

-PI-2011/documents/SOST\_2011\_DWH\_Workshop\_Final\_Report.pdf, dostęp: 04.03.2016.

[22] Markowski A. S. (red), Materiały Seminarium nt. „Identyfikacja i ocena zagrożeń chemicznych”, Politechnika Łódzka, CSzOŚ, Świecie 1993.

[23] Markowski A. S., (red.), Zarządzanie ryzykiem w przemyśle chemicznym i procesowym, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.

[24] Borysiewicz M., 2003, Zapobieganie poważnym awariom w przemyśle chemicznym, *Przem. Chem.*, 82(1), 5-8.

[25] Rak J., Babiarski B., Tchórzewska-Cieślak B., Studziński A., 2005, O podstawowych uwarunkowaniach analiz i ocen ryzyka, *Gaz, Woda Techn. Sanit.*, 11, 42-45.

[26] Myszyńska K., 2015, Emisje amoniaku i innych związków

azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski, *Eliksir*, 1, 17-20.

[27] Dobrosz D., Znamy przyczyny katastrofy ekologicznej w Zatoce Meksykańskiej

<http://paliwa.inzynieria.com/cat/19/art/25489/znamy-przyczyny-katastrofy-ekologicznej-w-zatoce-meksykanskiej#ixzz41uS2W2IA>, dostęp: 14.02.2016.

[28] Kujawski E. B., Kido Soule M. C., Valentine D. L., Boysen A. K., Longnecker K., Redmond M. C., 2011, Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill. *Environ. Sci. Technol.*, 45(4), 1298-1306.

[29] Smith P., Kincannon H., Lehnert R., Wang Q., Larrañaga M., 2013, Human error analysis of the macondo well blowout. *Proc. Safety Progr.*, 32(2), 217-221.

**Bolesław Szadkowski, Martyna Pingot**

bolekszadkowski92@gmail.com

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

## Nanorurki węglowe – materiał przyszłości

### Budowa nanorurek węglowych

Nanometrycznej wielkości rurki węglowe, niewidoczne gołym okiem mają zdaniem naukowców zmienić nasz świat w taki sam sposób, jak zmieniły go komputery, internet, lasery, czy też inne wynalazki i odkrycia naukowe. Od roku 1991 historia odkrycia i badań nanorurek węglowych trwale wpisana jest w najnowszą historię nauki na świecie, a za odkrywców uznaje się naukowców z laboratorium NEC w Japonii (Prof. Sumio Iijima).

Nanorurki węglowe jako jedna z odmian alotropowych węgla są materiałami, które swoją budową przypominają walec. Możemy je zaliczyć do nanonapełniaczy wykazujących strukturę 2D. Średnica nanorurek osiąga wartości od 2 do 20 nm, natomiast sama ich długość może sięgać 2 cm. Nanorurki węglowe zostają utworzone poprzez zwinięcie jednoatomowej płaszczyzny grafitowej, lecz sposób zwijania płaszczyzn nie jest jednakowy dla każdej nanostruktury. Nanorurki różnią się między sobą długością, średnicą, a także kątem skrętności. Wyróżnia się następujące rodzaje nanorurek węglowych [1-5]:

- jednowarstwowe,
- wielowarstwowe,
- nanocewki,
- nanotorusy,
- fuleryty.

Parametrem, który określa sposób, w jaki warstwa grafenowa jest owinięta wokół osi nanorurek, jest chiralność. Związki chiralne są optycznie czynne, co oznacza, że mogą one skręcać w lewo lub w prawo światło spolaryzowane, które rozchodzi się wzdłuż osi. Chiralność opisywana jest przez takie czynniki, jak: wskaźniki chiralności (oznaczają współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenowej), wektor chiralny (opisany przez wskaźniki chiralności), kąt chiralny (kąt zawarty pomiędzy osią symetrii a wektorem chiralnym) [6]. W zależności od wielkości kąta chiralnego mamy do czynienia z różnymi strukturami nanorurek:

- struktura fotelowa ( $\theta = 30^\circ$  – struktura ta jest optycznie nieczynna)
- struktura zygzak ( $\theta = 0^\circ$  – struktura nie jest chiralna, nanorurki zachowują się jak metale)
- struktura skrętna ( $0 < \theta < 30^\circ$  – nanorurki są chiralne).

### Otrzymywanie nanorurek

Otrzymywanie nanorurek węglowych opiera się na powolnej kondensacji gorących par atomów węgla. Podczas łączenia się poszczególnych atomów węgla utworzone płaskie konfiguracje są niestabilne, co związane jest z wysoką energią nienasyconych wiązań na brzegach płaszczyzn. Prowadzi to do utworzenia struktury zamkniętej typu fulerenów bądź nanorurek, ponieważ zmniejsza się w taki sposób



energia całego układu. Istnieje kilka metod wytwarzania nanorurek węglowych, a podczas ich produkcji otrzymuje się zazwyczaj mieszaninę różnorodnych struktur takich, jak nanorurki jedno- i wielościennie o różnych konfiguracjach ścianek, nanotorusy, spirale czy fulereny. Do najbardziej popularnych technik wytwarzania nanorurek węglowych zaliczamy:

- metodę elektroflurową
- katalityczną syntezę laserową
- różne typy technik chemicznego osadzania par (CVD).

We wszystkich tych technikach stosuje się różnego rodzaju katalizatory, którymi są zazwyczaj takie metale, jak: Co, Fe, Ni, czy Pt [8-10], związki o charakterze półprzewodnikowym, np.: SiC [11], czy porowate tlenki metali, np.:  $Al_2O_3$  [12]. Podczas otrzymywania tego typu materiału należy zwrócić szczególną uwagę na takie parametry procesu, jak rodzaj źródła węgla, temperatura, czy ciśnienie [13].

## Właściwości

Nanorurki węglowe odznaczają się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, a także elektrycznymi. Wykazują bardzo dużą wartość modułu Younga rzędu  $10^{12}$  Pa, dzięki czemu ich deformacje są sprężyste, a nanorurki charakteryzują się dobrą wytrzymałością przy rozciąganiu oraz zginaniu. Ich dobre właściwości wynikają głównie z występowania silnych wiązań pomiędzy atomami węgla, które znajdują się w płaszczyźnie grafitowej. Ponadto odznaczają się one dużą powierzchnią właściwą, która w przypadku nanorurek wielościennych osiąga wartości w przedziale 10-20  $m^2/g$ , natomiast jednościennych aż 100-200  $m^2/g$ . Materiały te odznaczają się około 100-krotnie większą wytrzymałością na rozciąganie od stali oraz 1000 razy większą gęstością prądu niż miedź. Charakteryzują się również dużą elastycznością oraz sprężystością, dzięki czemu możliwe jest ich skręcanie, czy też zginanie. Dzięki tej możliwości zdeformowana nanorurka odznacza się innymi właściwościami elektrycznymi, co spowodowane jest zmienioną chiralnością. W zależności od wartości ich średnicy oraz stopnia skręcania mogą pełnić rolę przewodników lub półprzewodników, dlatego też wartości tych parametrów są niezwykle ważne. Oprócz tych właściwości nanorurki charakteryzują się również bardzo dobrą odpornością na działanie podwyższonej temperatury sięgającej nawet 2800°C. Są bardzo dobrymi przewodnikami ciepła. Mogą wykazywać nadprzewodnictwo poniżej temperatury -253°C ze względu na silne wiązania C-C grafenu. Ze względu na dobre przewodnictwo cieplne nanorurki węglowe mogą znacznie poprawiać właściwości termiczne kompozytów

polimerowych, w których są dyspergowane. Nanorurki węglowe wykazują również silne właściwości absorpcyjne, co związane jest głównie z ich lekkością, wysoką elastycznością oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Mogą być wykorzystywane zarówno jako absorbenty gazów, powietrza, jak i do filtrowania wody. Nanorurki węglowe możemy zaliczyć do diamagnetyków [6]. Podatność diamagnetyczna tych materiałów rośnie wraz ze spadkiem temperatury [1]. Jednakże właściwości magnetyczne nanorurek węglowych mogą być modyfikowane poprzez wprowadzenie do wolnych sfer innych cząsteczek o odmiennych właściwościach magnetycznych. Nanorurki węglowe wykazują również dobre właściwości chemiczne. Są one bowiem bardzo odporne na działanie różnorodnych chemikaliów [1,6,7,14,15].

## Zastosowanie

Ze względu na ich wyjątkowe właściwości chemiczne, mechaniczne, elektryczne, a także magnetyczne nanorurki węglowe znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki i są obiecującym materiałem w celu wykorzystania ich do wielu innowacyjnych rozwiązań. Nanorurki węglowe potencjalnie mogą być wykorzystywane między innymi jako materiały elektrodowe w ogniwach elektrochemicznych nowej generacji czy w technologiach elektronowych w komputerach nowej generacji [7]. Mogą być one korzystnie wykorzystywane w ochronie środowiska ze względu na ich zdolność do usuwania dioksyn, które obecne są w odpadach chemicznych, medycznych, czy komunalnych [7]. Inny obszarem zastosowań nanorurek węglowych może być medycyna. Przy użyciu nanorurek węglowych można będzie kontrolować reakcje organizmu ludzkiego na różnego rodzaju bodźce zewnętrzne, a także pobudzać pracę mięśnia sercowego, dzięki czemu materiał ten może przyczynić się do uratowania nie jednego ludzkiego życia. Ponadto jednościenne nanorurki, które wypełnione są odpowiednimi cieczami, stosowane są jako dozowniki leków [6]. Nanorurki węglowe stosuje się coraz częściej również jako napełniacze kompozytów polimerowych. Wpływ na to mają przede wszystkim ich dobre właściwości mechaniczne, mała gęstość, a także dobre przewodnictwo cieplne. Wprowadzenie nanorurek węglowych do kompozytu polimerowego powoduje znaczną poprawę jego właściwości. Kompozyty takie charakteryzują się poprawionymi właściwościami mechanicznymi, wysoką przewodnością elektryczną oraz odpornością na różnego rodzaju odkształcenia. Ciekawym wykorzystaniem nanorurek węglowych może być zastosowanie ich jako „nanokontenerów”. Liczne wolne pre-



strzenie umożliwiają wypełnianie nanorurek węglowych różnymi związkami chemicznymi. Z tym natomiast wiąże się możliwość wykorzystania ich w technice kosmicznej, ponieważ 1 gram nanorurek węglowych umożliwia zmagazynowanie aż 20 dm<sup>3</sup> wodoru. Najważniejszym i zarazem badanym na największą skalę zastosowaniem nanorurek węglowych jest jednak wykorzystanie ich w elektronice. W komputerach nowej generacji mogą spełniać bardzo ważną rolę pamięci magnetycznej, co przyczyni się do znacznie większej szybkości przetwarzania i zapisywania danych niż w przypadku wykorzystania ostrzy krzemowych. Ponadto stosując nanorurki węglowe jesteśmy w stanie skonstruować płaskościenny wyświetlacz, w którym materiał ten wypiera molibdenowe końcówki. Taki wyświetlacz jest w stanie zastąpić ciekłokrystaliczne oraz plazmowe ekrany, co związane będzie z uzyskaniem obrazu o około tysiąc razy lepszej rozdzielczości. Ze względu na obecność mikro- i makroporów możemy je również wykorzystywać do produkcji superkondensatorów. Stwierdzono, iż w nanorurkach węglowych występuje zjawisko tzw. blokady kulombowskiej [16,17]. Oddziaływanie odpychające, które występuje pomiędzy elektronami uniemożliwia dostarczenie do nanorurki więcej niż jednego dodatkowego elektronu w tej samej chwili. Dzięki temu efektowi istnieje możliwość skonstruowania tranzystorów jednoelektrodowych, które charakteryzują się bardzo wysoką czułością. Z powodzeniem zbudowano już tranzystor z nanorurki węglowej działający w temperaturze pokojowej, w którym to jeden elektron powoduje przejście w stan przewodzenia. Sprzyja to znacznemu zmniejszeniu wypromieniowanego ciepła, co natomiast umożliwia skonstruowanie w przyszłości procesorów znacznie szybszych niż obecne. Innymi przykładami szerokiego wykorzystania nanorurek węglowych w elektronice są między innymi: mikrokatody, hiperłącza złożone z dwóch połączonych nanorurek, urządzenia oświetlające, czy oporniki kwantowe [2,5,6,15,18-22].

## Podsumowanie

Podsumowując, można dojść do wniosku, że unikalna struktura oraz topologia nanorurek węglowych, a także ich wymiary i niezwykle właściwości sprawiają, iż mamy do czynienia ze wspaniałym materiałem zbudowanym wyłącznie z atomów węgla. Możemy je uznać jako jeden z najdoskonalszych materiałów, jakie udało się otrzymać do dnia dzisiejszego. Niezwykłe właściwości fizyczne nanorurek stwarzają wiele możliwości ich zastosowania, przy czym niektóre z nich stanowią rozszerzenie tradycyjnych zastosowań, a pozostałe są zupełnie nowe i bazują

na innowacyjnych elektrycznych oraz mechanicznych właściwościach nanorurek węglowych. Istotną zaletą jest również ich uniwersalność oraz możliwość przewidywania ich właściwości na podstawie dobrze zdefiniowanej idealnej sieci krystalicznej. Nanorurki węglowe ze względu na swoje niezwykle właściwości oraz ogromny obszar zastosowań są bardzo cennym materiałem, któremu przeznaczone jest być „gwiazdą” przyszłej technologii.

## Literatura

- [1] Iijima S., 2002, Carbon nanotubes: past, present, and future, *Physica B*, 323, 3.
- [2] Rabek J., *Polimer*, PWN, Warszawa 2013.
- [3] [http://grafit.mech.pw.edu.pl/~sloma/open/NIN\\_elka\\_110603\\_final.pdf](http://grafit.mech.pw.edu.pl/~sloma/open/NIN_elka_110603_final.pdf). (08.03.16).
- [4] Rabek J., *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2013.
- [5] Kaushik B., Kumar Majumader, Kumar M., *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects*, Springer, India, New Delhi 2015.
- [6] Przygocki W., Włochowicz A., *Fulereńy i nanorurki – Właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [7] Huczko A., *Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Wydawnictwo BEL, Warszawa 2004.
- [8] Lee T. Y., Han J. H., Choi S. H., Yoo J. B., Park C. Y., Jung T., Kim J. M., 2003, Effects of source gases on the growth of carbon nanotubes, *Diamond and related materials*, 12(3), 851-855.
- [9] Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F., Yu J., Huang Q. F., Li W. Z., 2001, Y-junction carbon nanotubes grown by in situ evaporated copper catalyst, *Chemical Physics Letters*, 333(1), 23-28.
- [10] Tans S. J., Verschueren A. R., Dekker C., 1998, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 393(6680), 49-52.
- [11] Jarillo-Herrero P., Sapmaz S., Dekker C., Kouwenhoven L. P., van der Zant H. S., 2004, Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot., *Nature*, 429(6990), 389-392.
- [12] Takagi D., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., Homma Y., 2007, Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles, *Nano letters*, 7(8), 2272-2275.
- [13] Bachmatiuk A., Borowiak-Palen E., Rummeli M. H., Kramberger C., Hübers H. W., Gemming T., Kalenczuk R. J., 2007, Facilitating the CVD synthesis of seamless double-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology*, 18(27), 275610.
- [14] Borowiak-Palen E., Mendoza E., Bachmatiuk A., Rummeli M. H., Gemming T., Nogues J., Silva S. R. P., 2006, Iron filled single-wall carbon nanotubes—a novel ferromagnetic medium, *Chemical physics letters*, 421(1), 129-133.
- [15] Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Carbon Nanotubes – Advanced Topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin 2008.
- [16] Yoshikawa N., Asari T., Kishi N., Hayashi S., Sugai T., Shinohara H., 2008, An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition, *Nanotechnology*, 19(24), 245607.

[17] Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., 2006, Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles, *Nano Letters*, 6(12), 2642.

[18] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., 1995, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical physics letters*, 243(1), 49-54.

[19] Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K., 1998, Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(3B), 398-399.

[20] Dillon A. C., Jones K. M., 1997, TA; Bekkedahl, CH Kiang, DS Bethune, MJ Hehen, *Nature*, 386-377.

[21] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L., 1999, High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science*, 285(5424), 91-93.

[22] Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus, M. S., 1999, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, 286(5442), 1127-1129.

**Joanna Katarzyńska**

joanna.katarzynska@p.lodz.pl

*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

## Antywitaminy – wrogowie czy przyjaciele?

### Historia witamin – źródło inspiracji dla antywitamin

Witaminy to związki organiczne, uczestniczące w przemianach metabolicznych białek, węglowodanów i tłuszczów, konieczne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Dla zdrowia człowieka niezbędne są niewielkie ilości witamin (maksymalnie do 100 mg dziennie), które z reguły muszą być dostarczane wraz z pokarmem, ponieważ tylko nieliczne są syntezowane w ustroju (A, D), bądź przez bakterie jelitowe (grupa B, K).

Od odkrycia witamin minęło 100 lat, w tym czasie ustalono ich budowę chemiczną oraz poznano funkcję biologiczną. Pionierem badań nad witaminami był holenderski lekarz Eijkman, który w 1897 r. udowodnił zbawienne działanie otrąb ryżowych dla ludzi i zwierząt karmionych polerowanym ryżem, czyli ziarnem pozbawionym osłonek. Taki sposób odżywiania był charakterystyczny dla biednej ludności zamieszkującej tereny Azji, przyczyniając się do zwiększonej zapadalności na beri-beri – chorobę cechującą się zaburzeniami układu krążenia i obrzękami obwodowymi, w tym także obrzękiem płuc. Eijkman zaobserwował, że otręby ryżowe zawierają substancję przeciwdziałającą beri-beri. Za swoje odkrycie otrzymał w 1929 r. Nagrodę Nobla [1]. Badania nad przyczynami choroby beri-beri prowadził też polski biochemik Kazimierz Funk, który zdołał wyodrębnić z otrąb ryżowych ten nieznaną składnik, znoszący chorobotwórcze objawy, nazywając go witaminą (od łac. *vita* – życie i *amina* – związek posiadający grupę aminową), co w wolnym tłumaczeniu daje nazwę „amina życia”. Ostatecznie, strukturę związku wyizolowanego z otrąb, określanego pierwotnie

jako aneuryna, ustalił w 1936 r. Williams, który opracował też sposób jego otrzymywania oraz nadał mu nową nazwę tiamina (witamina B<sub>1</sub>).

Obecnie wiadomo, że nie wszystkie znane witaminy posiadają funkcję aminową, jednak zaproponowana przez Funka nazwa „witamina” dla substancji zawartych w pożywieniu, niezbędnych w niewielkich ilościach dla zdrowia ludzi i zwierząt, utrzymała się z powodów historycznych. Odkrycie witaminy B<sub>1</sub> stało się bowiem bodźcem do dalszych poszukiwań innych czynników, których brak w diecie był przyczyną takich schorzeń, jak znany już Hipokratesowi szkorbut (witamina C), krzywica (witamina D), kurza ślepotą (witamina A), krwawienia i krwotoki (witamina K), czy pewne typy niedokrwistości (witamina B<sub>9</sub>, B<sub>12</sub>).

Biologiczna funkcja witamin nierozzerwalnie związana jest z ich specyficzną rolą jako koenzymów (głównie witaminy grupy B) lub biosyntetycznych prekursorów dla kofaktorów enzymów. Należy przy tym podkreślić, że witaminy nie są ani źródłem energii, ani materiałem budulcowym. Poza tym nazwa konkretnej „witaminy” nie jest już odnoszona do pojedynczego związku, ale często do grupy pokrewnych struktur, które charakteryzują się podobnym efektem metabolicznym na poziomie komórkowym (np. witamina B<sub>12</sub> występuje w 6 różnych postaciach, C i D – w czterech formach, zaś witamina E – nawet w dwunastu). Ze względu na ogromną różnorodność strukturalną podział witamin dokonywany jest jedynie w oparciu o ich właściwości fizykochemiczne na: witaminy rozpuszczalne w tłuszczach (A, D, E, K, Q-10) oraz rozpuszczalne w wodzie (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>9</sub>, B<sub>12</sub>, C, H, PP). O ile witaminy rozpuszczalne w tłuszczach mogą być magazynowane w wątrobie, o tyle witaminy

