

- [19] Klemba K., 2015, Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne, *Eliksir*, 2, 22-27.
- [20] Rosiak K., Klemba K., Żarczyński A., 2016, Technologie otrzymywania biometanu z biogazu, *Aura*, 1, 14-17.
- [21] Smolarek T., 2016, Kalkulator biogazowy jako użyteczne narzędzie do obliczeń wskaźników pracy biogazowni, *Eliksir*, 1(3), 52-55.
- [22] Kociołek-Belawejder E., Wilk Ł., 2011, Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu, *Przem. Chem.*, 90(3), 389-397.
- [23] Kardasz P., Bentkowska M., Błasiński T., Cieńciała M., Doscocz J., Haller P., Magdziak-Tokłowicz M., 2014, Stan odnawialnych źródeł energii w Polsce, *Aura*, 8, 8-11.
- [24] Praca zbiorowa, Mikołajuk H., Berent-Kowalska G., (red. kierujący), *Energia ze źródeł odnawialnych w 2016 roku*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2017, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2016-roku,3,11.html> [dostęp 23.10.2018].
- [25] Stefaniak A., 2017, Odnawialne źródła energii jako perspektywa rozwoju polskich regionów, *Aura*, 1, 16-17.
- [26] Pedersen E., Wayne K., 2007, Wind turbine noise, annoyance and self-reported health and well-being in different living environments, *Occupational and Environmental Medicine*, 64(7), 480-486.
- [27] Wuczyński A., Chylarecki P., Tryjanowski P., 2009, Ptaki a rozwój

- energetyki wiatrowej – aktualne problemy, *Chrońmy Przyrodę Ojczystą*, 65(5), 323-328.
- [28] Shephard D., Mc Bridge D., Welch D., Dirks K.N., Hill E.M., 2011, Evaluating the impact of wind turbine noise on health-related quality of life, *Noise Health*, 13(54), 333-339.
- [29] Mitera M., 2018, Wpływ fal akustycznych o małych częstotliwościach na atrakcyjność terenów rekreacyjnych, *Aura*, 9, 3-5.
- [30] Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku, Ministerstwo Gospodarki, Warszawa, sierpień 2015.
- [31] Chmielowiec K., Firlić A., Piątek K., 2012, Analiza pracy wybranych farm wiatrowych w Polsce. Część I. Efektywność produkcji energii elektrycznej, *Wiadomości Elektrotechniczne*, 80(2), 14-17.
- [32] Wągrowski G., Praca dyplomowa inżynierska, IChOiE, Politechnika Łódzka, Łódź 2018.
- [33] Ustawa z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych, *Dz. U.* 2016, poz. 961.
- [34] Portal wind-turbine-models, Enercon E-40/5.40, <https://en.wind-turbine-models.com/turbines/67-enercon-e-40-5.40>, dostęp 07.11.2018.
- [35] Portal wind-turbine-models, Enercon E-82 E2 2.000, <https://en.wind-turbine-models.com/turbines/835-enercon-e-82-e2-2.000>, dostęp 07.11.2018. ●

**Joanna Chudzik**

joanna.chudzik@edu.p.lodz.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

## Nanodrutu metaliczne – rozmiar ma znaczenie

### Wstęp

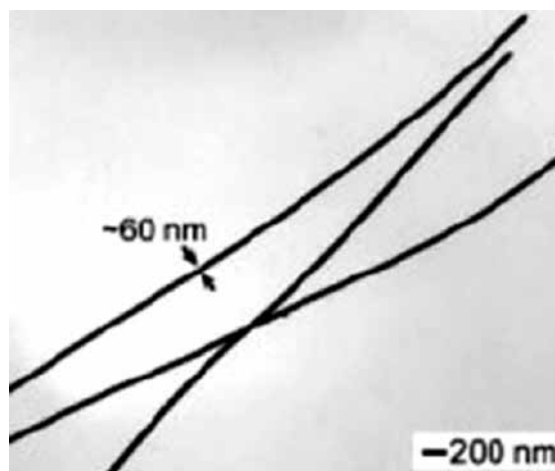
Najbardziej ogólna definicja nanostruktur opisuje je jako struktury, których przynajmniej jeden wymiar jest mniejszy od 100 nm. Idąc za tym duża powierzchnia granic rozdziału ma wpływ na reaktywność, aglomerację oraz dyfuzję, będące głównymi cechami charakterystycznymi nanostruktur. Oczywiście o określeniu materiału przedrostkiem nano nie decyduje jedynie rozmiar cząstek. Dużo ważniejszymi cechami są tutaj wymienione wcześniej aglomeracja, reaktywność oraz duża powierzchnia właściwa, mająca wpływ na takie parametry jak twardość, energia układu oraz wytrzymałość (np. wytrzymałość na rozciąganie).

Same nanodrutu (ang. Nanowires, w skrócie oznaczane jako NWS) definiuje się jako struktury, w których średnica jest rzędu nanometrów. W odróżnieniu od nanorurek, nie są one puste w środku. Jeden wymiar, jakim jest w tym przypadku długość, jest z kolei nieograniczony. W praktyce, typowe nanodrutu posiadają współczynnik kształtu, tj. stosunek długości do szerokości wielkości 100 lub więcej. Biorąc to wszystko pod uwagę można określić nanodrutu mianem nanomateriałów jednowymiarowych.

### Klasyfikacja

Nanodrutu można klasyfikować biorąc pod uwagę wiele

różnych właściwości. Najprostszym podziałem jest ten, odwołujący się do właściwości przewodzących, na nanodrutu metaliczne (np. Au, Ag, Ni, Pt, Cu), półprzewodzące (jak InP, GaN, Si, InAs) oraz dielektryki (np. TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) [1]. W zależności od długości można również wyróżnić nanopręty, czyli krótszą formę nanodrutów, do których należą również nanopateczki i nanowłókna o większej długości i przekroju poprzecznym (średnica nadal jest mniejsza od długości 100 razy) [2].



Rys. 1. Obraz TEM nanodrutów srebra [3]

Pomimo tego, że metale są znane ludziom od wieków, to produkcja ich w różnych formach, na dodatek w nanoskali otwiera przed naukowcami nowe możliwości. Nanodrutu metaliczne, o nowych właściwościach fizycznych i chemicznych można wykorzystywać w prężnie rozwijających się gałęziach przemysłu i nauki: urządzeniach elektronicznych z ekranami dotykowymi, fotowoltaice, fotonice i urządzeniach magazynujących energię [4].

### Metody badawcze

Zaletą nanodrutów są stosunkowo proste metody badawcze, służące do badania ich morfologii i struktury, odgrywających ważną rolę we właściwościach tych nanostruktur. Bardzo często w tym celu wykorzystuje się metody fizyczne, w szczególności mikroskopowe, jak na przykład skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), elektronowa mikroskopia skaningowa (TEM) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Czasem stosuje się również technikę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Z powodu specyficznych rozmiarów NWs – porównywalnych lub (w większości) znacznie mniejszych od długości światła widzialnego, metody tradycyjnej mikroskopii optycznej zwykle nie mogą zostać zastosowane.

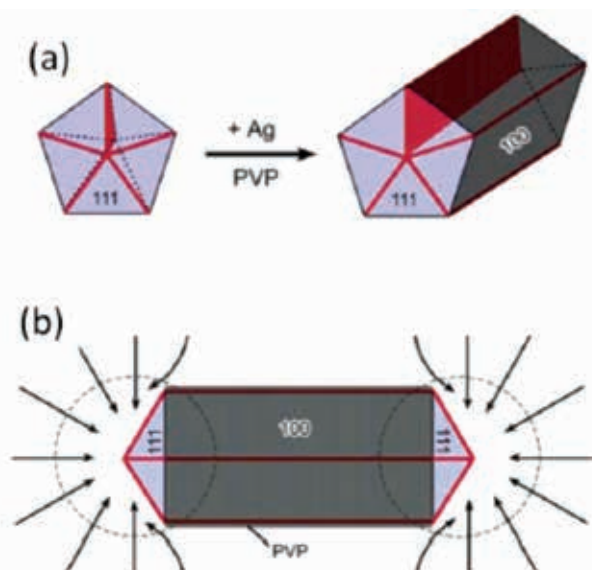
### Otrzymywanie



Fot. 1. Roztwór AgNWs w etanolu [5]

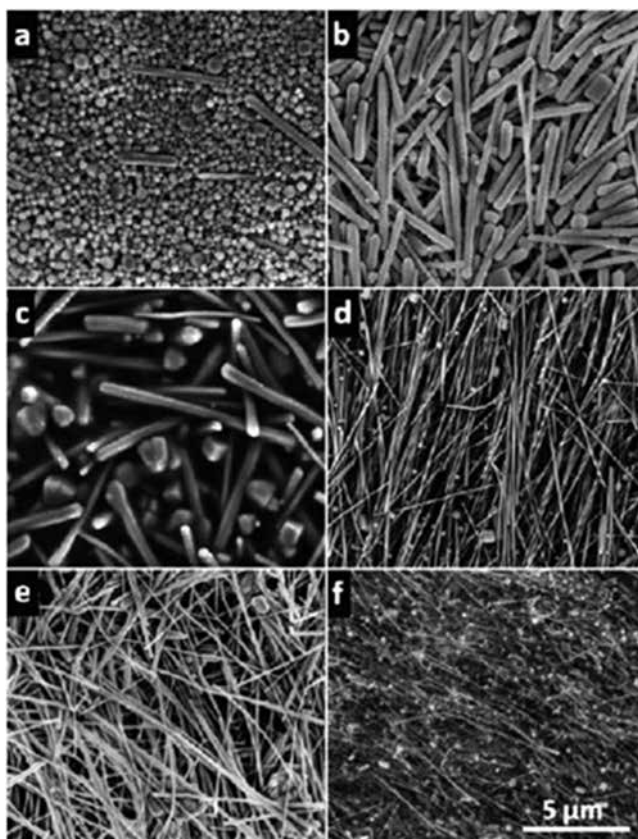
Również otrzymywanie ich nie przysparza większych problemów. Wynaleziona już jakiś czas temu metoda syntezy przy pomocy redukcji chemicznej w polialkoholach pozwala w prosty sposób otrzymać dwa najczęściej stosowane rodzaje nanodrutów metalicznych: nanodrutu srebra (AgNWs) [6] oraz nanodrutu miedzi (CuNWs) [7]. Przykładowo, otrzymywanie AgNWs tą metodą polega na redukcji chemicznej nieorganicznej soli w obecności polialkoholi

w podwyższonej temperaturze. W tym przypadku używa się glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika i reduktora, poliwinylpirolidonu (PVP) jako środka stabilizującego oraz azotanu(V) srebra jako źródła jonów srebra. Dodatkowo dodaje się chlorek sodu, którego zadaniem jest spowalniać reagowanie srebra, co przekłada się na większą wydajność powstawania nanodrutów srebrnych. W pierwszej kolejności wykonuje się w osobnych naczyniach roztwory: PVP w glikolu etylenowym z dodatkiem NaCl oraz roztwór azotanu(V) srebra w glikolu etylenowym. Pierwszy z nich ogrzewa się do temperatury 170°C, a drugi dodaje do niego powoli przy pomocy pompy strzykawkowej, stosując przy tym mieszanie przy pomocy mieszadła magnetycznego. Po dodaniu całości roztworu prekursora srebra całość grzeje się jeszcze przez pewien czas, a następnie schładza do temperatury pokojowej i przemywa przy pomocy acetonu (dwa razy), by na sam koniec przemyć i zostawić w postaci roztworu w etanolu. Wzrost nanodrutów ma miejsce w wyniku zarodkowania nanocząstek srebra powstałych przy wprowadzaniu do roztworów jonów srebra. PVP adsorbuje się na ścianach srebra przy pomocy tlenu w kierunku [100], uniemożliwiając wzrost cząstek w tym kierunku, wynikiem czego wzrost zachodzi tylko w kierunku ściany [110], a więc powstaje struktura drutu. Wraz z postępowaniem takiej reakcji, niestabilne termodynamicznie nanocząstki ulegają rozpuszczeniu, na skutek czego ma miejsce wzrost stabilnych struktur. Zjawisko to nazywane jest dojrzewaniem Ostwalda. Na długość otrzymanych nanodrutów można wpływać poprzez zmianę takich parametrów jak: temperatura procesu, czas procesu, szybkość dodawania prekursora, ilość dodanego PVP, ilość dodanego NaCl [3].



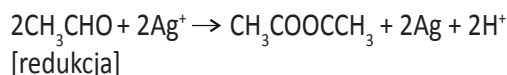
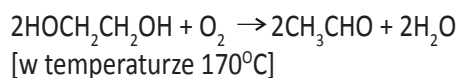
Rys. 2. Schemat wzrostu nanodrutów srebrnych w reakcji redukcji chemicznej w polialkoholach [8]





Fot. 2. Porównanie morfologii AgNWs (zdjęcia SEM) otrzymanych w wyniku redukcji chemicznej w polialkoholach w temperaturach: (a) 110, (b) 130, (c) 150, (d) 170, (e) 190, (f) 200°C [6]

Schematycznie syntezę tę można przedstawić przy pomocy równań [3]:

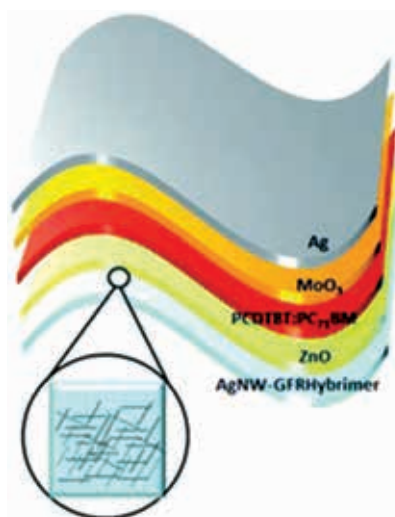


Powyższa równowaga między jonami a chlorkiem srebra pozwala zmniejszyć ilość srebra znajdującego się w danym momencie w roztworze, dzięki czemu nie aglomeruje się ono w formie metalicznej i może brać udział w syntezie AgNWs. NaCl nie jest jedyną możliwą do tego zastosowania solą, jednakże stosuje się ją najczęściej. Równie dobrze mogą to być:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , CuCl,  $\text{CuCl}_2$  [3].

### Zastosowania

Nanodrutki metaliczne są już szeroko stosowane w praktyce, a co więcej, wciąż trwają badania nad nowymi możliwościami ich wykorzystania. Przykładowo [5, 8-16]:

- AgNWs – elektronika, optyka, elektrody przezroczyste, fotonika, kataliza, ogniwa paliwowe/słoneczne, tusze, folie przezroczyste, baterie;
- CuNWs – elektronika, elektrody przezroczyste, kataliza, ogniwa paliwowe/słoneczne, folie przezroczyste;
- AuNWs – elektronika, ogniwa paliwowe/słoneczne, SERS;
- NiNWs – elektronika, kataliza, zastosowania wymagające właściwości magnetycznych, czujniki;
- CoNWs – zastosowania wymagające właściwości magnetycznych, inne;
- PtNWs – elektronika, optyka, kataliza, ogniwa paliwowe/słoneczne, zastosowania wymagające właściwości magnetycznych;
- WNWs – elektronika, elektrody przezroczyste, kataliza, zastosowania wymagające właściwości magnetycznych, czujniki;
- PdNWs – kataliza, ogniwa paliwowe/słoneczne;
- SnNWs – elektrody przezroczyste, baterie;
- RuNWs – baterie.



Rys. 3. Schematyczna ilustracja konstrukcji elastycznego organicznego ogniwa słonecznego [17]

Jak można zobaczyć, zastosowania dotyczą nie tylko nanodrutów z najpopularniejszych metali, ale również i z tych mniej znanych i przeważnie rzadziej stosowanych. Mimo to, najwięcej uwagi w badaniach poświęca się AgNWs, a to przez wzgląd na ich bycie najbardziej obiecującymi zamiennikami ITO.

### Podsumowanie

Podsumowując, nanodrutki metaliczne, dzięki swoim charakterystycznym właściwościom znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Stanowią obiecujący materiał do pracy nad przyszłościowymi rozwiązaniami, na które



dotąd nauka nie mogła sobie pozwolić z braku odpowiednich struktur chemicznych. Co więcej, niektóre z metod otrzymywania NWs są dostatecznie wydajne, by można je było stosować na szeroką skalę przemysłową. Dzięki swojej strukturze 1D nanodrutę są przedmiotem badań, mających poskutkować zastosowaniem w urządzeniach biomedycznych. Choć ciągle istnieją w cieniu nanorurek, budzą coraz większe zainteresowanie naukowców, obiecując wiele innowacyjnych zastosowań, ograniczonych jedynie przez ludzką wyobraźnię.

### Literatura

- [1] Zwiller V., Akopian N., van Weert M., van Kouwen M., Perinetti U., Kouwenhoven L., Algra R., Gomez Rivas J., Bakkers E., Patriarche G., Liu L., Harmand J.C., Kobayashi Y., Motohisa J., 2008, Optics with single nanowires, *C. R. Phys.*, 9, 804-815.
- [2] Żelichowska K., *Nanotechnologia w chemii i medycynie*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.
- [3] Tang X., Tsuji M., *Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase*, w: *Nanowires Science and Technology*, Lupu N. (red.), IN-TECH, Croatia, 2010.
- [4] Kline T.R., Tian M., Wang J., Sen A., Chan M.W., Mallouk T.E., 2006, Template-Grown Metal Nanowires, *Inorg. Chem.*, 45, 7555-7565.
- [5] Hu L., Kim H.S., Lee J.Y., Peumans P., Cui Y., 2010, Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowires Electrodes, *ASC Nano*, 4, 2955-2963.
- [6] Coskun S., Aksoy B., Unalan H.E., 2011, Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study, *Cryst. Growth Des.*, 11, 4963-4969.
- [7] Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S., 2007,

Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 417-424.

- [8] Jiu J., Sugauma K., 2016, *Metallic Nanowires and Their Application*, *IEEE T. Comp. Pack. Man.*, 6, 1733-1751.
- [9] Song Y.J., Chen J., Wu J.Y., Zhang T., 2014, Applications of Silver Nanowires on Transparent Conducting Film and Electrode of Electrochemical Capacitor, *J. Nanomater.*, ID 193201.
- [10] van de Groep J., Spinelli P., Polman A., 2012, Transparent Conducting Silver Nanowire Networks, *Nano Lett.*, 12, 3138-3144.
- [11] Zeng X.Y., Zhang Q.K., Yu R.M., Lu C.Z., 2010, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer, *Adv. Mater.*, 22, 4484-4488.
- [12] Li J., Cho S.M., Chae H., 2012, Electro Spray Deposition of Silver Nanowire Films for Transparent Electrode, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 5981-5985.
- [13] Cho S., Kang S., Pandya A., Shanker R., Khan Z., Lee Y., Park J., Craig S.L., Ko H., 2017, Large-Area Cross-Aligned Silver Nanowire Electrodes for Flexible, Transparent and Force-Sensitive Mechanochromic Touch Screens, *ACS Nano*, 11, 4346-4357.
- [14] Langley D.P., Lagrange M., Giusti G., Bréchet Y., Nguyen N.D., Bellet D., 2014, Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance, *Nanoscale*, 6, 13535-13543.
- [15] Johnson D., Plastic OLEDs Just Got a Bump from Silver Nanowires, <https://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/plastic-oleds-just-got-abump-from-silver-nanowires>, 24.08.2013.
- [16] Wadler D., Nanowire Batteries: The Next Step in Battery Evolution, <https://www.allaboutcircuits.com/news/nanowire-batteries-the-next-step-in-battery-evolution/>, 11.05.2016.
- [17] Jin J., Lee J., Jeong S., Yang S.C., Ko J.H., Im H.G., Baek S.W., Lee J.Y., Bae B.S., 2013, High-performance hybrid plastic films: a robust electrode platform for thin-film optoelectronics, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1811-1817. ●

**Monika Żygo, Gabriela Gaj, Sylwia Wróbel**

monika.zygo@edu.p.lodz.pl

*Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

## Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu jako narzędzie do syntezy zaawansowanych materiałów

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP, *ang. atom transfer radical polymerization*) należy do grupy polimeryzacji rodnikowych z odwracalną dezaktywacją (RDRP, *ang. reversible deactivation radical polymerization*). Składa się z następujących etapów: inicjacji, propagacji i znacznie ograniczonego etapu terminacji. Etap inicjacji jest

bardzo szybki, jego szybkość jest znacznie większa od szybkości etapu propagacji ( $R_i \gg R_p$ ). Umożliwia to generowanie wszystkich łańcuchów w początkowym etapie inicjacji. Tak jak we wszystkich innych mechanizmach RDRP czas życia pojedynczego łańcucha w ATRP jest znacznie wydłużony (nawet do kilku godzin), w porównaniu z tradycyjną poli-

