



Nanotehnologije

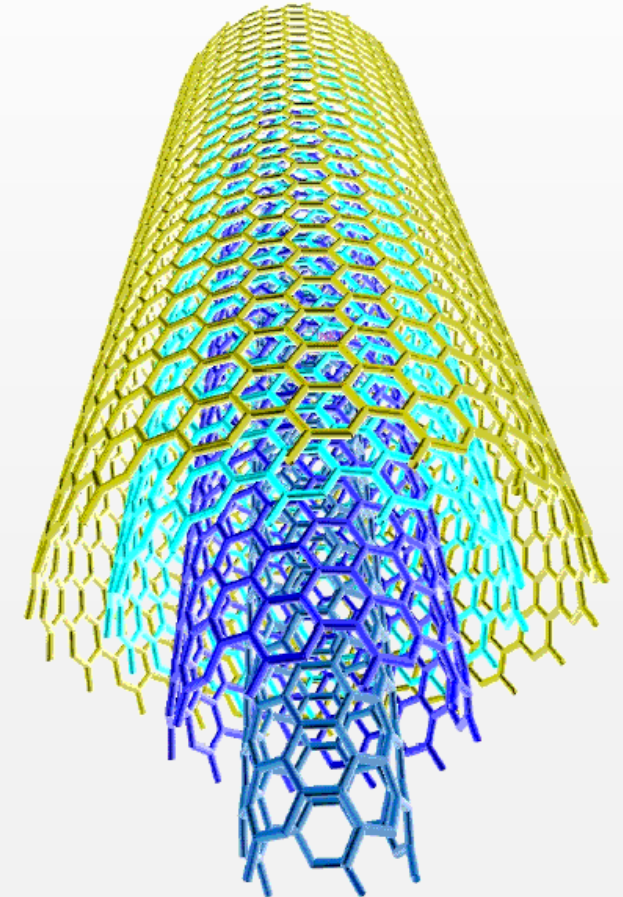


Nanomaterijali *(ugljenični nanomaterijali)*

Vanr. prof. dr Pal Terek
Prof.dr Branko Škorić

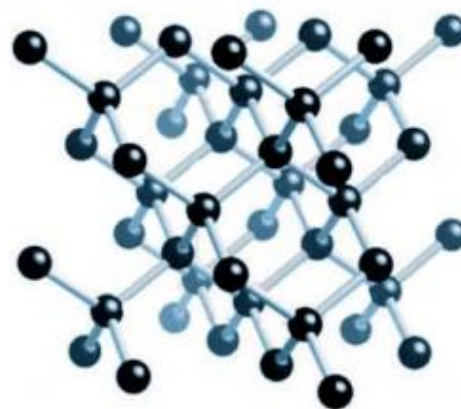
Nanomaterijali i nano oblici materijala

- Grafen
- Nanocevi
- Fulereni
- MXene
- Samosastavljajući materijali
- Nanočestice
- Nanoporozni materijali
- Nanokompozitni materijali različitih vrsta
- Kompozitni materijali od svih navedenih nanomaterijala
- Nano slojevi, atomski slojevi

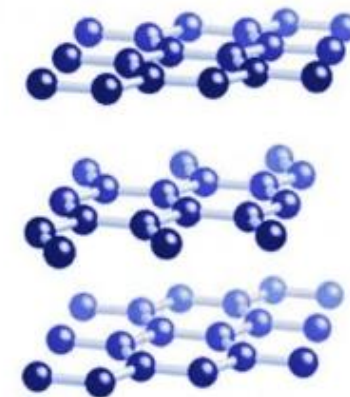


Ugljeni nanomaterijali

Ugljenik je fantastičan hemijski element jer daje veći materijala koji imaju izuzetne mehaničke osobine



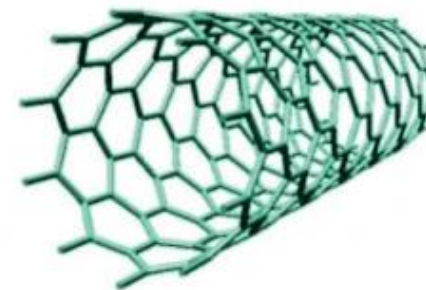
Diamond
(sp^3 hybridized carbon
3D structure)



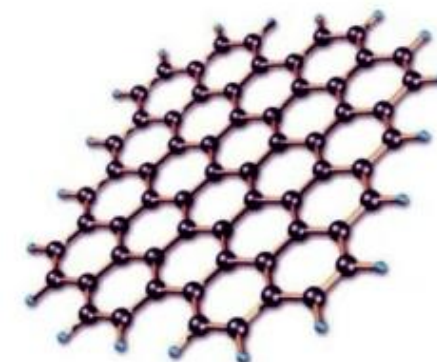
Graphite
(sp^2 hybridized carbon)



Fullerenes
(0D structure)



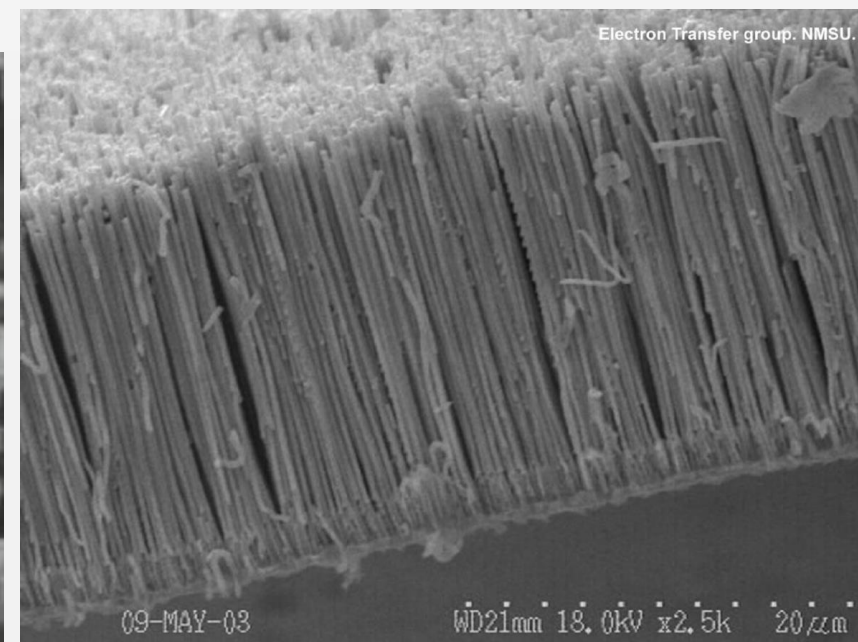
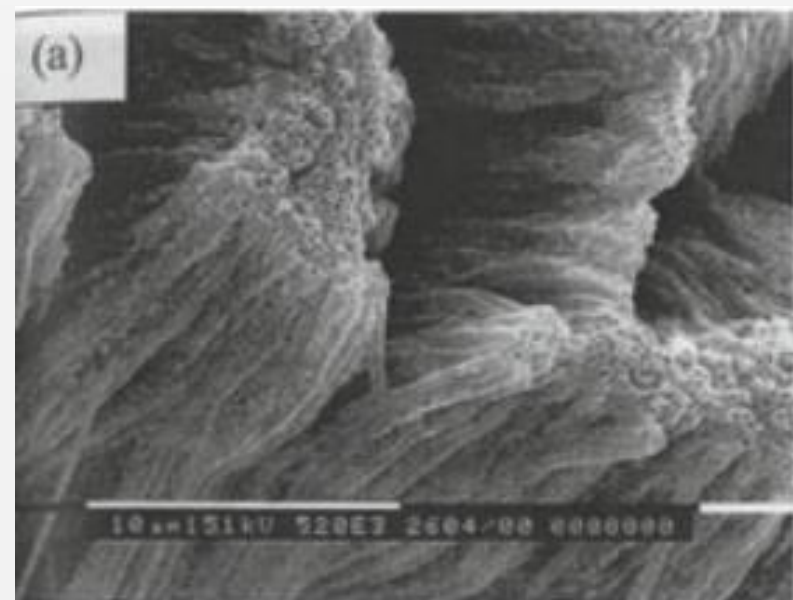
Nanotubes
(2D structure)



Graphene
(1D structure)

Nanocevi (nanotubes)

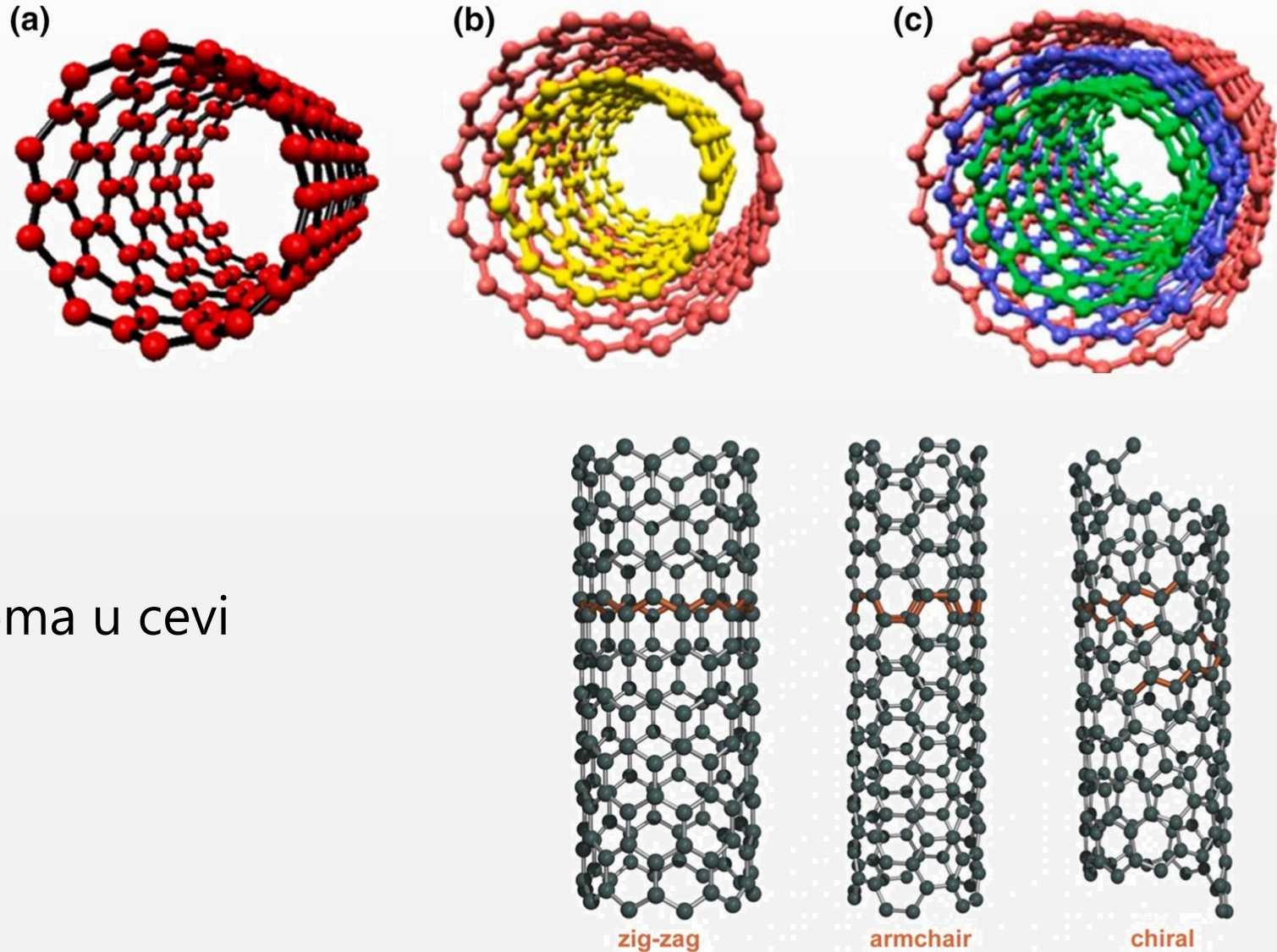
- Nano objekti u obliku cevi prečnika od $>0,4$ nm neograničene dužine (do oko nekoliko mm)
- Skoro jednodimenzioni oblik materijala
- Nanocevi mogu u zidu mogu imati jedan ili više redova atoma
- Jednozide nanocevi su otkrivene 1991.
- Imaju spektar veoma dobrih osobina i ogroman potencijal za primenu u svim oblastima nauke i tehnike



Nanocevi

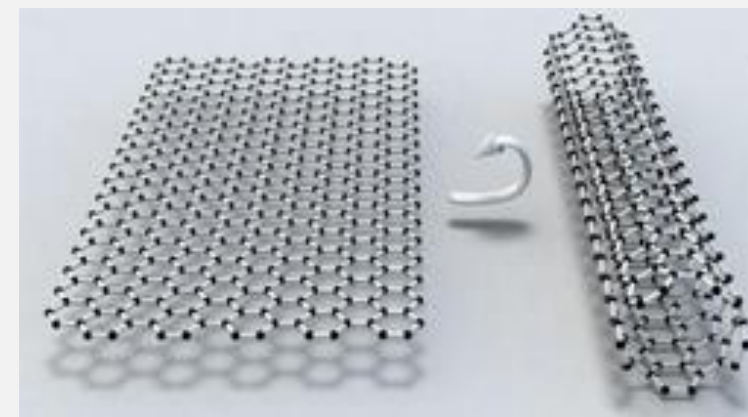
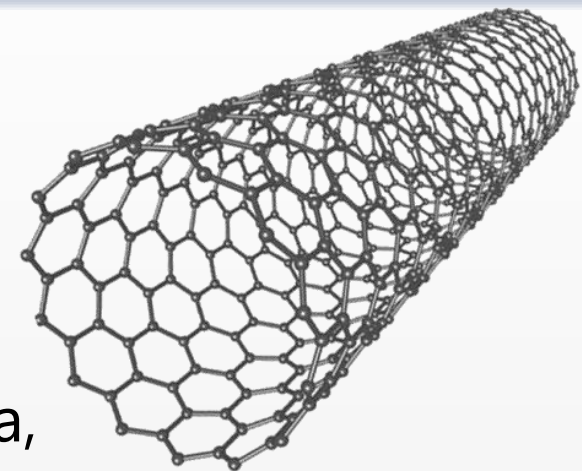
Podela prema:

- hemijskom sastavu
 - Metalne,
 - Neorganske (Ti-O, Ba-Ti, BN, Ge)
 - Ugljenične
- Broju pojedinih zidova
 - Jednozidne (SWCNT)
 - Višezidne (MWCNT)
 - Smotane (urolane)
- atomskoj strukturi, slaganju atoma u cevi
 - Cik-cak
 - Simetrične
 - Zavojne (Helikoidne)



Ugljenične nanocevi

- Ugljenične nanocevi - *eng. Carbon nanotubes (CNT)*
- Sastoje se od savršenih listova grafena savijenih u cev
- Prečnik CNT cevi su od 0,4-3nm, dužine od nekoliko μm do mm
- Atomi C se heksagonalno raspoređuju sa sp^2 i sp^3 hibridnim vezama, osim u kaloti na čelu gde sa pentagonima
- Što je prečnik nanocevi manji to je veća količina sp^3 veza



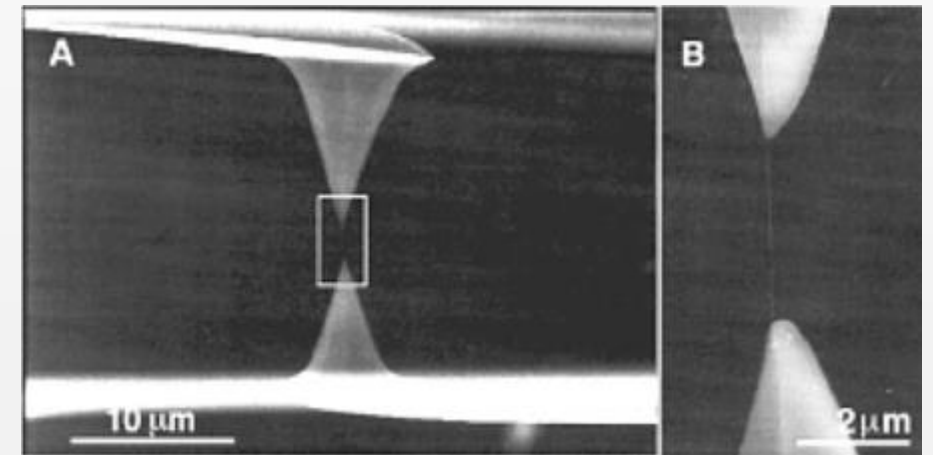
Ugljenične nanocevi

Osobine

- Materijal praktično bez grešaka, čvrstoća dostiže teorijsku
- Veoma visoka čvrstoća (11-63 GPa), krutost i tvrdoća – **Najbolji poznati materijal**

Material	E (GPa)	σ (GPa)	Density (g/cm ³)
MWCNT	1200	150	2.60
SWCNT	1054	150	–
Steel	208	0.4	7.80
Wood	16	0.008	0.60
Epoxy	3.5	0.005	1.25

E Young's modulus, σ Tensile strength, *GPa* Giga Pascal, *MWCNT* multiwalled carbon nanotubes, *SWCNT* single-walled carbon nanotubes



- Prilikom kidanja višezidih često se desi da pukne samo spoljašnja cevčica a unutrašnje ostanu netaknute

Ugljenične nanocevi

- Visoka toplotna provodljivost u pravcu ose a niska u pravcu normalnom na cev
- Visoka električna provodljivost
- Mala specifična gustina
- Stabilne na vazduhu do 750° C, a u inertnim atmosferama do 1500-1800° C

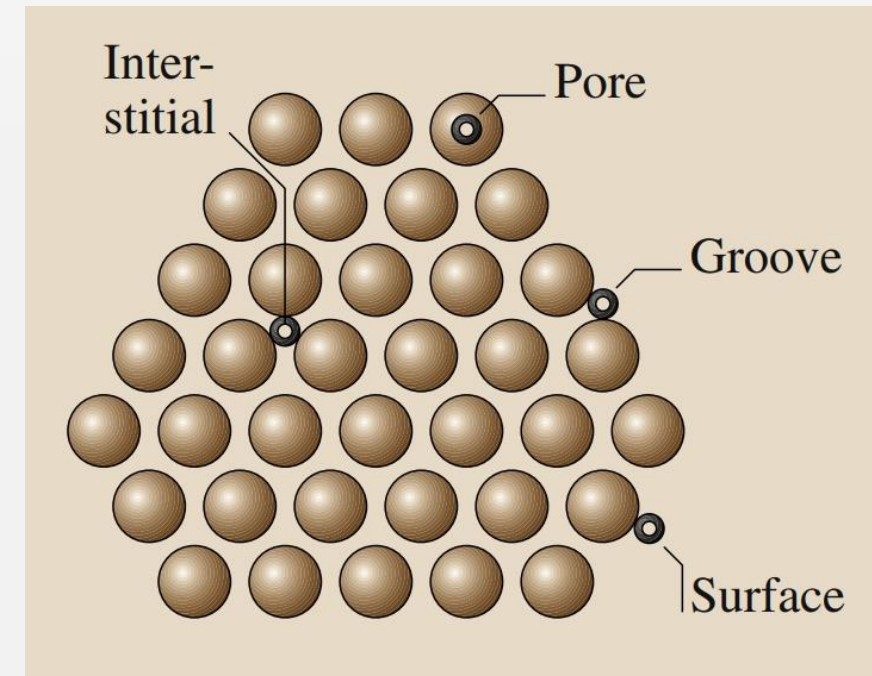
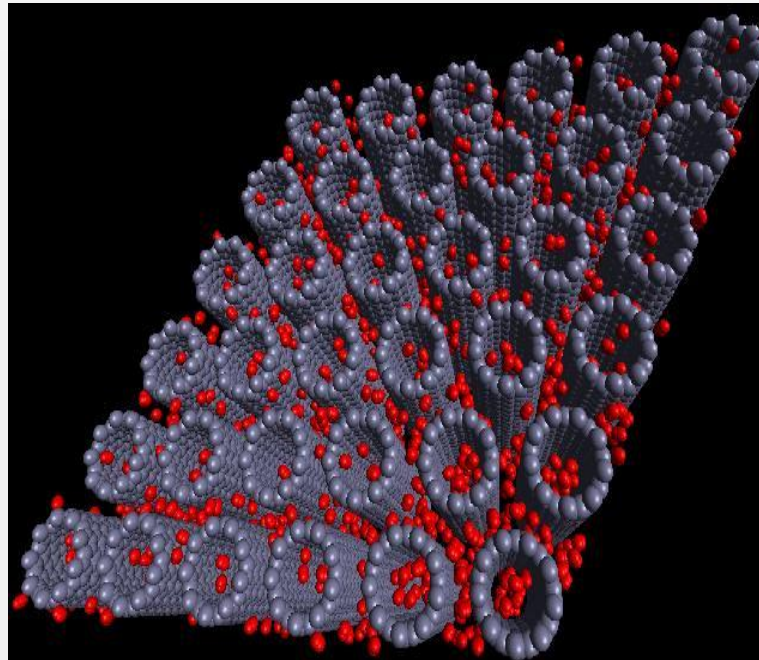
Material	Thermal conductivity	Electrical conductivity
Carbon Nanotube	> 3000	$10^6 - 10^7$
Copper	400	6×10^7
Carbon fiber-Pitch	1000	$2 - 8.5 \times 10^6$
Carbon fiber-PAN	8 - 105	$6.5 - 14 \times 10^6$

Ugljenične nanocevi

Veoma veliki odnos površine i zapremine

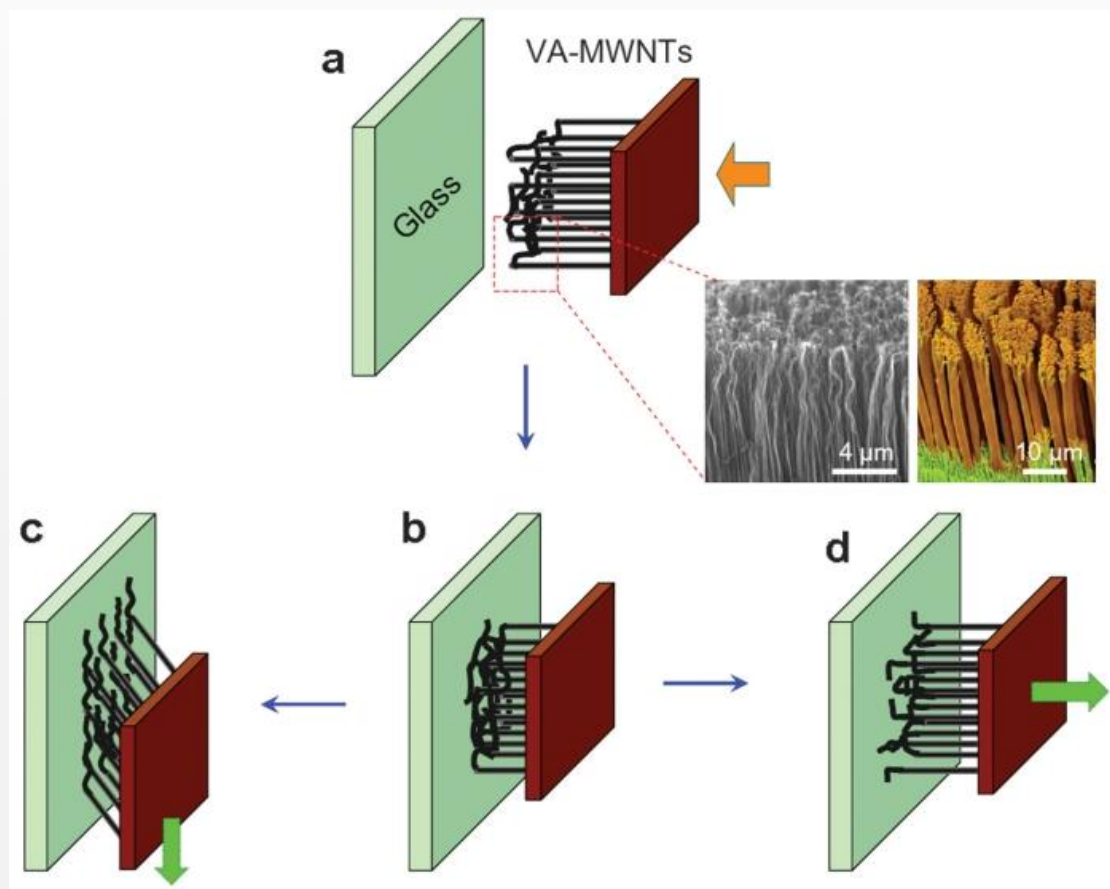
Ogromne adsorpcione osobine

- Adsorpcija gasova u unutrašnjosti cevčica i spoljašnjosti je jača u slučajevima snopova nanocevi nego u slučajevima pojedinačnih
- Ove osobine mnogo bolje nego samih listića grafena (25-75%)
- Osobine zavisne od količine nanocevi (snopovi ili pojedinačne)
- Višezidne su veoma aktivne nanocevi



Ugljenične nanocevi

- Velika specifična površina << visoke adhezivne sile



CNT sa zapetljanim krajevima

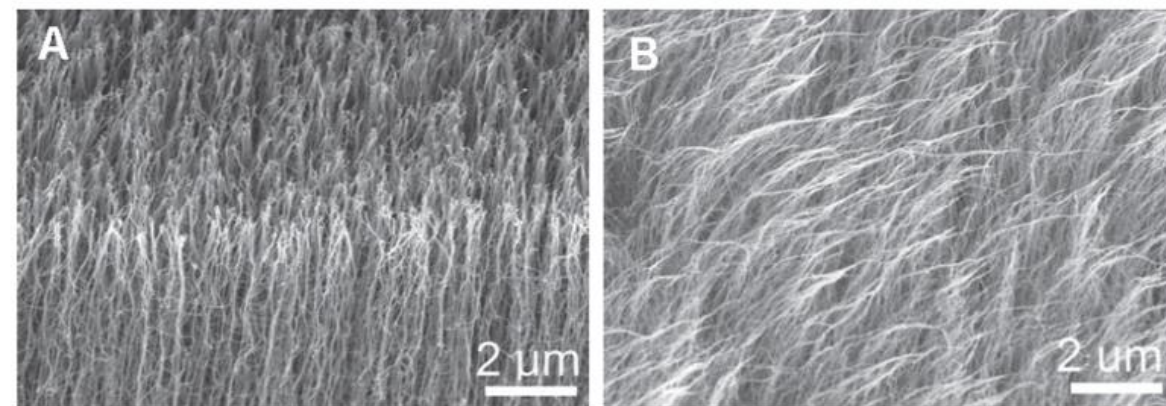
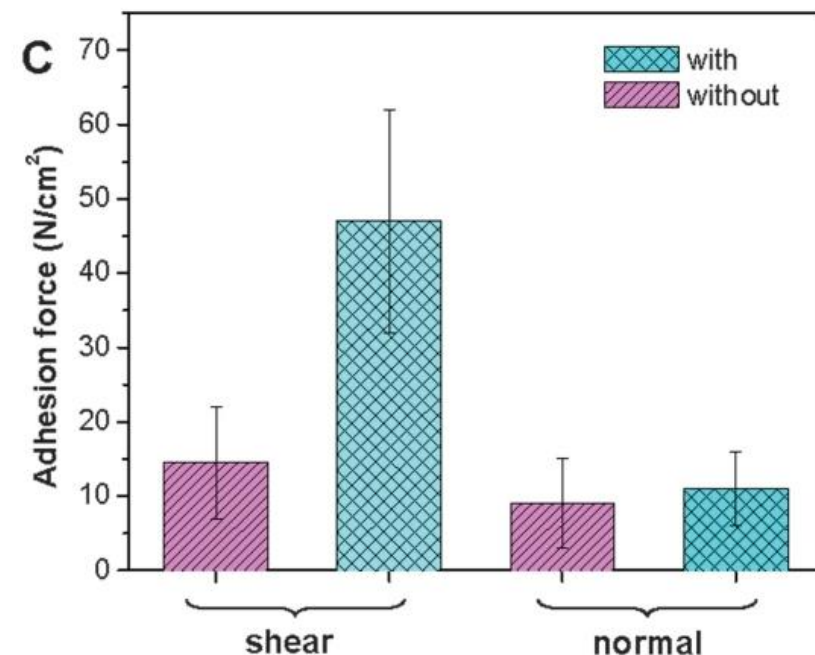
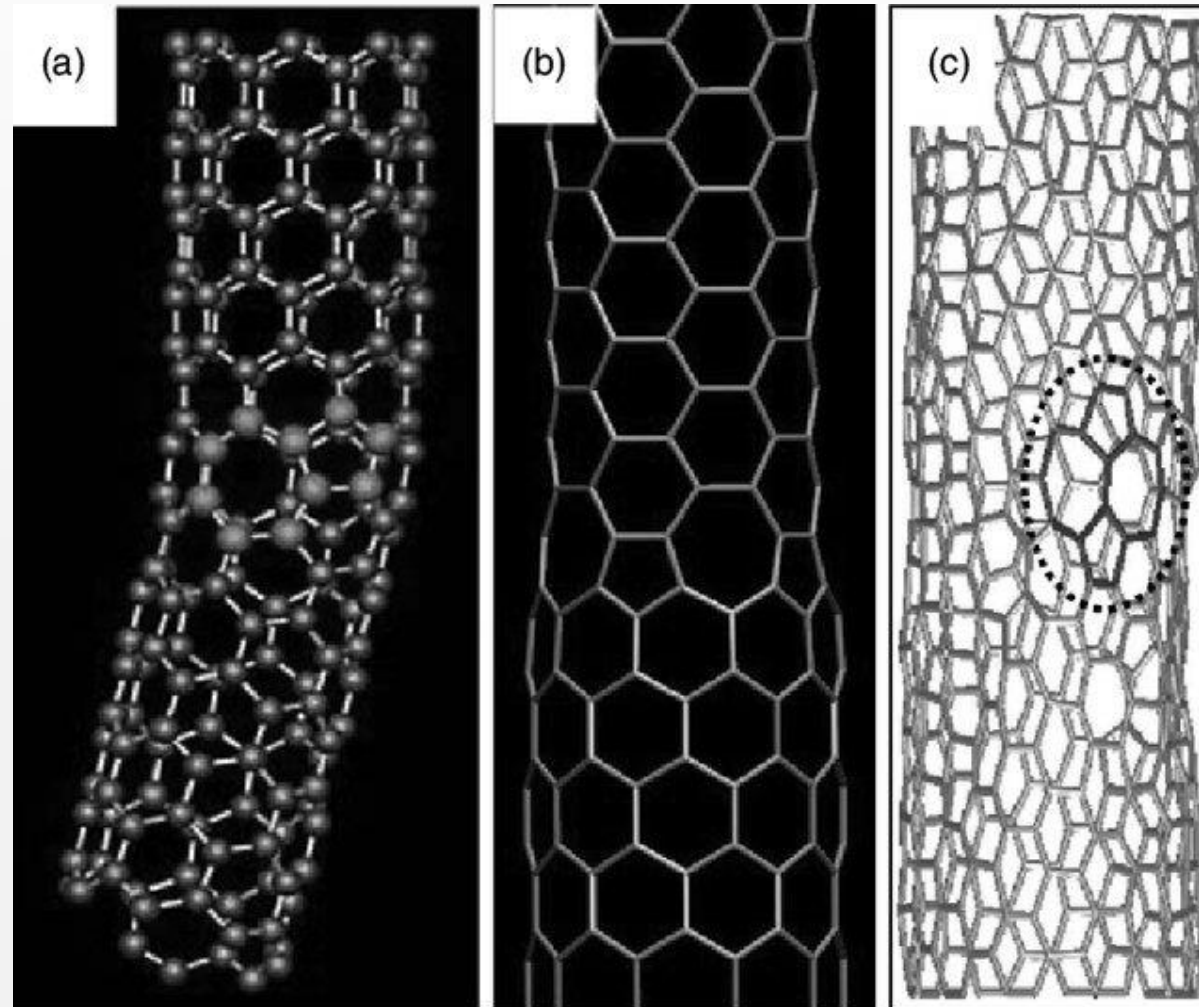


Fig. 3. Typical side view of the inverted VA-MWNT film (fig. S14) without top entangled nanotube segments before (A) and after (B) adhesion measurements; (C) the shear and normal adhesions of VA-MWNT films with and without top entangled nanotube segments (nanotube length $\sim 80 \mu\text{m}$). Error bars represent the deviations of the forces measured for more than 20 samples of the same class.



Ugljenične nanocevi

Promena jedne ili nekoliko šestougaoonih ćelija menja oblik CNT ali i strukturu atoma

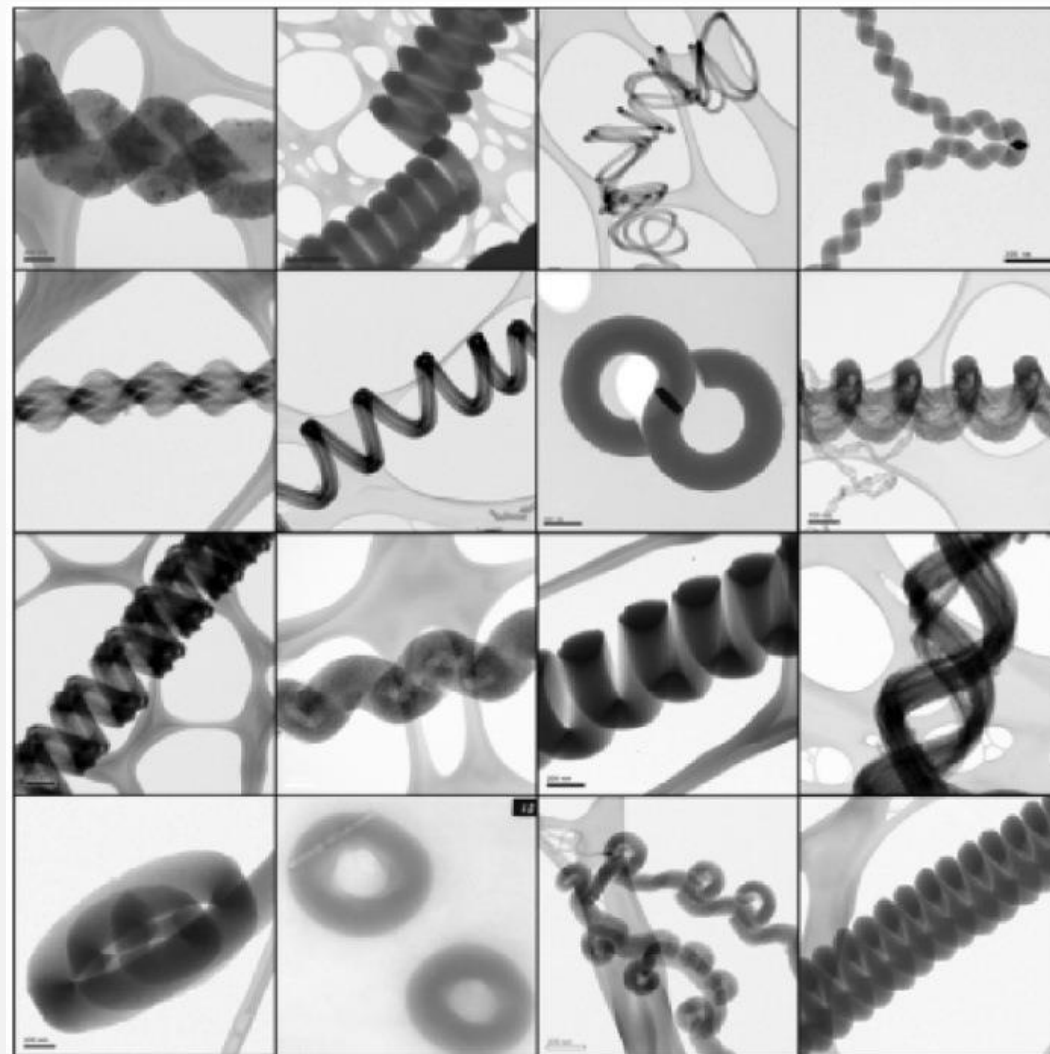
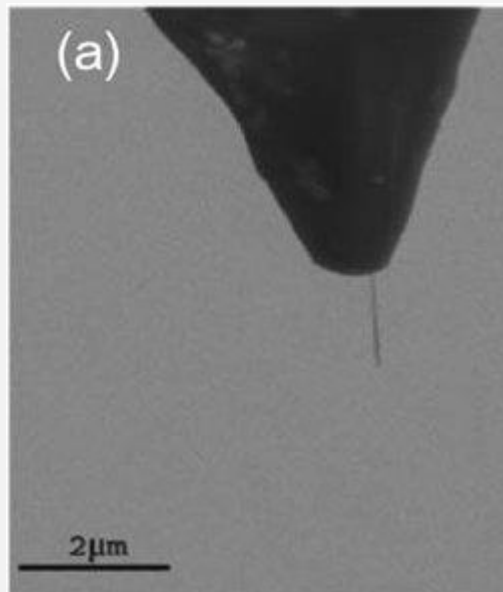
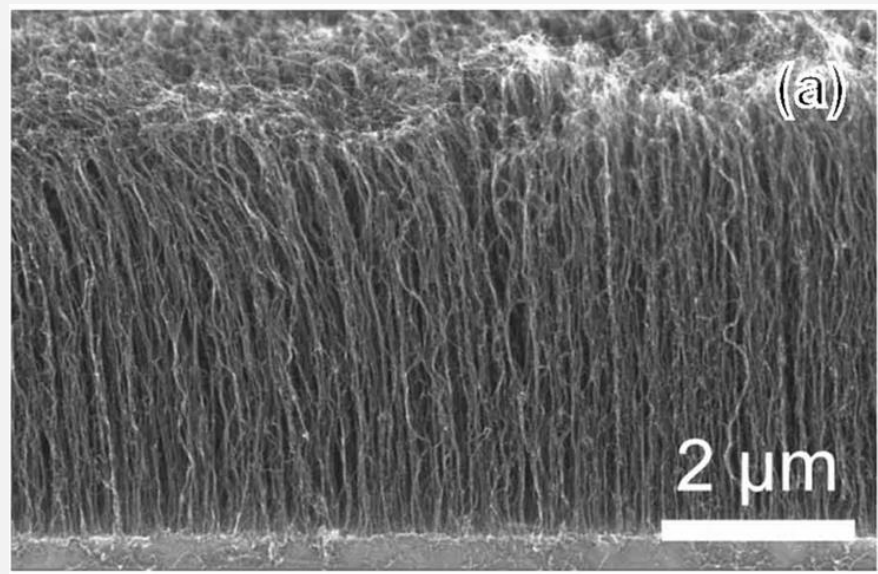


Ugljenične nanocevi

Mogu se proizvoditi kao pojedinačne ili u snopovima

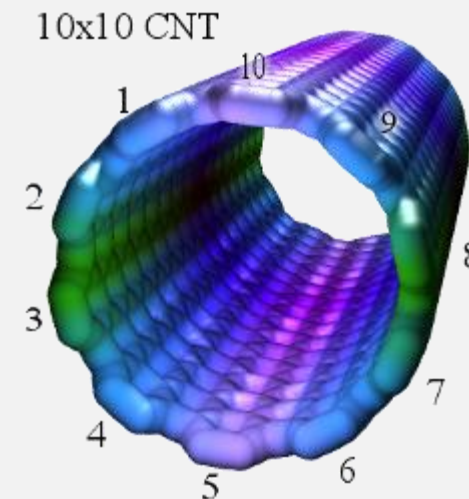
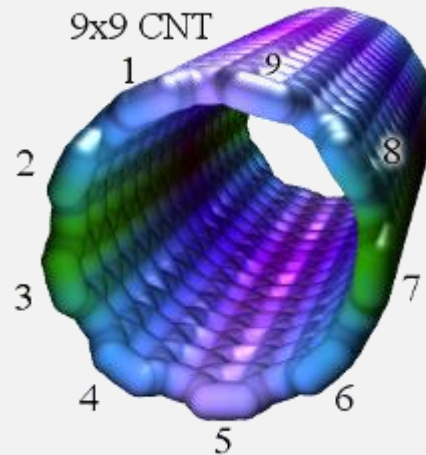
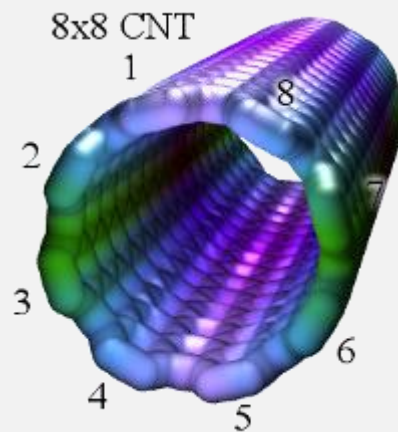
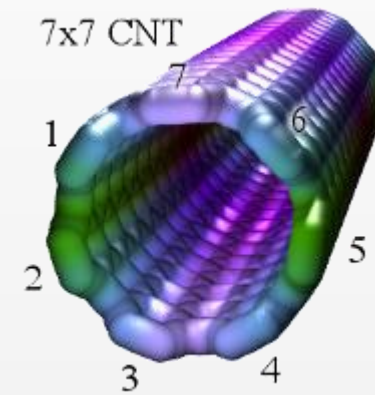
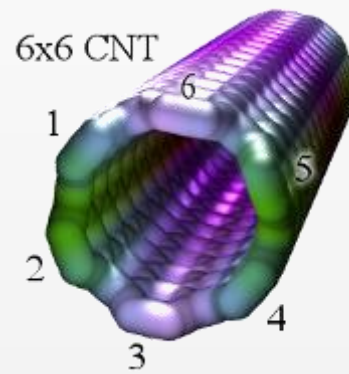
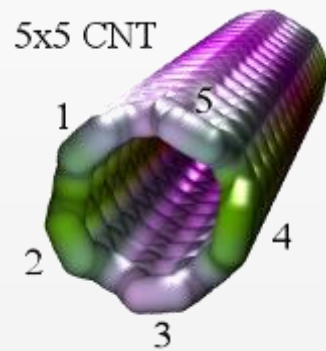
Ugljenične nanocevi mogu biti različitog oblika

- Spiralne
- Torusne - zatvorene



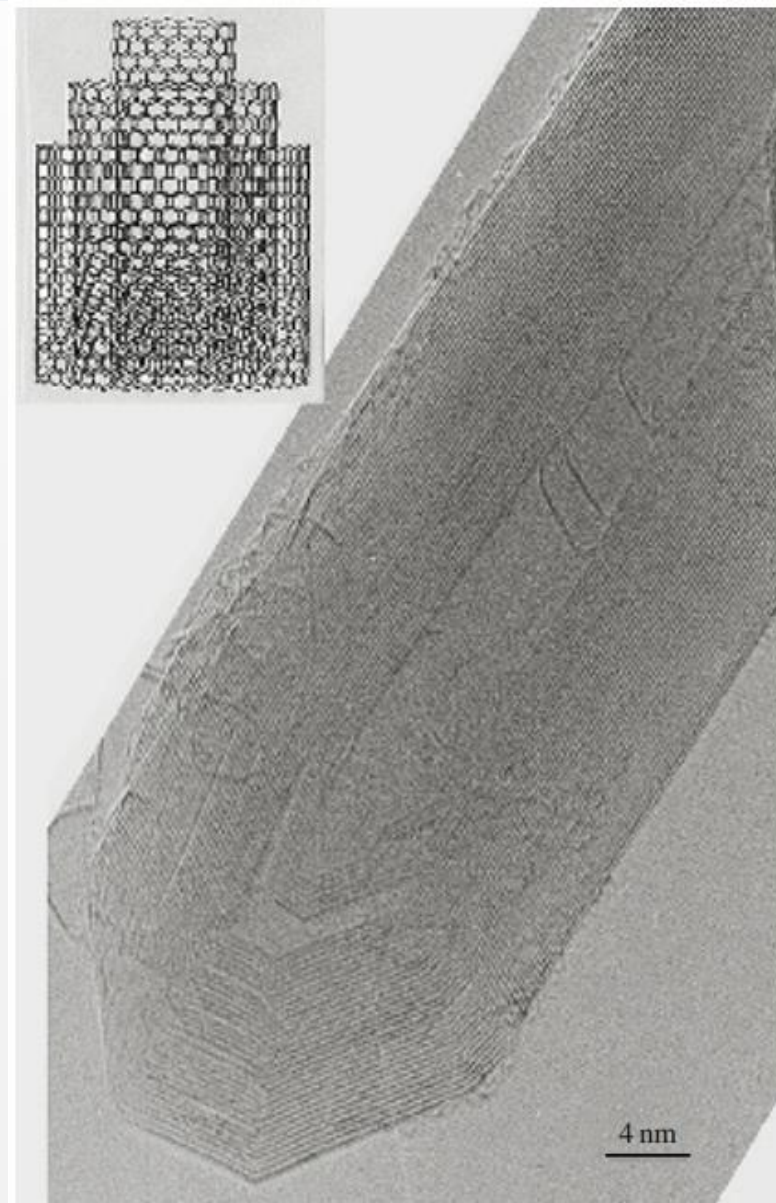
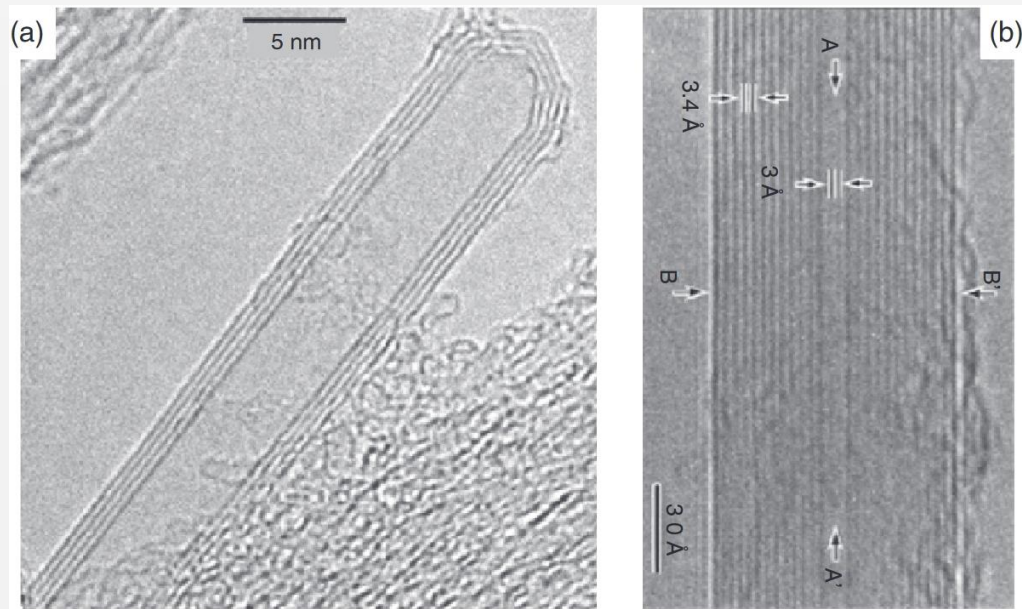
Jednozide ugljenične nanocevi

Podela na osnovu broja šestougonaonih ćelija



Višezide ugljenične nanocevi

- *Eng. Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)*
- Kada prečnik višezidih cevi prelazi 15nm nazivaju se nanovlaknima
- Nanocevi mogu da se modifikuju da se dobije neka specifična osobina, čvrstoća, provodljivost, specifična reaktivnost
- Funkcionalizacija spoljašnje površine, popunjavanje zapremine, legiranje

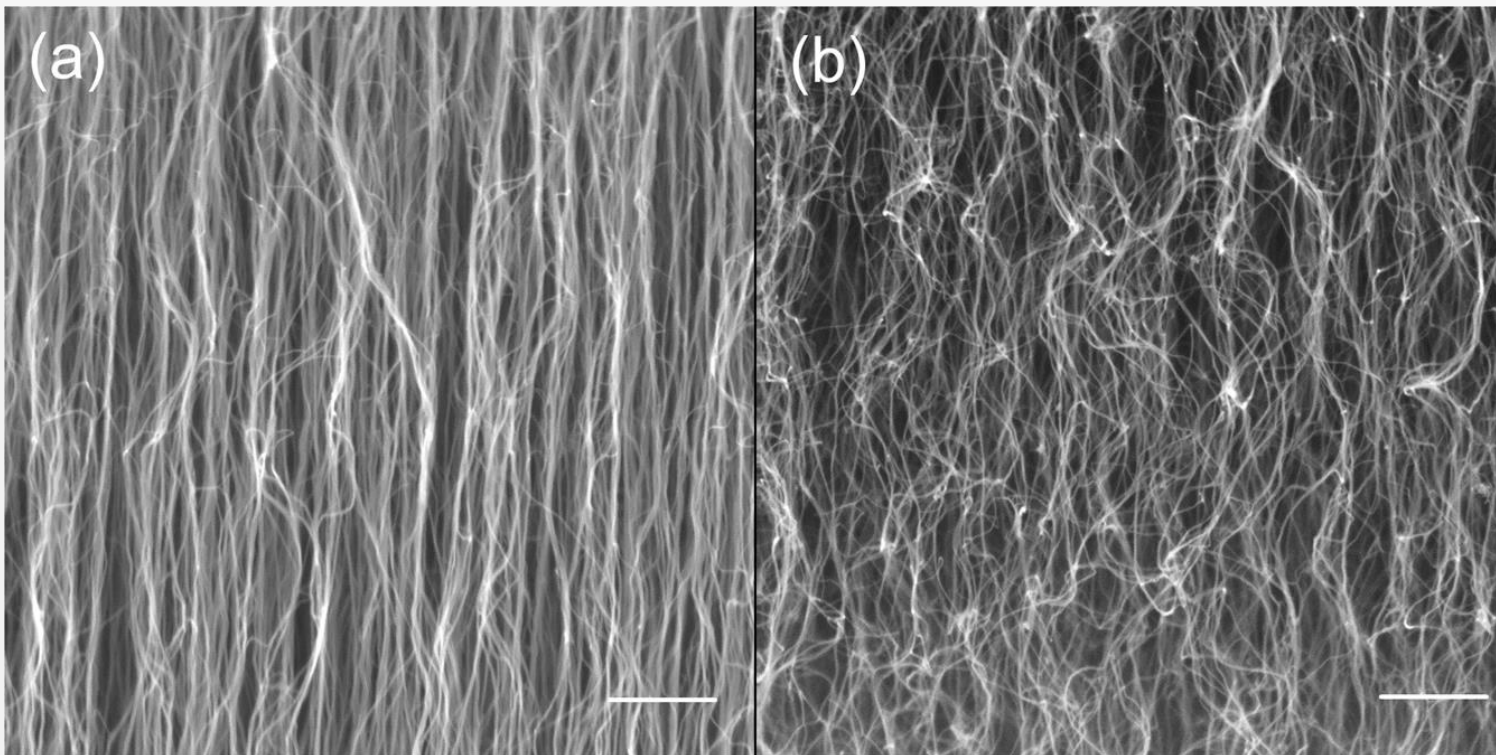


Višezide ugljenične nanocevi - primena

- Skladištenje vodonika
- Nano senzori
- Nano motori
- Nano aktuatori

Ugljenične nanocevi

- Problematika raspetljavanja, razbijanja aglomeracije i ređanja nanocevi u pravilne snopove predstavljaju veliki problem za dalji razvoj njihove primene, postoji 10-ak tehnologija
- Funkcionalizacija CNT je neminovna



Ugljenične nanocevi – tehnike dobijanja

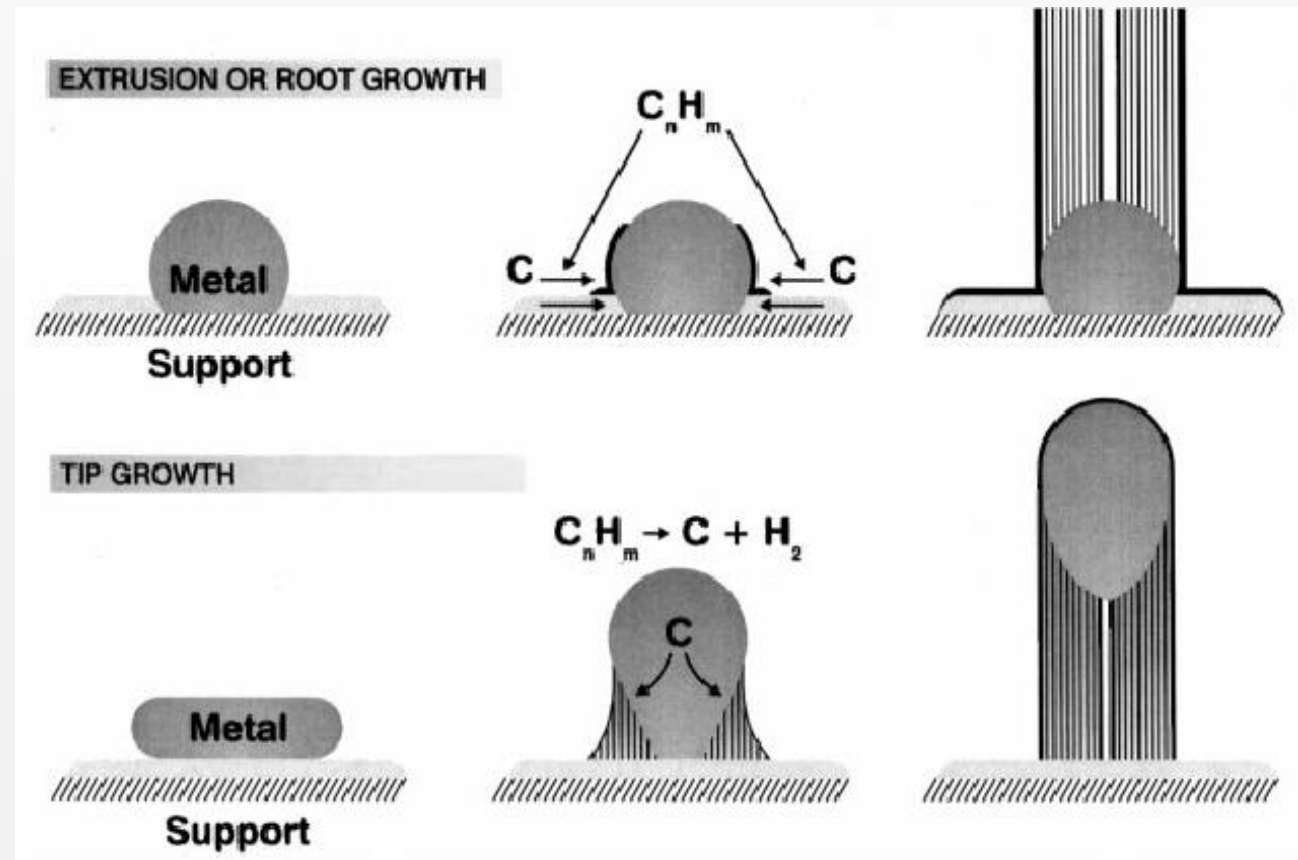
Najčešće tehnike dobijanja:

- Hem. dep. iz parne faze (CVD)
- Arc-Discharge (lučno pražnjenje)
- Laser ablacija

Tehnike se razlikuju u

- Tipu nanocevi koji se mogu dobiti
- Primenjoj vrsti katalize
- Čistoći materijala koji se dobija

- Metalna kataliza
- Rast ekstruzijom



Ugljenične nanocevi-primena

- U aplikacijama u kojima su potrebne visoke mehaničke karakteristike i otpornost na habanje
- NanoElektronika
- Hemijski i biološki senzori
- Uređaji za smeštanje vodonika
- Prečišćavanje gasova-separacija
- Absorberi toksičnih gasova
- Absorberi el. mag zračenja, el. uređaji, stealth
- Kompozitni materijali sa ugljeničnim nanocevima
 - Metalni, keramički, polimerni
- Nano alati (sonde), nano uređaji, nano sistemi – piezoelektrični efekat

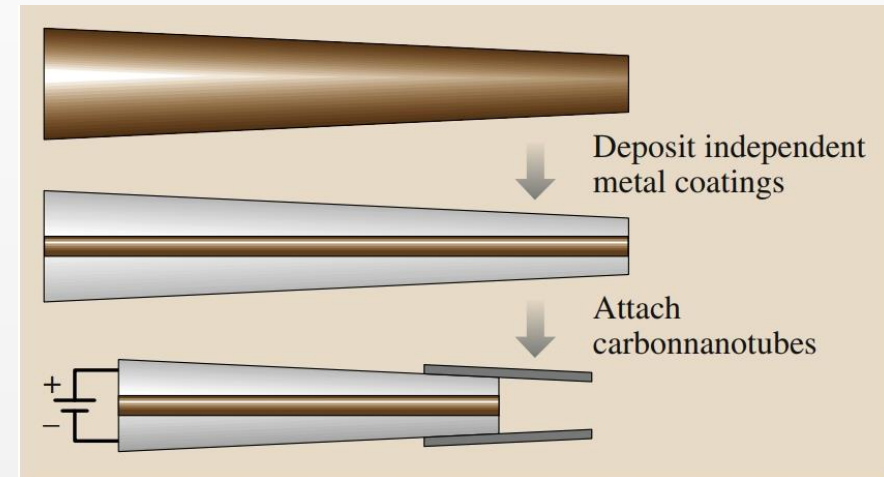


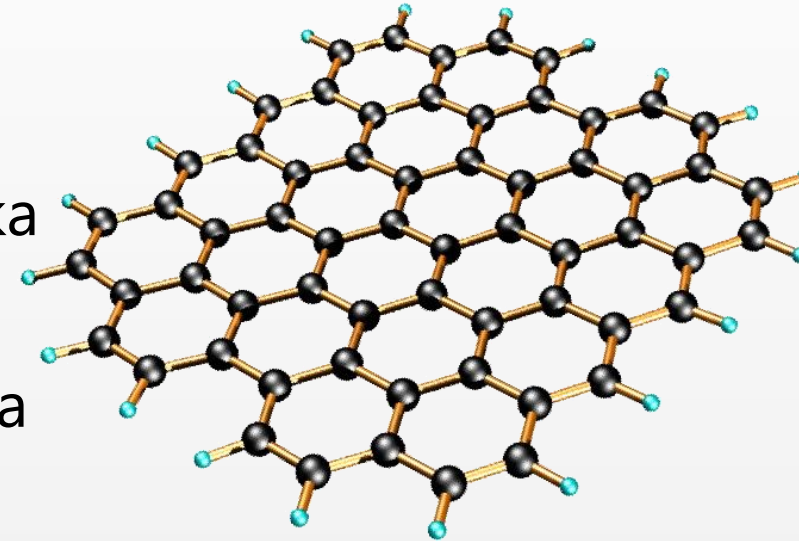
Fig. 3.31 Sketch explaining how the first nano-tweezers were designed. First is a glass micropipette (dark cone, *top*). Then two Au coatings (in grey, *middle*) are deposited so that they are not in contact. Then a voltage is applied to the electrodes (from [3.346])

Ugljenične nanocevi-cena

- Cena ovog materijala veoma varira
- Zavisi od:
 - vrste nanocevi, (jednozide dvozide višezide)
 - čistoće,
 - zapetljanosti
 - aglomeracije
- Cena od 100\$/g – 1000 \$/g

Grafen

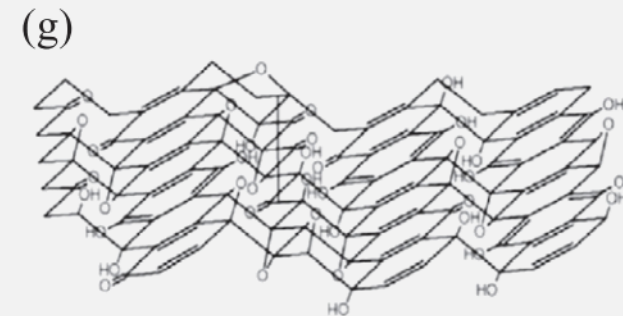
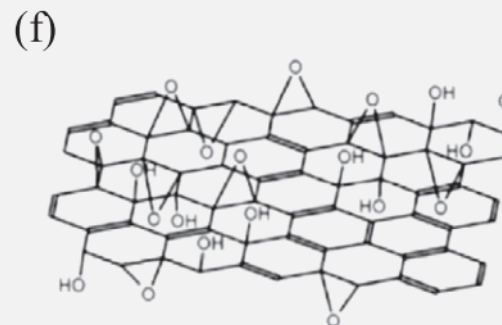
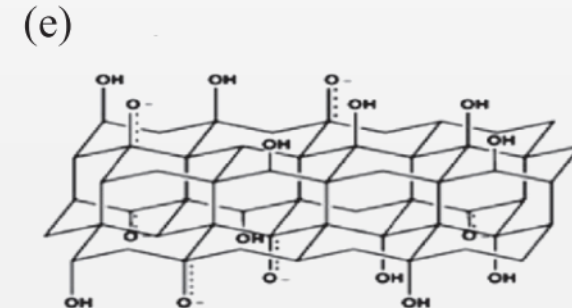
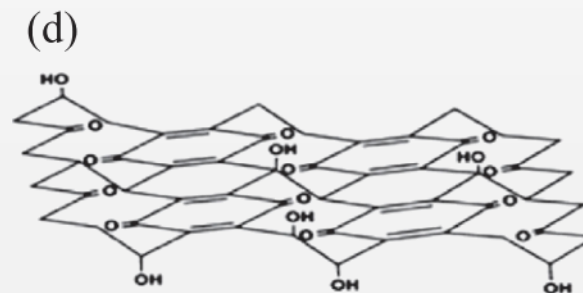
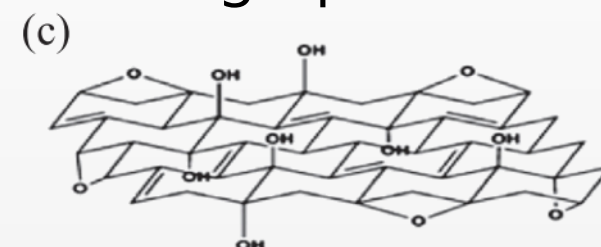
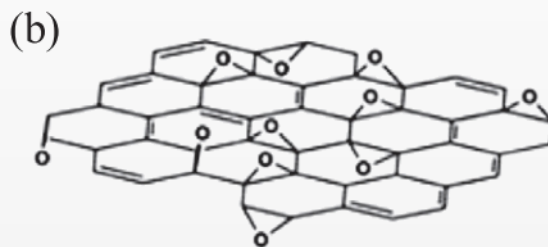
- Atomski tanak sloj ugljenikovih atoma vezanih u šestougaine strukture sp^2 hibridnim vezama – Grafen (*eng. Graphene*)
- Proizveden 2004. godine
- 2D materijal koji gradi druge alotropske formacije ugljenika
- Javlja se i u nekoliko slojeva
- Visoke čvrstoće (200x čelika) i modula elastičnosti od 1 TPa
- Velike specifične gustine
- Visoke električne i toplotne provodljivosti
- Visoka hemijska i termička stabilnost
- Visoka biokompatibilnost
- Vrhunske optičke osobine
- Javlja se u većem broju različitih izvedenih oblika (derivata)



Grafen

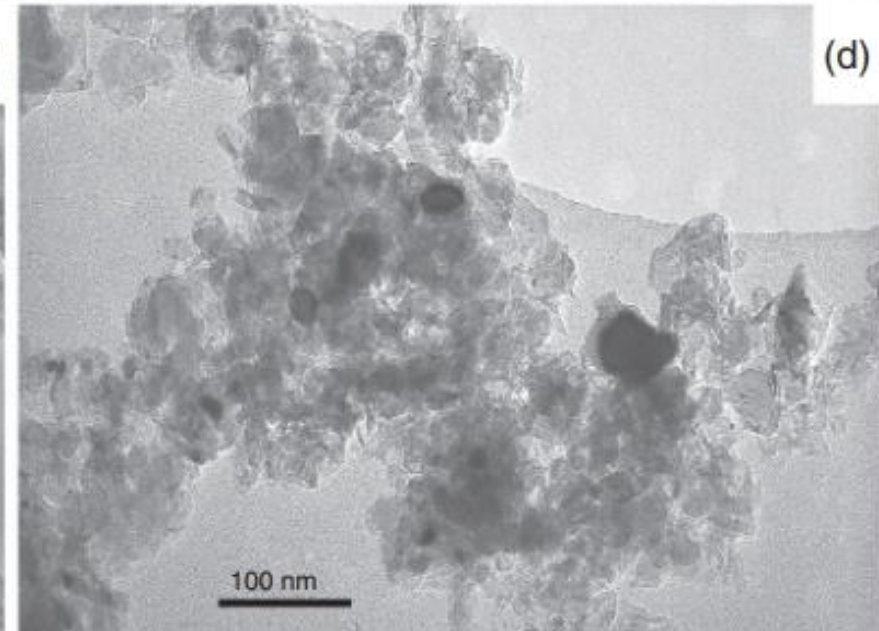
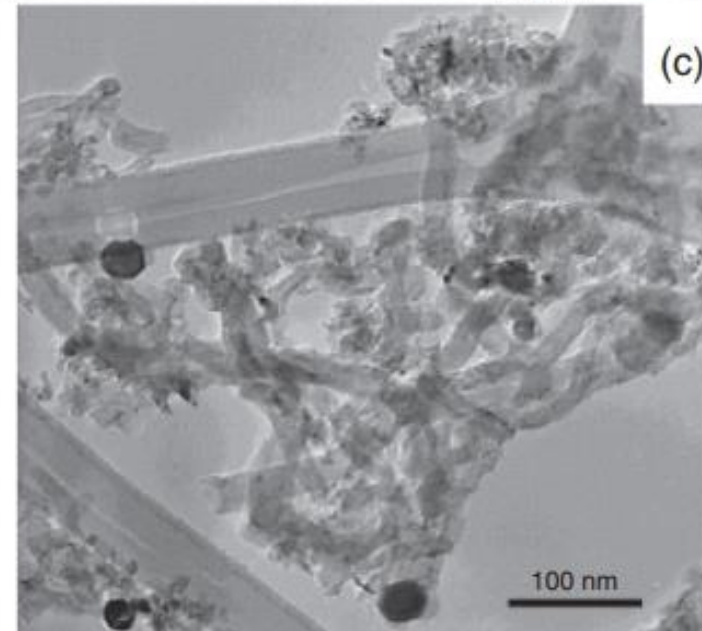
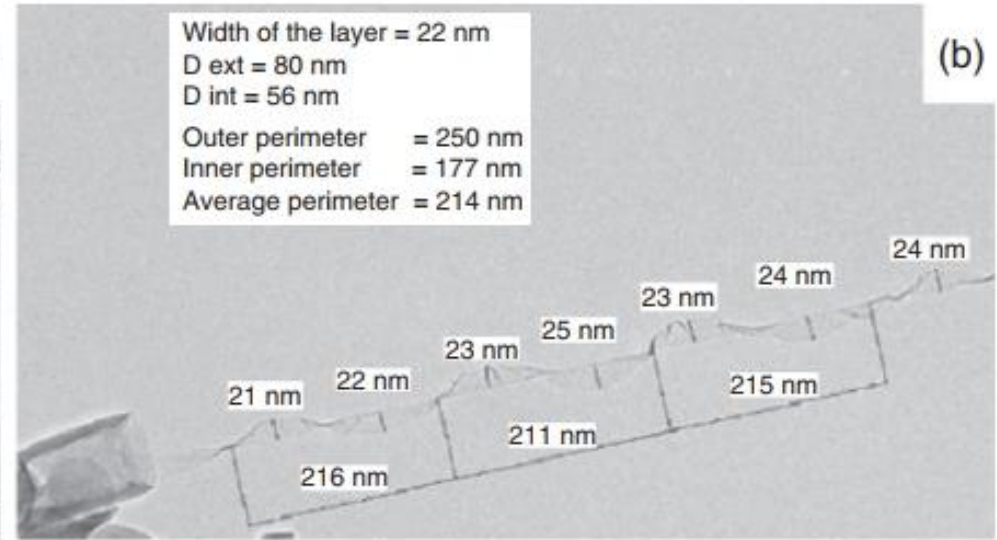
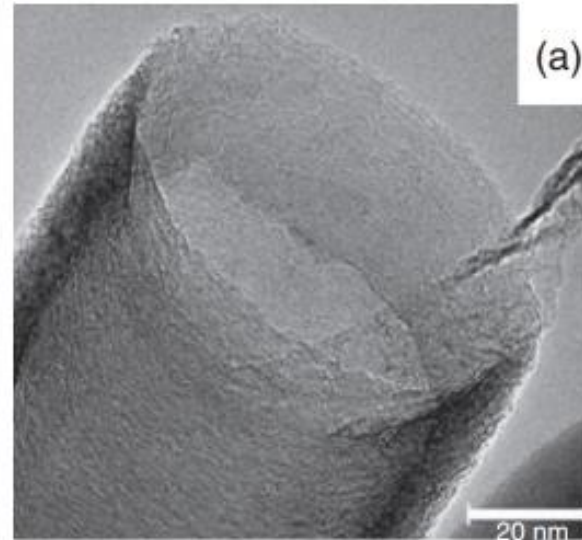
- Da se prevaziđe nerastvorljivost u vodi grafen se modifikuje
- Grafen oksid (GO) ima kiseonične grupe na bazama i veći broj različitih grupa na ivicama
- Međutim tada je električno neprovodan
- Redukovan GO
 - Kvašljiv
 - Električno provodan
 - Veoma veliku primenu

Zbog ovakvih osobina grafen je moguće podesiti (funkcionalnim grupama) za reakciju sa izuzetno velikim hemijskih jedinjenja različitog tipa (organskog/neorganskog)

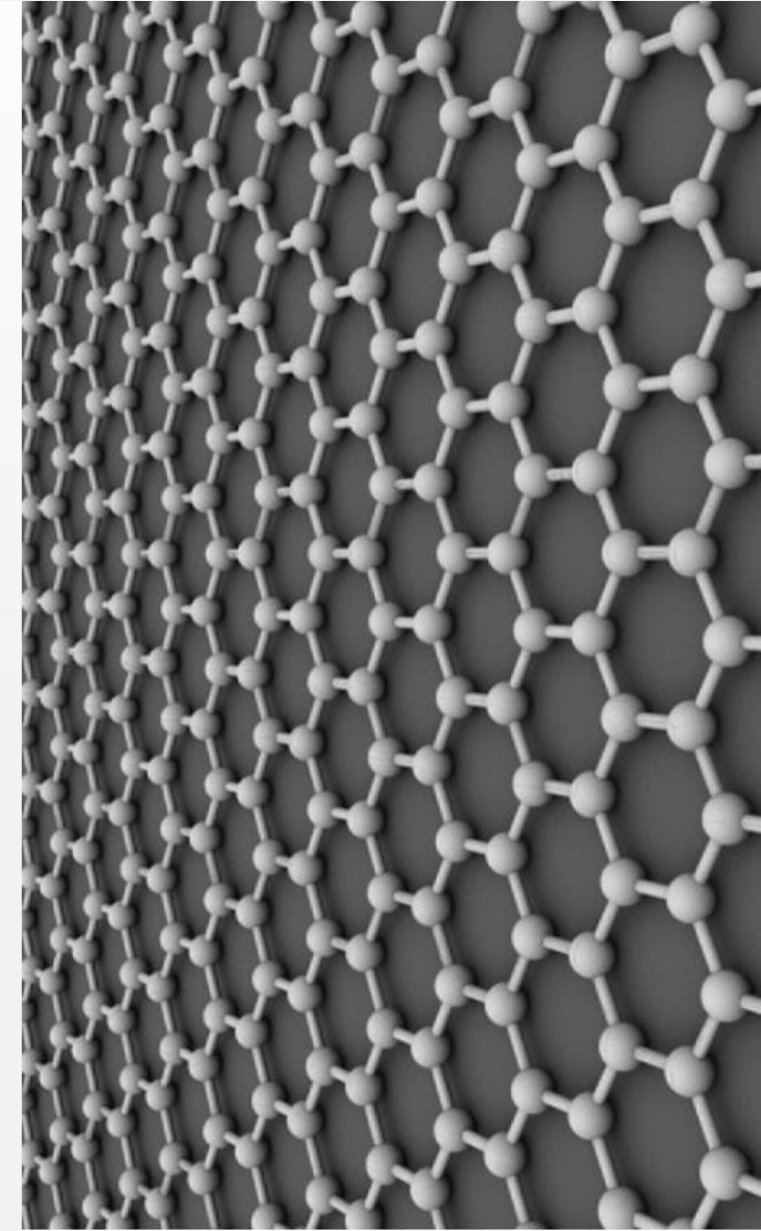
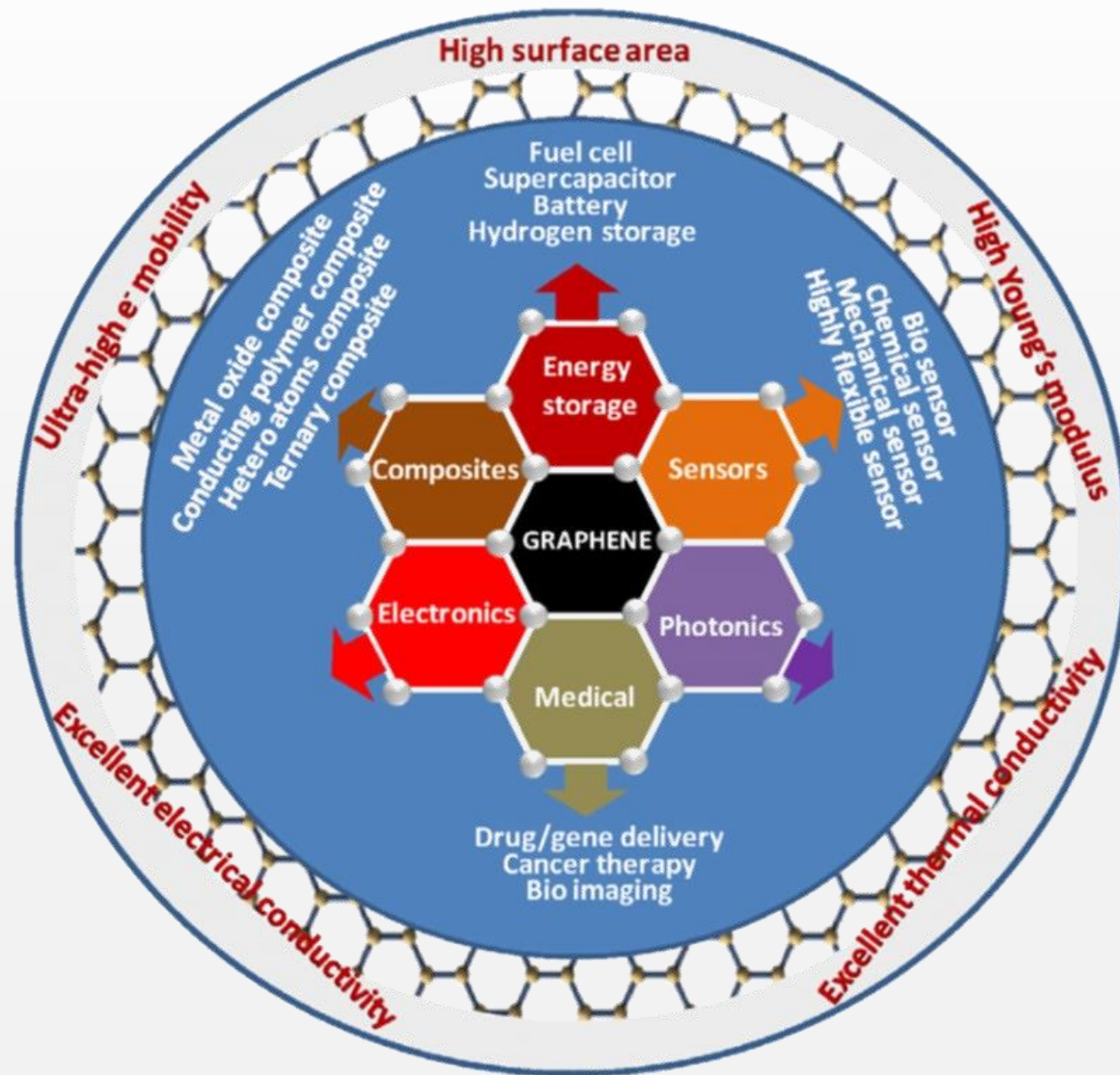


Grafen

Jednoslojni zavojni listić grafena



Grafen-primena



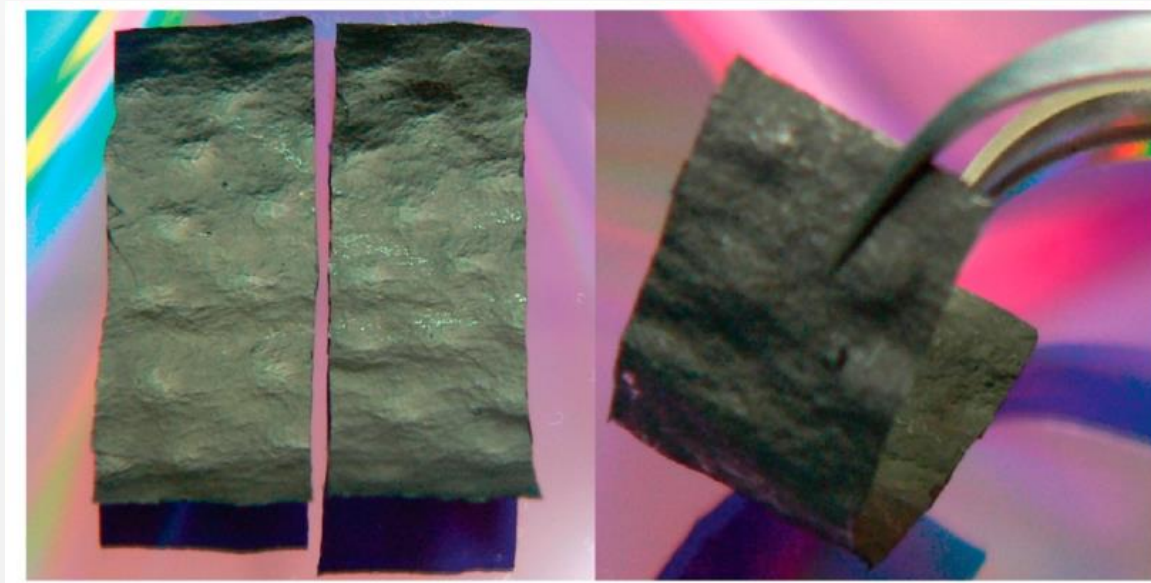
Grafen - primena

- Fleksibilne komponente specifičnih osobina
- Fleksibilna elektronika, ekrani, svetla, papirne elektrode, elektronika za odeću
- Prečišćavanje vode, u kombinaciji sa TiO_2
- Skladištenje energije
- Akumulacija i transformacija energije
(termoelektrična, solarna)
- Gasni i hemijski i bio senzori
- Senzor za toksične gasove (NO)
- Biomedicina, biologija



Grafen - primena

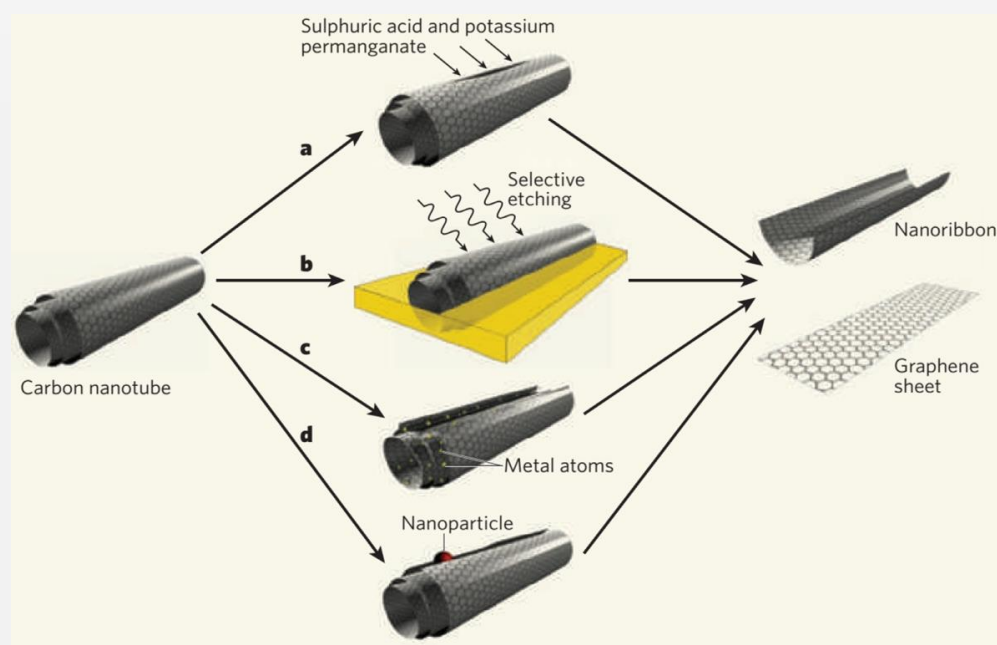
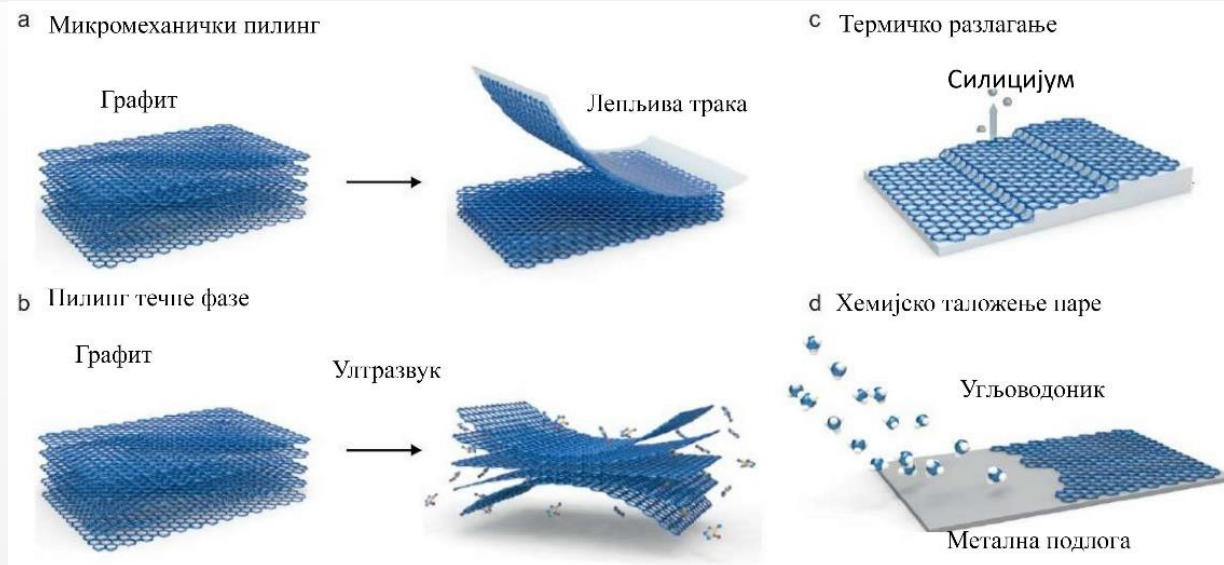
- DNK hibridni materijali za grafenom – nano bioelektronika,
- Skafoldi na bazi grafena – specifično ponašanje sa enzimima
- Antimikrobne i antibakterijske primene, detektori za različite patogene
- Grafenski „papir“ čvrstoća 120GPa, modul elastičnosti 30-40GPa
- Materijali za konveziju energije



- **Od kada je otkriven sve više i više se istražuju potencijali njegove primene**
- **Enorman trend u razvoju primene ovog materijala**

Grafen - proizvodnja

- Top down
 - Mehaničko odvajanje
 - Lučno pražnjenje
 - Oksidativno odvajanje redukcijom
 - Otkopčavanje ugljeničnih nanocevi
- Bottom up
 - CVD tehnologije
 - Epitaksijalni rast,
 - organska sinteza



Grafen-proizvodnja

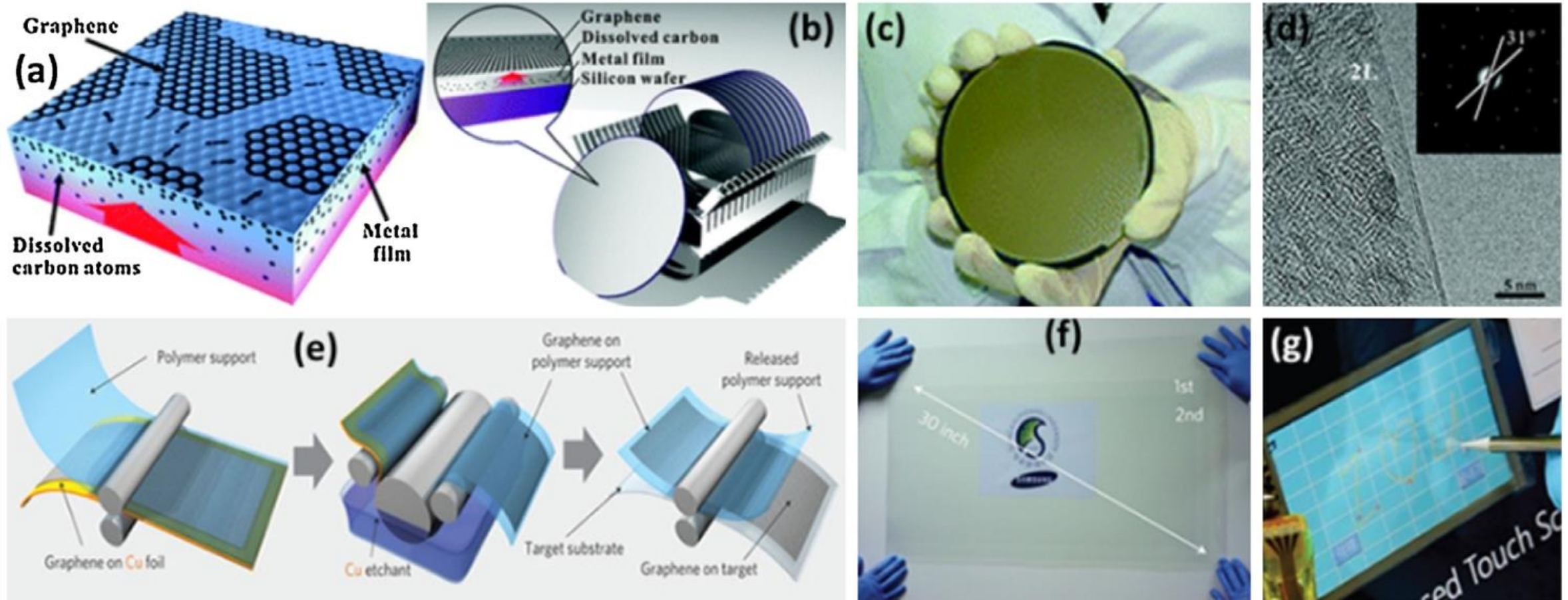
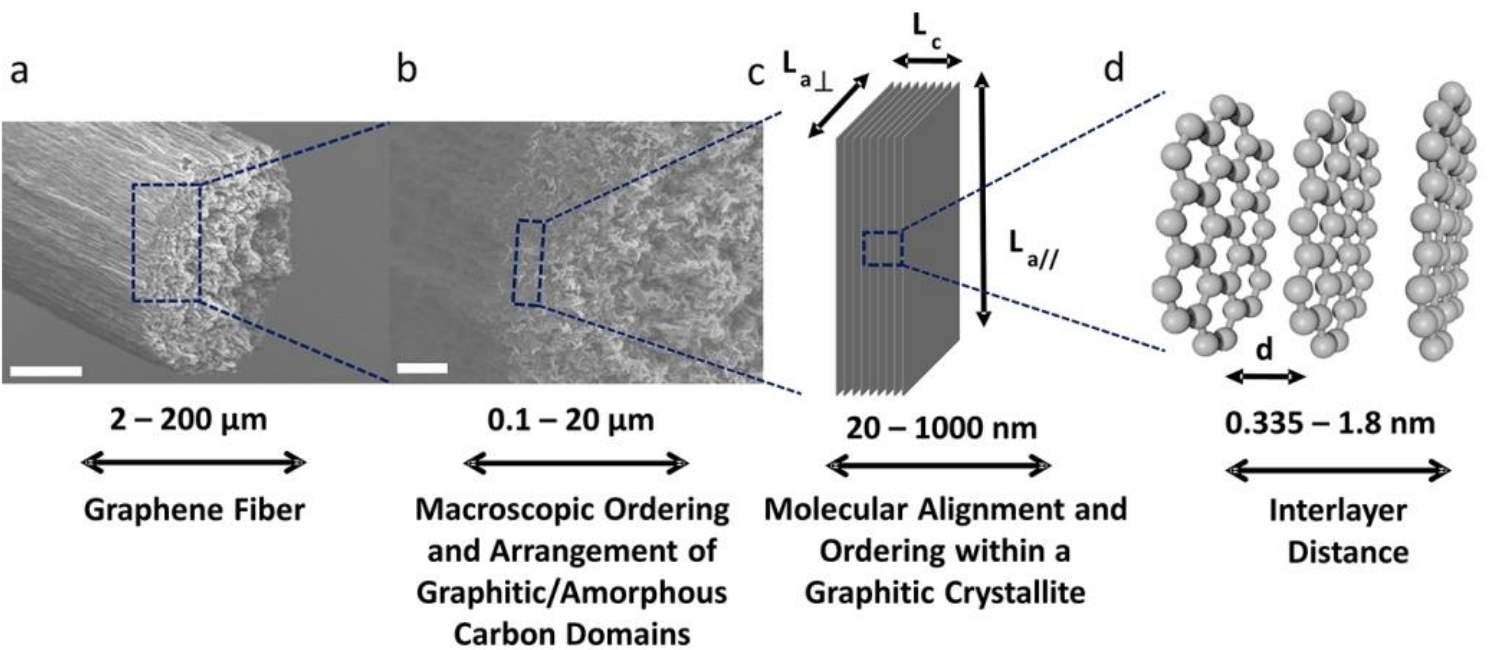


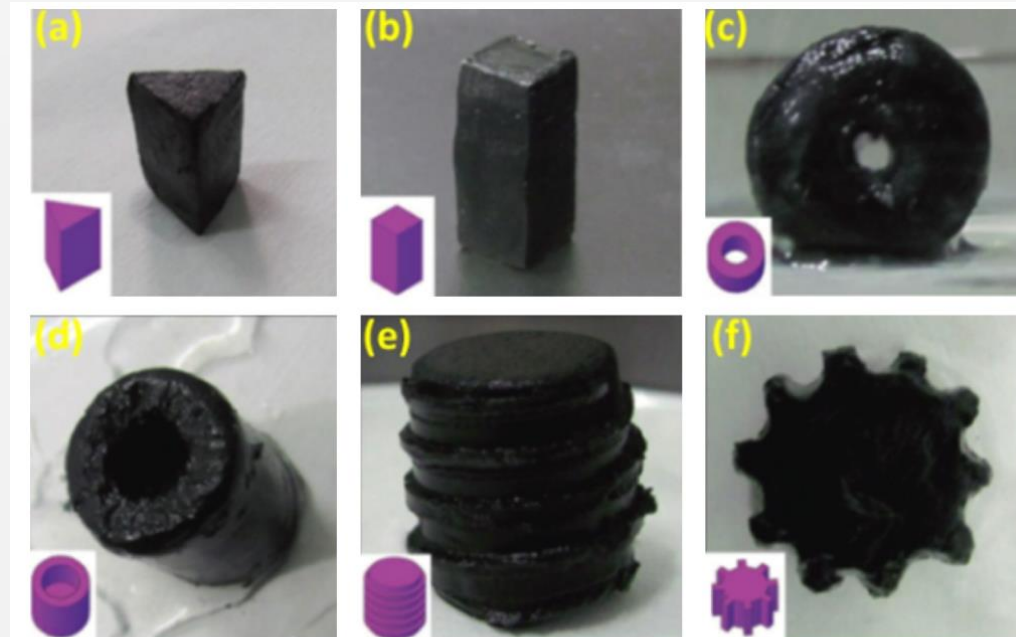
Fig. 10. CVD-grown graphene. (a and b) Segregation of graphene from bulk metal at high temperature, the inset in (b) illustrates the layered surface structure of growth substrate, (c) graphene wafer segregated on a Ni film, and (d) corresponding TEM image and selected-area electron diffraction pattern (SAED) revealing good crystallinity and disordered AB stacking structure of bilayer graphene [357]. Copyright 2011 American Chemical Society. (e) The process for the roll-based production of graphene films grown on a Cu foil and subsequent dry transfer-printing on a target substrate, (f) a transparent ultralarge-area graphene film transferred on a 35-inch PET sheet, and (g) a graphene-based touch-screen panel connected to a computer with control software [86]. Copyright 2010 Macmillan Publishers Limited.

Grafen u makro obliku

Grafenska vlakna

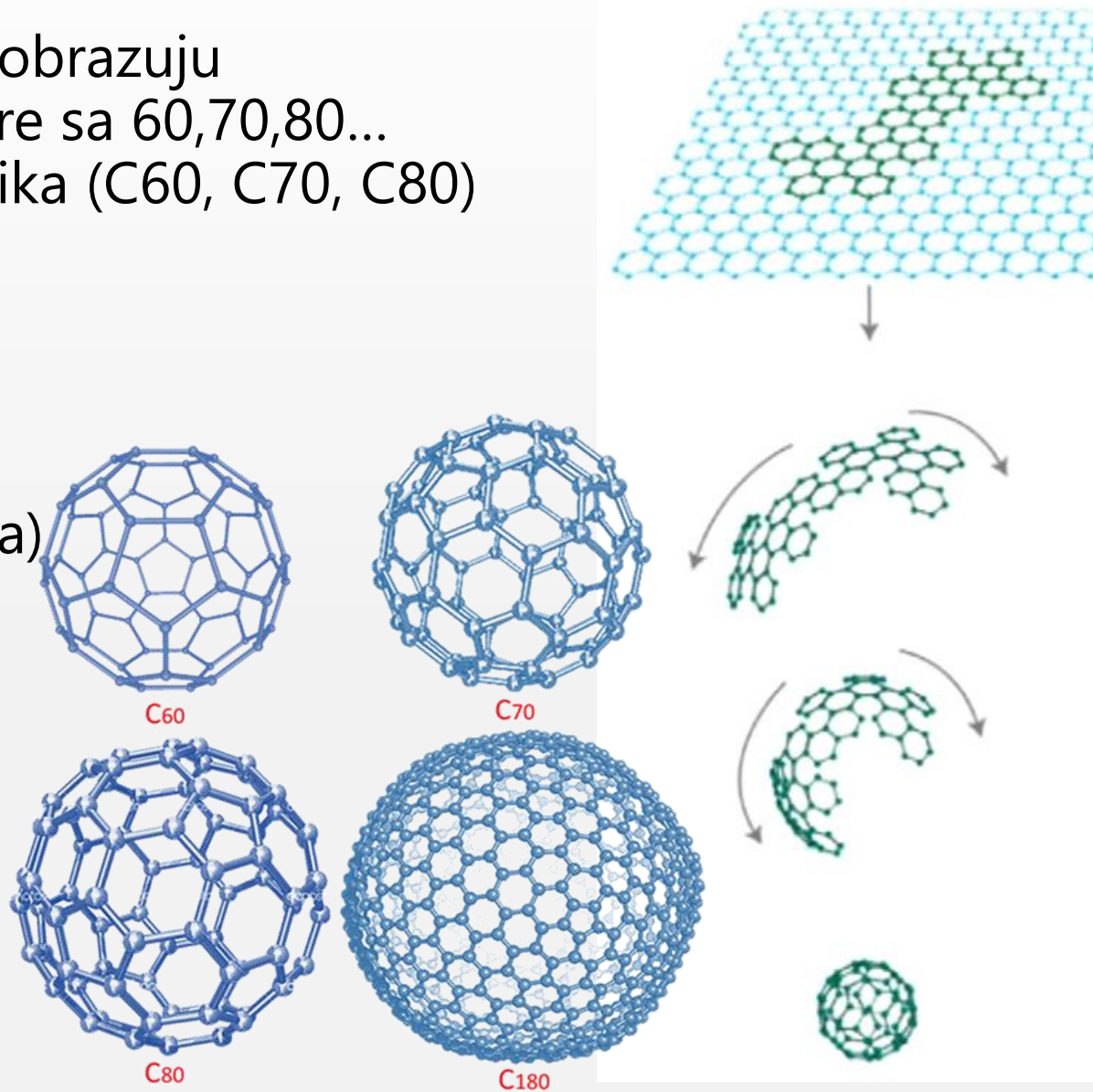


Čvrsti element od grafenskih hidrogelova



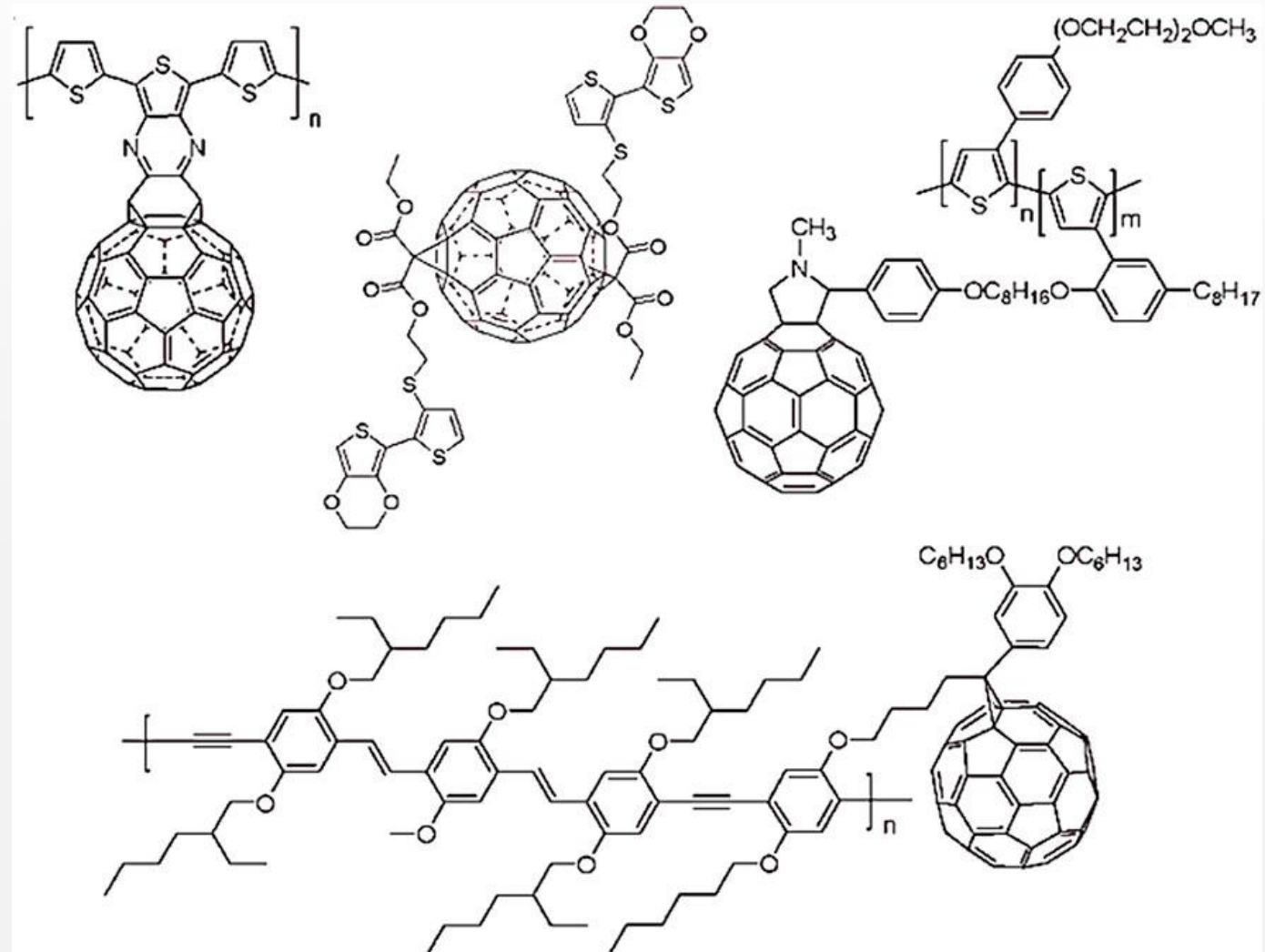
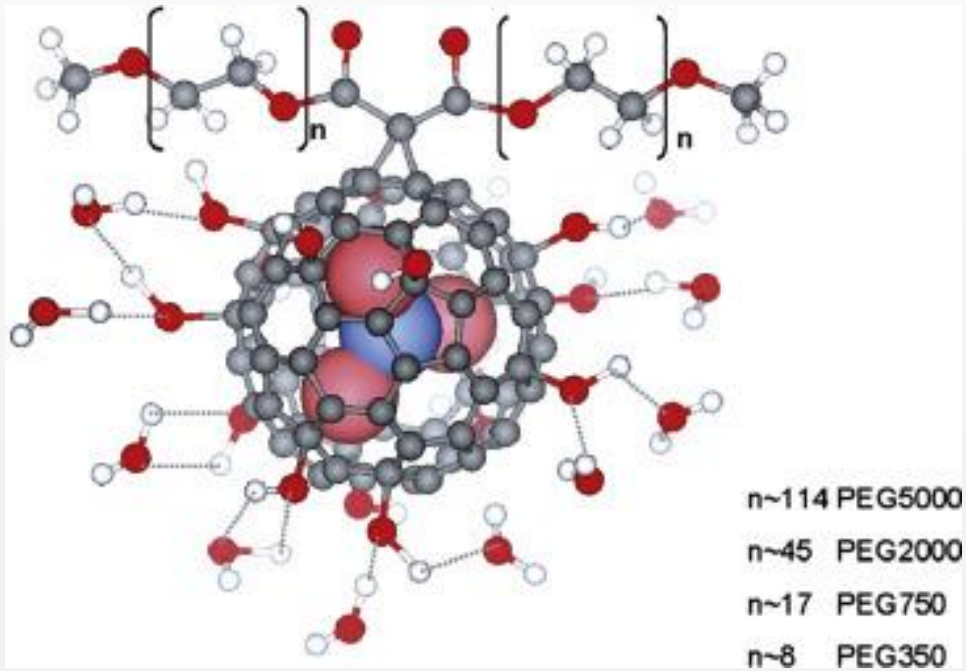
Fulereni

- Fuleren je jedinjenje ugljenika kod kojeg se obrazuju petougane i šestougane atomske strukture sa 60,70,80... atoma koje formiraju molekul sferičnog oblika (C₆₀, C₇₀, C₈₀)
- Otkriven 1985. godine
- 0D materijal
- Specijalne električne osobine
- Veoma reaktivan materijal (acceptor elektrona)
- Visoka čvrstoća
- Fleksibilnost u modifikaciji osobina



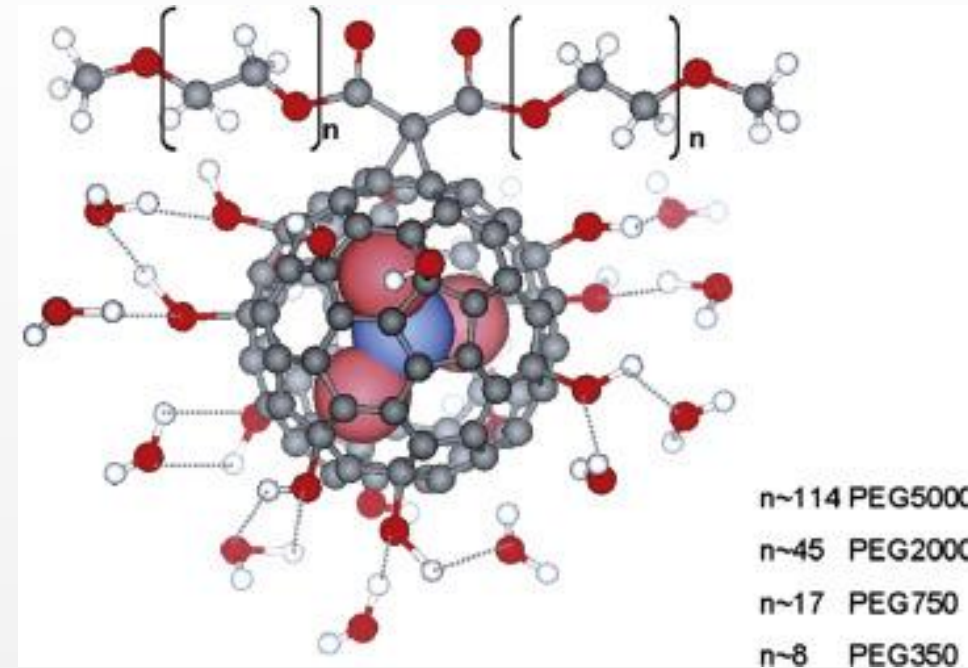
Fuleren

- Funkcionalnost fulerena

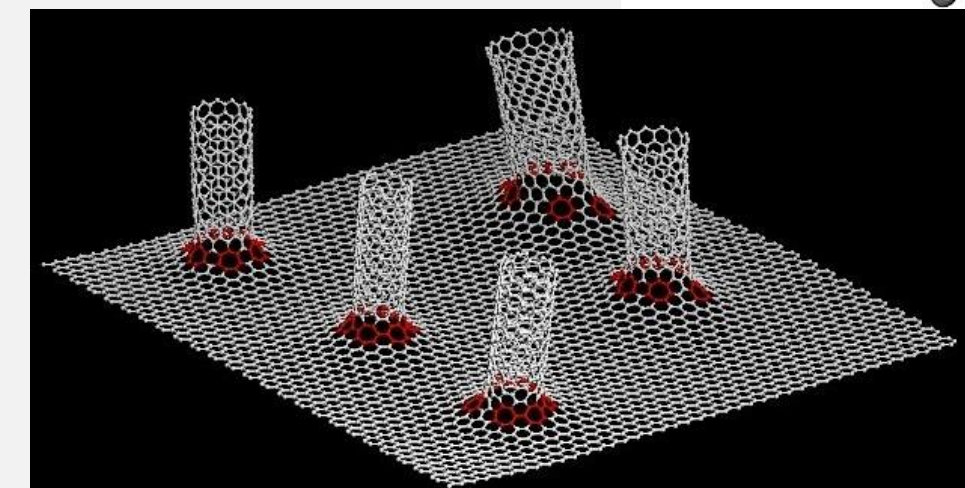
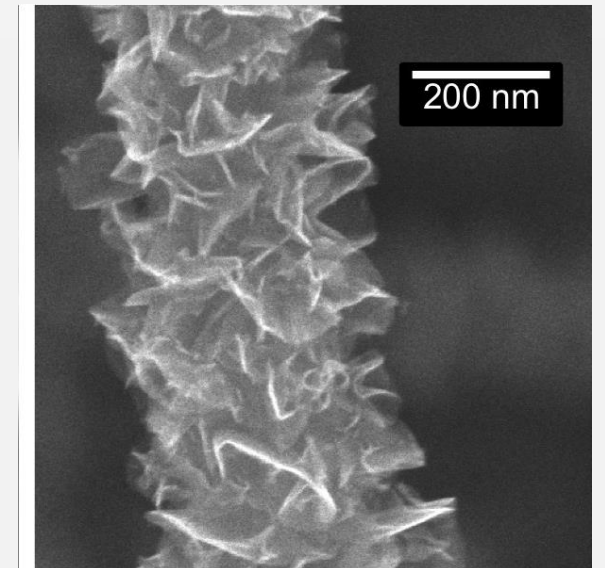
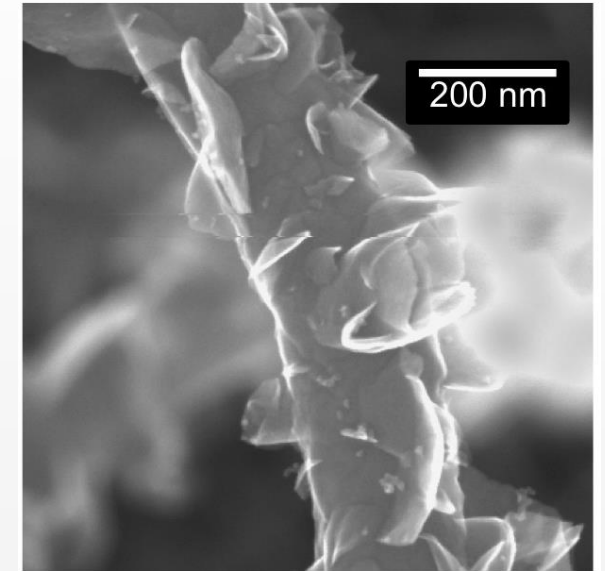
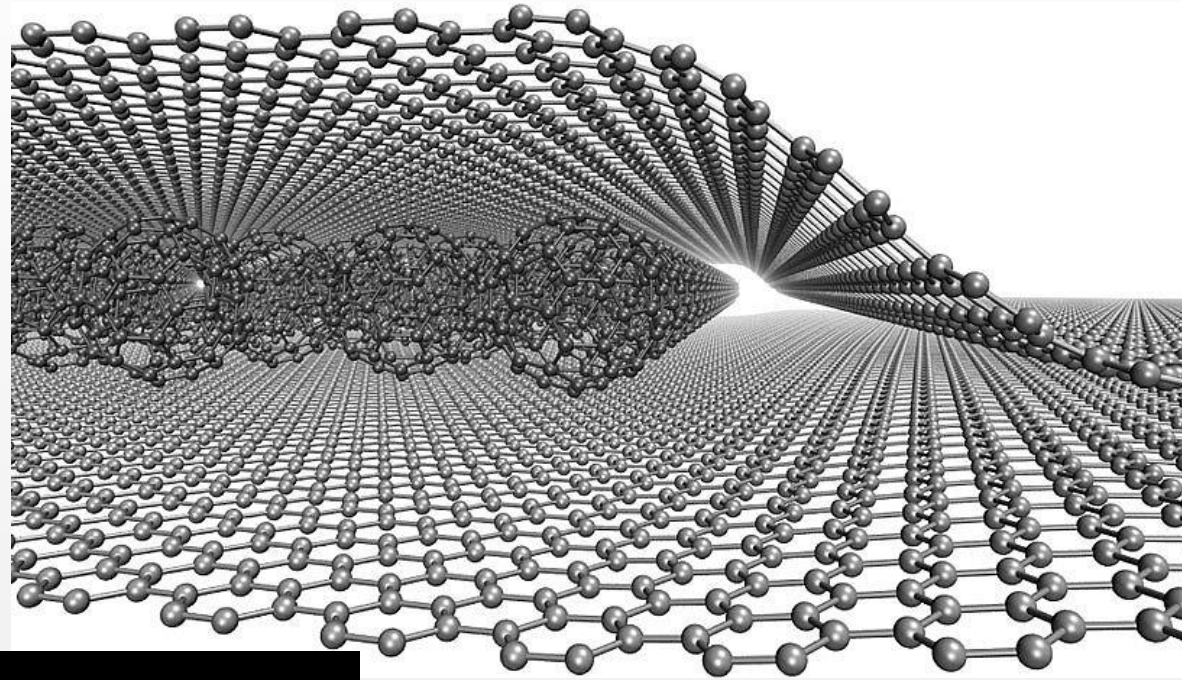
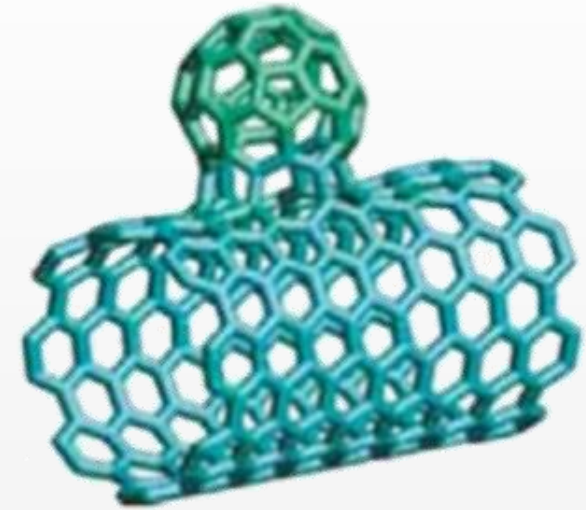


Fuleren-primena

- Specijalne vrste polimera
- Medicina – funkcionalizovani fulereni
 - antikacerogene,
 - anti mikrobne terapije
 - Antiviralni efekti
 - Antioksidanti
- Skafoldi za dostavu lekova
- Kozmetička idustrija
- Prečišćavanje vode – nano filteri, reakcija sa nečistoćama i mikroorganizmima
- Vrhunske optičke osobine različitog tipa
- Enkapsulacija drugih atoma i / ili manjih molekula
- Razumevanje fizičkih fenome i razvoj novih materijala

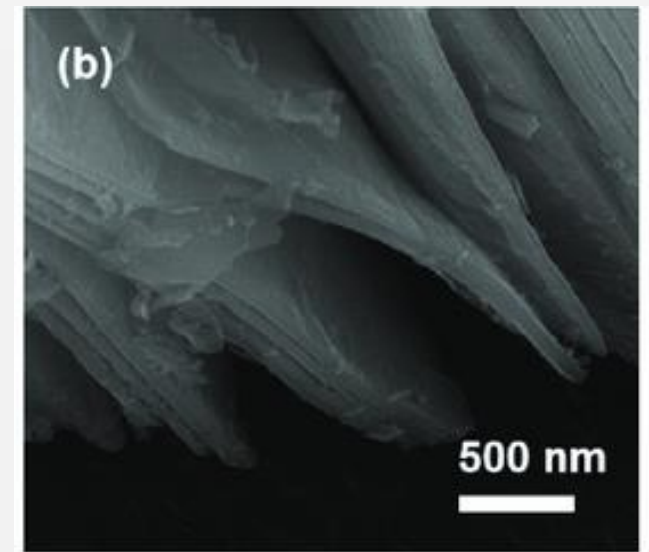
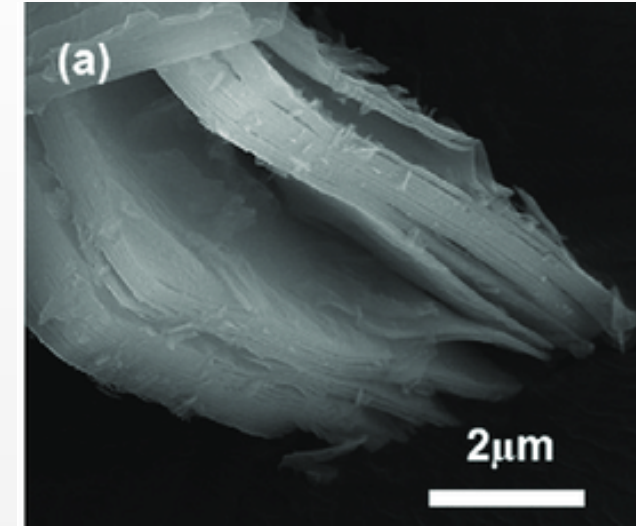
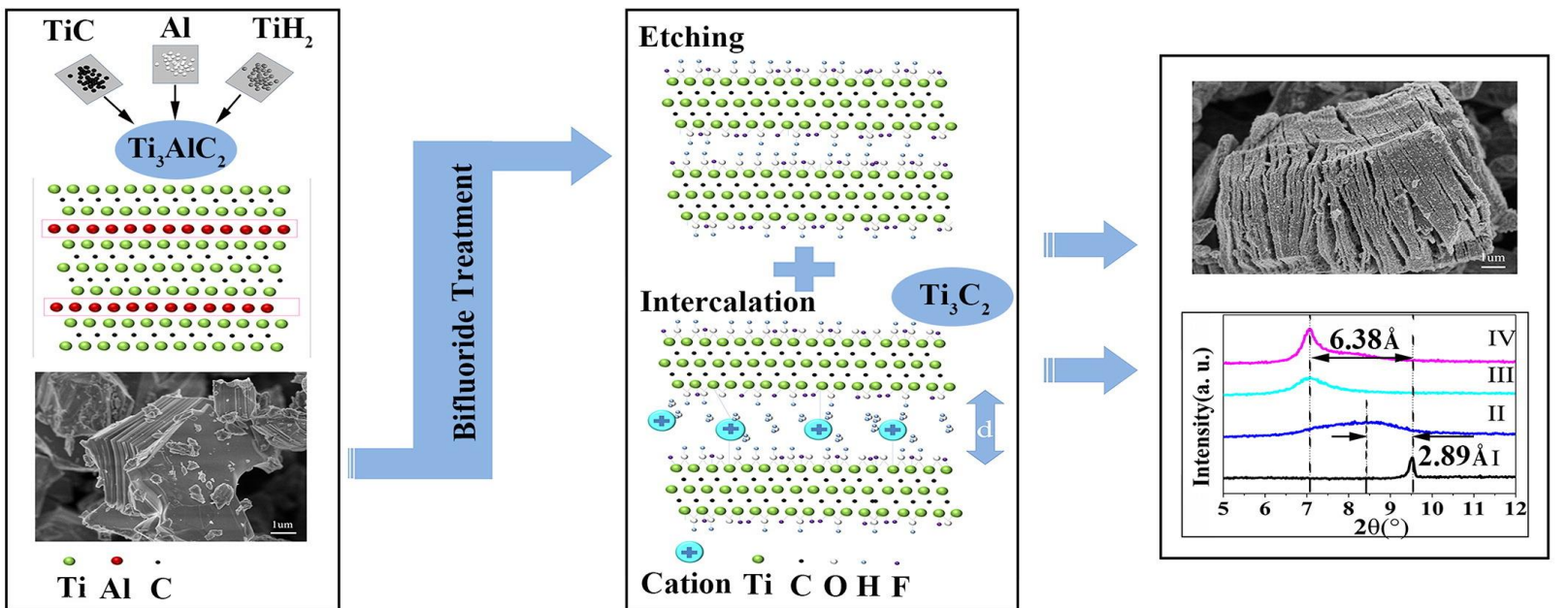


Hibridni ugljeni nanomaterijali



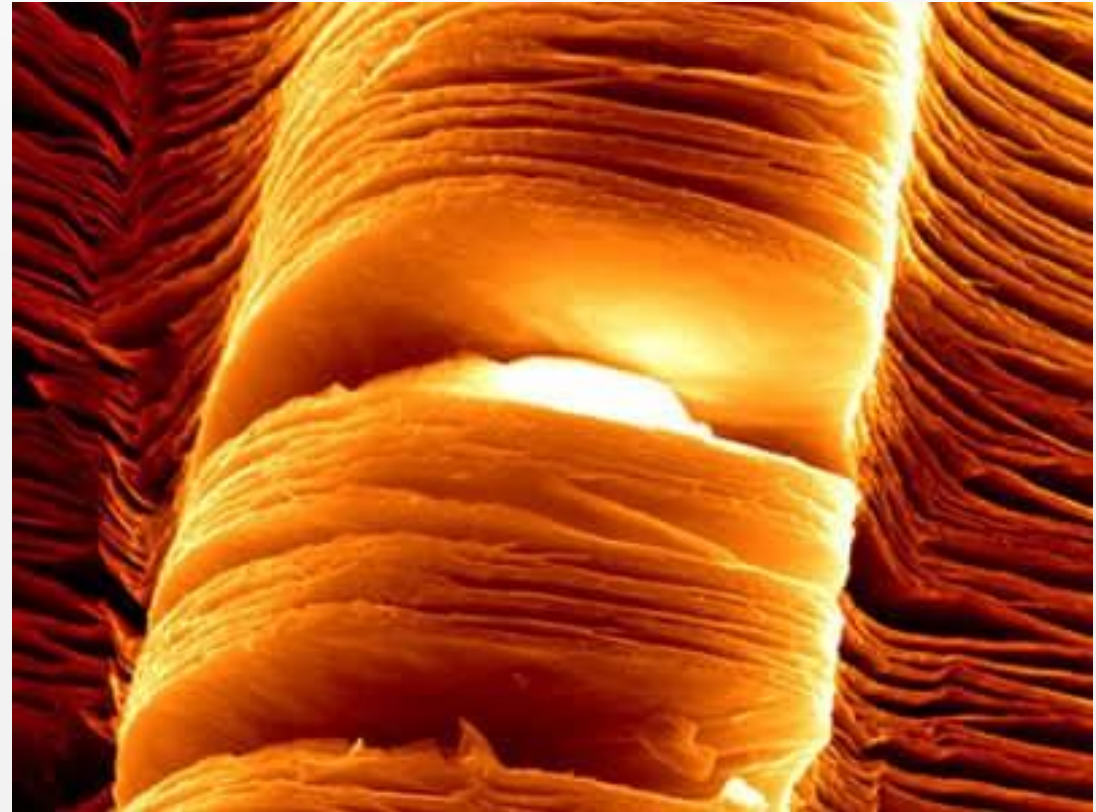
MaxPhase, MXENE,

- Makscin (*eng. Maxscene*) otkriven 2011.
- 2D materijal na bazi prelaznih metalnih karbida, nitrida i drugih kompleksnijih jedinjenja
- Materijal je u obliku veoma tankih nano pločica dobijenih nagrizanjem materijala između njih



MXENE

- Veoma interesantne električne i magnetne osobine, biokompatibilnost
- Primena u biomedicini, elektronici, senzorika
- Triboelektrične primene (generator)
- Membrane
- Tretman vode (čišćenje, desalinacija)
- Veoma osetljiv gasni detektor
- Provodne i deformabilne prevlake
- Baterije





Hvala na pažnji