

# NANOTECHNOLOGIA DZISIAJ

Wacław Makowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

wacław.makowski@uj.edu.pl

## Wstęp

Nanotechnologia, rozumiana szeroko jako dziedzina badań naukowych i praktycznych zastosowań, liczy już kilkadziesiąt lat. Futurystyczna wizja zaproponowana pierwotnie przez Feynmana (1959) i Drexlera (1986), po latach stała się uznaną, interdyscyplinarną dziedziną wiedzy i technologii, łączącą zagadnienia z zakresu m.in. chemii, fizyki, biologii, inżynierii, nauki o materiałach. Celem tego rozdziału jest przedstawienie aktualnego rozumienia tego pojęcia oraz przegląd najważniejszych nanomateriałów, ich właściwości oraz wybranych bieżących i potencjalnych zastosowań.

Termin „nanotechnologia” stanowi połączenie słowa „technologia” z greckim przedrostkiem „nano”, odnoszącym się do miliardowej części metra ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). W zakresie zainteresowań nanotechnologii znajdują się różne nanoobiekty (cząstki, włókna, warstwy itp., mające przynajmniej jeden wymiar mniejszy od 100 nm) oraz nanomateriały – układy składające się z takich nanoobjektów. W skali nano, zwłaszcza dla obiektów mniejszych od 5 nm, na zachowanie materii duży wpływ mają efekty kwantowe, dlatego właściwości takich nanoobjektów często znacznie różnią się od właściwości obiektów makroskopowych (o wymiarach większych od 1  $\mu\text{m}$ ). Nanotechnologia obejmuje badania właściwości nanoobjektów i ich złożonych układów oraz zjawisk w nich występujących, a także ich projektowanie, wytwarzanie i wykorzystanie praktyczne, zarówno w urządzeniach i procesach przemysłowych, jak i produktach powszechnego użytku (Logothetidis, 2012).

Metody wytwarzania nanomateriałów dzieli się na dwie kategorie: *top-down*, polegającą na generowaniu nanostruktury w obiektach makroskopowych (z wykorzystaniem różnorodnych metod obróbki materiałów, takich jak mielenie i przesiewanie, osadzanie cienkich warstw, trawienie chemiczne, naświetlanie promieniowaniem wysokoenergetycznym itp.), oraz *bottom-up*, bazującą na łączeniu się atomów lub cząsteczek w nanoobiekty, zwykle w wyniku ich samoorganizacji. Przykładem metody *top-down* jest stosowana w produkcji układów scalonych mikrolitografia, polegająca na wykorzystaniu napyłania cienkich warstw, ich naświetlania oraz trawienia reaktywnymi związkami chemicznymi w celu wytworzenia obwodów elektrycznych na powierzchni monokryształu krzemu. Do metod *bottom-up* można zaliczyć reakcje chemiczne wykorzystywane do otrzymywania nanocząstek metali lub ich tlenków. Warto zauważyć, że proponowane przez Drexlera tzw. montownie molekularne (*molecularassemblers*), przeznaczone do konstruowania nanoobjektów z pojedynczych atomów, nigdy nie zostały zrealizowane w praktyce i nadal stanowią jedynie element fantastycznej wizji.

Nanotechnologia jest uważana za rozwojową dziedzinę działalności człowieka, która umożliwi zarówno udoskonalanie już istniejących produktów, urządzeń i rozwiązań technologicznych, jak i tworzenie nowych, charakteryzujących się zupełnie nowymi właściwościami i możliwościami. Szczególnie duży postęp wynikający z zastosowania nanomateriałów i nanotechnologii jest oczekiwany m.in. w biotechnologii, medycynie, technologii żywności, elektronice i technologii informatycznej, mechanice precyzyjnej oraz inżynierii chemicznej

i materiałowej. Często postuluje się, że wykorzystanie nanotechnologii umożliwi rozwiązanie najważniejszych problemów ludzkości, takich jak niedobory energii, zmiany klimatyczne, zanieczyszczenie środowiska naturalnego czy nieuleczalne choroby (Logothetidis, 2012).

Nanomateriały wykazujące zupełnie nowe właściwości, np. nanocząstki metali i ich tlenków, grafen, nanorurki węglowe, fulereny, kropki i druty kwantowe (czyli nanocząstki przewodników lub półprzewodników), nanowłókna, nanokompozyty itp., pozwalają na znalezienie zupełnie nowych zastosowań. Poniżej przedstawiono przegląd najczęściej badanych i wykorzystywanych nanomateriałów, uwzględniający w szczególności ich najważniejsze bieżące zastosowania.

## Najważniejsze nanomateriały

### *Nanocząstki srebra*

Właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze srebra są od dawna znane i wykorzystywane (Medical uses of silver). Metaliczne srebro w kontakcie z wodą uwalnia niewielkie ilości jonów  $\text{Ag}^+$ . W przypadku nanocząstek  $\text{Ag}$  (o wielkości rzędu 1-100 nm), ilości uwalnianych jonów są znaczne dzięki ich rozwiniętej powierzchni zewnętrznej. Wykazano ostatnio, że nanocząstki  $\text{Ag}$  posiadają także samoistną aktywność bakteriobójczą oraz działanie przeciwzapalne (Chaloupka i in., 2010). Z tego powodu są one powszechnie wykorzystywane, nie tylko w produkcji środków dezynfekujących i innych produktów medycznych, lecz także jako składniki odzieży, zabawek, urządzeń elektronicznych i wielu innych produktów powszechnego użytku. Pod względem wielkości i wartości produkcji nanocząstki srebra są dominującym produktem rynkowym w nanotechnologii.

### *Nanocząstki złota*

Zastosowanie nanocząstek złota ma długą historię. Już w IV wieku Rzymianie wykorzystywali je do barwienia szkła, czego najlepszym przykładem jest tzw. kielich Lycurgusa (Lycurgus Cup), wykonany ze metalu i szkła, wykazującego różne zabarwienie w zależności od oświetlenia. W świetle padającym wydaje się zielony, natomiast w świetle przechodzącym wykazuje efektowną, fioletowo-czerwoną barwę. Podobna metoda barwienia szkła była wykorzystywana przez twórców średniowiecznych witraży (Logothetidis, 2012).

Nanocząstki złota, tworzące w szkle stały roztwór koloidalny, wykazują inne zabarwienie niż to znane dla litego metalu, ze względu na tzw. powierzchniowy rezonans plazmonowy, czyli specyficzne oddziaływanie plazmonów (tj. kolektywnych drgań elektronów swobodnych) zlokalizowanych blisko powierzchni metalu z padającym światłem widzialnym. Efekty kwantowe sprawiają, że długość fali absorbowanego promieniowania zależy silnie od zakrzywienia powierzchni, czyli od wielkości nanocząstek  $\text{Au}$  (Logothetidis, 2012).

Nanocząstki złota są wykorzystywane w medycynie, zarówno w diagnostyce, jak i w terapii różnych chorób. Powierzchnię nanocząstek  $\text{Au}$  można łatwo poddać tzw. funkcjonalizacji, polegającej na przyłączeniu specyficznych receptorów lub przeciwciał, dzięki czemu mogą one być zastosowane do wykrywania określonych komórek lub antygenów. Ze względu na ich szczególne właściwości elektronowe i optyczne, sfunkcjonalizowane nanocząstki złota są wykorzystywane do obrazowania zmian chorobowych na poziomie organów, tkanek i pojedynczych komórek, z wykorzystaniem mikroskopii optycznej lub elektronowej. Dodatkowa funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek  $\text{Au}$  cząsteczkami leków umożliwia ich zastosowanie w terapii celowanej, w której substancje lecznicze są dostarczane w kontrolo-

wany, selektywny sposób do komórek lub tkanek stanowiących ognisko choroby (Dykman i Khlebtsov, 2012).

### *Grafen*

Grafen to alotropowa forma węgla, utworzona przez izolowane płaskie warstwy o symetrii sześciokątnej i grubości jednego atomu. Liczne warstwy grafenowe, ułożone w stos, budują strukturę innej formy alotropowej węgla – grafitu. Pionierskie badania nad otrzymywaniem i właściwościami grafenu prowadzone w 2004 r. przez Gejma i Nowosiółowa przyniosły autorom nagrodę Nobla z fizyki. W wyniku tych badań stwierdzono, że dzięki swojej unikatowej strukturze, grafen wykazuje szereg niezwykle właściwości, m.in. bardzo dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Ze względu na te właściwości przewiduje się niezwykle szerokie wykorzystanie grafenu, m.in. do konstrukcji tranzystorów i układów scalonych, ogniw paliwowych, superkondensatorów, akumulatorów litowo-jonowych, baterii słonecznych, detektorów elektrochemicznych i fluorescencyjnych (Guo i Dong, 2011), jak również w zastosowaniach biomedycznych – do rekonstrukcji tkanek, obrazowania molekularnego, kontrolowanego uwalniania leków czy terapii genowych (Zhang i in., 2012). Te wszystkie zastosowania wymagają udoskonalenia metod otrzymywania i stabilizowania dostatecznie dużych nanowarstw grafenowych. Ze względu na ograniczenia w tym zakresie, dotychczasowe wdrożenia produktów i technologii wykorzystujących grafen są bardzo nieliczne.

### *Nanorurki węglowe*

Nanorurki węglowe to cylindryczne struktury utworzone przez jedną lub wiele zakrzywionych (zwinionych) warstw grafenowych. Mogą one mieć otwarte lub zamknięte końce. Typowe nanorurki jednowarstwowe mają średnicę 0,8-2 nm, a wielowarstwowe – 5-20 nm. Długości nanorurek mogą liczyć od 100 nm aż do kilku cm. Podobnie jak grafen, nanorurki węglowe mają wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną. W idealnych nanorurkach wszystkie atomy węgla tworzą sieć heksagonalną, jednak w nanorurkach produkowanych na dużą skalę obecne są defekty (np. pierścienie pięcio- lub siedmiokątne), które pogarszają ich pożądane właściwości. Podobny efekt przynosi chaotyczna orientacja (tj. brak uporządkowania) poszczególnych nanorurek. Z tego powodu obecnie wytwarzane półprodukty zawierające nanorurki (np. przędze lub tkaniny) charakteryzują się znacznie gorszymi parametrami (De Volder i in., 2013).

Obecnie nanorurki węglowe są wykorzystywane do wytwarzania materiałów konstrukcyjnych o podwyższonych parametrach, głównie dla przemysłu samochodowego. Są dodawane do tworzyw sztucznych (w ilości 0,1-20 %), w celu nadania im przewodnictwa elektrycznego oraz zwiększenia twardości, sztywności i wytrzymałości mechanicznej. Lekkie i wytrzymałe materiały kompozytowe zawierające nanorurki węglowe są także stosowane m.in. w produkcji profesjonalnego sprzętu sportowego (rowery, rakiety tenisowe), elementów turbin wiatrowych oraz kadłubów łodzi ratunkowych (De Volder i in., 2013).

Ważne zastosowania nanorurek węglowych wynikają z ich wysokiego przewodnictwa elektrycznego – są one używane do wytwarzania elektrod do akumulatorów litowo-jonowych oraz przezroczystych filmów przewodzących i tranzystorów, wykorzystywanych w wyświetlaczach elektronicznych, ekranach dotykowych i ogniwach słonecznych (De Volder i in., 2013).

Zastosowania biomedyczne nanorurek węglowych wynikają z geometrycznej i chemicznej zgodności z cząsteczkami o dużym znaczeniu biochemicznym (białka, DNA) oraz moż-

liwości obrazowania tych oddziaływań metodami fluoroscencyjnymi i fotoakustycznymi. Obejmują głównie konstrukcję sensorów do wykrywania białek, DNA, hormonów w materiałach biologicznych, jak również toksyn i zanieczyszczeń w żywności i środowisku naturalnym (De Volder i in., 2013).

### *Fulereny*

Fulereny to cząsteczki składające się wyłącznie z atomów węgla (28-1500) połączonych w zamkniętą, pustą w środku bryłę. Najbardziej znany fuleren  $C_{60}$ , przypominający kształtem piłkę futbolową, wykazuje symetrię dwudziestościanu foremnego, którego wierzchołki zostały ścięte. Cząsteczka  $C_{60}$  zawierająca 20 pierścieni sześciocłonowych i 12 pierścieni pięciocłonowych, ma średnicę ok. 0,7 nm.

Fulereny  $C_{60}$  wykazują zdolność do odwracalnej redukcji, dlatego są wykorzystywane (w formie pochodnej PCBM /Phenyl-C61-Butyric acid Methyl ester/) jako akceptory elektronów w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Mimo mniejszej wydajności w porównaniu do ogniw krzemowych, ogniwa organiczne są znacznie tańsze w produkcji i bardziej wygodne w konstrukcji i eksploatacji. Zdolność fulerenów do odwracalnego uwodornienia wodoru może w przyszłości znaleźć zastosowanie w konstrukcji zbiorników do przechowywania  $H_2$  (Yadav i Kumar, 2008).

Pochodne fulerenów mogą zostać wykorzystane w medycynie jako nośniki leków lub ich aktywne składniki. Dzięki zdolności do wiązania wolnych rodników mogą być stosowane jako przeciwutleniacze. Endofulereny, czyli pochodne zawierające obce atomy (np. Gd) wewnątrz klatki węglowej, mogą być używane jako czynnik kontrastowy w obrazowaniu metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (Anilkumar i in., 2011).

### *Nanocząstki $TiO_2$ i $ZnO$*

Nanocząstki tlenku tytanu(IV) i tlenku cynku mają zdolność do odbijania i rozpraszania promieniowania ultrafioletowego UVA i UVB. Z tego względu w ciągu kilkunastu ostatnich lat były powszechnie wykorzystywane jako nieorganiczne filtry promieniowania w kosmetykach przeciwsłonecznych. Ich zastosowanie pozwala na uniknięcie podrażnień skóry wywoływanych przez organiczne filtry UV. Dodatkową zaletą tych nanocząstek jest ich przezroczystość oraz korzystna konsystencja, jaką nadają zawierającym je kosmetykom (Lu i in., 2015).

$TiO_2$  i  $ZnO$ , wykorzystywane w kosmetyce i medycynie od wielu lat, uważano za substancje nietoksyczne, jednakże w ostatnich latach pojawiły się doniesienia świadczące o możliwym negatywnym wpływie nanocząstek tych tlenków na zdrowie człowieka, związanym z ich podwyższoną reaktywnością chemiczną i fotokatalityczą, ze względu na duży stosunek powierzchni do objętości. Dotychczasowe badania nie przyniosły jednoznacznego potwierdzenia tych doniesień (Lu i in., 2015).

### *Nanofilmy $TiO_2$*

Tlenek tytanu(IV) jest znanym fotokatalizatorem, zdolnym do aktywacji tlenu atmosferycznego i utleniania m.in. związków organicznych. Dzięki temu cienkie warstwy  $TiO_2$  (ok. 30 nm) są wykorzystywane do nadawania różnym powierzchniom (np. szkła) właściwości samoczyszczących. Organiczne zanieczyszczenia powietrza ulegają utlenieniu do  $CO_2$  i  $H_2O$ . Dodatkowo, hydrofilowy charakter powierzchni  $TiO_2$  ułatwia spływanie kropeł deszczu i usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych.

## Zastosowania nanotechnologii

Literatura dotycząca wykorzystania nanomateriałów i nanotechnologii jest bardzo obszerna. Dotychczas dla każdego typu nanomateriałów oraz ich poszczególnych zastosowań opublikowane zostały liczne oryginalne artykuły naukowe, patenty i artykuły przeglądowe. Oprócz tego nanotechnologia ciągle stanowi inspirację dla futurystycznych wizji, rozpowszechnianych w środkach masowego przekazu, które jednak nie zawsze mają bezpośrednie poparcie w wynikach badań naukowych. Ponadto, firmy wykorzystujące nanomateriały lub nanotechnologię do wytwarzania swoich produktów, publikują w celach marketingowych niepełne informacje na ich temat. Ta różnorodność sprawia, że trudno jest ocenić, które zastosowania nanotechnologii odpowiadają rzeczywistym produktom rynkowym, a które stanowią jedynie prognozy na przyszłość. Z tego względu w przedstawionym poniżej zestawieniu zostaną zebrane zastosowania najczęściej wymieniane w literaturze bez rozróżnienia pomiędzy już wprowadzonymi na rynek, a znajdującymi się jeszcze w fazie badań.

### *Medycyna*

Wykorzystanie nanotechnologii w medycynie jest bardzo obiecujące, ze względu na zgodność zakresu nano z rozmiarami wielu ważnych elementów układów biologicznych (makrocząsteczek, membran, organelli komórkowych, przeciwciał, wirusów itp.). Proponowane biomedyczne zastosowania nanomateriałów są bardzo różnorodne i obejmują m.in. kontrolowane uwalnianie leków, terapię celowaną, rekonstrukcję tkanek, wykorzystanie nanomateriałów w analizie medycznej oraz zaawansowanym obrazowaniu organów, tkanek i komórek.

### *Inżynieria (budownictwo, przemysł maszynowy, samochodowy, lotniczy itp.)*

Różnorodne nanomateriały są wykorzystywane jako dodatki do materiałów konstrukcyjnych (m.in. betonu, stali, tworzyw sztucznych, ceramiki) w celu nadania im pożądanych właściwości, np. poprawienia wytrzymałości mechanicznej lub termicznej, ogniotrwałości, odporności na ścieranie, przewodnictwa elektrycznego lub cieplnego. Nanomateriały stosuje się też do wytwarzania powierzchniowych materiałów wykończeniowych (m.in. szkła, farb, lakierów, powłok ochronnych), które w rezultacie mogą uzyskać właściwości superhydrofilowe lub samoczyszczące, bakterio- i grzybobójcze, przeciwodblaskowe itp. (Lee, 2010).

### *Elektronika i technologia informacyjna*

Mikroelektronika, w szczególności wytwarzanie układów scalonych, jest w zasadzie obszarem nanotechnologii – w 2014 r. zostały wprowadzone na rynek mikroprocesory, których pojedyncze elementy mają wielkość rzędu 14 nm, co odpowiada sumie średnic ok. 60 atomów Si. Zastosowanie metod nanotechnologii w dalszym rozwoju mikroelektroniki jest z jednej strony koniecznością, gdyż dalsza miniaturyzacja układów scalonych wkrótce napotka fizyczne ograniczenia. Z drugiej strony niezwykle właściwości elektryczne i optyczne nanocząstek, grafenu, nanorurek węglowych, kropek i drutów kwantowych wskazują na możliwość konstrukcji i praktycznego zastosowania elementów i układów optoelektronicznych nowych generacji.

### *Przetwarzanie i magazynowanie energii*

Dzięki wykorzystaniu nanomateriałów (m.in. fulerenów i nanorurek węglowych) w ostatnich latach zaobserwowano znaczący rozwój technologii fotowoltaicznych ogniw słonecznych oraz akumulatorów litowo-jonowych. Przewidywane zastosowania nanomateriałów w tej dziedzinie obejmują także generowanie energii w ogniwach paliwowych oraz przecho-

wywanie paliw gazowych ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) z wykorzystaniem fulerenów lub nanoporowatych sieci metalo-organicznych.

## Podsumowanie

Podsumowując można stwierdzić, że w roku 2015 nanotechnologia i jej wytwory są obecne nie tylko w laboratoriach naukowych i fabrykach firm wytwarzających zaawansowane maszyny i urządzenia, lecz również w wielu produktach codziennego użytku. Można się spodziewać, że w przyszłości będziemy mieć coraz częściej do czynienia z osiągnięciami nanotechnologii. Jednakże, ze względu na różnorodność nanomateriałów oraz niełatwą do zrozumienia, kwantową naturę efektów dla nich obserwowanych, często trudno jest ocenić ich znaczenie i wpływ na nasze życie.

## Bibliografia

- Anilkumar, P., Lu, F., Cao, L., Luo, P.G., Liu, J.-H., Sahu, S., Tackett, K.N., Wang, Y., Sun Y.-P. (2011). Fullerenes for Applications in Biology and Medicine, *Current Medicinal Chemistry*, 18(14), 2045-2059. Pobrane z: [https://www.researchgate.net/publication/233716776\\_Fullerenes\\_for\\_Applications\\_in\\_Biology\\_and\\_Medicine](https://www.researchgate.net/publication/233716776_Fullerenes_for_Applications_in_Biology_and_Medicine)
- Chaloupka K., Malam, Y., Seifalian, A.M. (2010). Nanosilver as a new generation of nano-product in biomedical applications, *Trends in Biotechnology*, 26(11), 579-588. DOI: 10.1016/j.tibtech.2010.07.006
- De Volder, M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J. (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 339(6119), 535-539. DOI: 10.1126/science.1222453
- Drexler, E. (1986). Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, Anchor Books, New York, 1986. Pobrane z: [http://e-drexler.com/p/06/00/EOC\\_Cover.html](http://e-drexler.com/p/06/00/EOC_Cover.html)
- Dykman, L., Khlebtsov, N. (2012). Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives, *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2256-2282. DOI: 10.1039/C1CS15166E
- Feynman, R. (1959). There's Plenty of Room at the Bottom, wykład wygłoszony 29.12.1959 w Kalifornijskim Instytucie Technologicznym (Caltech) w Pasadenie. Pobrane z: [http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman\\_plentySpace.pdf](http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf)
- Guo, S. i Dong, S. (2011). Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications, *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2644-2672. DOI: 10.1039/C0CS00079E
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations, *ACS Nano*, 4(7) 3580-3590. DOI: 10.1021/nn100866w
- Lycurgus Cup. (b.d.). W: Wikipedia. Pobrane 19 stycznia 2016, z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lycurgus\\_Cup](https://en.wikipedia.org/wiki/Lycurgus_Cup)
- Logothetidis, S. Nanotechnology: Principles and Applications, w: Logothetidis, S. (red), *Nanostructured Materials and Their Applications, NanoScience and Technology*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-22227-6\_1,

- Lu, P.-J., Huang, S.-C., Chen, Y.-P., Chiueh, L.-C., Shih, D. Y.-C. (2015). Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *Journal of Food and Drug Analysis*, 23(3), 587-594. DOI:10.1016/j.jfda.2015.02.009
- Medical uses of silver. (b.d.). W: Wikipedia. Pobrane 19 stycznia 2016, z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Medical\\_uses\\_of\\_silver](https://en.wikipedia.org/wiki/Medical_uses_of_silver)
- Yadav, B.C. i Kumar R. (2008). Structure, properties and applications of fullerenes, *International Journal of Nanotechnology and Applications*, 2(1), 15-24. Pobrane z: [https://www.researchgate.net/publication/233816061\\_Structure\\_properties\\_and\\_applications\\_of\\_fullerenes](https://www.researchgate.net/publication/233816061_Structure_properties_and_applications_of_fullerenes)
- Zhang, Y., Nayak, T. R., Hong, H., Cai, W. (2012). Graphene: a versatile nanoplatform for biomedical applications, *Nanoscale*, 4(13), 3833-3842. DOI: 10.1039/C2NR31040F

