

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
FÜÜSIKA INSTITUUT

Adam Erki Enok

**FUNKTSIONALISEERITUD VASK/VASKOKSIID  
NANOOSAKESTE SÜNTEES JA  
KARAKTERISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Meeri Visnapuu

Urmas Joost

Vambola Kisand

Tartu 2014

## Sisukord

<b>Sisukord</b> .....	<b>2</b>
<b>1. Töös kasutatud lühendid ja eestindused</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Sissejuhatus</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Valdkonna ülevaade</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1 Nanoosakeste süntees ja töötlemine</b> .....	<b>6</b>
3.1.1 Sünteesikeskkond.....	6
3.1.2 Nanoosakeste pinna modifitseerimine .....	8
3.1.3 Osakeste suurus .....	10
3.1.4 Osakeste puhastamine ja hoiustamine.....	11
<b>3.2 Vase nanoosakeste uued kasutusvaldkonnad</b> .....	<b>12</b>
3.2.1 Nanoosakeste omaduste erinevused makromaterjalide omadustest.....	12
3.2.2 Jugaprintimine.....	13
3.2.3 Soojusülekannevedelikud.....	14
3.2.4 Määrdeained .....	15
<b>3.3 Nanoosakeste karakteriseerimise meetodid</b> .....	<b>16</b>
3.3.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	16
3.3.2 UV-Vis spektroskoopia.....	17
3.3.3 Röntgenfotoelektronspektroskoopia .....	19
3.3.4 Röntgenfluorestsentsanalüüs.....	20
3.3.5 Röntgendifraktsioonanalüüs.....	21
3.3.6 Triboloogilised mõõtmised.....	22
<b>4. Eksperimentaalne osa</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 Sünteesis kasutatud kemikaalid ja aparatuur</b> .....	<b>23</b>
<b>4.2 Sünteesi väljatöötamine</b> .....	<b>24</b>
4.2.1 Prekursor ja solvent.....	24
4.2.2 Tiolide kogus.....	24
4.2.3 Kuumutamismeetod .....	25
4.2.4 Kuumutamisaeg ja -temperatuur.....	25
4.2.5 Nanoosakeste puhastamine .....	25
<b>4.3 Sünteesi teostamine</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4 Nanoosakeste karakteriseerimine</b> .....	<b>26</b>
4.4.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	26
4.4.2 UV-Vis spektroskoopia.....	27

4.4.3	Proovide ettevalmistamine röntgenkiirgusega analüüsideks.....	27
4.4.4	Röntgenfotoelektron-spektroskoopia.....	27
4.4.5	Röntgendifraktsioonanalüüs.....	28
4.4.6	Röntgenfluorestsentsanalüüs.....	28
4.4.7	Triboloogilised mõõtmised.....	28
<b>5.</b>	<b>Tulemused ja arutelu .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1</b>	<b>Reaktsiooniparameetrite optimeerimine .....</b>	<b>29</b>
5.1.1	Puhastamiseks kasutatud solvent.....	29
5.1.2	Hoiustamiseks kasutatud solvent.....	29
5.1.3	Sünteesi temperatuur.....	30
5.1.4	Kuumutamise kestus .....	30
5.1.5	Tsentrifugimise parameetrid .....	31
5.1.6	Tiolide segu vahekord.....	31
5.1.7	Optimeerimise tulemused.....	32
<b>5.2</b>	<b>UV-Vis spektrite mõõtmised.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Keemilise koostise määramine .....</b>	<b>35</b>
5.3.1	XPS analüüs.....	35
5.3.2	XRD analüüs.....	36
5.3.3	XRF analüüs .....	37
5.3.4	Keemilise koostise määramise järeldused .....	38
<b>5.4</b>	<b>Triboloogilised uuringud .....</b>	<b>38</b>
<b>6.</b>	<b>Kokkuvõte.....</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>Tänuavaldused .....</b>	<b>43</b>
<b>8.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>44</b>
<b>9.</b>	<b>Kirjandus.....</b>	<b>45</b>
<b>10.</b>	<b>Lisad .....</b>	<b>50</b>
<b>11.</b>	<b>Kasutusõigus .....</b>	<b>55</b>

## 1. Töös kasutatud lühendid ja eestindused

PVP – polüvinüülpürrolidoon

RFID – raadiosagedustuvastus, ingl. k *Radio Field Identification*

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia, ingl. k *X-ray photoelectron spectroscopy*

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs, ingl. k *X-ray diffraction*

XRF – röntgenfluorestsentsanalüüs, ingl. k *X-ray fluorescence*

Jugaprintimine – ingl. k *inkjet printing*

Läbivoolureaktor – ingl. k *flow chemistry reactor*

Makromaterjal – ingl. k *bulk material*

## 2. Sissejuhatus

Paljudes eluvaldkondades, eriti transpordimajanduses, pööratakse palju tähelepanu liikuvate detailide hõõrdumise vähendamisele. Hõõrdumine põhjustab mehhaanikakomponentide kulumist, mis tekitab vajaduse täiendava hoolduse ja remondi järele ning suurendab energiakulu. Seetõttu kasutatakse seadmetes määrdeaineid ja -õlisid, et vähendada liikuvate detailide omavahelisi kokkupuuteid ning ennetada seeläbi hõõrdumist. Määrdeainete arendamine on oluline teadusuuringute valdkond, millel on selge reaaleluline väljund.

Käesoleva lõputöö raames uuriti määrdeõlide määrimisvõimet parendavate vase nanoosakeste sünteesimist. Teemat hinnati väga perspektiivikaks, sest vase nanoosakesi on edukalt kasutatud määrimisvõime tõstmisel, kuid ei ole keskendunud nende sünteesimisele spetsiaalselt antud rakenduse jaoks. Kirjandusest saadud ideede põhjal püstitati eesmärgiks sünteesida vase nanoosakesi, mis oleksid nende külge kinnitatud funktsionaalsete orgaaniliste kaitserühmade tõttu väheagglomeruvad ja seetõttu kasutatavad määrdeainete lisandina.

Vase nanoosakestel on täheldatud potentsiaalseid kasutusvõimalusi näiteks katalüsaatorite, antibakteriaalsete ainete ja soojusülekanvedelikeks ning elektroonikaseadmete jugaprintimise tindina. Mainitud valdkondades on probleemiks metallilise vase vähene keemiline püsivus õhuhapnikus. Seepärast püstitati käesolevas töös kõrvaleesmärk, milleks oli tõsta orgaanilise katte abil nanoosakeste oksüdatsioonikindlust, et hinnata nende rakendatavust eespool mainitud valdkondades.

Eesmärkide saavutamiseks loodi meetodika vase nanoosakeste sünteesimiseks, tegeleti selle optimeerimisega ning karakteriseeriti valmistatud osakesi erinevate analüütiliste meetodite abil.

### **3. Valdkonna ülevaade**

#### **3.1 Nanoosakeste süntees ja töötlemine**

Nanoosakeste valmistamise viise liigitatakse harilikult ülalt-alla ehk füüsikalisteks ning alt-üles ehk keemilisteks meetoditeks. Ülalt-alla lähenemise puhul töödeldakse lähtematerjal nanomõõtmetesse, kasutades lõikamist, jahvatamist või söövitamist. Füüsikaliste meetoditega saab valmistada mitmesuguseid nanoosakesi ning sama meetodika sobib erinevate lähtematerjalide korral. Saaduste kvaliteet on harilikult kehvem kui keemiliste meetodite korral, sest saadavate osakeste omadusi ei ole võimalik täpselt juhtida. Alt-üles lähenemisega on võimalik vase nanoosakeste kasvu ja morfoloogiat lahendi tüübi, reagentide kontsentratsiooni, sünteesitemperatuuri valiku ja stabiliseerivate ainete kasutamisega suunata. Sellest tulenevalt on keemilise sünteesiga võimalik saada ühtlase suurusjaotuse ja kujuga nanosuuruses vase osakesi [1]. Käesolevas lõputöös otsustati kasutada just keemilisi meetodeid. Järgnevalt kirjeldatakse põhiaspekte, millest lähtuti lõputöö eksperimentaalse osa kujundamisel.

##### **3.1.1 Sünteesikeskkond**

Vase nanoosakeste sünteesi läbiviimisel on oluline kontrollida sünteesikeskkonna vee ja õhuhapniku sisaldust, sest erinevalt väärismetallide osakestest on vase osakesed väga tundlikud oksüdeerumise suhtes. Õhu kätte sattudes hakkavad need pinna oksüdeerumise ning seega ka ebastabiilsemaks muutumise tõttu agglomeruma [1]. Kiiret oksüdeerumist kinnitas M. Salvati-Nisari ja F. Davari uurimus [2], kus sünteesiti vase nanoosakesi lämmastiku keskkonnas prekursori termilise lagundamise teel ning karakteriseeriti osakesi enne ja pärast õhuga kokkupuudet. XRD analüüs näitas, et koheselt pärast sünteesi uuritud proov sisaldas peamiselt metallilist vaske ja  $\text{Cu}_2\text{O}$  difraktsioonimaksimumid olid väga madala intensiivsusega. Kui võimaldati õhu juurdepääs lahusele, toimus värvimuutus punakas-pruunist siniseks, mille järel oli uuritud proovi oksiidi signaal varasemast mitu korda kõrgema intensiivsusega. Järeldati, et metallilise vase osakesed oksüdeeruvad küllaltki kergesti, kuid täielikuks oksüdeerumiseks võib kuluda mitmeid tunde. Sellest hoolimata on paljudes töodes kasutatud õhuga kokkupuute

minimaliseerimiseks inertgaasi keskkonda sünteesi läbiviimise ajal [1, 2, 3, 4, 5, 6] ning ka sünteesi saaduste hoiustamisel [7].

Teisalt on näidatud, et stabiilseid vase nanoosakesi saab sünteesida ka ilma inertgaasi keskkonnata. Park *et al.* katsetasid oma töös [8] monodispersse nanosuuruses vase valmistamist õhule avatud süsteemis, kasutades veevaba solventi ning kapseldavat pindaktiivset ainet. Saadud osakesi uuriti röntgendifraktsiooni (XRD) ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) meetoditega ning järeldati, et need koosnesid tahkkesendatud kuubilise võrega puhtast vasest, mida ümbritses amorfne CuO kiht ja seda omakorda keemiliselt adsorbeerunud polümeerne polüvinüülpirrolidooni (PVP) ümbris, mis oli arvatavalt osakeste oksüdatsioonikindluse põhjuseks. Dang *et al.* [9] sünteesisid vase nanoosakesi ühesuguselt nii vesilahuses kui ka etüleenglükoolis, lisades mõlemal juhul PVP-d. Saadud osakesed puhastati ja disperseeriti uuesti vastavalt vees ja etüleenglükoolis. Järgnevalt uuriti osakeste dispersioonlahuste püsivust UV-Vis spektroskoopia meetodil. Leiti, et 22 päeva pärast sünteesimist ei olnud vesilahuse spektris näha metallilise vase pinnaplasmonite resonantsist tulenevat komponenti, kuid etüleenglükoolilahuses oli see olemas. Töörühm järeldas, et osakesed olid vesikeskkonnas ära oksüdeerunud ning seega sõltus oksüdatsioonikindlus oluliselt ka solvendist.

Võib eeldada, et osakeste pinnakihi oksüdeerumise minimaliseerimisel mängivad rolli nii veevaba keskkonna kasutamine kui ka eraldatus õhuhapnikust, kuid nende mõju sõltub katse ülesehitusest. Blosi *et al.* [10] sõnul on eriti oluline viia süntees läbi ühes etapis, ilma osakesi vahepeal lahusest eraldamata. Eraldamise käigus võib toimuda kokkupuude õhuhapnikuga, mis võib põhjustada väiksemate osakeste aglomratsioon suuremateks. Järelikult peab valima meetodi, mille puhul tekitatakse osakeste kasvutsentrid otse lahusesse ilma eelnevate etappideta. Nanoosakeste sünteesimine vedeliku keskkonnas on väga oluline ka suuremahuliste katsete kujundamisel. McQuade ja Seeberger [11] näitasid, et neil on õnnestunud funktsionaliseeritud nanoosakeste valmistamine läbivoolureaktoris. Seega on olemas eeldused üheetapiliste sünteeside masstootmises kasutamiseks. Kirjanduse uurimisel tekkinud ideede põhjal otsustati käesolevas lõputöös teostada süntees üheetapilisena. Leiti, et kõige optimaalsem on kasutada veevaba sünteesikeskkonda ning inertgaase mitte rakendada.

### 3.1.2 Nanoosakeste pinna modifitseerimine

Subbiah *et al.* sõnul võib nanoosakeste kasutusvõimalusi pärssida nende interakteerumine ümbritseva keskkonna, substraadi või teiste osakeste ja molekulidega [12]. Vase puhul on enamasti keskendutud oksüdatsioonipüsivuse parendamisele, kasutades aineid, mis moodustavad nanoosakeste pinnale kaitsva kihi ehk osakesi nii-öelda kapseldavad. Kaitsva kihi moodustajana on eksperimenteeritud näiteks tsellulooside [7], polüvinüülpirrolidooni [7, 8, 9, 10], oleiinhappe [4, 5, 13], tärklise [14], askorbiinhappe [15], dietüleenglükooli ja dietanoolamiiniga [16]. Kõrvutades kahte uurimust [9, 17], kus jälgiti vase nanoosakeste oksüdeerumist, on selgelt näha pinna katmise suurt mõju osakeste stabiilsusele. Mõlemal puhul kasutati analüüsimiseks UV-Vis spektroskoopiat ja sünteesikeskkonnana vett. Pacioni *et al.* [17] mõõtmistulemuste järgi olid osakesed juba kaks tundi pärast sünteesimist sellisel määral oksüdeerunud, et spektrijoone metallilisele vasele vastava osa intensiivsus oli vähemalt poole nõrgem kui mõõtmiste alguses. Dang *et al.* [9] sünteesisid aga PVPga kaitstud nanosuures vase osakesi ning nende andmete kohaselt ei erinenud kahetunnise vahega mõõdetud spektrijoonte intensiivsused enam kui 15%. Tulemusi kõrvutades on selge, et kapseldatud osakesed on oluliselt stabiilsemad.

Hirai *et al.* uurisid oma töös mitmeid kaitsvaid polümeere ja leidsid, et kõige sobilikumad on need, mille kõrvalahelates on funktsionaalseid rühmi. Autorid pakkusid välja ka kattekihi kujunemise mehhanismi, mille järgi moodustavad polümeerid vase ionidega kolloidlahuses kompleksid ning seejärel redutseeritakse ioonid redutseerija abil metalliaatomiteks. Tekivad osakesed, mis koosnevad metallilisest südamikust ning seda ümbritsevast polümeersest kihist. Nimetatud kiht takistab otsest kokkupuudet metalliliste osakeste vahel, mis omakorda suurendab osakeste stabiilsust [7]. Ka Wen *et al.* leidsid, et katteainest ja vase ionidest moodustuvad mitsellid, mille tsenter reaktsiooni kulgedes redutseerub. Katteaine pärsib tsentris toimuvat redutseerumist ning seega on pidurdatud ka nukleatsioonitsentrite teke ja saadakse ühtlasema suurusjaotusega osakesi. Kui redutseerumine on lõppenud, takistab kapsel osakeste edasist oksüdeerumist ja aglomeerumist [16]. Ka kattekihi moodustumise mehhanismile vähem tähelepanu pööranud autorid [4, 5, 13] on seisukohal, et kaitsvad ained ühinevad pinnaga funktsionaalrühma abil. Arvatakse, et pind on ühtlaselt ja täies ulatuses lisandi molekulidega kaetud monokihi [5] või topeltkihi [13] paksuselt. PVP-l puuduvad

funktsionaalrühmaga kõrvalahelad ning seega on kaitsva kihi tekkemehhanism erinev. Kamari *et al.* [18] seletavad PVP toimet sellega, et molekulid adsorbeeruvad nanoosakestele amiidrühma ja pürrolidooni tsükli vahelise laengu resonantsi tõttu. Adsorbant hakkab pinda kaitsma steerilise efekti tõttu – polümeeriahelad, millel on suur molekulmass ja suured mõõtmed, moodustavad barjääri metalli ja väliskeskkonna vahele.

Subbiah *et al.* sõnul võib keemilise püsivuse kõrval anda osakestele edukalt ka muid omadusi. Sobilike ligandide kasutamise – funktsionaliseerimise – teel saab osakeste omadusi reguleerida mingil kindlal eesmärgil rakendamiseks. Nanoosakeste funktsionaliseerimisel on kõige kaugemale jõutud tiolide ehk väävel-süsinikühendite kasutamisega (tiolimise). Väävel adsorbeerub metallide pinnale iseeneslikult, sest on nende suhtes kõrge afiinsusega ning moodustab metallidega tugevaid koordinatsioonisidemeid [12]. Mitmed autorid on kinnitanud, et sedasi tekib pinnale tiolide kiht, mis on monokihi paksune [19, 20, 21, 22]. Laibinis ja Whitesides leidsid XPS mõõtmistega, et mida pikema süsinikuahelaga tioli kasutatakse, seda aeglasemalt toimub metallipinna oksüdeerumine. Lisaks metallile oksüdeeruvad ka tiolid ja tekivad sulfonaadid. Avastati aga, et tiolidest koosnev kattekiht on isetaastuv – alkaantiooli lahuses leotamisel vahetasid tiolrühmad sulfonaadid välja. Sung ja Kim [21] uurisid vaskalusele kinnitunud erineva pikkusega süsinikuahelaga tioule ning leidsid, et monokiht on stabiilne kuni 140 °C-ni. Üle 160 °C kuumutades hakkasid tiolid sulfonaatideks oksüdeeruma ning aluse küljest desorbeeruma. Pärast tiolide täielikku desorptsiooni 180 °C juures, algas metalli pinna oksüdeerumine.

Kirjanduse põhjal on selge, et stabiilsete vase nanoosakeste sünteesimiseks tuleb need katta oksüdeerumise eest kaitsvate ainetega. Kasutatud on mitmeid meetodeid, kuid neist kõige perspektiivikam näib tiolidega funktsionaliseerimine. Esiteks, Subbiah *et al.* [12] sõnul saab tiolimisel kasutada kahte võtet: esimesel puhul reageerivad metalli prekursor ja ligandid korraga, teisel sünteesitakse alguses osakesed, mis on kaetud solvendimolekulidega, mille hiljem asendavad väävliühendid. See tähendab, et sünteesireaktsiooni etappide kujundamisel on mitmeid võimalusi. Teiseks, tiolimise saab luua kõrge funktsionaalsusega nanoosakesi, sest tiolide süsinikuahela küljes saab olla mitmesuguseid funktsionaalrühmi. Subbiah *et al.* sõnul võiks sel viisil töötada välja uue põlvkonna ravimeid [12]. Näiteks Templeton *et al.* [23] funktsionaliseerisid nanomõõtmetes

kulla osakesi tioproniiniga (ingl. k *tiopronin*), mida kasutatakse geneetilise haiguse tsüstinouria (ingl. k *cystinuria*) ohjamiseks. Arvestades funktsionaliseerimise avaraid kasutusvõimalusi, otsustati lõputöö raames sünteesitavate vase nanoosakeste pinda modifitseerida funktsionaliseeritud tioolidega.

### 3.1.3 Osakeste suurus

Maye *et al.* [24] uurisid sünteesitavate kulla nanoosakeste mõõtmete suunamist reaktsioonitingimuste muutmise teel. Nad leidsid, et läbimõõdu suurenemisel mängib olulist rolli osakeste ühinemine. Kuna väikese raadiusega osakeste sulamistemperatuur on madal, hakkavad need lahuses sulama ja suuremate, tahkesse olekusse jäänud osakestega liituma. Autorid pakkusid välja, et sünteesilahuse temperatuuri varieerimine võimaldaks kasvu juhtida. Mott *et al.* [5] kirjutasid, et nanoosakeste suurus sõltub pinda katvate ligandide adsorptsiooni tugevusest. Kasv algab ligandi desorptsioonist, mis paljastab pinna ja laseb läheduses oleval aatomil või osakesel sinna liituda. Madalatel temperatuuridel toimub eelistatult kaitsvate molekulide kinnitumine, mis pärsib osakeste kasvu. Temperatuuri tõustes muutub aga eelistatuks kaitsekihi desorptsioon, mis suurendab osakeste koaleerumise võimalust. Ühinemisi võib soodustada nanoosakeste pinna osaline sulamine. Järeldati, et osakeste suurus, kuju ja stabiilsus olenevad oluliselt reaktsioonitemperatuurist. Katsetulemused näitasid, et osakeste suurenemise ja temperatuuri tõstmise vahel on lineaarne sõltuvus.

Blosi *et al.* katsed [10] näitasid, et esineb kõige sobilikum temperatuur, mille juures nanoosakeste läbimõõt on teisi sünteesitingimusi konstantsena hoides madalaim. Nähtust seletati V. K. LaMeri ja R. H. Dinegari uurimuse tulemuste kaudu [25], kus vaadeldi kontsentratsiooni mõju nukleerumisele. Blosi tööühm järeldas, et kõige väiksemad osakesed moodustuvad temperatuuril, mille korral nukleatsiooni ja osakeste kasvu kiirus on dünaamilises tasakaalus. Madalama temperatuuri korral toimub kristallisatsioonitsentrite teke liiga aeglaselt, mistõttu saadakse vähem, kuid suurema läbimõõduga osakesi. Kõrgemal temperatuuril tekib palju kasvutsentreid, millega kaasneb mitmeastmeline kasvuprotsess ja osakeste suurenemine. Optimaalse temperatuuri väljaselgitamise järel uuriti kuumutamiskiiruse mõju. Võrdlev katse näitas, et kiiremini reaktsioonitemperatuurile viidud lahusest saadi väiksemaid

osakesi, aeglasemalt kuumutatud lahusest suuremaid. Järeldati, et kui optimaalsele temperatuurile kuumutamine võtab liiga kaua aega, jõuavad osakesed alustada kasvamist aeglase nukleatsiooni tingimustes, mis nende lõppsuurust tõstab. Wen *et al.* [4] leidsid sarnaselt Blosi *et al.*-le, et esines optimaalne temperatuur, mille juures saadi väiksemaid nanoosakesi kui mõnevõrra madalamate ja kõrgemate reaktsioonitemperatuuride kasutamise korral. Pakuti välja, et madalatel temperatuuridel on kasvu peamiseks faktoriks nukleatsioon. Kõrgetel temperatuuridel hakkab seevastu toimuma kasvavate osakeste pörkumine Browni liikumise tõttu, mis põhjustab nende aglomeerumise.

Nende osakeste kasvumehhanismide seletuste põhjal on võimalik teha kaks järeldust. Esiteks ei tohi reaktsioonitemperatuuri tõsta liiga kõrgeks, sest see põhjustab nanoosakeste sulamist, kaitsekihtide desorptsiooni pinnalt ja kiiremat Browni liikumist, mis võivad viia suuremate aglomeraatide tekkeni. Teiseks esineb optimaalne temperatuur, mille juures toimuvad nukleatsioonitsentrite teke ning edasine kasv samas tempos. Sellise dünaamilise tasakaalu korral saadakse muid sünteesiparameetreid konstantsena hoides vähima läbimõõduga osakesi. Lisaks mängib rolli ka kapseldava aine hulk lahuses, mida kirjeldasid nii Sandhya Shenoy *et al.* [26] kui ka Hirai *et al.* [7]. Nende tulemused näitasid, et esineb tugev seos osakeste keskmise diameetri vähenemisel ja lisatud katteaine koguse vahel. Hirai tööühm seletas tulemusi sellega, et katteaine ja vase moolsuhte suurenemisel tekib osakeste ümber tihedam kaitsev kapsel. Sel juhul ei ole reaktsioonis juurde tekkivatel vase aatomitel võimalust olemasolevate osakestega nii kergesti liituda ja nende kasv on pärsitud. Eelmises peatükis oli välja toodud, et tiolid tekitavad nanoosakeste ümber molekulide monokihi paksuse ümbrise. Seepärast ei tohiks tiolide kontsentratsiooni tõstmine sünteesilahuses tekitada paksemat kaitsvat kihti, kuna tiolid ei käitu samamoodi nagu Hirai tööühma uuritud ained. Järelikult tuleb käesoleva lõputöö raames osakeste suuruse suunamiseks varieerida sünteesi reaktsioonitemperatuuri.

### **3.1.4 Osakeste puhastamine ja hoiustamine**

Keemilistel meetoditel sünteesitud nanoosakesed tuleb pärast reaktsiooni lõppemist puhastada, et eemaldada võimalikud reaktsioonilahusesse jäänud reagentide jäägid. Selleks pestakse osakesed puhta solvendiga, kasutades näiteks metanooli [5,

8], etanooli [27], atsetooni [9] või deioniseeritud vett [9]. Esmalt sadestatakse osakesed sünteesitud kolloidlahusest välja, milleks on kaks võimalust: oodata loomulikku sadenemist [5] või kasutada tsentrifuugimist [8, 9]. Edasi eemaldatakse sademe kohalt ülemine vedelikukiht ja lisatakse puhast solventi, milles osakesed redispergeeritakse. Vajadusel korratakse sadestamist ja lahusti asendamist mitmeid kordi. Edasiseks kasutamiseks saab osakesed inertgaasivoolus kuivatada [5] või dispergeerida vajalikus lahustis.

Hoiustamisel on tähtis, et osakeste keemilised omadused ei muutuks. Vase nanoosakeste puhul tähendab see iseenesliku oksüdeerumise takistamist. Hirai *et al.* [7] tegid seda inertgaasi keskkonda kasutades. Pacioni *et al.* leidsid aga võimaluse, mis sarnaneb protektorkaitse kasutamisele korrosioonitõrjes. Töörühm mõõtis hapniku lahustumist vase nanoosakeste kolloidlahuses ning leidis, et askorbiinhappe lisamine muutis metallilise vase suspensiooni oluliselt püsivamaks. Autorite sõnul reageerib askorbiinhape hapnikuga ja pärsib seeläbi nanoosakeste oksüdeerumist. Samas töös näidati ka, et oksüdeerumine toimub madalamal temperatuuril oluliselt aeglasemalt [17]. Seega on hoiustamisel oluline takistada hapniku ligipääsu nanoosakestele ning võimalusel hoida proovi toatemperatuurist madalamal temperatuuril, et soovimatud keemilised reaktsioonid kulgeksid aeglasemalt.

## **3.2 Vase nanoosakeste uudsed kasutusala**

Vask on tuntud kui antibakteriaalne [1] ja katalüütiline [3, 5] materjal. Samuti on see levinud elektroonika- ja soojusvahetussüsteemides. Aktiivselt uuritakse aga vase nanoosakeste kasutusvõimalusi trükkelektronikas, soojusülekandevedelikes ja määrdeainetes.

### **3.2.1 Nanoosakeste omaduste erinevused makromaterjalide omadustest**

Aastal 1909 avaldas P. Pawlow artikli, kus tutvustas termodünaamilist mudelit, mis hindab nanoosakeste sulamistemperatuuri alanemist võrreldes makromõõtmets oleva sama materjaliga. Avaldamisest alates on mudelile tehtud kümneid täiendusi ning mitmed autorid on kinnitanud selle paikapidavust arvutuslikult või eksperimentaalselt [28]. Uuritud kirjanduses [5, 24, 29, 30] on

arvutusvalemit kasutatud kujul  $\frac{T_r}{T_\infty} = 1 - \frac{4}{\rho_s L d} \left[ \gamma_s - \gamma_l \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right]$ , kus  $T_r$  ja  $T_\infty$  on vastavalt osakese ja makromaterjali sulamistemperatuurid,  $d$  osakese diameeter,  $\rho_s$  tahke ja  $\rho_l$  vedela faasi tihedus,  $\gamma_s$  tahke ning  $\gamma_l$  vedela faasi pinna energia,  $L$  sulamisentalpia. Jia *et al.* [31] seletasid nanoosakeste ja makromaterjalide füüsikaliste omaduste suuri erinevusi sellega, et isoleeritud või substraatidel olevatel nanoosakestel on suurem eripind kui makromaterjalidel. Seepärast on neil suurem pinna vabaenergia, mis põhjustab sulamistemperatuuri alanemist. Suurema pinnaatomite osakaalu tõttu on nanoosakestel ka suurem soojusmahtuvus kui vastavatel makromaterjalidel. Järgnevalt on välja toodud, kuidas võivad need nähtused tulla kasuks vase nanoosakeste potentsiaalsetes rakendustes.

### 3.2.2 Jugaprintimine

Alates 1980 aastatest on arendatud tehnoloogiaid juhtivate materjalide jugaprintimiseks, et valmistada elektrilisi kontakte. Jugaprintimisel kantakse juhtivate osakestega suspensioonlahus alusele ning alust kuumutatakse, et lahusti aurustuks ja osakesed paakusid teineteise ja alusega [32]. Seda meetodit on rakendatud näiteks trükkplaatide, raadiosagedustuvastuse kleepsude (RFID), päiksepaneelide, akude ja ekraanide valmistamiseks. Jugaprintimine võimaldab elektroonikakomponentide tootmist vähema materjalikulu ja maksumusega kui fotolitograafia, kus kaetakse terve pind juhtiva metalliga ning sellest suur osa eemaldatakse radade moodustamiseks söövitamise teel. Fotolitograafiaga toodetakse mõnekümne nanomeetri suuruseid mikrostruktuure. Jugaprintimise täpsus jääb seevastu ainult paarikümne mikromeetri juurde, mis oli litograafiameetoditega saavutatav juba 1970. aastail [33]. Jugaprintimise kasutamisele nähakse tulevikku pigem RFID tehnoloogia parendamises, mille puhul tuleb kasuks nanoosakeste madal sulamistemperatuur. Nanoosakeste paagutamisel ei pea kasutama suurt kuumust, mis võimaldab alustena kasutada painduvaid, kuid paarisaja kraadi juures sulavaid plastikomaterjale [34].

Juhtivate radade jugaprintimiseks on kasutatud erinevaid hõbeda orgaanilistest ühenditest või nanoosakestest valmistatud tinte [33]. Vasega võrreldes on hõbeda hinna ja kvaliteedi suhe aga halvem, sest sarnaste juhtivuste juures (erinevus 6%) on vask märgatavalt odavam (erinevus 100 korda). Eelnevast tulenevalt nähakse vaske

kui eelistatud materjali elektroonika mikrostruktuuride valmistamiseks. Võrreldes väärismetallidega on vase puuduseks aga vähene oksüdeerumiskindlus [32]. Chen ja Sommers teatasid, et nende vase nanoosakesed olid värskelt sünteesituna elektronjuhtivad, kuid vananedes juhtivus kadus [35]. Teisalt leidsid Magdassi *et al.*, et õigete kaitsvate kihtide kasutamise korral võib jugaprintitud vask olla ümbritsevas keskkonnas stabiilne mitmeid kuid [36]. Ka Lee *et al.* järeldasid oma mõõtmistest, et vase nanoosakesed on piisavalt oksüdatsioonikindlad, et olla elektroonikakomponentide valmistamiseks kasutatav materjal [32]. Seega võib eeldada, et tulevikus hakatakse jugaprintimises odavuse tõttu kasutama hõbeda asemel vaske.

### 3.2.3 Soojusülekandevedelikud

Harilikult valitakse soojusülekandevedelikke soojusjuhtivusteguri, viskoossuse, erisoojuse ja tiheduse järgi. Kõige sagedamini kasutatavad vedelikud on näiteks vesi, etüleenglükool ja mineraalõli, kuid nende soojusjuhtivustegur on ligikaudu kaks suurusjärku madalam kui metallidel [37]. Seepärast proovitakse luua lahjasiid nanoosakeste suspensioone ehk nanovedelikke [38], milles toimuks efektiivsem soojusvahetus. Nanovedelike valmistamiseks dispergeeritakse metallilisi nanoosakesi tavalistes soojusülekandevedelikes, mis tõstab märgatavalt lahuse soojusjuhtivust [39]. Näiteks Eastman *et al.* [40] täheldasid vedeliku 40%-list soojusjuhtivuse suurenemist 0,3 ruumalaprotsendi vase nanoosakeste lisamisel. Seejuures on nanoosakeste sisalduse suurendamise ja soojusjuhtivuse kasvu vahel lineaarne seos [26]. Peale metallilise vase on uuritud ka vask-, alumiinium- ja titaanoksiidide nanovedelike omadusi [38].

Nanovedelike puudusteks võivad olla abrasiivne toime, mis kahjustaks süsteemi ja lisandi väljasadenemine, mis tekitaks ummistusi ning suurendaks rõhku [38]. U. Sandhya Shenoy ja A. Nityananda Shetty uurisid oma töös [26] nanovedelike reoloogiat ja soojuslikke omadusi. Katsetulemused näitasid nanoosakeste lisamisel soojusjuhtivuse kahekordset suurenemist, kuid viskoossuse neljakordistumist, mis tähendab, et nende uuritud nanovedelik oleks kehvem soojuskandja kui lähtevedelik. Autorid pakkusid ka välja, et lisandina võimalikult väikeste osakeste kasutamine vähendaks abrasiooni ja ummistumist. Saidur *et al.* [38] põhjendavad väiksemate

osakeste eelist stabiilsema dispergeeruvusega, sest Browni liikumine takistab nende sadenemist. Väikeste osakeste kasutamisega võib kaasneda ka teine eelis. Jia *et al.* [31] arvutasid vase nanoosakeste soojusmahtuvuse sõltuvust mõõtmetest ja leidsid, et kahenanomeetrise läbimõõduga osakeste korral on soojusmahtuvus suurem kui makromaterjalil.

### 3.2.4 Määrdeained

Määrdeainete ja soojusülekanvedelike alane uurimus on mitmel juhul kattuv, sest mõlemas proovitakse arendada lisandeid õlile. Sageli on määrdeainetel libisemise parandamise kõrval eesmärgiks ka hõõrdumisel tekkiva soojuse ärajuhtimine. R. Saiduri tööühm uuris samas artiklis [38] nanoosakeste kasutamist nii jahutusvedelikes kui määrdeainetes, sest külmutusseadmetes lisatakse jahutusvedelikule määrdeõli kompressori määrimiseks. Leiti, et nanovedelike rakendamine tooks kaasa energiasäästu nii parema soojusülekanne kui ka määrimisvõime tõttu. Mõned autorid [41, 42] on teatanud edukatest katsetustest määrdeainetega, millele oli lisatud vase nanoosakesi. Näiteks Wang *et al.* uurimuses alandas 0,15 massiprotsendiline vase osakeste lisand hõõrdetegurit 34% ja kulumisjälje laiust 32% [41].

Choi *et al.* [42] sõnul parandavad nanoosakesed õli määrdevõimet, täites vaod ja õnarused määritava pinnal, mis vähendab selle karedust ning võimaldab ühtlasema õlikihi moodustumist hõõrduvate pindade vahel. Sellele eeldusele saadi kinnitust aatomjõumikroskoobi ja energiadiispersiivse röntgenanalüüsi teel. Saidur *et al.* [38] arvasid, et nanoosakeste lisamine suurendab õli viskoossust, mis parandab pindade katmist. Katsed kinnitasid, et väiksemad nanoosakesed alandasid hõõrdetegurit rohkem: 25 nm ja 60 nm diameetriga osakesed vastavalt 44% ja 39% [42]. Võimalik, et see tulenes väiksemate osakeste madalamast sulamistemperatuurist, sest Yu *et al.* [43] teooria kohaselt hakkavad vase nanoosakesed hõõrduvate pindade kokkupuutel sulama ning moodustavad aluspinnale õhukese kaitsva katte. Wang *et al.* [41] toetavad seda seisukohta ja leiavad, et selline kate on ka iseparanev.

### 3.3 Nanoosakeste karakteriseerimise meetodid

Kirjanduse läbitöötamisel jälgiti, milliste meetoditega nanoosakesi kõige laialdasemalt karakteriseeritakse. Osakeste visualiseerimiseks oli enim kasutatud transmissioonelektronmikroskoopiat [2, 4, 5, 8, 10, 13, 15, 16, 32] ja skaneerivat elektronmikroskoopiat [4, 6, 8, 32]. Nanoosakeste koostise määramisel oli kõige levinum röntgendifraktsioonanalüüs [2, 5, 8, 10, 13, 15, 16, 32]. Mõningates uurimustes rakendati ka röntgenfotoelektronspektroskoopiat [6, 8, 16, 19]. Mitmel puhul kasutati karakteriseerimiseks UV-Vis spektroskoopiat [2, 7, 9, 10, 17, 35] ning termogravimeetrist analüüs [4, 5, 18, 32]. Lisaks esines ka meetodeid, mida ainult üksikud autorid olid kasutanud.

TÜ Füüsika Instituudis kasutusel olevate seadmete valiku järgi otsustati nanoosakeste karakteriseerimiseks kasutada skaneerivat elektronmikroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi, röntgenfotoelektron- spektroskoopiat, UV-Vis spektroskoopiat ja röntgenfluorestsentsanalüüsi. Järgneb lühiülevaade loetletud meetoditest.

#### 3.3.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on elektronmikroskoopia alaliik, mis võimaldab saavutada mõne nanomeetri suurust lahutusvõimet. Proovi pinna skaneerimiseks ja selle punkthaaval kujutamiseks kasutatakse elektronkiirt, mida nimetatakse primaarkiireks. Primaarkiire interaktsioonil prooviga tekib mitut liiki signaale: tagasipeegeldunud, sekundaar- ja Auger' elektronide voog ning röntgenkiirgus. Röntgenkiirgust mõõdetakse keemilise analüüsi teostamiseks ning Auger' elektrone proovi pinnakihi koostise analüüsiks. Kujutise moodustamiseks kasutatakse SEM-is harilikult sekundaar- ja tagasipeegeldunud elektrone. Selleks, et viimati nimetatud kahe signaali genereerimise osakaalu iseloomustada, on tarvitusele võetud ka terminid tagasipeegeldunud ja sekundaarelektronide koefitsient, mis väljendavad seda, mitu vastavat elektroni väljub proovist ühe primaarkiire elektroni kohta.

Tagasipeegeldunud elektronide teke sõltub olulisel määral proovi koostiseks olevatest elementidest. Mida suurem on proovi aatomnumber, seda suurem osakaal primaarkiire elektronidest peegeldub uuritavast objektist elastsete põrgete teel tagasi

ehk seda suurem on tagasipeegeldunud elektronide koefitsient. Järelikult detekteeritakse kõrgema aatomnumbriga elemente primaarkiirega kiiritades intensiivsem signaal kui madalama aatomnumbriga elementide korral. Seepärast sisaldab tagasipeegeldunud elektronide mõõtmisel saadav info elementjaotust proovis. Sekundaarelektronide koefitsient on aga kõikide elementide jaoks sarnane, mistõttu on sekundaarelektronide voogu hea kasutada pinna topograafia uurimiseks, sest muutused signaali intensiivsuses tulenevad peamiselt objekti morfoloogiast ning mitte selle koostisest. Ka tagasipeegeldunud elektronide infot analüüsides on võimalik proovi pinnastruktuuri eri nurkade alt sooritatud mõõtmiste abil hinnata, kuid selle täpsus on oluliselt väiksem. Põhjuseks on uuritavate elektronide väljumissügavuse erinevus. Nimelt on sekundaarelektronide väljumissügavus väiksem kui tagasipeegeldunud elektronidel, millest tulenevalt mõjutavad proovi eri piirkondade topograafilised erinevused sekundaarelektronide signaali rohkem.

Selleks, et vähendada primaar- ning sekundaarkiirguse hajumist, tekitatakse mikroskoobi sisse vaakum. Sellest tulenevalt peavad proovides sisalduvad materjalid olema vaakumit taluvad ning omama madalat aururõhku. Lisaks peavad uuritavad objektid juhtima elektrit, et vältida pinna laadumisest tulenevaid probleeme objekti kujutamisel. Nimelt on elektronide voog proovi pinnale enamiku materjalide jaoks suurem kui interakteerunud elektronide väljumine proovist, mis põhjustab objektide negatiivse laadumise. Laadumise tõttu võib proov hakata lõpuks primaarkiire elektrone endast eemale tõukama ning objektist kujutise saamine võib olla raskendatud. Vähejuhtivate proovide korral piisab laadumise vältimiseks madalama intensiivsusega primaarkiire kasutamisest. Mittejuhtivate materjalide SEM-is uurimiseks tuleb nende pind aga katta mõne nanomeetri paksuse juhtiva materjali kihiga (näiteks kulla- või süsinikukihiga), et kogunevat negatiivset laengut ära juhtida [44].

### **3.3.2 UV-Vis spektroskoopia**

UV-Vis spektroskoopia on analüüsimeetod, kus rakendatakse valguse neeldumist või peegeldumist proovide kvantitatiivseks ning piiratud ulatuses ka kvalitatiivseks uurimiseks. Meetod ei võimalda tundmatute proovide koostise kindlakstegemist, kuid aineid saab tuvastada mõõdetud spektrite ja referentsspektrite

võrdlemise teel. Analüüsiks kasutatakse ultraviolettkiirgust (lainepikkused 100 kuni 400 nm) ja nähtavat valgust (lainepikkused 400 kuni 700 nm).

Aine ja kiirguse interaktsiooniga kaasnevad mitmesugused nähtused nagu peegeldumine, hajumine, neeldumine, fluorestsents/fosforestsents, fotokeemilised reaktsioonid. Kui valgus läbib proovi või peegeldub proovilt, tekib erinevus pealelangeva kiirguse ja edasikandunud kiirguse vahel, mida nimetatakse neeldumiseks ning mille mõõtmisel UV-Vis spektroskoopia põhineb. Nähtus tuleneb sellest, et kiirgus annab vastastikmõju tulemusena proovi aatomitele või molekulidele energiat. Neeldumist iseloomustatakse läbilaskvuse ( $T$ ) ehk pealelangeva ( $I_0$ ) ja edasikandunud ( $I$ ) kiirguse intensiivsuse suhete või neelduvuse ( $A$ ) ehk läbilaskvuse negatiivse kümnendlogaritmi kaudu. Definitsioonvalemid on vastavalt  $T = \frac{I}{I_0}$  ja  $A = -\log T$ . UV-Vis spektrite mõõtmisel valgustatakse proovi soovitud lainepikkuste vahemikku jääva kiirgusega ning registreeritakse proovi läbilaskvus, millest on võimalik soovi korral arvutada proovi neelduvus. Tulemusena esitatakse graafik läbilaskvuse või neelduvuse sõltuvusest pealelangeva kiirguse lainepikkusest.

Lahuste UV-Vis spektroskoopiline analüüs viiakse läbi mõõteküvetis. Võrdlusspekter mõõdetakse puhtast solvendist ehk nn tühiproovist. Tänapäevased seadmed kasutavad kahekiirelist geometriat, kus tühiproovi ja uuritavat proovi sisaldavaid küvette valgustatakse primaarkiirega korraga, kasutades poolläbilaskvat peeglit. Detektorisse suunatakse kumbagi küveti läbinud kiired kordamööda, mis kompenseerib lambi kiirguse kõrvalekaldeid ja parandab seega spektrite mõõtmise täpsust [45].

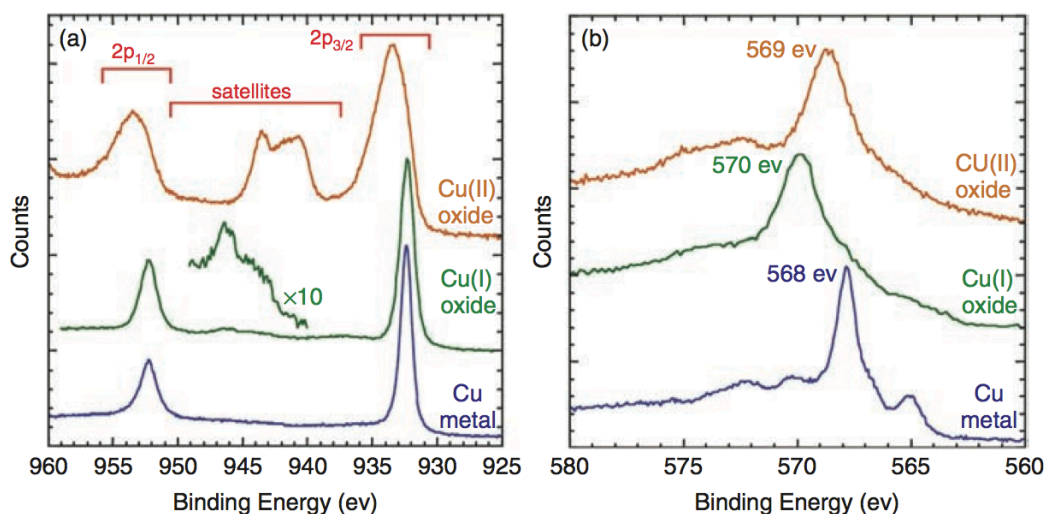
Vase nanoosakeste mõõtmisel on UV-Vis spektroskoopia rakendatav, sest siirdemetallide elektronide energianivood põhjustavad valguse neeldumist 400 kuni 700 nm lainepikkustel [45]. Samuti on teada, et juhtivate materjalide nanoosakeste ja valguse interaktsioonil esineb lokaliseeritud pinnaplasmonresonants. See on optikaline nähtus, mille korral nanoosakeste läbimõõdust pikema lainepikkusega valguskiirgus satub vastastikmõjusse pinna-aatomite juhtivustsooni elektronidega, põhjustades nende võnkumist resonantssagedusel [46].

### 3.3.3 Röntgenfotoelektronspektroskoopia

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) on analüüsimeetod, mis põhineb fotoelektronide energia mõõtmisel. XPS-i tööpõhimõtte seisneb primaarkiire footonite interaktsioonis objekti elektronidega. Kui footoni lennutrajektorile jääb aatom, võib esineda üks kolmest nähtusest: a) footon lendab ilma interaktsioonideta aatomist läbi, b) mõni elektronorbitaali elektron hajutab footonit, mille energia selle tagajärjel väheneb (Comptoni hajumine), c) footon interakteerub elektronorbitaali elektroniga ning loovutab viimasele kogu oma energia, mis toob kaasa elektroni väljalöömise aatomist ehk fotoelektroni tekke. Fotoelektronide energia uurimise teel saab identifitseerida kõiki keemilisi elemente peale vesiniku ja heeliumi ning viia läbi poolkvantitatiivset analüüsi proovi koostise kohta. Samuti on võimalik määrata, kas aatomid esinevad puhtal kujul või kuuluvad keemilistesse ühenditesse. Kuna fotoelektronide interaktsioonidevaba väljumissügavus on väike, pärineb detekteeritav signaal kuni kümne nanomeetri sügavuselt proovi seest. Järelikult on tegu väga pinnatundliku meetodiga. Signaali hajumise vältimiseks peab mõõtmised läbi viima vaakumis, mis tähendab, et proov peab olema vaakumit taluv ning röntgenkiirguse mõjul mittelenduv.

Pealelangeva footoni energia ( $h\nu$ ) on eksperimendis fikseeritud, seega on teada ka energia, mille fotoelektron interaktsiooni tulemusel omandab. Selle võrdlemisel detekteeritud footonite kineetilise energiaga ( $E_{kin}$ ) on näha, et nende väärtused on erinevad. Erinevus vastab elektroni aatomist eemaldamisele kulunud energiale ning on keemilist elementi karakteriseeriv suurus, mida nimetatakse seoseenergiaks ( $E_B$ ). Seoseenergia arvutamist kirjeldab Einsteini võrrand:  $E_B = h\nu - (E_{kin} + \phi)$ , kus  $\phi$  märgib väljumistööd, mis on ainele iseloomulik suurus. Mida suurem on aatomi tuumalaeng, seda tugevamini on elektronid tuumaga seotud. Seepärast on seoseenergia keemilisele elemendile iseloomulik suurus. Kõrvutades keemiliste elementide seoseenergiad tundmatu proovi XPS spektriga saab määrata uuritava proovi elementkoostist. Elemendi keemiline ümbrus (kovalentse või ioonilise sideme esinemine) muudab elektronkatte paigutust tuuma ümber ja seega avaldab mõju seoseenergiale. Seepärast ei kattu ühendite spektrite fotojooned täpselt puhaste ainete spektrite maksimumidega, vaid seoseenergiast esineb mõne elektronvoldine erinevus, mida nimetatakse keemiliseks nihkeks. Nihete detekteerimine võimaldab

määrata aatomite oksüdatsiooniastmeid ja ühendeid, millesse aatomid kuuluvad (joonis 1) [47].



**Joonis 1.** Vase ja selle oksiidide XPS spektrite näide õpikust “Surface Analysis: The Principal Techniques”, lk 57 [47].

### 3.3.4 Röntgenfluorestsentsanalüüs

Röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF) on meetod proovide elementkoostise määramiseks, mis võimaldab üldjuhul mittedestruktiivselt uurida tahkiseid, vedelikke ja pulbreid. Seepärast kasutatakse seda meetodit väga paljudes valdkondades alates kilede ja geoloogiliste proovide uurimisest kunsti, arheoloogia ning numismaatikani välja.

Röntgenfluorestsentsanalüüsil kiiritatakse uuritavat objekti röntgenkiirgusega. Röntgenkiirte ja aine interaktsiooni korral toimub peamiselt kaks protsessi: kiirguse neeldumine ja hajumine. Hajumist jaotatakse Comptoni ja Rayleigh’ hajumiseks vastavalt sellele, kas pealelangev kiirgus kaotab hajumise käigus energiat või mitte. Primaarkiirguse neeldumine toob kaasa fluorestsentsi tekke. Piisavalt kõrge energiaga kiirgus, mis ei haju ega neeldu, võib objekte ka läbida.

Röntgenfluorestsentsi tekkeskeem on järgmine: 1) röntgenkiir lööb aatomi elektronorbitaalilt elektroni välja, 2) elektronorbitaalile tekib auk, mis põhjustab ebastabiilse oleku tekke, 3) tasakaalu taastamiseks siirdub kõrgema energianivooga elektronorbitaali elektron madalamale orbitaalile, et auk täita, 4) liigne energia

kiiratakse röntgenkvandina. Kiiratud röntgenkvandi energia on karakteristiklik keemilisele elemendile ja võimaldab läbi viia kvantitatiivset röntgenfluorestsentsanalüüsi. Kvantiseerimisel tuleb arvestada ka proovi koostisest tulevaid kõrvalnähtusi, nagu näiteks mitteotsesest ergastamist, mille korral ühe elemendi karakteristiklik kiirgus neeldub teise elemendi aatomis ning ergastab selle, põhjustades uue röntgenkvandi kiirgumise. Selle tagajärjel võib detekteeritud elementide suhe olla ebatäpne.

Karakteristliku kiirguse tuvastamiseks kasutatakse kahte tüüpi detektoreid, millest esimesed eristavad kiirgust lainepikkuste ning teised energia järgi. Energiapõhisel tuvastamisel suunatakse uuritav kiirgus ioniseeruva gaasi kambrisse, pooljuhtmaterjalile või fotoelektronkordisti luminofoorile, tekitades laetud osakesi. Mida kõrgema energiaga kiirgus, seda rohkem laetud osakesi tekib ning seda tugevam on detekteeritav signaal. Selle alusel saab välja arvutada, milline keemiline element fluorestseerus. Erinevate signaalide detekteerimissageduse kaudu leitakse komponentide proovis esinemise suhe. Lainepikkusepõhisel detekteerimisel suunatakse proovilt tulev kiirgus esmalt tuntud omadustega kristallile, millel toimub difraktsioon eri suundades. Ainult kindlat lainepikkust omav kiirgus jõuab detektorisse ja annab signaali. Kristalli asendi muutmise või erinevate omadustega kristallide vahetamise teel selekteeritakse teisi lainepikkusi ning erinevatelt lainepikkustelt saadud signaalide võrdlemise teel arvutatakse elementkoostis. Energiapõhised detektorid on kiiremad ning enamasti ka odavamad. Lainepikkusepõhised detektorid on seevastu parema lahutusvõimega [48].

### **3.3.5 Röntgendifraktsioonanalüüs**

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on meetod ainete aatomstruktuuri uurimiseks kasutades röntgenkiirgust. Meetod põhineb monokromaatse kiirguse hajumisel ning hajunud kiirguse interferentsil. Uurida saab nii kristalle, pulbrilisi aineid, alusele kantud kilesid kui ka klaaskapillaari suletud vedelikke.

XRD analüüsi käigus kiiritatakse proovi monokromaatse röntgenkiirgusega (primaarkiirgusega). Proovi kiiritamisega kaasneb pealelangevate kiirte hajumine aine aatomitelt (sekundaarkiirguse teke), sest toimub interaktsioon kiirguse ja elektronide vahel. XRD mõõtmistel uuritakse energiat loovutamata hajunud primaarkiirgust. Eri

aatomitelt hajunud sekundaarkiired interfereeruvad omavahel, millega kaasneb sekundaarkiirguse intensiivsuse kasv, kui lainete võnkumine on samas faasis või intensiivsuse kahanemine, kui need on eri faasis. Katsetulemuste kogumiseks registreeritakse hajunud röntgenkiirguse hajumisnurgast sõltuv intensiivsuse jaotus. Nende andmete põhjal koostatakse proovi hajumispilt.

Tulemuste interpreteerimiseks kasutatakse Braggi valemit  $2d \sin \theta = n\lambda$ , kus  $d$  on kristallograafiliste tasandite vahekaugus,  $\theta$  on nurk pealelangeva kiirguse ja proovi tasapinna vahel,  $\lambda$  on kiirguse lainepikkus ning  $n$  täisarvuline kordaja. Valemist on näha, et konstruktiivne interferents saab esineda ainult teatud pealelangeva valguse nurkade korral. Hajumisnurgad, mille puhul esinesid röntgenkiirguse intensiivsuse maksimumid, vastavad konstruktiivse interferentsi nurkadele ning nende põhjal saab Braggi valemi alusel arvutada kristalltasandite vahekauguse. Röntgendifraktogrammi ja andmebaaside võrdlemisel saab teha kindlaks uuritava aine struktuuri [49].

### **3.3.6 Triboloogilised mõõtmised**

Triboloogia on teadusharu, mis uurib omavahel hõõrduvate pindade vastastikkuseid mõjusid. Triboloogilistes mõõtmistes indutseeritakse kulumist, kasutades standardiseeritud katsekehi ja töövõtteid ning kontrollitud tingimusi. Tulemusi hinnatakse hõõrdunud kehade kulumisjälje pindala või määrdeainete arvutusliku hõõrdeteguri põhjal. Üks levinud triboloogiliste mõõtmiste teim on nn nelja kuuli katse (ASTM D 4172), kus kasutatakse nelja püramiidikujuliselt asetatud teraskuuli, millest alumised kolm on hoidjasse kinnitatud ning neljas, tipukuul pöörleb ümber fikseeritud telje kiirusega 1200 pööret minutis. Alumised kuulid on uputatud uuritavasse määrdeõlisse, mida hoitakse elektrilise küttekeha abil terve katse jooksul 75 °C juures. Pöörlevat kuuli surutakse 15 jõukilogrammise raskusega vastu alumisi teraskuule. Teimimisaeg on 60 minutit, mille järel mõõdetakse ja keskmistatakse alumistele kuulidele tekkinud elliptilised kulumisjäljed.

## 4. Eksperimentaalne osa

Käesoleva lõputöö eesmärgiks oli välja töötada vase nanoosakeste funktsionaalne orgaaniline pinnakate, mis vähendaks osakeste oksüdeerumist ja aglomeerumist. Kuivõrd kirjandusest ei leitud kohast viisi nanoosakeste samaaegseks sünteesimiseks ja sobilikuks funktsionaliseerimiseks, tuli esmalt luua eksperimentides kasutatav sünteesimeetod. Teadusartiklitest ning patendist EP 2590765 A2 saadud ideede põhjal kujundati sobilik reaktsiooniskeem, kus kasutati üldlevinud laboriaparatuuri ning mis oli kergesti modifitseeritav. Järgnevalt on tutvustatud sünteesireaktsiooni loomiseks läbitud etappe ning sünteesitud nanoosakeste karakteriseerimiseks tehtud eeltööd.

### 4.1 Sünteesis kasutatud kemikaalid ja aparatuur

Kõiki kemikaale kasutati puhastamata kujul, välja arvatud bensüülalkoholi, mida destilleeriti kaltsiumhüdriidiga, et eemaldada selles sisalduv vesi.

Kemikaalid:

- 1-oktaantiool, puhtusaste  $\geq 98,5$  %, tootja Aldrich
- 1-oktadekaantiool, puhtusaste  $\geq 98$  %, tootja Aldrich
- 3-merkaptopropioonhape, puhtusaste 99 %, tootja Alfa Aesar
- bensüülalkohol, puhtusaste  $\geq 99,0$  %, tootja Sigma-Aldrich
- kaltsiumhüdriidi, puhtusaste 92 %, tootja Alfa Aesar
- metanool, puhtusaste  $\geq 99,8$  %, tootja Sigma-Aldrich
- oktadekaanamiin, puhtusaste 90 %, tootja Sigma-Aldrich
- toluen, puhtusaste  $\geq 99,3$  %, tootja Sigma-Aldrich
- vask(II)atsetaat monohüdriid, puhtusaste  $\geq 98$  %, tootja Sigma-Aldrich

Aparatuur (joonis 2):

- 50 ml klaasist ümarkolb
- püstjahuti
- õlivann
- laborikaal KERN ALS 220-4N

- magnetsegaja IKA C-MAG HS 7
- silikoonõli tootjalt Mayeri Industries AS
- temperatuurikontroller IKA ETS-D5
- tsentrifuug Heraeus Multifuge X1R



**Joonis 2.** Sünteesiks kasutatud aparatuur.

## 4.2 Sünteesi väljatöötamine

### 4.2.1 Prekursor ja solvent

Nanoosakeste sünteesimise lähteaineks valiti Blosi *et al.* [10] uurimuse põhjal vask(II)atsetaat monohüdriid ning eelpool nimetatud patendi alusel bensüülalkohol.

### 4.2.2 Tiolide kogus

Nanoosakeste pinna katmiseks lisati tioole moolide arvu järgi 10% vask(II)atsetaadi moolidest. Esmalt katsetati lisanditena 1-oktaantiooli ja 1-oktadekaantiooli üksi ning seejärel erinevates vahekordades 3-merkaptopropioonhappega või teineteisega.

### 4.2.3 Kuumutamismeetod

Reaktsioon teostati osaliselt õlivanni sukeldatud ümarkolvis, sest nii toimub soojust ülekande ühtlasemalt kui reaktsiooninõud otse pliidiplaadil kuumutades. Tegu on üldlevinud meetodiga, mille aparatuurile oli vaba ligipääs. Sama kuumutamismetodit kasutasid näiteks ka Xiong *et al.* [15]. Enamik autoritest ei pööranud kuumutamismeetodile oma töödes tähelepanu, millest järeldati, et ka nemad rakendasid levinud võtteid.

### 4.2.4 Kuumutamisaeg ja -temperatuur

Kirjanduse põhjal eeldati, et prekursori lagunemisele aitab kaasa kõrge temperatuuri kasutamine. Seepärast kuumutati õlivann 230 °C juurde, mis oli 25 °C üle solvendi keemistemperatuuri, kuid vesisärgiga püstjahutiga jahutamiseks piisavalt madal. Kuumutamise kestuseks valiti patendi kirjelduse põhjal ööpäev, kuid nii pikk kuumutamine tõi kaasa makroskoopiliste osakeste kasvu. Järgnevatel eksperimentidel lühendati kuumutusaega. Sobilikuks osutus 60 minutit.

### 4.2.5 Nanoosakeste puhastamine

Nanoosakesi puhastati tsentrifuugimise teel kesktõmbekiirendusega 500 kuni 2500 G. Tsentrifuugimise kestus oli vahemikus 15 kuni 60 minutit.

## 4.3 Sünteesi teostamine

Tavapärase sünteesi alguses kaaluti 50 ml ümarkolbi 0,3 grammi vask(II)atsetaat monohüdrüüdi pulbrit, millele lisati 25 grammi bensüülalkoholi. Kolbi lisati magnetsegajapulki, kolb suleti korgiga ning jäeti vähemalt 20 minutiks katse läbiviimiseks valitud temperatuurini kuumutatud õlivanni kohale segama. Algselt oli segu läbipaistmatu ja tumerohelist värvi. Peale vaskatsetaadi täielikku lahustumist muutus see aga smaragdroheliseks ning läbipaistvaks.

Järgmisena asuti õlivanni kohal segamisel olevasse kolbi ükshaaval lisama lisandite (1-oktadekaantiool, 1-oktaantiool, merkaptopropioonhape, oktadekaanamiini) lahuseid bensüülalkoholis. Lisamise järjekord oli 1-oktadekaantiool, 1-oktaantiool, oktadekaanamiin ning merkaptopropioonhape. Eeltööna olid vajalikud lisatavad ainehulgad välja arvutatud. Kasutati ühekordseid

süstlaid, mis täideti lahuste ülehulkadega ning tareeriti laborikaalul. Seejärel süstiti soovitud hulk lahuseid käsitsi kolbi, kontrollides toimingu täpsust kaalumise teel pärast iga kümnendiku milliliitri lisamist.

Edasi asetati kolvile vesisärgiga püstjahuti ning langetati kolb soovitud temperatuurini kuumutatud õlivanni. Jälgiti, et reaktsiooninõu oleks viidud piisavalt sügavale, et vedeliku tase selle sees ühtiks õlinivooga õlivannis. Peagi oli näha värvimuutust, millest võis järeldada, et reaktsioon oli alanud. Kuumutamise lõpetamiseks tõsteti kolb õlivannist välja ja jäeti õhu kätte kümneks minutiks jahtuma.

Saadud nanoosakeste puhastamiseks lisati kolbi 25 ml metanooli ning segati lahust magnetsegajal. Magnetsegajapulka eemaldati ja kolvi sisu valati 50 ml tsentrifuugituubi. Nanoosakeste väljasadestamiseks lahust tsentrifuugiti. Tuubis olev vedelik dekanteeriti ja asendati metanooliga. Raputamisega dispergeeriti sade uuesti solventi. Sadestamist ja lahusti äravalamist korrati. Lõpetuseks dispergeeriti osakesed toluenis, tekkinud lahus valati klaaspurki ning hoiustati külmikus 6 °C juures.

#### **4.4 Nanoosakeste karakteriseerimine**

Sünteesitud nanoosakeste karakteriseerimiseks kasutati kuute erinevat meetodit. Lisaks kirjanduse ülevaates mainitud analüüsimeetoditele (SEM, XPS, XRD, XRF, UV-Vis spektroskoopia) viidi läbi ka triboloogilisi mõõtmisi, et hinnata valmistatud nanoosakeste rakendatavust määrdeainete lisandites.

##### **4.4.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia**

Skaneeriva elektronmikroskoopia uuringuid sooritati aparaadil Helios NanoLab 600. Kõikides mõõtmistes hoiti proovi null-kraadise kaldenurga all. Primaarkiire kiirendav pinge jäi vahemikku 3 kuni 10 kilovolti, voolutugevus oli tavaliselt 43 pikoamprit.

Mõõteobjektide valmistamiseks kasutati läbivalt vurrkatmise meetodit, millega kanti monokristallilisest ränist alusele kiht uuritavat ainet. Räniplaat kinnitati vurrakatturi rootori tsentrisse ja keerutati 30 sekundit kiirusel 5000 pöört minutis ning seejärel 30 sekundit kiirusel 3000 pöört sekundis. Esimese etapi jooksul pesti

alust etanooliga, et eemaldada tolmu-kübemed. Teise etapi käigus tilgutati plaadile ligikaudu 0,2 ml nanoosakeste dispersioonlahust, mis sellele õhukese kihina adsorbeerus. Pöördliikumine oli vajalik, et üleliigne dispersioon aluselt eemaldada.

#### **4.4.2 UV-Vis spektroskoopia**

UV-Vis spektreid mõõdeti Jasco V-570 spektromeetril, kasutades kahekiirelist mõõtegeomeetriat. Esmalt teostati kahe puhta toluueniga täidetud kvartsküvetiga kontrollmõõtmine, mis näitas, et küvetid on optiliselt identsed ning kahekiirelises spektromeetris kasutamiseks kõlblikud. Seejärel valmistati ühte küveti uuritav proov, lisades toluueenile nanoosakeste dispersioonlahust. Enne spektri mõõtmist kontrolliti, et küvetis olev lahus oleks piisavalt lahja, et selle neelduvuse väärtus jääks alla ühe ja mõõtmised langeksid detektori lineaarsesse piirkonda. Spektreid mõõdeti lainepikkuste vahemikus 400...800 nm.

#### **4.4.3 Proovide ettevalmistamine röntgenkiirgusega analüüsiks**

Röntgenanalüüsimeetodite proovid valmistati monokristallilise räni nelinurksetele plaatidele, mis olid eelnevalt lahtiste tolmu-kübemete eemaldamiseks etanooliga pestud. Alustele kanti süstlaga mitu korda uuritavat lahust, lastes plaatidel peale iga lisamist umbes veerand tundi kuivada, et solevndiks kasutatud toluuen toatemperatuuril aurustuks.

#### **4.4.4 Röntgenfotoelektronspektroskoopia**

XPS mõõtmisteks kasutati TÜ Füüsika Instituudi pinnajaama, mis oli varustatud Scienta SES 100 spektromeetriga. Primaarkiirguseks oli magneesiumi karakteristik röntgenkiirgus, mille energia on 1253,6 eV. Karakteriseerimise käigus mõõdeti ülevaatespekter vahemikus 1000...0 eV ning selle põhjal määratud huvipakkuvate keemiliste elementide spektrid, milleks olid vask (965...925 eV), hapnik (540...525 eV), süsinik (295...280 eV) ja väävel (175...250 eV). Mõõteobjektid valmistati 11 mm \* 13 mm ränialustele, kasutades eespool kirjeldatud meetodit. Ettevalmistatud objektid kinnitati klambritega sobilikesse hoidjatesse ning viidi XPS-seadme eelvaakumkambrisse, kus neid hoiti üleöö.

#### **4.4.5 Röntgendifraktsioonanalüüs**

XRD mõõtmisi sooritati Rigaku SmartLab 2000 difraktomeetriga nii libiseva kiire kui ka kapillaarmõõtmiste meetodil. Libiseva kiirega mõõtmiseks valmistati ränialusele kile rakendades eespool kirjeldatud võtteid. Selleks, et uurida sünteesitud nanoosakesi otse hoiustamislahuses, kasutati kapillaaris mõõtmist. Ühest otsast avatud 0,7 mm läbimõõduga klaaskapillaar täideti süstla abil uuritava dispersioonlahusega. Seejärel sulatati kapillaari avaus gaasileegis kinni ning kinnitati kapillaar spetsiaalsesse objektihoidjasse.

#### **4.4.6 Röntgenfluorestsentsanalüüs**

XRF analüüsi teostati Rigaku ZSX 400 seadmel, mis oli varustatud lainepikkusepõhise detektoriga. Mõõteobjekti valmistamiseks kasutati eespool kirjeldatud meetodit, kuid alust tuli katta ainult üks kord, sest eeltötluse tõttu oli proovilahus väga viskoosne. Nimelt oli sellele lisatud sisestandardina titaan(IV)butoksiidi (puhtusaste 97%, tootja Aldrich), mille abil prooviti määrata vase kontsentratsiooni proovis.

#### **4.4.7 Triboloogilised mõõtmised**

Vase nanoosakeste hõõrdevõimeomadusi mõõdeti nelja kuuli teimi abil. Proovideks olid määrideõlis dispergeeritud nanoosakesed, mille ettevalmistamine käis rotaatoraurutamise teel. Alandatud rõhul kuumutades aurustati nanoosakeste dispersioonlahusest toluen ning redispergeeriti osakesed määrideõlis.

## 5. Tulemused ja arutelu

### 5.1 Reaktsiooniparameetrite optimeerimine

Pärast esialgse reaktsioonieeskirja koostamist viidi läbi süstemaatiline reaktsiooniparameetrite optimeerimine. Sooritati mitu võrdlevat eksperimenti, mille tulemuste hindamiseks kasutati visuaalset vaatlust ning SEM-iga mõõdetud mikroskoobipiltide võrdlemist.

#### 5.1.1 Puhastamiseks kasutatud solvent

Nanoosakeste puhastamiseks kasutatava solvendi valimiseks viidi läbi võrdlev katse, kus uuriti kolme lahustit, mida erinevad autorid olid oma uurimustes kasutanud (peatükk 3.1.4). Otsiti solvendi, milles nanoosakesed kõige halvemini disperseeruksid ehk kõige kiiremini sadeneksid. Kiirem sadenemine võimaldab pealislahust vähema aja möödudes dekanteerida, et reagentide jäägid enne hoiustamist eemaldada. Värskest sünteesitud nanoosakeste suspensioon jagati kolmeks. Neile lisati kas atsetooni, metanooli või etanooli, segati korralikult läbi ning jäeti settima. Täheledatai, et sadenemine toimus kõige kiiremini metanoolis, mis valiti seepärast puhastussolvendiks.

#### 5.1.2 Hoiustamiseks kasutatud solvent

Hoiustamiseks sobiliku lahusti leidmiseks võrreldi heksaani ja tolueeni, sest nii Brust *et al.* [19] kui ka Chen *et al.* [35] teatasid, et tioolitud vase nanoosakesed disperseeruvad hästi mittepolaarsetes solventides. Viidi läbi süntees ning poolitati saadud dispersioonilahus. Tsentrifugimise teel sadestati mõlematest nanoosakesed. Eemaldati pesusolvent ja lisati vastavalt tolueen või heksaan. Märkati, et tsentrifuugituubi seintele adsorbeerunud nanoosakesed disperseerusid paremini tolueenis. Kõikides karakteriseerimiseks kasutatud meetodites peale XRD mõõtmiste pidi nanoosakesed solvendist eraldama, seega sooviti, et hoiustamissolvent oleks lenduv. Tolueen ja heksaan on mõlemad kergesti lenduvad ning parema disperseerimisvõime tõttu otsustati hoiustamislahustina kasutada tolueeni.

### 5.1.3 Sünteesi temperatuur

Kirjanduse põhjal (peatükk 3.1.3) otsustati kontrollida sünteesi temperatuuri alandamise mõju osakeste suurusele. Varasemast eksperimendist oli teada 230 °C juurde kuumutatud õlivannis sünteesitud osakeste suurused. Võrdlusmaterjali saamiseks viidi läbi süntees temperatuuril 200 °C. SEM-i piltide kõrvutamisel ei leitud, et temperatuuri alandamine oleks nanoosakeste läbimõõtu oluliselt muutnud. Jätkati katsete seeriaga, kus kolme eksperimendi temperatuuri alandati eelmisega võrreldes 10 °C võrra (madalaim 170 °C). Ka nendesünteeside saaduste mõõtmeid uuriti SEM-iga. Leiti, et osakeste suurused on kõikides eksperimentides sarnased ning ei täheldatud mingisugust trendi nende läbimõõdu vähenemise kohta (lisa 1...5). Katseid otsustati viia edaspidi läbi 200 °C-ni kuumutatud õlivannis, sest see jääb sama suurusega osakesi andva 170...230 °C vahemiku keskele.

### 5.1.4 Kuumutamise kestus

Esimesed reaktsioonid viidi läbi 230 °C -ni kuumutatud õlivannis kuumutamisaajaga 100 minutit. Nähti, et lahus, mis oli enne lisandite kolbi viimist smaragdroheline, muutus kuumutamise lõpuks karamellpruuniks. Katseaega alandati 80-le, hiljem 60-le minutile, kuid sünteesitud lahuse värvuses olulisi erinevusi ei täheldatud. Järgnevalt jälgiti värvimuutusi minutiliste vahedega alates eksperimendi algusest, et hinnata, kui kaua läheb aega püsivalt pruuni värvi saamiseni.

Nagu eelnevalt öeldud, oli bensüülalkoholis lahustunud vask(II)atsetaadi lahus roheline ja läbipaistev. Tioolide lisamisel muutus see häguseks, kuid värv jäi samaks. Hetkest, kui kolb õlivanni langetati, alustati aja mõõtmist. Peale minutilist kuumutamist oli lahus muutunud rohekasmustaks. Teisel minutil oli see piimjasroheline ning kolmandal kollakaspruun. Edasisel kuumutamisel värvi üleminekuid ei toimunud. Kaheksa minutit peale kolvi õlivanni viimist oli lahus karameljaspruun ning püsis sellisena ka tunni aja täituses, olles muutunud vähesel määral tumedamaks. Püstitati hüpotees, et stabiilse värvi moodustumine märgib reaktsiooni lõppu. Sünteesitud osakesed puhastati ja neist valmistati SEM-i proov.

Hüpoteesi kontrollimiseks viidi läbi samasugune süntees, kuid 10-minutilise kuumutamisaajaga. Kuna reaktsioon võinuks edasi toimuda ka õhu käes aeglaselt jahtuvas kolvis, asetati reaktsioonikolb pärast 10-minutulist kuumutamist jäävette, et

temperatuuri alanemine toimuks kiiremini. Järgnes saaduste puhastamine ja SEM-i proovi valmistamine. Kahe sünteesi SEM-i piltide võrdlemisel nähti, et mõlemal puhul olid nanoosakesed tugevalt aglomeerunud. Klastrite suurim läbimõõt oli 60-minutilise kuumutamise korral *ca* 270 nm (lisa 6) ning 10-minutilise kuumutamise puhul *ca* 275 nm (lisa 7), seega väga sarnased, mille põhjal järeldati, et hüpotees peab paika. Edasistes eksperimentides kuumutati reaktsioonilahuseid 15 minutit.

### **5.1.5 Tsentrifugimise parameetrid**

Tsentrifugimine on meetod, mis võimaldab mittehomoogeenseid vedeliktahkis süsteeme komponentideks lahutada, kasutades selleks kesktõmbekiirenduse mõju. Mida suuremat kiirendust kasutatakse, seda täielikum on eraldumine, kuid seda tõenäolisemalt toimub nanoosakeste aglomeratsioon neile mõjuva jõu tõttu. Selleks, et kontrollida, kas puhastamisel kasutatav kesktõmbekiirendus põhjustab aglomeratsiooni, viidi läbi võrdlev katse. Sünteesil saadud dispersioon lahjendati metanoolis ning nanoosakesed sadestati 45 minuti jooksul 1000-kordset gravitatsioonikiirendust (G) kasutades. Vedelikukiht eemaldati ning osakesed redispergeeriti metanoolis. Seejärel lahus poolitati ning mõlemaid osiseid tsentrifugiti 30 minutit 1000 G kiirendusega. Ühelt poolt eemaldati vedelik ja nanoosakesed disperseeriti hoiustamiseks toluenis. Teist poolt tsentrifugiti lisaks 30 minutit 5000 G juures ning valmistati seejärel hoiustamislahus.

Mõlemast lahusest valmistati ränialustele kiled, mida uuriti SEM-iga. Mikroskoobipiltidelt oli näha, et suuremal kiirendusel puhastatud proov (lisa 8) sisaldas väiksemaid nanoosakesi kui madalamal kiirendusel puhastatud proov (lisa 9). See tähendab, et nanoosakeste eraldamine pesulahusest oli olnud täielikum. Samas olid kõige suuremad osakesed (sh aglomeraadid) kummaski proovis sama suured. Järeldati, et lahuseid võib pool tundi 5000 G juures tsentrifugida ilma nanoosakeste märgatava aglomeratsioonita.

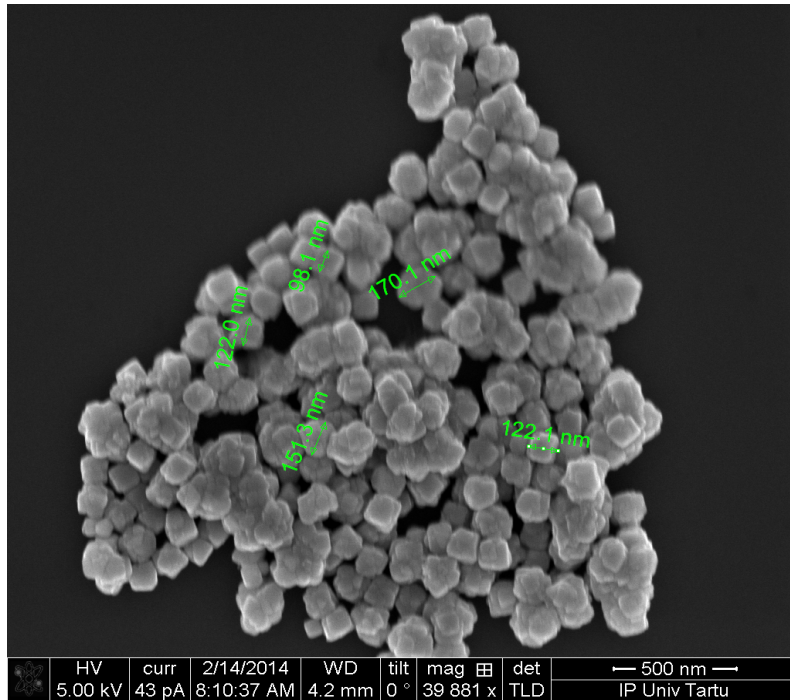
### **5.1.6 Tiolide segu vahekord**

Algselt viidi sünteesi läbi ainult ühte tioli kasutades, millele järgnesid eksperimendid, kus lisati erinevates vahekordades mitu tioli. Valmistatud

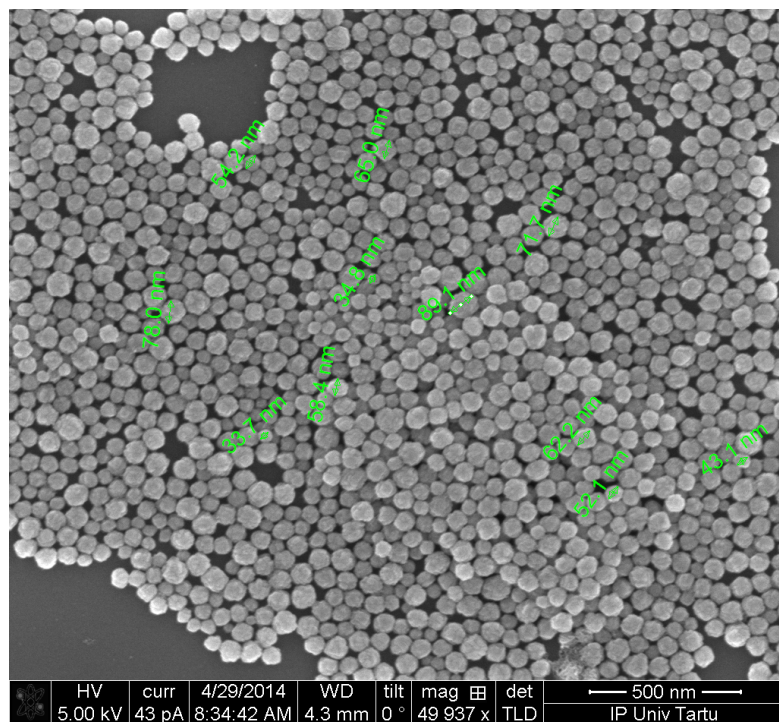
nanoosakeste dispersioonlahused hoiustati ning jälgiti, kas osakesed: a) hakkavad agglomeruma, b) on peale loomulikku sadenemist uuesti disperseeritavad. Visuaalse vaatluse põhjal otsustati hakata kasutama tiolide segu moolsuhtega 80% 1-oktaantiooli, 10% 1-oktadekaantiooli, 10% merkaptopropioonhapet ning oktadekaanamiini viimasega võrdselt. SEM-i uuringud kinnitasid, et väljavalitud segu kasutades sünteesitud nanoosakesed olid vähem agglomerunud (joonis 4) kui teistsugust tiolide seguga valmistatud osakesed (joonis 3).

### **5.1.7 Optimeerimise tulemused**

Optimeerimise eesmärgil sooritatud katsed andsid mitmeid kasulikke tulemusi. Nende põhjal valiti sobilikem tiolide segu, lühendati reaktsiooniaega, valiti tsentrifuugimise parameetrid. Lisaks tuvastati, et nanoosakesi on kõige mõistlikum puhastada metanooli abil ning hoiustada kasutades tolueeni. Sünteesireaktsiooni täiustamise kõrval saadi SEM-i piltide võrdlemisel kinnitus, et on õnnestunud vähendada nanoosakeste agglomerumist. Võib eeldada, et see tulenes nii tiolide segu muutmisest kui ka sünteesiaja lühendamisest. Järelikult õnnestus täita esimene lõputöö eesmärk. Allpool on demonstreeritud mikroskoobipilte erinevate tiolide vahekordade ning kuumutamisaegade valmistatud nanoosakestest. Esimene, enne optimeerimist sünteesitud proov on silmnähtavalt agglomerunud (joonis 3). Hiljem läbiviidud sünteesi nanoosakesed hoiavad aga teineteisest rohkem eraldi (joonis 4).



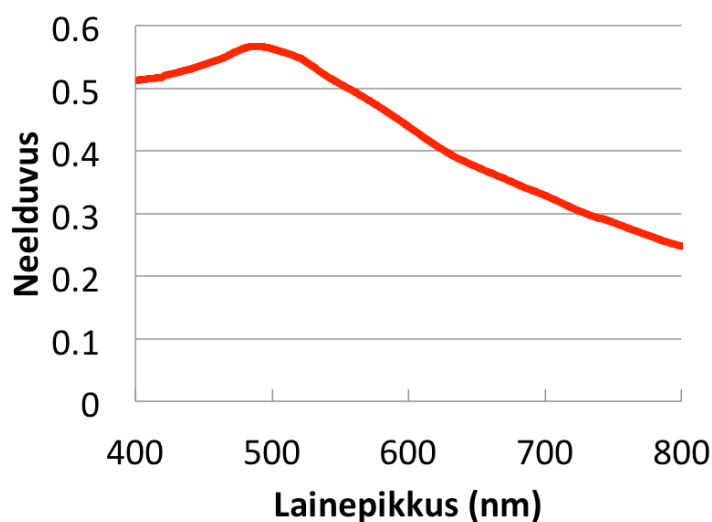
**Joonis 3.** Tugevalt aglimeerunud nanoosakeste SEM-i pilt.



**Joonis 4.** Väheaglimeerunud nanoosakeste SEM-i pilt.

## 5.2 UV-Vis spektrite mõõtmised

UV-Vis spektroskoopiat prooviti rakendada paralleelselt SEM-i uuringutega, et kontrollida metallilise vase esinemist sünteesitud nanoosakeste dispersioonlahuses. Eeskujuks võeti läbitöötatud artiklid [9, 17, 35], kus oli uuritud plasmonresonantsi vase nanoosakeste UV-Vis neeldumisspektris. Kuna plasmonresonants on valguse ja metalli pinnakihi elektronide interaktsiooniga kaasnev nähtus, märgib see puhta metalli esinemist uuritavas proovis. Seepärast sooviti kontrollida, kas tegu on väljatöötatud sünteesi tulemuste karakteriseerimiseks sobiliku meetodiga. Graafikul 1 on kujutatud üks mõõdetud UV-Vis neeldumisspekter.



**Graafik 1.** Vase nanoosakeste dispersioonlahuse neeldumisspekter.

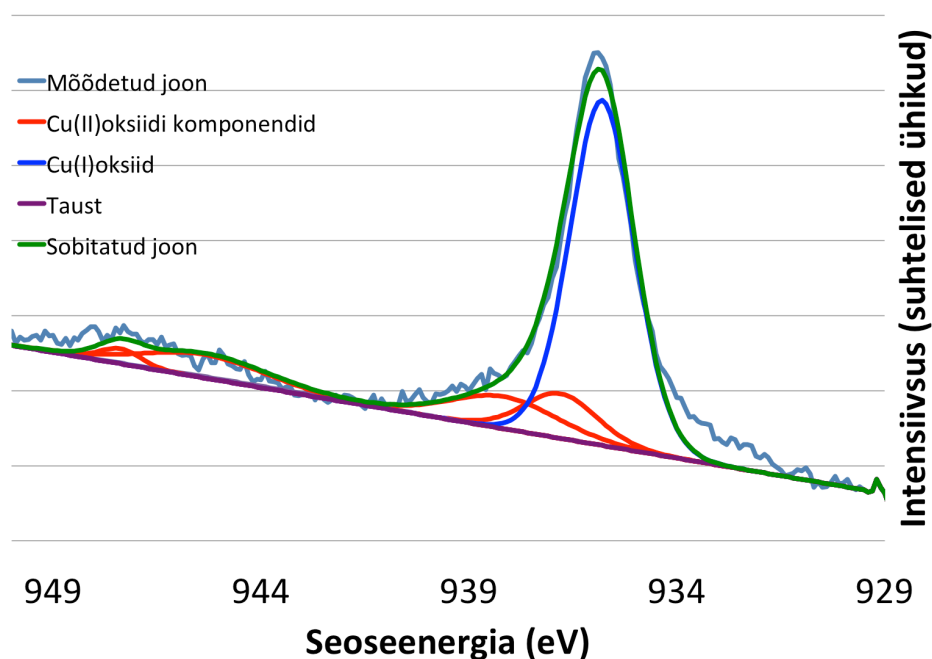
Mõõdeti mitme proovi UV-Vis neeldumisspektrid, kuid üheski neist ei täheldatud 550-575 nm lainepikkuste vahemikus lokaalset maksimumi, mis oli kirjanduse andmetel vase nanoosakeste plasmonresonantsi esinemise piirkond. See langes kokku Cheni ja Sommersi [35] tulemustega, kellel ei õnnestunud samuti alkaantioolidega kaetud vase nanoosakeste neelduvusspektris plasmonresonantsi tuvastada. Järeldati, et UV-Vis spektroskoopia ei olnud sobilik meetod lõputöös valmistatud nanoosakeste metallilisuse karakteriseerimiseks.

### 5.3 Keemilise koostise määramine

Pärast sünteesireaktsioonide optimeerimise lõpetamist asuti määrama valmistatud nanoosakeste keemilist koostist. Uurimiseks kasutati XPS, XRD ja XRF meetodeid. Analüüside peaesmärgiks oli välja selgitada, kas vask esineb proovides metallilisel või oksiidisel kujul.

#### 5.3.1 XPS analüüs

XPS analüüsil sooviti määrata proovi keemiline koostis ning võimaluse korral ka nanoosakestes olev vase vorm. Esmalt mõõdeti ülevaatespekter laias energiavahemikus. Selle põhjal tuvastati uuritavas proovis leiduvad keemilised elemendid, milleks olid vask, hapnik, süsinik ja väävel. Seejärel valiti elementide fotojoonte paiknemise põhjal välja täpsemate mõõtmiste piirkonnad. Ülevaatespektrit koguti üks kord, täpsemates mõõtmistes aga mitu korda, et alanda müra taset. Mõõdetud spektreid töödeldi programmiga CasaXPS. Vase ning vaskoksiidide segu fotojoone komponentideks jaotamise parameetrid võeti Biesinger *et al.* uurimusest [50]. Graafikul 2 on kujutatud mõõdetud ja töödeldud vase  $2p_{3/2}$  fotojoon ning selle komponendid.

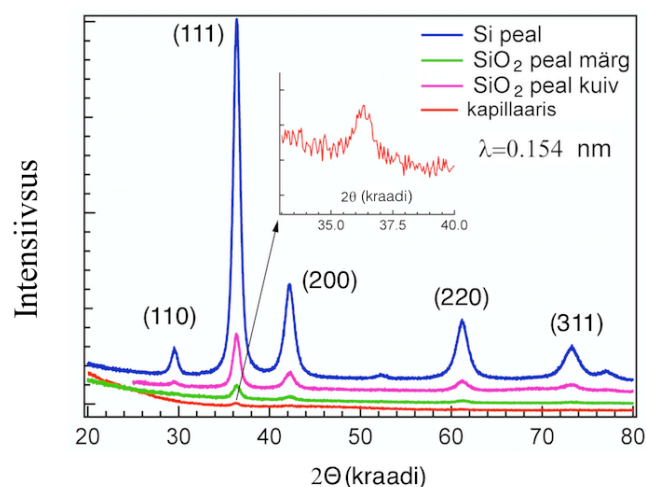


**Graafik 2.** XPS meetodiga mõõdetud vaskoksiidi  $2p_{3/2}$  fotojoon koos spektri komponentidega.

Spektri analüüsimine osutus keeruliseks, sest uuritud energiatega vahemikus kattuvad metallilise vase ning Cu(I)oksiidi  $2p_{3/2}$  elektronorbitaalide fotojooned peaaegu täielikult – erinevus on kirjanduse põhjal ainult 0,45 eV. Küll aga õnnestus tuvastada Cu(II)oksiidi komponendid ning järeldada, et proovis on vaseatomid peaaegu täielikult metallilises või väheoksüdeerunud vormis. Kuna mõõteobjekt oli valmistatud õhuhapniku ligipääsu takistamata, oli ka võimalik, et uuritavad nanoosakesed olid hoiustamislahuses metallilisel kujul, ent oksüdeerusid õhuhapnikus pärast ränialusele kandmist. Selle kontrollimiseks tuli otsida analüüsimeetod, mis võimaldaks osakesi lahuses analüüsida.

### 5.3.2 XRD analüüs

XPS meetodil saadud tulemuste täpsustamiseks kasutati XRD analüüsi, sest röntgendifraktsioonmõõtmistes saab uurida ka vedelikke, kasutades spetsiaalset mõõtekapillaari ja objektihooldjat. Vase nanoosakeste dispersioonilahusega sooritatud mõõtmine andis kahjuks väga nõrga intensiivsusega signaali ning saadud tulemus ei olnud piisav ammendava vastuse saamiseks. Seepärast valmistati lisaks kaks siledatel alustel mõõteobjekti, millest esimene oli õhu käes enne mõõtmise alustamist kuivanud, teine aga sellele kantud dispersioonilahusest veel märg. Märjalt uuritud objekti mõõdeti ka pärast selle kuivamist. Kokku saadi neli difraktogrammi, mis on graafikul 3 kompaktelt välja toodud.



**Graafik 3.** Nanoosakeste difraktogrammid.

Difraktsioonimaksimumide asukohti võrreldi andmebaasiga ning leiti, et uuritud aine on vask(I)oksiid. Metallilisele vasele vastavat refleksi ei tuvastatud, mis tähendab, et selle kogus jäi allapoole tuvastuspiiri. Selle põhjal järeldati, et ka XPS mõõtmistes identifitseerimata jäänud fotojoone komponent vastas vask(I)oksiidile ning täiendati vastavat graafikut (graafik 3). Nagu näha, langesid kõigi nelja mõõtmiste refleksid kokku, mis näitas, et nii kapillaaris mõõdetud nanoosakesed, kui ka ränialusele valmistatud kile koosnesid samast materjalist. Seega ei leidnud kinnitust hüpotees, et hoiustamislahuses olevad nanoosakesed olid metallilised ning oksüdeerusid mõõtmisproovi valmistamise käigus.

### 5.3.3 XRF analüüs

XRF analüüs viidi läbi nanoosakestes esinevate keemiliste elementide omavahelise suhte määramiseks. XPS mõõtmistest oli teada, et proovid sisaldavad vaske, hapnikku, räni ja väävli. Väävel oli osakeste pinna funktsionaliseerimiseks kasutatud orgaaniliste ühendite koostisosa, seega eeldati, et vase ja väävli omavaheline suhe annab infot selle kohta, kui tihedalt on nanoosakeste pind kaitsvate rühmadega kaetud.

Esiolgu analüüsiti kile valmistamiseks kasutatud monokristallilise räni alusega analoogset plaati, et kontrollida, kas aluse materjal ei sisalda proovis määratavaid keemilisi elemente. Tuvastati intensiivne räni ja väga nõrk arseeni signaal, mida seostati difraktsiooninähtustega ning peeti ebaoluliseks. Järeldati, et kasutatav alusmaterjal on mõõtmistes kasutamiseks sobilik. Seejärel viidi läbi nanoosakeste kihiga kaetud objekti analüüs. Tulemuste töötlemiseks koostati XRF seadme tarkvara abil arvutusmudel, mis jättis arvutustest kõrvale räni signaali ning kvantiseeris ainult ettemääratud keemilisi elemente.

Lõpptulemused näitasid, et vase ja väävli moolsuhe uuritud lahuses oli 29,7:1. Nanoosakeste sünteesimisel oli see suhe reaktsioonis kasutatud ainehulkade järgi aga 16,8:1. Seega ei olnud sünteesireaktsioonil kasutatud väävli sisaldavatest orgaanilistest rühmadest ligi pooled nanoosakestele kinnitunud, mis võis tuleneda

sellest, et eelnevalt kinnitunud orgaanilised rühmad olid katnud kogu pinna. Oletati, et nanoosakesed olid tiheda orgaaniliste ühendite kaitsekihiga ümbritsetud.

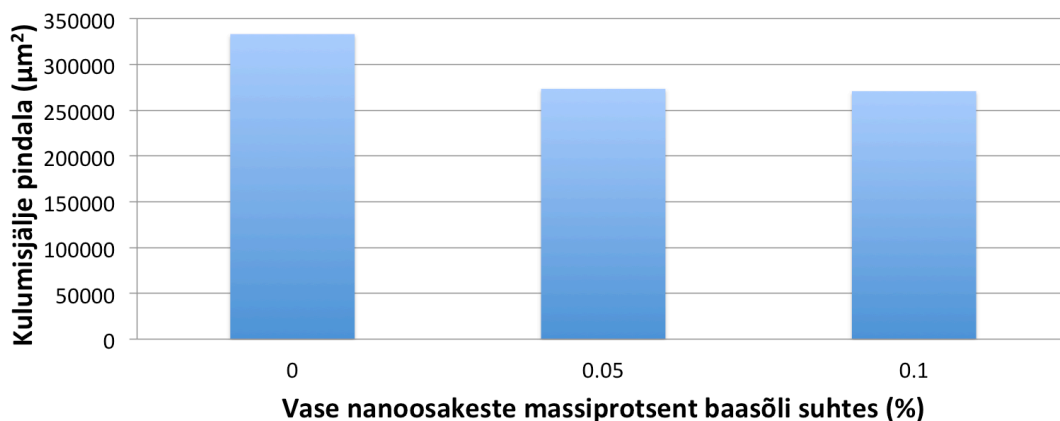
Lisaks võrreldi vase ja titaani suhet proovis. Titaaniühendit oli lisatud uuritavale dispersioonlahusele kindel kogus ning seega sai nende moolsuhte järgi arvutada vase hulga lahuse ruumala kohta. Seda tulemust kasutati triboloogiliste mõõtmiste ettevalmistamisel.

#### **5.3.4 Keemilise koostise määramise järeldused**

Keemilise koostise analüüsimise tulemused näitasid, et ei õnnestunud saavutada teist lõputöö eesmärki, milleks oli tõsta nanoosakeste oksüdatsioonikindlust. XRF analüüs andis alust arvata, et nanoosakesi kattis tihe orgaaniliste rühmade kiht, mis oleks pidanud neid oksüdeerumise eest kaitsma, kuid XRD mõõtmised näitasid, et osakesed olid juba dispersioonlahuses oksüdeerunud. Sellest järeldati, et sünteesireaktsiooni tingimused ei olnud sobilikud metalliliste, mitteoksüdeerunud nanoosakeste valmistamiseks ning vajavad veelgi optimeerimist.

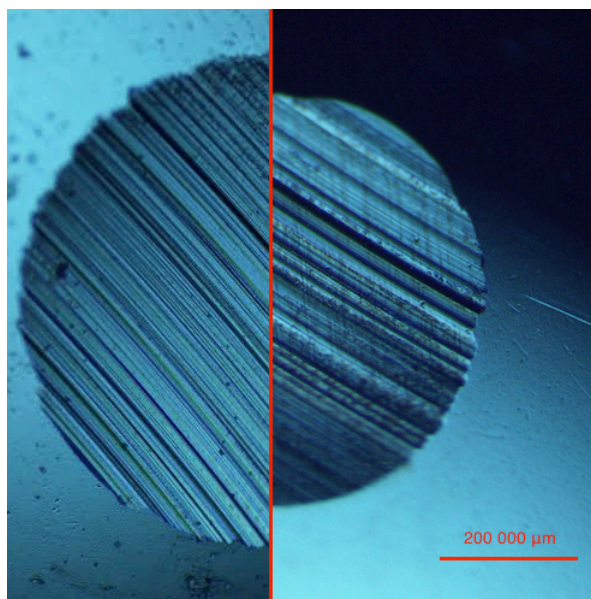
#### **5.4 Triboloogilised uuringud**

Eksperimentaalse osa viimase osana uuriti sünteesitud nanoosakeste kasulikkust määrdeainete lisandina. Triboloogilistes mõõtmistes kasutati nelja kuuli teimi, et määrata nanoosakeste lisandi mõju määrdeõli määrimisvõimele. Esmalt mõõdeti puhta baasõli kasutamisel tekkinud kulumisjalg. Seejärel lisati baasõlile vähene kogus nanoosakesi, mis moodustasid 0,05 või 0,1 protsenti õli massist. Kolme erineva määrdeõliga sooritatud katsete tulemused on välja toodud järgneval graafikul.



**Graafik 4.** Kulumisjälje pindala sõltuvus nanoosakeste lisandi kogusest määreõlis.

Graafikult 4 on näha, et 0,05 massiprotsendi (%wt) nanoosakeste lisamine baasõlile vähendas kulumist. Lisandikoguse suurendamine 0,1 %wt-le ei toonud aga kaasa olulist kulumisjälje pindala vähenemist võrreldes 0,05 %wt lisandiga. Trendi tuvastamiseks tulnuks sooritada mõõtmisi vähemalt ühe madalama ja ühe kõrgema lisandihulgaga määreõliga. Sellegipoolest saadi kinnitust, et määreõli täiendamine nanoosakestega parendab märkimisväärselt selle määreõlimerit, mida illustreerib järgnev mikroskoobipiltide montaaž, kus kulumisjälgede pindalad erinevad 18 protsenti.



**Joonis 4.** Baasõli (vasakul) ning 0,05 %wt nanoosakeste lisandiga sooritatud nelja kuuli teimide katsekehade kulumisjäljed, pindalade erinevus 18%.

Kirjanduses esitatud seletuste põhjal aitavad nanoosakesed täita hõõrduvate detailide pinnal asuvaid konarusi ning vagusid, mille tõttu moodustub nende vahele ühtlane määrdeõli kiht. Lõputöös sünteesitud nanoosakesed olid vähe aglomeerunud, mis oli arvatavasti põhjuseks, miks neid õnnestus edukalt määrdeainete lisandina kasutada. Samas oli teadusartiklites pakutud, et metallilised nanoosakesed võivad hõõrdumisel sulada ning pinnadefekte veelgi paremini täita. Selle põhjal järeldati, et hoolimata lõputöö raames sünteesitud nanoosakeste tõestatud kasulikest omadustest määrdeainete parendamisel, tasub kindlasti jätkata nende valmistamismeetodite täiustamisega.

## 6. Kokkuvõte

Käesoleva lõputöö põhieesmärk oli sünteesida väheagloomeerunud vase nanoosakesi, mis oleksid kasutatavad määrideõli määrideomadusi parendava lisandina. Kõrvaleesmärgiks oli vähendada osakeste oksüdeerumist, et oleks võimalik uurida nende rakendusi mitmetes teistes valdkondades. Teaduspublikatsioonide alusel võrreldi erinevaid vase nanoosakeste sünteesivõimalusi. Kuivõrd kirjandusest ei leitud kohast viisi vase nanoosakeste samaaegseks sünteesimiseks ja sobilikuks funktsionaliseerimiseks, tuli esmalt luua eksperimentides kasutatav sünteesimeetod. Erinevatest allikatest saadud ideede põhjal kujundati sobilik reaktsiooniskeem, kus kasutati üldlevinud laboriaparatuuri ning mis oli kergesti modifitseeritav.

Suurt rõhku pandi väljatöötatud sünteesireaktsiooni täiustamisele. Võrdlevate katsete ja skaneeriva elektronmikroskoobi uuringute põhjal optimeeriti kõiki oluliseks peetud reaktsiooniparameetreid: kuumutamise kestust, nanoosakeste puhastamist ja hoiustamist, tiolide ehk pinna katmiseks kasutatud ühendite segu koostist. Teostati ka katseseeria kuumutamise temperatuuri muutmise mõju uurimiseks, kuid vaadeldud temperatuuride vahemikus sel viisil kasulikku infot ei saadud. SEM-i piltidelt nähti, et optimeerimise käigus õnnestus saavutada põhieesmärk ehk valmistada väheagloomeerunud vase nanoosakesi. Tulemust seostati peamiselt tiolide segu koostise ja kuumutamise kestuse muutmisega.

Sünteesitud osakeste keemilist koostist karakteriseeriti XPS, XRD, XRF, ja UV-Vis analüüside abil. XPS ning UV-Vis mõõtmised osutusid väheinformatiivseteks, XRD ja XRF mõõtmised aga tulemuslikeks. XRF mõõtmistel õnnestus määrata proovi keemiliste komponentide täpne omavaheline suhte. Nende tulemuste alusel leiti, et nanoosakeste pind on kaetud tiheda orgaaniliste ühendite kihiga. XRD meetodil tuvastati, et proov koosnes vask(I)oksiidist. Lisaks mõõdeti nelja erinevat tüüpi objektide difraktogrammide, mille võrdlemisel järeldati, et nanoosakesed olid juba sünteesijärgselt täielikult oksüdeerunud. Selle põhjal otsustati, et kõrvaleesmärk – oksüdatsioonikindlate vase nanoosakeste valmistamine – jäi täitmata.

Osakeste triboloogiliste omaduste karakteriseerimiseks teostati nn nelja kuuli teime. Mõõtmised näitasid, et 0,05 massiprotsendiline nanoosakeste lisand määreõlis vähendas katsekehade kulumist keskmiselt 18 %. Tegu oli väga hea tulemusega, millest järeldati, et oli õnnestunud valmistada määreainete parendamiseks kasutatavaid nanoosakesi. Seepärast hinnati läbiviidud uurimist lõppkokkuvõttes edukaks.

## 7. Tänuavaldused

Suure panuse eest käesoleva lõputöö valmimisse soovin tänada oma juhendajaid Urmas Joosti, Meeri Visnapuud ja Vambola Kisandit, XRD-analüüsi teostanud Hugo Mändarit, SEM-i pildid teinud Rando Saart, XRF-analüüsi sooritanud Aivar Tarret, triboloogilised uuringud läbi viinud Triinu Taaberit ja Sven Orast ning XPS mõõtmistele kaasa aidanud Leonard Matisenit.

Töö valmimist finantseeris Eesti Haridus- ja Teadusministeerium (sihtfinantseering IUT2-25), Eesti Nanotehnoloogia Kompetentsikeskus (EU29996), ERDF projektid („IRGLASS“ 3.2.1101.12-0027, „TRIBOFILM“ 3.2.1101.12-0028, „Nano-Com“ 3.2.1101.12-0010, „Mesosystems: Theory and Applications“ TK114, „High-technology Materials for Sustainable Development“ TK117).

## **8. Synthesis and Characterisation of Functionalised Copper/Copper Oxide Nanoparticles**

**Adam Erki Enok**

### **Summary**

In many fields such as transportation, ongoing work is being done to reduce friction between moving mechanical components. Friction induces wear, wear means that there is a need for maintenance. To reduce costs by increasing both lifetime and energy efficiency of machinery, lubricants are used. Scientific research is of utmost importance to enhance lubricants to benefit the general public.

The aim of this research was to investigate the possibility of synthesising copper-based oil additives for use in lubricants. Some authors have published results indicating very good anti-wear properties of nanocopper but have paid little importance to the preparation of Cu particles. It was hypothesised that synthesising non-agglomerated nanoparticles using chemical methods, would yield nanocopper suitable for improving base oils.

A simple and an easy-to-modify synthesis method for the preparation of thiol-covered copper particles was developed. A long process of optimisation of reaction parameters was carried out that resulted in preparing non-agglomerated copper particles with an estimated average diameter of 60 nanometers based on SEM measurements.

These particles were characterised using XPS, XRD, XRF and UV-visible analysis. XRD results showed that the nanoparticles consisted of Cu(I)oxide instead of metallic copper. XRF analysis revealed the chemical composition of the samples, which were used to calculate the molar ratio of Cu and S. It was derived that the surface of the nanoparticles was fully covered with organic functional groups.

Finally a set of tribological experiments with the standardised four-ball-method was conducted. It was noted that adding 0,05 %wt of nanoparticles synthesised using the developed method reduced wear by 18 %. Based on this, the research turned out to be a major success.

## 9. Kirjandus

- 1 A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M. S. Rafique, "Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles," *NANO: Brief Reports and Reviews*, 7 (2012), 1230005.
- 2 M. Salavati-Niasari, F. Davar, "Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor," *Mater. Lett.*, 63 (2009), 441-443.
- 3 B. Kumar, S. Saha, M. Basu, A. K. Ganguli, "Enhanced hydrogen/oxygen evolution and stability of nanocrystalline (4–6 nm) copper particles," *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013), 4728.
- 4 J. Wen, J. Li, S. Liu, Q. Chen, "Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method," *Colloid Surface A*, 373 (2011), 29-35.
- 5 D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, "Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles," *Langmuir*, 23 (2007), 5740-5745.
- 6 T.-Y. Dong, H.-H. Wu, M.-C. Lin, "Superlattice of Octanethiol-Protected Copper Nanoparticles," *Langmuir*, 22 (2006), 6754-6756.
- 8 B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method," *J. Colloid Interf. Sci*, 311 (2007), 417-424.
- 7 H. Hirai, H. Wakabayashi, M. Komiyama, "Preparation of Polymer-Protected Colloidal Dispersions of Copper," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986), 367-372.
- 9 T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, M. C. Dang, "The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method," *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2 (2011), 025004.
- 10 M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi, "Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles," *J. Nanopart. Res.*, 13 (2011), 127-138.

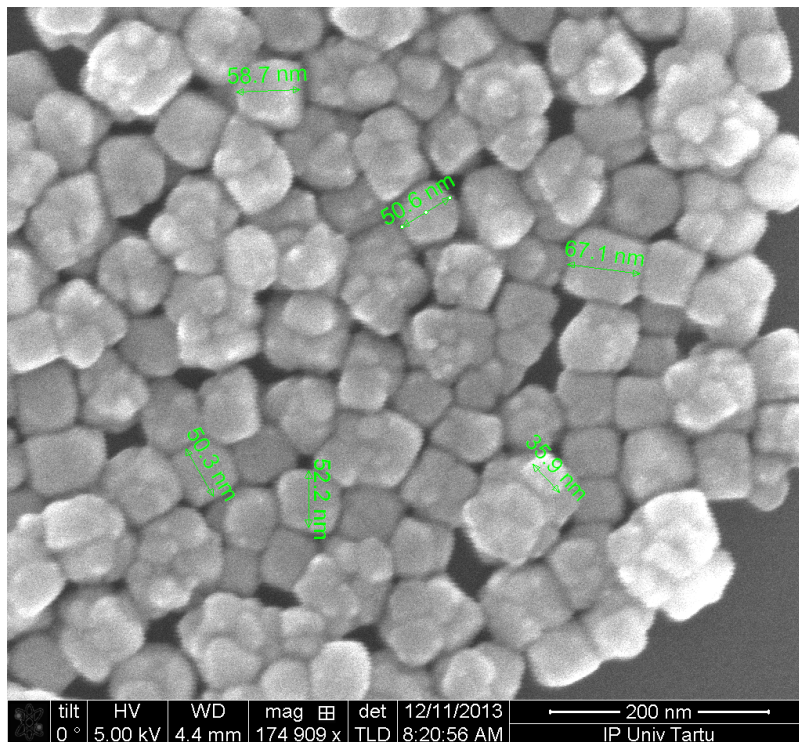
- 11 D. T. McQuade, P. H. Seeberger, "Applying Flow Chemistry: Methods, Materials, and Multistep Synthesis," *J. Org. Chem.*, 78 (2013), 6384-6389.
- 12 R. Subbiah, M. Veerapandian, K. S. Yun, "Nanoparticles: Functionalization and Multifunctional Applications in Biomedical Sciences," *Curr. Med. Chem.*, 17 (2010), 4559-4577.
- 13 Y. H. Kim, Y. S. Kang, W. J. Lee, B. G. Jo, J.H. Jeong, "Synthesis of Cu Nanoparticles Prepared by Using Thermal Decomposition of Cu-oleate Complex," *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 445 (2006), 231-238.
- 14 N. V. Surmawar, S. R. Thakare, N. T. Khaty, "One-Pot, Single Step Green Synthesis of Copper Nanoparticles: SPR Nanoparticles," *Int. J. Green Nanotechnol.*, 3 (2011), 302-308.
- 15 J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu, "Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid," *Green Chem.*, 13 (2011), 900-904.
- 16 Y. Wen, W. Huang, B. Wang, J. Fan, Z. Gao, L. Yin, "Synthesis of Cu nanoparticles for large-scale preparation," *Mat. Sci. Eng. B*, 177 (2012), 619-624.
- 18 H. M. Kamari, M. G. Naseri, E. B. Saion, "Novel Research on Behavior of Zinc Ferrite Nanoparticles in Different Concentration of Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)," *Metals*, 4 (2014), 118-129.
- 17 N. L. Pacioni, V. Filippenko, N. Pousseau, J. C. Scaiano, "Oxidation of copper nanoparticles in water: mechanistic insights revealed by oxygen uptake and spectroscopic methods," *Dalton Trans.*, 42 (2013), 5832-5838.
- 19 M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 801-802.
- 20 P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, "Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Copper Are Barrier Films That Protect the Metal against

- Oxidation by Air,” *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 9022-9028.
- 21 M. M. Sung, Y. Kim, “Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Clean Copper Surfaces,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 7 (2001), 748-752.
- 22 F. Caprioli, F. Decker, A. G. Marrani, M. Beccari, V. Di Castro, “Copper protection by self-assembled monolayers of aromatic thiols in alkaline solutions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 9230–9238.
- 23 A. C. Templeton, S. Chen, S. M. Gross, R. W. Murray, “Water-Soluble, Isolable Gold Clusters Protected by Tiopronin and Coenzyme A Monolayers,” *Langmuir*, 15 (1999), 66-76.
- 24 M. M. Maye, W. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C.-J. Zhong, “Heating-Induced Evolution of Thiolate-Encapsulated Gold Nanoparticles: A Strategy for Size and Shape Manipulations,” *Langmuir*, 16 (2000), 490-497.
- 25 V. K. LaMer, R. H. Dinegar, “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols,” *J. Am. Chem. Soc.*, 11 (1950), 4847-4854.
- 26 U. Sandhya Shenoy, A. Nityananda Shetty, “Simple glucose reduction route for one-step synthesis of copper nanofluids,” *Appl. Nanosci.*, 4 (2014), 47-54.
- 28 K. K. Nanda, “Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model,” *J. Phys.*, 72, 4 (2009), 617-628.
- 27 D. Adner, M. Korb, S. Schulze, M. Hietscholdb, H. Lang, “A straightforward approach to oxide-free copper nanoparticles by thermal decomposition of a copper(I) precursor,” *Chem. Commun.*, 49 (2013), 6855.
- 29 K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, “Size-Dependent Melting of Silica Encapsulated Gold Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 2312.
- 30 J. R. Sambles, “An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles: The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, 324 (1971), 339-351.

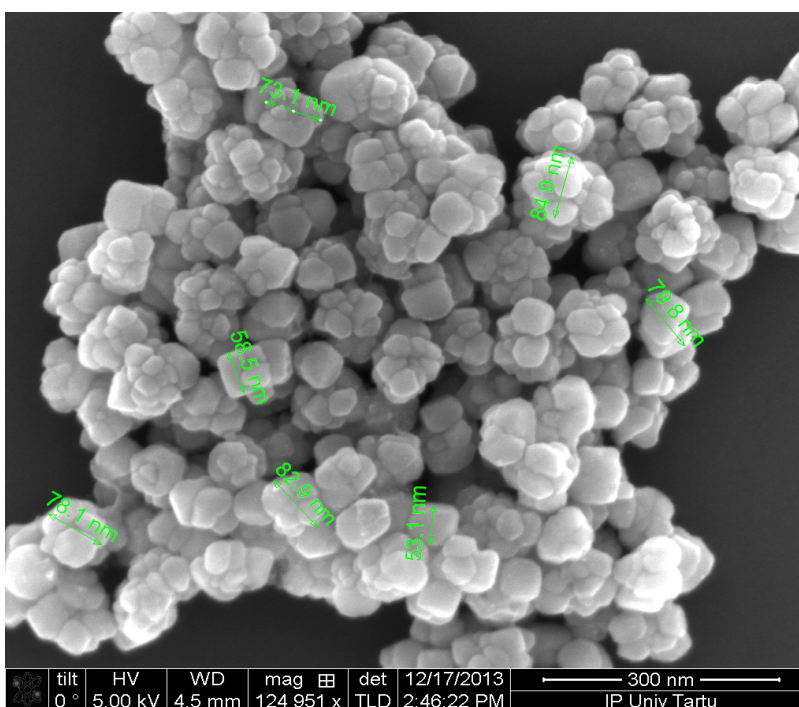
- 31 M. Jia, Y. Lai, Z. Tian, Y. Liu, "Calculation of the surface free energy of fcc copper nanoparticles," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17 (2009), 016006.
- 32 Y. Lee, J. Choi, K. J. Lee, N. E. Scott, D. Kim, "Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics," *Nanotechnology*, 19 (2008), 415604.
- 33 G. Cummins, M. P.Y. Desmulliez, "Inkjet printing of conductive materials: a review," *Circuit World*, 4 (2012), 193-213.
- 34 M. C. Dang, T. M. Dung Dang, E. Fribourg-Blanc, "Inkjet printing technology and conductive inks synthesis for microfabrication techniques," *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol* , 4 (2013), 015009.
- 35 S. Chen, J. M. Sommers, "Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution," *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 8816-8820.
- 36 S. Magdassi, M Grouchko, A Kamyshny, "Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability," *Materials*, 3 (2010), 4626-4638.
- 38 R. Saidur, S.N. Kazi, M.S. Hossain, M.M. Rahman, H.A. Mohammed, "A review on the performance of nanoparticles suspended with refrigerants and lubricating oils in refrigeration systems," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 5 (2011), 310-323.
- 37 J. Garg, B. Poudel, M. Chiesa, J. B. Gordon, J. J. Ma, J. B. Wang, Z. F. Ren, Y. T. Kang, H. Ohtani, J. Nanda, G. H. McKinley, G. Chen, "Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid," *J. Appl. Phys.* , 103 (2008), 074301.
- 39 W. Yu, D. M. France, J. L. Routbort, S. U. S. Choi, "Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements," *Heat Transfer Eng.*, 29, 5 (2008), 432-460
- 40 J. A. Eastman, S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson, "Anomalously increased

- effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, 78, 6 (2001), 718-720.
- 41 X. L. Wang, Y. L. Yin, G. N. Zhang, W. Y. Wang, K. K. Zhao, “Study on Antiwear and Repairing Performances about Mass of Nano-Copper Lubricating Additives to 45 Steel,” *Physics Procedia*, 50 (2013), 466-472.
- 42 Y. Choi, C. Lee, Y. Hwang, M. Park, J. Lee, C. Choi, M. Jung, “Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil,” *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009), e124-e127.
- 43 H. Yu, Y. Xu, P. Shi, B. Xu, X. Wang, Q. Liu, “Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18 (2008), 636-641.
- 44 P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis* (Taylor & Francis, London, 2001).
- 45 Owen, T. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy* (Hewlett-Packard, 1996).
- 46 E. Petryayeva, U. J. Krull, “Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review,” *Analytica Chimica Acta*, 706 (2011), 8-24.
- 48 B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (Springer, 2006).
- 47 J. C. Vickerman, I. S. Gilmore. *Surface Analysis: The Principal Techniques* (Wiley, 2009).
- 49 V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (Springer, 2003).
- 50 M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, Roger St. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010), 887-898.

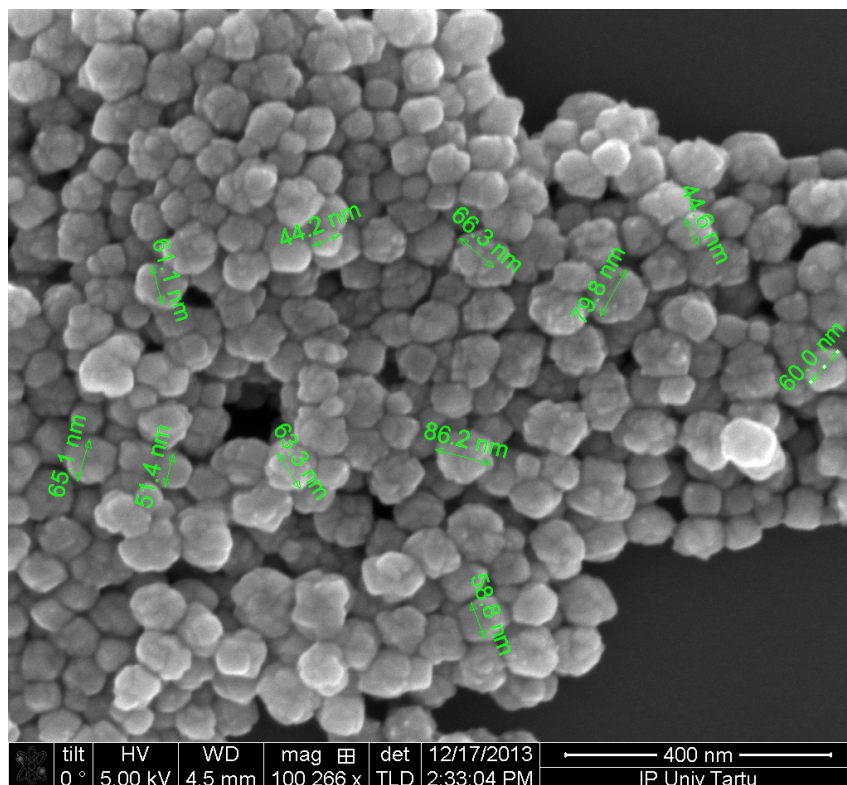
## 10.Lisad



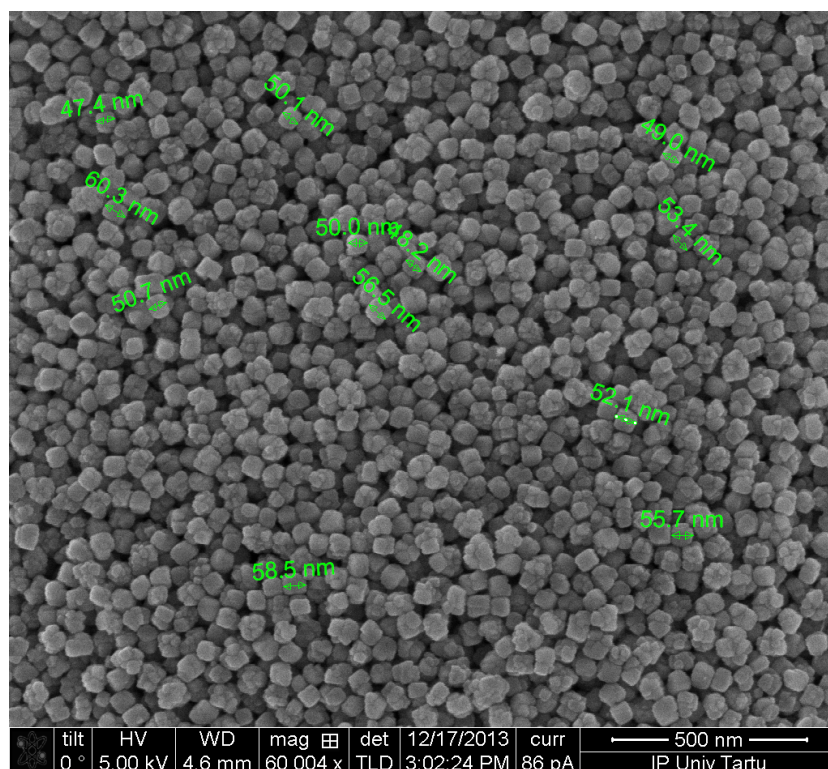
Lisa 1. 230 °C juures sünteesitud nanoosakesed.



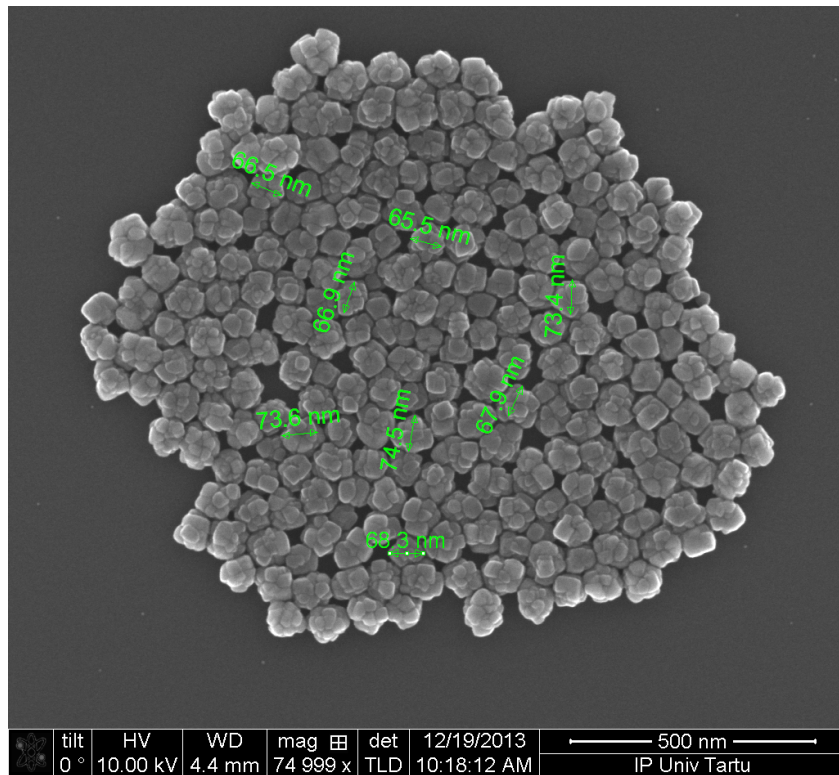
Lisa 2. 200 °C juures sünteesitud nanoosakesed.



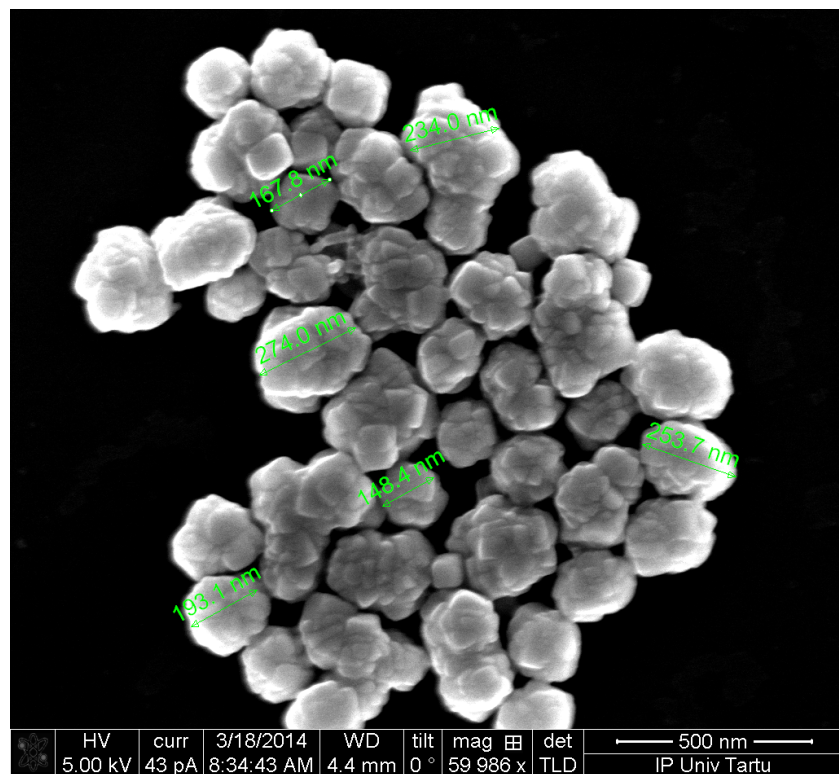
Lisa 3. 190 °C juures sünteesitud nanoosakesed.



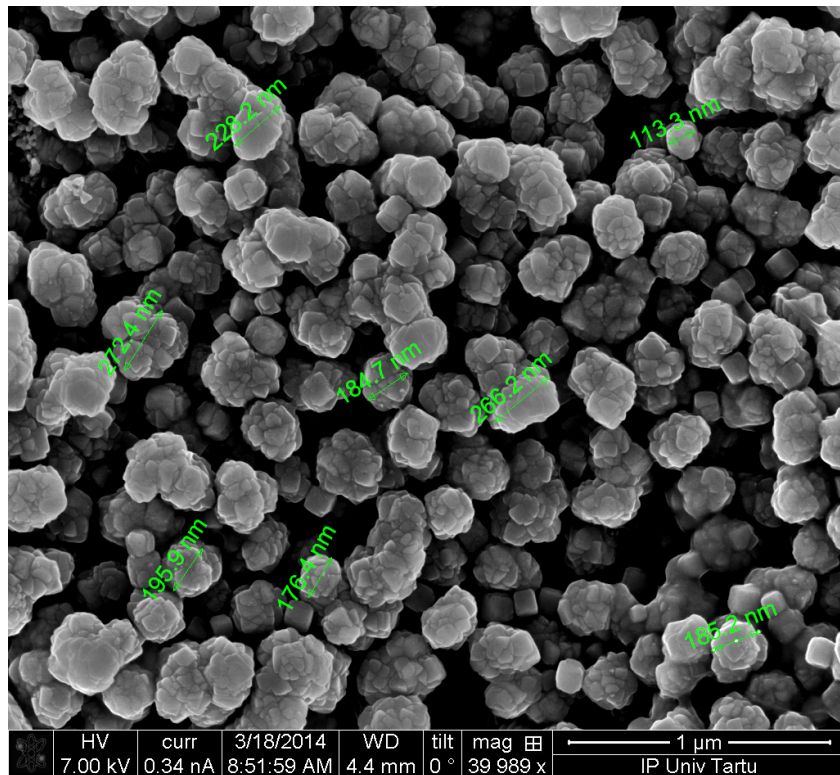
Lisa 4. 180 °C juures sünteesitud nanoosakesed.



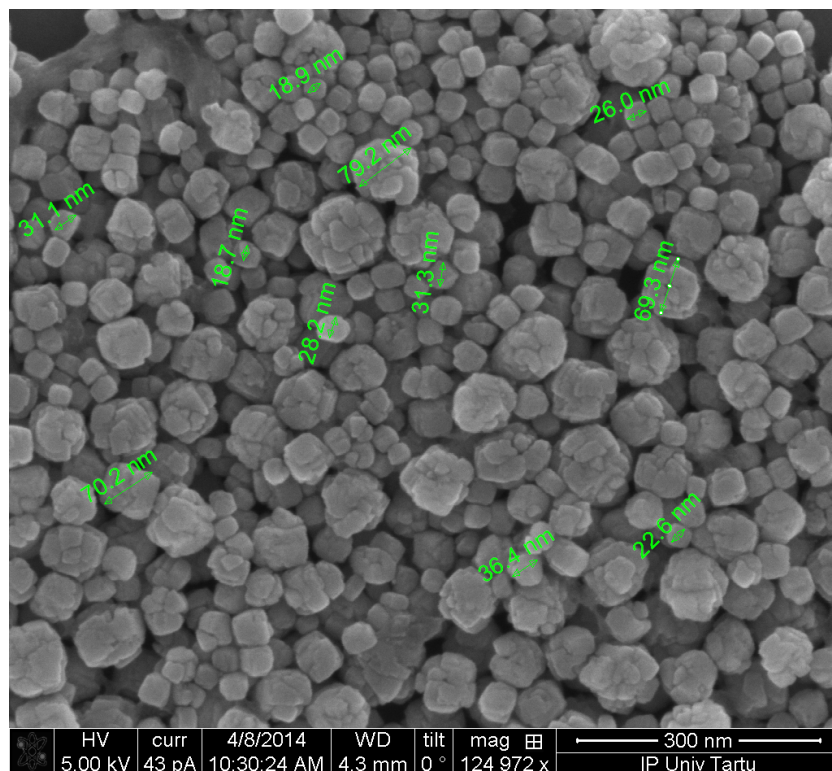
**Lisa 5.** 170 °C juures sünteesitud nanoosakesed.



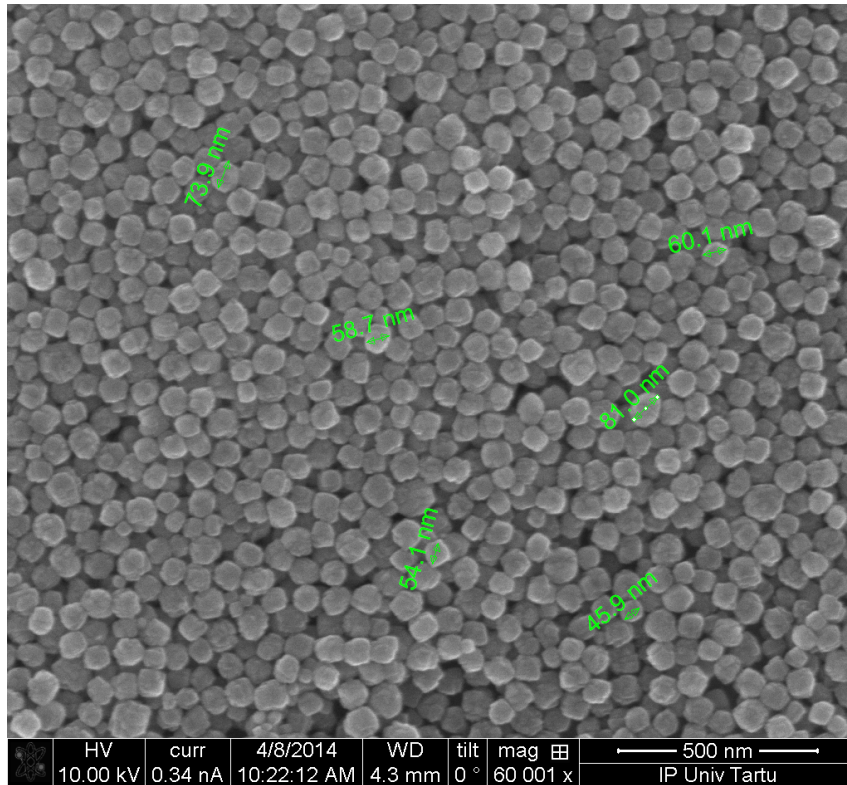
**Lisa 6.** 60-minutilise kuumutamisega sünteesitud nanoosakesed.



Lisa 7. 10-minutilise kuumutamisega sünteesitud nanoosakesed.



Lisa 8. Kiirendusega 5000 G sadestatud nanoosakesed.



**Lisa 9.** Kiirendusega 1000 G sadestatud nanoosakesed.

## 11.Kasutusõigus

### **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Adam Erki Enok,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Funktsionaliseeritud vask/vaskoksiid nanoosakeste süntees ja karakteriseerimine”,

mille juhendajad on Urmas Joost, Meeri Visnapuu ja Vambola Kisand,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **04.06.2016** autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2014**