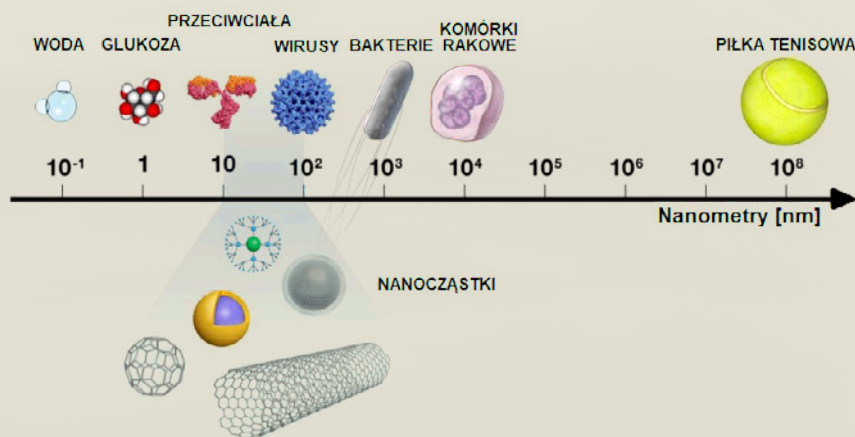


Nanotechnologia to dynamicznie rozwijająca się dyscyplina współczesnej technologii oraz nauki, która zajmuje się tworzeniem określonych struktur na poziomie nanometrycznym (o wymiarze poniżej 100 nm), czyli poziomie pojedynczych atomów i molekuł (cząstek) oraz towarzyszących im zjawisk (nanooddziaływań). Istotą nanotechnologii jest sterowane tworzenie i stosowanie materiałów, struktur, urządzeń i systemów o nanometrycznych wymiarach.

Nazwa „nanotechnologia” stanowi połączenie słowa „technologia” z greckim przedrostkiem „nano”, odnoszącym się do miliardowej części metra ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) – rys. 1.

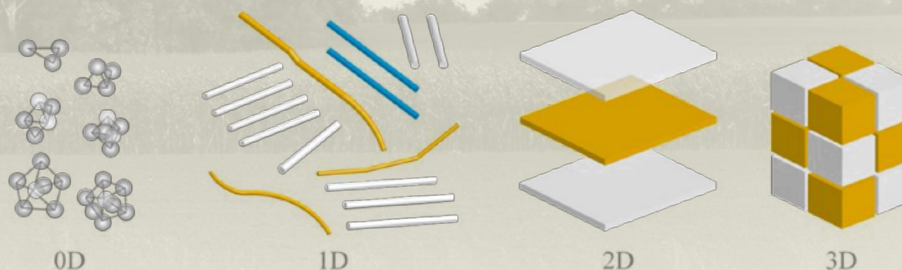


Rys. 1. Nanoskala

Obszarem zainteresowań nanotechnologii są różne nanocząstki, tj. cząstki, włókna, warstwy, itp., mające przynajmniej jeden wymiar mniejszy od 100 nm oraz nanomateriały czyli układy składające się z nanoobjektów. Nanomateriały ze względu na układ przestrzenny (rys. 2) można podzielić na:

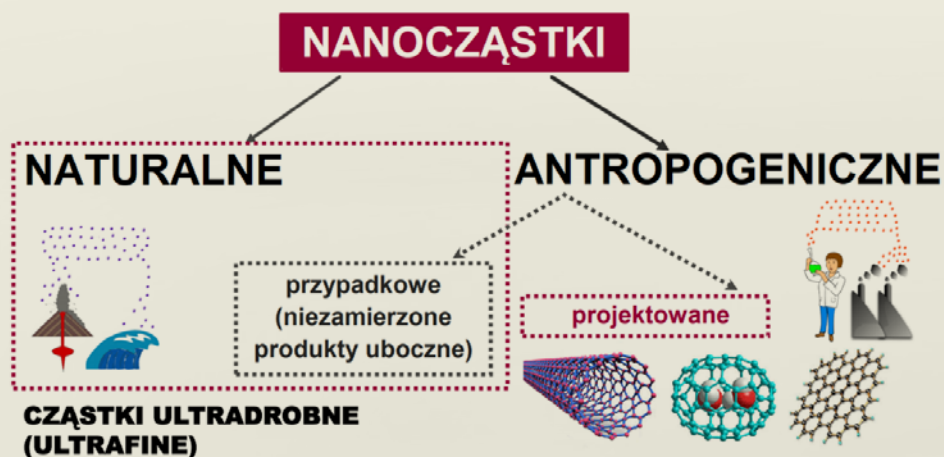
- zerowymiarowe (0D) – rozmiary nanometryczne w trzech kierunkach (kropki kwantowe),
- jednowymiarowe (1D) – rozmiary nanometryczne w dwóch prostopadłych kierunkach (druty, rurki, pręty),
- dwuwymiarowe (2D) – rozmiary nanometryczne w jednym kierunku / płaszczyźnie (nanowarstwy),
- trójwymiarowe (3D) – materiały hetero- i homogeniczne zbudowane z kryształów o rozmiarach nanometrycznych.

Nanomateriał różni się od klasycznego materiału faktem, że poniżej pewnych rozmiarów efekty kwantowe istotnie wpływają na właściwości oraz zachowanie danej cząstki. Innowacyjność nanotechnologii polega na tym, że morfologia i rozmiar poszczególnych elementów struktury może mieć większy wpływ na właściwości materiału (substancji) niż jej skład chemiczny. Nowe właściwości ujawniają się po przekroczeniu krytycznej wielkości ziarna – stopnia rozdrobienia, co nazywane jest efektem nanoskali. Konwersja substancji do nanoskali wiąże się ze zmianą jej właściwości, tj.: wytrzymałość mechaniczna, odporność termiczna, przewodność cieplna, rezystywność, zdolność do gromadzenia ładunku statycznego, antybakteryjność i właściwości biobójcze, aktywność biologiczna, właściwości optyczne, wybuchowość, itp.



Rys. 2. Klasyfikacja wymiarowa (przestrzenna) nanomateriałów

Nanocząstki mogą pochodzić ze źródeł naturalnych (pożary lasów, wybuchy wulkanów, reakcje fotochemiczne w wysokich warstwach atmosfery, materia organiczna i procesy biologiczne) oraz powstawać w efekcie działalności człowieka, jako produkty uboczne (procesy termiczne, obróbka mechaniczna, np. szlifowanie, polerowanie) lub projektowane (opracowane i wytworzone w celach aplikacyjnych, np. fulereny, nanorurki, nanosfery, nanowłókna, itp.).



Rys. 3. Źródła nanocząstek

Nanotechnologia, jako obszar działalności technologiczno-naukowej, obejmuje swoim zakresem:

- wytwarzanie nanomateriałów (właściwa nanotechnologia):
 - metodą top-down (rys. 4a), polegającą na generowaniu nanostruktury w obiektach makroskopowych (z wykorzystaniem różnorodnych metod obróbki materiałów, takich jak mielenie i przesiewanie, osadzanie cienkich warstw, trawienie chemiczne, naświetlanie promieniowaniem wysokoenergetycznym, itp.),
 - metodą bottom-up (rys. 4b), bazującą na łączeniu atomów lub cząsteczek w nanoobiekty, zwykle w wyniku ich samoorganizacji,
- modyfikacje materiałowe przez domieszki nanomodifikatorów (nanomodyfikacja),
- nanomonitorowanie rozmieszczenia modyfikatora w strukturze kompozytu (nanomonitoring),
- modyfikacje powierzchni (nanomodyfikacja),
- rozpoznawanie i opis nanostruktur,
- badanie właściwości materiałów na poziomie nanostruktury.

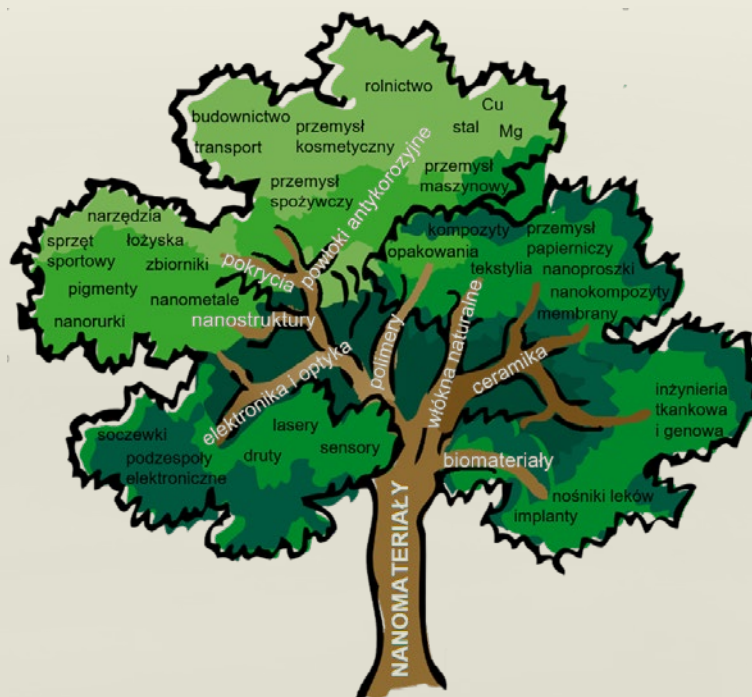


Rys. 4. Schemat syntezy nanocząstek a) metoda „top-down” b) metoda „bottom-up”

Nanotechnologia obejmuje badania właściwości nanoobjektów i ich złożonych układów oraz zjawisk w nich występujących, a także ich projektowanie, wytwarzanie i wykorzystanie praktyczne, zarówno w urządzeniach i procesach przemysłowych, jak i w produktach powszechnego użytku. Nanotechnologia jest uważana za rozwojową dziedzinę działalności człowieka, która umożliwi udoskonalanie już istniejących produktów, urządzeń i rozwiązań technologicznych, oraz tworzenie nowych, charakteryzujących się zupełnie nowymi właściwościami i możliwościami aplikacyjnymi. W ostatnich latach zauważalny jest ogromny postęp w dziedzinie nanotechnologii, jest obecna praktycznie we wszystkich obszarach działalności człowieka (rys. 5), a jej produkty są wytwarzane i stosowane w wielu bardzo zróżnicowanych sekcjach gospodarki, tj.: elektronika, budownictwo, biomedycyna, przemysł włókienniczy, motoryzacyjny, spożywczy, energetyczny, farmaceutyczny, chemiczny, kosmetyczny i in.

Do najczęściej stosowanych nanocząstek należą:

- nanometale (nanosrebro, nanozłoto, nanomiedź, nanoplatyna, nanopallad),
- nanostruktury węglowe: grafen, nanorurki, fulereny,
- ditlenek tytanu (TiO_2),
- ditlenek krzemionki,
- ditlenek cyrkonu.



Rys. 5. Obszary zastosowań nanotechnologii

Budownictwo jest klasyfikowane w pierwszej dziesiątce potencjalnych beneficjentów rozwoju nanotechnologii w najbliższym czasie (według opinii sformułowanej przez międzynarodowy panel zorganizowany w 2005 roku na Uniwersytecie w Toronto). Przełożenie teoretycznych osiągnięć nanotechnologii na praktyczne wdrożenia w obszarze budownictwa jest jednak ograniczone. W odniesieniu do budownictwa, nanotechnologia może być realizowana przez nowoczesne materiały budowlane, w szczególności przez rozwój technologii betonu.

Można twierdzić, że nanotechnologia jest obecna w technologii betonu, ponieważ beton zawiera nanocząsteczki jako składniki, w tym cząstki nano-wody i pory powietrzne. W praktyce zastosowanie nanotechnologii powinno pozwolić na kontrolowanie ilości i lokalizacji (rozmyślenia) nanoskładników w betonie stwardniałym. Wymaga to jednak opracowania chemicznych lub mechanicznych narzędzi do kontrolowania porów w nano-skali i rozmieszczenia produktów hydratacji krzemianów wapniowych.

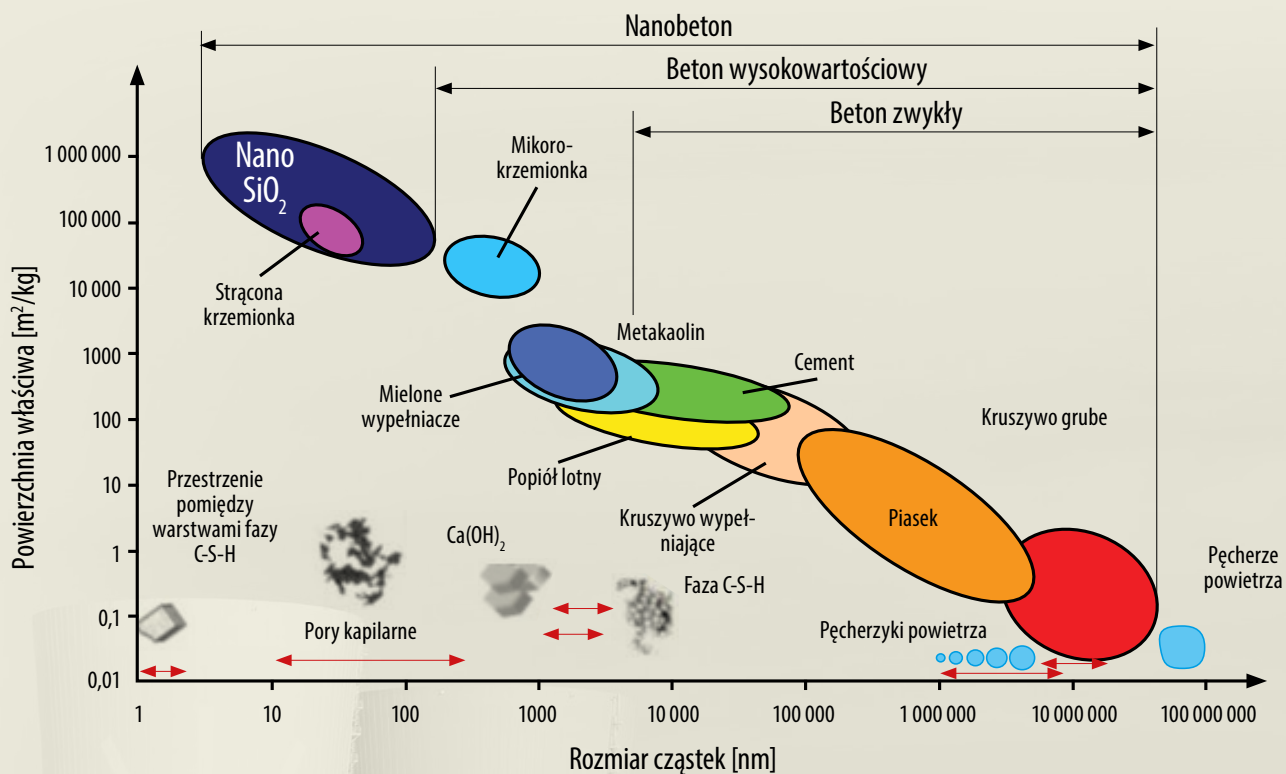
Beton modyfikowany nanocząstkami określany jest mianem nanobetonu. Definiowany jest jako beton wykonany z cementu (spoiwa) o ziarnach mniejszych niż 500 nm. Obecnie stosowane cementy charakteryzują się rozmiarem cząstek od kilku nanometrów do ok. 100 mikrometrów. W przypadku tzw. mikro-cementu średnia wielkość cząstek jest ograniczona do ok. 5 μm . Rozwój nanobetonu uwarunkowany jest dalszą redukcją rozmiaru cząstek cementu – produkcją nano-cementu.

Do najczęściej stosowanych nanoproductów w technologii betonu należą: nanokrzemionka, nanometryczny dwutlenek tytanu TiO_2 , nowa (nanometryczna) generacja superplastyfikatorów. Dużo prac badawczych prowadzi się w zakresie stosowania w kompozytach cementowych nanomateriałów węglowych, głównie nanorurek i grafenu.

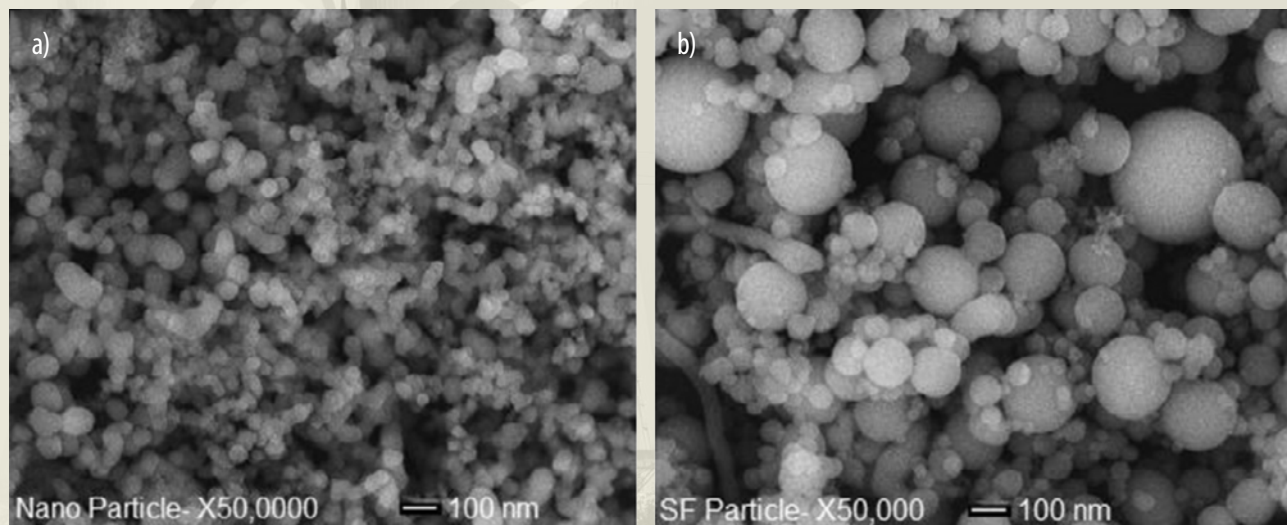
Rozwój technologii betonu na przestrzeni ostatnich lat prowadzony był głównie na drodze interwencji na coraz subtelniejszym poziomie organizacji materii (rys. 6). Stosowanie nanokrzemionki w składzie betonu jest kolejnym krokiem milowym rozwoju. Poszczególne etapy rozwoju polegały na ograniczeniu wielkości ziaren stosowanych składników, np. średnica ziarna zmielonego piasku wynosi ok. 40 000 nm, pyłu krzemionkowego (mikrokrzemionki) – 200 nm; krzemionki strąceniowej ok. 50 nm, natomiast nanokrzemionki ok. 5÷10 nm. Właściwości fizyczne nanokrzemionki podano w tabeli 1, z kolei na rys. 7 przedstawiono porównanie wielkości ziaren nanokrzemionki i pyłu krzemionkowego (stosowanego jako dodatek typu II do betonu).

Tabela 1. Właściwości fizyczne nanokrzemionki

Rozmiar ziaren	Gęstość objętościowa	Gęstość właściwa	Powierzchnia właściwa	Czystość
15÷80 nm	63÷100 kg/m ³	2,2÷2,6 g/cm ³	160÷ 640×10 ³ m ² /kg	>99%

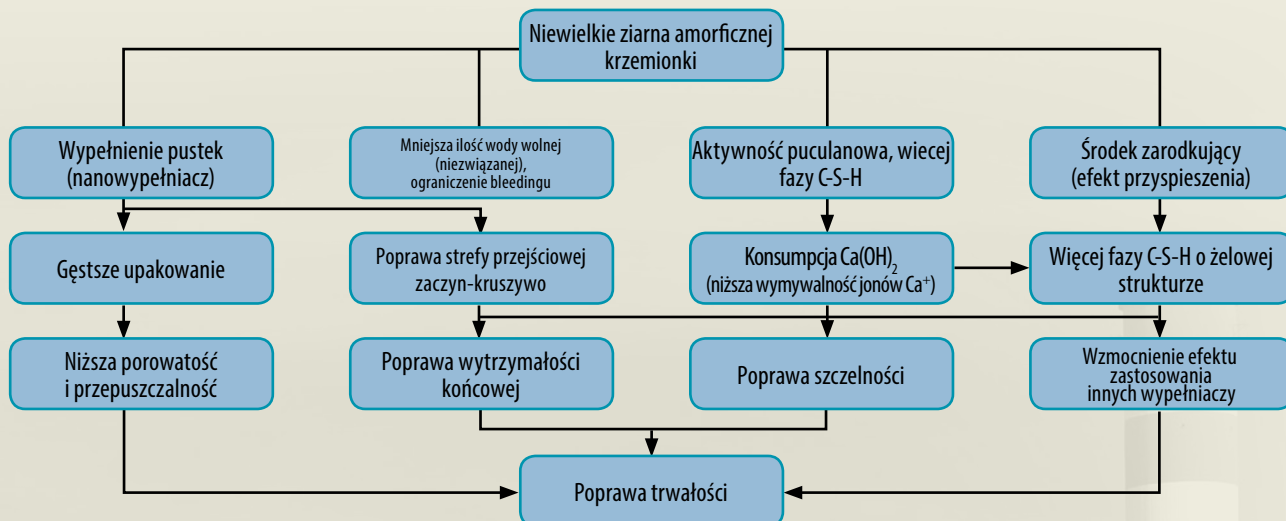


Rys. 6. Modyfikacja składu betonu dodatkami

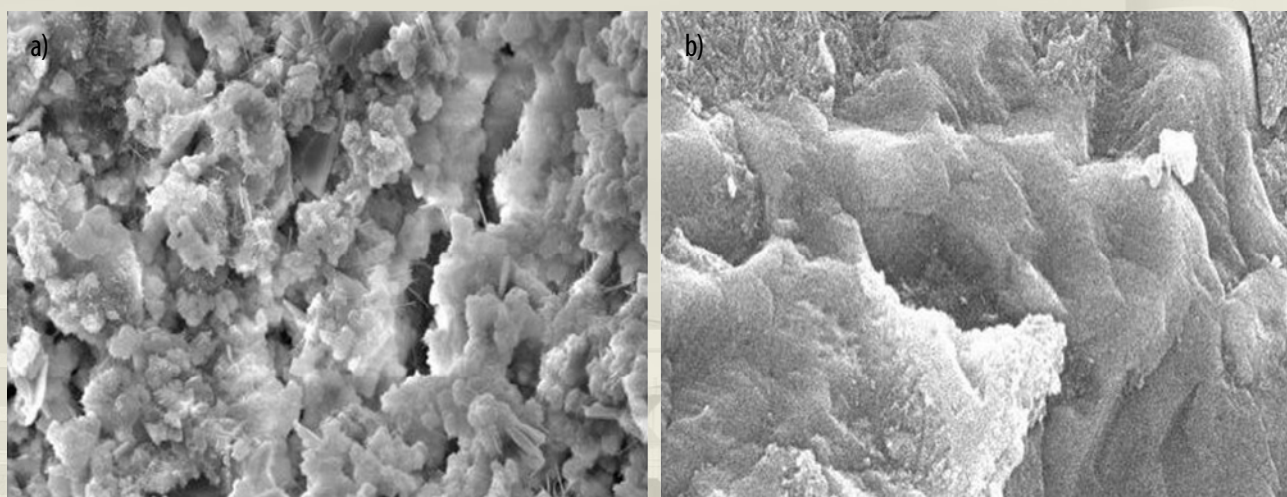


Rys. 7. Rozmiar ziaren nanokrzemionki (a) i pyłu krzemionkowego (b)

Poprawa właściwości betonu, szczególnie wczesnej wytrzymałości mechanicznej, w wyniku zastosowania nanokrzemionki, została udowodniona w skali laboratoryjnej i potwierdzona w skali przemysłowej (rys. 8). Nanokrzemionka, ze względu na rozmiar ziaren i wysoką aktywność pucolanową, może wypełniać pory powietrzne w stwardniałym zaczynie cementowym oraz w strefie kontaktowej na styku zaczyn-kruszywo, powodując efektywne uszczelnienie struktury betonu na poziomie nanometrycznym (rys. 9). W efekcie możliwe jest wyeliminowanie tzw. efektu ściany, czyli zwiększonej porowatości strefy przejściowej. Dodatkowo obserwowany jest wzrost wytrzymałości mechanicznej betonu już w okresie pierwszych dni dojrzewania (czego nie zaobserwowano w przypadku zastosowania mikrokrzemionki) oraz, co jeszcze istotniejsze, poprawa właściwości trwałościowych betonu.

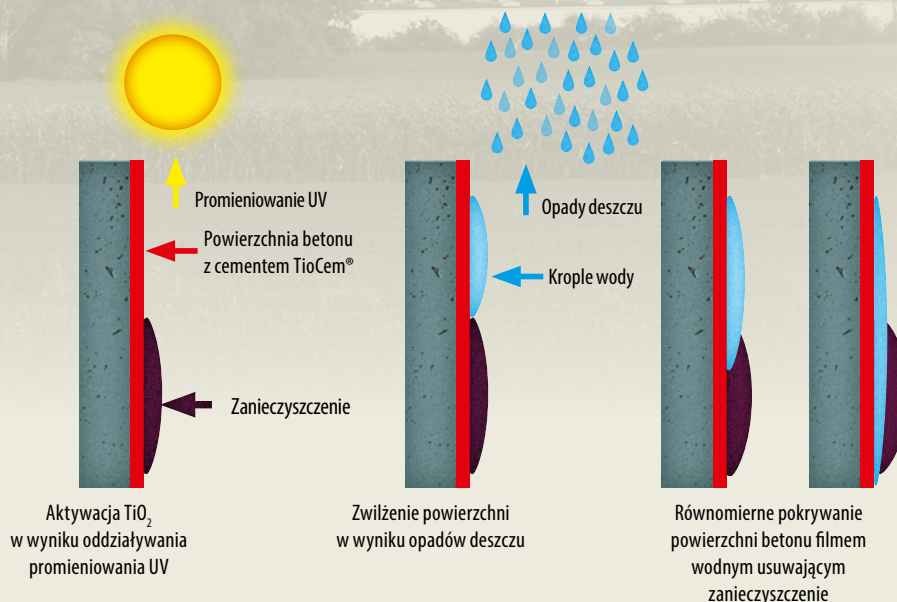


Rys. 8. Możliwy wpływ amorficznej krzemionki na właściwości betonu

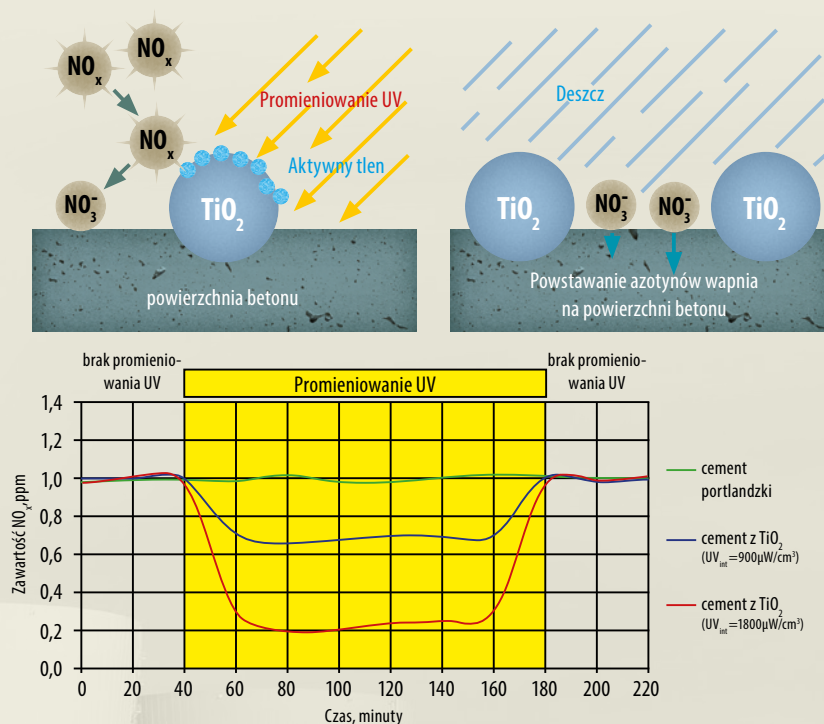


Rys. 9. Struktura betonu a) bez nanokrzemionki, b) z dodatkiem 5% nanokrzemionki

Ważnym krokiem w kierunku praktycznego wdrożenia nanotechnologii jest produkcja cementu zawierającego nanometryczny dwutlenek tytanu TiO_2 . Zastosowanie cementu z TiO_2 w betonie niesie za sobą wiele korzyści, tzn. pozwala na samooczyszczanie betonowych powierzchni obiektów i konstrukcji budowlanych (rys. 10) oraz usuwanie szkodliwych związków (NO_x) z powietrza (rys. 11).



Rys. 10. Samooczyszczanie powierzchni betonu w wyniku superhydrofilowych właściwości nanometrycznego dwutlenku tytanu TiO_2

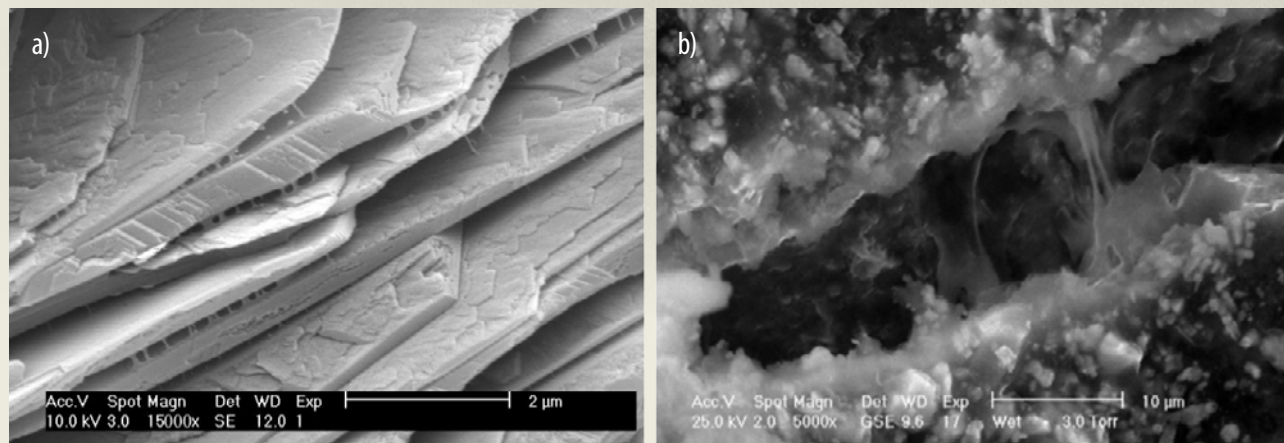


Rys. 11. Redukcja zawartości tlenków azotu NO_x w powietrzu a) idea działania redukcyjnego, b) efektywność redukcji NO_x w zależności od rodzaju cementu i intensywności promieniowania

Jest to efektem fotokatalitycznych właściwości nanometrycznego dwutlenku tytanu, który jako fotokatalizator, ulega aktywacji pod wpływem oddziaływania promieniowania słonecznego UV. Istotnym jest również fakt, że nanometryczny TiO_2 jako fotokatalizator, nie ulega zużyciu podczas zachodzących reakcji. Proces oczyszczania powietrza jest długotrwały i stale odnawialny.

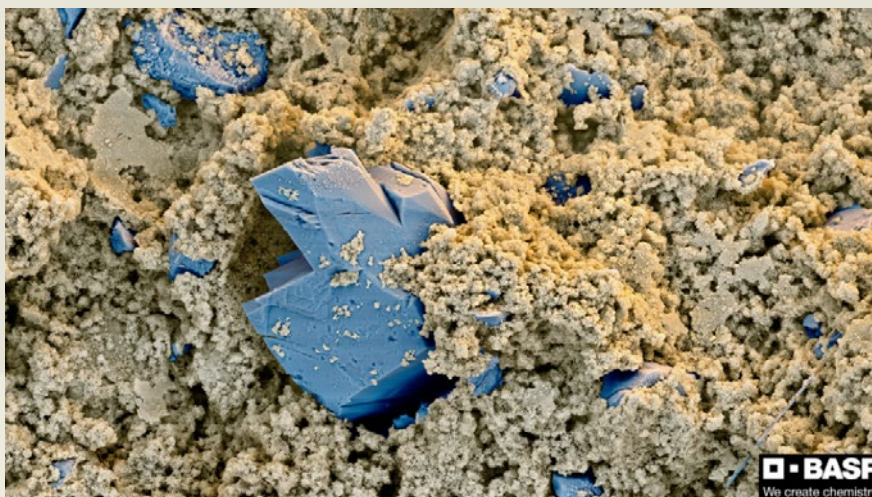
Produktem zaawansowanej nanotechnologii są także nowoczesne polimerowe domieszki do betonu, głównie o działaniu upłynniającym. Budowa łańcuchów polimerowych, a mianowicie długość aktywnych łańcuchów bocznych i częstość ich występowania oraz obecność i rozmieszczenie dodatkowych podstawników funkcyjnych, regulujących szybkość adsorpcji domieszki na ziarnach cementu, jest projektowana i kształtowana w sposób zapewniający maksymalną skuteczność superplastyfikatora. Osiągnięciem nanotechnologii jest też opracowanie domieszek poprawiających spójność mieszanki betonowej i regulujących jej lepkość.

W betonach modyfikowanych polimerami korzystny może być nanomonitoring rozmieszczenia polimeru. Polimer, jeśli wprowadza się go w standardowy sposób, mostkuje potencjalne rysy na poziomie mikrometrycznym. Gdy zastosuje się polimery wodorozcieńczalne, interwencja technologiczna przesuwa się w obszar nano (rys. 12). Następuje mostkowanie heksagonalne kryształów portlandytu, które z wielokrotnia efekt wzrostu wytrzymałości. Wprowadzenie dziesięciokrotnie mniejszej ilości polimeru powoduje pięćdziesięcioprocentowy wzrost wytrzymałości.



Rys. 12. Struktura betonu modyfikowanego polimerem a) film polimerowy między warstwami portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) mostki polimerowe w rysie o rozwarości $11 \mu\text{m}$

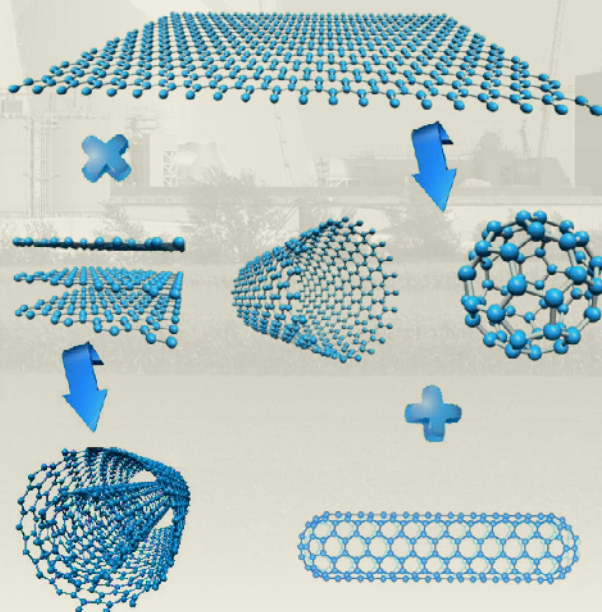
Oddziaływanie w skali nanometrycznej można przypisać także domieszkom przyspieszającym wiązanie i twardnienie betonu opartym na zarodkach fazy C-S-H. Domieszka ma postać koloidalną, niezliczone miliony drobnych kryształów C-S-H o średnicy kilku nanometrów są zawieszone w cieczy. Poprzez oddziaływanie na poziomie nano, bardziej jednorodnie rozprowadzone zarodki krystalizacji mogą być umieszczone w tej samej masie, a przez to sprzyjają szybszemu wzrostowi. Ziarna hydratyzującego cementu mogą „przyczepiać się” do zarodków C-S-H, w efekcie powstające kryształy zagęszczają strukturę i ostatecznie łączą się tworząc zwarty kompozyt (rys. 13).



Rys. 13. Zarodki kryształów fazy C-S-H w nanoskali (powiększenie x960)

W technologii betonu nanorurki stosowane są głównie do wzmacniania zapraw cementowych, betonów (na zasadzie zbrojenia rozproszonego). Mając na uwadze fakt, że wytrzymałość na rozciąganie nanorurek węglowych jest dwa rzędy większa, a moduł Younga rząd większy niż dla stali zbrojeniowej, można przypuszczać, że zbrojenie za pomocą nanorurek może być przełomem w technologii betonu.

Nanorurki są to najczęściej cylindrycznie zwinięte płaszczyzny grafenowe o średnicy od 1nm do 20nm i długości sięgającej nawet 100nm. Charakteryzują się dużą różnorodnością budowy, gdyż warstwę grafenu można zwinąć na wiele sposobów, tworząc różne struktury i kształty. Nanorurki mogą przybrać formę otwartą lub zamkniętą, jedno- lub wielowarstwową. Schemat budowy nanorurek przedstawia rys. 14.



Rys. 14. Schemat otrzymywania i budowy nanorurek węglowych

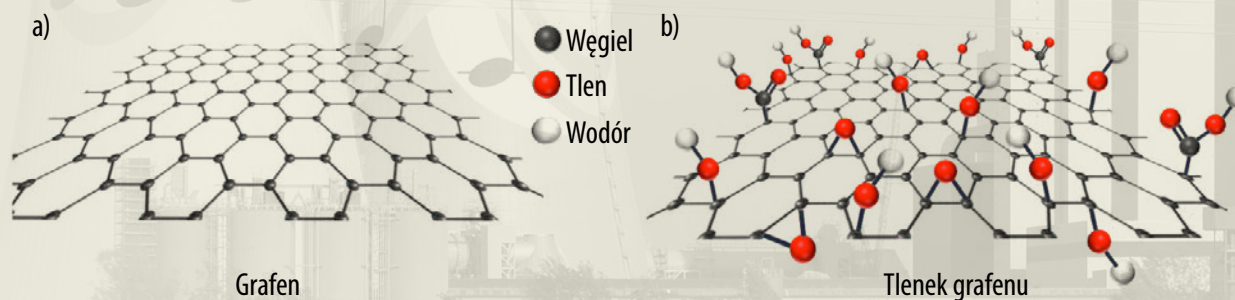
Nanorurki charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i zginanie, dużą powierzchnią właściwą oraz wysokim współczynnikiem przewodzenia ciepła. Są przy tym lżejsze od aluminium, twardsze od diamentu i wytrzymalsze od hartowanej stali. Zestawienie podstawowych właściwości nanorurek węglowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie właściwości nanorurek węglowych

Właściwość	Nanorurki węglowe	Porównanie
Rozmiar	Średnica od 1 nm	Średnica ludzkiego włosa – 100000 nm
Wytrzymałość na rozciąganie	63 GPa	Hartowana stal – 1,3 GPa
Odporność na zginanie	Łatwo odkształcają się (bez uszkodzeń) pod wpływem sił zginających	Metale i włókna węglowe pękają na granicach ziaren
Moduł Younga	>1000 GPa	Stal - 190-210 GPa
Przewodnictwo elektryczne	10^9 A/cm ²	Przewodnik z miedzi topi się przy przepływie prądu o gęstości 10^6 A/cm ²
Odporność na temperaturę	Do 700°C w powietrzu oraz do 2800°C w próżni	Stal żaroodporna do 1200°C
Przewodność cieplna	6000 W/mK	Diament ~ 2000 W/mK
Gęstość	1,33-1,40 g/cm ³	Aluminium – 2,72 g/cm ³

Dzięki swoim właściwościom mechanicznym (wytrzymałość na rozciąganie) nanorurki węglowe oraz siatki grafenowe są nadzieją na uzyskanie betonów ultrawysokowartościowych i trwałych. Prowadzone są liczne prace badawcze mające na celu usystematyzowanie roli nanorurek w technologii betonu. Bariery są czynniki ekonomiczne (koszt) oraz technologiczne - słaba przyczepność do stwardniałego zaczynu cementowego oraz tendencja do aglomerowania (tworzenia skupisk), co prowadzi do nierównomiernego rozprowadzenia nanorurek w kompozycie cementowym. Stąd pomysł modyfikacji betonu opartej na siatkach grafenowych, gdyż jest to materiał tańszy, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, którego metoda wytwarzania jest znacznie mniej skomplikowana, a w odróżnieniu od nanorurek, nie charakteryzuje się agregacją pojedynczych struktur, co eliminuje problem równomiernego rozmieszczenia w kompozycie.

Grafen, opisywany jako pojedyncza, płaska, 2-wymiarowa warstwa węgla o strukturze przypominającej kształtem plaster miodu (rys. 15a). Wytrzymałość na rozciąganie pojedynczej, wolnej od defektów warstwy grafenu szacuje się na ok. 130 GPa przy jednoczesnym odkształceniu wynoszącym 0,25.



Rys. 15. Budowa nanostruktury a) grafenu, b) tlenku grafenu

Tlenek grafenu, jako pochodna grafenu, łączy w sobie jego ponadprzeciętne właściwości mechaniczne z możliwością jednorodnego rozprowadzenia nanomateriału w zaczynie cementowym. Dodatek tlenku grafenu do kompozytu cementowego w ilości 0,01-0,05% w stosunku do masy cementu reguluje mikrostrukturę zaczynu cementowego zmniejszając jego porowatość, przyspiesza proces hydratacji, szczególnie w pierwszym okresie dojrzewania, a także zwiększa wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie nawet o, odpowiednio, 39% i 79%. Według nowszych badań pozytywny wpływ tlenku grafenu na właściwości mechaniczne zaczynu cementowego jest efektem reakcji, jaka zachodzi pomiędzy jonami Ca^{2+} obecnymi w hydratyzującym zaczynie, a grupami $-COOH$ na krawędziach nanopłatków tlenku grafenu. W wyniku tej reakcji tworzy się zwarta, wzmocniona, przestrzenna struktura składająca się z produktów hydratacji cementu i nanopłatków tlenku grafenu.

W najbliższej przyszłości nanotechnologie mają szansę wyznaczyć nowy poziom inżynierii, pozwalający uzyskać rewelacyjne rezultaty w wielu dziedzinach gospodarki, w tym w budownictwie. Rozwój nanotechnologii jest jednak uwarunkowany zaangażowaniem i współpracą specjalistów z wielu dziedzin nauki, techniki i przemysłu.