

## Rozdział 1

---

# O nanotechnologii słów kilka...

Czytając – w 100-lecie przyznania drugiej Nagrody Nobla Marii Skłodowskiej-Curie w dziedzinie chemii – słowa naszej wielkiej Rodaczki i patronki 2011 roku, ustanowionej przez ONZ i UNESCO „Światowym Rokiem Chemii”, będące *mottem* tej monografii, nasuwa się nam refleksja, jak bardzo zmieniły się warunki „uprawiania nauki”. Nieustanne przygotowywanie kolejnych wniosków grantowych, „papierkomania i buchalteria”, towarzyszące nieodmiennie realizowanym badaniom (pod tym względem granty europejskie biją nawet na głowę „nasze” krajowe...), sformalizowana sprawozdawczość z ukończonych prac, a nade wszystko silna presja szybkiego publikowania, często fragmentarycznych wyników – czy wszystko to pozwala jeszcze dostrzegać naukowcom „bajkowy świat nauki”, tak jak Madame Skłodowska? A jeszcze pół wieku temu słynny fizyk amerykański, Richard Feynman, również laureat Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki, pytając rektora jednej z najlepszych uczelni amerykańskich – która go zatrudniła – czym właściwie ma się zajmować, usłyszał: „Enjoy yourself!” [1]. Bo tak jak dziecko odkrywające bezstresowo tajemnice świata go otaczającego podczas zabawy, tak tylko naukowiec nieobciążony „prozą dnia codziennego” może najlepiej dostrzegać i odkrywać „bajkowe zjawiska natury”...

Harry Kroto, współodkrywca fulerenów (nowej odmiany alotropowej węgla – 1985 rok), jeden z trzech laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 1996 (za odkrycie fulerenów) oraz jeden z pionierów nanotechnologii, w jednym z ostatnich wywiadów [2], 100 lat po Marii Skłodowskiej-Curie, wygłasza zaskakująco podobną opinię. Pytany o ocenę aktywności zawodowej młodych naukowców, pracujących w mieście Tsukuba, japońskim odpowiedniku Silicon Valley, w eksperymentalnym International Center for Young Scientist (próba stworzenia kosztownego – ale na to akurat ten kraj stać – inkubatora być może przyszłych Noblistów...) nie tylko krytycznie ocenia „presję publikowania i zastosowań”, jako przygniatającą entuzjazm naukowy i zagrażającą szansom przełomów naukowych w obszarze nauk podstawowych, ale wyraża też ważną opinię, iż dojrzałym badaczom powinni „pozwolić młodym naukowcom zachowywać się jak dzieci w pokoju zabaw, a jeden na pięciu odkryje coś naprawdę wartościowego”.

Panuje powszechna opinia, iż właśnie odkrycie fulerenów, a później metody elektrofolukowej (pierwszej umożliwiającej ich syntezę w ilościach makroskopowych) w 1990 roku przez Krätschmera i innych [3, 4], stanowiło początek nanotechnologii – obszaru badań podstawowych i stosowanych, związanych z obiektami i zjawiskami na pozio-

mie nanometra, czyli  $10^{-9}$  metra. Za nanomateriały przyjęto uważać obiekty materialne, których przynajmniej jeden wymiar jest mniejszy od 100 nm. Według zalecanej przez Komisję Europejską z dn. 18 października 2011 r. (2011/696/UE, Dz. Urz. UE L275/38) definicji nanomateriał to „naturalny materiał, powstały przypadkowo lub wytworzony, zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu albo aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1–100 nm”.

Jednak to nie Krättschmer, lecz wspomniany wcześniej Feynman powinien być uważany za „prekursora współczesnej nanotechnologii”, nowej dziedziny nauki i techniki, tak bujnie rozwijającej się, szczególnie od początków XXI wieku. On to bowiem, podczas historycznego już wykładu w Amerykańskim Towarzystwie Fizycznym w grudniu 1959 roku, przedstawił wizję „tworzenia nowego i małego” przy użyciu atomów i cząsteczek oraz wykorzystania znanych praw. Esencją jego wystąpienia była zaś słynna maksyma, stanowiąca dziś motto nowoczesnej nanotechnologii, że „... tam na dole jest dużo miejsca...” (ang. *There is plenty of room at the bottom...*).

Ludźność po upływie tysiącleci opanowała materię w skali makro – najlepszym chyba przykładem jest tu Wielki Mur Chiński (budowę rozpoczęto 700 lat przed naszą erą), o długości 5600 km, którego podstawowy element stanowi gliniana cegła o wymiarach  $10 \times 20 \times 30$  cm. Przesłanie Feynmana zakładało zaś, że powinniśmy, znając podstawowe prawa fizyki, chemii i biologii, nauczyć się naśladować Naturę, niedoścignionego mistrza – w sensie materiałowym i energetycznym – w tworzeniu złożonej materii „od podstaw”, poprzez „składanie” pojedynczych atomów i cząsteczek. Choć sceptyk tu może dodać: „No tak, ale Natura miała na to miliony lat procesu ewolucji”...

W wizji Feynmana istniała też opcja „z góry na dół” (ang. *top-down*), czyli miniaturyzacja, jednak uważany za jego duchowego ucznia Drexler, niemal 30 lat później w swej kontrowersyjnej książce [5], idzie znacznie dalej i proponuje ideę samoreplikujących się nanorobotów. Opiera się już na dokładnie przeciwnym podejściu, czyli „z dołu do góry” (ang. *bottom-up*), a więc – naśladownictwie Przyrody na atomowo-cząsteczkowym poziomie tworzenia. Bliżej swoje wizje nanotechnologii Drexler przedstawił na początku lat 1990. [6].

Początki nanotechnologii to jednak nie połowa XX wieku... Lahlil i inni [7] wykazali niedawno, że szklarze z okresu 18. dynastii egipskiej (1570–1282 r. p.n.e.) potrafili uzyskać efekt opalizacji w półprzezroczystych białych, błękitnych i turkusowych amforach (ich fragmenty można podziwiać m.in. w muzeum w Luwrze oraz w British Museum w Londynie) dzięki obecności nanokryształów  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ! Opalizacja jest tu wynikiem odbicia i rozproszenia światła przez zdyspergowane w szklistej matrycy nanocząstki antymonianu(V) wapnia, o rozmiarze rzędu długości fali światła widzialnego. Związek ten nie występuje wszakże w Przyrodzie w stanie naturalnym. Naukowcy nie tylko zaproponowali procedurę syntezy nanostrukturalnego antymonianu(V) wapnia podobną do tej, która mogła być stosowana 3500 lat temu (m.in. określając temperaturę witrafikacji składników szkła między 750–1200°C). Co najważniejsze jednak – udowodnili, że nanokrystały opalizującego dodatku nie powstawały *in situ* podczas topienia składników i krystalizacji szkła, lecz były *uprzednio* przez szklarzy faraonów zsyntezowane, a dopiero potem dodawane do masy szklistej! Oczywiście pamiętajmy jednak, że była to niewąt-

pliwie ich nieplanowana „działalność naukowa” w obszarze nanotechnologii, a raczej wykorzystanie „doświadczeń pokoleń praktyków”!

Szerokie badania metalurgiczne morfologii średniowiecznej stali damasceńskiej (słynne miecze!), znanej z niezwykłej twardości, wykazały, że nanotechnologia – również „nieintencjonalnie” – znana była płatnerzom na Bliskim Wschodzie [8–11] kilka wieków temu. Stwierdzono bowiem, że w materiale ostrza (badany obiekt pochodził z Muzeum Historycznego w Bernie, Szwajcaria) znajdują się nanodruły i nanopłatki cementytu  $Fe_3C$ , a także ... wielościenne nanorurki węglowe (dla nanorurek węglowych stosować będziemy dalej skrót NRW, a więc tu – WNRW). Więcej: niektóre z nich zawierają w swym wnętrzu nanodruły cementytowe, a więc stanowią tak intrygujące dziś nanostruktury heterogenne!

Dlaczego nanotechnologia stała się obszarem tak intensywnego rozwoju? Przyczyn jest kilka i o każdej z nich można by niemal napisać oddzielną monografię. Wymieńmy więc najważniejsze:

- „ciekawość naukowa” (ang. *scientific curiosity*), czyli główny motor rozwoju technologicznego ludzkości,
- pojawiające się problemy z realizacją tzw. zrównoważonego rozwoju (ang. *sustained development*) naszej cywilizacji, szczególnie w takich obszarach, jak: 1) ochrona środowiska; 2) rezerwy surowcowe świata oraz 3) rezerwy energetyczne,
- nowe, nieznanne wcześniej (a więc nie eksplorowane) właściwości materii na poziomie nano, w aspekcie zarówno nowych materiałów, jak i zjawisk,
- wyzwania najdynamiczniej rozwijających się dziedzin współczesnej techniki, a więc przede wszystkim elektroniki oraz technologii nowych źródeł energii.

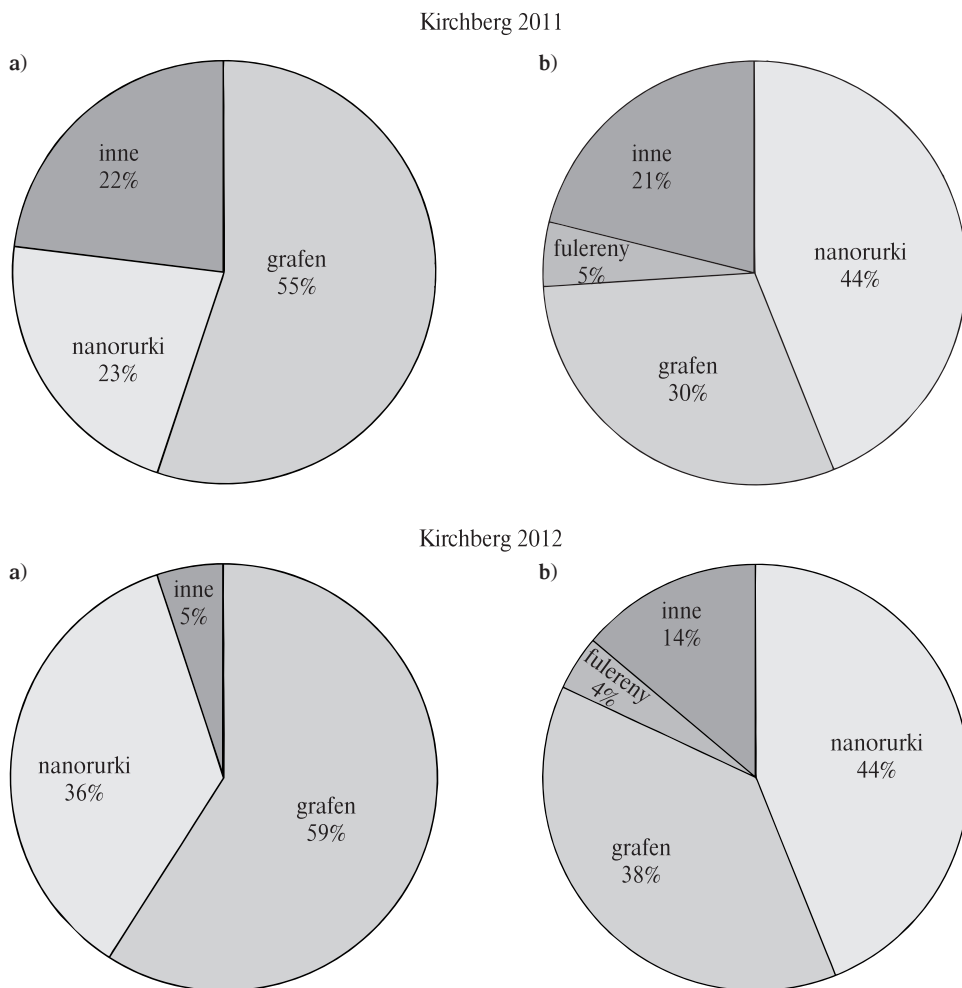
Pozostańmy przy mikroelektronice, a właściwie już nanoelektronice. Stwierdzenie, że otacza nas elektronika jest niemalże trywialne. Niektórzy może powiedzieliby, że jesteśmy nawet jej „zakładnikami” – przede wszystkim zaczynając od komputerów, laptopów i smartfonów, poprzez telefonię komórkową, sprzęt radio-TV, motoryzację..., a kończąc na powszechnie już używanych systemach GPS czy „CB Radio”. To tylko kilka z dziesiątków przykładów otaczającej nas nowoczesnej elektroniki. Trudno już wręcz sobie uzmysłwić, abyśmy mogli się bez niej obyć. A czyż możemy sobie dziś wyobrazić, że rozwój elektroniki – przede wszystkim przez nas odczuwany jako „coraz więcej, szybciej, lepiej, no i oczywiście taniej” – może ulec spowolnieniu lub wręcz zostanie zatrzymany? Wszak zgodnie z prawem Moore’a, dotąd znakomicie się sprawdzającym, a prognozującym szybkość rozwoju konstrukcji konwencjonalnych układów elektronicznych, co 1,5 roku następuje 2-krotne powiększenie funkcjonalnych możliwości tranzystorów. Ale spowolnienie może nadejść. Rozwój elektroniki opiera się bowiem w olbrzymiej mierze na postępie technologicznym związanym z miniaturyzacją układów elektronicznych – tranzystorów. Głównym pierwiastkiem współczesnej elektroniki jest krzem. Dalsza zaś miniaturyzacja układów opartych na krzemie napotyka dwie główne i poważne bariery: 1) krzem stosunkowo słabo przewodzi ciepło i pojawiają się problemy z jego odprowadzaniem z coraz mniejszych układów, które „pracują coraz intensywniej” oraz 2) konwencjonalne technologie budowy układów elektronicznych, oparte głównie na litografii laserowej, sięgają kresu swych technologicznych możliwości. Uważa się obecnie [12], że dolną granicą wielkości tranzystorów opartych na krzemie jest ok. 16 nm. Aktualnie

światowe koncerny elektroniczne jeszcze się do tej granicy nie zbliżyły. W USA INTEL i IBM produkują komercyjnie tranzystory w technologii 45 nm, w Japonii zaś Selete (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc., będące konsorcjum japońskich producentów podzespołów półprzewodzących) rekomenduje technologię 32 nm. Jak jednak widać, dotarcie do kresu krzemu to tylko kwestia czasu, kilka – najwyżej kilkanaście lat. W pełni więc zrozumiała jest obserwowana zwiększona intensywność badań naukowych w kierunku poszukiwań fundamentalnie nowych technologii, coraz śmielej wkraczających w obszar nano. Kropki kwantowe, grafen, o którym dalej, komputery biologiczne, nanodrut, zaawansowana fotooptyka i spintronika – to potencjalni następcy aktualnych technologii. Tytułowe zaś nanorurki węglowe stoją na czele kandydatów na fundamentalne komponenty nanoukładów elektronowych. Zresztą już szeroko i z powodzeniem testowanych, o czym szerzej w rozdziale 5.

Nanomateriały – stanowiące podstawę nanotechnologii – występować mogą w zróżnicowanej morfologii; podstawę ich klasyfikacji najczęściej stanowi kierunkowość ruchu elektronów. Jeśli jest on jednokierunkowy (nanorurki, nanodrut, nanowłókna itp.), to takie obiekty nazywamy jednowymiarowymi (1D); nanomateriały dwuwymiarowe (2D) to nanowarstwy – elektrony mogą poruszać się tu w obrębie płaszczyzny. Ponadto istnieją zerowymiarowe (0D) kropki kwantowe; innym przykładem są tu też fulereny. Istnieją także nanokrystalły trójwymiarowe (3D). Przedstawmy kilka przykładów nanomateriałów.

Do podstawowych należą – z uwagi na właściwości i zastosowania – cząstki metaliczne o średnicy mniejszej niż 100 nm [13, 14]. Średnia droga swobodna elektronu w metalu w temperaturze pokojowej wynosi 10–100 nm, a więc nanocząstka metalu może wykazywać nowe, niezwykle i zróżnicowane właściwości, na przykład optyczne czy transportowe [15]. Nanokulki złota o średnicy mniejszej niż 100 nm, zawieszona w środowisku przezroczystym, mają kolor ... czerwony; podobnie nanocząstki Au (wielkość rzędu kilku nm) nie są obojętne chemicznie, lecz wykazują właściwości katalityczne [16]. Jeśli chodzi o nanodrut metali, to oprócz nowych właściwości funkcjonalnych mają one większą wytrzymałość mechaniczną, sztywność bądź giętkość. Stąd nanodrut i nanopręty mogą mieć obiecujące zastosowania w elektronice [17], fotonice [18], inżynierii materiałowej [19], mikroanalizie [20] oraz katalizie [21]. Murphy i współpracownicy [14] w przeglądowym artykule omówili otrzymywanie, samoorganizację, reaktywność i zastosowania fotooptyczne niesferycznych nanocząstek metali, szczególnie jednowymiarowych. Autorzy ograniczyli się do techniki ich syntezy zol–żel, a więc „mokrej chemii”, w odniesieniu jedynie do złota i srebra, a mimo to bibliografia przedmiotu zawiera niemal 200 odnośników.

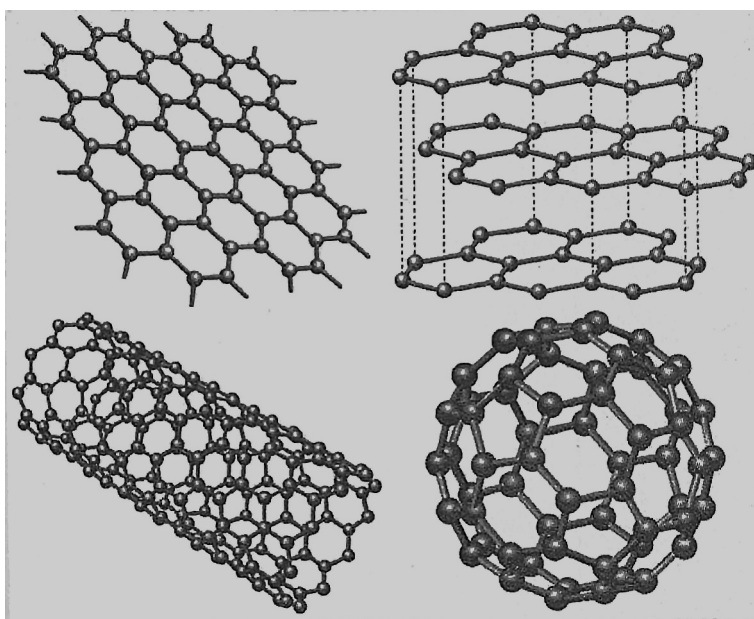
Zaprezentowany w 2006 roku w „Nature” przegląd [22] najatrakcyjniejszych i obiecujących dziedzin badawczych w fizykochemii ciała stałego, oparty na częstości publikowania, wskazał na bezapelacyjną dominację 1) nanorurek węglowych – 12,85 umownych punktów; dalej uplasowały się kolejno: 2) nanodrut (8,75 pkt); 3) kropki kwantowe (7,84 pkt); 4) fulereny (7,78 pkt) oraz 5) zjawisko gigantycznej oporności magnetycznej GMR (6,82 pkt). Wydaje się, że tytułowe nanorurki węglowe wciąż znajdują się w głównym nurcie badań fizykochemicznych, choć dziś ten ranking prawdopodobnie byłby mocno zaburzony przez nową formę węgla – grafen (ang. *graphene*).



**Rys. 1.1.** Rozkład tematyk badawczych (International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials „Molecular Nanostructures”, Kirchberg, Austria) w 2011 oraz 2012 roku, dla wszystkich (a) oraz dla ustnych (b) prezentacji

Spójrzmy bowiem na tematyki badawcze, prezentowane podczas corocznych konferencji International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials „Molecular Nanostructures”, które od wielu lat odbywają się wiosną w austriackim Kirchbergu. Spotkania te uważane są za swoisty „papierek lakmusowy” współczesnych kierunków badawczych, gdyż uczestniczą w nich, prezentując wyniki aktualnych badań, najlepsi naukowcy w obszarze nanotechnologii i fizykochemii ciała stałego. Na rysunku 1.1 pokazano (w procentach w stosunku do wszystkich prezentacji) tematyki przedstawiane podczas tej szkoły zimowej w latach 2011 oraz 2012, zarówno w stosunku do całkowitej liczby prac, jak też jedynie dla wystąpień ustnych (ciesząc się oczywiście większą estymą naukową).

Po wielu latach dominacji tematyki fulerenu liczba poświęconych jej prac wykazuje zdecydowaną tendencję spadkową. W ostatnich latach w tematyce badawczej zdecydowanie przewodzą nanorurki węglowe (niemal 50% wszystkich prezentacji). Widać także ostatnio szybki wzrost zainteresowania wspomnianym grafenem, choć nanorurki wciąż trzymają się mocno. Można łatwo przewidzieć lawinowy rozwój badań grafenu w najbliższych latach, gdyż ważność i perspektywiczność tego nurtu badawczego najlepiej oddał fakt nagrodzenia jego odkrywców, Geima i Novoselova (Rosjanie pracujący od lat na Uniwersytecie w Manchesterze, w Wielkiej Brytanii), Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 2010 roku. Przedstawmy więc pokrótce grafen. Stanowią go pojedyncze bądź kilkuwarstwowe (grafeny „sandwiczowe”) nanostruktury węglowe (typu 2D), o morfologii przypominającej „plaster miodu” (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Struktura przestrzenna grafenu (typu 2D), w porównaniu ze strukturami grafitu, nanorurki węglowej oraz fulerenu  $C_{60}$

Stanowią one niejako końcowy etap rozwarstwienia (ang. *exfoliation*) grafitu, który zbudowany jest z wielu, przylegających do siebie dzięki działaniu sił van der Waalsa, płaszczyzn grafenowych. Tworzą je, na kształt plastra miodu, atomy węgla o hybrydyzacji typu  $sp^2$  – zapewniającej silne wiązania atomowe w obrębie płaszczyzny, a więc decydującej m.in. o niezwyklej wytrzymałości mechanicznej grafenu. Jeszcze ciekawsze są właściwości elektronowe grafenu. Elektrony – których prędkość nie zależy od energii – przemieszczają się mogą przezeń jak fala świetlna, z szybkością 1/300 prędkości światła, kilka rzędów wielkości szybciej niż w krzemie. Wykazują niezwykle efekt kwantowy Halla (QHE, ang. *Quantum Hall Effect*) – elektrony ograniczone w dwuwymiarowej płaszczyźnie i poddane polu magnetycznemu poruszają się tylko po określonych trajektoriach

kwantowych. *Notabene* odkrycie QHE też zostało nagrodzone Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki. Kilka lat temu wspomniani uprzednio naukowcy zaproponowali [23] niemal trywialną w swej prostocie metodę otrzymywania grafenu – za pomocą „odlepiania go” (ang. *peeling*) od grafitu przy użyciu... taśmy typu Scotch.

W tym miejscu nie można jednak nie wspomnieć o rosyjskiej publikacji z połowy XX wieku, w której autorzy [24] – powołując się na przedwojenną pracę Hofmanna [25], a dotyczącą utleniania w fazie ciekłej grafitu do tlenku grafitu – przedstawiają swoje rezultaty dwukrotnego utlenienia grafitu w wodnej mieszaninie kwasu siarkowego(VI) i azotowego(V) z silnym utleniaczem,  $\text{KClO}_3$ . Produkty poddano obserwacji mikroskopowej (TEM) i dostrzeżono w nich „półprzezroczyste cienkie blaszki (ros. *plastinki*) krystalitów grafitu”. Autorzy stwierdzili więc, że „można uzyskać rozkład kryształów grafitu na oddzielne warstwy”. A więc niemal gotowy przepis na produkcję grafenu!

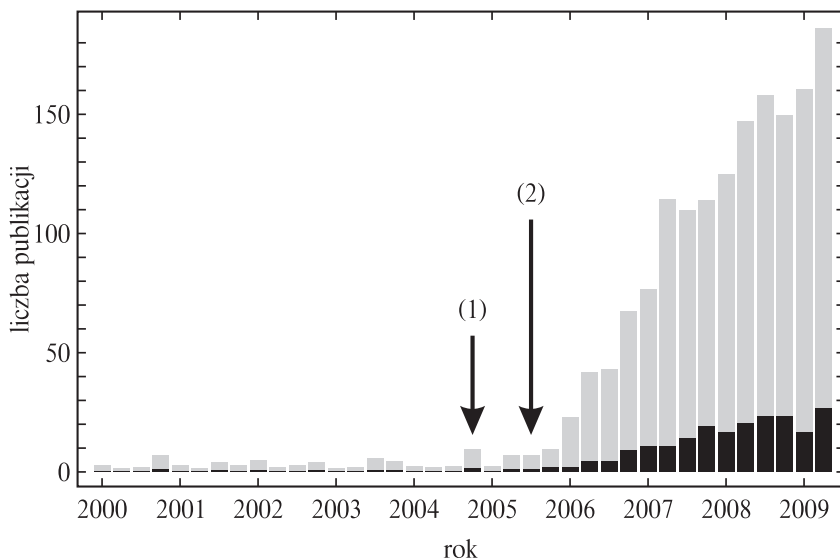
Wspomniany tlenek grafitu – zwany też czasem tlenkiem grafenu (GO, ang. *Graphene Oxide*) – znany jest więc od dawna; stanowi on obecnie reagent przejściowy w pewnych technikach otrzymywania grafenu [26]. Najoryginalniejszą chyba metodę przejścia od GO do grafenu zaproponowali niedawno Salas i inni [27]. Zajmowali się oni oddziaływaniem bakterii na węgiel; stwierdzili, że odmiana wszechobecnej bakterii *Shewanella* łatwo przemienia GO w warstwy grafenowe, „wyzerając” tlen z przestrzeni międzywarstwowej.

Pozostając przy historii: Radushkevich i Lukyanovich [24] w swej publikacji sprzed półwieku nie tylko podali przepis otrzymywania grafenu, ale w swych rozważaniach nad grafitem zacytowali jeszcze wcześniejszą publikację Hofmanna z ... 1931 roku (a dotyczącą węgla aktywnych), w której to znajdujemy schemat struktury grafenu [28]. Wspomnijmy, że z kolei Hofmann w teźże pracy cytuje niemal 100-letnie, choć jednak często zapomniane, stwierdzenie Debye’a i Scherrera [29], że w zasadzie każda forma węgla (z wyjątkiem diamentu) jest grafitem, sadza zaś – odmiana węgla nazywana amorficzną lub bezpostaciową – jest grafitem, w którym krystality są po prostu bardzo małe.

W latach następnych po publikacji grafenowej późniejszych laureatów Nagrody Nobla nastąpił szybki rozwój innych technik otrzymywania grafenu [30–33]. Jak wspomniano, grafen wykazuje znakomite właściwości elektronowe oraz mechaniczne, stąd wielkie zainteresowanie nim naukowców. Na rysunku 1.3 przedstawiono niemal wykładnicze tempo wzrostu liczby publikacji od czasu odkrycia grafenu oraz efektu Halla.

Na początku 2010 roku w Pennsylvania State University, USA, w grupie badawczej J. Robinsona (Electro-Optics Center) opracowano technologię otrzymywania 100-milimetrowych półprzewodnikowych płytek (ang. *wafers*) grafenowych – przez powierzchniowe trawienie atomów krzemu w warstwie SiC. Następnie rozpoczęto na nich konstruowanie tranzystora polowego; jednocześnie podjęto badania nad dalszym powiększaniem skali, do średnicy 200 mm – co jest konieczne w przypadku próby implementacji grafenu w obszar przemysłu półprzewodników. O tym, jak perspektywiczna jest tematyka grafenu najlepiej świadczy fakt, że badania te finansowane są m.in. przez INTEL [31] – największego światowego producenta podzespołów mikroelektronicznych.

Wspomniany Novoselov poddał też grafen działaniu atomowego wodoru (generowanego w wyładowaniu elektrycznym) i uzyskał... grafan (ang. *graphane*) [34]. Stanowi



Rys. 1.3. Wzrost liczby publikacji poświęconych grafenowi: 1 – ich odkrycie, 2 – odkrycie kwantowego efektu Halla [reprodukowane za zgodą *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*]

go w pełni uwodorniony grafen, w którym atomy węgla charakteryzują się hybrydyzacją  $sp^3$ . Strukturze tej odpowiada wzór CH – bynajmniej nie rodnik, lecz stabilne połączenie węgla i wodoru w fazie stałej. Grafan, w odróżnieniu od grafenu, jest izolatorem i stanowi nową alternatywę dla zastosowań elektronowych; ponadto charakteryzuje się dużą gęstością wodoru.

O odkryciu kolejnej nowej formy alotropowej węgla donieśli niedawno badacze chińscy [35]. Otrzymali oni, w wyniku kilkudniowej reakcji chemicznej, cienką warstwę atomów węgla o hybrydyzacji  $sp$  (o powierzchni  $360 \text{ mm}^2$ ). Odmianę tę nazwano grafidinem (ang. *graphdiyne*).

W połowie 2010 roku naukowcy z Georgia Institute of Technology (USA) donieśli [36] o kolejnym osiągnięciu w zastępowaniu krzemu grafenem: opracowali oni procedurę termochemicznej nanolitografii na powierzchni zredukowanego tlenku grafenowego, w wyniku czego powstaje układ nanodrutów, pozwalający na zmianę właściwości przewodzących warstwy – z izolującej na przewodzącą.

Niedawno naukowcy z bardzo aktywnej grupy nanoelektronicznej P. Avourisa z IBM T. J. Watson Research Center (USA) donieśli [37] o przełomowym odkryciu – stworzeniu pierwszego obwodu scalonego, o powierzchni mniejszej niż  $1 \text{ mm}^2$ , opartego na graficie. Osadzony na podłożu z węgla krzemu grafenowy czip (ang. *chip*) może działać w zakresie częstości do 10 GHz i być wykorzystywany w zastosowaniach analogowych, głównie w telefonii komórkowej oraz łączności wojskowej. Charakterystyczne, że głównym sponsorem tego projektu badawczego jest DARPA (U.S. Defence Advanced Research Projects Agency); tak wysokie częstości zapewnić mogą na przykład bezpieczeństwo wzajemnej komunikacji pilotów. W związku z tym należy mieć, niestety, świadomość, że znaczna część tego typu badań jest utajniona.



Jak wspomniał jednak podczas Szkoły Zimowej w Kirchbergu w 2010 roku prof. Hirsch z Erlangen University (Niemcy) [38], jeden z najlepszych chemików-organików zajmujących się funkcjonalizacją nanostruktur węglowych – grafen jest jeszcze mniej wdzięcznym materiałem badawczym pod względem chemicznym niż nanorurki węglowe (a pamiętajmy, że te z kolei są trudniejszymi obiektami badań chemicznych niż jednoznacznie chemicznie zdefiniowane fulereny). Wynika to z dwóch przyczyn, które niewątpliwie opóźniać będą badania aplikacyjne grafenu: 1) jest on jeszcze mniej reaktywny chemicznie niż nanorurki węglowe oraz 2) grafen badany na podłożu (a tak zwykle jest otrzymywany) wykazuje właściwości w dużej mierze zależne od rodzaju kontaktu z podłożem. Fascynujące właściwości, przede wszystkim elektronowe, wykazują jedynie warstwy grafenowe „zawieszane” w przestrzeni (ang. *suspended*), jest to jednak konfiguracja trudna do uzyskania metodami doświadczalnymi. Stąd też eksperymentalne badania charakterystyki elektronowej grafenu przynoszą na razie rezultaty znacznie gorsze od przewidywanych teoretycznie. Na przykład ruchliwość nośników ładunków (ang. *mobility of charge carriers*) ma dla grafenu teoretyczną wartość rzędu 1 200 000 cm<sup>2</sup>/(V·s), wyniki doświadczalne są zaś niemal o 2 rzędy wielkości mniejsze [39]. Przyczyną tego jest rozpraszanie elektronów (ang. *electron scattering*). Dlatego wydaje się, że nanorurki węglowe pozostaną na razie najbardziej obiecującymi „czarnymi diamentami XXI wieku” [40].

Grafen stał się już komercyjnie dostępny. Na przykład amerykańska firma NanoIntegris oferuje (tab. 1.1) „PureSheets” – grafenowe „nanoblaszki” (ang. *nanoplatelets*) – o dwóch różnych czystościach.

**Tabela 1.1.** Charakterystyka komercyjnie dostępnych grafenów (firma NanoIntegris, USA)

Zawartość grafenu	Czystość techniczna	Czystość przemysłowa
Jednowarstwowego	27%	6%
Dwuwarstwowego	48%	23%
Trójwarstwowego	20%	27%
O większej liczbie warstw	5%	44%

Przeciętna powierzchnia obu rodzajów „płatków” wynosi ok. 10 000 nm<sup>2</sup>.

Roztwór stanowi woda z dodatkiem jonowej substancji powierzchniowo czynnej o stężeniu 2%(m/V).

Stężenie grafenu wynosi 0,05 mg/mL.

Cena jest jednak dość wysoka – 5 mg grafenu o czystości technicznej kosztuje 499 USD, jednak przy czystości przemysłowej cena jest znacznie niższa – 199 USD. Płatki (ang. *flakes*) grafenowe, jedno- lub kilkuwarstwowe, osadzone na płytkach SiO<sub>2</sub> o wymiarze 5 mm × 5 mm, oferuje też angielska firma Graphene Industries Ltd. Powierzchnia płatków wynosi od 600 do 7000 μm<sup>2</sup>; cena – 0,60 €/μm<sup>2</sup>, czyli kilka tysięcy euro za jeden platek. Kilkuwarstwowe grafeny są też w ofercie handlowej niemieckiego SINEUROP Nanotech GmbH [41], specjalizującego się dotąd w produkcji komercyjnej nanorurek węglowych.

Grafen następcą krzemu? A może jest już też ... następcą grafenu? W grupie Ajayana, w przodującym na świecie ośrodku badań nanotechnologicznych uniwersytetu

w Rice opracowano metodę syntezy osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. *Chemical Vapor Deposition*) w temperaturze 1000°C cienkich, o grubości pojedynczego atomu, białych warstw azotku boru, h-BN (o strukturze heksagonalnej) [42]. Azotek boru, jeden z najtwardszych materiałów, jest izolatorem. Cienkie, o grubości od jednego do pięciu atomów, warstwy BN osadzone są na miedzianym podłożu o powierzchni 5 cm × 5 cm, a następnie mogą być przenoszone na inne podłoże, na przykład grafenowe. Przez zmianę stopnia domieszkowania grafenu azotkiem boru można wpływać na właściwości elektronowe tego ostatniego.

Powróćmy jednak do aktualnych zastosowań nanotechnologii – kilka przykładów (ze Stanów Zjednoczonych – ten kraj przoduje w łączeniu badań rozpoznawczych z aplikacyjnymi) dobitnie wykazuje, że „nano” to nie tylko „słowo-wytrych” przychylnie traktowane przez możnych tego świata i dające zielone światło w walce o granty badawcze. Ocenia się [43], że liczba komercyjnie dostępnych produktów z obszaru nano przekracza już 1000 (grudzień 2010), a o szybkim wzroście świadczy porównanie z rokiem 2006, gdy na rynku było jedynie ok. 200 produktów. Potencjalne i wdrożone zastosowania wkraczają w niemal wszystkie dziedziny; dominuje fizykochemia, inżynieria materiałowa i elektronika, ale w ostatnim okresie obserwuje się szerokie zainteresowanie ochroną środowiska oraz medycyną i biochemią.

Jednym z bardziej błyskotliwych zastosowań nanomateriałów węglowych jest przykład amerykańskiego Boeinga 787 („Dreamlinera”) – amerykańskiej odpowiedzi na europejski Airbus, latający regularnie od wielu miesięcy. Pod koniec 2011 roku pierwszy Dreamliner przekazany został do eksploatacji liniom japońskim. Samolot ten ma najlepsze parametry techniczne, jeśli chodzi o zużycie paliwa; zostało to osiągnięte dzięki znacznemu zmniejszeniu jego masy: do budowy kadłuba i skrzydeł zastosowano znacznie lżejsze włókna węglowe zamiast aluminium.

Qun Huo z University of Central Florida wykorzystwała zjawisko rozpraszania światła przez nanocząstki złota zawieszone w roztworze. Pozwoliło jej to opracować tani test do diagnozy wczesnego etapu nowotworu prostaty, bardziej uniwersalny niż konwencjonalny test PSA. Nanocząstki Au z osadzonymi na ich powierzchni odpowiednimi cząsteczkami antyciał rozpoznają w próbce krwi charakterystyczne białka i łączą się z nimi. Tak utworzone aglomeraty mają inną masę, a więc inaczej rozpraszają światło niż czyste nanocząstki złota.

Firma Dais Analytic (Floryda) opracowała nanoporowatą membranę polimerową do usuwania różnorodnych zanieczyszczeń z wody, a także wilgoci z powietrza. To wszystko odbywa się przy zużyciu energii o 50% mniejszym niż w konwencjonalnych metodach opartych na odwróconej osmozie. Metoda ta jest aktualnie testowana w skali technologicznej w Chinach. Podobnie firma Argonide (Stanford) stworzyła filtr, oparty na nanowłóknach wodorotlenku glinu wplecionych w osnowę z waty szklanej i celulozy, umożliwiający usuwanie bakterii i wirusów z wody i powietrza. Wykonane testy na University of Florida wykazały 3000-krotnie wyższą efektywność metody w porównaniu z typowymi procedurami szpitalnymi.

Firma Bio Shield, Inc. (Port Richey) zaproponowała farby fotokatalityczne do oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń organicznych i biologicznych. Wierzchnia warstwa dwuwarstwowego pokrycia zawiera nanocząstki ditlenku tytanu, znanego z silnego