

# Sinteza različitih ugljikovih nanostruktura kontrolom parametara depozicije metodom ablacije iskre

---

Gugić, Nensi

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:355229>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Nensi Gugić

## **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJEPOVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE  
ISPITE

Kandidatkinja Nensi Gugić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultetkemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultetkemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Luka Pavić, znan. sur., Institut Ruđer  
Bošković, Zagrebu  
Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultetkemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu  
diplomskograda pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Nensi Gugić

**SINTEZA RAZLIČITIH UGLJIKOVIH  
NANOSTRUKTURA KONTROLOM PARAMETARA  
DEPOZICIJE METODOM ABLACIJE ISKRE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

Asistent: mag. ing. cheming. Floren Radovanović-Perić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr.sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Luka Pavić, znan.sur.

Zagreb, veljača 2024.

*Hvala mentoru, izv. prof. dr. sc. Vilku Mandiću, na ukazanom povjerenju, razumijevanju i velikom strpljenju.*

*Zahvaljujem se i mag. ing. cheming. Florenu Radovanović-Periću na podršci i pomoći tijekom provedbe eksperimenta i istraživanja .*

*Naravno, velika hvala ide i mojoj obitelji. Hvala vam što ste uvijek bili tu za mene, podržavajući me i potičući me da idem naprijed čak i kada je put bio težak. Vaša ljubav i podrška su nezamjenjivi.*

*Zahvaljujem i svojim prijateljima koji su mi pružili moralnu podršku tijekom ovog putovanja. Vaše riječi ohrabrenja i osmijesi bili su mi neophodni u teškim trenucima.*

*Na kraju, ne mogu zaboraviti zahvaliti Bogu. Njegova milost bila mi je izvor snage i nade tijekom ovog akademskog putovanja.*

## SAŽETAK RADA

Ablacija iskrom postaje sve popularnija tehnika za sintezu ugljikovih nanostrukture zbog niza prednosti koje pruža, uključujući jednostavnost, ekonomičnost te visoku kontrolu procesa proizvodnje. Ova tehnika, koja se temelji na aerosolnoj ablaciji materijala u prisutnosti inertnog plina, omogućuje dobivanje raznovrsnih ugljikovih nanostrukture kontrolom parametara depozicije.

U okviru ovog rada, provedena je sinteza dva uzorka ugljikovih nanostrukture, pri čemu je jedini promjenjivi parametar bio odabir vrste plina prisutnog tijekom procesa ablacije. Prvi uzorak sintetiziran je u atmosferi argona, dok je drugi uzorak sintetiziran u atmosferi dušika. Nakon sinteze, dobiveni uzorci detaljno su karakterizirani primjenom metoda analize površinskih svojstava kao što su AFM (eng. *Atomic Force Microscopy*), SEM (eng. *Scanning Electron Microscopy*) i BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) analiza.

**Ključne riječi:** ablacija iskrom, ugljikove nanostrukture

## SUMMARY

Spark ablation is becoming an increasingly popular technique for synthesis carbon nanostructures due to a range of advantages it offers, including simplicity, cost-effectiveness, and high control over the production process. This technique, based on aerosol ablation of materials in the presence of an inert gas, enables the production of diverse carbon nanostructures by controlling deposition parameters.

In the context of this study, synthesis of two samples of carbon nanostructures was conducted, where the only variable parameter was selection of the gas type during the ablation process. The first sample was synthesized in an argon atmosphere, while the second sample was synthesized in a nitrogen atmosphere. After the synthesis, the obtained samples were thoroughly characterized using surface analysis methods such as AFM (*Atomic Force Microscopy*), SEM (*Scanning Electron Microscopy*), and BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) analysis.

**Keywords:** spark ablation, carbon nanostructures

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanomaterijali .....	2
2.2. Podjela nanomaterijala .....	2
2.3. Svojstva nanomaterijala.....	3
2.4. Ugljikove nanostrukture .....	4
2.4.1. Ugljikove nanocijevi (CNTs).....	4
2.4.2. Grafen .....	6
2.4.3. Fuleren .....	6
2.4.4. Primjena ugljikovih nanostrukture .....	7
2.5. Sinteza nanomaterijala.....	8
2.5.1. <i>Top-down</i> pristup sintezi.....	9
2.5.2. <i>Bottom-up</i> pristup sintezi .....	9
2.6. Metode karakterizacije.....	11
2.6.1. AFM .....	11
2.6.2. SEM.....	13
2.6.3. BET analiza .....	14
2.7. Ablacija iskrom .....	15
2.7.1. Princip rada .....	15
2.7.2. Generiranje nanočestica .....	15
2.7.3. Formiranje nanočestica .....	20
2.7.4. Depozicija .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Svrha rada .....	23
3.2. Sinteza i depozicija ugljikovih nanostrukture .....	23
3.3. Metode karakterizacije .....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	26
5. ZAKLJUČAK.....	35
6. LITERATURA .....	36



## 1. UVOD

Nanotehnologija je postala ključno područje istraživanja i razvoja u suvremenom znanstvenom i tehnološkom svijetu. Svojom sposobnošću manipuliranja materijalima na atomskoj i molekularnoj razini, nanotehnologija omogućuje stvaranje novih materijala s jedinstvenim svojstvima i primjenama. U tom kontekstu, ugljikove nanostrukture predstavljaju iznimno značajan segment nanotehnologije, nudeći širok spektar potencijalnih aplikacija u različitim područjima. Njihova izuzetna mehanička, električna i optička svojstva čine ih atraktivnim za mnoge primjene u područjima kao što su elektronika, medicina, zaštita okoliša, kataliza i mnoge druge.

U posljednje vrijeme, metoda ablacija iskrom postaje sve popularnija u sintezi ugljikovih nanostrukture, što se može pripisati nizu prednosti koje pruža u odnosu na druge metode. Ova tehnika uključuje stvaranje nanočestica ugljika ablacijom materijala elektroda, što rezultira formiranjem različitih oblika ugljikovih nanostrukture poput nanocijevi, grafena ili fullerena. Jedna od glavnih prednosti metode ablacija iskrom je njezina relativna jednostavnost i fleksibilnost u primjeni. Za razliku od nekih drugih tehnika, ablacija iskrom ne zahtijeva složene postupke pripreme ili skupu opremu, što je čini privlačnom opcijom za industrijsku primjenu.

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti proces sinteze različitih ugljikovih nanostrukture korištenjem metode ablacije iskrom te analizirati utjecaj različitih parametara depozicije na svojstva dobivenih materijala.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Nanomaterijali

Prefiks „nano“ potječe od grčke riječi „nannos“ što znači patuljak ili milijarditi dio nečega. Različiti izvori i organizacije predlažu različite definicije nanomaterijala, no svima njima je zajedničko da su to materijali koji imaju karakteristične dimenzije na nanoskali, manje od 100 nm u barem jednoj dimenziji. Prema Europskoj komisiji, nanomaterijali se definiraju kao prirodni, slučajno nastali ili proizvedeni materijali koji sadržavaju čestice u nevezanom stanju, u obliku agregata ili aglomerata i gdje je za 50 % ili više čestica u raspodjeli po brojevnoj veličini jedna ili više vanjskih dimenzija unutar opsega od 1 do 100 nm [1].

### 2.2. Podjela nanomaterijala

Kako bi se olakšalo istraživanje i primjena nanomaterijala, nužna je klasifikacija prema određenim kriterijima. Postoji mnogo različitih podjela, ali u ovom radu bit će objašnjene tri: prema podrijetlu, vrsti materijala i broju dimenzija.

Nanomaterijali se klasificiraju u četiri kategorije prema vrsti materijala od kojih su izgrađeni: nanomaterijali na bazi ugljika (grafen, ugljikove nanocijevi (CNTs)), nanomaterijali na bazi anorganske tvari (metali, metalni oksidi), nanomaterijali na bazi organske tvari i kompozitni nanomaterijali [2].

Postoje dvije vrste nanomaterijala obzirom na podrijetlo, a to su prirodni i sintetizirani. Prirodni nanomaterijali nastaju u prirodi kao rezultat prirodnih procesa ili antropogenih aktivnosti, dok se sintetizirani nanomaterijali stvaraju namjerno putem nekog tehnološkog procesa.

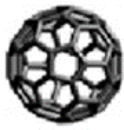
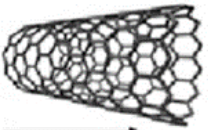
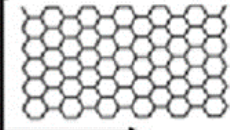
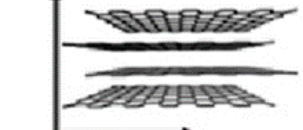
Za pravilno razlikovanje i razumijevanje svojstava, najtipičniji način klasificiranja nanomaterijala je prema broju dimenzija koje dominiraju njihovom strukturom.

Nulto dimenzionalni (0D) nanomaterijali imaju sve tri dimenzije na nanoskali, odnosno manje od 100 nm. Ovoj kategoriji pripadaju nanočestice i fuleren (C60).

Ako je jedna od dimenzija materijala izvan nanoskale, onda se ti nanomaterijali klasificiraju kao jednodimenzionalni (1D) nanomaterijali. Ugljične nanocijevi (CNTs) i nanožice uobičajeni su primjeri ove kategorije.

Dvodimenzionalni (2D) nanomaterijali imaju samo jednu dimenziju na nanoskali, dok su ostale dvije znatno veće. Ova kategorija uključuje tanke filmove, nanoploče i nanopremaze, a najpoznatiji primjer je grafen.

Trodimenzionalni (3D) nanomaterijali su karakteristični po tome što su sve tri dimenzije veće od 100 nm. To uključuje disperzije čestica, višestruke nanocijevi i nanoslojeve te druge [3].

0D	1D	2D	3D
			
Fuleren	Ugljikove nanocijevi	Grafen	Grafit

**Slika 1.** Prikaz različitih ugljikovih nanostrukura obzirom na broj dimenzija [4]

### 2.3. Svojstva nanomaterijala

Kada se veličina čestice smanji na nanorazinu, specifična površina se povećava što dovodi do veće interakcije između atoma i molekula koja utječe na fizikalna i kemijska svojstva nanomaterijala. Dodatak male količine nanomaterijala nekom drugom materijalu dovodi do modifikacije i poboljšanja svojstava te ih čini ključnima za inovacije u raznim sektorima.

Nanomaterijali imaju iznimno veliku površinu u usporedbi s njihovim volumenom (eng. *surface to volume ratio*) što povećava njihovu reaktivnost i interakciju s ostalim tvarima. To znači da materijali koji su inertni na makroskopskoj skali, mogu postati reaktivni na nanoskali. Iz tog razloga česta je njihova primjena kao katalizatora jer imaju mnogo više aktivnih mjesta za kemijske reakcije te su potrebne manje količine u usporedbi s tradicionalnim katalizatorima. Također, talište materijala opada kako se smanjuje veličina čestica zbog veće pokretljivosti površinskih atoma koji rezultiraju smanjenjem energije potrebne za kidanje međumolekulskih veza [5].

Nanomaterijali imaju i specifična optička svojstva. Promjenom veličine i oblika nanočestica te modifikacijom površine, mogu se postići različiti optički učinci, uključujući promjene boje, prozirnosti i apsorpcije svjetlosti. Fenomen površinske plazmonske rezonancije igra ključnu ulogu u tim optičkim svojstvima.

Električna svojstva nanomaterijala, poput vodljivosti i otpornosti, mijenjaju se smanjenjem veličine čestica, što je rezultat kvantnih efekata. Magnetska svojstva također se mijenjaju, često dovodeći do pojave superparamagnetizma u magnetskim nanočesticama.

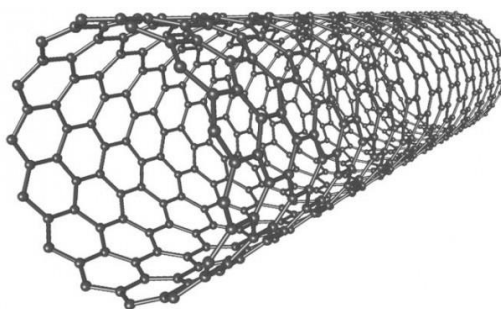
Mehanička svojstva nanomaterijala, kao što su tvrdoća, čvrstoća i superplastičnost, značajno se razlikuju u usporedbi s materijalima na makroskopskoj razini, što ih čini korisnima za poboljšanje mehaničkih svojstava drugih materijala [6].

## 2.4. Ugljikove nanostrukture

Istraživanja nanomaterijala na bazi ugljika doživjela su znatan eksponencijalni rast posljednjih godina. Ugljik je kemijski element s izvanrednom sposobnošću formiranja različitih spojeva i struktura na makroskopskoj i nano razini. To je posljedica četiri valentna elektrona, koja omogućavaju stvaranje različitih vrsta kemijskih veza (jednostruke, dvostruke i trostruke veze). Također, ugljik ima sposobnost hibridizacije u 3 različita oblika ( $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$ ) što mu omogućava formiranje različitih veza i geometrija u molekulama. Ugljikove nanocijevi (CNTs), fuleren ( $C_{60}$ ), grafen, ugljična vlakna i ugljikove kvantne točke (CQD) samo su neke od mnogih ugljičnih nanostrukture. Odlikuju se izrazitim fizikalnim, kemijskim, optičkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima što ih čini idealnima za različite primjene [7].

### 2.4.1. UGLJIKOVE NANOCIJEVI (CNTS)

Ugljikove nanocijevi (eng. *CNTs*, *carbon nanotubes*) su šuplje cijevi građene od  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma raspoređenih u šesterokute, odnosno čine ih grafenski slojevi koji formiraju cjevastu strukturu.



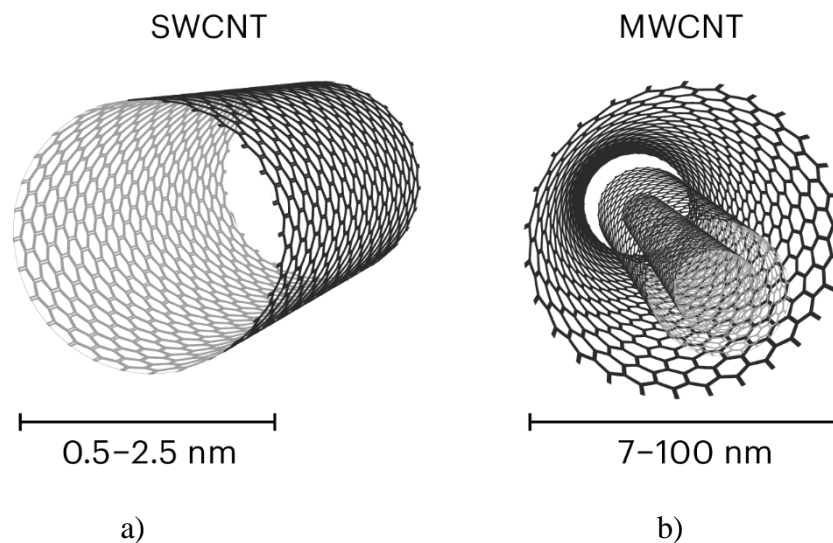
**Slika 2.** Struktura ugljikovih nanocijevi [8]

S obzirom na broj slojeva grafena, ugljikove nanocijevi mogu biti:

- Jednostjenčane (jednoslojne, eng. *SWCNT*, *single-wall carbon nanotubes*)
- Višestjenčane (mnogoslojne, eng: *MWCNT*, *multi-wall carbon nanotubes*)

Kod ugljikovih nanocijevi važan je omjer duljine i promjera nanocijevi (engl. *Aspect Ratio*).

Jednostjenčane ugljikove nanocijevi imaju promjer između 0,5 nm – 2 nm, dok se kod višestjenčanih ugljikovih nanocijevi vrijednost kreće između 2 nm – 100 nm. Iz toga proizlazi da je omjer duljine i promjera SWCNT puno veći nego kod MWCNT i može doseći vrlo visoke vrijednosti, čak 10000 ili više. Treba naglasiti da su ovo okvirne vrijednosti koje ovise o načinu sinteze i drugim faktorima [9].



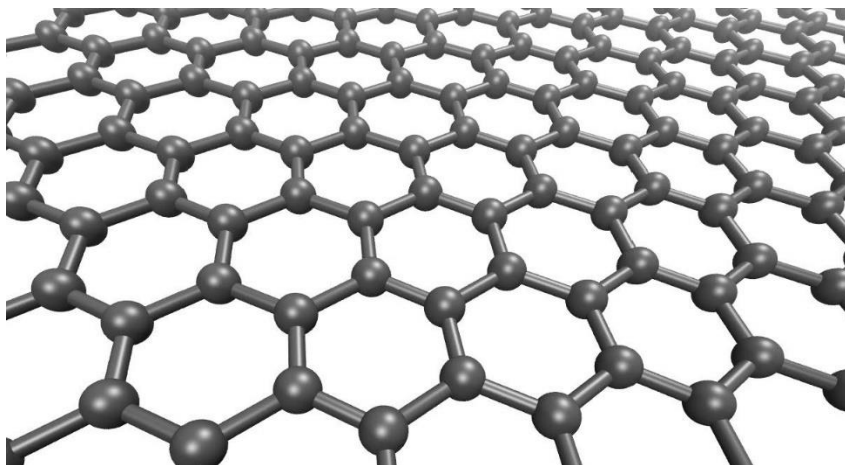
**Slika 3.** Podjela nanocijevi prema broju slojeva grafena: a) SWNT, b) MWCNT [10]

Ugljikove nanocijevi karakteristične su zbog svojih iznimnih električnih, toplinskih, mehaničkih i drugih svojstava. Visoka električna vodljivost smatra se jednim od najvažnijih svojstava ugljikovih nanocijevi jer dodatak male količine nanocijevi značajno povećava vodljivost materijala, uz uvjet da je postignuta dobra dispergiranost unutar materijala.

Također, SWCNT i MWCNT pokazuju izvrsnu toplinsku vodljivost od  $6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , odnosno  $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . CNT ostaju stabilni na zraku na temperaturama višim od  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , što ih čini otpornim na oksidaciju i degradaciju pri visokim temperaturama. Teorijskim i eksperimentalnim istraživanjima dobivena su mehanička svojstva nanocijevi. Prema tim rezultatima, Youngov modul SWCNT doseže 1 TPa, dok vlačna čvrstoća iznosi između 150 GPa i 180 GPa. Youngov modul za MWCNT iznosi od 0,27 TPa do 0,95TPa, a vlačna čvrstoća od 11 GPa do 63 GPa [11]. Ove vrijednosti svrstavaju ugljikove nanocijevi u skupinu najčvršćih i najtvrdih materijala na svijetu.

### 2.4.2. GRAFEN

Grafen je materijal sastavljen od dvodimenzionalnog niza ugljikovih atoma koji su raspoređeni u heksagonalnu kristalnu rešetku, nalik strukturi pčelinjeg saća. Jedan je od najtanjih poznatih materijala, s debljinom od samo jednog sloja atoma. Kao ilustracija toga, grafit debljine 1 mm sadrži 3 milijuna slojeva grafena.

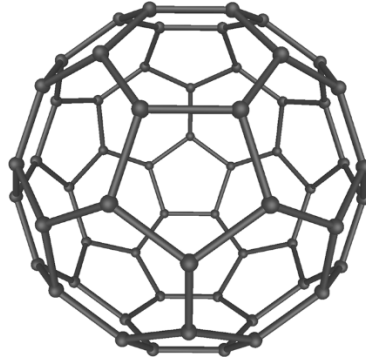


Slika 4. Struktura grafena [12]

Grafen se odlikuje izvrsnim mehaničkim, toplinskim, optičkim i drugim svojstvima. Vlačna čvrstoća iznosi 125 GPa, a Youngov modul elastičnosti 1,1 TPa što ga čini čak 1000 puta čvršćim materijalom od čelika. Električna vodljivost smatra se najvažnijim svojstvom grafena, a ona iznosi  $10^6$  S/m. Također, ima odlična optička i toplinska svojstva. Proziran je materijal, s prozirnošću od 97,7%, a svaki sloj apsorbira 2,3% svjetlosti što je korisno u određivanju broja slojeva grafena. Toplinska vodljivost grafena je u rasponu od  $3080\text{--}5150$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, što je deset puta više od toplinske vodljivosti bakra [13].

### 2.4.3. FULEREN

Fuleren je šuplja struktura koja se sastoji od sp<sup>2</sup> hibridiziranih ugljikovih atoma raspoređenih u peterokute i šesterokute. Broj peterokuta iznosi 12, dok je broj šesterokuta promjenjiv i ovisi o broju ugljikovih atoma. Najpoznatiji među njima je fuleren C<sub>60</sub> koji sadrži 12 peterokuta i 20 šesterokuta te podsjeća na nogometnu loptu [14].



**Slika 5.** Struktura fulerena  $C_{60}$  [15]

Kao i ostale ugljikove modifikacije, fuleren ima odlična električna, toplinska i mehanička svojstva.

#### **2.4.4. PRIMJENA UGLJIKOVIH NANOSTRUKTURA**

Ugljikove nanostrukture imaju široku primjenu zbog svojih, već navedenih, jedinstvenih električnih, mehaničkih, optičkih, toplinskih i drugih svojstava. Otkriće fulerena, ugljikovih nanocijevi i grafena izazvalo je sve veći interes za ugljikove nanomaterijale. Obzirom na brzi razvoj nanotehnologije, ovdje će biti opisane samo neke od primjena te njihov važan značaj u budućnosti.

##### **2.4.4.1. Elektronika**

U elektronici, grafen i ugljikove nanocijevi imaju veliku primjenu, posebno u izradi tranzistora i senzora. Nakon izolacije grafena 2004. godine, znanstvenici su prepoznali njegov potencijal kao materijala za tranzistore. Elektroni prolaze kroz grafen gotovo bez ikakvog otpora, a stvaranje topline je minimalno. Ova visoka pokretljivost elektrona i električna vodljivost ključni su za izradu brzih i učinkovitih tranzistora. Osim toga, grafen je debljine jednog atoma ugljika, omogućujući izradu manjih i lakših elektroničkih uređaja. Grafen i ugljikove nanocijevi nude veliki potencijal u izradi senzora u različitim područjima. Zbog svoje velike površine i visoke reaktivnosti, mogu se koristiti za otkrivanje raznih plinova (plinski senzori), biomolekula (biosenzori), specifičnih kemijskih tvari i sl. [16]. Također, zbog svoje visoke vodljivosti, prozirnosti i niske cijene, ugljikove nanocijevi mogu se koristiti u fleksibilnim zaslonima. Ugljikove nanocijevi imaju značajnu perspektivu i u baterijama posebno kao anodni materijal u litij-ionskim baterijama čime bi se poboljšale karakteristike baterija, poput brzine punjenja i kapaciteta baterije [17].

#### **2.4.4.2. Medicina**

U medicini, ugljikove nanocijevi se uspješno primjenjuju zbog svoje velike specifične površine i mogućnosti konjugacije s raznolikim terapijskim sredstvima, uključujući lijekove, gene, antitijela, cjepiva i sl. Glavne primjene uključuju dostavu lijekova, biomolekula i gena do stanica ili organa. Funkcionalizirane ugljikove nanocijevi posjeduju sposobnost prijenosa molekula preko membrane stanice bez izazivanja toksičnog učinka pa su se pokazale kao sigurnija i učinkovitija opcija u usporedbi s tradicionalnim metodama. Posljednja istraživanja otkrila su niz prednosti grafena koje bi mogle pridonijeti medicini. Najvažnija od njih je metoda pri liječenju raka, koja se temelji na ubrizgavanju modificiranih čestica grafena koje prijanjaju za stanice raka. Osim toga, grafen je pokazao sposobnost razlikovanja između zdravih i kancerogenih stanica, otvarajući veliki potencijal za rano otkrivanje raka [18].

#### **2.4.4.3. Smanjenje onečišćenja**

Onečišćenje okoliša jedan je od najvećih globalnih problema te se konstatno traže nove metode i pristupi s ciljem smanjenja ili uklanjanja onečišćenja. U tom slučaju, nanomaterijali, posebno ugljikove nanostrukture igraju ključnu ulogu jer posjeduju veliki apsorpcijski potencijal zbog velike specifične površine. Aktivno se istražuje potencijal nanostrukture da reagiraju s onečišćivačima u zraku, tlu i vodi te ih pretvaraju u bezopasne spojeve. Fuleren i ugljikove nanocijevi su pokazali izniman kapacitet za adsorpciju organskih spojeva i teških metala iz onečišćene vode. Ugljikove nanocijevi trenutno se smatraju jednim od najučinkovitijih materijala za pročišćavanje zraka, a njihovom funkcionalizacijom omogućuje se selektivna adsorpcija specifičnih onečišćivača [19].

### **2.5. Sinteza nanomaterijala**

Proteklih godina razvijene su različite metode za sintezu nanomaterijala, a one se obično dijele prema smjeru sinteze u dva pristupa, *top-down* ( odozgo prema dolje) i *bottom-up* (odozdo prema gore). Također, sinteze se mogu odvijati u čvrstom, tekućem ili plinovitom mediju. Ovisno o vrsti materijala, željenim svojstvima i primjeni, bit će odabrana jedna od metoda [20].



### **2.5.1. TOP-DOWN PRISTUP SINTEZI**

*Top-down* metoda, često poznata kao destruktivna metoda, temelji se na smanjenju makroskopskih materijala, tzv. *bulk* materijala, na nano razinu. Ove metode uključuju mehaničko mljevenje, litografiju, jetkanje i elektroeksploziju. Jednostavne su i brze te prilagodljive za uvećanje na industrijsko mjerilo (eng. *scale-up*), čime je omogućena široka primjena u industriji. Najveći nedostaci su : široka raspodjela veličina, nejednaka geometrija čestica te nesavršenosti površine.

Mehaničko mljevenje je najjednostavnija, najjeftinija i najčešće korištena *top-down* metoda. Medij za mljevenje, najčešće kuglice, sudaraju se sa čvrstim materijalom i time uzrokuju smanjenje veličine i bolju homogenost materijala.

Jetkanje je metoda preciznog uklanjanja neželjenog materijala s površine supstrata. Temelji se na selektivnom uklanjanju površinskog materijala kemijskim, fizikalnim ili elektrokemijskim putem.

Metoda elektroeksplozije žice često se koristi za sintezu metalnih nanočestica [20].

### **2.5.2. BOTTOM-UP PRISTUP SINTEZI**

Za razliku od *top-down* pristupa gdje se kreće od čvrstog materijala, ovdje je početni materijal u plinovitom ili tekućem stanju. To je aditivan proces u kojem se nanostrukture grade atom po atom ili molekula po molekulu. Ove metode uključuju fizikalnu depoziciju iz parne faze (eng. *Physical Vapour Deposition*, PVD), kemijsku depoziciju iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition*, CVD), raspršivanje, lasersku ablaciju, sol gel sintezu, termičko isparavanje, elektrokemijsku depoziciju i druge. Ove metode imaju sposobnost proizvodnje nanočestica jednakih veličina i oblika, kao i uske raspodjele čestica (1-20 nm). Također, proizvodnja nanočestica je kontrolirana s velikom preciznošću. S druge strane, sam proces može biti izrazito složen, što predstavlja problem za prenošenje procesa u industrijsko mjerilo (eng. *scale up*) [13].

#### **2.5.2.1. Metode čvrstog stanja**

PVD je tehnika nanošenja tankih filmova u kojoj materijal prelazi u parnu fazu putem postupaka poput termičkog isparavanja, raspršivanja ili laserske ablacije. Isparavanje se odvija u vakuumu, a materijal u parnoj fazi putuje prema supstratu, gdje se kondenzira i formira tanki film.

Termičko isparavanje predstavlja najjednostavniji oblik PVD-a. Materijal se zagrijava unutar komore dok ne dosegne temperaturu isparavanja, odnosno kad tlak pare materijala postane veći od tlaka okoline. Isparene molekule putuju prema supstratu, stvarajući tanki film. Ova metoda pogodna je za elementarne tvari koje imaju jedno talište, dok kod složenih materijala (npr. legure) može izazvati nehomogenost površine tankih filmova. Primjenjuje se za depoziciju metalnih slojeva u tankoslojnim uređajima poput OLED-a (eng. *Organic Light Emitting Diode*), solarnih ćelija i tranzistora.

Raspršivanje se temelji na bombardiranju ciljanog materijala brzim ionima internog plina (najčešće argona) ili plazmom, koji su dobiveni pomoću električnog ili radiofrekvencijskog polja. Proces se odvija u vakuumu pri čemu ioni uzrokuju izbacivanje atoma iz ciljanog materijala, a nakon toga slijedi kondenzacija i depozicija tankog filma na supstratu. Raspršivanje se često koristi u analizi materijala za identifikaciju kemijskog sastava, svemirskom inženjeringu te čišćenju čvrstih površina od onečišćenja.

Laserska ablacija je tehnika koja koristi lasersku zraku kako bi se uklonio materijal s površine uzorka. Lasersko zračenje visoke energije usmjerava se na ciljani materijal i dolazi do njegovog isparavanja, koji se onda taloži na supstrat. Laserska ablacija moguća je i u tekućinama, što omogućava dobivanje koloidnih čestica. Ima široku primjenu u proizvodnji nanočestica za različite svrhe, uključujući medicinske, optičke, elektroničke i druge aplikacije.

CVD je kemijski proces koji se koristi u proizvodnji čvrstih materijala visoke čistoće i performansi. Za razliku od PVD-a, ovdje postoji kemijska reakcija. Supstrat je izložen jednom ili više hlapljivih reaktanata koji reagiraju s atomima na površini tvoreći tanki film. Reaktant mora imati odgovarajuću hlapljivost, visoku kemijsku čistoću, dobru stabilnost tijekom isparavanja te nisku cijenu. Velika prednost CVD metode je što omogućuje preciznu kontrolu nad debljinom filma, sastavom i ujednačenošću. Može se koristiti za sintezu filmova različitih materijala, uključujući metale, poluvodiče, keramiku i polimere. CVD je često korištena metoda za sintezu ugljikovih nanocijevi, gdje se kao plinovi prekursori upotrebljavaju metan, etilen ili acetilen [19].

### **2.5.2.2. Metode mokre kemije**

Metode mokre kemije imaju značajne nedostatke, kao što su spora kinetika reakcija u šaržnom načinu rada, što ograničava mogućnost prenošenja u veće mjerilo, te potreba za korištenjem prekursora. Korištenje prekursora može rezultirati kontaminacijama, visokim troškovima i toksičnošću. Nadalje, metode mokre kemije stvaraju kemijski otpad, što ih čini ekološki nepovoljnijima u usporedbi s metodama čvrstog stanja [21].

Sol-gel je jednostavan proces široko korišten za sintezu metalnih oksida i stakla. Uključuje upotrebu prekursora, najčešće metalnih alkoksida ili organometalnih anorganskih soli, koji kroz procese hidrolize i polikondenzacije stvara koloidnu suspenziju, tj. sol, a zatim ta sol prelazi u gel. Nakon toga slijedi sušenja gela i kalcinacija kako bi se dobile željene nanostrukture [22].

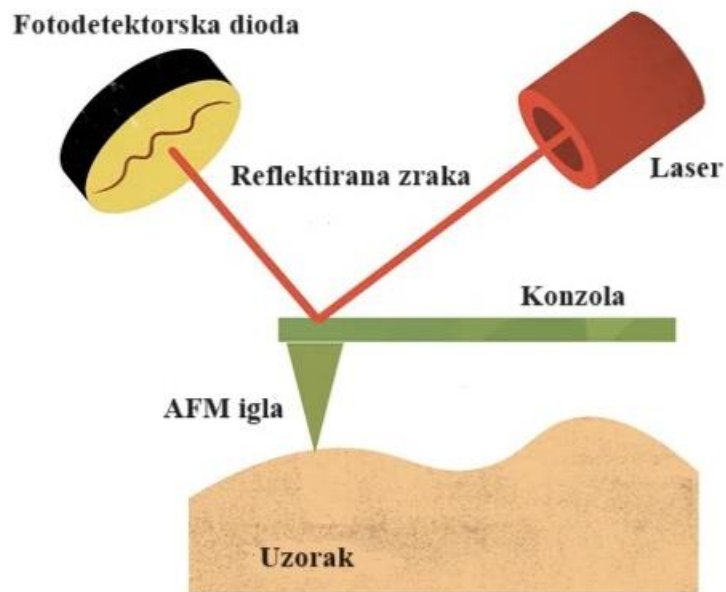
## **2.6. Metode karakterizacije**

Metode karakterizacije se odnose na različite tehnike i postupke koji se koriste za opisivanje, identifikaciju i analizu svojstava materijala. Razumijevanje svojstava materijala na molekularnoj razini omogućuje prilagođavanje materijala prema specifičnim primjenama. Metode karakterizacije materijala obuhvaćaju širok spektar svojstava, uključujući morfološka, strukturna, kemijska, magnetska, električna, toplinska i mehanička svojstva. Neke od metoda su : skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcija (XRD), termogravimetrijska analiza (TGA), BET analiza, mikroskopija atomskih sila (AFM), transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM) i sl. U ovom poglavlju, bit će objašnjene tri metode : mikroskopija atomskih sila (AFM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i BET analiza. Kombinacija različitih metoda pruža više različitih perspektiva i kompletniju sliku o njihovim svojstvima. Dodatno, upotreba više metoda pridonosi potvrdi rezultata, poboljšavajući ukupnu pouzdanost analize.

### **2.6.1. AFM**

Mikroskopija atomskih sila ( eng. *Atomic Force Microscopy*, AFM) mikroskopska je tehnika koja omogućava stvaranje trodimenzionalnih slika površina s velikom rezolucijom. AFM pruža precizna i nedestruktivna mjerenja topografskih, magnetskih, mehaničkih, kemijskih i drugih svojstava površine u zraku, tekućinama ili vakuumu. Temelji se na mjerenju sile između igle (sonde) i površine uzorka. Igla je najčešće pravokutnog ili piramidalnog oblika, izgrađena od silicija ili silicijevog nitrida te se nalazi na samom kraju konzole. AFM igle od silicijevog nitrida se mogu proizvesti tanje i fleksibilnije pa su i dugotrajnije. Uzorak koji je potrebno promatrati najprije se postavlja na nosač. Konzola s iglom prelazi preko površine uzorka liniju po liniju, a kontrolira ju piezoelektrični senzor. Piezoelektrični senzor nudi osciliranje igle u širokom rasponu frekvencija, od 100 Hz do 2 MHz. Kretanje konzole s iglom preko različitih udubljenja i s jedne na drugu stranu prati se pomoću laserske zrake koja se

odbija od konzole. Uobičajeno, stražnja strana konzole ima metalni premaz ( npr. zlato, aluminiј) za povećanje refleksije. Kada igla naiđe na neravnine na površini uzorka, dolazi do otklona konzole što uzrokuje promjenu smjera laserske zrake. Ovu reflektiranu lasersku zraku prati fotodetektorska dioda osjetljiva na položaj (engl. *position-sensitive photo diode*, PSPD). Koordinate koje AFM igla prati, odnosno otklon konzole se pretvara u signal pogodan za obradu i stvara se trodimenzionalna topografska slika površine uzorka. Shema je prikazana na **Slici 6**.

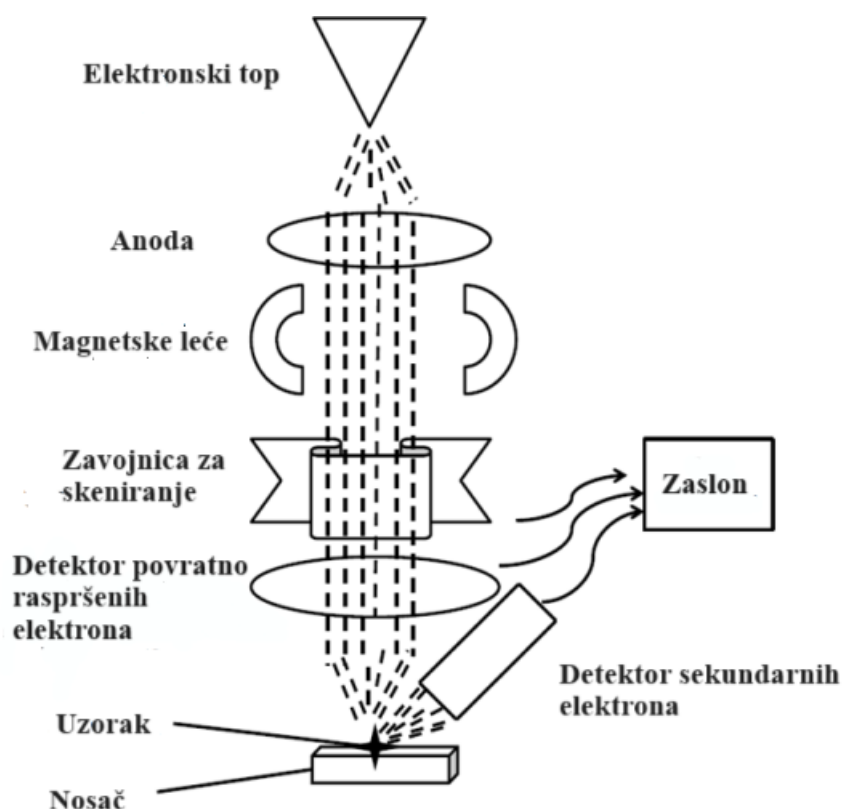


**Slika 6.** Shematski prikaz principa rada AFM-a [23]

AFM koristi dva osnovna pristupa za snimanje površina uzoraka: statički ili kontaktni način (eng. *Contact Mode*) i dinamički način (eng. *Dynamic Mode*). Dinamički način rada dodatno se dijeli na beskontaktni (eng. *Non-Contact Mode*) i tapkajući (eng. *Tapping Mode*) način. Kontaktni način rada uključuje neprekidno održavanje kontakta između AFM igle i uzorka tijekom skeniranja površine. U ovom načinu rada operater postavlja parametar otklona konzole. Mehanizam povratne veze prati vrijednosti otklona konzole i, u slučaju odstupanja od zadane vrijednosti, prilagođava visinu uzorka kako bi se ponovno postigla željena vrijednost otklona. Kontaktni način rada se pretežito koristi za snimanje površina tvrdih uzoraka. U dinamičkom načinu rada, igla oscilira određenom frekvencijom tijekom skeniranja površine uzorka, a mehanizam povratne veze održava konstantnu amplitudu oscilacije. Ovaj način rada prikladan je za snimanje osjetljivih uzoraka čija se površina lako oštećuje [24].

### 2.6.2. SEM

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) je mikroskopska tehnika koja koristi fokusirane snopove elektrona za formiranje visoko razlučivih slika iz kojih saznajemo topografiju, morfologiju i sastav uzorka. Skenirajući elektronski mikroskop sastoji se od sljedećih dijelova: izvora elektrona (katoda), anode, magnetskih leća, zavojnica za skeniranje, komore za uzorak te detektora.



Slika 7. Shematski prikaz komponenti SEM-a [25]

Elektronski top, smješten u gornjem dijelu elektronskog stupca, djeluje kao izvor elektrona i generira elektrone koji se kreću prema pozitivnoj anodi primjenom visokog napona (20-30 kV). Sve se odvija u vakuumu, čime se sprječava interakcija elektrona s atomima i molekulama prisutnim u stupcu te osigurava zaštita izvora elektrona od onečišćenja i vibracija. Time se poboljšava učinkovitost detektora i ukupna kvaliteta slike. Magnetske leće, smještene ispod elektronskog topa, dalje fokusiraju i usmjeravaju elektrone prema površini uzorka. Ovdje se nalaze i zavojnice za skeniranje koje pomiču snopove elektrona u horizontalnom i vertikalnom smjeru po uzorku. Prilikom međudjelovanja snopa elektrona s atomima u uzorku, javljaju se dva ključna fenomena. Prvo, može doći do odbijanja elektrona nazad, a ti elektroni nazivaju se

elektronima povratnog raspršenja (eng. *Back Scatter Electron*, BSE). Drugo, elektroni iz elektronskog omotača uzorka mogu biti izbačeni, stvarajući tzv. sekundarne elektrone (eng. *Secondary Electrons*, SE) . Detektor povratno raspršenih elektrona je smješten iznad uzorka kako bi se pospješilo otkrivanje povratno raspršenih elektrona, dok je detektor sekundarnih elektrona postavljen sa strane komore pod određenim kutom. Sekundarni elektroni služe za formiranje topografskih i morfoloških slika, dok nam elektroni povratnog raspršenja daju uvid u kemijske i strukturne informacije o uzorku [26].

### 2.6.3. BET ANALIZA

BET (Brunauer-Emmet-Teller) analiza je analitička metoda koja se koristi za određivanje specifične površine čvrstih tvari i praškastih materijala. Temelji se na fizičkoj adsorpciji inertnog plina na površini čvrstog materijala. Provodi se pri konstantnoj temperaturi, a ona ovisi o inertnom plinu koji se koristi. Najčešće se koristi dušik, a adsorpcija se provodi pri niskoj temperaturi koja iznosi 77 K. Prije analize, uzorak se tretira na povišenoj temperaturi u vakuumu kako bi se uklonila sva onečišćenja. Molekule plina se adsorbiraju na površini materijala, a količina adsorbiranog plina ovisi o različitim faktorima, uključujući temperaturu i tlak plina te dostupnost površine na koju se plin adsorbira. Nakon formiranja adsorpcijskog sloja, materijal se zagrijava u atmosferi bez dušika kako bi se adsorbirane molekule dušika uklonile s površine [27]. Prate se promjene tlaka pri konstantnom volumenu te se kao rezultat dobije BET izoterma, odnosno funkcijska ovisnost količine adsorbiranog plina o relativnom tlaku.

Linearizirani oblik BET izoterme je:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p}{c V_m p_0} , \quad (1)$$

pri čemu je V volumen adsorbiranog plina pri standardnim uvjetima,  $V_m$  kapacitet monosloja pri standardnim uvjetima, p parcijalni tlak plina,  $p_0$  tlak pri kojem dolazi do zasićenja , a c konstanta povezana s energijom adsorpcije u prvom adsorbiranom sloju. Primjenom BET jednadžbe moguće je izračunati količinu adsorbiranog plina, a umnoškom količine adsorbiranog plina koji čini monosloj na površini materijala i prostora kojeg zauzima jedna molekula plina, dobiva se specifična površina materijala [28].

## 2.7. Ablacija iskrom

Ablacija iskrom je aerosolna tehnika koja se odlikuje kontroliranim električnim pražnjenjima koja nastaju između dviju elektroda u prisutnosti inertnog plina u atmosferi. Dolazi do iskrenja i stvaranja plazme koja uklanja materijal s elektroda, pri čemu se kondenzacijom stvaraju nanočestice. Ova tehnika ima značajnu prednost nad drugim zbog svoje relativno niske cijene, s obzirom da ne zahtijeva upotrebu lasera. Također, proces proizvodnje nanočestica ablacijom iskrom moguće je prenijeti u veće mjerilo. Ne zahtijeva upotrebu drugih kemikalija, osim same tvari ili smjese tvari od kojih su čestice sastavljene, a kako je riječ o suhom procesu u kojem se eliminiraju moguće površinske kontaminacije, stoga čistoća proizvedenih nanočestica ovisi samo o čistoći elektroda i plina u atmosferi. Svaki vodljivi ili poluvodljivi materijal može se koristiti kao elektroda, što čini ovu metodu izuzetno prilagodljivom i široko primjenjivom u raznim industrijama. Osim toga, generator iskre je moguće postaviti na mjesto gdje su nanočestice potrebne za izradu materijala, jer je jednostavan za korištenje, lako prenosiv te ne zauzima puno prostora. Samim tim, eliminira se potreba za skladištenjem i transportom nanočestica [29].

### 2.7.1. PRINCIP RADA

Fenomen iskrenja između elektroda i problemi vezanu uz njegovo suzbijanje bili su poznati dugi niz godina, no iskre nisu bile korištene u svrhu proizvodnje nanočestica sve do objave Burtscher i Schmidt-Ott 1982.g. Postava za ablaciju iskrom uključuje kućište, koje se još naziva generatorom iskri (eng. *Spark Discharge Generator*, SDG), i sustav za uvođenje plina nosioca koji prolazi između elektroda prenoseći nastale nanočestice prema izlazu [29]. Postupak nastajanja uzorka sastoji se od tri ključne faze: generiranje nanočestica, formiranje nanočestica i depozicija. Nakon izlaska iz generatora iskri, nanočestice mogu proći kroz različite modifikacije ili se različitim tehnikama mogu direktno deponirati na supstratu [30].

### 2.7.2. GENERIRANJE NANOČESTICA

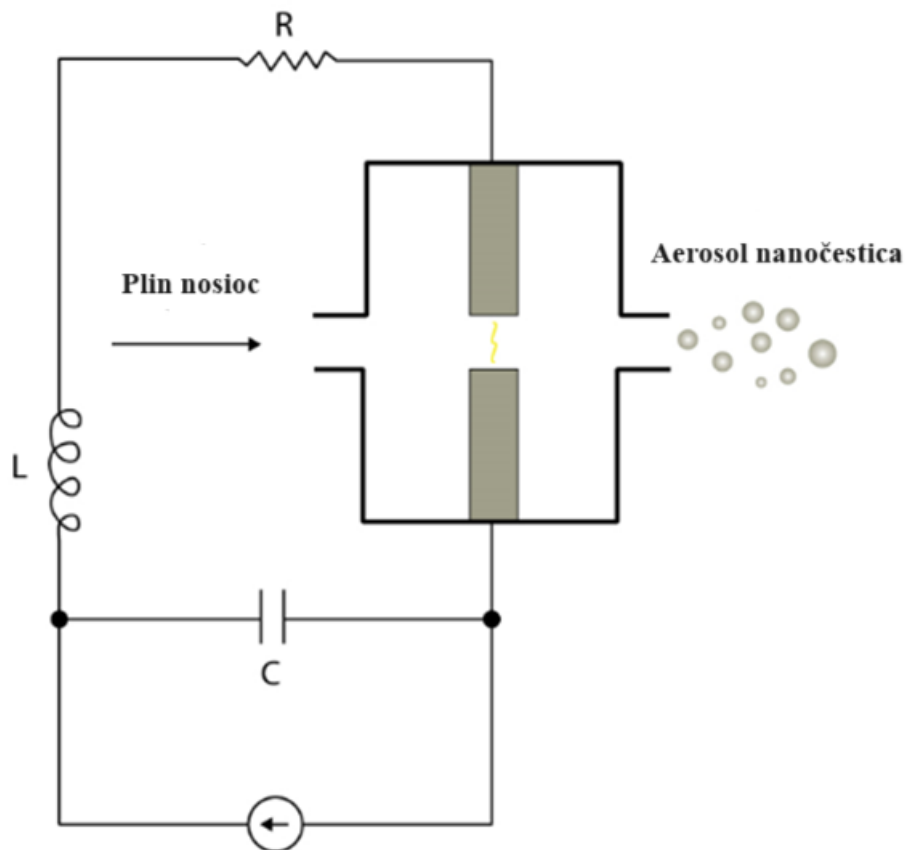
Generiranje nanočestica započinje prolaskom plina nosioca između dviju elektroda od vodljivog ili poluvodljivog materijala. U osnovnom obliku, generator iskri sastoji se od električnog kruga koji uključuje visokonaponski izvor, dvije elektrode i kondenzator. Slikom 8. prikazan je jednostavan strujni krug pražnjena generatora iskri, gdje R označava otpor koji je povezan s udaljenošću između elektroda, C je kapacitet kondenzatora i induktivitet L, koji predstavlja svojstvo električnog vodiča da pruža otpor promjeni jakosti struje. Visokonaponski

izvor daje konstantnu struju te puni kondenzator sve dok električno polje između elektroda ne inducira raspad plina i stvaranje iskri. Vrijeme trajanja nastalih iskri je između 1 i 10  $\mu\text{s}$ , a energija oslobođena iskrenjem pohranjuje se u paralelno spojenom kondenzatoru [31]. Postupak se ponavlja nakon pražnjenja kondenzatora, a frekvencija ponavljanja iskri ovisi o struji punjenja  $I$ , kapacitetu  $C$  te naponu pražnjenja  $V_d$  (eng. *discharge voltage*), a određuje se prema jednadžbi:

$$f = \frac{I}{2CV_d} \cdot \quad (2)$$

Napon pražnjenja je nešto veći od probojnog napona  $V_b$  (eng. *breakdown voltage*), jer proces pražnjenja zahtijeva određeno vrijeme za razvoj. U općem slučaju vrijedi da je napon pražnjenja jednak zbroju probojnog napona i prenapona ( $V_0$ ):

$$V_d = V_b + V_0 \cdot \quad (3)$$



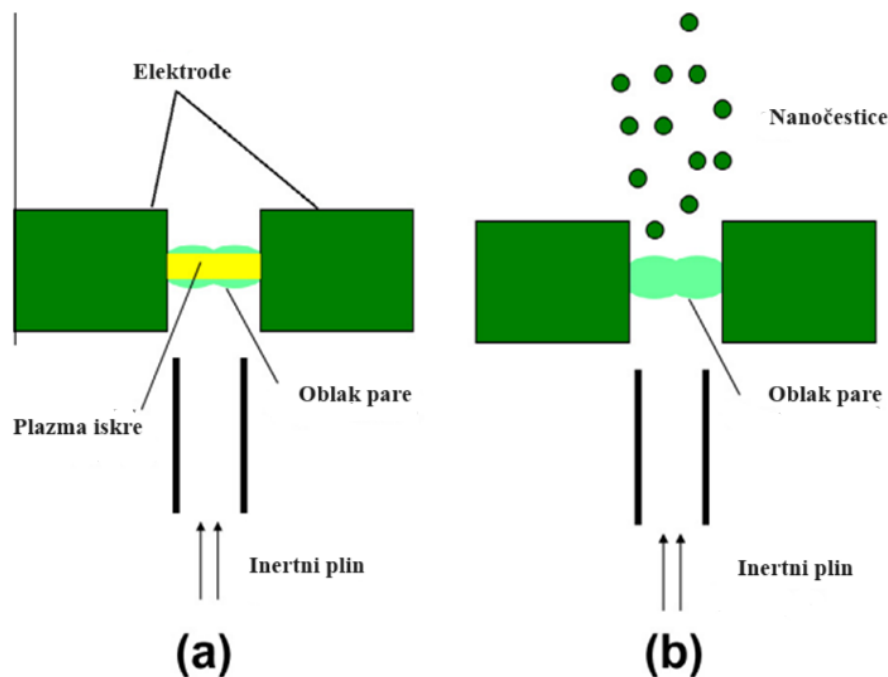
**Slika 8.** Prikaz jednostavnog strujnog kruga pražnjenja generatora iskri [31]

Energija po iskri, tj. energija raspršena pri svakom pražnjenju,  $E$ , određena je kapacitetom i naponom pražnjenja, koji pak ovisi o udaljenosti između elektroda i tlaku, a računa se kao :



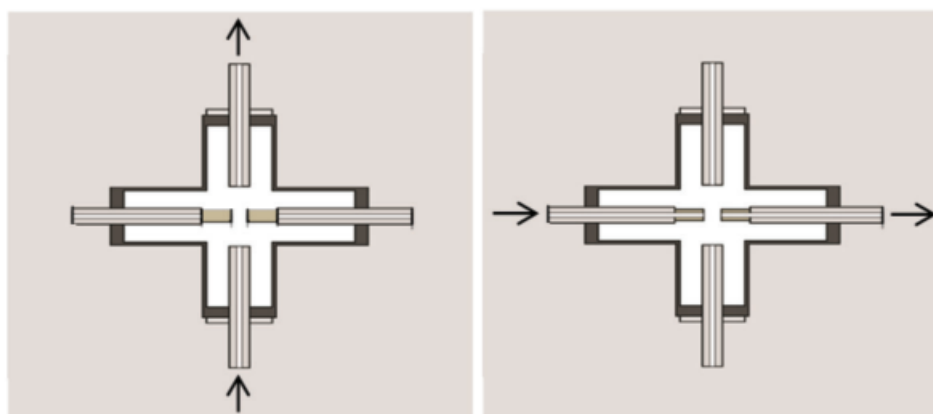
$$E = \frac{1}{2} CV_d^2. \quad (4)$$

Količinu isparenog materijala s elektroda određuje energija iskre. Električna iskra stvara plazmu, uklanjajući malu količinu materijala s elektroda, koji zatim tvori koncentriranu struju aerosola nanočestica. Temperatura u plazmi doseže iznimno visoke vrijednosti, čak do 20 000 K. Dolazi do brzog zagrijavanja „vrućih točaka“ na elektrodama, pri čemu one trenutačno dostižu svoju točku vrelišta. Stvara se oblak pare, koji se hladi adijabatskom ekspanzijom i miješanjem s plinom nosiocem te potom kondenzira formirajući nanočestice. Visoka energija iskre rezultira stvaranjem finih nanočestica, a smanjenje energije iskre dovodi do manje intenzivnih i energičnih iskri, pa će materijal s elektroda biti uklonjen u obliku većih čestica. Dakle, kontroliranjem energije iskre moguće je utjecati na veličinu proizvedenih nanočestica. Analizom jednadžbe (4) jasno je da snižavanje napona pražnjenja rezultira smanjenjem energije iskre te posljedično dovodi do smanjenja količine isparenog materijala. Također, smanjenjem udaljenosti između elektroda, pražnjenje će se odvijati pri nižim naponima. Različiti inertni plinovi, poput argona, helija i dušika, posjeduju različite fizikalne i kemijske osobine koje uvelike utječu na njihov odabir. Na primjer, helij ima najniži probojni napon što rezultira nižim naponom pražnjenja, odnosno manjom energijom iskre. Osim toga, ekonomski i ekološki čimbenici igraju veliku ulogu u donošenju odluka. Iako je helij skuplji u usporedbi s drugim plinovima, može se reciklirati i tako pridonijeti održivijem i ekološki prihvatljivijem pristupu proizvodnji nanočestica [32].



**Slika 9.** Osnovna struktura generatora iskre prije (a) i poslije (b) pražnjenja iskre [32]

Postoje dvije osnovne konfiguracije generatora iskre s obzirom na protok plina : konfiguracija poprečnog toka (eng. *cross-flow* ) i konfiguracija kroz elektrode (eng. *flow through the electrodes*). Konfiguracija kroz elektrode zahtijeva prisutnost šupljih elektroda koje omogućuju prolazak plina sve do supstrata. S druge strane, u konfiguraciji poprečnog toka plin teče okomito u odnosu na položaj elektroda.. Konfiguracija poprečnog toka obično rezultira kraćim vremenima zadržavanja plina i formiranjem manjih nanočestica [31].



**Slika 10.** Dvije osnovne konfiguracije generatora iskre.

Lijevo: konfiguracija poprečnog toka ; desno: konfiguracija sa šupljim elektrodama.

Strelice označavaju smjer protoka plina. [31]

### 2.7.2.1. Plazma iskre

Pražnjenje iskre predstavlja brz proces koji se odvija kada električni napon između dviju elektroda dosegne probojni napon. Probojni napon, koji obično doseže visoke vrijednosti, često u rasponu od nekoliko kV do desetaka kV, a ovisi o svojstvima plina, tlaku plina i udaljenosti između elektroda. Kada se postigne probojni napon, nastaje plazma iskre, vodljivi kanal koji povezuje elektrode. Tijekom stvaranja iskre, čuje se karakteristično "pucketanje", koje proizlazi iz naglog porasta tlaka uzrokovanog intenzivnim oslobađanjem toplinske energije (Jouleova toplina) pri prolasku visoke struje kroz kanal iskre. Paralelno s time, kanal iskre emitira snažno elektromagnetsko zračenje. Morfološke, električne i optičke karakteristike plazme mogu pokazivati veliku raznolikost. Pri istraživanju plazme obično se koriste različiti eksperimentalni alati, koji uključuju električne ili magnetske sonde, aktivnu ili pasivnu spektroskopiju te kamere. Biraju se robusni alati, koji su otporni na smetnje te alati koji minimalno ometaju proučavanu plazmu. Najčešće se radi o optičkim instrumentima, poput spektrometara i kamera.

Proces stvaranja plazme počinje tzv. probojem plinskog okoliša. Uspostavom električnog polja, zbog primijenjenog napona na elektrodama, elektroni i ioni će biti privučeni prema elektrodama suprotnog polariteta, uzrokujući slabi protok struje. Povećanjem napona iznad određenog praga, dolazi do ionizacije plina i povećanja struje, uz intenzivnu emisiju svjetlosti. Karakteristike električnog kruga pražnjenja i plina iz okoliša određuju daljnji tijek pražnjenja nakon proboja. Glavne vrste pražnjenja koje mogu nastati su: sjaj, luk, iskra i korona pražnjenja. Visokonaponska iskra prolazi kroz četiri karakteristične faze: faza prije proboja, probojna faza, faza luka i faza zaostalog sjaja. Svaka od tih faza ima svoje specifičnosti koje značajno utječu na proces ablacije materijala s elektroda i proizvodnju nanočestica. Za proces generiranja nanočestica najvažnije su faza luka i faza naknadnog sjaja. Tijekom faze luka dolazi do značajne ablacije materijala, dok se formiranje nanočestica događa u fazi zaostalog sjaja [33].

#### 2.7.2.1.1. Faza prije proboja i probojna faza

Elektroni, emitirani s katode ili nastali u plinu putem ionizacijskog zračenja, akumuliraju energiju za ionizaciju sudarom. U prisutnosti dovoljno snažnog električnog polja, formira se provodni kanal koji spaja elektrode. Nije moguće precizno definirati prijelaz između faze prije proboja i probojne faze. Emisija plina karakterizira obje faze, ali, na primjer, u slučaju dušika, tijekom faze prije proboja, emisijski spektar čine molekule  $N_2$ , dok se u probojnoj fazi pojavljuju ioni praćeni intenzivnim kontinuiranim zračenjem.

Završetak probojne faze, najčešće unutar 100 ns, karakterizirano je pojavom luka, odnosno stvaranjem provodnog kanala između elektroda. Tada započinje proces ablacije

elektroda, a opisuju ga brze promjene stupnja ionizacije, tlaka plina, napona između elektroda i temperature [33].

#### **2.7.2.1.2. Faza luka**

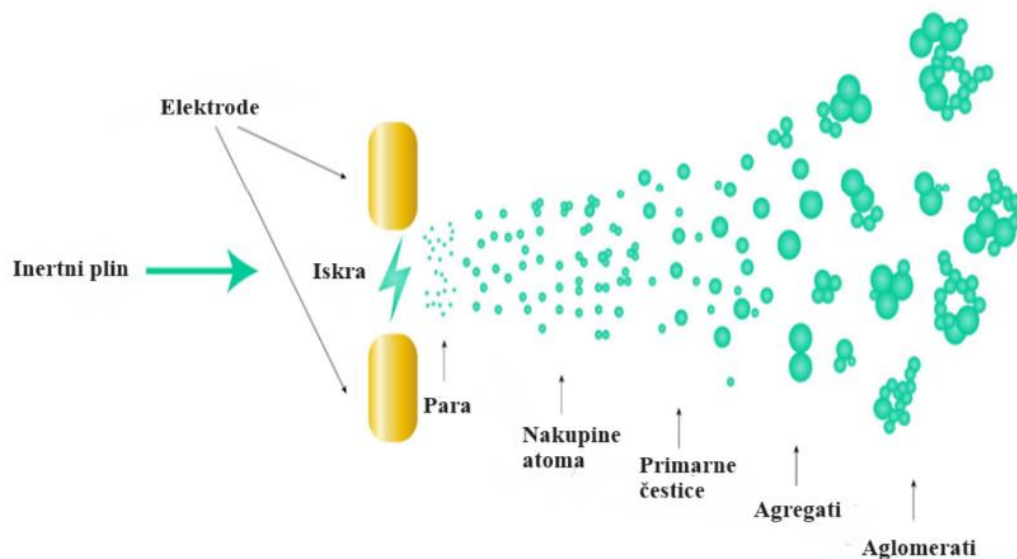
Faza luka započinje protokom velike električne struje između elektroda, uzrokujući značajan pad napona. Visoka električna struja lokalno zagrijava elektrode, izazivajući ablaciju materijala elektroda. Uz to dolazi do emisije svjetlosti iz plina i materijala elektrode. Kraj faze luka određuje trenutak kada električna struja prestaje te se to obično događa unutar nekoliko desetaka mikrosekundi. Iako je plazma iskre karakterizirana svojom prolaznom prirodom, posebice pri visokim strujama i atmosferskom tlaku, važno je napomenuti da plazma iskre obično postiže lokalnu termodinamičku ravnotežu ubrzo nakon početka probojne faze [33].

#### **2.7.2.1.3. Faza zaostalog sjaja**

Konačno, postoji faza zaostalog sjaja u kojoj emisija svjetlosti ne prestaje odmah nakon prestanka struje. Ova produžena emisija može potjecati od metastabilnih komponenata plina ili materijala elektrode, a karakterizira ju niža temperatura plina i niži tlak. Faza zaostalog sjaja traje do trenutka prestanka emisije iskre, što se obično događa između desetaka mikrosekundi i nekoliko milisekundi [33].

### **2.7.3. FORMIRANJE NANOČESTICA**

Svaka iskra stvara oblak pare, a taj oblak pare kondenzira stvarajući prvo nakupine atoma. Ove skupine atoma se potom razvijaju u ono što nazivamo primarnim česticama, čija veličina raste do oko pet nanometara. Ove primarne čestice zadržavaju svoj oblik i ostaju sferične jer se međusobno povezuju. Talište ovih čestica je znatno niže u usporedbi s makroskopskim materijalima. Kako primarne čestice dalje rastu, postaju sklonije formiranju agregata i aglomerata. Postoje tri različita parametra (vrijeme zadržavanja, brzina protoka i energija iskre) čijom se promjenom može utjecati na veličinu nanočestica. Na primjer, produljeno vrijeme zadržavanja u cijevi može potaknuti stvaranje aglomerata, isto kao i povećanje energije iskre, koja određuje koncentraciju nastale pare. S druge strane, povećanje protoka plina može zaustaviti rast čestica i održati ih na razini primarnih čestica [30].



**Slika 11.** Shematski prikaz faza formiranja čestica [30]

#### 2.7.4. DEPOZICIJA

Nakon generiranja nanočestica, idući korak u procesu je njihovo postavljanje na odabranu podlogu pomoću jedne od četiri tehnike depozicije: difuzijske, filtracijske, elektrostatske depozicije i depozicije udarom [29].

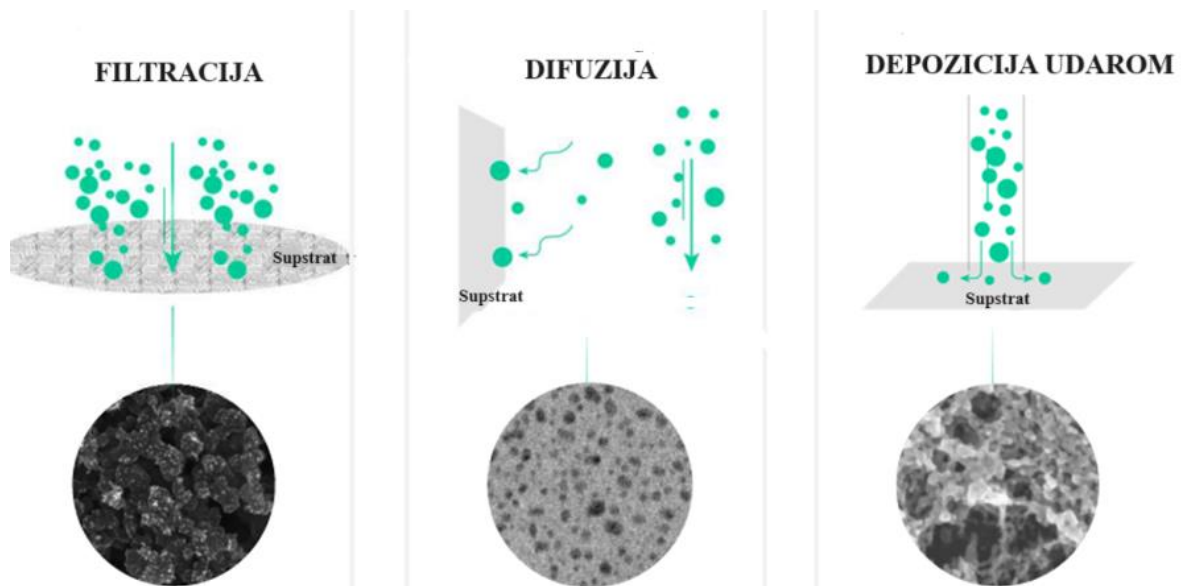
U postupku filtriranja, porozni supstrat postavlja se okomito na smjer strujanja plina. Prve čestice aerosola zadržavaju se na filtru, stvarajući postupno porozni sloj. Ova metoda je vrlo učinkovita za čestice manje od 20 nm zbog visokog koeficijenta difuzije čestica, pa se koristi za dobivanje nanoprahova.

Ako je cilj prikupiti samo nekoliko čestica uz postizanje niske pokrivenosti površine supstrata i prilično homogene raspodjele, tada se koristi difuzijska depozicija. U ovom postupku, supstrat se postavlja paralelno sa smjerom strujanja plina, što rezultira nasumičnim taloženjem čestica na površinu supstrata.

U postupku elektrostatskog taloženja, čestice moraju biti električki nabijene. Električki nabijene čestice se nanose na izolacijski supstrat, a metoda je učinkovita za veće nakupine čestica.

U procesu depozicije nanočestica udarom, supstrat je postavljen okomito na smjer strujanja plina. Prije nego što dođe do mlaznice, protok aerosola se koncentrira i ubrzava sužavanjem promjera cijevi. U vakuum komori, tok čestica je ubrzan i usmjeren zbog razlike u tlakovima

između reakcijske komore i komore za depoziciju. Gustoća i raspodjela čestica ovise o udaljenost mlaznice od supstrata, promjeru mlaznice i razlici u tlakovima [33].



**Slika 12.** Shematski prikaz metoda depozicije [34]

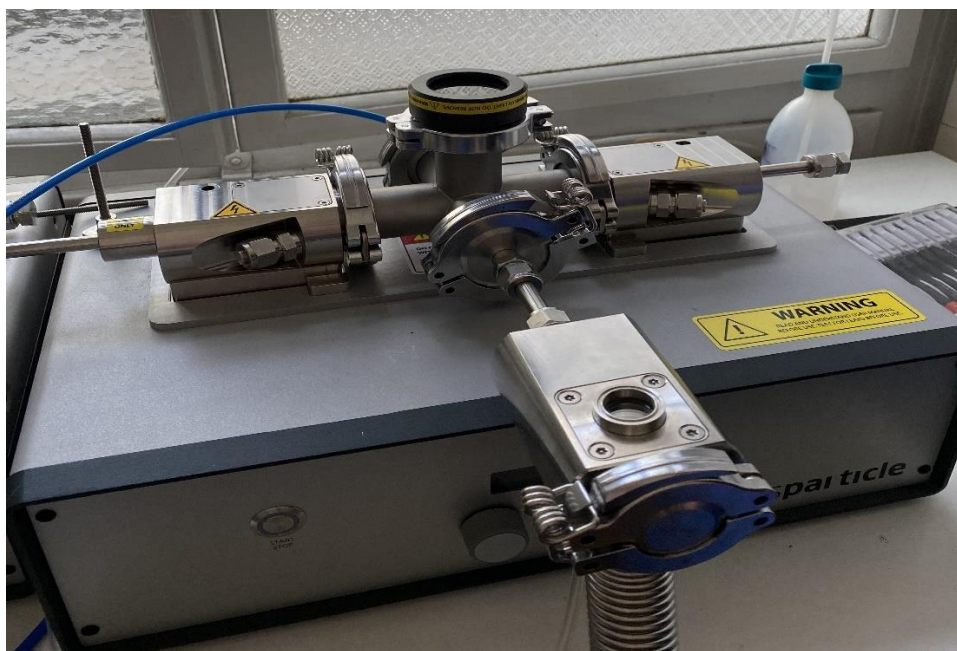
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Svrha rada

Dobivanje različitih ugljikovih nanostrukture koristeći metodu ablacije iskre. Jedini promjenjivi parametar je vrsta plina. Nakon depozicije, uzorci će se analizirati uz pomoć AFM-a, SEM-a te BET analize.

#### 3.2. Sinteza i depozicija ugljikovih nanostrukture

Za sintezu i depoziciju ugljikovih nanostrukture korišten je generator nanočestica VSParticle Generator One (VSP-G1) ( **Slika 13.**). Kao elektrode korištene su ugljikove elektrode. Pripremljena su dva uzorka, jedan u struji argona i jedan u struji dušika.



**Slika 13.** Generator nanočestica VSParticle Generator One (VSP-G1)

Korištena je konfiguracija s poprečnim tokom, gdje plin struji okomito na elektrode. Nakon postavljanja protoka, namještaju se napon i jakost struje. Navedeni uvjeti prikazani su u **Tablici 1.**

**Tablica 1.** Uvjeti pri odvijanju procesa za dva pripremljena uzorka

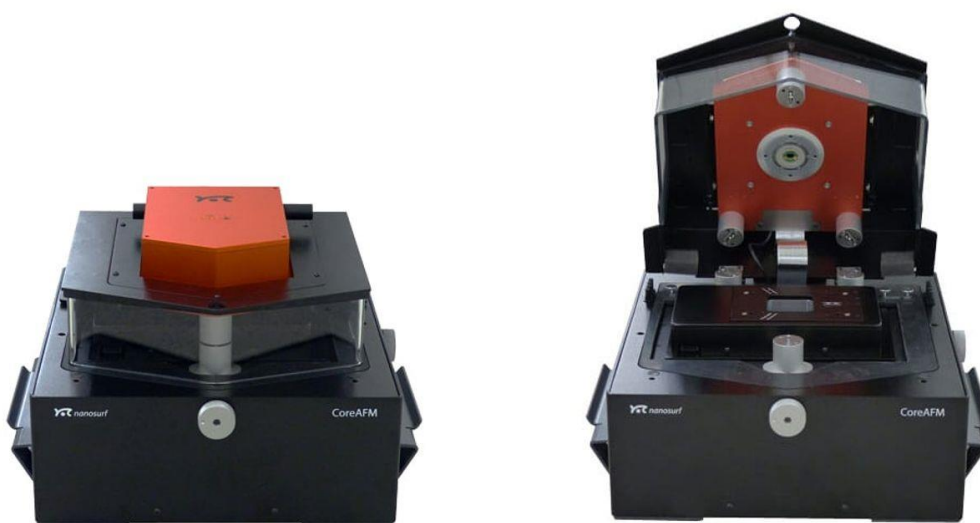
	Uzorak u struji Ar	Uzorak u struji N <sub>2</sub>
Jakost struje, I / mA	10,6	10,6
Napon, U / kV	1,3	1,3
Protok, L/min	13	13
Vrijeme depozicije, t / min	5	5

Za nanošenje nanočestica na supstrat korištena je tehnika depozicije udarom pomoću mlaznice promjera 2 mm. Udaljenost mlaznice od supstrata iznosila je 12 mm, a tlak u vakuum komori 20-50 Pa. Silicijski ili stakleni supstrati su prethodno pripremljeni za upotrebu na sljedeći način. Najprije su temeljito očišćeni korištenjem izopropanola, a zatim su podvrgnuti ultrazvučnoj obradi u kupki tijekom 10 minuta radi uklanjanja preostalih nečistoća. Kao završni korak u pripremi, supstrati su izloženi ozonizaciji u ozonizatoru tijekom jednog sata.

### 3.3. Metode karakterizacije

Mikroskopija atomskih sila (AFM) provedena je na uređaju *Nanosurf CoreAFM* pri sobnoj temperaturi i tlaku. Korišten je dinamički način snimanja površine uzorka s tip-om Tap 300 Al-G, 300 kHz koji ima konstantu opruge 40 Nm<sup>-1</sup>.

Mikrografije su snimljene u dvije dimenzije : 10 x 10 μm<sup>2</sup> i 1 x 1 μm<sup>2</sup>, a potom analizirane i obrađene pomoću softvera *Nanosurf*.



**Slika 14.** Uređaj *Nanosurf CoreAFM* [35]



Analiza mikrostrukture i morfologije uzoraka izvršena je pomoću odgovarajućeg pretražnog elektronskog mikroskopa SEM-Quanta FEG-250.



**Slika 15.** Uređaj SEM- Quanta FEG-250 [36]

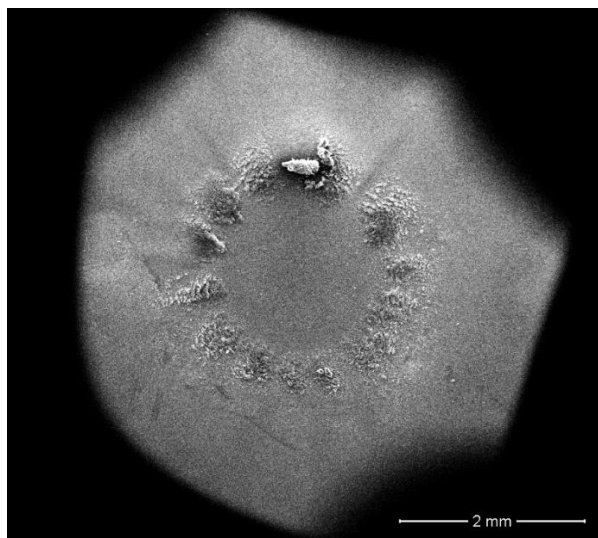
Specifična površina nanočestica određena je BET analizom. Mjerenje je provedeno na uređaju ASAP 2000 (Micromeritics, Norcross, SAD). Prije analize, uzorak je otplinjavan na 100 °C. Iz lineariziranog oblika BET izoterme, dobivena je specifična površina nanočestica, a ukupni volumen pora procijenjen je iz desorpcijske izoterme na relativnom tlaku 0.998.



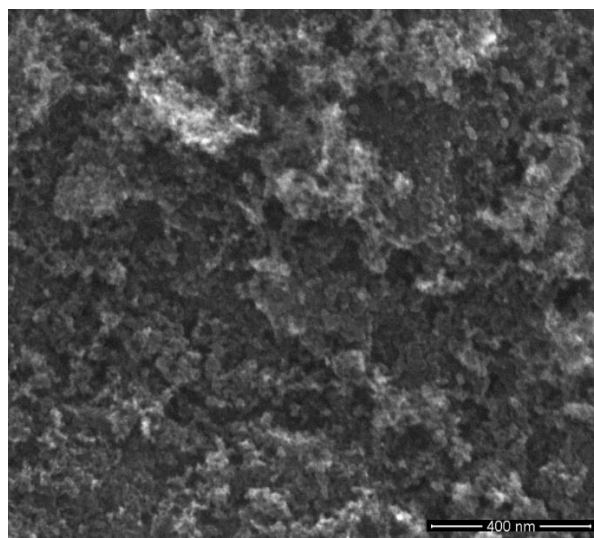
**Slika 16.** Uređaj ASAP 2000 [37]

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

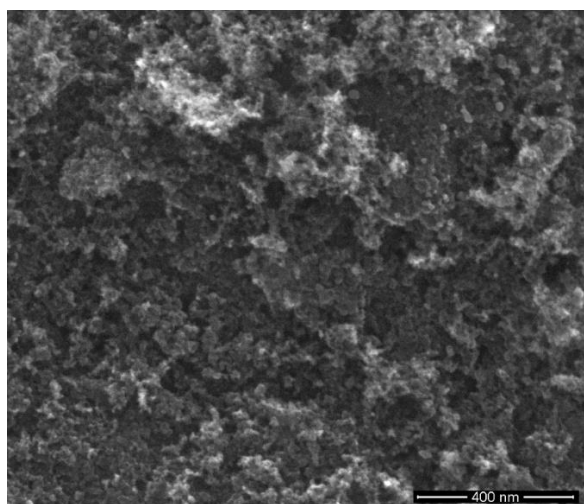
U ovom dijelu prikazane su SEM mikrografije, pri različitim uvećanjima, za uzorak u struji argona i u struji dušika. Također, prikazane su AFM mikrografije, u dvije dimenzije, za uzorke u struji argona i dušika. Pomoću Brunauer-Emmet-Teller (BET) analize i Barret-Joyner-Halenda (BJH) modela, izračunata je specifična površinu uzorka u struji dušika i raspodjela veličina pora.



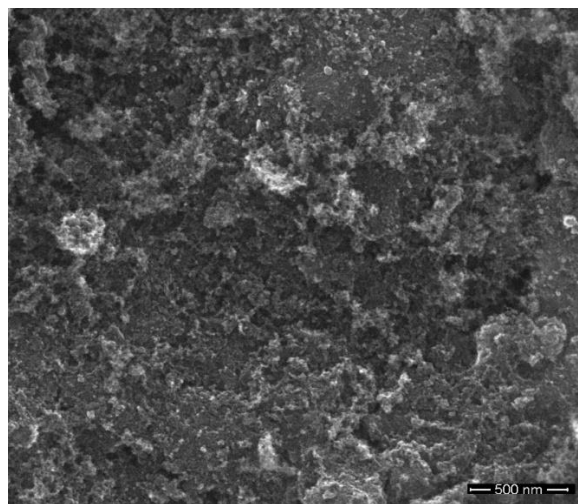
a)



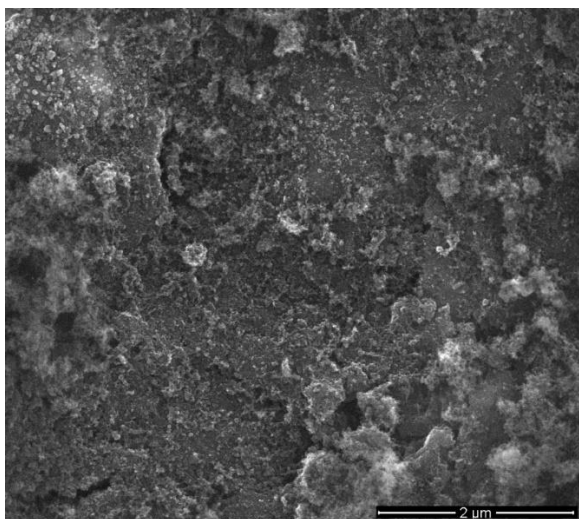
b)



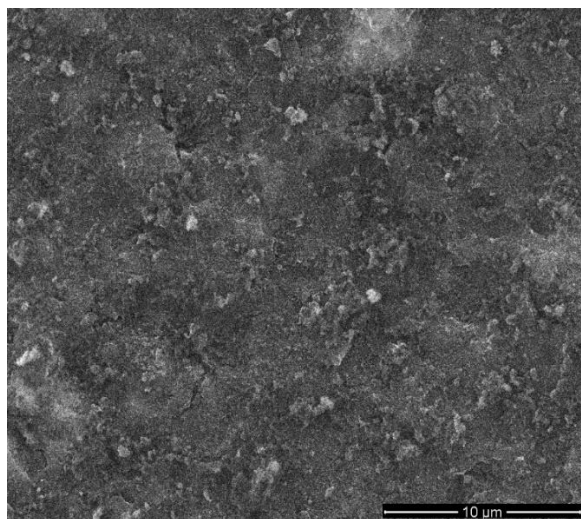
c)



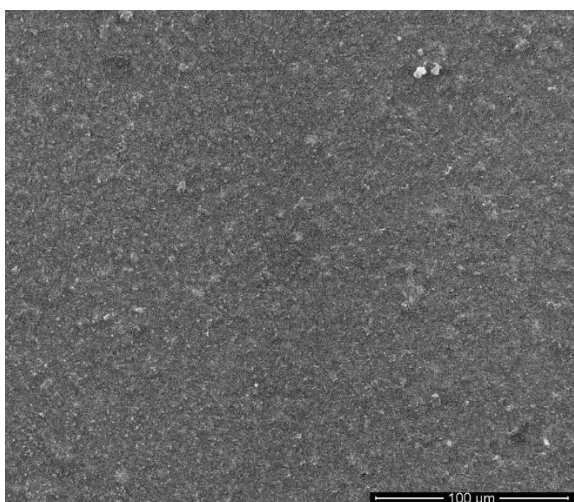
d)



e)

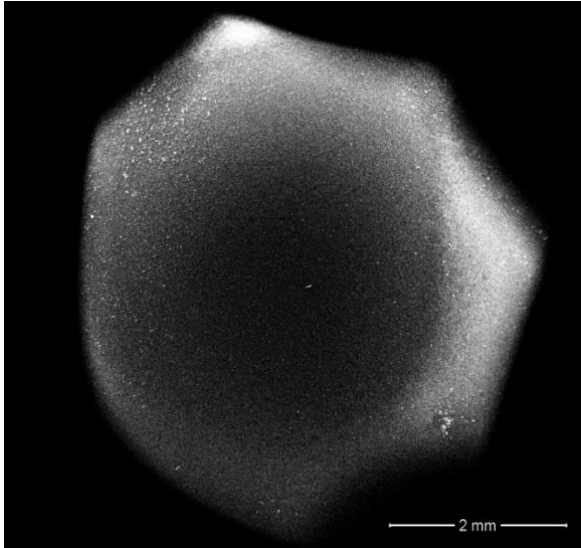


f)

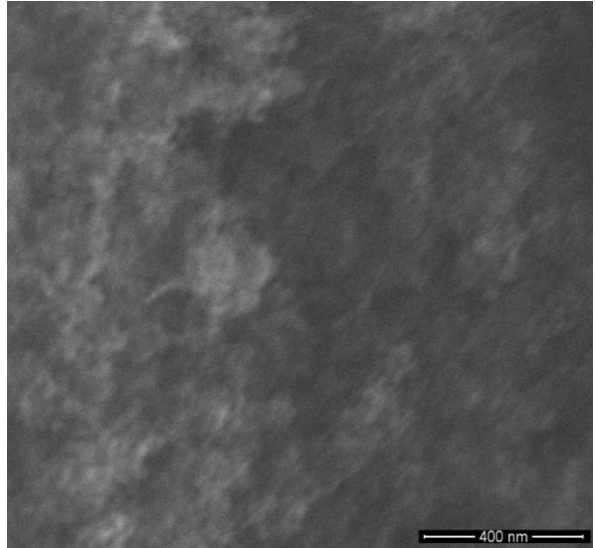


g)

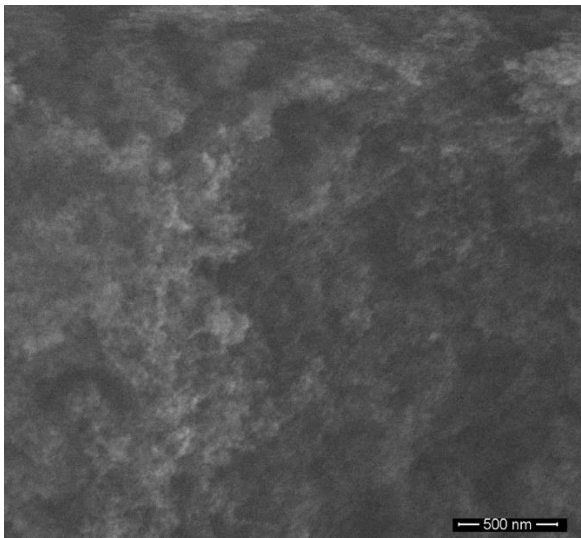
**Slika 17.** SEM mikrografije za uzorak u struji argona pri uvećanjima : a) 44x , b) 200 000x , c) 200 000x , d) 100 000x , e) 50 000x , f) 10 000x , g) 1000x



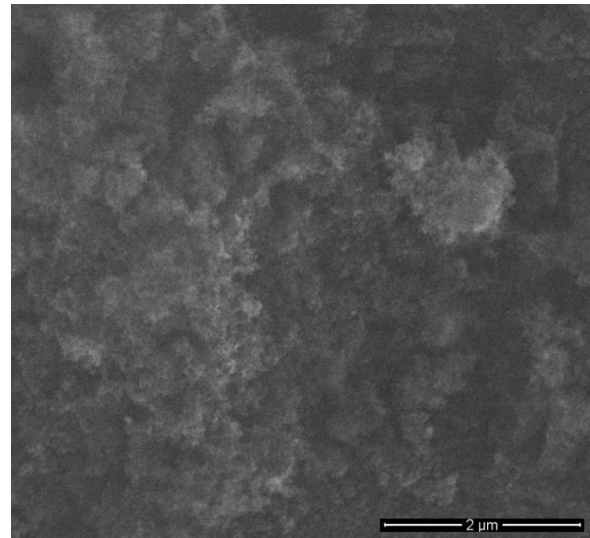
a)



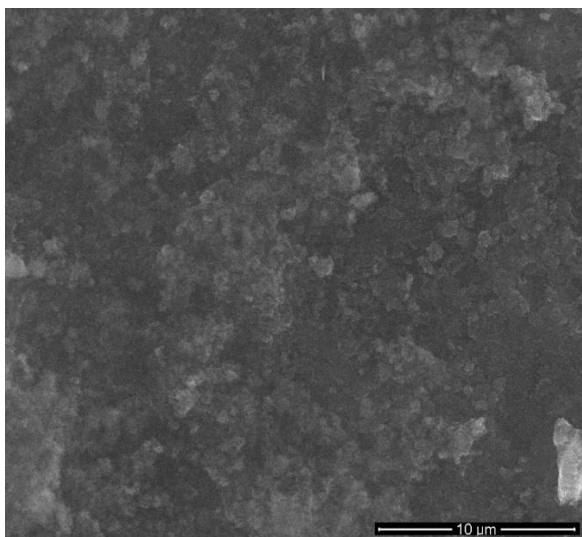
b)



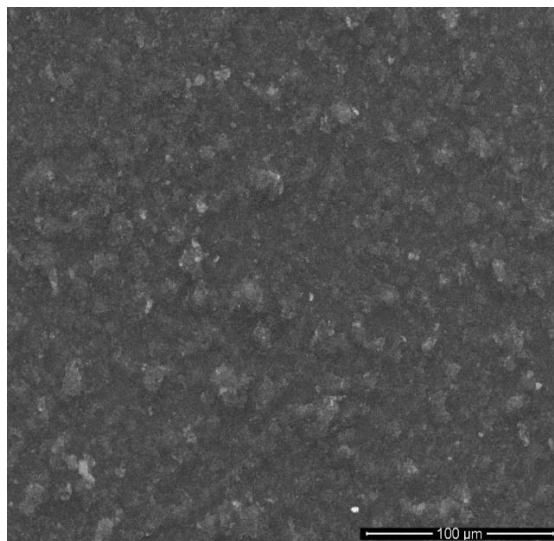
c)



d)

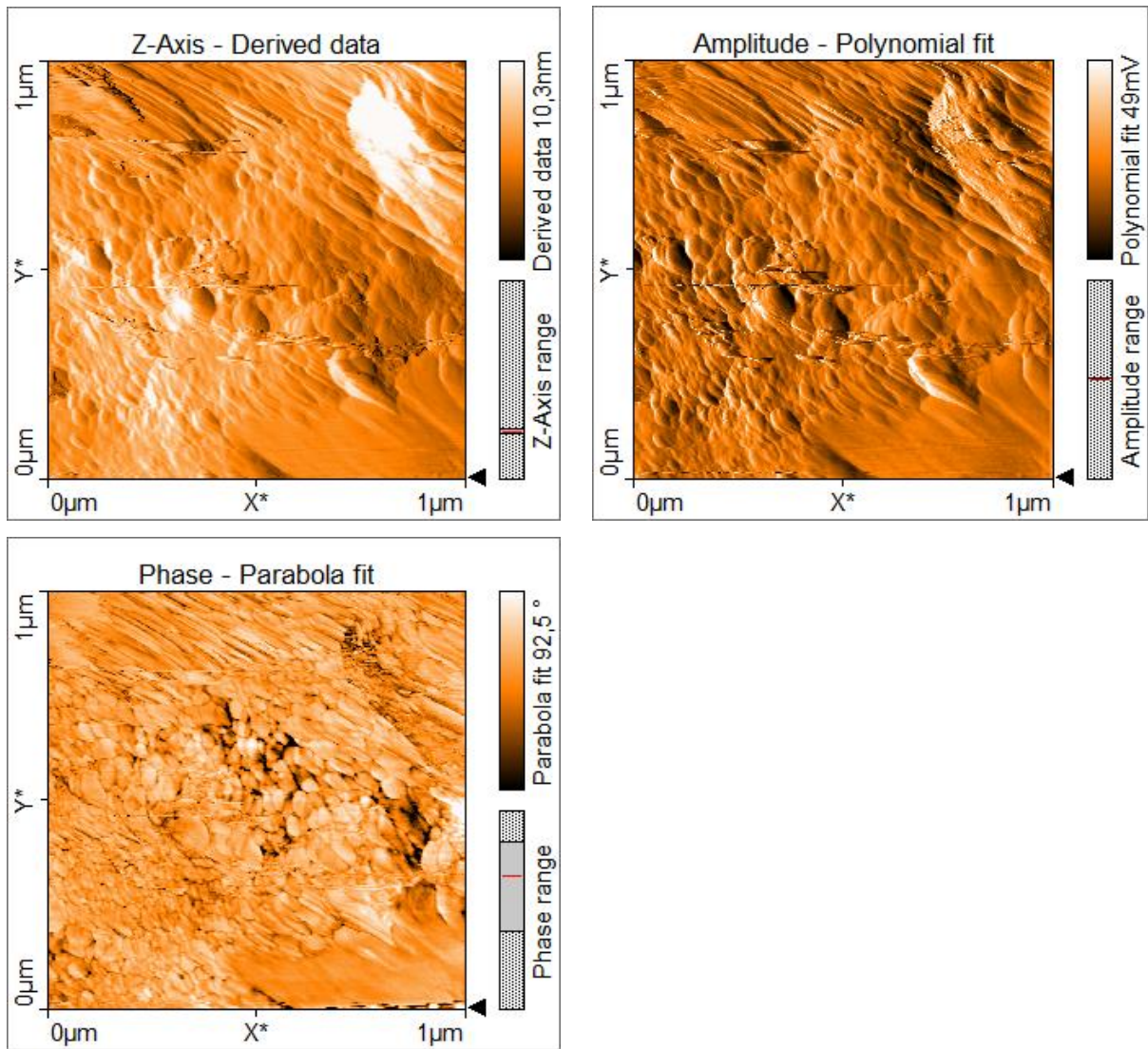


e)

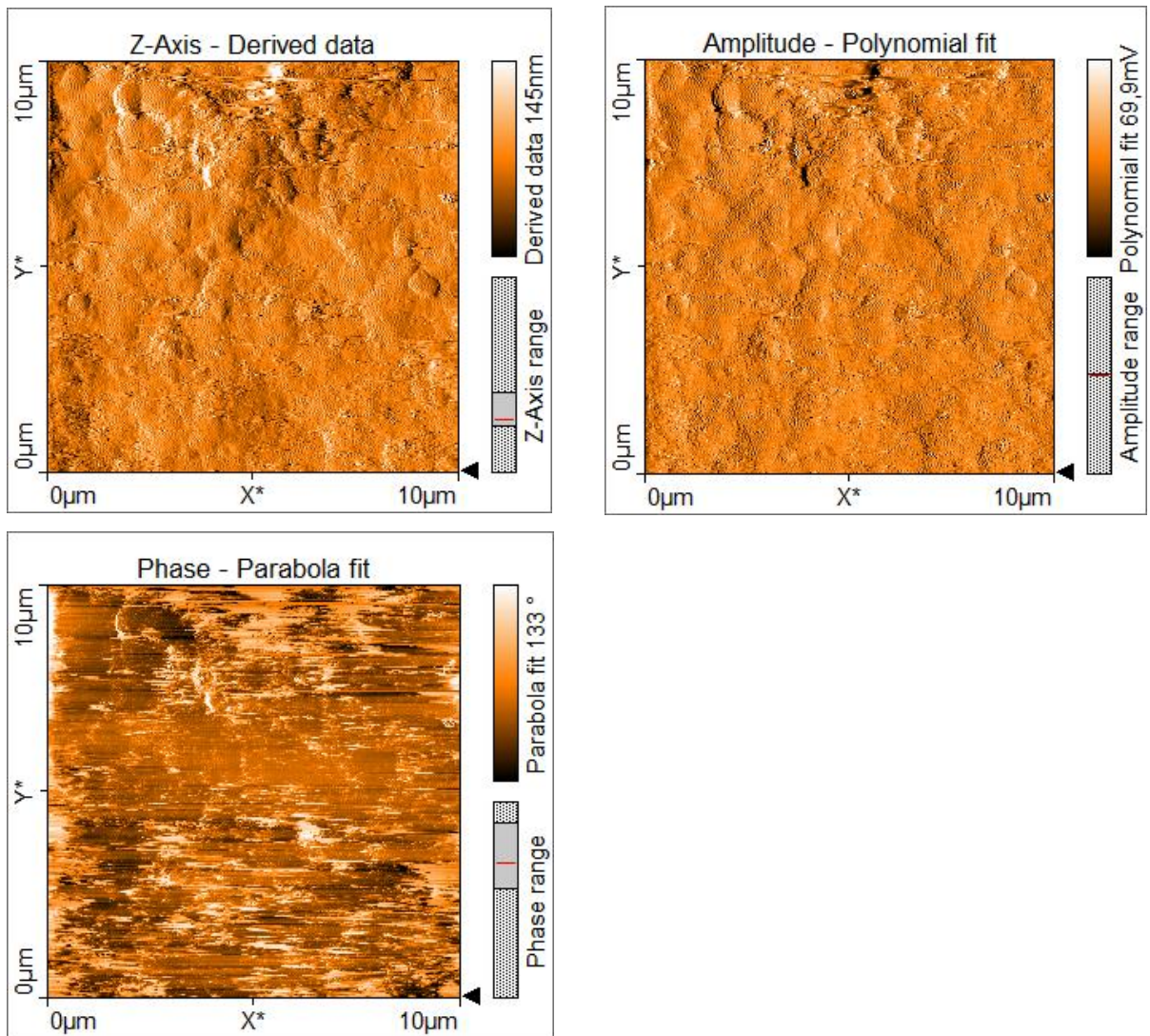


f)

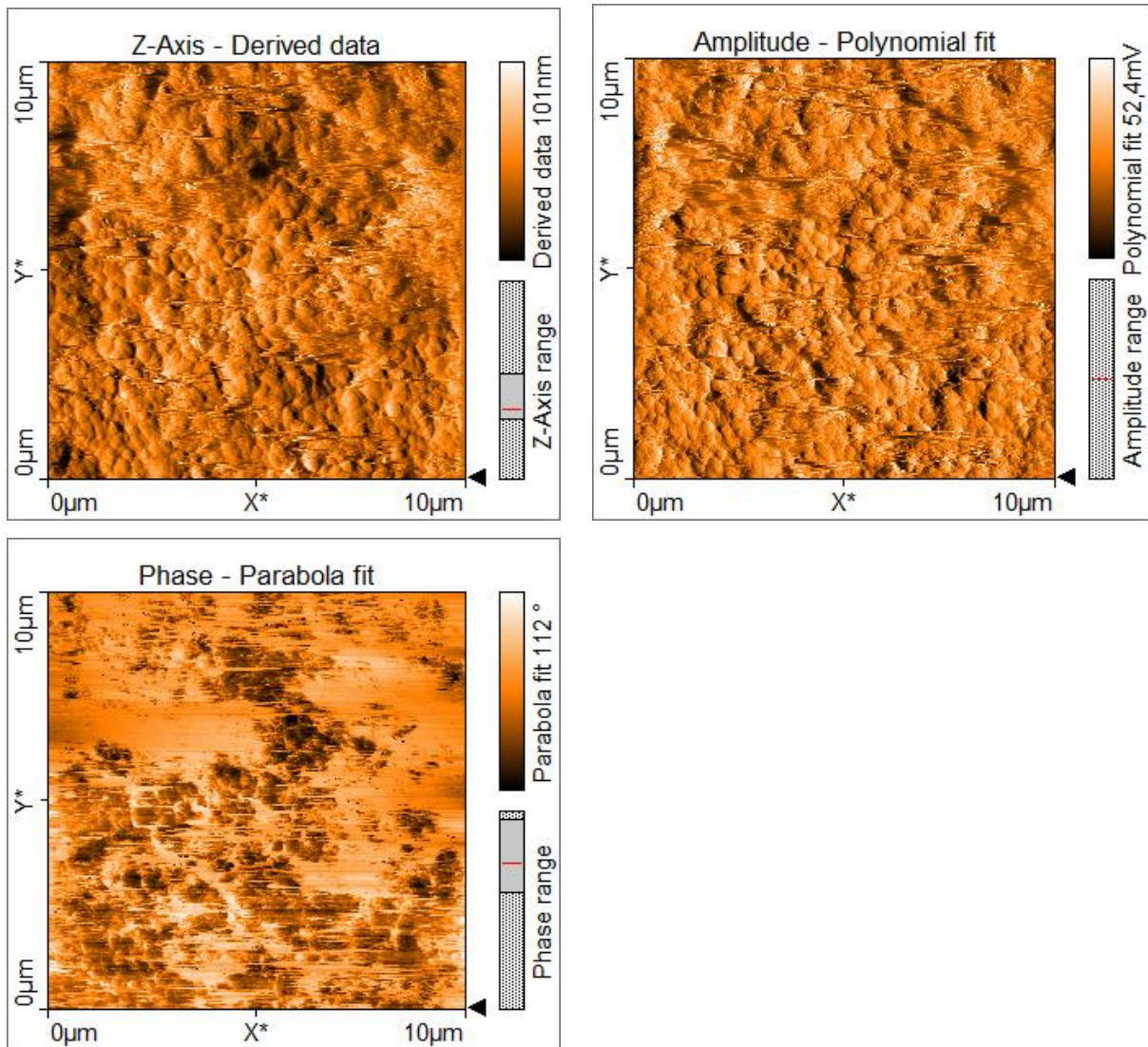
**Slika 18.** SEM mikrografije za uzorak u struji dušika pri uvećanjima : a) 45x , b) 200 000x ,  
c) 100 000x , d) 50 000x , e) 10 000x , f) 1000x



**Slika 19.** AFM mikrografije u dimenzijama 1 x 1 μm<sup>2</sup> za uzorak u struji argona

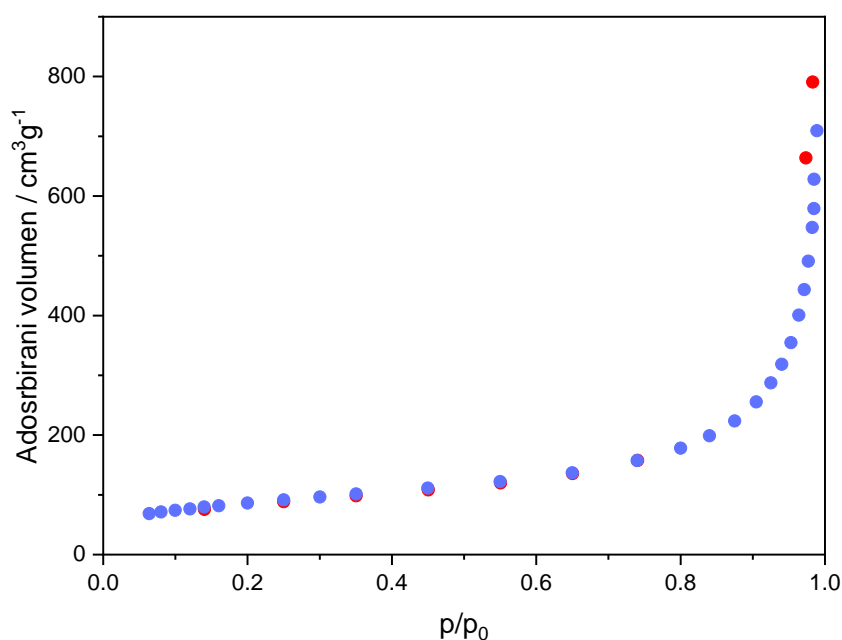


Slika 20. AFM mikrografije u dimenzijama 10 x 10 μm<sup>2</sup> za uzorak u struji argona

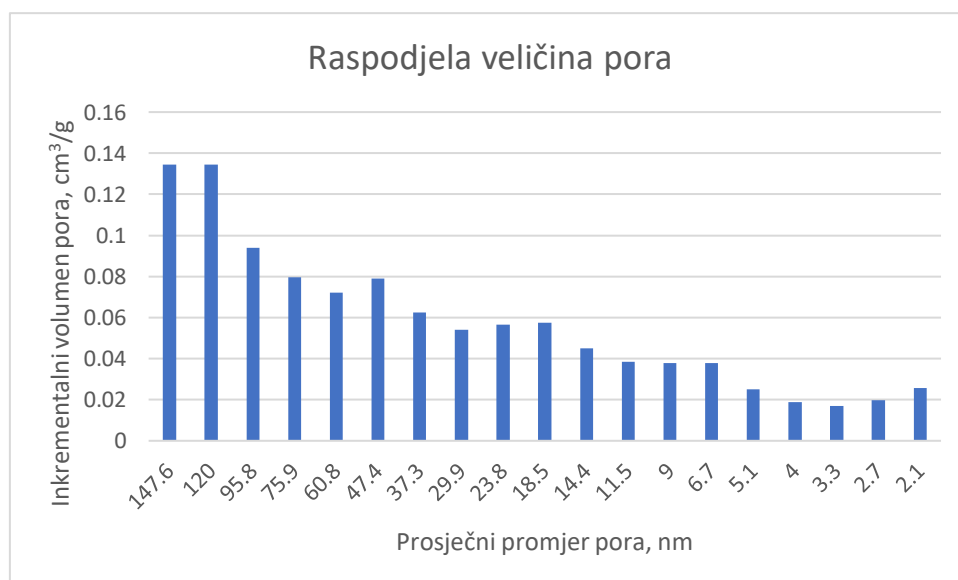


Slika 21. AFM mikrografije u dimenzijama 10 x 10 μm<sup>2</sup> za uzorak u struji dušika





**Slika 22.** BET adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za uzorak u struji dušika



**Slika 23.** Raspodjela veličina pora dobivena iz adsorpcijske izoterme pomoću BHJ modela

Na slikama **17.** i **18.** prikazane su SEM mikrografije za uzorak u struji argona i dušika. Uočava se porozna struktura uzorka, što se vjerojatno može pripisati brznoj kondenzaciji i hlađenju tijekom procesa ablacije iskre. Osim toga, nedostatak jasno definirane kristalne građe sugerira da su ove nanostrukture amorfne prirode. Nadalje, primjećuje se da je uzorak u struji dušika uniformniji u usporedbi s uzorkom koji je bio izložen struji argona.

Na slikama **19.**, **20.** i **21.** prikazane su AFM mikrografije u dvije dimenzije :  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  i  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Na **Slici 19.**, snimljenoj u  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  dimenziji, jasno je vidljiva vlaknasta struktura uzorka, kao i sitne nanočestice ugljika. Vrijednosti hrapavosti površina uzoraka prikazane su u **Tablici 2.**

**Tablica 2.** Vrijednosti hrapavosti površine uzoraka dobivene softverom *Nanosurf*

Uzorak	Hrapavost, $S_q/\text{nm}$
Uzorak u struji argona ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )	1,699
Uzorak u struji argona ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ )	22,559
Uzorak u struji dušika ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ )	16,17

Vrijednosti hrapavosti površine su poprilično niske za uzorak  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , ali s obzirom na poroznost, može se primijetiti kako je hrapavost površine relativno visoka na većem mjerilu zbog pora i slabog naslagivanja materijala. Naime, čestice ugljika nemaju visoku kinetičku energiju zbog male mase (u usporedbi s metalima) što je posljedica zbrojnog doprinosa male primarne veličine čestica i atomske mase ugljika.

Na **Slici 22.** prikazana je BET adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za uzorak u struji dušika. Na temelju IUPAC klasifikacije, adsorpcijsko-desorpcijska izoterma ovog uzorka odgovara izoterma tipa III. Adsorpcija je u početku spora, a zatim se ubrzava.

Na **Slici 23.** prikazana je raspodjela veličine pora dobivena iz adsorpcijske izoterme pomoću BJJ modela. Iz dijagrama je uočljiva relativno široka raspodjela veličina pora, što utječe na vrijednost specifične površine uzorka. Isto tako, može se primijetiti kako je raspodjela bimodalna, sa maksimumima na  $\sim 150$  i  $\sim 18$  nm što s obzirom na prirodu depozicije (slaganje struktura od sitnih primarnih čestica) ukazuje na to da su sami primarni aglomerati porozni te da stvaraju porozne strukture pora još većeg reda veličine preko formiranih vlakana kao što je vidljivo i na AFM analizi.

Specifična površina uzorka, koja je izračunata korištenjem BJJ modela, iznosi  $309,5872 \text{ g/m}^2$ . Uspoređujući ovu vrijednost s različitim istraživanjima, primjećujemo da specifična površina našeg uzorka značajno nadmašuje specifičnu površinu fulerena, gotovo tri puta [38]. Također, prema jednom istraživanju, vrijednosti specifične površine čađe kreću se u rasponu od 7 do  $145 \text{ g/m}^2$  [39]. Ova visoka vrijednost specifične površine govori o izrazito poroznoj strukturi uzorka. Ovo ukazuje kako bi uz finu optimizaciju bilo moguće postići čak i ugljikov aerogel vrlo jednostavnom metodom u čvrstom stanju.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu, korištenjem metode ablacije iskre, sintetizirana dva uzorka ugljikovih nanostrukture, pri čemu je jedan uzorak sintetiziran u prisutnosti argona, dok je drugi uzorak sintetiziran u prisutnosti dušika. Nakon sinteze, uzorci su podvrgnuti detaljnoj karakterizaciji, što je rezultiralo raznovrsnim mikrografijama.

Analiza SEM-a jasno je pokazala poroznost uzorka, dok je odsutnost kristalne građe dodatno potvrdila amorfni karakter materijala.

S druge strane, analiza AFM mikrografija otkrila je vlaknastu strukturu uzorka i prisustvo sitnih nanočestica ugljika. Izračunate vrijednosti hrapavosti površina pokazuju niske vrijednosti, što sugerira glatku i homogenu površinu uzoraka.

Najznačajniji rezultat istraživanja proizlazi iz BET analize, koja je otkrila izuzetno visoku specifičnu površinu uzorka. Visoka specifična površina konačno utvrđuje poroznost uzorka i implicira njegov potencijal za upotrebu u visokotehnološkim adsorpcijskim i katalitičkim primjenama, poput aerogelova.

## 6. LITERATURA

- [1] URL : <https://euon.echa.europa.eu/hr/definition-of-nanomaterial> (pristup 28.10.2023.)
- [2] K. C. Majhi, M. Yadav, Chapter 5 - Synthesis of inorganic nanomaterials using carbohydrates, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, (2021), str. 109-135
- [3] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne , M. K. Danquah *Beilstein J. Nanotechnol.* (2018), 9, str. 1050–1074
- [4] Carbon Nanoadsorbents - Scientific Figure on ResearchGate  
URL:[https://www.researchgate.net/figure/Examples-for-0D-1D-2D-and-3D-carbon-nanostructures\\_fig1\\_275023062](https://www.researchgate.net/figure/Examples-for-0D-1D-2D-and-3D-carbon-nanostructures_fig1_275023062) (pristup 30.10.2023.)
- [5] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry* (2019), str. 908-931
- [6] A. B. Asha, R. Narain, Nanomaterials properties, *Polymer Science and Nanotechnology* (2020), str. 343-359
- [7] N. S. Kasálková , P. Slepíčka , V. Švorčík, Carbon Nanostructures, Nanolayers, and Their Composites. *Nanomaterials* (Basel), (2021) Sep 12; 11(9):2368
- [8] URL: <https://phys.org/news/2016-09-team-accurately-permeability-carbon-nanotubes.html> (pristup 4.11.2023.)
- [9] M. Oruč, R. Sunulahpašić, A. Gigović-Gekić, *NANOMATERIJALI-svojstva i primjene*, Metalurško-tehnološki fakultet, Zenica, (2018)
- [10] URL:[https://tuball.com/media/imperavi\\_redactor\\_content/78/fe/78fe242f-d92b-4c62-bc7a-be017dd16e86/Figure%202.png](https://tuball.com/media/imperavi_redactor_content/78/fe/78fe242f-d92b-4c62-bc7a-be017dd16e86/Figure%202.png) (pristup 4.11.2023.)
- [11] B. Anis, H. E. Fllah, T. Ismail, W. M. Fathallah, A.S.G. Khalil, O.M. Hemed, Y. A. Badr, Preparation, characterization, and thermal conductivity of polyvinyl-formaldehyde/MWCNTs foam: A low cost heat sink substrate, *Journal of Materials Research and Technology*, (2020), str. 2934-2945
- [12] URL: [https://pub.mdpi-res.com/carbon/carbon-05-00067/article\\_deploy/html/images/carbon-05-00067-ag.png?1605657695](https://pub.mdpi-res.com/carbon/carbon-05-00067/article_deploy/html/images/carbon-05-00067-ag.png?1605657695) (pristup 5.11.2023.)
- [13] N. Baig, I. Kammakam, W. Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *The Royal Society of Chemistry*, (2021), 1821-1871
- [14] H. W. Kroto, D. R. M. Walton, fullerene., *Encyclopedia Britannica*, (2023), URL: <https://www.britannica.com/science/fullerene> (pristup 5.11.2023.)
- [15] Chronic alcoholization-induced damage to astroglia and intensification of lipid peroxidation in the rat brain: Protector effect of hydrated form of fullerene C60 - Scientific

Figure on ResearchGate, URL: [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-fullerene-S-60\\_fig1\\_226743169](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-fullerene-S-60_fig1_226743169) (pristup 15.11.2023.)

[16] URL : <https://nanografi.com/blog/graphene-transistors/> (pristup 17.11.2023.)

[17] URL : <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes> (pristup 17.11.2023.)

[18] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine, BioMed Research International, (2013)

[19] T. A. Mohameed, N. S. Mutar, Nanomaterials (Properties and Uses), Central Organization for Standardization and Quality Control, Engineering Industries Department, (2021)

[20] B. Mekuye, B. Abera, Nnanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization and applications, *Nano Select*, (2023), str. 486-501

[21] A. Maisser, Atomic Clusters: Potential of Spark Discharge Generation, A. Schmidt-Ott, Spark Ablation: Building Blocks for Nanotechnology, Singapur, (2020), str. 223-245

[22] V. M. Arole, S. V. Munde, Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview, (2014), str. 89-93

[23] URL: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=2083> (pristup 20.11.2023.)

[24] I. Sivarajah, Atomic Force Microscopy: General Principles and Applications, Azo Optics, (2021)

[25] URL: [https://thesciencenotes.com/wp-content/uploads/2023/04/Schematic-flow-diagram-of-a-Scanning-Electron-Microscope-Electron-microscopes-use-a.ppm\\_-768x694.png](https://thesciencenotes.com/wp-content/uploads/2023/04/Schematic-flow-diagram-of-a-Scanning-Electron-Microscope-Electron-microscopes-use-a.ppm_-768x694.png) (pristup 22.11.2023.)

[26] URL : <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (pristup 22.11.2023.)

[27] P. M. V. Raja, A. R. Barron, BET surface area analysis of nanoparticles, Rice University

[28] A.K. Ladavos, A.P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K.S. Triantafyllidis, T.J. Pinnavaia, P.J. Pomonis, The BET equation, the inflection points of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012), str. 126-133

[29] E. A. J. Rennen, M. F. J. Boeije, A. Schmidt-Ott, Application Domains of <20 nm Particles and the Role of the Spark Discharge Generator, A. Schmidt-Ott, Spark Ablation: Building Blocks for Nanotechnology, Singapur, (2020), str. 1-48

[30] URL: <https://vsparticle.com/about/technology> (pristup 5.12.2023.)

[31] M. F. J. Boeije, G. Biskos, B.E. van der Maesen, T. V. Pfeiffer, A.W. van Vugt, B. Zijlstra, A. Schmidt-Ott, Nanoparticle production by Spark Ablation : Principle, Configuration, and Basic Steps toward Application, A. Schmidt-Ott, Spark Ablation: Building Blocks for Nanotechnology, Singapur, (2020), str. 49-109

[32] T.V. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott, New developments in spark production of nanoparticles, Advanced Powder Technology, Volume 25, Issue 1, (2014), str. 56-70

[33] A. Kohut, G. Galbacs, Z. Geretovszky, Spark Plasma Diagnostics, A. Schmidt-Ott, Spark Ablation: Building Blocks for Nanotechnology, Singapur, (2020), str. 109-143

[34]

URL: [https://vsparticle.com/fileadmin/user\\_upload/Building\\_Blocks\\_for\\_Nanotechnology\\_from\\_Spark\\_Ablation.pdf](https://vsparticle.com/fileadmin/user_upload/Building_Blocks_for_Nanotechnology_from_Spark_Ablation.pdf) (pristup 14.1.2024.)

[35] URL: <https://www.startupticker.ch/assets/images/articles/NanosurfCore.jpg> (pristup 20.1.2024.)

[36] URL: <https://elecmi.es/en/sem-quanta-feg-250-esem/> (pristup 5.2.2024.)

[37]

URL: <http://bdms.nmlindia.org/oleinfo/sites/default/files/BET%20ASAP2020.bmp?1282802883> (pristup 5.2.2024.)

[38] T. Takakura, A. Uramoto, G. Kawano, H. Nakamura, K. Iwamoto, Thermal reactivity of fullerene, (2008), Vol.69, No.4, str. 108-116

[39] F. Cataldo, Y. Keheyán, Elemental carbon structures, properties and allotropy applied to carbon dust in the universe, *Proceedings of the First European Workshop on Exo-Astrobiology*. Graz, Austria (2002), str. 45-48