

**INTELLIGENTNE NANOSTRUKTURY – DUŻO GADANIA, MAŁO
EFEKTÓW? MITY I FAKTY****INTELLIGENT NANOSTRUCTURES – A LOT OF TALK
ABOUT NOTHING? MYTHS AND FACTS**

Katarzyna Szczepaniak-Lalewicz

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Inteligentne nanomateriały to takie, których struktury i elementy wykazują osobiwe i doskonale rozwinięte właściwości fizyczne, chemiczne, biologiczne spowodowane ich nanorozmiarami. Otrzymywaniem i zastosowaniem inteligentnych nanostruktur, w których co najmniej jeden wymiar jest wyrażony w skali nanometrycznej, 0,1–100 nm, zajmuje się nanotechnologia. Nanotechnologia to nowoczesna dziedzina nauki, która stwarza bardzo duże możliwości. Podstawowym celem nanotechnologii jest wykorzystanie unikatowych właściwości poprzez osiągnięcie kontroli na poziomie atomowym i molekularnym cząstek oraz opracowanie skutecznego sposobu ich wytwarzania i wykorzystania.

Słowa kluczowe: nanomateriał, nanotechnologia, nanostruktura, biomimetyka

Abstract

Smart nanomaterials are those whose structures and components exhibit peculiar and well-developed physical, chemical, and biological properties caused by their nanosized dimensions. It is nanotechnology that deals with the problem of obtaining and using smart nanostructures, in which at least one dimension is expressed in a nanometric scale of 0.1–100 nm. Nanotechnology is a modern science that creates a great many possibilities. The primary objective of nanotechnology is the use of unique characteristics by control of the atomic and molecular particles and development of an effective process for their preparation and use.

Key words: nanomaterial, nanotechnology, nanostructure, biomimetics

Historia nauki i technologii skali nano

Nanotechnologia jako gałąź nauki i techniki istnieje od niedawna. Po raz pierwszy pojęcie nanotechnologia zostało użyte przez japońskiego badacza Norio Taniguchi w 1974 roku jako wyjaśnienie możliwości inżynierii materiałów na poziomie nanometrów [1].

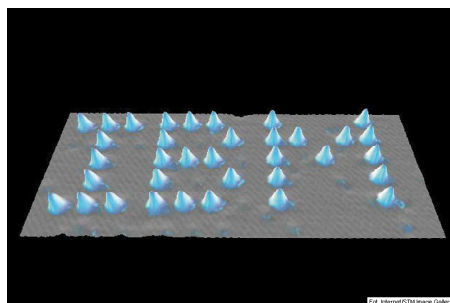
Powstanie nanotechnologii jako odrębnej dziedziny nauki i praktyki inżynierskiej przypada natomiast na drugą połowę XX wieku [1, 2].

Dominowały wtedy dwa kierunki rozwoju:

1. dążenie do miniaturyzacji systemów technicznych, poszukiwanie nowych technologii i materiałów w celu podwyższenia funkcjonalności nowych urządzeń, efektywności ich działania, oszczędności zasobów naturalnych i energii;
2. zaistnienie możliwości technicznych manipulowania materią na poziomie molekularnym i atomowym, co stanowiło podstawę utworzenia nowej dziedziny wiedzy – nanotechnologii.

Szybki rozwój prac z zakresu – niezdefiniowanej jeszcze wówczas – nanotechnologii nastąpił pod koniec lat 50-tych zeszłego wieku. Warto by zatem uściślić: chodzi o to, o czym jako pierwszy wspominał na wykładzie, w pewien grudniowy dzień 1959 r., podczas zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, późniejszy laureat Nagrody Nobla, fizyk Richard P. Feynman "There is a plenty of room at the bottom", iż kiedyś pojawią się możliwości syntezy dowolnie małych działających maszyn i urządzeń elektronicznych. Jako pierwszy poruszył zagadnienie dotyczące mechanicznego manipulowania materią na poziomie atomowym. Prawa fizyczne ani żadne inne nie przemawiają za tym, że operowanie pojedynczymi atomami jest niemożliwe, a ograniczenie to wynika z braku wystarczająco precyzyjnych urządzeń i technik (*...it has not been done because we are too big*).

Zagadnienie to zostało ponownie podjęte w latach osiemdziesiątych przez firmę IBM, w której uczeni pod kierownictwem Heinricha Rohrera i Gerda Binniga, skonstruowali skaningowy mikroskop tunelowy STM – ang. *Scanning Tunneling Microscope* (Nagroda Nobla w 1986 r.), pozwalający na obserwację powierzchni przewodzących na poziomie atomowym i tym samym udowodniono, że można budować struktury z pojedynczych atomów i cząsteczek zaadsorbowanych na podłożu. Spektakularnym przykładem operowania atomami jest zapis w 1991 roku nazwy firmy IBM na warstwie niklu, używając 35 atomów ksenonu (rys. 1).



Rys. 1. Zdjęcie z wpisaną w 1991 roku nazwą firmy IBM na warstwie niklu

Fig. 1. A photo with the IBM name typed in 1991 on a layer of nickel

Doświadczenie przeprowadzono w ultrawysokiej próżni UHV (*Ultra High Vacuum*), wynoszącej 10^{-9} Pa i w temperaturze 4 K, która zapewniała stabilność termiczną badanego układu i hamowała dyfuzję atomów na powierzchni metalu. Po skonstruowaniu mikroskopu tunelowego STM, skonstruowano mikroskop sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscopic*), który umożliwił obserwację powierzchni izolatorów, niedostępnych dla mikroskopów STM.

Wielkim osiągnięciem w rozwoju nanotechnologii było odkrycie nowych nanomateriałów, takich jak: nanorurki węglowe – kształt cylindryczny (Sumio lijima, NEC – Japonia, 1991 r.) i fullereny – kształt kulisty (Harold Kroto i zespół badaczy Uniwersytetu - Rice, Nagroda Nobla w 1996 r.). Nanorurki to walcowate, zamknięte warstwy atomów o średnicy rzędu kilku nanometrów i długości nawet kilku centymetrów. Fullereny to alotropowa odmiana węgla, która zawiera od kilkudziesięciu do ponad tysiąca atomów węgla, tworząca zamkniętą strukturę kulistą. Oba nanomateriały wykazują właściwości niespotykane w skali makro [3, 4].

Podstawowe pojęcia i definicje

Przedrostek *nano* w nanotechnologii używany jest do określenia jednostki długości, czyli nanometra (10^{-9} m). *Nano* pochodzi z języka greckiego i oznacza *karzeł*. Nanotechnologia obraca się w obszarze karłów świata technicznego, czyli na poziomie atomów i cząsteczek – w skali nanometrycznej [5]. W celu zobrazowania nanoskali można przytoczyć kilka przykładów, przedstawionych w tabeli 1, porównując je z mikroskopijnymi przedmiotami jak ziarnko piasku.

Tabela 1. Przykłady nanoskali porównanej do mikroskopijnych przedmiotów [2]

Table 1. Examples of nanoscale as compared to microscopic objects [2]

Przykłady	Wymiar, nm
Atom wodoru	0,1
1 cząsteczka wody lub rząd 6 atomów węgla	1
Średnica łańcucha DNA	2
Średnica nanorurki węglowej = średnicy nici pajęczej	500
Średnica krwinki czerwonej	7 000
Grubość ludzkiego włosa	50–80 000
Średnica ziarna piasku	1 000 000

Dokonując przeglądu definicji nanonauk i nanotechnologii, wyróżnia się następujące kryteria podziału [1]:

1. Atrybuty wymiarowe.
2. Nowe możliwości technologiczne.
3. Unikatowe zjawiska zachodzące w nanoskali.
4. Definicje kompleksowe.

Atrybuty wymiarowe

Elementem łączącym praktycznie wszystkie zaproponowane dotychczas definicje nanonauk i nanotechnologii są atrybuty wymiarowe. Skala wymiarowa, w której materia i zjawiska w niej zachodzące stanowią przedmiot zainteresowania nanonauk i nanotechnologii, została umownie przyjęta w granicach 0,1–100 nm (tzn. od rozmiarów atomowych do porównywalnych z długością fali światła widzialnego), choć i w tym kryterium obserwuje się pewne odstępstwa. Przyjęcie dolnej granicy stosowania nanotechnologii jako 0,1 nm wynika z tego, że za nanostruktury można uważać obiekty o rozmiarach większych niż atom wodoru. Praktycznie wszystkie definicje uznają górną granicę stosowania nanotechnologii jako 100 nm za ogólnie obowiązującą. Wyjątek stanowi wyjaśnienie terminu nanotechnologia, podane przez amerykańską Narodową Inicjatywę Nanotechnologiczną (NNZ – *National Nanotechnology Initiative*), która wskazuje na uzasadnione odstępstwa: „W niektórych uzasadnionych przypadkach krytyczna skala długości istotna dla występowania nowych właściwości i zjawisk może być większa niż 100 nm, np. nanocząsteczki wzmacniające polimery mają unikatowe cechy przy rozmiarach 200–300 nm” [1].

Definicja nanotechnologii opracowana w ramach programu *European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research*: „Nanotechnologia obejmuje wszelkie osiągnięcia technologiczne w skali nanometrycznej, od 0,1 do 100 nm i odnosi się do nauk i technologii w nanoskali atomów i molekuł oraz do naukowych zasad i nowych właściwości, które mogą być zrozumiałe i kontrolowane poprzez działania w tym wymiarze” [1].

Nowe możliwości technologiczne

Technologiczne podejście w stosunku do nanomateriałów podał E. Drexler – uznany za twórcę nanotechnologii, która stała się przedmiotem jego pracy doktorskiej obronionej w 1992 roku w MIT (*Massachusetts Institute of Technology*): „Nanotechnologia to procesy wytwarzania mikro- i makroelementów atom po atomie lub cząsteczka po cząsteczce przez samoreprodukujące się nanoroboty działające według określonego programu”.

Unikatowe zjawiska zachodzące w nanoskali

W dokumencie wyznaczającym plan rozwoju nanotechnologii w Unii Europejskiej, przyjętym na lata 2005–2009, podkreślono odmiennność zjawisk w nanoskali od występujących w innych skalach wymiarowych: „Nanonauki i nanotechnologie są nowymi podejściami w badaniach i rozwoju, dotyczącymi badania zjawisk i manipulacji materiałami w skali atomowej, cząsteczkowej i makrocząsteczkowej, w których właściwości różnią się znacznie od właściwości w większej skali”.

Definicje kompleksowe

W kompleksowych definicjach podkreślany jest interdyscyplinarny charakter nanotechnologii. W wyniku rozdziału nauki od praktyki, oddzielne interpretacje pojęć nanonauka i nanotechnologia zostały podane w definicji opracowanej w Narodowej Strategii dla Polski [1]. Definicje nanonauki i nanotechnologii precyzują: skalę wymiarową, wskazują na nowe możliwości technologiczne, wynikające z operowania w nanoskali oraz podkreślają unikatowość zjawisk i procesów zachodzących w nanowymiarze w odniesieniu do tych występujących w większych skalach wymiarowych.

„Nanonauka to badanie zjawisk i poruszanie elementami materii na poziomie atomowym (zakres od jednej dziesiątej do stu nanometrów), gdzie właściwości materii różnią się w istotny sposób od właściwości w większych skalach wymiarowych”.

„Nanotechnologia to inżynieria molekularna, polegająca na projektowaniu i budowaniu urządzeń w skali atomowej, zajmuje się obiektami o rozmiarach rzędu nanometrów, a więc tysiąc razy mniejszymi od mikrometra (milionowej części metra). Nanotechnologia to sterowanie, tworzenie i stosowanie materiałów i struktur, urządzeń i systemów o nanometrowych wymiarach. Nanotechnologia to efekt fuzji techniki oraz najróżniejszych gałęzi współczesnej nauki – fizyki ciała stałego, biologii molekularnej i chemii”.

Definicje i właściwości fizykochemiczne i technologiczne materiałów nanometrycznych

W nanotechnologii brak jest jednoznacznie zdefiniowanego terminu nanomateriał [6]. Ponieważ budulec dla nanomateriałów stanowią nanostruktury, dlatego też można przyjąć następującą definicję nanomateriału: „Nanomateriał to materiał zbudowany z nanostruktur lub wytworzony z wykorzystaniem nanostruktur”.

Zdefiniowanie nanomateriału nie jest proste, ale przynajmniej wiadomo, że wzorce można czerpać z przyrody [7], w wyniku czego powstała nowa gałąź nauki. Nauka badająca budowę i zasady działania organizmów żywych oraz ich adaptowanie w technice (zwłaszcza w automatyce) i budowie urządzeń technicznych na wzór organizmów żywych to biomimetyka (gr. *bios* – życie i *mimesis* – naśladować; inne nazwy to: biomimikra, inżynieria bioniczna). Bionika stara się poznawać i wykorzystać procesy sterujące działaniem organizmów żywych w różnych działach techniki, głównie w automatyce, elektronice i mechanice. Patenty przygotowane przez naukowców wykorzystują rozwiązania występujące w naturze, opracowania nowych rozwiązań dzięki biomimetyce pozwolą na zmniejszenie przypadkowości w badaniach naukowych oraz umożliwią łatwiejsze generowanie nowych rozwiązań. Dokładne badanie i kopiowanie szczegółów budowy z żywych form jest bardzo obiecujące, gdyż okazuje się, że te formy są bardzo rozwinięte, a takich rozwiązań jak w przyrodzie jeszcze nie ma w żadnych urządzeniach.

Badacze pod kierunkiem prof. A. Bauscha z Politechniki w Monachium i pod kierunkiem prof. T. Scheibla z Uniwersytetu w Bayreuth odtworzyli w laboratorium naturalny proces syntezy pajęczycy nici. „Spróbowaliśmy naśladować i zrozumieć przyrodę najlepiej, jak to było możliwe. Dzięki temu zrobiliśmy duży krok, aby móc wytwarzać syntetyczne biomateriały” – powiedział prof. Bausch. Pracę niemieckich bioinżynierów opublikował „PNAS” (*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*). Umożliwiło to poznanie właściwości fizycznych i chemicznych tych naturalnych włókien biopolimerowych o nieprzeciętnej wytrzymałości i rozciągliwości. Natu-

ralne pajęczne nici są wyjątkowo wytrzymałe na rozciąganie – muszą przyjąć siłę uderzeniową owadów, które wpadają im w sieć i utrzymać je, a to dzięki wyjątkowej trwałości i wytrzymałości na pęknięcie. Wytrzymałość na ścisnienie zbliżona jest do wytrzymałości stali, mimo kilkukrotnie mniejszej gęstości i masy, a przy takiej samej wagowo ilości stali pajęczny jedwab jest sześciokrotnie mocniejszy. Jest też biodegradowalny.

Produkowane syntetyczne nici mogą znaleźć zastosowanie na przykład w chirurgii do zszywania ran, do naprawiania przerwanych nerwów (wytrzymałe, nietoksyczne), do produkcji ubrań lub w sektorze militarnym – ze względu na ich zdolność rozpraszania energii, mogą być pomocne w stworzeniu lekkich kamizelek kuloodpornych.

Liść lotosu zainspirował wynalezienie hydrofobowych powierzchni; zaobserwowano, że z liści lotosu nawet duże krople wody spływają nie zostawiając śladu zwilżenia, za to zbierając zanieczyszczenia z powierzchni liścia. Okazało się, że powierzchnia ta nie jest gładka. Powstały pojemniki, które po opróżnieniu (np. z farby) nie są brudne. Samoczyszczące się powierzchnie: farby, dachówki na dachu, kołpaki do samochodów, które czyszczą powierzchnię dokładnie tak jak lotos.

Kolor bez barwnika to tajemnica mieniącego się niebieską barwą motyla *Morfo* (rys. 2). Jego skrzydła pokryte są drobnymi nanostrukturalnymi łuskami, które odbijają światło i dzięki zjawisku interferencji eliminują wszelkie barwy poza niebieską. Inaczej niż pigmenty chemiczne – takie „farby fizyczne” nie blakną.



Rys. 2. Zdjęcie motyla Morfo

Fig. 2. A photo of Morpho butterfly

Nanomateriały różnią się swoimi właściwościami od takich samych materiałów w skali mikro. Nanotechnologia więc wytwarza produkty o zupełnie innych właściwościach użytkowych. Nanocząstki, z których złożone są te materiały podlegają nie tylko prawom fizyki klasycznej, ale także prawom fizyki kwantowej. Z racji swojego nanorozmiaru wykazują unikatowe właściwości fizykochemiczne, elektryczne, optyczne, biologiczne, fizyczne, jak i technologiczne.

Przykłady unikatowych właściwości nanomateriałów:

1. większa hydrofilowość nanomateriałów (np. obniżenie kąta zwilżania powierzchni nanometrycznego dwutlenku tytanu przez wodę do około 1°) [8];

2. znacznie bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa w porównaniu do tradycyjnych materiałów sprawia, że materiał, oprócz wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, wykazuje również większą plastyczność (stopy aluminium mogą ulegać odkształceniom plastycznym nawet do 1250%), większą niż stal [9];
3. stopy metali o strukturze nanometrycznej mają skład fazowy i chemiczny nieosiągalny metodami konwencjonalnymi i dzięki temu w porównaniu ze stopami konwencjonalnymi (chodzi tu o stopy polikrystaliczne z pominięciem stopów monokrystalicznych) wykazują lepszą wytrzymałość i odporność korozyjną [2];
4. wytrzymałość na pełzanie wysokotemperaturowych konstrukcyjnych materiałów ceramicznych, tj. wytrzymałość na pełzanie azotku krzemu, zwiększa się o rząd wielkości przez wytworzenie ich w postaci nanomateriałów;
5. materiały polimerowo-nanometryczne, ze względu na dużą odporność na ścieranie i właściwości ślizgowe, stosowane są jako części maszyn niewymagające stosowania smarów;
6. implanty z biomateriałów metalicznych, węglowych, tlenkowych, wykazujące większą odporność chemiczną, zwiększają wytrzymałość protez i ich biokompatybilność [10];
7. nanorurki węglowe o wysokiej wytrzymałości, sztywności, odporności chemicznej, przewodnictwie cieplnym i konduktywności są znakomitym materiałem na druty, nanourządzenia i jako dodatki do kompozytów.

Otrzymywanie materiałów nanometrycznych

Techniki wytwarzania nanomateriałów dzielimy ze względu na metodę otrzymywania [11]:

1. *Top-down* – rozdrabnianie materiału (synteza mechaniczna – mielenie, cięcie), trawienie [2].
Zalety to proste oprzyrządowanie, niski koszt, brak zanieczyszczenia produktami ubocznymi jak w syntezie chemicznej. Wady to brak precyzji w wielkości i rozkładzie wielkości cząstek, aglomeracja cząstek.
2. *Bottom-up* – otrzymywanie większych struktur z pojedynczych atomów czy cząsteczek (synteza chemiczna w fazie ciekłej lub gazowej, systemy samoorganizujące się).

Wśród metod prowadzonych w fazie ciekłej największe znaczenie mają powszechnie stosowane metody **zol-żel** [12], do zalet których zalicza się przede wszystkim czystość otrzymywanych produktów, różnorodność form uzyskiwanych produktów, prostotę procesu wytwarzania, a także możliwość otrzymywania produktów o precyzyjnie określonych właściwościach, ze względu na to, że procesem wytwarzania można skutecznie sterować. Metody zol-żel powszechnie wykorzystywane są do otrzymywania głównie koloidalnych tlenków metali przejściowych (np. tlenków tytanu, cyrkonu, ceru). Istotą metody zol-żel jest utworzenie, zazwyczaj na drodze hydrolizy, zolu soli danego związku. Zol poddawany jest następnie ogrzewaniu, w celu otrzymania żelu czystego związku i rozdzielenia go od produktów ubocznych. Takie prowadzenie procesu pozwala na otrzymanie bardzo cienkich warstw (nawet jednoatomowych) bezpośrednio na danych powierzchniach, bez konieczności prowadzenia skomplikowanego procesu osadzania.

3. Metody połączone – przyszłość technik nanotechnologii.

Należą do nich metody otrzymywania nanostruktur, gdzie najpierw powierzchnia materiału zostaje wytrawiona np. w kwasie metodami ultraprecyzyjnymi, a następnie po osadzeniu dodatkowej substancji (np. nanocząstek metalu) utworzony zostaje produkt. Przykładem zastosowania są układy scalone.

Zastosowanie nanomateriałów uzależnione jest od kosztów ich wytwarzania. Wybór techniki nie tylko decyduje o kosztach, ale przede wszystkim wpływa na mechaniczne, fizyczne lub chemiczne właściwości otrzymanego nanomateriału.

Zastosowanie nanomateriałów

Obecnie nanomateriały są szeroko stosowane i ich znaczenie ciągle wzrasta (rys. 3), wzrasta również liczba wdrażanych nanotechnologii (tab. 2). Nie sposób omówić wszystkich obszarów działania, które dotyczyłyby użycia nanomateriałów i zastosowań nanotechnologii. Omówionych zostanie jedynie kilka, bardzo selektywnie wybranych grup nanomateriałów stosowanych w inżynierii materiałowej.



Rys. 3. Zastosowanie nanomateriałów [1]

Fig. 3. The use of nanomaterials [1]

Tabela 2. Przykłady zastosowania nanotechnologii [1]

Table 2. Examples of applied nanotechnology [1]

Nanotechnologie	Zastosowanie
Ośrodki zdyspergowane, powłoki	<p>Barierzy termiczne, optyczne Materiały ściernie Zapis informacji Powłoki wielofunkcyjne – antykorozyjne, hydrofilowe, hydrofobowe Preparaty smarne do łożysk maszyn ciśnieniowych zawierających stałe nanododatki smarne w postaci BN i MoS₂</p>
Materiały o silnie rozwiniętej powierzchni	<p>Sita molekularne Farmaceutyki Katalizatory, absorbery, desorbery Gromadzenie energii Ogniwa słoneczne Gratzela</p>
Lite materiały	<p>Materiały magnetyczne Narzędzia skrawające WC/Co (węgliki spiekane) Nanokompozytowe cementy</p>
Nanourządzenia	<p>Główki czytające Nanorurki do wyświetlaczy o dużej jasności Sensory biomedyczne</p>
Biologiczne	<p>Biokatalizatory Endoprotezy Nanosilniki</p>

Nanomateriały warstwowe

Nanomateriały warstwowe zapobiegają przede wszystkim korozji powierzchni metalu, np. stali.

Stale są używane jako podstawowy materiał konstrukcyjny w przemyśle ciężkim. Jednakże często nie są one odporne na korozję w wysokiej temperaturze. Korozja jest powszechną przyczyną poważnych uszkodzeń instalacji i sprzętu stosowanego w procesach przemysłowych. Możliwy jest dobór takich materiałów konstrukcyjnych, które są całkowicie odporne na atak korozji powodowanej ekstremalnymi warunkami pracy, a koszt takiego podejścia jest dość wysoki, ale na przykład wprowadzenie do stali stopu pierwiastków ziem rzadkich, takich jak: Ce, La, Nd może podwyższyć odporność na utlenianie, powodując również wysokie koszty produkcji. W praktyce zwykle dobiera się takie materiały, które korodują powoli (z pewną szybkością) oraz uwzględnia się nadatek korozyjny poprzez odpowiednią grubość materiału. Większość uszkodzeń korozyjnych

występuje z powodu pewnych form korozji miejscowej, która powoduje uszkodzenia w dużo krótszym czasie, niż byłyby spodziewane w wyniku równomiernych strat korodowania. Ważne jest uwzględnienie skutków spowodowanych zewnętrzną korozją atmosferyczną, powodującą w wielu przypadkach utratę powłoki ochronnej, ponieważ zewnętrzna korozja atmosferyczna stanowi przeważnie większy problem niż korozja wewnętrzna. Mechanizm narastania warstw tlenków odbywa się poprzez dośrodkową migrację tlenu, a nie odśrodkową dyfuzję np. chromu. Dlatego zastosowanie powierzchniowych warstw ochronnych koloidalnych tlenków metali (np. zoli tlenków ceru lub cyrkonu) może przynieść konkretne rozwiązanie problemu [13].

Zastosowanie dodatków modyfikujących właściwości fizykochemiczne koloidalnych tlenków wybranych metali [14], pozwala na całkowite usunięcie, szkodliwych dla środowiska naturalnego, rozpuszczalników organicznych. Dodatki modyfikujące to biodegradowalne środki powierzchniowo-czynne (np. surfaktanty cukrowych pochodnych glukozy i maltozy) zwiększające zwilżalność stali, a także substancje polimeryczne wielkocząsteczkowe (polielektrolity) powodujące wzrost efektywności procesów żelowania. Dodatek modyfikatorów pozwoli na polepszenie właściwości reologicznych (płynności), wzrost wytrzymałości mechanicznej form odlewniczych oraz zapewni ich odpowiednią przepuszczalność dla gazów.

Nanomateriały hydrofobowe

Nanomateriały hydrofobowe powodują wzrost kąta zwilżania przez wodę lub oleje. Taka warstwa nanometryczna została zastosowana po raz pierwszy na felgi aluminiowe przez niemiecką firmę AEZ w 2006 roku, producenta felg aluminiowych. AEZ jest pierwszą na świecie firmą, która wykorzystwała nanotechnologię w procesie powlekania felg. Ten zupełnie nowy rodzaj powłoki ma właściwości hydrofobowe i sprawia, że cząsteczki wodnistych lub oleistych cieczy nie przylegają do powierzchni felgi, lecz skraplają się na niej i spływają. Ta innowacyjna technologia jeszcze lepiej chroni felgę przed brudem i uszkodzeniami. Dzięki niej łatwo jest utrzymać felgę w czystości. Warstwa ochronna jest wyjątkowo wytrzymała i odporna na zadrapania oraz wysoką temperaturę. Jednym słowem posiada wszystkie te cechy, które stały się gwarancją najwyższej jakości produktów AEZ (rys. 4).



Rys. 4. Samoczyszcząca felga aluminiowa firmy AEZ

Fig. 4. Self-cleaning aluminium rim made by AEZ

Koloidy metali szlachetnych i półszlachetnych

Wymienić tu można koloidalne srebro (Ag), złoto (Au), miedź (Cu), platynę (Pt) rozproszony w zdeminiaralizowanej wodzie, otrzymywane w procesie fizycznym (mielenia). Koloidy metaliczne wykazują właściwości grzybo- i bakterioobójcze, są przeciwutleniaczami i są odporne chemicznie; nanoplatyna wspomaga ponadto proces katalitycznego niszczenia komórek rakowych i odnawia zdeformowane komórki.

Nanomateriały w kontekście projektu Foresight „Energia do roku 2030”

„Energia do roku 2030” jest to projekt realizowany w Instytucie Odlewnictwa, który ma na celu opracowanie strategii zmniejszania zużycia energii przez: zastosowanie nanododatków metali do uzyskania lekkich materiałów o lepszych właściwościach mechanicznych i cieplnych w przemyśle ciężkim, hutniczym, gdzie występują duże straty energetyczne. Przez użycie materiałów polimerowo-nanometrycznych ze względu na dużą ich odporność na ścieranie i właściwości ślizgowe stosowane jako części maszyn niewymagających stosowania smarów, które sprzyjają zmniejszeniu strat energetycznych. Zastosowanie kompozytów z nanorurkami węglowymi w urządzeniach energetycznych wytwarzających energię z odnawialnych źródeł energii. Miniaturyzację urządzeń, maszyn i pieców w procesach odlewniczych i zastosowanie cienkościennych elementów metalowych do budowy tych urządzeń.

Obecne rozwiązania nie rozstrzygają problemu strat energetycznych w przemyśle ciężkim ani nie dają gotowych odpowiedzi, w jaki sposób najefektywniej pozyskać energię z odnawialnych źródeł energii. Pozostaje zatem dalej poszukiwanie nowych technologii i materiałów w celu podwyższenia funkcjonalności nowych urządzeń, efektywności ich działania, oszczędności zasobów naturalnych i energii (tj. uzyskanie najbardziej drobnoziarnistej i jednorodnej struktury odlewów).

Nanometrologia laboratoryjna

Wyposażenie pomiarowe stosowane w przemyśle, jak i w laboratorium, ma istotny wpływ na jakość produktów wszędzie tam, gdzie są stosowane jakiegokolwiek pomiary. Eksploataowanie wyposażenia zgodnie z instrukcjami, prowadzenie dokumentacji, zachowanie spójności pomiarowej zapewniają miarodajne wyniki.

Unikatowe właściwości fizykochemiczne i technologiczne nanomateriałów zależą przede wszystkim od wielkości ziarna. Przykładowo ich wytrzymałość mechaniczna opisana jest zależnością Halla-Petcha ($\sigma = k \cdot d^{-1/2} + \sigma_0$) [2]. Zależność Halla-Petcha jest związkiem empirycznym pomiędzy dolną granicą plastyczności (σ) materiału polikrystalicznego a wielkością ziarna (d). Gdzie: σ_0 – stała wyrażająca opór ruchu dyslokacji przez sieć, a k – stała zależna od teorii uplastycznienia; dla np. teorii spiętrzeniowej k zależy od koncentracji naprężeń na granicach ziarn i charakteryzuje „wytrzymałość granicy ziarn”; inna teoria, tzn. np. umocnienia zakłada, że k zależy od przyrostu gęstości dyslokacji, a teoria źródeł dyslokacji na granicach przyjmuje, że k zależy od gęstości i wydajności tych źródeł; żadna z tych teorii nie jest zadawalająca.

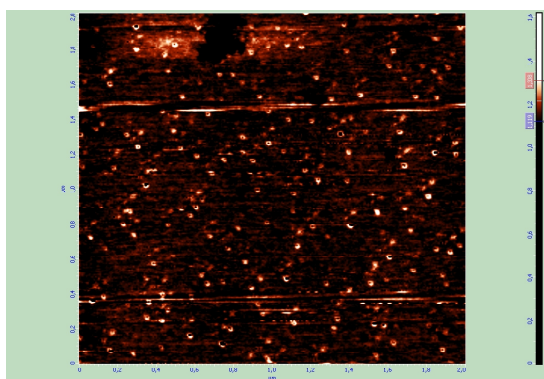
Ziarna mogą być różne, nie tylko ze względu na kształt, ale i objętość, masę, powierzchnię lub stałą sedimentacji (opadania). Metody pomiarowe wielkości ziarna dzielimy na bezpośrednie i pośrednie. Pośrednie metody pomiarowe są wygodne w użyciu

i łatwe do zautomatyzowania, ale mogą prowadzić do znacznych błędów pomiarowych. Niedogodność tę można w znacznym stopniu wyeliminować poprzez zastosowanie metod bezpośrednich, polegających na obserwacjach za pomocą mikroskopii optycznej, elektronowej, skaningowej lub mikroskopii AFM [15]. Wydaje się, że bardzo ważnym zagadnieniem o znaczeniu poznawczym i praktycznym byłoby znalezienie możliwości rozszerzenia bezpośrednich metod optycznych na układy dostępne jedynie pośrednim pomiarom.

Każda z metod pomiaru wielkości cząstek daje odmienną odpowiedź z powodu mierzenia odmiennych wymiarów cząstki (np. cząstki o tej samej średnicy, minimalnej długości, maksymalnej długości, tej samej masie, tej samej powierzchni, objętości, czy stałej sedimentacji).

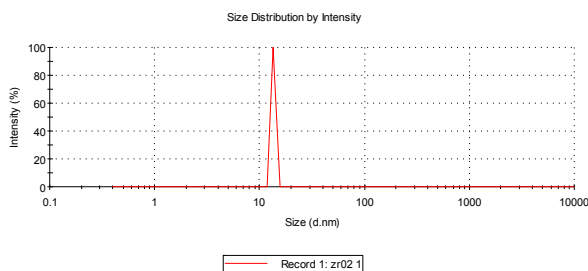
Badania własne

Opisano wyniki badań własnych wielkości ziarna otrzymanych dwoma metodami: metodą bezpośredniego pomiaru wielkości ziarna za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscope*) (rys. 5) i pośrednią metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS (*Dynamic Light Scattering*) (rys. 6). Zdjęcie wykonano w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, natomiast wykres funkcji korelacyjnej wykonano w Instytucie Odlewnictwa. Materiałem badanym było to samo spoiwo cyrkonowe zakupione od firmy *Nyacol*. Z porównania wyników widać, że średnice cząstek spoiwa są porównywalne.



Rys. 5. Obraz mikroskopu AFM cząstek spoiwa cyrkonowego zawierającego ZrO_2 , średnica cząstek $d_{ZrO_2} = 13 \text{ nm}$

Fig. 5. AFM microscope image of zirconia binder particles containing ZrO_2 , particle diameter $d_{ZrO_2} = 13 \text{ nm}$



Rys. 6. Funkcja korelacyjna wielkość cząstek spoiwa cyrkonowego mierzona aparatem Zetasizer Nano, średnica cząstek $d_{ZrO_2} = 13 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 10^{-5} \text{ M}$

Fig. 6. Correlation function for zirconia binder particle size measured by a Zetasizer Nano camera, particle diameter $d_{ZrO_2} = 13 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 10^{-5} \text{ M}$

Mikroskopia jest bardzo dobrą techniką, gdyż pozwala eksperymentatorowi bezpośrednio obserwować badane cząstki. Pozwala ocenić kształt i stopień agregacji badanych cząstek. Przy zastosowaniu systemu analizy obrazu i kamery o dużej rozdzielczości można szybko i efektywnie dokonać analizy. Należy pamiętać, że ze względu na mały obszar obserwacji analizuje się jedynie część badanego materiału i w przypadku niereprezentatywnej próbki wyniki mogą być istotnie zakłamane. Uzyskany wynik jest zależny od dokładnego liczenia cząstek; pominięcie 1 cząstki o średnicy $10 \mu\text{m}$ podczas analizy odpowiada pominięciu 1000 cząstek o rozmiarach $1 \mu\text{m}$.

Metoda dynamicznego rozpraszania światła oparta jest na oznaczaniu różnicy w szybkości ruchów cząsteczek w roztworze (ruchy Browna). Według A. Einsteina, szybkość ruchów zależy istotnie od wielkości cząsteczek. Ruchy Browna obserwuje się, śledząc zmiany w rozpraszaniu światła przez te cząsteczki. Jeśli cząstki są małe ($d < \lambda/10$, gdzie: d – średnica cząstki, λ – długość światła), wtedy rozpraszanie jest jednakowe we wszystkich kierunkach. Zmiany intensywności rozpraszania będą szybsze dla małych cząsteczek, a wolniejsze dla dużych (zależność Rayleigha). Dlatego DLS nazywane jest dynamicznym rozpraszaniem światła. Z zależności szybkości zmian intensywności światła od wielkości znanych cząsteczek można więc wyznaczyć wielkość cząsteczek nieznaną. Dla uzyskania miarodajnych wyników konieczna jest odpowiednia liczba cząsteczek w zawiesinie. Zbyt mała ilość spowoduje zbyt duże zmiany w układzie, a zbyt duża obniży jego czułość. Do analizy funkcji korelacyjnych służą różne algorytmy analityczne pozwalające na rozróżnienie w zawiesinie obecności jednej czy też wielu rodzajów cząsteczek. DLS daje niepewne wyniki w przypadku, gdy rozkład wielkości jest zbyt duży, cząsteczki są silnie niesferyczne i kiedy występuje więcej rodzajów cząsteczek. Dokonując pomiarów, na wynik mocno będzie wpływał obecny kurz, aglomeraty w analizowanej próbce, co zakłóci odczyt sygnału. Również ruchy konwekcyjne spowodowane gradientem temperatury i drgania zewnętrzne zaburzą ruchy Browna w próbce.

Metoda DLS rozwinięta w ostatnich 10 latach staje się obecnie standardową nie tylko w badaniach przemysłowych, ale i w laboratoriach naukowych. Generalną zaletą jest jej uniwersalność, każda forma próbki może być analizowana, dynamiczny zakres pomiarów jest bardzo szeroki, metoda jest niedestrukcyjna, szybka i dokonuje pomiarów w całej badanej próbce.

Ryzyko związane z nanotechnologią – zagrożenia

Nie do końca wiadomo jednak, jaki wpływ na zdrowie ludzi mają nanostruktury. Ma to wyjaśnić niemiecki projekt "Bioneers" realizowany w uniwersyteckiej klinice laryngologicznej w Moguncji (Mainz). Naukowcy pod kierownictwem prof. Rolanda Staubera chcą poznać dokładnie, czy i w jaki sposób nanocząstki przedostają się do wnętrza organizmu (ze szczególnym uwzględnieniem dróg oddechowych) oraz jaki biologiczny wpływ mają na samopoczucie i jakie reakcje wywołują w organizmie. Projekt "Bioneers" jest główną częścią zakrojonego na szeroką skalę programu "Biological Responses to Nanoscale Particles" dotowanego przez Niemiecką Wspólnotę Badawczą (DFG – niem. *Deutsche Forschungsgemeinschaft*). Celem programu badawczego ma być poznanie odpowiedzi na pytania, takie jak: Co się dzieje z komórkami wystawionymi na działanie nanocząstek? Jakimi drogami takie cząstki dostają się do organizmu? Jak i dokąd są one transportowane? Czy mogą uszkadzać informację genetyczną i w ten sposób przyczyniać się ewentualnie do rozwoju nowotworów? Naukowcy liczą na to, że odpowiedzi na powyższe pytania dostarczą bardzo ważnych informacji na temat biobezpieczeństwa stosowanych terapii i produktów wykorzystujących nanocząstki i nanotechnologie oraz przyczynią się do lepszego szacowania ryzyka.

Podsumowanie

Autorka w podsumowaniu zacytowała Dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju „Luka technologiczna między Polską a krajami najbardziej zaawansowanymi w tej dziedzinie jest względnie mała. Polska ma też wysoki poziom badań naukowych, a zainteresowanie przemysłu ich wynikami skłania do optymizmu” – uważa prof. Krzysztof J. Kurzydłowski z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej [17].

Prof. Kurzydłowski zorganizował 14 września 2010 r. na Politechnice Warszawskiej pierwsze w Polsce spotkanie szerokiego forum ludzi nauki i biznesu poświęcone nanotechnologii, jako początek konferencji cyklicznych. 23 września 2011 roku odbyła się druga taka międzynarodowa konferencja. Ich celem jest m.in. pokazanie nanoproductów oraz wskazanie jakie korzyści przynosi nanotechnologia w różnych sferach życia.

Ważne jest zrozumienie i konieczność uwzględniania praw rządzących nanoświatem. Cząstki tworzące nanostruktury nawzajem na siebie oddziałują. Istotnego znaczenia nabierają więc na przykład procesy dziejące się na granicach ziaren oraz w obszarach je rozdzielających. W nanomateriałach dochodzi do zmian rozkładu spinów magnetycznych, objętości właściwej (w tej samej objętości da się upakować np. milion razy więcej nanocząstek), wytrzymałości, segregacji zanieczyszczeń i dodatków stopowych. Niektóre z tych procesów są już wykorzystywane w praktyce, na przykład w produkcji form odlewniczych (zastosowanie nanoproszków eliminuje wady odlewów), wytwarzaniu trwałych łopatek turbin silników lotniczych poddawanych olbrzymim temperaturom i obciążeniom mechanicznym, sensorów, materiałów przewodzących, kompozytów i żywic epoksydowych. Nad innymi materiałami badania wciąż trwają. W Polsce zaawansowane prace w tej dziedzinie są prowadzone w kilku ośrodkach naukowych, m.in. w kierowanym przez prof. K.J. Kurzydłowskiego Zakładzie Projektowania Materiałów na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW. W badaniach nad nowymi metodami uzyskiwania nanomateriałów Wydział współpracuje m.in. z Instytutem Wysokich Ciśnień PAN. Natomiast na terenie miasta Krakowa powstaje budynek odporny na drgania tzw. Akademickie

Centrum Materiałów i Nanotechnologii, który będzie jednym z najnowocześniejszych obiektów w swojej klasie, a swoje prace naukowo-rozwojowe będą w nowym centrum realizować naukowcy z Polski i ze świata.

Podziękowania

Praca finansowana z projektu badawczego MNiSzW nr 4267/B/T02/2009/37 (2009–2012) oraz SPUB do Akcji COST D43 nr 547/N-COST/2009/0 (2009–2011).

Literatura

1. Mazurkiewicz A.: Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju, Wydawnictwo Naukowe ITeE-PIB, Radom, 2007.
2. Jurczyk M.: Mechaniczna synteza, WPP, Poznań, 2003.
3. Chwał M.: Modelowanie drgań w nanorurkach węglowych, *Kompozyty*, 2010, nr 3, s. 294–298.
4. Przygocki W., Włochowicz A.: Fulereny i nanorurki – właściwości i zastosowanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
5. Hosokawa M.: *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier's Science & Technology Rights Department in Oxford, UK, 2007.
6. Pampuch R.: Współczesne materiały ceramiczne, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2005.
7. Eugene S.S.: *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*, Princeton University Press, 2001, pp. 272.
8. Castaneda L., Terrones M.: Synthesis and structural characterization of novel flower-like titanium dioxide nanostructures, *Physica*, 2007, 390 B, pp. 143–146.
9. Pikethly M.J.: Nanomaterials – the driving force, *Nanotoday*, 2004, 12, pp. 20–29.
10. Stodolak E., Frączek-Szczypta A., Błazewicz M.: Nonokompozyty polimerowe do zastosowań medycznych, *Kompozyty*, 2010, nr 4, s. 322–327.
11. Balzani V., Credi A., Venturi M.: Molecular devices and machines, *Nanotoday*, 2007, 2/2, pp. 18–25.
12. Shukla S., Seal S.: Solgel synthesis of sterically stabilized zirconia nanoparticles, [w:] *Surface Engineering in Materials Science II*: (Eds.: S. Seal, N.B. Dohotre, A. Agarwal, J.J. Moore and C. Suryanarayana), San Diego, CA, TMS Proceedings, 2003.
13. Sweeney S., Vaidyanathan P., Seal S.: Undergraduate research and education in nanotechnology, *International Journal of Engineering Education IJEE*, 2006, Vol. 22, No. 1, pp. 157–170.
14. Adamczyk Z., Jaszczółt K., Karwiński A., Jachimska B.: Physicochemical characteristics of binders and liquid slurries used for investment casting of reactive metals in Physical and chemical processes in metalcasting, ed. A. Baliński, Foundry Research Institute, Kraków, 2008.
15. Pishkenari H.N., Jalili N., Meghdari A.: Acquisition of high-precision images for noncontact atomic force microscopy, *Mechatronics*, 2006, 16/10, pp. 655–664.
16. http://krakow.gazeta.pl/krakow/1,35798,9474846, Centrum_Nanotechnologii_na_miekkiej_pierzynce.html#ixzz1K8fvTIMc.
17. MNiSzW, Interdyscyplinarny Zespół do Spraw Nanonauki i Nanotechnologii „Nanonauka i Nanotechnologia – Narodowa Strategia dla Polski na lata 2007–2013”, Warszawa, 2006.