga je teško napraviti dendrimer, a i njihova proizvodnja je skupa. Trenutno postoji samo nekoliko tvrtki koje proizvode dendrimere.

Postoje razni dendrimeri, a svaki ima biološka svojstva kao što su polivalentnost, samosastavljanje, elektrostatsko međudjelovanje, kemijska stabilnost, niska citotoksičnost i topljivost. Ova svojstva ih čini dobrim izborom za primjenu u medicini, detaljnije u isporuci lijekova oboljelim stanicama organizma jer se molekule lijeka mogu vezati na površinu dendrimera i njegovih grana.

Dendrimeri se mogu dalje podjeliti u nekoliko tipova, ovisno o njihovom strukturnom rasporedu. Osim PAMAM i PPI dendrimera, razne druge vrste dendrimera nalaze primjenu u isporuci lijekova koje uključuju [25]:

- Tekući kristalni dendrimeri koji se sastoje od mezogenih skupina koje su sposobne pokazati ponašanje mezofaze
- Hibridni dendrimeri koji se sastoje od blok ili kalemljenih polimera u kojima su periferni amini polietileniminskih jezgri monofunkcionalizirani s linearnim polimerima
- Višejezični (eng. Multilingual)dendrimeri koji se sastoje od površine s više kopija određene funkcionalne skupine
- micelarni dendrimeri koji se sastoje od vodotopivih i gusto razgranatih polifenilenskih micela
- Karboksilni dendrimeri koji se sastoje od površinski usidrenih skupina karboksilne kiseline što im daje topljivost u vodi ili polarnim otapalima.

## 5. ZAKLJUČAK

U suvremenom svijetu tehnologija ima ogromnu ulogu u životu čovjeka. Značajnu ulogu u tehnološkim procesima ima i nanotehnologija za koju znanstvenici smatraju da će omogućiti nastanak brojnih novih nanostrukturiranih materijala i njihovih izvedenica s velikim rasponom primjene. Trenutno već postoji čitav niz metoda razvoja nanostrukturiranih materijala koje su prilagođene, ili potpuno nove u odnosu na konvencionalne metode razvoja materijala. Pored elaboriranih primjena grafena u baterijama, ugljikovih nanocijevi u kompozitima, fulerena u tranzistorima i dendrimera u medicini, razvijaju se i planiraju mnoge prilagođene ili potpuno nove primjene na temelju spomenutih nanostrukturiranih materijala. Jedna od tih metoda razvoja nanostrukturiranih materijala su i sol-gel postupci koji obuhvaćaju tehnike tiskanja, valjanja i kemijskog prevlačenja kojima se dobivaju široko korišteni prahovi, tanki filmovi, vlakna i kompoziti. Kod sol-gel postupaka postoji problem u proizvodnji prahova jer nanočestice imaju jako veliku površinsku energiju i teže apsorbiraju raznih stranih čestica i teže sjedinjenju (aglomeraciji). Tu je i problem ekonomičnosti pošto je izrazito privlačno ulagati u tako neistraženo područje tehnike kao što je nanotehnologija. Pretpostavlja se da će proizvodi nanotehnologije biti izrazito prisutni u svakodnevnom životu čovjeka, stoga postoji utrka na tržištu tko će prije razviti materijal poboljšanih i/ili novih svojstava, ekonomičniji u usporedbi s drugim materijalima te koji će biti kako kratkoročno, tako i dugoročno isplativ u masovnoj proizvodnji. Pored spomenutih problema postoji i ekološki problem jer se ne znaju posljedice primjene nanotehnologije na čovjeka, biljni i životinjski svijet. Primjerice, ne znaju se posljedice široke primjene nanoprahova na okoliš i još kontroverznija ideja da se nanorobotima regulira zdravlje čovjeka. Na kraju postoji i etički problem kojega mnogi naglašavaju, a to je, smije li čovjek koristiti nanotehnologiju za modificiranje same temeljne jedinice svog postojanja, a to je DNK jer bi to moglo otvoriti Pandorinu kutiju i moglo bi se s razlogom upitati "što je sljedeće?" Iz spomenutih problema proizlaze veliki zahtjevi u načinu razvoja i pridržavanju propisanih ekoloških mjera primjene nanostrukturiranih materijala kako lokalno, tako i globalno.



## LITERATURA

- [1] Robert E. Pierret: Field Effect Devices: Volume IV (Modular Series on Solid State Devices) Vol. 4., 1983.
- [2] T. Filetin: Primjena nanomaterijala u tehnici, FSB, Zagreb, 2005.
- [3] D. Ilić: Doktorska disertacija – Fononske specifičnosti i termodinamika kristalnih nanostruktura, Prirodno – matematički fakultet, Novi Sad, 2013.
- [4] Prezentacija s Fakulteta elektrotehnike i računarstva Zagreb,  
url:[https://www.ieee.hr/download/repository/Obnovljivi\\_izvori\\_FER%5b1%5d.pdf](https://www.ieee.hr/download/repository/Obnovljivi_izvori_FER%5b1%5d.pdf)  
[pristupljeno kolovoza 2020.]
- [5] L.R. Dalton: "New Center for IT Research", Materials today, Seattle, September 2002., p. 38-41.
- [6] Članak, url: <https://statnano.com/news/65056> [pristupljeno srpnja 2019.]
- [7] Sanjay K. Arora, Alan L. Porter, Jan Youtie, Philip Shapira.: Capturing new developments in an emerging technology: an updated search strategy for identifying nanotechnology research outputs, 2013.  
url:[https://www.researchgate.net/publication/257663195\\_Capturing\\_new\\_developments\\_in\\_an\\_emerging\\_technology\\_An\\_updated\\_search\\_strategy\\_for\\_identifying\\_nanotechnology\\_research\\_outputs](https://www.researchgate.net/publication/257663195_Capturing_new_developments_in_an_emerging_technology_An_updated_search_strategy_for_identifying_nanotechnology_research_outputs) [pristupljeno listopada 2019.]
- [8] Članak, url: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527807024.ch2>  
[pristupljeno lipnja 2019.]
- [9] Majeed A. Shaheed, Falah H. Hussein: Preparation and Applications of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles,  
url: <https://www.omicsonline.org/open-access/preparation-and-applications-of-titanium-dioxide-and-zinc-oxide-nanoparticles-JREAC.1000e109.php?aid=36138&view=mobile>  
[pristupljeno lipnja 2019.]

[10] Prezentacija s Fakulteta elektrotehnike i računarstva Zagreb

url: [https://www.fer.unizg.hr/download/repository/proizvodnja\\_nanostruktura.pdf](https://www.fer.unizg.hr/download/repository/proizvodnja_nanostruktura.pdf)

[pristupljeno lipnja 2019.]

[11] Ashutosh Kumar Shukla: EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials, 2016.

url: [http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/hazu\\_nano1.pdf](http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/hazu_nano1.pdf) [pristupljeno svibnja 2020.]

[12] Članak s Wikipedije,

url: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> [pristupljeno svibnja 2020.]

[13] Članak, url: <http://www.znanostblog.com/grafen-super-materijal-buducnosti/>

[pristupljeno svibnja 2020.]

[14] Haiqun Chen, Marc B. Müller, Kerry J. Gilmore, Gordon G. Wallace, and Dan Li: Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper, 2008.

url: [https://www.researchgate.net/publication/257245149\\_Mechanically\\_Strong\\_Electrically\\_Conductive\\_and\\_Biocompatible\\_Graphene\\_Paper](https://www.researchgate.net/publication/257245149_Mechanically_Strong_Electrically_Conductive_and_Biocompatible_Graphene_Paper) [pristupljeno svibnja 2019.]

[15] Članak, url: <https://www.graphene-info.com/graphene-structure-and-shape>

[pristupljeno svibnja 2019.]

[16] Članak, url: <https://www.graphene-info.com/graphene-batteries> [pristupljeno svibnja 2019.]

[17] Članak, url: <https://www.britannica.com/science/fullerene> [pristupljeno ožujka 2020.]

[18] Akademski članak, [https://www.researchgate.net/figure/The-major-isomers-of-fullerenes-C-60-C70-C76-C78-C80-C82-and-C84Reproduced-by\\_fig2\\_277575175](https://www.researchgate.net/figure/The-major-isomers-of-fullerenes-C-60-C70-C76-C78-C80-C82-and-C84Reproduced-by_fig2_277575175) [pristupljeno ožujka 2020.]

[19] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 1996.

[20] J. Kastner, J. Paloheimo, H. Kuzmany: Electronic Properties of High-Tc Superconductors, 1993., New York

[21] Veena Choudhary, Anju Gupta: Polymer-Carbon Nanotube Nanocomposites, 2011.

url:<https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites> [pristupljeno svibnja 2019.]

[22] Ali Eatemadi, Hadis Daraee, Hamzeh Karimkhanloo, Mohammad Kouhi, Nosratollah Zarghami, Abolfazl Akbarzadeh, Mozhgan Abasi, Younes Hanifehpour & Sang Woo Joo: Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, 2014.

url: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-393>

[pristupljeno lipnja 2020.]

[23] Članak, url: <http://www.personal.reading.ac.uk/~scscharip/tubes.htm>

[pristupljeno kolovoza 2020.]

[24] P. Kesharwani, K. Jain, N. K. Jain: Dendrimer as nanocarrier for drug delivery, 2014.

url:[https://www.researchgate.net/publication/260028945\\_Dendrimer\\_as\\_nanocarrier\\_for\\_drug\\_delivery](https://www.researchgate.net/publication/260028945_Dendrimer_as_nanocarrier_for_drug_delivery) [pristupljeno rujna 2020.]

[25] Akademski članak, url: <https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/dendrimers> [pristupljeno kolovoza i rujna 2020.]

## SAŽETAK

U ovom završnom radu obrađena je tema razvoja i primjene nanostrukturiranih materijala. U uvodu je opisano porijeklo nanotehnologije. Opisan je povijesni razvoj nanotehnologije od početaka, točnije od 1959. godine do danas. Navedene su i objašnjene podjele i svojstva nekih nanostrukturiranih materijala. Nadalje su navedeni i objašnjeni primjeri primjene nanostrukturiranih materijala te njihova svojstva na polju elektrotehnike i medicine. Na kraju su elaborirani problemi koji stoje u daljnjem razvoju i primjeni nanostrukturiranih materijala.

**Ključne riječi:** nanostrukturirani materijali, nanomaterijali, nanotehnologija, grafen, fulereni, nanocijevi, dendrimeri

## ABSTRACT

This final paper deals with the development and application of nanostructured materials. The origin of nanotechnology is described in the introduction. The historical development of nanotechnology from the beginning, more precisely from 1959 to the present, is described. The classification and properties of some nanostructured materials are outlined and explained. Furthermore, examples of the application of nanostructured materials and their properties in the field of electrical engineering and other fields are given and explained.

**Keywords:** nanostructured materials, nanomaterials, nanotechnology, graphene, fullerenes, nanotubes, dendrimers

## ŽIVOTOPIS

Ivan Martin Došen rođen je 27. veljače 1995. u Požegi. Osnovnu školu pohađao je u Trenkovu, u OŠ “Vladimir Nazor” Trenkovo. Nakon završene osnovne škole 2010. upisuje se u Tehničku školu Požega za zanimanje tehničar za računalstvo. 2014. završava srednju školu i polaže državnu mature te upisuje preddiplomski studij elektrotehnike na tadašnjem Elettrotehničkom fakultetu Osijek (sadašnjem Fakultetu elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija). Na drugoj godini studija odabire izborni blok elektroenergetika.

U Osijeku, rujan 2020. godine

---

potpis