

NANOTECHNOLOGIA w praktyce

praca zbiorowa
pod redakcją
**KAMILI
ŻELECHOWSKIEJ**

 PWN

Projekt okładki i stron tytułowych **Marek Goebel**

Wydawca **Katarzyna Włodarczyk-Gil**

Redaktor prowadzący **Iwona Lewandowska**

Redaktor **Urszula Pawłowska**

Produkcja **Mariola Grzywacka**

Skład i łamanie **Dariusz Ziach**

Redaktor naukowy

Kamila Żelechowska

**Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Politechnika Gdańska**

Publikacja została dofinansowana ze środków Wydziału Fizyki
Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej

Książka, którą nabyłeś, jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, jakie im przysługują. Jej zawartość możesz udostępnić nieodpłatnie osobom bliskim lub osobiście znanym. Ale nie publikuj jej w internecie. Jeśli cytujesz jej fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło. A kopiując jej część, rób to jedynie na użytek osobisty.

Szanujmy cudzą własność i prawo
Więcej na www.legalnakultura.pl

Polska Izba Książki

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2016

ISBN 978-83-01-18844-3

Wydanie I

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
02-460 Warszawa, ul. Gottlieba Daimlera 2
tel. 22 69 54 321, faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl; reklama@pwn.pl
www.pwn.pl

Druk i oprawa: Zakład Poligraficzny-U-H Józef Skrajnowski

SPIS TREŚCI

1. TLENEK GRAFENU I REDUKOWANY TLENEK GRAFENU

<i>Izabela Kondratowicz, Kamila Żelechowska</i>	9
1.1. Wstęp	9
1.2. Otrzymywanie redukowanego tlenku grafenu	12
1.3. Badanie właściwości tlenku grafenu i redukowanego tlenku grafenu.	14
1.3.1. Właściwości chemiczne i elektryczne tlenku grafenu i redukowanego tlenku grafenu	14
1.3.2. Badanie właściwości tlenku grafenu i redukowanego tlenku grafenu przy użyciu metod spektroskopowych	21
1.3.3. Obrazowanie przy użyciu metod mikroskopowych	29

2. NANOCZĄSTKI METALICZNE. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI

<i>Kamila Żelechowska, Izabela Kondratowicz</i>	33
2.1. Wstęp	33
2.2. Wybrane metody otrzymywania nanocząstek metalicznych.	35
2.3. Wybrane właściwości koloidów złota i srebra	39
2.3.1. Zjawisko Tyndalla	39
2.3.2. Spektroskopia UV-Vis. Powierzchniowy rezonans plazmonowy	40
2.4. Synteza i badanie właściwości nanocząstek metalicznych	41
2.4.1. Otrzymywanie i właściwości koloidów złota	41
2.4.2. Otrzymywanie nanocząstek złota na podłożu stałym.	47
2.4.3. Otrzymywanie nanocząstek srebra metodą odwróconych miceli	49
2.4.4. Otrzymywanie nanocząstek srebra tzw. zieloną metodą	53

3. OTRZYMYWANIE NANOKRZEMIONKI (SiO₂) METODĄ ZOL-ŻEL

<i>Izabela Kondratowicz, Kamila Żelechowska</i>	57
3.1. Wstęp	57
3.2. Synteza krzemionki metodą zol-żel	64

4. KROPKI KWANTOWE. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE NANOKRYSTAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

<i>Marcin Karbarz, Kamila Żelechowska</i>	67
4.1. Wstęp	67
4.2. Synteza kropek kwantowych	70

4.2.1.	Synteza nanokryształów siarczku kadmu	70
4.2.2.	Synteza nanokryształów selenku kadmu	72
4.3.	Badanie właściwości otrzymanych kropek kwantowych.	73
5.	FOTOKATALITYCZNE WŁAŚCIWOŚCI TiO_2	
	<i>Kamila Żelechowska, Maciej Klein</i>	77
5.1.	Wstęp	77
5.2.	Fotokatalityczne usuwanie barwników z wody	80
5.3.	Ogniwa barwnikowe	84
5.3.1.	Wstęp	84
5.3.1.	Wykonanie barwnikowego ogniwa słonecznego	87
5.3.3.	Testowanie ogniwa	96
6.	ZACHWYCAJĄCE NANOSTRUKTURY ZnO	
	<i>Kamila Żelechowska</i>	98
6.1.	Wstęp	98
6.2.	Otrzymywanie nanostruktur ZnO	99
6.3.	Otrzymywanie mikrokwiątów ZnO metodą mikrofalową	102
6.4.	Wpływ rozmiaru na właściwości optyczne nanocząstek ZnO	105
6.5.	Bezpieczne opalenie się a nano-ZnO	109
6.5.1.	Demonstracja zdolności ZnO do blokowania promieniowania UV	112
7.	OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH	
	<i>Izabela Kondratowicz, Kamila Żelechowska</i>	116
7.1.	Wstęp	116
7.2.	Metoda sucha – otrzymywanie maghemitu	122
7.3.	Metoda mokra (w fazie wodnej) – otrzymywanie magnetytu	124
7.4.	Metoda współstrącania w wysokiej temperaturze – otrzymywanie ferrytowych nanocząstek niklowo-cynkowych ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$)	126
7.5.	Struktury rdzeń–powłoka z żelazem krzemionkowym.	129
7.6.	Nanocząstki magnetyczne modyfikowane cyklodekstryną w oczyszczaniu ścieków	131
7.6.1.	Modyfikacja nanocząstek magnetycznych β -cyklodekstryną	132
7.6.2.	Badanie zdolności sorpcyjnej funkcjonalizowanych nanocząstek maghemitu.	134
7.7.	Ferrociecz	136
7.7.1.	Separacja magnetyczna z użyciem ferrocieczy	138

8. NANORURKI WĘGLOWE

<i>Kamila Żelechowska</i>	140
8.1. Wstęp	140
8.2. Nanorurki węglowe w bioogniwach paliwowych	143
8.3. Bioogniowo paliwowe z elektrodami z nanorurek	146

9. CHEMIA POWIERZCHNI

<i>Kamila Żelechowska, Jolanta Szczygelska-Tao</i>	149
9.1. Wstęp	149
9.2. Modyfikacja powierzchni.	150
9.3. Chromatografia i wzorce chemiczne.	156
9.4. Modyfikacja powierzchni metalu	158
9.5. Lipofilizacja powierzchni	160
9.5.1. Lipofilizacja żelu krzemionkowego.	160
9.5.2. Lipofilizacja szkła lub włókniny szklanej	161
9.5.3. Otrzymywanie i badanie właściwości hydrofobowej bawełny.	163
9.5.4. Otrzymywanie materiałów chropowatych	167
9.6. Modyfikacja powierzchni żelu krzemionkowego w celu generowania wzorcowych mieszanin gazowych.	168
9.6.1. Niklowanie autokatalityczne	169
9.6.2. Kolorowe warstwy na metalach	171

10. STRUKTURY SUPRAMOLEKULARNE

<i>Radosław Pomećko, Kamila Żelechowska, Izabela Kondratowicz</i>	175
10.1. Wstęp	175
10.2. Rodzaje oddziaływań w układach supramolekularnych.	176
10.2.1. Oddziaływania jon–jon oraz jon–dipol	177
10.2.2. Wiązanie wodorowe	179
10.2.3. Oddziaływanie typu π – π	181
10.2.4. Oddziaływanie van der Waalsa i hydrofobowe	182
10.3. Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona.	183
10.4. Trwałość układów supramolekularnych, efekt chelatowy i makrocycliczny w tworzeniu kompleksów.	185
10.5. Strategia syntezy związków makrocyclicznych.	188
10.5.1. Metoda dużych rozcieńczeń	188
10.5.2. Efekt templatowy (matrycowy)	190
10.6. Układy typu „gość–gospodarz”.	193
10.7. Synteza i właściwości eterów koronowych	201
10.7.1. Synteza templatowa 18-korony-6	201

10.7.2. Potwierdzenie właściwości kompleksujących eteru 18-korona-6 przy użyciu chromatografii TLC	202
10.7.3. Purpurowy benzen	203
10.8. Otrzymywanie klatratów mocznika i tiomocznika	204

11. OTRZYMYWANIE NANOSTRUKTUR NA DRODZE SAMOORGANIZACJI

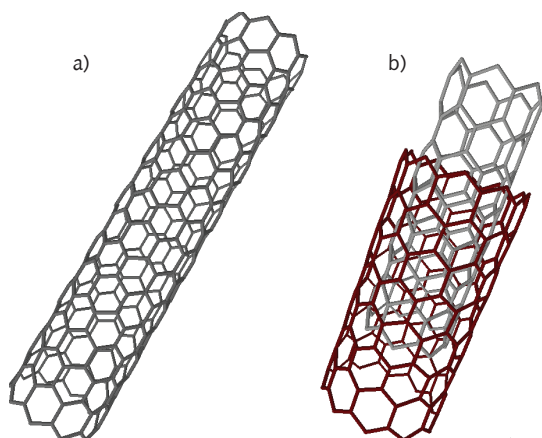
<i>Izabela Kondratowicz, Kamila Żelechowska, Radosław Pomećko</i>	207
11.1. Wstęp	207
11.2. Wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji	211
11.2.1. Rodzaje i właściwości związków powierzchniowo czynnych	211
11.3. Rurki z siarczku kadmu	219
11.4. Uporządkowana mezoporowata krzemionka	221
11.4.1. Otrzymywanie mezoporowatej krzemionki MCM-41	224
11.4.2. Usuwanie twardości wody za pomocą mezoporowatej krzemionki MCM-41	228
11.5. Hydrożele z zredukowanego tlenku grafenu templatowane krzemionką	230
11.5.1. Otrzymywanie hydrożeli z rGO templatowanych krzemionką	234
11.6. Porowate materiały metaloorganiczne	238
11.7. Otrzymywanie porowatych struktur z γ -cyklodekstryny i jonów metali alkalicznych	241

12. ZWIĄZKI FUNKCJONALNE: DENDRYMERY, ROTAKSANY, HYDROŻELE (KAPSUŁY MOLEKULARNE)

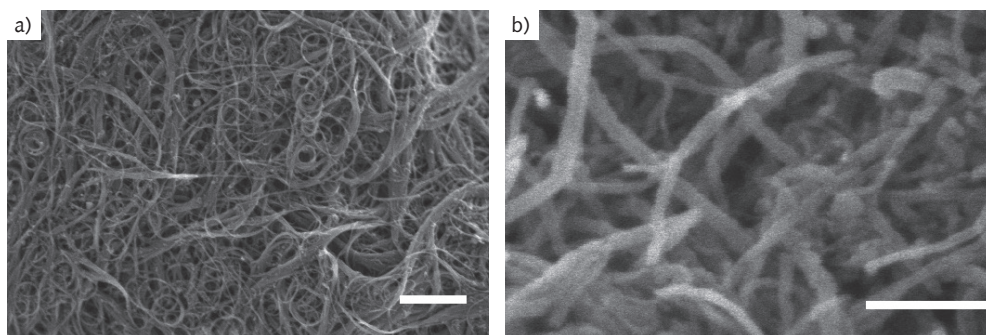
<i>Radosław Pomećko, Kamila Żelechowska</i>)	247
12.1. Dendrymery	247
12.2. Rotaksany i katenany	253
12.3. Hydrożele	257
12.4. Badanie właściwości sieci hydrożelowej	261

8.1. Wstęp

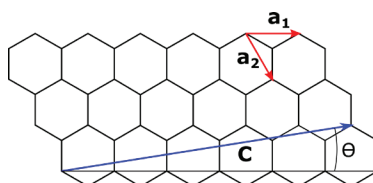
Nanorurki węglowe to jedna z odmian węgla, która ma strukturę cienkościennego cylindra. Nanorurki węglowe są utworzone ze zwiniętych arkuszy grafenu i występują w dwóch podstawowych odmianach, takich jak nanorurki jednościenne i wielościenne (rys. 8.1). Nanorurki jednościenne (SWCNTs, *Single-Walled Carbon Nanotubes*) są zbudowane z jednej warstwy atomów węgla. Nanorurki takie, w zależności od średnicy (około 1–2 nm) i chiralności (sposobu ułożenia heksagonalnych pierścieni względem siebie), wykazują różne właściwości elektryczne: metaliczne bądź półprzewodnikowe. Nanorurki wielościenne (MWCNTs, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) tworzy kilka koncentrycznie (jeden w drugim) ułożonych cylindrów węglowych. Średnice wielościennych nanorurek węglowych wynoszą od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Długość nanorurek, zarówno SWCNT, jak i MWCNT, może być bardzo różna i wynosić od kilkuset nanometrów aż do milimetrów. Przykładowe zdjęcia SEM jedno- i wielościennych nanorurek węglowych pokazano na rys. 8.2.



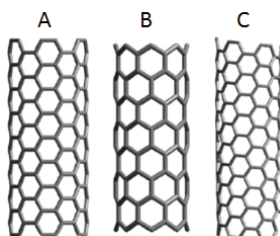
Rysunek 8.1. Schematycznie struktury nanorurek węglowych: a) jednościennych; b) wielościennych



Rysunek 8.2. Zdjęcie SEM nanorurek węglowych: a) jednościennych; b) wielościennych. Podziałka 100 nm



Typ geometrii nanorurki węglowej można określić za pomocą tzw. wektora chiralnego ($C = na_1 + ma_2$), który wyznacza kierunek na sieci krystalicznej grafenu, oraz kąta chiralnego Θ . Cylinder nanorurki powstaje przez zwinięcie arkusza w taki sposób, aby „połączyć” koniec i początek wektora chiralnego.

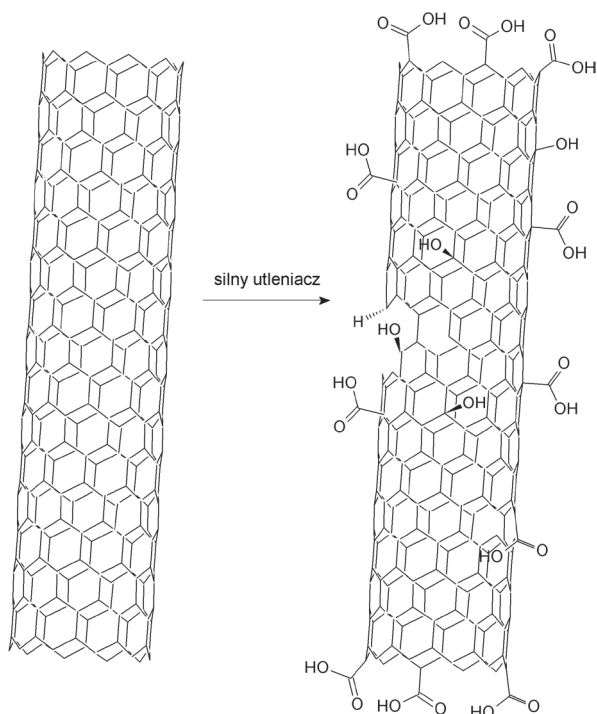


Nanorurka typu fotełowego (ang. *armchair*, A) powstaje, gdy $n = m$ np. (5,5), a $\Theta = 30^\circ$. Taka nanorurka jest zawsze metaliczna. Gdy $\Theta = 0^\circ$, a $n = 0$ lub $m = 0$ np. (5,0) nanorurka jest typu zygzakowego (ang. *zig-zag*, B). Ostatnim rodzajem jest nanorurka chiralna (ang. *chiral*, C), dla której $0 < \Theta < 30^\circ$ np. (5,4). Nanorurki zygzakowa oraz chiralna są metaliczne, gdy $n-3m$ jest różne od zera, w przeciwnym wypadku wykazują właściwości półprzewodnikowe.

Nanorurki mają bardzo interesujące właściwości. Jest to czarne ciało stałe o małej gęstości (ok. $1,4 \text{ g/cm}^3$) oraz wysoce rozwiniętej powierzchni

właściwiej. Co więcej, nanorurki odznaczają się dużą wytrzymałością na rozciąganie (moduł Younga ok. 1 TPa) oraz odpornością na działanie wysokiej temperatury ($> 3000^{\circ}\text{C}$ w próżni). Nanorurki przewodzą prąd elektryczny i przewiduje się, że mogą wytrzymać gęstości prądu rzędu $1 \text{ GA}/\text{cm}^2$. Na skutek występowania oddziaływań van der Waalsa między ścianami nanorurek, ulegają one agregacji, tworząc tzw. wiązki nanorurek. To sprawia, że są one praktycznie nierozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. Jednakże do wielu zastosowań jest wymagane przygotowanie zawiesin nanorurek w wodzie lub innym rozpuszczalniku. Aby zwiększyć dyspersję nanorurek w rozpuszczalniku, poddaje się je działaniu ultradźwięków w obecności związków powierzchniowo czynnych. Dodatek środka powierzchniowo czynnego wpływa korzystnie na proces odseparowania wiązki i zapobiega ponownej agregacji nanorurek. Działanie na wiązkę nanorurek ultradźwiękami powoduje częściowe odrywanie się poszczególnych nanorurek od agregatu. Następnie w powstałe szczeliny zaczynają wnikać cząsteczki związku powierzchniowo czynnego, które, adsorbując się na ścianach bocznych nanorurek, powodują dalsze odrywanie się nanorurki od wiązki, aż do całkowitego rozdzielenia agregatu. Zaadsorbowane na ścianach nanorurek cząsteczki związku powierzchniowo czynnego zapobiegają ich ponownej agregacji. Najczęściej wykorzystywanymi są związki powierzchniowo czynne zawierające w swej strukturze pierścień aromatyczny, który może tworzyć wiązania typu π - π ze ścianami nanorurek. Jest to np. Triton X-100 lub dodecylobenzenosulfonian sodu.

Inną metodą umożliwiającą zdyspergowanie nanorurek m.in. w wodzie jest ich chemiczna modyfikacja. Najprostszym przykładem jest reakcja utleniania nanorurek, którą przeprowadza się w obecności kwasów utleniających, takich jak kwas siarkowy(VI) i kwas azotowy(V). Schemat reakcji pokazano na rys. 8.3. Są również stosowane inne silne utleniacze, np. $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ czy gazowy tlen, które powodują pojawianie się grup karboksylowych, karbonylowych i hydroksylowych, głównie na końcach nanorurek i w miejscach defektów. Obecność tlenowych grup funkcyjnych sprawia, że utlenione nanorurki stają się bardziej hydrofilowe i możliwe jest utworzenie zawiesiny w wodzie lub innym polarnym rozpuszczalniku (porównaj grafen i tlenek grafenu). Wadą tej metody jest to, że na skutek działania silnych utleniaczy sieć węglowa nanorurki ulega w pewnych miejscach rozerwaniu (czasem aż do przecięcia nanorurki i jej skrócenia) oraz fakt, iż grupy funkcyjne pogarszają przewodnictwo nanorurki.



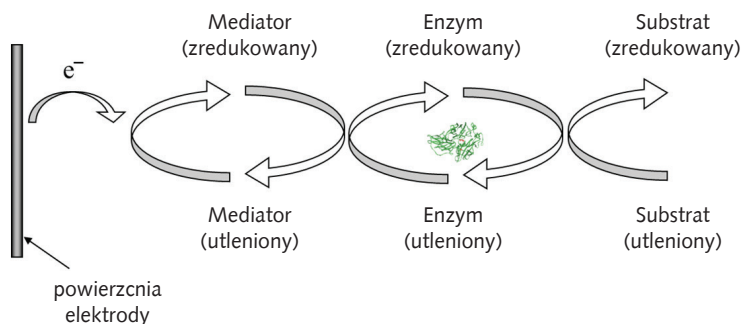
Rysunek 8.3. Schemat reakcji utleniania nanorurek

8.2. Nanorurki węglowe w bioogniwach paliwowych

Bioogniwa paliwowe to urządzenia wykorzystujące biokatalizatory (np. enzymy lub całe komórki) do przemiany energii chemicznej w elektryczną. Typowym paliwem stosowanym w bioogniwach jest glukoza, metanol i etanol. Jednak jako paliwo może być wykorzystana znacznie szersza gama związków, ponieważ biokatalizatory mają zdolność do utleniania różnorodnych substancji, m.in. alkoholi, fenoli, kwasów tłuszczowych czy węglowodanów.

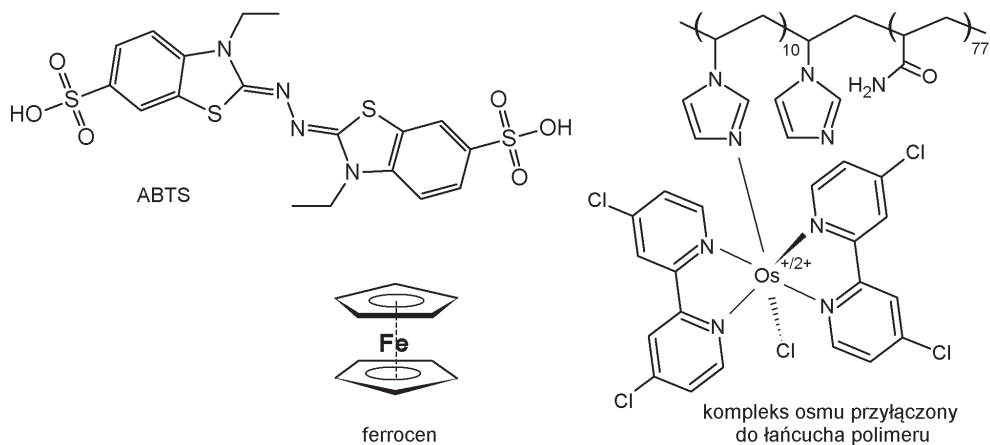
Enzymem najczęściej stosowanym do konstrukcji katody w bioogniwie paliwowym jest lakaza. Lakazy to pozakomórkowe miedzioproteiny, które występują głównie w grzybach i niektórych roślinach. Znane są także owady i bakterie wytwarzające te enzymy. Lakazy wykorzystują tlen cząsteczkowy do utlenienia różnego typu związków: organicznych i nieorganicznych. Do konstrukcji anody bioogniwa paliwowego zazwyczaj stosuje się oksydazę glukozową (GOx). Oksydaza glukozowa utlenia β -D-glukozę do glukonolaktonu, który ulega hydrolizie do kwasu glukonowego.

Sposób, w jaki enzym wymienia elektrony z elektrodą, ma bardzo duże znaczenia dla sprawności bioogniwa paliwowego. Ważne jest, aby przeniesienie elektronów było jak największe i zachodziło w sposób możliwie najprostszy. Znane są enzymy, które są zdolne wymieniać elektrony bezpośrednio z elektrodą, jednakże zdecydowana większość stosowanych enzymów wymaga zastosowania dodatkowych związków, nazywanych mediatorami. Mediator to związek elektrochemicznie aktywny, który pośredniczy w przenoszeniu elektronów między enzymem i elektrodą. Mediatory powinny wykazywać wysoką stabilność i selektywność zarówno wobec formy utlenionej, jak i zredukowanej występujących w układzie związków oraz ulegać odwracalnej reakcji redoks. Na rysunku 8.4 przedstawiono cykl reakcji zachodzących w układzie substrat-mediator-enzym. Mediator bierze udział w katalizowanej reakcji, reagując bezpośrednio z enzymem, ulegając utlenieniu lub redukcji i wymieniając wówczas elektrony z powierzchnią elektrody.

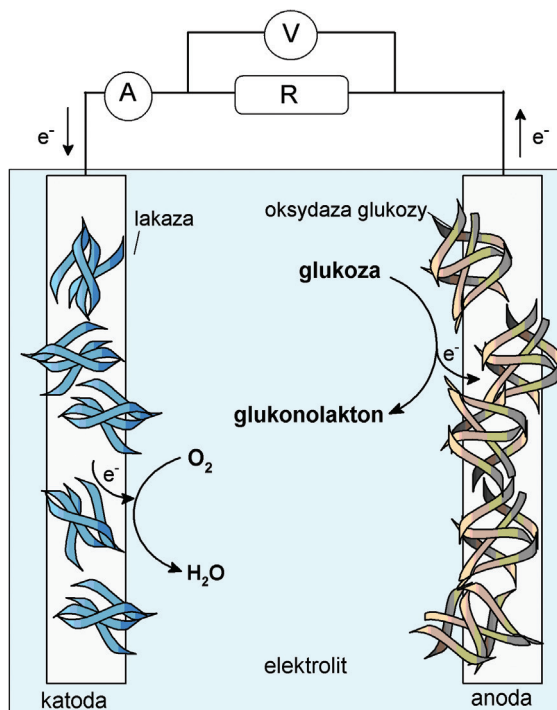


Rysunek 8.4. Cykl reakcji zachodzących w układzie substrat-mediator-enzym

Ze względu na budowę chemiczną, mediatory dzieli się na mediatory organiczne i organiczne zawierające atom metalu. Mogą one być stosowane w formie roztworów, bądź mogą być immobilizowane na elektrodzie. W zależności od tego, z którą elektrodą mediator wymienia elektrony, nazywa się go mediatorem anody lub katody. Do najbardziej znanych organicznych mediatorów katody należy kwas 2,2'-azyno-bis-(2-etylobenzotiazolino-6-sulfonowy), nazywany w skrócie ABTS. Z mediatorów organicznych zawierających atom metalu najbardziej rozpowszechnione są te, które zawierają w strukturze fragmenty ferrocenyłowe lub kompleksy osmu (rys. 8.5). Mogą być one mediatorami zarówno anody, jak i katody.



Rysunek 8.5. Struktury popularnych mediatorów



Rysunek 8.6. Schemat bioogniwa enzymatycznego

Enzymatyczne ogniwa paliwowe w porównaniu z tradycyjnymi ogniwami paliwowymi mają wiele korzystnych cech. W literaturze można znaleźć wiele

przykładów dotyczących konstrukcji bioelektrod i całych bioogniw, jednak nie ustają badania nad poprawą ich parametrów. Osiągnięcia z dziedziny nanotechnologii natychmiast znalazły zastosowanie w konstrukcji bioogniw paliwowych. Jednym z głównych nurtów jest zastosowanie nanorurek węglowych jako modyfikatorów najczęściej stosowanych elektrod z węgla szklisatego. Nanorurki węglowe mają wiele korzystnych cech: duża powierzchnia właściwa, mała gęstość i dobre właściwości elektryczne, dzięki czemu są znakomitym materiałem do konstrukcji bioelektrod. Dodatkowo wykazano, że nanorurki węglowe wspomagają proces przenoszenia elektronów między enzymem i elektrodą zarówno bez mediatora, jak i w obecności mediatora.

8.3. Bioogniwo paliwowe z elektrodami z nanorurek

Potrzebne odczynniki i sprzęt

Jednościenne nanorurki węglowe (lub opcjonalnie utlenione SWCNT), dodecylobenzenosulfonian sodu, lakaza, oksydaza glukozowa, bibuła filtracyjna, druciki miedziane, przewodzący klej, parafilm lub folia spożywcza (ale nie aluminiowa), roztwór glukozy, bufor fosforanowy (PBS), miernik uniwersalny.

Środki ostrożności

Zachować standardowe środki ostrożności podczas pracy laboratoryjnej. Pracować pod wyciągiem, chronić skórę i oczy (nosić okulary, rękawice, fartuch).

Przygotować zawiesinę nanorurek w wodzie, mieszając w myjce ultradźwiękowej 100 mg nanorurek oraz 50 mg dodecylobenzenosulfonianu sodu w 100 cm³ wody.

Jeśli to możliwe, zastosować utlenione nanorurki węglowe, wówczas dodatek środka powierzchniowo czynnego nie będzie konieczny. Nanorurki można utlenić, stosując się do następującego przepisu. Do 120 mg SWCNT dodać 60 cm³ mieszaniny stężonych kwasów: siarkowego(VI) i azotowego(V) w stosunku 3 : 1 (v/v) i całość poddawać działaniu ultradźwięków przez czas około 4 godzin. Następnie zawiesinę mieszać w temperaturze pokojowej przez 24 h, po czym rozcieńczyć wodą i odwirować. Przemycać wodą destylowaną, aż do całkowitego usunięcia kwasów.

Z bibuły filtracyjnej wyciąć dwa kwadraty o boku równym 3 cm oraz jeden kwadrat nieco większy (ok. 3,5 cm × 3,5 cm).