



Nové možnosti rozvoje vzdělávání na Technické univerzitě v Liberci

Specifický cíl A3:Tvorba nových profesně zaměřených studijních programů

NPO_TUL_MSMT-16598/2022



Předmět: Řízení projektů

Přednáška č. 12: Nanomateriály, tenké vrstvy.

doc. Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.

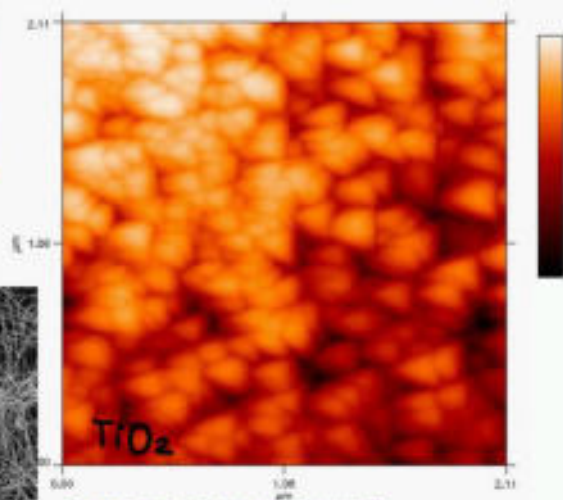
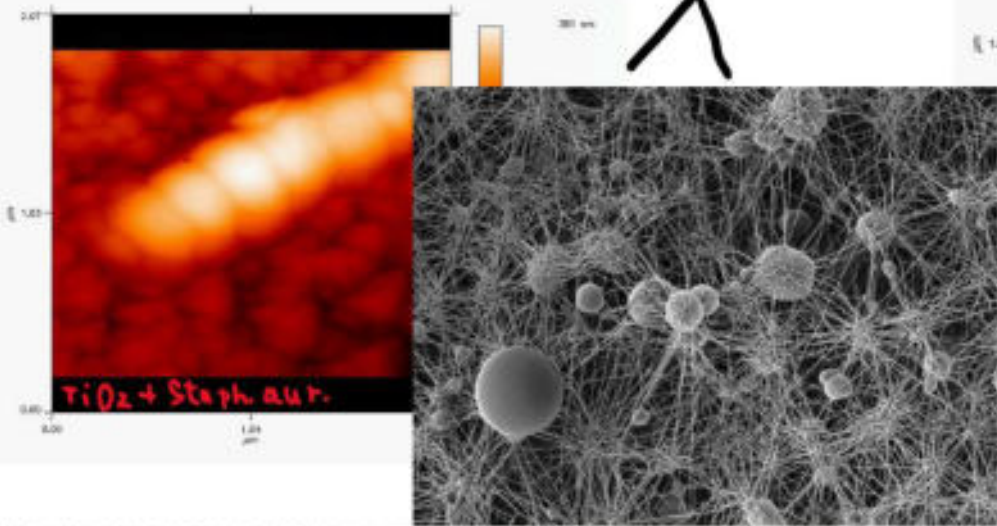
Cíl přednášky

Cílem přednášky je seznámit studenty s nanomateriály a materiály s povrchovými modifikacemi a stručným základem jejich přípravy. Bude se věnovat nanočásticím, tenkým vrstvám i nanovláknům včetně jejich vlastností a využití.

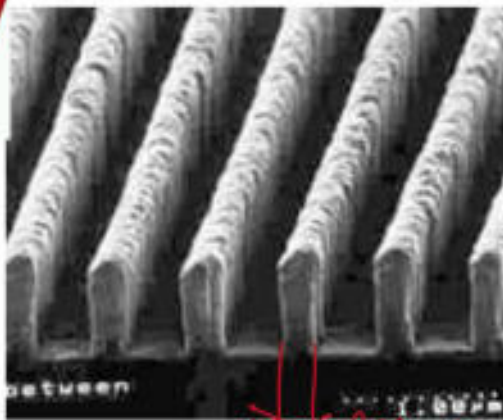
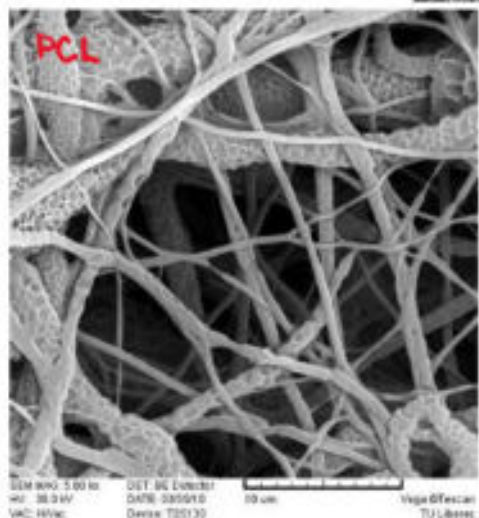
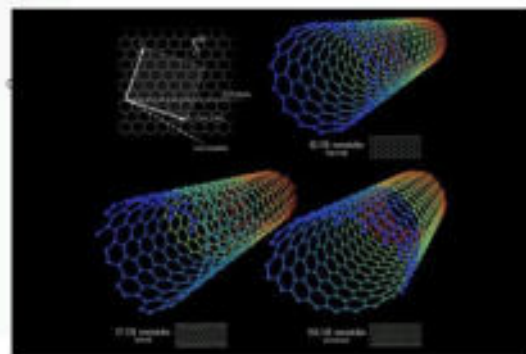
Obsah

1. Co jsou nanomateriály a jejich rozdělení
2. Nanočástice, tenké vrstvy, nanovlákná
3. Rozdělení nanotechnologií
4. Sol-gel
5. Moderní metody depozice tenkých vrstev
6. Modifikace povrchu
7. Fotokatalytické tenké vrstvy
8. Nanovlákná a jejich výroba
9. Rizika nanomateriálů

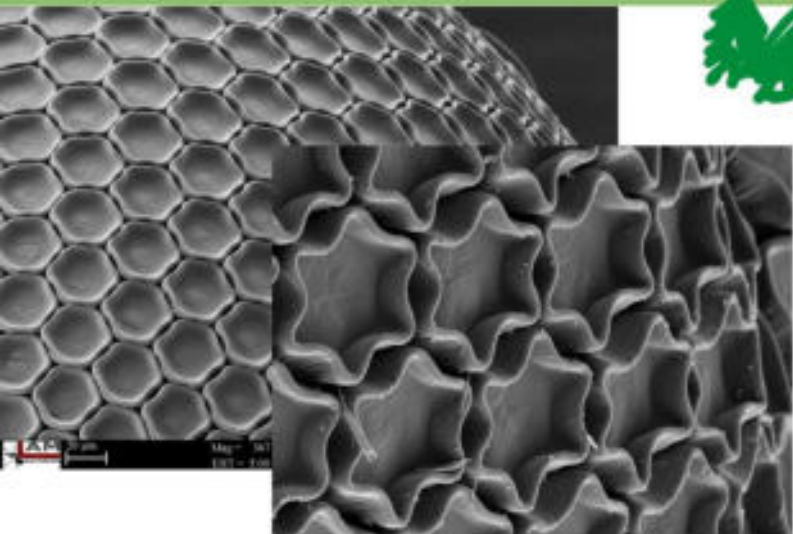
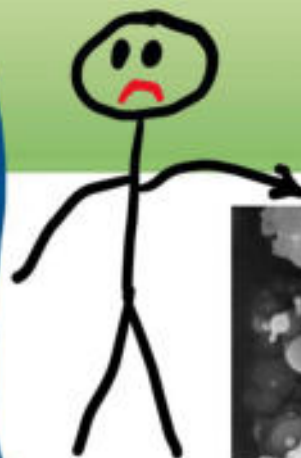
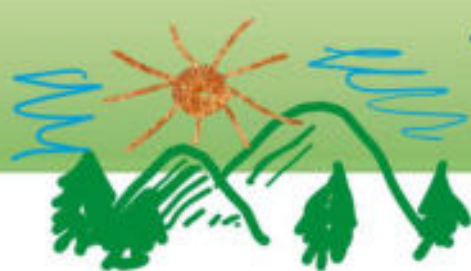
Nanomateriály



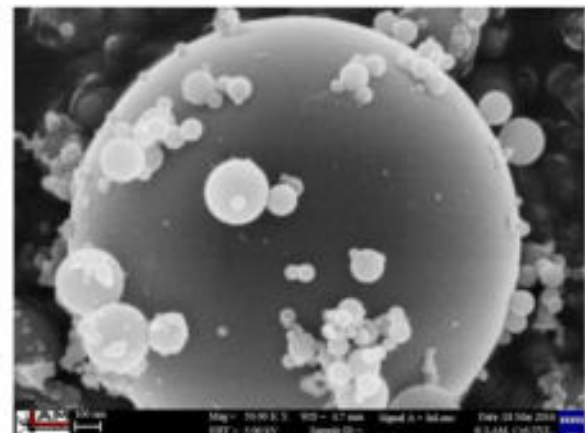
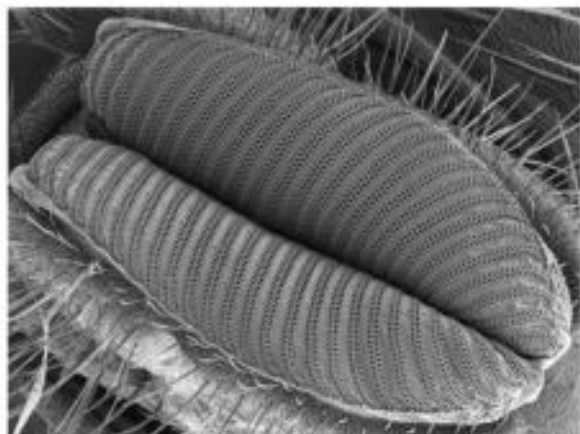
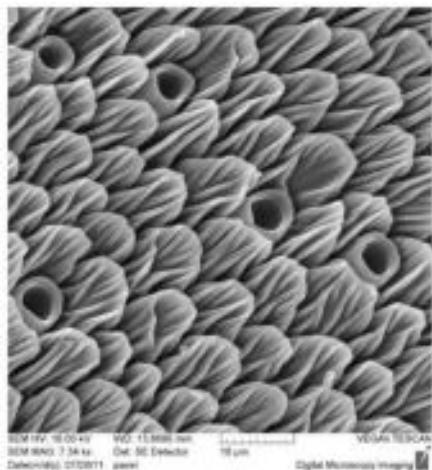
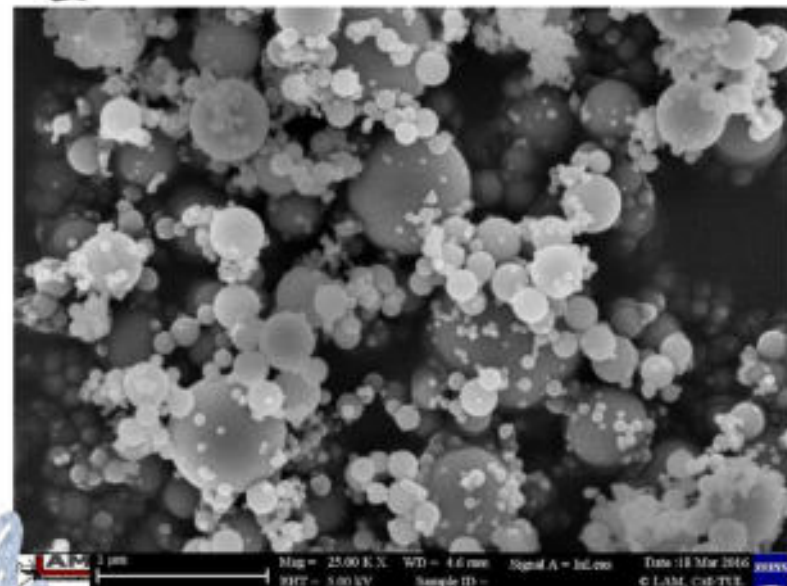
<https://sever.rozhlas.cz/sites/default/files/mages/02170471.jpeg>
<https://technoinfo.ru/catalog/reaktivnoe-ionnoe-travlenie-fotorezista/>



Nanomateriály



Muchnička oko
Babočka tykadlo
Moucha sosák



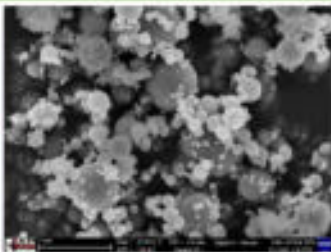
Nanomateriály - rozdělení

Mezinárodní organizace pro normalizaci definuje **nanomateriály** jako (ISO/TS 80004): "materiál splňující alespoň v jedné dimenzi podmínku nanoměřítka nebo mající ve své vnitřní struktuře nebo na povrchu částice s velikostí v nanoměřítku", s nanoměřítkem definovaným jako: "velikost v rozmezí 1 až 100 nm". Tato definice zahrnuje jak nanoobjekty, které jsou samostatnými částicemi materiálu, tak i nanostrukturované materiály, které mají vnitřní nebo povrchovou strukturu v nanoměřítku. Nanomateriál může být členem obou těchto kategorií.

Nanotechnologies. Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series. [s.l.]: BSI British Standards.

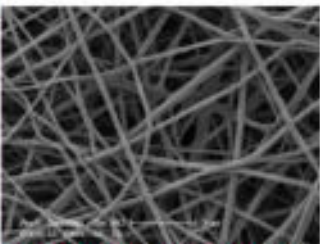
Nanomateriály - rozdělení

✓ 3D nanomateriál =
3 rozměry menší
100 nm



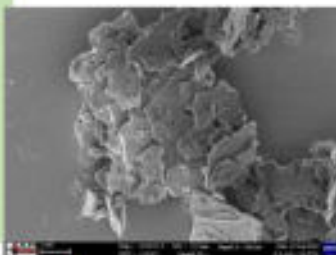
popílky

✓ 2D nanomateriál =
2 rozměry menší
100 nm



nanovlákna, nanotubes

✓ 1D nanomateriál =
1 rozměr menší
100 nm



jíly, tenké vrstvy

1. Vytvořené přírodou



2. Vytvořené přírodou nechtěné

(vulkanická činnost, požáry)

1. Vytvořené člověkem – nechtěné

(dým z komínů, obrusy, odpadní látky...)



3. Vytvořeno člověkem – chtěné

(nanofiltry, tenké vrstvy nástroje, medicína, léky...)



Příprava nanomateriálů

Čapková, P., Prezentace: Přehled nanotechnologií a nanomateriálů, UJEP, 2014

Nanotechnologie

Zdrobňování: Desintegrace - příprava nanočástic zdrobňováním struktur:

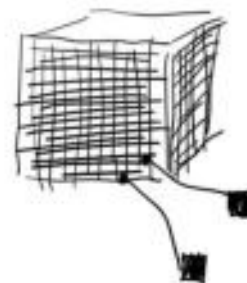
Mechanické postupy: různé mlecí techniky –, kulový mlýn, tryskové mletí ...

Chemické postupy (delaminace vrstevnatých struktur...)

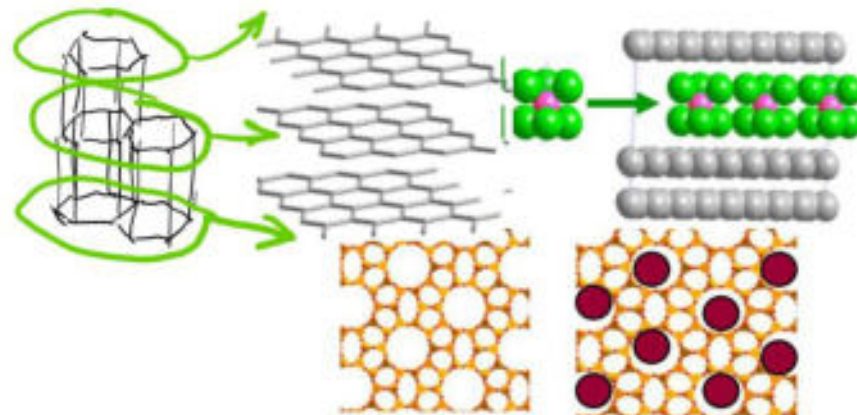
Příprava nanočástic, nanovláken, nanovrstev a funkčních nanostruktur: kombinací fyzikálních a chemických metod.

Cílená manipulace přírodních a syntetických krystalových struktur na nano-úrovni, vedoucí k novým syntetickým nanostrukturám, s novými vlastnostmi

Využití mikroorganismů k syntéze nanočástic - nanobiotechnologie



Příprava funkčních nanostruktur metodami supramolekulární chemie

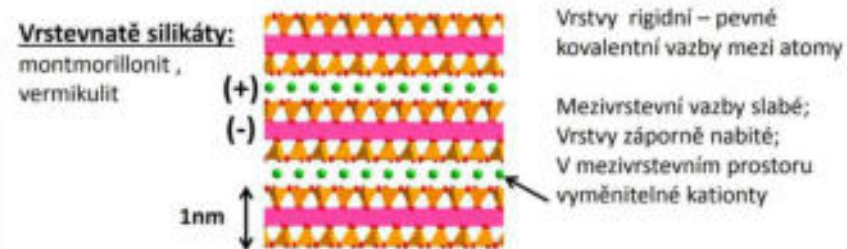


Nanotechnologie

Zdrobňování: Desintegrace - příprava nanočástic zdrobňováním struktur:

Mechanické postupy: různé mlecí techniky –, kulový mlýn, tryskové mletí ...

Chemické postupy (delaminace vrstevnatých struktur...)



Delaminací, oddělením vrstev je možná získat nanočástice o tl 1nm. Tedy mnohem menší než při mechanické desintegraci mletím

Příprava nanomateriálů – METODY

- **Syntéza kovových nanočástic**

Mechanické ukotvení nanočástic na substrát – např sedimentací...

- **Chemická metoda SOL-GEL, CVD**
- **Plazmatická metoda – PVD**

Příprava nanočástic, nanovláken, nanovrstev a funkčních nanostruktur: kombinací fyzikálních a chemických metod.

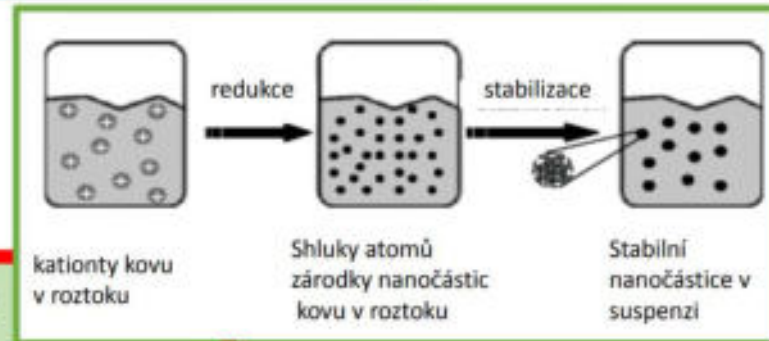
- **Plazmochemická metoda PECVD**
- **Pouze aktivovaný povrch (většinou plasmaticka) – MODIFIKACE POVRCHU**

Syntéza kovových nanočástic chemickou redukcí



Výchozí materiály :

Soli kovů
Redukční činidlo
Solvent



Příprava nanočástic, nanovláken, nanovrstev a funkčních nanostruktur: kombinací fyzikálních a chemických metod.

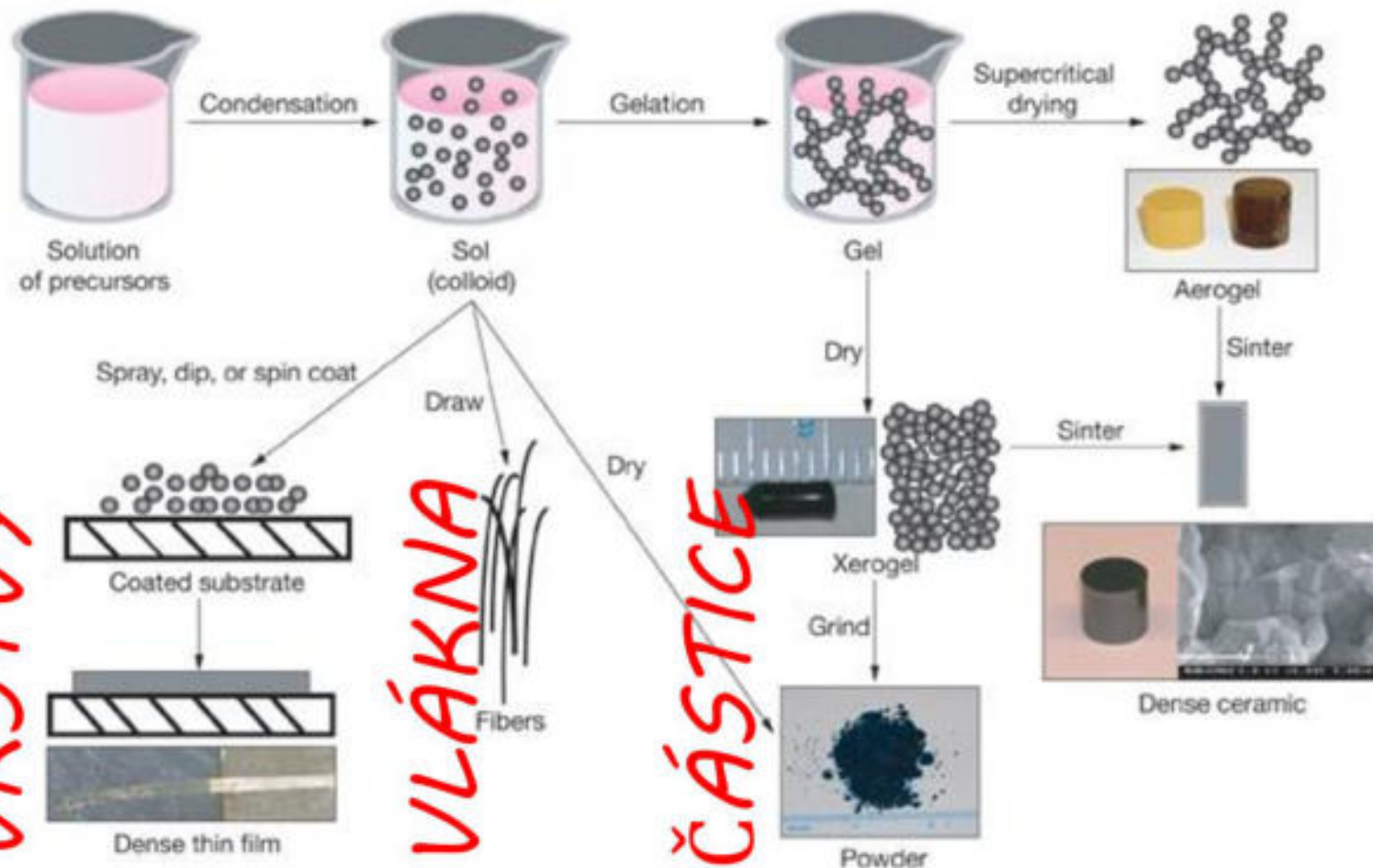
$\text{AgNO}_3 + \text{reduktant}$
kys. askorbová

→ *manoč. Ag*

Nukleace – tvorba kystalických zárodků nanočástic
Nanočástice se stabilizují proti shlukování, nebo naopak ukotvují na substrát jako vrstva

Příprava nanomateriálů – METODY - SOL-GEL

Chemická metoda Sol-gel



VRSTVY

VLÁKNA

ČÁSTICE

Příklad - příprava TiO₂ nanočástic – metodou sol-gel z TTIP - isopropoxid titaničitý

1. Roztok prekurzorů v rozpouštědle
2. Sol – suspenze koloidních částic v kapalině
3. Gel – třídimenzionální „nekonečná“ struktura – síť

Příprava nanomateriálů – TENKÉ VRSTVY



TENKÉ VRSTVY



VYUŽITÍ – elektronika (fotočlánky, tranzistory, čipy...), medicína (implantáty, modifikované povrchy...), chemické senzory, fotokatalitické vrstvy, tvrdé vrstvy na nástroje, fotosenzitivní vrstvy, vrstvy pro solární články, optické vrstvy, dekorativní vrstvy....

Příprava nanomateriálů – SOL-GEL - TENKÉ VRSTVY

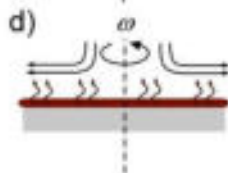
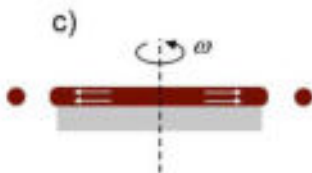
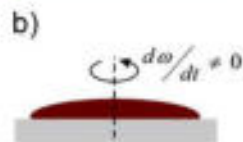
Chemická metoda Sol-gel - VRSTVY

Spin-coating

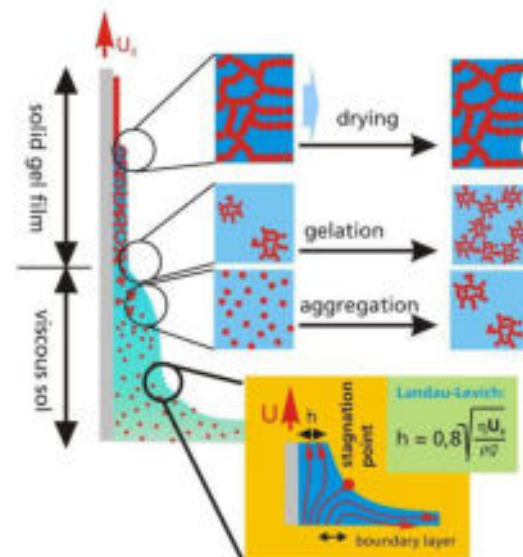
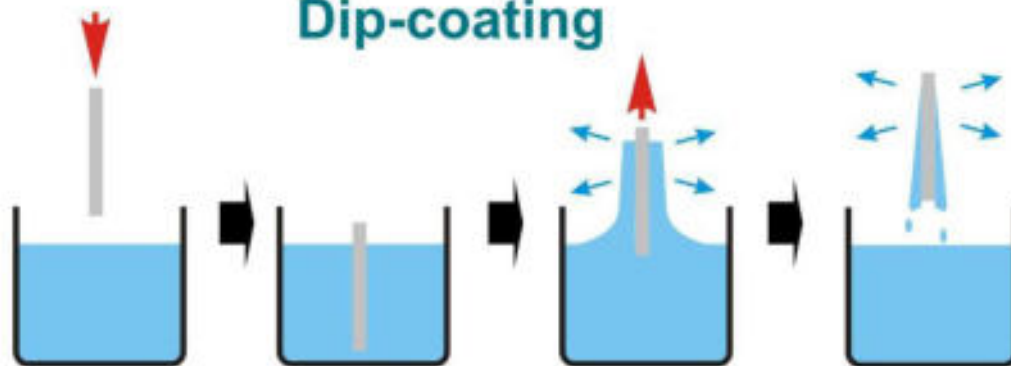


Parametry podstatné pro výsledné vlastnosti vrstvy:

- rychlost otáčení
- úhlové zrychlení
- doba otáčení
- odtah výparů
- vysoušení



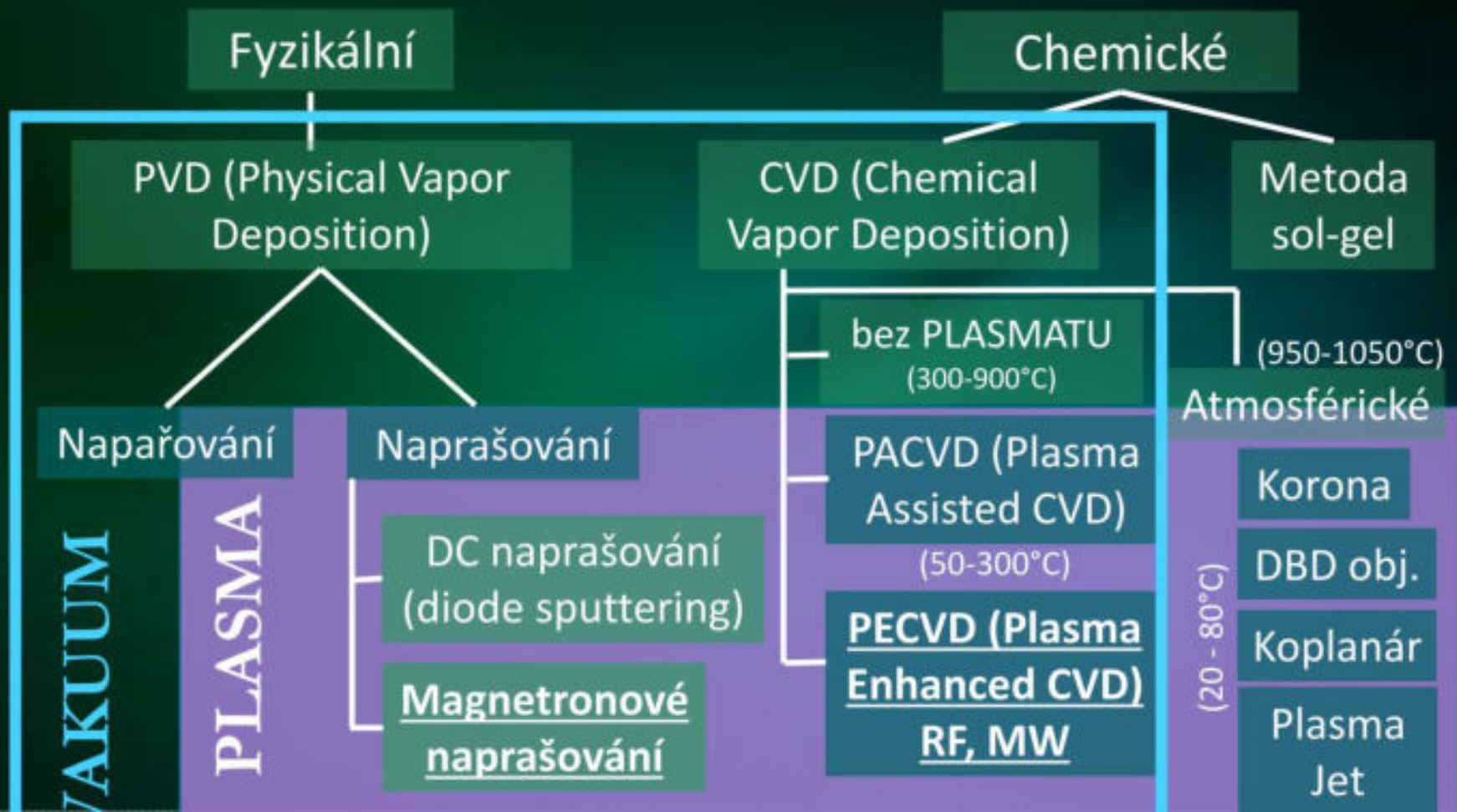
Dip-coating



**Sofistikované metody – využívají
vákuum, plasma atd.**

Příprava nanomateriálů

Metody depozice tenkých vrstev



Příprava nanomateriálů

PVD

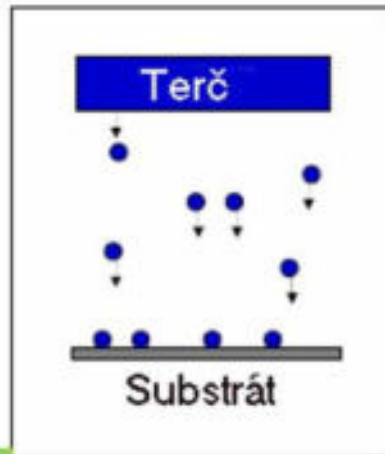
Vrstva – odpaření či vytržení částic z pevného materiálu (targetu)

Napařování

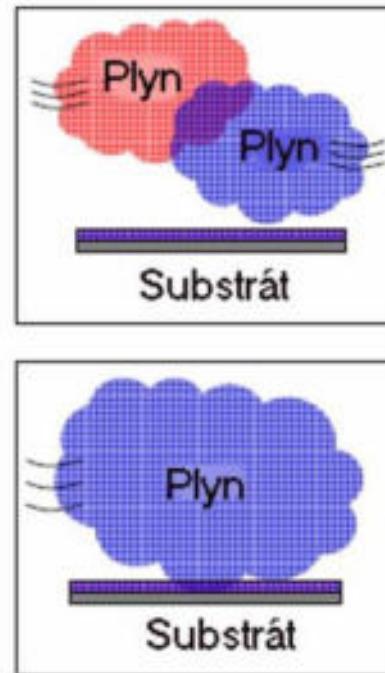
Naprašování

+ nižší teploty 150-500°C, snadná reproduk., tenké vrstvy, ekologie, nízký koef. tření

Physical Vapor Deposition (PVD)



Chemical Vapor Deposition (CVD)



CVD

Vrstva – z plynů přiváděných do komory (např. CH₄, NH₄, N₂, TTIP, TEOS....) + vysoká teplota (ca 1000°C)

- vysoká teplota depozice, dlouhá doba depozice, ekologie

Vakuem - snížení teploty procesu ☺, snížení počtu srážek ☹

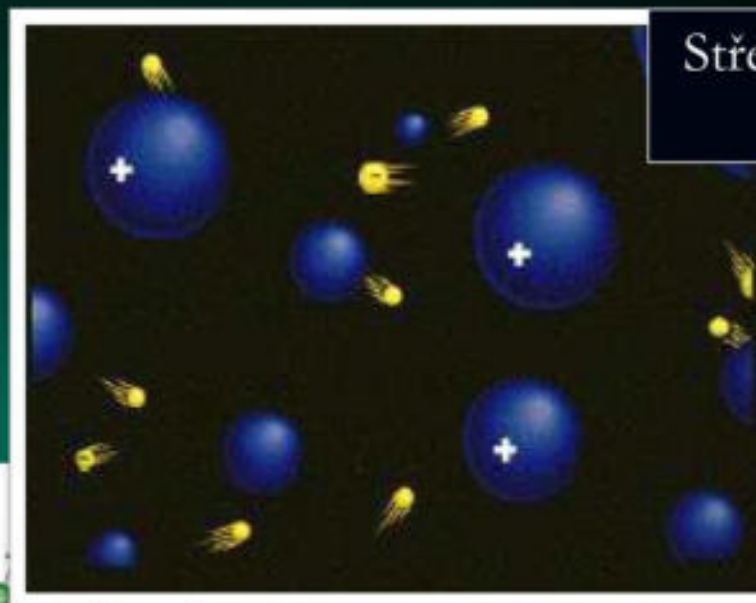
Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Co je Plazma?

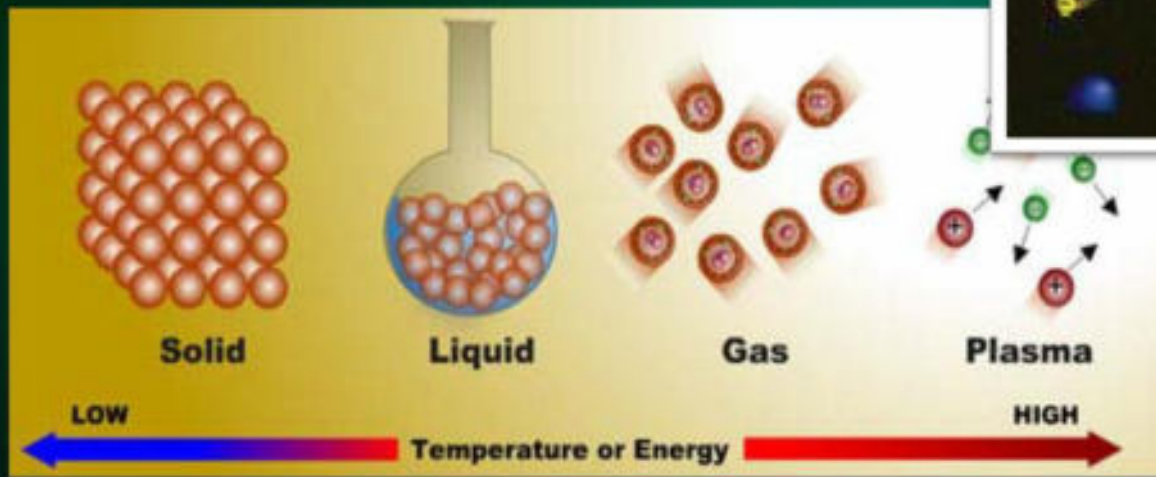
Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování.

Plazma je 4. skupenství hmoty

Plazma tvoří více než 99% vesmíru



Střední volná dráha
 $\lambda \sim 1/p$



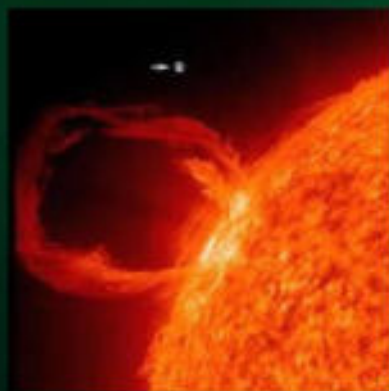
František Krčma, VUT Brno

$$1\text{eV} = 11600\text{K}$$

Dirk Vangeneugden, Robo by Rego, European place conference, 2007, Greece

Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Výskyt plazmatu v přírodě

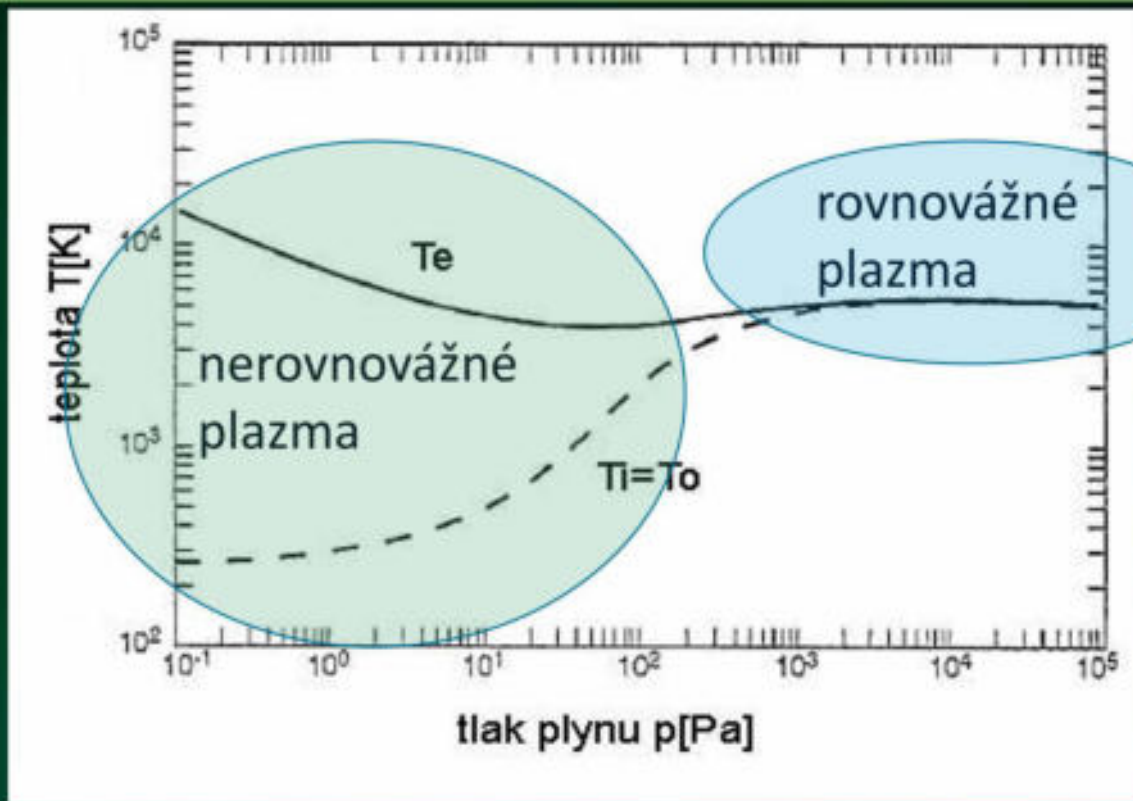


Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Výskyt plazmatu v běžném životě



Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY



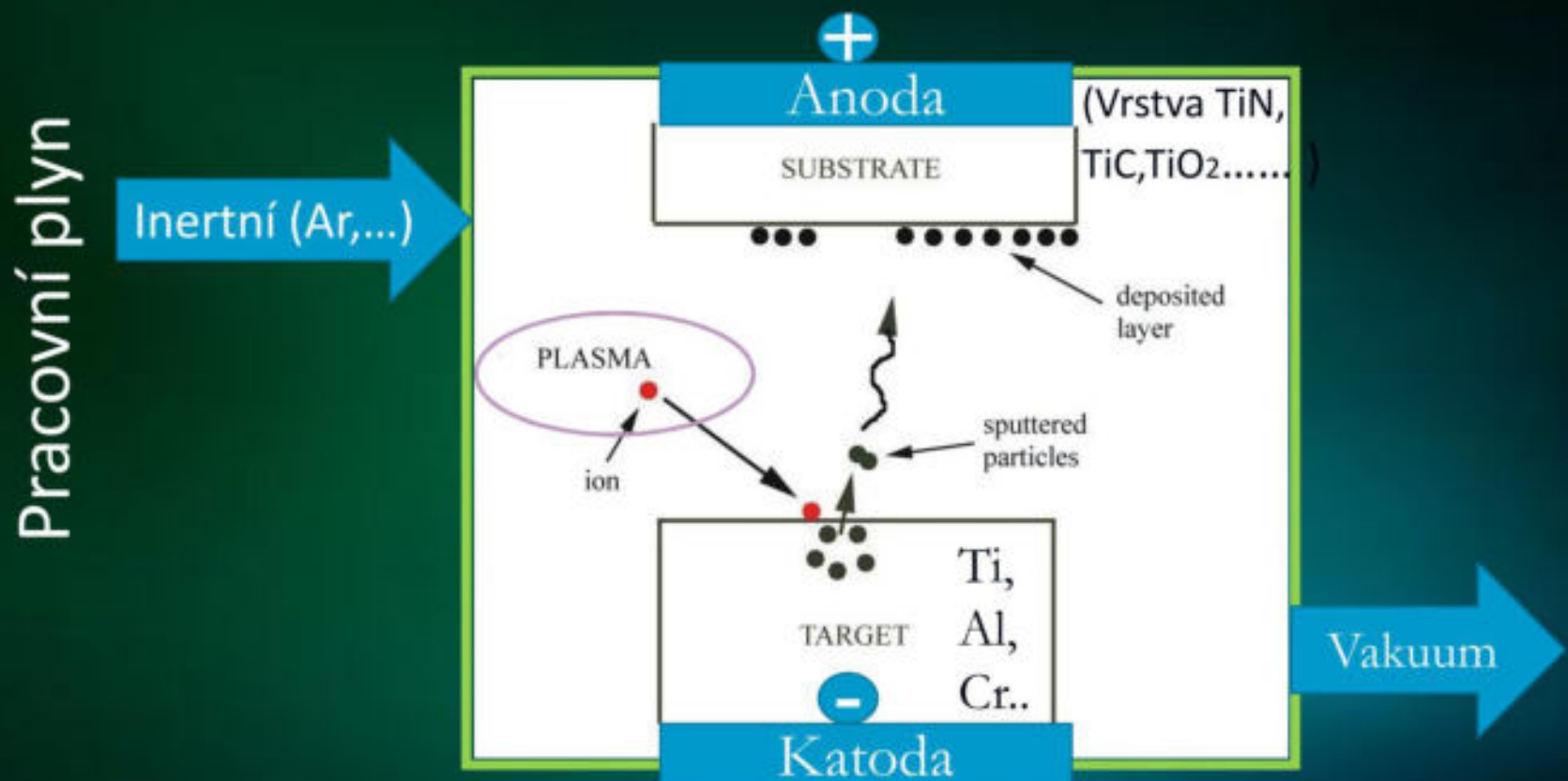
Debajovská délka

$$\lambda_D = 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} = f(\text{tlak, výkon})$$

Určuje stupeň stínění plasmatu
~ sheath(u) (kat. temný prostor kde
dochází k urychlení elektronů)

Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

PVD (Physical Vapor Deposition) - DC naprašování - reaktivní



Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

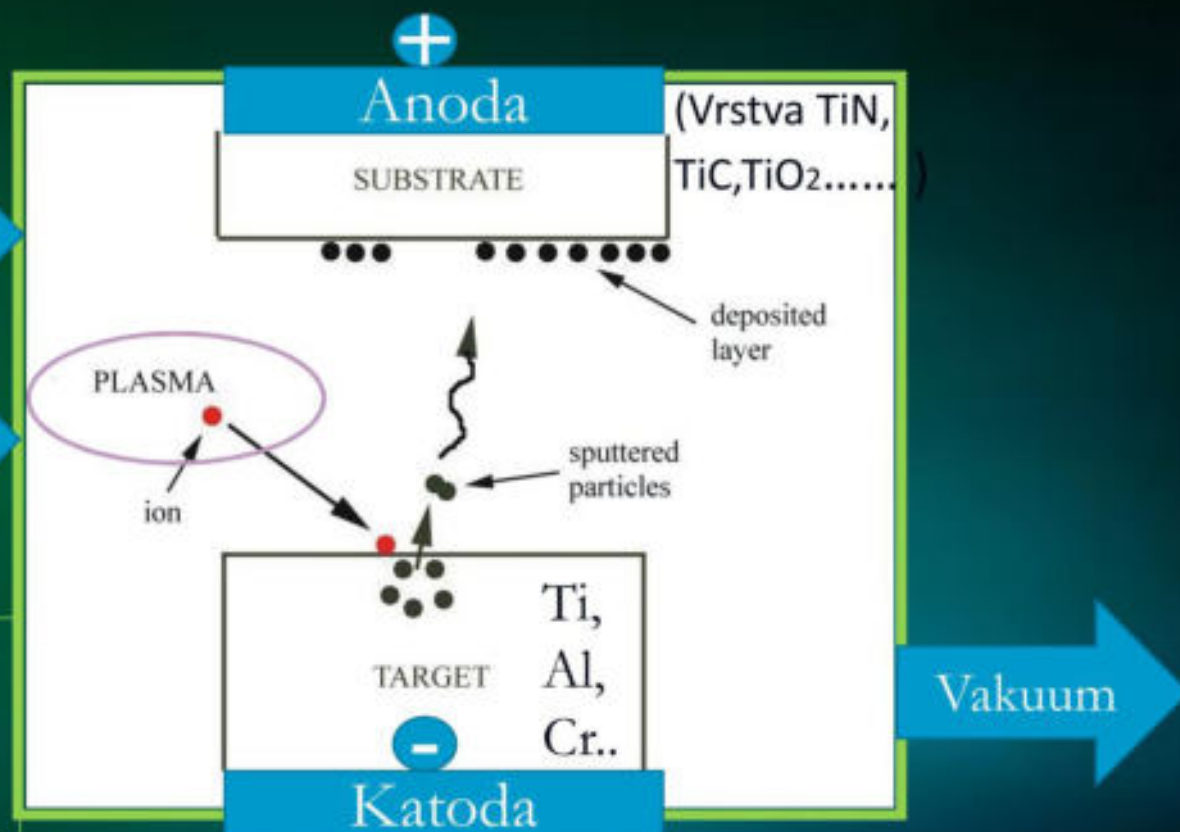
PVD (Physical Vapor Deposition) - DC naprašování - reaktivní

Pracovní plyn

Inertní (Ar,...)

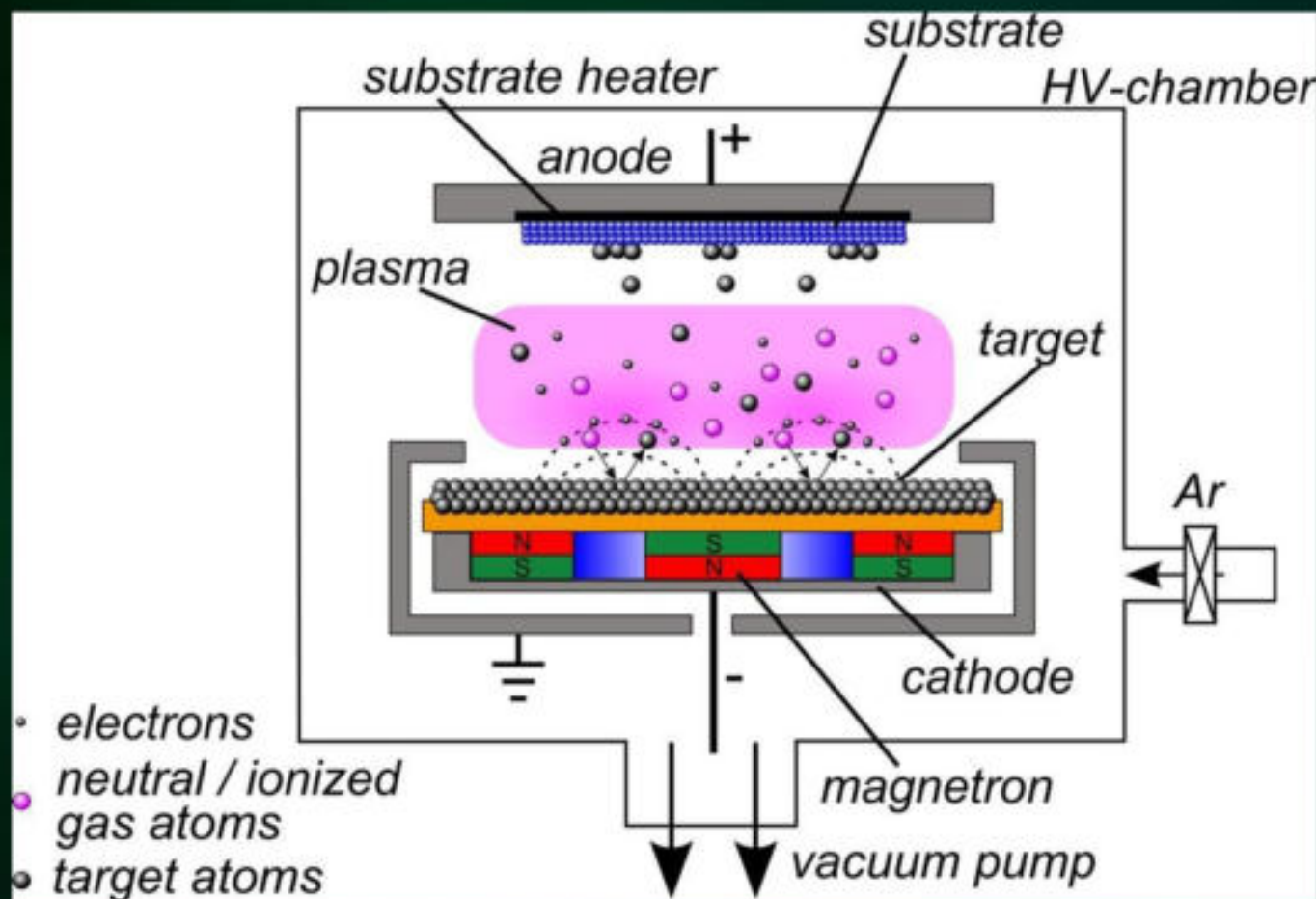
Reaktivní (O₂,
N₂, CH₄, C₂H₂)

Pozor! otrava
targetu – řídíme
poměrem Ar/O₂,
nebo použití AC

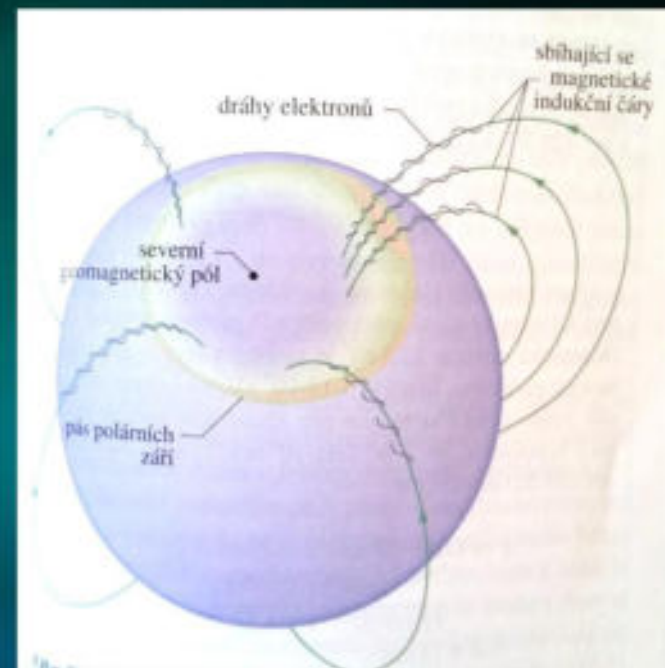


Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

PVD MAGNETRONOVÉ naprašování – vyšší účinnost

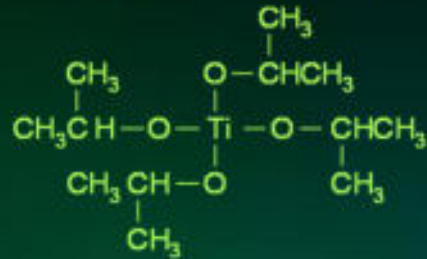


MAGNETICKÉ POLE - ELEKTRONOVÁ PAST (electron trap)

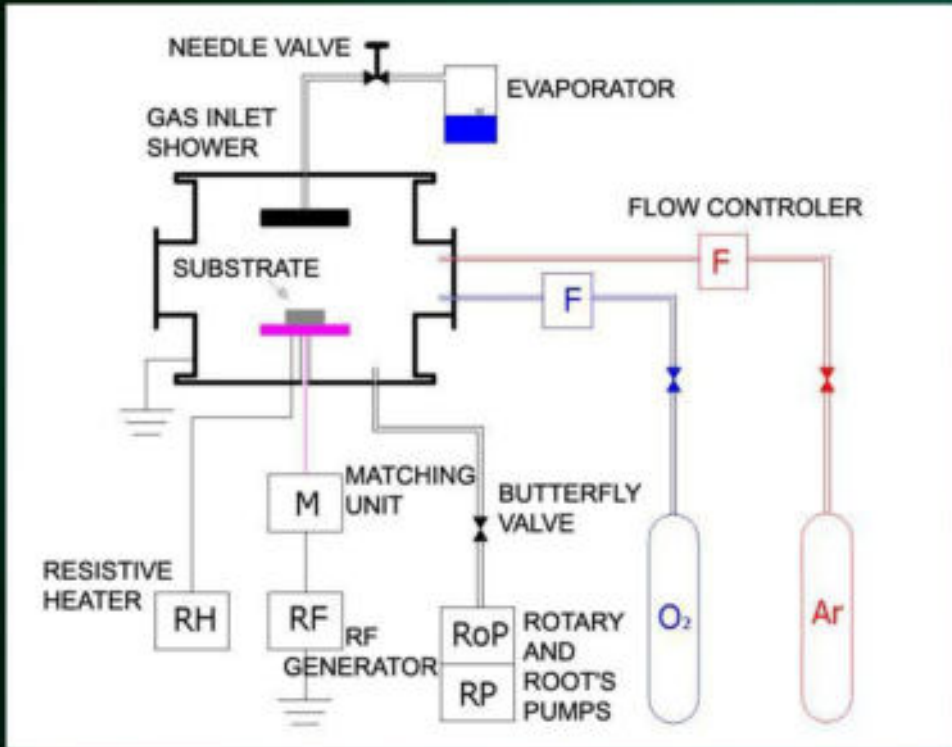




PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition RF (13,56 MHz)

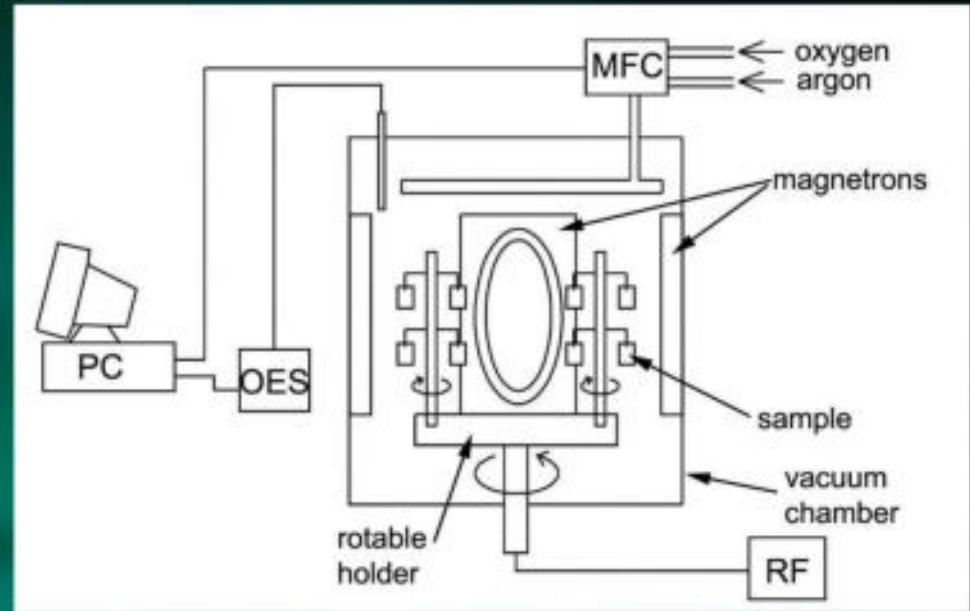


- Fotokatalytické vrstvy
- TiO_x, (TTIP prekurzor),
- ZnO_x
- Diamantové vrstvy DLC (CH₄, C₂H₂)
- Ochranné SiO₂ vrstvy (precursor TEOS)
- Plazmová polymerace,
-



Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Magnetronové naprašování – řezné nástroje



Příprava nanomateriálů – **FYZIKÁLNÍ METODY**

Složení PVD a PECVD vrstev – dle použitého targetu, reaktivního plynu či chemické substance

1. Tvrdé vrstvy – nejčastěji multilayer obsahující nitridy nebo carbidy - TiN, TiCN, TiAlN , Al₂O₃, TiO₂.... dále DLC
2. Polovodičové tenké vrstvy: Si, SiO₂, Si₃N₄,
3. Vodivé tenké vrstvy: Cu, Au, Ag, Al
4. Polymerní tenké vrstvy
5. Dielektrické tenké vrstvy: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Polymerní tenké vrstvy obsahující dielektrické polymery jako PTFE nebo PMMA
6. Tenké vrstvy v optice: SiO₂, TiO₂, AlF₃, oxidy india-cínku (ITO): In₂O₃:Sn (indium tin oxide)
7. Ochranné vrstvy: Cr, ZnO, ZnCr₂O₄

Vrstva TiN -
metoda PVD
target Ti, plyn dusík

Vrstva DLC –
(Diamond-Like Carbon)
metoda PECVD, PVD,
CVD,
pracovní plyn CH₄ ,
C₂H₂

Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Využití PVD vrstev

povlak TiN +
AlTiN + TiSiN



SHM Šumperk, s.r.o.

povlak TiN +
AlTiN +
CrAlSiN



Především tvrdé a
supertvrde vrstvy
optické vrstvy



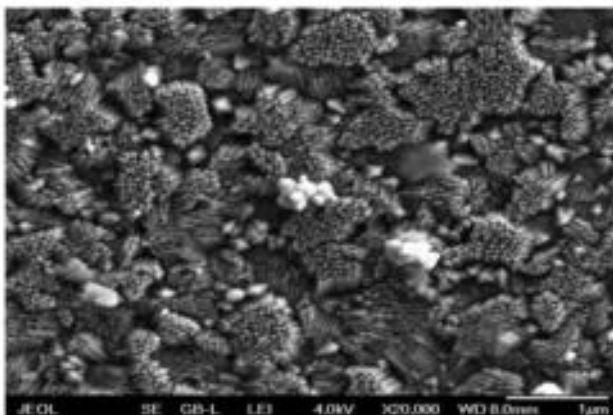
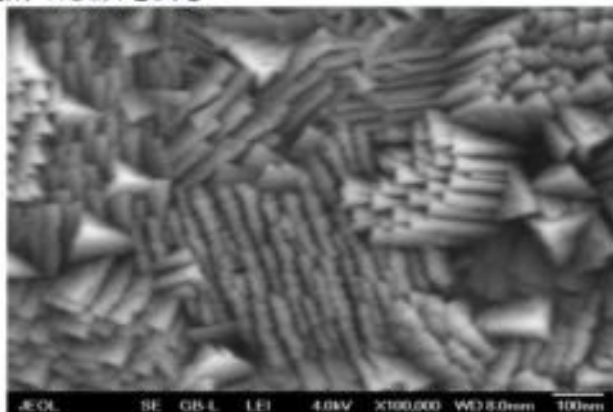
Preciosa, a.s.



TiN, DLC... vrstvy

Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

SEM TiO₂/PECVD

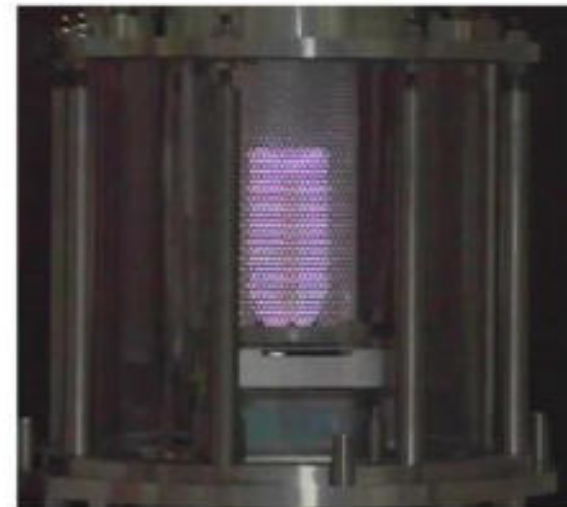


Plazmová polymerizace -palivové nádrže



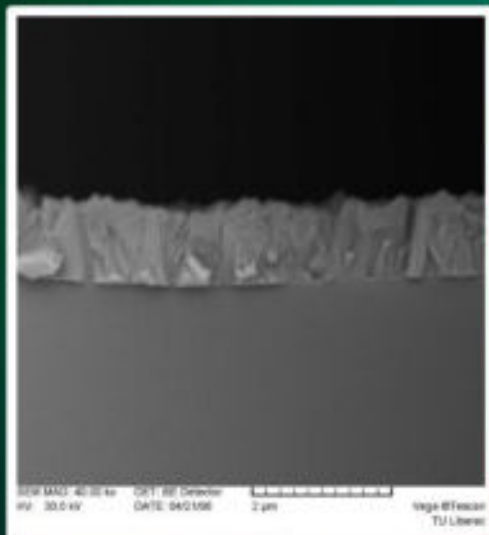
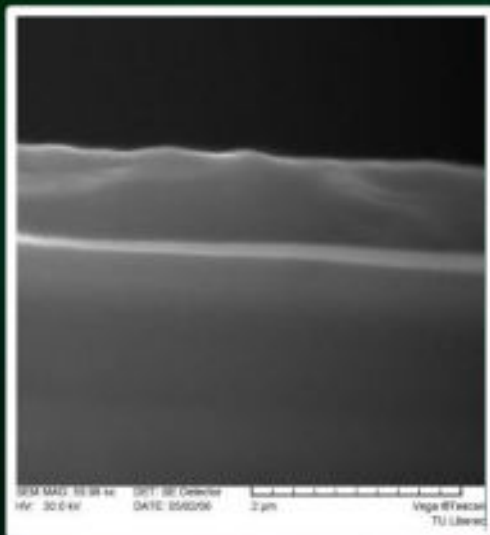
Prof. Petr Špatenka, CSc., TUL, CVUT

Bariérové SiO₂ povlaky
PET lahve na pivo



Příprava nanomateriálů – FYZIKÁLNÍ METODY

Ochranné optické vrstvy



DSSC solární články (Dye Sensitized Solar Cells)



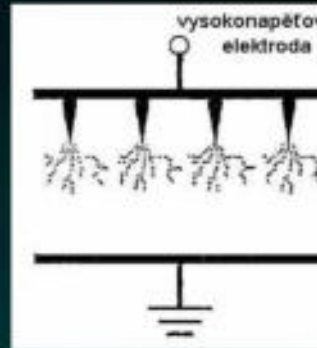
Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

Atmosférické plazmové výboje

- ✓ Více se používají k modifikaci povrchu nežli k depozici vrstev
– především zvýšení hydrofility (smáčivosti)
- ✓ Podmínka – udržení studeného plazma – nejlépe DBD



Korónový výboj – Vzniká na ostrých hranách elektrod (VN) - díky malému poloměru křivosti je generováno silné elektrické pole



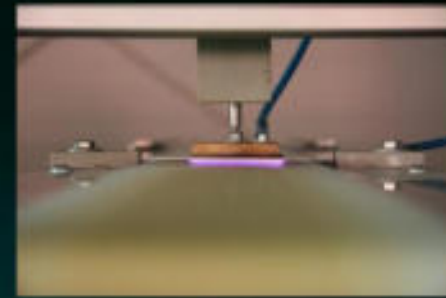
DBD – Dielektrický bariérový výboj

Ukládání náboje na povrchu dielektrické bariéry - zánik výboje řádově v desítkách ns - vznik nízkoteplotní nerovnovážné plazma, (VN, VF)



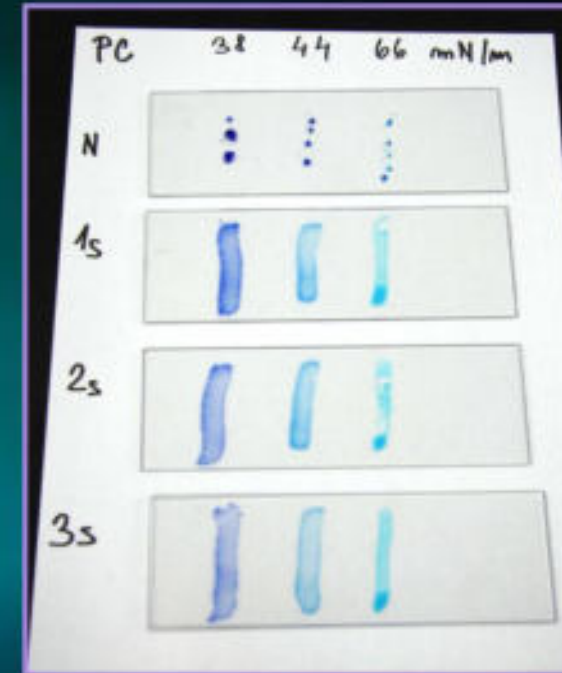
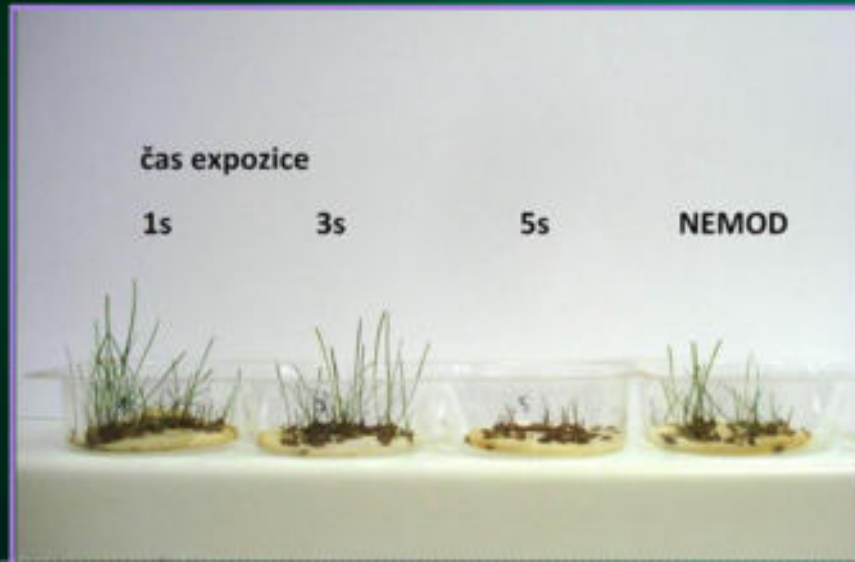
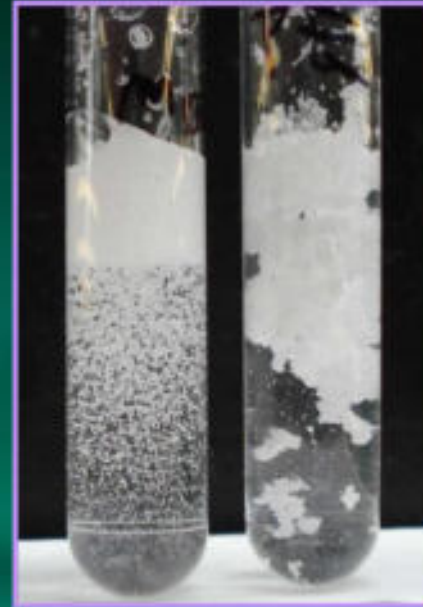
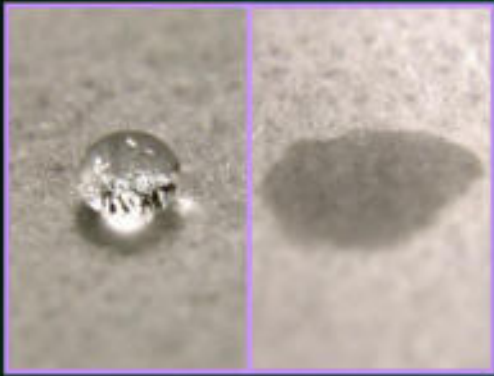
Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

DBD – 20kV, 20kHz
MSV Systems, s.r.o.



Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

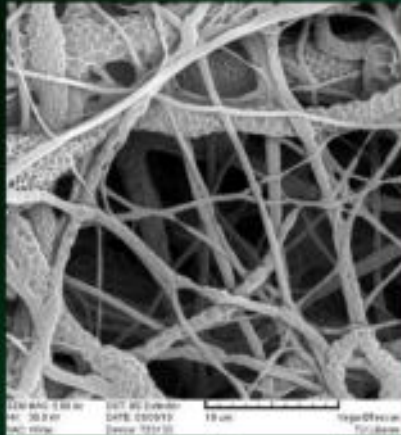
Změna vlastností modifikovaných materiálu



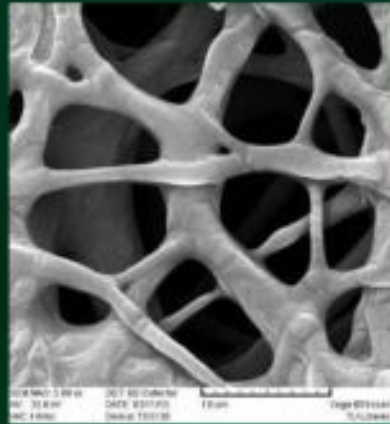
Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

Změna vlastností modifikovaných materiálu

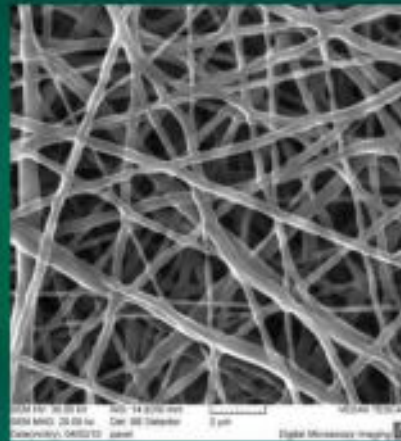
PLASMA MODIFICATION OF NANOFIBRES



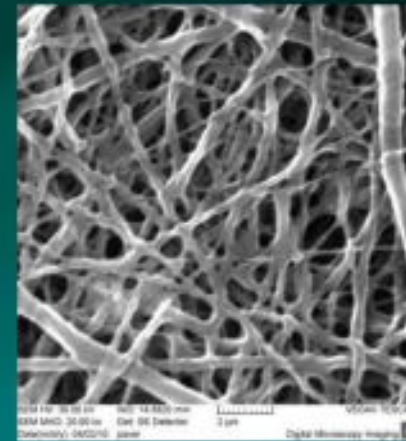
PCL before
modification



PCL after plasma
modification and
deposition
medicinal
substance on its
surface



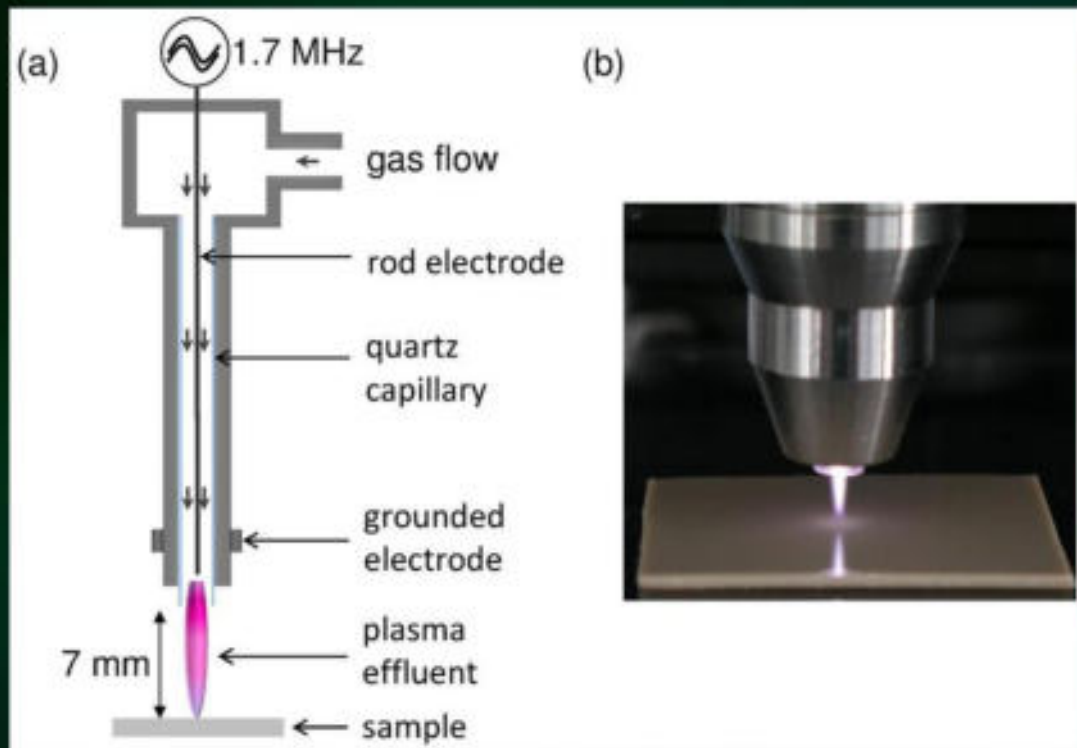
PU before
modification



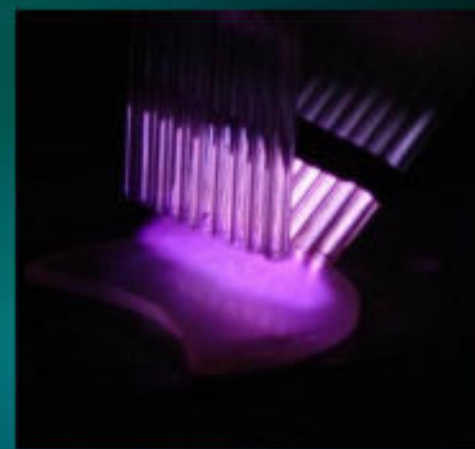
PU after plasma modification
and deposition of medicinal
substance on its surface

Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

Změna vlastností modifikovaných materiálu



Atmosférická tryska – plasma Jet



Fricke, K. et al. (2012). *Atmospheric Pressure Plasma: A High-Performance Tool for the Efficient Removal of Biofilms*. *PLoS one*, 7, e42539. [10.1371/journal.pone.0042539](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0042539).

Fyzikální ústav AV ČR, Dr.
Z. Hubička a kol.

Příprava nanomateriálů – MODIFIKACE POVRCHU

Změna vlastností modifikovaných materiálu



Plasma pro krásu 😊



After
Plasma Jet



FOTOKATALYTICKÉ VRSTVY

Fotokatalýza TiO_2

Příprava nanomateriálů – FOTOKATALÝZA – TiO₂

TiO₂

1) Rutil

- tetragonální mřížka, hustota 4,23 g.cm⁻³
- vysokoteplotní modifikace TiO₂

2) Anatas

- tetragonální mřížka, hustota 3,8 – 4 g.cm⁻³
- nízkoteplotní modifikace TiO₂

3) Brookit

- rombická mřížka, hustota 4,14 g.cm⁻³
- přechodová struktura



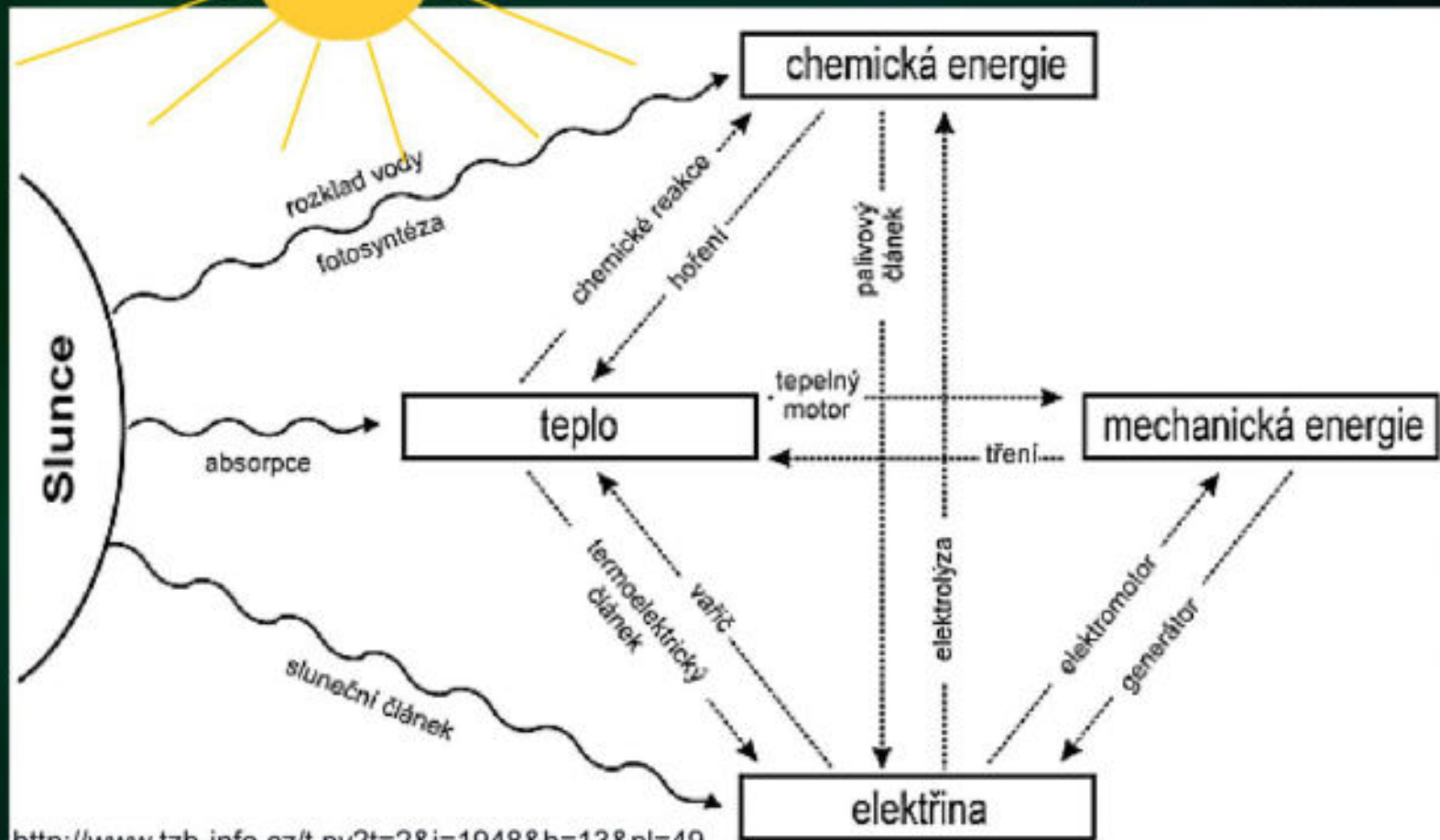
- plnivo barev
- pigment pro kosmetiku,
- potravinářský a automobilový průmysl
...
- optika – antireflexní vrstvy
- elektronika - dielektrické vrstvy, fotovodivé vrstvy,
- senzory, solární články
- fotokatalytické materiály
- strojírenství - třecí vrstvy, antikoroziční vrstvy

Příprava nanomateriálů – FOTOKATALÝZA

Solar energy $3 \cdot 10^{24}$ J/yr

Photosynthesis 10^{21} J/yr (0.03 %)

World electricity $3 \cdot 10^{20}$ J/yr (0.01 %)



Příprava nanomateriálů – FOTOKATALÝZA TiO₂

Princip



Příprava nanomateriálů – FOTOKATALÝZA - TiO₂

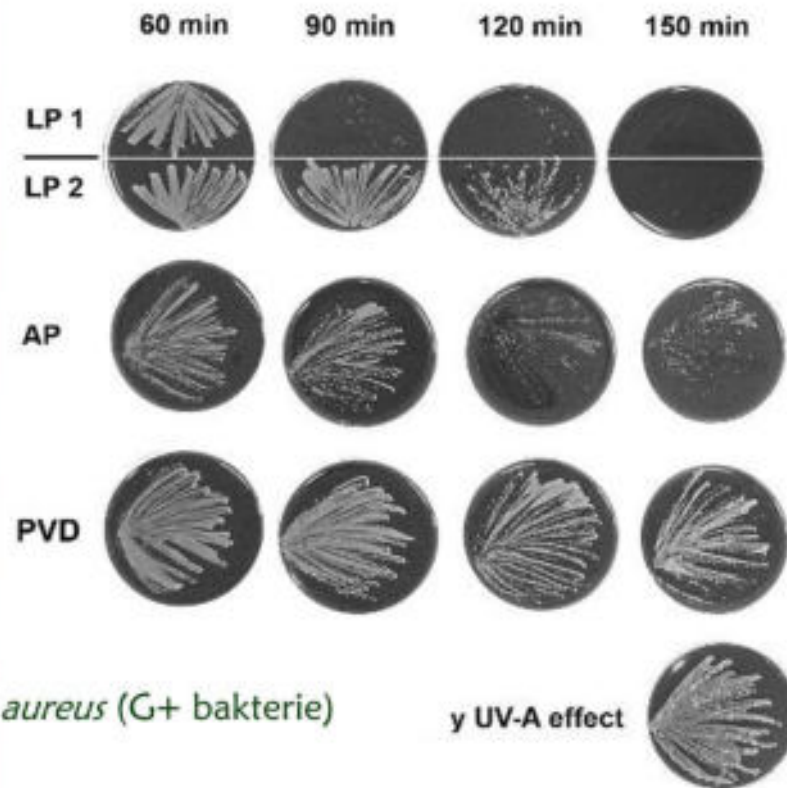
Hydrofilní povrchy



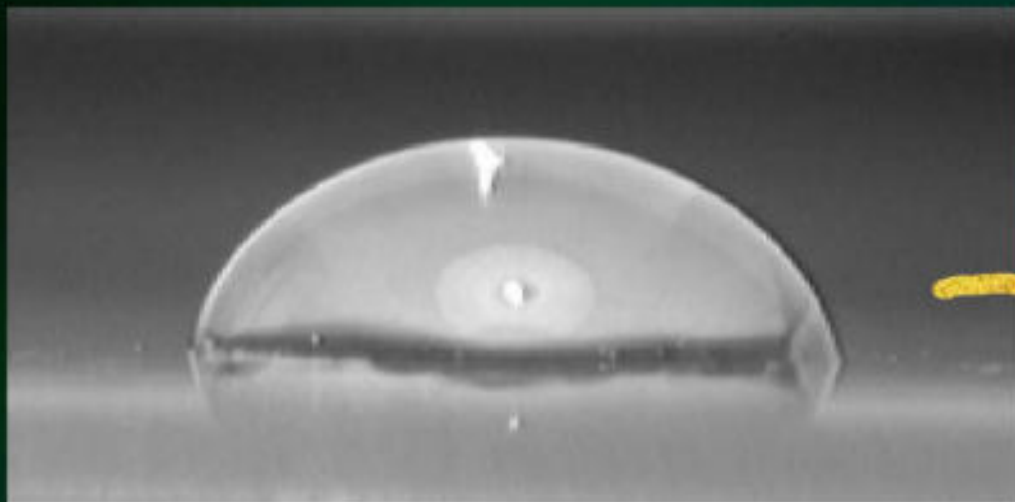
- antibakteriální, antivirové a protiplísňové materiály
- aplikace v medicíně
- senzory, elektronika...



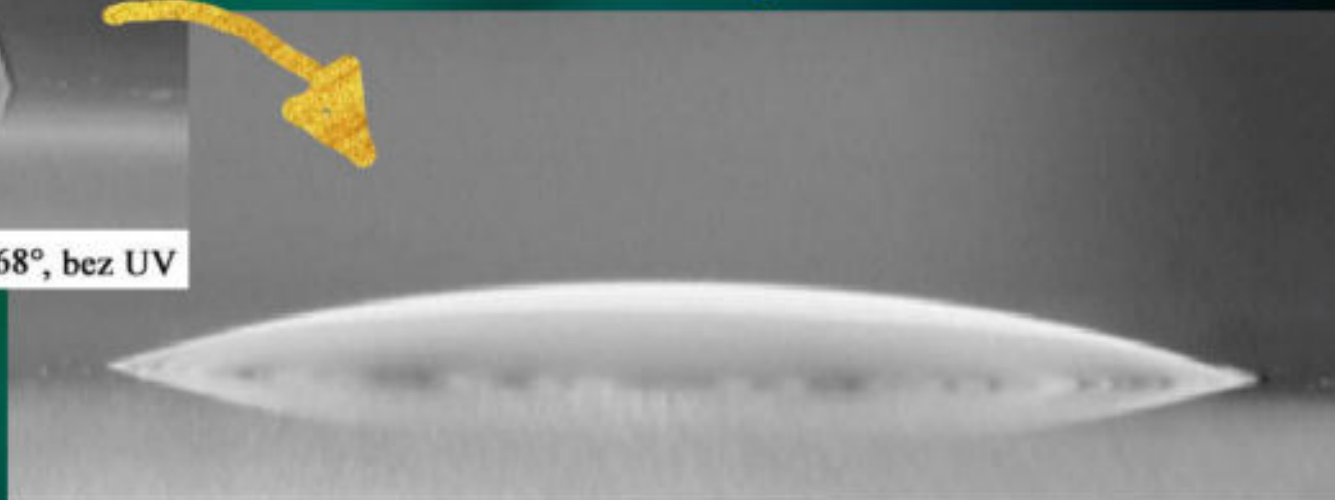
Fotokatalytické antibakteriální vrstvy



Příprava nanomateriálů – FOTOKATALÝZA - TiO_2

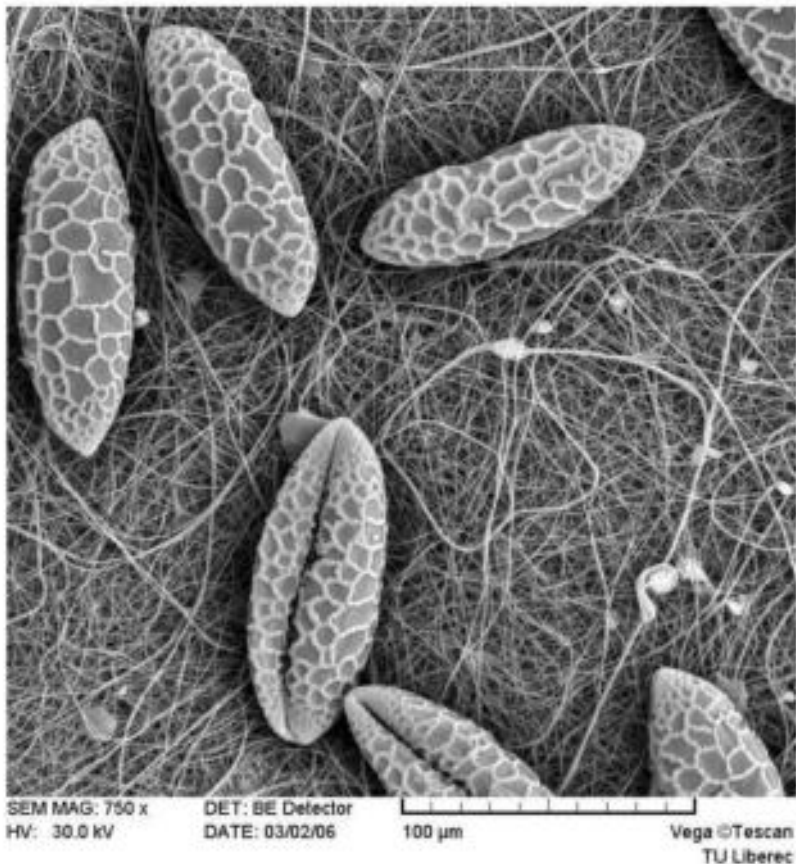


depozice bez předpětí, teplota 450°C , kontaktní úhel 68° , bez UV



depozice bez předpětí, teplota 450°C , kontaktní úhel 17° , UV 60min

Příprava nanomateriálů – NANOVLÁKNA



Košťáková, E., TEXTILNÍ NANOMATERIÁLY, TUL, Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů, prezentace

VYUŽITÍ

- **Biomedicína:** Nosiče léčiv, tkáňové inženýrství, regenerace tkání, diagnostika a terapie.
- **Textilní průmysl:** textilie s antimikrobiálními vlastnostmi, odolností proti skvrnám...
- **Filtrace a separace:** Vzduchové a vodní filtry, filtry pro chemický a farmaceutický průmysl.
- **Elektronika a optika:** Výroba optických vláken.
- **Energetika:** Baterie, palivové články, solární články.
- **Ochrana a bezpečnost:** Balistické vesty, ochranné obleky, ochranné masky.

Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning)

= v podstatě velmi jednoduchá metoda výroby nanovláken. V principu známé již od počátku 20. století.



Polymerní roztok nebo polymerní tavenina



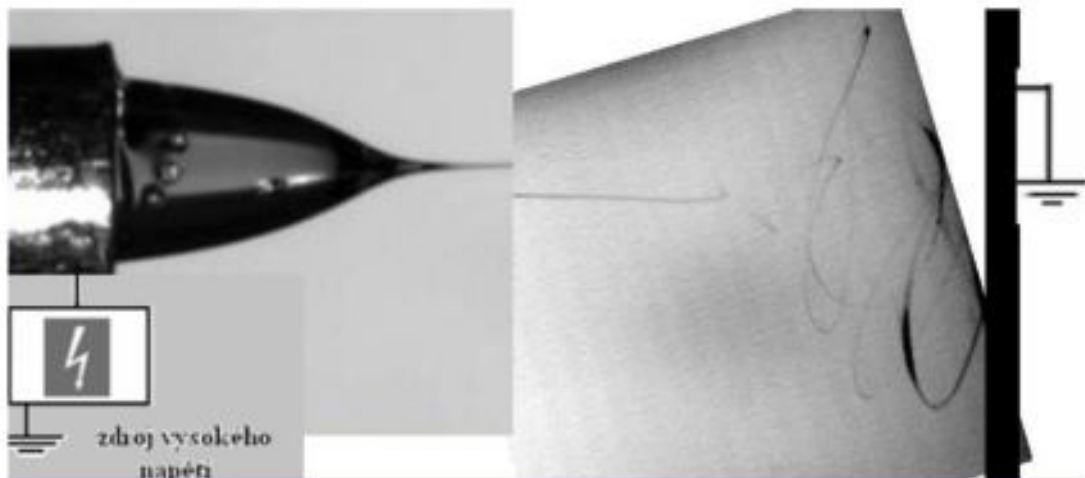
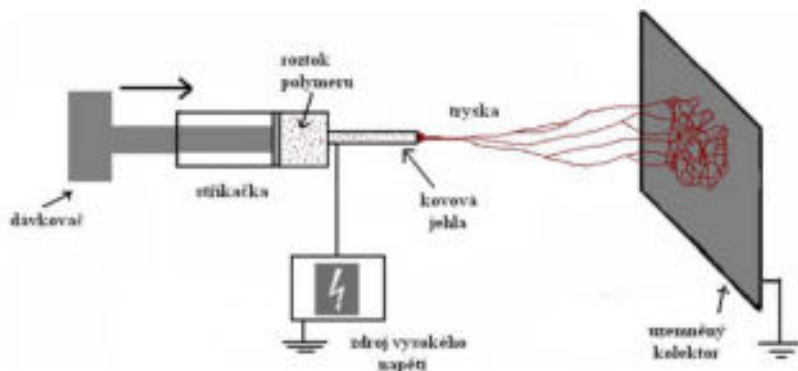
Zvlákňování z jehly (trysky)

Zvlákňování bez jehly (trysky)

Needle electrospinning
Jehlové zvlákňování

Needle-less electrospinning
Bezjehlové zvlákňování
Zvlákňování z volné hladiny

Zvlákňování z jehly (trysky)



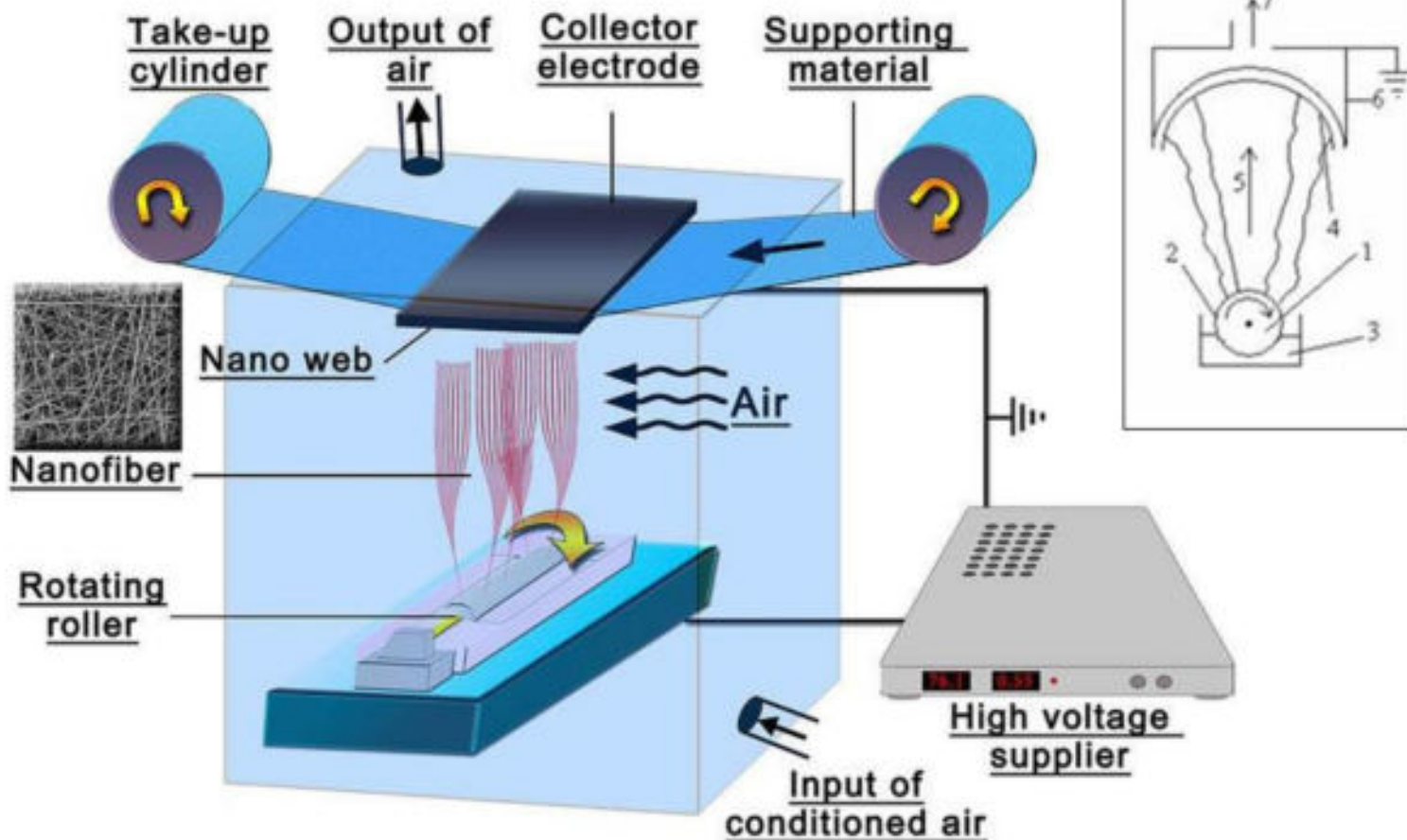
Zvlákňování z trnu



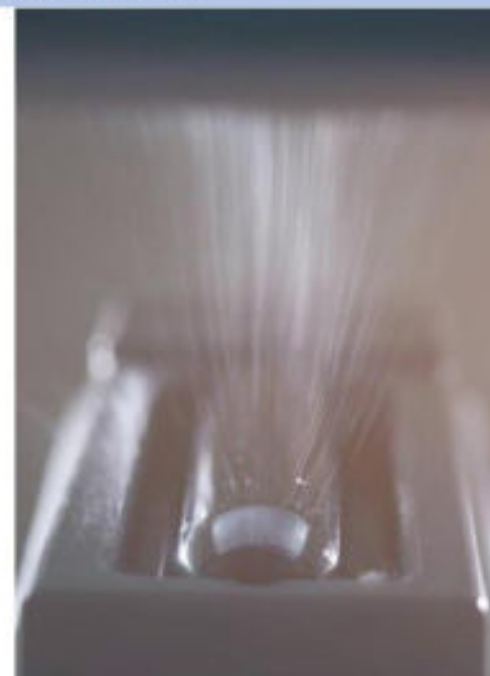
Příprava nanomateriálů – NANOVLÁKNA

Košťáková, E., TEXTILNÍ NANOMATERIÁLY, TUL,
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných
materiálů, prezentace

Zvlákňování z válce



SVĚTOVÝ PATENT týmu Technické
univerzity v Liberci a firmy Elmarco v
roce 2004: Kontinální výroba
nanovláknenných vrstev
elektrostatickým zvlákňováním –
TECHNOLOGIE NANOSPIDER Hlavní
výhoda – výkon



Příprava nanomateriálů – NANOVLÁKNA - TYPY

1. Biodegradovatelné polymery:

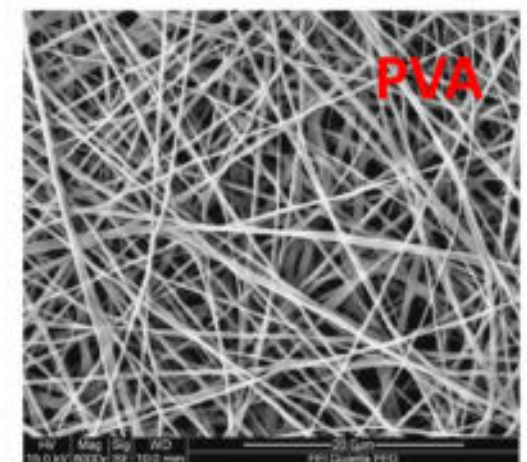
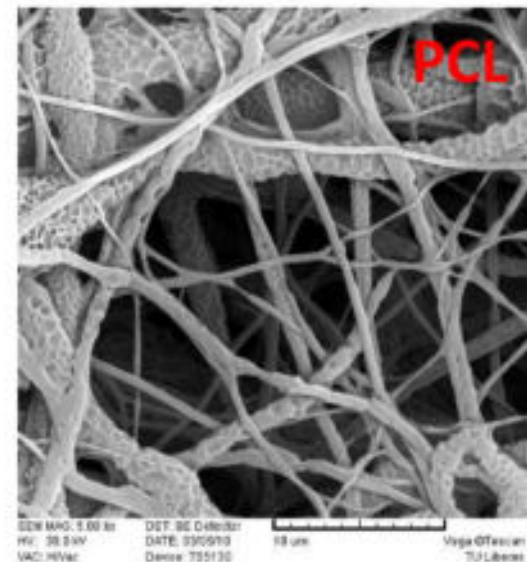
1. PLA (polymlečná kyselina): Biodegradovatelný polymer odvozený z kukuřičného škrobu nebo cukrové třtiny.
2. PCL (polykaprolakton): Biodegradovatelný polymer, který se používá v oblasti tkáňového inženýrství a regenerativní medicíny.
3. PGA (polyglykolová kyselina): Biodegradovatelný polymer, který se používá především v medicíně pro výrobu resorbabilních stehů a nosičů léčiv.

2. Syntetické polymery:

1. PU (polyuretan): Elastický polymer používaný v mnoha aplikacích, včetně textilních materiálu a biomedicíny.
2. PVA (polyvinylalkohol): Vodou rozpustný polymer, který se používá v textilním průmyslu a biomedicíně.

3. Anorganické materiály:

1. Oxidy kovů: Například oxid titaničitý (TiO_2) nebo oxid zinečnatý (ZnO), které se používají v optice, elektronice a fotokatalýze.
2. Uhlíková nanovlákna (CNTs): Uhlíková nanovlákna se používají v elektronice, optice a materiálovém inženýrství pro své unikátní vlastnosti.





Rizika spojená s velikostí (záleží zda 1D, 2D, 3D) – 3D jsou schopny projít tkáněmi a mohou interagovat s biologickými systémy, 2D se mohou zakotvit – zapíchnout do tkání (spec.anorganické jsou problém).

1.Toxikologie: Nanomateriály mohou vykazovat odlišné toxické vlastnosti ve srovnání s makroskopickými materiály stejného chemického složení. Jejich malá velikost a vysoký povrchový obsah mohou zvýšit jejich biokompatibilitu a biodostupnost, což může vést k potenciálně škodlivým účinkům na lidské zdraví. To zahrnuje možnost indukce zánětu, oxidačního stresu, genotoxicity a dalších patofyziologických procesů.

2.Expozice a inhalační rizika: Vzhledem k jejich malé velikosti mohou snadno proniknout do plicních alveol a mohou být absorbovány do krevního oběhu. To může vést k různým respiračním onemocněním a dokonce i kardiovaskulárním komplikacím.

3.Biodistribuce a biokumulace: Nanoprášky mohou cirkulovat v těle a mohou být distribuovány do různých tkání a orgánů, což může mít dlouhodobé dopady na zdraví. Existuje riziko biokumulace těchto částic v různých orgánech, což může zvýšit jejich toxicitu a potenciálně vyvolat dlouhodobé zdravotní problémy.

4.Ekotoxikologie: Mohou mít negativní dopady na životní prostředí, včetně půdy, vodních ekosystémů a organismů. Mohou interferovat s ekologickými procesy a mít negativní vliv na biodiverzitu a ekosystémové služby.

5.Bezpečnostní aspekty výroby a manipulace: Při výrobě, zpracování a manipulaci s nanomateriály je nezbytné dodržovat bezpečnostní postupy a standardy, aby se minimalizovalo riziko expozice a potenciálních nebezpečných situací.



Problém

- Velikost částic, vláken...
- Chemické složení – biodegradovatelné x nebiodegradovatelné
- Reaktivita
- Morfologie
- Velký aktivní povrch
- Typ expozice

Proces	Max. počet částic / cm ³ (15-700 nm)	Průměr. velikosti (nm)
Venkovní prostředí, kanceláře	10 000	-
Pracoviště s filtrovaným ovzduším	2 000	-
Broušení kovů	130 000	17 - 170
Letištní plocha	700 000	< 45
Svařování	40 000 000	40 - 600
Výdech kuřáka	>> 100 000 000	-



Kontakt člověka s nanomateriály

Inhalace – může být velmi nebezpečná – především anorganické nanoprášky a nanovlákná – nevstřebají se, tvoří záněty

Dermální kontakt – například opalovací krémy – nanočástice TiO₂, masti, náplasti – někdy kontakt a interakce požadovány

Rozdělení velikostí částic

- **Inhalovatelná frakce** (< 100 μm) částice schopné vstoupit do dých. traktu (vdechnuty nosem, ústy)
- **Thorakální frakce** (< 10 μm) → do plic
- **Respirabilní frakce** (< 5 μm) transport až do plic. sklípků

Účinnost odchyty částic řasinkovým epitelem

Průměr [μm]	Záchyt [%]
10	100
5	50
3.5	25
2	10

průnik do tkání!

Částice (<100 nm) – po inhalaci:

- do 60 s → alveoly

- do 60 min → jaterní tkáň



Pozor – rozdílná rizika pro lidi a pro zvířata!!!

Soto K. F., et al.: Comparative *in vitro* cytotoxicity assessment of some manufactured nanoparticulate materials characterized by transmission electron microscopy. *J. Nanopart. Res.* 7(145-169), 2005.

Porovnání účinků Ag-částic na člověka a zvířata (*In Tox. Profile for Silver, ATSDR U.S.*)

Dosud problém s legislativou posuzování rizik nanomateriálů

	Death	Acute	Intermed	Chronic	Immunologic	Neurologic	Developmental	Reproductive	Genotoxic	Cancer
HUMAN										
Inhalation		●		●						
Oral			●	●						
Dermal				●	●					
ANIMAL										
Inhalation		●								
Oral	●	●	●	●		●				
Dermal	●									

DĚKUJI ZA POZORNOST