



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Podręcznik akademicki współfinansowany ze środków Unii Europejskiej
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Program Operacyjny Kapitał Ludzki,
nr umowy UDA – POKL 04.01.01.-00-236/08
„Przygotowanie i realizacja kierunku inżynieria biomedyczna – studia międzywydziałowe”

KAMILA ŹELECHOWSKA

NANO TECHNO LOGIA

W CHEMII I MEDYCYNIE

GDAŃSK 2014

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Janusz T. Cieśliński

RECENZENT

Tadeusz Pałko

REDAKCJA JĘZYKOWA

Agnieszka Frankiewicz

PROJEKT OKŁADKI

Katarzyna Olszonowicz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Gdańskiej

Oferta wydawnicza Politechniki Gdańskiej jest dostępna pod adresem
<http://www.pg.edu.pl/wydawnictwo/katalog>
zamówienia prosimy kierować na adres wydaw@pg.gda.pl

Utwór nie może być powielany i rozpowszechniany, w jakiegokolwiek formie
i w jakiegokolwiek sposób, bez pisemnej zgody wydawcy

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej
Gdańsk 2014

ISBN 978-83-7348-545-7

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wydanie I. Ark. wyd. 6,9 ark. druku 6,25, 1053/817

Druk i oprawa: *EXPOL* P. Rybiński, J. Dąbek, Sp. Jawna
ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek, tel. 54 232 37 23

SPIS TREŚCI

1. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O NANOMATERIAŁACH	7
1.1. Podział nanomateriałów	7
1.2. Właściwości nanomateriałów	7
1.3. Wiązania w nanotechnologii	10
2. METODY OTRZYMYWANIA NANOSTRUKTUR	18
2.1. Rozdrabnianie i budowanie od podstaw	18
2.2. Reakcje chemiczne	19
3. NANOCZĄSTKI ZEROWYMIAROWE (0D)	21
3.1. Nanocząstki metaliczne	21
3.1.1. Chemiczne metody otrzymywania nanocząstek metalicznych	22
3.1.1.1. Redukcja w roztworze	22
3.1.1.2. Redukcja w mikroemulsji, czyli tzw. metoda odwróconych miceli	22
3.1.2. Metoda elektrochemiczna	23
3.1.3. Metoda fotochemiczna (wykorzystująca promieniowanie UV)	23
3.1.4. Metoda sonochemiczna	24
3.1.5. Metody biologiczne	24
3.1.6. Parametry wpływające na kształt i wielkość nanocząstek	25
3.1.7. Przykłady zastosowań nanocząstek metalicznych	28
3.2. Nanocząstki tlenków metali	31
3.2.1. Metody otrzymywania	31
3.2.1.1. Metoda zol–żel w rozpuszczalnikach niewodnych	34
3.2.2. Magnetyczne tlenki żelaza	34
3.2.3. Metody otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza	36
3.2.3.1. Zastosowanie nanocząstek magnetycznych	37
3.2.4. Półprzewodnikowe nanocząstki tlenków metali	38
3.2.4.1. Nanocząstki dwutlenku tytanu	38
3.2.4.2. Nanocząstki tlenku cynku	40
3.3. Kropki kwantowe	41
3.4. Nanocząstki ze związków organicznych	45
3.4.1. Nanocząstki polimerowe	45
3.4.2. Liposomy	47
3.4.3. Dendrymery	48
3.5. Fulereny	49
3.5.1. Reakcje uwodornienia	49
3.5.2. Utlenianie	50
3.5.3. Halogenofulereny	50
3.5.4. Cykloaddycja	51
3.5.5. Polifulereny	52

4. STRUKTURY 1D	53
4.1. Metody wytwarzania	54
4.1.1. Kontrolowany wzrost w fazie gazowej lub ciekłej	54
4.1.2. Synteza według szablonu	55
4.1.3. Samoorganizacja	56
4.2. Właściwości i zastosowanie struktur jednowymiarowych	58
4.3. Nanorurki węglowe	59
4.3.1. Chemia nanorurek	60
4.3.1.1. Modyfikacja na końcach i w miejscach defektów	61
4.3.1.2. Modyfikacja ścian bocznych	63
4.3.1.3. Modyfikacja niekowalencyjna	67
4.3.2. Metody charakteryzowania nanorurek	70
4.3.3. Wybrane zastosowania chemicznie modyfikowanych nanorurek węglowych	72
5. STRUKTURY 2D	74
5.1. Warstwy monomolekularne	74
5.1.1. Lipofilizacja i funkcjonalizacja powierzchni	74
5.1.2. Samoorganizacja	76
5.1.2.1. Tiole, sulfidy i disulfidy	77
5.1.2.2. Kwasy karboksylowe, aminy i alkohole	77
5.1.3. Osadzanie warstw monoatomowych (<i>Atomic Layer Deposition</i>)	77
5.1.4. Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett	78
5.1.4.1. Metoda Langmuira	78
5.1.4.2. Metoda Langmuira-Blodgett	80
5.2. Cienkie warstwy	83
5.2.1. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej	83
5.2.1.1. Prekursory	84
5.2.1.2. Podłoże	85
5.2.1.3. Reakcje	85
5.2.2. Elektrochemiczne osadzanie z fazy gazowej (EVD – <i>Electrochemical Vapour Deposition</i>)	87
5.2.3. Techniki epitaksji z wiązki molekularnej	88
5.2.4. Zastosowanie cienkich warstw	89
5.3. Grafen	90
5.3.1. Chemia grafenu	95
LITERATURA	96

PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O NANOMATERIAŁACH

1.1. Podział nanomateriałów

Nanomateriały to grupa materiałów o co najmniej jednym wymiarze nieprzekraczającym 100 nm. Podziału nanomateriałów można dokonać, stosując różne kryteria. Jednym z nich może być liczba wymiarów mierzonych w nanometrach [11, 35, 38].

Jeśli wszystkie wymiary struktury są rzędu od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, mówimy, że nanomateriał jest ograniczony w trzech wymiarach i ma strukturę typu zero-wymiarowego (w skrócie 0D – *zero-dimensional*), czyli przypomina punkt. Przykładami struktur 0D są nanocząstki koloidalne, fulereny, kropki kwantowe czy nanoskopowe wydzielenia węglkowe w stalach o wysokiej wytrzymałości.

Jeśli nanostruktura jest ograniczona w dwóch wymiarach (dwa wymiary są nanometryczne, jeden zaś większy), nazywamy ją strukturą jednowymiarową (1D) i można ją porównać do odcinka. Przykłady struktur 1D to nanorurki węglowe, nanowłókna polimerowe, metaliczne nanodruty, nanopręty półprzewodnikowe itp.

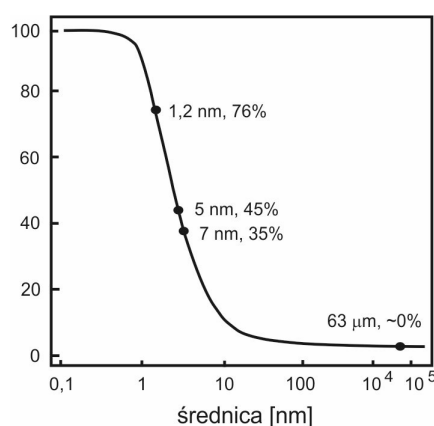
Jeśli tylko jeden z trzech wymiarów struktury jest ograniczony (jeden wymiar jest mierzony w nanometrach, a dwa pozostałe są większe), mamy do czynienia ze strukturą typu dwuwymiarowego (2D), która stanowi analogię do płaszczyzny. Do struktur 2D należą różnego rodzaju cienkie warstwy, a także warstwy monoatomowe i monomolekularne, np. alkanotioli na złocie czy związków amfifilowych na powierzchni wody.

W niniejszym skrypcie nanostruktury zostaną omówione w odniesieniu do kryterium liczby wymiarów nanometrycznych oraz kryterium składu chemicznego (nanostruktury metaliczne, półprzewodnikowe, ceramiczne, polimerowe, węglowe).

1.2. Właściwości nanomateriałów

Właściwości materiałów makroskopowych wynikają z łącznego efektu oddziaływań ogromnej liczby cząstek; są uwarunkowane rodzajem tych cząstek (tj. atomów, jonów, cząsteczek itp.) oraz ich wzajemnymi współzależnościami. W przypadku obiektów makroskopowych liczba cząstek na powierzchni jest mała w porównaniu z liczbą cząstek w objętości. Chociaż dla materiałów stałych właściwości powierzchniowe mogą się różnić od właściwości objętościowych tego materiału, wypadkowe wielkości charakteryzujące dany materiał (np. gęstość, twardość, kolor, przewodnictwo cieplne i elektryczne) są wynikiem struktury i oddziaływań głównie w objętości materiału. Sytuacja jest inna w przypadku

nanostruktur. Stosunek powierzchni do objętości (S/V) oraz powierzchnia właściwa [m^2/g] układu są odwrotnie proporcjonalne do wielkości cząstek. Obie te wielkości znacznie się zwiększają dla cząstek o wymiarach mniejszych niż 100 nm. Na przykład, kuliste cząstki o średnicy 2 nm i typowej gęstości mogą się odznaczać powierzchnią właściwą rzędu $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Atomy znajdujące się na powierzchni mają inną liczbę najbliższych „sąsiadów” niż atomy w głębi materiału. W przypadku nanocząstek duża liczba atomów jest zlokalizowana albo na powierzchni, albo w jej pobliżu. W cząstce o wielkości 100 nm atomy powierzchniowe stanowią kilka procent wszystkich atomów, w cząstce o wielkości kilku nanometrów około 30–50% atomów to atomy powierzchniowe. W związku z tym właściwości nanomateriałów w większym stopniu determinują cząstki znajdujące się na ich powierzchni [10].



Rys. 1.1. Zmiana procentowej zawartości atomów powierzchniowych wraz ze zmniejszaniem się wymiarów klastera palladu [51]

Na rys. 1.1 pokazano, jak zmienia się procentowy udział atomów powierzchniowych w zależności od wielkości klasterek palladu. W przypadku klasterek o wymiarach 1 nm aż około 80% atomów znajduje się na powierzchni. Przy rozmiarach kilku nanometrów około połowa to atomy powierzchniowe, a dla rozmiarów rzędu kilkuset nanometrów procentowy udział atomów powierzchniowych zbliża się do zera [51]. Z kolei w 20 nm klastercie Ni, który jest tworzony przez 923 atomy, atomy powierzchniowe stanowią około 39% wszystkich atomów.

Interesującym przypadkiem są warstwy monomolekularne, które zostaną szczegółowo opisane w rozdziale poświęconym strukturom 2D. Warstwy monomolekularne to nanostruktury, które są zbudowane z pojedynczej warstwy cząstek, czyli w 100% składają się z cząstek powierzchniowych.

Ze zmniejszaniem się rozmiaru właściwości materiału ulegają zmianie również ze względu na to, że zmniejsza się liczba wiązań chemicznych. W związku z tym nie można zaniedbywać żadnego z występujących oddziaływań, ponieważ każde poszczególne wiązanie w istotny sposób wpływa na właściwości materiału. Poszczególne wiązanie lub pojedyncze cząstki często determinują właściwości i funkcjonowanie nanostruktury.

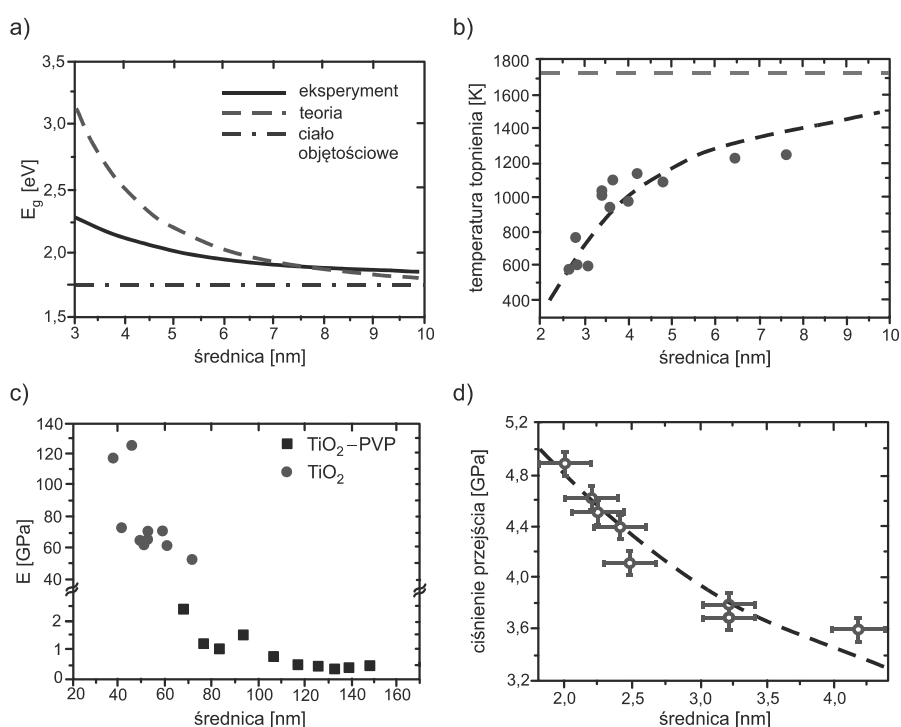
Rozdrobnienie materiału powoduje zmianę jego właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych.

Najbardziej widoczną zmianą jest zmiana barwy, np. koloidalne roztwory nanocząstek złota są czerwone i wraz ze zwiększaniem rozmiaru cząstek zmieniają kolor na żółty.

W przypadku nanocząstek półprzewodzących obserwuje się zwiększenie przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia, co powoduje w szczególności przesunięcie maksimum emisji w kierunku krótszych fal. Zmiana właściwości optoelektrycznych nanocząstek powoduje, że znajdują one zastosowanie jako fotokatalizatory, jako elementy ogniw fotowoltaicznych, diod elektroluminescencyjnych, laserów, a także jako materiały stosowane w diagnostyce medycznej itd.

Zmieniać mogą się także właściwości magnetyczne materiałów. Popularne magnetyczne tlenki żelaza: magnetyt (Fe_3O_4) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wykazują szczególne właściwości superparamagnetyczne, jeżeli ich cząstki są bardzo małe, rzędu nanometrów.

Na rys. 1.2 pokazano zmiany wybranych wielkości fizycznych i mechanicznych wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru danego materiału.



Rys. 1.2. Zależność wybranych parametrów materiałowych od rozmiarów cząstek: a) przerwa energetyczna CdSe; b) temperatura topnienia CdSe; c) moduł Younga nanowłókien TiO_2 oraz kompozytów TiO_2 -PVP (poliwinylpirolidon); d) ciśnienie przejścia pomiędzy strukturami typu wurcytu i typu NaCl dla CdSe. Zaadaptowano za zgodą z [40, 58]. Copyright (2014) Elsevier

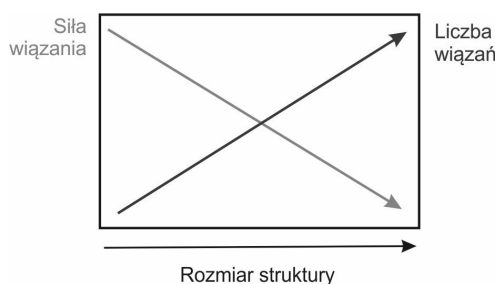
Zmiany właściwości chemicznych nanostruktur w stosunku do tych, jakie charakteryzują strukturę o większych rozmiarach, w której skład wchodzi te same atomy czy cząstki, wynikają bezpośrednio ze zmian w strukturze elektronowej układu. Dla małych klastrów atomów potencjał jonizacji, czyli energia potrzebna do usunięcia z materiału elektronu, jest zazwyczaj wyższy. Potencjał jonizacji wpływa na reaktywność układu i może się zmieniać w zależności od jego wielkości. Nanocząstki mogą wykazywać inne właściwości katalityczne niż ich makroskopowe odpowiedniki. Okazuje się, że katalizatory oparte na układach nanometrycznych zwiększają szybkość, selektywność oraz wydajność reakcji chemicznych, zmniejszając przy

tym ilość produktów ubocznych. Co więcej, same nanocząstki mogą ulegać reakcjom, których nie obserwuje się w odniesieniu do układów makroskopowych.

1.3. Wiązania w nanotechnologii

Atomy mogą osiągać trwałą konfigurację elektronową poprzez oddawanie, przyłączenie oraz uwspólnianie elektronów. W związku z tym można wyróżnić trzy podstawowe typy silnych wiązań chemicznych: jonowe, kowalencyjne i metaliczne. Należy podkreślić, że wymienione typy wiązań stanowią wyidealizowane przypadki graniczne. W rzeczywistości, w większości substancji wiązania mają charakter pośredni, z tym że jeden typ wiązania dominuje.

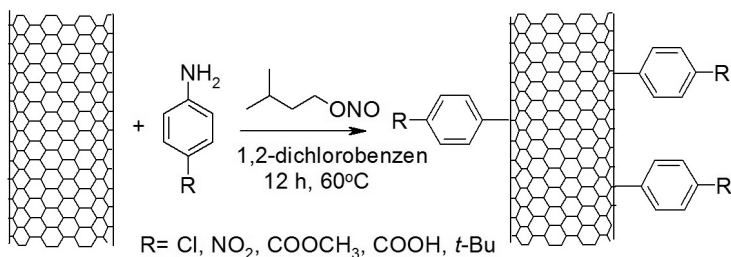
Na rys. 1.3 pokazano zależność między rozmiarem struktury a siłą i liczbą wiązań w niej występujących. W przeciwieństwie do klasycznej syntezy chemicznej, gdzie trwałe wiązania kowalencyjne odgrywają kluczową rolę, w przypadku nanostruktur równie istotne są oddziaływania średnie i słabe. Znaczenie słabych wiązań zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości agregatów, co obserwujemy w naturze (np. struktura białek, DNA).



Rys. 1.3. Zależność między rozmiarem struktury a siłą i liczbą wiązań w niej występujących

Wiązanie kowalencyjne polega na uwspólnianiu przez dwa atomy pary elektronów. Najprostszym przykładem cząsteczki kowalencyjnej jest cząsteczka wodoru: H_2 . Diament czy kryształ kwarcu to przykłady kowalencyjnych ciał stałych, z których również można wytworzyć nanomateriały, np. cienkie warstwy. Inne nanoskopowe struktury kowalencyjne to np. dendrymery, fulereny, nanorurki węglowe itd.

Co więcej, nanorurki węglowe poddaje się chemicznej modyfikacji, wytwarzając m.in. kowalencyjne wiązanie węgiel–węgiel. Przykład tego typu reakcji znajduje się na rys. 1.4.

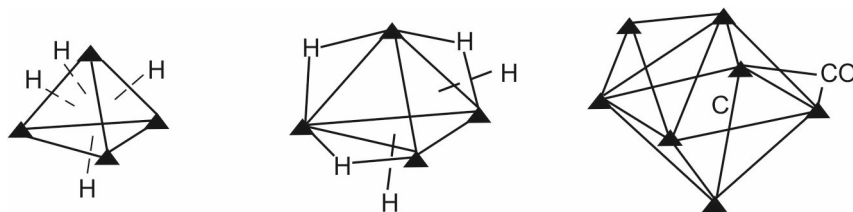


Rys. 1.4. Wolnorodnikowa modyfikacja nanorurek węglowych prowadząca do wytworzenia kowalencyjnego wiązania węgiel–węgiel

Wiązanie kowalencyjne jest również wytwarzane pomiędzy nośnikiem i substancją aktywną, np. do polimeru przyłącza się kowalencyjnie lek.

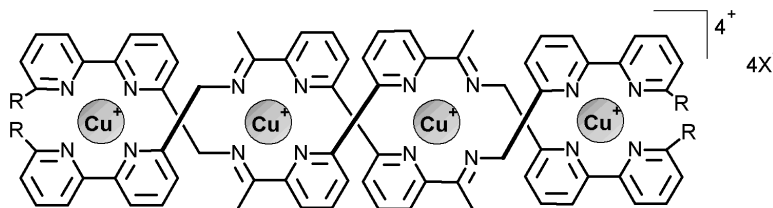
Wiązanie jonowe jest uwarunkowane całkowitym przejściem jednego lub większej liczby elektronów z jednego atomu na drugi. Wiązanie jonowe powstaje w wyniku reakcji pierwiastków elektrododatnich z pierwiastkami elektroujemnymi. Przykładem nanostruktur z wiązaniem jonowym są nanocząstki dwutlenku tytanu, mające zastosowanie np. jako katalizatory lub elementy ogniw fotowoltaicznych.

Jeśli substancja jest zbudowana z atomów, które mają jeden lub najwyżej dwa elektrony walencyjne, wówczas elektrony te, będąc słabo związane z poszczególnymi atomami, tworzą chmurę ładunku ujemnego wokół dodatnio naładowanych jonów. Takie rozdzielone ładunki przyciągają się, utrzymując ciało stałe w całości. Wiązanie to nosi nazwę **wiązania metalicznego**. Typowymi przykładami są kryształy miedzi, srebra i złota, a także innych metali. Wysoka przewodność elektryczna metali wiąże się właśnie z istnieniem swobodnych lub prawie swobodnych elektronów. Wiązanie metaliczne występuje nie tylko w metalach i stopach, lecz również w innych typach związków, np. w borkach, węglkach, azotkach i wodorkach pierwiastków przejściowych, w klastrach związków metali przejściowych i boru oraz w karbonyłkach metali zawierających wiązanie metal–metal (rys. 1.5).



Rys. 1.5. Przykłady karbonyłków metali. Trójkąt oznacza $\text{Re}(\text{CO})_3$

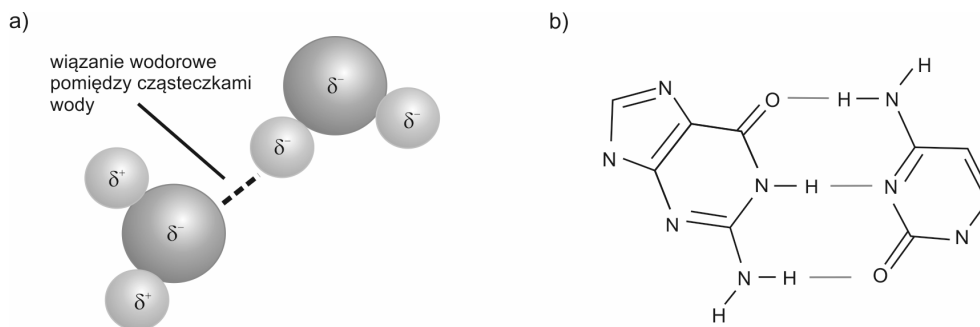
Wiązanie koordynacyjne to rodzaj wiązania chemicznego, którego istotę stanowi uwspólnianie pary elektronowej między dwoma atomami, przy czym oba te elektrony pochodzą od jednego atomu. Trwałość wiązań koordynacyjnych leży pomiędzy silnymi wiązaniami kowalencyjnymi a słabymi wiązaniami wodorowymi. Wiązania koordynacyjne są wykorzystywane w syntezie katenanów i rotaksanów bądź jako wiązania ukierunkowujące tworzenie nanostruktur typu 1D itp. [21]. Przykładowa struktura typu 1D została pokazana na rys. 1.6.



Rys. 1.6. Nanostruktura typu 1D utworzona w wyniku wielokrotnego występowania wiązań koordynacyjnych, za [21]

Wiązanie wodorowe (mostek wodorowy) to rodzaj słabego oddziaływania chemicznego polegającego na przyciąganiu elektrostatycznym między atomem wodoru i atomem nukleofilowym zawierającym wolne pary elektronów. Jest to możliwe wtedy, gdy wodór

jest połączony wiązaniem kowalencyjnym z innym atomem o dużej elektroujemności (np. tlenem) i w ten sposób uzyskuje nadmiar ładunku dodatniego. W wyniku tego oddziaływania pierwotne, kowalencyjne wiązanie między wodorem a innym atomem ulega częściowemu osłabieniu, powstaje zaś nowe, bardzo słabe (rys. 1.7). Donorami wodoru mogą być grupy wodorotlenowe, aminowe i tiolowe, jego akceptorami są zaś zwykle atomy tlenu, siarki, azotu, choć mogą to być ogólnie wszystkie atomy niemetalu.

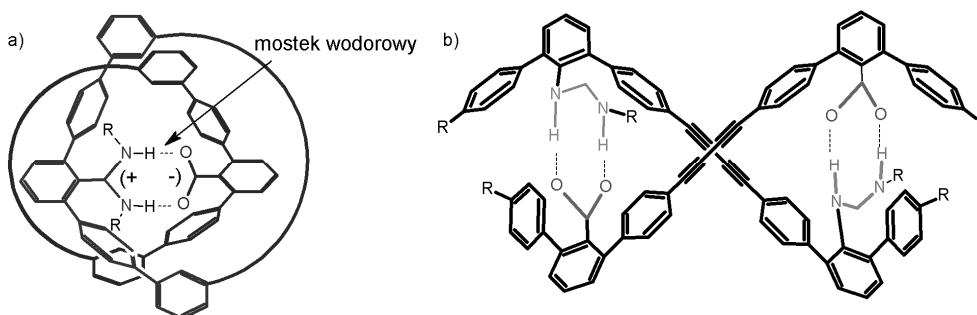


Rys. 1.7. Przykłady wiązań wodorowych:
a) między cząsteczkami wody; b) między guaniną i cytozyną

Istotną cechą wiązań wodorowych jest ich kierunkowość. Najsilniejsze oddziaływanie ma miejsce wtedy, gdy trzy uczestniczące w wiązaniu atomy (donor, wodor i akceptor) leżą na jednej linii.

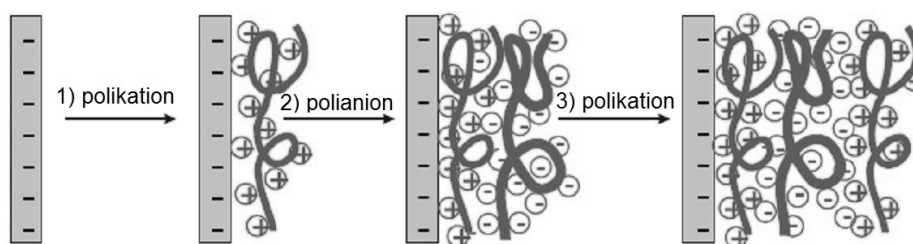
Wiązania wodorowe są silniejsze w przypadku, gdy łączące się cząsteczki zostały rozpuszczone w niepolarnym rozpuszczalniku. W roztworach o wysokiej polarności oddziaływania są słabsze, ponieważ często pojawiają się wiązania pomiędzy substancją rozpuszczoną a polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Jest to wykorzystywane między innymi przy konstrukcji nośników leków. Wprowadzenie nośnika z przyłączonymi wiązaniami wodorowymi cząsteczkami leku do wodnego środowiska organizmu żywego powoduje zerwanie wiązań wodorowych i uwolnienie leku.

Wiązania wodorowe nie tylko wpływają na temperaturę wrzenia i rozpuszczalność związków, lecz także odgrywają zasadniczą rolę przy tworzeniu trójwymiarowych struktur makrocząsteczek, takich jak białka i kwasy nukleinowe. Są powszechnie wykorzystywane przy konstrukcji różnego typu nanostruktur organicznych (rys. 1.8).



Rys. 1.8. Struktura katenanu z mostkiem wodorowym (a), za [49];
struktura typu 1D utworzona w wyniku wielokrotnego występowania wiązań wodorowych (b), za [33]

Oddziaływania jon–jon (kulombowskie lub elektrostatyczne) zachodzą między dwiema różnoimiennie naładowanymi cząsteczkami – od wiązań jonowych różni je to, że ładunek w oddziałujących ze sobą cząsteczkach nie jest skoncentrowany na jednym atomie, lecz zdelokalizowany na kilku lub kilkunastu atomach. Oddziaływania typu jon–jon są wykorzystywane do tworzenia cienkich warstw, np. z polimerów, gdzie na przemian nanosi się warstwę polikationu i polianionu (rys. 1.9). Metodą tą można wytwarzać nanokapsułki dla substancji leczniczych.

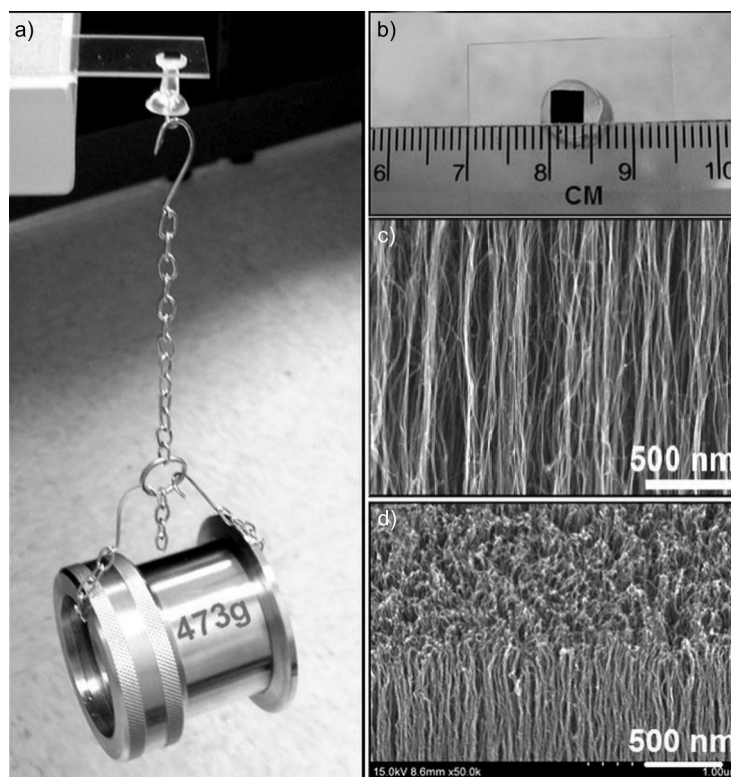


Rys. 1.9. Tworzenie cienkich warstw z wykorzystaniem oddziaływań polianion–polikation

Oddziaływania trwały dipol–trwały dipol tworzą się między cząsteczkami posiadającymi trwale momenty dipolowe. Cząsteczki takie mają w jednych miejscach nadmiar ładunku ujemnego, w innych zaś jego niedomiar. Oddziałują one ze sobą tak jak jony, tyle że oddziaływanie to jest słabsze, gdyż w grę wchodzi cząstkowe, a nie całkowite ładunki elektryczne, a ponadto przyciąganiu pomiędzy ładunkami różnoimiennymi towarzyszy zawsze odpychanie pomiędzy ładunkami jednoimiennymi.

Oddziaływania (siły) van der Waalsa powodują słabe wzajemne przyciąganie wszystkich cząsteczek. Siły te są wynikiem wzajemnego oddziaływania jąder i elektronów w cząsteczce i mają znaczenie tylko wtedy, gdy cząsteczki znajdują się bardzo blisko siebie, tak że prawie się stykają. Mimo że siły te występują przez bardzo krótki czas (rzędu 10^{-9} s) i są bardzo słabe (około 1 kcal/mol), sumując się, wywołują efekty o dużym znaczeniu biologicznym i chemicznym. Oddziaływania van der Waalsa odpowiadają na przykład za przyciąganie się cząsteczek niepolarnych cieczy, powodują skraplanie się gazów szlachetnych i chlorowców w dostatecznie niskich temperaturach.

Chrząższe, muchy, pająki i gekony mogą się poruszać po pionowych powierzchniach, przytwierdzając się do podłoża za pomocą włosków pokrywających ich odnóży. Włoski te oddziałują z powierzchnią kontaktu poprzez siły van der Waalsa. Im cięższe zwierzę, tym mniejsze i liczniejsze muszą być włoski, aby sumaryczne siły van der Waalsa były w stanie pokonać grawitację. Na jednym z palców gekona znajduje się około miliarda małych włosków o rozmiarze około 200 nm. Nanometrowy rozmiar włókna powoduje, że łapka gekona „klei” się dobrze zarówno do gładkich, jak i chropowatych powierzchni. Kształt włókien jest również istotny – końcówki włosków w kształcie łopatki zapewniają szczególnie dobrą przyczepność. Ta cecha gekona stała się inspiracją dla naukowców, którzy starają się wytworzyć materiał o przyczepności podobnej do jego odnóży, wykorzystując do tego celu między innymi nanorurki węglowe. Na rys. 1.10 pokazano odnoże gekona w powiększeniu oraz uporządkowaną strukturę, tzw. szczotkę, z nanorurek, która wykazuje właściwości przyczepne nawet 10-krotnie lepsze niż te, które zainspirowały twórców.

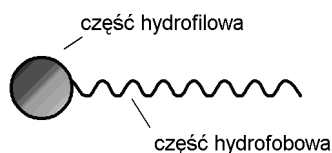


Rys. 1.10. Przylepiec z nanorurek utrzymujący około 0,5-kilogramowy ciężarek (a); przylepiec i jego orientacyjne wymiary (b); obrazy z mikroskopu elektronowego pokazujące las nanorurek z różnej perspektywy (c–d). Zaadaptowane za zgodą z [57].
Copyright 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Oddziaływania hydrofobowe. Cząsteczki niepolarne nie zawierają spolaryzowanych wiązań ani atomów – powoduje to, że są one nierozpuszczalne w wodzie. Właściwość tę nazywa się hydrofobowością. Hydrofobowe mogą być również fragmenty cząsteczek. Niektóre molekuły organiczne składają się z dwóch części różniących się powinowactwem do rozpuszczalników. Jedna część cząsteczki ma wysokie powinowactwo w stosunku do rozpuszczalników polarnych, takich jak woda, i jest nazywana częścią hydrofilową. Część molekuły (najczęściej łańcuch węglowodorowy) mająca powinowactwo do niepolarnych rozpuszczalników, takich jak np. węglowodory, jest określana jako hydrofobowa. Cząsteczki zawierające zarówno grupy hydrofilowe, jak i hydrofobowe nazywa się cząsteczkami amfifilowymi (rys. 1.11). Obecność cząsteczek amfifilowych na swobodnej powierzchni wody obniża napięcie powierzchniowe, dlatego też substancje te są nazywane związkami powierzchniowo czynnymi (ZPC).

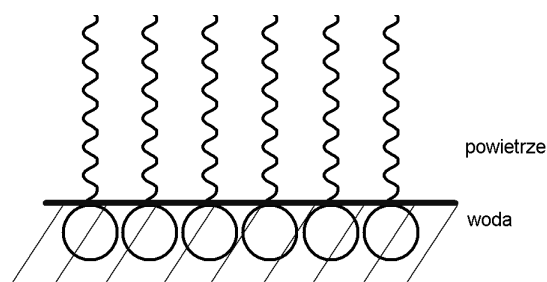
Cząsteczki amfifilowe charakteryzują się szczególnym zachowaniem w obecności wody. Polarna część molekuły wykazuje powinowactwo do wody i jest silnie solwatowana przez jej cząsteczki. Z kolei niepolarny fragment molekuły nie wykazuje takiego powinowactwa, dlatego też cząsteczki wody jej unikają. Siły wywołujące to zjawisko są nazywane oddziaływaniami hydrofobowymi. Nie są to wiązania w ścisłym tego słowa znaczeniu, gdyż łączenie się fragmentów hydrofobowych jest zjawiskiem wtórnym, wywołanym „nie-

chęcią” do cząsteczek wody. Źródłem energii oddziaływań hydrofobowych jest niechęć cząsteczek wody do zwiększenia stopnia organizacji. Przyciągające oddziaływania części hydrofilowej oraz odpychające hydrofobowej z wodą powodują porządkowanie się cząsteczek ZPC w określone struktury.



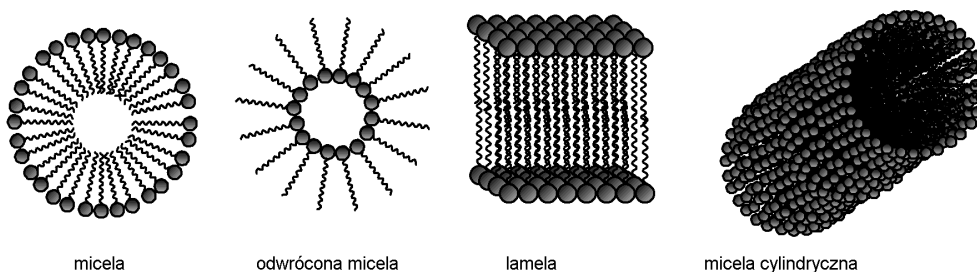
Rys. 1.11. Budowa cząsteczki amfifilowej

Jedną z możliwych struktur są monomolekularne warstwy tworzące się na swobodnej powierzchni wody. W związku z przyciągającym oddziaływaniem części hydrofilowej z wodą cząsteczki są porządkowane w ten sposób, że część hydrofilowa jest skierowana w kierunku wody, natomiast część hydrofobowa – w kierunku fazy gazowej (powietrza) (rys. 1.12).



Rys. 1.12. Schemat monomolekularnej warstwy cząsteczek amfifilowych na swobodnej powierzchni wody

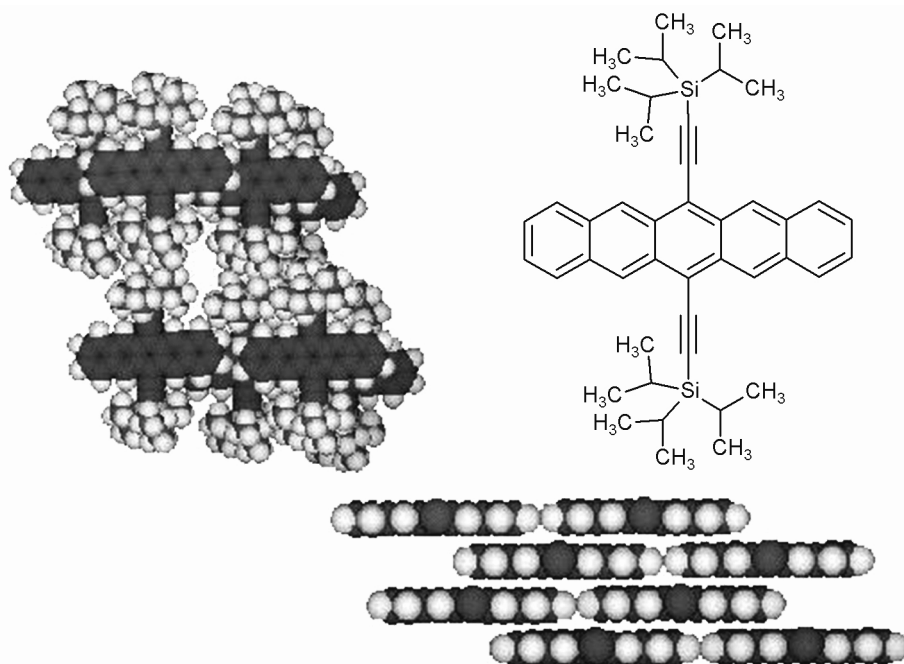
Inną możliwą strukturą tworzącą się z cząsteczek amfifilowych w wodzie są micelle. Są to agregaty cząsteczek uporządkowanych w ten sposób, że części hydrofobowe tworzą rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe są zwrócone w kierunku fazy wodnej. Dzięki temu wewnątrz miceli jest hydrofobowe, natomiast jej powierzchnia zewnętrzna jest hydrofilowa. Micelle mogą mieć różne kształty – najczęściej spotyka się micelle sferyczne, elipsoidalne i cylindryczne, liposomy oraz twory dwuwymiarowe, tzw. lamelle (rys. 1.13).



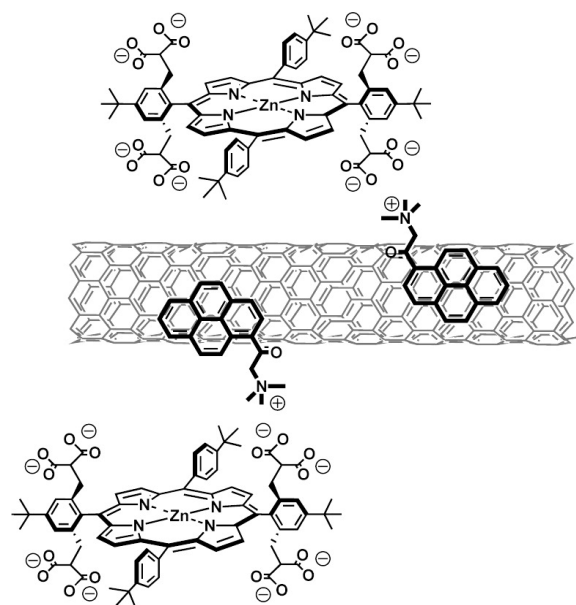
Rys. 1.13. Przykłady agregatów związków amfifilowych

Tworzenie miceli ma duże znaczenie przemysłowe, gdyż umożliwia przeprowadzenie związków hydrofobowych do roztworów wodnych. Z tego też względu związki tworzące micelle znajdują zastosowanie jako detergenty, nośniki leków itp. W nanotechnologii związki powierzchniowo czynne są stosowane jako substancje pomocnicze w reakcjach otrzymywania m.in. nanocząstek metalicznych, do otrzymywania warstw monomolekularnych oraz do otrzymywania grafenu metodami rozpuszczalnikowymi.

Oddziaływania π - π . Związki aromatyczne ustawione płasko jeden na drugim (np. jak monety w tubie) ulegają stabilizacji na skutek występowania oddziaływań typu π - π (rys. 1.14). Istnieje wiele teorii tłumaczących to zjawisko. Jedną z nich jest nierównomierne rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczkach z wiązaniami typu π . Wówczas niektóre atomy zyskują ładunek ujemny, inne natomiast – dodatni. Cząsteczki układają się jedna na drugiej w taki sposób, aby między atomami obdarzonymi różnoimiennymi ładunkami występowało jak najsilniejsze przyciąganie. Więcej informacji dotyczących tego zagadnienia można znaleźć w [31]. Oddziaływanie π - π jest wykorzystywane m.in. do niekowalencyjnej modyfikacji nanorurek węglowych pochodnymi pirenu (rys. 1.15). Dzięki takiemu postępowaniu możliwe jest wprowadzenie grup funkcyjnych do materiału, natomiast struktura nanorurki nie ulega zniszczeniu.



Rys. 1.14. Struktura utworzona przez pochodną pentacenu na skutek oddziaływań π - π [89]



Rys. 1.15. Pochodna pirenu zakotwiczona na nanorurce węglowej oddziaływaniami π - π .
Zaadaptowane za zgodą z [19]. Copyright 2006, American Chemical Society

METODY OTRZYMYWANIA NANOSTRUKTUR

Uważa się, że gwałtowny rozwój nanotechnologii w ciągu ostatnich 20 lat jest związany z rozwojem fizyki, a dokładniej – z udoskonaleniem metod mikroskopowych, pozwalających zobaczyć, to, co do tej pory było „niewidzialne”. Rzeczywiście, możliwość spotkania się „oko w oko” z nanostrukturą jest interesująca i motywująca do prowadzenia badań, a dzięki mikroskopom elektronowym każdy „zwykły” naukowiec może obejrzeć efekt swojej pracy.

Oprócz metod mikroskopowych dzisiejszy chemik ma do dyspozycji wiele innych metod badawczych, jak np. spektrometria mas czy badania wykorzystujące promieniowanie X, które w znacznym stopniu ułatwiają mu prace badawcze nad nanomateriałami.

Nie należy jednak zapominać, że wytwarzanie materiałów, również tych nanometrycznych o ściśle określonej strukturze, zaczyna się w laboratorium chemicznym.

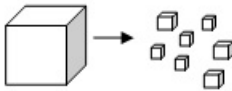
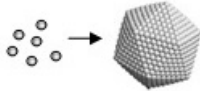
Chemia jest nauką zajmującą się otrzymywaniem związków chemicznych i badaniem ich reaktywności. Każdy związek chemiczny składa się z atomów, zatem każda nanostruktura także składa się z atomów bądź połączeń atomów, czyli cząsteczek. Zatem naukę, która zajmuje się otrzymywaniem i badaniem właściwości chemicznych nanostruktur, nazywamy nanochemią lub chemią nanomateriałów. Nanochemia czerpie z osiągnięć chemii organicznej i nieorganicznej oraz – jak wspomniano we wstępie – z osiągnięć fizyki.

2.1. Rozdrabnianie i budowanie od podstaw

Najogólniejszy podział metod wytwarzania nanomateriałów obejmuje metodę budowania od podstaw (tzw. *bottom-up*, czyli z dołu do góry) oraz metodę rozdrabniania (tzw. *top-down*, czyli z góry na dół). W pierwszej z nich wykorzystuje się atomy, molekuly czy nawet małe nanocząstki do wytworzenia nanostruktur, które otrzymuje się na drodze syntezy chemicznej lub kontrolowanego osadzania i wzrostu. Metody budowania od podstaw są często opisywane w literaturze dotyczącej nanomateriałów i sposobów ich otrzymywania jako nowatorskie podejście, w rzeczywistości jednak znano je i stosowano dużo wcześniej. Przykładem jest chociażby otrzymywanie koloidów czy nanoszenie cienkich warstw metalicznych na elementy elektroniczne.

Z kolei druga z metod (*top-down*) polega na podziale materiału makroskopowego na mniejsze fragmenty i obejmuje praktycznie wszystkie metody przetwarzania ciał stałych.

Obydwa podejścia są stosowane do otrzymywania nanostruktur na dużą skalę. Każde z nich ma wady i ograniczenia. W przypadku podejścia *top-down* największym ograniczeniem jest niedoskonałość powierzchni materiału. Wiadomo, że typowe techniki *top-down*, takie jak litografia, mogą powodować znaczne uszkodzenia sieci krystalicznej, zwiększając liczbę defektów w strukturze. Defekty pojawiają się głównie na powierzchni, jednak biorąc pod uwagę stosunek warstwy powierzchniowej do objętości nanomateriału, ich wpływ na właściwości fizyczne i chemiczne jest istotny. Poniżej podano przykłady obydwu rodzajów metod wytwarzania. Większość metod budowania od podstaw została dokładniej omówiona w dalszej części skryptu.

Metody podziału materiałów	Metody budowania od podstaw
 <ul style="list-style-type: none"> – mielenie – litografia – obróbka laserowa 	 <ul style="list-style-type: none"> – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) – epitaksja z wiązki molekularnej – metody zol-żel – osadzanie elektrolityczne – synteza chemiczna i samoorganizacja

2.2. Reakcje chemiczne

Ze względu na stan skupienia reagentów reakcje chemiczne możemy podzielić na trzy grupy:

- reakcje w ciele stałym;
- reakcje w fazie ciekłej;
- reakcje w fazie gazowej.

W czasie prowadzenia reakcji w ciele stałym dyfuzja reagentów zachodzi powoli. W celu zwiększenia dyfuzji reakcje z reguły prowadzi się w wysokiej temperaturze. W kontekście otrzymywania nanostruktur wysokie temperatury są niekorzystne, ponieważ sprzyjają powstawaniu dużych kryształów.

Drugim obok dyfuzji istotnym parametrem jest powierzchnia właściwa stałych reagentów. Im bardziej rozdrobniony materiał, tym większy kontakt między reagentami i tym szybciej zachodzi reakcja. Na powierzchni reagentów mogą się osadzać produkty powstałe w reakcji, blokując kontakt między reagentami i spowalniając lub całkowicie zatrzymując bieg reakcji chemicznej. Aby temu zapobiec, stałe reagenty intensywnie się miesza i uciera – ręcznie lub w różnego typu młynach.

Przykładem reakcji otrzymywania nanocząstek prowadzonej w ciele stałym jest reakcja otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza, która polega na mieleniu i ucieraniu chlorków żelaza z wodorotlenkiem potasu, w atmosferze tlenu.

W fazie ciekłej i gazowej dyfuzja reagentów zachodzi znacznie szybciej, nie ma więc konieczności stosowania podwyższonych temperatur, co zapobiega rozrostowi kryształów. Reakcja w fazie ciekłej może zachodzić bez udziału rozpuszczalnika albo w rozpuszczalniku. W reakcji prowadzonej bezrozpuszczalnikowo wszystkie reagenty mogą być ciekłe lub jeden bądź więcej reagentów rozpuszcza pozostałe składniki mieszaniny reakcyjnej.

Rozpuszczalnikiem w reakcji może być woda lub rozpuszczalnik niewodny. W wodzie mogą zachodzić reakcje typu kwas–zasada, reakcje strącania i reakcje utleniania–redukcji (redoks).

W przypadku syntezy nanostruktur należy zwrócić szczególną uwagę na czystość reagentów i rozpuszczalników, gdyż nawet śladowe ilości zanieczyszczeń mogą się przyczynić do powstania defektów, zmieniających właściwości nanostruktury.

NANOCZĄSTKI ZEROWYMIAROWE (0D)

3.1. Nanocząstki metaliczne

Synteza, właściwości i potencjalne zastosowania nanocząstek metalicznych stanowią jeden z głównych nurtów badań z zakresu nanotechnologii. Najbardziej znane są nanocząstki srebra i złota. Wykazują one między innymi właściwość bakteriobójczą. Na rynku jest dostępnych wiele preparatów zawierających nanocząstki srebra, które mogą być stosowane np. do dezynfekcji ran. Preparatom zawierającym nanocząstki złota przypisuje się działanie przeciwnowotworowe i regenerujące tkanki, np. po oparzeniach. Inne otrzymywane nanocząstki metaliczne to m.in. nanocząstki miedzi, platyny, rodu, palladu, żelaza, kobaltu, a także nanocząstki mieszane, np. stopy Ag–Au, Fe–Cu, Co–Cu i inne.

Do zastosowań komercyjnych nanocząstki metaliczne (dotyczy to również nanocząstek z innych materiałów):

- powinny się charakteryzować małym rozrzutem wymiarów (najlepiej, gdyby wymiary były równe i takie same dla wszystkich nanocząstek w próbce);
- powinny mieć taki sam kształt (w zależności od metody otrzymywania mogą powstawać nanocząstki kuliste, sześciennie, czworosiennie itp.);
- powinny posiadać taki sam skład chemiczny i strukturę krystaliczną;
- nie powinny tworzyć aglomeratów.

Tendencja do tworzenia aglomeratów przez nanocząstki wynika ze wzrastającej roli sił van der Waalsa w oddziaływaniach pomiędzy cząstkami wraz ze zmniejszaniem się ich rozmiarów. Aglomeracja polegająca na zlepianiu się nanocząstek, bez zmiany ich struktury wewnętrznej, mająca na celu obniżenie energii powierzchniowej, jest szczególnie trudna do wyeliminowania przy wytwarzaniu nanocząstek.

Ze względu na duże zainteresowanie oraz stawiane wymagania dotyczące właściwości nanocząstek metalicznych prowadzi się liczne badania mające na celu optymalizację metod ich otrzymywania. Najbardziej rozpowszechnione są metody chemiczne, następnie można wyróżnić metody fizykochemiczne, np. wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe czy ultradźwięki. Trzecia grupa to metody biologiczne, wykorzystujące np. mikroorganizmy do syntezy nanocząstek metalicznych lub biomolekuły.

Poniżej wyszczególniono metody stosowane do otrzymywania nanocząstek metali, opatrując je krótkimi opisami na przykładzie otrzymywania nanocząstek srebra [11, 34, 45, 62, 64, 82].

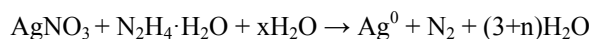
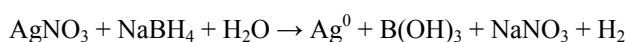
3.1.1. Chemiczne metody otrzymywania nanocząstek metalicznych

Metody chemiczne charakteryzują się: wysoką wydajnością reakcji, prostotą oraz brakiem konieczności stosowania skomplikowanej aparatury. Z reguły nanocząstki metaliczne otrzymuje się na drodze redukcji soli metalu w rozpuszczalniku wodnym lub alkoholowym. Powszechnie stosowana jest również tzw. redukcja w mikroemulsji lub – inaczej – metoda odwróconych miceli.

3.1.1.1. Redukcja w roztworze

Zazwyczaj stosuje się wodne roztwory soli srebra, np. AgNO_3 , oraz reduktory, np. hydrazyna, NaBH_4 , kwas cytrynowy, glukoza.

Przykładowy przebieg reakcji:



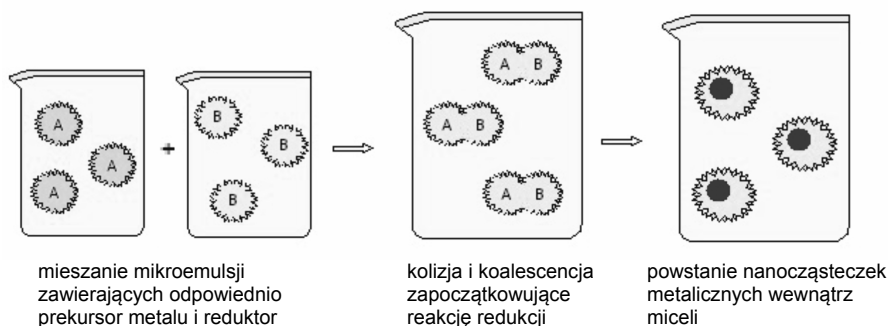
Redukcja chemiczna prowadząca do otrzymywania nanocząstek metalicznych zachodzi w kilku etapach. W pierwszym następuje redukcja jonów srebra do wolnych atomów ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$). Następnie zachodzi proces tworzenia zarodków (tzw. zarodkowanie lub nukleacja) na skutek zderzania się zredukowanych atomów. Kolejne atomy dyfundują do powierzchni zarodka, ulegają adsorpcji oraz nieodwracalnemu wbudowaniu do struktury, co powoduje rozrastanie się zarodka. Aby otrzymać cząstki o wymiarach nanometrycznych, należy zahamować wzrost kryształów. W tym celu stosuje się niskie stężenia reagentów, co obniża dyfuzję atomów do powierzchni zarodka, oraz ogranicza się przestrzeń reakcji poprzez dodanie np. polimerów lub związków powierzchniowo czynnych. Obecność w roztworze dodatkowych związków stanowi barierę dyfuzyjną dla reagentów, ograniczając rozrost tworzących się cząstek oraz zapobiegając ich aglomeracji.

3.1.1.2. Redukcja w mikroemulsji, czyli tzw. metoda odwróconych miceli

Mikroemulsje to w najprostszym przypadku układy trójskładnikowe, składające się z wody, fazy olejowej (ciecz, która nie miesza się z wodą) oraz związku powierzchniowo czynnego (ZPC). Są to dyspersje jednej cieczy w drugiej (woda w oleju: W/O lub olej w wodzie: O/W), w których krople cieczy rozproszonej są stabilizowane przez ZPC. Wymiar zawieszonych kropli jest rzędu kilkuset nanometrów, dlatego mikroemulsje są przezroczyste. Do otrzymywania nanocząstek metalicznych stosuje się układy typu W/O (np. woda i heptan), w których po dodaniu ZPC tworzą się odwrócone micelle (patrz rys. 1.13).

Podobnie jak w przypadku redukcji w roztworze, jako prekursorzy stosuje się sole metali oraz reduktory, np. NaBH_4 czy hydrazynę. Stosowane związki powierzchniowo czynne to dodecylosiarczan sodu (SDS), Triton-100 czy najbardziej efektywny bis(2-etylofenolo) sulfobursztynian sodu (AOT).

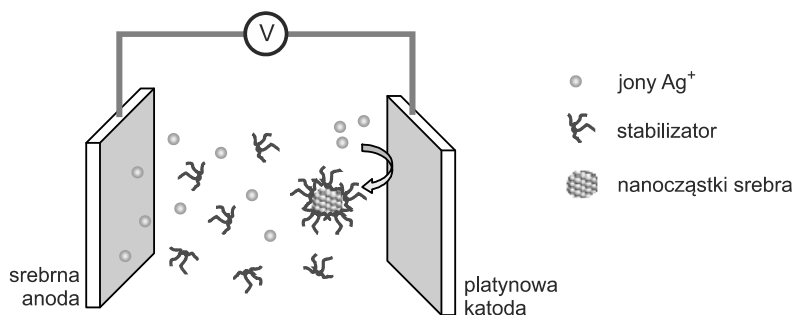
Z reguły przygotowuje się dwie emulsje, z których jedna zawiera prekursor metalu, natomiast druga – reduktor (rys. 3.1). Reakcję rozpoczyna się poprzez zmieszanie obydwu emulsji. Na skutek dyfuzji dochodzi do kolizji odwróconych miceli i zerwania warstwy ZPC. Ma wówczas miejsce połączenie dwóch (lub większej liczby) miceli, czyli tzw. koalescencja. Na skutek kolizji i koalescencji następuje wymieszanie reagentów. Zatem reakcja redukcji, zarodkowanie i wzrost kryształów zachodzą wewnątrz odwróconych miceli, które stanowią specyficzne mikrośrodowisko dla zachodzących procesów.



Rys. 3.1. Schemat otrzymywania nanocząstek metalicznych w mikroemulsji

3.1.2. Metoda elektrochemiczna

Metodę elektrochemiczną stosuje się stosunkowo rzadko. Chociaż przy jej użyciu można otrzymać nanocząstki o bardzo dużej czystości, to koszt syntezy jest nieporównywalnie większy niż w przypadku pozostałych metod chemicznych. Pierwsze próby elektrochemicznej syntezy nanocząstek metalicznych przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym (rys. 3.2). Anodę stanowiła blaszka metaliczna (np. srebrna, gdy zamierzano otrzymać nanocząstki srebra), katoda natomiast była wykonana z platyny lub węgla szklanego. Elektrody zanurzono w elektrolicie, którym była mieszanina acetonitrylu i tetrahydrofuranu z dodatkiem soli tetraalkiloamoniowej, będącej czynnikiem stabilizującym powstające nanocząstki. Nanocząstki metaliczne powstają w dwóch etapach. Pierwszy polega na utlenianiu metalu, z którego wykonano anodę. W drugim powstałe jony metalu są redukowane na katodzie z jednoczesną stabilizacją przez sól tetraalkiloamoniową.



Metoda elektrochemiczna

anoda: Ag (objętościowe) $\rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

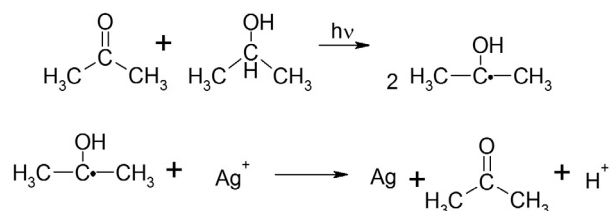
katoda: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- + \text{stabilizator} \rightarrow \text{Ag}$ (nanocząstki)/stabilizator

Rys. 3.2. Otrzymywanie nanocząstek srebra na drodze elektrochemicznej

3.1.3. Metoda fotochemiczna (wykorzystująca promieniowanie UV)

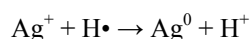
Metoda ta pozwala na otrzymanie bardzo małych nanocząstek o małym rozrzucie wymiarów. Przykładowo, stosuje się sól srebra w mieszaninie acetonu i 2-propanolu. Pod wpływem naświetlania następuje wzbudzenie cząsteczki acetonu, która reagując z czą-

steczką 2-propanolu, wytwarza dwa wolne rodniki. Wolne rodniki reagują z jonami srebra, redukując je do Ag^0 zgodnie z równaniem:



3.1.4. Metoda sonochemiczna

W metodzie sonochemicznej do redukcji jonów Ag^+ wykorzystuje się działanie ultradźwięków o częstotliwości 20–50 kHz. Reakcję przeprowadza się w wodzie, w temperaturze 10°C, w atmosferze argonu i wodoru. Przyjmuje się, że ultradźwięki powodują rozpad cząsteczki wody z wytworzeniem wolnych rodników $\text{H}\cdot$ oraz $\text{HO}\cdot$. Rodniki wodorowe reagują z jonami srebra zgodnie z równaniem:



Niektóre rodniki hydroksylowe mogą reagować ze sobą lub z cząsteczkami wody, dając nadtlenek wodoru H_2O_2 . Nadtlenek wodoru jako silny utleniacz może utlenić srebro do jego tlenku. Aby temu zapobiec, doprowadza się do reakcji wodór, który usuwa H_2O_2 z roztworu ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). Z kolei doprowadzanie argonu eliminuje tlen z naczynia reakcyjnego.

Znana jest również synteza sonochemiczna w rozpuszczalniku niewodnym, np. glikolu etylenowym czy dekanie. Zastosowanie niewodnego rozpuszczalnika eliminuje problem utleniania powierzchni tworzących się nanocząstek. Prekursorami nanocząstek są sole metalu lub związki metaloorganiczne, które rozpuszcza się lub zawiesza w rozpuszczalniku, a całość ogrzewa się do wrzenia, jednocześnie poddając mieszaninę działaniu ultradźwięków. W takich warunkach dochodzi do gwałtownego tworzenia się pęcherzyków gazu, na skutek zmiany stanu skupienia rozpuszczalnika z ciekłego w gazowy, czyli do zjawiska kawitacji. Wynikiem tego jest powstawanie tzw. miejsc reaktywnych, w których temperatura może przekraczać 5000 K, ciśnienie jest rzędu 20 MPa oraz zachodzi gwałtowne ochładzanie z szybkością kilku tysięcy K/s. Otrzymane w takich warunkach nanocząstki metaliczne charakteryzują się wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą (ponad 100-krotnie większą niż nanocząstki otrzymane innymi metodami). Z tego względu stanowią bardzo interesujący materiał do zastosowań katalitycznych.

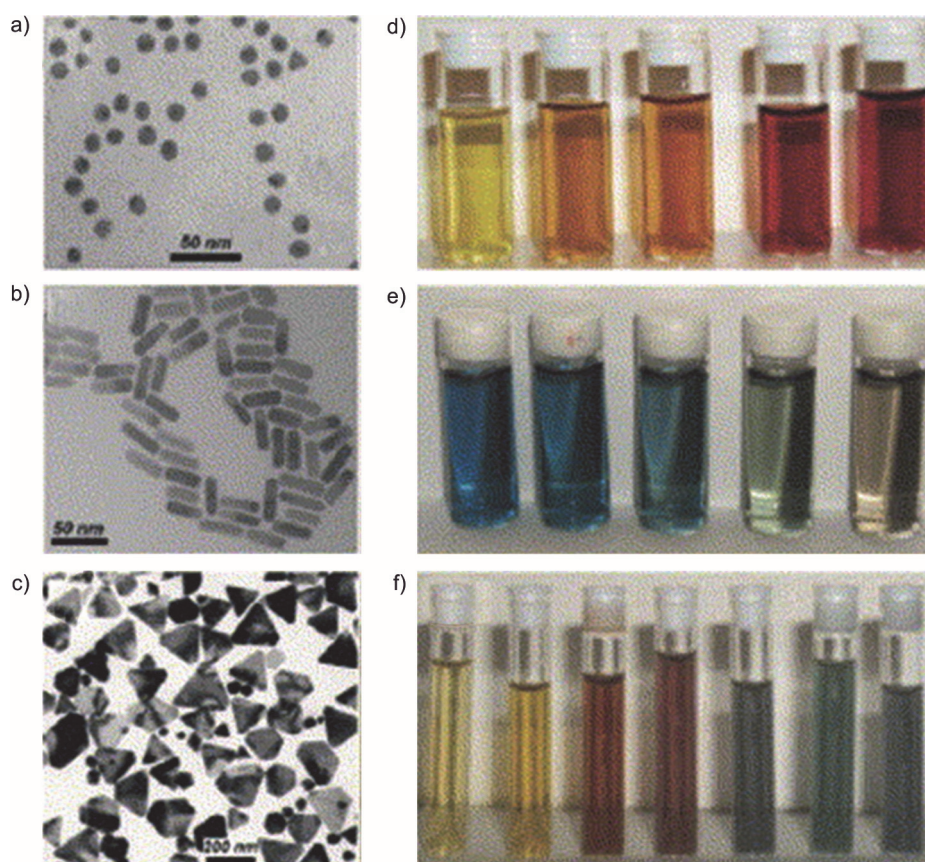
3.1.5. Metody biologiczne

W biologicznych metodach otrzymywania nanosrebra wykorzystuje się mikroorganizmy, enzymy lub ekstrakty roślinne. Fakt produkcji nanocząstek srebra przez bakterie może być zaskakujący, ze względu na ich bakteriobójcze właściwości. Niemniej jednak do tej pory opisano kilkanaście organizmów (bakterii, grzybów i roślin) zdolnych do syntezy nanocząstek różnych metali. Jednym z nich jest *Pseudomonas stutzeri* AG259, naturalnie występująca w kopalniach srebra. Biosynteza zachodzi w wyniku różnych mechanizmów, jednak podobnie jak w przypadku metod chemicznych zawsze prowadzi do redukcji jonów metali do wolnego metalu.

Jako reduktory jonów metali w procesie otrzymywania nanocząstek stosowane są także ekstrakty roślinne, np. otrzymane z sosny, miłorzębu, magnolii czy aloesu. W zależności od stężenia ekstraktu i jego rodzaju, stężenia reduktora i temperatury otrzymywano cząstki o różnych wymiarach. Zastosowanie ekstraktów roślinnych może być konkurencyjne w stosunku do tradycyjnych metod redukcji chemicznych, ze względu na mniej szkodliwy wpływ na środowisko [45].

3.1.6. Parametry wpływające na kształt i wielkość nanocząstek

Kontrola kształtu oraz rozmiaru jest poważnym wyzwaniem w syntezie nanocząstek. Rozmiar oraz kształt może wpływać na właściwości optyczne takich struktur (patrz rys. 3.3).

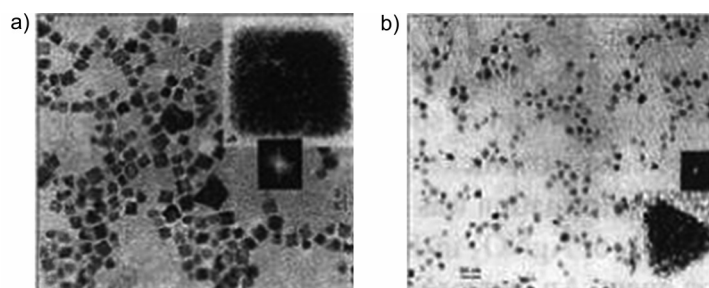


Rys. 3.3. Nanocząstki złota: a) kuliste; b) pałeczkowate; c) w kształcie czworościanów. Koloidalne roztwory nanocząstek: d) stopu Au–Ag o rosnącej zawartości złota; e) Au o kształcie pałeczkowatym, przy rosnącym stosunku szerokości do długości; f) Ag o kształcie czworościanów przy rosnącym polu powierzchni zewnętrznej. Zaadaptowane za zgodą z [12]. Copyright 2014, Elsevier

Ogólnie, niskie stężenie prekursora (np. soli srebra) powoduje, że powstają nanocząstki mniejsze niż w przypadku, gdy stężenie prekursora jest wysokie. Dodatkowo, aby ograniczyć rozrost nanocząstek, stosuje się dodatek związków powierzchniowo czynnych, które

tworzą micelle. Micelle te ograniczają przestrzeń, w jakiej zachodzi reakcja redukcji, co wpływa na rozmiar nanocząstek.

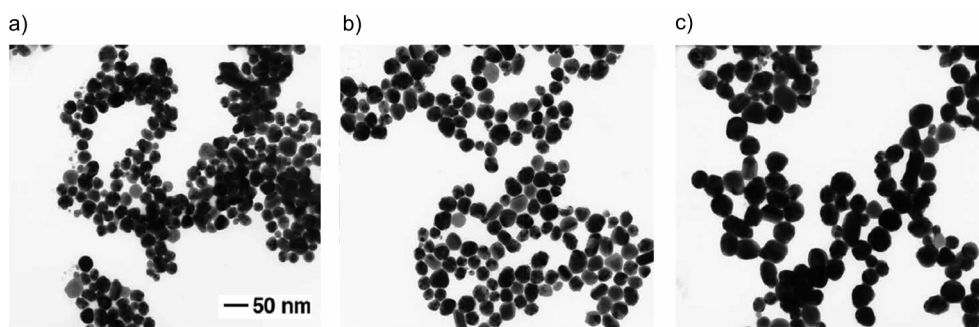
Popularnym podejściem jest również dodawanie do mieszaniny reakcyjnej polimeru, np. alkoholu poliwinylowego, który zmniejsza dyfuzję reagentów, wpływając tym samym na wielkość tworzących się nanokryształów. Stężenie polimeru może też oddziaływać na kształt nanocząstek (patrz rys. 3.4). Dla zróżnicowanego stosunku molowego polimeru i prekursora otrzymano nanocząstki o różnym kształcie.



Rys. 3.4. Wpływ stężenia polimeru na kształt nanocząstek platyny: a) nanocząstki sześciennie uzyskane dla stosunku molowego polimer: prekursor 1:1; b) nanocząstki tetraedryczne uzyskane dla stosunku molowego polimer: prekursor 5:1. Zaadaptowane za zgodą z [1]. Copyright 2014, Elsevier

Na właściwości otrzymywanych nanocząstek wpływa również rodzaj zastosowanego reduktora. Przy zastosowaniu silnych reduktorów (np. H_2 czy hydrazyna) szybkość reakcji jest duża, co powoduje, że powstają małe cząstki. Rodzaj reduktora oddziałuje także na kształt otrzymywanych nanocząstek. Na przykład, kwas cytrynowy redukuje jony srebra do nanocząstek srebra o kształcie tetraedrycznym, natomiast zastosowanie jego soli, cytrynianu sodu, powoduje, że powstają cząstki kuliste.

Innymi parametrami wpływającymi na kształt i wielkość nanocząstek są temperatura oraz pH roztworu czy gęstość prądu w przypadku syntezy elektrochemicznej. Wpływ temperatury na wielkość otrzymywanych nanocząstek przy stałych wartościach pozostałych parametrów pokazano na rys. 3.5.



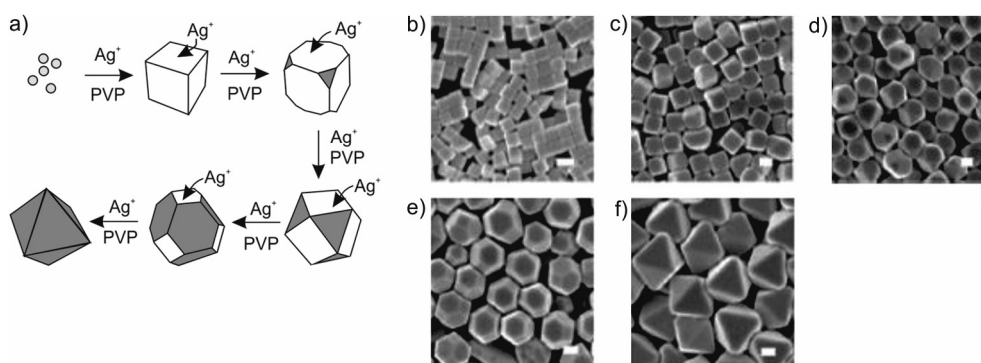
Rys. 3.5. Zdjęcia nanocząstek srebra otrzymanych w reakcji redukcji prowadzonej w temperaturach: a) 27°C; b) 30°C; c) 35°C, uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Średnie wymiary cząstek wynosiły, odpowiednio, około 20 nm, 30 nm i 40 nm.

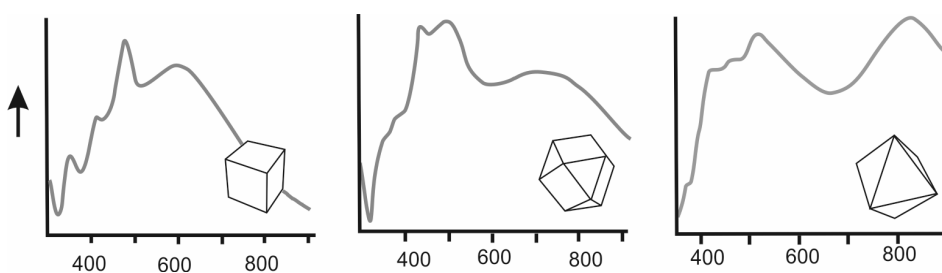
Zaadaptowane za zgodą z [81]. Copyright 2002, Royal Society of Chemistry

Z otrzymanych wyników widać, że niewielki wzrost temperatury wpływa w znacznym stopniu na rozmiary powstających cząstek.

Nie bez znaczenia jest również czas prowadzenia reakcji. Na przykładzie syntezy nanocząstek srebra w obecności polimeru poliwinylpirolidonu można zaobserwować zmianę kształtu otrzymywanych nanocząstek w miarę wydłużania czasu reakcji (rys. 3.6a). Tworzące się początkowo nanocząstki o kształcie sześcianów ulegają przekształceniu w sześciiany ze ściętymi narożami, następnie w sześćo-ośmiościany, ścięte ośmiościany, aż do ośmiościanów. Zmianę kształtu w zależności od czasu reakcji można śledzić, wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (rys. 3.6b–f) oraz spektroskopię UV-Vis. W związku z tym, że nanocząstki srebra wykazują zdolność absorpcji promieniowania widzialnego, która jest efektem istnienia powierzchniowego plazmonu, obserwuje się przesunięcie maksimum pików Ag^0 w zakresie od 400 nm do 500 nm, w zależności od kształtu i wielkości nanocząstek srebra. Widma nanocząstek srebra o kształcie sześcianu, sześćo-ośmiościanu i ośmiościanu pokazano na rys. 3.7.



Rys. 3.6 a) Schemat przebiegu reakcji otrzymywania nanocząstek srebra o różnym kształcie. Obrazy SEM nanocząstek srebra o kształcie: b) sześcianów; c) ściętych sześcianów; d) sześćo-ośmiościanów; e) ściętych ośmiościanów; f) ośmiościanów. Podziałka 100 nm. Zaadaptowane za zgodą z [69]. Copyright 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Rys. 3.7. Widma UV-Vis nanocząstek srebra o kształcie, kolejno: sześcianów, sześćo-ośmiościanów i ośmiościanów. Zaadaptowane za zgodą z [69]. Copyright 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

3.1.7. Przykłady zastosowań nanocząstek metalicznych

Nanocząstki metaliczne znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i nauki. W skrócie można wymienić zastosowania:

- w medycynie (ze względu na właściwości bakteriobójcze, grzybobójcze; np. preparaty do dezynfekcji sal szpitalnych, aktywne opatrunki z nanosrebrem, protezy naczyń krwionośnych z nanosrebrem; kompleksy nanocząstek metalu z lekami służą do monitorowania stężenia leku w organizmie człowieka; nanocząsteczki srebra mogą służyć jako nośniki leków, nanoplatyna wykazuje właściwości przeciwnowotworowe);
- w elektronice (elementy elektroniczne, ścieżki, styki);
- w przemyśle chemicznym i pokrewnych (np. katalizatory, opakowania spożywcze z nanocząstkami, powłoki samodezynfekujące, np. w lodówkach);
- w inżynierii materiałowej (np. kompozyty polimerowe z nanocząstkami metalicznymi);
- w optoelektronice (np. czujniki optyczne).

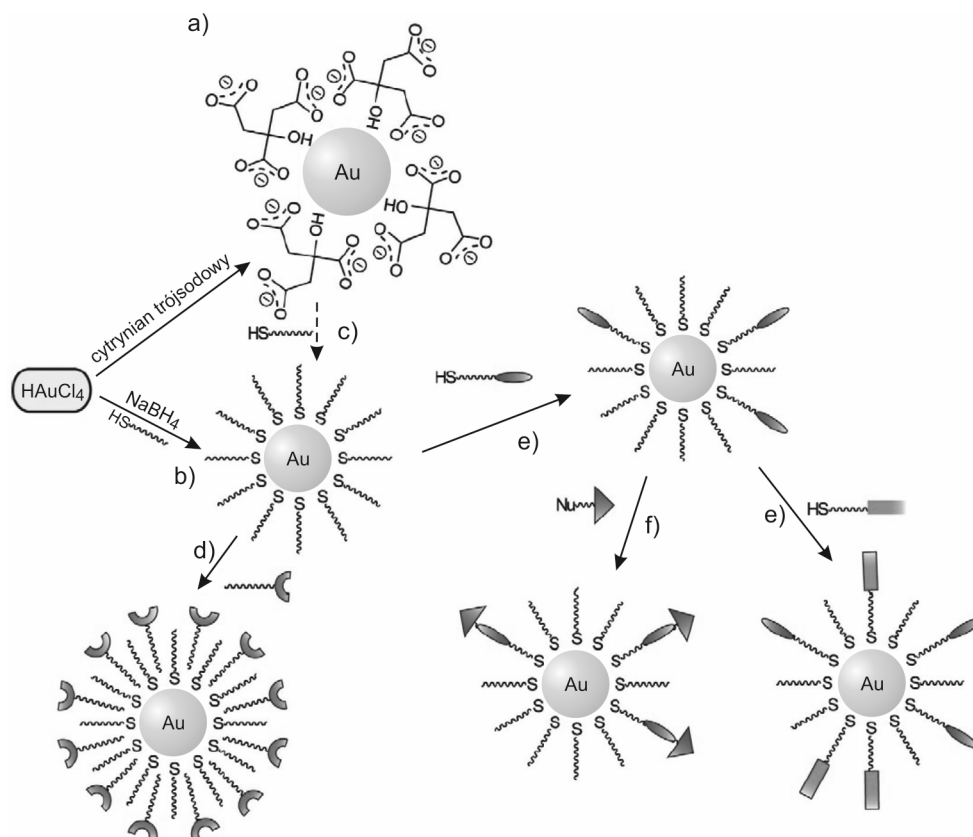
W zastosowaniach medycznych szczególnie miejsce zajęły nanocząstki złota, wykorzystywane w diagnostyce oraz terapii. Złoto objętościowe jest od dawna stosowane w leczeniu między innymi reumatoidalnego zapalenia stawów. Przykłady zastosowania złota w postaci nanometrycznej zebrano w tabeli 3.1.

Tabela 3.1

Przykłady medycznych zastosowań nanocząstek złota

Rodzaj nanocząstki złota	Rozmiar nanocząstki	Zastosowanie
Złoto koloidalne (roztwór)	kilkanaście nanometrów	– unieszkodliwianie bakterii i wirusów – leczenie chorób skóry, np. łuszczyca, trądzik
Nanocząstki kuliste	kilkanaście nanometrów	– nośnik RNA – nośnik leków – terapia celowana – diagnostyka medyczna, np. testy ciążowe – detekcja DNA
Nanopręty	około 10 × 50 nm	– kontrast do tomografii komputerowej – obrazowanie termiczne w podczerwieni
Nanocząstki złoto-krzemionkowe	około 60 nm rdzeń/140 nm powłoka	– obrazowanie ramanowskie, m.in. w diagnostyce raka odbytu – terapia fototermiczna w leczeniu nowotworów

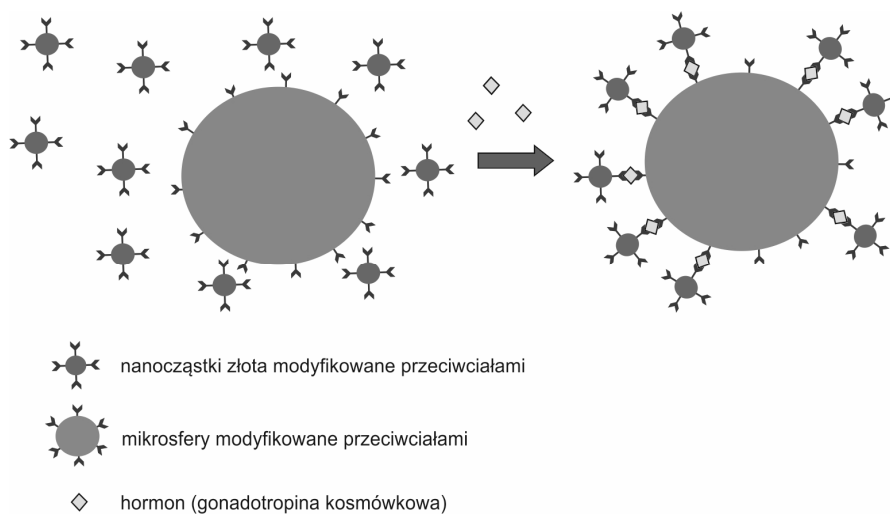
Powszechne zastosowanie nanocząstek złota wynika z ich właściwości fizykochemicznych, w tym także z łatwości ich otrzymywania i modyfikacji. Nanocząstki złota otrzymuje się na drodze redukcji kwasu chlorozłotowego HAuCl_4 za pomocą cytrynianu trójsodowego lub borowodorku sodu NaBH_4 (rys. 3.8a i b). Nanocząstki złota łatwo reagują z tiolami (rys. 3.8b i c), które tworzą otoczkę stabilizującą metaliczny rdzeń oraz umożliwiają dalszą modyfikację powierzchni (rys. 3.8d, e, f).



Rys. 3.8. Schemat otrzymywania i modyfikacji nanocząstek złota: a) redukcja HAuCl_4 za pomocą cytrynianu trójsodowego; b) redukcja HAuCl_4 za pomocą NaBH_4 i modyfikacja nanocząstek tiolami; c) wymiana otoczki z cytrynianu na otoczkę z tioli; d) otrzymywanie miceli polimerowych z rdzeniem z nanozłota; e) wprowadzanie różnych grup funkcyjnych na zasadzie wymiany tioli w otoczce nanocząstki; f) wprowadzanie nowych ugrupowań lub związków (np. leków) na drodze reakcji z grupami występującymi w otoczce nanocząstki. Zaadaptowane za zgodą z [12].

Copyright 2014, Elsevier

Modyfikowane nanocząstki złota są stosowane np. w bardzo czułych testach ciążyowych. Nanocząstki o wymiarach poniżej 50 nm poddaje się modyfikacji mającej na celu wprowadzenie na ich powierzchnię przeciwciał kompatybilnych z hormonem (gonadotropiną kosmówkową) produkowanym w trakcie ciąży przez zarodek. W teście stosuje się dodatkowo mikrosfery lateksowe, również zmodyfikowane przeciwciałami tego hormonu (patrz rys. 3.9). Wykonanie testu polega na umieszczeniu jego końcówki w strumieniu moczu. Jeśli kobieta jest w ciąży, w jej moczu podwyższa się stężenie hormonu, łączącego się z przeciwciałami zarówno na powierzchni mikrocząstek lateksowych, jak i nanocząstek złota. Tworzą się wówczas agregaty, które są zatrzymywane na filtrze, co objawia się zmianą barwy na czerwoną. Filtry mają tak dobrane wymiary porów, aby zatrzymywać agregaty nanocząstek powstające w przypadku wyniku pozytywnego (ciąża) oraz przepuszczać nanocząstki złota i mikrocząstki lateksowe w przypadku wyniku negatywnego (brak ciąży).



Rys. 3.9. Zasada tworzenia agregatów nanocząstek złota i mikrocząstek lateksowych

Nanocząstki złota mogą być również stosowane w niszczeniu komórek nowotworowych metodą termoterapii (lub inaczej hipertermii). Metoda ta polega na poddawaniu komórek nowotworowych działaniu wysokich temperatur. Nanocząstki złota, zwłaszcza te w postaci nanoprętów, mogą być użyteczne w tego rodzaju terapii. Odpowiednia modyfikacja nanocząstek zapewnia ich transport głównie do komórek nowotworowych. Komórki nowotworowe ze znajdującymi się wewnątrz nich nanocząstkami złota naświetla się promieniowaniem o odpowiedniej długości fali. Nanocząstki absorbują energię padającego promieniowania elektromagnetycznego i przekształcają ją w energię cieplną. Na skutek wzrostu temperatury do około 44–47°C następuje przegrzanie i zniszczenie komórek. Ponieważ wewnątrz komórek zdrowych nie ma nanocząstek złota, nie dochodzi w nich do przegrzania i tym samym uszkodzenie zdrowych tkanek w wyniku terapii jest minimalne. Co więcej, komórki nowotworowe są bardziej podatne na działanie termoterapii ze względu na swój podwyższony metabolizm.

Długość fali, jaką należy naświetlać komórki z nanocząstkami złota, powinna się zawierać w tzw. optycznym oknie terapeutycznym, tj. pomiędzy 550 a 1200 nm. W tym zakresie absorpcja promieniowania przez tkanki jest najmniejsza, dzięki czemu światło może penetrować na większe głębokości. Szczególnie głęboką penetrację ma promieniowanie o długości fal 820–840 nm.

Należy również dodać, że nanopręty złota odznaczają się wysoką fotoluminescencją, co jest przydatne w obrazowaniu 3D *in vivo*.

Oprócz nanocząstek złota w medycynie i naukach pokrewnych powszechnie stosuje się nanocząstki miedzi, srebra, platyny i żelaza. Związki platyny są wykorzystywane w chemioterapii do zwalczania niektórych rodzajów nowotworów, m.in. białaczki. Nanoplatyna, działając we krwi, wspomaga proces katalitycznego niszczenia komórek rakowych. Forma nanokoloidu platyny wywiera silny niszczący wpływ na komórki rakowe, nie powodując przy tym ujemnych objawów i skutków, jakie występują w wyniku podawania platyny w innej postaci.

3.2. Nanocząstki tlenków metali

3.2.1. Metody otrzymywania

Nanocząstki tlenków metali (w tym także półmetali, jak np. Si) to grupa związków o dosyć zróżnicowanych właściwościach chemicznych i fizycznych. Z tego względu znanych jest wiele metod ich otrzymywania, spośród których należy wyróżnić:

- metodę hydrotermalną i solwotermalną (np. otrzymywanie nanocząstek V_2O_5);
- strącanie chemiczne (np. otrzymywanie tlenków żelaza);
- metody suche (np. otrzymywanie tlenków żelaza);
- metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD – *Chemical Vapour Deposition*);
- metodę wytrącania, w tym również w mikroemulsjach;
- metodę zol–żel (otrzymywanie np. SiO_2 , TiO_2 , ZrO itd.);
- i inne np. sonochemiczne, elektrochemiczne, w aerozolach itd.

Metoda hydrotermalna jest najogólniej definiowana jako heterogeniczna reakcja chemiczna zachodząca w układzie zamkniętym pod ciśnieniem rozpuszczalnika, którym jest woda. W przypadku metody solwotermalnej stosuje się rozpuszczalnik niewodny. Modyfikację tych metod stanowi jednoczesne poddanie układu działaniu mikrofal.

Metody suche polegają na ucieraniu i mieleniu stałych reagentów. W ten sposób można np. otrzymać nanocząstki tlenków żelaza w postaci maghemitu. Synteza nanocząstek maghemitu polega na mieleniu i ucieraniu chlorków żelaza z wodorotlenkiem potasu w atmosferze tlenu.

Metoda strącania chemicznego jest stosowana m.in. do otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza, w tym także domieszkowanych np. tlenkami ceru.

Wyróżnia się również syntezę prowadzoną w dwóch fazach ciekłych, tzw. syntezę w mikroemulsjach, której idea została omówiona w podrozdziale 3.1.1.

Metodą CVD można otrzymywać nanostruktury z różnych materiałów i w różnych formach, w tym także nanocząstki lub warstwy tlenków metali. Przykładowo, nanocząstki tlenków żelaza uzyskuje się w wyniku reakcji chlorków żelaza (np. $FeCl_3$) z wodą w temperaturze 800–1000°C. Zastąpienie chlorków żelaza związkami żelazo-organicznymi pozwala na obniżenie temperatury procesu nawet do 300°C.

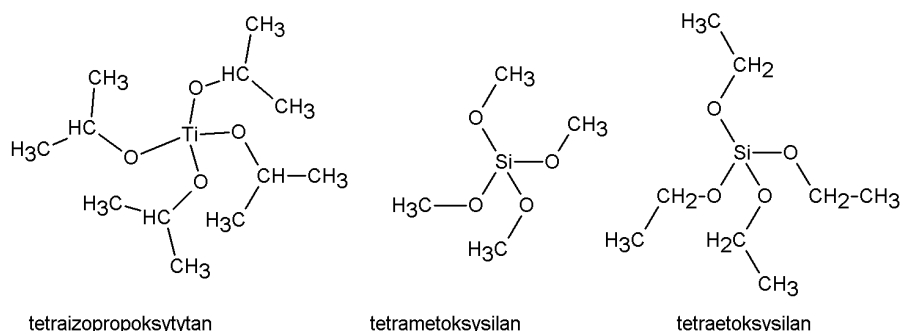
Przy użyciu tej metody otrzymuje się także nanocząstki tlenku krzemu. Reakcja zachodzi według równania: $SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g)$, w temperaturze 450°C.

Wadami CVD są: dosyć skomplikowana i droga aparatura, trudności w kontrolowaniu składu produktów oraz niska wydajność procesu. Zaletę stanowi natomiast możliwość otrzymywania materiałów w różnych formach: od filmów do niezaglomerowanych nanoproszków.

Metoda zol–żel jest wygodną i najbardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania nanostruktur tlenków metali. Do otrzymywania nanocząstek tlenków metali stosuje się z reguły alkoksymetale, czyli związki o przykładowej budowie pokazanej na rys. 3.10.

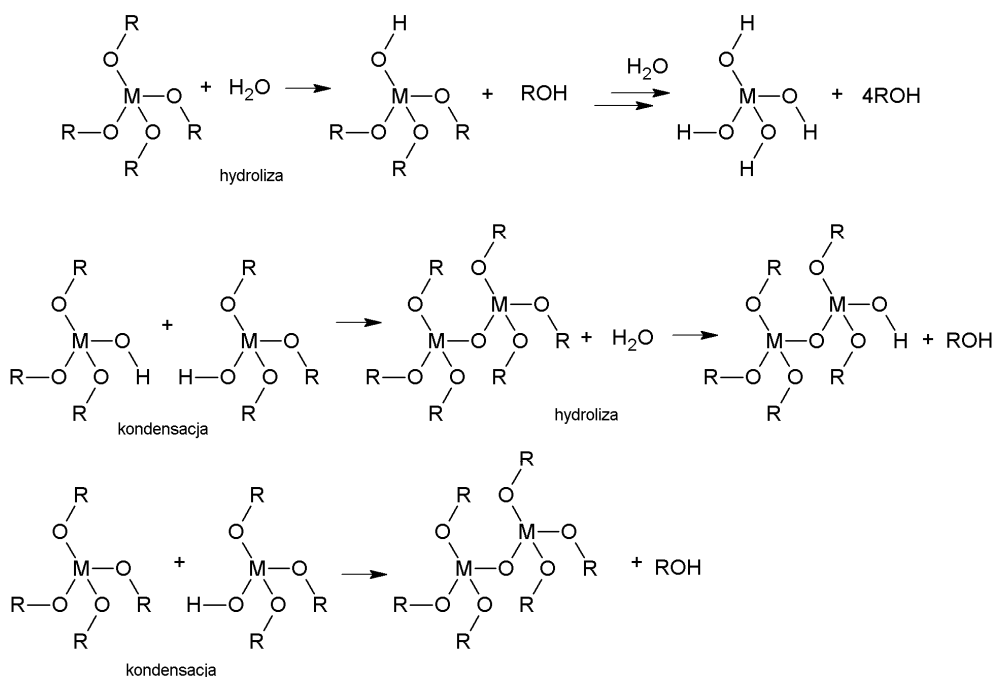
Reakcję żelowania przeprowadza się w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych, z dodatkiem katalizatora kwasowego (np. HCl) lub zasadowego (np. amoniak).

Przebieg procedury zol–żel obejmuje kilka etapów. Pierwszy to przygotowanie zolu. Zol to układ koloidalny, w postaci cząstek koloidalnych (faza rozproszona) w cieczy lub gazie (faza rozpraszająca). Układami koloidalnymi (koloidami) nazywamy układy dyspersyjne mające pozorny wygląd układów fizycznie jednorodnych, będących w rzeczywistości układami wielofazowymi. Wymiary cząstek fazy rozproszonej zawierają się w granicach 1–100 nm.



Rys. 3.10. Przykłady alkoksymetali

Drugi etap polega na hydrolizie alkoksymetali, prowadzącej do odszczepienia od jednej do czterech cząsteczek alkoholu. Zhydrolizowane cząsteczki prekursora reagują ze sobą w reakcji kondensacji (etap trzeci). Jednocześnie w dalszym ciągu może zachodzić reakcja hydrolizy.

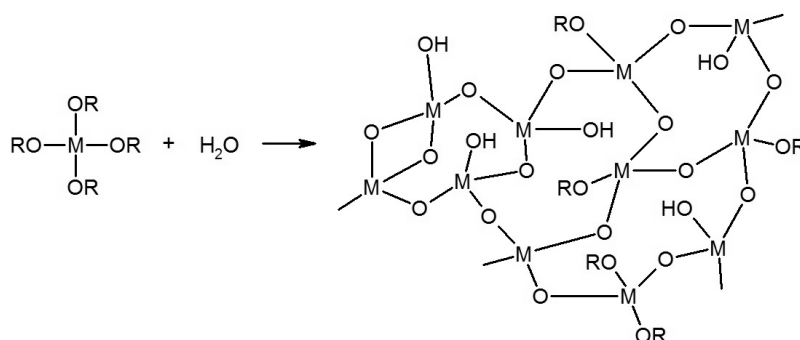


Rys. 3.11. Etapy reakcji żelowania

Hydroliza i kondensacja prowadzą do utworzenia porowatej struktury trójwymiarowej (rys. 3.12).

Utworzoną strukturę (żel) zostawia się na pewien czas w mieszaninie reakcyjnej (godziny, dni, tygodnie – w zależności od rodzaju związków i oczekiwanych właściwości). Jest to tzw. etap starzenia (lub dojrzewania), w którym następują dalsza polikondensacja

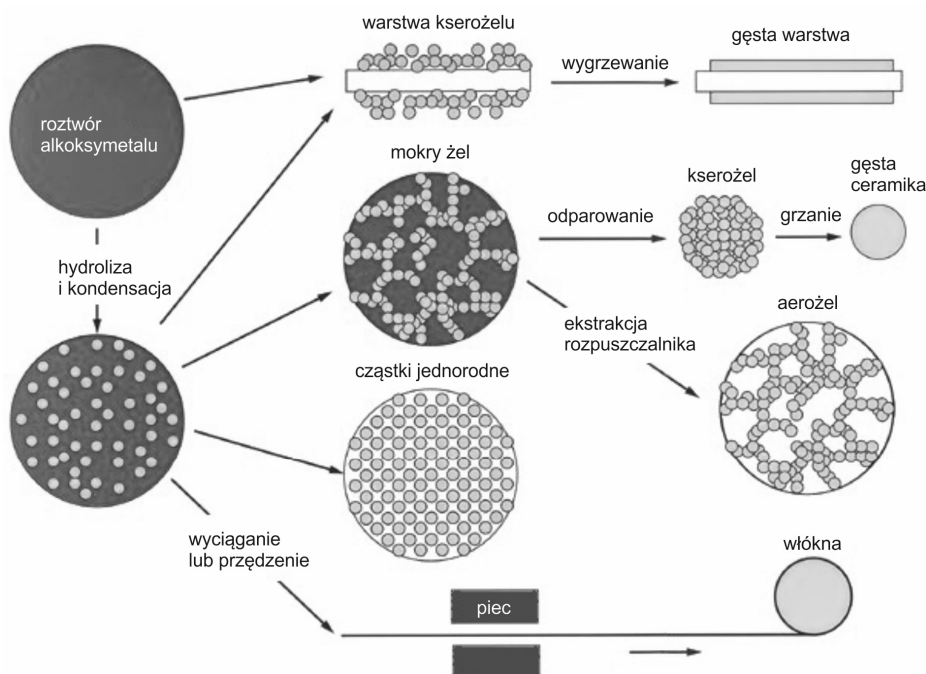
i umacnianie struktury. Stosowany w syntezie rozpuszczalnik oraz alkohol będący produktem ubocznym reakcji pozostają w porach. Po zakończonym etapie dojrzewania należy więc te substancje stamtąd usunąć. Dokonuje się tego w czasie suszenia, uważając, aby zbyt gwałtowne usuwanie cieczy z wnętrza porów nie doprowadziło do ich załamania.



Rys. 3.12. Schemat reakcji żelowania

W zależności od potrzeb przeprowadza się także chemiczną stabilizację żelu, polegającą na usuwaniu resztkowych grup hydroksylowych, oraz densyfikację, mającą na celu zmniejszenie wymiarów porów i tym samym zwiększenie wytrzymałości materiału.

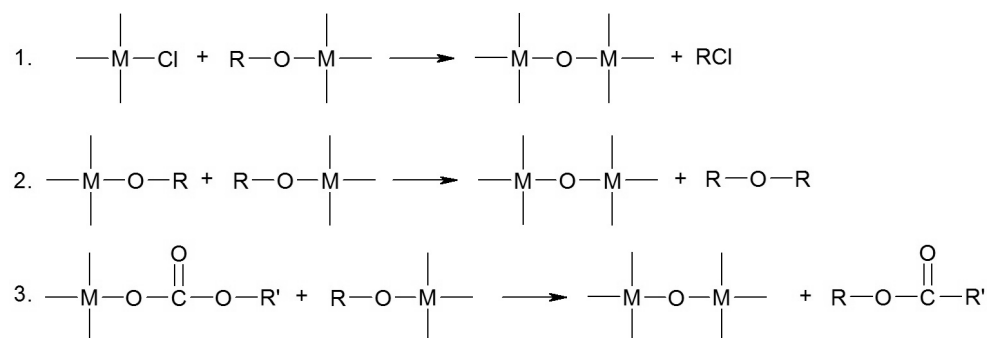
Na rys. 3.13 schematycznie przedstawiono możliwe procesy technologiczne, w wyniku których metodą zol-żel można otrzymać struktury różnego typu.



Rys. 3.13. Technologie zol-żel i ich produkty

3.2.1.1. Metoda zol-żel w rozpuszczalnikach niewodnych

Gdy proces zol-żel prowadzi się bez udziału wody, nie zachodzi etap hydrolizy. Żel tworzy się w wyniku bezpośredniej kondensacji reagentów lub kondensacji z eliminacją estru. Prekursorami mogą być halogenki metali, alkoksymetale lub pochodne kwasu węglowego. Przykładowy przebieg reakcji pokazano na poniższym schemacie (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Reakcje kondensacji zachodzące w środowisku bezwodnym

3.2.2. Magnetyczne tlenki żelaza

Żelazo tworzy tlenki FeO, Fe₂O₃ i Fe₃O₄; wszystkie są niestechiometryczne, np. tlenek żelaza (II) ma zwykle wzór Fe_{0,95}O, wykazuje więc niedobór metalu. FeO ma postać czarnego proszku i sieć krystaliczną typu chlorku sodu.

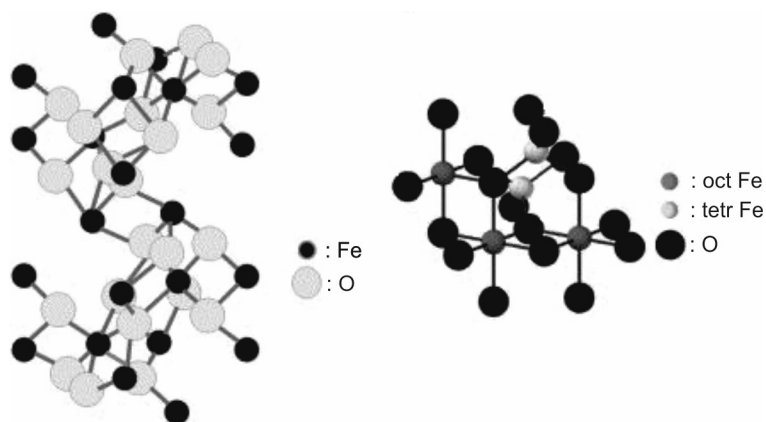
Znane są dwie odmiany tlenku żelaza Fe₂O₃. Czerwono-brunatna odmiana α-Fe₂O₃ powstaje w wyniku prażenia wodorotlenku żelaza (III) oraz w reakcji rozkładu soli żelaza (III), np. azotanu lub siarczanu. Posiada strukturę trygonalną (rys. 3.13). W przyrodzie występuje jako ruda o nazwie hematyt. Nie wykazuje własności ferromagnetycznych.

Odmiana γ-Fe₂O₃ powstaje podczas ostrożnego utleniania magnetytu. W przypadku γ-Fe₂O₃ jony O²⁻ tworzą zwartą strukturę regularną, natomiast jony Fe³⁺ są w sposób bezładny rozmieszczone w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych. Tlenek γ-Fe₂O₃ występuje w przyrodzie jako maghemit.

Mieszany tlenek żelaza (II, III), magnetyt, jest znany z właściwości ferromagnetycznych. Magnetyt (Fe^{II}O·Fe^{III}O₃) to czarna substancja stała, będąca produktem spalania żelaza lub Fe₂O₃ w tlenie. W zwartej strukturze regularnej, tworzonej przez jony O²⁻, jony Fe²⁺ zajmują luki oktaedryczne, natomiast połowa jonów Fe³⁺ obsadza węzły oktaedryczne, a połowa tetraedryczne [71] (patrz rys. 3.15).

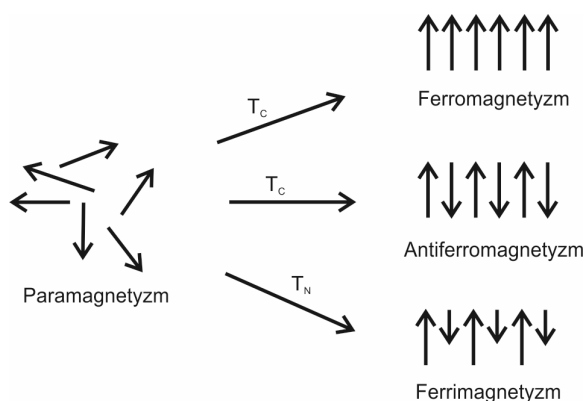
Własności magnetyczne pierwiastka wynikają z budowy jego atomu, a przede wszystkim ze struktury jego zewnętrznej powłoki elektronowej i są opisywane tzw. wypadkowym momentem magnetycznym, definiowanym jako suma wektorów momentu orbitalnego i spinowego elektronów. Na tej podstawie wyróżnia się:

- diamagnetyki;
- paramagnetyki;
- antyferromagnetyki;
- ferrimagnetyki;
- ferromagnetyki.



Rys. 3.15. Struktura: a) hematytu, b) magnetytu

Właściwości magnetyczne minerałów (np. magnetytu czy maghemitu) są wypadkową właściwości magnetycznych budujących je pierwiastków. Atomy żelaza wykazują duży moment magnetyczny. W związkach, w których występują atomy żelaza, możliwe są różne stany magnetyczne, co pokazano na rys. 3.16.



Rys. 3.16. Schematycznie przedstawiony rozkład momentów dipolowych w związkach żelaza

Właściwości magnetyczne cząstek o rozmiarach nanometrów różnią się od właściwości odpowiadających im materiałów objętościowych. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest fakt, że w przeciwieństwie do materiałów objętościowych (charakteryzujących się zazwyczaj strukturą wielodomenową), nanocząstki są jednodomenowe. Popularne magnetyczne tlenki żelaza: magnetyt (Fe_3O_4) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wykazują szczególnie właściwości superparamagnetyczne, jeżeli ich cząstki są bardzo małe [44, 70, 71].

W cząstce superparamagnetycznej momenty magnetyczne obecnych w niej atomów, pozostają nadal sprzężone, natomiast swobodnym fluktuacjom ulega wektor wypadkowej magnetyzacji cząstki. Zachowanie takie jest analogiczne do zachowania paramagnetycznego atomu, z tą jednak różnicą, że cząstka superparamagnetyczna posiada znacznie większy moment magnetyczny niż pojedynczy atom.

3.2.3. Metody otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza

Istnieje wiele metod otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza. Ze względu na fazę, w jakiej przeprowadza się reakcję, można wyróżnić syntezę w fazie gazowej, w fazie ciekłej i fazie stałej.

Przykładem syntezy w fazie gazowej jest metoda chemicznego osadzania z par (CVD). Nanocząstki tlenków żelaza otrzymuje się w wyniku reakcji chlorków żelaza (np. FeCl_3) z wodą w temperaturze 800–1000°C. Zastąpienie chlorków żelaza związkami żelazo-organicznymi pozwala na obniżenie temperatury procesu nawet do 300°C.

Najbardziej popularnym sposobem otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza jest metoda w fazie ciekłej. Rozpuszczalnik stanowi głównie woda, choć można zastosować również inne rozpuszczalniki. Gdy reakcja jest prowadzona w wodnym rozpuszczalniku, nanocząstki tlenków żelaza powstają w wyniku wytrącania trudno rozpuszczalnych tlenków jako produktów reakcji jonów żelaza z utleniaczami w środowisku zasadowym.

Synteza nanocząstek tlenków metali w fazie ciekłej obejmuje również termiczny rozkład związków metaloorganicznych w rozpuszczalniku organicznym.

Wyróżnia się również syntezę w prowadzoną w dwóch fazach ciekłych, tzw. syntezę w mikroemulsjach, której idea została omówiona w punkcie 3.1.

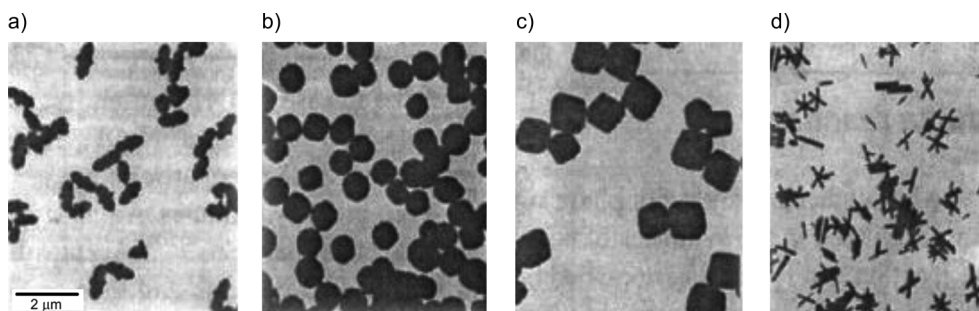
Synteza w ciele stałym z reguły polega na mieleniu i ucieraniu chlorków żelaza z wodorotlenkiem potasu, w atmosferze tlenu. W tabeli 3.2 zebrano i podsumowano metody otrzymywania magnetycznych cząstek tlenków żelaza.

Tabela 3.2

Podsumowanie metod otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza

Rodzaj metody	Synteza	Temperatura [°C]	Czas reakcji	Rozpuszczalnik	Rozrzut średnic	Kontrola kształtu	Wydajność
Strącanie	łatwa (łagodne warunki)	20–90	minuty	woda	stosunkowo mały	–/+	wysoka
Rozkład termiczny	skomplikowana (wymagana atmosfera obojętna)	100–320	godziny /dni	organiczny	bardzo mały	+++	wysoka
W mikroemulsji	skomplikowana (łagodne warunki)	20–50	godziny	woda/organiczny	mały	++	niska
Hydrotermalna	łatwa (wysokie ciśnienie)	220	godziny /dni	woda/organiczny	bardzo mały	+++	średnia
W ciele stałym	łatwa (łagodne warunki)	25	godziny	brak	mały	++	wysoka

Podobnie jak w przypadku nanocząstek metalicznych, również kształt i wielkość nanocząstek tlenków żelaza silnie zależą od warunków prowadzenia ich reakcji otrzymywania. Na rys. 3.17 pokazano cztery zdjęcia nanocząstek tlenków żelaza otrzymanych z roztworów FeCl_3 i HCl metodą strącania, w różnych warunkach zebranych w tabeli 3.2, przy stałej temperaturze 100°C. Należy zwrócić uwagę, że w zależności od warunków reakcji zmieniają się nie tylko kształt i rozmiar nanocząstek, ale także ich skład chemiczny.



Rys. 3.17. Nanocząstki tlenków (a, b i c) bądź hydroksytlenków żelaza (d) otrzymanych z roztworów FeCl_3 i HCl metodą strącania, w różnych warunkach. Zaadaptowane za zgodą z [46]. Copyright 2014, Elsevier

3.2.3.1. Zastosowanie nanocząstek magnetycznych

W medycynie i naukach pokrewnych nanocząstki magnetyczne są stosowane jako kontrasty do diagnostyki metodą tomografii magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. MRI – *Magnetic Resonance Imaging*) lub jako wskaźniki w badaniach dotyczących np. farmakokinetyki nowych leków. Mogą być też stosowane w terapii przeciwnowotworowej. Nanocząstki magnetyczne wykorzystuje się również do separacji komórek i genów, izolacji enzymów i przeciwciał, oczyszczania kwasów nukleinowych.

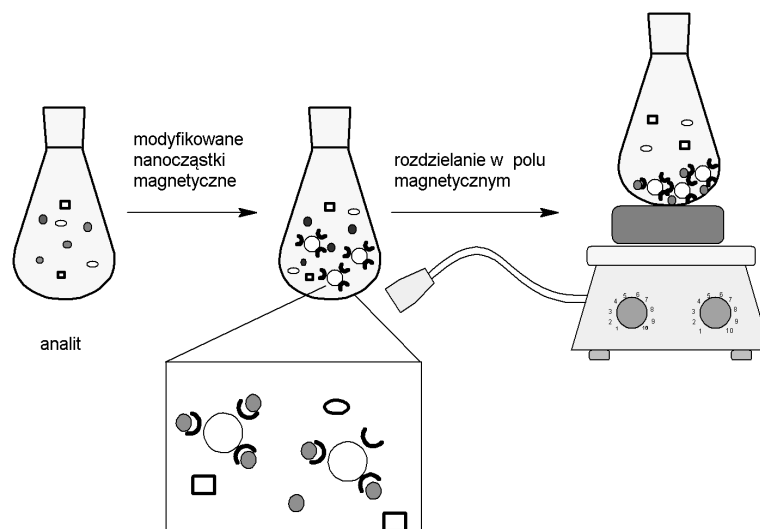
W elektronice i technikach informacyjnych stosowane są magnetyczne nośniki danych, bazujące na nanocząstkach magnetycznych.

Dla celów ochrony bezpieczeństwa narodowego można np. za pomocą mocnego magnesu odróżniać od fałszyfikatów banknoty z nadrukiem wykonanym farbą z nanocząstkami magnetycznymi (patrz rys. 3.18).

W chemii, biochemii i ochronie środowiska nanocząstki magnetyczne modyfikowane solami amoniowymi mogą być stosowane jako układy do usuwania barwników z wody, natomiast nanocząstki magnetyczne modyfikowane receptorami specyficznymi dla danego analitu mogą być wykorzystywane do rozdzielania (oczyszczania) substancji (patrz rys. 3.19) [73].



Rys. 3.18. Działanie magnesu na banknot drukowany farbą zawierającą nanocząstki magnetyczne. Zaadaptowane za zgodą z [9]. Copyright 1999, American Chemical Society



Rys. 3.19. Rozdzielanie substancji przy wykorzystaniu modyfikowanych nanocząstek magnetycznych

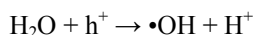
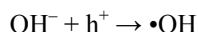
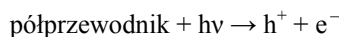
3.2.4. Półprzewodnikowe nanocząstki tlenków metali

3.2.4.1. Nanocząstki dwutlenku tytanu

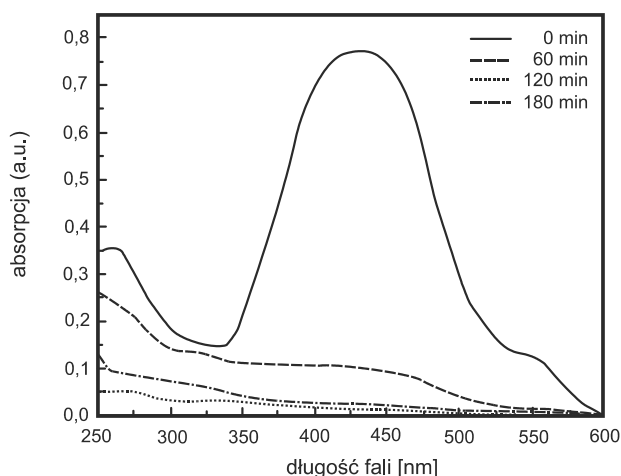
Nanocząstki dwutlenku tytanu otrzymuje się głównie metodą zol–żel. Mają one właściwości fotokatalityczne oraz są półprzewodnikami. Z tego względu stosuje się je jako fotokatalizatory w reakcjach chemicznych oraz jako element budowy barwnikowych ogniów fotowoltaicznych.

Katalityczne właściwości nanocząstek dwutlenku tytanu są wykorzystywane np. w pokryciach samoczyszczących szyb czy elewacjach. Nanocząstki dwutlenku tytanu reagują z brudem na elewacjach czy szybach, niszcząc go i sprawiając, że szyby zawsze są czyste. Istnieją jednak doniesienia, że nanocząstki TiO_2 mogą reagować także z innymi związkami zawartymi w powietrzu, np. zanieczyszczeniami chemicznymi, przekształcając je w inne, czasem bardziej szkodliwe substancje.

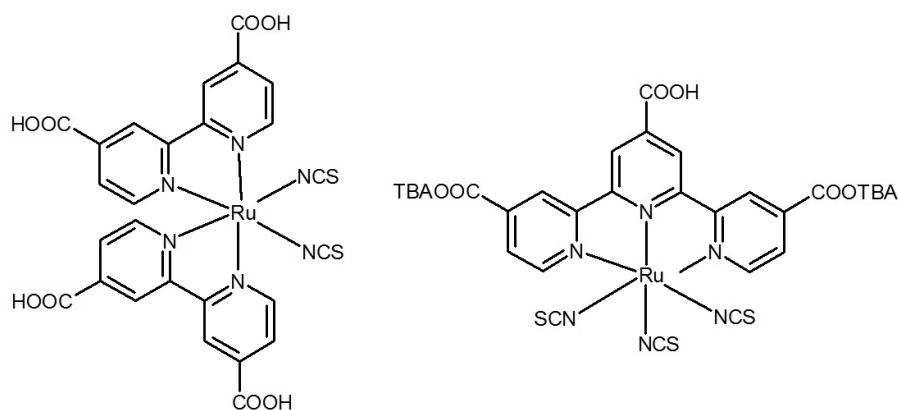
Nanocząstki dwutlenku tytanu są również powszechnie stosowane do oczyszczania ścieków, zarówno komunalnych, jak i przemysłowych. Przykładowo, zastosowanie procesów fotokatalitycznych pozwala na praktycznie całkowite usunięcie barwników ze ścieków po procesach produkcyjnych czy farbiarskich. Mechanizm fotodegradacji barwników w obecności nanocząstek dwutlenku tytanu tłumaczy się powstawaniem rodników hydroksylowych, które reagując z barwnikiem, w wyniku ciągu reakcji w efekcie go niszczą. Nanocząstki TiO_2 , będące półprzewodnikami, na skutek naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu UV ulegają wzbudzeniu; w rezultacie powstają w nich nośniki ładunku: dziura (h^+) i elektron (e^-). Rodniki hydroksylowe są produktami reakcji utlenienia jonów OH^- lub cząsteczek wody, na skutek oddziaływania z powstającymi w TiO_2 dziurami:



Ponieważ barwniki wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym, postęp ich usuwania ze ścieków można kontrolować przy wykorzystaniu spektrofotometrii UV-Vis. Przykładowe widmo, zarejestrowane na różnych etapach procesu usuwania czerwieni metylowej w reakcji fotokatalitycznej, pokazano na rys. 3.20. Widać, że intensywność maksimum absorpcji zlokalizowanego dla czerwieni metylowej przy długości fali 430 nm ulega znacznemu osłabieniu już po 60 minutach reakcji. Po kolejnych 60 minutach sygnał zanika, co oznacza, że cały barwnik uległ rozpadowi.



Rys. 3.20. Widmo absorpcji rejestrowane na różnych etapach procesu usuwania czerwieni metylowej w reakcji fotokatalizowanej nanometrycznym dwutlenkiem tytanu. Zaadaptowane za zgodą z [15]. Copyright 2014, Elsevier

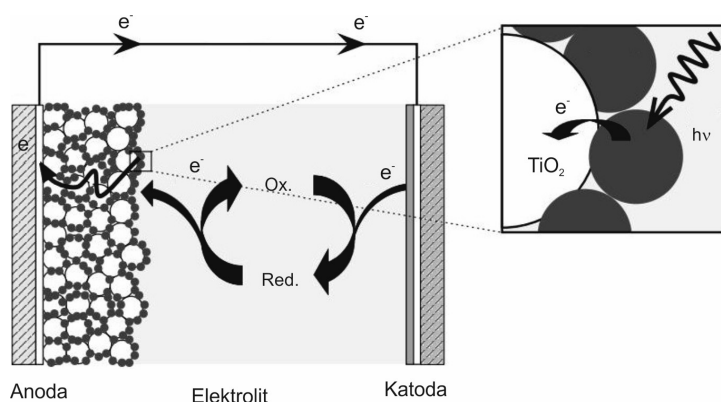


Rys. 3.21. Typowe barwniki metaloorganiczne używane przy wytwarzaniu ogniów barwnikowych

Innym ważnym zastosowaniem nanocząstek dwutlenku tytanu jest ich wykorzystanie do budowy tzw. barwnikowych ogniów słonecznych. Ogniwa słoneczne zamieniają energię promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną. Ogniwa barwnikowe (ang. DSSC – *Dye-Sensitized Solar Cell*) są zbudowane ze szklanej elektrody pokrytej przezroczystym przewodzącym tlenkiem, np. ITO (tlenek indowo-cynowy), oraz z elektrody platy-

nowej. Pomiedzy elektrodami znajduj sie elektrolit (np. para I^{3-}/I^- lub ciecz jonowa) oraz nanoczutki TiO_2 . Na czustkach dwutlenku tytanu zaadsorbowany jest barwnik, np. metalo-organiczny barwnik rutenowy (przykady na rys. 3.21).

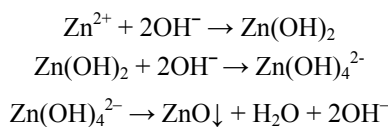
Gdy na przezroczystu elektrodu pada promieniowanie elektromagnetyczne, nastepuje absorpcja fotonu w czusteczce barwnika – powstaje stan wzbudzony (przeniesienie elektronu na wyszy poziom energetyczny barwnika). Wzbudzony elektron zostaje przekazany do czustki TiO_2 , co powoduje jonizacj czusteczki barwnika. Elektron migruje przez warstw TiO_2 do elektrody. Zjonizowana czusteczka barwnika (kation) jest neutralizowana przez obecne w elektrolicie jony I^- . Jony I^{3-} pobieraj dwa elektrony na katodzie i dysocjuj na I^- . Tak powstaje przeplyw elektronu pomidzy elektrodami. Schemat budowy ogniwa barwnikowego pokazano na rys. 3.22.



Rys. 3.22. Schemat budowy fotowoltaicznego ogniwa barwnikowego

3.2.3.2. Nanoczutki tlenku cynku

Znanych jest wiele chemicznych metod otrzymywania nanoczustek tlenku cynku. Do najczściej wykorzystywanych naley reakcja struciana tlenku cynku z roztworu wodnych. Stosuje si gównie wodny roztwr octanu cynku i wodorotlenek sodu lub litu, a tlenek cynku powstaje w wyniku nastepujcych reakcji:



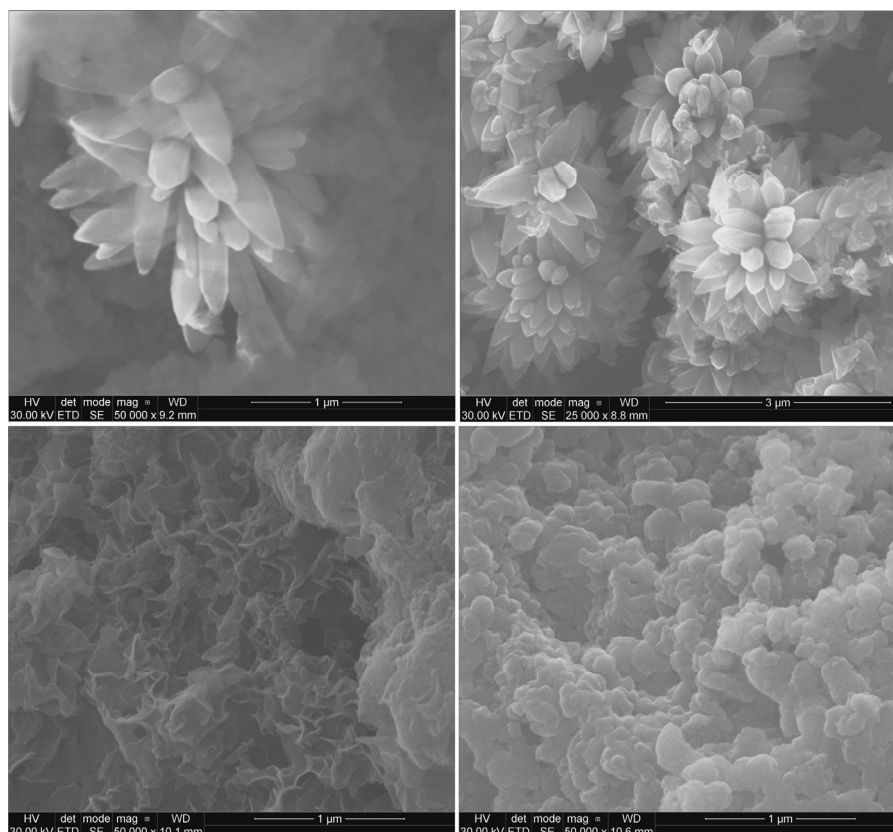
W roztworach wodnych reakcja struciana tlenku cynku zachodzi stosunkowo szybko, co prowadzi do wytworzenia duzych czustek. Zastupienie wody rozpuszczalnikiem organicznym, np. alkoholem, spowalnia wzrost nanokrysztau, dajc lepsz kontrol nad wymiarami otrzymywanych nanostruktur. Rozpuszczenie octanu cynku w alkoholu, np. etanolu, prowadzi do utworzenia alkoksymetalu, ktory w reakcji z wodorotlenkiem sodu daje biay osad tlenku cynku (patrz reakcja zol–zel).

Podobnie jak w przypadku syntezy nanoczustek metalicznych, w celu ograniczenia wzrostu krysztau ZnO i ujednoczenia ich rozmiaru wykorzystuje si reakcje w mikroemulsjach lub dodaje si zwizki stabilizujce, np. polimery.

Drugim czsto stosowanym podejciem w syntezie nanoczustek ZnO jest metoda hydrotermalna. Przykadowo, wodny roztwr soli cynku i wodorotlenku sodu ogrzewa si

przez kilka godzin w zamkniętym reaktorze ciśnieniowym (tzw. autoklawie) w temperaturze z zakresu 120–180°C. Zmiana wody na inny rozpuszczalnik, np. etanol, znacząco wpływa na kształt otrzymywanych nanostruktur. Uważa się, że tlenek cynku tworzy najbardziej różnorodne nanostruktury, przypominające np. kwiaty, płatki śniegu, owoce malin itp. [13, 32, 77]. Wybrane przykłady pokazano na rys. 3.23.

Nanocząstki tlenku cynku są stosowane zamiennie z nanocząstkami tlenku tytanu w reakcji fotodegradacji czy jako element ogniw fotowoltaicznych. Wykazują również właściwości bakteriobójcze oraz stanowią składnikiem kremów do opalania.



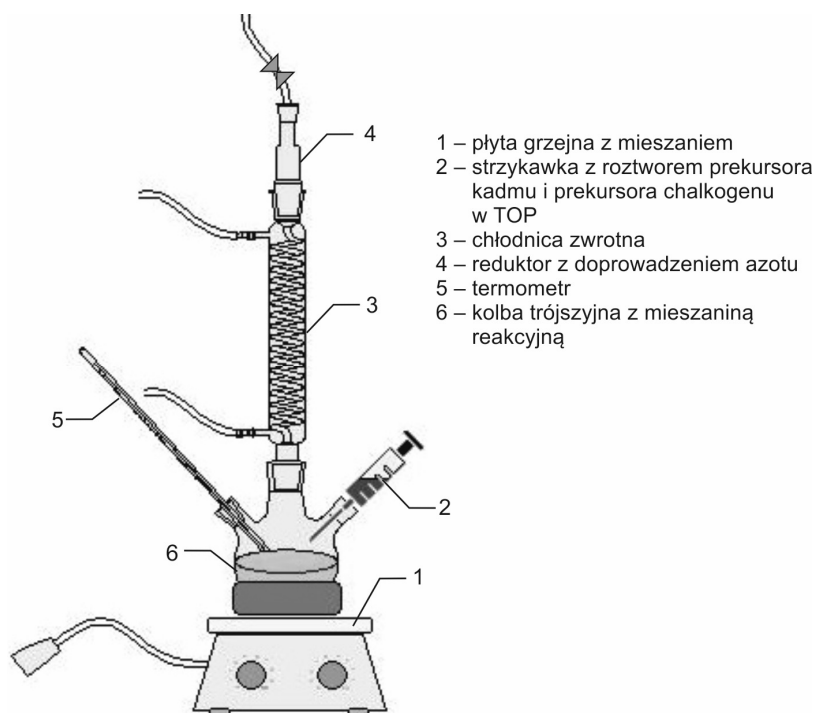
Rys. 3.23. Zdjęcia mikroskopowe różnych struktur ZnO

3.3. Kropki kwantowe

Kropka kwantowa to mała objętość półprzewodnika, z reguły otoczona cienką warstwą półprzewodnika o większej przerwie energetycznej. Nazwa „kropka kwantowa” wywodzi się stąd, że jest to objętość ograniczona w trzech wymiarach (kropka), której energia została skwantowana. Wobec tego ruch nośników ładunku jest skwantowany we wszystkich trzech kierunkach. Są to z reguły półprzewodniki II–VI, czyli np. ZnSe, ZnS, CdS, CdSe, CdTe, ale także typu InP, GaN, InSb. Mogą one być wykorzystywane jako materiały do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych, hybrydowych ogniw fotowoltaicznych, laserów

półprzewodnikowych czy detektorów światła. Materiały te mogą zostać użyte do produkcji urządzeń do zapisu informacji, wyświetlaczy i płaskich ekranów telewizyjnych.

Chemiczną metodą otrzymywania kropek kwantowych jest tzw. metoda gorących wstrzyknięć. Polega ona na wstrzyknięciu reagentów do gorącego rozpuszczalnika, będącego jednocześnie czynnikiem stabilizującym i ograniczającym wzrost struktury. Aparatura reakcyjna została pokazana na rys. 3.24.

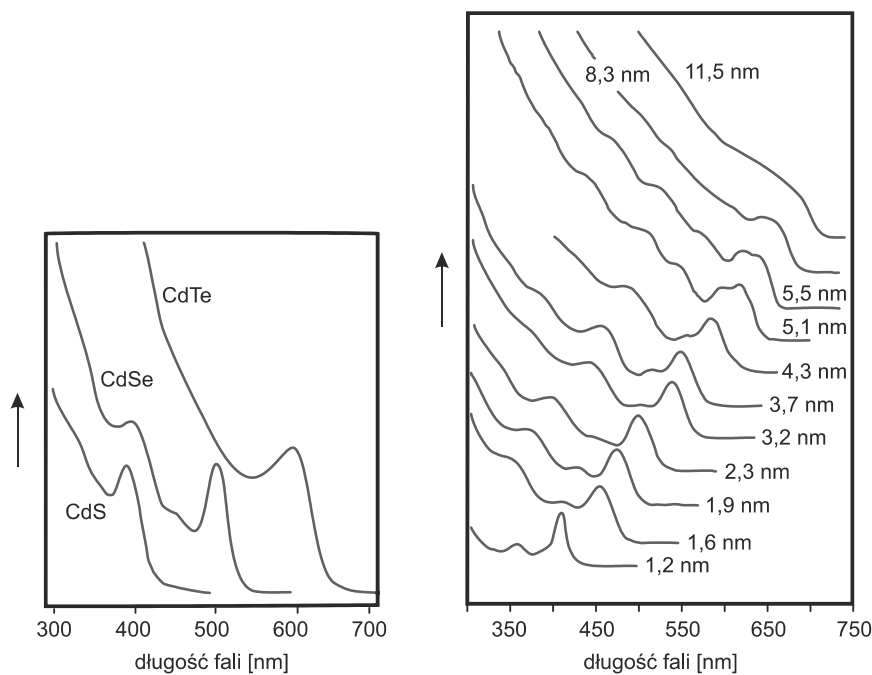


Rys. 3.24. Zestaw reakcyjny stosowany do otrzymywania nanokropek kwantowych metodą gorących wstrzyknięć

Synteza kropek kwantowych zostanie omówiona na przykładzie związków o budowie CdE, gdzie E to S, Se lub Te (tzw. chalkogeny). Prekursorem kadmu jest związek metaloorganiczny, np. dimetylokadm ($(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$). Jako źródło chalkogenów stosuje się selenek lub tellurek trioktylofosfiny lub siarczek bis(trimetylosilanu). Rozpuszczalnik stanowi mieszanina tri-*n*-oktylofosfiny (TOP – *trioctylphosphine*) i tlenku tri-*n*-oktylofosfiny (TOPO – *trioctylphosphine oxide*). Związki te pełnią jednocześnie funkcję stabilizatorów tworzących się nanostruktur, zapobiegając ich aglomeracji. Przygotowanie rozpuszczalników polega na ich odgazowaniu (mającym na celu głównie usunięcie tlenu) poprzez ogrzewanie przez 20–30 minut w atmosferze argonu, w temperaturze 200°C. Po usunięciu gazów rozpuszczalnik ogrzewa się do 300°C, nie usuwając strumienia argonu. Przygotowuje się roztwory prekursora kadmu i prekursora chalkogenu w TOP, które łączy się bezpośrednio przed reakcją i wstrzykuje do intensywnie mieszanej, gorącej mieszaniny rozpuszczalników. Należy przy tym uważać, aby do kolby reakcyjnej nie dostało się powietrze. Po wstrzyknięciu reagentów natychmiast obserwuje się ciemnożółte lub pomarańczowe wybarwienie, wraz z jednoczesnym spadkiem temperatury do 180°C (reakcja endotermiczna). Mieszaninę

ogrzewa się do około 230–260°C i – w zależności od czasu trwania reakcji – otrzymuje się nanocząstki o wymiarach od 1,5 nm do kilkunastu nanometrów. Z otrzymanego roztworu koloidalnego usuwa się produkty uboczne, czyli przede wszystkim elementarny kadm i chalcogen, oraz rozpuszczalniki (TOP i TOPO). W tym celu przeprowadza się przemycanie bezwodnym metanolem połączone z wirowaniem, które prowadzi do wytrącania się agregatów kropek kwantowych wraz z zanieczyszczeniami. Wytrącone agregaty oddziela się od supernatantu i dysperguje w bezwodnym butanolu, otrzymując koloidalny roztwór kropek kwantowych oraz zanieczyszczenia w postaci szarego osadu. Po odsączeniu zanieczyszczeń stałych koloidalny roztwór nanocząstek przemycana się ponownie metanolem w celu usunięcia resztek rozpuszczalników [11].

Roztwór koloidalny czystych nanocząstek wykazuje maksimum absorpcji w zakresie około 300–600 nm, którego położenie zależy od chemicznej budowy kropek kwantowych (np. CdS lub CdSe) oraz od rozmiaru nanocząstek. Przykładowe widma absorpcji kropek kwantowych o różnej budowie chemicznej, ale podobnych wymiarach pokazano na rys. 3.25a [48].



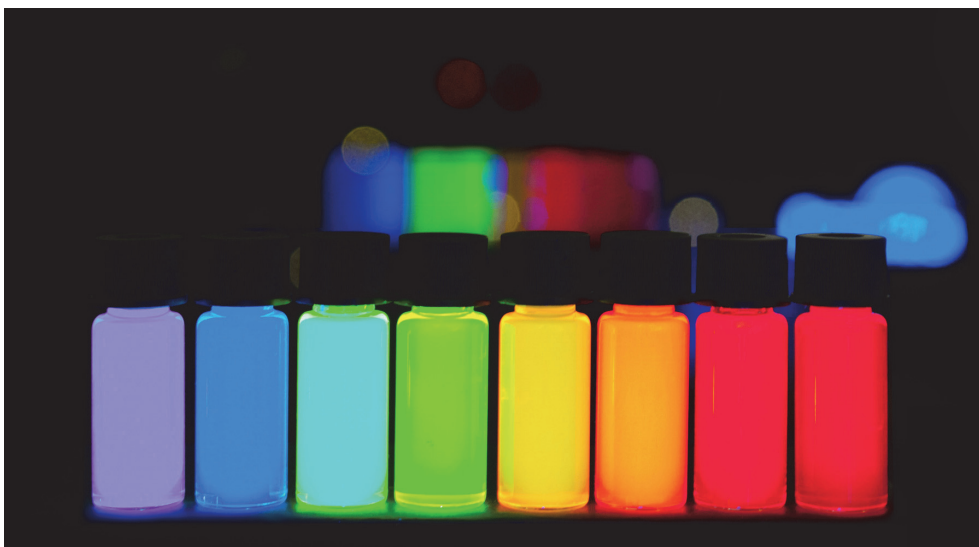
Rys. 3.25. Widma UV-Vis kropek kwantowych rejestrowane w temperaturze pokojowej:
 a) widma kropek kwantowych o podobnej wielkości (2–3 nm), ale o różnej budowie chemicznej;
 b) widma kropek CdS o zmieniających się rozmiarach. Zaadaptowane za zgodą z [48].
 Copyright 1993, American Chemical Society

Można zauważyć znaczne przesunięcie maksimum absorpcji w stronę fal dłuższych ze wzrostem masy atomowej chalcogenu wchodzącego w skład kropki kwantowej.

Przesunięcie maksimum absorpcji występuje również dla takiego samego typu kropek kwantowych, ale o różnych wymiarach. Gdy promień kropki kwantowej maleje, przerwa

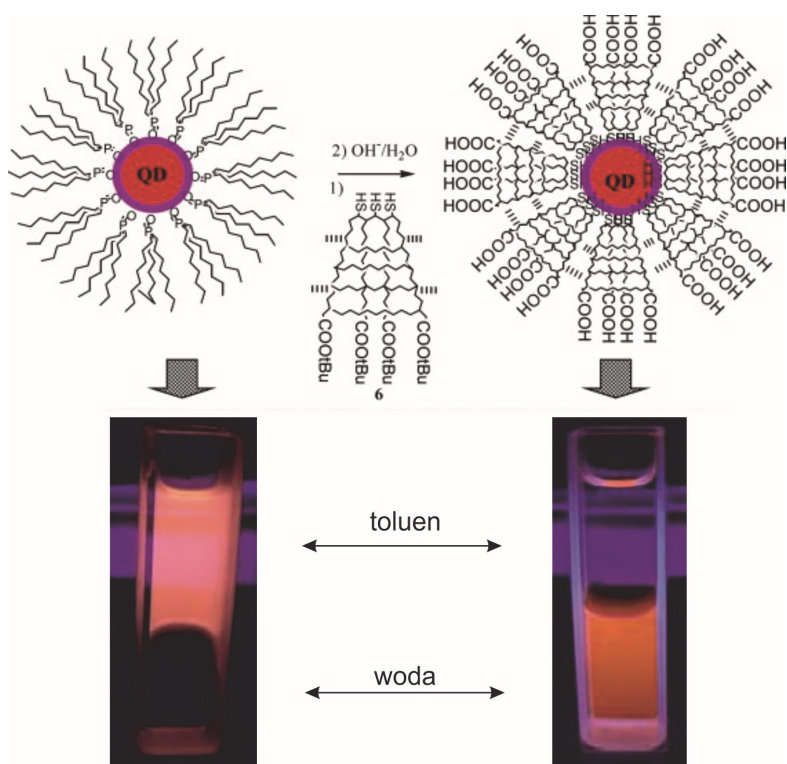
energetyczna rośnie, co obserwuje się jako przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych (rys. 3.25b).

Półprzewodnikowe kropki kwantowe wykazują silny efekt fluorescencji, a barwa emitowanego światła zależy od ich rozmiarów. Im mniejsza średnica kropki kwantowej, tym większa przerwa energetyczna i tym samym mniejsza długość emitowanej fali. Zmiany te są wyraźnie widoczne dla nanocząstek o wymiarach poniżej 10 nm. Przykładowo dla kropek kwantowych CdSe-CdS o średnicach około 2 nm obserwuje się emisję promieniowania z zakresu niebieskiego, natomiast gdy średnica wzrasta do 6 nm, widoczna jest emisja promieniowania z zakresu czerwonego [59]. Na rys. 3.26 pokazano fiołki z koloidalnymi rozтворami kropek kwantowych o zmieniających się rozmiarach. Można zaobserwować emisję światła o barwie od fioletowej do czerwonej.



Rys. 3.26. Emisja kropek kwantowych różniących się rozmiarem. Zaadaptowane z [84].
Copyright 2014, GFDL

Jednym z licznych zastosowań kropek kwantowych jest ich wykorzystanie w diagnostyce medycznej bądź w badaniach metabolizmu jako znaczników przyłączonych np. do przeciwciał czy leków. W tym celu nanostruktury powinny być rozpuszczalne w wodzie. Kropki kwantowe można poddawać modyfikacji, tak aby zmienić charakter ich powierzchni na bardziej hydrofilowy. Przykładowy sposób modyfikacji powierzchni pokazano na rys. 3.27, gdzie wykorzystano pochodne tiolowe z dużą liczbą grup estrowych. Grupy estrowe przekształcono na drodze hydrolizy w grupy karboksylowe, które nadają nanostrukturze charakter polarny. Wyjściowe struktury tworzą stabilny roztwór koloidalny w toluenie, natomiast po modyfikacji – w wodzie (patrz rys. 3.27).



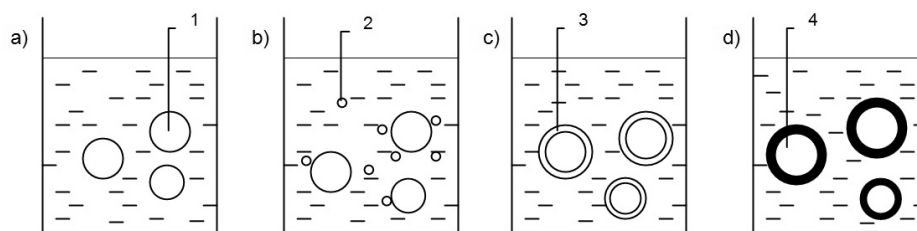
Rys. 3.27. Modyfikacja kropek kwantowych prowadząca do zmiany ich rozpuszczalności. Zaadaptowane za zgodą z [76]. Copyright 2014, Elsevier

3.4. Nanocząstki ze związków organicznych

3.4.1. Nanocząstki polimerowe

Nanocząstki polimerowe ze względu na mnogość materiałów, z których można je otrzymać, znajdują zastosowanie w wielu gałęziach nauki i przemysłu. Na przykład w medycynie są stosowane jako nośniki leków, opakowania leków (np. nanokapsułki), nośniki kontrastów do badań diagnostycznych itp. [20, 67, 68, 74].

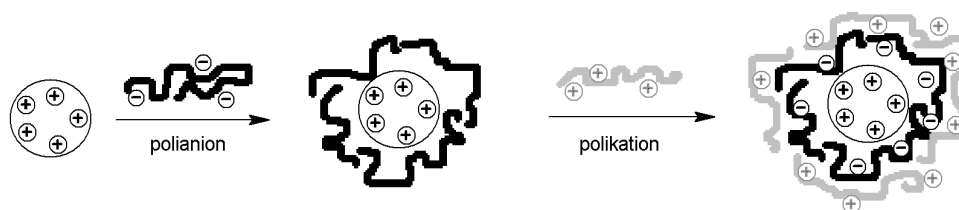
Kuliste kapsułki o średnicy 10–500 nm są nazywane nanokapsułkami. Nanokapsułki można uzyskać różnymi metodami. Jedną z nich jest koacerwacja, polegająca na rozdzielaniu faz w roztworze koloidu lub polimeru i utworzeniu dwóch lub więcej faz ciekłych. Koacerwację można przeprowadzić w środowisku wodnym i bezwodnym. Rdzenie zawieszają się lub emulguje w wodnym roztworze materiału otoczkującego (np. żelatyny, gumy arabskiej). Następnie, na skutek zmiany temperatury, pH, stężenia czy dodatku elektrolitu do roztworu, następuje wydzielanie się koloidu substancji otoczkującej. Początkowo powstają ciekłe kropelki substancji otoczkującej, które następnie osadzają się na rdzeniach i tworzą wokół nich ciekłą otoczkę. Otoczka została się przez dalszą desolvatację. Na rys. 3.28 przedstawiono schematycznie etapy kapsułkowania metodą koacerwacji.



Rys. 3.28. Otrzymywanie nanokapsulek metodą koacerwacji: a) rdzeń zawieszony w wodnym roztworze materiału otoczkującego; b) wydzielanie się kropelek koacerwatu; c) otaczanie rdzenia przez ciekły koacerwat; d) zestalanie się otoczki i tworzenie mikrokapsulek; 1 – rdzeń, 2 – kropelki koacerwatu; 3 – otoczka z ciekłego koacerwatu; 4 – nanokapsułka

Inną metodą otrzymywania kapsulek jest polimeryzacja międzyfazowa. Substancję leczniczą oraz monomer rozpuszcza się lub rozprasza w rozpuszczalniku niemieszającym się z wodą (np. oleje roślinne lub syntetyczne, tłuszcze zwierzęce). Po dodaniu tej mieszaniny do wody powstaje emulsja typu olej w wodzie. Faza olejowa przybiera formę kulistych miceli, w których są uwięzione cząsteczki substancji aktywnej i monomeru. Poprzez podgrzanie lub dodanie katalizatora wywołuje się polimeryzację. W wyniku reakcji powstaje polimer, nierozpuszczalny ani w wodzie, ani w oleju, który gromadzi się na powierzchni miceli. Utworzone w ten sposób nanokapsułki oddziela się, przemywa i suszy.

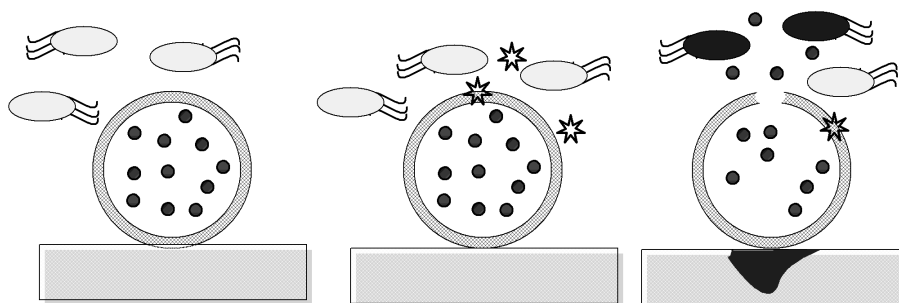
Nanokapsułki mogą się okazać przydatne w leczeniu cukrzycy. Doustne podawanie insuliny, choć mniej uciążliwe niż iniekcje, jest niestety mało skuteczne. Zamknięcie insuliny wewnątrz polimerowych nanokapsulek pozwoli, być może, na bardziej efektywne działanie preparatu po jego doustnym podaniu. Do uformowania insulinowych nanokapsulek zastosowano metodę warstwa-po-warstwie, w której wykorzystuje się zdolność samoczynnego łączenia się dwóch odmiennie naładowanych makrocząsteczek (jednej o ładunku dodatnim – polikationu, drugiej o ładunku ujemnym – polianionu) dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym (rys. 3.29). W zależności od zastosowanego polimeru, chitozanu i jego pochodnych, nanokapsułki mają różne właściwości fizykochemiczne, jak np. wydłużony czas uwalniania insuliny do otoczenia. Oczekuje się, że po podaniu doustnym insulina byłaby uwalniana przez ponad 5 godzin.



Rys. 3.29. Schemat otrzymywania nanokapsulek z różnoimiennie naładowanych polimerów

Innym interesującym przykładem jest materiał opatrunkowy z systemem nanokapsulek, które uwalniają antybiotyki tylko w obecności bakterii patogennych [91]. Wewnątrz nanokapsulek są zamknięte antybiotyki oraz środki barwiące (patrz rys. 3.30). W momencie, kiedy bakterie wydzielają toksyny i enzymy atakujące ludzką tkankę, zniszczeniu ulegają również ściany nanokapsulek. Antybiotyk oraz barwnik zostają uwolnione, co można łatwo zaobserwować, ponieważ opatrunek zmienia barwę. Proponowany system będzie

szczególnie przydatny w leczeniu ofiar poparzeń, kiedy łatwo o infekcję rany, a zbyt późne wykrycie zakażenia może doprowadzić do śmierci pacjenta.

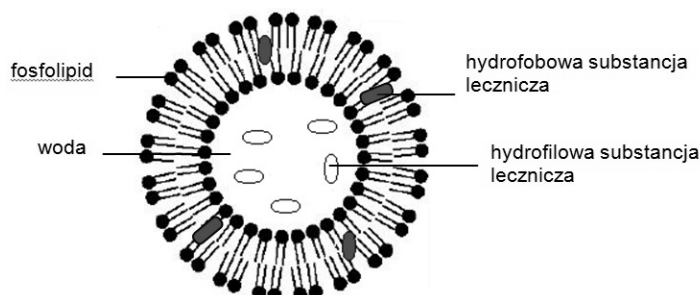


Rys. 3.30. Zasada działania nanokapsulek uwalniających antybiotyków i barwnik w obecności bakterii patogennych

3.4.2. Liposomy

Liposomy są to sferyczne pęcherzyki, których rdzeń stanowi kropelka wody otoczona podwójną błoną lipidową. Liposomy otrzymywane sztucznie w laboratorium powstają z fosfolipidów i mają średnice od 10 nm do 1 μm . Fosfolipidy to związki o charakterze amfifilowym, które w wodzie przyjmują takie położenie, aby część hydrofobowa nie miała z nią kontaktu. Liposomy mogą być jednowarstwowe, zbudowane z jednej podwójnej otoczki oraz wielowarstwowe.

Liposomy wykorzystuje się jako nośniki leków. Substancje lecznicze rozpuszczalne w wodzie umiejscawiają się w warstwie wodnej liposomu, natomiast hydrofobowe – w części hydrofobowej fosfolipidu (rys. 3.31).

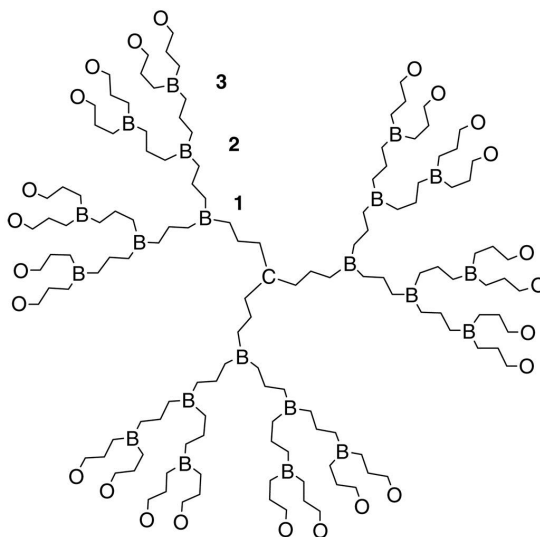


Rys. 3.32. Budowa liposomu jednowarstwowego z uwzględnieniem położenia substancji leczniczej

Opracowano kilka metod otrzymywania liposomów. Jedną z nich polega na rozpuszczeniu fosfolipidów w rozpuszczalniku organicznym i odparowaniu rozpuszczalnika w obracającej się kolbie okrągłodennej. Do tak utworzonego filmu fosfolipidowego wlewa się i wytrząsa wodny roztwór substancji leczniczej. Powstają wówczas liposomy wielowarstwowe, które za pomocą ultradźwięków rozbijają się na mniejsze, jednowarstwowe. Inna metoda polega na rozpuszczeniu fosfolipidów wraz z substancją leczniczą w rozpuszczalniku organicznym i suszeniu rozpyłowym tak otrzymanego roztworu. Otrzymany proszek po rozproszeniu w wodzie tworzy różnej wielkości liposomy wielowarstwowe.

3.4.3. Dendrymery

Dendrymery to wysoce rozgałęzione makrocząstki o kulistym kształcie, wymiarach od 3 do 5 nm i budowie schematycznie pokazanej na rys. 3.33.



Rys. 3.33. Schemat budowy dendrymeru trzeciej generacji: C – rdzeń; B – miejsca rozgałęzienia; O – grupy zewnętrzne

Dendrymery mogą służyć jako nośniki leków, w których leki są związane wiązaniem kowalencyjnym lub immobilizowane za pomocą innych oddziaływań, np. poprzez wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne bądź na zasadzie pułapkowania leku we wnętrzu dendrymeru.

Fragmenty dendrymeru mogą zawierać różnego rodzaju ugrupowania, np. grupy aminowe, hydroksylowe, karboksylowe, które można łatwo zjonizować i wykorzystać do unieruchomienia leków o charakterze jonowym, np. ibuprofenu, ketoprofenu. Ponadto, do grup tych, zwłaszcza gdy występują na zewnętrznej powierzchni dendrymeru, można przyłączyć lek za pomocą wiązań kowalencyjnych.

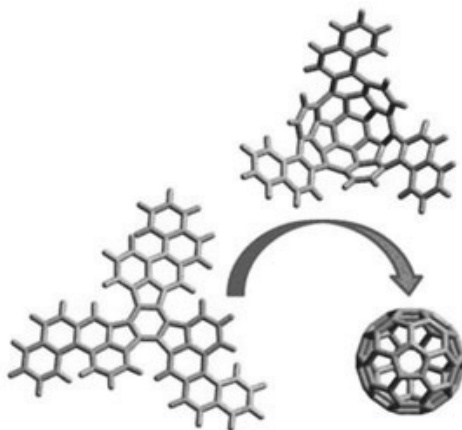
Zewnętrzną powierzchnię dendrymeru często modyfikuje się za pomocą polarnego związku, np. glikolu polietylenowego, w celu otrzymania struktury, która jest hydrofobowa wewnątrz i hydrofilowa na zewnątrz. Umożliwia to zatrzymywanie hydrofobowych substancji leczniczych wewnątrz dendrymeru (enkapsulacja) oraz substancji polarnych w otocze polietylenoglikolowej. Dodatkowo, w ten sposób zwiększa się rozpuszczalność dendrymeru w płynach ustrojowych. W dendrymerach można enkapsulować leki przeciwnowotworowe (metotreksat, 5-FU, cisplatyna), leki przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze (m.in. tiokonazol, sole srebra); leki przeciwzapalne (ibuprofen, indometacyna), leki używane do diagnostyki okulistycznej (fluoresceina, tropikamid, pilokarpina).

Dendrymery z przyłączonymi kompleksami gadolinu są stosowane jako kontrasty o przedłużonym działaniu w obrazowaniu metodą magnetycznego rezonansu jądrowego.

3.5. Fulereny

Fulereny stanowią jedną z alotropowych odmian węgla. Najbardziej znanymi przedstawicielami tej grupy są C_{60} i C_{70} , zawierające – odpowiednio – 60 i 70 atomów węgla. C_{60} składa się z 12 pierścieni pentagonalnych i 20 pierścieni heksagonalnych, które tworzą zamkniętą strukturę foremnego dwudziestościanu ściętego. Ze względu na ciągłe drgania atomów w sieci fulerenu można przyjąć, że cząsteczka ma kształt sferyczny o średnicy około 0,7 nm. W pierścieniach pięciokątnych występują większe naprężenia niż w sześciokątnych; z tego względu temperaturowy rozkład fulerenów zaczyna się od zerwania wiązań między atomami węgla, które tworzą pięciokąty.

Fulereny zostały odkryte w wyniku eksperymentu, który polegał na odparowaniu grafitu za pomocą światła laserowego w komorze próżniowej. Typowe metody otrzymywania fulerenów polegają na odparowaniu grafitu lub innych materiałów bogatych w węgiel (związki aromatyczne). Innym podejściem jest synteza chemiczna fulerenów z wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych. Schemat przykładowej reakcji pokazano na rys. 3.34.



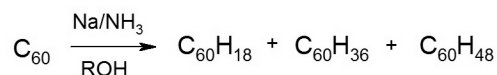
Rys. 3.34. Schemat reakcji otrzymywania fulerenów z wykorzystaniem wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych

C_{60} posiada 30 wiązań podwójnych, nie wykazuje jednak charakteru związku aromatycznego. Dzieje się tak dlatego, że wiązania podwójne występują praktycznie tylko w pierścieniach heksagonalnych, zatem gęstość elektronów w układzie nie jest jednorodna i nie wszystkie wiązania są równocenne. Z tego względu fulereny wykazują reaktywność podobną do alkenów, tzn. ulegają między innymi reakcji addycji elektrofilowej. Najbardziej reaktywne są wiązania leżące w najbardziej zakrzywionych miejscach. Przykłady reakcji, jakim ulegają fulereny, omówiono poniżej.

3.5.1. Reakcje uwodornienia

W wyniku uwodornienia otrzymuje się tzw. hydrofulereny, np. $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{48}$. Teoretycznie, w wyniku wysycenia wodorem wszystkich 30 wiązań podwójnych, powinien powstać $C_{60}H_{60}$, który nie został wyizolowany. Wysoce uwodornione fulereny są nietrwałe i ulegają rozpadowi do wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych.

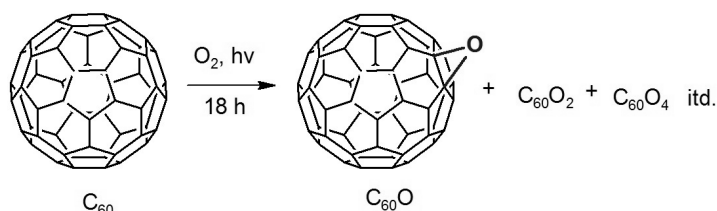
Reakcje uwodornienia można przeprowadzać bezpośrednio gazowym wodorem w wysokiej temperaturze lub stosując inne metody chemiczne. Przykładowo, w wyniku tzw. reakcji Bircha otrzymuje się fulereny o różnym stopniu uwodornienia:



3.5.2. Utlenianie

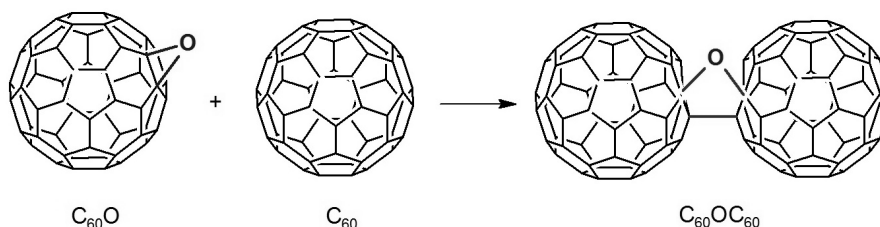
W atmosferze beztlenowej fuleren C_{60} jest stabilny do 1200 K. W obecności tlenu już przy około 500 K następuje wydzielanie CO i CO_2 , świadczące o jego utlenianiu. Po kilku godzinach do fulerenu przyłącza się 12 atomów tlenu, a cząsteczka traci sferyczny kształt.

Przykładowo, w fotoindukowanej reakcji z tlenem powstają epoksydowe pochodne fulerenów o różnej liczbie atomów tlenu w cząsteczce (rys. 3.35).



Rys. 3.35. Schemat reakcji utleniania fulerenów

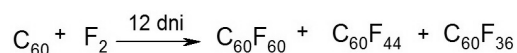
C_{60}O nie jest stabilny i ulega przekształceniu w dimer $\text{C}_{60}\text{OC}_{60}$, który był pierwszym obiektem zbudowanym z dwóch fulerenów połączonych wiązaniem kowalencyjnym.



Rys. 3.36. Schemat reakcji tworzenia dimerów fulerenów

3.5.3. Halogenofulereny

W reakcjach fluorowania, bromowania i chlorowania można otrzymać odpowiednie halogenopochodne fulerenów, np.:



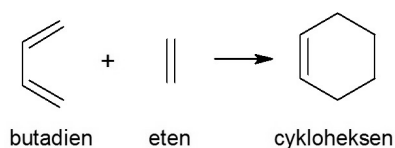
Fluorofulereny wykazują podobieństwo budowy do politetrafluoroetyleny (teflonu), oczekiwano więc, że będą się cechowały również podobnymi właściwościami. Duże nadzieje wiązano zwłaszcza ze spodziewanymi doskonałymi właściwościami smarnymi.

Niestety, wiązanie C–F w fulerenie jest wrażliwe na działanie wody i fluorofuleren hydroлізуje w obecności jej śladów.

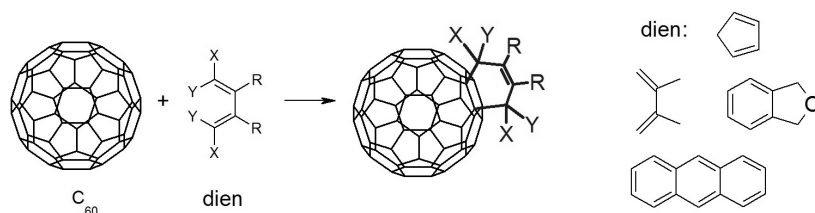
W reakcjach fluorowania wykorzystujących dodatkowo naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym powstają fluorofulereny typu $C_{60}F_{76}$, $C_{60}F_{78}$, w których atomy fluoru wbudowują się w szkielet fulerenowy zamiast atomów węgla.

3.5.4. Cykloaddycja

Dieny (alkeny zawierające dwa wiązania podwójne) ulegają tzw. reakcji Dielsa-Aldera ze związkami zawierającymi wiązanie wielokrotne, zgodnie z poniższym przykładem:

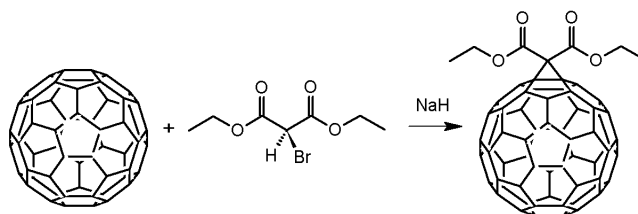


Jak zauważono na wstępie, fulereny wykazują właściwości podobne do alkenów, zatem ulegają również reakcji z dienami. Ogólny schemat reakcji i przykłady przyłączanych do fulerenów na tej drodze związków pokazano na rys. 3.37.



Rys. 3.37. Schemat reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera

Inną reakcją cykloaddycji, powszechnie wykorzystywaną w funkcjonalizacji fulerenów, jest reakcja Bingela. Stosuje się w niej bromomalonian dwuetylowy w obecności silnej zasady. Schemat reakcji przedstawiono na rys. 3.38.



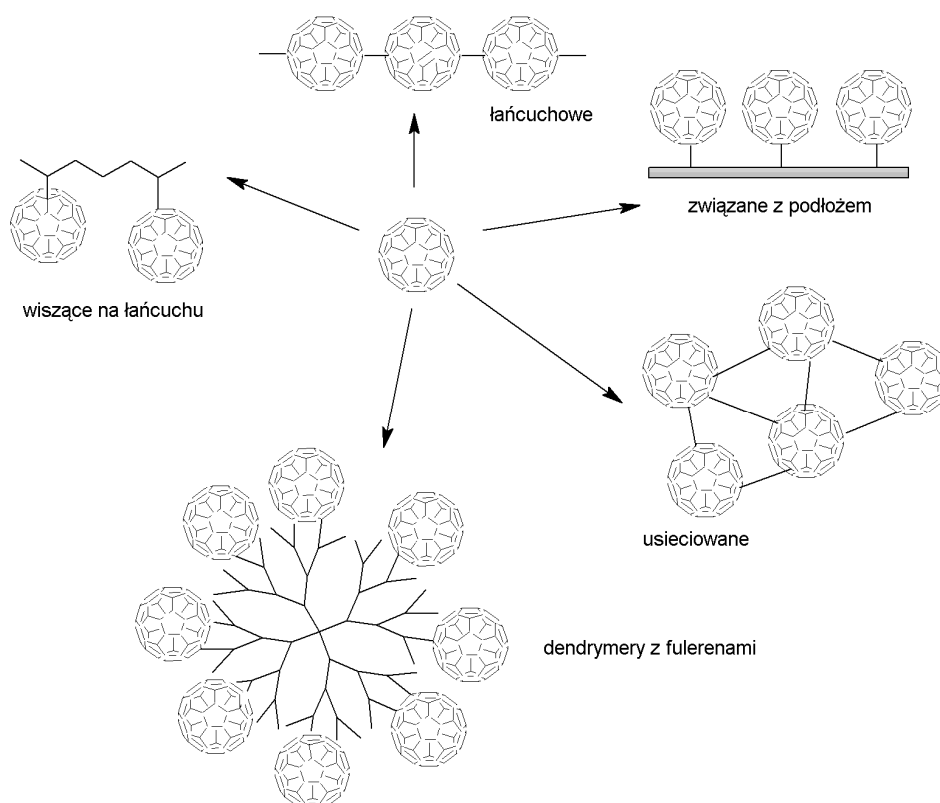
Rys. 3.38. Schemat reakcji Bingela

Właściwości funkcjonalizowanych fulerenów wykazują potencjał do zastosowania tych związków w biologii i medycynie. Znane są doniesienia o aktywności antywirusowej podstawionych fulerenów. Pochodna amidowa metanofulereny blokuje centrum aktywne proteazy wirusa HIV, hamując jego aktywność.

Sfunkcjonalizowane fulereny były również stosowane w terapii fotodynamicznej czy np. jako nośniki leków. Szczególnie interesujące jest zastosowanie fulerenów z zamkniętymi wewnątrz jonami metalu, np. gadolinu, jako kontrastów w badaniu magnetycznym rezonansem jądrowym [29, 30].

3.5.5. Polifulereny

W wyniku odpowiedniej strategii funkcjonalizacji możliwe jest połączenie kilku cząsteczek fulerenów i utworzenie polifulerenów, czyli kowalencyjnie połączonych agregatów molekularnych zawierających kilka cząsteczek fulerenów. Istnieje kilka typów polifulerenów, które schematycznie pokazano na rys. 3.39.



Rys. 3.39. Przykłady polifulerenów

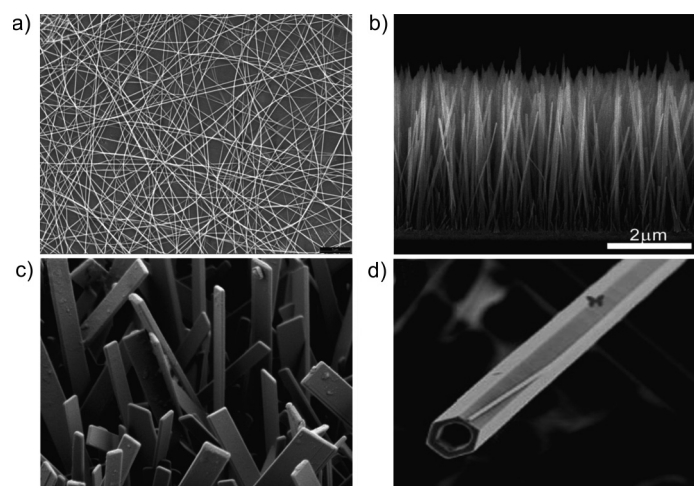
Polifulereny mają właściwości odmienne niż ich monomer. Różnią się od nich m.in. właściwościami elektronowymi i magnetycznymi materiału. Potencjalne zastosowania tych struktur obejmują czujniki chemiczne, ogniwa fotowoltaiczne, układy elektroniczne itp. [29, 30].

STRUKTURY 1D

Struktury 1D to wszystkie nanostruktury, których jeden wymiar jest znacznie większy niż dwa pozostałe. Podobnie jak nanocząstki zerowymiarowe, struktury o wydłużonym kształcie można wytwarzać z różnego rodzaju materiałów, np. z polimerów, metali czy ceramiki [28]. Nazwy struktur 1D tworzy się, dodając przedrostek *nano* do określeń stosowanych w świecie makroskopowym. Możemy wyróżnić nanowłókna, nanodrut, nanorurki czy nanowstążki. Choć nomenklatura ta nie zawsze jest spójna i jednoznaczna, to wymienionym strukturom można przypisać pewne charakterystyczne właściwości. Nanowłókna charakteryzują się znaczną długością i niewielkim przekrojem poprzecznym (średnica co najmniej 100 razy mniejsza od długości). Wytwarza się je głównie z polimerów lub materiałów węglopodobnych. Są stosunkowo giętkie i elastyczne, dlatego mogą być stosowane do wytwarzania tkanin lub włóknin.

Nanodrut to struktury krótsze niż nanowłókna, z reguły sztywne, wykonane głównie z metali lub materiałów ceramicznych. Krótszą formą nanodrutów są nanoprzęty lub nanopalczki.

Nanorurki to struktury cylindryczne, puste w środku. Wytwarza się je przede wszystkim z materiałów ceramicznych. Szczególnym przypadkiem są nanorurki węglowe.



Rys. 4.1. a) nanowłókna polimerowe Copyright 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; b) nanoprzęty ZnO [42] Copyright 2013, Royal Society of Chemistry; c) nanowstążki MoO₃ [86]; d) nanorurka ZnO [78]. Copyright 2004, Elsevier

Nanowstążki to spłaszczone nanowłókna. Przykłady poszczególnych struktur pokazano na rys. 4.1.

Oprócz wymienionych powyżej swobodnych struktur możliwe jest wytwarzanie nanostruktur 1D na podłożu w postaci ścieżek, np. metodą fotolitografii lub litografii ze zwilżającym ostrzem. Do struktur 1D można zaliczyć również nanopory o cylindrycznym kształcie.

4.1. Metody wytwarzania

Spśród metod wytwarzania największe znaczenie mają:

- kontrolowany wzrost w fazie gazowej lub ciekłej;
- synteza według szablonu;
- osadzanie elektrochemiczne;
- samoorganizacja molekularna;
- elektroprzędzenie;
- ciągnięcie włókien;
- litografia różnego rodzaju.

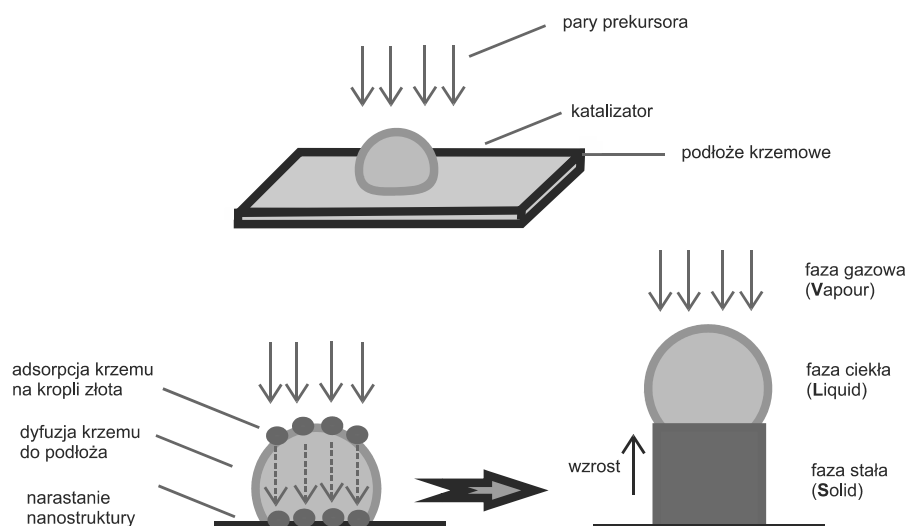
4.1.1. Kontrolowany wzrost w fazie gazowej lub ciekłej

Jedną z powszechnie stosowanych jest tzw. metoda VLS (*Vapour-Liquid-Solid*), w której reakcja zachodzi w trójfazowym układzie zawierającym fazę stałą, ciekłą i gazową. Mechanizm tworzenia się struktur 1D zostanie omówiony na przykładzie otrzymywania nanoprętów krzemowych. Katalizatorem w tym procesie jest złoto, które nanosi się w postaci cienkiej warstwy na podłoże, np. krzemowe. Podłoże z katalizatorem ogrzewa się do temperatury topnienia złota, tak aby nastąpiło całkowite stopienie katalizatora. Jeśli warstwa jest wystarczająco cienka, tworzą się kropelki katalizatora, których średnica determinuje średnicę otrzymywanych nanostruktur. Gdy katalizator znajduje się w fazie ciekłej, wprowadza się pary prekursora, którym w przypadku otrzymywania nanostruktur krzemowych może być np. czterochlorek krzemu (SiCl_4). Czterochlorek w temperaturze topnienia złota ulega dekompozycji, a powstały krzem adsorbuje się na powierzchni kropli stopionego złota (rys. 4.2). W miarę przebiegu procesu powstaje nasycony roztwór krzemu w złocie, z którego wytrąca się faza stała krzemu. Krzem dyfunduje do granicy faz złota i podłoża, co powoduje ukierunkowany wzrost nanostruktury. Cechą charakterystyczną struktury otrzymywanej dzięki opisanemu mechanizmowi jest obecność kropli katalizatora na jej górnym końcu.

Rozpatrując proces VLS, należy zwrócić uwagę na następujące aspekty:

- katalizator musi tworzyć ciekły roztwór z materiałem, z którego są wytwarzane nanostruktury 1D;
- prężność par katalizatora powinna być jak najniższa, tak aby katalizator nie odparował w trakcie trwania procesu. Gdy będzie następowało stopniowe odparowanie katalizatora, otrzymane struktury będą miały kształt o schodkowo zmieniającej się średnicy lub kształt stożka (tzw. nanowąsy).
- katalizator nie powinien reagować z reagentami i produktami ubocznymi (z wyjątkiem sytuacji, gdy katalizator stanowi jeden z reagentów);
- średnicę nanostruktury można w pewnym zakresie modyfikować, zmieniając wielkość kropli katalizatora;
- o długości nanostruktury decyduje czas prowadzenia procesu i ilość wprowadzanego prekursora.

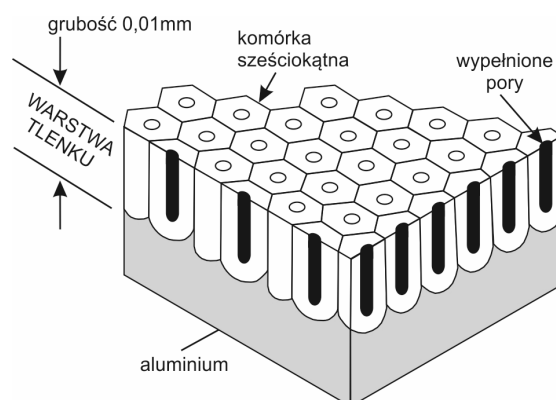
Metodą tą można otrzymywać jednowymiarowe struktury, m.in. Si, ZnO, MgO, CdO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Ga₂O₃.



Rys. 4.2. Przebieg procesu VLS

4.1.2. Synteza według szablonu

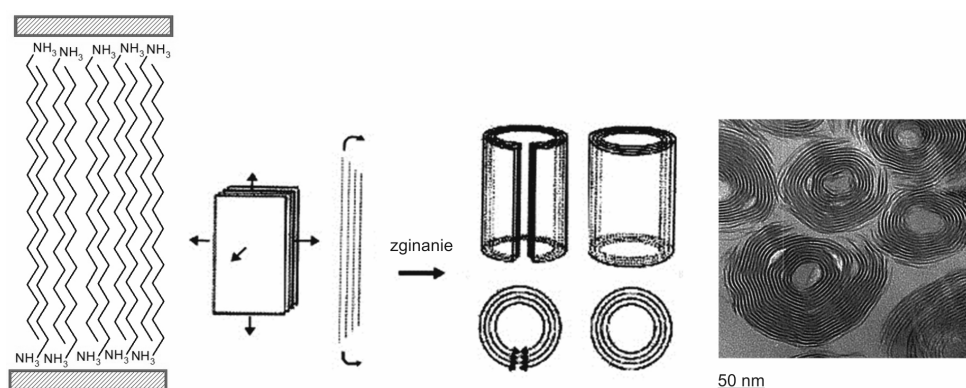
W metodzie tej stosuje się odpowiednio przygotowaną matrycę, która stanowi wzornik dla uzyskania nanostruktur o określonych wymiarach. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu nanoporowate membrany wykonane z tlenku glinu (rys. 4.3). Przygotowanie membrany polega na elektrochemicznym utlenianiu cienkiej folii aluminiowej w środowisku elektrolitu jakim może być kwas siarkowy czy fosforowy. Na powierzchni folii tworzy się wówczas porowata warstwa tlenku o grubości i wielkości porów zależnych od zastosowanych warunków tj. stężenia elektrolitu, stosowanego napięcia i szybkości utleniania. Orientacyjnie, powstaje 10^{11} porów na 1 cm^2 podłoża.



Rys. 4.3. Schemat matrycy z tlenku glinu [88]

Tlenek glinu w postaci korundu to po diamencie najtwardsza naturalnie występująca substancja, zatem utworzona matryca charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jest także odporna chemicznie, dlatego też można ją wykorzystywać jako matrycę w większości reakcji chemicznych służących do otrzymywania nanostruktur 1D. Przy zastosowaniu szablonu można wytwarzać struktury ze wszystkich rodzajów materiałów, na drodze reakcji chemicznych lub przemian fizycznych.

Innym przykładem syntezy według szablonu (templatu) może być reakcja otrzymywania nanorurek tlenku wanadu w obecności długołańcuchowych amin alifatycznych. Stanowią one swojego rodzaju rusztowanie, na którym narastają warstwy tlenku wanadu. Po usunięciu amin otrzymuje się wielowarstwowe, cylindryczne, puste w środku formy. Potencjalną orientację amin kierującą wzrostem nanorurek pokazano na rys. 4.4. Obok przedstawiono zdjęcia TEM przekroju poprzecznego nanorurek z tlenku wanadu otrzymanych w obecności heksadecyloaminy.

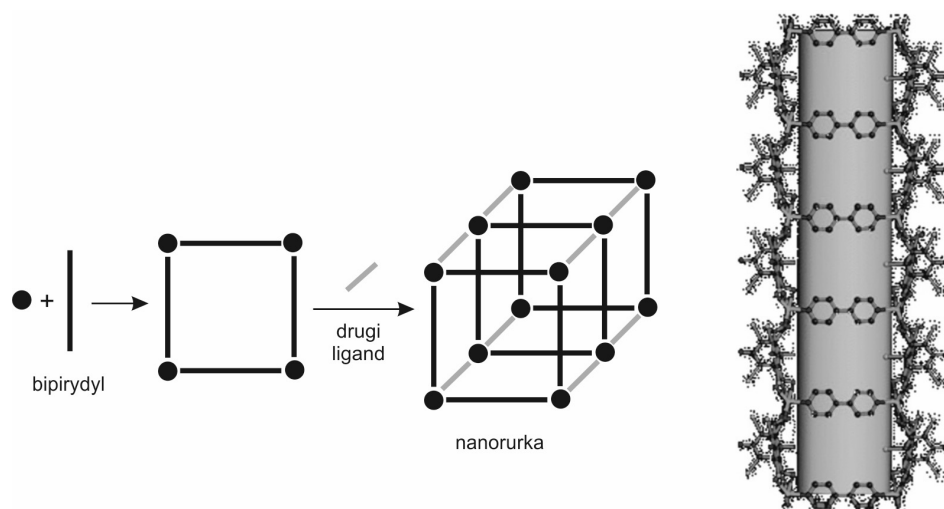


Rys. 4.4. Mechanizm tworzenia nanorurek z tlenku wanadu [90]

W podobny sposób można otrzymać nanoporowate struktury krzemionkowe, o cylindrycznym kształcie porów. W tym celu wykorzystuje się metodę zól-żel, stosując alkoksylany jako prekursorzy oraz templat w postaci długołańcuchowych czwartorzędowych soli amoniowych. Sole te w roztworach wodnych tworzą micelle cylindryczne, pokazane na rys. 1.13. Oddziaływania elektrostatyczne między czwartorzędowymi solami amoniowymi obdarzonymi ładunkiem dodatnim a ujemnie naładowanym prekursorem zapoczątkują tworzenie nanorurek krzemionkowych. W miarę przebiegu reakcji pojedyncze struktury cylindryczne tworzą heksagonalnie upakowany materiał, przypominający plaster miodu. Po usunięciu templat na drodze wygrzewania w 540°C otrzymuje się materiał porowaty o ściśle określonej średnicy porów, zależnej od rodzaju zastosowanego templat.

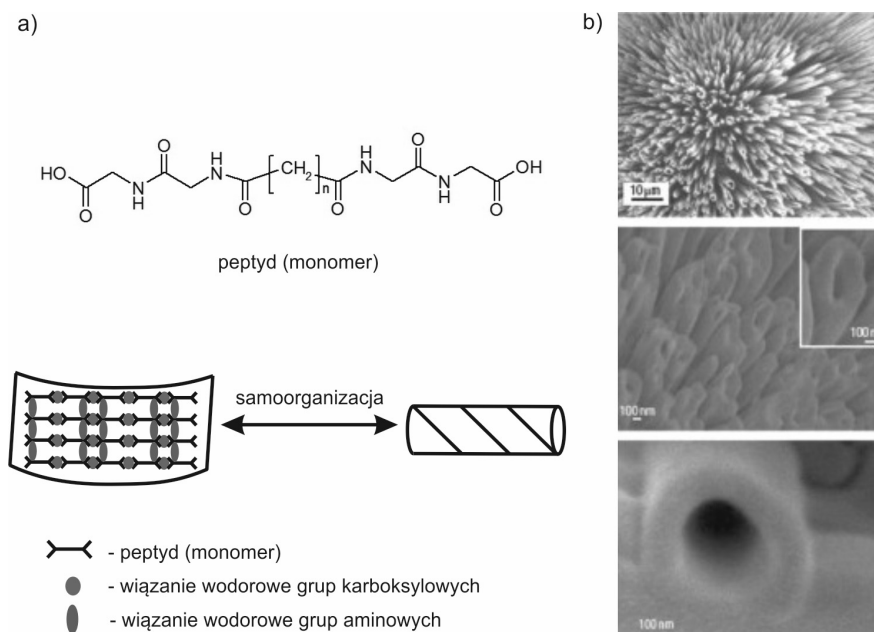
4.1.3. Samoorganizacja

Nanostruktury jednowymiarowe mogą powstawać również spontanicznie ze związków organicznych o specjalnej budowie, zdolnych np. do tworzenia ukierunkowanych wiązań wodorowych lub koordynacyjnych (patrz rys. 1.6 i 1.8b). Przykładowo, otrzymano metaloorganiczne nanorurki, wykorzystując tworzenie się wiązań koordynacyjnych pomiędzy ligandami bipirydylowymi oraz jonami cynku. Ideę tworzenia nanorurek na drodze samoorganizacji oraz chemiczną strukturę nanorurki przedstawiono na rys. 4.5.



Rys. 4.5. Idea samoorganizacji prowadzącej do utworzenia metaloorganicznej nanorurki oraz struktura nanorurki. Zaadaptowane za zgodą z [16]. Copyright 2014, American Chemical Society

Innym znanym przykładem zastosowania samoorganizacji jest tworzenie nanorurek peptydowych. W tym przypadku nanostruktura 1D jest stabilizowana tworzeniem się dużej liczby wiązań wodorowych. Na rys. 4.6 przedstawiono ideę procesu tworzenia się nanorurek peptydowych.



Rys. 4.6. Idea tworzenia nanorurek peptydowych (a); zdjęcia otrzymanych nanorurek peptydowych w różnym powiększeniu (b). Zaadaptowane za zgodą z [61]. Copyright 2014, Clearance Center, Inc.

4.2. Właściwości i zastosowanie struktur jednowymiarowych

Duża anizotropia kształtu powoduje, że struktury jednowymiarowe mogą mieć szczególne właściwości, które determinują ich potencjalne zastosowania [11, 26, 58, 66]. Spośród wielu przykładów dostępnych w literaturze należy wymienić zastosowania w:

- elektronice i optoelektronice: tranzystory, np. nanorurki i nanodruty ZnO, Fe₂O₃, In₂O₃, SnO₂, pionowe tranzystory, bramki logiczne; wyświetlacze (emisja polowa nanoprętów i nanorurek IrO₂, RuO₂, WO₃); lasery, diody świecące;
- technologiach konwersji energii: ogniwa słoneczne, np. nanorurki TiO_x; baterie jonowo-litowe, np. nanorurki z tlenku wanadu; ogniwa i bioogniwa paliwowe;
- analityce: czujniki chemiczne (detekcja CO, CO₂, CH₄, C₂H₅OH, C₃H₈, H₂, H₂S, NH₃, NO, NO₂, O₂, O₃, SO₂); tzw. sztuczne nosy i języki;
- medycynie: podłoża do hodowli tkankowej, nici chirurgiczne, tkaniny i włókny na implanty (nanowłókna polimerowe i węglowe);
- inżynierii materiałowej: kompozyty różnego rodzaju wzmacniane włóknami.

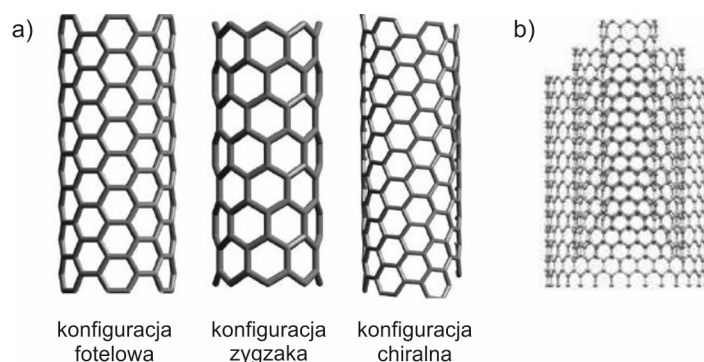
Interesującym przykładem zastosowania nanowłókien (głównie polimerowych lub węglowych) jest wytwarzanie podłoża do hodowli tkankowej [66]. Podłoże takie musi mieć odpowiednią strukturę na poziomie zarówno makroskopowym, jak i mikroskopowym, aby możliwe były adhezja, namnażanie komórek i ich migracja do wnętrza matrycy, aż do utworzenia trójwymiarowej struktury będącej odpowiednikiem naturalnej tkanki. Podłoża wyrabia się przede wszystkim z polimerów biodegradowalnych w postaci tkanin lub gąbek. Taka struktura umożliwia swobodny przepływ tlenu i metabolitów niezbędnych do rozwoju komórek oraz ułatwia integrację nowo powstającej tkanki z matrycą. Strukturę na poziomie mikro- i nanoskopowym można kontrolować, modyfikując warunki procesu otrzymywania włókien z polimerów, np. zmieniając rozpuszczalnik. Aby poprawić adhezję komórek do podłoża oraz adhezję do otaczających ją tkanek po wszczępieniu, matrycę polimerową można również poddać modyfikacji chemicznej. Wprowadza się grupy funkcyjne, które mogą tworzyć wiązania ze związkami występującymi w komórkach i tkankach. Innym sposobem poprawy adhezji podłoża jest metoda zainspirowana budową przyłg na łapach gekonów. Przyłgi te składają się z wypustek o grubości około 200 nm, które tworzą uporządkowane formacje (patrz rys. 1.10a). Opierając się na takiej strukturze, na powierzchnię podłoża nanosi się samoorganizujące cząstki, np. nanorurki polipeptydowe, które tworzą równą warstwę przypominającą szczotkę. Taka budowa powoduje, że osadzone na podłożu komórki są zatrzymywane działaniem sił międzycząsteczkowych. Oddziaływanie międzycząsteczkowe normalnie są słabe, zastosowana struktura sprawia jednak, że sumaryczny wpływ jest wystarczająco silny, aby unieruchomić komórki na podłożu.

Kompozyty typu włókno węglowe-polimer stanowią jedną z najbardziej perspektywicznych grup materiałów znajdujących zastosowanie w medycynie. Wykazują one zróżnicowaną budowę i właściwości, co sprawia, że niektóre z nich są biostabilne, inne zaś ulegają resorpcji. W przypadku polimerów zasadniczy problem polega na ich niedostatecznych właściwościach wytrzymałościowych. Polimery z powodzeniem można stosować do rekonstrukcji tkanek miękkich, w której głównym kryterium jest elastyczność porównywalna z elastycznością zastępowanej tkanki. Natomiast polimery, poza nielicznymi wyjątkami, nie są w stanie sprostać wymaganiom stawianym materiałom przy zespalaniu tkanki kostnej. Zbrojenie polimerów włóknami węglowymi znacznie poprawia ich właściwości mechaniczne, a co bardzo istotne, w zależności od liczby i orientacji włókien pozwala modyfikować te właściwości.

4.3. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNTs – *Carbon Nanotubes*) można sobie wyobrazić jako walce utworzone ze zwiniętego arkusza grafenowego, skonstruowanego z regularnych sześciokątów. Długość tych walców może być kilka rzędów wielkości większa od średnicy.

Znane są nanorurki jednościenne (SWCNTs – *Single-Walled Carbon Nanotubes*), zbudowane z jednej warstwy atomów węgla (rys. 4.7a). Nanorurki takie, w zależności od średnicy (około 1–2 nm) i chiralności (sposobu ułożenia heksagonalnych pierścieni względem siebie), wykazują różne właściwości elektronowe: metaliczne bądź półprzewodnikowe. Obok jednościennych występują również nanorurki wielościenne (MWCNTs – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), które tworzy kilka koncentrycznie ułożonych cylindrów węglowych (rys. 4.7b). Zewnętrzną średnicą MWCNTs może dochodzić do kilkudziesięciu nanometrów. Szczególną odmianą nanorurek wielościennych są nanorurki dwuścienne (DWCNTs – *Double-Walled Carbon Nanotubes*), które – jak wskazuje nazwa – są zbudowane z dwóch koncentrycznych cylindrów węglowych [27, 56].



Rys. 4.7. Nanorurki węglowe: a) różne konfiguracje jednościennych nanorurek węglowych; b) wielościenne nanorurka węglowa

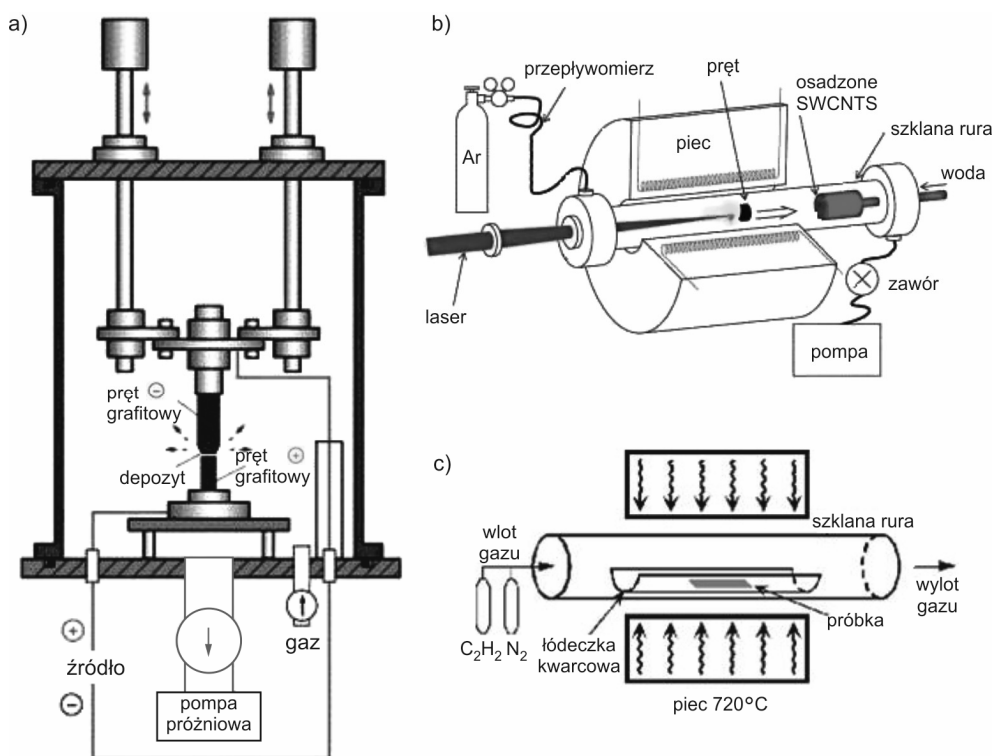
Nanorurki mają postać czarnego proszku. Są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. Na skutek występowania oddziaływań van der Waalsa pomiędzy ścianami nanorurek, ulegają one agregacji, tworząc tzw. wiązki nanorurek. Z praktycznego punktu widzenia konieczne jest rozdzielenie wiązek na pojedyncze nanorurki. Dokonuje się tego, poddając zawiesinę nanorurek w rozpuszczalniku działaniu ultradźwięków. Dodatek środka powierzchniowo czynnego wpływa korzystnie na proces rozseparowania wiązki i zapobiega ponownej agregacji nanorurek.

Nanorurki odznaczają się interesującymi właściwościami. Jest to czarne ciało stałe o małej gęstości ($2,1 \text{ g/cm}^3$) oraz wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej. Co więcej, nanorurki odznaczają się dużą wytrzymałością na rozciąganie (moduł Younga około 1 TPa) oraz odpornością na wysoką temperaturę ($>3000^\circ\text{C}$ w próżni). Nanorurki przewodzą prąd elektryczny i przewiduje się, że mogą wytrzymać obciążenie prądem o gęstości prądu rzędu 1 GA/cm^2 , co w połączeniu z ich niedużymi średnicami (1–2 nm) sprawia, że stanowią doskonały materiał do tworzenia ścieżek w układach elektronicznych [27, 56].

Aparaturę służącą do uzyskiwania nanorurek węglowych pokazano na rys. 4.8. Nanorurki węglowe otrzymuje się głównie na drodze:

- syntezy elektrołukowej (rys. 4.8a) – MWCNT i SWCNT bez defektów lub z małą ich liczbą, ale o przypadkowych rozmiarach i orientacji; przy zastosowaniu katalizatora

- Rh, Pt, Pd, Fe, Co, Ni, Mn – długie SWCNT; jakość materiału zależy od ciśnienia i rodzaju zastosowanego gazu buforowego;
- laserowego rozpylania grafitu (rys. 4.8b) – MWCNT zamknięte na końcach, przy zastosowaniu katalizatora metalicznego – SWCNT; liczba defektów jest zależna od temperatury procesu;
 - chemicznego osadzania z fazy gazowej (rys. 4.8c) – SWCNT lub MWCNT w zależności od surowca i katalizatora; długie, o dużej czystości, surowcem może być dowolny związek organiczny bogaty w węgiel – acetylen, etylen, benzen, a nawet polimery, np. polietylen.



Rys. 4.8. Aparatura do otrzymywania nanorurek węglowych: a) w łuku elektrycznym; b) metodą laserową; c) metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej

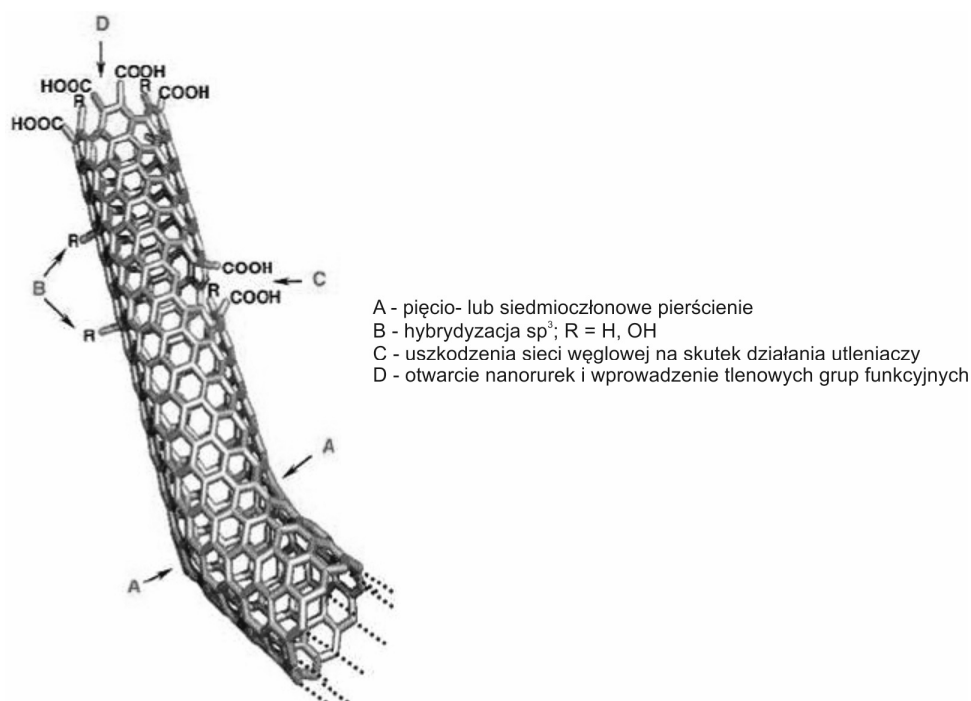
4.3.1. Chemia nanorurek

Chociaż nanorurki same w sobie są interesującym materiałem, to do wielu potencjalnych zastosowań niezbędna jest ich chemiczna modyfikacja. Przyłączenie grup funkcyjnych do nanorurek może mieć ogromny wpływ na ich właściwości, takie jak np. rozpuszczalność w rozpuszczalnikach lub w matrycach polimerowych. Ma to istotne znaczenie np. w przypadku tworzenia nowych materiałów kompozytowych. Pojawienie się funkcyjnych na powierzchni nanorurek umożliwia immobilizację związków biologicznie czynnych, np. enzymów, i zastosowanie takiego materiału jako biosensora.

Pośród wielu podejść można wyróżnić dwa podstawowe: modyfikację niekowalencyjną i kowalencyjną. W odniesieniu do tej drugiej mówi się o modyfikacji na końcach i w miejscach defektów oraz o modyfikacji ścian bocznych nanorurek [27, 56].

4.3.1.1. Modyfikacja na końcach i w miejscach defektów

W zależności od zastosowanej metody syntezy i sposobu izolacji, nanorurki mogą być zakończone czaszami, które charakteryzują się większymi naprężeniami w porównaniu z naprężeniami ścian bocznych. Miejsca te są więc bardziej reaktywne niż powierzchnie boczne, co ułatwia ich chemiczną modyfikację. Ściany boczne zawierają defekty jednak, takie jak pięcio- i siedmioczłonowe pary nazywane defektami Stone'a-Walesa, defekty związane z hybrydyzacją sp^3 oraz braki w sieci węglowej [27]. Rodzaje defektów występujących w nanorurce pokazano na rys. 4.9.

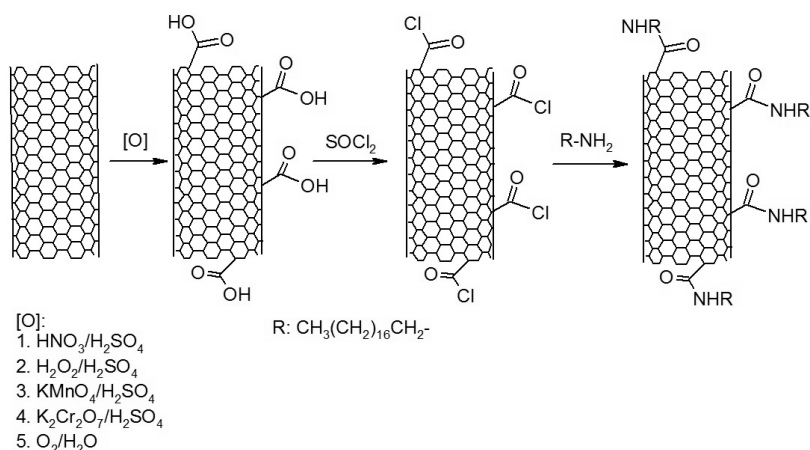


Rys. 4.9. Rodzaje defektów występujących w nanorurce węglowej. Zaadaptowane za zgodą z [27].
 Copyright 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Miejsca takie wykazują podobną reaktywność jak zakończenia nanorurek i z tego względu zostaną omówione wspólnie z nimi. Wprowadzenie grup funkcyjnych następuje już w momencie oczyszczania zsyntezowanych nanorurek. Surowy materiał poddaje się oczyszczaniu poprzez działanie mocnymi kwasami, głównie azotowym. Powoduje to otwarcie końców nanorurek i wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych zarówno na ich końcach, jak i na ścianach bocznych, w miejscach defektów. W większości przypadków komercyjnie dostępne nanorurki są wstępnie oczyszczane, czyli praktycznie wszelkie eksperymenty z ich zastosowaniem są przeprowadzane na wstępnie zmodyfikowanym materiale. Stopień modyfikacji jest jednak niewielki, dlatego też oczyszczane nanorurki są nazywane materiałem niemodyfikowanym.

Inne silne utleniacze, takie jak $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ czy gazowy tlen, również wpływają destrukcyjnie na zakończenia nanorurek i powodują pojawienie się grup karboksylowych, karbonylowych i hydroksylowych w miejscach defektów oraz tam, gdzie płaszcz nanorurki uległ rozerwaniu. Wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych umożliwia dalszą modyfikację.

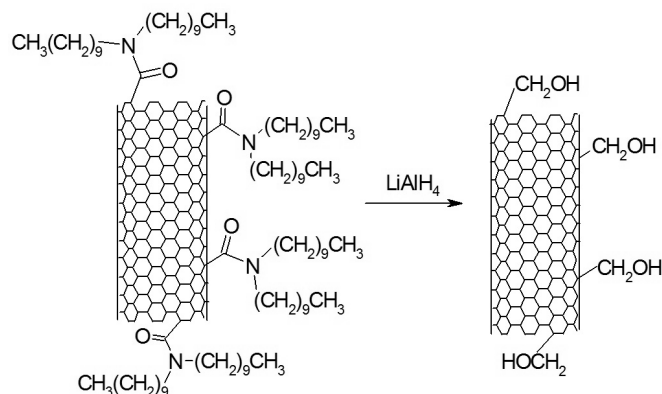
Wykorzystując znane reakcje, jakim ulegają grupy karboksylowe, utlenione nanorurki można poddawać dalszym modyfikacjom w celu uzyskania materiału o pożądanych właściwościach [2, 5–7, 27]. W ten sposób m.in. zwiększono rozpuszczalność nanorurek poprzez przyłączenie długołańcuchowych amin (rys. 4.10)



Rys. 4.10. Schemat otrzymywania rozpuszczalnych nanorurek

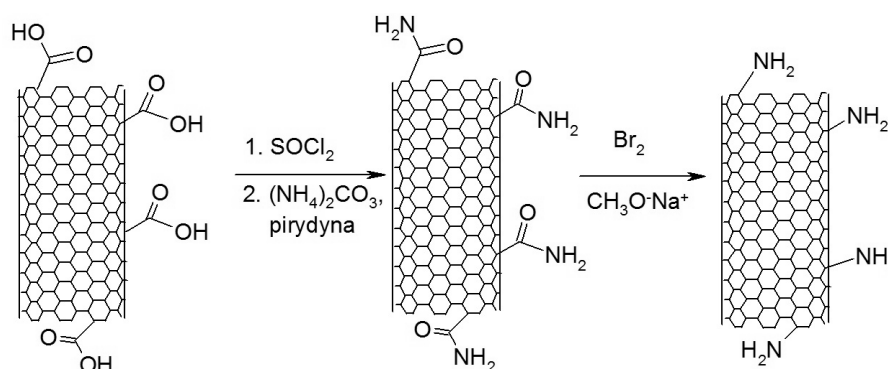
Postępując analogicznie, modyfikowano nanorurki polimerami różnego typu, a także związkami aktywnymi biologicznie, takimi jak enzymy czy jednoniciowe DNA.

Liu i in. [41] zredukowali wcześniej wprowadzone grupy amidowe do grup CH_2OH wodorkiem litowo-glinowym (rys. 4.11). Redukcja amidów przy użyciu LiAlH_4 prowadzi zazwyczaj do otrzymania dwóch produktów: amin i alkoholi. W tym przypadku uzyskano czarny, nierozpuszczalny materiał, w którym potwierdzono obecność grup wodorotlenowych.



Rys. 4.11. Wprowadzanie grup hydroksylowych na powierzchnię nanorurek

Interesujące podejście przekształcenia jednościennej nanorurki węglowej z terminalnymi grupami karboksylowymi w nanorurki z grupami aminowymi bezpośrednio przyłączonymi do ich końców przedstawili Gromov i in. [25]. Reakcję przeprowadzono w kilku etapach, co pokazano na rys. 4.12. Po utlenieniu SWCNT i przekształceniu grup karboksylowych w chlorki przeprowadzono reakcję amidowania z użyciem węglanu amonu w obecności pirydyny. Otrzymane w ten sposób grupy amidowe przekształcono na drodze przegrupowania Hofmanna w aminy pierwszorzędowe, z grupami NH_2 bezpośrednio związanymi z atomami węgla nanorurki.



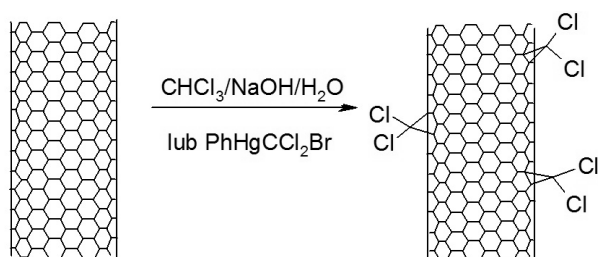
Rys. 4.12. Schemat otrzymywania nanorurek z grupami aminowymi bezpośrednio związanymi z atomami węgla nanorurki

4.3.1.2. Modyfikacja ścian bocznych

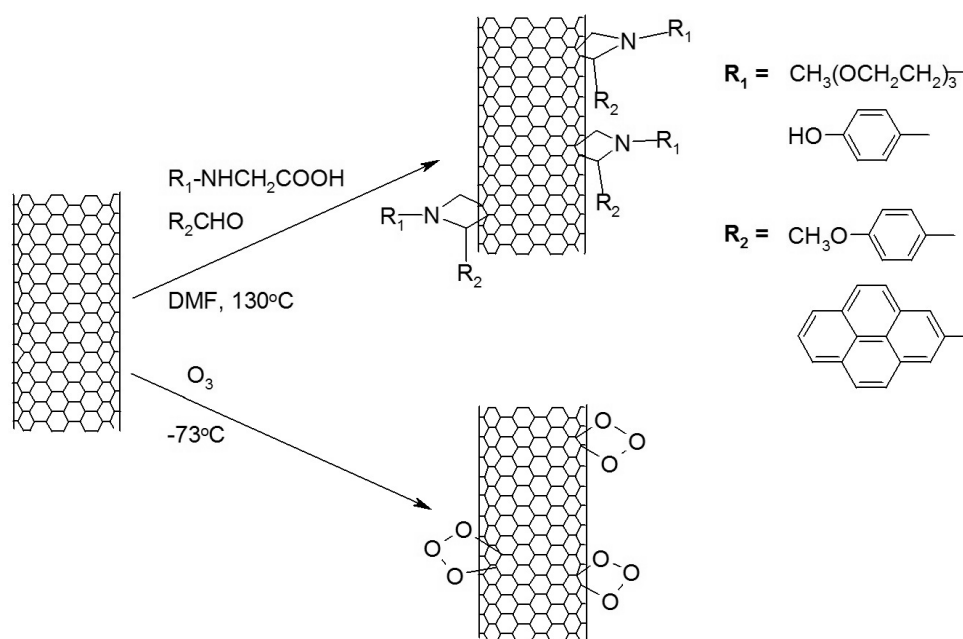
Funkcjonalizacja nanorurek prowadzona poprzez utlenianie prowadzi z reguły do skrócenia długości materiału wyjściowego, co w wielu przypadkach jest niepożądane. Utlenianie prowadzi również do częściowego zniszczenia heksagonalnej sieci węglowej, co może powodować zmianę właściwości elektronowych nanorurek. Dlatego też podejmuje się próby wprowadzania grup funkcyjnych innymi metodami. Modyfikacja ścian bocznych, w wyniku której poddawany materiał nie ulega pocięciu, jest znacznie trudniejsza do przeprowadzenia. Pierwsze udane próby dotyczyły wprowadzania fluoru na całą powierzchnię nanorurek. Działając na materiał fluorem w temperaturze z zakresu 150–600°C, otrzymano fluorowane nanorurki, rozpuszczalne w różnym stopniu w metanolu, które wykorzystano jako elektrodę w ogniwie litowym [47]. Fluorowane nanorurki można poddać dalszym reakcjom, np. ze związkami Grignarda lub związkami litoorganicznymi, otrzymując pochodne alkilowe [54].

Równoległe do doniesień na temat fluorowania CNTs pojawiły się prace o addycji dichlorokarbenu do ścian bocznych nanorurek. Reakcja była prowadzona z użyciem $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ jako prekursora dichlorokarbenu lub z zastosowaniem chloroformu w środowisku zasadowym [23] (rys. 4.13).

Bezpośrednia addycja do nienasyconych układów π -elektronowych może zachodzić również na drodze cykloaddycji związków 1,3-dipolarnych, takich jak ylidy azometinowe czy ozon [7, 27]. Generowane poprzez kondensację α -aminokwasów z aldehydami ylidy azometinowe okazały się bardzo skutecznymi odczynnikami w reakcjach kowalencyjnego modyfikowania ścian bocznych różnego typu nanorurek (rys. 4.14). Mankamentem tej metody jest długi czas reakcji, sięgający kilku dni.



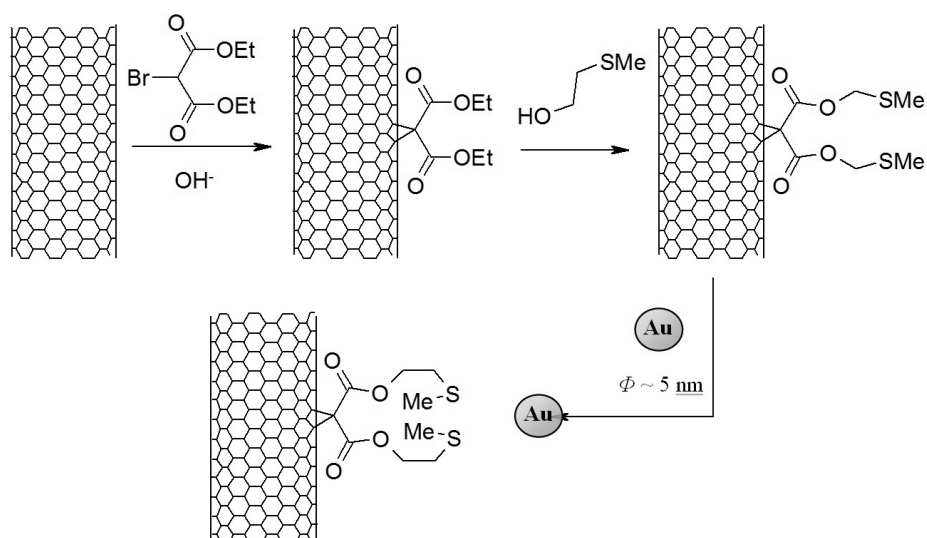
Rys. 4.13. Nukleofilowa addycja dichlorokarbenu



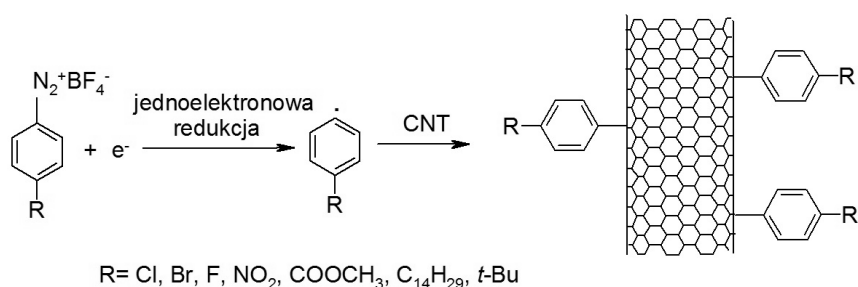
Rys. 4.14. Addycja związków bipolarnych do ścian bocznych nanorurek

Reakcja Bingela, popularna w chemii fulerenów, może być również wykorzystana do modyfikacji nanorurek węglowych [14]. Polega ona na cykloaddycji [2+1] z udziałem estrów kwasu bromomalonowego. Transestryfikacja estrów wprowadzonych na ściany boczne nanorurek, mająca na celu wprowadzenie łączników siarkowych, umożliwiła trwałe zadsorbowanie nanocząstek złota na powierzchni nanorurek. Schemat syntezy został przedstawiony na rys. 4.15. Obecność nanocząstek złota potwierdziły obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii sił atomowych.

Kolejną ze strategii modyfikacji ścian bocznych nanorurek jest poddanie ich działaniu wolnych rodników. Często stosowanymi do tego celu prekursorami wolnych rodników są sole diazoniowe [4, 18]. Elektrochemiczna jednoelektronowa redukcja soli diazoniowych prowadzi do utworzenia wolnych rodników z jednoczesnym uwolnieniem azotu. Wolne rodniki przyłączają się następnie do atomów węgla ścian bocznych nanorurek z utworzeniem wiązania węgiel-węgiel (rys. 4.16).



Rys. 4.15. Wprowadzanie nanocząstek złota na powierzchnię nanorurek

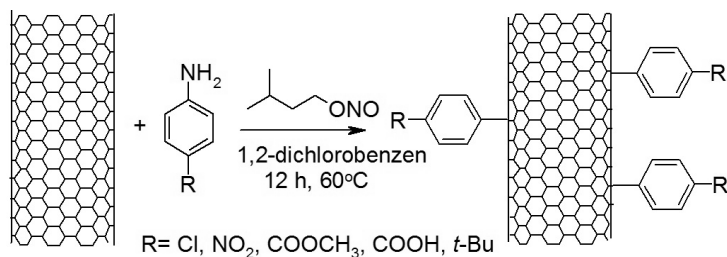


Rys. 4.16. Modyfikacja ścian bocznych nanorurek na drodze elektrochemicznej

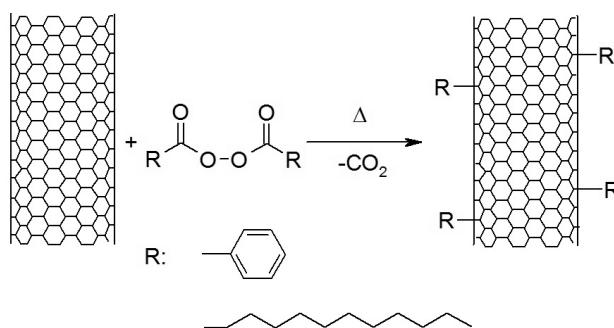
Funkcjonalizowanie nanorurek na drodze elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych, jakkolwiek skuteczne, nie jest proste do wykonania. Co więcej, synteza, izolacja i przechowywanie niestabilnych soli diazoniowych mogą być kłopotliwe. Z tego powodu zaproponowano termiczną metodę modyfikacji nanorurek, w której sole diazoniowe są generowane *in situ* z pochodnych aniliny w obecności azotynu alkilowego. Zawiesinę nanorurek w 1,2-dichlorobenzenie poddawano działaniu ultradźwięków przez około 10 minut. Następnie dodano pochodną aniliny, azotyn izoamylu, i całość ogrzewano przez 12 godzin w temperaturze 60°C, w atmosferze azotu. Po odsączeniu na teflonowym filtrze membranowym i przemyciu dimetyloformamidem otrzymano nanorurki funkcyjalizowane w stopniu podobnym do tego, jaki uzyskano przy zastosowaniu metody elektrochemicznej [3]. Schemat reakcji przedstawiono na rys. 4.17.

Nadtlenki organiczne ulegają rozpadowi z utworzeniem wolnych rodników i z tego względu są wykorzystywane jako inicjatory reakcji wolnorodnikowych, np. w reakcjach polimeryzacji. Niestabilność termiczną nadtlenków organicznych i ich tendencję do homogenicznego rozpadu wykorzystano do modyfikacji nanorurek węglowych (rys. 4.18) [55]. W reakcji z nadtlenkiem benzoilu otrzymano nanorurki z grupami fenyłowymi lub alkilo-

wymi przyłączonymi do ścian bocznych. Reakcja ta była prowadzona bezrozpuszczalnikowo lub w *o*-dichlorobenzenie w atmosferze azotu.

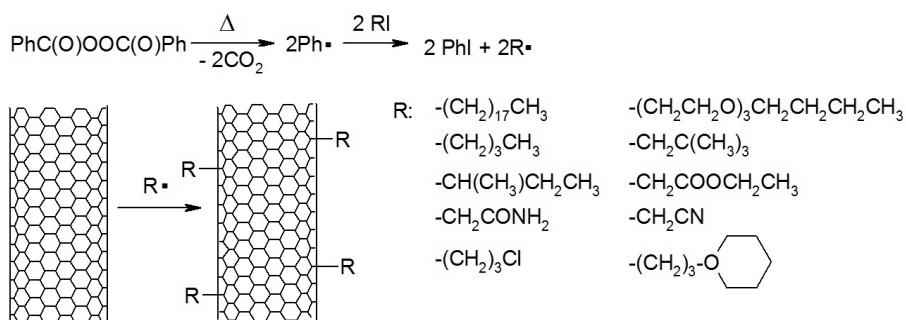


Rys. 4.17. Reakcja nanorurek z solami diazoniowymi generowanymi *in situ*



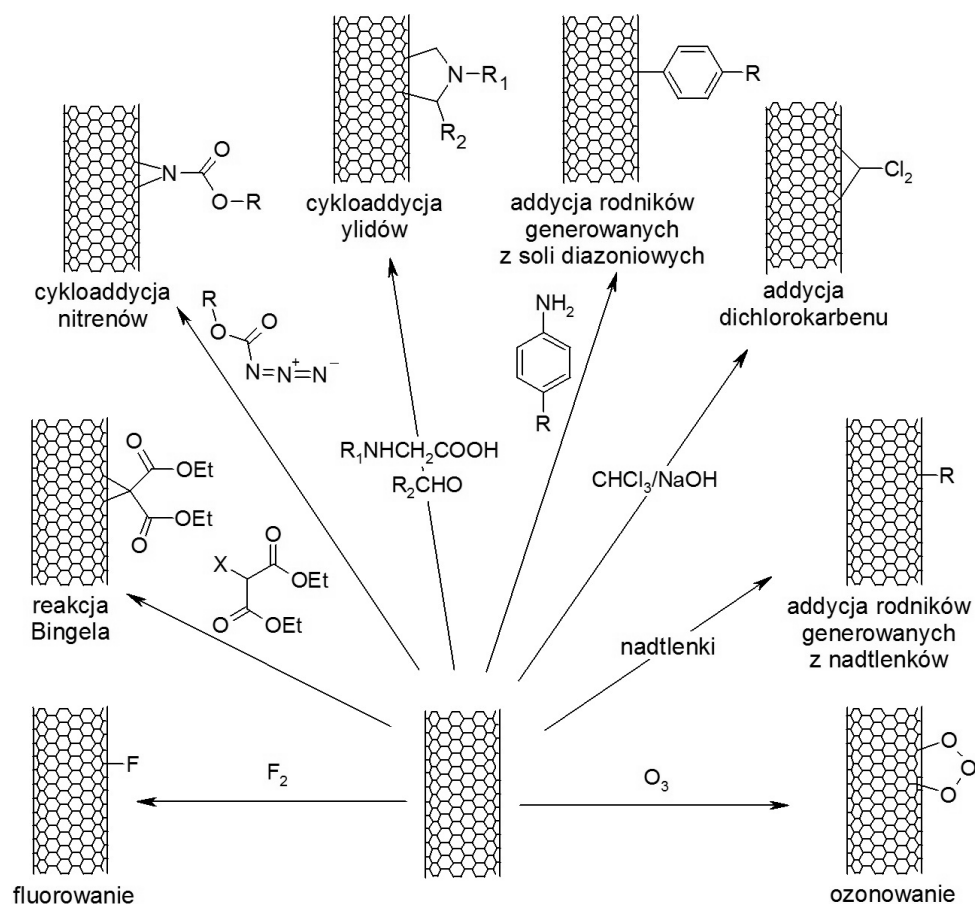
Rys. 4.18. Wykorzystanie nadtlenuków organicznych do modyfikacji ścian bocznych nanorurek węglowych

W innym podejściu rozszczepianie nadtlenuku benzoilu prowadzi się w obecności związków o budowie R-I. Homogeniczny rozpad nadtlenuku, który prowadzi do utworzenia rodnika fenylowego, uzyskuje się, podwyższając temperaturę. Rodniki fenylowe odłączają jod i generują nowy rodnik węglowy R•, który przyłącza się do ścian bocznych nanorurek. Przykłady grup R wprowadzanych na powierzchnię nanorurek z wykorzystaniem jodków (rys. 4.19) obejmują nierozgałęzione i rozgałęzione alkanoy i ich chlorki, kwasy karboksylowe i ich pochodne, alkohole, etery, funkcjonalizowane reszty aromatyczne i polimery.



Rys. 4.19. Wykorzystanie jodków organicznych do modyfikacji ścian bocznych nanorurek węglowych

Na rys. 4.20 podsumowano omówione wcześniej reakcje kowalencyjnej modyfikacji CNTs.

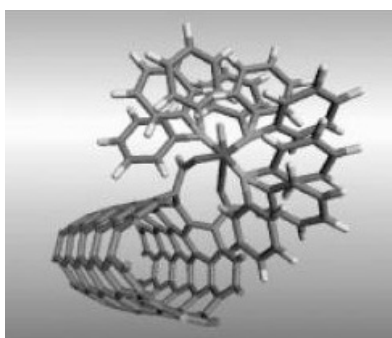


Rys. 4.20. Podsumowanie reakcji kowalencyjnej modyfikacji nanorurek węglowych.
Reakcje zostały omówione w tekście powyżej

4.3.1.3. Modyfikacja niekowalencyjna

W przeciwieństwie do modyfikacji kowalencyjnej funkcjonalizacja niekowalencyjna pozwala na wprowadzenie grup funkcyjnych na powierzchnię nanorurki bez zaburzenia jej struktury. Podejście to prowadzi jednak do otrzymania materiału o gorszej rozpuszczalności i stabilności w porównaniu z materiałem funkcjonalizowanym kowalencyjnie. Modyfikacja niekowalencyjna może się odbywać na drodze oddziaływań typu π - π , elektrostatycznych, van der Waalsa oraz wiązań koordynacyjnych czy oddziaływań typu gość-gospodarz lub w rezultacie połączenia kilku wymienionych. Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionej funkcjonalizacji kowalencyjnej, modyfikację niekowalencyjną można podzielić na dwa zasadnicze typy: modyfikację końców oraz modyfikację ścian bocznych nanorurek. Dodatkowo, mówi się również o modyfikacji endohedralnej, tzn. wykorzystującej pustą przestrzeń wewnątrz nanorurki.

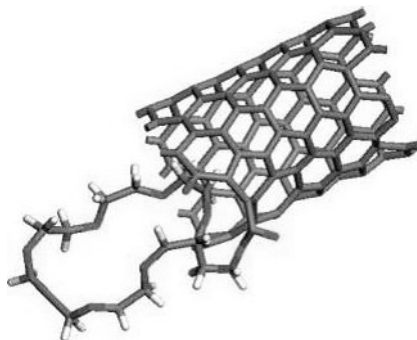
Przykładem niekowalencyjnej modyfikacji na końcach nanorurek jest tworzenie związków kompleksowych wykorzystujących występujące tam grupy tlenowe, karboksylowe lub karbonylowe. Na rys. 4.21 schematycznie przedstawiono oddziaływania koordynacyjne pomiędzy utlenioną SWCNT a kompleksem $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Dokładniej mówiąc, atomy tlenu grup karboksylowych obecnych na końcach nanorurki mogą tworzyć wiązania koordynacyjne z jonem metalu będącym rdzeniem kompleksu, w tym przypadku z jonem rutenu, tworząc stabilne struktury o nowych właściwościach.



Rys. 4.21. Oddziaływania koordynacyjne pomiędzy utlenioną SWCNT a kompleksem $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Zaadaptowane za zgodą z [5]. Copyright 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Znane są również struktury, w których grupy tlenowe nanorurki tworzą wiązania koordynacyjne z jonem irydu wchodzącym w skład kompleksu typu $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. Wykazano, że struktury typu nanorurka–kompleks metalu odznaczają się lepszą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu z wyjściowymi nanorurkami oraz że mogą służyć jako katalizatory w różnego typu reakcjach chemicznych [6]. Na przykład, SWCNTs modyfikowane kompleksem irydu katalizują reakcję uwodornienia alkenów do alkanów już w temperaturze pokojowej.

Innym interesującym przykładem niekowalencyjnej modyfikacji, wykorzystującej oddziaływania elektrostatyczne, jest utworzenie jonu obojnaczego pomiędzy grupą karboksylową obecną na końcu nanorurki a grupą aminową 2-aminometylo-18-koronę-6. Struktura tego typu została przedstawiona na rys. 4.22. Według autorów [5] addukt taki wykazywał rozpuszczalność rzędu 1 g/dm^3 zarówno w wodzie, jak i w metanolu.

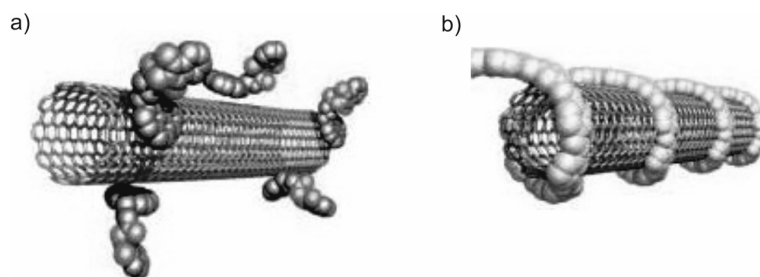


Rys. 4.22. Jon obojnaczy utlenionej nanorurki z 2-aminometylo-18-koroną-6. Zaadaptowane za zgodą z [5] Copyright 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Do niekowalencyjnej modyfikacji ścian bocznych nanorurek często wykorzystuje się związki długołańcuchowe, takie jak związki powierzchniowo-czynne (np. dodecylosulfonian sodu) oraz polimery różnego typu (syntetyczne i naturalne). Na rys. 4.23a i 4.23b schematycznie przedstawiono modyfikację ścian bocznych CNTs, odpowiednio, za pomocą związku powierzchniowo-czynnego oraz polimeru, tzw. owijanie polimerem.

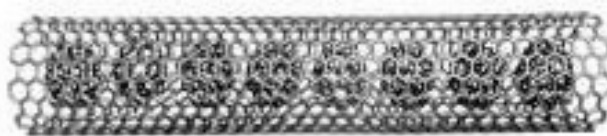
Uważa się, że w przypadku modyfikacji za pomocą surfaktantów nanorurki znajdują się w hydrofobowym wnętrzu powstałych miceli. Struktura taka jest szczególnie trwała w przypadku, gdy hydrofobowa część amfifilowego związku zawiera fragment aromatyczny. Wówczas mogą się tworzyć oddziaływania typu π - π pomiędzy aromatycznym fragmentem molekuly a ścianami nanorurki, dodatkowo stabilizujące cały układ.

W literaturze można znaleźć wiele przykładów dotyczących modyfikacji nanorurek za pomocą polimerów [27, 56]. Dotyczy to zarówno polimerów prostych, syntetycznych oraz naturalnych, jak i polimerów o bardziej złożonej budowie i właściwościach. Przykład odwracalnej modyfikacji prostolańcuchowymi polimerami przedstawiono w [52]. Najlepsze wyniki uzyskano dla sulfonowanego polistyrenu i poliwinylpirolidonu. Owinięte polimerem nanorurki wykazywały dobrą rozpuszczalność w wodzie. Zmiana rozpuszczalnika powodowała odwrócenie reakcji i odzyskanie nanorurek w ich wyjściowej postaci. Również naturalne polimery, takie jak DNA, peptydy czy polisacharydy, mogą zostać wykorzystane do niekowalencyjnej modyfikacji ścian bocznych nanorurek węglowych [27, 56].



Rys. 4.23. Niekowalencyjna modyfikacja ścian bocznych nanorurek z wykorzystaniem związków długołańcuchowych; a) surfaktantów; b) polimerów. Zaadaptowane za zgodą z [27] Copyright 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

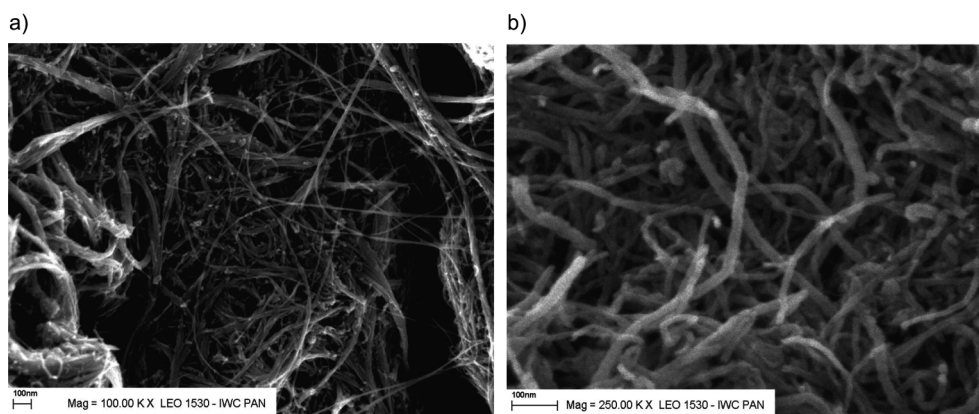
Puste wnętrze nanorurki jest wystarczająco obszerne, aby mogły się w nim zmieścić cząsteczki gościa, np. nanocząstki metali lub ich soli. Interesującym przykładem modyfikacji endohedralnej jest umieszczenie fulerenów we wnętrzu nanorurki [27, 56]. Tak utworzona struktura, często nazywana nanostrąkiem, została schematycznie przedstawiona na rys. 4.24.



Rys. 4.24. Schematycznie przedstawiona endohedralna modyfikacja nanorurki fulerenami. Zaadaptowane za zgodą z [27] Copyright 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

4.3.2. Metody charakteryzowania nanorurek

Scharakteryzowanie nanorurek, zarówno przed, jak i po modyfikacji, jest zadaniem trudnym, wymagającym zastosowania kilku metod analitycznych [8, 17, 37]. Określenie morfologii i struktury nanorurek jest niezbędne do zrozumienia ich właściwości elektrycznych i mechanicznych, decydujących o możliwości ich zastosowania. Podstawowe narzędzia służące do charakteryzowania pojedynczych nanorurek to skaningowa mikroskopia tunelowa (STM – *Scanning Tunnel Microscopy*) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – *Transmission Electron Microscopy*). Dzięki technikom mikroskopowym można uzyskać informacje dotyczące wymiarów pojedynczych nanorurek, czystości materiału czy sposobu agregacji. Na rys. 4.25 pokazano obrazy nanorurek jedno- i wielościennych, otrzymane za pomocą SEM.



Rys. 4.25. Nanorurki węglowe: a) jednościenne; b) wielościenne

Informacje o geometrii i wymiarach nanorurek można uzyskać, wykorzystując spektroskopię fotoluminescencyjną. Metoda ta jest również czuła na obecność defektów i czystość próbki.

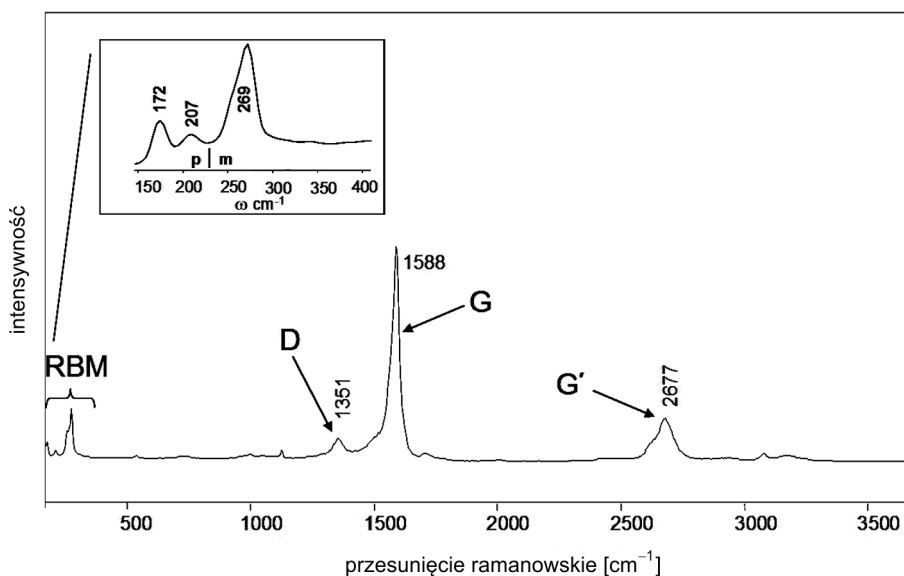
Dyfrakcyjna analiza rentgenowska znalazła zastosowanie w zakresie uzyskiwania informacji na temat struktury różnego typu nanorurek. Jest to metoda niedestrukcyjna, dzięki której możliwe jest określenie średnicy, chiralności czy liczby warstw tworzących wielościenne nanorurki.

Literatura przedmiotu podaje również przykłady zastosowania analizy termogravimetrycznej, połączonej ze spektroskopią w podczerwieni i/lub spektrometrią mas, w celu oznaczenia grup funkcyjnych obecnych na powierzchni nanorurek.

Kolejną techniką stosowaną do charakteryzowania niemodyfikowanych SWCNTs jest spektroskopia Ramana. Metoda ta może dostarczyć wielu interesujących informacji na temat czystości, rodzaju i geometrii nanorurek. W widmie Ramana idealnych jednościennych nanorurek powinny być obecne dwa główne sygnały. Sygnał pojawiający się przy niskich liczbach falowych (RBM $< 300 \text{ cm}^{-1}$), tak zwany mod RBM (*Radial Breathing Mode* – mod oddychania w kierunku promienia), odnosi się do symetrycznych drgań wszystkich atomów węgla wzdłuż promienia nanorurki. Mod RBM jest obserwowany wyłącznie dla SWCNTs, a jego położenie zależy od średnicy nanorurek. Wielocłonowe pasmo G, będące analogią aktywnego w spektroskopii Ramana pasma obserwowanego dla grafitu, jest obecne przy liczbach falowych $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$. Jednakże, dla materiału węglowe-

go o typowej hybrydyzacji sp^2 , jakim jest grafit, pasmo G ma postać pojedynczego sygnału o kształcie lorentzowskim. Rozszczepienie modu G jest drugą unikatową cechą widma jednościennej nanorurki węglowej, w porównaniu z pozostałymi formami węgla. Kształt modu G pozwala stwierdzić, czy nanorurka ma właściwości metaliczne, czy półprzewodnikowe. Na podstawie danych zawartych w literaturze przedmiotu można stwierdzić, że dla metalicznych nanorurek mod G jest szerszy i przesunięty w stronę mniejszych częstotliwości w porównaniu z nanorurkami półprzewodnikowymi.

W praktyce jednak otrzymanie nanorurek o idealnej strukturze jest niemożliwe, czego skutkiem jest obecność pasma D (D – *disorder*, czyli nieporządek) informującego o występowaniu defektów w sieci węglowej. Pasma to jest położone przy $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo, przy dwukrotnie większych liczbach falowych obserwuje się nadton modu D, tzw. pasmo G'. Rozpraszający mod D pojawia się, gdy zostaje zaburzona symetria sieci węglowej o hybrydyzacji sp^2 , jest zatem zależny od obecności defektów w strukturze nanorurki lub mówi o obecności amorficznego węgla w badanej próbce. Zarówno mod D, jak i G' zależą od średnicy i chiralności jednościennej nanorurki. Mod G' jest jednak mniej czuły na obecność defektów, dlatego też analiza położenia i intensywności modu G' pozwala na zdobycie wielu kluczowych informacji na temat właściwości badanych nanorurek. Widmo ramanowskie niemodyfikowanych nanorurek jednościennej pokazano na rys. 4.26.

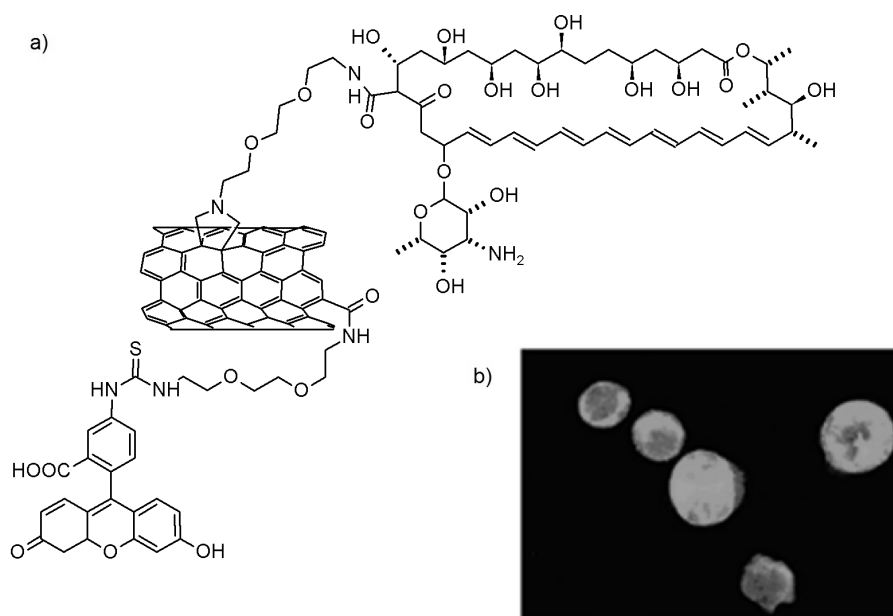


Rys. 4.26. Widmo Ramana niemodyfikowanych SWCNTs.
W lewym górnym rogu powiększenie zakresu modu RBM

Uzupełnieniem spektroskopii ramanowskiej jest spektroskopia w podczerwieni. Charakterystyczne pasma dla wielościennej nanorurki węglowej obserwuje się przy liczbach falowych 868 cm^{-1} i 1575 cm^{-1} , natomiast dla jednościennej nanorurki węglowej są to, odpowiednio, sygnały około 874 cm^{-1} i 1598 cm^{-1} . W przypadku modyfikowanych nanorurek mogą się pojawić nowe pasma pochodzące od wprowadzanych grup funkcyjnych.

4.3.3. Wybrane zastosowania chemicznie modyfikowanych nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe oprócz zastosowań w elektronice i inżynierii materiałowej mogą być również wykorzystywane w farmacji i medycynie, m.in. jako nośniki leków lub do monitorowania transportu wewnątrzkomórkowego. Przykład zastosowania nanorurki węglowej jako nośnika leku – amfoterycyny B – w połączeniu ze znacznikiem fluorescującym (fluoresceina) przedstawia rys. 4.27 [79]. Nanorurki węglowe poddano modyfikacji chemicznej w taki sposób, aby możliwe było kowalencyjne przyłączenie antybiotyku – amfoterycyny B oraz barwnika – fluoresceiny, która pozwalała na kontrolę transportu wewnątrzkomórkowego otrzymanego nośnika z lekiem. Badania cytotoksykologiczne nie wykazały żadnej szkodliwości otrzymanego układu. W analogiczny sposób do nanorurek można przyłączać inne substancje lecznicze.

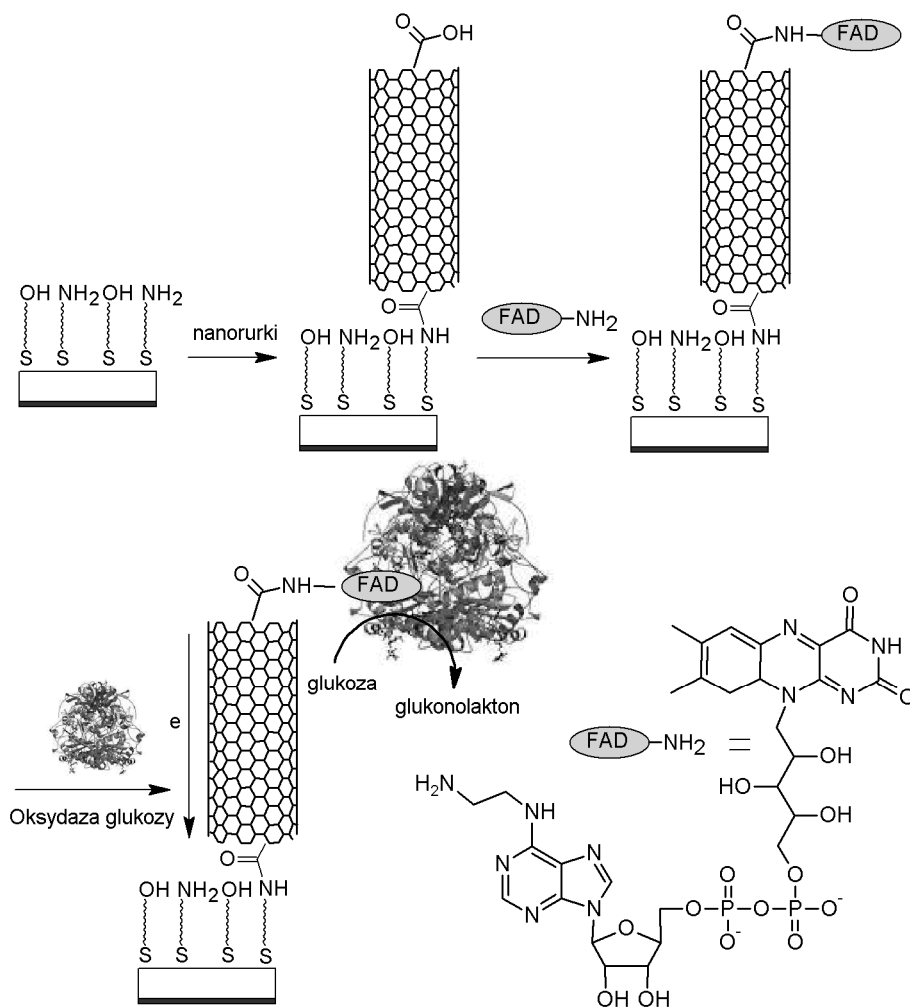


Rys. 4.27. a) Schemat nanorurki węglowej z przyłączonym lekiem i barwnikiem;
b) obraz komórek Jurkat po dostarczeniu modyfikowanych nanorurek do ich wnętrza,
otrzymany metodą epifluorescencji. Zaadaptowane za zgodą z [79].
Copyright 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Jednościenne nanorurki węglowe silnie absorbują promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR). Właściwość tę można wykorzystać do kontrolowanego za pomocą światła uwalniania substancji aktywnej z nanorurkowego nośnika. Pochłonięte promieniowanie NIR, powodując miejscowe ogrzanie, powodowałoby uwalnianie leku z nośnika.

Nanorurki węglowe są także często wykorzystywane do budowy czujników chemicznych i biochemicznych. W jednym z doświadczeń pojedyncze nanorurki węglowe wykorzystano jako elektryczne złącza pomiędzy centrum redoks enzymu (oksydazy glukozowej) i elektrody, w celu wytworzenia czułego czujnika glukozy [53]. Nanorurki zostały odpowiednio oczyszczone, następnie wykonano ich chemiczne skrócenie poprzez utlenianie mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego, co doprowadziło do wytworzenia grup karbo-

ksylowych i hydroksylowych na ich końcach. Z kolei na powierzchni złotej elektrody została wytworzona mieszana monowarstwa tioetanolu i cysteaminy, do której przyłączono wcześniej utlenione nanorurki, co pokazano na rys. 4.28. Nanorurki dodatkowo zmodyfikowano dinukleotydem flavinoadeninowym (FAD), który wykorzystano jako przenośnik elektronów między enzymem i nanorurkami. Taka konstrukcja czujnika pozwoliła na znaczne zwiększenie jego czułości względem oznaczanego analitu.



Rys. 4.28. Schemat otrzymywania czujnika glukozy na bazie nanorurek węglowych, na podstawie [53]

STRUKTURY 2D

5.1. Warstwy monomolekularne

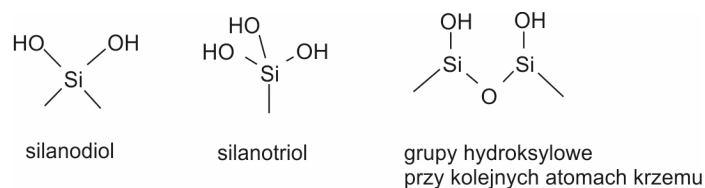
Warstwy monomolekularne to struktury utworzone z pojedynczej warstwy cząsteczek. Do typowych przykładów należą warstwy hydrofobowe na powierzchni szkła, warstwy alkanotioli na złocie czy warstwy Langmuira [11]. W niniejszym rozdziale omówiono sposób otrzymywania i właściwości wybranych monowarstw.

5.1.1. Lipofilizacja i funkcjonalizacja powierzchni

Powierzchnia materiału hydrofilowego może się stać hydrofobowa na skutek przeprowadzenia tzw. lipofilizacji. Lipofilizacja powierzchni ma wiele zastosowań technicznych. Przemysłowo wytwarza się materiały budowlane (zaprawy tynkarskie) z dodatkiem silikonów, niebrudzące się szyby (w tym samochodowe czy szkła okularowe), lipofilizowane naczynia oraz tkaniny (obrusy plamoodporne) i drewno. Lipofilizowane włókna szklane i węglowe „zatopione” np. w polimerze epoksydowym nie ulegają rozkładowi przez cząsteczki wody. Tak zbudowane kompozyty są wytrzymałe mechanicznie, lekkie i odporne na działanie wody. Są stosowane jako materiały konstrukcyjne do budowy kutrów torpedowych i kajaków. Hydrofobowość powierzchni ma duże znaczenie w przypadku np. szklanych fiolek do pakowania roztworów do iniekcji. Z fiołki, której wewnętrzne ściany poddano lipofilizacji, można pobrać całą objętość płynu. Dzięki temu pacjent ma pewność, że dostał całą dawkę leku. Innym przykładem jest pokrywanie szkieł okularowych powłokami hydrofobowymi, które ułatwiają zachowanie czystości szkieł.

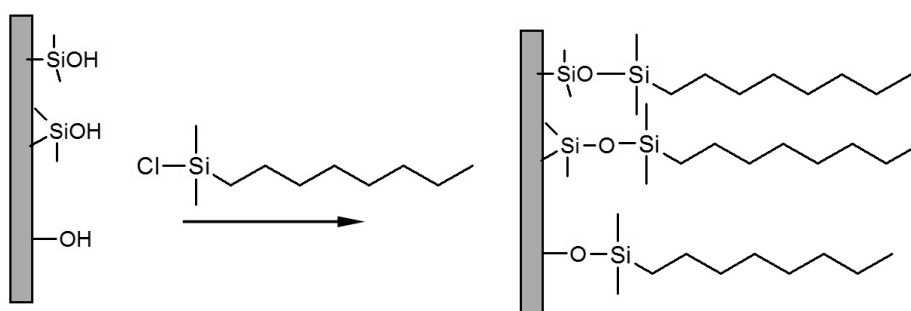
Metoda ta ma również zastosowanie w preparatyce katalizatorów przemysłowych, wytwarzaniu stałych nośników do chromatografii GC i HPLC, chromatografii wymiany ligandów, chromatografii powinowactwa, w wytwarzaniu czujników wielkości chemicznych i fizycznych, w modyfikacji powierzchni implantów czy zmianie charakteru kwarcowego rezonatora wag kwarcowych.

Sililowanie jest najczęściej stosowaną metodą modyfikacji powierzchni materiałów typu żel krzemionkowy, szkła, tlenków metali itp. Żel krzemionkowy jest utworzony z uwodnionych cząstek krzemionki (SiO_2). Na powierzchni żelu są obecne grupy silanolo-we (Si-OH), które stanowią reaktywne miejsca umożliwiające modyfikację powierzchni. W zależności od obróbki wstępnej struktury powierzchni wyróżnia się następujące typy grup silanolowych: silanodiol, silanotriol oraz sąsiadujące grupy hydroksylowe (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Typy grup silanowych występujących na powierzchni krzemionki

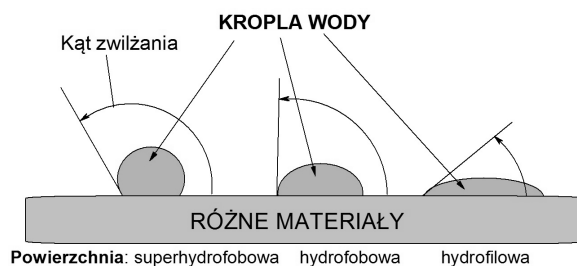
Grupy te można modyfikować, wykorzystując różnego rodzaju związki chemiczne. Zasadę lipofilizacji powierzchni szklanej pokazuje rys. 5.2.



Rys. 5.2. Schemat sililowania dimetylooktylochlorosilanem powierzchni szkła, kwarcu itd.

Reakcje prowadzi się albo w parach odczynnika lipofilizującego, albo w obojętnym rozpuszczalniku, np. toluenie. Reakcja zachodzi szybko (w ciągu kilka minut), a stosowane odczynniki to związki organosilanowe, jak: dimetylochlorosilan (DMCS), dimetylodichlorosilan (DMDC), trimetylobromosilan (TMBS), trimetylochlorosilan (TMCS), trimetylosilanochloroacetylen (TMSCA), trimetylometoksylan (TMMS), trimetyloetoksylan (TMES), tetrametylosilan (TMS), heksametylodisilan (HMDS).

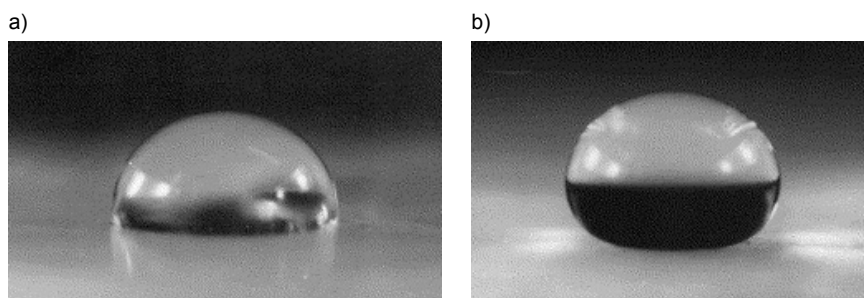
Jednym z kryteriów określających hydrofobowość materiału jest kąt zwilżania, czyli kąt zawarty pomiędzy powierzchnią ciała stałego a styczną wystawioną z punktu styku fazy stałej i ciekłej (patrz rys. 5.3).



Rys. 5.3. Kąt zwilżania dla różnych materiałów

W zależności od wielkości kąta zwilżania mówimy o materiałach hydrofilowych (kąt zwilżania $<90^\circ$) lub hydrofobowych (kąt zwilżania $>90^\circ$). Gdy kąt zwilżania jest dużo większy niż kąt prosty i wynosi np. 120° , to taką powierzchnię nazywamy superhydrofobową.

Na rys. 5.4 widać zmianę w zachowaniu się kropli wody na powierzchni modyfikowanej z zastosowaniem różnych związków.



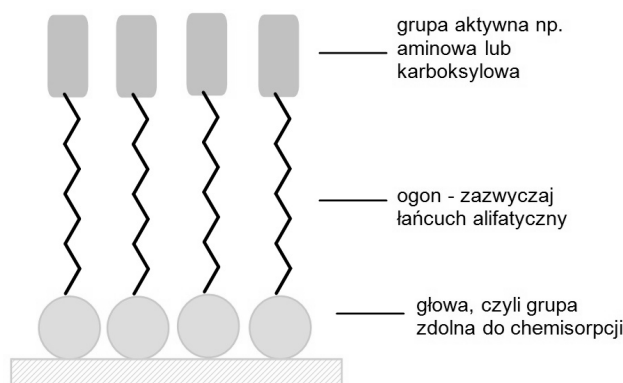
Rys. 5.4. Wygląd kropli wody na powierzchni zmodyfikowanej z zastosowaniem różnych związków: a) TMS (kąt zwilżania 95°); b) HMDS (kąt zwilżania 135°). Zaadaptowane za zgodą z [75].
Copyright 2003, Elsevier

Powierzchnię materiału można funkcjonalizować, wprowadzając ugrupowania o różnym charakterze. W celu zwiększenia hydrofobowości powierzchni wprowadza się grupy hydrofobowe: tiolowe ($-\text{SH}$); alkilowe (np. $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); aryłowe (fenyłowa, naftyłowa).

Istnieje również możliwość wprowadzenia grup o charakterze hydrofilowym, np. fosforanowych $-\text{PO}(\text{OH})_2$; hydroksylowych $-\text{OH}$; karboksylowych $-\text{COOH}$; amidowych $-\text{CONH}_2$; sulfonowych $-\text{SO}_3\text{H}$; sulfonamidowych $-\text{SO}_2\text{NH}_2$. Oprócz nadania charakteru hydrofilowego grupy te można wykorzystać do dalszej modyfikacji materiału i nadania mu określonych właściwości, np. optycznych, katalitycznych itd.

5.1.2. Samoorganizacja

Związki ulegające samoorganizacji, w wyniku której powstają warstwy monomolekularne, mają następującą budowę: głowa, czyli grupa zdolna do chemisorpcji na podłożu; ogon, który stabilizuje warstwę na skutek m.in. oddziaływań van der Waalsa, elektrostatycznych czy hydrofobowych, oraz grupa aktywna, zdolna do tworzenia wiązań z innym związkiem (rys. 5.5).



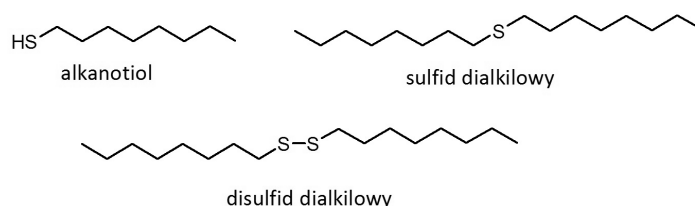
Rys. 5.5. Schemat budowy związków tworzących monowarstwy

Siłą napędową samoorganizacji jest zmniejszenie energii układu. Najbardziej egzotermicznym procesem jest chemisorpcja. Oddziaływania między ogonami również zmniejszają energię układu, natomiast wartość ta jest o rząd wielkości mniejsza w porównaniu z chemisorpcją.

Poniżej krótko omówiono przykłady związków tworzących monowarstwy na drodze samoorganizacji.

5.1.2.1. Tiole, sulfidy i disulfidy

Organiczne pochodne siarkowe tworzą stabilne monowarstwy na podłożach z metali szlachetnych: alkanotiole na złocie, srebrze i miedzi; sulfidy i disulfidy dialkylowe na złocie. Przykładowe struktury stosowanych związków pokazano na rys. 5.6.

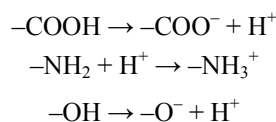


Rys. 5.6. Przykłady siarkowych pochodnych tworzących monowarstwy

Niezbędne jest, aby podłoże było bardzo czyste. W celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych oraz nieorganicznych z powierzchni płytki wytrawia się ją w kwasach utleniających lub w tzw. roztworze pirania (30% H_2O_2 i stężony H_2SO_4 w proporcji 3:7), a następnie wygrzewa w płomieniu palnika. Przygotowane podłoże zanurza się w około 1 mM roztworze tioli (sulfidów lub disulfidów). W zależności od rodzaju stosowanego związku warstwa powstaje w ciągu kilku minut lub godzin (tiole) bądź kilku dni (sulfidy i disulfidy).

5.1.2.2. Kwasy karboksylowe, aminy i alkohole

Alkohole i aminy tworzą warstwy na platynie, kwasy karboksylowe – na srebrze lub podłożu z tlenku glinu. Warstwa powstaje na skutek tworzenia się wiązań jonowych:



Sposób postępowania przy otrzymywaniu monowarstw z tych związków jest analogiczny jak przypadku pochodnych siarkowych.

5.1.3. Osadzanie warstw monoatomowych (*Atomic Layer Deposition*)

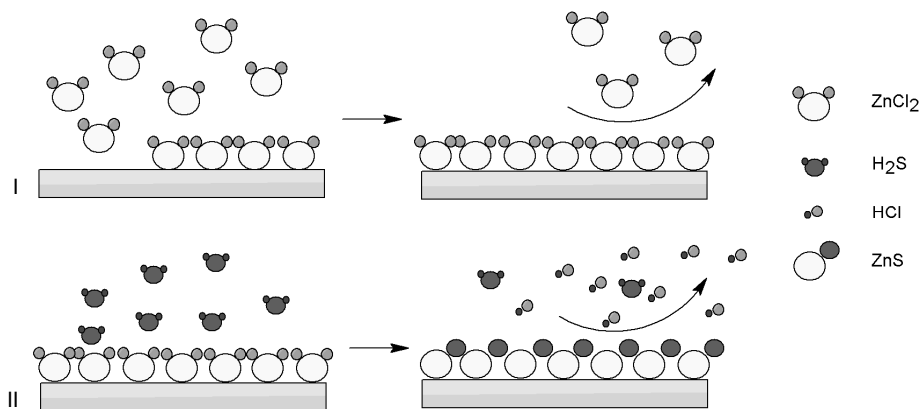
Jest to modyfikacja metody CVD, która umożliwia utworzenie pojedynczej warstwy z atomów lub cząsteczek. W pierwszym etapie przygotowuje się podłoże, tzn. poddaje się je aktywacji chemicznej, w wyniku której powstają grupy zdolne do reakcji z prekursorem warstwy. Aktywowane podłoże umieszcza się w komorze reakcyjnej i wprowadza się prekursor. Aby powstała monowarstwa, prekursorzy powinny mieć taką budowę chemiczną, żeby mogły reagować z podłożem, natomiast nie mogą reagować ze sobą. W zależności od potrzeb powstałą monowarstwę modyfikuje się w taki sposób, by mogła się utworzyć kolejna warstwa na jej powierzchni. Kolejna warstwa może mieć taki sam lub całkiem inny

skład chemiczny. Proces można powtarzać wielokrotnie, aż do uzyskania warstwy o pożądanej grubości.

Przykłady warstw otrzymywanych tą metodą obejmują:

- warstwy z jednego rodzaju atomu: Si, Ge, Cu, Mo, W;
- warstwy tlenków: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , MgO , SiO_2 , In_2O_3 – SnO_2 ;
- warstwy azotków: AlN , GaN , SiN_x , W_2N , NbN ;
- warstwy fluorków: CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2 ;
- warstwy półprzewodników typu II–VI: ZnS , ZnSe , ZnTe , CdTe , HgTe ;
- inne: La_2S_3 , PbS , SiC , CuGaS_2 .

Na rys. 5.7 przedstawiono sposób postępowania przy otrzymywaniu monowarstw ZnS . W pierwszej kolejności wprowadza się źródło cynku w postaci ZnCl_2 . Po jego adsorpcji na podłożu nadmiar reagenta jest usuwany z komory reakcyjnej (np. poprzez przedmuchiwanie azotem). Następnie doprowadza się źródło siarki w postaci siarkowodoru i między reagentami zachodzi reakcja chemiczna: $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{HCl}$. Na podłożu tworzy się warstwa ZnS , natomiast nadmiar siarkowodoru i produkty uboczne są usuwane z komory reakcyjnej. W celu otrzymania kolejnej monowarstwy etapy I i II należy powtarzać, aż do uzyskania warstwy o pożądanej grubości.



Rys. 5.7. Przykładowy przebieg procesu prowadzącego do otrzymania pojedynczej warstwy ZnS . I – adsorpcja i usuwanie nadmiaru pierwszego reagenta; II – wprowadzenie drugiego reagenta, reakcja, usuwanie nadmiaru reagenta i produktów ubocznych

5.1.4. Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett

5.1.4.1. Metoda Langmuira

Metoda Langmuira pozwala na otrzymywanie monowarstw cząsteczek amfifilowych na granicy faz, głównie woda–powietrze [22, 39]. Związki amfifilowe mają fragmenty polarne (hydrofilowe) oraz niepolarne (hydrofobowe) (patrz rys. 1.11). W wyniku takiej budowy cząstki te wykazują odmienne zachowanie w stosunku do środowiska polarnego (np. woda) i niepolarnego (np. heptan, benzen). Zgodnie z zasadą „podobne lubi podobne” cząstki amfifilowe w kontakcie z wodą samoorganizują się w taki sposób, aby zapewnić największy kontakt fragmentom polarnym z polarnym rozpuszczalnikiem oraz zminimalizować oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi a wodą. Podobnie, związek amfifilowy w otoczeniu fazy niepolarniej samoorganizuje się w taki sposób, aby ograniczyć

oddziaływania typu hydrofilowy–hydrofobowy. W konsekwencji powstają warstwy na granicy faz woda–powietrze, woda–rozpuszczalnik hydrofobowy czy woda–ciało stałe lub po przekroczeniu krytycznego stężenia micelnarnego związku amfifilowego tworzą się micelle (patrz rys. 1.12).

Do najbardziej znanych substancji amfifilowych należą kwasy tłuszczowe oraz ich sole, ich właściwości są jednak mało interesujące z punktu widzenia nanotechnologii.

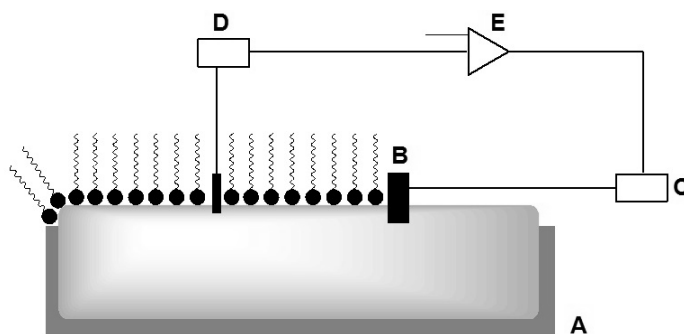
Często natomiast istnieje potrzeba wytworzenia warstw ze związków organicznych wykazujących interesujące właściwości, np. selektywnego kompleksowania jonów metali, które nie wykazują charakteru amfifilowego. Wówczas, jeśli struktura chemiczna takiego związku na to pozwala, wprowadza się długie łańcuchy alkilowe, które umożliwiają wytworzenie warstw Langmuira. Obecność długich łańcuchów alkilowych obniża stabilność termiczną warstwy oraz może wpływać negatywnie na pożądane właściwości stosowanych związków (np. elektryczne, optyczne, kompleksotwórcze). W niektórych przypadkach możliwe jest usunięcie łańcuchów po utworzeniu warstwy, co zwykle przeprowadza się metodami termicznymi.

Inny problem polega na tym, że małe cząsteczki tworzą mało stabilne warstwy. Powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest wytworzenie warstwy mieszanej zawierającej dodatek substancji warstwowotwórczej, np. wyżej wspomnianych kwasów tłuszczowych.

Najczęściej stosowaną fazą ciekłą, na której wytwarza się monowarstwy, jest woda. Jest to ciecz polarna o wysokiej wartości napięcia powierzchniowego: $\sigma = 72,8 \text{ mN/m}$ w temperaturze 25°C . Stosowana do tego celu woda musi się cechować wysoką czystością (być demineralizowana) o znanej wartości pH (optymalnie 6,5), gdyż zmiana tej wartości wpływa na wyniki badań.

Inne stosowane fazy ciekłe to roztwory wodno-alkoholowe, polialkohole czy rtęć.

Do otrzymywania monowarstw na granicy woda–powietrze stosuje się układ skonstruowany z wanny wypełnionej wodą, ograniczonej z dwóch stron barierkami. Po powierzchni wody w kierunku jednej z barierki przesuwa się zgarniak, którego zadaniem jest ściskanie warstwy związku amfifilowego (patrz rys. 5.8).



Rys. 5.8. Schemat aparatury służącej do tworzenia monowarstw na granicy faz woda–powietrze:
A – wanna Langmuira; B – ruchoma barierka; C – napęd przesuwały barierek;
D – waga Wilhelmgiego; E – układ elektroniczny

Roztwór związku amfifilowego w lotnym rozpuszczalniku, który nie miesza się z wodą, nanosi się po kropli (np. strzykawką, mikropipetą lub kropłomierzem) na powierzchnię wody w wannie. Przykłady stosowanych rozpuszczalników i ich właściwości podano w tabeli 5.1.

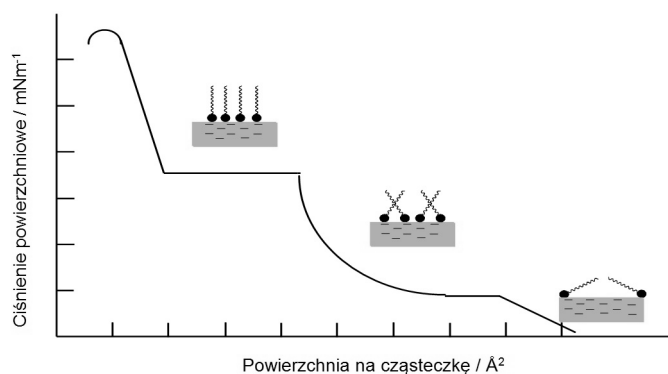
Tabela 5.1

Przykłady rozpuszczalników stosowanych w metodzie Langmuira wytwarzania monowarstw

Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia [°C]	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [kg/m ³]
<i>n</i> -heksan	69	0,01
cykloheksan	81	0,07
chloroform	62	8,0
heksadekan	287	bardzo niska

Powolne przesuwanie zgarniaka powoduje wytworzenie monowarstwy; proces ten kontroluje się za pomocą tzw. płytki Wilhelmiowej umożliwiającej pomiar napięcia powierzchniowego. Kolejnym etapom tworzenia się monowarstwy towarzyszy zmiana napięcia powierzchniowego, co przedstawia się za pomocą tzw. izotermy sprężania. Jest to wykres zależności ciśnienia powierzchniowego monowarstwy w funkcji powierzchni obszaru dostępnego dla cząsteczek związku (patrz rys. 5.9).

Wzrost ciśnienia powierzchniowego towarzyszący tworzeniu się monowarstwy nie zawsze jest funkcją ciągłą. Na izotermie często obserwuje się nieciągłości związane z przemianami fazowymi. W początkowym etapie, gdy cząsteczki zajmują dużą powierzchnię, ciśnienie powierzchniowe jest niskie. Taki stan określa się mianem stanu pseudogazowego układu. W miarę przesuwania zgarniaka powierzchnia zajmowana przez cząsteczki maleje i tym samym rośnie ciśnienie powierzchniowe. Wówczas mówi się, że układ jest w stanie pseudociekłym. W ostatniej fazie, gdy cząsteczki są ściśnięte, a ciśnienie powierzchniowe jest wysokie, tworzy się struktura ciała pseudostałego. Po przekroczeniu pewnego granicznego ciśnienia powierzchniowego, nazywanego ciśnieniem kolapsu, dochodzi do załamania warstwy i utworzenia drugiej warstwy. Tym sposobem można także wytworzyć poliwarstwy.



Rys. 5.9. Izoterma sprężania

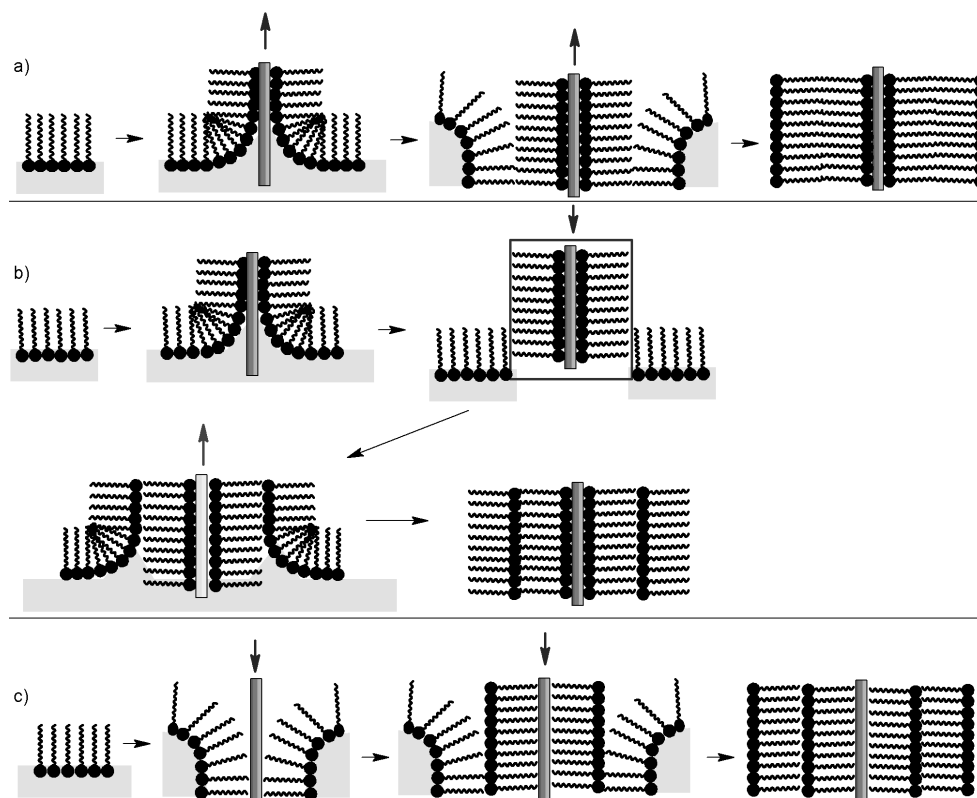
5.1.4.2. Metoda Langmuira-Blodgett

Wytworzoną na powierzchni wody monowarstwę można przenieść na stałe podłoże. W tym celu w wannie z monowarstwą zanurza się płytkę z ciała stałego (np. szklaną, złotą, z ITO), którą następnie powoli się wyciąga. Dociskany z odpowiednią siłą zgarniak utrzymuje stan ścisłego upakowania cząstek amfifilowych, tak aby przenoszona warstwa była

jednolicie uformowana (jednorodna). W zależności od właściwości materiału, z którego wykonano płytkę, orientacja cząstek amfifilowych na jego powierzchni będzie zróżnicowana. Gdy płytka będzie miała charakter hydrofilowy (np. szkło, tlenki metali), wówczas przenoszona monowarstwa skieruje się częściami polarnymi w stronę podłoża. I odwrotnie, na płytce hydrofobowej cząsteczki ustawią się niepolarnymi łańcuchami w kierunku powierzchni płytki.

W zależności od potrzeb proces zanurzania i wyciągania płytki można powtarzać wielokrotnie, aż do uzyskania pożądanej grubości poliwarstwy. Podobnie jak w przypadku przenoszenia pierwszej pojedynczej warstwy, orientacja kolejnych warstw również może być zróżnicowana. Zależy to od rodzaju substancji tworzącej warstwę oraz od sposobu jej przenoszenia. Najpowszechniej obserwowana jest struktura typu Y, w której występuje naprzemienne ułożenie ogon-do-ogona, głowa-do-głowy (patrz rys. 5.10a). Takie ułożenie powstaje, gdy przenoszenie warstwy zachodzi zarówno w trakcie zanurzania, jak i w trakcie wyciągania podłoża.

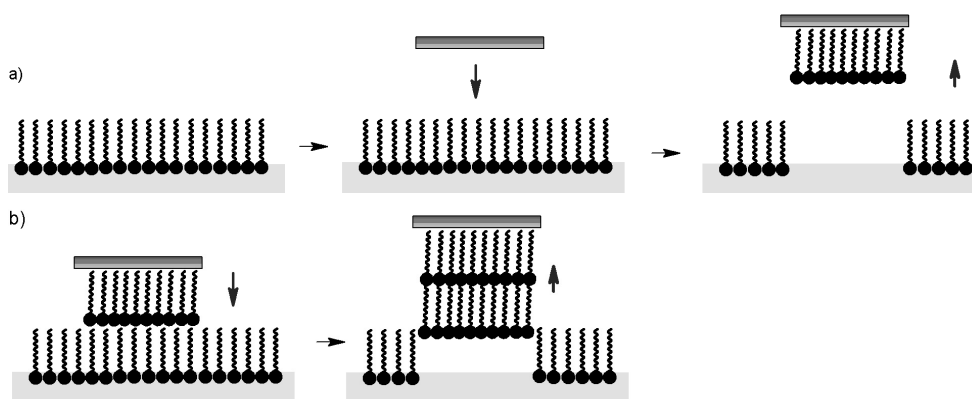
Dwa pozostałe to tzw. typ X (rys. 5.10b) i typ Z (rys. 5.10c). Typ X charakteryzuje się orientacją, w której głowy związków amfifilowych układają się w każdej kolejnej warstwie w stronę podłoża. Struktura typu X powstaje, gdy przenoszenie warstwy odbywa się tylko w trakcie wyciągania podłoża (ruch do góry). Struktura typu Z powstaje, gdy przenoszenie warstwy zachodzi wyłącznie w trakcie zanurzania płytki (ruch ku dołowi), a ogony każdej warstwy orientują się w stronę podłoża.



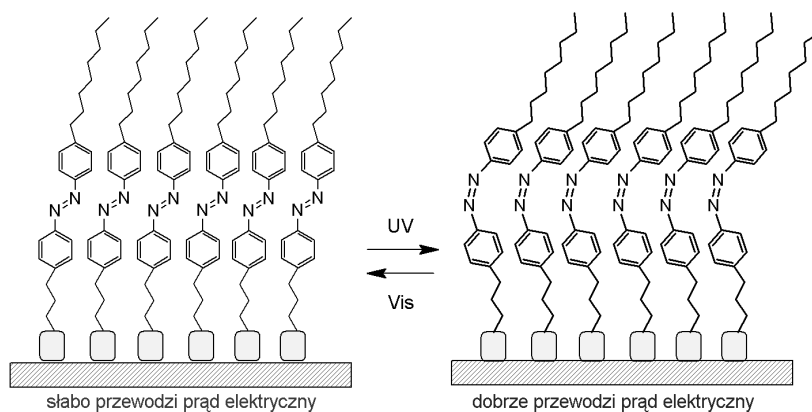
Rys. 5.10. Struktura warstw: a) typu Y; b) typu X; c) typu Z [22]

Na nieco odmiennym podejściu bazuje metoda Langmuira-Schaefera. W tym przypadku płytkę stanowiącą podłoże zbliża się powoli do monowarstwy Langmuira w położeniu równoległym do poziomu cieczy (rys. 5.11a). W wyniku wielokrotnego powtarzania tej czynności można otrzymać kilka warstw związku (rys. 5.11b). W obydwu podejściach najczęściej stosowanymi podłożami są złoto, ITO, grafit lub węgiel szklisty.

Monowarstwy otrzymane metodami Langmuira, Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera znajdują wiele zastosowań, mogą bowiem stanowić doskonały model do badań układów biologicznych. Mogą być wykorzystywane np. w badaniach dotyczących mechanizmów transportu leków przez błony biologiczne lub wpływu różnego rodzaju związków (np. pochodzących z kremów do ciała) na zaburzenia struktury błon biologicznych itp.



Rys. 5.11. Idea metody Langmuira-Schaeffera



Rys. 5.12. Odwracalna izomeryzacja pochodnych azobenzenów tworzących warstwy monomolekularne

Metodą Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaeffera można wytwarzać również struktury przydatne w elektronice. Typowym przykładem jest wytwarzanie cienkich warstw z małowcząsteczkowych przewodników molekularnych. Małowcząsteczkowe przewodniki molekularne to związki o niedużej masie cząsteczkowej (w przeciwieństwie do polimerów), które mają zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Są to m.in. homologi antracenu

i ich pochodne, ftalocyjaniny czy azozwiązki. Na rys. 5.12 pokazano schematycznie monowarstwę pochodnych azobenzenu na podłożu przewodzącym. Pochodne azobenzenu wykazują odwracalną izomeryzację *cis-trans*. Monomolekularne warstwy cząsteczek zawierających fragment azobenzenowy wykazują różne właściwości, zależnie od rodzaju izomeru. Gdy azobenzen występuje w postaci izomeru *trans*, utworzona monowarstwa bardzo słabo przewodzi prąd elektryczny. Naświetlanie promieniowaniem z zakresu UV powoduje zmianę izomerów *trans* na *cis* i prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego warstwy. Układy tego typu mogą być stosowane m.in. do zapisu danych.

5.2. Cienkie warstwy

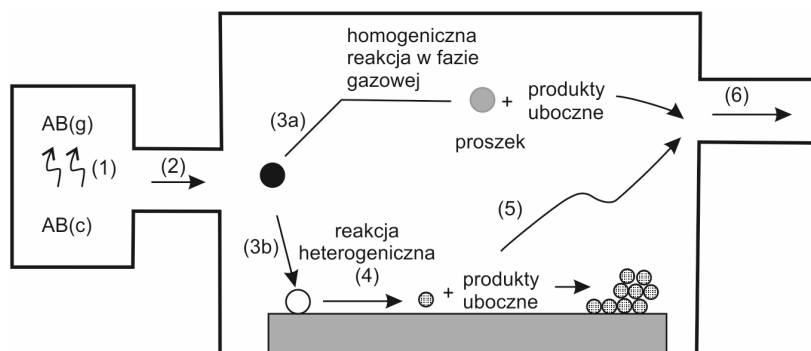
Można wyróżnić trzy grupy technologii otrzymywania cienkich warstw:

- metody fizyczne, np. PVD (*Physical Vapour Deposition* – fizyczne osadzanie z fazy gazowej);
- chemiczne metody osadzania warstw, np. CVD (*Chemical Vapour Deposition* – chemiczne osadzanie z fazy gazowej);
- metody ciepłno-mechaniczne otrzymywania warstw.

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej to jedna z najbardziej rozpowszechnionych technologii wytwarzania cienkich warstw, która rozwijała się w ciągu ostatnich 50 lat. Wiele informacji dotyczących metod fizycznych i mechanicznych można znaleźć w opracowaniu [35]. Ponieważ tematyka niniejszego skryptu jest poświęcona chemii nanomateriałów, szczegółowo omówione zostaną tylko chemiczne metody otrzymywania cienkich warstw.

5.2.1. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) to metoda stosowana do otrzymywania cienkich warstw na różnego rodzaju podłożach. Przy jej wykorzystaniu można otrzymać monowarstwy, poliwarstwy, warstwy o charakterze kompozytów, warstwy nanostrukturalne i o specyficznych właściwościach. Przykładowo, metodą tą otrzymuje się warstwy z półprzewodników (np. Si, Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) bądź warstwy z dielektryków (np. SiO_2 , AlN, Si_3N_4) do zastosowań w elektronice czy optoelektronice. Wytwarza się także twarde warstwy ochronne, np. z SiC, TiN, BN, warstwy zwiększające biogodność, np. ZrO_2 , warstwy metaliczne, np. W, Mo, Al, Au, oraz wiele innych.



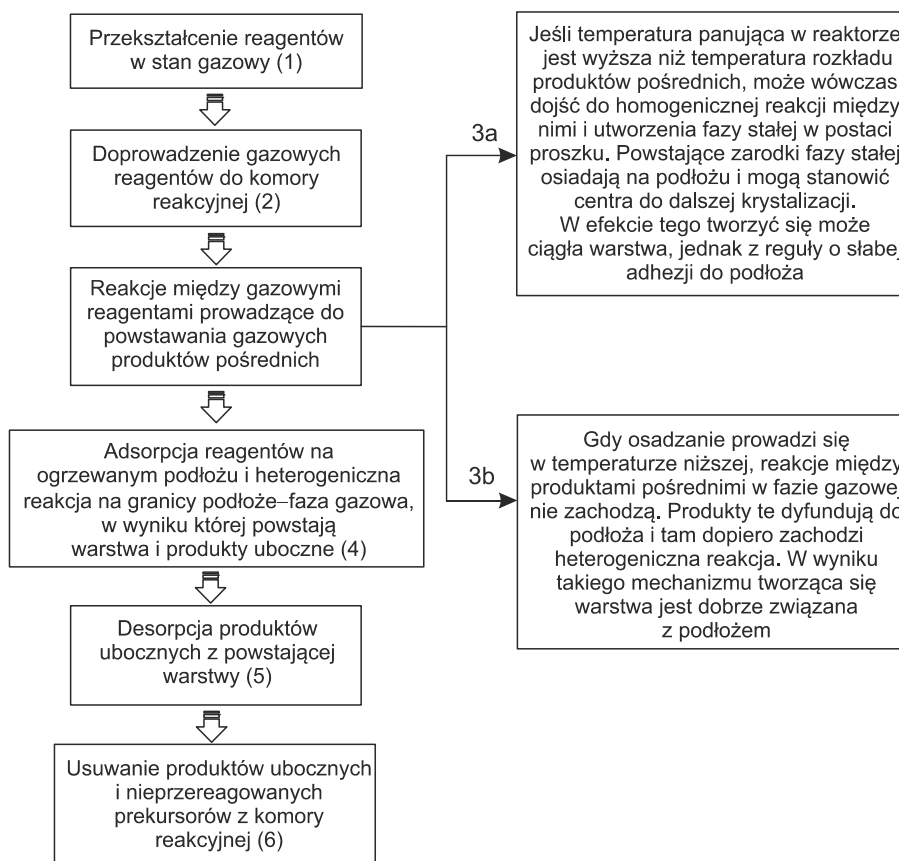
Rys. 5.13. Przebieg procesu CVD

Istotą procesu jest reakcja gazowych prekursorów, w wyniku której na powierzchni podłoża powstaje faza stała w postaci proszku lub warstwy ciągłej. O właściwościach powstającej fazy stałej decyduje dobór odpowiedniej temperatury i ciśnienia oraz stosunku molowego reagentów. Na rysunku 5.13 pokazano schematycznie przebieg procesu prowadzącego do powstania ciągłej warstwy lub proszku.

Proces CVD można podzielić na kilka etapów opisanych na rys. 5.14.

5.2.1.1. Prekursory

Najczęściej stosowane są metale, halogenki i wodorki metali, karbonylki metali i związki metaloorganiczne. Prekursory metaloorganiczne pozwalają na prowadzenie reakcji w niższych temperaturach w porównaniu z halogenkami i wodorkami oraz są mniej toksyczne i bardziej odporne na działanie tlenu. Halogenki i wodorki metali wykazują właściwości piroforyczne, tzn. ulegają samozapłonowi w kontakcie z tlenem zawartym w powietrzu, dlatego postępowanie w tego typu związkami wymaga szczególnych środków ostrożności.



Rys. 5.14. Etapy procesu CVD

Ogólnie, prekursory stosowane do otrzymywania warstw metodą CVD powinny wykazywać następujące cechy:

- stabilność w temperaturze pokojowej;
- niska temperatura parowania;
- stabilność w stanie gazowym w niskiej temperaturze; dekompozycja lub reakcja powinny zachodzić w wyższej temperaturze, natomiast poniżej temperatury topnienia czy przemiany fazowej podłoża;
- odpowiednia szybkość osadzania;
- jak najmniejsza szkodliwość; najlepiej, gdyby były niepalne i nie wykazywały właściwości wybuchowych;
- optymalna cena;
- dostępność w bardzo czystej postaci (powyżej 99,99%).

5.2.1.2. Podłoże

Właściwości fizyczne cienkich warstw silnie zależą od rodzaju podłoża, na których kondensują. Do dokładnych pomiarów optycznych wskazane jest stosowanie w charakterze podłoża szkieł bezabsorbujących lub monokryształów o gładkich i płaskich powierzchniach. Podłoża stosowane do badań właściwości elektrycznych warstw powinny się charakteryzować dobrą przewodnością cieplną, małą przenikalnością dielektryczną, dużą rezystywnością i współczynnikiem rozszerzalności termicznej zbliżonym do współczynnika rozszerzalności cieplnej warstwy. Ponadto, podłoża powinny być odporne chemicznie w oddziaływaniu z materiałem warstw i odczynników chemicznych stosowanych przy obróbce warstw oraz wytrzymywać temperatury do 900 K.

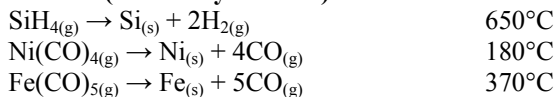
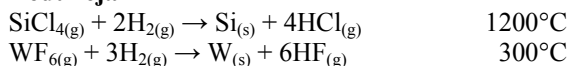
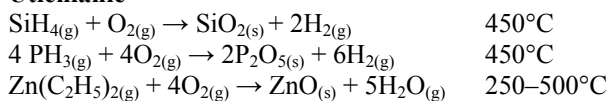
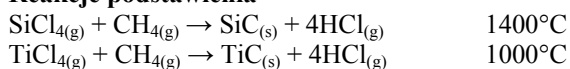
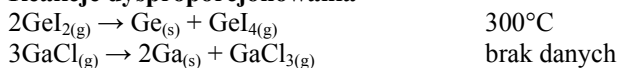
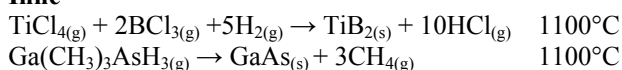
Istnieje wiele sposobów oczyszczania podłoża metodą chemiczną zarówno w skali laboratoryjnej, jak również do celów przemysłowych. Niżej omówiona zostanie metoda opracowana w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Czyszczenie podłoża (szkło, kwarc) prowadzi się w kilku etapach:

- a) polerowanie powierzchni płytek za pomocą proszku polerskiego (tlenek ceru) stosowanego powszechnie do polerowania powierzchni szkła w warsztatach optycznych;
- b) płukanie płytek w wodzie bieżącej;
- c) mycie płytek w 15% roztworze kwasu octowego, przy użyciu szczypców chirurgicznych i batystowej ściereczki;
- d) mycie płytek w alkoholu izopropylowym;
- e) płukanie płytek podłożowych w czystym alkoholu;
- f) szybkie osuszenie powierzchni czyszczonych płytek – w przypadku płytek o niezbyt dużych gabarytach stosuje się odwirowanie mokrych płytek na wirówce o dużym przyspieszeniu kątowym.

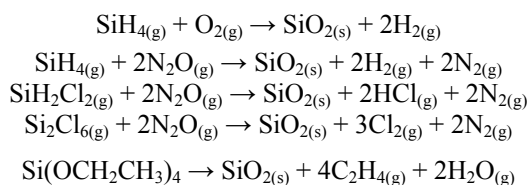
Oprócz czyszczenia chemicznego można zastosować czyszczenie za pomocą ultradźwięków. Proces ten prowadzi się w specjalnej płuczce ultradźwiękowej, w której umieszcza się podłoża, zanurzając je w wodzie destylowanej, alkoholu lub acetonie.

5.2.1.3. Reakcje

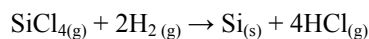
Ze względu na typ reakcje zachodzące w reaktorze CVD można podzielić na reakcje: pirolizy, redukcji, utleniania, podstawienia i dysproporcjonowania. Wybrane przykłady każdego typu reakcji przedstawiono poniżej.

Piroliza (termiczny rozkład)**Redukcja****Utlenianie****Reakcje podstawienia****Reakcje dysproporcjonowania****Inne**

O uniwersalności metody CVD decyduje m.in. możliwość otrzymywania danej warstwy z użyciem różnych reagentów. Przykłady reakcji, w wyniku których możliwe jest otrzymanie warstwy dwutlenku krzemu, przedstawiono poniżej:



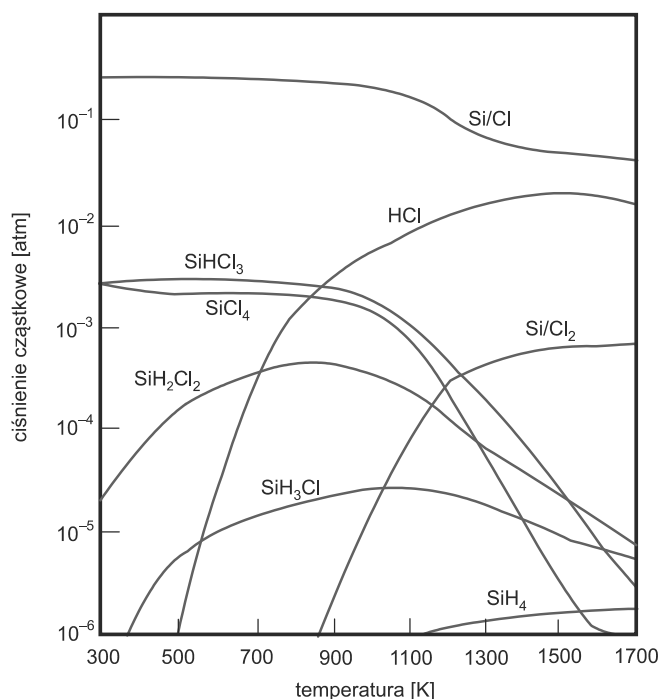
Przeprowadzając reakcje otrzymywania cienkich warstw metodą CVD, należy pamiętać o złożoności tego procesu. Przyjrzyjmy się otrzymywaniu warstw krzemowych metodą redukcji. Ogólne równanie wygląda następująco:



Należy jednak pamiętać, że w wyniku reakcji pośrednich może powstać aż sześć substancji gazowych:

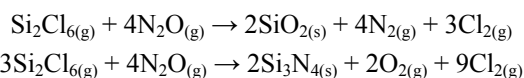


Należy zatem wziąć pod uwagę sześć równań termodynamicznych opisujących ten proces. Przykładowa zależność składu mieszaniny reakcyjnej w funkcji temperatury została pokazana na rys. 5.15.



Rys. 5.15. Skład fazy gazowej w funkcji temperatury panującej w reaktorze dla stosunku molowego Cl/H = 0,01 oraz ciśnienia 101 335 Pa, na podstawie [63]

Konsekwencją zmiany stosunku molowego prekursorów lub niezbyt dokładnej kontroli temperatury i ciśnienia wewnątrz reaktora może być otrzymywanie warstw o różnej morfologii. Jest to z jednej strony zjawisko negatywne, zwłaszcza gdy odtwarzalność procesu ma kluczowe znaczenie. Z drugiej jednak strony pozwala to na otrzymywanie różnych warstw z tych samych prekursorów [72]. Zgodnie z poniższym przykładem, w zależności od stosunku molowego reagentów możliwe jest otrzymanie warstwy dwutlenku krzemu lub azotku krzemu:

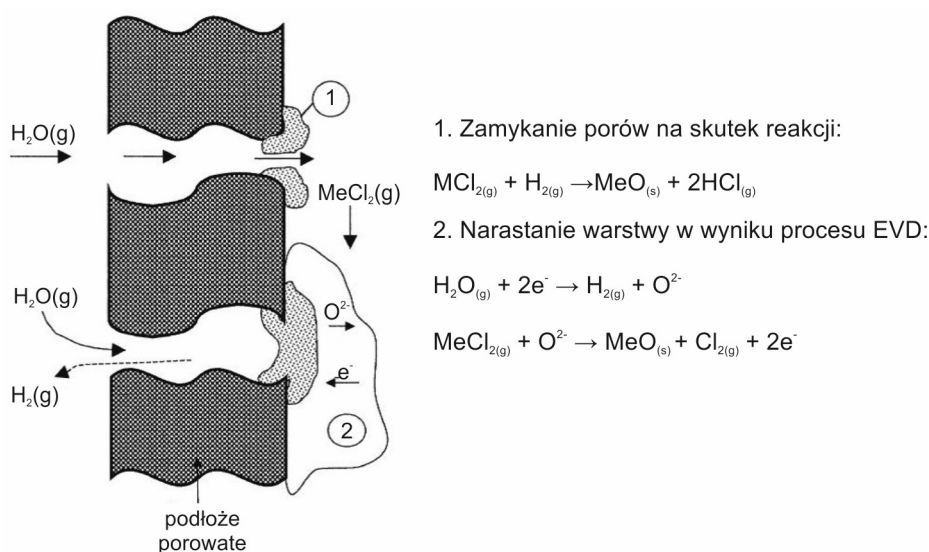


5.2.2. Elektrochemiczne osadzanie z fazy gazowej (EVD – *Electrochemical Vapour Deposition*)

W tradycyjnym ujęciu przy zastosowaniu metody CVD wykorzystuje się energię termiczną (cieplną), tak aby można było przeprowadzić pożądaną reakcję chemiczną. Reakcje te mogą jednak być zainicjowane na skutek dostarczenia energii do reaktora w postaci innej niż energia termiczna, np. przy użyciu plazmy, lasera czy innego źródła światła. Interesującą odmianą stanowi elektrochemiczne osadzanie z fazy gazowej.

Metoda elektrochemicznego osadzania z fazy gazowej jest modyfikacją metody CVD. Ten sposób wykorzystuje się do tworzenia cienkich warstw tlenków metali na powierzchniach porowatych. Główną zaletą tego rozwiązania jest możliwość wytwarzania cienkich jednorodnych warstw na zakrzywionych powierzchniach, np. cylindrycznych.

Jako prekursorzy stosuje się chlorki metali, a jako źródło tlenu – tlen lub parę wodną bądź powietrze. W pierwszym etapie obydwa składniki dyfundują do wnętrza porów, gdzie zachodzi reakcja (patrz rys. 5.16). Tlen dyfunduje szybciej niż tlenki metali, zatem trafia do porów jako pierwszy. Chlorki metalu reagują z tlenem na granicy fazy stałej i gazowej, a powstający produkt zatyka pory. Jeśli utworzona warstwa nie przewodzi prądu elektrycznego, proces ulega zatrzymaniu. Natomiast jeśli powstała warstwa jest przewodnikiem (szczególnie jonowo-elektronowym), dalsze osadzanie warstwy można prowadzić przy wykorzystaniu metody EVD, wytwarzając różnicę potencjałów. Wówczas tlen lub woda znajdujące się wewnątrz porów ulegają redukcji na granicy warstwa–gaz, a powstające jony hydroksylowe lub tlenowe dyfundują przez warstwę na zewnątrz. Tam reagują z chlorkami metali, powodując narastanie warstwy tlenkowej.



Rys. 5.16. Mechanizm tworzenia warstw metodą elektrochemicznego osadzania z fazy gazowej

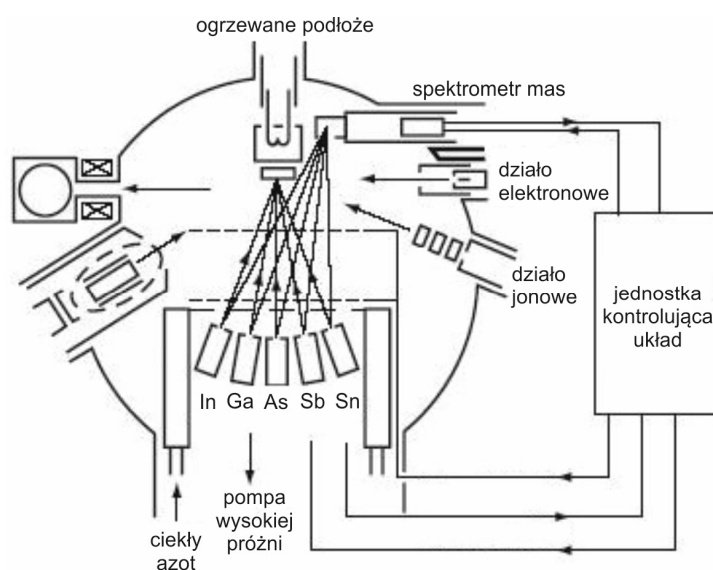
5.2.3. Techniki epitaksji z wiązki molekularnej

Techniki epitaksji z wiązki molekularnej (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) pozwalają na otrzymanie uporządkowanych warstw monoatomowych o grubości rzędu 0,3 nm. Schemat aparatury stosowanej w tym procesie został pokazany na rys. 5.17. Jest to reaktor z wbudowanym układem podawania prekursorów oraz z całym systemem służącym do kontroli narastającej warstwy. Prekursory (pierwiastki chemiczne o wysokiej czystości, np. gal, arsen) są podawane przez tzw. komórki efuzyjne (efuzja oznacza wypływ gazu lub cieczy przez bardzo mały otwór). Otwory komórek efuzyjnych są skierowane w stronę podgrzewanego podłoża, które stanowi zazwyczaj cienka płytka (o grubości rzędu 0,5 mm) wycięta z monokryształu. Podłoże jest obracane, w celu zapewnienia równomiernego wzrostu kryształu. Typowe urządzenia do MBE zawierają kilka komórek efuzyjnych, zawierających różnego rodzaju prekursorzy. Przed efuzją cząstek komórki te są podgrzewane do temperatury, w której następuje przekształcenie prekursora w stan gazowy. Wiązki z poszczególnych źródeł przecinają się na podłożu, dzięki czemu zostaje na nim osadzona warstwa wymaganego materiału.

Dzięki przesłonom umieszczonym przed komórkami efuzyjnymi możliwe jest odcięcie dojścia danego prekursora do komory aparatu, co pozwala np. na otrzymywanie struktur wielowarstwowych o zmiennym składzie chemicznym w czasie jednego cyklu.

Proces ten przeprowadza się w warunkach wysokiej próżni (UHV – *Ultra High Vacuum*) rzędu 10^{-8} Pa, natomiast w stosunkowo niskich temperaturach. Wymagana jest bardzo wysoka czystość środowiska i reagentów. Narastanie warstwy zachodzi z bardzo małą szybkością (około $1 \mu\text{m/h}$), co pozwala na otrzymanie warstwy bardzo gładkiej i równomiernej. Ogranicza to jednak wykorzystanie tej metody w zastosowaniach wielkoprodukcyjnych.

Komórki efuzyjne mogą zawierać również pierwiastki, które są używane do domieszkowania. Całość procesu epitaksji z wiązki molekularnej jest kontrolowana m.in. poprzez obserwację obrazu dyfrakcyjnego za pomocą odpowiednich technik.



Rys. 5.17. Schemat układu do wytwarzania i kontroli cienkich warstw metodą MBE

5.2.4. Zastosowanie cienkich warstw

Zainteresowanie warstwami o grubości nieprzekraczającej kilkuset nanometrów wynika z ich szczególnych właściwości użytkowych. Takie warstwy znajdują powszechne zastosowanie w elektronice, optoelektronice, inżynierii biomedycznej. Przykłady zastosowania cienkich warstw zebrano w tabeli 5.2.

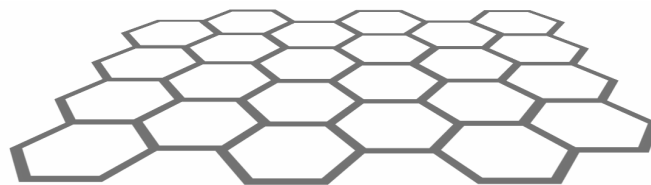
Tabela 5.2

Przykłady zastosowań cienkich warstw

Nanowarstwa powierzchniowa		Podłoże	Zastosowanie
rodzaj	właściwości		
Polimery ATRP (ang. <i>atom transfer radical polymerization</i>)	redukcja adhezji komórek, właściwości antibakteryjne	złoto, tytan, stal, płytki krzemowe, membrany nylonowe	oprzyrządowanie biomedyczne, biosensory, membrany filtracyjne, mikrokapilary w elektronice
Celuloza i jej pochodne z tiosemikarbazynu	stymulacja adhezji komórek	złoto	inżynieria biomedyczna
Nanodiament DLC (ang. <i>diamond-like carbon</i>)	odporność na zużycie ściernie	stal 316L, Nitinol	stenty
Nanodiament DLC (ang. <i>diamond-like carbon</i>)	odporność na zużycie ściernie	Co–Cr–Mo, Ti ₆ Al ₄ V	implanty ortopedyczne
Nanodiament DLC (ang. <i>diamond-like carbon</i>)	odporność na zużycie ściernie, właściwości antyrefleksyjne	polimery	dreny, cewniki, soczewki kontaktowe
SnO ₂	dielektryk	krzem	mikroelektronika, wysokiej czułości sensory
GaN	półprzewodnik	krzem, szafir, miedź	mikroelektronika, lasery półprzewodnikowe, diody, elektroluminescencyjne, detektory promieniowania
Wielowarstwowe powłoki TiN/VN TiN/NbN	odporność na zużycie ściernie	stale narzędziowe i szybko- tnące	narzędzia skrawające, wiertła stomatologiczne
TiO ₂	właściwości bakterio- bójcze, fotoelektron- chemiczne	beton, szkło	farby elewacyjne, ogniwa słoneczne
GaAs	półprzewodnik	szkło	mikro- i optoelektronika, technika mikrofalowa, ogniwa słoneczne, diody, układy scalone
ZnO	piezoelektryk, właściwości bakterio- bójcze, hydrofobowe	szkło, krzem, szafir	mikro- i optoelektronika, sensory do detekcji tlenu, wodoru

5.3. Grafen

Grafen to arkusz o jednoatomowej grubości, zbudowany z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , ułożonych w sześciokątne pierścienie, który nie stanowi integralnej części innego materiału węglowego (rys. 5.18). Wymiary bocznych krawędzi mogą wynosić od kilku nanometrów aż do makroskali. Grafen może występować w zawieszynie lub na podłożu.

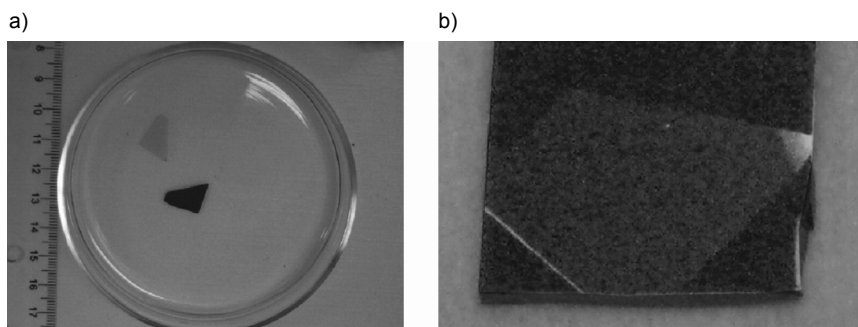


Rys. 5.18. Struktura grafenu

Pierwsze doniesienia dotyczące grafenu pojawiły się w 1974 roku. Grupa naukowców z laboratorium Philipsa w Holandii na wygrzewanym w wysokiej temperaturze podłożu z węgla krzemu stwierdziła obecność monowarstwy węglowej. Atomy węgla w tej warstwie miały ułożenie heksagonalne, czyli takie jak w grafenie. Niestety, odkrycie to nie zainteresowało innych badaczy aż do 2004 roku, kiedy to dwóch fizyków z Uniwersytetu w Manchester w Wielkiej Brytanii otrzymało grafen, rozwarstwiając grafit za pomocą taśmy klejącej. Sześć lat później Geim i Novoselov otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za zapoczątkowanie badań nad grafenem. Metoda Geima i Novoselova, mimo że szybka i tania, nie dostarcza materiału dobrej jakości w ilości wystarczającej do zastosowań komercyjnych. Do bardziej obiecujących metod należą metoda sublimacji krzemu z węgla krzemu oraz metoda epitaksjalnego wzrostu na podłożu metalicznym (np. na miedzi, niklu, rutenie) z użyciem techniki CVD [80, 83].

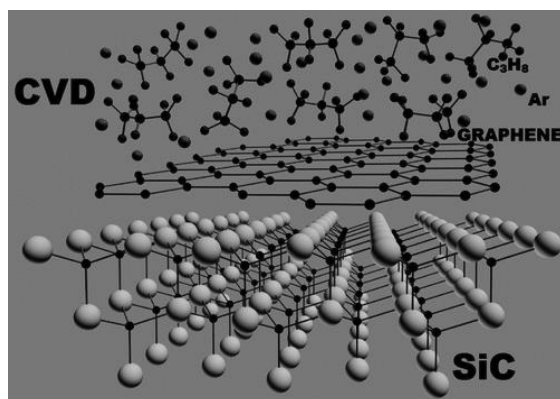
W pierwszej spośród wymienionych metod wykorzystuje się podłoże z węgla krzemu, które w pierwszym etapie poddaje się obróbce mającej na celu usunięcie zadsorbowanych zanieczyszczeń (głównie tlenu) z jego powierzchni. Płytkę wytrawia się gazowym wodorem w warunkach wysokiej próżni i temperaturze rzędu 1000°C. Po usunięciu zanieczyszczeń podłoże SiC wygrzewa się przez kilka minut w temperaturze z przedziału 1200–1500°C, w wyniku czego następuje sublimacja krzemu i tworzą się warstwy grafenu. Liczba arkuszy grafenowych w warstwie zależy głównie od temperatury, w jakiej prowadzi się proces.

W drugiej metodzie wykorzystuje się metale przejściowe, np. miedź czy nikiel, w postaci cienkiej folii (około 25 μm) jako podłoże do osadzania grafenu metodą CVD. Reagentami są zazwyczaj węglowodory, np. metan i wodór, a reakcję prowadzi się w temperaturze rzędu 1000°C. Badania wykazały, że otrzymana taką metodą warstwa jest w większości monoatomowa; tylko niecałe 5% powierzchni pokrywa podwójna bądź potrójna warstwa grafenu. Zdecydowaną zaletą tej metody jest możliwość przeniesienia wytworzonych warstw grafenu na inne podłoże, np. SiO₂/Si lub szkło (rys. 5.19).

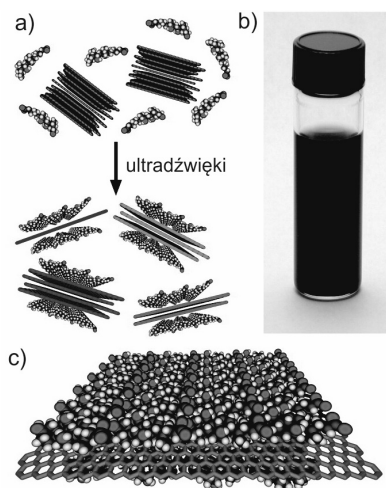


Rys. 5.19. Pojedyncza warstwa grafenu a) unosząca się na powierzchni roztworu trawiącego podłoże; b) przeniesiona na szkło. Zaadaptowane za zgodą z [43]. Copyright 2014, Elsevier

Warto zwrócić uwagę na polski akcent w historii grafenu. Technika wytwarzania grafenu, opracowana przez naukowców z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME), łączy w sobie dwie omówione wcześniej metody i polega na chemicznym osadzeniu węgla z fazy gazowej na podłożu z węgla krzemu. Na rys. 5.20 pokazano schematycznie sposób narastania grafenu na podłożu z węgla krzemu. Prekursorami w tej metodzie mogą być węglowodory, np. propan lub inne związki organiczne bogate w węgiel. Otrzymywany w ten sposób materiał cechuje się wysoką jakością i wykazuje bardzo dobre właściwości elektryczne, co sprawia, że może być wykorzystywany w elektronice.



Rys. 5.20. Schematycznie pokazane tworzenie się warstwy grafenu na podłożu SiC. Przedruk za zgodą z [65]. Copyright 2014, American Chemical Society

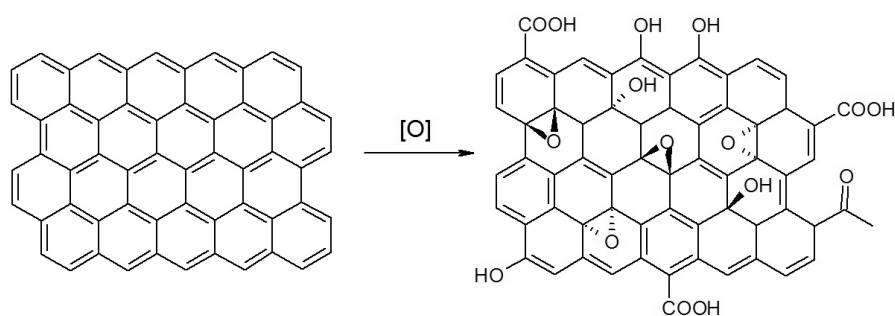


Rys. 5.21. Rozwarstwianie grafitu w roztworze związków powierzchniowo czynnych (a); zawiesina grafenu w roztworze ZPC po sześciu tygodniach (b); pojedynczy arkusz grafenu stabilizowany cząsteczkami ZPC (c). Przedruk za zgodą z [24]. Copyright 2014, American Chemical Society

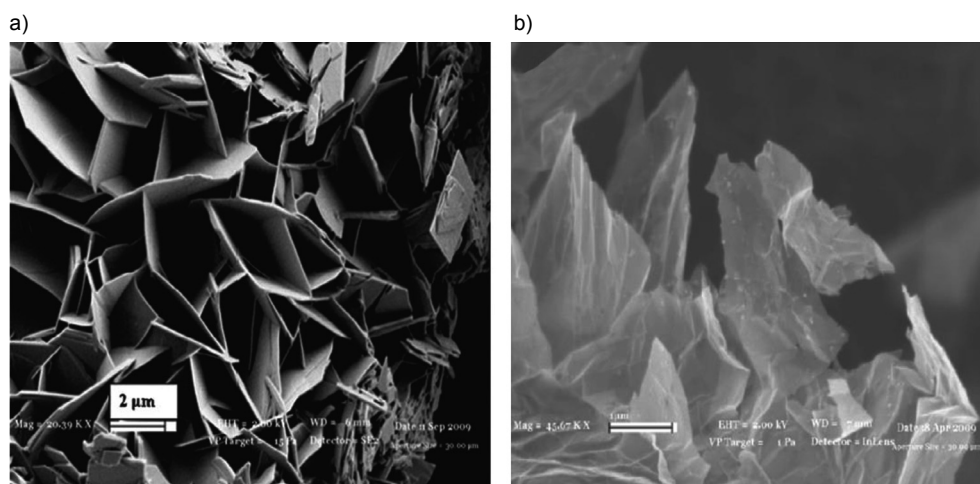
Poza wyżej omówionymi metodami otrzymywania grafenu należy również wymienić metody rozpuszczalnikowe, tzw. mokre. Jedną z nich jest rozwarstwianie grafitu w wod-

nym roztworze związków powierzchniowo czynnych za pomocą ultradźwięków. Związki powierzchniowo czynne ułatwiają rozdzielanie warstw grafitu i stabilizują odseparowane arkusze grafenowe. Na rys. 5.21 schematycznie przedstawiono przebieg procesu rozwarstwiania grafitu.

Inną metodą moką jest redukcja tlenku grafenu. Substratem w tej reakcji jest grafit, który zostaje poddany utlenianiu i rozwarstwianiu przy użyciu ultradźwięków. Otrzymany w wyniku takiego postępowania tlenek grafenu poddaje się następnie redukcji, otrzymując redukowany tlenek grafenu. Przewidywaną strukturę tlenku grafenu pokazano na rys. 5.22. Zawartość tlenu w tlenku grafenu, określana stosunkiem atomów C/O, wynosi mniej niż 3 (z reguły jest to wartość bliska 2). Jako utleniacze stosuje się najczęściej kwas siarkowy, nadmanganian potasu, nadtlenek wodoru. Do redukcji wykorzystuje się hydrazynę lub borowodorki. Zdecydowaną wadą tej metody jest fakt, że na skutek działania silnych utleniaczy do heksagonalnej sieci węglowej wprowadzone zostają defekty (patrz nanorurki węglowe rys. 4.9) w postaci tlenowych grup funkcyjnych oraz zerwanych wiązań węgiel–węgiel. Z kolei redukcja tlenku grafenu nigdy nie jest całkowita, a otrzymany materiał nie jest pozbawiony defektów. Z tego względu zaleca się nazywanie go redukowanym tlenkiem grafenu, a nie grafenem.



Rys. 5.22. Wyidealizowana struktura tlenku grafenu otrzymanego w wyniku utleniania grafenu



Rys. 5.23. Zdjęcia SEM a) tlenku grafenu; b) redukowanego tlenku grafenu.
Zaadaptowane za zgodą z [60]. Copyright 2014, Elsevier

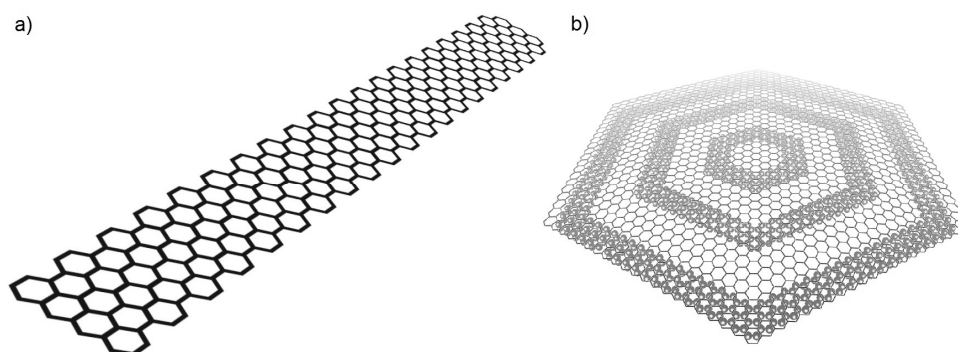
W tabeli 5.3 podsumowano metody otrzymywania materiałów z rodziny grafenu.

Tabela 5.3

Podsumowanie metod otrzymywania materiałów z rodziny grafenu

Metoda	Prekursor	Wymiar arkusza grafenowego	Jakość grafenu	Uwagi
Rozwarstwianie mechaniczne (metoda taśmy klejącej)	grafit	10 μm	wysoka	warstwy pojedyncze i wielowarstwy, niski koszt produkcji
Rozwarstwianie w roztworze	grafit	kilkadziesiąt μm i mniejsza	wysoka	warstwy pojedyncze i wielowarstwy, niski koszt produkcji
Redukcja tlenku grafenu w rozpuszczalniku	tlenek grafitu/ /tlenek grafenu	kilkaset nm	niska	warstwy pojedyncze i wielowarstwy, grafen chemicznie zmodyfikowany, niski koszt produkcji
Sublimacja krzemu z SiC	węglik krzemu	>50 μm	wysoka	wysoki koszt produkcji, kompatybilny z metodami wytwarzania układów scalonych
Epitaksjalny wzrost na podłożu z metali przejściowych	węglowodory, związki organiczne bogate w węgiel	>100 μm	wysoka	pojedyncze warstwy i wielowarstwy, wysoki koszt produkcji, kompatybilny z metodami wytwarzania układów scalonych
Epitaksjalny wzrost na podłożu SiC	węglowodory	>100 μm	wysoka	pojedyncze warstwy, wysoki koszt produkcji, kompatybilny z metodami wytwarzania układów scalonych
Synteza solwotermalna	etanol	kilkadziesiąt μm i mniejsza	niska	warstwy pojedyncze i wielowarstwy, grafen chemicznie zmodyfikowany, niski koszt produkcji
„Rozsuwanie” nanorurek węglowych	wielościenne nanorunki węglowe	kilka μm	średnia	nanowstążki grafenowe chemicznie zmodyfikowane

Ostatnia z metod wymienionych w tabeli służy do otrzymywania nanowstążek grafenowych. Nanowstążka grafenowa to pasek grafenu, którego dłuższy wymiar jest co najmniej o rząd wielkości większy od wymiaru krótszego. Przedrostek *nano* należy stosować tylko w odniesieniu do tych wstążek, których krótszy wymiar jest mniejszy niż 100 nm. Wstążki grafenowe mogą mieć swobodne lub połączone ze sobą końce (rys. 5.24). Grupa J. Toura przedstawiła struktury, które nazwano grafenowymi cebulami, utworzone z koncentrycznie ułożonych nanowstążek grafenu na podłożu metalicznym.

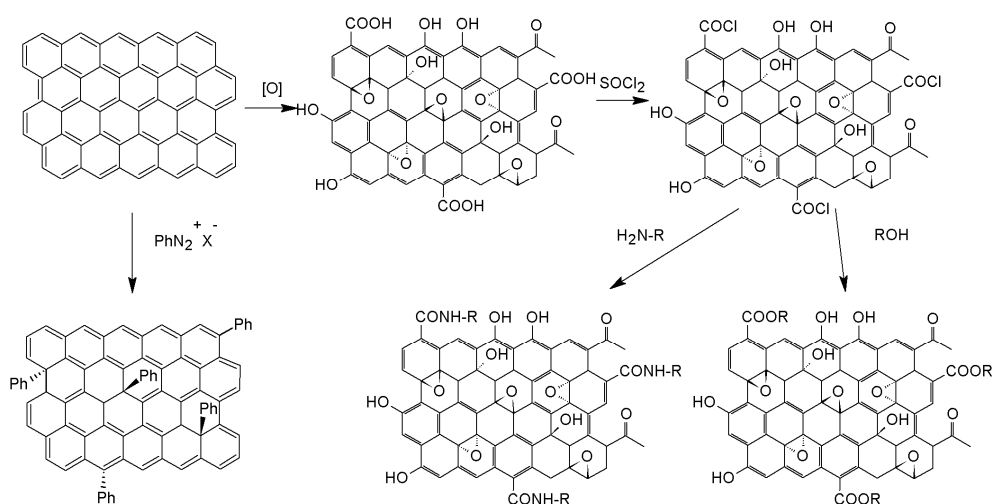


Rys. 5.24. Schematycznie pokazana struktura: a) nanowstążki grafenowej; b) koncentrycznie ułożonych nanowstążek grafenowych na podłożu

5.3.1. Chemia grafenu

Oprócz wspomnianego już tlenku grafenu udało się otrzymać niewielkie ilości uwodornionego grafenu, tzw. grafanu. W uwodornionym grafenie, na skutek reakcji z wodorem, atomy węgla zmieniają hybrydyzację z sp^2 na sp^3 , dlatego ma on niepłaską strukturę, przypominającą strukturę diamentu. Pod względem właściwości elektronowych grafan jest natomiast szerokopasmowym półprzewodnikiem. Istnieją również wzmianki o możliwości fluorowania grafenu.

Reakcje, jakim ulega grafen, są analogiczne do tych, jakie zaproponowano dla nanorurek węglowych. W literaturze przedmiotu opisano reakcje modyfikacji grafenu, wykorzystując sole diazoniowe jako prekursorzy wolnych rodników, oraz reakcje prowadzące do utworzenia wiązań estrowych lub amidowych z wcześniej wprowadzonymi na drodze utleniania grupami karboksylowymi (rys. 5.25) [36]. Znane są również przykłady modyfikacji niekowalencyjnej, np. z pochodnymi pirenu, które są immobilizowane na powierzchni grafenu poprzez wykorzystanie oddziaływań π - π .



Rys. 5.25. Przykłady kowalencyjnej modyfikacji grafenu

LITERATURA

- [1] Ahmadi T.S., Wang Z.L., Green T.C., Henglein A., El-Sayed M.A.: *Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles*. Science 1996, vol. 272, 1924–1925.
- [2] Aizawa M., Shaffer M.S.P.: *Silylation of Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Chem. Phys. Lett. 2003, vol. 368, 121–124.
- [3] Bahr J.L., Tour J.M.: *Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds*. Chem. Mater. 2001, vol. 13 (11), 3823–3824.
- [4] Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V., Bronikowski M.J., Smalley R.E., Tour J.M.: *Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode*. J. Am. Chem. Soc. 2001, vol. 123 (27), 6536–6542.
- [5] Banerjee S., Kahn M.G.C., Wong S.S.: *Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization*. Chem. Eur. J. 2003, vol. 9 (9), 1898–1908.
- [6] Banerjee S., Wong S.S.: *Functionalization of Carbon Nanotubes with a Metal-Containing Molecular Complex*. Nano Lett. 2002, vol. 2 (1), 49–53.
- [7] Banerjee S., Wong S.S.: *Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis*. J. Phys. Chem. B 2002, vol. 106, 12144–12151.
- [8] Belin T., Epron F.: *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Mater. Sci. Eng. B 2005, vol. 119 (2), 105–118.
- [9] Berger P., Adelman N.B., Beckman K.J., Campbell D.J., Ellis A.B., Lisensky G.C.: *Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid*. J. Chem. Education 1999, vol. 76 (7), 943–945.
- [10] Butt H.J., Kappl M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wienheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA 2003.
- [11] Cao G.: *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications*. London: Imperial College Press 2004.
- [12] Chang-Cheng Y., Chompoosor A., Rotello V.M.: *The biomacromolecule-nanoparticle interface*. Nano Today 2007, vol. 2 (3), 34–43.
- [13] Cho S., Jang J.W., Jung S.H., Lee B.R., Oh E., Lee K.H.: *Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation*. Langmuir 2009, vol. 25 (6), 3825–3831.
- [14] Coleman K.S., Bailey R.S., Fogden S., Green M.L.H.: *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction*. J. Am. Chem. Soc. 2003, vol. 125 (29), 8722–8723.
- [15] Curri M.L., Comparelli R., Cozzoli P.D., Mascolo G., Agostiano A.: *Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye*. Mat. Sci. Eng. C 2003, vol. 23, 285–289.
- [16] Dai F., He H., Sun D.: *A Metal-Organic Nanotube Exhibiting Reversible Adsorption of (H₂O)₁₂ Cluster*. J. Am. Chem. Soc. 2008, vol. 130, 14064–14065.
- [17] Dresselhaus M.S. et al.: *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*. Carbon 2002, vol. 40 (12), 2043–2061.
- [18] Dyke Ch.A., Tour J.M.: *Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc. 2003, vol. 125 (5), 1156–1157.

-
- [19] Ehli Ch. et al.: *Interactions in Single Wall Carbon Nanotubes/Pyrene/Porphyrin Nanohybrids*. J. Am. Chem. Soc. 2006, vol. 128 (34), 11222–11231.
- [20] *Farmacja stosowana*. Podręcznik dla studentów farmacji. Red. S. Janicki, A. Fiebig, M. Sznitowska. Warszawa: Wyd. Lekarskie PZWL 2008.
- [21] Furusho Y., Goto H., Itomi K., Katagiri H., Miyagawa T., Yashima E.: *Synthesis and optical resolution of a Cu(I) double-stranded helicate with ketimine-bridged tris(bipyridine) ligands*. Chem. Commun. 2011, vol. 47, 9795–9797.
- [22] Gaines G.L.: *Insoluble Monolayers at Liquid Gas Interfaces*. New York: Wiley 1966.
- [23] Georgakilas V. et al.: *Organic Functionalization of Carbon Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc. 2002, vol. 124, 760–761.
- [24] Green A.A., Hersam M.C.: *Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation*. Nano Lett. 2009, vol. 9 (12), 4031–4036.
- [25] Gromov A. et al.: *Covalent Amino-Functionalisation od Single-Wall Carbon Nanotubes*. J. Mater. Chem. 2005, vol. 15, 3334–3339.
- [26] Gudixsen M.S., Lauthon L.J., Wang J., Smith D.C., Lieber C.M.: *Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics*. Nature 2002, vol. 415, 617–620.
- [27] Hirsch A.: *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, vol. 41, 1854.
- [28] Hu J., Odom T.W., Lieber C.M.: *Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*. Acc. Chem. Res. 1999, vol. 32, 435–445
- [29] Huczko A., Bystrzejewski M.: *Fulereńy 20 lat później*. Warszawa: Wyd. Uniw. Warszawskiego 2007.
- [30] Huczko A.: *Fulereńy*. Warszawa: PWN 2000.
- [31] Hunter Ch.A., Sanders J.K.M.: *The nature of .pi.–.pi. interactions*. J. Am. Chem. Soc. 1990, vol. 112, 5525–5534.
- [32] Hussein M.Z., Azmin W.H.W.N., Mustafa M., Yahaya A.H.: *Bacillus cereus as a biotemplating agent for the synthesis of zinc oxide with raspberry- and plate-like structures*. J. Inorganic Biochem. 2009, vol. 103 (8), 1145–1150.
- [33] Iida H., Shimoyama M., Furusho Y., Yashima E.: *Double-Stranded Supramolecular Assembly through Salt Bridge Formation between Rigid and Flexible Amidine and Carboxylic Acid Strands*. J. Org. Chem. 2010, vol. 75, 417–423.
- [34] Janardhanan R., Karuppaiah M., Hebalkar N., Rao T.N.: *Synthesis and surface chemistry of nano silver particles*. Polyhedron 2009, vol. 28, 2522–2530.
- [35] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M.: *Nanotechnologie*. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN 2008.
- [36] Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Priscilla Kailian Ang, Jiaxiang Yang: *The chemistry of grapheme*. J. Mater. Chem. 2010, vol. 20, 2277–2289.
- [37] Kim P. et al.: *STM study of single-walled carbon nanotubes*. Carbon 2000, vol. 38 (11–12), 1741–1744.
- [38] Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne*. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN 2010.
- [39] Langmuir I.: *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids*. J. Am. Chem. Soc 1917, vol. 39 (9), 1848–1906.
- [40] Lee S.H., Tekmen C., Sigmund W.M.: *Three-point bending of electrospun TiO₂ nanofibers*. Mat. Sci. Eng. A 2005, vol. 398, 77–81.
- [41] Liu J. et al.: *Fullerene pipes*. Science 1998, vol. 280, 1253.

- [42] Liu K. et al.: *Continuous growth and improved PL property of ZnO nanoarrays with assistance of polyethylenimine*. *Nanoscale* 2013, vol. 5, 5986–5993.
- [43] Liu W. et al.: *Chemical vapor deposition of large area few layer graphene on Si catalyzed with nickel films*. *Thin Solid Films* 2010, vol. 518, S128–S132.
- [44] Lu J., Yang S., Ng K.M., Su C.H., Yeh C.S., Wu Y.N., Shieh D.B.: *Solid-state synthesis of monocrystalline iron oxide nanoparticle based ferrofluid suitable for magnetic resonance imaging contrast application*. *Nanotechnology* 2006, vol. 17 (23), 5812.
- [45] Mallick K., Witcomb M.J., Scurrall M.S.: *Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route*. *Journal of Materials Science* 2004, vol. 39, 4459–4463.
- [46] Matijević E.: *The role of chemical complexing in the formation and stability of colloidal dispersions*. *J. Colloid Interface Sci.* 1977, vol. 58, 374–389.
- [47] Michelson E.T. et al.: *Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes*. *Chem. Phys. Lett.* 1998, vol. 296, 188–194.
- [48] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.: *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, vol. 115 (19), 8706–8715.
- [49] Nakatani Y., Furusho Y., Yashima E.: *Amidinium Carboxylate Salt Bridges as a Recognition Motif for Mechanically Interlocked Molecules: Synthesis of an Optically Active [2]Catenane and Control of Its Structure*. *Angew Chem. Int. Ed.* 2010, vol. 49, 5463–5467.
- [50] Nejmark I.J.: *Syntetyczne adsorbenty mineralne*. Warszawa: WNT 1988.
- [51] Nützenadel C., Züttel A., Chartouni D., Schmid G., Schlappbach L.: *Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters*. *Eur. Phys. J. D*, 2000, vol. 8, 245–250.
- [52] O’Connell M.J. et al.: *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. *Chem. Phys. Lett.* 2001, vol. 342 (3–4), 265–271.
- [53] Patolsky F., Weizmann Y., Willner I.: *Long-Range Electrical Contacting of Redox Enzymes by SWCNT Connectors*. *Angew Chem. Int. Ed.* 2004, vol. 43 (16), 2113.
- [54] Peng H. et al.: *Fluorotubes as Cathodes in Lithium Electrochemical Cells*. *Nano Lett.* 2001, vol. 1, 625–629.
- [55] Peng H., Reverdy P., Khabashesku V.N., Margrave J.L.: *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides*. *Chem. Comm.* 2003, vol. 3, 362–363.
- [56] Przygocki W., Włochowicz A.: *Fulereny i nanorurki*. Warszawa: WNT 2001.
- [57] Qu Liangti, Dai Liming: *Gecko-Foot-Mimetic Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Dry Adhesives with Unique Electrical and Thermal Properties*. *Adv. Mater.* 2007, vol. 19, 3844–3849.
- [58] Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K.: *Nanomaterials – An Introduction*. [W:] Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K. (eds.): *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA 2004.
- [59] Roduner E.: *Size matters: why nanomaterials are different*. *Chem. Soc. Rev.* 2006, vol. 35, 583–592.
- [60] Saner B., Dinç F., Yürüm Y.: *Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets*. *Fuel* 2011, vol. 90, 2609–2616.
- [61] Scanlon S., Aggeli A.: *Self-assembling peptide nanotubes*. *Nano Today* 2008, vol. 3, 22–30.
- [62] Shin H.S., Yang H.J., Kim S.B., Lee M.S.: *Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution*. *J Colloid Interface Sci* 2004, vol. 274, 89–94.
- [63] Sirtl E., Hunt L.P., Sawyer D.H.: *High Temperature Reactions in the Silicon-Hydrogen-Chlorine System*. *J. Electrochem. Soc.* 1974, vol. 121 (7), 919–925.

-
- [64] Song J.Y., Kim B.S.: *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*. Bioprocess Biosyst Eng 2009, vol. 32, 79–84.
- [65] Strupinski W. et al.: *Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC*. Nano Lett. 2011, vol. 11 (4), 1786–1791.
- [66] Subramanian A., Krishnan U.M., Sethuraman S.: *Fabrication of uniaxially aligned 3D electrospun scaffolds for neural regeneration*. Biomed. Mater. 2011, vol. 6, 025004 (10pp).
- [67] Sznitowska M.: *Technologia mikrocząsteczek i nanocząsteczek jako nośników leku*. Farm. Pol., 2001, vol. 57, 962–969.
- [68] Szymańska E., Winnicka K.: *Mikrocząstki w lecznictwie – właściwości i zastosowanie*. Gazeta Farmaceutyczna 10/2009.
- [69] Tao A., Sinsersuksakul P., Yang Peidong: *Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures*. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, vol. 45, 4597–4601.
- [70] Tartaj P., Morales M.P., Gonzalez-Carreno T., Veintemillas-Verdaguer S., Serna C.J.: *Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications*. J. Magn. Magn. Mater. 2005, vol. 290–291, 28–34.
- [71] Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreño T., Serna C.J.: *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. Phys. D: Appl. Phys., 2003, vol. 36, R182–R197.
- [72] Taylor R.C., Scott B.A.: *Hexachlorodisilane as a Precursor in the LPCVD of Silicon Dioxide and Silicon Oxynitride Films*. J. Electrochem. Soc. 1989, vol. 136 (8), 2382–2386.
- [73] Teja A.S., Koh P.Y.: *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 2009, vol. 55 (1–2), 22–45.
- [74] Varde N.K., Pack D.: *Microspheres for controlled release drug delivery*. Expert Opin. Biol. Ther. 2004, vol. 4, 1–17.
- [75] Venkateswara Rao A., Kulkarni M.M., Amalnerkar D.P., Seth T.: *Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes*. Appl. Surf. Sci. 2003, vol. 206, 262–270.
- [76] Wang T., Sridhar R., Korotcov A., Ting A.H., Francis K., Mitchell J., Wang P.C.: *Synthesis of amphiphilic triblock copolymers as multidentate ligands for biocompatible coating of quantum dots*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2011, vol. 375, 147–155.
- [77] Wang Y., Cui X., Zhang Y., Gao X., Sun Y.: *Preparation of Cauliflower-like ZnO Films by Chemical Bath Deposition: Photovoltaic Performance and Equivalent Circuit of Dye-sensitized Solar Cells*. J. Mater. Sci. Technol., 2013, vol. 29 (2), 123–127.
- [78] Wang Z.L.: *Nanostructures of zinc oxide*. Materials Today 2004, vol. 7 (6), 26–32.
- [79] Wu W., Wieckowski S., Pastorin G., Benincasa M., Klumpp C., Briand J.P., Gennaro R., Prato M., Bianco A.: *Targeted delivery of amphotericin B to cells using functionalised carbon nanotubes*. Angew Chem Int Ed Engl 2005, vol. 44, 6358–6362.
- [80] Wyszomółek A., Tworzydło J., Drabińska A.: *Dlaczego grafen? (Nagroda Nobla 2010)*. Postępy Fizyki 2011, tom 62, z. 3, 94–103.
- [81] Yin Y., Li Z.Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaranc S.: *Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process*. J. Mater. Chem., 2002, vol. 12, 522–527.
- [82] Zhang W., Qiao X., Chen J.: *Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007, vol. 299, 22–28.
- [83] <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0702/0702595.pdf>.
- [84] http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot.

- [85] <http://intechopen.com>.
- [86] <http://nano.drexel.edu/>.
- [87] <http://perso.uclouvain.be>.
- [88] <http://www.atomefabrik.com/>.
- [89] <http://www.chem.uky.edu/research/anthony/pentacene.html>.
- [90] <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0176.pdf>.
- [91] <http://www.gazeta.pl/technologie>.
- [92] <http://yflow.com/?q=node/32>.