

doc. dr hab. ZBIGNIEW MAKLES
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Na powłokna węglika krzemu powstające w wyniku syntezy spalinowej w układzie C/SiZ/Teflon w obecności ferrocenu



Nanomateriały

nowe możliwości, nowe zagrożenia

Wprowadzenie

Nanotechnologia jest nową, interdyscyplinarną dziedziną wiedzy scalającą osiągnięcia chemii, fizyki i informatyki, która, jak należy sądzić, może zmienić naszą przyszłość.

Nanotechnologia to technologia i tworzenie miniaturowych wyrobów determinowanych wielkościami tworzących je elementów – atomów i cząsteczek. Wszelkie operacje technologiczne prowadzone na poziomie atomowym lub cząsteczkowym o rozmiarach poniżej 200 nm zaliczone zostały do tej technologii.

Pierwszymi wizjonerami nanotechnologii byli Amerykanie – R. Feynman (1918-1988) – przedstawiający obraz świata, w którym budowane są dowolne struktury złożone z pojedynczych atomów oraz K.E. Drexler (ur. 1955) – *Engine of Creation*, który dostrzegł możliwości tworzenia struktur mechanicznych w skali nano – makro, tj. budowania maszyn, urządzeń i detali, poczynając od pojedynczych atomów. Dzięki nim i innym, których obecnie są dziesiątki tysięcy, nanotechnologia trafiła do placówek badawczych oraz stała się najpopularniejszą dziedziną wiedzy, której osiągnięcia, obok biotechnologii, publikowane są w liczących się czasopiśmie naukowych.

Elementarnymi komponentami nanotechnologii są cegiełki materii o wymiarach odpowiadających miliardowym częściom metra (10^{-9} m – wielkość kilku atomów), w tym odkryte cząsteczki zwane **fulerenami**. Są to nowej klasy cząsteczki węgla, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych. W stanie skondensowanym tworzą kolejną odmianę alotropową węgla, różniącą się od diamentu i grafitu. Ogólnie można powiedzieć, że są to cząsteczki zbudowane wyłącznie z atomów węgla, w których siatka węglowa zawiera 12 pięciokątów i 20 sześciokątów tworzących sferoidalną (kulistą) klatkę węglową wewnątrz pustą (rys. 1.). Położenie wybranego atomu węgla nie wyróżnia się niczym

od położenia atomów w innych wierzchołkach. Dzięki temu cząsteczka fulerenu nie zawiera słabych punktów oddziaływań chemicznych. Wśród fulerenów wyróżniające miejsce zajmuje cząsteczka C_{60} , mająca najwyższą symetrię występującą w przyrodzie. Inne cząsteczki mają podwyższoną stabilność. Do nich należą fulereny C_{70} , C_{76} , C_{78} i inne.

Odmianą strukturę od sferoidów fulerenowych mają **nanorurki** odkryte w 1992 r. Przedstawiają one otwarte bądź zamknięte z obu stron cylindry o średnicy nieco powyżej nanometra i długości nawet kilkunastu centymetrów (rys. 1.). **Fulereny i nanorurki charakteryzują się niezwykle ciekawymi cechami fizykochemicznymi. Są twarde jak diament, elastyczne i sprężyste, wytrzymałe na zrywanie lub zgniecenie, pod wpływem przyłożonego napięcia kurczą się.** Te właściwości stwarzają perspektywy ich wykorzystania w wielu dziedzinach nauki i techniki [1-2].

Cechą charakterystyczną fulerenów o kształcie wielościanów i rurek jest to, że wewnątrz są puste. Przestrzeń ta otoczona jedną lub kilkoma warstwami węglowymi może być wykorzystana jako magazyn różnych substancji, doskonale chronionych przed

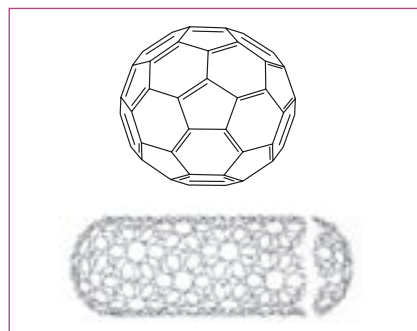
działaniem czynników zewnętrznych. Do wnętrza takich „nanokapsulek” udało się już wprowadzić inne cząsteczki, np. węgliki lantanowców typu MeC_2 , związki boru, azotu, np. LaB_6 , LaN , a nawet pewne preparaty lecznicze, zaś odpowiednio modyfikowana powierzchnia nanocząstek grupami karboksylowymi czyni te preparaty rozpuszczalnymi w wodzie, co pozwala na ich wykorzystanie w terapii medycznej. Te nowe formy fulerenów modyfikowane (domieszkowane) cząstkami wewnątrz (forma endohedralna) i na zewnątrz (forma egzohedralna) nazwane zostały fulerydami. Znajdą one duże potencjalne możliwości w zastosowaniach technologicznych, szczególnie w elektronice, jako izolatory, półprzewodniki i przewodniki, a także nadprzewodniki.

Fulereny należą do związków elektrofilowych i łatwo wchodzi w reakcje z związkami elektrodonorowymi. Fulereny C_{60} i C_{70} chętnie pobierają elektrony od nukleofilów i z tej przyczyny wykazują łagodne działanie utleniające. Wiązania podwójne w pierścieniach sześciokątowych biorą udział w reakcjach nukleofilowych z aminami, związkami lito- i magnezoorganicznymi; w reakcjach rodnikowych, addycyjnych, tworzenia kompleksów z metalami przejściowymi, ulegają reakcjom chlorowania i bromowania. Zauważono także, że cząsteczki C_{60} wykazują silne działanie katalityczne przy tworzeniu atomowego tlenu. Z tego powodu przypisano im własności rakotwórcze i z tego powodu w pracach z nimi zaleca się zachowanie wyjątkowej ostrożności.

Nanomateriały

Rynek nanomateriałów obecnie dzieli się na trzy grupy: nanomateriały mineralne, nanotlenki metali oraz nanorurki [3-5].

• **Nanominerale** znajdują obecnie największe zastosowanie głównie jako dodatki, napelnicze i komponenty do nanokompozytów polimerowych.



Rys. 1. Fuleren C_{60} i nanorurka

Fig. 1. Fullerene C_{60} and nanotube

Opracowano już nanokompozyty polimerowe z napełniaczami o pełnonanometrycznych wymiarach (we wszystkich trzech kierunkach cząsteczka ma wymiary nanometryczne), jak ditlenek krzemu czy kulki ditlenku krzemu, napełniaczami nanodwuwymiarowymi, którymi są nanorurki oraz nanojednowymiarowymi – krzemowe napełniacze płytkowe. Tego rodzaju nanokompozyty mają szerokie zastosowanie przemysłowe, szczególnie w przemyśle samochodowym, elektrotechnicznym oraz opakowań. Charakteryzują się one zwiększonymi właściwościami sprężystości, naprężenia zrywającego, twardością i odpornością na zarysowanie, wyższą termoodpornością, ciepłoprzewodnością oraz niepalnością. Poza tym wykazują podwyższone właściwości adhezyjne do pokryć lakierniczych. Wyprodukowano także nanopolimery blokowe styrenu, butadienu, metakrylanu metylu, które służą do tłumienia wstrząsów oraz jako materiały dla powłok ochronnych.

• **Nanometryczne tlenki cynku, indu, cyny, ceru, tytanu, glinu, krzemu oraz innych metali**, w tym metali ziem rzadkich znajdują zastosowanie w filtrach przeciwsonecznych, w produkcji szkła odpornego na zarysowanie, do wytwarzania katalizatorów samochodowych, kosmetyków, magazynów wodoru dla ogniw paliwowych, nanodruków, nanoproduktów ceramicznych i różnych samoorganizujących się struktur.

produkcyjnych i pomieszczeń o dużym natężeniu odorów. Właściwości fotokatalityczne nanopowłok metalicznych służą do utrzymania w sprawności filtrów klimatyzatorów oraz systemów i instalacji filtrowentylacyjnych w budynkach, schronach, szpitalach, szkołach itp.

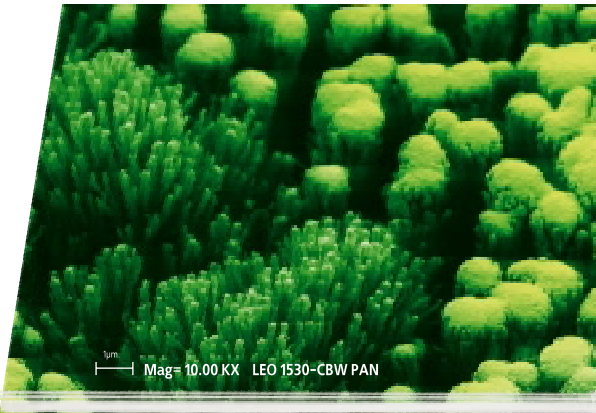
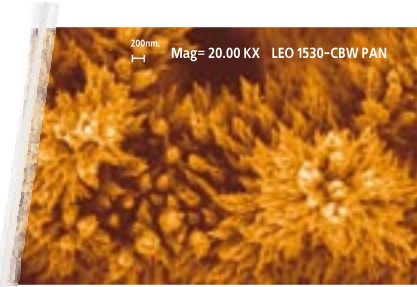
Oprócz wymienionych zalet i sposobów wykorzystania nanopowłok fotokatalitycznych, preparaty te mogą pełnić rolę środków wspomagających przy utrzymaniu w czystości odzieży osobistej, roboczej, umundurowania, pościeli, dywanów, tapet ściennych, wyposażenia kuchni, sprzętu AGD, sprzętu elektronicznego, pomieszczeń mieszkalnych itp.

• **Nanorurki** są „surowcem”, z którym wiąże się największe nadzieje wykorzystania go w elektronice i innych dziedzinach techniki. Materiały te promowane metalami (metale przejściowe, srebro) mogą być przewodnikami lub półprzewodnikami elektryczności, a więc mogą przewodzić prąd elek-

Nanorurki charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą. Rurki wielościennie MWNT (*Multiwall carbon nanotube*) osiągają wartości tego parametru w granicach 10 – 20 m²/g, a jednościennie SWNT (*Single wall carbon nanotube*) 100 – 200 m²/g. Mogą być zatem wykorzystywane jako materiały sorpcyjne, a z naniesieniami metalami (Cu, Ag, Cr) jako bardzo dobre adsorbenty do środków ochrony przed zanieczyszczeniami lotnymi.

Inne możliwości nanorurek to zbudowanie wysokopojemnych baterii i akumulatorów energii elektrycznej, w których nośniki ładunków będą magazynowane w anodach zbudowanych z pustych przestrzeni nanomateriałów.

Możliwość wypełnienia pustych przestrzeni w tych materiałach różnymi substancjami rokuje



tryczny w dowolnym lub tylko w jednym kierunku. Jest to uzależnione m.in. od kształtu nanorurek. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe oraz te, które pracują w temperaturze pokojowej znajdują zastosowanie w produkcji generatorów, silników elektrycznych, transformatorów, linii przesyłowych, a także do produkcji łożysk beztarcowych i przy eksploatacji lewitujących pociągów. Przypuszcza się, że nanorurki mogą odgrywać podobną rolę jak krzem w półprzewodnikach. Mogą być stosowane jako nowe miniaturowe diody lub tranzystory o rozmiarach dużo mniejszych od 200 nm. W przypadku tych ostatnich, w wyniku dużej gęstości upakowania aktywnych elementów, prowadzi to do znacznego przyspieszenia przepływu sygnałów oraz znaczącego wzrostu sprawności układów mikroelektronicznych.

Zdolność kurczenia się pod wpływem przyłożonego napięcia może być wykorzystana do tworzenia sztucznych, elastycznych, wytrzymałych i wydajnych form szkieletowych podobnych do mięśni.

Inne możliwości to wykorzystanie nanorurek jako dodatków polimerowego zwiększającego sprężystość powierzchni (ekranów) o rozdzielczości obrazu tysiące razy lepszej od najdoskonalszych układów ciekłokrystalicznych.

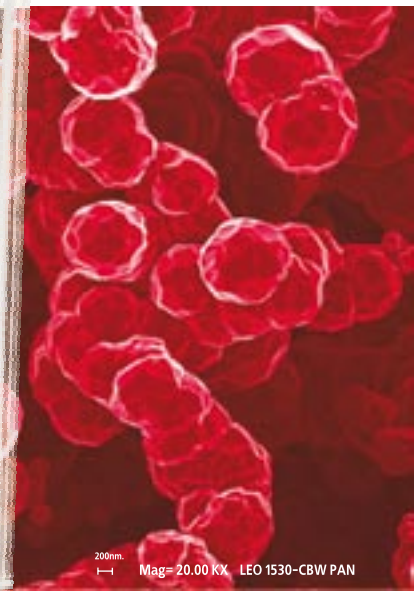
Wielkie znaczenie może mieć wykorzystanie nanorurek jako dodatku polimerowego zwiększającego elektrostatyczną przyczepność nakładanego materiału do podłoża. Właściwości te są już wykorzystywane w przemyśle samochodowym do pokrywania karoserii pojazdów lakierami nanopolimerowymi. Inne polimery fullerenowe, np. poliuretanowe mają niezwykle właściwości, m.in. wykazano, że w temperaturze 500 °C taki polimer traci tylko 2% swojej masy, a promowany różnymi związkami – morfoliną, piperydyną, metyloazirydyną tworzy nowe materiały o własnościach ferromagnetycznych. Odpowiednio modyfikowane są przewodnikami elektryczności, co pozwala eliminować dokuźliwie i niebezpieczne zjawisko gromadzenia się powierzchniowych ładunków elektrycznych.

Nanostruktury węglowodorne powstające w wyniku pirolizy ferrocenu w plazmie nierównowagowej

nadzieje na przechowywanie w nich wodoru o wysokim stopniu koncentracji tego gazu i ich wykorzystanie w lotach kosmicznych, w tym na Marsa, w silnikach pojazdów mechanicznych itp. Wykonane z nanorurek włókniwy są w stanie zgromadzić 20 dm³ wodoru w 1 g materiału. Jest to o tyle interesujące, że m.in. staje się opłacalna budowa pojazdów samochodowych napędzanych najczystszy ekologicznie paliwem, jakim jest ten pierwiastek.

Wykorzystanie nanomateriałów

Aplikacyjne badania z wykorzystaniem nanomateriałów i nanotechnologii w zapewnieniu człowiekowi bezpieczeństwa i higieny w środowisku pracy i nie tylko tam potwierdziły, że są one przebogatym źródłem surowców i dodatków do wytwarzania kompozycji materiałowych, które mogą być wykorzystane w produkcji przeróżnych tworzyw, preparatów, środków, a nawet przyrządów i urządzeń. Już projektuje się i produkuje materiały, o których ludziom się nie śniło. Są to kompozyty setki razy bardziej wytrzymałe od stali, odzież niezwykle lekka, odporna na udary i promieniowanie świetlne (odzież kuloodporna, odzież niepalna), chłonna i unieszkodliwiająca toksyczne dla organizmu gazy i ciecze oraz zakaźne mikroby. Są to materiały fototropowe, zmieniające zabarwienie w zależności od barwy środowiska. Są to również „wieczne” i niezniszczalne, samoreprodukujące się powierzchnie, w przypadku ich uszkodzenia. Znałe już wspomniane wyżej i aplikowane w medycynie nanokapsułki z „wielozionymi” w nich lekami, dawkanymi chorym w zależności od potrzeby, np. w przypadku cukrzycy w postaci insuliny wziewnej, nanokapsułki z witaminami lub innymi preparatami, które wykorzystuje się w kosmetyce, czy też leki naniesione na wewnętrzne powierzchnie soczewek kontaktowych, uwalniające się w miarę potrzeby, bez stosowania kropli



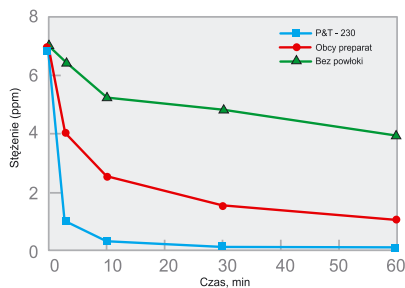
Wymienione tlenki metali i metale, np. ditlenek tytanu czy metaliczne srebro lub miedź, tworzą delikatne, lecz niebywale trwałe nanopowłoki fotokatalityczne, na powierzchni których zachodzą reakcje chemiczne z udziałem światła ultrafioletowego zdolne do usuwania zanieczyszczeń w obecności opadów atmosferycznych. Płaszczynami tymi mogą być znaki drogowe, ekrany dźwiękochłonne, klosze lamp, lustra drogowe, okna wystawowe, szklarnie, świetliki dachowe, elewacje ceramiczne i metalowe, tarasy, plandeki, markizy, powierzchnie system kolejowych i samochodowych, statków i jachtów, ogniw fotoelektrowoltaicznych itp. Powierzchnie pokryte nanopowłokami fotokatalitycznymi mają również właściwości bakteriostatyczne i dezodoryzacyjne, stąd szerokie stosowanie takich preparatów do pokrywania umywalk, wanien, zlewozmywaków, muszli klozetowych, powierzchni stołów, rolet, żaluzji, powlekania ścian palarni, szatni, wnętrza samochodów, sal szpitalnych, stołówek, hal

czy maści. Bardzo oczekiwaną formą preparatów leczniczych, możliwych do zastosowania w terapii, mogą być sztuczne włókna nerwowe, tak przydatne przy schorzeniach neurologicznych, np. przy leczeniu niedowładów rdzenia kręgowego. Przewiduje się także szybkie wdrożenie nanopreparatów do walki



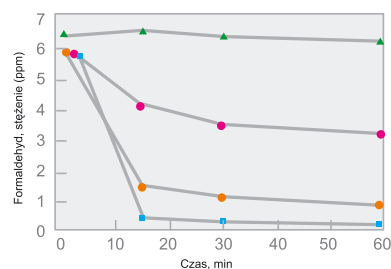
Rys. 2. Ekran akustyczny poliwęglanowy z powłoką fotokatalityczną o własnościach samooczyszczających [6]

Fig. 2. Acoustic polycarbon screens with a self-cleaning photocatalytic coat [6]

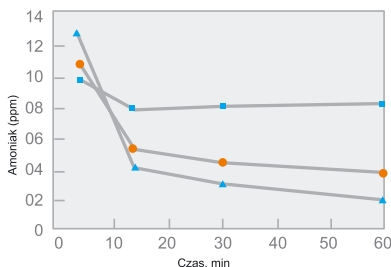


Rys. 3. Rozkład fotokatalityczny trimetyloaminy [6]

Fig. 3. Photocatalytic decomposition of trimethylamine [6]



▲ Plazma
● Węgiel aktywny/plazma
■ Filtr fotokatalityczny o formie plastra miodu/plazma
■ Filtr fotokatalityczny o formie plastra miodu/plazma/Ultraviolet



Rys. 4. Wyniki badań testowych usuwania odorów przez filtr fotokatalityczny [6]

Fig. 4. Effect of test investigation of effacement by photocatalytic filter the odours [6]

z nowotworami, wybiórczo niszczących komórki rakowe, bez szkody dla komórek zdrowych, a także preparatów pomagających w walce z AIDS.

Nowe możliwości zastosowania nanomateriałów w badaniach biomedycznych, wykorzystano m.in. przy wytworzeniu znaczników kontrastowych dla nieinwazyjnych zabiegów medycznych, przy tworzeniu ukierunkowanych nośników leków, a także namagnesowanych nanocząstek dołączanych do przeciwciał w celu obserwowania ich ruchu w różnych narządach. Te właściwości nanomateriałów pozwolą na wykorzystanie nanotechnologii w medycynie przy leczeniu choroby wieńcowej, chorób genetycznych i spowodowanych miążdżyczą.

Innymi formami wykorzystywanymi już w codziennej praktyce są materiały oparte na metalach, nanotlenkach metali i węgla. Jedna z koreańskich firm oferuje wiele produktów zawierających nanocząsteczki srebra, ditlenku tytanu oraz węgla [6]. Zdolności samoczyszczące i dezodoryzacyjne nanopowłok fotokatalitycznych firmy koreańskiej Nanopac zilustrowano na rysunkach 2., 3. i 4.

Aspekty zdrowotne nanomateriałów

Pierwsze kontakty ludzi z nanomateriałami wykazywały, że produkty te nie przedstawiają zagrożenia dla człowieka i zwierząt. Nie wywołują zmian chorobowych na skórze, w postaci odczynów alergicznych, podrażnień skóry i innych schorzeń dermatologicznych. Jednak dalsze badania prowadzone z większą ilością materiału mówią o szkodliwych skutkach nanomateriałów na żywe organizmy. Stwierdzono np. że fulereny C_{60} mogą być przyczyną uszkodzenia mózgu u ryb (okoni), co wskazuje na toksyczne działanie nanocząstek w środowisku wodnym. Stwierdzono także, że nanorurki węglowe przy wdychaniu mogą uszkodzić płuca, bowiem ich wielkość i struktura powodują, że nie zostają one całkowicie wydalone z organizmu. Przypuszcza się, że toksyczne właściwości fulerenów tkwią w ich elektrofilności, tj. zdolności wychwytywania elektronów z innych sąsiadujących cząstek i tworzeniu rodników, podejrzewanych o właściwości nowotworowe. Zjonizowane cząsteczki C_{60} występują jako składniki kopcących się płomieni, np. w płomieniu świecy. Ma to ważne znaczenie przy wykorzystywaniu nanomateriałów węglowych do oczyszczania powietrza, wody i osadów ściekowych, w systemach transportu leków oraz w ogniowcach paliwowych.

Wyjaśnieniem problemu negatywnych skutków oddziaływania nanomateriałów na człowieka i środowisko oraz oceną ryzyka tego oddziaływania podjęły się Stany Zjednoczone AP, tworząc program badawczy pt. *National Nanotechnology Initiative*. Wykonanie tego zamierzenia rozwiąże zagadnienie zachowania się nowych nanomateriałów i wyrobów z nanokomponentami w stosunku do człowieka i środowiska [7].

Od kilku lat nanomateriały są dostępne na rynku, mimo że ich pełne, potencjalne wykorzystanie nie jest jeszcze dobrze znane. Naukowcy amerykańscy ostrzegają, że nanotechnologie, pomimo ich wielkich perspektyw i nadziei na powstanie nowych zastosowań, nie są wolne od ryzyka zdrowotnego, powiązanego z wielkością cząsteczek, które mogą przez drogi oddechowe przenikać do innych komórek organizmu, akumulować się w nich i wywoływać różne schorzenia. Najbardziej narażonymi organami na te cząsteczki są mózg i krew [7-9].

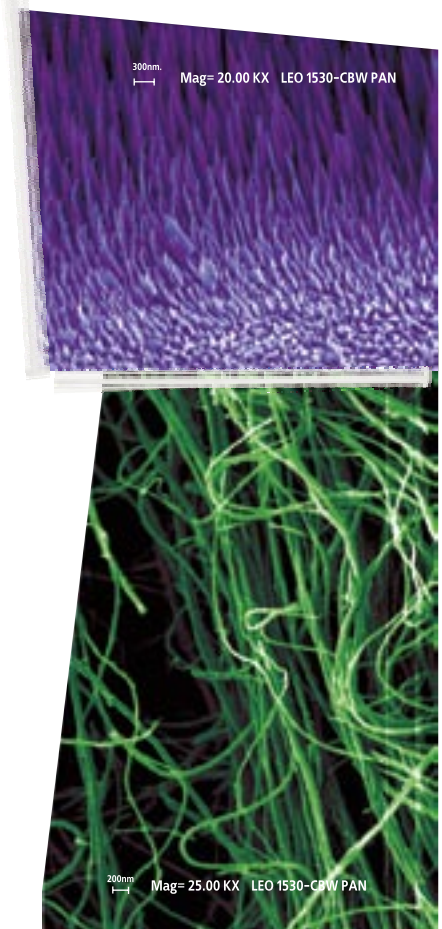
Podsumowanie

Nanotechnologie stwarzają możliwości zmiany warunków życia i pracy człowieka w skali i formie dotychczas niespotykanej. Trzeba jednak pamiętać także o negatywnych skutkach oddziaływania nanomateriałów na człowieka i środowisko.

Praktyczne zastosowanie nanomateriałów różnego pochodzenia, przedstawione skrótowo w tym artykule, jest przeogromne i nie do końca możliwe do zaprezentowania. Na dalsze odkrycia z tej dziedziny nauki przyjdzie nam jeszcze poczekać kilka lub kilkanaście lat.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Huczko A. Byszewski P. *Fulereny i nanorurki węglowe*. „Wiadomości Chemiczne”. 1998, 1-45 (numer specjalny)
- [2] Przygocki W., Włochowicz A. *Fulereny i nanorurki*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001
- [3] Gołębiowski J. *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/1, 15
- [4] *Badania nad nanomateriałami polimerowymi*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/7, 351
- [5] *Nanomateriały w przemyśle chemicznym*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/5, 255
- [6] <http://www.nanopac.pl>
- [7] *O zdrowotnych skutkach nanotechnologii*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/7, 354
- [8] *Obawy przed nanotechnologią*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/6, 307
- [9] *Nanorurki na cenzurowanym*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/1, 47



Ilustracje do artykułu: nanomateriały, źródło – Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego