



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Moduly jako prostředek inovace v integraci výuky moderní fyziky a chemie
reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0182

ÚVOD DO NANOVĚDY A NANOTECHNOLOGIÍ

Lucie Kolářová

Olomouc 2014

Oponenti: doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Ing. Zuzana Tkáčová



Text vznikl za podpory projektu OPVK: Moduly jako prostředek inovace v integraci výuky moderní fyziky a chemie (CZ.1.07/2.2.00/28.0182).
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Poděkování:

Ráda bych poděkovala firmě Keyence, panu Javůrkovi, lence Pravdové a Milanovi Vůjtkovi za pomoc při tvorbě některých snímků do této publikace.

1. vydání

Neoprávněné užití tohoto díla je porušením autorských práv a může zakládat občanskoprávní, správněprávní, popř. trestněprávní odpovědnost.

© Lucie Kolářová, 2014

© Univerzita Palackého v Olomouci, 2014

ISBN 978-80-244-4179-5

OBSAH

ÚVOD	5
1. HISTORIE.....	7
1.1 Nanotechnologie před Feynmanem.....	7
1.2 Nanotechnologie po přednášce Richarda Feynmana.....	9
2. CO JSOU TO NANOTECHNOLOGIE?	12
2.1 Pojem „nano“	12
2.2 Definice nanovědy a nanotechnologií	13
2.3 Co dělá „nano“ tak neobyčejné?	14
2.4 Fyzika v nanorozměrech	16
3. NANOTECHNOLOGIE A PŘÍRODA	18
3.1. Co je přírodním nanomateriálem?.....	18
3.2 Krátký seznam přírodních nanomateriálů:	19
4. POZOROVÁNÍ A MANIPULACE V NANOSVĚTĚ	22
4.1 Skenovací tunelovací mikroskopie (STM – Scanning Tunneling Microscopy)	22
4.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy)	26
5. NANOMATERIÁLY A JEJICH APLIKACE	28
5.1 Metody příprav nanomateriálů.....	28
5.2 Třídění nanoobjektů	29
5.3 Nejpoužívanější nanomateriály a jejich aplikace	30
6. RIZIKA NANOTECHNOLOGIÍ.....	42

ÚVOD

Vývoj ve fyzice a dalších přírodních vědách jde stále kupředu. Každý den se setkáváme s novými a rychlejšími technologiemi, které se většinou ještě nedostaly do učebnic středoškolské fyziky. Mezi tyto nové technologie patří i nanotechnologie.

Nanotechnologie jsou dnes považovány za obor budoucnosti a jejich cílem je ovládnout strukturální podstatu a chování hmoty na úrovni atomů a molekul. Nanotechnologie sjednocují přírodovědné, technické a biomedicínské obory, a proto vzdělávání v této oblasti vyžaduje mezioborový přístup. Součástí vzdělávacích aktivit musí být také informace související s riziky spojenými s výzkumem a využitím nanotechnologií.

Vzdělávání v tomto oboru v České republice začalo na vysokých školách po roce 2005, což bylo ve srovnání s některými zeměmi západní Evropy či USA s určitým zpožděním. V posledních letech je však patrná snaha téměř všech přírodovědně a technicky zaměřených vysokých škol v ČR o akreditaci studijních programů týkajících se nanotechnologií. Výjimkou není ani Univerzita Palackého v Olomouci, která nabízí bakalářské a navazující magisterské studium oboru Nanotechnologie na Katedře experimentální fyziky Přírodovědecké fakulty. První univerzitou, která v České republice získala akreditaci v tomto oboru, byla VŠB – Technická univerzita Ostrava. [1]

Na středních školách nejsou nanotechnologie součástí vzdělávacích programů. Učitelé a studenti se mohou setkat s nanotechnologiemi ve formě populárně naučných přednášek, které pořádají vysoké školy, nebo v knize od O. Lepila a kolektivu z roku 2009 *Fyzika aktuálně, příručka nejen pro učitele*. Pokud se učitel rozhodne zařadit poznatky z nanotechnologií do své výuky, čeká ho nelehký úkol, vytvořit vhodný obsah a aktivity pro studenty a zodpovědět sobě nebo okolí otázky, proč a jak učit nanotechnologie.

1. HISTORIE

1.1 Nanotechnologie před Feynmanem

Nanotechnologie nejsou novinkou konce 20. století, jsou všude kolem nás v přírodě a lze je najít i v historii. Až nyní však mají vědci nástroje ke studiu starověkých a středověkých předmětů, při jejichž výrobě byly použity materiály dnes zahrnuté mezi nanomateriály.

období Římské říše

Byly vyrobeny poháry se zajímavými barevnými efekty. Sklo obsahuje nanokrystaly zlata a stříbra o rozměrech asi 70 nm. Znamé jsou Lykurgovy poháry pocházející ze 4. století našeho letopočtu, které jsou vystaveny v Britském muzeu. [5]



Lykurgovy poháry [5]

středověk

Barevné skleněné výplně oken v mnoha kostelích jsou vytvořeny ze skla s příměsí nanočástic. Například skla rubínové barvy jsou směsicí skla a velmi jemného zlatého prášku. [6]



Okno v katedrále svatého Víta na Pražském hradě

- 1861 Britský chemik Thomas Graham popsal při svých pokusech týkajících se studia rychlosti difúze přes pergamenové membrány skupinu látek, které se chovaly podobně jako klíž, obsahující částice o rozměrech 1–100 nm a nazval je kolloidem
- ~ 1890 Započata výroba sazí, které se vytvářejí nedokonalým spalováním organických látek bohatých na uhlík. Jsou to částice amorfního uhlíku o velikosti 10–500 nm a používají se především jako plnivo při výrobě pneumatik.
- 1931 Ernst Ruska a Max Knoll sestavili první transmisní elektronový mikroskop (TEM)



Ruskův elektronový mikroskop z roku 1933

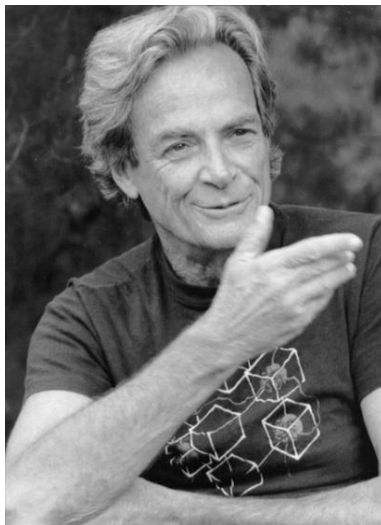
- 1953 Jamesem Watsonem a Francisem Crickem objevilí molekulární strukturu DNA. V roce 1962 jim byla spolu s Mauricem Wilkinsem udělena Nobelova cena za medicínu za jejich objev molekulární struktury nukleových kyselin a jejich významu pro přenos dědičné informace v živém materiálu

1.2 Nanotechnologie po přednášce Richarda Feynmana

1959 Přednáška **Richarda Feynmana** s názvem „There is plenty of room at the bottom, an invitation to enter a new field of physics“, ve které řekl:

„ ... Nicméně se nebojím zabývat se i poslední otázkou, zda – ve vzdálené budoucnosti – dokážeme rozmisťovat atomy podle našeho přání. Jednotlivé atomy! K čemu by bylo dobré, kdybychom dokázali rozmístit atomy jeden po druhém na místa, která si zvolíme? ...“

R. P. Feynman: Radost z poznání, Aurora, 2003.



Richard Feynman

Zdroj: <http://www.brainpickings.org/index.php/2013/01/01/ode-to-a-flower-richard-feynman/>

1965 Spoluzakladatel firmy Intel Gordon Moore vyslovil empirické pravidlo často nazývané **Mooreův zákon**: „Počet tranzistorů, které mohou být umístěny na integrovaný obvod, se při zachování stejné ceny zhruba každých 18 měsíců zdvojnásobí.“

- 1986 Gerd Binning, Calvin Quate a Christoph Gerber vynalezli **mikroskopii atomárních sil** (AFM)
Kim Eric Drexler vydává knihu „Stroje stvoření: Nástup éry nanotechnologie“, ve které popisuje svět miniaturních systémů, které by se chovaly podobně jako živé systémy mající schopnost reprodukce, vzájemné komunikace a sebezdokonalování
- 1990 Donald M. Eigler a Erhard K. Schweizer užili STM k demonstraci umístění jednotlivých atomů Xe na niklovou podložku při nízké teplotě 4 K k napsání loga IBM, toto byl první krok směrem k realizaci Feynmanových snů z jeho přednášky uvedené výše
- 1991 Sumio Iijima objevil **uhlíkové nanotrubic**e
- 1993 Sumio Iijima a Toshinari Ichihashi vypěstovali jednostěnné uhlíkové nanotrubic
- 1995 Yasuo Takahashi a spol. demonstrovali jednoelektronový tranzistor pracující při pokojové teplotě
- 1996 Nobelova cena za chemii pro R. F. Curlovi, R. E. Smalleymu a H. W. Krotoovi za objev a studium vlastností fullerenů
- 2001 Henk W. Ch. Postma a spol. demonstrovali jednoelektronový tranzistor z uhlíkových nanotrubiček
- 2003 Profesor Oldřich Jirsák z katedry netkaných textilií Technické univerzity v Liberci vynalezl unikátní technologii Nanospider, která umožňuje průmyslovou výrobu netkaných textilií tvořených nanovláknky, tj. vlákny o průměru 20 až 500 nm, dají se používat k filtraci, ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu, energetice a dalších odvětvích jako je stavebnictví, automobilový průmysl, kosmetika, ochrana životního prostředí, ochranné pomůcky atd.
- 2007 Johanssen a spol. provedli s hypertermií, aplikací magnetických nanočástic k léčbě rakoviny, první klinické zkoušky u člověka
- 2010 Nobelovu cenu za fyziku získali Andre Geim a Konstantin Novoselov za průlomové experimenty týkající se dvojrozměrného uhlíkového krystalu – **grafenu**

2. CO JSOU TO NANOTECHNOLOGIE?

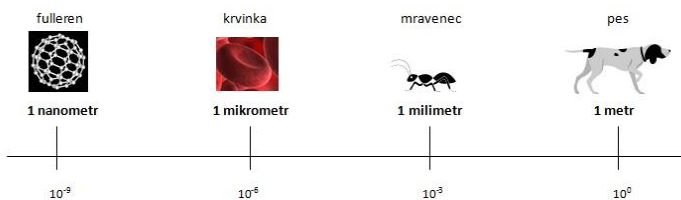
2.1 Pojem „nano“

Podstata slova nanotechnologie spočívá v předponě *nano-*.

Nano pochází z řeckého slova *vavoc* (nanos), což znamená trpaslík. Značí se písmenem *n* a představuje předponu soustavy SI, která vyjadřuje jednu miliardtinu (10^{-9}) základní jednotky.

Pro nanotechnologie jsou **důležité rozměry**. Základní jednotkou délky je metr (m), **jedna miliardtina metru je nanometr ($1 \text{ nm} = 0,000\,000\,001 \text{ m} = 10^{-9} \text{ m}$)**.

Nanoobjekty jsou větší než jednotlivé atomy, ale menší než například bakterie. Pro představu je dobré použít obrázek rozměrové škály.



Od makroobjektů k nanoobjektům

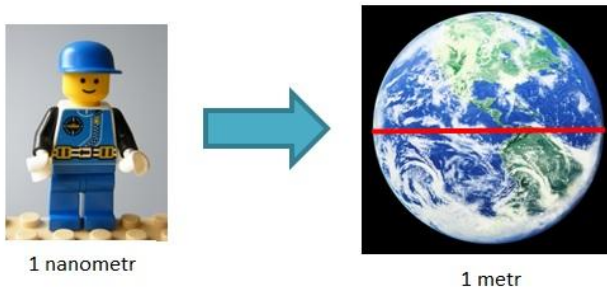
V atomové fyzice se setkáváme s jednotkou angström, která není součástí mezinárodní soustavy jednotek SI. Značí se Å. Platí $1 \text{ Å} = 1/10 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$. Atom vodíku v základním stavu má průměr přibližně jeden angström.

Jak malý je jeden nanometr? Podle výše uvedené definice je to jedna miliardtina metru. Nebo můžeme odpovědět, že jeden nanometr je dlouhý asi jako deset atomů vodíku nebo tři a půl atomů zlata v řadě za sebou. Pro lepší představu o velikosti nanometru lze uvést tyto příklady: [3]

- tloušťka listu papíru je okolo 100 000 nanometrů
- průměr lidského vlasu je okolo 80 000 nm
- molekula DNA je široká asi 1–2 nm

Pokud ani toto nepomůže, je možné použít příklady poměrů. Jakou délku by měl jeden metr, za předpokladu, že lego panáček by měřil 1 nm? Lego panáček měří přibližně 4 cm. Tedy $1 \text{ } \mu\text{m}$ by odpovídal $4\,000 \text{ cm} = 40 \text{ m}$, 1 mm by od-

povídá $40\,000\text{ m} = 40\text{ km}$ a délka jednoho metru by odpovídala $40\,000\text{ km}$, což je rovníkový obvod Země.



Příklad poměru měřítek

2.2 Definice nanovědy a nanotechnologií

Nanověda a nanotechnologie představují důležitou oblast vývoje a výzkumu, protože unikátní vlastnosti materiálů v nanorozměrech představují nové možnosti v oblastech jako je medicína, energie a průmyslová výroba. Navíc můžeme očekávat, že technický pokrok (např. STM, AFM a další techniky), který umožnil studium a manipulaci s hmotou v tomto měřítku, bude i nadále pokračovat.

Z mnoha definic se často používají ty zformulované při zpracování britské studie „Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties“ v roce 2004. [1]

NANOVĚDA je studium jevů a manipulace s materiály na atomové, molekulární a makromolekulární úrovni, kde se vlastnosti výrazně liší od vlastností ve větších rozměrových škálách.

NANOTECHNOLOGIE jsou projektování, charakterizace, produkce a aplikace struktur, zařízení a systémů řízení tvarů a rozměrů v nanometrické škále.

Nanotechnologie mohou být také definovány jako **multidisciplinární obor** zahrnující chemii, fyziku, biologii, vědy o materiálech a inženýrství.

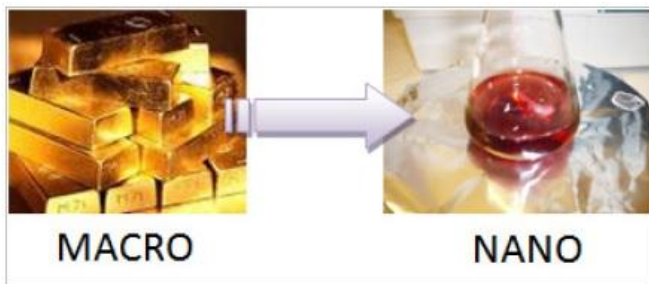
Slova nanověda a nanotechnologie se často zaměřují a s nanotechnologiemi je spojováno vše, co se týká nanorozměrů. Tak jako věda je oddělena od technologií, platí totéž pro nanovědu a nanotechnologie.

Termín nanotechnologie byl poprvé použit v roce 1959 v jednotném čísle. Nanotechnologie se stále rozvíjely a je tedy zřejmé, že se nejedná pouze o jednu technologii, ale existuje řada nanotechnologií. Pro všechny tyto technologie je společný koncept vlastností hmoty v nanoškále. Také vědci a experti v nanotechnologiích vyzývají, aby se ukončilo používání jednotného čísla a užívalo se číslo množné. Dnes se tedy používá množné číslo slova nanotechnologie. [3]

2.3 Co dělá „nano“ tak neobyčejné?

Existují různé důvody, proč jsou nanověda a nanotechnologie v mnoha oblastech tak mimořádné.

- 1) Materiál v nanorozměrech může mít vlastnosti, které jsou velice **odlišné** nebo **dokonce i opačné v porovnání s vlastnostmi stejného materiálu na makroúrovni** (bulk material), např. stříbro je netoxické, ale nanočástice stříbra jsou schopny při kontaktu zabít virus. Když materiál dosáhne nanorozměrů, mohou se změnit vlastnosti jako je elektrická vodivost, barva nebo pevnost. Kov se v nanoměřítku může stát polovodičem nebo izolantem. Ukázkovým příkladem pro nás může být zlato – barva zlata závisí na jeho rozměrech. Cihla zlata má zlatou barvu, která nás tak přitahuje, koloidní¹ zlato je rubínově červené a nevyvolává v nás žádný pocit „bohatství“.



Zlato v makro a nano měřítku

¹ Koloid je látka ve formě částic rozptýlená v jiné látce. Částice mají velikost v rozmezí od 1 do 1000 nanometrů. Některé koloidy jsou průsvitné následkem Tyndallova efektu, tj. rozptylu světla na částicích koloidu. Koloidy jsou všude kolem nás, např. mléko, jogurt, mýdlo, zubní pasta atd.

Neexistuje určitý „magický“ nanorozměr, ve kterém se změní vlastnosti daných materiálů. Rozměry, při kterých vidíme drastické změny v chování materiálu, závisí **na druhu materiálu** a také **na vlastnosti**, na kterou se zaměříme. Například optické vlastnosti zlata se začnou měnit v rozměrech pod 80 nanometry, ale jeho katalytické vlastnosti se objeví až při 3 nanometrech.

- 2) Nanomateriál může být vytvořen atom po atomu procesem nazvaným **bottom-up** (zdola-nahoru).
- 3) Fyzikální a chemické vlastnosti materiálu závisí hodně na vlastnostech jeho povrchu. Povrch má řadu funkcí: „drží věci pohromadě“, umožňuje tok látky přes rozhraní, může vyvolat nebo utlumit chemickou reakci, jako v případě katalyzátorů. Když materiál rozdělíme na soubor jednotlivých nanočástic, **celkový objem** materiálu zůstane **stejný**, ale zvětší se počet objektů a **celkový povrch výrazně vzroste**.

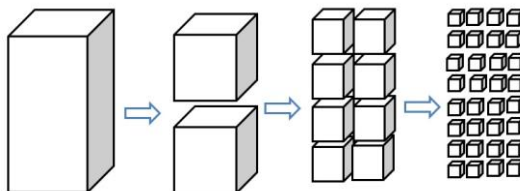


Schéma ukazující jak plocha roste při zmenšujících se rozměrech

Jak vzroste celkový povrch, když krychli o objemu 1 m^3 budeme dělit na menší a menší krychličky až na krychličky o objemu 1 nm^3 ? Podívejme se na následující tabulku:

délka strany krychle	počet krychlí	celkový povrch krychlí
1 m	1	6 m^2
1 dm	$1\,000 = 10^3$	60 m^2
1 cm	$1\,000\,000 = 10^6$	600 m^2
1 mm	10^9	$6\,000 \text{ m}^2$
1 nm	10^{27}	$6\,000 \text{ km}^2$

Povrch přibližně $6\,000 \text{ km}^2$ zabírá Asuánská přehrada na řece Nil v Egyptě.

Potenciální přínos ve vytváření menších a menších částic můžeme vidět tam, kde potřebujeme interakci závislou na ploše, např. u katalyzátorů užívaných v automobilech. [8]

- 4) Anorganické materiály vytvořené v rozmezí nanometrické škály od 1 do 100 nanometrů, mohou novými způsoby interagovat s biologickými systémy (aplikace v medicíně – cílená doprava léčiv) a s životním prostředím (zobrazení znečištění v půdách), protože jsou tak malé, že do nich mohou proniknout.

2.4 Fyzika v nanorozměrech

Nanověda se zabývá rozměry, které se nacházejí mezi makroobjekty (popisuje klasická fyzika) a atomy a elektrony (popisuje kvantová fyzika). Nanomateriály jsou velikostí blíže jednotlivým atomům a molekulám než makromateriálům, a proto k vysvětlení jejich chování je nezbytné použít kvantovou mechaniku. Kvantová mechanika je vědní obor, který byl vytvořen k popisu pohybu a energie atomů a elektronů.

Fyzikální vlastnosti, které jsou důležité v nanosvětě, s krátkým přehledem nejvýznamnějších kvantových efektů: [8]

- Hmotnost nanomateriálů je díky jejich malým rozměrům extrémně malá a gravitační síly jsou zanedbatelné. Určující pro chování atomů a molekul se místo toho stávají síly elektromagnetické.
- Vlnově-částicová dualita látky: pro objekty velmi malých hmotností, jako jsou elektrony, je vlnová povaha mnohem výraznější. Elektrony vykazují vlnové chování a jejich veškeré vlastnosti jsou reprezentovány vlnovou funkcí.
- Důsledkem vlnově-částicové duality je tunelový jev. Tento jev je fundamentálním kvantovým jevem a je základem velmi důležitého nástroje pro zobrazování nanostruktur skenovacího tunelovacího mikroskopu (STM). Stejný přístroj může být použit k manipulaci s jednotlivými atomy (viz kap. 5).
- Kvantové omezení pohybu: v nanomateriálu, např. v kovu, může být omezen pohyb elektronu v určitém rozměru na oblast velikostně srovná-

telnou s jeho vlnovou délkou, to může výrazně změnit jejich fyzikální vlastnosti.

- Kvantování energie: energie vázaných elektronů může nabývat pouze diskrétních hodnot. Kvantové tečky jsou nanomateriály, které vykazují tento jev.
- Neuspořádaný pohyb molekul: Molekuly se pohybují díky své kinetické energii (za předpokladu, že vzorek je nad absolutní nulou). V nanoměřítku může být rozsah tohoto pohybu srovnatelný s rozměry částic a proto má důležitý vliv na jejich chování. Příkladem neuspořádaného pohybu molekul je Brownův pohyb.
- Růst poměru plochy k objemu: Jednou z odlišných vlastností nanomateriálů je jejich rostoucí povrch při konstantním objemu.

3. NANOTECHNOLOGIE A PŘÍRODA

Řada základních životních procesů v přírodě se odehrává v nanometrické škále (nanoškále). Do horní části nanoškály lze zařadit například viry s rozměry od 10 do 200 nm, do spodní části nanoškály je možné začlenit bílkoviny, které mají obvykle rozměry mezi 4 a 50 nm. Po milióny let rozvíjela příroda své dokonalé nanostruktury, které člověka fascinují a snaží se je napodobit.

3.1. Co je přírodním nanomateriálem?

Přírodní nanomateriály můžeme chápat jako materiály, které patří do světa přírody a vznikly bez zásahu člověka. Díky své nanostruktuře se mohou pochlubit mimořádnými vlastnostmi.

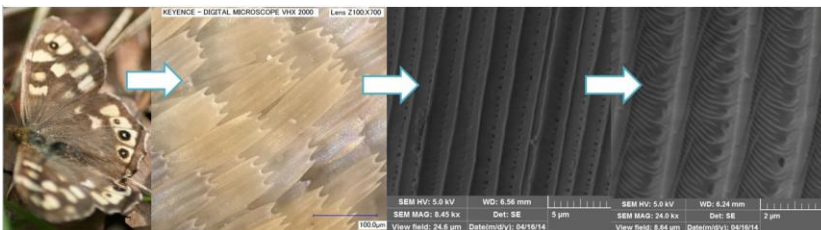
Vlastnosti látky závisí na její molekulární struktuře. Nanostruktura biologického materiálu je dána uspořádáním desítek až stovek molekul do struktur o rozměrech několika desítek nanometrů. Vzájemné působení nanostruktur s vodou, světlem a jinými materiály dává přírodním materiálům pozoruhodné vlastnosti, které můžeme ocenit v makrosvětě. Je zajímavé, že běžné přírodní materiály (peří, pavoučí vlákno) nebo materiály denní potřeby (papír a jíl) mají vlastnosti závislé nejen na chemickém složení, ale také na své nanostruktuře. [9]

Všechny přírodní materiály vznikly procesem samoorganizace (self-assembly), při kterém se molekuly spontánně organizují a vytvářejí s nanopřesností výsledné složité struktury.

Přírodní nanomateriály jsou zajímavé nejen pro své úžasné vlastnosti (superhydrofobicita, schopnost samočištění, schopnost přeměny energie a její uchovávání, vysoká adheze, antireflexní vlastnosti, schopnost samohojení apod.), ale také nám poskytují inspiraci pro vytváření nových materiálů se zdokonalenými vlastnostmi. V 80. letech minulého století vznikl vědní obor biomimetika zabývající se napodobováním přírodních materiálů a struktur. Biomimetika nachází uplatnění i v nanovědách a nanotechnologiích v oblasti syntézy nanomateriálů a rozvoje různých nanozařízení a nanostrojů. V současnosti je již vyvinuto velké množství nanomateriálů a nanozařízení inspirovaných přírodou, například nejrůznějších povrchy vyznačující se superhydrofobicitou nebo schopností samočištění inspirované strukturou povrchu lotosového listu. [10]

3.2 Krátký seznam přírodních nanomateriálů:

- *Nanočástice z přírodních erozí a vulkanické činnosti*
Nanočástice jsou součástí světa minerálů od chvíle vzniku během eroze nebo vulkanické exploze.
- *Jíly*
Jíly patří mezi vrstvené křemíky, které jsou charakterizovány čistou 2D krystalickou strukturou. Mezi nimi je nejstudovanější slída, která je tvořena velkými listy křemíku vázanými relativně silnými vazbami.
- *Přírodní koloidní systémy*
Mléko, krev, mlha, želatina – u těchto materiálů jsou nanočástice rozptýlené v prostředí. Barva těchto materiálu je způsobena rozptylem světla na nanočásticích, které je tvoří.
- *Lastury, korály a kosti*
Tyto materiály jsou tvořeny krystaly uhličitanu vápenatého a vznikly procesem samoorganizace dohromady s ostatními přírodními materiály (např. polymery). Tvoří fascinující trojrozměrné struktury. Díky této struktuře mají ulity a lastury měkkýšů neobvyklé fyzikální vlastnosti (pevnost, odolnost proti tlaku, atd.).
- *Kůže, drápy, zobáky, peří, rohy, srst*
Tyto materiály jsou tvořeny převážně pružnými proteiny, jako je keratin, elastin a kolagen
- *Papír a bavlna*
Jsou hlavně tvořeny celulórou. Vysoká pevnost, odolnost a absorpce bavlny jsou způsobeny uspořádáním vláken v nanorozměrech.
- *Hmyzí křídla a opály*
Křídla motýlů často vykazují neobvyklé barvy, které jsou důsledkem nanostruktur na křídlech a jejich interakce se světlem.



Postupné zvětšování povrchu křídel motýla

- *Pavoučí vlákno*

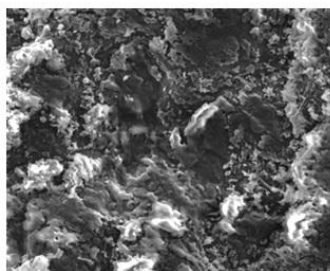
Je to materiál s nejvyšší známou pevností, je pětikrát pevnější než ocel o stejné hmotnosti. Mimořádné vlastnosti má pavoučí vlákno díky proteinům, které jej tvoří, a jejich supramolekulární organizaci na nanoúrovni.

- *Lotosový list*

Lotos je vodní rostlina podobná leknínu. Lotosový list má vysokou hydrofobicitu s kontaktním úhlem až 170° , vodní kapky po něm stékají a odnášejí nečistoty ulpívající na jeho povrchu, dochází k procesu samočištění. Lotosový list má na svém povrchu mikrostrukturu výrůstků, které jsou na svém povrchu pokryty další strukturou nanovlásků, které jsou příčinou uvedených vlastností. Kapky dopadající na list lotosu se přes strukturu výstupků s nanovlásky nedostanou přímo k povrchu listu a tím mají jen minimální kontaktní plochu s povrchem listu. Tento efekt můžeme pozorovat i u jiných rostlin, např. u kapusty. [13]



Povrch listu kapusty



Zvětšení elektronovým mikroskopem

Lotosový efekt na listu kapusty

- *Nohy gekona*

Gekoni dovedou lézt po jakémkoli povrchu (kromě teflonu) v libovolném směru. Chodidlo gekona je pokryto obrovským množstvím jemných štětinek o průměru $5\ \mu\text{m}$, které jsou dále pokryty několika stovkami rozvětvených zakončení o průměru $100\ \text{nm}$. Ty při pohybu gekona těsně přiléhají k povrchu podkladu a jsou na něm vázány Van der Waalsovými silami o velikosti přibližně $10\ \text{nN}$. Při množství jednotlivých zakončení a velikosti styčné plochy by tak gekon mohl na rovné podložce unést až osminásobek své vlastní váhy. [13]



Tlapka gekona a její detail

4. POZOROVÁNÍ A MANIPULACE V NANOSVĚTĚ

Objekty nanosvěta nelze pozorovat optickým mikroskopem, protože jejich rozměry jsou menší než vlnová délka viditelného světla (400 – 800 nm), jejíž zhruba poloviční hodnota určuje rozlišovací mez světelného mikroskopu. Vlivem difrakce dochází ke zkreslení zobrazení objektů. Jedinými objekty nanotechnologií, které lze pozorovat optickým mikroskopem jsou 2D nanostruktury – tenké filmy, grafeny apod. Pro nanotechnologie je tedy potřeba používat jiné techniky. [11]

Zásadní rozvoj v oblasti nanotechnologií nastal v 80. letech minulého století objevem mikroskopických metod jako skenovací tunelovací mikroskopie (STM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) umožňující pozorování a manipulaci až na úrovni jednotlivých atomů. Od této doby dochází k exponenciálnímu nárůstu objevů, patentů, publikací a praktického využití nanotechnologií ve všech oborech lidské činnosti. [13]

4.1 Skenovací tunelovací mikroskopie (STM – Scanning Tunneling Microscopy)



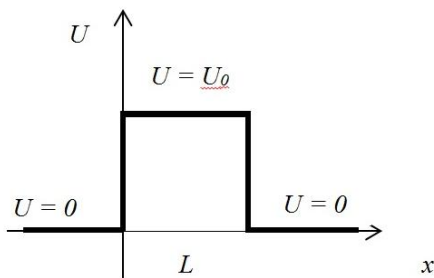
Gerd Binnig a Heinrich Rohrer

Zdroj: <http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/team/>

Rozlišení jednotlivých atomů se podařilo v roce 1982 tvůrcům skenovacího tunelovacího mikroskopu G. Binnigovi a H. Rohrerovi z laboratoří IBM. V roce 1986 za tento svůj objev obdrželi Nobelovu cenu za fyziku.

Princip skenovacího tunelovacího mikroskopu je založen na kvantovém jevu, který se nazývá tunelový jev: Někde v prostoru uvažujme oblast s vyšší poten-

ciální energii U_0 (bariéru). Částice se pohybuje směrem k potenciálové bariéře zleva doprava. Zleva na potenciálovou bariéru dopadá částice s energií $E < U_0$.



Potenciálová bariéra

Klasická částice se v tomto případě od bariéry odrazí a vrací se zpět. Kvantová částice může bariérou projít. Existuje tedy nenulová pravděpodobnost výskytu částice v oblasti za bariérou. Tento jev můžeme popsat propustností potenciálové bariéry T :

$$T = T_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}L}, \text{ kde } T_0 = 16 \frac{E(U_0 - E)}{U_0^2}$$

Pro $T > 0$ tedy existuje nenulová pravděpodobnost průchodu částice potenciálovou bariérou. [14]

Základní funkci skenovacího mikroskopu je monitorování proudu, který protéká mezi vodivým vzorkem a hrotem ve vakuu bez jejich vzájemného kontaktu. Energie elektronů v kovu je nižší než jejich energie ve vakuu. Tím vzniká mezi elektrony ve vzorku a hrotem potenciálová bariéra, která brání přímému průchodu proudu. Díky tunelovému jevu může elektron projít bariérou s pravděpodobností

$$T \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}L}.$$

Exponenciální závislost dává možnost vysokého rozlišení mezi sondou a vzorkem. Budeme-li schopni mapovat pravděpodobnost v různých místech, můžeme měřit topografii povrchu vzorku. Pravděpodobnost průchodu bariérou udává také pravděpodobnost přenosu náboje, který souvisí s proudem procházejícím

soustavou. Potřebujeme tedy měřit protékající proud, který má velikosti nano-ampéry a méně.

Funkční závislost tunelovacího proudu I na vzdálenosti hrotu od vzorku d

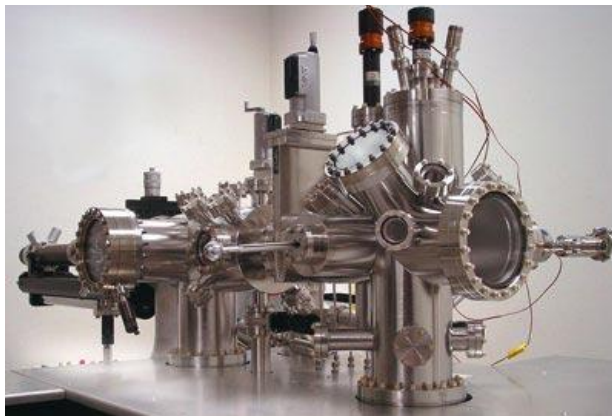
$$I \propto e^{-2\kappa d},$$

kde $\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar}} \approx 0,5\sqrt{\Phi}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ je Dirackova konstanta, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg je hmotnost elektronu a Φ je hodnota výstupní práce, která pro kovy činí přibližně 5 eV.

Rozlišení mikroskopu:

- podélné – dáno mechanickou stabilitou vzájemné pozice hrotu a vzorku a schopnosti přesného měření protékajícího proudu, v praxi dosahováno podélného rozlišení až 1 pm
- příčné – dáno tvarem použitého hrotu

Rozlišení je také ovlivněno konstrukčním parametry přístroje a prostředím například vibracemi. Hrot STM by měl být vodivý a ostrý. Dříve se používaly jen rozstřížené dráty. Pro lepší rozlišení se dnes používají hroty připravované chemickým leptáním. Ideální hrot by měl být čistý, zakončený jedním atomem, dostatečně tuhý, s jednoduchou elektronovou strukturou. Materiály používané na hroty jsou wolfram, platina, molybden, zlato nebo nikl.



Skenovací tunelovací mikroskop

Zdroj: <http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/>

Princip měření: Nejdříve provedeme hrubý posuv vzorku ke hrotu, pak dojde k přiložení napětí mezi hrot a vzorek, aby mohl procházet proud I_0 . Jemným posuvem se přiblíží vzorek ke hrotu tak, aby procházející proud nabýval měřitelných hodnot. Během měření se provádí skenování po bodech na jednom řádku ve směru osy x a na konci řádku sonda poskočí o 1 krok ve směru osy y .

Rozlišujeme dva základní způsoby měření:

- 1) režim konstantní výšky – udržována konstantní výška hrotu nad povrchem vzorku a je měřena hodnota tunelovacího proudu, režim je náročný na stabilizaci hrotu a na rozsah snímače proudu
- 2) režim konstantního proudu – nejdříve je hrot přiblížen na takovou vzdálenost, až je dosaženo požadované hodnoty proudu, pak se v průběhu skenování mění poloha hrotu, aby hodnota tunelovacího proudu zůstávala konstantní, tento režim je pomalejší, vhodný k měření topografie povrchu

Aplikace STM:

- pozorování rozložení atomů na površích monokrystalů a méně rozsáhlých struktur, např. struktura uhlíkových nanotrubiček
- studium molekul adsorbovaných na povrchu látek
- manipulace na atomární úrovni, v roce 1989 tým z laboratoří firmy IBM v San Jose zapsal její logo



Logo IBM z atomů Xe na niklové podložce

Zdroj: [http://www-](http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/breakthroughs/)

[03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/breakthroughs/](http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/breakthroughs/)

- provádění řízené chemické reakce na úrovni jednotlivých molekul
- realizace funkčních zařízení, např. logických hradel

Rozvoj skenovací tunelovací mikroskopie vedl ke vzniku dalších již specifických metod, např. skenovací kapacitní mikroskopie, teplotní skenovací mikroskopie, mikroskopie iontovou sondou atd. [11, 12, 13]

4.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy)

Mikroskop atomárních sil (AFM), následovník STM, který byl vyvinut Binnigem v roce 1986, nastartoval novou éru mikroskopie tím, že umožnil zobrazovat materiály, které nebyly elektricky vodivé.

Jeho princip je založen na existenci přitažlivých a odpudivých sil mezi hrotem a vzorkem v jejich těsné blízkosti. Velmi ostrý hrot se pohybuje nad vzorkem či v dotyku s ním a je odpuzován či přitahován vzorkem. Hrot je připevněn na nosníku, který udává informace o velikosti interakce.

Závislost působících sil na vzdálenosti bývá modelována Lennard-Jonesovým potenciálem daným vztahem

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

kde ε je konstanta, r_0 je hodnota vzdálenosti r pro nulový potenciál.

Při měření na větší vzdálenosti od povrchu vzorku působí zpravidla na hrot přitažlivá Van der Waalsova síla o velikosti asi 10^{-12} N. V tomto případě mikroskop pracuje v bezdotykovém režimu. Je-li hrot mikroskopu přiblížen na vzdálenost menší než je vazebná vzdálenost, bude na něj působit síla odpudivá o velikosti 10^{-7} N. Tento režim nazýváme dotykový.



Závislost působících sil na vzdálenosti

Při měření AFM mikroskopem může působit celá řada sil různé fyzikální podstaty, které mohou mít vliv na výsledný obraz.

Měření je uskutečněno pomocí velmi ostrého hrotu na ohebném nosníku. Velikost interakce mezi hrotem a vzorkem je určena z deformace nosníku hrotu. Při statickém měření má nosník lineární charakteristiku jako pružina. Pro velké vzdálenosti hrotu a vzorku bude deformace nosníku docela malá. Převládne-li účinek přitažlivých sil nad tuhostí nosníku, dojde k přiskočení hrotu ke vzorku. Při dalším přibližování se nosník deformuje lineárně dle své charakteristiky. Měření může zkreslovat setrvačnost nosníku např. při reakci na změnu výšky vzorku. Proto se většinou používá dynamický režim měření síly mezi vzorkem a hrotem. Nosník je rozkmitán na frekvenci blízkou své rezonanční frekvenci.

Kromě bezkontaktního režimu jen s malou silovou interakcí a kontaktního režimu, kdy může dojít až k poškození hrotu nebo vzorku, se používá režim poklepový. Při tomto režimu dochází na krátký okamžik ke kontaktu vzorku a hrotu. Vícenásobným kontaktem v jednom místě vzorku můžeme získat přesnější topografie povrchu vzorku až na atomové rozlišení. Tento režim však bývá složitější na vyhodnocování získaných dat.

K měření deformace nosníku se nejčastěji používá metoda odrazu laserového svazku od konce nosníku. Pohyb odraženého svazku je detekován pomocí senzoru polohy – segmentovou fotodiodou. Takto lze měřit nejen vertikální vychýlení nosníku, ale také jeho zkroucení odpovídající tečným silám.

Deformace nosníku lze měřit i jinými optickými metodami – pomocí soustavy clon, lineárního senzoru polohy, diferenciálního interferometru atd.

Aplikace AFM:

- umožňuje subatomární rozlišení
- využívá se k hodnocení grafenů
- využití k charakterizaci velikosti, tvaru, uspořádání nebo chování nanočástic
- zobrazování různých funkčních struktur, např. v nanoelektronice jednoelektronový tranzistor

Kromě mikroskopie atomárních sil, umožnila vzniknout Binningova a Rohrerova skenovací tunelovací mikroskopie celé řadě nástrojů a technik, které způsobily převrat naší schopnosti vidět, zkoumat a manipulovat s povrchy a materiály, které dříve nebyly ani pozorovatelné. [11, 13]

5. NANOMATERIÁLY A JEJICH APLIKACE

5.1 Metody příprav nanomateriálů

Metody pro přípravu nanomateriálů mohou být obecně rozděleny na dvě skupiny: top-down a bottom-up metody.

5.1.1 Top-down postupy

Nanoobjekty se utvářejí zmenšováním struktury již existujícího materiálu (tuto metodu si jednoduše můžeme představit jako tesání sochy z velkého bloku mramoru).

Četné Top-down metody přípravy nanomateriálů vycházejí z technologie vyvinuté pro potřeby tvorby polovodičových struktur na křemíkových a germaniových substrátech. Od 60. let 20. století dochází k neustálému zmenšování detailů a zvyšování hustoty těchto struktur. Tento vývoj předpověděl v roce 1965 spoluzakladatel firmy Intel Gordon Moore. Tyto metody se souhrnně nazývají litografie (lithography). Tento název vychází z řeckých slov *lithos* (kámen) a *grapho* (psát). Litografie zahrnuje sérii výrobních procesů, které sdílejí princip přenosu obrazu z masky na připravený substrát. Typický litografický proces se skládá ze tří kroků:

- 1) pokrytí substrátu citlivou polymerní vrstvou, která se nazývá rezist
- 2) vystavení rezistu světelnému, elektronovému nebo iontovému svazku
- 3) vyvolání rezistu – selektivní odstranění buď exponovaných, nebo neexponovaných oblastí rezistu

Důležitými parametry při tomto procesu jsou kvalita struktury a rychlost vytváření struktury. Litografické metody se dělí na maskové a bezmaskové. Použití masek v litografickém procesu je poměrně náročný a nákladný proces. [16]

5.1.2 Bottom-up postupy:

Nanoobjekty se postupně skládají z jednotlivých atomů (tato metoda se podobá stavění z kostiček Lego®).

Bottom-up metody lze rozdělit na metody syntézy nanočástic z plynné fáze (chemická depozice CVD, syntéza v plazmě, atd.) nebo z kapalně fáze (sol-gel procesy, samoorganizace atd.). V obou případech je nanomateriál vytvářen

prostřednictvím řízeného výrobního postupu, který začíná od jednotlivých atomů nebo molekul. Všechny přírodní materiály, organické i anorganické, jsou vytvářeny procesem samoorganizace (self-assembly). V přirozených biologických procesech se molekuly samoorganizují, aby vytvořily složité struktury s nanopřesností. Příkladem je třeba tvoření dvoušroubovice DNA nebo buněčné membrány z fosfolipidů. Dílčí jednotky se spontánně organizují a shlukují do stabilních, dobře vymezených struktur prostřednictvím nekovalentních interakcí. Tento proces se řídí informacemi, které jsou zakódovány v dílčích jednotkách. Proces samoorganizace může být spontánní, daný snahou o dosažení termodynamického stavu s minimální energií, nebo chemický, podmíněný obvykle chemickými vazbami amfifilních (látky, které mají současně jak lipofilní, tak i hydrofilní vlastnosti) organických molekul. K samoorganizaci dochází většinou v kapalných roztocích a na rovných površích substrátu.

U obou metod jsou podstatné dva požadavky: kontrola podmínek vytváření (např. energie elektronového svazku) a kontrola podmínek prostředí (přítomnost prachu, nečistoty atd.). Z těchto důvodů využívají nanotechnologie vysoce sofistikované nástroje pro výrobu nanomateriálů, které jsou provozovány ve vakuu v laboratořích superčistých prostor (clean-room laboratories). [16]

5.2 Třídění nanoobjektů

Nanoobjekty lze třídit podle řady parametrů. Dle normy ISO je základním parametrem pro třídění nanoobjektů počet souřadnic, ve kterých má daná struktura rozměr od 1 – 100 nm: [13]

- *0 dimenzionální nanoobjekty* – nanorozměry ve všech třech souřadnicových osách – obecně nanočástice – nanočástice (nanoparticles), porézní nanomateriály, nanopěny (nanofoams), kvantové tečky (quantum dots), objemové nanomateriály a nástroje složené z makromolekul
- *1 dimenzionální nanoobjekty* – nanorozměry ve dvou souřadnicových osách – obecně nanovlákná – nanovlákná (nanofibres), nanopásky (nanoribbons), nanotyče (nanorods), nanotrubičky (nanotubes), nanodráty (nanowires), kvantové drátky (quantum wires), pilíře (pillars)
- *2 dimenzionální nanoobjekty* – nanorozměry v jedné souřadnicové ose – obecně nanodesky – tenké vrstvy (layers, films), deskovité nanokrystaly, kvantové jámy (quantum wells), nanostěny (nanowalls), rovinné makromolekuly např. grafénový list

Materiály obsahující nanoobjekty:

- *nanokompozity* (nanocomposites) – kombinace materiálu v pevné fázi s nanostrukturním materiálem
- *nanotekutiny* (nanofluids) – nanostrukturní materiál rozptýlen v kapalině nebo plynu – např. koloidní roztoky nebo gely

Nanomateriály mohou být dvojího typu:

- neúmyslně vytvořené nanomateriály – částice a materiály s nanorozměry patřící přirozeně do prostředí (proteiny, viry, nanočástice vznikající při sopečné činnosti) nebo produkovány neúmyslně lidskou činností (např. při spalování)
- úmyslně vyrobené nanomateriály – nanomateriály vytvořené úmyslně stanovenými procesy výroby

5.3 Nejpoužívanější nanomateriály a jejich aplikace

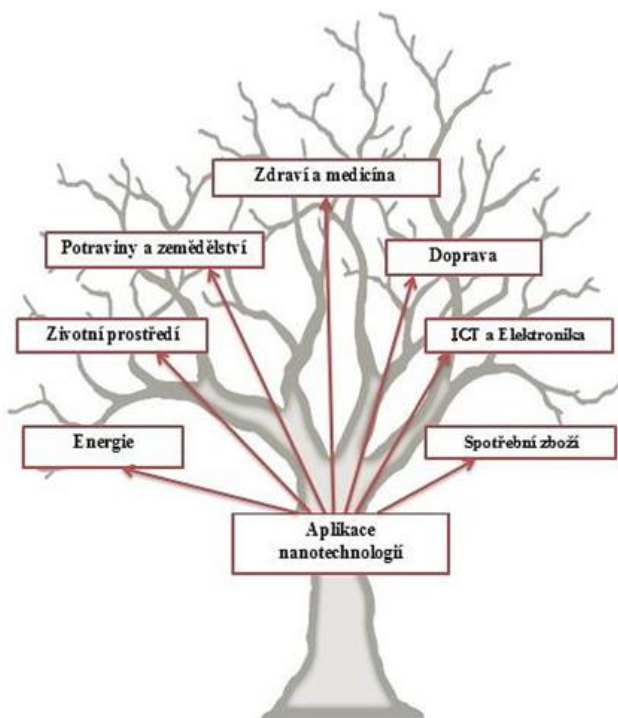
Po více než dvaceti letech základního a aplikovaného výzkumu se nanotechnologie dostávají do komerčního využití. Je obtížné zjistit, kolik komerčních produktů, které využívají nějakým způsobem nanotechnologie, se nachází na světovém trhu. Na webových stránkách projektu „The Project on Emerging Nanotechnologies“ lze najít soupis obsahující přes 1800 spotřebitelských produktů uváděných na trh. [18]

Současné komerčně dostupné produkty je možné rozdělit do následujících generací produktů nanotechnologií:

1. generaci nanoproduktů tvoří pasivní nanostruktury typu povlaků tenkých vrstev, nanokompozitů, nanočástic a katalyzátorů.
2. generaci nanoproduktů představují aktivní nanostruktury jako jsou polovodičové prvky, LED diody, nanosenzory, palivové a solární články, systémy cílené dopravy léků a další.
3. generace nanoproduktů je tvořena 3D aktivní systémy nanoelektroniky a nanomechaniky, biomimetické materiály a jednoduché organické stroje. Komerencializace těchto nanoproduktů lze očekávat v následujícím desetiletí.
4. generaci nanoproduktů představují nanosystémy molekulárních strojů s konstrukcí na úrovni jednotlivých atomů a molekul, které budou

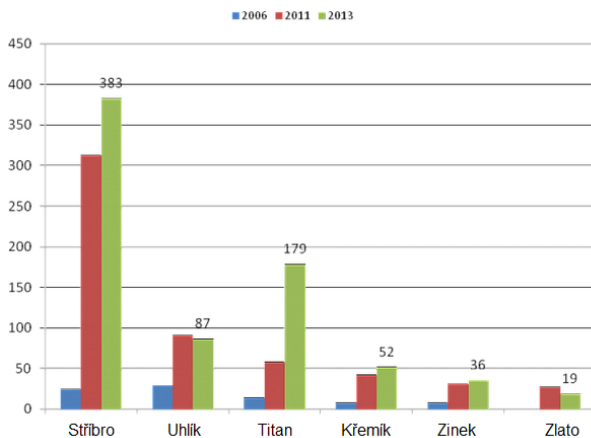
vykazovat obdobné vlastnosti jako živé organismy. Tyto systémy můžeme prozatím zařadit do oblasti science-fiction.

Nanotechnologie poskytují nové nástroje pro medicínu, kde nanomateriály vykazují schopnost vstupovat do jednotlivých buněk, a tak působit třeba jako nosiče léčiv nebo kontrastní látky v lékařské diagnostice. Mají potenciál levných a jednoduchých řešení některých environmentálních problémů např. nanofiltry na odstranění bakterií a virů z pitné vody, antibakteriální nátěry, ve kterých se používají nanočástice stříbra na zničení bakterií. Nanoelektronika nabízí nové přístupy ve formě nových materiálů pro elektrické obvody, procesorů, ukládání informací a způsobů předávání informací, což vede k menším a lehčím spotřebitelským produktům.



Nanostrom oblastí aplikací

Prozatím nejpoužívanějším nanomateriálem v komerčních aplikacích jsou kovové nanočástice zejména zlata a stříbra. Druhým nejpoužívanějším nanomateriálem jsou uhlíkové nanomateriály – fullereny a uhlíkové nanotrubičky.



Počet produktů přiřazených k nejpoužívanějším materiálům v letech 2006, 2011, 2013 [18]

Již ve starověku byly různé druhy kovových nanočástic, především zlata, mědi a kobaltu, používány pro barvení skleněných předmětů, vitráží a při přípravě barviv. V současné době nejpoužívanějšími kovovými nanomateriály jsou nanočástice a vrstvy drahých kovů – zlato, stříbro, platina. Neustále se také rozšiřuje používání méně chemicky stabilních kovů jako je železo, měď, hliník, kobalt a další.

1) Nanočástice stříbra Ag

Nejrozšířenějším typem kovových nanočástic užívaných pro různé komerční účely a aplikace jsou nanočástice stříbra pro své optické vlastnosti a katalytické účinky. Oranžově žluté intenzivní zabarvení koloidů stříbra je díky existenci jevu nazývaného jako povrchový plasmon. Příprava nanočástic stříbra je poměrně jednoduchá – nejrozšířenější metoda je založena na chemické redukci rozpustné stříbrné soli. Kromě přípravy volných nanočástic je možné také nanášet nanočástice nebo vrstvy na různé substráty. Ag nanočástice jsou nejzná-

mější pro svou antibakteriální aktivitu, tj. Ag nanočástice mají vynikající antibakteriální vlastnosti, aniž by ohrozili makroskopické organismy. Toxicita Ag nanočástic pro mikroorganismy je dána chemickou reaktivitou jejich povrchu, se zmenšujícími se rozměry částic se jejich povrch zvětšuje, navíc tyto nanočástice lépe pronikají buněčnou stěnou mikrobů a jsou tak účinnější.

Aplikace:

Koloidní roztoky stříbra se užívají jako léčivo k užití ústy. Ag nanočástice jsou přidávány do masť a obvazů pro vnější použití na hnisající rány a popáleniny. Tyto nanočástice také úspěšně ničí bakterie produkující těkavé mastné kyseliny, které způsobují zápach spodního prádla a ponožek, proto se aplikují do oblečení, textilií a ložního prádla. Používají se i na povrchové úpravy různých zařízení pro snížení přežívání a šíření mikroorganismů. Jsou součástí antibakteriálních sprejů, nátěrů nebo čisticích prostředků. Nanostříbro se užívá i v katalyzátorech, molekulárních senzorech, elektrooptických strukturách apod. [13]



Ponožky s nanočásticemi stříbra Ag

Zdroj: <http://www.nanosilver.cz/Ponožky/Sportovni-termo-ponozky-nanosilver-2013>

2) Uhlíkové nanomateriály

Mezi nejperspektivnější nanomateriály patří právě uhlíkové nanomateriály pro své unikátní vlastnosti. Uhlík je nekovový chemický prvek, který tvoří základ všech organických sloučenin a tím také všech živých organismů na Zemi. Jako minerál se v přírodě vyskytuje ve dvou základních alotropních modifikacích – grafit a diamant. Mezi další modifikaci uhlíku patří i fullereny.

Fullereny

Fullereny byly objeveny poměrně nedávno v roce 1985. Za objev a studium vlastností fullerenů byla v roce 1996 udělena Nobelova cena za chemii R. F. Curlovi, R. E. Smalleymu a H. W. Krotoovi.

Název získaly po Richardu Buckminsterovi Fullerovi (1895 – 1983) americkém architektovi, vynálezci, spisovateli a designérovi, který v roce 1947 vynalezl princip geodetických koulí z oktogonů a tetragonů, které umožňují velké rozpětí. Proslavil se především geodetikou kopulí zkonstruovanou pro pavilón USA na EXPO 67 v Montrealu. Jeho geodetické kopule mají podobný tvar jako fullereny.



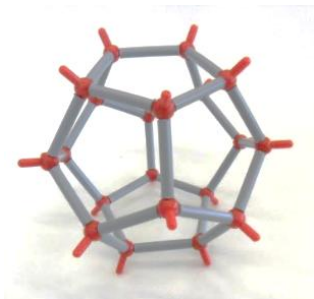
Biosphere v Montrealu

Zdroj: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Biosph%C3%A8re_Montr%C3%A9al.jpg

Fullereny jsou molekuly tvořené atomy uhlíku mající uzavřenou strukturu. Stěny této struktury tvoří pravidelné pěti- a šestiúhelníky. Tyto struktury se též nazývají klastry.

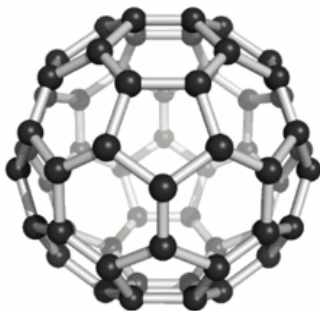
V jistém minimálním množství se fullereny objevují v přírodě v sazích a uhelných vrstvách. V laboratoři lze dnes produkovat fullereny s vysokou účinností metodou založenou na obloukovém výboji mezi uhlíkovými elektrodami.

Téměř pro každý sudý počet uhlíků od 20 (kromě 22) existuje další fullerén. Struktura by měla být sestavena tak, aby vyhovovala pravidlu izolovaných pětiúhelníků (Isolated Pentagons Rule): Stabilní jsou pouze ty fullereny, u nichž se ve struktuře nenacházejí žádné dva pětiúhelníky vedle sebe. Nejmenším klastrem splňujícím toto pravidlo je fullerén C_{60} .



Fulleren C₂₀ sestavený ze stavebnicového systému Orbit

Nejmenším a nejméně stabilním je fullerén C₂₀. Má tvar pravidelného dvanáctistěny, jehož stěny jsou pětiúhelníky. Z pohledu geometrie bychom jej mohli zařadit mezi platónská tělesa.



Model fullerenu C₆₀

Zdroj: <http://pl.wikipedia.org/wiki/Fulereny>

Výjimečné postavení mezi fullereny má C₆₀, který má ideální kulovitou symetrii. Skládá se z 60 uhlíků rozmístěných ve 12 pětiúhelnících a 20 šestiúhelnících. Má tvar komolého ikosaedru. Z geometrického pohledu bychom mohli tento fullerén zařadit mezi Archimedovská tělesa. Pro představu je dobré zmínit, že vypadá jako fotbalový míč. Splňuje pravidlo izolovaných pětiúhelníků. Jeho čistá forma, která je tvrdší než diamant, dostala název fullerit – tento materiál se osvědčil při syntetické výrobě diamantu a diamantových vrstev. Fullerén C₆₀ vykazuje vynikající mechanickou odolnost. Je možné vytvářet sloučeniny C₆₀ s alkalickými kovy, které jsou supravodivé i za vysokých teplot okolo 30 K.

Aplikace:

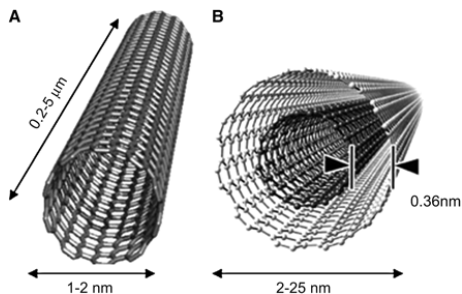
Fullereny mají pro své vlastnosti celou řadu aplikací – např. optoelektronické materiály jako jsou solární články a LED diody. Dalším oborem, který využívá fullereny, je lékařství. Tady slouží k dopravě léčiv na vybraná místa např. při léčbě nádorových onemocnění – pro tělo toxické molekuly nebo atomy radioaktivních prvků jsou uzavřeny uvnitř fullerenu a nemohou negativně působit na buňky mimo cílovou oblast. Chemické a fyzikální vlastnosti fullerenu jsou v současnosti žhavým tématem na poli vědy a výzkumu a je pravděpodobné, že tomu tak bude i nadále. [13, 17]

Uhlíkové nanotrubičky

V roce 1991 byla profesorem Sumio Iijimou připravena další forma uhlíkového nanomateriálu. Uhlíkové nanotrubičky (CNT – Carbon NanoTube) jsou jako stočené grafenové listy, nicméně mají naprosto jiné vlastnosti. Tento nanomateriál má potenciál v mnoha oborech.

Nejvýznamnějšími vlastnostmi uhlíkových nanotrubiček jsou velká pevnost v tahu, vysoká elektrická i tepelná vodivost, vysoká tepelná odolnost a vysoká mechanická poddajnost. Je třeba říci, že každá z uvedených vlastností se mění například s typem a rozměrem nanotrubiček.

Uhlíkové nanotrubičky můžeme rozdělit na jednovrstvé (SWNTs) s průměrem 1,4 nm a vícevrstvé (MWNTs) skládající se z 2–30 trubek s vnitřním průměrem 30–50 nm. Jejich délka dosahuje od desetin mikrometru až po několik milimetrů i centimetrů. Konce nanotrubek mohou být otevřené nebo uzavřeny polovinou fullerenu. Nejstarším způsobem přípravy je metoda elektrického výboje mezi grafitovými elektrodami (jako u fullerenu).



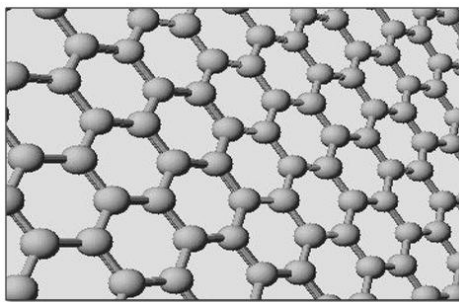
Uhlíkové nanotrubičky – jednovrstvé

Zdroj: <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>

Aplikace:

V současné době se CNT využívají hlavně na přípravu kompozitních materiálů (polymerní kompozity) – pro zpevnění základní matrice polymeru, kovu i keramiky. Dochází tím ke zlepšení mechanických vlastností – zvýšení pevnosti, tuhosti i modulu pružnosti, zlepšení elektrické i tepelné vodivosti a zvýšení absorpce dopadajícího záření. Tyto kompozity jsou využívány jako konstrukční materiály v automobilovém a leteckém průmyslu na díly, které mají mít vysokou mechanickou a korozní odolnost, nízkou hmotnost a dobré antistatické vlastnosti. V elektrotechnických aplikacích se většinou využívají jednotěnné CNT a CNT kompozity jako materiály a fólie k elektromagnetickému stínění a elektrostatické ochraně citlivých elektronických zařízení. Dále se používají při konstrukci fotodetektorů pro široký spektrální rozsah absorpce záření (flexibilní solární články), pro výrobu jednoduchých polovodičových součástek (diody, tranzistory, světloemitující LED diody). Vícevrstvé nanotrubičky se využívají jako vodivý kanál polem řízených tranzistorů FET. SWNT představuje materiál s proměnnou vodivostí spojující emitor a kolektor tranzistoru a reagující na hodnotu elektrického potenciálu přivedeného na jeho bázi. Jako fullereny se používají pro dopravu a cílené uvolňování léčiv pro biomedicínské účely. [13]

Grafen



Struktura grafenu

Grafen je jednou z krystalických forem uhlíku mající podobnou strukturu jako grafit. Je však jen jednou jeho vrstvou. Patří mezi nejpevnější materiály na světě. Atomy uhlíku jsou uspořádány do pravidelné šestiúhelníkové struktury. V roce 2004 ho objevili Andre Geim a Konstantin Novoselov a za tento objev jim byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku.

Aplikace:

Grafen má výborné elektrické a optické vlastnosti, takže se dá využít při výrobě displejů a fotovoltaických článků. Navíc je displej z grafenu pevnější.

3) TiO₂ nanomateriály

Tyto nanomateriály v různých formách představují v současnosti nejvíce používaný anorganický nanomateriál. V centru pozornosti je hlavně pro své optické a katalytické vlastnosti. Nanočástice TiO₂ si udržely schopnost makroskopické struktury absorbovat UV záření.

Aplikace:

Samočistící schopnost vrstev TiO₂ ozařovaných UV zářením nachází uplatnění v aplikacích, jako jsou nátěrové hmoty, laky, omítky a další zajišťující samočištění a antibakteriální vlastnosti skel, fasád domů, vodních a vzduchových filtrů apod. V roce 1995 bylo zjištěno, že po ozáření TiO₂ vrstev dochází kromě fotokatalýzy i ke změně jejich smáčivosti (hydrofilní vlastnosti). Na vrstvě se nevytváří kapičky, ale souvislý vodní film. Toho se využívá u skel, brýlí, zrcadel, kde se nevytváří kondenzované kapičky způsobující zamlžení, ale vznikající kondenzát má vždy souvislé, průhledné vodní vrstvy. [13]



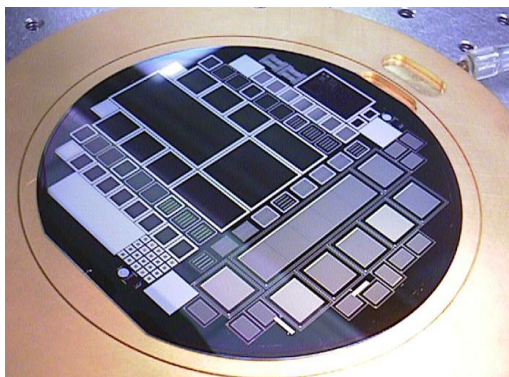
Opalovací krém s nanočásticemi TiO₂

4) Křemík Si

Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Je to polokovový prvek a v čisté podobě se v přírodě nevyskytuje, setkáváme se pouze s jeho sloučeninami.

Je nejrozšířenějším materiálem mikroelektroniky, který je možné dopovat prvky jako je bór a dusík. K přípravě polovodičových součástek lze také použít prvky jako je uhlík a germanium a jejich sloučeniny s křemíkem. Kvůli neustálému zmenšování jednotlivých prvků integrovaných obvodů (současné rozměry

prvků jsou v desítkách nanometrů) probíhá neustálý vývoj metod příprav Si substrátu a jeho leštění, přípravy jednotlivých typů vrstev, jejich strukturování atd. Stálé zmenšování jednotlivých prvků v integrovaných obvodech vede k problémům nejen s technologií jejich přípravy, ale také k limitům jejich funkčnosti, tj. k zhoršování některých vlastností. Tyto problémy lze řešit dvěma způsoby. První je využití nových materiálů např. vyrábět tranzistory z uhlíkových nanotrubiček. Nicméně tento způsob je technologický a finančně náročný. To je tedy důvodem výzkumu možnosti použití nových Si materiálů, jako jsou Si:H vrstvy, polykrystalický křemík, amorfni křemík, porézní křemík nebo nanodrátky Si.



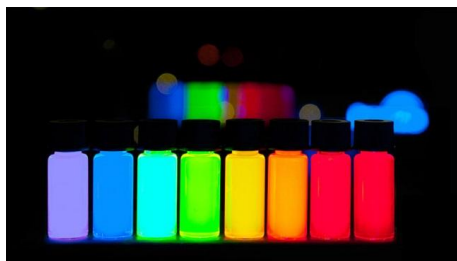
Zpracovaný křemíkový plát

Zdroj: <http://www.phy.syr.edu/~raym/edu/sintef-n.jpeg>

Iontovou implantací Si do SiO_2 substrátu lze nebo lokální oxidací Si nanodrátku připraveného elektronovou litografií lze připravovat také Si nebo SiO_2 kvantové tečky. [13]

Kvantové tečky

Kvantové tečky jsou nanostruktury, které jsou omezeny ve všech třech rozměrech. Jsou vyrobeny z polovodičových materiálů jako CdSe, ZnSe, CdTe o velikosti okolo 10 nm. Elektrony v kvantových tečkách se vyskytují v omezeném prostoru. Kvantová tečka má diskrétní kvantované energetické spektrum, tedy může absorbovat určitou vlnovou délku a emitovat monochromatické záření. Záleží na velikosti kvantové tečky. Barvy, které emitují, jsou různé.



Koloidní kvantové tečky ozářené UV zářením
Zdroj: Wikimedia Commons

Kvantové tečky mají kvantované energetické stavy uspořádané do dovolených a zakázaných energetických pásů. Dojde-li k přenosu náboje mezi těmito stavy, jsou absorbovány nebo emitovány pouze určité vlnové délky elektromagnetického záření. Kvantové omezení pohybu elektronu v tečkách způsobí rozšíření zakázaného pásu, a proto je energie potřebná k překonání zakázaného pásu daného materiálu vyšší. Vyšší energie znamená kratší vlnovou délku – posuv k modré barvě světla. To samé platí pro vlnové délky fluorescenčního záření emitovaného kvantovou tečkou. Vlnové délky budou menší, tedy se projeví posuv k modré barvě. Nastavení velikosti kvantové tečky je způsob jak naladit šířku zakázaného pásu a tím vlnovou délku záření absorbovaného/emitovaného krystalem. Výsledkem je, že stejný materiál (např. selenid kadmenný CdSe) emituje různé barvy v závislosti na velikosti nanočástic. Při velikosti šest nanometrů nanočástic CdSe je emitována barva červená, při menší velikosti tři nanometry dostaneme úplně jinou barvu.

Aplikace:

Kvantové tečky jsou velmi slibné pro zobrazovací metody, které přinesou pokrok v oblasti sledování životního prostředí, v lékařské diagnostice a léčbě. Kvantové tečky jsou také studovány jako nové zdroje záření pro vylepšení LED technologie a technologie solárních článků. [8, 17]

5) ZnO nanomateriály

Oxid zinečnatý má některé podobné vlastnosti jako TiO_2 , jeho nanočástice rozptylují světlo, takže může být využit pro transparentní UV filtry v krémech a nátěrech. Jako TiO_2 je používán na solární fotokatalytické sanace, ale ve srovnání s TiO_2 má slabší fotokatalytický efekt. Zvláštností ZnO je, že má tendence růst v samostatně organizované nanostruktury – kontrolou je možné získat různé tvary krystalů – drátky, tyčinky, prstence apod.

Aplikace:

ZnO může působit jako opticky zesilující prostřední a jako laserový rezonátor. ZnO drátky jsou zkoumány jako piezoelektrické prvky pro miniaturizované energetické zdroje. [13]

6) Nanočástice zlata Au

Tyto nanočástice se používaly už ve starověku k zabarvení skleněných výrobků. Pokud zlato zmenšíme do rozměru nanočástic, změní barvu kulové nanočástice zlata na červenou. A stane se extrémně reaktivní. Nanočástice vykazují tvarově závislé optické a elektrické vlastnosti – spektrální absorpci.

Aplikace:

Optické vlastnosti těchto nanočástic lze využít ve fotografickém procesu – chryzotypii. Koloidní zlato má využití přímo jako léčivo při revmatické artritidě nebo Alzheimerově nemoci. Dále se využívá jako cílový absorpční materiál při odstraňování nádorů. Au nanoinkousty se používá k výrobě tištěných elektronických obvodů a kontaktů. [13]

7) Fe₂O₃ nanomateriály

Nanomateriály sloučenin železa Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄ nebo FeO(OH) vykazují řadu zajímavých vlastností a jejich přípravou a využitím se zabývají vědci na Univerzitě Palackého v Olomouci. Oxid železa se vyskytuje v několika krystalových modifikacích – nejběžnější je α -Fe₂O₃, která se běžně v přírodě nachází ve formě minerálu hematitu.

Aplikace:

Nano Fe₂O₃ se využívá díky svým katalytickým schopnostem k čištění vody a plynů. Nejširší využití kompozitů železa Fe₂O₃, Fe₃O₄ je v bioaplikacích – kontrastní materiál pro magnetickou rezonanci, biomagnetická manipulace, separace a cílené dodávání léků. Dále se využívají jako pigmenty laků, barev a nátěrových hmot, dále v kosmetice, jako UV filtry, katalyzátory, absorbéry, senzory, ferity, jako abraziva atd. [13]

Nanotechnologie nám v současné době umožňují vyrábět celou řadu dalších nových materiálů (aerogely, polymery, nanocelulóza, nanovlákna, magnetické kapaliny atd.) s vylepšenými vlastnostmi a aplikačními možnostmi, takže náš seznam nanomateriálů by se mohl stále rozrůstat.

6. RIZIKA NANOTECHNOLOGIÍ

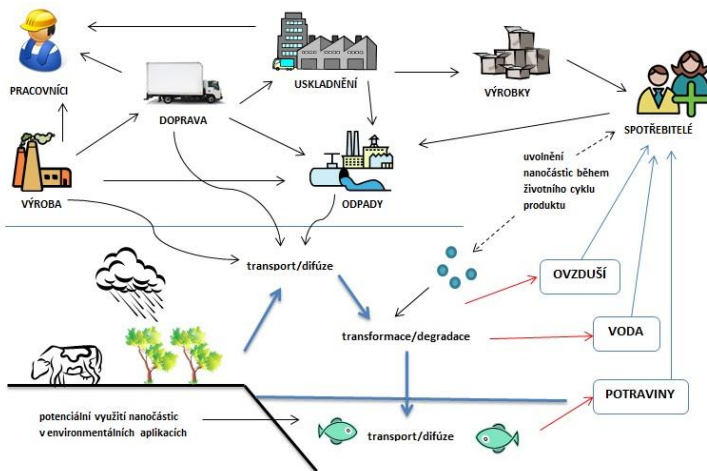
Téma bezpečnosti a potenciálních rizik nanomateriálů a nanotechnologií je v posledních letech velmi aktuální a diskutované na národních i mezinárodních úrovních. Prozatím neexistuje platná legislativa ani doporučení týkající se bezpečnosti v oblasti nanotechnologií a manipulace s nanomateriály.

Nanotechnologie, jako každá nová technologie, pro nás představují velký přínos. Ten je ovšem doprovázen možnými environmentálními a zdravotními riziky, která nejsou doposud objasněna a vyžadují další detailní výzkum. Pro nanomateriály doposud platí bezpečnostní standardy jako pro klasické chemické látky. Bezpečnostní standardy však neberou v úvahu specifické vlastnosti a chování nanomateriálů. Zcela nové vlastnosti např. malý rozměr, povrchová reaktivita, transport přes biologické membrány atd., které tyto materiály mají, přináší i zcela nové chování materiálů v životním prostředí, vzájemné působení s živými organismy a možné toxické účinky. Určení nebezpečnosti nanočástic různých typů nanomateriálů je složité. Nelze definovat určitý materiál jako nebezpečný, protože spousta nanomateriálů je potenciálně nebezpečná pouze při určité velikosti a struktuře. Navíc intenzita nebezpečí se bude měnit v čase i prostoru okolo jejich zdroje.

Nebezpečí nanomateriálů – nanočástic je v kombinaci jejich malých rozměrů (mohou volně pronikat buněčnými stěnami a volně se šířit živými organismy) a katalytickými schopnostmi (můžou ovlivňovat průběhy běžných fyziologických procesů).

Nanomateriály se nejčastěji mohou uvolňovat do vzduchu řadou přirozených procesů např. mořským příbojem, vulkanickými erupcemi, písečnými bouřemi, pády a explozemi mikrometeoritů v atmosféře, spalovacími procesy apod. Kromě toho se do prostředí dostávají nanomateriály, které jsou vyráběny cíleně pro nějakou aplikaci nebo vznikají jako vedlejší produkt při nejrůznějších procesech. Největší podíl člověkem vyráběných nanočástic představují uhlíkové saze (carbon blacks) vznikající při spalování organických materiálů. Tyto nechtěné nanočástice ze spalovacích procesů jsou významným problémem také pro Českou republiku díky její historické orientaci na těžký průmysl zejména na Ostravsku. [20] Významným zdrojem nanočástic je v současnosti automobilová doprava. Nanočástice jsou emitovány nejen dieslovými motory, ale vznikají taktéž při brzdění automobilů. Tyto částice mohou představovat významné riziko pro lidské zdraví. Všechny vyráběné nanomateriály se mohou uvolňovat do vody, půdy a ovzduší a znečišťovat tak životní prostředí. Nanočástice mo-

hou přijmout rostliny a mořské organismy a tak se nanočástice následně dostanou do celosvětového potravního řetězce. Další znečištění nanočásticemi může pocházet z používání opalovacích krémů. Nanočástice TiO_2 a ZnO se mohou smývat do vody. Dalším významným zdrojem, ze kterého se mohou uvolňovat nanočástice např. stříbra, jsou nanotextilie. Nelze také opomenout působení nanočástic z potravinových obalů.



Životní cyklus nanomateriálů/nanočástic v životním prostředí

Nanočástice se mohou do organismu dostat přes dýchací systém, zažívací ústrojí, kůži a viditelnými sliznicemi, přímo do krve poškozenou tkání nebo vpíchem. Dýchací soustava představuje pro nejrůznější nanomateriály nejpravděpodobnější a také nejsnadnější cestu, jak se dostat do organismu. Nanočástice se vdechnutím dostávají do plic a do organismu pronikají obrovskou plochou (přibližně 140 m^2). Většina nejmenších nanočástic (jednotky nm) je ukládána v oblasti nosních sliznic a průdušnic. Odtud se mohou dostat do nervového systému, kde se mohou stát příčinou Alzheimerovy nebo Parkinsonovy nemoci. Nanočástice všech rozměrů se ukládají v plicních sklípcích, odkud pronikají do krevního řečiště a dál do různých orgánů, kde jejich oxidační schopnosti a tvorba volných radikálů, je často příčinou vzniku zánětlivých procesů, poškození DNA. Působení nanočástic tak může být příčinou např. astmatu, alergie, ovlivnění imunitního systému, krevních chorob a ... Druhý častý způsob pronikání nanočástic do těla je kůží (2 m^2). Nanomateriály TiO_2 , ZnO se používají

v opalovacích krémech jako ochranné látky proti UV záření. Průnik nanočástic je pomalý a není hluboký (asi 5 μm). Pokud je pokožka neporušená, nepředstavuje expozice vážné riziko v porovnání s dýchacími cestami. Další možnost je příjem trávicím traktem (voda, jídlo, léky), odkud se mohou nanočástice dostat opět do jednotlivých orgánů.

Genotoxický potenciál (genotoxicita – schopnost chemických látek pozměnit genetický materiál buňky) byl prokázán v různých testech pro mnoho nanomateriálů – nanočástice kovů, nanočástice oxidů kovů, kvantové tečky, fullereny, uhlíkaté nanotrubičky, nanovlákná, nanodrátky a nanotyčky. Toxický účinek nanočástic vzhledem k současnému používání jejich aplikací může být spíše chronický nebo opožděný. Nehrozí akutní otrava.

Vliv nanočástic lze pozorovat nejen na živé organismy, ale obecně na životní prostředí. Nanočástice se podílejí na tvorbě oblak a tím i na množství a lokaci vodních srážek. [13,19]

Literatura

- [1] Shrbená J., Šperlink K., Nanotechnologie v České republice, Septima s.r.o., Praha, 2012. Sdělení komise: Na cestě k evropským strategiím pro nanotechnologie, Brusel 2004, převzato (14. 1. 2014) z <http://www.nanotechnologie.cz/storage/dokumenty/eu.pdf>
- [2] Filippini L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 1 – Introduction to Nanoscience and Nanotechnologies, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [3] Tkáčová Z., Nanověda a nanotechnologie v kurikulu základní a střední školy, dostupné na <http://mofychem.upol.cz/vystupy.html>
- [4] Prnka, T., Šperlink K.; Nanotechnologie 6, Repronis, Ostrava, 2004.
- [5] Filippini L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 3 – History of Nanotechnologies, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [6] Binns Ch., Introducing to Nanoscience and Nanotechnology, John Wiley&Sons, 2010.
- [7] Filippini L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 4 – Fundamental

- “Nano-effects”, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [8] Filipponi L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 2 – Nanoscience in Nature, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [9] Filipová Z., Kratošová G., Schröfel A., Mašláň M., Biosyntéza nanomateriálů, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [10] Kubínek R., Mašláň M., Vůjtek M., Nanoskopie, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [11] <http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope/>
- [12] Hošek, J., Úvod do nanotechnologie, nakladatelství ČVUT, Praha 2010.
- [13] Opatrný T., Vyšín I., Richterek L., Říha J., Základy moderní fyziky, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [14] Halliday D., Resnick R., Walker J., Fyzika, Moderní Fyzika, Nakladatelství VUTIUM, Brno, 2000.
- [15] Filipponi L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 7 – Fabrication Methods, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [16] Filipponi L., Sutherland D.; NANOYOU Teachers Training Kit In Nanoscience and Nanotechnologies, Module 1, Chapter 5 – Overview of Nanomaterial, iNano, Aarhus University, Denmark, 2010, dostupné na www.nanoyou.eu
- [17] The Project on Emerging Nanotechnologies (2013), Consumer Products Inventory, převzato (24.2.2014) z <http://www.nanotechproject.org/cpi>
- [18] Filipová Z., Kukutschová J., Mašláň M., Rizika nanomateriálů, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
- [19] Topinka J., Je nutné studovat možná rizika nanomateriálů pro lidské zdraví?, Vesmír 90, duben 2011, dostupné na <http://www.vesmir.cz>

Mgr. Lucie Kolářová

Úvod do nanovědy a nanotechnologií

Výkonný redaktor prof. RNDr. Zdeněk Dvořák, DrSc.
Odpovědná redaktorka Mgr. Jana Kopečková
Technická redakce doc. RNDr. Oldřich Lepil, CSc.
Grafické zpracování obálky Jiří Jurečka

Vydala a vytiskla Univerzita Palackého v Olomouci,
Křížkovského 8, 771 47 Olomouc
www.vydavatelstvi.upol.cz
www.e-shop.upol.cz
vup@upol.cz

1. vydání

Olomouc 2014

Ediční řada – Studijní opora

ISBN 978-80-244-4179-5

Neprodejná publikace

VUP 2014/540