

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2017, 9, 5 – 17; DOI: 10.22211/matwys/0146
ISSN 2083-0165

Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Przegląd / Review

Aspekty nanomateriałów w zastosowaniach cywilnych i militarnych. Część 1. Pochodzenie, charakterystyka i metody otrzymywania

Aspects of nanomaterials for civil and military applications Part 1. The origin, characterization and methods of obtaining

Zenon Foltynowicz,¹⁾ Bogdan Czajka,²⁾ Andrzej Maranda,³⁾ Leszek Wachowski^{4,*)}

1) Uniwersytet Ekonomiczny, Wydział Towaroznawstwa, Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, PL

2) Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział w Poznaniu, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań, PL

3) Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. W. Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa, PL

4) Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, PL

*E-mail: wachow@amu.edu.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono podstawowe aspekty materiałów o wysokim stopniu zdyspersgowania w skali nanometrycznej obejmujące pochodzenie, budowę i klasyfikację, wykazywane właściwości oraz ich metody wytwarzania. Osobliwe właściwości i zjawiska wykazywane przez te materiały sprawiły, że w ostatnich dwóch dekadach jesteśmy świadkami rewolucji materiałowej. Świadczy o tym zarówno i istotny wzrost intensywności prowadzonych prac badawczych jak i rosnący zakres możliwości praktycznego stosowania osiągnięć nanotechnologii we wszystkich dziedzinach naszego życia.

Abstract: At work are fundamental aspects of materials with a high degree of nanometric scale has dispersed, including their origin, construction and classification, reported properties and manufacturing methods. Peculiar properties and phenomena reported by these materials have made in the last two decades, we are witnessing a revolution in materials. These shows both a significant increase in the intensity of the carried out research work and the growing range of practical applications of nanotechnology advances in all areas of our lives.

Słowa kluczowe: nanomateriały wysokoenergetyczne, pochodzenie, właściwości, metody syntezy

Keywords: high energetic nanomaterials, origin, properties, methods synthesis

1. Wprowadzenie

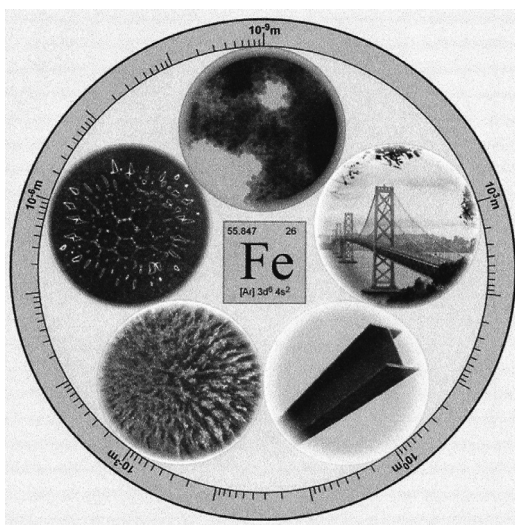
Przedstawiona w 1959 r. przez wybitnego amerykańskiego fizyka R.N. Feynmana koncepcja miniaturyzacji fizycznych obiektów zrodziła nowy dział nauki określany mianem nanonauki (przedrostek nano- pochodzi od greckiego słowa *nanos* – karzeł, karłowaty) [1]. Jest to nauka interdyscyplinarna korzystająca z osiągnięć fizyki, chemii, biologii, informatyki, mechaniki i szeregu innych dziedzin nauki. Zajmuje się badaniem zjawisk i właściwości wynikających z budowy elementów materii na poziomie atomowym, molekularnym i makromolekularnym, a szczególnie ich wymiarem w zakresie 1-100 nm, które w istotny sposób różnią się od wykazywanych w skali mikro lub większej, tj. makro [2-5]. Symbol nm (nanometr) oznacza podwielokrotność 1 m stanowiącego podstawową jednostkę długości w układzie SI odpowiadającej jego miliardowej części, zaś

symbol μ (mikro) podwielokrotność odpowiadająca jednej milionowej części metra:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} (0,000000001 \text{ m}),$$

$$1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} (0,000001 \text{ m}).$$

Zazwyczaj cząstki o wymiarze rzędu nano zaliczane do nanomateriałów, Nano cząstki (NPs, ang. *Nanoparticles*), mają wymiary w granicach 100 000 do 1 000 000 razy mniejsze niż 1 mm. Pojęcie nanocząstka po raz pierwszy pojawiło się w literaturze naukowej w 1974 r. [3]. Dla porównania struktury te są 200 krotnie mniejsze od rozmiaru ludzkich komórek. W skali od słońca do elektronu nanomateriały obejmują zakres wymiarów od bakterii do atomów. Rys. 1 ilustruje w skrótovej formie powyższe wymiary. Widoczny gołym okiem włos ludzki posiada średnicę 80 000 nm.



Rys. 1. Zakres wymiarów od mostu do atomu [6]

Z osiągnięć nanonauki korzysta nanotechnologia określana też mianem inżynierii w nanoskali, inżynierii innowacyjnej. Jest działem nauki, której przedmiotem zainteresowania jest celowe i kontrolowane modelowanie i produkcja obiektów w skali nanometrycznej w postaci materiałów, kompozytów, systemów lub urządzeń wykazujących osobliwe właściwości o ogromnych możliwościach ich praktycznego wykorzystania [7-11].

Produkty nanotechnologii określane są mianem nanomateriałów (nanoobektów). Pod tym pojęciem zgodnie z zaleceniem opublikowanym w Dzienniku Ustaw Unii Europejskiej w październiku 2001 r. należy rozumieć naturalnie powstały, przypadkowo lub świadomie wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym jak i/lub w formie agregatu (klastery), w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie rozmiaru ma jeden lub więcej z wymiarów (długość, szerokość, wysokość) w zakresie 1-100 nm [12]. Powyższy zakres granic wymiaru może także dotyczyć rozmiaru domen jako podstawowej jednostki mikrostruktury. Został on określony w zalecanej przez UE definicji jednakże nie znajduje on fizycznego uzasadnienia. Podobna sytuacja występuje w przypadku roztworów koloidowych, dla których umownie przyjęto, że wielkość cząstek tworzących dany układ koloidowy mieści się w przedziale 1-1000 nm [13]. Wszystko to sprawia, że w literaturze przedmiotu z jednych definicji wynika, że nanomateriał składa się z cząstek, których co najmniej jeden z trzech wymiarów przestrzennych jest mniejszy niż 100 nm, zaś z drugich, gdy przy określonym wymiarze cząstek materiału dochodzi do wystąpienia istotnych różnic jego właściwości fizyczno-chemicznych w porównaniu z wykazywanymi przez cząstki tego samego materiału w skali mikro i makro [8, 14].

Wykazywane przez badaczy nanomateriałów ich rozmaite osobliwe właściwości sprawiły, że od ponad dwóch dekad jesteśmy świadkami dynamicznego postępu zarówno nanonauki i nanotechnologii. Znajduje to odbicie nie tylko w dynamicznie rosnącej ilości publikowanych prac teoretycznych, eksperymentalnych, przeglądowych

i patentów, ale również szybko rosnącej liczby produktów zawierających nanomateriały znajdujące praktyczne zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach naszego życia.

Osiągnięcia nanotechnologii, a szczególnie osobliwe właściwości jej produktów (nanomateriałów, nanoobjektów, nanorobotów) sprawiają, że stanowią one przedmiot szczególnego zainteresowania przemysłu obronnego. Dotychczasowe rozwiązania wskazują, że dotyczą one niemal każdego aspektu związanego z obronnością, począwszy od pozornie cywilnych zastosowań jak ultralekkie obuwie i odzież, poprzez poprawę efektywności materiałów wysokoenergetycznych, stałych i ciekłych paliw raketowych, środków łączności i urządzeń optycznych aż po nanoroboty [11, 15-27].

Nanonauka, nanotechnologia, nanotechnika, nanostruktury, nanocząstki, nanomateriały, nanoobjekty, nanomaszyny, nanotermy, nanoenergetyka, nanoekonomia, nanobiznes, to tylko niektóre przykłady pojęć poprzedzonych przedrostkiem **nano-**, z którymi coraz częściej spotykamy się w literaturze z zakresu nauk o materiałach, na rynku finansowym oraz w mediach. Corocznie organizowane są międzynarodowe konferencje naukowe poświęcone propagacji osiągnięć nanonauki i nanotechnologii. Organizowany corocznie Światowy Kongres Nanoekonomii (WNEC, ang. *World Nano-Economy Congress*) skupia liderów nanotechnologii i nanobiznesu, co świadczy o stale rosnącym znaczeniu tej nowej branży. W Internecie dostępne są publikowane kwartalnie od 1997 r. biuletyny przez Centrum Zaawansowanych Materiałów i Analizy Procesów Technologicznych (AMPTIAC, ang. *Advances Materials & Processes Technology Information Analysis Center*). Zawierają one najnowsze informacje dotyczące zaawansowanych materiałów i innowacyjnych osiągnięć nanoinżynierii [28]. W Polsce organizowane są cykliczne konferencje poświęcone różnym aspektom zarówno nanonauki, jak i nanotechnologii [29].

2. Pochodzenie nanomateriałów

Wiele spośród rozmaitych struktur spotykanych zarówno w przyrodzie martwej jak i ożywionej zalicza się do nanomateriałów [30-34]. Przyjawszy za kryterium ich podziału źródło pochodzenia wyróżniamy:

- naturalne, których duża różnorodność występuje w środowisku przyrodniczym na poziomie stanowiącym tzw. tło zależne od panującego w danej chwili stanu pogody w postaci:
 - a) aerozoli atmosferycznych, stanowiących z reguły produkt przebiegających w atmosferze ziemskiej złożonych przemian fizyczno-chemicznych występujących w niej rozmaitych połączeń; wśród produktów tych przemian dominują aerozole siarczanów(VI) i azotanów(V), których obfitość występowania określa położenie geograficzne [7, 35];
 - b) nanokryształów występujących w mineraloidach, których sformowanie nastąpiło w wyniku przebiegu w skorupie ziemskiej rozmaitych procesów, czego przykładem jest np. kamień szlachetny opal [36];
 - c) rozmaitych struktur tworzonych przez nanomateriały pochodzenia organicznego, takich, jak: skóra; rogi, dzioby, kości, pióra, pazury [37];
 - d) naturalnych koloidów, jak np. mleko, krew, włókna papieru lub bawełny [35-37];
 - e) mikrokryształków soli morskiej powstałych wskutek odparowania kropeł wody morskiej (ang. *sea spray*) zaliczanych do aerozoli atmosferycznych [35];
 - f) czynne wulkany uwalniające pył wulkaniczny [35];
 - g) produktów przemian biologicznych określonych rodzajów bakterii, jak np. celuloza bakteryjna oznaczana akronimem BC (ang. *Bacterial Cellulose*) [37];
 - h) pożary lasów [35];
 - i) burze piaskowe generujące pyły niesione na znaczne odległości przez masy powietrza (ang. *dust*) [35];
 - j) gliny, stanowiące struktury złożone z płytek występujących w skali nano [5];
- antropogeniczne, wśród których wyróżnia się:
 - a) uboczne, stanowiące produkt niezamierzonego działania, czego przykładem jest formowanie się w wyniku spalania lub tarcia materiału organicznego np. amorficznego węgla (C, sadzy) stanowiącego źródło atmosferycznych nanoaerozoli [35];
 - b) przypadkowe, wynikające z zaistnienia trudnych do przewidzenia warunków środowiskowych [38, 39];

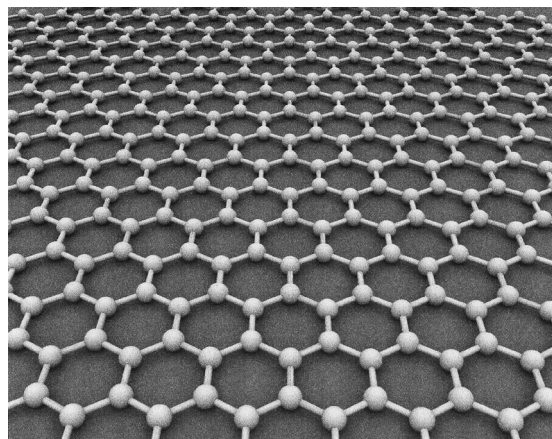
- c) świadomie generowane dla uzyskania określonego celu lub produktu;
- d) coraz to bardziej zaawansowanych technik; posiadają one ściśle określoną strukturę i wykazują właściwości wykorzystywane w licznych sektorach gospodarki [40-46].

Znanymi od czasów starożytności materiałami o wysokim stopniu rozdrobnienia cząstek, materii, które obecnie zaliczamy do nanomateriałów to:

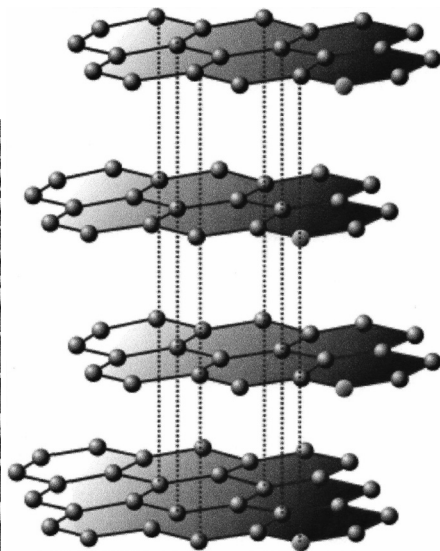
- rozmaite pigmenty, czyli substancje barwne pochodzenia:
 - a) nieorganicznego (mineralne) stosowane do wyrobu farb (np. ZnO , HgS , TiO_2 , Fe_2O_3) oraz do barwienia szkła i wyrobów ceramicznych jak i emalii koloidalnych zawierających złoto i/lub srebro; sposób przygotowania zolu złota barwy czerwonej znanego jako purpura Kasjusza został opisany w XVII w. przez J. Glaubera [30, 31, 35-38, 41];
 - b) organicznego (np. chlorofil, indygo) stosowane do barwienia materiałów [3, 8, 18];
- cement, otrzymywany na drodze wypalania surowców mineralnych (margiel, wapień i glina) po czym zmielenie otrzymanego spieku prowadzi do uzyskania cząstek w wymiarze w zakresie 3-100 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) [3];
- węgiel amorficzny (C), sadza otrzymywana w wyniku parcjnego spalania materii organicznej [47].

Przykładami antropogenicznych nanomateriałów, z którymi wiąże się obecnie ogromne nadzieje ze względu na potencjalną możliwością ich szerokiego praktycznego stosowania jest:

- grafen (ang. *graphene*), charakteryzujący się płaską strukturą złożoną z atomów węgla (C) połączonych w sześciokątne pierścienie, która swoim kształtem przypomina plaster miodu (ang. *honey comb*), zaś jednoatomowa grubość tej struktury sprawia, że zalicza się ją do struktury dwuwymiarowej (2D); wykazywane przez ten materiał rozmaite osobliwe właściwości, jak elektryczne, mechaniczne i inne sprawiają, że jest on przedmiotem szczególnego zainteresowania wielu sektorów przemysłu [7, 9, 11, 40, 41, 48-50];



a)

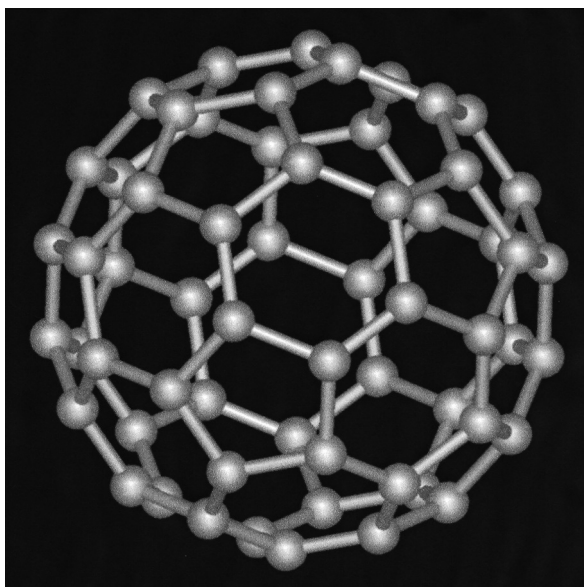


b)

Rys. 2. Struktura: a) grafenu, (b) grafitu [48]

- fulereny (ang. *fullerenes*), to materiały, których cząsteczki składają się z parzystej liczby atomów węgla (C) w ilości od 28 do około 1500 tworzących zamkniętą, pustą w środku bryłę, których właściwości chemiczne są zbliżone pod wieloma względami do węglowodorów aromatycznych.

Najbardziej stabilnym materiałem w grupie fulerenów jest składający się z 60-ciu atomów węgla C_{60} , tzw. „buckminsterfulleren”, „buckyballs” [7, 21, 30, 31, 33, 50-55].

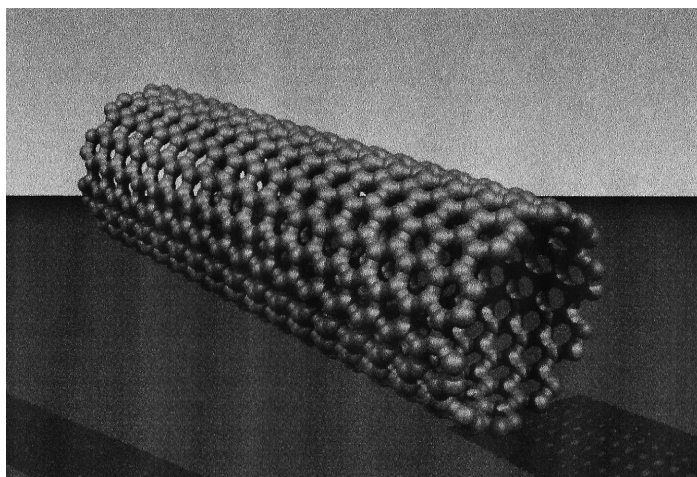


Rys. 3. Struktura fulerenów na przykładzie cząsteczki C_{60} [55]

Fulereny można przyłączać do polimerów uzyskując w ten sposób rozmaite kompozyty znajdujące zastosowanie jako środki smarujące lub materiały wykazujące unikatowe właściwości elektrooptyczne [7, 23]. Wprowadzając na ich powierzchnię rozmaite grupy funkcyjne (funkcjonalizacja) można otrzymać układy katalityczne o silnie rozwiniętej powierzchni [3, 5, 10, 34, 42]. Ponadto istnieje możliwość zamykania w ich wnętrzu praktycznie odpowiednio wszystkie atomy pierwiastków z układu okresowego Mendelejewa lub umieszczać niewielkich wymiarów cząsteczki innych związków chemicznych [7, 9, 23, 33, 42]. Podobną możliwość można też obserwować w przypadku znanych od dawna klatratów będących wodzianami odpowiednio takich gazów jak metanu (CH_4), etanu (C_2H_6), etylenu (C_2H_4) i tlenku azotu(I) (N_2O) [35, 39].

Zróżnicowane możliwości modyfikacji fulerenów sprawiają, że wśród nich wyróżnia się:

- egzohedralne - (modyfikowane powierzchniowo) - do których powierzchni zostały przyłączone rozmaite grupy funkcyjne, np.: w przypadku przyłączeniu grup hydroksylowych (-OH) otrzymuje się funerole [32-34, 42];
- endohedralne - (modyfikowane wewnątrznie) w wyniku wprowadzenia do wnętrza ich („klatki”) innych atomów lub cząsteczek [32-34, 41];
- heterofulereny - powstające wskutek wymiany w ich strukturze jednego lub więcej atomów węgla (C) na inne atomy, np. azotu (N):
 - a) nanorurki (CNTs, ang. *Carbon Nanotubes*) to szczególny rodzaj izomerów fulerenów wykazujące właściwości nadprzewodnikowe i półprzewodnikowe [51-55];



Rys. 4. Struktura nanorurki [52]

- b) germanen (ang. *germanene*), stanowiący alotropową odmianę germanu (Ge) o płaskiej analogicznej do grafenu i silicenu dwuwymiarowej (2D) strukturze wykazującą osobliwe właściwości półprzewodnikowe (tranzystory polowe) i optyczne, co sprawia, że jest ona przedmiotem zainteresowania przemysłu elektronicznego (podzespoły elektroniczne) [56];
- c) silicen (ang. *silicene*), będący alotropową odmianą krzemu (Si) o dwuwymiarowej (2D) płaskiej strukturze analogicznej do grafenu i silicenu [49, 56, 57];
- d) tinenen (ang. *tinene*), stanowiący odmianę alotropową cyny (Sn) o dwuwymiarowej strukturze (2D) wykazującej właściwości nadprzewodzenia [49, 58, 59].

3. Budowa i klasyfikacja nanomateriałów

Struktura nanomateriałów traktowana jest jako specyficzny układ złożony z rozmaitych obiektów takich jak ziarna, cząstki, krystality, klasterki itp. Złożoność tego układu sprawia, że ilościowy opis ich struktury wymaga określenia charakterystycznych cech tych obiektów, z których najistotniejsze to:

- liczby występujących obiektów;
- wymiary (rozmiary) obiektów, których graniczna wartość wykazuje zróżnicowanie, co zazwyczaj związane jest z występowaniem nowych właściwości lub określonych zjawisk;
- udziału określonych obiektów w ich rozkładzie objętościowym;
- wykazywane kształty obiektów;
- sposób ich rozmieszczenia [3, 4, 8, 13, 23, 30-34, 41, 47, 59].

Najistotniejszymi kryteriami klasyfikacji nanomateriałów, którymi zazwyczaj są czyste metale ich tlenki i stopy, materiały ceramiczne szkło lub klasterki węgla pierwiastkowego (C) jest wymiar, kształt i skład chemiczny ich krystalitów. Przyjąwszy za kryterium podziału nanomateriałów ich wymiar to wyróżnia się następujące grupy [8, 30, 42, 43, 53, 60]:

- zerowymiarowe (punktowe) (OD, ang. *zero dimension*), jak np. kropki kwantowe (ang. *quantum dots*), klasterki (ang. *clusters*), nanokrystalły np. nanocząstki srebra (Ag) [60-62];
- jednowymiarowe (1D), wykazujące rozmiar nano w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach jak np. nanodruty metali (ang. *nano wires*), nanorurki (ang. *nanotubes*) i nanopręty (ang. *nano rods*) [63], półprzewodniki [64, 65], polimerowe nanowłókna (ang. *nanofibres*) [42, 52], napelniacze płytkowe znajdujące szerokie zastosowanie w rozmaitych sektorach przemysłu [7];
- dwuwymiarowe (2D) obejmujące warstwy (arkusze) o grubości nano typu jednofazowego, wielofazowego

lub też kompozyty zawierające nanocząstki; jak np. nanorurki węglowe (CNTs) [52-54];

- trójwymiarowe (3D), homo- i heterogeniczne materiały monokrystaliczne o wymiarze nano składające się z krystalicznych domen i klastrów faz lub też kompozyty zawierające określone nanocząstki [7, 8, 30-33].

W przypadku gdy w określonej nanostrukturze występuje zjawisko ograniczonego przewodnictwa to określamy ją mianem:

- studni kwantowej (ang. *quantum wells*), jeżeli jeden z jej wymiarów jest w zakresie skali nano (tj. 1-100 nm) [7, 33];
- drutów kwantowych (ang. *quantum wires*) w przypadku, gdy dwa z jej wymiarów mieszają się w zakresie skali nano [7, 63];
- kropek kwantowych (ang. *quantum dots*), gdy wszystkie trzy jej wymiary są w skali nanometrycznej [8, 63].

Jeżeli za kryterium podziału nanomateriałów przyjmujemy kształt ich krystalitów to wyróżnia się układy:

- słupkowe posiadające kształt słupków o średnicy nanometrycznej zaliczane do układów jednowymiarowych (1D);
- warstwowe, których krystality mają kształt płaski o grubości nanorurki zaliczane do układów dwuwymiarowych (2D);
- równoosiowe, w przypadku, gdy krystality wykazują kulisty kształt o średnicy nano- zaliczane do układów trójwymiarowych (3D) [3, 8, 13, 30-34, 40, 41].

Z kolei rozpatrując jako kryterium podziału skład chemiczny wyróżnia się nanomateriały:

- składające się z kryształów i/lub krystalitów o identycznym składzie chemicznym;
- składające się z krystalitów różniących się składem chemicznym;
- składające się z krystalitów i/lub faz w granulach krystalitów o zróżnicowanym składzie chemicznym;
- zawierające w swej matrycy krystality o wymiarze nanometrycznym różniące się składem [3, 13, 30-41].

Pokrycie określonego materiału powłoką ochronną pozwoliło na uzyskanie nowej klasy materiałów kompozytowych o dużym potencjale możliwości praktycznego stosowania charakteryzujących się nanostrukturą typu:

- „rdzeń-powłoka” (ang. *core-shell*);
- „pusty rdzeń-powłoka” (ang. *yolk-shell*) [8, 32, 41].

Powłoki te można poddawać modyfikacji na drodze ich sprzęgania z innymi indywidualnymi chemicznymi prowadzące do sfunkcjonalizowania nanostruktury, dzięki czemu nabierają one specyficznych właściwości o dużym potencjale możliwości praktycznego ich stosowania [41]. Nanocząstki typu „rdzeń-powłoka” składają się z co najmniej dwóch rozmaitych faz różniących się składem chemicznym i/lub strukturą. Właściwość ta sprawia, że taki materiał staje się hybrydą wykazując jednocześnie cechy rdzenia i powłoki [32, 41].

4. Właściwości

Miniaturyzacja wymiaru cząstek materii występujących w klasycznej mikrostrukturze (makro- i mikrocząstek) do skali nanometrów prowadzi do otrzymania tworzywa wykazującego specyficzne właściwości i zjawiska, które daleko odbiegają od charakterystycznych dla materiału wyjściowego [8, 13, 30, 32, 41, 44].

Obserwowane zmiany właściwości fizykochemicznych spowodowane są zazwyczaj przez dwa czynniki tj.:

- ograniczeniem kwantowym elektronów w małych cząstkach materii;
- zwiększoną proporcją ilości atomów lub jonów powierzchniowych i przypowierzchniowych do znajdujących się we wnętrzu danej cząstki [8, 14, 43].

Znajduje to odbicie w obserwowanej dużej powierzchni właściwej nanomateriałów i odpowiednim wzrostem liczby niewysyconych centrów koordynacyjnych, defektów i naprężeń w sieci krystalicznej [8, 30]. Silnie rozwinięta powierzchnia skutkuje też odpowiednio wzrostem reaktywności chemicznej cząstek, które z reguły oddziałują z otoczeniem. Wysoki stopień zdyspersjonowania nanocząstek sprawia, że mogą one być transportowane na znaczne odległości i stąd też traktuje się je *a priori*, jako poważne źródło zagrożenia dla środowiska przyrodniczego [66-68]. Ponadto niewielkie wymiary nanocząstek sprawiają, że nie tylko łatwo wnikać do wnętrza żywych organizmów wraz z inhalowanym powietrzem ale również mogą one przenikać

przez bariery biologiczne [67].

Spośród dotychczas poznanych właściwości nanomateriałów na szczególną uwagę zasługują osobliwe właściwości i zjawiska o charakterze:

- chemicznym, takie jak:
 - a) wysoka reaktywność chemiczna wynikająca ze znacznie większej wielkości powierzchni właściwej w porównaniu do materiałów mikrokrystalicznych [8, 13, 41, 43];
 - b) zwiększona odporność nanomateriału na korozję [8, 13];
 - c) duża różnorodność składu chemicznego i fazowego [8, 9, 30, 33, 42];
 - d) duża skłonność do agregacji (wiązaniami chemicznymi cząstek) [30, 42, 43];
- fizycznym, takie jak:
 - a) bardzo małe rozmiary; co m.in. stwarza możliwość miniaturyzacji złożonych systemów informatycznych [8, 9, 42, 65];
 - b) względnie mała masa [3, 8, 9, 17];
 - c) zmiany w strukturze krystalicznej (określone struktury są stabilne jedynie w skali nanometrycznej) [42, 43];
 - d) duża skłonność do aglomeracji (wiązaniami fizycznymi cząstek siłami van der Waalsa) [3, 8, 9];
 - e) duża powierzchnia w porównaniu z objętością, co skutkuje pojawieniem się silnych właściwości sorpcyjnych (adsorpcja i absorpcja) oraz wzrostem aktywności katalitycznej nanomateriałów [20, 42, 51];
 - f) dużo niższa temperatura topnienia materiału [9, 30, 69];
 - g) istotna zmiana właściwości fizycznych materii takich, jak: gęstość, rozpuszczalność, napięcie powierzchniowe [8, 9, 30];
 - h) niezwykle właściwości optyczne półprzewodników i metali znajdujące zastosowanie w optoelektronice [65];
 - i) zmiana właściwości spektroskopowych [49];
 - j) właściwości katalityczne [40, 51];
 - k) dobre przewodnictwo elektryczne i nadprzewodnictwo [10, 13, 61, 65];
 - l) właściwości magnetyczne [3, 8-10, 70];
 - m) dyfuzyjność [3, 42, 43];
 - n) zdolność do magazynowania energii, np. pomiędzy warstwami grafenu oddalonymi od siebie o 6-7 nm można magazynować diwodór (H_2) w temperaturze pokojowej (norma kwalifikująca do stosowania praktycznego to $62 \text{ kg } H_2/m^3$) [48, 50];
- mechanicznym, takie jak:
 - a) twardość [42, 69];
 - b) odporność na ścieranie [42, 69];
 - c) właściwości poślizgowe [42, 69];
 - d) odporność na pełzanie; w przypadku wysokotemperaturowych ceramicznych materiałów konstrukcyjnych jak np. azotek krzemu (Si_3N_4 – dobry izolator), węgiel krzemu (SiC – materiał o dużej twardości), która może być większa nawet o rząd wielkości, gdy występują w postaci nanomateriału [30, 42, 43];
 - e) właściwości mechaniczne jak np. tarcie, ciągliwość, sprężystość [69];
 - f) zjawisko superelastyczności pojawiające się wskutek zmniejszenia rozmiarów ziaren połączeń międzymetalicznych klastrów do rzędu nanometrów [17, 42, 43, 69];
 - g) materiały o niezwyklej odporności na zerwanie, którymi są to nanorurki (NTs) [52];
 - h) stopy metali o strukturze nanometrycznej uzyskane metodą mechaniczną, które mogą wykazywać skład chemiczny i fazowy nieosiągalny do uzyskania metodami konwencjonalnymi i znacznie większą odporność mechaniczną i odporność na korozję [69];
 - i) obniżenie temperatury przejścia w stan kruchy [33, 42, 43, 69];
- biologiczne, takie jak:

- a) silne właściwości antybakteryjne i sterylne [71, 72];
- b) łatwość przenikania przez bariery biologiczne [71];
- c) możliwość pełnienia funkcji nośników genów przez nanokrystaliczne ciała stałe o strukturze dendrytu jako nośniki genów (np. TiO_2) [73];
- d) źródłem stresu oksydacyjnego; nanocząstki wykazują podobne działanie do włókien azbestu [73, 74];
- e) duży zasięg oddziaływania zarówno ze względu na wykazywane wymiary jak i reaktywność [8, 9, 14].

Nanotechnologia dostarcza innowacyjnych metod pozwalających na wytwarzanie tworzyw i nanoobjektów przy coraz to niższym nakładzie energii i ilości potrzebnych do ich wytworzenia surowców [3, 8-10, 30, 33, 42, 43]. Ponadto produkty zawierające w swoim składzie nanomateriały są trwalsze, lżejsze i bardziej estetyczne [8, 9, 13, 30, 33, 42].

Istotną negatywną właściwością nanomateriałów jest ich metastabilny charakter, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury następuje obniżenie energii swobodnej układu prowadzącej do wzrostu ziaren [30, 43].

5. Metody otrzymywania nanomateriałów

Prowadzone liczne prace nad nowymi sposobami wytwarzania nanomateriałów zmierzają do opracowania metod spełniających szereg rygorystycznych wymogów. Istotnym jest, aby cała procedura otrzymywania:

- a) wymagała poniesienia względnie niskich kosztów;
- b) przebiegała z odpowiednią szybkością;
- c) była łatwa do odtworzenia;
- d) dostarczała produktów o odpowiedniej stabilności i wymiarze nieodbiegającym od założonego;
- e) stosowane rozpuszczalniki, reagenty jak i produkty syntezy wykazywały niską toksyczność [8-10, 22, 30, 75].

Dotychczas opracowane metody wytwarzania nanostruktur biorąc po uwagę zasadę, na której zostały one oparte polegają na [3, 8-10, 30, 33, 44, 75].

- a) rozdrabnianiu litych materiałów (makro, mikro) do nanocząstek określonego wymiaru nano, realizowanego na drodze kruszenia i mielenia w młynach kulowych, cięcia, czy też rozmaitego rodzaju litografii, określaną ogólnie mianem „góra-dół” (ang. „*top-down*”) [8, 30, 42, 44, 75];
- b) samoistnym łączeniu pojedynczych atomów w większe struktury („*atom po atomie*”) w wyniku kontrolowanego stopniowego wzrostu nanokrystalitów, po czym ich dalszą agregację do momentu uzyskania odpowiedniego wymiaru nanocząstek, nazywana „od dołu do dołu” (ang. „*bottom-bottom*”) [42, 44, 75, 76];
- c) samodzielnym wroście (montażu) nanokrystalitów atomów i łączeniu pojedynczych w większe zespoły (agregaty, aglomeraty, klasterki), określaną mianem „dół-góra” (ang. „*bottom-up*”) [22, 43, 44, 75, 77-80].

Stosując metodę typu „*bottom-up*”, można otrzymać nanomateriały o mniejszej liczbie defektów i o węższym zakresie dystrybucji wymiaru oraz morfologii cząstek. Spośród metod tego typu najczęściej stosuje się:

- a) współstrącanie produktów w nanoskali w roztworach, wytrącanie pożądanego związku o charakterze powłoki [30, 41, 44];
- b) nanoszenie reagentów warstwa po warstwie, jest to technika ultra cienkich warstw (filmów) Langmuira-Blodgett'a stosowana w elektronice molekularnej [8, 42, 44];
- c) rozkład prekursorów organicznych [22, 78];
- d) syntezę w warunkach hydrotermalnych (ang. *hydrothermal method*) [3, 8, 42, 43];
- e) hydrolizę reagentów i późniejszą ich kondensację, np. metoda Stöbera zol-zel (ang. *sol-gel*) [33, 76];
- f) powierzchniową wymianę atomów na powierzchni na drodze red-ox [10, 30, 33];
- g) napylenie w próżni [9, 30, 43];
- h) kondensację w fazie ciekłej lub gazowej, np. suszenie sublimacyjne (ang. *spray-drying*) [17, 30, 33];
- i) trawienie (ang. *degistion*) warstwy powierzchniowej określonego stopu, np. nikiel Raneya [20, 42, 81];
- j) odparowywanie metali w atmosferze obojętnych gazów szlachetnych przy $p = 0,1$ MPa realizowane z użyciem plazmy (ang. *DC arc plasma method*) [17, 80, 82];
- k) procesy elektrochemiczne red-ox, anodowanie (ang. *anodization*) [17, 32, 80];

- l) mieszanie substratów w polu ultradźwięków (ang. *ultrasonic mixing*) [9, 13, 22, 41, 42];
- ł) syntezy oparte na spalaniu (ang. *burning method*) [30, 42, 80];
- m) zmiatanie megatronowe z ruchomym podłożem (ang. *sweeping*) [43, 80];
- n) metodę szablonu (ang. *template*) [8, 30, 43].

Nanomateriały i nanoobiekty wytwarzane są w większości przypadków w skali laboratoryjnej, co sprawia, że ponoszone są wysokie koszty ich syntezy, zaś realizacja procesu ich wytwarzania przebiega zbyt długo. Ponadto zbyt często napotyka się na problemy związane zarówno z powtarzalnością jak i odtwarzalnością otrzymywanego produktu. Istnieje również określone ograniczenie dostępu do najnowszych innowacyjnych rozwiązań ponieważ są one przedmiotem zainteresowania przemysłu obronnego [11].

Literatura

- [1] Feynman R.P. 1959. *There's plenty of room at the bottom. An invitation to enter a new of physics*. American Physical Society, California Institute of Technology Engineering and Science.
- [2] *Nanonauka i nanotechnologia: Plan działań dla Europy na lata 2005-2009*. Komunikat Komisji UE z dnia 7.06.2005.
- [3] Cademartiri L., Ozin G.A. 2011. *Nanochemia podstawowa. Koncepcje*. Warszawa : PWN.
- [4] Jurczyk M. 2001. *Nanomateriały*. Poznań : Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
- [5] Zarko V., Gromow A. 2016. *Energetic nanomaterials. Characterization and Application*. 1st ed. Elsevier.
- [6] Huber D.L. 2005. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* 1 (5): 482-501.
- [7] Ramsden J.J. 2012. *Applied Nanotechnology*. 1st ed., Elsevier.
- [8] Kelsal R.W., Hamley I.W., Geoghegan M. 2008. *Nanotechnologie*. Warszawa : PWN.
- [9] Taniguchi N. 1996. *Nanotechnology. Integral Processing Systems for Ultra Precision and Ultra-fine Products*. Oxford Science Publishing, Oxford.
- [10] Manalis A.G. 2007. Recent advances in nanotechnology. *J. Materials Processing Technology* 18 (1-3): 52-58.
- [11] Ramsden J.J. 2012. Nanotechnology for military applications, *Nanotechnol. Perception* 8: 99-131.
- [12] Zalecenia Komisji UE L 75, Nr 1043/20011 z dnia 18.10.2011 r. dotyczące definicji nano-materiału.
- [13] Henglein A. 1987. Q-Particles: Size Quantization Effects in Colloidal Semiconductors. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 73: 1-3.
- [14] Battle X., Labarta A. 2002. Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* 35: R15-R42.
- [15] McGovern C. 2010. Commoditization of nanomaterials. *Nanotechnol. Perceptions* 6: 155-178.
- [16] Rogachev A.S., Mukasyan A.C. 2010. Combustion of Heterogeneous Nanostructured System (review). *Combust. Expl., Shock Waves* 46 (3): 243-266.
- [17] Teipel U. 2005. *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [18] Rossi C., Estève A., Vashishta P. 2010. Nanoscale Energetic Materials. *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2): 57-58.
- [19] Jayaraman K., Anand K.V., Chakravarthy S.R., Sarathi R. 2009. Effect of Nano-Aluminium in Plateau-Burning and Catalyzed Composite Solid Propellant Combustion. *Combustion and Flame* 156 (8): 1662-1673.
- [20] Dave P., Chaturvedi S. 2010. *Nanocatalyst for Composite Solid Rocket Propellants*. Lambert Academy Publishing, Germany.
- [21] Zhigach A.N., Leipunsky I.O., Kudrov B.V. 2011. *Aluminized HNIW-Based Nano-composite-Synthesis and Explosive Properties*. Proc. of European 2011 Seminar, Reims, France, May, Session S11b.
- [22] Klapötke T.M. 2008. *Chemistry of High-Energy Materials*. Berlin : Walter de Gruyter.
- [23] Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M., (Edts.). 2011. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag.
- [24] Wang H., Jian G., Egan G.C., Zachariah M.R. 2014. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermic microparticles. *Combustion and Flame* 161 (8): 2203-2208.
- [25] Gartner J. 2005. *Intelligent Machines. Military Reloads with Nanotech*. MIT Technology Review

2005. <https://www.technologyreview.com/s/403624/Military-Reloads-with-Nanotech/> [strona dostępna 15.12.2017].
- [26] Drexler E. 1986. *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology*, Doubleday, Garden City.
- [27] Drexler E. 1992. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*. New York : J. Willey & Sons.
- [28] *The AMPIAC Newsletter*. Rome-New York : AMPTIACc&DoD.
- [29] *Synteza, struktura, interakcja biomolekuł z nanomateriałami, modelowanie struktury i procesów z udziałem nano-materiałów*. II-ga Konferencja Nanobiomateriałów – teoria i praktyka Toruń, 29-31.05.2017.
- [30] Klabunde K.J., (Ed.). 2001. *Nanoscale Materials in Chemistry*. New York : J. Willey & Sons.
- [31] Gęsiński A., Dziubak C., Rutkowski R. 2003. *Szkło i Ceramika. Pigmenty ceramiczne - historia i terażniejszość* 54 (6): 15-22.
- [32] Vollath D. 2008. *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag.
- [33] Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K. 2007. *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag.
- [34] Tang Z., Sheng P. 2008. *Nanoscale Phenomena, Basic Science to Device Applications*. Berlin-Heidelberg : Springer Verlag.
- [35] vanLoon G.W., Duffy S.J. 2009. *Chemia środowiska: perspektywa globalna*. Warszawa : Wyd. PWN.
- [36] Bolewski A., Manecki A. 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa : Polska Agencja Ekologiczna.
- [37] Hunt L.B. 1976. The true story of purple of Cassius. *Gold Bulletin* 9 (4): 134-139.
- [38] Elsner J. 2013. The Lyncurgus Cup. In: *New Light on Old Glass: Recent Research on Byzantine Mosaics and Glass. British Museum Research, Publication No. 179*, British Museum Press, Chapter 12.
- [39] Seinfeld J.H., Pandis S.N. 1997. *Atmospheric chemistry and Physics*. New York : J. Wiley-Interscience publications.
- [40] Astruc D., Lu F., Aranzas J.R. 2005. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 7852.
- [41] Altavilla C., Ciliberto E. 2010. *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives*. Boca Raton-London : CRC, pp. 547-558.
- [42] Cao G. 2004. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. London : Imperial College Press.
- [43] Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M., (Edts.). 2008. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag.
- [44] Knauth P., Schoonman J., (Edts.). 2004. *Nanostructured Materials. Selected Synthesis Methods, Properties and Application*. Kluwer.
- [45] Hosono H., Mishima Y., Takezoe H., MacKenzie K.J.D., (Edts.). 2006. *Nanomaterials: Research Towards Applications*. Lipson : Elsevier.
- [46] Geckeler K.E., Nishide H., *Advanced Nanomaterials*. Verlag-Weinheim : J. Wiley-VCH 2010.
- [47] Psara's A.P., Langford H.D., (Edts.). 1987. *Advancing Materials Research*. Washington : National Acad. Press.
- [48] Geim A.K., Novoselov K.S. 2007. The Rise of Graphene. *Nature Materials* 6: 183-191.
- [49] Matthas L., Pulci O., Bechstedt F. 2013. Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of Graphene silicene, germane and tinene. *J. Phys. Condensed Matter*. 25 (39): 395-305.
- [50] Roome N.J., Carrey J.D. 2014. Beyond Graphene: Stable Elements Monolayers of Silicene and Germanene. *ACS Appl. Mater. Interf.* 6 (10): 7743-7750.
- [51] Jing L., Cink M., Wignarajah K., Fisher J. 2004. Partridge H., Impregnation of Catalytic Metal in Single-Walled Carbon Nanotubes for Toxic Gas Conversion in Life Support System. SAE-01-2492.
- [52] Boscovic B.O. 2007. Carbon nanotubes and nanofibres. *Nanotechnol. Perceptions* 3: 141-158.
- [53] Haque M.H. 2006. Application of the month: Carbon Nanotubes Sensors, Nano Sprint. *Carbon Nanotubes* 6 Grenoble.

- [54] Ciałkowski M., Giersig M., Iskra A., Kałużny J., Babiak M. 2009. *The carbon nanotubes as a washcoat for oxidizing catalytic converter in exhaust gas after treatment system*. 13th International Conference Computer Systems Aided Science, Industry and Transport "TRANSCOMP 2009".
- [55] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. 1985. C₆₀: Buckminster Fullerene. *Nature* 315 (14): 162-172.
- [56] Heng L., Wang Y., Zhang L., Du S., Wu R., Li L., Zhang Y., Li G., Zhou H., Hofer W.A., Gao M.J. 2013. Buckled Silicene Formation and Ir 111. *Nano Letter* 13 (2): 685-690.
- [57] Cheng Z-P., Yang Yi, Li Feng-Sheng, Pan Zhen-Hua, 2008. Synthesis Characterization of Aluminum Particles Coated with Uniform Silica Shell. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 1: 378-382.
- [58] Cao B., Zang. S., Hu Z. Zan Y., Zang H. 2015. Tinene: a two dimensional Dirac material with 72 meV band gap. *Phys. Chem. Chem Phys.* 17 (9): 1263-1268.
- [59] Berner M.K., Zarko V.E., Talawar M.B. 2013. Nanoparticles of energetic materials: Synthesis and properties. *Combustion, Explosion and Shock Waves* 49 (6): 625-647.
- [60] Henglein A. 1987. Q-Particles: Size Quantization Effects in Colloidal Semiconductors. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 73: 1-3.
- [61] Alivisatos A.P., 1996. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* 271: 933-937.
- [62] Tvrđy K., Kamat P.V. 2009. Substrate Driven Photochemistry of CdSe Quantum Dot Film: Charge Injection and Irreversible Transformations on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem.* 113: 3765-3772.
- [63] Yu H., Li J., Loomis R. A., Wang L.W., Buhro W.E. 2003. Two- versus Three-Dimensional Quantum Confinement in Indium Phosphide Wires and Dots. *Nat. Mater.* 2 517-520.
- [64] Fojtík A. 1986. Quantum State of Small Semiconductor Clusters - "exciton", Radiation Chemistry of "Q-State" Particles. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.* 2: 463-465.
- [65] Lu W., Lieber C.M. 2007. Nanoelectronics from the Bottom Up. *Nat. Mater.* 6: 841-850.
- [66] Park M.V.D.Z., Neigh A.M., Vermeulen J.P., Fonteyne L.J.J., Verharen H.W., Briede J.J. Loveren H., Jong W.H. 2011. The Effect of Particle Size on the Cytotoxicity, Inflammation, *Developmental Toxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles Biomaterials* 32: 9810-9817.
- [67] Gagné F., Maysinger D., André C., Blaise C. 2008. Cytotoxicity of Aged Cadmium-Telluride Quantum Dots to Rainbow Trout Hepatocytes. *Nanotoxicology* 2: 113-120.
- [68] Kirchner C., Liedl T., Kudera S., Pellegrino T., Muñoz J. A., Gaub H.E., Stölzle S., Fertig N., Parak W.J. 2005. Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles. *Nano Lett.* 5: 331-338.
- [69] Paduch J., Kuziak R., Krztoń H., Pośpiech J. 2007. Otrzymywanie i właściwości nanomateriałów na osnowie żelaza. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 27 (1): 143-152.
- [70] Battle X., Labarta A. 2002. Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* 35: R15-R42.
- [71] Bieganski-Pike. M. 2005. Nanotechnologia w medycynie i farmacji, cz.2. *Lek w Polsce* 15: 908-103.
- [72] Shahverdi A.R., Fakhimi A., Shahverdi H.R., Minaian S. 2007. Synthesis and Effect of Silver Nanoparticles, on the Antibacterial Activity of Different Antibiotics Against Staphylococcus Aureus and Escherichia coli, Nanomedicine. *Nanotechnology* 3 (2): 168-171.
- [73] Edwards S.A. 2005. Nanomedical technology: Financial, legal, clinical, ethical and social challenges to implementation, nanofabrication towards biomedical applications. *Technical Biomedical Applications, Tools Applications an Impact* 391-414.
- [74] Nagano K., Abe Y., Kamada H. 2011. Effect of Surface Properties of Silica Non Their Cytotoxicity and Cellular Distribution in Murine Macrophages. *Nanoscale Res. Lett.* 6: 93-98.
- [75] Shenhar R., Rotello V.M. 2003. Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks. *Acc. Chem. Res.* 36: 549-561.
- [76] Yang Y., Lee J., Lee S., Liu C-H., Zhang Z. Lu W. 2013. Heterosystems Resistive Memory. *Nano Lett.* 13: 2908-2915.
- [77] Gash A.E., Simpson R.L., Satcher J.H (Jr). 2005. Direct Preparation of Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methods. *Defence Appl. Nanomater. Symp. Ser.* 891: 198-210.

- [78] Edelstein A.S., Cammaratra R.C., (Edts.). 1998. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. London : Taylor & Francis.
- [79] Lu W. 2013. Memrisors: Going Active. *Nat. Mat.* 12: 92-94.
- [80] Kohler M., Ffritzsche W.E. 2007. *Nanotechnology, An Introduction to Nanostructuring Techniques*. Weinheim : J. Willey-VCH-Verlag GmbH&Co. KGaA.
- [81] Wainwright M.S. 1999. *Preparation of Solid Catalysts*. (Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Edts.) Weinheim : J. Willey-VCH Verlag.
- [82] Ostrikov K., Neyts E.C., Meyyappan M. 2013. Plasma Nanoscience: From Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids. *Adv. Phys.* 62: 113-224.

Received: June 6, 2017

Revised: December 20, 2017

Published: December 21, 2017